

XIANDAI SHIYONG DIANDU JISHU

现代实用 电镀技术

主 编 陈 亚

副主编 李士嘉 王春林 蔡建宏

主 审 张允诚 张绍恭

国防工业出版社

<http://www.ndip.com.cn>

现代实用电镀技术

主 编 陈 亚

副主编 李士嘉 王春林 蔡建宏

主 审 张允诚 张绍恭

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书包括与电镀有关的基础知识、前处理、电镀金属及合金、特种镀覆、转化膜、电镀质量控制、电镀设备及电镀污染防治等八篇三十八章。内容除较详细地叙述传统的电镀、化学镀及转化膜技术外,还涉及复合镀、脉冲电镀、高速电镀、电镀非晶态合金以及电铸和电泳涂装等,对电镀企业质量管理、清洁生产技术及电镀生产线选择等亦有所介绍。

本书既介绍国内外应用广泛而性能稳定的成熟工艺,也尽可能汇集具有一定先进性和实用性的表面精饰技术。本书适合从事电镀精饰的工程技术人员、企业管理人员和工人使用,也可供有关科研人员及大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

现代实用电镀技术/陈亚主编. —北京:国防工业出版社,2003.1

ISBN 7-118-02935-1

I. 现... II. 陈... III. 电镀—技术 IV. TQ153

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 063902 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)

北京奥隆印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 37¼ 1176 千字

2003 年 1 月第 1 版 2003 年 1 月北京第 1 次印刷

印数:1-4000 册 定价:56.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

技术与经济相结合，敢于创新，
理论与实际相联系，敢于探索。

沈烈初

二〇二一年八月

沈烈初

《现代实用电镀技术》编审委员会

主任委员 黄盛郎

副主任委员 袁 华 蔡建宏 张绍恭 曾 铎

编 委 (按姓氏笔画排列)

马 冲 王秉初 王春林 李士嘉 李 荻

李大鹏 向 荣 朱立群 张允诚 张世崇

张绍恭 张 琦 陈钧武 陈 亚 苗 艺

胡如南 袁 华 钱达人 龚楚怡 黄盛郎

黄渭澄 曾 铎 蔡建宏

主 编 陈 亚

副 主 编 李士嘉 王春林 蔡建宏

主 审 张允诚 张绍恭

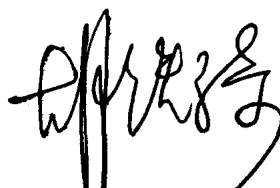
序

人类已进入 21 世纪。21 世纪“是环境世纪,又是高科技世纪”。电镀技术是一门应用技术,它涉及到航天、航空、电子、机械、轻工等各个领域,为此电镀行业只有不断地提高科技含量和消除对环境的不良影响,实现清洁生产,方能适应新世纪的要求,得到持续发展。电镀行业正值进入战略防治、提高科技水平之际,来自全国大专院校、设计单位、科研院所及工厂的 24 位电镀行业资深教授、研究员与工程技术人员编写了《现代实用电镀技术》一书,将会对电镀行业的科技进步和持续发展,起到一定的推进作用。

《现代实用电镀技术》一书,包括电镀学科的方方面面,同时涉及到与电镀相关的一些表面处理技术,如转化膜、电泳涂装、电铸等。该书从理论到实践,对各镀种的前、后处理整套工艺、三废治理以及清洁生产的管理与技术、工艺装备、镀层质量的控制与检测均有较详细的阐述。每位作者根据自身的经历与所从事的专业编写的有关章节,反映了作者们的毕生经验与才华,因此该书既有理论参考价值,又可指导实际生产,内容深入浅出,基本上反映了当前国内外的先进工艺水平。

该书的作者大多是我的同行、朋友与同事,几十年来他们为电镀行业在不同的岗位上默默奉献,如张绍恭老师 80 多岁的高龄仍在为行业不遗余力地作贡献,值得我们同行学习,如今他们又把余热渗透到了该书中,供我国电镀界同仁学习和参考,实在是难能可贵。

中国表面工程协会电镀分会理事长



2002年8月

前 言

电镀是重要的表面工程技术之一,从 1840 年镀银专利提出至今,已有 160 多年历史。20 世纪中叶以来,科学技术突飞猛进,工业高速发展,尤其汽车、船舶、航空、航天及电子等工业部门对产品表面提出更多更高的要求,电镀(含化学镀及转化膜处理)也从一般的装饰防护向高耐蚀、精饰及功能性方向发展。电镀新工艺、新材料和新设备不断被开发研制,电镀的科研与生产开创了前所未有的崭新局面。在新世纪之初,随着经济的发展和技术的进步,企业迫切需求传统电镀工艺与当代新材料、新技术相结合的新兴电镀技术。为此,本编委会认为编撰出版一本具有一定先进性和实用性,可供电镀科技工作者、企业管理工作者和工人阅读的专业书籍实有必要。

本书着重介绍电镀的基本原理和实用工艺,对传统的金属及合金电镀、化学镀及转化膜技术作了较详细的阐述,复合镀、脉冲电镀、高速电镀、电镀非晶态合金、微弧阳极氧化以及电泳涂装等也占有一定篇幅。在基础知识方面,除电化学和电沉积原理外,列入了表面分析技术、金属学及金属材料内容,适当拓展知识面。本书另一重点是质量控制,除镀液性能测试和镀层质量检验外,较多地介绍现代质量管理的基本知识,对电镀企业领导和管理人员将会有所帮助。此外,还介绍了电镀设备的选择、清洁生产的管理和技术以及污染防治等,尽可能使读者对电镀技术及生产的各个方面,有较完整的了解。

本书由主编、副主编策划、组织,并负责统稿。

全书分八篇三十八章,具体分工为:第一、二、七、八章,陈亚;第三、十一、十四、十八、十九、二十章,李士嘉;第四、九、十、二十六、二十九、三十五章,王春林;第五、六、二十七、三十、三十一、三十二章,蔡建宏;第十二、二十二章,李荻;第十三章,张绍恭;第十五章,胡如南;第十六、十七章,张允诚;第二十一章,马冲;第二十三章,黄渭澄;第二十四章,陈钧武;第二十五章,张世崇;第二十八章王秉初;第三十三、三十四章,向荣;第三十六章,朱立群;第三十七、三十八章,李大鹏。此外,钱达人曾为第二、五篇写了部分初稿,苗艺和黄秉升分别为装饰性镀铬和金属磷化提供过书稿。香港龚楚怡为镁合金表面处理提供书稿,台湾黄盛郎除提供国外最先进的表面处理技术外,并不断搜集市场资讯和工艺技术,以充实本书的内容。张琦参与本书部分章节的组织工作并提供资料,王世信和钟立畅还分别为电镀贵金属及合金和电镀常用国标目录提供修改意见与补充内容。

本书承蒙张允诚先生、张绍恭先生悉心审阅,提出许多宝贵意见。张允诚先生还为本书的编写和出版作了大量工作,可谓尽心竭力。国防工业出版社对本书出版给予大力支持、鼓励和指导。在编审过程中还得到有关厂商及各方面给予的关心和帮助,特别是 ATOTECH 的黄盛郎先生和龚楚怡先生以及南京轻工业机械集团四方表面处理设备厂的热心支持和帮助,促成本书的诞生。在此一并表示诚挚的谢意。

本书参阅和引用了国内外有关手册、专著及期刊的有关资料,谨向原作者致谢。

限于编者水平,有疏漏不当及错误之处,恳请读者批评指正。

编审委员会

2002 年 9 月

目 录

第一篇 电镀基础知识

第一章 电化学基础	1	3.2 电子探针 X 射线显微分析 (EPMA)	27
1.1 原电池和电解池	1	3.3 俄歇电子能谱(AES)	28
1.2 电极电势	2	3.4 X 射线光电子能谱(XPS)	30
1.3 电极界面现象	4	3.5 扫描电子显微镜(SEM)	33
1.4 电极极化	6	3.6 透射电子显微镜(TEM)	34
1.5 金属的阳极过程	11	3.7 X 射线衍射分析(XRD)	35
第二章 金属电沉积基础	13	第四章 金属学及金属材料知识	39
2.1 概述	13	4.1 概述	39
2.2 镀液的组成和类型	13	4.2 金属的晶体结构	39
2.3 金属沉积过程与电结晶	15	4.3 合金结构和相图	40
2.4 金属的共沉积	17	4.4 钢和铸铁	43
2.5 电镀层的结构和性能	19	4.5 有色金属	46
2.6 电流和金属在阴极上的分布	22	4.6 金属的冶炼和加工	49
第三章 表面分析技术	25		
3.1 概述	25		

第二篇 前处理

第五章 镀覆前的质量控制	51	第七章 钢铁的前处理	62
5.1 概述	51	7.1 概述	62
5.2 表面状态对镀覆层质量的影响	51	7.2 钢铁除油	62
5.3 零件表面状态的质量控制	55	7.3 钢铁浸蚀	65
第六章 表面机械准备	56	7.4 钢铁化学抛光和电抛光	67
6.1 概述	56	7.5 不锈钢的活化处理	68
6.2 磨光和抛光	56	第八章 铜及铜合金的前处理	70
6.3 滚光	57	8.1 概述	70
6.4 振动光饰	58	8.2 铜及铜合金除油和浸蚀	70
6.5 离心滚筒光饰	59	8.3 铜及铜合金化学抛光和电化学抛光	71
6.6 刷光	60	第九章 铝及铝合金的前处理	73
6.7 喷砂和喷丸	60	9.1 概述	73

9.2 铝及铝合金的一般前处理	74	10.2 镁合金的前处理	82
9.3 铝及铝合金的特殊预处理	76	10.3 钛及钛合金的前处理	83
9.4 铝及铝合金的预镀和直接镀	78	10.4 钨及钨合金的前处理	84
第十章 其它金属的前处理	80	10.5 钼及钼合金的前处理	85
10.1 锌合金压铸件的前处理	80	10.6 粉末冶金件的前处理	85

第三篇 电镀金属及合金

第十一章 电镀锌及锌合金	86	第十六章 电镀贵金属及其合金	205
11.1 电镀锌	86	16.1 概述	205
11.2 电镀锌合金	96	16.2 电镀金及金合金	205
第十二章 电镀锡及锡合金	109	16.3 电镀银及银合金	217
12.1 电镀锡	109	16.4 电镀钯及钯合金	230
12.2 电镀锡合金	120	16.5 电镀铂	233
第十三章 电镀铜及铜合金	131	16.6 电镀铑及铑合金	234
13.1 电镀铜	131	16.7 电镀钉	236
13.2 电镀铜合金	140	16.8 电镀钌	236
第十四章 电镀镍及镍合金	147	第十七章 电镀其它金属及合金	238
14.1 电镀镍	147	17.1 电镀镉及镉合金	238
14.2 电镀镍合金	160	17.2 电镀铁	244
第十五章 电镀铬及代铬镀层	170	17.3 电镀铅及铅合金	249
15.1 电镀铬	170	17.4 电镀钢及钢合金	255
15.2 镀铬工艺的新发展	192	17.5 电镀铈	256
15.3 代铬镀层	200	17.6 电镀铋	256

第四篇 特种镀覆

第十八章 复合镀	257	19.5 脉冲电镀的应用	273
18.1 概述	257	第二十章 电镀非晶态合金	277
18.2 常见的复合镀层及其应用	258	20.1 概述	277
18.3 复合镀层形成的机理	261	20.2 非晶态薄膜的制备	277
18.4 复合镀的发展	265	20.3 非晶态合金镀层形成的条 件	278
18.5 复合电镀工艺实施中的注意 事项	267	20.4 非晶态合金镀层的性质及 应用	279
第十九章 脉冲电镀	268	第二十一章 化学镀	286
19.1 概述	268	21.1 概述	286
19.2 脉冲电镀中的电容效应	269	21.2 化学镀镍	286
19.3 脉冲电镀中的传质效应	270	21.3 化学镀镍基合金	298
19.4 脉冲电镀参数的选择	273		

21.4 化学镀镍的复合沉积	302	24.4 电铸镍	337
21.5 化学镀铜	305	24.5 电铸铁	342
21.6 化学镀锡及锡合金	308	24.6 电铸镍钴合金	343
21.7 化学镀贵金属	308	24.7 电铸镍锰合金	344
第二十二章 非金属电镀	311	24.8 后处理	346
22.1 消除应力	311	第二十五章 电泳涂装	347
22.2 除油	312	25.1 概述	347
22.3 表面粗化	312	25.2 电泳涂料的组成	347
22.4 敏化、活化和还原处理	316	25.3 电泳涂料的分类及电泳涂膜 的性能	349
22.5 化学镀	321	25.4 电泳涂装的基本原理	351
22.6 工艺流程	322	25.5 电泳涂装的方法及特点	352
22.7 镀层质量检验	325	25.6 电泳涂装的操作条件	353
第二十三章 高速电镀	326	25.7 电泳涂装工艺及其在电镀中 的应用	356
23.1 概述	326	25.8 电泳溶液的管理	362
23.2 影响电沉积速度的因素	326	25.9 电泳涂装主要设备的特点及 设计要求	364
23.3 高速电镀的方法	327	25.10 大型电泳涂装工艺设备要 求	366
23.4 高速电镀层的性能	331	25.11 电泳涂装发展动向	368
23.5 高速电镀发展方向	332		
第二十四章 电铸	333		
24.1 概述	333		
24.2 芯模	333		
24.3 电铸铜	335		

第五篇 转化膜

第二十六章 铝及铝合金的阳极氧化 ...	369	28.2 磷化膜的成膜机理	399
26.1 概述	369	28.3 涂装前磷化	401
26.2 阳极氧化膜的形成机理	370	28.4 冷塑成型磷化	406
26.3 阳极氧化工艺	373	28.5 减磨耐磨磷化	407
26.4 阳极氧化膜的着色	380	28.6 耐蚀磷化	408
26.5 阳极氧化膜的封闭	384	28.7 磷化工艺	409
26.6 阳极氧化技术的新进展	388	28.8 磷化溶液成分的控制	413
第二十七章 钢铁化学氧化	392	28.9 磷化膜质量的评定方法	415
27.1 概述	392	第二十九章 其它转化膜	419
27.2 成膜机理	392	29.1 铝及铝合金的化学转化膜	419
27.3 碱性氧化工艺	394	29.2 铜及铜合金的转化膜	421
27.4 氧化膜的质量要求	397	29.3 镁合金的转化膜	423
第二十八章 金属磷化	398	29.4 不锈钢的转化膜	425
28.1 概述	398		

第六篇 电镀的质量控制

第三十章 电镀企业的质量管理	427	31.2 防止杂质落入镀液	450
30.1 电镀企业为什么应该推行 现代质量管理	427	31.3 防止镀液中杂质的积累	453
30.2 什么是现代质量管理	428	第三十二章 镀层的质量检验	457
30.3 质量管理的基本原则	429	32.1 概述	457
30.4 质量管理机构	431	32.2 镀层厚度测试方法	457
30.5 质量管理的基础工作	432	32.3 镀层结合力试验方法	464
30.6 质量体系的策划与建立	434	32.4 镀层孔隙率的测定	466
30.7 质量体系审核与持续质量 改进	436	32.5 镀层硬度的测定	469
30.8 质量认证	438	32.6 镀层内应力的测定	471
30.9 质量管理的经济效益	439	32.7 镀层延展性的测定	472
30.10 群众性质量管理小组	440	32.8 氢脆性的测定	476
第三十一章 镀液性能的质量控 制	442	32.9 镀层的耐腐蚀性试验	478
31.1 镀液的分析 and 工艺性能 测试	442	32.10 镀层的钎焊性试验	483
		32.11 铝及铝合金阳极氧化膜性 能的测定	484
		32.12 锌镉镀层上铬酸盐转化膜 试验方法	489

第七篇 电镀设备

第三十三章 电镀单机及自动生 产线	491	34.1 镀槽	504
33.1 电镀单机	491	34.2 热交换系统	505
33.2 直线式自动生产线	496	34.3 电镀电源设备	508
33.3 环形自动生产线	499	34.4 溶液过滤设备	512
33.4 型材电镀自动生产线	501	第三十五章 电镀挂具	515
第三十四章 镀槽、电镀电源、配套 设备与配件	504	35.1 挂具的设计	515
		35.2 挂具的结构	517

第八篇 电镀污染的防治

第三十六章 电镀清洁生产管理与 技术	521	36.4 实现清洁生产的基本途径	522
36.1 电镀清洁生产的重要性	521	36.5 实现清洁生产的技术途径 与技术改造	523
36.2 电镀清洁生产的概念与 内涵	521	36.6 电镀清洁生产管理	526
36.3 电镀清洁生产的目标	521	第三十七章 电镀废水的治理	527
		37.1 电镀废水的来源及其危害	527

37.2 电镀废水的处理与资源化 技术	529	附录	550
第三十八章 电镀废气和废渣的 治理	543	附录 A 电镀常用数据及资料	550
38.1 酸雾污染与控制	543	附录 B 常用单位及单位换算	560
38.2 电镀废水处理后产生污泥的 处理与利用	547	附录 C 电镀常用标准目录	563
		附录 D 电镀常用词汇	565
		附录 E 电镀材料、设备商品信息	570
		参考文献	578

第一篇 电镀基础知识

第一章 电化学基础

1.1 原电池和电解池

1.1.1 两类电化学装置

电解质溶液是依靠离子传导的,为使电流在溶液中通过,必须有金属导体插入溶液的两端,使之构成通路,插入溶液的金属导体称为电极。如果两个电极与直流电源的正、负极相连接,则自电源正极输出的电流将流至另一电极。由于电流与电子流方向相反,即在该电极应该失去电子;同样,在与电源负极连接的电极上应该接受电子。所以,为使电流不断地通过电解质溶液,在电极与溶液界面上必然会有得失电子的化学反应发生,这种有电子参加的化学反应称为电极反应。

如上所述,依靠外电源迫使电流通过电解液而发生电极反应的这类装置,称为电解池;另一类是两电极与外电路负载接通后,能自发地将电流送往外电路作功的装置,称为原电池。原电池和电解池的两个电极之间存在电势差,电势较高的电极是正极,电势较低的电极是负极。在原电池中,电流自正极经过外电路流向负极;在电解池中,与外电源正极相连的电极是正极,而与外电源负极相连的电极是负极。虽然正极电势高于负极,但外电源将迫使电流进入电解池的正极。

在电流通过电极和电解质溶液界面时,正电荷自电极进入溶液,电极上将有氧化(失去电子)反应发生,电子流向外电路,这种电极称为阳极;而正电荷自溶液进入电极,应有还原(获得电子)反应发生,以消耗流入的电子,这种电极称为阴极。通常将发生氧化反应的电极称为阳极,发生还原反应的电极称为阴极。

以电流方向看,原电池的正极有电流流出,也即要接受电子,发生还原反应,所以是阴极;其负极则向外电路输出电子,发生氧化反应,所以是阳极。因此,原电池的正极是阴极,而负极是阳极。在电解池中电流方向恰相反,正极上发生氧化反应而负极上发生还原反应,所以电解池的正极是阳极,而负极是阴极。无论原电池或电解池,就单个电极而言,阳极总是发生氧化反应,而阴极总是发生还原反应。

原电池是将化学能直接转变为电能 的电化学装置,又称自发电池;电解池是将电能转变成化学能的电化学装置,又称电解池。

原电池和电解池是两类不同的电化学装置,它们实现着化学能和电能的转化。

1.1.2 法拉第定律

当电流通过电解质溶液或熔融电解质时,两个电极上将发生化学反应。电解质的阳离子移向阴极,并在阴极上得到电子而被还原成新物质;阴离子移向阳极,并在阳极上失去电子而被氧化成新物质。电极上通过的电量与反应物质的量之间存在一定的关系,这种关系可由法拉第定律来表示。

法拉第定律就是用来定量地表达这种电能和化学能之间相互关系的定律。它可以叙述为:对于各种不同电解质溶液,每通过96485.3C(库仑)电量,在任一电极上将发生得失1mol电子的电极反应,同时与得失1mol电子相对应的任一电极反应的物质的量也为1mol。例如,当1mol电子(即96485.3C)从电源经外电路流入电解池的阴极,若电解池为 AgNO_3 溶液,则有 1molAg^+ 还原,即有107.87g银沉积在阴极上;若电解池为 NiSO_4 溶液,则有 $1\text{mol}\frac{1}{2}\text{Ni}^{2+}$ 还原,即有 $\frac{58.70}{2} = 29.35\text{g}$ 镍沉积在阴极上。

1mol 电子数等于阿伏加德罗常数(L)的数值,每个电子的电量(e)为 $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$,因此,1mol 电子的电量。

$$Le = 6.022 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} = 96485.3 \text{ C/mol}$$

该值在电化学中称为法拉第常数(F)。它是基本物理常数之一,凡是有关电流与化学物质相互关系的公式中都将出现 F 项

法拉第定律的数学表达式为:

$$Q = nzF \quad (1-1)$$

由于 $n = \frac{m}{M}$,则 $Q = \frac{mzF}{M}$;故可写成:

$$m = \frac{QM}{zF} \quad (1-2)$$

式中, Q 为通过的电量,C; n 为参与电极反应的物质的量,mol; z 为参与电极反应物质的得失电子数; m 为电极反应的物质的质量,g; M 为物质的摩尔质量,g/mol; F 为法拉第常数,C/mol。

通常将电极上每通过单位电量所反应的物质的质量,称为该物质的电化当量,单位为 g/C 或 g/(A·h)。

法拉第定律是自然界最严格的定律之一。不受温度、压力、电解质溶液组成和浓度、溶剂的性质、电极与电解槽的材料和形状等因素的影响。但在实践中也常会出现似乎不完全符合该定律的情况,例如在镀锌时,虽然电极上通入 1mol 电子的电量,但阴极上得到金属锌的质量(克数)不足其相对原子质量的一半。这是因为在 Zn^{2+} 还原反应进行的同时,还有 H^+ 放电而析出氢气。相对于 Zn^{2+} 还原的主反应而言,通常将析氢称为副反应。当将两个反应的产物合在一起计算所消耗的电量,仍然符合法拉第定律。

1.2 电极电势

1.2.1 原电池的电动势

原电池分为可逆电池和不可逆电池,热力学中所涉及的原电池均为可逆电池,可逆电池必须具备的条件是:

(1) 电池中的化学变化是可逆的,即物质的变化是可逆的。当电池在工作过程所发生的物质变化,在通过反向电流时,有重新恢复原状的可能性。

(2) 电池中能量的转换是可逆的,即电能和化学能不转变为热能而散失,因电池工作时放出的能量再对电池充电,电池体系和环境都能恢复到原来状态。

热力学可逆过程是一种理想过程,即电极上通过的电流无限小或电极反应进行得无限缓慢,电池的能量转换才是可逆的。在实际工作中,只能达到近似的可逆过程。

原电池是将化学能转变成电能的装置,可以对外做功。通常用原电池电动势来衡量其作电功的能力。电池电动势可以定义为:在电池中没有电流通过时,原电池两个电极之间的电势差,用符号 E 表示。电池电动势是可以精确测定的。

原电池的电能来源于电池内部的化学反应,设原电池反应可逆地进行时所作的电功为 W ,则

$$W = EQ \quad (1-3)$$

式中, Q 为电池反应时通过的电量。按照法拉第定律, Q 可写成 zF ($n = 1$ 时), z 为参加电极反应物质的电子数,所以

$$W = zFE \quad (1-4)$$

从热力学基本原理得知,在恒温恒压下可逆过程所作的最大有用功等于该电池系统吉布斯(Gibbs)自由能的减少,即 $W = -\Delta G$ 。所以:

$$\Delta G = -zFE \text{ 或 } E = -\frac{\Delta G}{zF} \quad (1-5)$$

式中, E 的单位为伏特, ΔG 的单位为焦耳。以上公式表明了化学能与电能之间转换的定量关系,但仅适用于

可逆电池。只有在可逆过程中电池所作的电功才等于最大有用功。对于不可逆过程,体系自由能的变化中,有一部分将以热能的形式散失。

1.2.2 平衡电极电势

电极是电池的组成部分,它由一连串相互接触的导体相构成,其一端为电子导体相(金属或半导体),另一端为离子导体相(电解质或溶液),在相界面上有电荷转移。例如,锌电极 Zn/Zn^{2+} 、饱和甘汞电极 Hg/Hg_2Cl_2 (固体)、KCl(饱和溶液)等。这种电极体系也可称为半电池,但习惯上常将电极材料即电子导体称为电极。

电极体系中两类导体界面所形成的相间电势,称为电极电势。电极电势的绝对值,目前尚无法用实验测得,但其相对值则可用比较方法精确地测定。待测电极与某一参比电极组成无液接界或消除液接界电势的原电池,所测得的电池电动势,即为该电极的相对电极电势。电化学中最重要的参比电极是标准氢电极。它是由气体分压为 100kPa 的氢气饱和的镀铂黑的铂电极浸入氢离子活度为 1 的溶液中组成。在标准状态下,待测电极与标准氢电极(作为负极)组成原电池所测得的电动势称为该电极的氢标电极电势,或简称电极电势。在任何温度下标准氢电极的电势规定为零。除标准氢电极外,为了制备及使用方便,可以选用电势稳定性好的其他电极作为参比电极,如甘汞电极、氯化银电极、硫酸亚汞电极或氧化汞电极等。

当金属浸入含有该金属离子的溶液中,金属电极与溶液界面间将发生物质与电子的交换,达到平衡时,物质的交换与电子的交换速度相等,这时建立起来的电极电势称为平衡电极电势,简称平衡电势,又称可逆电势。金属的平衡电极电势的数值与该金属的本性、溶液中金属离子的活度和温度有关,其关系可用能斯特(Nernst)公式表示:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_o}{a_R} \quad (1-6)$$

式中, φ 为该电极的平衡电极电势; φ° 为标准电极电势; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度; z 为参加电极反应的电子数; F 为法拉第常数; a_o 为氧化态物质的活度; a_R 为还原态物质的活度。

标准电极电势是指在标准状态下,电极反应中所有反应物与产物的活度均等于 1 的平衡电极电势。 φ° 可通过实验测得,或由热力学数据计算求得。就纯金属电极而言, $a_R = 1$ 、25℃时的能斯特公式可简化为:

$$\varphi = \varphi^\circ + \frac{0.0592}{z} \lg a \quad (1-7)$$

式中, a 为溶液中金属离子的活度。

当溶液中金属离子的活度 $a = 1$ 时,上式第二项为零,此时平衡电极电势等于标准电极电势。将金属和氢的标准电极电势按其代数值增大的顺序排列起来,称为电化序或电动序。

平衡电极电势可用来判断电极体系氧化还原反应的可能性,电极电势越正,则该电极体系的氧化态越容易得到电子而还原;电极电势越负,则该体系的还原态越容易失去电子而氧化。

1.2.3 非平衡电极电势

如果金属在溶液中除自身的离子外,还有其他离子或原子参与电极反应,这时可能在电极上失去电子是一个过程,而得到电子则是另一个过程。例如纯锌在稀盐酸中, $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e$ 和 $H^+ + e \rightleftharpoons H$ 两个反应过程同时发生, Zn 的溶解和沉积速度不相等,氢的氧化和还原速度也不相等(见图 1-1,图中箭头线长短表示反应速度大小)。因此,物质的交换是不平衡的,这时电极所具有的电极电势称为非平衡电势或不可逆电势。

非平衡电势一般随着电极过程的进行而变化,如果最后达到一个稳定的值,这种非平衡电势称为稳定电势,反之则称为非稳定电势。稳定电势的形成条件是:从金属到溶液与从溶液到金属之间的电荷迁移数必须相等,也即电荷必须保持平衡,而物质的交换可以是不平衡的。非平衡电位不能用能斯特公式计算,只能通过实验测定。表 1-1 所列是某些金属在给定溶液中的稳定电势值。

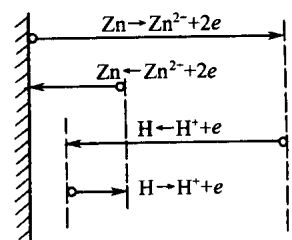


图 1-1 稳定电势建立的示意图

表 1-1 某些金属在氯化钠溶液中的电极电势(25℃)

金属	在 3% NaCl 溶液中的电极电势/V		在 3% NaCl+0.1% H ₂ O ₂ 溶液中的电极电势/V		标准电极电势/V
	起始值	稳定值	起始值	稳定值	
Al	-0.63	-0.63	-0.52	-0.52	-1.67
Ag	+0.24	+0.20	+0.23	+0.23	+0.80
Bi	-0.15	-0.18	-	-	+0.32
Cd	-0.58	-0.52	-0.50	-0.50	-0.403
Co	-0.17	-0.45	-	-	-0.277
Cr	-0.02	+0.23	+0.40	+0.60	-0.74
Cu	+0.02	+0.05	+0.20	+0.05	+0.34
Fe	-0.34	-0.50	-0.25	-0.50	-0.44
Mg	-1.45	-	-1.40	-	-2.37
Mn	-1.05	-0.91	-	-	-1.18
Ni	-0.13	-0.02	+0.2	+0.05	+0.25
Pb	-0.39	-0.26	-0.35	-0.24	-0.126
Sb	-0.12	-0.09	-	-	+0.21
Sn	-0.25	-0.25	-0.08	+0.1	-0.136
Zn	-0.83	-0.83	-0.77	-0.77	-0.76

1.3 电极界面现象

1.3.1 双电层

当金属浸入电解质溶液中,表面的金属离子受到极性水分子的作用发生水化。若水化时产生的能量大于金属离子与电子间的引力,则离子将脱离金属而进入溶液,形成水化离子,而电子仍保留在金属上。与此同时由于热运动和金属表面上自由电子的吸引,也会使溶液中的水化离子失去水分子而回到金属表面。当两过程的反应速度相等,即达到平衡时,金属表面上有一定量的电子过剩。它将与相接触的液层中排列着的等量过剩水化金属离子相互吸引,并在金属与溶液界面上形成电荷相反、数量相等的双电层,如图 1-2(a)所示。

如果金属离子的水化能不足以克服离子与电子间的引力,则溶液中的部分金属阳离子可能被金属表面所吸附而使表面带正电荷,溶液一侧因阴离子过剩而带负电荷,这样就形成另一种形式的双电层,如图 1-2(b)所示。

双电层的存在使金属与溶液界面产生电势差而形成电极电势。这种符号相反的电荷分别排布在电极与溶液界面两侧,即每一相中均有一定数量的剩余电荷。金属电极中的剩余电荷全部紧贴地分布在界面上,而电极内部各点的电势均相等。在溶液相中,当溶液总浓度较高、电极表面电荷密度较大时,由于离子热运动较困难,而电极与溶液间的静电作用较强,故溶液中的剩余电荷(水化离子)也倾向于紧密分布。如果溶液总浓度较低,或电极表面电荷密度较小,则溶液中剩余电荷的分布具有一定的分散性。在通常情况下,双电层包括紧密层和分散层两部分,如图 1-3 所示。紧贴电极表面排列的水化离子,其电荷中心与电极表面的距离 d ,是离子电荷

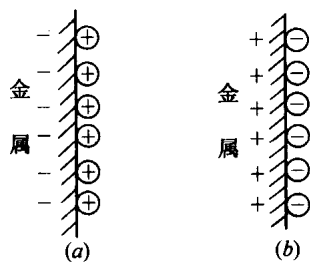


图 1-2 双电层示意图

(a)金属表面带负电;(b)金属表面带正电。

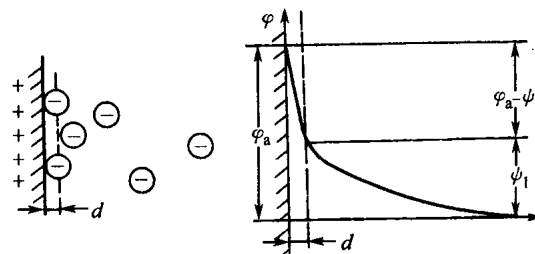


图 1-3 电极界面剩余电荷与电势分布

能接近电极表面的最小距离。所以,从 $x=0$ 到 $x=d$ 的范围内不存在剩余电荷,这一范围即为紧密层,该层内的电势分布是线性变化的。从 $x=d$ 到溶液中剩余电荷为零的部分即为分散层,其电势分布是非线性的。

距离电极表面 d 处的平均电势称为 φ_1 电势。若以 φ_a 表示整个双电层的电势差,则紧密层电势差的数值为 $(\varphi_a - \varphi_1)$;分散层电势差的数值为 φ_1 。这里的 φ_a 和 φ_1 均是相对于溶液深处的电势(规定为零)而言。

1.3.2 电毛细现象

任何相界面都存在界面张力,电极与溶液界面存在的界面张力,不仅与界面层的物质组成有关,并与电极电势有关。这种界面张力随电极电势变化的现象称为电毛细现象。界面张力与电极电势的关系曲线称为电毛细曲线($\sigma - \varphi$ 曲线),其图形近似于抛物线,如图 1-4 曲线 I 所示。

由于界面存在双电层,界面的任一侧都带有相同符号的剩余电荷,无论是带正电荷或负电荷,因同性电荷间的排斥作用,都力图使界面扩大,恰好与界面张力使界面缩小的作用相反,故带电界面的界面张力比不带电时小。电极表面电荷密度越大,界面张力则越小,如图 1-4 曲线 I 所示。而电极表面剩余电荷密度与电极电势的关系则由图 1-4 曲线 II 表示。

由热力学方法推导出的电毛细曲线的微分方程,即李普曼(Lippman)公式:

$$\partial\sigma = -q\partial\varphi \quad (1-8)$$

式中, q 为电极表面电荷密度, C/cm^2 ; φ 为电极电势, V ; σ 为界面张力, J/cm^2 。

若电极表面剩余电荷为零,即无离子双电层存在时,则 $q=0, \partial\sigma/\partial\varphi=0$, 对应于电毛细曲线的最高点。这时,界面上没有因同性电荷相斥所引起使界面扩大的作用力,故界面张力达到最大值。当电极表面存在正的剩余电荷时, $q>0$, 则 $\partial\sigma/\partial\varphi<0$, 相当图中电毛细曲线的左半部,此时随电极电势变正,界面张力减小。当电极表面存在负的剩余电荷时, $q<0$, 则 $\partial\sigma/\partial\varphi>0$, 相当于图中电毛细曲线的右半部分,此时随电极电势变负,界面张力也减少。所以,无论电极表面存在正或负剩余电荷,界面张力均将随着其数量的增加而降低。

表面电荷密度 q 等于零时的电极电势,称为零电荷电势 φ_z 。通过 φ_z 可以判断电极表面剩余电荷的符号和数量,以及与此有关的界面性质,如双电层中电势分布、界面电容、各种粒子在界面的吸附行为、溶液对金属电极的润湿性、气泡在金属上的附着等等。所以,零电荷电势是电化学中一个可以测量的重要参数。

1.3.3 双电层的微分电容

从电毛细曲线可知,电极电势的数值与界面两侧的剩余电荷有关。剩余电荷的变化将引起界面电势差的改变,即具有电容的特性。界面双电层与一般平行板电容器不同,其电容不是恒定值,而是随着电极电势变化而变化。因此,应该用微分形式来表达双电层的电容:

$$C_d = \frac{dq}{d\varphi} \quad (1-9)$$

式中, C_d 为微分电容。 C_d 表示电极电势发生微小变化时所具备贮存电荷的能力。

双电层的微分电容可以通过交流电桥法或其他暂态法精确地测量。对同一电极体系测量出不同电极电势下的微分电容值,可以作出微分电容相对于电极电势的变化曲线,如图 1-5 所示。

在稀溶液中,微分电容曲线将出现最小值,溶液越稀,最小值越明显。微分电容最小值的电势就是电毛细曲线最高点所对应的电势,即零电荷电势。零电荷电势也将微分电容曲线分成两部分, $\varphi > \varphi_z$ 的左半部,电极表面剩余电荷密度 q 为正值; $\varphi < \varphi_z$ 的右半部, q 为负值。

从图 1-4 可以看出,电极表面剩余电荷较少时,也即在零电荷电势附近,微分电容随电极电势的变化很明显;而剩余电荷密度增大时,则趋向稳定。这时,电极表

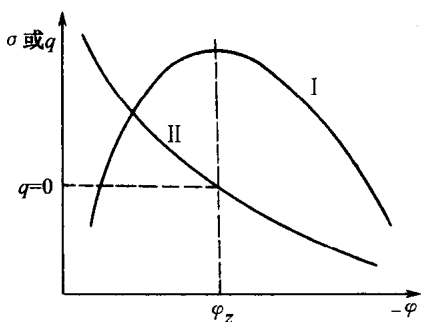


图 1-4 电毛细曲线和 $q - \varphi$ 曲线

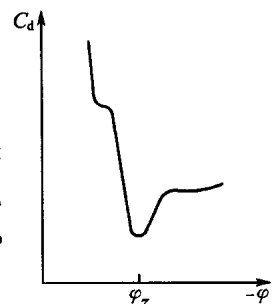


图 1-5 微分电容曲线