

电化学

DIANHUA XUE

5

科学技术出版社

T015
3

电 化 学

(适用于电镀专业)

上海轻工业专科学校编

上海科学技术出版社

电 化 学

上海轻工业专科学校编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海发行所发行 上海纺织印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 4.625 字数 101,000

1978年8月第1版 1978年8月第1次印刷

书号: 15119·1956 定价: 0.39元

编写说明

本书原是我校电镀专业班的教材。这次在教学实践、广泛听取意见及向兄弟院校学习的基础上，进行了部分修改和补充，可作为电镀基础知识的教材或自学读物。

本书旨在普及。我们尽量联系电镀生产实际，对电化学基本知识作了系统论述，但对较复杂的理论问题，只作了简要说明。

本书由我校电镀教研组朱民生同志编写，经征求该组部分同志意见后定稿。

由于水平有限，书中缺点错误在所难免，希望读者批评指教。

上海轻工业专科学校

1978年6月

目 录

第一章 镀槽通电后的基本变化	1
第一节 两类导电体	1
第二节 电极反应	4
第三节 法拉第定律	6
一、法拉第定律	6
二、电流效率及其测定	10
三、电镀基本运算	15
第四节 电镀溶液的电导	19
第五节 电导率的测定	22
一、交流电桥法	22
二、简易测定法	24
第六节 离子迁移与电极反应	25
第七节 电镀生产中的双性电极现象	31
习 题	37
第二章 电极电位	40
第一节 铜-锌原电池	40
第二节 电极电位的产生	42
第三节 平衡电位与标准电化序	47
第四节 液体接界电位(扩散电位)	55
第五节 稳定电位	58
第六节 电极电位的测定	64
习 题	71

第三章 电极的极化	73
第一节 概述.....	73
第二节 电化学极化.....	75
第三节 浓差极化.....	77
第四节 极化曲线及其测量.....	81
一、极化曲线与极化度.....	81
二、极化曲线的测量.....	84
三、总极化曲线、分极化曲线与单极化曲线.....	88
第五节 极化曲线在电镀中的应用.....	91
第六节 析出电位.....	101
第七节 氢过电位.....	106
第八节 添加剂对电极极化的影响.....	112
一、吸附作用.....	113
二、吸附对阴极极化的影响.....	113
三、影响吸附的主要因素.....	115
四、影响吸附层阻化作用的因素.....	116
第九节 电镀时电极过程的简单分析.....	118
习 题.....	123
第四章 金属腐蚀与钝化	128
第一节 金属腐蚀.....	128
第二节 金属镀层的保护作用.....	132
第三节 金属钝化.....	135
一、电化学钝化.....	136
二、化学钝化.....	138
习 题.....	142

第一章 镀槽通电后的基本变化

电运动与化学运动是两种不同的运动形式，但是电运动与化学运动之间有着某种紧密的联系。这种紧密的联系正如革命导师恩格斯曾经揭示的那样：“电转化为化学变化，而且又从化学变化产生。”* 电化学主要研究的就是电能与化学能之间相互变换的规律。

“理论的基础是实践，又反过来为实践服务。”电化学在生产与科研中发展起来，又在国民经济中具有广泛而重要的应用。例如，电解方法可用于制备许多金属、非金属、盐类、碱类、有机化合物等；借助于电化学方法还可以研究和防止金属腐蚀的普遍问题；化学电池、氢电极、甘汞电极等也是通过电能与化学能相互转换而实现的；此外，电解精炼、电铸、电镀等也属于电化学范围。

所谓电镀，就是以直流电通入一定组成的电解质溶液，通过电能向化学能的转换，从而把金属镀到零件表面上的过程。本书尽可能从电镀生产实际出发，讨论电化学的基础理论。下面先讨论镀槽通电后发生的一些基本变化。

第一节 两类导电体

镀槽通电后，电流是经过怎样的回路而流动的呢？

图 1 是镀镍时的电流回路示意图。由图可见：电流从直流

* 恩格斯《自然辩证法》1971年版，第234页。

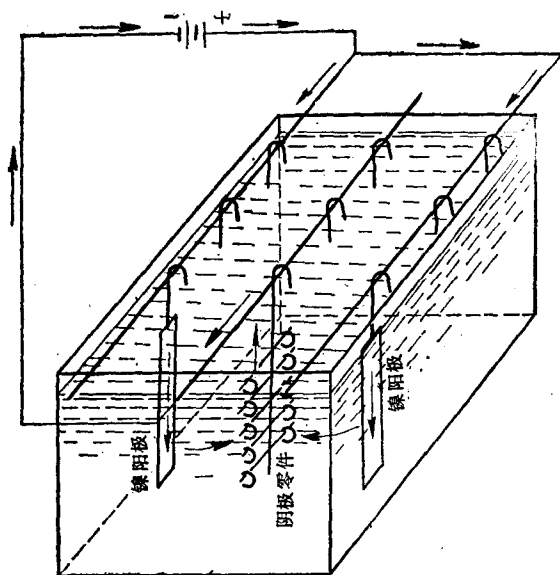


图 1 镀镍时的电流回路示意图

电源的正极流出,经过导线、汇流排、导电棒、而流入镀镍槽中的镍阳极,再从镍阳极流入镀镍溶液,然后从溶液流到被镀的零件(即阴极),最后经过挂具等返回电源的负极,完成一个回路的流通。我们知道,在导体中,电流的流动是靠自由电子(e)的定向移动来实现的,而且电流的方向与电子(e)的流动方向相反。这类凭借物质中自由电子的定向运动来完成导电过程的导体,叫做第一类导体。属于第一类导体的物质,包括所有的金属、合金以及少数的非金属物质如石墨、二氧化铅等。

电流从镍阳极经过镀镍溶液流到被镀零件(阴极)的过程,就不是简单的电子导电的过程了。电流在溶液中的流动是靠溶液中电离出来的阴、阳离子的定向移动来实现的。如

图 2 所示,在镀镍溶液中,带正电荷的阳离子有镍离子(Ni^{+2})、钠离子(Na^{+})、氢离子(H^{+})等,带负电荷的阴离子有硫酸根离子(SO_4^{-2})、氯离子(Cl^{-})、氢氧根离子(OH^{-})等。通电前,这些离子在镀液中向各个方向作无规则的运动。当把镀槽的两极与直流电源接通,这时,与电流正极相连

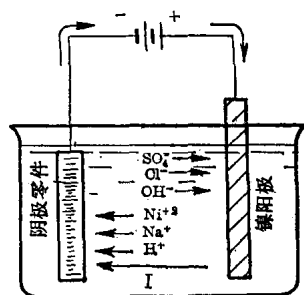


图 2 镀镍溶液的导电情况

的镍阳极就带上正电荷,与电源负极相连的阴极零件就带上负电荷。根据同性电荷相斥、异性电荷相吸的原理,溶液中的阳离子 Ni^{+2} 、 Na^{+} 、 H^{+} 等就向阴极移动,阴离子 SO_4^{-2} 、 Cl^{-} 、 OH^{-} 等则向阳极移动。在电场作用下,溶液中的离子向两极发生的这种定向移动,叫做电迁移。阳离子从阳极移向阴极,相当于正电荷从阳极流到阴极,而电流的方向与正电荷流动的方向一致,即这部分阳离子的移动部分实现了电流在电镀液中的流动。另一方面,阴离子从阴极移向阳极,则相当于负电荷从阴极流到阳极。从电学上讲,负电荷从阴极流到阳极,与等电量的正电荷从阳极流到阴极的含义是一样的。所以,这部分阴离子的移动也相当于电流从阳极流到阴极,也实现了部分导电的作用。由上讨论可见,尽管电镀时阴、阳两种离子迁移的方向相反,但它们所传递的电流的方向都是一致的。因此,通过电镀液的电流应为阴、阳离子所传递的电流的总和。也就是说,在电镀液内,电流从阳极流到阴极,是靠电镀液内阴、阳离子的定向迁移来实现的。这类凭借阴、阳离子的运动来完成导电过程的导体,叫做第二类导体。所有的电镀溶液和其他的电解质溶液都是第二类导体。

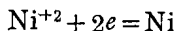
在任一电镀过程中，都存在这两类导体的导电作用。所有电镀的电流回路，都由这两类导体共同构成。不同的是，电流在第一类导体中的流动，是靠电子的定向移动。而在第二类导体中的流动，是靠离子的定向移动。同时，这两类导体是以阴、阳两极分为界的，在溶液内是离子导电的第二类导电体，在溶液以外(包括电极本身)则是电子导电的第一类导电体。

第二节 电极反应

金属电极的电子导电是怎样与溶液中的离子导电相接通的呢？或者说，电子导电是怎样转化成离子导电，离子导电又是怎样转化成电子导电的呢？

我们知道，离子导电与电子导电是两种性质完全不同的导电形式，既然它们在阴、阳两极相连通，那么阴、阳两极与溶液接触的界面必是它们发生质变的地方。如图3所示，阴极(被镀零件)原来是电中性的，当它接收了从电源负端流来的电子以后，就带上了负电荷，负电荷积累到了一定的程度之后，

就会使溶液中迁移来的镍离子在阴极与溶液接触的表面取走电子，镍离子被还原为金属镍，可用下式表示：



这是一个普通的还原反应，但它是在电极表面发生的，所以就称为电极反应。

具体说，上述反应是在阴极

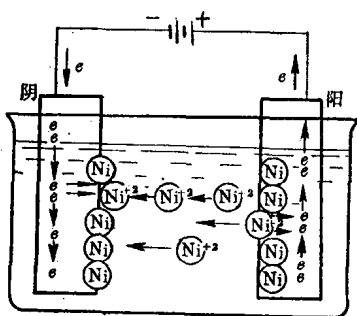
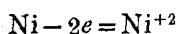


图3 镀镍槽电极反应

发生的，因此又可称作阴极反应。必须记住，凡在阴极发生的反应都是还原反应。镍离子夺取了阴极上的电子还原为金属镍而复盖在阴极零件表面上，这就是通常所说的镀镍。显然，正是由于阴极反应的发生，才使得从电源流到阴极的电子和溶液中向阴极迁移的镍离子有了去路。正是阴极反应这种特殊形式，实现了电子导电与离子导电的相互转化。

阳极情况与阴极相反，镍阳极原来为电中性，但在外电源作用下，电子不断从镍阳极流入电源，致使镍阳极缺少电子而带正电荷。这样就迫使作为阳极的金属镍在极板与溶液交界的表面放出电子给电极，镍原子本身就氧化成镍离子而进入溶液，同时向阴极方向迁移，可用下式表示：



当然，这也是电极反应，具体地说，上述反应是在阳极发生的，因此又可称作阳极反应。凡在阳极发生的反应都是氧化反应。金属镍不断地失去电子氧化成镍离子而进入溶液，这就是在镀镍时阳极板逐渐变薄的原因。这种现象叫做阳极溶解。阴极零件上的镍镀层实际上就是阳极溶解发生金属转移的结果。正是由于阳极反应的发生，就使得从电极流入电源的电子和从电极附近迁移走的镍离子有了补给的来路。也正是阳极反应实现了离子导电与电子导电的相互转化。

需要指出的是，镀镍时两极上的反应并不止这些。如阴极上除了镍的沉积外，还有氢离子得到电子还原为氢气析出；阳极上除了镍的溶解外，还可能有氯离子失去电子氧化成氯气析出等。但不管阴极、阳极上发生何种还原和氧化反应，在导电意义上都是相同的，可用上述阴极上镍离子的还原与阳极上金属镍的氧化为例，举一反三，加深理解。

上述各物质在电极上发生的这种得失电子的反应，又称

做放电。

通过上述讨论可知, 电极反应是电镀时电流得以流通的很重要的一个方面。而电流流动的全部机理, 应是电子导电、离子导电和电极反应三方面所共同构成的。

现将电流通过电镀槽时发生的变化归纳如下:

(1) 在两极和外电路(第一类导体)中, 有自由电子沿一定的方向移动;

(2) 在电镀液内(第二类导体)有阴离子和阳离子分别沿相反方向迁移;

(3) 在电极与电镀液的两类导体界面间, 有得失电子的电极反应发生。

第三节 法拉第定律

由以上讨论知道, 当电流通过镀镍溶液时, 在阴极上沉积出金属镍, 同时镍阳极溶解。那么, 通入一定的电量后, 在阴极能镀上多少重量的金属镍, 又能溶解多少重量的镍阳极? 1834 年, 木工出身的法拉第通过大量的实验, 总结出两条定律, 描述这种通入的电量与电极反应产物的重量之间的关系。

一、法拉第定律

(1) 法拉第第一定律:

电流通过电解质溶液时, 在电极上析出或溶解的物质的量(M)与通过的电量(Q)成正比。用公式表示, 即

$$M = CQ \quad (C \text{ 为比例常数}) \quad (1-1)$$

因

$$Q = It$$

(I 为电流强度; t 为通电时间)

所以(1-1)式又可表示为:

$$M = CI t \quad (1-2)$$

运用上述公式,只要知道了比例常数 C 的数值,就可根据通过电镀槽中的电流强度和电镀时间,来计算电极上有多少物质析出或溶解。法拉第通过进一步的试验,在下面的定律中告诉我们这个比例常数 C 的值是如何求得的。

(2) 法拉第第二定律:

在电极上每析出或溶解 1 克当量的任何物质所需要的电量都是 96500 库仑。

电量单位除“库仑”外,还有“法拉第”、“安培·小时”等,生产中常用的是“安培·小时”。它们的换算关系是:

$$96500 \text{ 库仑} = 1 \text{ 法拉第} = 26.8 \text{ 安培} \cdot \text{小时}$$

因此也可以说,在电极上每析出或溶解 1 克当量的任何物质所需要的电量都是 1 法拉第或 26.8 安培·小时。

对参加电极反应的物质来说,它的克当量就是该物质的原子量与它在电极反应时得失的电子数之比,并以“克”为单位。例如镍的原子量是 58.70,电极反应时它得失的电子数都是 2,所以 1 克当量的镍就等于

$$\frac{58.70}{2} = 29.35 (\text{克})$$

因此,镀镍时通入 1 法拉第或 26.8 安培·小时或 96500 库仑的电量,能析出或溶解 29.35 克镍。

根据法拉第第一定律公式,

$$M = CQ$$

即

$$C = \frac{M}{Q}$$

可见比例常数 C 的含义是指单位电量所能析出或溶解的物质重量, C 又叫做电化学当量。

由于电量的单位有上述几种，故电化学当量的单位可用“毫克/库仑”或“克/安培·小时”表示。在电镀计算时常用“克/安培·小时”。

下面求镍的电化学当量 C 的数值：根据法拉第第二定律知道，每镀出 29.35 克的镍必须通入 96500 库仑的电量，因此镍的电化学当量就是：

$$C = \frac{M}{Q} = \frac{29.35 \text{ 克}}{96500 \text{ 库仑}} = 0.000304 \text{ 克/库仑}$$

$$= 0.304 \text{ 毫克/库仑}$$

必须注意，电化学当量 C 的数值随所选用的单位不同而不同，如用克/安培·小时作单位，则镍的电化学当量就等于：

$$C = \frac{M}{Q} = \frac{29.35 \text{ 克}}{26.8 \text{ 安培} \cdot \text{小时}} = 1.095 \text{ 克/安培} \cdot \text{小时}$$

为便于电镀生产中的计算，现将各种金属的电化学当量 C 的数值列成表 1-1，以供查找。

表 1-1 电化学当量表*

金属 元素	元素 符号	原子 价	原子量	化学当量	比重 (克/厘米 ³)	电化学当量 C 的数值	
						毫克/库仑	克/安培·小时
金	Au	1	196.967	196.967	19.3	2.04	7.353
		3		65.656		0.68	2.45
银	Ag	1	107.868	107.868	10.5	1.118	4.025
镉	Cd	2	112.40	56.20	8.642	0.582	2.097
锌	Zn	2	65.38	32.69	7.14	0.339	1.220
铬	Cr	6	51.996	8.666	7.20	0.0898	0.324
		3		17.332		0.180	0.647
钴	Co	2	58.933	29.466	8.9	0.305	1.099

续表

金属 元素	元素 符号	原子 价	原子量	化学当量	比重 (克/厘米 ³)	电化学当量C的数值	
						毫克/库仑	克/安培·小时
铜	Cu	1	63.546	63.546	8.92	0.658	2.371
		2		31.773		0.329	1.186
铁	Fe	2	55.847	27.924	7.86	0.289	1.042
(氢)	H	1	1.008	1.008	0.0899	0.010	0.038
铟	In	3	114.82	38.27	7.30	0.399	1.429
镍	Ni	2	58.70	29.35	8.90	0.304	1.095
(氧)	O	2	15.999	7.999	1.429	0.0829	0.298
铅	Pb	2	207.2	103.60	11.344	1.074	3.865
钯	Pd	2	106.4	53.20	11.40	0.551	1.99
铂	Pt	4	195.09	48.77	21.45	0.506	1.820
铑	Rh	3	102.906	34.302	12.4	0.355	1.28
锑	Sb	3	121.75	40.58	6.684	0.421	1.514
锡	Sn	2	118.69	59.34	7.28	0.615	2.214
		4		29.68		0.307	1.107
钨	W	6	183.85	30.64	19.35	0.317	1.143

* 合金电化学当量可按下式计算:

$$C_{x_1-x_2} = \frac{1}{\left(\frac{x_1\%}{C_{x_1}} + \frac{x_2\%}{C_{x_2}}\right)}$$

式中

$C_{x_1-x_2}$ —— x_1-x_2 合金的电化学当量(克/安培·小时);

C_{x_1}, C_{x_2} ——合金中组分金属 x_1 与 x_2 的电化学当量(克/安培·小时);

$x_1\%$ 、 $x_2\%$ ——合金中组分金属 x_1 与 x_2 的百分含量。

例如,含锡量 10% 的铜-锡合金的电化学当量计算如下(锡以四价计,铜以两价计):

$$C_{\text{Cu-Sn}} = \frac{1}{\left(\frac{90\%}{1.186} + \frac{10\%}{1.107} \right)}$$
$$\approx 1.177 (\text{克/安培} \cdot \text{小时})$$

〔例题 1〕 在酸性镀铜溶液中, 以 80 安培电流电镀 45 分钟,问能镀出多少克铜(假定阴极上只析出铜)?

解: 必须注意,在不同的镀液中,铜放电的价态可能不相同。在酸性镀铜、焦磷酸盐镀铜溶液中,铜以两价形态放电;在氰化镀铜溶液中,铜以一价形态放电。因此在查电化学当量表时不要搞错。这里是两价铜离子 (Cu^{+2}) 在阴极放电还原,所以由表 1-1 查得:

$$C = 1.186 \text{ 克/安培} \cdot \text{小时};$$

$$\text{又知 } I = 80 \text{ 安培};$$

$$t = 0.75 \text{ 小时}。$$

将这些数值代入公式 $M = CIt$ 可得

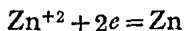
$$M = 1.186 (\text{克/安培} \cdot \text{小时}) \times 80 (\text{安培}) \times 0.75 (\text{小时})$$
$$= 71.16 (\text{克})$$

答: 阴极上能镀出 71.16 克铜。

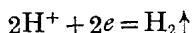
二、电流效率及其测定

法拉第定律不受温度、压力、电解质的浓度、溶剂的性质、电极和电解槽的材料与形状等因素的影响。不过在实际工作中,有时从表面上看也会遇到一些与法拉第定律不完全一致的情况。例如在镀锌时,虽然通入电镀槽的电量是 1 法

拉第，但在电极上析出的锌却少于1克当量。这是什么原因呢？这是因为镀锌时阴极上实际进行的反应不只是锌离子放电还原：

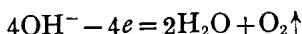


同时还有其他离子放电还原，如氢离子放电而析出氢气：

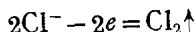


通常把这种与主反应(如 Zn^{+2} 的还原)同时进行的反应叫做“副反应”(如 H^{+} 的还原)。由于副反应的存在，使用于沉积金属的电流只是所通过的总电流的一部分，而其余部分则消耗在副反应上了。把电极上所析出的锌与氢的量合起来计算所消耗的电量，仍然符合法拉第定律。

阳极除了金属溶解外，也同样有副反应存在。经常发生的是 OH^{-} 放电而析出氧气：



在镀镍槽中，阳极还可能放出氯气：



由于副反应的存在，对镀层重量来说，就存在一个效率问题，因而提出了电流效率的概念。计算电流效率的公式如下：

$$\eta = \frac{M}{M'} \times 100\% \quad (1-3)$$

$$= \frac{Q'}{Q} \times 100\% \quad (1-4)$$

式中

η ——电流效率（阴极电流效率为 η_k ，阳极电流效率为 η_A ）(%)；

M' ——电极上实际析出或溶解的金属重量(克)；