

电极过程动力学： 基础、技术与应用

徐艳辉 耿海龙 编著



化学工业出版社

电极过程动力学： 基础、技术与应用

徐艳辉 耿海龙 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

本书首先讲述了电极过程动力学的基础知识,包括浓差极化、电化学反应极化、混合控制等基本过程以及一些基本概念;然后介绍了各种电化学测试技术,包括单阶跃、双阶跃、循环伏安、交流阻抗等技术,并且重点讲解了阻抗图谱的处理,同时还简要介绍了三电极体系的准备;最后介绍与电化学相关的各个交叉学科的基础知识,包括腐蚀、沉积、溶解、非线性电化学,专题包括一次电池、二次电池、电容器、氯碱电解工程、医用特种电池、扫描隧道显微镜、油水界面电化学、 CO_2 电化学还原等。

本书适合于高等学校电化学反应工程、电化学、材料化学、电分析化学、金属腐蚀与防护、电镀、新能源材料与器件、有机电化学等相关专业本科学生、研究生的教学和参考使用,同时也适合作为相关科研人员的专业参考书。

图书在版编目(CIP)数据

电极过程动力学:基础、技术与应用/徐艳辉,耿海龙编著. —北京:化学工业出版社, 2015. 5
ISBN 978-7-122-23500-8

I. ①电… II. ①徐…②耿… III. ①电极-电化学反应-动力学-高等学校-教材 IV. ①0646. 54

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 066409 号

责任编辑:李玉晖
责任校对:宋 玮

文字编辑:云 雷
装帧设计:刘剑宁

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 刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装 订:三河市宇新装订厂
850mm×1168mm 1/32 印张 9½ 字数 258 千字
2015 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888 (传真:010-64519686) 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: 38.00 元

版权所有 违者必究

前 言

电极过程动力学，有时直接称之为电化学，它研究带电粒子的传输和反应。周仲柏和陈永言、查全性、吴浩青等前辈均有专著，他们的书写得相对深奥一些，笔者认为他们的书更加适合于有一定电化学基础的学生学习，而相对于初学者来说有点难，其中周仲柏和陈永言的《电极过程动力学基础教程》一书相对更加基础一些。相关专业大学生一般在大二下学期或者大三学习这门课程。

电极过程动力学课程的特点是：①涉及诸多方程，很多概念比较抽象，不少学生学习时感到比较吃力；②实践性较强，很多知识点，只有做了相关的电化学实验以后才会真正的理解；③属于半经验的理论，因此存在一些看起来“矛盾”的结论或者假设；④知识点比较杂。

本书编著者徐艳辉从本科开始一直从事电化学方面的学习与研究，出国在外留学的5年时间也一直从事电化学研究，阅读了一些英文电化学专著。回国后在苏州大学从事电化学方面的科研与教学工作，对电极过程动力学这门课有较深的理解。另一编著者耿海龙，主要从事锂离子电池正极材料的研究与产业化，积累了大量实际经验。本书根据编著者的教学与科研经验，设计各个知识点展开的顺序，加入大量的插图，使学生更加容易接受；力图用最简单通俗的语言讲清楚科学概念，其中穿插历史故事、名人轶事，增加学生学习乐趣。

本书分为3章。第1章介绍电极过程动力学基础知识，首先分别介绍一些基本的概念，然后分别介绍浓差极化与电化学极化动力学特征，最后介绍混合控制。第2章介绍各种电化学测试技术，包括电极体系制备、循环伏安、交流阻抗等。第3章介绍应用电化

学，对各个电化学分支做简要的原理性的介绍，包括非线性电化学、CO₂ 电化学还原、溶解、电镀、腐蚀等。

感谢学生（吴军、李志虎、吴群、韩丽娟、范富强、孙丰霞、陈桂敏、陈培雷、盛锁江和蔡陈楠，加拿大滑铁卢大学 COOP 留学生 Lauren Lesergent 和 Ahmed Amin）多年的工作积累和有益的讨论，感谢朋友们（湖州创亚动力电池材料有限公司胡博、王双才、胡学平等，山东齐星新材料科技有限公司的王振伟、赵立平等，苏州大学能源学院孙迎辉博士）有意义的讨论。

谨以此书致作者的家人，她们是徐艳辉的家人鞠华博士、女儿徐鞠霄萌和徐鞠涵钰，耿海龙的家人刘博文博士和女儿耿睿欣。

编著者
2015 年 3 月

目 录

第1章 基础	1
1.1 能斯特方程推导	4
1.2 绝对电极电位	7
1.3 水的特性	7
1.4 电极过程动力学历史	9
1.5 电化学反应的特点	13
1.6 三电极体系	14
1.7 基本步骤简述	18
1.8 电极过程	19
1.9 电极过程动力学研究的内容以及本书的思路	21
1.10 界面荷电层的形成与界面图像	24
1.11 界面吸附过程	27
1.12 界面模型	28
1.12.1 紧密层模型	30
1.12.2 分散层模型	30
1.12.3 GCS 模型	32
1.13 电毛细曲线	37
1.13.1 毛细现象	37
1.13.2 电容概念	37
1.13.3 表面吸附量与表面超量的概念	38
1.13.4 固体电极表面张力测定方法	39
1.13.5 电毛细曲线用途	40
1.13.6 表面活性的一般规律	42
1.14 吸附等温式	44

1.15	电化学步骤的动力学方程	47
1.15.1	基本方程	47
1.15.2	交换电流与温度的关系	53
1.15.3	标准反应速率常数	53
1.15.4	交换电流与标准反应速率常数的关系	54
1.16	电化学平衡与电化学极化	56
1.16.1	目标体系平衡电位的建立	56
1.16.2	净电流	58
1.17	控制步骤的概念	63
1.18	相间电势与电动势	69
1.19	零电荷电位	72
1.20	特性吸附	73
1.21	液相传质步骤动力学	75
1.21.1	扩散驱动力简述	76
1.21.2	扩散	77
1.21.3	浓差极化	79
1.21.4	扩散层、边界层、界面双电层	84
1.21.5	扩散层中电场对稳态扩散的影响	88
1.22	混合控制	94
1.23	分散层电位的影响	98
1.24	多电子、多步骤电化学过程	101
1.24.1	前置化学转化步骤分析	102
1.24.2	后置化学转化步骤分析	104

第2章 测试技术

2.1	电极体系制备简述	107
2.1.1	溶液配置	107
2.1.2	电极制备	108
2.1.3	欧姆压降的干扰	110
2.1.4	阵列式电极-微电极组	111
2.1.5	薄液膜电池	111
2.1.6	参比电极	111

2.1.7	突出控制步骤	112
2.2	暂态扩散动力学测试技术简介	113
2.2.1	平面电极	114
2.2.2	微电极	119
2.2.3	界面双电层的干扰	121
2.3	混合控制中的暂态技术	123
2.3.1	恒电流阶跃, 反应完全不可逆	123
2.3.2	电势阶跃技术, 反应完全不可逆	126
2.3.3	完全可逆反应, 恒电位阶跃	128
2.3.4	准可逆条件下的恒电位阶跃	130
2.4	旋转(圆环)圆盘电极	134
2.5	循环伏安	143
2.5.1	循环伏安	143
2.5.2	界面电容与串联电阻对 CV 的影响	148
2.5.3	吸附物质的 CV	149
2.5.4	多步过程的 CV	150
2.6	双电位阶跃	153
2.7	微电流阶跃	155
2.8	双阶跃消除界面双电层的干扰	156
2.9	恒电量阶跃	157
2.10	交流技术	158
2.10.1	基本元器件的阻抗特征	159
2.10.2	CDC 码	171
2.10.3	两个以上时间常数的电路	172
2.10.4	无限传输线模型简述	174
2.10.5	双曲元件	175
2.10.6	Warburg 阻抗	178
2.10.7	其它效应	179
2.10.8	大极化条件下的 EIS	180
2.10.9	交流极谱技术简介	181
2.10.10	可逆性	181

2.10.11	K-K 关系	182
2.10.12	阻抗数据的处理	184
2.10.13	分形几何效应	188
2.10.14	多孔效应	189
2.10.15	拟合结果的识别	192

第3章 应用 195

3.1	HRR 反应分析	195
3.2	溶解过程简述	197
3.3	金属电沉积	199
3.4	钝化现象	202
3.5	腐蚀现象	203
3.6	燃料电池原理	209
3.7	一次电池	213
3.8	二次电池简述	217
3.8.1	有效放电容量	218
3.8.2	充放电曲线信息	218
3.8.3	碱锰电池	221
3.8.4	铅酸电池	222
3.8.5	H ₂ -镍电池	227
3.8.6	Zn-Ni 电池	228
3.8.7	Fe-Ni 电池	229
3.8.8	超铁电池	230
3.8.9	Cd-Ni 电池	230
3.8.10	Zn-AgO 电池	232
3.8.11	镍氢电池	233
3.8.12	锂(离子)电池	234
3.9	非线性电化学现象	239
3.9.1	分歧	242
3.9.2	单晶 Pt 电极上 CO 化学氧化	243
3.9.3	电化学振荡分类	245
3.9.4	数学模型	247

3.9.5	非线性电化学行为的实验研究	250
3.9.6	非线性电化学现象研究的难点	253
3.9.7	燃料电池催化剂利用率	254
3.10	氯碱电解工程简述	258
3.11	快离子导体简述	259
3.12	医用特种电池简述	264
3.12.1	Zn-HgO 原电池	265
3.12.2	Li-I ₂ 原电池	266
3.12.3	中倍率锂基电池	266
3.12.4	高倍率锂基电池	267
3.12.5	二次电池	268
3.12.6	展望	269
3.13	扫描隧道显微镜技术简介	269
3.14	CO ₂ 电化学还原	272
3.15	环境电化学简述	275
3.16	电化学电容器简介	276
3.17	电化学传感器简介	281
3.18	油水界面电化学简介	281
参考文献		283

第1章 基 础

按照 Bockris 的观点, 电化学包含两个分支。一个是离子电化学, 又称离子导体的物理化学, 涉及离子-溶剂分子的相互作用、离子-离子相互作用、液相中离子的传输以及离子液体, 它研究离子溶剂化、离子传输机理、溶质的离解过程等。另一个是带电界面的物理化学, 即电极过程动力学, 带电界面指电子导体和离子导体的界面, 是研究界面处带电粒子参与的反应具有的特征, 这部分内容有时也涉及或者包含离子电化学中的知识, 比如液相扩散, 不过不会探究内在的机理, 而是直接使用公式。本书针对第二类电化学展开讨论。

如前所述, 电极过程动力学是研究界面上的反应, 一般情况下是指固相和液相之间的界面。液相中的反应物质在固/液界面反应, 生成的产物或者进入溶液, 或者以气体形式离开, 或者以固体形式沉积在固体表面 (此时由于新的固/液界面的形成, 问题会变得更加复杂), 或者进入固体中。固/液界面的性质必然会影响到在界面发生反应的反应速率。固体表面的原子排布不是一成不变的, 取决于环境和固体的结晶取向而存在多种排布方式, 甚至还有重构现象。不同的结晶面具有明显不同的原子或者离子排布。固体表面原子或者离子的排布结构不同就会影响到在固/液界面发生的反应的进程、选择性和/或速率。而且, 在实际应用中的固体电极都是多晶材料, 这使问题进一步复杂化。

例如, 在一定的条件下, Au111 表面会向更加稳定的 $\sqrt{3} \times 22$ 结构转变; Au111、Au110 和 Au100 表面原子数分别为 $1.39 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、 $0.85 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 和 $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, 饱和单层氢吸附量也不同, 分别为 $223 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ 、 $136 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ 和 $192 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$, 这种表面差异也必然会导致电化学行为的差别, 电极过程是界面过程, 必然受到固体电极表面原子/离子排布结构的影

响。不同的固体电极表面原子排布会显示不同的电化学活性。逸出功也受电子离开固体时是从哪个晶面离开的这个因素的影响。单晶 Au(111) 和 Au(100) 表面在 0.1mol/L HClO_4 中的 CV, 如图 1-1 所示, 以可逆氢电极作为参比电极 (RHE), 对电极为金属铂, 扫描速度为 50mV/s。可看出两种表面的氧化性有所不同, 还可以看出都存在重构现象。

对于两个体系开路电位在 0.7~0.9V, 对于 Au(111) 晶面, 两个位于 1.35V 和 1.55V 附近的氧化峰代表金的两步氧化步骤; 1.2V 附近的还原峰对应氧化金的还原。还原峰低电位一侧的宽的肩峰, 一般认为是由于表面的缺陷引起的。位于 0.7V 和 0.5V 附近的宽峰对应表面金原子的重构 [对于 Au(100) 面重构的氧化峰位于 0.9V 附近]。Au(100) 晶面的电化学活性有所差别, 氧化过程中先后出现一个肩峰、两个氧化峰和一个位于 1.56V 附近的平台。两个晶面的氧化行为完全不同。

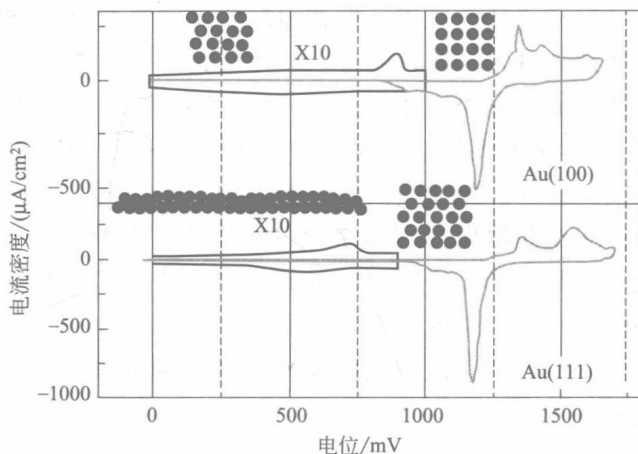


图 1-1 Au(111)、Au(100) 单晶电极在 1mol/L HClO_4 溶液中的循环伏安行为以及不同电位下的表面原子结构排布

还有一个典型的问题就是溶液的纯度。即使是 99.999% 纯度的化学试剂, 用超纯水配置出来的溶液, 其杂质也可能明显影响固/液界面的精细结构, 并进而影响电化学反应的进程、速率和机

理,尤其是,当那 0.001% 的杂质是表面活性很高的成分时,这种影响尤为明显,如 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 等。这类杂质都有在表界面位置富集的倾向,它们在表界面处的浓度远大于在液相本体中的浓度。一个典型的例子就是关于 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 的研究,作为锂盐,在锂离子电池中使用时,其电导率接近商业化的 LiPF_6 ,虽然其阴离子的热稳定性和水解稳定性低于 TFSI (因为 S—F 键的稳定性不如 C—F 键),但是好于 LiPF_6 。最初的研究结果显示,该盐对锂离子电池正极铝基体的腐蚀性很强,这种结论基本排除了该锂盐在锂离子电池中广泛应用的可能性。但是最近的研究显示,这种腐蚀性是由该锂盐合成过程中引入的氯化物杂质引起的,这最新的结论基本上又“救活了”该锂盐。当然,不排除将来重新得出该锂盐对 Al 基体腐蚀性高的结论的可能性。这个例子说明了杂质对电极过程动力学研究干扰的严重程度。

在仔细研究电极过程动力学的发展历史后,基本上可以得出下面的结论:①电极过程动力学具有半经验半理论的特点,这决定了在某些知识点上会存在相互矛盾的现象,这与这门课中一些知识点源自于半经验的实验发现有关系,一般来说,100% 的理论推导出来的一套模型/理论,是能够自圆其说而不存在自相矛盾的地方的。从电极过程动力学理论发展历程上看,经历了实验结果分析→某一个理论/模型的提出→该模型/理论不符合新的实验发现→新的理论/模型提出→……如此反复的过程,最后形成目前的电极过程动力学理论。因此,并不排除在将来我们目前所学的电极过程动力学理论被否定的可能性。②目前的电极过程动力学理论,是建立在杂质基础上的电极过程动力学理论,有国外学者称之为“肮脏的电极过程动力学理论”,因为没有办法完全排除杂质的干扰。

可以说,每个人都可以提出一个理论/模型,只要这样的理论/模型能够解释以往的实验发现,并能解释新的发现,它就会被承认和接受。但是,至少在目前,还是有充足的理由去学好这门课程:①这一套电极过程动力学理论还是很好地适应了目前应用科学的发展,可以解释大部分电化学科学中的实验发现;②若想否定一个模型/理论,必须要很好地掌握这个模型/理论的核心思想,只有掌握

得好,才有可能更好地去推翻。

1.1 能斯特方程推导

能斯特方程是电极过程动力学中一个重要的方程,几乎所有动力学公式的推导都离不开能斯特方程,其英文为 Nernst Equation。通过热力学和动力学方法都可以推导出能斯特方程。关于动力学的推导方法,以后会提及。热力学上该方程的推导可以简单总结如下。

通常的化学反应都是在恒温、恒压下进行的,根据物理化学知识,可以根据吉布斯自由能的变化判断反应方向,即自发反应都是向吉布斯自由能减小的方向进行,即

$$(\Delta G)_{T,p,\dots} \leq 0 \quad (1-1)$$

式中, G 表示吉布斯自由能, T 代表系统的温度, p 代表压力, ΔG 代表自由能的变化量,下标表示相应的量在反应过程中是保持恒定的。也可以根据物质的化学势判断反应进行的方向,化学势定义^①为

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_j,\dots} \quad (1-2)$$

式中, n_i 代表物质 i 的摩尔数, μ_i 代表物质 i 的化学势。式(1-2)可以简单地理解为单位摩尔物质的吉布斯自由能。对于化学反应,达到平衡条件是任意物质的化学势在系统空间的任意位置都是相等的。

对于电化学反应



大写字母代表反应物或者产物,前边的小写字母代表参与反应的物质的量。上述反应的吉布斯自由能的变化为:

$$\Delta G = aG_A + bG_B - cG_C - dG_D \quad (1-4)$$

在标准条件下为

$$\Delta G^0 = aG_A^0 + bG_B^0 - cG_C^0 - dG_D^0 \quad (1-5)$$

① 化学势的定义有四种,这里仅引用最常用的一种。

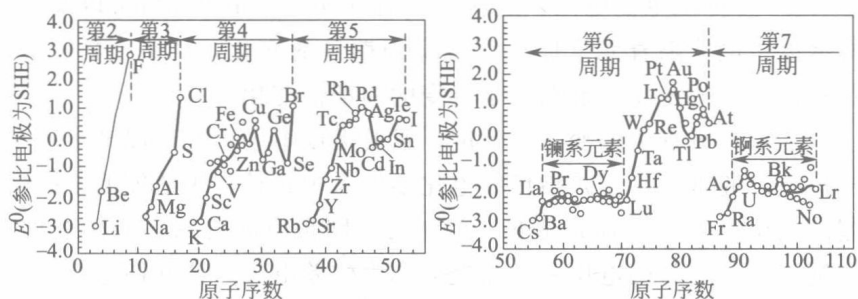


图 1-2 元素的标准电极电位 (E^0) 和原子序数的关系
SHE—标准氢电极

根据 Vanhoff 方程, 有

$$G_i = G_i^0 + RT \ln \alpha_i \quad (1-6)$$

式中, α_i 代表 i 物质的活度。式(1-4) 减去式(1-5), 得到

$$\Delta G - \Delta G^0 = a(G_A - G_A^0) + b(G_B - G_B^0) - c(G_C - G_C^0) - d(G_D - G_D^0) \quad (1-7)$$

利用式(1-6) 得到

$$\Delta G - \Delta G^0 = aRT \ln \alpha_A + bRT \ln \alpha_B - cRT \ln \alpha_C - dRT \ln \alpha_D \quad (1-8)$$

即

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d} \quad (1-9)$$

电化学反应的吉布斯自由能与电动势的关系为

$$\Delta G = -nFE \quad (1-10)$$

式中, E 代表电动势; n 代表转移的电子数; F 是法拉第常数。标准条件下为

$$\Delta G^0 = -nFE^0 \quad (1-11)$$

根据式(1-9) ~ 式(1-11), 得到

$$-nF(E - E^0) = RT \ln \frac{\alpha_A^a \alpha_B^b}{\alpha_C^c \alpha_D^d} \quad (1-12)$$

即

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_C^c \alpha_D^d}{\alpha_A^a \alpha_B^b} \quad (1-13)$$

E^0 为标准电极电位, 这就是能斯特方程。深入分析可以发现, 标准电极电位随着元素原子序数呈周期性的变化, 如图 1-2 所示, 这种周期性的变化可能源自于焓变的周期性变化。

能斯特方程中的变量是活度, 只要活度不同, 都可以产生一个电位差。通常意义上是指传统电化学体系中各种粒子活度的不同引起的电位差。大多数情况下, 活度的不同是由浓度的不同引起的, 浓度的差别引起的电位差, 习惯上称为浓差电位。此外还包括液接电位和膜电位。前者有时也叫液接界电位^①, 基础电化学研究中经常涉及这个概念, 它是指因为电解质中离子的扩散速度不同所引起的电位差。如果两种不同的溶液被半透膜隔开, 半透膜允许某种离子传输而禁止另一种离子传输, 或者是发生溶液中某离子与隔膜中离子的交换, 那么最终导致跨越膜的电位差的形成, 称为膜电位, 即所谓的 Donnan 电位, 如图 1-3 所示。

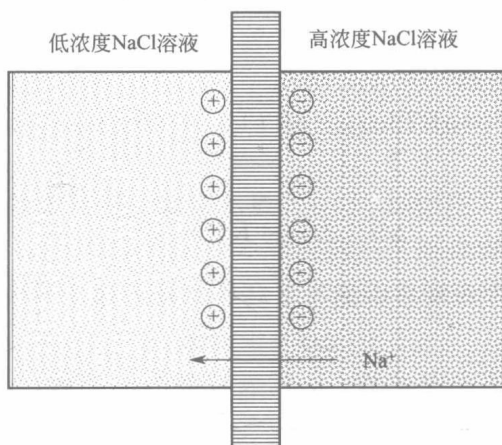


图 1-3 膜电位形成示意图

中间是只允许 Na^+ 通过的隔膜, 右侧是高浓度的 NaCl 溶液, 左侧浓度低。在 Na^+ 从右侧穿过隔膜进入左侧后, 形成的电场最终会阻止 Na^+ 的进一步传输而达到平衡, 于是形成跨越隔膜的电位

① 有些文献称为“电势”, 如此处称“接界电势”, 英文是 potential, 本文作者认为在电化学中二者可视为无差别。

1.2 绝对电极电位

在电化学中，一般以可逆氢电极的电极电位作为参考点，即所谓的标准氢电极电位^①。在研究其它电化学反应时使用的电极电位都是相对于标准氢电极的电极电位而言，即人为规定标准氢电极的电极电位为0。从物理角度来说，当以无穷远处电子能量为参考点时，标准氢电极的电极电位究竟位于什么位置呢？相关研究一度成为研究热点，但是直到现在还存在争论。从热力学循环角度看，要分析标准氢电极在物理学中的“能量空间”所处的位置，需要分析的过程至少应包括：

- ① 气态氢气分子分解成气态氢原子；
- ② 气态氢原子变成气态氢离子；
- ③ 气态氢离子进入水相；
- ④ 进入水相的气态氢离子水合成水合氢离子。

需要计算每一个过程伴随的能量变化，但是其中存在着不确定的因素，如进入水相的水合氢离子的水合程度的确认，直观讲就是水相中每个质子究竟被几个水分子水合的问题还不是明确的。于是，不同的研究者会采用不同的模型描述上述热力学过程，得到的结果也略有差别。根据相关文献的报道，标准氢电极的绝对电极电位数值在 $-4.05 \sim -4.85\text{V}$ 范围。在30多年前，IUPAC建议标准氢电极的绝对电极电位为 -4.44V ，后来又修正为 -4.24V 。

物理学中，以无穷远为能量参考点时，主要电极电对的位置，如图1-4所示（标准氢电极的绝对电极电位为 -4.24V ）。

1.3 水的特性

水分子，化学式为 H_2O ，确切的表示应当是 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ， n 代

^① 实际应用中，研究者会根据体系的不同而选择不同的参考（即参比电极），如锂离子电池体系中常用 Li/Li^+ 作为参比电极，碱性溶液中一般使用 Hg/HgO ，含 Cl^- 的溶液中一般使用 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 或者 Ag/AgCl 等。不过本质上都是以标准氢电极作为参考的。