



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 电化学 测量

胡会利 李宁 主编  
蒋雄 主审

国家级规划教材

作者权威,学术领先

面向21世纪教学改革

全国优秀出版社倾力打造



国防工业出版社

National Defense Industry Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 电 化 学 测 量

胡会利 李宁 主编  
蒋雄 主审

国防工业出版社

·北京·

## 内 容 简 介

本书较为系统而全面地介绍了电化学动力学研究中的各类测量及研究方法的原理、测量技术和数据分析方法。

本书分三个部分共 11 章:第一部分简要介绍了电化学基本原理及相关概念,简明扼要地阐述了电极过程的基本动力学;第二部分详尽地介绍了电化学测量的入门知识,讲述了稳态极化法、电流阶跃、电位阶跃、线性扫描、循环伏安和电化学阻抗等测试技术;第三部分对电化学研究领域快速发展的电化学噪声、超微电极、扫描探针显微术、光谱技术及其他联用技术作了详细的介绍。全书大量引用新近研究论文,以实例详细介绍了各种测量方法的实验设计和结果分析。

本书可作为电化学、分析化学、金属材料等相关专业的本科生或研究生教材,也可作为电分析化学、电源、电镀、金属腐蚀和冶金等专业或相关领域的技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

电化学测量/胡会利,李宁主编. —北京:国防工业出版社,2007.8

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-118-05169-8

I. 电... II. ①胡... ②李... III. 电化学-测量方法-高等学校-教材 IV. 0657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 068781 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100044)

涿中印刷厂印刷

新华书店经售

\*

开本 787×1092 1/16 印张 23 $\frac{1}{4}$  字数 529 千字

2007 年 8 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—4000 册 定价 36.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

# 前 言

随着电化学学科的纵深发展及其向生物、冶金、材料、环境等学科的渗透,电化学测量技术作为一类试验方法和研究手段已经被越来越多的研究者所熟知,越来越多的行业在了解并应用电化学测量技术。本书的目的就是全面系统地介绍电化学测量方法的基础及应用。

本书分为三个部分:第1部分(第1章)为电化学基本原理;第2部分(第2章~第6章)是基本的电化学测量原理与技术,包括稳态极化曲线和各种暂态研究方法,是课程讲授的重点;第3部分(第7章~第11章)介绍现代电化学测量技术,各院校可结合实际的设备条件,选取部分内容作为课堂讲授,其他内容可由学生自学,以期提高学生自主学习和运用知识的能力。

为了帮助学生较快地熟悉电化学测量的基本技术,本书力求理论联系实际,遵循科学认知规律,由浅入深。第2章介绍了电化学测量技术的基本操作细节,包括测量仪器及分析软件、电解池的设计原则及电解池各组成部分等。第3章讲述稳态极化法,内容叙述较为详细,第5章~第7章相对地不再过于关注实验细节,而重在测量的原理和应用。

本书力求原理简明,条理清楚,深入浅出。在交代必要的理论知识的前提下,尽量避开繁琐的数学处理,而注重各关系式的物理含义和前提条件,突出实验设计时的注意事项及实验结果的分析,力图培养学生的实践能力。

本书各章都引用了大量的文献资料,除经典的理论分析文章外,书中的分析实例大多引用近五年的文献,突出各领域的研究热点及最新研究成果,希望可以引发学生的学习热情和研究兴趣。

全书共分11章,由胡会利、李宁任主编。具体章节为:胡会利和李宁编写了第1章~第5章,袁国伟编写了第6章,程瑾宁编写了第7章,胡会利编写了第8章、第9章,于元春编写了第10章,黎德育编写了第11章。全书由胡会利统稿。

本书在编写过程中得到了许多前辈们的鼓励和支持。华南师范大学的蒋雄教授认真仔细地审阅了全书,提出了许多宝贵意见。哈尔滨工业大学屠振密教授、张景双教授级高工及高鹏老师等审阅了部分章节。另外还有电化学专业的学生陈丽姣、刘文娟、姜福健等对书稿的初稿进行校对及文字修改工作。编者谨向上述各位老师、同学表示衷心的感谢!

本书在编写过程中参考了国内外的知名学者 Bard、Bagotsky、吴浩青、查全性、曹楚南及其他学者的著作,本书还参考了大量的专业文献,引用了许多图表,编者对他们的工作十分钦佩,在此深表谢意!

本书的出版得到了哈尔滨工业大学教材建设基金的资助,国防工业出版社有关同志为本书的出版付出了辛勤的劳动,在此一并表示感谢!

如果本书的出版有利于该学科的进一步发展,有益于研究生和大学学生的培养,对相关领域的科学工作者有所帮助,我们将感到十分欣慰。

由于作者能力所限,在成书之际,尚感有很多缺憾之处,疏漏和错误在所难免,尚期广大读者不吝指正。

编者

2007年4月

## 符号说明

下面列出的符号是在本书各章用得较多的,同一符号在具体章节中可能有不同含义,这将在相应的章节中加以说明。

$A$ 面积, $\text{cm}^2$	$I_p$ 峰电流, A
动力学公式中的频率因子	$I_{pa}$ 阳极峰电流, A
$a_i^r$ 相中物质 $i$ 的活度	$I_{pc}$ 阴极峰电流, A
$C$ 电容, F	$j$ 虚数单位, $\sqrt{-1}$
$C_d$ 双电层的微分电容, F	$k$ 动力学公式中的指前因子反应速率常数
$c_i$ 物质 $i$ 的浓度, $\text{mol}/\text{cm}^3$	$k_s$ 标准反应速率常数
$c^B$ 溶液本体浓度, $\text{mol}/\text{cm}^3$	$K$ 平衡常数
$c^S$ 电极表面浓度, $\text{mol}/\text{cm}^3$	$k_B$ 玻尔兹曼常数
$D$ 电解质的扩散系数, $\text{cm}^2/\text{s}$	$l$ 距离, cm
$D_i$ 物质 $i$ 的扩散系数, $\text{cm}^2/\text{s}$	$m$ 滴汞电极的汞流速度, g/s
$E$ 电势, V	$M$ 摩尔质量, g/mol
$E_A$ 活化能	$n$ 电极反应中涉及的电子数
$E_F$ Fermi 能级	$N$ 旋转环盘电极中环电极的收集系数
$F$ Faraday 常数, $96485\text{C}/\text{mol}$	$N^0$ 旋转环盘电极中环电极的理论收集系数
$G$ Gibbs 自由能, J/mol	$O$ 标准体系中的氧化态, 相应于物质 $O$ 的下标
$H$ 溶液的深度, cm	$q$ 电荷面密度, $\text{C}/\text{cm}^2$
$i$ 电流密度, $\text{A}/\text{cm}^2$	$r$ 半径, cm
$\bar{i}$ 还原的内电流密度, $\text{A}/\text{cm}^2$	$r_i$ 内径, cm
$\tilde{i}$ 氧化的内电流密度, $\text{A}/\text{cm}^2$	$r_o$ 外径, cm
$i^0$ 交换电流密度, $\text{A}/\text{cm}^2$	$R$ 电阻, $\Omega$
$i_d$ 极限扩散电流密度, $\text{A}/\text{cm}^2$	$R_{ct}$ 电荷传递电阻, $\Omega$
$i_p$ 峰值电流密度, $\text{A}/\text{cm}^2$	$R$ 标准体系中的还原态, 相应于物质 $R$ 的下标
$i_{pa}$ 阳极峰值电流密度, $\text{A}/\text{cm}^2$	$R$ 气体常数, $8.3143\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$
$i_{pc}$ 阴极峰值电流密度, $\text{A}/\text{cm}^2$	$v_i$ 物质 $i$ 的计量系数
$I$ 总电流, 交流电流的幅值, A	
$I_d$ 极限扩散电流, A	
$I_D$ 旋转环盘电极中的盘电流, A	
$I_R$ 旋转环盘电极中的环电流, A	

$t_+$	阳离子迁移数	$\varphi_Z$	零电荷电势, V
$t_-$	阴离子迁移数	$\varphi^{\ominus}$	标准电极电势, V
$t$	时间	$\varphi^{\ominus'}$	形式电极电势, V
$T$	绝对温度, K	$\varphi_{1/2}$	半波电势, V
$u_i$	物质 i 的迁移率, $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}$	$\varphi_{p/2}$	半峰电势, V
$U$	电池开路电压, V	$\varphi_l$	液接电势, V
$v$	反应速率、电势扫描速率, V/s	$\varphi_p$	峰电势, V
$x$	远离电极表面的距离, cm	$\lambda_+$	阳离子的当量电导
$Y$	导纳	$\lambda_-$	阴离子的当量电导
$Z$	阻抗	$\theta$	接触角
$X$	容抗		表面覆盖度
$Z'$ 或 $Z_{\text{real}}$	阻抗的实部	$\rho$	密度, $\text{g}/\text{cm}^3$
$Z''$ 或 $Z_{\text{imag}}$	阻抗的虚部	$\sigma$	表面张力
$z_i$	物质 i 的电荷数	$\gamma_i$	物质 i 的活度系数
$\alpha, \beta$	阳极和阴极传递系数	$\delta$	扩散层厚度
$\alpha$	对称系数	$\tau$	过渡时间, s
$\epsilon$	介电常数	$\tau_c$	暂态过程的时间常数, s
$\epsilon_0$	真空中的介电常数	$\phi$	内部电势, V
$\eta$	过电势, V	$\psi$	外部电势, V
$\eta_c$	浓度过电势, V	$\chi$	表面电势, V
$\kappa$	离子导电率, S/cm	$\psi_1$	距电极表面距离等于离子半径处的电势, V
$\mu_i$	物质 i 的化学势, J/mol	$\omega$	角速度, rad/s
$\bar{\mu}_i$	物质 i 的电化学势, J/mol		角频率
$\bar{\mu}_i^\alpha$	物质 i 在 $\alpha$ 相中的电化学势, J/mol	$\Gamma$	吸附量
$\varphi$	电势, V		
$\varphi_c$	平衡电极电势, V		

# 目 录

<b>第 1 章 电化学基本原理</b> .....	1
1.1 电极反应与电极电势.....	1
1.1.1 电极与电解质.....	2
1.1.2 电极反应.....	3
1.1.3 电池电动势.....	4
1.1.4 液接界电势.....	6
1.2 双电层.....	8
1.2.1 电极/溶液界面的电性质及其研究方法.....	9
1.2.2 双电层的结构.....	12
1.3 电化学热力学.....	14
1.3.1 Gibbs 自由能变与电动势.....	14
1.3.2 可逆电池与可逆电极.....	15
1.3.3 原电池与电解池.....	17
1.4 电极反应动力学基础.....	18
1.4.1 动力学基本理论.....	18
1.4.2 电极过程的 Butler-Volmer 模型.....	19
1.4.3 标准速率常数和传递系数.....	21
1.4.4 交换电流密度.....	22
1.4.5 多电子步骤机理.....	23
1.4.6 相间电势分布对电化学步骤反应速率的影响.....	24
1.5 电极体系中的传质过程.....	26
1.5.1 稳态扩散.....	27
1.5.2 非稳态扩散.....	29
1.6 电极过程动力学.....	31
1.6.1 各种电极过程的电流—过电势公式.....	31
1.6.2 复杂电极过程.....	35
参考文献.....	37
<b>第 2 章 电化学测量实验基础</b> .....	39
2.1 测量体系.....	39
2.1.1 电极电势与电池电动势.....	39
2.1.2 三电极体系.....	41
2.1.3 两回路.....	42



2.2	电解质溶液 .....	43
2.2.1	电解质体系用溶剂 .....	43
2.2.2	支持电解质 .....	46
2.3	研究电极 .....	47
2.3.1	固体金属电极 .....	47
2.3.2	碳电极 .....	52
2.3.3	汞电极 .....	55
2.4	辅助电极 .....	58
2.5	参比电极 .....	59
2.5.1	水溶液中常用的参比电极 .....	59
2.5.2	用于非水体系中的参比电极 .....	65
2.5.3	简易参比电极 .....	66
2.5.4	微参比电极 .....	67
2.6	盐桥 .....	68
2.7	溶液除氧 .....	69
2.8	电解池与实验体系 .....	70
2.8.1	电解池的材料 .....	70
2.8.2	电解池的设计 .....	71
2.8.3	实验室常用的电解池 .....	73
2.9	电化学测量仪器 .....	73
2.9.1	恒电势仪与恒电流仪 .....	73
2.9.2	实验电路 .....	75
2.9.3	电化学工作站 .....	77
2.9.4	电化学实验操作 .....	78
	参考文献 .....	80
<b>第3章</b>	<b>稳态极化及研究方法 .....</b>	<b>87</b>
3.1	稳态与稳态极化 .....	87
3.1.1	稳态 .....	87
3.1.2	稳态极化及其影响因素 .....	88
3.1.3	同一电极上存在多个氧化还原电对时的极化行为 .....	91
3.2	稳态极化曲线的测量 .....	92
3.2.1	准备工作 .....	92
3.2.2	恒电势法和恒电流法 .....	93
3.2.3	阶梯伏安法与慢扫描法 .....	93
3.3	强制对流技术 .....	96
3.3.1	旋转圆盘电极 .....	96
3.3.2	旋转环盘电极 .....	101
3.4	稳态极化测量的数据处理 .....	107
3.4.1	电化学极化控制下的解析方法 .....	107

3.4.2	混合控制下的解析方法	109
3.5	稳态极化曲线的应用	110
3.5.1	在电化学基础研究方面的应用	110
3.5.2	在化学电源中的应用	111
3.5.3	在电沉积中的应用	113
3.5.4	在材料电化学及腐蚀机理研究中的应用	115
	参考文献	116
<b>第4章</b>	<b>暂态基础和暂态技术</b>	124
4.1	暂态与暂态电流	124
4.2	非稳态扩散过程	125
4.2.1	电势阶跃下的非稳态扩散	126
4.2.2	电流阶跃下的非稳态扩散	128
4.3	电化学等效电路	129
4.3.1	等效电路模型的建立	129
4.3.2	电化学反应电阻	131
4.3.3	溶液浓差阻抗	132
4.3.4	电极等效电路的简化	133
4.4	暂态的研究方法	135
4.5	电流阶跃法(current step)	136
4.5.1	电流阶跃下的电极响应特点	137
4.5.2	小幅度电流阶跃测量法	138
4.5.3	浓差极化存在时的电流阶跃法	141
4.6	双电流脉冲法	146
4.7	电势阶跃法	147
4.7.1	电势阶跃下的电流响应特点	147
4.7.2	小幅度电势阶跃法测量法	148
4.7.3	浓差极化存在时的电势阶跃法	150
4.8	计时库仑法	153
4.8.1	单电势阶跃下的计时库仑法	153
4.8.2	双电势阶跃下的计时库仑法	154
4.9	电量阶跃法	155
4.10	电势扫描法	156
4.10.1	电势扫描中的电流响应特点	157
4.10.2	小幅度三角波扫描的极限简化处理	157
4.10.3	大幅度线性电势扫描法	159
	参考文献	164
<b>第5章</b>	<b>伏安测试与分析</b>	169
5.1	循环伏安法	169
5.1.1	可逆体系	169

5.1.2	准可逆和不可逆体系	171
5.1.3	复杂电极过程的循环伏安法	172
5.1.4	多步电荷转移体系的循环伏安行为	177
5.1.5	循环伏安测定的影响因素	181
5.1.6	循环伏安的应用	189
5.2	溶出分析法	196
5.2.1	阳极溶出伏安法	197
5.2.2	溶出电势测定法分析	198
5.2.3	吸附溶出伏安法和吸附溶出电势法	199
5.2.4	阴极溶出伏安法	200
5.3	脉冲伏安法	201
5.3.1	断续极谱法	201
5.3.2	常规脉冲伏安法	203
5.3.3	差分脉冲伏安法	203
5.3.4	方波伏安法	205
	参考文献	206
<b>第6章</b>	<b>电化学阻抗谱</b>	<b>212</b>
6.1	有关复数和电工学知识	213
6.1.1	复数	213
6.1.2	电工学相关知识	214
6.2	电解池的等效电路	216
6.3	理想极化电极的电化学阻抗谱	218
6.3.1	Nyquist 图	218
6.3.2	Bode 图	218
6.4	溶液电阻可以忽略时电化学极化的电化学阻抗谱	219
6.4.1	Nyquist 图	220
6.4.2	Bode 图	220
6.5	溶液电阻不能忽略的电化学极化电极的电化学阻抗谱	222
6.5.1	Nyquist 图	222
6.5.2	Bode 图	223
6.6	电化学极化和浓差极化同时存在的电极的电化学阻抗谱	224
6.6.1	电极的等效电路	224
6.6.2	浓差极化电阻 $R_w$ 和电容 $C_w$	225
6.6.3	Nyquist 图	226
6.6.4	Bode 图	228
6.7	阻抗谱中的半圆旋转现象	230
6.8	阻抗实验注意点和阻抗谱分析思路	233
6.8.1	阻抗实验注意点	233
6.8.2	阻抗谱的分析思路	234

6.9	电化学阻抗谱的应用	236
6.9.1	在金属电沉积研究中的应用	236
6.9.2	在电化学反应机理和电化学参数测量中的应用	244
6.9.3	在腐蚀科学研究中应用	247
6.9.4	在化学电源研究中的应用	252
	参考文献	255
<b>第7章</b>	<b>电化学噪声</b>	259
7.1	电化学噪声的基础知识	259
7.1.1	电化学噪声的简介	259
7.1.2	噪声的分类	261
7.2	电化学噪声的测量原理和装置	263
7.3	电化学噪声的数据分析	266
7.3.1	电化学噪声数据的预处理	266
7.3.2	统计分析法	268
7.3.3	频域分析法	275
7.3.4	小波分析	285
7.3.5	分形理论分析	289
7.4	发展前景及存在问题	290
	参考文献	291
<b>第8章</b>	<b>微电极技术</b>	295
8.1	微电极的分类与制备	295
8.1.1	微盘电极	296
8.1.2	微柱电极	296
8.1.3	球形电极	296
8.1.4	微圆环电极	296
8.1.5	微阵列电极	297
8.1.6	超微电极的化学修饰	298
8.2	微电极的电化学特征	298
8.2.1	微电极的物质传输	298
8.2.2	微电极上电化学过程的时间常数	299
8.2.3	微电极体系的 $IR$ 降	300
8.3	化学修饰微电极	300
8.3.1	化学修饰电极的类型	300
8.3.2	化学修饰电极的应用	301
8.4	超微电极的应用	302
8.4.1	微电极在扫描探针显微镜中的应用	302
8.4.2	微电极在固体电化学中的应用	303
8.4.3	微电极用于生物细胞分析	303
8.4.4	微电极用于痕量物质的测定	304

8.4.5 电化学动力学参数的测定 .....	304
参考文献 .....	305
<b>第 9 章 电化学扫描探针技术</b> .....	309
9.1 扫描隧道显微镜 .....	309
9.1.1 STM 基本原理和针尖制备 .....	309
9.1.2 STM 的电化学应用 .....	312
9.2 原子力显微镜 .....	312
9.2.1 AFM 基础知识 .....	313
9.2.2 AFM 在电化学研究中的应用 .....	313
9.3 扫描电化学显微镜 .....	314
9.3.1 基本原理 .....	314
9.3.2 工作模式 .....	315
9.3.3 渐近曲线 .....	317
9.3.4 SECM 的应用 .....	318
9.3.5 SECM 的发展前景 .....	320
参考文献 .....	321
<b>第 10 章 电化学中的光谱技术</b> .....	326
10.1 概述 .....	326
10.2 紫外—可见光谱电化学技术 .....	327
10.2.1 透射光谱技术 .....	327
10.2.2 镜面反射光谱技术 .....	329
10.3 红外光谱电化学技术 .....	330
10.3.1 金属表面的红外反射及表面选择律 .....	330
10.3.2 红外光谱电化学技术电解池 .....	331
10.3.3 红外光谱电化学实验技术 .....	331
10.4 拉曼光谱电化学技术 .....	335
10.4.1 表面增强拉曼散射光谱技术 .....	335
10.4.2 共振拉曼光谱技术 .....	339
参考文献 .....	339
<b>第 11 章 与电化学相关的其他界面分析技术</b> .....	342
11.1 电化学石英晶体微天平 .....	342
11.1.1 基本原理与仪器 .....	342
11.1.2 EQCM 的应用 .....	343
11.2 磁共振方法 .....	344
11.2.1 基本原理与仪器 .....	344
11.2.2 磁共振方法在电化学的应用 .....	345
11.3 X 射线法 .....	346
11.3.1 X 射线吸收光谱 .....	346
11.3.2 X 射线衍射光谱 .....	347

11.4 电子与离子能谱分析·····	349
11.4.1 X射线光电子能谱·····	349
11.4.2 俄歇电子能谱·····	350
11.4.3 低能电子衍射·····	350
11.4.4 高分辨率电子能量损失谱·····	351
参考文献·····	352
<b>附录1 标准电极电势</b> ·····	<b>353</b>
<b>附录2 常用有机溶剂的精制方法</b> ·····	<b>355</b>
<b>参考书籍</b> ·····	<b>357</b>

# 第 1 章 电化学基本原理

任何一种方法都必须以理论为基础,电化学测量技术是建立在电化学基本原理上的系统研究方法。为了能很好地阐明各种测量技术的原理,本章将电化学的基础理论作一简单介绍,欲了解详细的论述,可参考本书后面所列的一般性参考书籍[1—8]。

## 1.1 电极反应与电极电势

电极过程是一个异相催化的氧化还原过程。然而,由于这种反应是在电极表面上进行的,它与一般的氧化还原反应又有许多不同。其主要特征是,伴随电荷在两相之间转移,不可避免地同时会在两相界面上发生化学变化。

电极反应是发生在电极 / 溶液界面上的异相反应。该界面区域上的电荷与粒子分布不同于本体相,而且该界面的结构和性质对电极过程有很大的影响,这是电极反应不同于一般的化学反应的根源。

电极反应的特殊性主要表现在电极表面上存在双电层,界面区的电场分布直接影响电极反应速率,而且我们可以在一定范围内任意地和连续地改变表面上电场的强度和方向,因而可以在一定范围内随意地和连续地改变电极反应的活化能和反应速率。在电极表面的双电层内存在着高达  $10^8$  V/cm 的强电场。在如此高的电场作用下,即使是结构非常稳定的分子如  $\text{CO}_2$  和  $\text{N}_2$  也可以在电极上发生反应。对  $\text{CO}_2$  阴极还原<sup>[1-3]</sup> 成烃、醇等有用的燃料及  $\text{N}_2$  阴极还原<sup>[4,5]</sup> 生成氨等反应的研究对于环境保护和人类社会的可持续发展具有重大的意义。

由于电极反应具有上述基本特征,这类反应的动力学规律也是比较特殊的。大致说来,有关电极反应的基本动力学可分为两大类:

(1) 影响异相催化反应速率的一般规律。这是经典化学动力学的研究内容,包括传质过程动力学(反应离子移向反应界面及反应产物移离界面的规律)、反应表面的性质对反应速率的影响(如真实表面积,活化中心的形成及毒化,表面吸附及表面化合物的形成)、生成新相的动力学等。

(2) 表面电场对电极反应速率的影响。这是电极反应的特殊规律。

这两类规律并不是截然无关的。例如,若电极电势不同(表面电场不同),则同一电极的表面状态也往往不同。反过来,改变了电极的表面状态,也会影响电极 — 溶液界面上电场的分布情况,进而影响电极反应速率。

电极过程是一种复杂的过程,包含着许多分步骤。研究电极过程,必须认清各分步骤的特征,进而根据电极过程体现出来的特征寻求决定电极过程的主要矛盾,对症下药,通过各条件及参数的选定以控制电极反应速率,使其朝我们所期望的方向发展。

### 1.1.1 电极与电解质

在电化学体系中,主要研究电荷在相界面之间转移的过程及其影响因素,例如电子导体(电极,electrode)和离子导体(电解质,electrolyte)之间的电子转移。人们希望了解电极/电解质界面的性质以及施加电势和电流通过时该界面上所发生的情况。

在电极反应历程中,电极的作用表现在两个方面:一方面,电极是电子的传递介质。由于反应中涉及电子能通过电极和外电路传递,因此氧化反应和还原反应可以分别在阳极和阴极上进行;另一方面,电极表面又是“反应地点”,起着相当于异相催化反应中催化剂表面的作用。

电极上的电荷迁移是通过电子(或空穴)运动来实现的。典型的电极材料包括固体金属(例如铂、镍、铁)、液体金属(汞、汞齐)、合金或金属间化合物、碳(石墨、碳纳米管CNTs)和半导体(硅、镓-锑氧化物)。常用电极的电导率在 $10^2\text{ S/cm} \sim 10^4\text{ S/cm}$ 数量级,且一般随温度的升高而下降。

在电解液相中,电荷迁移是通过离子运动来进行的。最常用的电解质溶液是含有 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 和 $\text{K}^+$ 等离子的水溶剂或非水溶剂的液态溶液。不常用的电解质包括熔融盐(如 $\text{NaCl-KCl}$ 的低共熔混合物)和离子型导电聚合物(如质子交换膜,聚环氧乙烯- $\text{LiClO}_4$ ),还有固体电解质(如 $\text{RbCu}_3\text{Cl}_4$ , $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ , $\beta$ -氧化铝钠)。在离子导电的溶液中,物质经常离解或部分离解成离子,我们在下面的叙述中,采用“物种(species)”这个词来通指某一物质的离子和未离解的该物质的分子。

事实上,除了电子导体和离子导体以外,还有一类称为混合导体(mixed conductor)的材料,在这类材料中,既有电子导电也有可以自由移动的离子导电。有些场合也用混合导体作为电极,如用作固体氧化物燃料电池的阴极<sup>[6]</sup>、阳极<sup>[7]</sup>和电解质<sup>[8]</sup>。

由于电极反应是在电极/溶液界面上进行的,一般情况下,在概念上很难对“电极”、“电极体系”、“电极表面”、“电极表面附近”和“电极表面区域”等名词给出严密的定义,本书中没有将它们严格地分开,它们所表示的具体意义在上下文中很容易分辨。

按照电极体系中的界面种类及数量,可以将电极分为三类。

第一类电极(只有一个相界面),电极只具有第一类导体(金属)和第二类导体(电解质溶液)间的唯一相界面,属两相电极。该类电极大体上可细分为三种:①金属电极,如 $\text{Cu} | \text{CuSO}_4$ , $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4$ ;②汞齐电极,金属溶解于汞中,如 $\text{Na}(\text{Hg}) | \text{Na}^+$ ;③氧化还原电极,电极由导体(通常为铂电极)浸在含有同种物质不同价态物种的混合溶液中构成, $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}$ ,电极不参与反应,但其晶格间的自由电子可与溶液进行交换,惰性金属电极可作为溶液中氧化态和还原态获得电子或释放电子的场所。

类似 $\text{Ag}(\text{s}) | \text{Ag}(\text{CN})_2^- (\text{l})$ 的配合物电极,从其特征而言也归属于第一类电极。

第二类电极(含有两个相界面),包括:①难溶盐电极,如 $\text{Hg}(\text{l}) | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Cl}^- (\text{l})$ ;②难溶氧化物电极,如 $\text{Ag}(\text{s}) | \text{AgO}(\text{s}) | \text{OH}^- (\text{l})$ ;③膜电极,如玻璃电极、生物膜电极、固体膜电极、离子交换膜电极、气敏电极和液体膜电极等,膜电极在电极电势建立的过程中没有电子转移发生。

难溶盐电极系将难溶盐覆盖的金属电极浸在含难溶盐阴离子的溶液中构成。该类电极的金属既是导体又是活性物质,存在金属|难溶盐和难溶盐|电解质溶液两个界面,



属于三相电极。难溶氧化物电极存在金属 | 难溶氧化物和难溶氧化物 | 电解质溶液两个界面,也属于三相电极。

第三类电极为气体电极,如  $\text{Pt} | \text{H}_2(p) | \text{H}^+, \text{Pt} | \text{Cl}_2(p) | \text{Cl}^-$ 。存在气相、液相和固相三相界面。

还有一种电极称为嵌入电极,即发生嵌入反应的电极,所谓嵌入反应(intercalation reaction)就是客体粒子(也称嵌质,主要是阴、阳离子)嵌入主体晶格(也称嵌基)生成非化学计量化合物的反应,我国学者吴浩青先生较早地进行该领域的研究,并取得了一系列的成果<sup>[9-11]</sup>。

典型的嵌入电极是锂离子电池的正负极。可以进行离子可逆嵌入和脱嵌的物质很多,如碳材料<sup>[12-15]</sup>、具有层状结构的复合金属氧化物<sup>[16-20]</sup>(如  $\text{LiMO}_2$ ,  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{V}$  等)、具有尖晶石、反尖晶石、橄榄石等三维隧道结构的复合金属氧化物<sup>[21-23]</sup>[如  $\text{LiM}_2\text{O}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{V}$  等)、 $\text{VLiMO}_4$  ( $M = \text{Ni}, \text{Co}$ )、 $\text{LiFePO}_4$  等]。导电聚合物在电解质溶液或固体电解质中发生电化学氧化和还原时也伴随着溶液中对离子(counter-ion)的可逆嵌入和脱出,例如  $\text{Pt}(s) | \text{PAN}(\text{聚苯胺})(s) | \text{LiClO}_4(l)$  电极。

## 1.1.2 电极反应

电解池中所发生的总化学反应,是由两个独立的半反应(half reaction)构成的,它们描述两个电极上真实的化学变化。电极上发生的反应是一种异相的氧化还原反应,即在相界面上发生了电荷的转移。图 1-1 简单地表示了电子在电极/溶液界面上发生转移的趋向性。

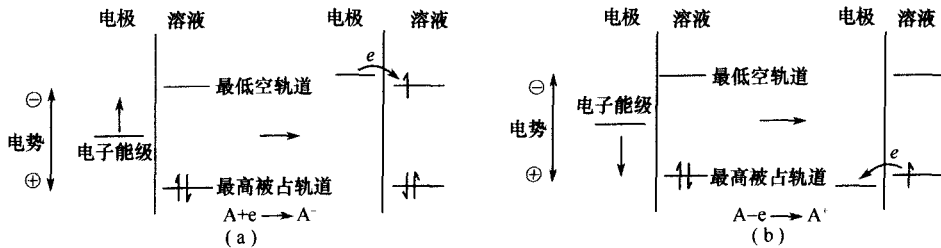


图 1-1 异相氧化还原反应中电子相对能量的图示

当电极达到更负的电势时(例如,将工作电极与一个电池或电源的负端接在一起),电子的能量升高。当此能量升高到一定程度时,电子就从电极迁移到电解液中物种 A 的最低空轨道上(图 1-1(a))。在这种情况下,电极失去电子发生氧化,而溶液中的物种 A 得到电子而发生还原。同理,通过外加正电势使电子的能量降低,当达到一定程度时,电解液中物种 A 的电子将会发现有一个更合适的即能量更低的能级存在,就会转移到那里,如图 1-1(b) 所示。

电子的定向移动形成了电流。电流的大小反映了电子转移的快慢。但在电化学体系中我们更常用的是电流密度,而不是电流。这是因为,只有“电流密度”才能与多相化学反应速度相联系,才能确切反映电化学反应速度的大小。

考察一个总反应,为了使电极表面发生的溶液中溶解的氧化态 O 转化为还原态 R 的过程能持续进行,在发生电子转移的同时,还经常伴随有其他基本过程(又称子过程、子步