

材料科学丛书

合金相电化学

姜晓霞 王景楹 编著

上海科学技术出版社

内 容 简 介

合金的阳极溶解过程在金属学研究中早已普遍应用,如:阳极选择性溶解过程——合金相的分离提取、合金组织的浸蚀显示;阳极完全均匀的溶解——电解抛光等。

本书内容以研究金属及合金的阳极溶解过程为主。全书分为两大部分,第一部分包括一至十章,系统介绍了有关阳极溶解过程的电化学基础及测试方法,对电解液组分进行了剖析,还介绍了一些常见相的极化曲线及电极过程的影响因素。在此基础上较为详细地讨论了各类合金的相提取,金相样品的浸蚀(包括金属晶体缺陷浸蚀图)及电解抛光的原理和方法;还用了较多篇幅介绍合金组织显示的新技术——恒电位浸蚀法及深浸蚀法显示合金组织的三维形貌;为了配合电子金相及断口金相工作的开展,书中还介绍了复型及薄膜样品的制备及金属断口清洗的方法。第二部分包括相提取用电解液、电解抛光用电解液、各类合金浸蚀剂、位错蚀坑浸蚀剂等表格,可供读者在实际工作中查阅。

本书可供从事金属材料研究的高等院校师生、工程技术人员及科研工作者参考。

《材料科学丛书》

合金相电化学

姜晓霞 王景韞 编著

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 850×1166 1/32 印张 18.375 字数 486,000

1984 年 11 月第 1 版 1984 年 11 月第 1 次印刷

印数 1—4,600

统一书号: 15119·2354 定价: 3.35 元

目 录

第一章 电化学基础	1
一、电极电位	1
二、极化	7
三、钝化	13
四、pH-电位图	27
五、化学溶解与阳极溶解	32
六、合金阳极的选择性溶解过程	41
参考文献	48
第二章 电化学测量方法	51
一、电极电位的测量	54
二、恒电流研究法	55
三、恒电位研究法	58
四、恒电位仪简介	64
五、电解池回路中的有关问题	72
六、影响样品表面状态的因素	81
七、电解液中溶解氧的影响	88
八、合金相极化曲线的测定	90
九、测定极化曲线的重复性	96
十、其他	98
参考文献	100
第三章 电解液各组分的剖析	103
一、溶剂	104
二、电解质	118
三、络合剂及电解副产物	123
四、电解液的 pH 值	127
五、其他添加剂	130
参考文献	135

第四章 影响电极过程的各种因素	137
一、金属的热力学稳定性	137
二、合金元素的影响	138
三、合金的热处理及组织	147
四、机械因素	152
五、电解制度	155
参考文献	163
第五章 合金中一些常见相的电化学行为	165
一、合金相的来源	166
二、碳化物相的电化学行为	168
三、氮化物相的电化学行为	176
四、金属间相的电化学行为	179
参考文献	193
第六章 钢及各种合金的物理化学相分析	194
一、钢及高温合金中常见相的简介	197
二、阳极沉淀的分离	203
三、铸铁及钢的物理化学相分析	206
四、镍基合金的相分析	217
五、铝合金的相分析	228
六、镁合金的相分析	231
七、钛合金的相分析	233
八、铜合金的相分析	236
九、难熔金属的相分析	238
十、粉末冶金材料的相分析	244
参考文献	245
第七章 金相样品的抛光	251
一、电化学抛光的阳极过程	252
二、电化学抛光的机理	261
三、抛光电解液组分的分析	269
四、影响抛光过程的各种因素	284
五、其他抛光方法	291
六、透射电镜用薄膜样品的制备	293

参考文献	299
第八章 金相样品的浸蚀	301
一、化学浸蚀法	306
二、电解浸蚀法	329
三、影响浸蚀因素的探讨	359
四、制备电镜观察用复型的金相样品浸蚀	364
五、金相蚀坑法(金属晶体缺陷浸蚀图)	367
参考文献	379
第九章 合金组织的深浸蚀研究法	382
一、深浸蚀法的发展	382
二、电解深浸蚀法的原理及方法	384
三、电解深浸蚀法的特点及其应用	387
参考文献	410
第十章 金属断口的清洗和保护	412
一、化学清洗法	414
二、电化学清洗法	420
三、清洗过程对断口形貌的影响	423
四、金属断口的保护	429
参考文献	430
附录	432
附表1 化学试剂一览表	433
附表2 提取合金相用的电解液	437
附表3 阳极沉淀相化学分离法汇集	453
附表4 各类合金的抛光溶液	459
附表5 各类合金的浸蚀剂	482
附表6 位错蚀坑(金属晶体浸蚀图)浸蚀剂	541
附表7 各类合金的恒电位浸蚀法	572

第 一 章

电 化 学 基 础

一、电 极 电 位

(一)双电层结构

在金属与电解质溶液的界面间存在着双电层，相应建立起一定的电位差。过去一直用金属的溶解压和溶液中离子的渗透压相对大小来解释这种电位差形成的原因。但是，这种假说中的溶解压概念纯属虚构，从传统的热力学观点很难解释清楚界面电位差产生的原因。如用量子力学的观点，就很容易说明金属表面上的金属离子转移到溶液中需要克服的势垒问题。

为使金属中的离子脱离晶格进入真空所需消耗的能量，称为金属中的离子脱出功。处在真空溶液中的金属离子转移到真空中，也需要消耗功，可称为在溶液中的离子脱出功。当金属与溶液接触时，金属离子可以从一相转入另一相。例如，在金属中金属离子的脱出功小于溶液中金属离子的脱出功，即金属离子在溶液中的能级比在金属表面上更低，故金属表面的离子能转入溶液中，这个转移过程需超越一个势垒。

金属本来是电中性的，金属离子从金属表面转入溶液以后，将电子留在金属上，使金属带负电；在金属离子转入溶液的同时，也破坏了溶液的电中性，而使溶液带正电。金属表面的负电荷吸引溶液中过剩的阳离子，使之紧靠金属表面形成双电层，产生一定的电位差，如图 1-1 所示。由于金属带负电，对带正电荷的金属离子有吸引力，溶液带正电，对金属离子继续转移到溶液中去有排斥力，阻碍金属的继续溶解。这就使金属的溶解速度逐渐减小，而溶液中离子沉积到金属表面的速度逐渐变大，最后达到平衡。在两

相界面间形成一定的电位差。当然也有金属离子从金属表面的脱出功大,则溶液中金属离子将沉积在金属表面,形成金属表面带正电,而溶液带负电的双电层。这与溶剂的本性有关。

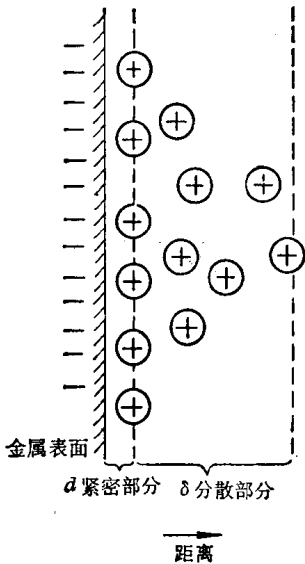


图 1-1 双电层结构

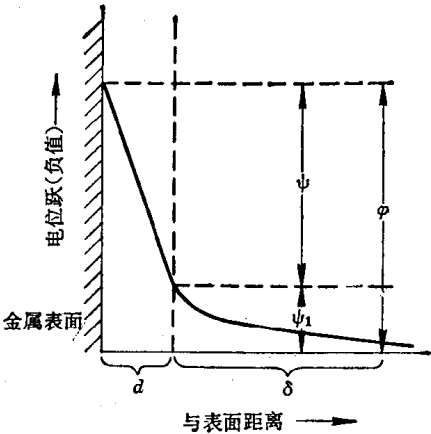


图 1-2 双电层的电位分布

金属/溶液界面上的双电层由紧密部分及分散部分组成,后者是由于离子在溶液中的热运动所引起的。在紧密部分内,离子沿着表面排列,紧密的向它靠近,其间距离 d 决定于离子的有效半径,一般在 10^{-8} 厘米左右;分散部分的厚度 δ 与浓度有关,一般在 $10^{-7} \sim 10^{-6}$ 厘米量级。

金属/溶液界面附近双电层的建立,必然引起界面附近电位跃的产生,其电位分布如图 1-2 所示。由图可知,总的电位跃 φ 系由双电层紧密部分内的电位跃 ψ 及分散部分内电位跃 ψ_1 组成,

$$\varphi = \psi + \psi_1$$

当金属带负电时,双电层的电位跃是负的;当金属带正电时,则电位跃是正的,而溶液深处的电位被认为是零。

电极/溶液界面上双电层结构模型有许多种假设。最早是

Helmholtz 提出的“平行板电容器”模型，以后还有许多种。把这些模型概念简要总结为如下几点(对无机电解质适用)：

(1) 由于界面两侧存在剩余电荷(电子及离子电荷)引起的界面双电层，包括紧密层和分散层两部分。前者是带剩余电荷的两相之间的界面层，其厚度不超过几个埃($\text{\AA}$)，而后者是液相中具有剩余离子电荷及电位梯度的表面层。在稀溶液中及表面电荷密度很小时，厚度可达几百个埃，但在浓溶液中及表面电荷密度不太小时，其厚度几乎可以忽略不计，即可以忽视分散层的存在。

(2) 分散层是由于离子电荷的热运动引起的，其结构(电位分布、厚度等)只与温度、电解质浓度(包括价型)及分散层中的剩余电荷密度有关，而与离子的个别特性无关。

(3) 紧密层性质决定于界面层的结构，特别是两相中剩余电荷能相互接近的程度。无机阳离子剩余电荷由于水化程度较高，一般不能逸出水化球而直接吸附在电极表面上，因此紧密层较厚。但不少无机阴离子由于水化程度较低，能直接吸附在电极表面上而组成很薄的紧密层，后一情况称为离子的“特性吸附”。

(4) 能在电极表面“特性吸附”的阴离子往往在电极表面上“超载吸附”。当“超载吸附”时紧密层中电位降与分散层中电位降符号相反。这时界面层结构及其中电位分布具有“三电层”的形式。

由于双电层理论的发展，对不存在特性吸附的紧密层已有较深刻的认识，但对特性吸附的认识仍然不足。

(二) 电极电位

上面我们只讨论了由于带电质点转移，出现剩余电荷在界面附近离子双电层形成的过程及电位跃产生的由来(图 1-3a)。此外，还有其他几种情况也产生双电层，但总的原因不外乎界面层中带电粒子或偶极子的不均匀分布：

(1) 吸附。带有不同符号电荷的离子在表面层中吸附量不同，因而在界面层与溶液本体中出现了符号相反的电荷(图 1-3b)。

(2) 定向排列。电极表面吸附的极性分子(如溶剂水分子)在

界面层中作定向排列(图 1-3c)。

(3) 极化。电极表面原子或分子极化, 包括在电极表面形成的具有一定极性的吸附键。

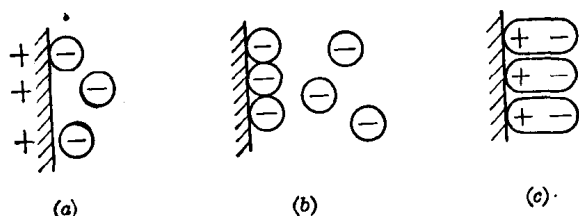


图 1-3 引起相间电位跃的几种可能性

a—存在剩余电荷; b—离子的非静电吸附; c—偶极分子的定向排列

由各种原因引起电位跃的总和形成了金属/溶液界面附近总的电位跃。因此它实在是一个很复杂的数量。电极电位就是由这种电位跃产生的。所谓电极电位是指金属自动电离的氧化过程和金属离子的还原过程, 在整个扩散中达到平衡时, 金属表面与扩散末端之间的电位差。其数值大小决定于电极特征和溶剂性质。

1. 标准电极电位

金属与溶液间的电位差是无法测量的, 所以单个电极的绝对电极电位也无从得知。在实际工作中经常使用的电极电位概念, 是指该电极与标准氢电极组成的原电池的电压, 通常称为氢标的电极电位。

标准氢电极是指氢气压力为一个大气压、氢离子活度等于 1、进行 $\frac{1}{2} \text{H}_2 (\text{气}) \longrightarrow \text{H}^+ + e$ 可逆反应的电极体系。为了计算方便, 人们假设氢电极的标准电位在一切温度下均等于零。它与任何电极构成可逆原电池, 反应达到平衡后测得的电压就是该电极的电位值。

标准电极电位是指在可逆电池中, 所有参加反应的物质都处于它们的标准状态; 即离子活度为 1、大气压为 1、温度为 25°C 时测得的电池电势(与氢电极比较), 就是该电极的标准电位。各类电极体系的标准电位(即元素的电化序)已用表列出备用, 可在有

关书籍内找到。本书采用还原性电极电位,即贵金属的电位为正值。

如果溶液的离子活度不是 1,或大气压不是 1,可以用 Nernst 方程来计算该电极在其他离子浓度下的电极电位值。Nernst 方程是描述电极电位与溶液中离子浓度的关系式,表达如下:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} = E_0 + \frac{0.05915}{n} \log \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}}$$

式中: E_0 ——标准电极电位;

E ——该体系的平衡电位;

n ——电子转移数;

F 、 R 、 T ——分别表示法拉第常数、气体常数和反应的绝对温度。

2. 零电位

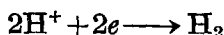
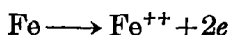
这是指电极电位的绝对标度。如把电极表面双电层近似地当成一个简单的电容器,当电极表面不带电荷时,双电层电位等于零(如用电毛细管法测定,则相当于电毛细管曲线上的最高点)。也就是说金属与溶液间界面电位是零。但“电极表面不带电荷,双电层电位等于零”的情况是很难得到的,所以零电位的电极也不能用来实际做标准电极。

3. 稳定电位

稳定电位又叫开路电位、自然电位,一般用 E_R 表示。在实际工作中的电极体系,既不可能是某一种纯金属(或其他纯物质),电解液也不一定是含该金属离子的水溶液,而是任何一种溶液。这种体系的电位,虽然也与金属本身和电解液的性质有关,但它的双电层结构却具有不同的特点,因此把金属(包括合金)放在任何一种电解液中所产生的电极电位,称为该金属在该溶液中的稳定电位,它是温度的函数。

例如,用酸性电解液电解提取钢中碳化物,把样品放入电解液以后,溶液中的酸将溶解铁而形成 Fe^{++} , Fe^{++} 转移到溶液中使电极表面带负电。这时金属表面将吸附电解液中的 H^+ (也不排斥吸

引一部分金属离子), 在金属表面形成吸附 H^+ 的双电层。其电极反应为:



要双电层达到平衡, 必须要求电极上所有的氧化还原反应速度相等, 即单位时间内金属表面上发生氧化过程给出的电子, 必然全部为氧化剂的还原过程所消耗, 即:

$$i_{\text{氧化}} = i_{\text{还原}} \quad (i_{Fe/Fe^{++}} = i_{2H^+/H_2})$$

当双电层中电荷数目达到稳定时, 对应的电位差也就保持不变, 这时测出的电位就是稳定电位。

稳定电位是在一个电极表面同时进行两个不同质的氧化还原过程条件下建立起来的。在宏观上, 铁不断溶解, H_2 不断析出, 化学

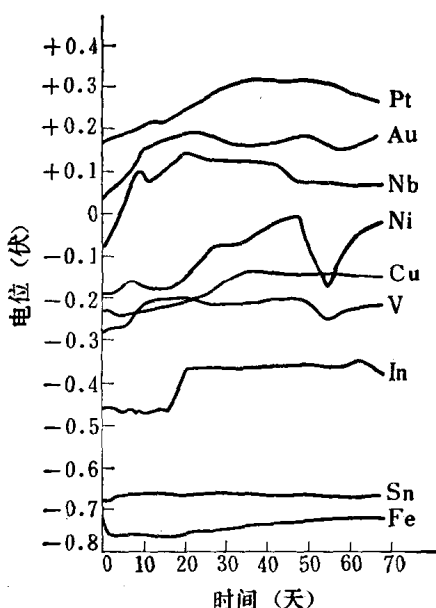


图 1-4 某些金属在海水中的
电位-时间曲线

学反应以一定速度进行, 这显然是一种不可逆过程。但这时并没有电子从外部流入或从电极体系流出, 即通常所谓的没有电流通过电极。但我们不能说金属浸入溶液后, 只要没有外部电流通过电极就一定处于平衡态。因为电极是否处于平衡态除了要看外电路上有无电流通过外, 还要看电极与溶液之间有无自发的化学反应发生。把铁放进铁盐溶液, 在测定该反应体系的平衡电位时, 如果溶液中有一

点溶解氧存在, 则所测得的电位仅仅是稳定电位, 而不是平衡电位。平衡电位是指电极反应的电量和质量都达到平衡时的电位,

而稳定电位则是电量平衡、质量并未达到平衡条件下测得的电位值。

稳定电位难以用热力学方法计算，一般都通过实际测定。测定方法与测平衡电位相同。通常在用恒电位仪测定极化曲线前，不接通极化电流就可以用仪器直接测出开路电位（即稳定电位），即金属在该溶液中的腐蚀电位。但是，有些体系的电位很难达到稳定，如 Groover^[1]测定各种高纯金属在海水中的电位时，放置了69天还没有达到稳定值，见图1-4。所以实际测定真正的稳定电位很困难，也没有什么实际意义。在文献中常常是从实际情况出发，只需要稳定一定的时间即可。如研究浸蚀剂时，测定5、10、30分钟的电位值，分别用 $E_{5分}$ 、 $E_{10分}$ 、 $E_{30分}$ 等表示。

4. 活化电位

在相电解提取过程中，常有把极化曲线延长到与电位轴相交的电位（电流为零）当作稳定电位来使用，其误差较大。但由于稳定电位的测定比较困难，增本^[9]等人测定电流密度为0.01毫安/厘米²时相应的电位，并称为活化电位，用 E_a 表示，供实际比较研究相的电化学行为时参考。 E_a 表示电位缓慢增加到某一定值以后，阳极就有明显地溶解行为发生。

二、极 化

（一）极化现象及过电位（超电压）

当电极上无电流通过时，电极处于平衡状态，与之相对应的电位为平衡电位。随着电极上有电流通过，阴极吸收电子发生还原反应，同时阳极放出电子而发生氧化反应。实验表明：电流通过电极后阳极电位向正方向移动；阴极电位则向负方向移动。变化趋势见图1-5。从图可以看出，只要有电流通过电极以后，无论阴极或阳极的电位都偏离了原来的平衡状态，且随着电流密度的增加偏离平衡态的趋势越来越大。这种由于电流通过电极，使电极电位偏离平衡电位的现象称为电极的极化。描述电流密度（或其对

数)与电位之间关系的曲线叫做极化曲线。用极化曲线来研究电

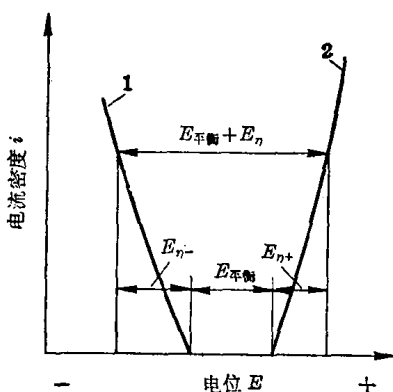


图 1-5 电流密度-电位关系

1—阴极极化曲线; 2—阳极极化曲线

学方法主要是研究电极过程的极化曲线。

电流密度变化与电位变化之比 di/dE 称为该电极在该电流密度下的极化性能。极化性能大(即斜率 di/dE 小), 曲线平滑, 表示电位变化时, 电化学反应速度变化很小, 电极过程受到阻碍, 腐蚀不容易进行; 反之, 极化性能小(即 di/dE 大), 曲线比较陡, 电位变化少

许就会引起电化学反应速度发生很大的改变, 表示电极过程很少受到阻碍, 合金容易被腐蚀(注意大多数腐蚀文献中取的坐标与此正好相反)。阳极溶解过程中极化性能愈小愈好, 在此情况下阳极溶解过程几乎可以保持在一定电位范围内进行。斜率的倒数 dE/di 一般称为电极过程的有效性。

从理论上讲, 只要外加电压 $E_{\text{外}}$ 稍大于相应原电池的可逆电势 $E_{\text{理论}}$, 电极上就会发生电化学反应。如电解水, 阴极放 H_2 、阳极放 O_2 , 外电压只稍大于由铂电极构成原电池电势是不可能发生电化学反应的。外加电压必须增大到某一定值 $E_{\text{外}}$ 后, 才可能发生电解作用。通常把开始电解所需要的最小外加电压称为分解电压。外加电压与原电池的可逆电势 $E_{\text{理论}}$ 之差称为超电压 E_{η} , 对电极体系而言常常称为过电位, 电极上产生过电位的原因有下面三种:

(1) 电阻过电位 E_{Ω} : 由欧姆极化引起。设电解过程中外电路的电阻略而不计。但作为离子导电的电解液, 由于溶液存在内阻 R_{Ω} , 当电流 i 通过溶液时必然产生电压降 iR_{Ω} 即电阻过电位 E_{Ω} 。其方向与外加电压 $E_{\text{外}}$ 相反。因此外加电压除了要对消可逆电势 $E_{\text{理论}}$ 外, 还必须克服 E_{Ω} 才可能使电解进行。显然, 电解液内阻愈

大则 E_D 也愈大。电解液内阻与电解质、溶剂性质、浓度及温度等因素有关。一般非水溶液的内阻较水溶液大，所以电解过程中容易发热，往往需要冷却，电解过程中电极表面状态发生变化，如阳极出现一层氧化膜或其他产物，对电流通过产生的阻力也包括在内。

(2) 浓差过电位 E_d : 因浓差极化引起的过电位。系电解过程中由于电极附近溶液浓度和溶液本体的浓度发生差别所致。随着金属阳极溶解的进行，金属离子不断从电极表面进入电解液，但金属离子向电解液内部扩散速度往往小于金属氧化(即离子化)的速度，因此金属离子在阳极周围不断聚集，使阳极附近的离子浓度增大。在阴极区同样也会有离子浓度的变化。这种由于电解进行，使电极附近与溶液本体中离子浓度发生差别而产生的电位，称为浓差极化过电位。其值大小由浓差大小来决定，而浓差大小又与搅拌情况及电流密度有关。浓差极化过电位方向也与外加电势相反。通常可用下式近似地表示浓差极化过电位：

$$E_d = \frac{RT}{nF} \ln C_s/C_0$$

式中： C_s ——电极表面的离子浓度；

C_0 ——溶液本体的离子浓度。

在阳极溶解过程中，根据不同情况采取一些相应的措施以消除浓差极化，如电解抛光过程中搅拌电解液；在相电解提取时因搅拌溶液造成沉淀脱落降低阳极沉淀的回收率而采用流动电解液，或不时更换阳极溶液；在电解液中加入络合剂也是消除浓差极化的一项措施。

(3) 活化过电位 E_η : 由电化学极化引起。当采取适当的办法把 E_D 和 E_d 减小到略而不计的程度，外加电势 E_k 仍然大于理论值 $E_{理论}$ ，这时电极的极化就是电化学极化。特别在电极上有气体如 H_2 或 O_2 析出时，电化学极化更加明显。电化学极化一般认为是电极反应速度缓慢引起的，在阳极使电位增大，阴极使电位降低，结果产生的电势与外加电势方向相反。也可以认为电化学极

化是在电解进行时两极析出的产物构成原电池，该电池电势与外电势方向相反所引起。

目前对氢和氧析出的过电位研究得比较清楚。在研究氢的超电压时发现当电极材料、电解液组成、温度等条件都一定时，在一定电流密度范围内， E_η 与电流密度对数成直线关系，这就是 Tafel 经验式：

$$E_\eta = a + b \log i$$

式中： a 、 b 和 k 为常数，与电极材料表面状态、迁移系数、温度、电解质种类、浓度及电流密度等因素有关，常数 a 是电流密度为 1 安/厘米² 时的过电位。 b 的数值对大多数金属讲都差不多，常温下接近 50 毫伏。 $k = e^{-a/b}$ 。

Tafel 关系在电流密度很小时不适用，因为当 $i \rightarrow 0$ ， E_η 将趋于 $-\infty$ ，这显然不符合事实。实际在很小的电流密度下，电极反应接近可逆，过电位与通过电极的电流密度成正比。

综上所述，外加电压 $E_{\text{外}}$ 必须克服这些由于电极不可逆性而引起的过电位，电解才能开始进行。即

$$E_{\text{外}} = E_{\text{理论}} + E_D + E_d + E_\eta$$

极化作用和去极化作用是对应的两个方面，凡能减少或消除阳极或阴极极化过程的作用就称为去极化作用。参与去极化作用的物质称为去极剂，常常是一些强氧化剂或还原剂。阳极过程中钝化膜的破裂，电解液中加入络合剂使金属离子有效浓度降低，都产生阳极去极化作用。而溶液中 H^+ 或 O_2 分子及其他高价离子的还原都产生阴极去极化作用。搅拌溶液加速阳离子离开金属电极表面，使去极剂（如 H^+ 或 O_2 ）易于到达阴极，或者使阴极反应产物易于离开电极表面，减小浓差过电位，都是很好的去极化作用。增加极化作用，减少回路中电流的物质称为极化剂，例如缓蚀剂就是典型的极化剂。

（二）典型的阳极极化曲线

图 1-6 是一条典型的阳极极化曲线。金属电极上的阳极过程

要比阴极过程复杂得多，一般都把它分为两方面来研究，即出现钝化以前的正常溶解过程和钝化过程。图中电流活性峰对应的电位 E_b 和电流 i_b 称为临界钝化电位和临界钝态电流密度，可以用来判断合金在该介质中钝化之难易。临界钝化电位 E_b 小，所需要的钝态电流密度 i_b 也不大，则表示该合金易于钝化。无电流通过时的稳定电位 E_R 则可以用来判断合金或者各种相的稳定性。

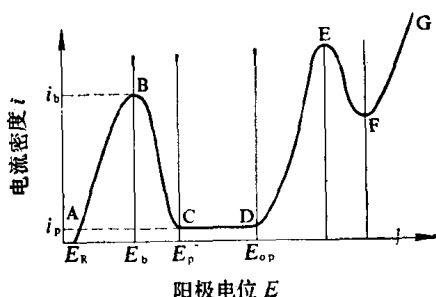


图 1-6 典型的阳极极化曲线

i_b —临界钝态电流密度； i_p —钝态电流密度；
 E_R —稳定电位； E_p —钝态电位（钝化区上限电位）；
 E_b —临界钝化电位； E_{op} —过钝化电位（钝化区下限电位）

图中：AB 区——金属按阳极溶解的一般规律溶解，符合法拉第定律（活性区）；

BO 区——金属表面发生钝化，电流急剧下降，阳极过程按另一规律沿 BO 向 OD 过渡（钝化区）；

OD 区——金属处于稳定钝态，其溶解速度受钝态电流密度控制，与电位无关（稳定钝态区）；

DE 区——金属溶解电流再度上升，发生一些新的溶解反应，形成高价离子，视电位高低也可能发生放 O_2 反应（过钝化区）；

EF 区——二次钝化区；

FG 区——二次过钝化区。

文献中见到的 Flade 电位 E_F 是指生成或者还原钝化膜的最低电位^[3,4]，为活态与钝态共存电位值，其值在图 1-6 中 E_b 与 E_p 之间，应该与金属形成氧化物的平衡电位一致，但实际上并不完全如此。

合金组织结构研究中应用的电化学过程主要是阳极溶解过

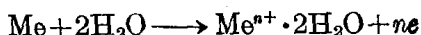
程,更多的是阳极选择性溶解过程。因此本书所有的内容几乎都围绕这条阳极极化曲线来进行讨论。

(三)常见的电极反应

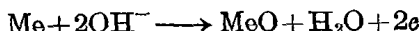
下面列举电解过程中常见的电极反应,供分析问题参考。

在阳极区(氧化反应,放出电子):

(1) 金属溶解(离子化,溶剂化)



(2) 生成氧化膜



(3) 放氧反应



(在水溶液中一定电位下发生上述反应,过渡阶段有 H_2O_2 生成)。

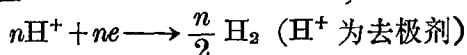
(4) 电解液中各种低价离子(包括阳离子和阴离子)或有机质(包括溶剂和溶质)的氧化以及电极上膜的破坏。

在阴极区(还原反应,吸收电子):

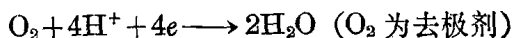
(1) 金属离子还原为金属(包括阳离子价数的降低)



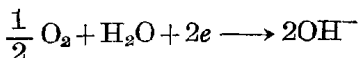
(2) 放 H_2 反应



(3) 电解液中溶解氧的还原



或



(4) 氧化膜的还原



(5) 有机质的还原



(6) 溶液中阴离子的还原

