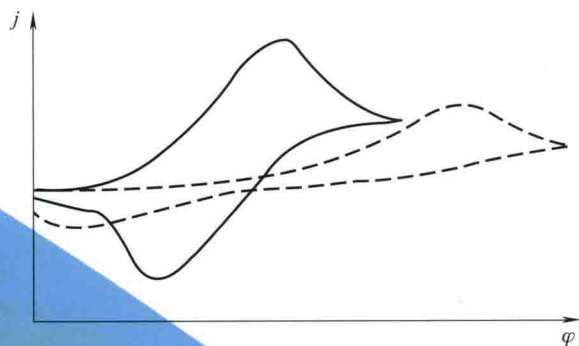


高 等 学 校 教 材

# 电化学基础教程

◆ 高 鹏 朱永明 于元春 编  
◆ 屠振密 胡会利 审

第二版



化学工业出版社

高等学校教材

# 电化学基础教程

◆ 高 鹏 朱永明 于元春 编

◆ 屠振密 胡会利 审

第二版



化学工业出版社

· 北京 ·

《电化学基础教程》(第二版)系统介绍了电化学的基本原理、方法及应用,注重物理化学与电化学的知识体系衔接,重视基本概念的阐述,内容新颖、难易适中。全书分为四个部分,第一部分介绍电化学体系的组成以及导体和液、固态电解质的性质(第1~3章);第二部分介绍电化学热力学原理以及电极/溶液界面双电层的结构、性质和研究方法(第4、5章);第三部分介绍电极过程动力学基本原理及研究方法(第6~9章);第四部分介绍化学电源、电镀、电解、腐蚀防护等领域一些实际电极过程的基本原理(第10章)。

《电化学基础教程》(第二版)主要供高等院校应用化学、物理化学及相关专业作为电化学原理教材使用,也可供化学电源、表面处理、工业电解、腐蚀防护、电分析化学、材料电化学等领域的教学、科研、技术人员参考。

# 电化学基础教程

第二版

高鹏 朱永明 于元春 编  
化学工业出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

电化学基础教程/高鹏,朱永明,于元春编.—2版.  
—北京:化学工业出版社,2019.1  
高等学校教材  
ISBN 978-7-122-33356-8

I. ①电… II. ①高… ②朱… ③于… III. ①电化学—  
高等学校-教材 IV. ①O646

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第273038号

责任编辑:杜进祥  
责任校对:宋玮

文字编辑:丁建华  
装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)  
印装:三河市双峰印刷装订有限公司  
787mm×1092mm 1/16 印张16 字数400千字 2019年3月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 39.00 元

版权所有 违者必究

本书第一版问世后，受到了广大读者的欢迎，五年多来已经多次重印，很多高校都选用本书作为“电化学原理”和“电化学基础”课程的教材，使我们深受鼓舞，也倍感责任重大。为了进一步提高教材质量，跟上电化学学科发展与“互联网+”教学的步伐，我们结合近年来的教学和科研实践，特别是使用本教材的兄弟院校反馈的信息，对本书加以全面的修订，推出了第二版。

在这一版中，我们进行了以下修改。首先，对全书内容进行了全面的查漏补缺，订正了疏漏和不足之处，调整了部分章节结构，使读者更易理解与学习；其次，新增了固态电解质、循环伏安法、电化学阻抗谱、实际电化学装置设计等章节，使全书内容更完整、更实用；最后，新增了二维码图文与视频素材，使教学内容立体化呈现，读者学起来更生动。

纸质教材与移动学习相结合的二维码素材可以说是本版的一大特色，我们将演示实验视频、辅助图文素材通过扫描二维码的方式呈现到读者手机端。俗话说，百闻不如一见，实验配合理论，可以使读者更直观地了解各种测试手段，更有利于教学内容的理解与应用。因此，本书设计了 Tafel 曲线测量、稳态浓度极化曲线测量、电势阶跃法、循环伏安法、电化学阻抗谱、电解水、电镀、钝化曲线的测量等演示实验，分布在各相关章节。

本次修订由高鹏、朱永明和于元春共同完成，其中第 1~5 章由朱永明修订，第 6~10 章由高鹏修订，二维码演示实验视频由于元春设计并讲解，二维码图文素材由高鹏编写，全书由高鹏统稿。屠振密教授和胡会利老师再次审阅了书稿，提出了许多宝贵意见，在此致以诚挚的谢意。

本书在修订过程中得到了电化学教研室曹立新、滕祥国、刘海萍、毕四富等同事的支持与帮助，得到了总校电化学教研室张翠芬、李宁、张景双、赵力等师长们的关心与鼓励，在此一并表示感谢。

希望通过本次修订，使本书成为一本内容新颖、详略得当、实用性强、易教易学的电化学教材。由于能力所限，疏漏与不足之处在所难免，敬请广大读者朋友们批评指正，可通过电子邮箱 [gaofei5075@sina.com](mailto:gaofei5075@sina.com) 与作者联系。

高鹏 朱永明  
哈尔滨工业大学（威海）  
2018 年 10 月

电化学是一门古老的学科，但近年来发展非常迅速，不但在其传统的研究领域如化学电源、电镀、电解、腐蚀防护及电分析化学等领域快速发展，而且不断地与其他学科如生物、环境、能源、冶金、材料等形成交叉学科，掌握一定的电化学知识已经成为许多领域研究者的基本技能。本书的出发点就是全面系统地介绍电化学的基本原理、方法及应用，既能作为电化学专业学生的教科书，也能作为电化学相关领域研究者的参考书。

哈尔滨工业大学是国内最早创建电化学专业的高校之一，在电化学原理课程的教学方面有较深厚的基础。威海校区的电化学专业建立也已有十几年的历史，我们在这门课十几轮的讲授过程中，潜心研究教学方法，对于学生的认知规律和常见的疑点、难点比较了解。近年来，国外不断有内容新颖的电化学教材出版，而国内教材则更新较慢，我们认为有必要编写一本内容新颖、严谨易学的电化学原理教材，这就是本书编写的初衷。

本书在大量参考国内外最新教材、专著的基础上，根据实际教学经验，采取更有利于学生掌握的章节编排结构，由浅入深系统地阐述了电化学的基本原理，力求做到论述严谨、条理清晰、内容新颖。为了便于学习，本书对涉及的物理化学及电学基础知识均予以阐述，从最基本的化学和物理原理出发引出电化学的相关概念，使学生对基本概念有明确的认识。争取达到既适于教学，又利于学生自学的目的。

全书分为四个部分，第一部分介绍电化学体系的组成以及导体和电解质溶液的性质（第1~3章）；第二部分介绍电化学热力学原理以及电极/溶液界面双电层的结构、性质和研究方法（第4、5章）；第三部分介绍电极过程动力学基本原理及研究方法（第6~9章）；第四部分介绍化学电源、电镀、电解、腐蚀防护等领域一些实际电极过程的基本原理（第10章）。

本书第1~3章、第6~10章由高鹏编写，第4、5章由朱永明编写，全书由高鹏统稿。屠振密教授和胡会利老师逐字逐句地审阅了全部书稿，提出了许多宝贵意见，使本书增色不少。笔者对他们严谨细致的工作态度深表敬佩并致以诚挚的谢意。

本书在编写过程中得到了李宁教授、张景双教授、张翠芬教授、曹立新教授的支持与帮助，电化学专业的郭俊、王洺浩、梅艳霞等同学进行了部分电脑录入工作，化学工业出版社的编辑为本书的出版做了大量工作，在此一并表示感谢。

本书参考了 A. J. Bard、郭鹤桐、查全性、C. H. Hamann 等许多学者的著作，全部参考文献在书后列出，在此表示诚挚的感谢。

编写教材是一项责任重大的工作，在三年的编写过程中，笔者力争做到精益求精，但由于能力所限，疏漏和不足之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

高鹏 朱永明

于哈尔滨工业大学（威海）

2013年3月

<b>第1章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1 电化学简介 .....	1
1.2 电化学的历史 .....	2
1.3 电化学研究领域的发展 .....	4
1.4 本书结构与学习方法 .....	6
复习题 .....	6
<b>第2章 导体和电化学体系</b> .....	<b>7</b>
2.1 电学基础知识 .....	7
2.1.1 电场与电势 .....	7
2.1.2 导体及其在电场中的性质 .....	8
2.2 两类导体的导电机理 .....	9
2.2.1 电子导体的导电机理 .....	9
2.2.2 离子导体的导电机理 .....	10
2.3 电化学体系 .....	11
2.3.1 两类电化学装置 .....	11
2.3.2 从电子导电到离子导电的转换 .....	12
2.4 法拉第定律 .....	13
2.5 实际电化学装置的设计 .....	14
2.5.1 实际电化学装置的组成 .....	14
2.5.2 实际电化学装置设计示例 .....	15
复习题 .....	17
<b>第3章 液态电解质与固态电解质</b> .....	<b>18</b>
3.1 电解质溶液与离子水化 .....	18
3.1.1 溶液中电解质的分类 .....	18
3.1.2 水的结构与水化焓 .....	18
3.1.3 离子的水化膜 .....	20
3.1.4 固/液界面的水化膜 .....	21
3.2 电解质溶液的活度 .....	22
3.2.1 活度的概念 .....	22
3.2.2 离子的平均活度 .....	23
3.2.3 离子强度定律 .....	24
3.3 电解质溶液的电迁移 .....	25
3.3.1 电解质溶液的电导率 .....	25
3.3.2 离子的淌度 .....	27

3.3.3	离子迁移数	29
3.3.4	水溶液中质子的导电机制	30
3.4	电解质溶液的扩散	31
3.4.1	Fick 第一定律	31
3.4.2	Fick 第二定律	33
3.4.3	扩散系数	34
3.5	电解质溶液的离子氛理论	35
3.5.1	离子氛的概念	35
3.5.2	松弛效应与电泳效应	36
3.5.3	盎萨格 (Onsager) 极限公式	37
3.5.4	交流电场和强电场对电解质电导的影响	37
3.6	无机固体电解质	38
3.7	聚合物电解质	39
3.8	熔盐电解质	41
3.8.1	熔融电解质	41
3.8.2	室温离子液体	42
	复习题	43

## 第4章 电化学热力学 45

4.1	相间电势与可逆电池	45
4.1.1	内电势与外电势	45
4.1.2	界面电势差	47
4.1.3	电化学势与费米能级	47
4.1.4	可逆电池	48
4.2	电极电势	49
4.2.1	氢标电极电势与 Nernst 方程	50
4.2.2	氢标电极电势在计算中的应用	51
4.2.3	可逆电极	52
4.3	液体接界电势	53
4.4	离子选择性电极	55
4.4.1	膜电势	55
4.4.2	玻璃电极	56
4.4.3	其他类型的离子选择性电极	57
	复习题	59

## 第5章 双电层 60

5.1	双电层简介	60
5.1.1	双电层的形成	60
5.1.2	离子双层的形成条件	61
5.1.3	理想极化电极与理想不极化电极	62
5.2	双电层结构的研究方法	63
5.2.1	电毛细曲线	63
5.2.2	微分电容曲线	65



5.2.3	零电荷电势	67
5.2.4	离子表面剩余量	68
5.3	双电层结构模型的发展	69
5.3.1	Helmholtz 模型与 Gouy-Chapman 模型	69
5.3.2	Gouy-Chapman-Stern 模型	70
5.3.3	Grahame 模型与特性吸附	76
5.3.4	Bockris 模型与溶剂层的影响	79
5.4	有机活性物质在电极表面的吸附	80
5.4.1	有机物的可逆吸附	81
5.4.2	有机物的不可逆吸附	84
	复习题	84

## 第6章 电化学动力学概论 86

6.1	电极的极化	86
6.1.1	极化与过电势	86
6.1.2	极化曲线与三电极体系	86
6.1.3	稳态极化曲线的测量	89
6.1.4	电化学工作站	90
6.2	不可逆电化学装置	90
6.3	电极过程与电极反应	92
6.3.1	电极过程历程分析	92
6.3.2	电极反应的特点与种类	93
6.4	电极过程的速率控制步骤	94
6.4.1	速率控制步骤	94
6.4.2	常见极化类型	96
6.4.3	电极过程的特征及研究方法	96
	复习题	97

## 第7章 电化学习极化 99

7.1	电化学动力学理论基础	99
7.1.1	化学动力学回顾	99
7.1.2	电子转移的动态平衡与极化本质	101
7.1.3	电子转移动力学理论发展简介	103
7.2	电极动力学的 Butler-Volmer 模型	104
7.2.1	单电子反应的 Butler-Volmer 公式	104
7.2.2	传递系数	108
7.2.3	标准速率常数	108
7.2.4	交换电流密度	109
7.3	单电子反应的电化学习极化	111
7.3.1	电化学习极化下的 Butler-Volmer 公式	111
7.3.2	Tafel 公式	111
7.3.3	线性极化公式	113
7.4	多电子反应的电极动力学	114



7.4.1	多电子反应的 Butler-Volmer 公式	114
7.4.2	多电子反应的电化学极化	117
7.4.3	多电子反应中控制步骤的计算数	118
7.5	电极反应机理的研究	118
7.5.1	利用电化学极化曲线测量动力学参数	119
7.5.2	电极反应的级数	120
7.5.3	平衡态近似与电极反应历程分析	120
7.6	分散层对电极反应速率的影响—— $\psi_1$ 效应	122
7.6.1	分散层电势差对电极动力学的影响	122
7.6.2	考虑了 $\psi_1$ 电势的动力学公式	123
7.6.3	过硫酸根离子还原极化曲线分析	124
7.7	平衡电势与稳定电势	125
7.7.1	稳定电势	125
7.7.2	如何建立平衡电势	126
	复习题	127

## 第8章 浓度极化 130

8.1	液相传质	130
8.1.1	液相传质方式	130
8.1.2	液相传质流量	131
8.1.3	支持电解质	132
8.2	扩散与扩散层	133
8.2.1	稳态扩散与非稳态扩散	133
8.2.2	扩散层	134
8.3	稳态扩散传质规律	135
8.3.1	理想稳态扩散	135
8.3.2	稳态对流扩散	136
8.4	可逆电极反应的稳态浓度极化	140
8.4.1	产物不溶	141
8.4.2	产物可溶, 且产物初始浓度为零	142
8.4.3	产物可溶, 且产物初始浓度不为零	144
8.5	电化学极化与浓度极化共存时的稳态动力学规律	145
8.5.1	混合控制的稳态动力学公式	146
8.5.2	电化学极化和浓度极化特点比较	148
8.6	流体动力学方法简介	149
8.6.1	旋转圆盘电极	149
8.6.2	旋转环盘电极	152
8.7	电迁移对扩散层中液相传质的影响	153
8.8	表面转化步骤对电极过程的影响	155
8.8.1	表面转化步骤控制时的动力学公式	156
8.8.2	均相表面转化与液相传质共同控制时的动力学公式	157
	复习题	159

## 第9章 基本暂态测量方法与极谱法 ..... 161

9.1 电势阶跃法 .....	161
9.1.1 平面电极的大幅度电势阶跃 .....	163
9.1.2 时间常数 .....	166
9.1.3 微观面积与表观面积 .....	169
9.1.4 球形电极的大幅度电势阶跃 .....	170
9.1.5 微电极 .....	172
9.1.6 准可逆和不可逆电极反应的电势阶跃 .....	174
9.2 电流阶跃法 .....	176
9.2.1 电流阶跃下的粒子浓度分布函数 .....	177
9.2.2 可逆电极反应的电势-时间曲线 .....	179
9.2.3 不可逆电极反应的电势-时间曲线 .....	181
9.2.4 电极反应动力学参数测量方法小结 .....	182
9.3 循环伏安法 .....	183
9.3.1 扫描过程中的浓度分布曲线变化 .....	183
9.3.2 可逆体系的循环伏安曲线 .....	185
9.3.3 准可逆和不可逆体系的循环伏安曲线 .....	187
9.3.4 吸脱附体系的循环伏安曲线 .....	188
9.3.5 双层电容与溶液电阻对 CV 曲线的影响 .....	189
9.4 电化学阻抗谱 .....	189
9.4.1 电工学基础知识 .....	190
9.4.2 阻抗复平面图 .....	191
9.4.3 电化学体系的等效电路与阻抗谱 .....	192
9.4.4 阻抗谱的半圆旋转现象与常相位元件 .....	195
9.4.5 阻抗谱的数据处理与解析 .....	196
9.5 滴汞电极与极谱法 .....	196
9.5.1 滴汞电极 .....	197
9.5.2 扩散极谱电流 .....	198
9.5.3 极谱波 .....	200
复习题 .....	202

## 第10章 实际电极过程 ..... 204

10.1 电催化概述 .....	204
10.2 氢电极过程 .....	206
10.2.1 氢在电极上的吸附 .....	206
10.2.2 氢的阴极还原 .....	208
10.2.3 氢的阳极氧化 .....	211
10.3 氧电极过程 .....	213
10.3.1 氧的阴极还原机理 .....	214
10.3.2 氧在电极上的吸附 .....	216
10.3.3 氧阴极还原的电催化剂 .....	216
10.3.4 氧的阳极氧化机理 .....	218

10.4 金属阴极过程.....	218
10.4.1 金属阴极过程基本特点.....	219
10.4.2 简单金属离子的阴极还原.....	220
10.4.3 金属配离子的阴极还原.....	221
10.4.4 电结晶.....	222
10.4.5 电解法制备金属粉末.....	224
10.4.6 电铸.....	225
10.5 金属阳极过程.....	225
10.5.1 正常的金属阳极溶解过程.....	225
10.5.2 金属的钝化.....	226
10.5.3 金属的自溶解.....	228
10.5.4 金属腐蚀与防护.....	230
10.5.5 金属电解加工与抛光.....	233
10.5.6 电池中锌电极的阳极过程.....	234
10.5.7 铝合金的阳极氧化.....	235
复习题.....	237
<b>附录 标准电极电势表 (298.15K, 101.325kPa)</b> .....	<b>239</b>
<b>习题答案</b> .....	<b>241</b>
<b>参考文献</b> .....	<b>242</b>
<b>符号表</b> .....	<b>243</b>

# 第1章 绪论

## 1.1 电化学简介

电化学是物理化学学科的一个分支。顾名思义，电化学就是从电学现象与化学现象的联系去寻找化学变化规律的学科。经典电化学的主要理论支柱是电化学热力学、界面双电层和电极过程动力学。电化学热力学适用于平衡电化学体系，电极过程动力学适用非平衡电化学体系，双电层则为二者变化的桥梁。现代电化学又将统计力学和量子力学引入电化学的理论体系，开辟了了在微观水平研究电化学的新领域。

因为电化学最早的研究对象是电池、电解、电镀过程，所以最初把电化学看作是研究电能与化学能相互转换的科学。但是随着研究的深入，出现了电渗析、电泳涂漆、化学镀、电化学腐蚀等新的研究对象，于是将电化学的定义扩展为研究电子导体与离子导体形成的带电界面性质及其上所发生变化的科学。近年来，随着电化学理论的发展及其与各学科领域的交叉，出现了量子电化学、光电化学、固体电化学、纳米电化学等许多新的研究领域，研究方法和理论模型开始深入到分子水平，建立和发展了在分子水平上检测电化学界面的现场谱学电化学技术。可以说电化学已经发展为控制离子导体、电子导体、半导体、量子半导体、介电体的本体及界面间荷电粒子存在和移动的科学。

电化学广泛应用于化工、冶金、机械、电子、航空、航天、轻工、仪表、医学、材料、能源、环保等各工程技术领域之中，目前主要的实际应用大致分为以下几方面。

(1) 化学电源。化学电源是把化学能转换成电能的装置，也就是通常所说的电池，例如锌锰电池、铅酸蓄电池、镉镍蓄电池、氢镍蓄电池、金属锂电池、锂离子电池、燃料电池、空气电池、液流电池，以及介于传统静电电容和电池之间的新型的储能器件电化学超级电容器等。随着电器、信息、运输、通信、电力、军事等领域的发展，电池的需求量不断增长，电池工业发展迅速，其中新能源动力电池的发展引人注目。

(2) 表面处理及精饰。表面处理工艺包括各种电镀、化学镀、电铸、阳极氧化、电泳涂漆等，目的是在基体材料表面上形成一层具有特定功能的表层。表面处理能为基体提供各种耐蚀性、装饰性或功能性涂镀层，种类繁多、应用广泛。如在钢铁表面镀锌、镀镉、镀锡或镀锌合金可提高耐蚀性，枪炮管内的硬铬镀层具有耐磨性，轴瓦上的铅锡合金镀层具有减摩性，转子发动机内腔的铬镀层是抗高温氧化镀层，机械零件上的铜镀层能防止基体钢铁进行热处理时渗碳。在电子信息产业微型化过程中，芯片制作、微机电系统等的发展，都离不开电镀工艺。电化学表面处理技术已发展成为制备各种现代功能新材料及表面超微加工、改性、修饰的重要方法。

(3) 电解冶金。电解冶金就是通过电解法使金属离子在阴极还原析出，按其过程的目的及特点，可分为电解提取和电解精炼。电解提取时采用不溶性阳极，使电解液中的金属离子在阴极还原，制得纯金属。电解精炼则采用以其他方法炼制的粗金属作为阳极进行电解，通

过选择性的阳极溶解及阴极沉积，达到分离杂质和提纯金属的目的。

(4) 电合成。电合成是指以电解方法合成化学物质，包括制取无机单质或化合物的无机电合成以及制取有机化合物的有机电合成。如规模巨大的氯碱工业（电解食盐水制取氯气和氢氧化钠）、尼龙原料己二腈的电合成（用丙烯腈为原料在铅阴极上电还原制造己二腈），以及高锰酸钾、二氧化锰、氯酸钠、次氯酸钠、双氧水、碘仿、四乙基铅、香草醛、L-半胱氨酸等的电合成。

(5) 电解加工。电解加工是在高电流密度下，于流动的电解液中，以被加工的金属工件作为阳极，利用阳极溶解原理进行金属加工方法。电解加工以其加工速度快、表面质量好、凡金属都能加工而且不怕材料硬、韧等优点，特别适用于形状复杂的零件和硬质合金材料的加工，广泛用于航空工业、军事工业、发电设备业加工各种叶片、叶轮、模具和其他零件。随着科技发展，目前已经开发出计算机控制的数控仿型电解加工，以及电解加工与其他加工（电火花、机械、化学、激光、超声等）联用的电解复合加工等许多新型工艺技术。

(6) 金属腐蚀与防护。金属表面由于外界介质的化学或电化学反应而造成的变质及损坏现象或过程称为腐蚀。全世界每年由于金属腐蚀遭受的损失非常严重。金属腐蚀包括电化学腐蚀、化学腐蚀及微生物腐蚀，其中电化学腐蚀最为普遍，造成的危害也最严重。因此，研究腐蚀的原因以及采取相应的防腐措施就成为电化学研究的重要内容之一。如采用缓蚀剂、防腐涂层、电化学阴极保护与阳极钝化等方法进行金属的电化学保护，以及腐蚀监控传感技术等。

(7) 电化学分离技术。采用电化学法分离不同离子的技术，一般会配合离子交换膜使用。如应用于工业生产或废水处理中的电渗析法、电凝聚法、电气浮法、电氧化法、电还原法、电吸附法等分离技术。电化学已经成为解决环境污染问题的一个重要方法，电化学方法治理废水一般无需添加化学药品，设备体积小，污泥量少，后处理极为简单，用电还原法处理重金属废水还可回收金属。

(8) 电分析化学。电分析化学是利用物质的电学性质进行表征和测量的分析方法。它是使待测对象组成一个电化学池，通过测量电位、电流、电量或电导等物理量，实现对待测物质的组成及含量的分析。早期有库仑滴定法、电导滴定法、高频滴定法等。1922年极谱法问世，标志着电分析方法的发展进入了新的阶段，极谱学创始人海洛夫斯基因此获得了诺贝尔化学奖。近些年出现的各种溶出伏安法、微电极伏安法等分析方法不但易于实现连续自动记录分析结果，而且还有利于对痕量物质的检测，在工业、农业、环境保护、医药卫生等方面应用广泛。

除以上经典应用领域外，随着科技的发展，电化学与其他学科的联系越来越紧密，还在不断地涌现出新的交叉学科，应用范围也在不断扩大。

## 1.2 电化学的历史

电化学的历史可以从人们研究电的历史追溯。从公元前6世纪起直到17世纪为止，人类只知道琥珀等物体经过摩擦后能吸引小物体，也就是说只知道电的吸引现象。1733年，法国科学家杜菲（du Fay）在经过大量的实验后，终于确定了电有两种这一重大发现，他分别称之为玻璃电（即正电）和松脂电（即负电），并总结出静电作用的基本特性：同性相斥，异性相吸。

在1785~1791年间，法国科学家库仑（C. A. Coulomb）共发表了七篇关于电和磁的论文，其中头两篇就是建立著名的库仑定律的论文。在库仑定律问世半个世纪之后，1840年，

德国著名数学家高斯 (C. F. Gauss) 提出了著名的高斯定理, 把库仑定律提到了新的高度, 成为后来麦克斯韦方程组的基础之一。

1780年, 意大利解剖学家伽伐尼 (A. L. Galvani) 发现铁制解剖刀能使铜盘里的蛙腿肌肉抽缩, 经过研究, 于1791年发表关于此现象的论文, 提出了所谓的“动物电”来解释此现象。虽然他的解释是错误的, 但却就此揭开了电化学研究的序幕。

1792年, 意大利物理学家伏打 (A. Volta) 注意到了伽伐尼的论文, 于是开始研究伽伐尼的青蛙实验。伏打发现, 是金属的接触作用所产生的电流刺激了青蛙的神经, 从而引起肌肉的收缩。他还总结出两种不同的金属接触时会产生电动势, 并排出了一些金属的电动势序。经过研究, 他发明了伏打电堆, 并于1800年3月宣布了这项发明。他把许多对圆形的铜片和锌片相间地叠起来, 每一对铜锌片之间放上一块用盐水浸湿的麻布片。这时只要用两条金属线分别与顶面上的锌片和底面上的铜片焊接起来, 则两金属端点就会产生几伏的电压, 铜片和锌片越多, 电压就越高, 如果把铜片换成银片, 则效果更好。这是人类历史上第一次产生可人为控制的持续电流, 开辟了电学研究的新领域, 也意味着电化学这门学科的正式诞生。为了纪念伏打对电学的重要贡献, 1881年在巴黎召开的第一届国际电学会议决定, 用伏特 (Volt) 作为电动势的单位。

在伏打发明电堆当年, 英国的尼科尔森 (W. Nicholson) 和卡里斯尔 (A. Carlisle) 即利用它进行了电解水的尝试, 意大利的布鲁纳特利 (Brugnatelli) 也进行了电镀银的研究, 电化学研究开始迅速发展。

1801年, 英国化学家戴维 (H. Davy) 开始利用电池进行电解研究工作, 经过长期实验积累, 在1807~1808两年时间内, 戴维通过电解分离出金属钾、钠、钙、锶、钡、镁等多种金属元素, 他也成为历史上发现元素最多的人。

1833年, 英国化学家法拉第 (M. Faraday) 提出了法拉第定律, 奠定了电化研究的理论基础。1845年左右, 法拉第又提出了有关电化学的一系列术语, 如电解、电极、阴离子、阳离子、阴极、阳极等, 这些术语一直沿用至今。

随后, 电化理论又从电极研究和电解液研究两方面获得了进一步发展。19世纪下半叶, 经过亥姆霍兹 (Helmholtz) 和吉布斯 (J. W. Gibbs) 的工作, 赋予电池的“起电力” (现称“电动势”) 以明确的热力学含义。1879年, 亥姆霍兹提出了双电层平板电容器模型, 开启了“电极/溶液”界面的理论研究。

1887年, 瑞典化学家阿伦尼乌斯 (S. A. Arrhenius) 提出了电离学说, 揭示了电解质溶液的本质, 他也因此获得了1903年的诺贝尔化学奖。

1889年, 德国化学家能斯特 (W. H. Nernst) 建立了电极电势的理论, 从热力学导出了电极电势与参与电极反应物质浓度的关系式, 即著名的能斯特方程。

1905年, 瑞士化学家塔菲尔 (J. Tafel) 提出了著名的塔菲尔公式, 这是电极反应速率与过电势之间的经验公式, 为电化动力学领域作出了杰出贡献。

1907年, 路易斯 (Lewis) 提出了活度概念。1923年, 德拜 (P. Debye) 和休克尔 (E. Hückel) 提出了强电解质溶液理论, 大大促进了电解质溶液理论的发展。

1922年, 捷克化学家海洛夫斯基 (Heyrovsky) 创造了用滴汞电极分析电化动力学的极谱分析法, 系统地进行大量的“电极/溶液”界面分析实验, 并于1959年获诺贝尔化学奖。

1923年, 巴特勒 (Butler) 提出了可逆电极电势理论。1924年, 巴特勒又提出了反映电极反应速率与电极电势之间关系的动力学公式。1930年, 经德国化学家伏尔摩



扩展阅读  
戴维的故事



(M. Volmer) 改进, 建立了电极动力学最基本的公式——Butler-Volmer 公式, 该公式取得了极大的成功, 成为研究电极动力学最基础的理论。

1933 年, 苏联化学家弗鲁姆金 (Frumkin) 研究了双电层结构对电化学反应速率的影响。至此, 电极过程动力学这门学科开始建立起来。弗鲁姆金、博克里斯 (Bockris) 等人的研究工作使大家广泛地认识到, 从动力学角度来研究电流通过电极时所引起的变化是非常重要的, 并逐步发展形成了以研究有关电极反应速度及各种因素对它的影响为主要对象的电极过程动力学。目前它已成为电化研究的主体。

1950 年以后, 电化学实验测试技术也逐步完善起来, 而且随着微电子和计算机技术的迅速发展而突飞猛进。电化学测量技术系统地发展了现在称之为传统电化研究方法的稳态和暂态测试技术, 尤其是暂态测试技术, 为研究电界面结构和快速的界面电荷传递反应打下了基础。1970 年以后兴起的电化学原位表面光谱技术、波谱技术, 以及以扫描隧道显微镜 (STM) 为代表的扫描微探针技术, 促进了在分子和原子水平认识电化反应本质, 为电化在理论和应用上取得突破奠定了实验基础。

从 20 世纪 60 年代开始, 进入了用量子力学和量子化学方法从微观尺度认识和研究电化现象的新时期, 形成了量子电化这一新学科。在电极反应中电子跃迁的距离小于  $1\text{nm}$ , 显然用量子理论来处理电子转移过程可以进一步接触到反应的实质。近年来, 随着纳米尺寸电极的使用, 在实验上真正观察到了电化信号的量子化特征, 这也给量子电化的进一步发展带来了机遇。

“电极/溶液”界面的电子转移是电极过程的中心步骤, 而 Butler-Volmer 公式属于建立在实验基础上的宏观唯象方程。要真正认识一个反应过程, 就需要一个微观的理论去描述分子结构和环境是如何影响电荷传递过程的。随着量子力学和统计热力学的发展, 关于电荷传递的微观理论也逐渐完善起来。在此领域 Marcus 等人做出了主要的贡献, 电子迁移的 Marcus 理论在电化研究中已有广泛的应用, 并已被证明通过最少量的计算, 便有能力进行关于结构对动力学影响的有用的预测。Marcus 因此获得 1992 年诺贝尔化学奖。

目前, 电化研究开展得越来越深入, 越来越广泛。随着电化理论和实验技术的不断发展, 电化已经成为各个学科研究导体和半导体表面电荷转移、能量转化、信号传递的理论基础之一, 电化的实验技术也成为研究表面物理、化学、生物学问题的重要手段。在此过程中, 电化也不断地与其他学科形成交叉学科, 使电化的研究领域不断拓宽。

### 1.3 电化研究领域的发展

电化发展非常迅速, 不断与其他科学前沿领域相结合, 形成了众多新的分支, 如: 熔盐电化、有机电化、生物电化、环境电化、光电化、界面电化、超声电化、催化电化、高温电化、低温电化、凝固相和固相电化、气相电化、谱学电化、化学修饰电极电化、量子电化等。这些分支都有各自的研究领域, 但又都建立在电化基础理论之上。下面简要介绍几个新的研究领域。

(1) 光电化。20 世纪 70 年代以来, 人们开始研究光照下半导体电极的电化行为, 并逐渐发展出一门新学科——光电化。光电化研究的核心是如何高效率地将太阳能转换为电能或化学能。如采用染料敏化纳米晶  $\text{TiO}_2$  光阳极已经取得了 10% 的光电转换效率。光电化在光伏电池、光电合成、光解水制氢、光电传感器、光电显色材料、信息存贮材料及医用杀菌消毒等方面展示出广阔的应用前景。

(2) 生物电化。生物电化是在分子水平上研究生物体系荷电粒子运动过程所产生的



电化学现象的科学。生命现象的许多过程都与电化学现象有关,如生物体内的细胞膜起着电化学电极的作用,植物的光合作用和动物对食物的消化作用实质上都是按照电化学机理进行的。已经开展的研究包括生物界面电势差、生物分子电化学、生物电催化、光合作用、活组织电化学、电化学生物传感器等。应用电化学方法研究生物体系的电子传递及相关过程,是揭示生命本质的较好途径。

(3) 纳米电化学。随着纳米科学和技术的不断发展,人们目前已能够借助电化学扫描探针和电化学扫描隧道显微技术实现在微区内现场监控与电化学过程有关的表面现象,如金属腐蚀、电化学沉积、分子离子吸附及组装等过程。此外,已经能够通过分子设计制备出简单的分子机械,并通过控制电势实现对分子机械的操控;还可利用特殊分子的电化学性质,设计分子开关、分子二极管等器件,实现分子器件的电化学操控。另外,纳米材料传感器体积小、速度快、精度高、可靠性好,由于纳米材料的量子尺寸效应和表面效应,把传感器的性能提高到了新的水平。

(4) 化学修饰电极与电化学传感器。化学修饰电极是通过物理的、化学的手段,在电极表面接上一层化学基团,建立某种微结构,以赋予电极特定的功能,从而有选择地进行所期望的反应,在分子水平上实现了电极功能设计。如金属卟啉类、酞菁类化学修饰电极,  $C_{60}$ 、碳纳米管修饰电极等。修饰后的电极可以实现对特定分子、离子的高选择性检测。目前利用化学修饰电极,人们已经制备出多种电化学传感器,可以对大多数的无机离子、部分有机分子和生物活性分子进行识别。例如以葡萄糖氧化酶修饰电极为基础的葡萄糖传感器已经开始试用于糖尿病的检测和治疗监控中。

(5) 超声电化学。超声电化学利用超声能量来控制电化学反应,是声学 with 电化学相互交叉而发展起来的一门新兴前沿学科。它将超声辐照与电化学方法相结合,兼有两者的优点。它可以通过控制电流密度、反应温度、超声频率及功率等各种参数达到控制纳米材料的尺寸和形状的目的。在最近的几十年里,已经发展成为了包括超声电解电镀、超声高分子膜电沉积、超声电有机合成、超声电化学氧化、超声电化学共聚合及最近比较热门的超声电化学发光和超声伏安法等多种技术的一种较完善的学科。

(6) 有机电化学。有机电化学是有机化学与电化学之间的一门边缘科学。主要包括有机化合物的电合成、有机高分子材料的电聚合、有机导电聚合物(具有电子导电性的有机聚合物,如聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等)、有机电池(电池正负极均为有机聚合物的电池)等。化工生产是主要环境污染源之一,而有机化合物的电合成是把电子作为“试剂”来合成有机化合物的方法,反应洁净、产品纯度高,是“绿色化学”和“绿色合成”的一种,在很大程度上从工艺本身消除污染,保护了环境。

(7) 谱学电化学。谱学电化学是人们将光谱技术引入电化学领域的产物,它不仅具有电化学的传统优势,而且还结合了光谱实验技术的灵敏度高、检测速度快、对体系扰动小、可现场实时检测等优点。比如利用红外光谱和拉曼光谱电化学技术,可以研究电极表面分子的吸附状态随电极电势的变化情况,可以在分子水平系统地研究电化学反应的进行过程。电化学表面等离子体共振谱可以提供精确的表面厚度和介电常数信息。电化学椭圆偏振光谱也能够现场观察不同电化学条件下电极表面膜层的形成和发展过程。

总之,电化学应用领域广阔,发展空间巨大。可以期望,随着科学技术的蓬勃发展,还会有许多新领域用到电化学技术,电化学科学将会有更大的发展,为人类带来更多的便利。

## 1.4 本书结构与学习方法

本书以讲授电化学原理为主。电化学原理是电化学的基础理论课程，是学习电化学测量、现代电化学以及各种电化学工艺课程的基础。本书主要介绍了经典电化学的基本原理、方法与应用。全书共分四个部分：第2、3章介绍了电化学体系的组成以及导体、电解质的基本知识；第4、5章介绍了电化学热力学原理以及电极/溶液界面双电层的结构、性质和研究方法；第6~9章介绍了电极过程动力学基本原理、研究方法以及一些基本的电化学测量方法；第10章介绍了电池、电镀、电解、腐蚀防护等领域一些实际电极过程涉及的电化学理论知识。

初学者往往感到电化学的理论太抽象，难以捉摸。下面所建议的方法可供读者学习时参考。

首先，在学习本课程时，应注意将电化学原理与物理化学基本原理联系起来，比如电化学反应动力学公式就是在化学反应动力学的基础上推导出来的。

其次，类比化学反应的动态平衡原理，一定要建立电极表面的交换反应概念，即一个氧化/还原电对处于平衡电势时，同时在正、逆两个方向进行且速度相等，这样才能明白极化时平衡的移动方向。

再次，对电极/溶液界面结构要建立清晰的图像，要对内紧密层、外紧密层、分散层、扩散层、边界层等概念有明确的认识。

最后，在分析各种极化时，头脑中要有反应物和产物粒子如何在电极表面液层中运动的清晰图像，比如完全浓度极化时反应物粒子源源不断地往电极表面传递，但一到电极表面就立刻参与反应了，所以表面浓度为零。

总的来说，就是要在头脑中建立物理图像，要联系实际进行思考，并努力学会运用所学理论解释实际问题。



### 复习题

1. 根据电化学研究领域的拓展，简述电化学定义的发展。
2. 查找国际电化学学会的网站，列举其七个分会的研究范围。
3. 解释伽伐尼实验中蛙腿肌肉抽缩现象。
4. 简述伏特电堆的工作原理。
5. 简述常见的一次电池和二次电池的种类。
6. 简述电解水原理与氢氧燃料电池原理的区别与联系。
7. 简述电镀与电解的区别与联系。
8. 查阅资料，对电化学在某一领域的应用进展写一篇小论文。