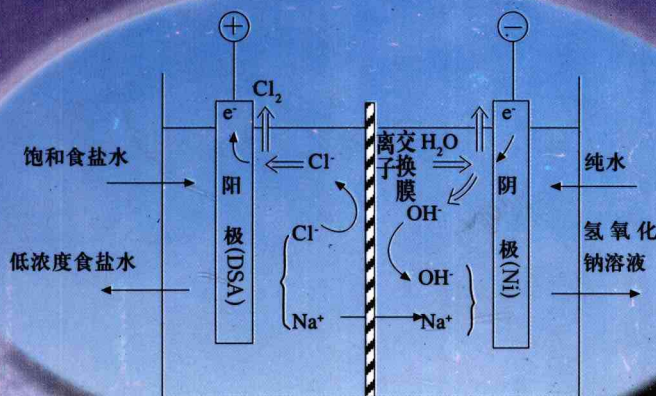


现代实用电化学

李乃军●编著



NEUPRESS
东北大学出版社

现代实用电化学



东北大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

现代实用电化学/李乃军编著. —沈阳: 东北大学出版社,
2000. 5

ISBN 7-81054-519-1

I. 现… II. 李… III. 电化学 IV. O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 22659 号

©东北大学出版社出版

(沈阳市和平区文化路 3 号巷 11 号 邮政编码 110006)

北 宁 市 印 刷 厂

东北大学出版社发行

开本: 787×1092 1/32 字数: 130 千字 印张: 5.75

印数: 1~1000 册

2000 年 5 月第 1 版

2000 年 5 月第 1 次印刷

责任编辑: 冯淑琴

责任校对: 闻国琴

封面设计: 唐敏智

责任出版: 秦 力

定价: 15.00 元

前 言

近些年来，生产和科研对新能源、新材料、电化学检测方法、表面装饰和金属防腐蚀技术提出了更高的要求，使电化学学科得到了迅速的发展，新技术、新方法、新材料层出不穷。为了跟上电化学发展的步伐，使我国在这些领域中发展得更快，作者在多年从事电化学科研和现代电化学课程教学的基础上，综合大量科研和现代电化学重要的文献，力求通俗易懂，便于自学且紧密结合尖端技术，在保证电化学理论严谨性的前提下撰写了本书。

本书的撰写方法是一种尝试，不妥之处在所难免，恳请广大读者批评指正。

李乃军

2000 年 1 月于沈阳

内 容 简 介

本书结合现代电化学进展状况，从理论和实际应用方面讨论了电化学基础理论、电池、腐蚀与防护、工业电解、表面防护与装饰及电化学分析测定方法等。本书内容深入浅出，并附以实例，便于读者自学，是一本很有实用价值的教科书和参考书。

本书可供物理化学、电化学、化学、冶金、材料、腐蚀等专业的研究生、本科生作电化学教材使用，也可供有关学科的教学和研究人员以及工程技术人员工作参考。

目 录

前言

1 绪论	1
1.1 电化学的研究对象和范围	1
1.2 电化学领域的进展	2
思考题与习题	3
2 电化学基础理论	4
2.1 离子电迁移和固体电传导	4
2.1.1 离子的电迁移	4
2.1.2 固体电传导	11
2.2 电动势的产生机理及电极电势	14
2.2.1 电动势的产生机理	14
2.2.2 可逆电极电势	16
2.2.3 液接电势和膜电势	28
2.3 极化与超电势	31
2.3.1 理论分解电压	31
2.3.2 极化与电极反应速度	32
2.3.3 Tafel 公式	36
2.3.4 活化过电势和电极活性物质	38
思考题与习题	41

3 电 池	42
3.1 电池的能量与电极活性物质	42
3.1.1 能量转化效率	43
3.1.2 电池的书面表示方法和电池、 电极反应的书写方法	44
3.1.3 实用电池的电极活性物质	46
3.2 电池过程动力学	53
3.3 代表性实用电池的结构和性能	55
3.3.1 一次电池	55
3.3.2 二次电池	59
3.4 电池的研究方向与进展	62
3.4.1 燃料电池	62
3.4.2 锂电池	65
3.4.3 大型二次蓄电池	67
思考题与习题	69
4 工业电解	70
4.1 工业电解分类与能量效率	70
4.1.1 工业电解分类	70
4.1.2 能量效率	72
4.2 电解制取和电解合成	74
4.2.1 水电解	74
4.2.2 氯碱工业	75
4.2.3 其他无机物的电解生产	79
4.2.4 有机电解合成	81
4.3 电解冶金、电解精炼及熔融盐电解	82

4.3.1	电解冶金	82
4.3.2	电解精炼	84
4.3.3	熔融盐电解	85
4.4	离子交换膜和电渗析	87
4.4.1	离子交换膜	87
4.4.2	电渗析	88
	思考题与习题	89
5	金属的腐蚀与防护	91
5.1	金属腐蚀热力学	91
5.1.1	电势-pH图 (φ -pH图) 及应用	92
5.1.2	金属在水溶液和海水中的电极电势	95
5.2	金属腐蚀动力学	98
5.2.1	腐蚀电势和腐蚀电流	98
5.2.2	腐蚀速率的测定方法	100
5.3	金属的腐蚀类型与防护	102
5.3.1	腐蚀的类型和特征	103
5.3.2	腐蚀防护的方法	106
	思考题与习题	111
6	表面防护与装饰	112
6.1	表面处理的用途	112
6.2	表面装饰	114
6.2.1	装饰性镀膜	114
6.2.2	铝的阳极氧化和电解着色	122
6.2.3	涂装	125
6.2.4	化学处理	128

6.3 表面强化处理	130
6.3.1 气相沉积法	130
6.3.2 表面处理	131
6.4 功能性表面处理	134
6.4.1 镀膜法	134
6.4.2 阳极氧化	138
6.4.3 化学修饰	139
6.4.4 功能膜	140
思考题与习题	142
7 电化学分析测定方法	143
7.1 离子选择性电极	143
7.1.1 pH 玻璃电极	144
7.1.2 其他离子选择性电极	147
7.2 极谱	154
7.3 气体传感器	158
7.3.1 氧气传感器	159
7.3.2 煤气漏气传感器	161
7.3.3 湿度传感器	162
思考题与习题	164
参考文献	165

1 绪 论

1.1 电化学的研究对象和范围

电化学主要是研究电能与化学能之间相互转化及转化规律的一门科学。它又作为边缘科学在相关学科之间占有重要地位,而且是多领域、多学科协作的边缘科学。

生产上的需要推动了电化学的发展,电化学工业早已成为国民经济中的重要组成部分。许多有色金属和稀有金属的冶炼或精炼都采用了电解的方法。例如铝、镁、钾、钠、锆、锂、锰等都是用电解法制取的。另外,铜、锌、铀、铅、镍等金属的精炼及贵金属金、银、钯、铑、钼、铱等的回收也都采用电解的方法。除此之外,许多化工产品如氢氧化钠、氯气、氯酸钾、过氧化氢、二氧化锰、过硫酸铵、有机化合物乙二醇、医药品、农药、香料等也在逐渐采用电解的方法制取,事实上电是一种适用性非常宽的强氧化剂和强还原剂。

工业、日常生活和科研的需要又推动了化学电源的发展,特别是高科技如航天、大规模集成电路、通讯、医学、计算机等的飞速发展都对化学电源提出了更高的要求。因此小体积、重量轻、大容量、高能量转化率、保存性好、安全可靠且经济的电池不断问世,并且在各个领域得到越来越广泛的应用。特别是锂电池的商品化给我们提供了很大的方便,但也存在着造价高、自放电等问题。所以,电池电极材料和电池结构的研

究仍然是当前的研究热点之一。科学技术的发展也对表面防护、装饰和功能化工业提出了更新的要求,使新的方法和工艺不断被开发。新的电镀工艺、塑料镀、气相沉积、阳极处理、涂装、表面硬化处理、电铸、电解着色等近年来发展很快,这些实用的电化学方法解决了许多表面处理工业中急需解决的问题。

在生物电化学、光电化学、电分析化学等方面也由于相关学科和本学科的进展而得到了更进一步的发展。此外,在进入了高度信息化社会之后,信息的计测和转化就更为重要。电化学是将化学现象与电现象联系起来,将化学能与电能的相互转换作为研究对象而发展起来的科学。电化学在化学能和电能之间的信息计测和转换方面起了极为重要的作用。

在实用电化学得到发展的同时,电化学的一些理论也得到了发展,例如电传导理论、界面构造、电极极化动力学、生物和光电化学基础理论等等。这些理论的发展又同时推动了电化学工业的发展。

总而言之,电化学内容相当广泛,包括很多研究领域。但总体上可以分为两大部分:理论电化学和实用电化学。考虑到近年来电化学领域的研究热点和进展情况,本书在撰写中主要侧重于电化学基础理论和实用电化学。

1.2 电化学领域的进展

电化学是边缘科学,它与许多相关学科结合而且横跨纯自然科学和应用自然科学两大领域,从国际电化学学会的专业分会的设置可以看出这一点:电化学共分为八个分会:①基础界面电化学;②电极和电解材料;③分析电化学;④分子电化学;⑤电化学的能量转换;⑥腐蚀、电沉积和表面处理;⑦工

业电化学和电化学工艺学;⑧生物电化学。

美国电化学学会将电化学分为十二个分支:①电池;②腐蚀;③介电体科学和技术;④沉积;⑤电子学;⑥能源技术;⑦高温材料;⑧工业电解和电化学工艺;⑨荧光和显示材料;⑩有机生物电化学;⑪物理电化学;⑫传感器。电化学领域所涉及的面非常广,在各个分支中,随着社会发展的需要和相关学科的发展而快速地发展。特别是在电池、表面处理、生物电化学和传感器方面进展迅速。电池在不断向小型化、高能量密度、大容量、长寿命方向发展,锂电池的商品化为这一目标作出了很大的贡献,相信随着锂电池电极材料的不断改进,电池的性能会得到更进一步的改善。在表面处理方面,塑料电镀、塑料涂装、气相沉积、渗镀、电解着色、磁性镀膜、湿法刻蚀和电铸等都取得了很大的进展,为我们提供了大量的美化和强化材料表面的方法,也为印刷制版、信息存储和精密铸造等行业作出了贡献。在生物电化学方面,随着生物体系受容器、感觉器的构造和作用机理的日益清晰化,各种传感器(包括智能传感器)的开发将更加快速,在今后的信息测量和转换领域中,电化学将起到越来越重要的作用。

综上所述,电化学在日常生活、工业生产和尖端技术中都占有越来越重要的地位,在此不能一一赘述。它的发展带动了其他领域发展,而其他领域的进展也促进了电化学领域的发展。

思考题与习题

1-1 什么是电化学? 电化学大体上包括哪些领域?

1-2 简述电化学为什么称为边缘科学? 举例说明它与哪些学科相联系。

1-3 试就电化学的某一领域预测今后的发展方向。

2 电化学基础理论

2.1 离子电迁移和固体电传导

2.1.1 离子的电迁移

(1) 迁移速率与迁移数

电解质溶液通电后,溶液中的导电任务就由阴、阳离子来承担。阴、阳离子的导电能力与其所带的电量和离子的移动速率有关,而离子的移动速率除与离子的本性有关外、还与电场的电位梯度有关,离子的移动速率可以写为:

$$\begin{aligned}r_+ &= U_+ \frac{dE}{dl} \\ r_- &= U_- \frac{dE}{dl}\end{aligned}\quad (2-1)$$

式中, U_+ 和 U_- 是单位电位梯度(1V/m)时离子的移动速率,称为离子的迁移率(又称离子淌度, ionic mobility), 单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$ 。离子的迁移率与温度、浓度等因素有关,表 2-1 给出了 298.15K 无限稀释时离子的淌度。

由于离子移动的速率不同,所带电荷不同,它们在迁移电量时所承担的比例也不同。离子 i 所运载的电量与总电流之比称为 i 离子的迁移数(transference number),用符号 t 来表示:

$$t_i = \frac{Q_i}{Q} = \frac{n_i z_i r_i}{\sum n_i z_i r_i} \quad (2-2)$$

表 2-1 298.15K 无限稀释水溶液中的离子淌度 ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$)

正离子	$U_+^\infty \times 10^8$	负离子	$U_-^\infty \times 10^8$
H^+	36.3	OH^-	20.6
K^+	7.6	SO_4^{2-}	8.3
NH_4^+	7.6	Br^-	8.1
Ba^{2+}	6.6	I^-	8.0
Ag^+	6.4	Cl^-	7.9
Cu^{2+}	5.9	NO_3^-	7.4
Zn^{2+}	5.5	CO_3^{2-}	7.2
Na^+	5.2	Ac^-	4.6
Li^+	4.0		

式中, n_i 为迁移离子的物质的量, z_i 为迁移离子的价数。

由表 2-2 可见, 浓度对离子的迁移数有影响, 在较浓的溶液中, 离子间相互引力较大, 若正、负离子价数相同, 所受影响基本相同, 则迁移数的变化不大; 若正、负离子的价数不同, 则价数大的离子的迁移数减小得比较明显。

表 2-2 295.15K 水溶液中正离子的迁移数

溶液浓度 $C/$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	0.01	0.05	0.10	0.50	1.00
AgNO_3	0.4648	0.4664	0.4682	—	—
BaCl_2	0.4400	0.4317	0.4253	0.3980	0.3792
LiCl	0.3289	0.3211	0.3168	0.3000	0.287
NaCl	0.3918	0.3876	0.3854	—	—
KCl	0.4902	0.4899	0.4898	0.4888	0.4882
KNO_3	0.5084	0.5093	0.5103	—	—
LaCl_3	0.4625	0.4482	0.4375	0.3958	—
HCl	0.8251	0.8292	0.8314	—	—

温度与离子的迁移数有关,从表 2-3 可以看出随着温度的升高,迁移数有趋于一致的倾向,即大于 0.5 的迁移数变小,小于 0.5 的迁移数变大。但是,这不是一个普遍规律,已有许多例子表明大于 0.5 的迁移数也随温度的升高而加大,例如氯化钾中的氯离子的迁移数。

表 2-3 温度对正离子迁移数的影响

电 解 质	正 离 子 迁 移 数			
	0℃	18℃	30℃	96℃
NaCl	0.387	0.396	0.404	0.442
AgNO ₃	0.461	0.471	0.481	—
HCl	0.844	0.833	0.822	0.748

(2)摩尔电导率与浓度

在强电解质稀溶液中加入同种电解质,开始时电导率随浓度的增加而增大、但当浓度增加到一定程度之后,由于离子间相互作用力增大,离子移动困难,电导率反而下降(见图 2-1)。

图 2-2 表示了几种电解质水溶液的 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 的关系。当浓度降低时,由于离子之间相互作用力减弱、离子的迁移速度因而增加。当浓度降低到一定程度时,强电解质的摩尔电导率值几乎保持不变。1900 年 Kohlrausch(1840~1910 年,德国化学家、物理学家)根据实验结果总结出,通常强电解质当浓度在 0.001mol/dm^3 以下时, Λ_m 与 c 之间有如下关系:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c}) \quad (2-3)$$

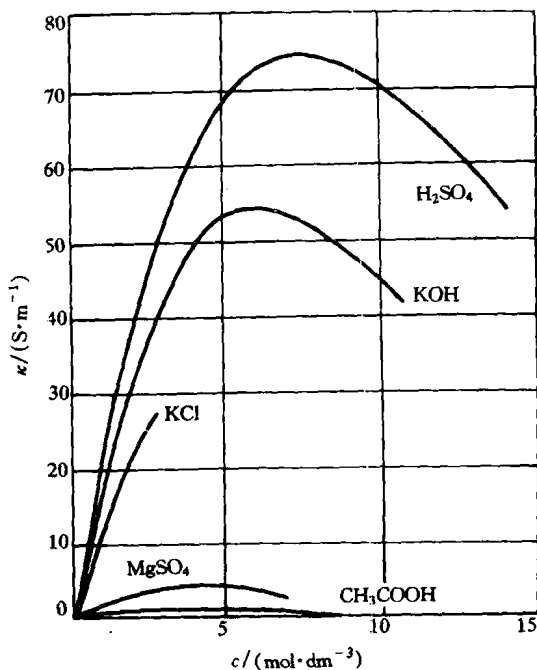


图 2-1 电解质电导率随浓度的变化

式中, β 在一定温度下、对于一定电解质和溶剂来说是一个常数。但此公式只适用于强电解质稀溶液, 不适用于弱电解质。

摩尔电导率 Λ_m (molar conductivity) 与浓度的关系可用下式表示:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (2-4)$$

式中, κ 是电导率 ($\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$), c 是浓度 (mol/m^3)。

1876 年, Kohlrausch 基于在无限稀溶液中电导率是由各

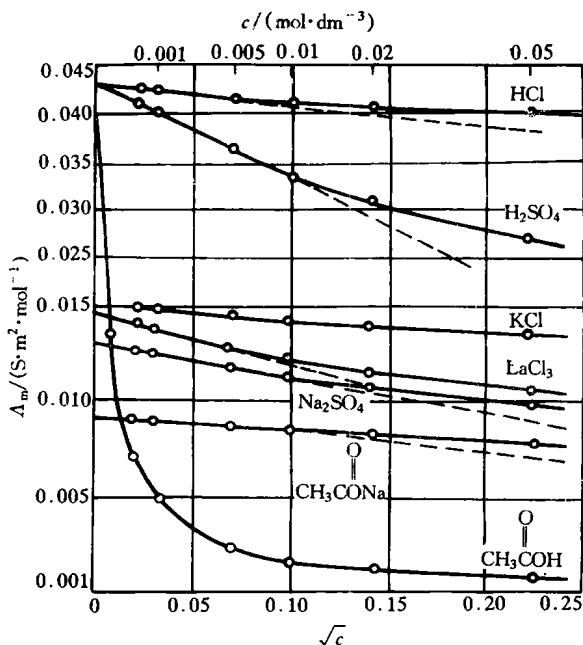


图 2-2 298.15K 时电解质在水溶液中的摩尔电导率与浓度的关系
个离子独立移动迁移电量的结果,提出了离子独立移动定律,用公式表示如下:

$$\Delta_m^\infty = (\lambda_{m,+}^\infty) + (\lambda_{m,-}^\infty) \quad (2-5)$$

式中, $(\lambda_{m,+}^\infty)$ 、 $(\lambda_{m,-}^\infty)$ 分别表示正、负离子在无限稀释时的摩尔电导率。

根据这个定律、在极稀的 HCl 溶液和极稀的 HAc 溶液中,氢离子的无限稀释摩尔电导率 $\lambda_m^\infty(\text{H}^+)$ 是相同的,表 2-4 给出了实际的例子。根据离子独立移动定律,无限稀释时离子独立移动,对 Δ_m^∞ 的贡献一定,不受共存离子影响。所以用