

XIANDAI DIANHUAXUE

现代电化学

◎ 龚竹青 王志兴 / 编著

中南大学出版社
www.csupress.com.cn

现代电化学

龚竹青 王志兴 编著

中南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

现代电化学/龚竹青,王志兴编著. —长沙:中南大学出版社,2010
ISBN 978-7-5487-0006-7

I. 现... II. ①龚...②王... III. 电化学 IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 036349 号

现代电化学

龚竹青 王志兴 编著

责任编辑 史海燕

责任印制 汤庶平

出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

印 装 长沙市华中印刷厂

开 本 850 × 1168 1/32 印张 9.75 字数 247 千字

版 次 2010 年 3 月第 1 版 2010 年 3 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5487-0006-7

定 价 23.00 元

图书出现印装问题,请与出版社调换

前 言

电化学的发展已有二百多年的历史，是一门涉及多学科的交叉学科，其内容十分广泛。近半个世纪以来，电化学发展十分迅速，开辟了许多新的领域，发展了许多新方法，建立了若干新的理论体系，其应用范围很广，应用领域不断扩展，在解决能源、材料、环境、生物和医学等领域的相关问题中发挥了巨大的作用。

编写本书是为学过电化学基础理论的研究生和相关科技人员介绍电化学在近几十年来发展形成的一些电化学分支和新的应用领域，希望为他们在科学研究中开拓思路，更好地发挥开拓创新能力。因此本书编写中参阅和引用了近些年来出版的大量电化著作和中外文献，在此对相关作者表示感谢。

本书编写过程中得到了中南大学冶金科学与工程学院领导的大力支持，冶金物理化学研究所也给予了热情的帮助，还有一些研究生参与了初稿的打印、修改，在此一并表示感谢。

书中也必定存在不少缺点和错误，请广大读者指正。

编者
2010年3月

目 录

第 1 章 电化学的发展与展望	(1)
1.1 电化学的研究内容与发展历史	(1)
1.1.1 电化学的研究内容	(1)
1.1.2 电化学的发展简史	(1)
1.1.3 电化学的应用	(2)
1.2 电化学的前沿与展望	(3)
1.2.1 当代电化学发展的特点	(4)
1.2.2 电化学在几个方面的发展	(4)
参考文献	(10)
第 2 章 固体电解质	(12)
2.1 固体电解质概述	(12)
2.1.1 固体电解质的概念	(12)
2.1.2 固体电解质的发展历史	(13)
2.2 固体电解质晶体缺陷及导电机理	(14)
2.2.1 晶体的缺陷结构	(14)
2.2.2 固体电解质中的扩散	(18)
2.2.3 固体离子导体中的电荷迁移	(20)
2.2.4 缺陷和电导率	(21)
2.3 固体电解质材料	(22)
2.3.1 氧离子导电固体电解质	(22)

2.3.2	氟离子导电固体电解质	(27)
2.3.3	碱金属离子导体	(28)
2.3.4	质子(H^+)导体	(30)
2.3.5	聚合物电解质	(31)
2.4	固体电解质的应用	(32)
2.4.1	化合物热力学研究	(32)
2.4.2	合金体系热力学研究	(36)
2.4.3	金属熔体中氧活度的研究	(38)
2.4.4	固体电解质电池在动力学研究中的应用	(38)
2.4.5	固体电解质在其他方面的应用	(42)
2.5	锂离子电池材料	(49)
2.5.1	插入化合物	(50)
2.5.2	作为锂离子电池正极材料的插入化合物 ...	(51)
2.5.3	展望	(59)
	参考文献	(60)
第3章	离子液体及其应用	(65)
3.1	离子液体概述	(65)
3.1.1	电解质的分类	(65)
3.1.2	离子液体的组成和分类	(65)
3.1.3	离子液体的特点	(67)
3.1.4	离子液体的合成方法	(68)
3.2	离子液体的应用	(69)
3.2.1	在化学反应中的应用	(70)
3.2.2	在分离过程中的应用	(70)
3.2.3	在电化学中的应用	(71)
3.2.4	存在问题及发展方向	(81)

参考文献	(82)
第4章 电催化与催化电极	(84)
4.1 电催化与电催化机理	(84)
4.1.1 电催化的特征	(85)
4.1.2 电催化剂应具备的条件和判别标准	(86)
4.1.3 电催化作用机理	(88)
4.2 化学修饰电极(Chemically Modified Electrodes, CMES)	(97)
4.2.1 修饰的目的	(97)
4.2.2 化学修饰电极的制备和类型	(98)
4.2.3 化学修饰电极的电催化	(103)
4.2.4 化学修饰电极的应用	(104)
4.3 形稳阳极(Dimensionally Stable Anode, DSA)	(105)
4.3.1 金属氧化物的催化活性	(106)
4.3.2 DSA 的制备	(107)
4.3.3 DSA 的应用	(109)
4.3.4 关于金属阳极的改进	(119)
4.4 铝熔盐电解催化电极研究	(123)
4.4.1 碳阳极的改性研究	(123)
4.4.2 铝电解惰性阳极研究	(124)
4.4.3 惰性阴极研究	(126)
4.5 其他催化电极	(127)
4.5.1 多孔电极	(127)
4.5.2 膜电极	(129)
4.5.3 流态化床电极	(130)

4.5.4	用于 Zn 电积的节能氢阳极(氢氧化阳极)	(132)
4.5.5	阴极的改进	(132)
	参考文献	(136)
第 5 章	超微电极(Ultramicroelectrode)电化学	(139)
5.1	超微电极概述	(139)
5.1.1	超微电极的分类	(139)
5.1.2	超微电极的制备方法	(141)
5.2	超微电极的基本特征	(141)
5.2.1	易于达到稳定电流	(141)
5.2.2	超微电极时间常数很小	(143)
5.2.3	可应用于电阻高的溶液	(143)
5.2.4	超微电极表面的扩散	(144)
5.3	超微电极的应用	(146)
5.3.1	电化学反应机理的研究	(146)
5.3.2	在分析化学中的应用	(148)
5.3.3	在生物电化学方面的应用	(148)
5.3.4	超微修饰电极	(150)
5.3.5	在扫描探针显微镜中的应用	(151)
5.3.6	固体电化学中的应用	(152)
	参考文献	(152)
第 6 章	电化学传感器	(154)
6.1	气敏传感器	(154)
6.1.1	固体电解质气敏传感器	(155)
6.1.2	定电位电解式传感器	(158)
6.1.3	伽伐尼式传感器	(160)

6.2 成分传感器	(160)
6.2.1 辅助电极型成分传感器	(161)
6.2.2 三相固体电解质传感器	(162)
6.2.3 新固体电解质传感器	(163)
6.3 生物传感器	(164)
6.3.1 酶传感器	(165)
6.3.2 微生物传感器	(167)
6.3.3 免疫传感器	(168)
6.3.4 细菌或组织传感器	(168)
6.3.5 场效应晶体管生物传感器	(169)
参考文献	(169)
第7章 半导体电化学及光电化学	(171)
7.1 半导体/电解质界面的双电层结构	(172)
7.1.1 关于半导体的某些基本知识	(172)
7.1.2 电解液的电子能级——绝对电极电位	(179)
7.1.3 半导体/电解液的界面结构	(179)
7.2 半导体电极反应	(186)
7.2.1 半导体电极的特点	(186)
7.2.2 半导体电极上的简单氧化还原反应	(188)
7.2.3 半导体的阳极溶解	(193)
7.3 半导体电极的光效应	(195)
7.3.1 光照下的半导体/溶液界面	(195)
7.3.2 光照下半导体、溶液界面上的电荷传递	(197)
7.3.3 半导体电极的稳定性	(202)
7.4 光电化学电池	(203)
7.4.1 光电化学电池的分类	(203)
7.4.2 再生光电化学电池	(204)

7.4.3	光电解池	(207)
7.4.4	太阳光发电	(211)
	参考文献	(212)
第8章	光谱电化学	(214)
8.1	光谱电化学概述	(214)
8.1.1	光谱电化学的发展	(214)
8.1.2	光谱电化学方法的分类	(215)
8.1.3	光谱电化学方法与常规电化学方法的比较	(217)
8.2	光透电极	(221)
8.2.1	SnO ₂ 和In ₂ O ₃ 光透电极	(222)
8.2.2	Pt, Au, Hg - Pt及碳膜光透电极	(224)
8.2.2	电极的应用	(225)
8.2.3	金属网栅电极	(226)
8.2.4	多孔玻碳电极和多孔金属电极	(228)
8.2.5	化学修饰光透电极	(228)
8.3	光透薄层光谱电化学	(229)
8.3.1	测定可逆反应的式量电位 E^{\ominus} 和电子转移数 n	(230)
8.3.2	研究准可逆反应	(233)
8.3.3	采用媒介体的生物氧化还原体系	(234)
8.4	光透半无限扩散光谱电化学	(236)
8.4.1	基本概念	(236)
8.4.2	扩散过程	(237)
8.4.3	用单电位阶跃计时吸收法研究不可逆过程	(240)
	参考文献	(242)

第9章 生物电化学	(244)
9.1 生物电化学及其范畴	(244)
9.1.1 生物电化学的研究历史	(244)
9.1.2 生物电化学研究的范畴	(245)
9.2 生物膜与细胞膜及膜电位	(247)
9.2.1 生物膜与生物界面模拟研究	(247)
9.2.2 膜电位	(249)
9.3 生物电池	(252)
9.3.1 概述	(252)
9.3.2 酶电池	(253)
9.3.3 微生物电池	(255)
9.3.4 生物燃料电池在诊断和治疗中的应用	(255)
参考文献	(257)
第10章 有机电化学	(259)
10.1 有机电化学反应的特点和分类	(259)
10.1.1 有机电化学的发展历史	(259)
10.1.2 有机电化学反应的特点	(260)
10.1.3 有机电化学生成的分类	(263)
10.1.4 离子液体中的电化学有机合成	(270)
10.2 有机电解液的溶剂、支持电解质	(270)
10.2.1 溶剂	(270)
10.2.2 支持电解质	(273)
10.3 电极及电解槽	(274)
10.3.1 电极与隔膜材料	(274)
10.3.2 参比电极	(276)
10.3.3 有机电合成电解装置	(277)

10.4 有机物的电合成	(280)
10.4.1 己二腈的电合成	(282)
10.4.2 四烷基铅和金属有机化合物的电解合成	(283)
10.4.3 有机氟电化学合成	(285)
10.5 电化学聚合	(287)
10.5.1 ECP 中的化学和电化学步骤	(287)
10.5.2 电化学聚合反应	(291)
10.5.3 电聚合在制取导电聚合物中的应用	(293)
参考文献	(295)

第1章 电化学的发展与展望

1.1 电化学的研究内容与发展历史

1.1.1 电化学的研究内容

电化学是物理化学的重要分支,也是一个跨学科的边沿领域科学,主要研究电子导体—离子导体,离子导体—离子导体的界面现象、结构和化学过程,以及与此相关的现象和过程。

电化学研究的内容包括两个方面:①电解质学(或离子学),研究电解质的导电性质、离子的传输特性、参与反应的离子的平衡性质,其中电解质溶液的物理化学研究常称为电解质溶液理论;②电极学,包括电极界面(通常指电子导体—离子导体界面)和离子导体—离子导体界面(两者常称为电化学界面)的平衡性质和非平衡性质(分别称为电化学热力学和电化学动力学)。当代电化学十分重视研究电化学界面结构、界面上的电化学行为和动力学。

1.1.2 电化学的发展简史

一般认为电化学起源于1791年Galvani发现“动物电”现象。1799年伏特(Volta)发明了第一个化学电源(伏特电堆)。1853年Helmholtz提出了双电层结构的第一个定量理论。1887年Arrhenius在溶液性质和理论研究的基础上创立了电离理论。1889年

Nernst 创立了原电池理论,使电化学热力学逐步完善。1905 年 Tafel 研究氢电极过程时发现了电极的极化现象,提出塔菲尔公式。Frumkin 学派在动力学方面作了大量研究,1952 年发表了重要著作《电极过程动力学》,使电化学理论前进了一大步。

在热力学的基础上 Pourbaix 学派经过 20 多年努力,创立了电位—pH 图理论,使电化学热力学推进了一大步,1963 年 Pourbaix 根据金属腐蚀科学的需要出版了按元素周期表分类汇编的金属—水系电位—pH 图,这对冶金、化工等学科都有非常重要的意义。20 世纪 70 年代末中南矿冶学院冶金系著名教授傅崇说为了研究由多种配合物形成的复杂体系热力学规律并确切预示其发生反应的条件和结果,提出了用平衡原理绘制复杂体系的电位—pH 图。

1960 年以来,进入了用量子理论解释电化学过程的新时期,电极反应中电子跃迁的距离只有几埃,用量子理论来处理问题才能进一步接触到反应的实质。但量子理论尚处在发展阶段,要用它来解决电化学过程中的实际问题还需作大量的研究。

1.1.3 电化学的应用

电化学是一门交叉学科,也是应用前景非常广泛的学科,远远超出了化学领域,在国民经济很多部门(如能源、材料的制备、金属的腐蚀与防护、环境等)发挥了巨大作用。电化学的实际应用大致分为:

①电合成无机物和有机物,例如氯气、氢氧化钠、高锰酸钾、己二腈、四烷基铅;

②金属的提取与精炼,例如熔盐电解铝、镁,湿法电解锌,电解精炼铜、铅;

③电池,例如锌锰电池、铅酸电池、镉镍电池、锂电池、燃料电池、太阳能电池;

④金属腐蚀与防护研究,例如金属的电化学保护、缓蚀剂;

⑤表面精饰,包括电镀、阳极氧化、电泳涂漆等;

⑥电解加工,包括电成型(电铸)、电切削、电抛磨等;

⑦电化学分离技术,例如电渗析、电凝聚、电浮离等应用于工业生产或废水处理;

⑧电化学技术在环境工程中的应用——电沉积、电化学氧化与还原、光电化学氧化、电吸附、电凝聚、电化学消毒、电化学修复土壤。污染土壤的原位修复又称电动力学修复,即用电流清除土壤或泥浆中的放射性物质、重金属、某些有机物或者无机物与有机物混合污染物;

⑨电分析化学在工业、农业、环境保护、医药卫生等方面的应用。

无机物、有机物和金属的电解制备统称为电解工业,电解工业和电池工业是两个规模庞大的电化学工业体系。

此外,电化学在选矿、采矿、医疗等方面都有广泛的应用,如浮选电化学、电化学采油、电化学治癌仪等。电化学在生命科学中也得到了广泛应用,因为生命现象的许多过程伴随着电子传递反应。

随着人口的急剧增长和工业的迅速发展,环境的破坏日趋严重,环保已成为工艺开发的关键因素。以电子作为清洁剂的电化学产业具有传统的非电化学产业所没有的优越性,如节能、方便、易于自动化、生产成本低等。因此,电化学必将为解决人类面临的环保、资源缺乏、能源短缺等重大问题发挥更大的作用。

1.2 电化学的前沿与展望

电化学横跨纯自然科学(理学)和应用自然科学(工程、技术),应用非常广泛,因此发展非常迅速,与其他科学边缘领域相结合,形成了众多分支,如:熔盐电化学、有机电化学、生物电化

学、半导体电化学、光电化学、界面电化学、腐蚀电化学、催化电化学、高温电化学、低温电化学、凝固相和固相电化学、气相电化学、电分析化学、化学修饰电极电化学、超微电极电化学、量子电化学等。这些分支都有各自的研究领域，但又都建立在电化学基础理论之上。

1.2.1 当代电化学发展的特点

电化学虽然是一门历史悠久的学科，但是由于现代科学技术的迅速发展，检测仪器和手段(特别是电子技术、计算机技术的迅猛发展)的发展，特别是近几十年来，检测分子水平信息的现场(in situ 称原位)谱学电化学技术的建立及非现场(es situ 称非原位)表面物理技术的应用，有关电化学界面结构和界面行为的原子、分子水平信息的大量涌现，促使电化学进入由宏观到微观，由经验及唯象到非唯象理论的突破时期。当代电化学发展有四个特点：① 研究的具体体系大为扩展；② 处理方法和理论模型开始深入分子水平；③ 实验技术迅速提高、创新，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；④ 当代电化学发展目标是实现液体—固体(电极、生物膜等)界面固定、修饰和剪裁特定的分子(包括多基团大分子或多分子)，以最有利的键接方式及空间排列取向，发挥可控强电场与分子基团的协同作用，达到催化或阻化指定的化学或生命过程。

1.2.2 电化学在几个方面的发展

1.2.2.1 界面电化学

电化学界面的微观结构、界面吸附、界面动力学及理论处理，构成了当代电化学的基础。

① 双电层的 Gouy - Chapman - Grahame - Stern 模型是近代双电层理论的基础，它认为双电层由紧密层和分散层组成。但迄今

为止提出的双电层模型主要是建立在金属—溶液、半导体—溶液界面的实验数据上，电化学参数主要来自传统的电化学试验技术，缺乏分子水平的信息。

近20年来，在原子、分子标度上有明确结构(例如单晶电极)界面的研究和电化学界面的分子水平研究迅速地发展，研究的电化学界面类型大为扩展。理论上广泛利用固体物理和表面物理理论(主要是能带理论)处理界面固相侧的结构和电子性质，让人们能“窥视”界面层中原子、离子、分子、电子等的排布，粒子间的相互作用，界面电场的建立，界面电位的分布，电极表面的微结构及表面重建，表面态以及界面对电化学过程途径和速度的控制作用，已为期不远了。

② 单晶金属电极的表面结构及界面性质研究。常规金属电极都是由许多晶体聚集而成，因此表面原子排列十分复杂，给电极反应微观机理研究带来很大困难。而金属单晶面具有确定的原子排列结构，是表面科学和异相催化、电催化等领域基础研究中的理想模型表面。20世纪80年代以来，金属单晶表面电化学过程的研究得到了迅速发展，这主要得益于原位光谱和显微方法，如红外光谱、二次谐波发射光谱、外延X射线吸收精细结构谱、扫描探针显微镜和扫描隧道显微镜等先进设备和现代先进技术。这些设备和技术相继应用于单晶金属电极的研究，获得了传统电化学方法无法得到的大量原子层次的表面结构和分子水平上的电化学反应规律。

③ 在电化学界面吸附方面，20世纪70年代人们主要是利用电毛细曲线、微分电容曲线等方法对吸附等温线、吸附力能学、吸附动力学等宏观唯象进行了充分研究。谱学电化学技术的发展使界面吸附研究提高到分子水平，并且提供了更丰富的信息。对吸附物种的识别、吸附键本质的认识，吸附引起的电极表面重建，吸附分子的空间取向，吸附自由能，吸附分子与溶剂分子间