

薛娟琴 唐长斌 编著

电化学基础与测试技术

**Fundamentals and Experimental
Techniques
of Electrochemistry**



陕西科学技术出版社

电化学基础与测试技术

薛娟琴 唐长斌 编著

陕西科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

电化学基础与测试技术/薛娟琴,唐长斌编著. —西安:
陕西科学技术出版社, 2007. 10

ISBN 978-7-5369-4294-3

I. 电... II. ①薛... ②唐... III. ①电化学②电化学分析
IV. 0646 0657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 148934 号

出 版 者 陕西科学技术出版社
西安北大街 131 号 邮编 710003
电话 (029)87211894 传真 (029) 87218236
<http://www.snstp.com>

发 行 者 陕西科学技术出版社
电话 (029)87212206 87260001

印 刷 西安建筑科技大学印刷厂

规 格 787mm×1092mm 16 开本

印 张 21

字 数 480 千字

版 次 2007 年 10 月第 1 版
2007 年 10 月第 1 次印刷

定 价 40.00 元

版权所有 翻印必究

前 言

“电化学测试技术”是指依据电化学原理,选用一定的测试手段,适当控制实验测试条件,测定反映电极或电极过程的电化学参量或曲线的实验技术,其目的在于获取和揭示电化学反应中化学物质变化的信息和规律。随着电子技术的进步,计算机辅助电化学测试技术得到广泛运用,并赋予了其新的内涵。利用计算机技术控制整个测试系统并使其协调运行,自动进行数据的精确采集和辅助处理,使得电化学测试变得更加精确、快捷和实用,正如 Allen J. Bard 教授和 Larry R. Faulkner 教授在 1980 年所言,电化学技术正被非电化学专家作为研究化学体系的有用手段接受下来,电化学实践向着更宽阔的科学领域渗透看来是势在必行了。20 多年的实践已深深地印证了这个预言。

电化学技术作为多学科之间紧密结合的一项实验技术,目前已愈来愈广泛地被化工、冶金、材料、能源、环境和生物工程等领域的科研和生产所应用。但在充分发挥计算机辅助测试技术优势的基础上,实验人员还需具备更精深的电化学测试技术的理论和试验技巧,而目前在适应这一要求的电化学测试技术的理论、方法及具体的实验技巧方面尚缺乏比较适时、系统、具体的资料,这使得许多研究人员和技术工作者在利用现代的电化学测试仪器进行实验的过程中,对于测试技术的选用、实际试验的实施和结果解析等方面感到比较困难;同时,由于近年来高等院校专业调整,使得这一测试技术的一些使用者并不具有电化学的理论基础。为了适应当前形势的需要,编者在教学和科研实践的基础上,结合当前电化学技术的发展趋势,撰写了这本《电化学基础及测试技术》教材,真诚地期望本书能够对电化学领域的科研工作者和从事电化学研究的学习者提供借鉴和帮助。

本书第 1~5 章首先从整体上对电化学科学以及电化学应用技术予以介绍,然后通过电化学热力学、电极溶液界面性质加以诠释,重点对电极反应过程中的传质动力学和电极反应动力学作了较为全面的阐述。第 6~12 章全面介绍了电化学测试技术,不仅对通常使用的稳态极化曲线测试、控制电流和控制电位暂态技术,而且对于目前迅速发展的交流阻抗技术、电化学噪音技术和强制对流测试技术,分别从原理、技术、数据解析和应用方面作了较详细的介绍;另外,对于具体的试验实施细节,如电化学测量体系的设计、组建以及仪器的检修等,也给出了具体的实验方法和步骤。

全书共 12 章,其中,第 1、2、5、8 章由薛娟琴编写,第 4、6、9、10 章由唐长斌编写,第 3、7 章由张秋利编写,第 11、12 章由董缘编写。全书的插图由张秋利和

李伟达绘制完成,最后,由薛娟琴统一了全书中涉及的符号和体例。

本书的完成不仅得益于编者们的学习、教学和科研实践,而且还参考了国内外大量的专著、文献资料(列于书后参考文献中),在此向这些作者们致以衷心的感谢。同时,对于该书编写过程中在资料收集和文字校对方面给予帮助的朱军、李林波、孟令媛、刘漫博、冯鸣熙、杜士毅、沈彬彬、汪孔奋、鞠克江、王兴、杨娟娟、王永亮等同志一并表示感谢!

本书是在陕西科学技术出版社的大力支持和帮助下出版的,在此表示诚挚的谢意!

由于编者能力所限,书中不足、偏颇之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 者

2007 年 1 月

目 录

第 1 章 电化学与电化学测试技术简介	(1)
1.1 电化学科学及其应用	(1)
1.1.1 电化学研究对象	(1)
1.1.2 电化学科学发展历程	(2)
1.1.3 电化学应用	(4)
1.2 电化学测试技术及其应用	(5)
1.2.1 电化学测试技术的发展	(7)
1.2.2 电化学分析测试系统概况	(9)
1.2.3 电化学测试技术应用简介	(11)
第 2 章 电化学热力学	(14)
2.1 电化学热力学基础	(14)
2.2 相间电位和电极电位	(16)
2.2.1 相间电位的形成	(16)
2.2.2 离子双电层的特点	(17)
2.2.3 相电位及相间电位的表征	(17)
2.2.4 不同类型的相间电位	(19)
2.2.5 电极反应的平衡条件	(22)
2.2.6 电极电位的测量及其物理意义	(23)
2.3 电化学体系简介	(24)
2.3.1 原电池	(24)
2.3.2 电解池	(25)
2.3.3 腐蚀电池	(26)
2.4 电化学热力学	(26)
2.4.1 可逆电化学过程热力学	(26)
2.4.2 不可逆电化学过程热力学	(28)
第 3 章 电极/溶液界面结构与性质	(33)
3.1 概述	(33)
3.1.1 电极/溶液界面结构及性质研究意义和方法	(33)
3.1.2 理想不极化电极和理想极化电极	(34)
3.2 电毛细现象	(35)
3.2.1 电毛细曲线及其测定	(35)
3.2.2 电毛细曲线微分方程	(36)
3.2.3 离子表面剩余量	(37)
3.3 双电层的微分电容	(39)
3.3.1 微分电容的测量	(39)

3.3.2	电解池的设计	(40)
3.3.3	微分电容曲线的特点	(40)
3.4	零电荷电位	(41)
3.5	离子双电层结构	(42)
3.5.1	Stern 双电层理论	(44)
3.5.2	双电层方程求解及讨论	(46)
3.5.3	紧密层结构	(50)
3.6	电极溶液界面吸附现象	(52)
3.6.1	无机阴离子特性吸附	(52)
3.6.2	有机物吸附	(55)
3.6.3	氢原子和氧原子的吸附	(59)
第4章	液相传质过程动力学	(63)
4.1	电极过程概述及极化现象	(63)
4.1.1	电极过程的基本历程	(63)
4.1.2	电极过程的速度控制步骤	(64)
4.1.3	准平衡态	(66)
4.1.4	电极过程的特征	(66)
4.1.5	电极过程的极化现象	(67)
4.2	液相传质	(69)
4.2.1	液相传质的三种方式	(70)
4.2.2	液相传质三种方式的相对比较	(72)
4.2.3	液相传质三种方式的相互影响	(74)
4.3	稳态扩散过程	(74)
4.3.1	理想条件下的稳态扩散	(74)
4.3.2	真实条件下的稳态扩散过程	(76)
4.3.3	电迁移对稳态扩散过程的影响	(78)
4.4	浓差极化规律及判别方法	(80)
4.4.1	浓差极化的规律	(80)
4.4.2	浓差极化的判别方法	(82)
4.5	非稳态扩散过程	(83)
4.5.1	Fick 第二定律	(83)
4.5.2	平面电极上的非稳态扩散	(84)
4.5.3	球形电极上的非稳态扩散	(90)
第5章	电极反应动力学	(94)
5.1	电极电位对电子转移步骤反应速度的影响	(94)
5.1.1	电极电位对电子转移步骤活化能的影响	(94)
5.1.2	电极电位对电子转移步骤反应速度的影响	(97)
5.2	电子转移步骤的基本动力学参数	(99)
5.2.1	交换电流密度 i^0	(99)
5.2.2	交换电流密度与电极反应的动力学特性	(100)

5.2.3 电极反应速度常数 K	(102)
5.3 稳态电化学极化规律	(103)
5.3.1 电化学极化的经验关系	(103)
5.3.2 巴特勒-伏尔摩(Butler-Volmer)方程	(104)
5.3.3 高过电位下的电化学极化规律	(105)
5.3.4 低过电位下的电化学极化规律	(106)
5.3.5 稳态极化曲线法测量基本动力学参数	(107)
5.4 多电子电极反应	(108)
5.4.1 多电子电极反应	(108)
5.4.2 多电子转移步骤的动力学规律	(109)
5.5 双电层结构对电化学反应速度的影响(ψ_1 效应)	(111)
5.6 电化学极化与浓差极化共存时的动力学规律	(116)
5.6.1 混合控制时的动力学规律	(116)
5.6.2 电化学极化规律和浓差极化规律的比较	(119)
第6章 稳态极化曲线测试技术	(120)
6.1 稳态及极化曲线	(120)
6.2 稳态极化曲线测试理论解析	(122)
6.2.1 稳态极化曲线测试条件选定依据	(122)
6.2.2 电化学极化极化曲线的解析	(123)
6.2.3 浓差极化极化曲线的解析	(125)
6.2.4 电化学极化与浓差极化同时并存的极化曲线的解析	(127)
6.3 稳态极化曲线测试	(128)
6.3.1 稳态极化曲线测试稳态条件的实现	(128)
6.3.2 控制电流法和控制电位法的实现与选择	(129)
6.3.3 阶跃法和慢扫描法测定稳态极化曲线的实现	(132)
6.3.4 三电极体系与电位、电流的测量	(134)
6.3.5 稳态极化曲线测试技术实务	(136)
6.4 稳态极化曲线的应用	(143)
第7章 控制电流暂态技术	(146)
7.1 暂态测试技术概述	(146)
7.1.1 暂态和暂态过程特点	(146)
7.1.2 暂态过程的等效电路描述和分析	(149)
7.1.3 暂态测试技术的分类	(154)
7.1.4 暂态测试技术的特点	(155)
7.2 控制电流暂态测试理论解析	(156)
7.2.1 控制电流暂态测试技术概述	(156)
7.2.2 电化学极化控制下电流暂态测试技术解析	(158)
7.2.3 浓差极化控制下电流暂态测试技术解析	(165)
7.3 恒电流充电法研究电极表面覆盖层	(168)
7.4 控制电流暂态测试	(170)

7.4.1 测试设计	(170)
7.4.2 测试线路及设备	(171)
7.4.3 测试技术实务	(173)
7.5 控制电流暂态的应用	(173)
第8章 控制电位暂态技术	(176)
8.1 概述	(176)
8.1.1 具有电位突跃的控制电位暂态过程的特点	(176)
8.1.2 线性电位扫描过程的特点	(177)
8.2 控制电位阶跃暂态测试解析	(179)
8.2.1 电化学极化控制下的小幅度电位阶跃	(179)
8.2.2 浓差极化及吸附情况下的电位阶跃	(183)
8.2.3 计时安培(电流)反向法解析	(186)
8.2.4 计时库仑(电量)法解析	(188)
8.3 线性电位扫描伏安法测试解析	(190)
8.3.1 电化学极化控制下的小幅度三角波电位扫描	(190)
8.3.2 浓差极化存在时的单程线性电位扫描伏安法	(193)
8.4 控制电位暂态测试技术	(197)
8.4.1 测试要求及实现	(197)
8.4.2 测试技术实务	(199)
8.5 控制电位暂态测试技术的应用	(199)
第9章 电化学交流阻抗测试技术	(207)
9.1 交流阻抗测试基础概述	(207)
9.1.1 电化学系统交流阻抗的含义	(207)
9.1.2 正弦交流电路基础	(208)
9.1.3 电化学阻抗谱的种类	(211)
9.1.4 电化学系统的等效电路	(212)
9.1.5 电化学交流阻抗法的特点	(214)
9.1.6 简单复合元件的阻纳特性	(215)
9.2 电化学极化控制下的简单电极体系的交流阻抗特性	(220)
9.2.1 电极阻抗与等效电路的关系	(220)
9.2.2 频谱法	(220)
9.2.3 复数平面图法	(221)
9.3 浓差极化控制下的简单电极体系的交流阻抗特性	(224)
9.3.1 可逆电极反应的 Faraday 阻抗	(225)
9.3.2 准可逆与完全不可逆电极反应的 Faraday 阻抗	(226)
9.3.3 电化学极化和浓差极化同时存在时的复数平面图	(228)
9.4 电极反应表面过程的 Faraday 阻抗	(230)
9.5 电化学阻抗数据测量技术	(233)
9.5.1 频率域测试技术	(234)
9.5.2 时间域测试技术	(236)

9.6	电化学阻抗数据处理	(238)
9.7	电化学阻抗测试技术	(241)
9.8	电化学阻抗测试技术的应用	(242)
9.9	交流伏安法简介	(248)
9.9.1	交流(AC)极谱法	(248)
9.9.2	交流(AC)伏安法	(250)
第10章	电化学噪声分析技术	(251)
10.1	电化学噪声的发展	(251)
10.2	电化学噪声测试原理	(252)
10.2.1	电化学噪声分类	(252)
10.2.2	电化学噪声测定	(253)
10.2.3	电化学噪声分析原理	(254)
10.3	电化学噪声测试技术	(258)
10.3.1	电化学噪声测试的影响因素	(259)
10.3.2	测试参数的选定	(260)
10.3.3	测试注意要点	(261)
10.4	电化学噪声测试应用	(261)
10.4.1	电化学噪声在腐蚀科学中的应用	(261)
10.4.2	电化学噪声在化学电源和金属电沉积等其他领域中的应用	(265)
第11章	强制对流测试技术	(267)
11.1	概述	(267)
11.2	旋转圆盘和环-盘电极测试技术	(269)
11.2.1	旋转圆盘电极测试原理	(269)
11.2.2	旋转圆盘电极制作	(272)
11.2.3	旋转圆盘电极应用	(273)
11.2.4	旋转环-盘电极	(275)
11.3	滴汞电极测试技术	(277)
11.3.1	滴汞电极	(277)
11.3.2	滴汞电极基本性质	(278)
11.3.3	滴汞电极的扩散极谱电流——依科维奇(Ilkovic)公式	(279)
11.3.4	极谱波	(281)
11.4	强制对流测试技术实务	(282)
第12章	电化学测量体系设计与组建	(284)
12.1	电化学测试电解池体系设计与安装	(284)
12.1.1	电解池体系组建原则	(284)
12.1.2	电解池	(286)
12.1.3	电极	(288)
12.1.4	盐桥	(302)
12.1.5	Luggin 毛细管	(305)
12.1.6	溶液纯度	(307)

12.2 电化学测试仪器	(307)
12.2.1 恒电位仪基本电路原理及性能	(308)
12.2.2 恒电流仪基本电路原理	(315)
12.2.3 计算机控制下的电化学综合测试体系	(316)
12.3 电化学测试体系故障查排	(319)
参考文献	(322)

第 1 章 电化学与电化学测试技术简介

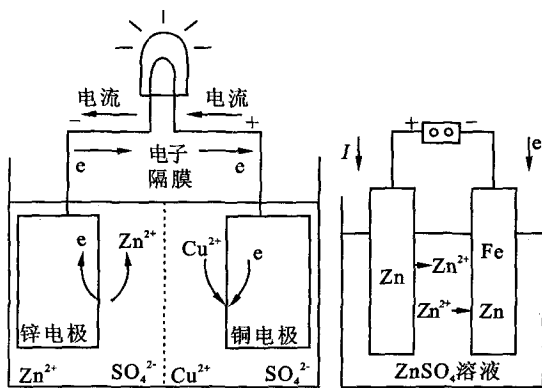
电化学作为物理化学基础与应用中的重要部分,是研究电能和化学能相互转化以及转化过程中有关规律的科学,它是对电化学体系(电解池或原电池)能量变化过程中涉及的热力学和动力学规律的概括。研究和应用这些规律进行的测量称为电化学测量。在长期的测量研究中形成的特定技术方法已突破了起初的电化学规律的表征,而被用作研究化学体系的电本质的工具,并发展成为电化学测试技术。此外,在广阔的化学领域中普遍运用电化学原理发展成熟的多种重要的测试方法,已越来越多地应用于很多相关领域,并发挥着日益重要的作用。

1.1 电化学科学及其应用

1.1.1 电化学研究对象

一般认为,自然科学是按照所研究领域中研究对象所具有的特殊矛盾性划分的。对于电化学,作为一门独立的学科,它的研究对象被定义为研究电子导电相(金属、半导体和石墨)和离子导电相(溶液、熔盐和固体电解质)之间的界面上所发生的各种界面效应,即伴随电现象发生的化学反应的科学。这些界面效应所具有的内在特殊矛盾性就是化学现象和电现象的对立统一,因此电化学的研究对象包括 3 部分:①第一类导体,即电子导体。凡是依靠物质内部自由电子的定向运动而导电的物体,即载流子为自由电子的导体,是电子导体。金属、合金、石墨以及某些固态金属化合物均属于电子导体。由电子导体串、并联组成电子导电回路,满足 Ohm 定律,为物理学电基础所研究的内容。②第二类导体,即离子导体。凡是依靠物质内的离子定向迁移而导电的物体,即载流子是电解质中的正、负离子的导体,称为离子导体。各种电解质溶液、熔融态电解质和固体电解质均属于离子导体。这是经典电化学重要的基础内容,电解质溶液理论和离子熔体及固体电解质电化学理论对其进行了深入研究。③两类导体的界面及其效应,这是现代电化学的主要内容。

对于离子导体,实现导电便不可避免地需要特定的装置——原电池回路和电解池回路(见图 1.1)。不同的回路装置将决定不同的能量转化形式和反应方向。首先考察原电池回路,在 Daniell 原电池中,电子导体的锌电极在 ZnSO_4 溶液中自发地发生氧化反应($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$),反应电子导体的锌变成锌



(a) Daniell 原电池回路 (b) 电解池回路

图 1.1 两类电化学装置示意图

离子进入溶液,而多余的自由电子通过电子回路移动至铜电极,在铜电极表面出现的电子被其周围的 Cu^{2+} 很快得到,引发 Cu^{2+} 的还原反应($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$),使 Cu^{2+} 在铜电极上沉积析出;随着反应的进行,对于被隔膜阻隔的两种电解液中,处于无规则热运动的正、负离子产生了 Zn^{2+} 向远离锌电极表面的定向运动和溶液中的 Cu^{2+} 向铜电极表面定向的移动。这样就组成了两类导体的电荷传递,电流流经灯泡使其发光。对于电解池回路而言,由于外电源提供给电解池能量,使得电解池这一负载上引发离子得失的反应,在外电场作用下,锌电极发生氧化反应($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$),锌电极的锌变成 Zn^{2+} 进入电解液中;相反的,铁电极表面出现的电子被其周围的 Zn^{2+} 很快得到,引发 Zn^{2+} 的还原反应($\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$),使 Zn^{2+} 在铁电极上电沉积出;电场作用下的离子移动、电子得失反应与外电路构成完整的电解池回路,使得电流的输送持续不断地进行下去。总之,电子不能自由地进入电解质溶液中,为了使电流能在整个回路中通过,必须在电子导体/离子导体界面处进行导电离子的转换,即发生有电子参加的化学反应——电极反应。电极反应使得不同载流子在各自的导体上实现导电方式的转化,引发电子和离子持续运动。实现电能和化学能转化的电化学装置均由三部分构成:电解质、电极、外电路。整个电化学体系的电化学反应过程至少包括:阴极反应过程、阳极反应过程和电流流动过程。电化学反应本质上是氧化还原反应,电化学装置使得该反应可以在不同区域独立进行。一般认为,在电化学反应的两个电极中,在电极与电解质界面上,反应粒子从外电路得到电子发生还原反应,成为阴极反应;而在电极与电解质界面上,反应粒子把电子传给外电路失去电子,发生氧化反应,成为阳极反应。根据电极反应,把电化学过程的两个电极称为阳极或阴极,它们在各自的电极上发生相应的反应。由于人们对原电池反应的认识,习惯于按照电极电位的高低,把两电极中电极电位较高的叫正极,把电极电位低的叫负极,那么,在电解池中,正极失去电子发生阳极反应称为阳极,负极得到电子发生阴极反应是阴极;但在原电池中则不同,正极得到电子发生阴极还原反应是阴极,负极失去电子发生阳极氧化反应为阳极。人们习惯把电极材料,即电子导体(如金属、石墨等)称为电极。但也有人认为,由电子导体(金属)和离子导体(电解质溶液或熔融盐等)组成的体系叫电极,常以金属/溶液表示。对于这一概念的含义目前尚不统一,因此在对其含义的把握上需结合上下文理解。

电化学反应发生在电极/电解液界面上,是涉及电荷得失的化学过程。研究这一过程发生的可能性(趋势)、进行速率、影响因素和控制实现等,是自然科学的必然使命。电化学反应发生在电极/电解液界面,因此界面的性质和结构,如双电层的形成,界面电场的性质,界面的吸附等,都直接影响电化学反应的热力学和动力学特性;电化学反应过程是一类多步骤、连续进行的复杂特殊的异相催化反应过程,可简单地看作阴极及阳极反应过程和反应物质在溶/熔液中传递过程串联进行。主要对电化学反应过程有影响的电极表面附近液层中的传质特性以及阴、阳极反应动力学规律,是电化学理论的核心。量子化学的建立和发展,使量子理论得以运用于电化学过程解释和揭示其电极动力学特征的电子转移步骤,可以说,量子理论开创了更微观的研究电化学变化过程的途径。

1.1.2 电化学科学发展历程

1791年,伽伐尼(Luigi Galvani)在从事青蛙生理功能研究中解剖青蛙时,偶然用外科手术刀触及青蛙内部的神经,发现青蛙的肌肉发生强烈的收缩,陷入僵硬性痉挛,构成了电化学电路。有人认为这是电化学的开端。1932年,德国考古学家 Wilhelm König 在巴格达东

方的 Khujut Rabuah 遗迹中发现了公元前 250~226 年 Parthian 时代的将铜制圆筒埋在壶中,在它的中心插入铁棒,灌入醋或葡萄酒即可得到电流,称为巴格达电池的发掘物。目前普遍认为,1799 年伏特(Volta)发明第一个化学电池,写下了电化学史的第一页。伏特在分析和深入研究了伽伐尼的动物电气学提出的实验事实后,将锌片与铜片叠起来,中间用浸有 H_2SO_4 的毛呢隔开,构成电堆,于是世界上出现了第一个将化学能转变为电能的化学电源。有了伏特电堆以后,人们开始可以方便地使用电流,这为研究人员进行化学能和电能之间的转化研究提供了很大的可能性。学者们着手解决的第一个问题是:电流对不同物质有什么作用?一改利用莱顿茄放电或雷电放电的方法,而选用储量很大的电堆,1800 年的卡利斯(Sir Anthony Carlisle)和尼克松(William Nichoson)用伏特电堆来电解水,发现两个电极上有气体析出(当时人们还不知道,氢、氧是在不同的电极产生,而且还会产生酸和碱),这是电解水的第一次尝试。此后,曾利用原电池进行了大量的电解(电能转变为化学能)工作。俄罗斯学者别特洛夫(перелов)在 1803 年建立了一个当时最强的化学电源后,发明了电弧。在 1807 年戴维(Sir Humphry Davy)做了碱金属的制取工作,用电解法析出金属钾和钠。戴维对于电化学的贡献不仅仅是对电解的研究,发现了钠、钡、锶、钙和硼,更重要的是发现了法拉第(Faraday)。戴维于 1913 年选其作为助手,继续在物理和化学两个领域进行研究。学者们思考的第二个问题是:产生电流和电能的根源是什么?根据伏特的概念,原电池中电能的产生是源于两种不同金属的接触(所谓的电动势接触理论),其实验事实为,如果两种金属相接触,而后再分开,借助验电器可以发现,一个金属带正电,而另一个金属带负电,把前面的金属与后面的金属接触以后带正电。据此,伏特认为,原电池的电动势只是由接触电位差引起。伏特电动势接触理论不能完全解释原电池工作时产生电能的现象。对于原电池即使很长时间流过电流后,互相接触的两个金属的界面也不会发生变化。伏特认为,原电池是一个永动机。实验验证否定了这种说法。在能量守恒定律建立以后,电化学理论认为,电能的来源是在原电池中进行的化学反应的能量。学者们思考的第三个问题是:电流是怎样通过溶液的?这方面的工作导致建立溶液结构和电导理论。电流通过溶液的第一个机理是接力赛跑机理,是由格罗特吉斯提出的。后来,法拉第提出了在电流的作用下物质离解为离子的看法,他引入了阴极、阳极、阴离子、阳离子、电解液等概念。此后又证实无须外电流电解质就可以离解为离子。电解质溶液性质和导电现象的现代概念的发展中,丹尼尔、希托夫、菲克、柯尔拉乌什、阿累尼乌斯(Arrhenius)、奥斯特瓦德、范特荷夫、能斯特(Nernst)、谢连森、瓦尔登、布朗施泰德、德拜、尤格尔、昂萨格都起过很大作用。其中,阿累尼乌斯提出了电离学说,奥斯特瓦德把质量作用定律用于电离平衡,推导出稀释定律,为阿累尼乌斯的电离学说提供了有力的证据。

对于上述三个问题的思考、试验研究和分析归纳引发的大量的探索实践和科学实验知识的积累,推动了电化学理论的发展,成熟的理论又指导新的实践。伏特电堆出现后,人们又开始对电流通过导体时的现象进行研究,1826 年发现了 Ohm 定律;1833 年得到 Faraday 定律;1839 年格罗夫(Sir William Grove)成功地研制成燃料电池;1870 年亥姆荷茨(Helmholtz)提出了双电层结构的第一个定量理论;1887 年 S. A. Arrhenius 提出电离学说;在 Gibbs(1873)和 Helmholtz(1882)对电动势和原电池化学过程中能量变化关系提出的 Gibbs-Helmholtz 热力学方程式基础上,1889 年, Nernst 建立了关于电极电位的第一个理论,即提出了表示电极电势与电极反应各组分浓度间关系的 Nernst 公式,也称电极电位和电动势的渗透定律。这为电化学的发展作出了重大贡献。但这一定律的发现也开始了电化

学家们企图用化学热力学的方法处理一切电化学问题的倾向,后面的一段时间内,大部分电化学家把主要精力用于研究电解质溶液理论和原电池热力学,认为电流通过电极时,电极反应本身总是可逆的,在任何情况下都能应用 Nernst 公式。这种倾向使得电化学的发展在这一期间比较缓慢。

20 世纪 50 年代以后,特别是 60 年代以来,电化学科学有了迅速的发展。在非稳态传质过程动力学,表面转化步骤及复杂电极过程动力学等理论方面和界面交流阻抗法、暂态测试方法、线性电位扫描法、旋转圆盘电极系统等实验技术方面都有了突破性的进展,使电化学科学日趋成熟。在热力学基础上,布拜(Pourbaix)学派经过 20 多年努力,创立了电位-pH 图理论,使电化学热力学向前推进了一大步。在动力学方面,从格尔尼(1931)在爱尔第-格鲁斯和弗利默尔定量地把电化学步骤迟缓性的概念使用到析氢反应之后,就对电子通过相界面的传递过程做了第一个量子力学探讨的尝试,他认为,氢离子放电是按隧道机理进行的,电子从金属中的某一能级跃迁到溶液中的离子上。60 年代以后,由于固体物理和量子力学的长足发展,人们开始较多地将量子力学引进电化学领域,以此解释电化学问题,使电化学理论有了新的发展,并在逐步形成一个新的分支——量子电化学,这对于更进一步深入地揭示反应的实质大有帮助。但目前量子理论尚处在发展阶段,要用它解决电化学过程中的实际问题还需做大量的研究。

1.1.3 电化学应用

由伏特电堆广泛应用而引发的电化学理论研究与实践探索,不仅促进了电化学理论的成熟,加速了电化学工业的形成、发展和繁荣,而且推动了电化学技术向更广阔的科学领域的扩散与渗透,形成了许多跨学科或边缘领域的科学。电化学方法广泛应用于现代技术的各个方面,因而形成了应用电化学。例如,电化学冶金、化学电源、电化学腐蚀与防护、电化学控制和分析方法、有机和无机化合物的电合成、电化学传感器的开发等,都是应用电化学的重要领域。现在一般所讲的应用电化学科学,是区别于电化学原理(理论)科学,而专指将有关的电化学原理应用于实际生产过程相关的领域,以适应实际需要而发展起来的一门科学。一方面基础研究推动着电化学应用技术不断进步,另一方面应用技术的研究和发展又为基础研究提出了新的课题,这便使电化学学科得以取得长足的发展。电化学应用的领域也就是应用电化学研究所关注的对象。总之,现代电化学已成为内容非常广泛的学科领域。为了便于组织学术交流,目前国际电化学学会(international society of electrochemistry,简称 ISE)将其会员的活动分为 8 个大组进行,各自涵盖的学术领域如下:

- 1) 界面电化学。固/液导电表面和界面的结构状况,双电层结构,电子和离子转移过程的理论,电催化理论,光电化学,电化学体系的统计力学和量子力学方法。

- 2) 电子导电相和离子导电相。金属、半导体、固态离子导体、熔盐、电解质溶液、离子/电子导电聚合物以及嵌入化合物等的热力学和传输性质。

- 3) 分析电化学。用于化学分析、监测和过程控制的电化学方法与装置(如直流电法、交流电法和电位法等技术),电化学传感器(包括离子选择性电极和固态器件)。

- 4) 分子电化学。无机物、有机物和金属有机化合物电极过程的机理和结构状况,在合成中的应用。

- 5) 电化学能量转换。能量的电化学产生、传输和储存,蓄电池,燃料电池,光电化学过程与装置。

6) 腐蚀、电沉积和表面处理。腐蚀与保护的电化学状况,钝化、电化学固相沉积与溶解过程的理论及应用(包括电镀、电抛光、微建造和电化学成型)。

7) 工业电化学和电化学工程。工业电化学过程的基本概念及工艺学,环境及能量状况,电解槽设计、放大与优化,电化学反应器理论,质量、动量和电量传递的基本问题,工程应用的电化学装置。

8) 生物电化学。生物体系组分的氧化还原过程,生物膜及其模型物的电化学,电化学生物传感器和电化学技术在生物医学中的应用。

现代电化学已是一门交叉学科,也是应用前景非常明显的学科。在过去的半个世纪中,电化学已为解决能源、材料、环境等的相关问题发挥了不可低估的作用。毫无疑问,在 21 世纪中,该学科必将继续为解决人类面临的这些重大问题发挥更加显著的作用。

1.2 电化学测试技术及其应用

通常所谓“电化学测试”,是指根据电化学原理控制实验条件进行实验测量,获取相应结果的过程。“电化学测试技术”是指依据电化学原理设计并采用一定的测试手段(方法和仪器装置),适当控制实验测试条件,测定反映电极或电极过程的电化学参量或曲线的实验技术。其目的在于获取和揭示归结为电化学反应的化学物质变化的信息和规律。因此电化学测试技术不仅伴随电化学原理的发展成熟而提出并发展,而且在很大程度上也有赖于测试技术手段的发展进步。作为一项实用的技术方法,电化学测试技术从根本上离不开其“物化”的现代电子仪器技术的辅助和推动,特别是现在,进行电化学测试就必须采用适宜的电子仪器和电子计算机辅助实现。另一方面,为了适应电化学及相关科学进步的特别需要,设计和制造专用于电化学的各种测试仪器,是专业技术人员满足和推动电化学及电化学在多个领域应用发展需要的一项长期而重要的课题。

在研究电化学体系时,一般有两种方法:其一是对于研究电化学体系维持电化学池(包括原电池和电解池)的某些变量恒定,而测定其他变量(如电流、电量、电位和浓度)如何随受控量的变化而变化,获取体系的特性(如稳态极化曲线的测定),反映体系在极化状态下的稳定性趋势。对于电化学体系的主要影响变量如图 1.2 所示。其二是把电化学体系当作一个“黑盒子”,对这个“黑盒子”施加某一扰动或激发函数(如电位阶跃)。

在体系的其他变量维持不变的情况下,测量某一响应函数(如引起电流随时间的变化)。实验的目的是从激发函数和响应函数的观察中,获得关于化学体系的信息(热力学的、动力学的、分析的等),以及了解有关体系的恰当的模型(图 1.3)。这一点相同于在许多其他类型的实验所应用的基本思想。例如电路试验或光谱分光分析。在光谱分光测定中,激发函数是不同波长的光;响应函数是在这些波长下,体系透过的光的分数;体系的模型是倍尔(Beer)定律或分子模型;信息的内容包含吸收物质的浓度以及它们的吸收率或跃迁能。

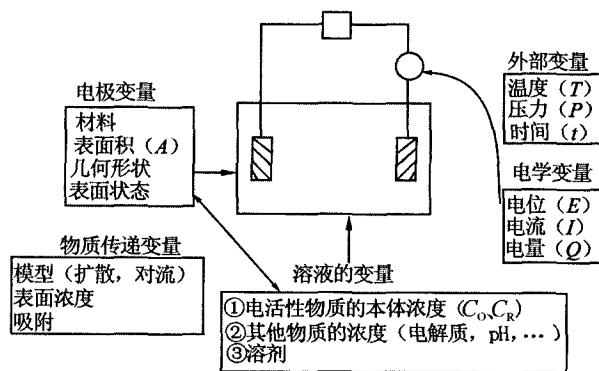


图 1.2 影响电极反应的主要变量

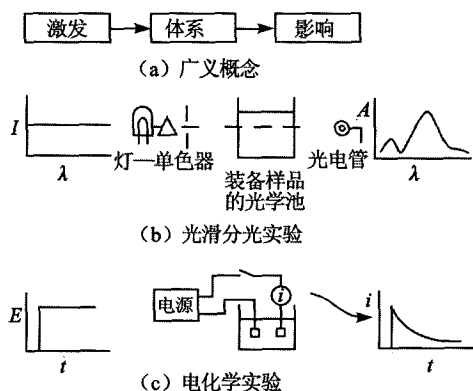


图 1.3 未知体系的研究方法

微反应量同时检验出,并进行定量。

4)经济性,使用的仪器都比较便宜,而且具有灵敏度高,即时性等优点,因此是一种经济的测定方法。

非电化学方法,特别是光谱和能谱在电化学研究中的应用近年来发展迅速,它对于电极表面结构和结构的变化以及电极和溶液交界面的研究有独到之处。非电化学方法也需要用电化学方法来配合。

电化学测试包括实验条件的控制、实验结果的测量和实验结果的解析三个主要内容。在电化学原理指导下控制实验条件并测量在此控制条件下实验的结果,是电化学测试的主要任务。实验条件的控制是根据实验的要求而控制电解池系统极化的电位、电流(或电量)和极化的程度(小幅度和大幅度),改变极化的方式(恒定、阶跃、方波、扫描、正弦波和载波等)和改变极化的时间(稳态和暂态)。按照电化学测量研究控制方法,可笼统地将其分为稳态和暂态两种。稳态系统的条件是电流、电极电位、电极表面状态和电极表面物种的浓度等基本上不随时间而改变。对于实际研究的电化学体系,当电极电位和电流稳定不变(实际上是变化速度不超过一定值)时,就可以认为体系已达到稳态,可按稳态方法来处理。需要指出的是,稳态不等于平衡态,平衡态是稳态的一个特例,稳态时电极反应仍以一定的速度进行,只不过是各变量(电流、电位)不随时间变化而已;而电极体系处于平衡态时,净的反应速度为零。稳态和暂态是相对而言的,从暂态到达稳态是一个逐渐过渡的过程。在暂态阶段,电极电位、电极表面的吸附状态以及电极/溶液界面扩散层内的浓度分布等都可能与时间有关,处于变化中。稳态的电流全部是由于电极反应所产生的,它代表着电极反应进行的净速度;而流过电极/溶液界面的暂态电流,则包括了 Faraday 电流和非 Faraday 电流。暂态 Faraday 电流是由电极/溶液界面的电荷传递反应所产生,通过暂态 Faraday 电流可以计算电极反应的量,暂态非 Faraday 电流是由于双电层的结构改变引起的,通过非 Faraday 电流可以研究电极表面的吸附和脱附行为,测定电极的实际表面积。实现测试控制,必须有执行控制的仪器和发生各种指令的仪器辅助完成。在实验结果的测量方面,一般对象为电极的电位,电流、阻抗以及它们随时间的变化。为了便于对这些电解池响应信号加以解析,经常还要求测量电量、电流的对数,以及从总阻抗中把电阻成分和电容成分分离出来。为了测量阻抗随时间的变化,还需要能迅速测出瞬间阻抗变化的仪器(如选相调辉和选相检波)。测量这些实验结果要通过相应的解析单元获得。

实验结果的解析也是电化学测量研究的重要内容。虽然人们可以在电化学理论指导下

电化学测定的优点是:

1)测定简单,可以将一般难以测定的化学量直接转变成容易测定的电参数。

2)测定灵敏度高,因为电化学反应是按 Faraday 定律进行的,即使微量的物质变化也可以通过容易测定的电流或电量来测定。以铁的测定为例,1C(库仑)相当于 0.29mg 的铁,而电量的测量精度可达 10^{-16} C。利用电化学测定方法,即使是 10^{-19} g 数量级的极其微量的物质变化,也可以在瞬间测定出来。

3)即时性。利用上述高精度的特点,可以将