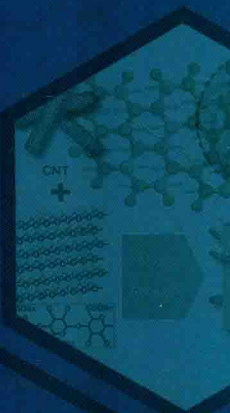


# 多孔材料电化学

Electrochemistry of  
Porous Materials

Antonio Doménech-Carbó 著  
穆道斌 吴伯荣 吴锋 译



CRC Press  
Taylor & Francis Group



科学出版社

Electrochemistry of Porous Materials

# 多孔材料电化学

Antonio Doménech-Carbó 著

穆道斌 吴伯荣 吴 锋 译



科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书主要涉及多孔材料中的电化学研究及应用,目的是提供多孔材料的电化学研究手段,结合理论模型分析多孔材料的氧化还原过程及其电化学应用。作者围绕多孔材料电化学的主题,对不同体系,结合多孔材料特征与电化学行为,进行了详细的描述,并综述了相关研究进展。内容包括多孔材料的电化学过程及研究方法、典型多孔材料体系的电化学研究及进展、多孔材料的电化学应用等几部分。

本书是一部全面阐述多孔材料电化学的专著,致力于使从事材料化学研究的研究人员认知电化学,同时也希望能够为电化学工作者介绍多孔材料化学知识,对相关研究领域研究生及研究人员来说是一本价值很高的专业参考资料。

### 图书在版编目(CIP)数据

多孔材料电化学/(西)安托尼奥著;穆道斌,吴伯荣,吴锋译. —北京:科学出版社,2018.5

书名原文:Electrochemistry of Porous Materials

ISBN 978-7-03-057254-7

I. ①多… II. ①安…②穆…③吴…④吴… III. ①多孔材料-电化学-研究 IV. ①TB39

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第083211号

责任编辑:霍志国/责任校对:张小霞

责任印制:肖兴/封面设计:东方人华

**科学出版社出版**

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

**艺堂印刷(天津)有限公司印刷**

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2018年5月第一版 开本:720×1000 1/16

2018年5月第一次印刷 印张:18

字数:360 000

定价:128.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

图字：01-2017-4852 号

**Electrochemistry of Porous Materials/ by Antonio Doménech-Carbó/ ISBN: 978-1-4398-0633-3**

Copyright© 2017 by CRC Press.

Authorized translation from English language edition published by CRC Press, an imprint of Taylor & Francis Group LLC; All rights reserved; 本书原版由 Taylor & Francis 出版集团旗下, CRC 出版公司出版, 并经其授权翻译出版。版权所有, 侵权必究。

Science Press is authorized to publish and distribute exclusively the **Chinese (Simplified Characters)** language edition. This edition is authorized for sale throughout **Mainland of China**. No part of the publication may be reproduced or distributed by any means, or stored in a database or retrieval system, without the prior written permission of the publisher. 本书中文简体翻译版授权由科学出版社独家出版并限在中国大陆地区销售。未经出版者书面许可, 不得以任何方式复制或发行本书的任何部分。

Copies of this book sold without a Taylor & Francis sticker on the cover are unauthorized and illegal. 本书封面贴有 Taylor & Francis 集团防伪标签, 未贴防伪标签属未获授权的非法行为。

# 目 录

<b>第1章 多孔材料与电化学</b> .....	1
1.1 多孔材料的概念及分类 .....	1
1.2 混合多孔材料 .....	2
1.3 电化学和多孔材料 .....	3
1.4 多孔材料合成 .....	4
1.5 材料改性电极 .....	5
1.6 电极改性材料 .....	6
1.7 电化学的常规思路 .....	7
1.8 扩散相关的问题 .....	9
1.9 伏安法和相关技术 .....	10
1.10 电阻和电容效应 .....	13
1.11 电化学阻抗图谱 .....	17
1.12 其他技术 .....	21
<b>第2章 多孔材料的电化学过程</b> .....	22
2.1 引言 .....	22
2.2 常规方法 .....	23
2.3 连续层 .....	25
2.4 微观非均匀相沉积物 .....	28
2.5 物质分布 .....	32
2.6 修正 .....	34
2.7 分形表面 .....	35
<b>第3章 电催化</b> .....	39
3.1 引言 .....	39
3.2 表面限定物质的电催化 .....	40
3.3 多孔材料微观颗粒沉积物的电催化 .....	41
3.4 多孔材料微观异相沉积物的电催化模型：稳态法 .....	49
3.5 多孔材料微观异相沉积物的电催化模型：暂态法 .....	51
3.6 电催化机理 .....	53

<b>第 4 章 硅酸铝的电化学</b> .....	58
4.1 引言 .....	58
4.2 沸石 .....	58
4.3 沸石相关物质的电化学 .....	60
4.4 拓扑结构的氧化还原异构体 .....	62
4.5 物质分布 .....	65
4.6 介孔材料 .....	68
4.7 相关材料的电化学 .....	70
4.8 形态分析: 玛雅蓝问题 .....	70
<b>第 5 章 金属有机骨架材料的电化学</b> .....	81
5.1 引言 .....	81
5.2 MOFs 的离子插入-驱动电化学过程 .....	82
5.3 MOFs 材料的金属沉积电化学 .....	86
5.4 传感与电催化 .....	95
<b>第 6 章 多孔氧化物及其相关材料的电化学</b> .....	100
6.1 引言 .....	100
6.2 金属氧化物及羟基氧化物的电化学 .....	100
6.3 层状氢氧化物及相关材料的电化学 .....	105
6.4 POMs 的电化学 .....	109
6.5 掺杂材料的电化学 .....	111
6.6 多孔阳极化金属氧化物膜 .....	113
6.7 金属氧化物及相关材料的电催化 .....	118
6.8 特征位点的电化学 .....	119
<b>第 7 章 多孔碳和纳米管的电化学</b> .....	124
7.1 碳基电化学材料 .....	124
7.2 多孔碳 .....	124
7.3 碳纳米管和纳米带 .....	126
7.4 富勒烯 .....	130
7.5 富勒烯和纳米管的直接电化学合成 .....	134
7.6 电容响应 .....	135
7.7 碳的功能化 .....	136
7.8 电催化活性 .....	139
<b>第 8 章 多孔聚合物和杂化材料的电化学</b> .....	146
8.1 有机-无机杂化材料和纳米复合材料 .....	146

8.2	多孔聚合物	147
8.3	基于导电有机聚合物改性的杂化材料	148
8.4	基于导电聚合物改性的杂化材料	153
8.5	杂化体系中聚合过程的电化学监测	159
8.6	多孔固体中金属和金属氧化物纳米颗粒的分散	165
<b>第 9 章</b>	<b>电化学传感器与多孔材料</b>	<b>172</b>
9.1	电化学传感器	172
9.2	多孔材料的气体传感器	172
9.3	固态 pH 和离子选择性电极	177
9.4	电流传感	178
9.5	伏安传感与选择性	181
9.6	对映选择性电化学传感器	186
9.7	电子体系中的电化学模型	191
<b>第 10 章</b>	<b>超级电容器、电池、燃料电池及相关应用</b>	<b>195</b>
10.1	电能的储存和转换	195
10.2	电容器和超级电容器	195
10.3	镍电池	199
10.4	锂电池	201
10.5	燃料电池	207
10.6	电共生	212
<b>第 11 章</b>	<b>多孔材料的磁电化学和光电化学</b>	<b>214</b>
11.1	磁电化学	214
11.2	光电化学	218
11.3	光能和氧化还原过程	221
11.4	光电化学电池	222
11.5	电化学诱导发光和电致变色材料	223
11.6	电催化过程的光化学调制	227
<b>第 12 章</b>	<b>用于电合成和环境整治的微孔材料</b>	<b>232</b>
12.1	电合成	232
12.2	涉及多孔电极的电解工艺	232
12.3	电催化过程	233
12.4	析氧反应	233
12.5	析氢反应	235
12.6	乙醇电催化氧化	235

---

12.7 污染物的电化学降解 .....	235
12.8 降解/生成 .....	237
12.9 光电化学降解 .....	238
参考文献 .....	241



# 第 1 章 多孔材料与电化学

## 1.1 多孔材料的概念及分类

20 世纪 60 年代以来, 多孔材料因其在科技应用中大量使用而广受关注。广义来说, 术语“孔”代表了表现连续材料中的有限空间或空腔。多孔材料涵盖了无机化合物(如硅酸铝)、生物膜及组织。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的定义, 多孔可根据孔径分为三类: 微孔(小于 2nm)、介孔(2~50nm)及大孔(大于 50nm)。

2005 年的国际先进技术材料会议上讨论了多孔材料, 包括矿物质黏土、硅酸盐、硅酸铝、有机硅、金属、硅、金属氧化物、碳及碳纳米管、高聚物及配位聚合物或金属有机骨架材料(MOFs)、金属及金属氧化物纳米颗粒、薄膜材料、生物膜及单成岩等(Zhao, 2006)。

新型多孔材料的基础和应用研究主要是为了改善模板合成策略、多孔材料分子水平的化学修饰、具有可控内部纳米空间金属及其氧化物纳米结构的构筑, 孔径在微孔至介孔范围的金属有机骨架结构的综合设计等。多孔材料适用于传感器、催化、尺寸和形状的选择性吸附及试剂吸附、储气、电极材料等(Eftekhari, 2008)。

由于很多材料均可归类为多孔材料, 所以采用的分类方法也有多种。例如, 根据孔隙形状在材料中的分布, 可分为常规和非常规多孔材料; 而根据孔径大小的不同, 又可分为均匀和非均匀尺度的多孔材料。

从结构的角度看, 多孔材料可看作是由构建单元按照一定的顺序堆砌而成的纳米至厘米级材料。多孔材料包括硅酸铝或金属有机骨架结构高度有序的晶体结构、无定形的溶胶凝胶化合物、高聚物及纤维等。本章将重点讨论具有多孔结构的材料, 不涉及没有微孔或介孔结构的离子嵌入型固体, 如 Scholz 等(2005)综述的聚金属氰化物的电化学。为了系统地从电化学角度进行讨论, 本章中多孔材料将被分为以下几大类: ①多孔硅酸盐和铝硅酸盐; ②多孔金属氧化物及相关化合物(包括柱状氧化物、片状氢氧化物和聚合金属氧络合物); ③金属有机骨架材料; ④多孔碳、纳米管和富勒烯; ⑤多孔有机聚合物和杂化材料。

虽然上面的分类不能包括所有的多孔材料, 但已尽可能地涵盖了绝大多数已展开电化学研究的多孔材料。此外, 自 1990 年以来, 金属及其氧化物纳米结构内部纳米空间可控构筑方法吸引了越来越多的关注。而各种各样纳米尺度的多孔结

构,如树形大分子、交联及核-冠纳米颗粒、杂化共聚物,以及笼形超分子正是目前的研究热点(Zhao, 2006)。这些纳米结构的部分多孔材料将在本书提及,由于章节有限,我们将在别处介绍关于这些材料电化学的详细研究。

多孔材料最为显著的特征是涉及高效表面/体积关系,通常被表述为比表面积(单位质量材料所具有的面积),常通过氮气吸附-脱附量进行测量。比表面积分析测试方法有 BET 法(Brunauer-Emmett-Teller)、Langmuir 法和凯氏定氮法;微孔体积测量方法有 t-plot 图法、D-R 法(Dubinin-Astakhov);介孔尺度测量方法有 BJH 法(Barrett-Joyner-Halenda)(Leroux et al., 2006)。表 1.1 总结了几种多孔材料的比表面积值。

表 1.1 几种多孔材料的比表面积值

材料	比表面积(m <sup>2</sup> /g)
X 型沸石	700
SBR-15 介孔分子筛	650
MCM-41 分子筛	850
活性炭	2000
MOF-5 纳米管	3500

## 1.2 混合多孔材料

多孔材料化学涉及多种体系,本书中将这些体系归类为混合体系,通过不同结构部分的组合,使初始多孔材料的性能发生显著改变。本章对不同材料的总结如下:①复合物:指通过在多孔材料和其他组分中加入黏结剂而形成具有一定用途的混合物。这种方法通常被用于制备复合电极。②功能化材料:指通过在多孔基底上添加官能团而形成的材料。③包埋材料:分子客体被包埋在多孔主体材料的空腔内。④掺杂材料:材料的结构组分被掺杂材料部分取代或者外部组分作为间隙离子进入初始材料。因此,如将氧化钇掺杂到氧化锆中可用于 O<sub>2</sub> 电位的测定,也用于描述聚合物和纳米碳中 Li<sup>+</sup>的嵌入。⑤嵌入式材料,不同的纳米结构材料附着于多孔基体上。例如,由金属和金属氧化物纳米颗粒生成的沸石和介孔硅酸盐,或嵌插在层状氢氧化物之间的有机聚合物。

上述大部分体系可以描述为是利用另一种成分对初始多孔材料进行改性而得到的。在这种形式上,合成过程可以分为网状改性、网状建立和网状功能化。初始材料与另一种组分组合形成一种新的连接体系称为网状改性。两种组分的单

元组装过程即为网状建立。网状功能化指被选分子团附着在主体多孔材料上，而不会改变初始多孔材料的结构。

### 1.3 电化学和多孔材料

虽然前面所提到的材料的物化性能和结构性能各不相同，但是可以通过电化学方法对其进行研究，并应用于电化学领域。在大多数情况下，多孔材料可以通过电化学方法合成、改性或者功能化。与多孔材料科学相关联的电化学可以总结如下：①用于分析多孔材料表面的组分和结构信息的电化学分析方法；②用于制备多孔材料或对其改性的电合成法；③用于合成和传感的电催化剂的设计；④光化学和磁化学性质的表征；⑤电化学、电光等传感器的设计；⑥电极材料和燃料电池等多孔材料的设计；⑦电容器、电-光设备、太阳能电池等的设计。

电化学与多孔材料科学的关系可以根据三个主要方面分组，其分组如图 1.1 所示。应当注意，电合成方法可用于制备金属负极中的多孔氧化层、金属有机骨架结构 (Mueller et al., 2006)、层状双氢氧化物 (LDHs) (Yarger et al., 2008) 和多孔碳 (Kavan et al., 2004) 等多种材料。此外，多孔材料可以通过电化学辅助过程进行改性、功能化或掺杂 (参阅下文)，得到新的材料。

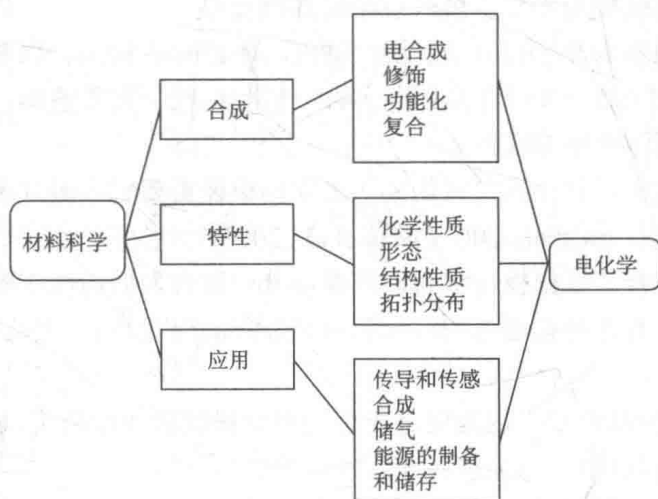


图 1.1 电化学和多孔材料科学间关系的示意图

电化学方法同样可以用于分析多孔材料。伏安法及相关技术主要用于研究液相中物质的反应机理，而阻抗技术被广泛用于腐蚀和金属表面研究。在过去的几十年里，微粒子伏安法 (Scholz et al., 1989a,b) 的发展增加了可用的研究方法。该方

法通过记录被机械地转移到惰性电极表面的固体材料的伏安响应,来获得固体的化学组成、矿物成分和形貌信息(Scholz and Lange, 1992; Scholz and Meyer, 1994, 1998; Grygar et al., 2002; Scholz et al., 2005)。该领域的最新发展包含电活性材料的绝对定量组分(Doménech et al., 2004a, 2006a)和附着于固态网状物上的电活性材料的拓扑分布(Doménech et al., 2009)的测定。

多孔材料的电化学应用涉及传导(电-光、磁-光设备)和传感、气体生产及存储、产业化电合成和污染物降解等重要问题。在分析领域,多孔材料能够用于电分析技术(电位测定法、电流测定法)来测定多种分析物,包括从气体成分到污染物,以及用于组织工程学测定 DNA 序列、细胞标志物和医学诊断(Zhao, 2006)。多孔材料不仅在电池、电容器、超级电容器和燃料电池中有所应用,在微电子产业中先进集成电路的高性能介质材料的制备中也有所应用。

## 1.4 多孔材料合成

虽然传统合成方法能够用于制备多种多孔材料,但是模板合成法的出现使合成方法呈爆炸式发展。模板合成法通常包括两个步骤,首先使用一种促使多孔材料向着目标结构生长的结构导向剂,随后去除模板材料。目前,模板有三种主要类型:软模板、硬模板和复合模板(Zhao, 2006)。

软模板,通常为分子和分子基团,如胺、不耐热有机聚合物和表面活性剂,能通过热处理除去分子和分子基团。另外,囊状结构、离子液体、自组装胶态晶体和气泡也被用于合成软模板。

硬模板,如沸石和介孔二氧化硅,去除硬模板需要酸或碱处理,其可用作制备多孔碳的模板(Kim et al., 2003; Yang et al., 2005)。

复合模板结合了软模板技术和硬模板技术。结合表面活性剂模板和胶态晶体模板用于合成具有连通孔通道的双峰和三峰分布的层状介孔-大孔材料(Yuan and Su, 2004)。

同时,溶胶-凝胶技术也为促进所有类型材料的合成做出了很大贡献(Wright and Sommerdijk, 2000)。

目前,复合膜材料越来越受到重视。组成(均质、非均质)、结构(单层、多层)、厚度和质地(粗糙度)会显著影响系统的光性能和电性能。层-层(LbL)制备是指在相反电荷的相互作用下使具有相反电荷的砌块逐层沉积。

然而,目前形成了大批的合成方法。包括 Ostwald 成熟法(第二相粒子粗化)制备中空锐钛矿球和 Au-TiO<sub>2</sub> 纳米混合物(Li and Zeng, 2006)、激光消融法(Tsuji et al., 2007)、喷雾热解法(Taniguchi and Bakenov, 2005)等。

有趣的是,多孔材料可作为合成其他多孔材料的模板。例如,用金属有机骨架材料(Liu et al., 2008)和有机修饰的层状双氢氧化物(Leroux et al., 2006)制备多孔碳。

薄膜沉淀技术包括真空热蒸发(Morales-Saavedra et al., 2007)和组织装配。

另外,电合成方法能够用于多孔材料的制备或修饰。具体包括以下几种:

①金属电极的阳极氧化法制备多孔氧化膜;②金属-有机金属骨架结构的电合成法(Mueller et al., 2006);③多孔碳和纳米管的电合成法;④制备多孔聚合物的电聚合。

多孔材料的电化学修饰涉及以下几个方面:①通过离子嵌入在锂电池用材料中形成电化学掺杂;②多孔基底材料上附着的聚合物的电聚合;③纳米颗粒的电生成及附着于多孔材料上(Bessel and Rolison, 1997a)。

## 1.5 材料改性电极

通常,电化学方法包括记录浸于电解液中的电极对电激励信号的响应。工作电极的电位由同样浸于电解液中的参比电极确定。在溶液电化学中,电活性材料被放置于液态电解液中,最终在电化学反应过程中会有气相和/或固相生成。在固态电化学中,最终与液态或固态电解液接触的电极表面会沉积(或生成)固体物质。

固体材料在基底惰性电极表面上的附着是固态电化学的一个重要研究部分,这一过程被定义为电极修饰。以下方法用于多孔材料的电极修饰。

(1)悬浮液直接沉积。在此过程中,将一滴悬浊液滴于基底电极表面,让溶剂挥发(Li and Anson, 1985)。

(2)在聚合物涂层中固定/覆盖。首先制备悬浊液,将固体溶于有聚合物的易挥发溶剂中,让溶剂蒸发(Ghosh et al., 1984)。最终,在基底电极表面上形成一层内部有固体颗粒嵌入的聚合物涂层。或者将固体在易挥发溶剂中形成悬浊液后,待溶剂挥发,得到微粒沉积物,再在该沉积物表面涂覆聚合物溶液,随后让溶剂挥发(Calzaferri et al., 1995)。

(3)碳糊电极上的附着物及材料/碳/聚合物复合物的制备。将粉末材料与石墨粉和黏结剂形成的胶体混合。形成的通常为不导电、无电化学响应的黏性液体(液状石蜡、石蜡油),但是电解液黏结剂也有响应,如 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的水溶液(Adams, 1958; Kuwana and French, 1964; Schultz and Kuwana, 1965)。刚性电极可以通过将材料、石墨粉、单体和交联剂混合,再由自由基引发共聚反应得到(Shaw and creasy, 1988)。

(4)材料/导电粉末混合物(或者压缩的石墨-材料片)的制备。与通常在企业中

的做法类似,这种方法涉及粉化、与石墨粉混合,在电极网格内压缩该粉末混合物的过程,这一过程常在电池企业中完成。最终,压制后的混合材料可以附着于石墨电极上,并浸于合适的电解液中,或者干燥的压片薄层可直接放于平面电极之间(Johansson et al., 1977; Damertzis and Evmiridis, 1986)。

(5)符合电聚合条件的材料单体浆料与导电聚合物发生共电沉积。例如,Rolison(1990)从一滴沸石在吡咯的  $\text{Et}_4\text{NClO}_4/\text{MeCN}$  溶液中的悬浊液中制备了均质的颗粒-聚合物涂层(Bessel and Rolison, 1997a)。

(6)机械转移。根据 Scholz 等(1989a,b)的记录,这种方法是基于样品中几微克(如有必要的话也可以是纳克)固体颗粒通过磨蚀转移到惰性电极表面上,石蜡浸渍的石墨电极(PIGEs)便是一个典型的例子。

(7)电极表面的吸附和共价连接。多孔材料颗粒通过能够连接基底导电电极和多孔颗粒的中间基团吸附或由共价键衔接于电极表面。根据最初由 Li 等(1989)提出利用具有双官能团的硅烷共价在致密的单层 Y 沸石和  $\text{SnO}_2$  电极间发生共价连接,使用硅烷达到共价结合。修饰基团会加强吸附力,典型的例子是巯基对金表面具有高亲和力。巯基烷氧基硅烷被用于将铝矽酸盐材料连接到金电极上,此处是利用了巯基与金的亲和力及铝矽酸盐与烷氧基硅烷易于功能化(Yan and Bein, 1992)。

(8)单层和多层制备方法。最近研究的材料修饰电极的制备方法可以归结如下:在电极表面形成连续膜的纺丝涂覆法和 Langmuir-Blodgett 膜法(Kornic and Baker, 2002)、自组装单层膜法(Jiang et al., 2006)、层-层沉积法(Zhang et al., 2003)、电泳沉积法(Zhang and Yang, 2007)、导电基底上水热结晶法(Kornic and Baker, 2002)。其中,最后一种方法需要对基底电极进行预处理,例如,玻璃碳电极上的沸石修饰电极需要先用聚阳离子大分子预处理以使带负电荷的沸石分子筛间具有持久的结合力(Walcarious et al., 2004)。其他方法有硅烷化、电荷修饰和多孔材料的水热结晶化前的表面接种(Mintova et al., 1999)。在其他方法中,带不同电荷的电解质利用离子键形成层-层材料的方法也有报道(Lee et al., 2001)。

## 1.6 电极改性材料

通过电解方法可以对多孔材料进行电化学合成和/或修饰。例如,除了金属有机骨架结构(Mueller et al., 2006)和富勒烯的(Kavan and Hlavaty, 1999)合成方法,还可以通过多种方法对多孔材料进行电化学修饰。

研究最深入的可能方法之一是使纳米单元附着于多孔、无电化学响应的骨架上。金属和金属氧化物纳米颗粒通过电解分散固定于介孔铝矽酸盐上,例如,在

适宜电解液中 Pd(II) 和/或 Cu(II) 交换型沸石的电解分散, 还原电位作用使沸石骨架中生成金属和/或金属氧化物纳米颗粒, 适当控制合成条件时, 金属纳米颗粒能够被控制于多孔骨架的某些点上(如沸石中的超笼)(Rolison, 1990; Rolison and Bessel, 2000)。沸石负载的 Pt 或 RuO<sub>2</sub> 纳米颗粒作为电子转移介质, 而不是作为控制异质电子转移表面。即使是在低离子强度溶液中, 也能够提高电解过程的电流效率(Bessel and Rolison, 1997a)。

负载于沸石和铝硅酸盐中的金属纳米颗粒可以被看作是放置于特定形状和尺寸的固态电解质中的微电极阵列。不同寻常的是, 金属纳米颗粒的化学和电化学响应与大块金属不同, 一种可能性是其受高强度离子环境影响, 且形状和尺寸由主框架结构控制; 另一种可能性是, 电聚合反应使聚合物结构可以作为多孔材料的一部分, 如聚苯胺与微孔材料的混合。这些类型的材料在广义上被定义为混合材料, 其电化学性质会在第 8 章进行讨论。

另外一种令人关注的且被广泛研究的案例是通过金属的阳极氧化制备多孔金属氧化物。在此, 电解法生成的薄层多孔材料能够用于催化、抗腐蚀、电池和其他应用领域。这些材料会在第 6 章进行讨论。

## 1.7 电化学的常规思路

多种电化学技术能够用于得到微孔材料的组分和结构信息。这些技术大致可分为两大类: 第一类, “传统” 电化学方法, 主要有循环伏安法(CV)、计时电流分析法(CA)、计时电位分析法和电量分析法; 第二类, 包含阻抗测量, 特别是电化学阻抗谱(EIS)。然而, 此处仅是简要列举了一些可用技术, 因为另外一些方法, 例如, 差分脉冲和方波伏安法、电化学石英晶体微天平(EQCM)或电化学原子力显微镜也能够用于表征微孔固体。除此之外, 电化学技术能够与其他实验过程相结合, 因此电化学方法与紫外线-可见光分光光度法、傅里叶变换红外光谱法和 X 射线衍射法等结合使用也是可行的。

从广义上讲, 电化学过程是通过电极(金属型导体)和电解液(离子导电)的二维边界(界面)的电子转移过程。在这类现象的研究中, 研究者能够区分异构电极/电解液电荷转移过程的电极学和离子导电的液相和固相的离子学(Bockris and Reddy, 1977)。

关于多孔材料, 应当注意的是离子电导率或多或少会随着掺杂、缺陷的类型和浓度及温度的变化而发生明显变化。有趣的是, 一些多孔材料, 如水合铝硅酸盐, 是类似于液体电解液的导体, 而当材料不含水时却是固体离子导体。

用于描述电极-液体电解液界面的传统模型认为接近电极表面的区域是一个

具有偶极取向溶剂分子和电荷分离离子双层的高度结构化的区域，即双层区域，其能够产生电容效应。在离电极表面距离更远的区域为扩散层，其结构化较弱且最终简化为随机组织的本体电解质溶液。Helmholtz 的早期设想对由吸附于电极表面的所有组分组成的内层 (Helmholtz) 和由距离电极表面最近的但不限于吸附于电极表面的所有离子组成的外层 (Helmholtz) 进行了区分 (Bard et al., 2008)。因为电极表面的面积和形状影响了双电层电容，所以具有大的有效面积的多孔材料会产生明显的、影响电化学过程的电容效应。

当电极与电解液之间存在电位差时，会在电极/电解液区域(界面)发生若干耦合过程：电极/电解液界面(相接触的二维区域)间发生的电荷转移过程和电解液与电极中伴随发生的电荷传输过程，特别是存在双电层区域的离子重建过程。因此，当系统零电荷的正或负电位可以用法拉第电流之和描述时，电流与电子在界面间的传递过程相关，电容(或双电层充电)电流与电极表面附近的离子重建过程相关。

首先考虑在惰性电极上给定的电活性材料的还原(或氧化)构成的普通的电化学反应过程。因为法拉第电流的流动直接反映电极/电解液界面上离子传递的速率，从本体溶液到电极表面的电活性物质的质量传递速率直接影响了法拉第电流的大小。扩散(由浓度梯度驱动)、对流(动量梯度驱动)和带电物质的迁移(电场驱动)能够产生质量传递。当溶液发生搅动或不必要的振动时会出现对流现象。当采用的电解液的浓度相对较高时会抑制离子迁移。在平缓、半无限扩散条件下(参看下面内容)，物质在本体溶液中的浓度为  $c$ ，扩散系数为  $D$ ，其在平面电极上的法拉第还原电流  $i$  可由下式给出：

$$i = -nFAD \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (1.1)$$

其中， $A$  是电极面积， $n$  是每摩尔电活性物质的转移电子数， $x$  是电活性物质与电极表面的距离。电流与电极/电解液界面上的电活性物质的浓度梯度成正比。

电极/电解液界面间的电子转移过程是一个非均质反应。电子转移反应发生时的速率是非均质电子转移速率常数，其动力学可以用 Butler-Volmer 方程表示：

$$i = -nFAk^0 \left[ c_{\text{red}}^0 \exp \left[ \frac{nF(1-\alpha)(E-E^0)}{RT} \right] - c_{\text{ox}}^0 \exp \left[ -\frac{\alpha nF(E-E^0)}{RT} \right] \right] \quad (1.2)$$

其中， $c_{\text{ox}}^0$  和  $c_{\text{red}}^0$  分别是氧化形式和还原形式的电活性物质的表面浓度， $k^0$  是标准电位下非均质电子转移过程的标准速率常数 (cm/s)， $\alpha$  是对称因子，用于表征在电荷转移过程中必须跨越的能量壁垒的对称性的参数。式(1.2)中， $E$  是施加电位， $E^0$  是正常电极电位，通常接近标准电极电位。 $E-E^0$  是过电位，用于测定施加在电极上的超过反应平衡电位的多余能量。需要注意的是，当电流等于零(即在平



衡条件下)或当反应速率足够快(即当 $k^\circ$ 趋近于无穷大时)时, Butler-Volmer 方程简化成 Nernst(能斯特)方程。当反应速率足够快时, 反应是可逆的(Oldham and Myland, 1994; Rolison, 1995)。

同样需注意的是, 整个电化学反应过程可以涉及液相耦合化学反应、产气、固体沉积和(或)电极表面上吸附物的形成, 因此电化学过程通常涉及多步反应过程。只要电化学反应被界面电子转移过程和耦合化学过程的动力学控制, 就能够利用电化学方法在各种领域中对感兴趣的方面进行机理研究。

## 1.8 扩散相关的问题

电极表面上电活性物质的氧化或还原都会消耗扩散层中电活性物质的浓度, 因此会在界面和本体溶液之间产生浓度梯度, 作为本体溶液中电活性分子的网状扩散的驱动力。在下面的介绍中, 假设电化学反应中对流和迁移不会造成影响, 简单来说, 也就是实验是在静止的、不搅动的溶液中进行的, 而且电解液的浓度足够高且是无化学响应的(即无氧化还原活性)。最单一的电化学实验是从离电极反应开始较远的初始电位到以扩散步骤控制的速率进行时的电位为止。相对应的电流/时间记录为计时电流曲线。

对于圆盘式电极, 通常半径在 0.1~1.0cm, 大量消耗反应物的扩散层的厚度比电极尺寸小很多, 所以质量传递的专业表述为电活性物质从本体溶液向电极表面的平面扩散, 如图 1.2(a)所示为线性扩散。扩散层厚度约为 $(Dt)^{1/2}$ , 通常在 0.01~0.1mm(Bard et al., 2008), 其中 $t$ 为电解时间。在不存在平行化学反应的电化学可逆的 $n$ 电子转移过程中, 法拉第电流随时间的变化可由 Cottrell 方程给出:

$$i = \frac{nFAcD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1.3)$$

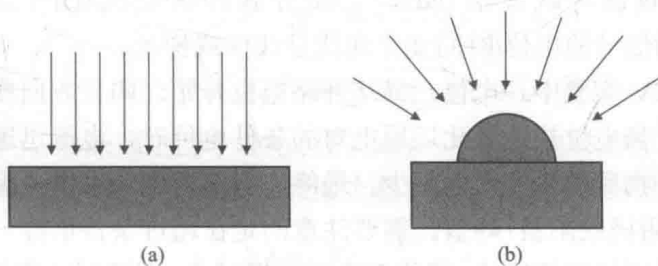


图 1.2 电极上的(a)线性扩散和(b)径向扩散的示意图