

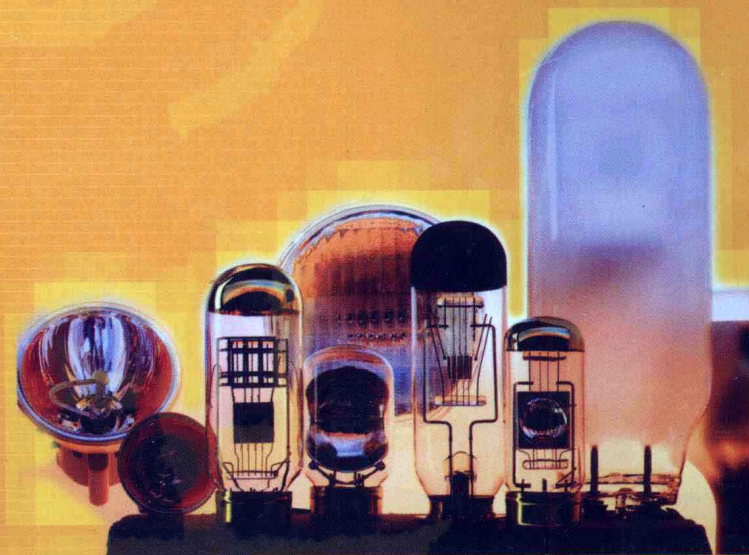


厦门大学南强丛书

XIAMEN DAXUE NANQIANG CONGSHU

■【第四辑】■

# 应用电化学基础



吴辉煌 ○ 编著



厦门大学出版社  
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

厦门大学南强丛书

【第四辑】

# 应用电化学基础

吴辉煌 编著



厦门大学出版社  
XIAMEN UNIVERSITY PRESS

**图书在版编目(CIP)数据**

应用电化学基础/吴辉煌编著. —厦门:厦门大学出版社,2006.3

(南强丛书·第4辑)

ISBN 7-5615-2535-4

I. 应… II. 吴… III. 电化学 IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 016397 号

厦门大学出版社出版发行

(地址:厦门大学 邮编:361005)

<http://www.xmupress.com>

[xmup@public.xm.fj.cn](mailto:xmup@public.xm.fj.cn)

厦门昕嘉莹印刷有限公司印刷

(地址:厦门市前埔东路 555 号 邮编:361009)

2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月第 1 次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:27.5 插页:2

字数:480 千字

定价:50.00 元

本书如有印装质量问题请寄承印厂调换

## 厦门大学《南强丛书》编委会

主任委员:朱崇实

副主任委员:孙世刚 李建发

委员:(按姓氏笔画为序)

万惠霖 王旭 庄宗明 朱崇实 孙世刚

李建发 陈支平 陈金灿 陈福郎 林昌健

周昌乐 洪华生 胡培兆 蒋东明 廖益新

秘书:陈福郎

# 序

南  
方  
之  
强

厦门大学在 85 年前由著名爱国华侨领袖陈嘉庚先生所创办,有着厚重的文化底蕴和光荣的传统,是中国近代教育史上第一所由华侨出资创办的高等学府。陈嘉庚先生所处的年代,是中国社会最贫穷、最落后,饱受外侮和欺凌的年代。陈嘉庚先生非常想改变这种状况,他明确提出:中国要变化,关键要提高国人素质。要提高国人素质,关键是要办好教育。基于教育救国的理念,陈嘉庚先生毅然个人倾资创办厦门大学,并明确提出要把厦大建成“南方之强”的目标。据我所知,“南方之强”是有典故的,最早是孔夫子的话,被记载在儒家经典《礼记·中庸》中,寓意“宽柔以教”。陈嘉庚先生用这四个字作为厦大的奋斗目标,蕴涵着他对厦门大学的殷切期望,代表着厦门大学师生的志向。因此,厦门大学的校训“自强不息、止于至善”和校歌中咏唱的“吁嗟乎,南方之强!”标明了要使地处中国南方的厦门大学以自己的鲜明特色跻身于世界一流大学之林的目标。用“南强”二字作为本丛书的书眼,我想其意不言自明。

江泽民同志在北大百年校庆中对大学的功能作了很好的概括。作为一所大学,特别是一流大学,“应该是认识未知世界、探求客观真理、为人类解决面临的重大课题提供科学依据的前沿,应该是知识创新、推动科学技术成果向现实生产力转化的重要力量,应该是民族优秀文化与世界先进文明成果交流借鉴的桥梁”。目前,厦门大学是国家“211 工程”、“985 工程”重点建设的高水平大学之

一,历任的党和国家领导人都非常重视和关注厦门大学的建设和发展。邓小平、江泽民等中央领导同志都亲临厦门大学视察,对厦门大学的发展提出了殷切期望。在厦门大学 80 周年校庆时,江泽民同志专门给厦门大学写来贺信,希望厦门大学能够继承和发扬嘉庚精神,把厦门大学办成一所国内外知名的高水平大学。我们要完成这个重大的历史使命,其中很重要的一项工作就是把学校的资源用在最有效提升学术水平上。出版一批高水平、能够反映学术前沿研究成果的学术著作正是这一需要使然。

在厦门大学建校 70 周年之际,厦门大学出版社出版了首辑《南强丛书》,共 15 部学术专著,影响极佳,广受赞誉,为校庆 70 周年献上了一份厚礼。此后,《南强丛书》又出版了数辑,使得《南强丛书》成为厦大的一个学术品牌。值此建校 85 周年之际,再遴选出一批优秀之作作为《南强丛书》出版,是全校师生员工的一个愿望。入选这批厦门大学《南强丛书》的著作多为本校优势学科、特色学科的前沿研究成果。著作者中有中科院院士、文科资深教授,有全国重点学科的学术带头人,有新近在学界崭露头角的新秀,他们都在各自的学术领域中受到瞩目。这批学术著作的出版,为厦门大学 85 周年校庆增添了喜悦和光彩。

大学出版社对大学的教学科研可以起到重要的推动作用,可以促进它所在大学的整体学术水平的提升。在 80 多年前,厦门大学就把“研究高深学术,养成专门人才,阐扬世界文化”作为自己的三大任务。厦门大学出版社作为厦门大学的有机组成部分,它的目标与大学的发展目标是相一致的。学校一直把出版社作为教学科研的一个重要的支撑条件,在努力提高它的水平和影响力的过程中,真正使出版社成为厦门大学的一个窗口。厦门大学《南强丛书》的出版汇聚了著作者及厦门大学出版社所有同仁的心血与汗水,为厦门大学的建设与发展作出了一份特有的贡献,我要借此机会表示我由衷的感谢。我期望厦门大学《南强丛书》不仅在国内学术界产生反响,更希望其影响被及海外,在世界各地都能看到它的身影。这是我,也是全校师生的共同心愿。

厦门大学校长 朱崇实  
《南强丛书》编委会主任

2006 年 2 月 28 日

# 前 言

现代电化学被认为是一门相对独立的交叉学科,其主要研究内容涉及能源、材料、生命和环境等重大问题。应用电化学作为电化学的学科分支,它与电化学的关系就像应用化学与化学的关系,是理论电化学和工业电化学之间的桥梁。应用电化学以电化学的基本理论为基础,同时具有自身的学科特点,从研究体系的差别可见一斑。首先,在许多情况下应用电化学的研究体系是大尺寸的体系,大面积电极上的传质条件十分复杂,电流呈不均匀分布,不能用电极过程动力学与机理研究中那样的数学模型进行描述。其次,应用电化学的研究体系是综合的体系,不仅不能回避电极上和电解液中的副反应,而且必须同时考虑辅助电极上的电化学过程。最后,然而也是最重要的一点,应用电化学的研究体系必须是一个需要讲求效益的体系,具有实用价值的电化学过程和器件务必能够取得良好的社会效益和经济效益,因此某些在理论电化学中不受关注的问题成为应用电化学中重点考虑的问题。由于学科自身的特点所决定,应用电化学中采用的理论方法往往是宏观的方法,在许多场合下很难像理论电化学中那样在分子或原子水平上解释过程的现象。本书定名为“应用电化学基础”,旨在比较系统、深入地阐述应用电化学的基本原理,以帮助读者更好地理解某个具体电化学生产过程的工艺原理,为开展技术创新提供支撑。

一个电化学过程的开发大致需要经历以下阶段:基本构想→实验室研究→工艺研究→放大试验→工业化。基本构想的提出必须以拥有系统深入的基础电化学知识和丰富的实际经验为前提,基础电化学知识包括电解质溶液、电极/溶液界面结构和电极反应动力学等理论电化学中的基本概念和原理。为了开展实验室研

究,必须掌握基本的电化学实验方法。在开展电化学工艺研究时,必须具备物料衡算和能量衡算、流体力学、传质与能量传递、电极上电流分布和电位分布、反应器的设计与性能分析等方面的知识。放大试验必须具备过程与设备放大的理论知识和实际知识。工业化过程则涉及设计与制造,营销、包装和分配,维修与备用品的预测等方面的问题。基于上述情况,本书分七章阐述应用电化学的基本原理:

第1章“电化学热力学”,概要地介绍电解质溶液和电极/溶液界面的热力学。本章中的不少概念虽在物理化学课程中已有涉及,但由于这些基本概念非常重要,有必要结合实际问题重新进行阐释。非水溶液体系的使用日趋普遍,本章将非水溶液的电化学热力学问题作为重点之一。

第2章“电极反应动力学基础”,重点讲述不同类型电极过程的动力学特征和电极过程分析的基本方法,揭示影响电极反应速率和反应选择性的因素。有机电合成研究的活跃展开大大丰富了电极反应动力学的概念和原理,本章反映了这种情况。

第3章“电极材料”,介绍电解和电合成、电化学能量转换中用的电极材料,以及电极材料的催化作用和不同材料上发生的特殊电极反应。与第2章比较,本章讨论的电极过程更多地涉及表面过程或电极材料本身的组成变化和结构变化。

第4章“电化学体系的传输现象和电流分布”,在复习流体力学概念的基础上,阐述电解质溶液中、电极上和隔离器(隔膜和离子交换膜)中的传输现象和基本规律。与此同时,讨论了电极上的电流分布及其影响因素。电极上传质速率的理论分析和实验测定是电化学反应器设计与性能分析的基础。

第5章“电化学反应器”,首先结合工业电解的过程管理介绍电解过程经济优化、物料衡算、能量衡算和电压衡算的基本方法,然后根据现代化学反应工程学的概念,分别对间歇式电化学反应器、连续搅拌箱式电化学反应器(CSTER)、柱塞流电化学反应器(PFER)和颗粒床反应器的操作特性和设计原理进行讨论,最后介绍多孔电





极理论与电池模拟。

第6章“电化学沉积和溶解”，讲述电化学表面处理和加工的基本原理，包括金属和合金的电沉积、金属的阳极溶解和氧化膜生长，最后简单介绍金属腐蚀和防护的原理。

第7章“熔盐电化学和固体电解质电化学”，介绍熔盐和固体电解质的性质以及在这些介质中的电极反应特点，并列举了熔盐电化学和固体电解质电化学的应用前景。熔盐和固体电解质是高温条件下的离子导体，在这些介质中的电极反应与水溶液中的有所不同。

半导体光电化学和光电转换原理是应用电化学的重要组成部分，由于篇幅限制，本书没有涉及这方面的内容。不过有关的原理已在另一书中进行较详细的讨论（见吴辉煌主编，《21世纪化学丛书——电化学》，北京：化学工业出版社，2004）。

为了适应社会需求，厦门大学化学专业长期以来设置了应用电化学课程供本科生选修，并开展应用电化学方向研究生的培养。根据工作安排，从1984年起我一直承担研究生课程的教学工作，并从事若干课题的应用基础研究。由于教学和科研工作的需要，本人比较关心应用电化学的学科进展，收集了不少相关资料，从而为本书的编写奠定了基础。本书尽量引入近几年来出现的新概念、新理论、新方法，力图体现理工结合、理论联系实际的特色。书中固体电解质电化学部分由王世忠博士撰写。

应用电化学的学科领域非常宽广，限于本人的学识和能力，书中难免存在不妥或差错，敬请同行和读者批评指正。在本书编写过程中得到厦门大学化学化工学院和厦门大学出版社的鼓励和支持，谨致衷心感谢。

吴辉煌

2005年10月

# 目 录

## 总 序 前 言

第 1 章 电化学热力学	(1)
1.1 电解质溶液的热力学性质	(1)
1.1.1 溶剂的基本性质	(1)
1.1.2 离子与溶剂的相互作用	(4)
1.1.3 离子与离子的相互作用:电解质溶液的活度	(10)
1.2 电池反应的热力学	(13)
1.2.1 可逆电池的开路电压	(13)
1.2.2 电化学能量转换的热力学分析	(16)
1.2.3 理想电解槽的能量需求:电解水的热力学分析	(18)
1.3 界面电位差和相对电极电位	(21)
1.3.1 电极/溶液界面的电位差	(21)
1.3.2 平衡电极电位	(23)
1.3.3 非水溶剂中的平衡电极电位	(25)
1.3.4 液接电位	(28)
1.4 理想极化电极的热力学	(30)
1.4.1 两类典型的带电界面相	(30)
1.4.2 理想可极化带电界面相的 Gibbs-Dühem 公式	(31)
1.4.3 电毛细曲线和微分电容曲线	(32)
1.4.4 零电荷电位	(36)
1.5 有机物分子的可逆吸附	(37)
1.5.1 有机分子可逆吸附的一般特征	(38)
1.5.2 吸附等温线和表面层模型	(39)

1.5.3 基于吸附原理的电化学分离技术·····	(41)
参考文献·····	(43)
<b>第2章 电极反应动力学基础</b> ·····	(45)
2.1 双电层结构基本知识·····	(46)
2.1.1 分散层理论·····	(46)
2.1.2 离子的吸附·····	(50)
2.1.3 离子特性吸附对双电层结构的影响·····	(52)
2.2 简单电子传递反应动力学的唯象描述·····	(54)
2.2.1 电极电位对电子传递反应速率的影响·····	(54)
2.2.2 Butler-Volmer 方程及其简化形式·····	(56)
2.2.3 标准交换速率常数 $k^0$ ·····	(59)
2.2.4 双电层结构对电极反应速率的影响·····	(59)
2.3 金属电极上的电子传递理论·····	(62)
2.3.1 若干重要概念·····	(62)
2.3.2 Marcus 理论·····	(67)
2.3.3 LDK 理论·····	(72)
2.4 多步骤电极反应·····	(74)
2.4.1 伴有溶液中化学反应步骤的电极过程分类·····	(74)
2.4.2 多步骤电极反应动力学方程的建立·····	(80)
2.4.3 电极反应的动力学参数·····	(84)
2.5 浓度极化·····	(88)
2.5.1 稳态传质的半经验处理;Nernst 扩散层模型·····	(88)
2.5.2 电荷传递步骤和传质步骤联合控制下的稳态伏安曲线·····	(91)
2.5.3 动力电流和反应过电位·····	(94)
2.5.4 稳态伏安法和半波电位·····	(96)
2.5.5 旋转圆盘电极的应用·····	(100)
2.6 非稳态扩散·····	(101)
2.6.1 扩散方程和边值条件·····	(101)
2.6.2 电位阶跃暂态过程·····	(103)
2.6.3 电流阶跃暂态过程·····	(106)
2.6.4 线性电位扫描暂态过程·····	(107)
2.6.5 循环伏安法简介·····	(108)
2.7 包含吸附步骤的电极反应动力学·····	(111)

2.7.1	Faraday 吸附及等温线的微分形式 .....	(112)
2.7.2	包含吸附中间物的电极反应动力学方程 .....	(116)
2.7.3	有机物吸附时的电极反应动力学分析 .....	(118)
2.8	电极反应的选择性 .....	(121)
2.8.1	平行电极过程 .....	(121)
2.8.2	竞争反应中产物分布的数学模型 .....	(123)
2.8.3	竞争反应的速率控制 .....	(126)
2.9	非水溶液中的电极反应 .....	(130)
2.9.1	非水溶剂的电位窗口和 pH 窗口 .....	(130)
2.9.2	溶剂对电极反应机理的影响 .....	(133)
2.9.3	溶剂对电子传递基元步骤的影响 .....	(140)
	参考文献 .....	(142)
<b>第 3 章</b>	<b>电极材料</b> .....	<b>(146)</b>
3.1	工业电解和电合成用的电极材料 .....	(146)
3.1.1	工业用电极材料的基本要求 .....	(146)
3.1.2	不同反应类型中电极材料的作用 .....	(148)
3.1.3	常用电极材料简介 .....	(152)
3.1.4	重要工业过程实际使用的电极材料 .....	(157)
3.2	电极材料的催化作用 .....	(160)
3.2.1	电极材料对反应速率的影响 .....	(160)
3.2.2	电催化剂的颗粒尺寸效应和载体的作用 .....	(165)
3.2.3	分子氧的还原与电催化 .....	(167)
3.2.4	氢和甲醇分子的氧化与电催化 .....	(171)
3.3	化学修饰电极 .....	(174)
3.3.1	UPD 原子层的电催化效应 .....	(174)
3.3.2	聚合物修饰电极和异相氧化还原催化 .....	(177)
3.3.3	生物功能电极和生物电催化 .....	(181)
3.3.4	反应选择性修饰电极 .....	(182)
3.4	电池活性材料及相关电极反应 .....	(183)
3.4.1	电池活性材料 .....	(183)
3.4.2	固体氧化物活性物质的电极过程 .....	(187)
3.4.3	固溶体的电极过程 .....	(191)

3.4.4	电化学嵌入/脱出反应	(194)
	参考文献	(195)
<b>第4章</b>	<b>电化学体系中的传输现象和电流分布</b>	<b>(200)</b>
4.1	电解质溶液中的传质方程	(200)
4.1.1	稀溶液中传质方程的一般形式	(200)
4.1.2	溶液中的电荷传输	(201)
4.1.3	二元溶液中的传质方程	(202)
4.1.4	浓电解质溶液中的传质	(205)
4.2	对流传质的理论分析	(206)
4.2.1	流体力学的若干概念	(206)
4.2.2	层流条件下平板电极上的稳态对流传质	(210)
4.2.3	湍流条件下的对流传质	(214)
4.3	对流传质的半经验关联	(217)
4.3.1	对流传质的半经验关联方法	(217)
4.3.2	传质系数的实验测定	(219)
4.3.3	常见二维电极的传质公式	(220)
4.4	隔膜和离子交换膜中的传输	(231)
4.4.1	隔离器的种类及其基本性质	(231)
4.4.2	隔膜中的传输	(235)
4.4.3	离子交换膜的电化学和传输性能	(238)
4.5	电流分布	(242)
4.5.1	概述	(242)
4.5.2	一次电流分布	(245)
4.5.3	二次电流分布	(247)
4.5.4	三次电流分布	(249)
	参考文献	(250)
<b>第5章</b>	<b>电化学反应器</b>	<b>(253)</b>
5.1	电解工程中的若干概念及基本计算	(253)
5.1.1	电解过程的技术经济指标	(253)
5.1.2	电解过程的经济优化	(256)
5.1.3	物料衡算	(258)
5.1.4	能量衡算	(261)
5.1.5	电压衡算	(264)

5.1.6	电化学反应器设计的一般原则 .....	(267)
5.2	间歇式电化学反应器 .....	(269)
5.2.1	非循环间歇式电化学反应器:扩散控制的情形 .....	(269)
5.2.2	非循环间歇式电化学反应器:活化控制的情形 .....	(272)
5.2.3	电解液连续循环的间歇式反应器 .....	(274)
5.3	连续搅拌箱式电化学反应器(CSTER) .....	(275)
5.3.1	极限电流条件下的理想反应器 .....	(275)
5.3.2	准极限电流条件下的快反应 .....	(279)
5.3.3	活化控制的情况 .....	(282)
5.3.4	电化学反应器与化学反应器的组合系统 .....	(283)
5.4	柱塞流电化学反应器(PFER):平行板电解器 .....	(285)
5.4.1	基本设计方程和活化控制的情况 .....	(285)
5.4.2	传质控制的情况:均匀电流密度近似处理 .....	(287)
5.4.3	湍流条件下的恒电压操作 .....	(289)
5.4.4	串联流动的单极式反应器组的操作特性 .....	(292)
5.5	颗粒床反应器 .....	(296)
5.5.1	颗粒床电极的若干概念 .....	(296)
5.5.2	填充床反应器的操作特性分析:金属相电位恒定的模型 ..	(301)
5.5.3	流化床反应器的操作特性分析:金属相电位可变的模型 ..	(306)
5.6	多孔电极理论与电池模拟 .....	(309)
5.6.1	电化学反应器中用的多孔电极 .....	(309)
5.6.2	二相多孔电极的宏观均一模型 .....	(310)
5.6.3	三相多孔电极的理论模型 .....	(317)
5.6.4	电池模拟 .....	(319)
	参考文献 .....	(321)
<b>第 6 章</b>	<b>电化沉积与溶解</b> .....	<b>(324)</b>
6.1	金属电沉积基础 .....	(324)
6.1.1	金属电沉积的基本过程 .....	(324)
6.1.2	电化沉积理论与晶核形成作为速率决定步骤的 动力学规律 .....	(326)
6.1.3	二维和三维成核—生长的宏观动力学 .....	(328)
6.1.4	沉积层微结构与电沉积条件的关系 .....	(332)
6.1.5	分散能力和添加剂的整平作用 .....	(335)

6.2	合金电沉积 .....	(338)
6.2.1	金属共沉积的基本条件和传统分类 .....	(338)
6.2.2	合金电沉积行为的理论解释 .....	(340)
6.2.3	电沉积合金的微结构和调变的合金多层结构 .....	(345)
6.3	金属的阳极溶解和氧化膜生长 .....	(346)
6.3.1	金属阳极行为概述 .....	(346)
6.3.2	金属活性溶解与超钝化溶解的动力学 .....	(349)
6.3.3	阳极膜形成的基本过程 .....	(352)
6.3.4	氧化膜的稳定性 .....	(356)
6.4	金属腐蚀和防护 .....	(357)
6.4.1	金属腐蚀的电化学机理 .....	(357)
6.4.2	金属防腐蚀方法 .....	(359)
	参考文献 .....	(361)
<b>第7章</b>	<b>熔盐电化学和固体电解质电化学</b> .....	<b>(364)</b>
7.1	熔盐电化学 .....	(364)
7.1.1	熔盐的结构与物理化学性质 .....	(364)
7.1.2	电极/熔盐的界面结构 .....	(373)
7.1.3	熔盐中的电极过程动力学与机理 .....	(375)
7.1.4	熔盐在工业电化学中的应用 .....	(377)
7.2	固体电解质材料及离子导电机理 .....	(379)
7.2.1	无机固体电解质的离子导电机理 .....	(379)
7.2.2	聚合物电解质的离子导电机理 .....	(382)
7.2.3	电化学能量转换和储存用的若干无机固体电解质 .....	(385)
7.3	固态离子导体的传输性质及电导测定 .....	(391)
7.3.1	固体材料中的缺陷平衡 .....	(391)
7.3.2	固体中的扩散 .....	(395)
7.3.3	固体电解质的电导 .....	(396)
7.3.4	氧离子—电子混合导体的电导测定 .....	(398)
7.4	电极/固体电解质界面的电极反应 .....	(405)
7.4.1	固体氧化物燃料电池的电极材料 .....	(405)
7.4.2	氧的阴极还原动力学 .....	(407)
7.4.3	氢的阳极氧化动力学 .....	(413)

7.4.4 电极反应动力学的进一步讨论 .....	(414)
参考文献 .....	(415)
<b>附 录</b> .....	(418)
附录 A 数学方法的应用 .....	(418)
A1 Laplace 变换和扩散方程的解 .....	(418)
A2 矢量和传输方程中的算符 .....	(421)
附录 B 常见物理量的单位及物理常数 .....	(424)
B1 常见物理量的单位 .....	(424)
B2 重要物理常数 .....	(425)



# 第 1 章

## 电化学热力学

### 1.1 电解质溶液的热力学性质

#### 1.1.1 溶剂的基本性质

电化学体系中最常见的离子导体有电解质溶液、离子融体和固体电解质，此外还有超临界流体<sup>[1]</sup>。电解质溶液由电解质和溶剂组成，除水之外，尚有许多有机溶剂和无机溶剂(如液态 HF、SO<sub>2</sub> 和 NH<sub>3</sub>)。水之外的其他分子液体溶剂称为非水溶剂<sup>[2]</sup>。为了获得预定的溶剂性质，可将非水溶剂与水或不同的非水溶剂混合，形成“混合溶剂”。为了研究电解质溶液的性质，必须先了解溶剂的性质。

##### 1.1.1.1 溶剂的热力学性质

在实际使用中人们最关心的溶剂热力学性质有沸点  $BP(T_b)$ 、熔点  $FP$  (或冰点)、蒸气压和蒸发热  $\Delta H_v$  等。沸点 ( $T_b$ ) 和熔点决定着溶剂呈液态的温度范围。蒸气压是基本的蒸发性质，同时是使用中溶剂毒性大小或其他有害性质的重要影响因素。不少有机溶剂在室温下的蒸气压较大，会对人体健康和安使用构成威胁。蒸发热  $\Delta H_v$  决定凝聚能密度(cohesive energy density)和溶解度参数(solubility parameters)。凝聚能密度  $C_{oh}$  和溶解度参数  $\delta_{sol}$  分别定义为

$$C_{oh} \equiv (\Delta H_v - RT) / V_m \quad (1.1.1)$$

$$\delta_{sol} \equiv C_{oh}^{1/2} = [(\Delta H_v - RT) / V_m]^{1/2} \quad (1.1.2)$$

式中  $V_m$  是摩尔体积； $C_{oh}$  是溶剂胶粘性(stickness)的量度，其值影响着在溶剂中创建能够接纳溶质分子或离子的“空洞”所需的能量。另一方面，溶解度参