

# 电化学基础知识

郭鹤桐 编

天津市电镀学会资料情报组

# 电 化 学 基 础 知 识

郭 鹤 桐 编

天津市电镀学会资料情报组

电化学基础知识

郭鹤桐 编

\*

天津市电镀学会资料情报组出版

\*

1983年4月第1版 定价：0.50元

# 前 言

这是一本为从事电镀生产和技术工作的初学者编写的小册子，着重介绍电镀中经常碰到的有关电化学的基本知识，曾以讲座的形式在《电镀与精饰》上连载。本书以阐明物理概念为主，回避公式的数学推导，在保持一定科学性的基础上，尽量将一些比较复杂的问题加以简化，以便读者能在很短时间内扼要地掌握住电化学概貌，为进一步学习其它电化学专著奠定基础。

电化学是一门应用范围非常广泛的科学。这里虽然是结合电镀的例子来讲解，但其基本原理对其它电化学工业和应用领域，也完全适用。编者在主观上希望本书能对迫切需要学习电化学知识的同志们提供一点帮助，至于实际上能否起到这方面的作用，并无把握。恳请读者多提宝贵意见，准备以后有机会再进行修改。

郭鹤桐

# 目 录

第一讲	两类导体与电化学反应对象·····	(1)
第二讲	电极反应产物的重量与电极上通过电量的 关系·····	(8)
第三讲	电解质溶液的导电性·····	(14)
第四讲	电极与溶液界面间的双电层·····	(24)
第五讲	电极电位·····	(32)
第六讲	槽电压与过电位·····	(44)
第七讲	电极过程速度·····	(51)
第八讲	电化学极化·····	(57)
第九讲	浓差极化·····	(67)
第十讲	氢与氧的过电位·····	(74)
第十一讲	金属的电结晶·····	(80)
第十二讲	金属的阳极过程·····	(90)

# 第一讲 两类导体与电化学研究对象

## 一、电子导体与离子导体

能够导电的物质叫做导体。电镀过程就是由于电流通过电镀槽而完成的。因为凡是电流能够通过物体都是导体，所以从直流电源（整流器或直流电机）到电镀槽的整个电路，都是由一系列导体串联组成的。例如，镀镍时电流  $I$  自整流器流出，经过铜导线和镍阳极，流入镀液中，然后再经铁阴极（镀件）和铜导线，又回到整流器（如图 1 所示）。

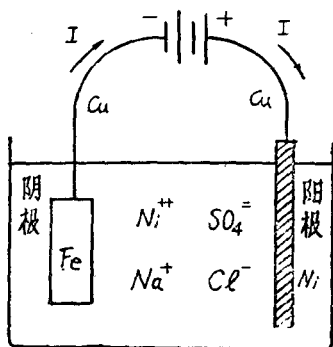


图 1

电流由电荷的移动而引起，而电荷又都是由一定的粒子

(质点)所携带,即电荷都得有个载体。所以说,在外电场作用下,带电粒子沿着一定方向移动,就形成了电流。在金属中移动的电荷载体是电子,而在镀液中移动的电荷载体是离子。根据导电粒子的不同,可以将导体分为两类。一类是依靠电子的移动而导电的物质称为电子导体,或第一类导体。另一类则是依靠离子的移动而导电,称为离子导体或第二类导体。

金属属于电子导体。金属原子一般在常温下可形成固态的金属晶体。当自由的金属原子互相接近形成晶体时,原子的价电子不再属于某一个原子,出现了电子的共有化,分裂出新的能级。聚集在一起的原子数目越多,分裂出的能级也就越多。通常每立方厘米的晶体中所含有的原子数目的数量级为 $10^{22}$ 。因此,它们形成晶体时,所分裂出来的能级也就非常多。这些挤在一起的差别很小的能级,形成了一个能量的区域,称为能带。能带中无数个差别很小的能级,本来是不连续的,但因相邻两能级的差别过小,故可将它看成是连续的。

金属原子构成晶体后,在能带中出现了大量的允许价电子进入的空闲能级。在外电场作用下,金属原子中的价电子,很容易由一个能级跳到另一个能级,使之沿着一定的方向移动而形成电流。通常将这种可以自由移动的电子称为自由电子。

电子带负电。物理学中把正电荷移动的方向定为电流的方向,所以电流的方向与电子移动的方向相反。

除金属以外,石墨和一些金属氧化物(如 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ),碳化物(如WC)等也都是电子导体。

我们通常使用的镀液几乎都是电解质水溶液。例如常用的镀暗镍溶液就是 $\text{NiSO}_4$ 、 $\text{NaCl}$ 和 $\text{H}_3\text{BO}_3$ 的水溶液。它们属于离子导体。在溶液中含有的各种离子，有的带正电，有的带负电。在外电场作用下，带正电的正离子与带负电的负离子均将沿一定方向移动而导电。正离子向阴极移动，而负离子则移向阳极。正负离子移动的方向虽相反，但导电的方向却是一致的。

通电前，溶液中的离子进行着折线式的、杂乱无章的运动，我们称之为离子的热运动。在一定时间间隔内，从总体来看，它们在溶液中的分布是均匀的。在某一体积的溶液中，正负两种离子的电荷相互抵销，热运动不会引起任何电流。假定正负离子都带着单位电荷则可用图2中I的排布示意地代表这种局面。

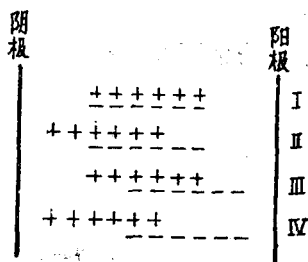


图 2

在外电源作用下，如果单位时间内有两个正离子移向阴极，则表示着一定大小的电流流向阴极（见图2中II）。若假定单位时间内有两个负离子移向阳极，则同样也表示着有电流流向阴极（见图2中III）。所以说，两种离子移动的方向虽相反，但传递电流的方向却是一致的。



显然，在电流通过镀槽时，正离子与负离子系同时分别地向两个电极移动。在上述例子中，由图 2 的 IV 可看出，它就相当于单位时间内有 4 个正电荷流向阴极。这就是说，负电荷的逆向运动与正电荷的正向运动效果相同。

电子导体的导电能力比离子导体大得多。或者说，电子导体的电阻比离子导体小得多。二者可相差几百万倍。

## 二、电化学的研究对象

从直流电源到镀槽的整个电路，被两个电极（阴极和阳极）分割成导电特性截然不同的两个部分。两个电极之间的溶液是由离子导电，而溶液以外的外线路（包括两个电极本身）却是电子导电。在电流通过电极与溶液的界面时，必然得更换电荷载体。或者是导电的电子换成了离子（在阴极与溶液的界面）。或者是导电的离子换成了电子（在阳极与溶液的界面）。

在外电源作用下，使电流流入阳极，又使电流自阴极流出。这就意味着电子将自外线路进入阴极，然后电子又自阳极流出，经过外线路回到直流电源。

自外线路进入阴极的电子，不可能进入溶液。那么，在通电过程中，这些电子必然得有个出路。同样地，自阳极流向外线路的电子也必须得有个来源。在这里，电极与溶液的界面就是个关键。因为电荷载体的更换，就是在这个界面上完成的。也就是说，在阴极与溶液的界面上必然要发生消耗电子的过程，即必须有某种物质能与电子相结合。这是一个有电子参加的还原反应。例如镀镍时，阴极上进行的反应

为  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$ 。相反地，在阳极与溶液的界面上，必须存在着产生电子的过程，即必须有某种物质能够给出电子。这是个以电子作为一种产物的氧化反应。例如镀锌时，阳极上的反应是  $\text{Ni} - 2\text{e}^- = \text{Ni}^{2+}$ 。

总之，在电镀过程中，只要有电流在镀槽中通过，不可避免地会在电极与溶液界面间发生在反应物或产物中包含有电子的化学反应。可将这种反应称为电极反应或电化学反应，而且毫不例外地在阴极上发生还原反应，在阳极上发生氧化反应。

也可能存在一种特殊情况，即在通电时电极与溶液界面间没有任何化学反应发生。但这时的电流不可能持续地通过电极，它只能在一极短暂的时间内通过电路。这相当于一个电容器充电的过程。由外电路流入阴极的电子，如果不能参加化学反应，则它们只能聚集在阴极上。与此同时，外电源自阳极上抽走的电子，若没有任何氧化反应发生，则将使阳极上出现了多余的正电荷，即正电荷将在阳极上逐渐积累。直到两个电极上积累的符号相反的电荷所形成的电位差（与外电压符号相反）达到了与外电压相等的数值时，电流就中断了。所以说，在电极与溶液界面间不能发生化学反应的情况下，要想使电流连续不断地通过电极，是根本不可能的。

电子导体（如铜导线）能够独立地完成导电任务，而且电流通过电子导体时，只发生一些物理变化（如温度升高、磁化等）。但是单独的离子导体（例如电解质溶液）并不能完成导电任务。为了使离子导体导电，必须有两个电子导体在离子导体的两端与之相串联。而且，在电流通过这种型式串联的导体时，不可避免地有电化学反应发生。正是因为世

界上存在着两类导体串联的问题，才出现了一门独立的学科——电化学。如果世界上只有电子导体，根本不存在离子导体，则电化学所要研究的问题，自然就消失了，利用电化学原理进行生产的一些工艺过程（例如电镀），也就不存在了。所以说，直流电通过两类导体相串联的电路，就构成了电化学的研究对象。

既然是两类导体串联的电路，构成了电化学研究对象，那么这个研究对象自然应当包括三个部分：（1）电子导体；（2）离子导体；（3）两类导体（电极与溶液）相接触的界面。电子导体的电荷载体只有一种，即电子，问题比较简单。而且在传统上电子导体属于物理学研究的范围，电化学就不再过多地讨论它了。作为离子导体的电解质溶液中，离子种类很多，每种离子的导电能力有很大差别，而且彼此间还存在着相互干扰。所以，电解质溶液理论是电化学中需要研究的一个重要问题。至于电极与溶液界面的状态及其上所发生的各种变化，就更是电化学的重点了。两类导体相接触的界面上存在着电位差。电化学中需要研究的电化学反应，就是在这个具有一定电位差的界面上发生的。为了探讨电化学反应的规律性，就必须着重研究电化学反应的可能性和限度、有关电化学反应速度的问题、以及电极与溶液界面的结构和它们对电化学反应的重大影响等等。因此，可以将电化学定义为，研究两类导体形成的带电界面及其上所发生的变化科学。

电镀是以电化学为其理论基础的。只有掌握了电化学的知识，才能更好地完成电镀的科学研究与生产的任务。但电镀只不过是电化学在生产应用中的一个具体例子。在当前的

生产实践中，还有其他大量的工艺（例如化学电源、湿法冶金、电解加工、电有机合成等）也都需要应用电化学的原理。而且随着科学技术的发展，与电化学相结合的边缘学科（例如半导体电化学、生物电化学、化学电子学等）不断出现，这必然会促进电化学科学水平在较短时期内得到进一步提高。

## 第二讲 电极反应产物的重量 与电极上通过电量的关系

### 一、法拉第(Faraday)定律

在电流通过两类导体界面时，存在着电子消耗和产生的问题。电流通过阴极与镀液的界面时，自外电源（例如整流器）流入阴极的电子，要一个不剩地参加还原反应；在电流通过阳极与镀液的界面时，需要发生氧化反应，以便一个不少地供足需要流向外电源的电子。

实践中我们都很熟悉，阴极上通过的电流越大和时间越长，所获得的镀层也就越厚。这就是说，电镀得到的镀层厚度，既与电流的大小有关，又与时间的长短有关，必须把电流与时间结合在一起考虑。由物理学可知，电流的定义为单位时间内通过导体的电量，因此

$$\text{电量(库仑)} = \text{电流(安培)} \times \text{时间(秒)}$$

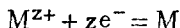
所以说，电镀时所得镀层之厚度应当与通过阴极之电量有关。

我们都知道，一摩尔（即一克分子或一克离子）任何物质的粒子数，应当是 $6.023 \times 10^{23}$ 。这个数目称为阿伏加德罗(Avogadro)数，以 $N_0$ 表示。假定由外电源流向阴极的电子总数为 $6.023 \times 10^{23}$ 个，已知每个电子的电量是 $1.602 \times 10^{-19}$ 库仑，以 $e_0$ 表示。这时，流向阴极的总电量 $F$ 应当是

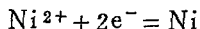
$$F = N_0 e_0 = 6.023 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} = 96500 \text{ 库仑}$$

如果电极上通过的电流小，则为了保证电极上能通过这样大小的电量，就需要比较长的时间；反之，若电流较大，则所需时间较短。

通电时，阴极与镀液界面上应当发生消耗电子的还原反应，例如带  $z$  个电荷的正离子  $M^{z+}$  与电子  $e^-$  相结合，形成金属  $M$ 。



假若为镀锌，则在阴极上发生



根据反应式可以看出，1个  $M^{z+}$  离子需要消耗  $z$  个电子才能形成1个  $M$  原子，即为了使1个  $M^{z+}$  离子还原为  $M$  原子所需之电量为  $z e_0$  库仑。如果现在电极上通过的总电量为  $N_0 e_0$  库仑，应当有多少个  $M^{z+}$  离子来参加反应呢？显然需要

$$\frac{N_0 e_0}{z e_0} = \frac{N_0}{z} \quad \text{个离子}$$

因为  $N_0$  个离子就是1摩尔，而且1个  $M^{z+}$  离子与  $z$  个电子起反应，1摩尔  $M^{z+}$  离子就是  $z$  个克当量。所以， $\frac{N_0}{z}$  个离子就

是1个克当量。即电极上通过  $N_0 e_0$  库仑的电量，需要1个克当量的  $M^{z+}$  离子与之起反应。由反应式中还可看出，一个克当量离子起反应的同时，也必然会形成1个克当量的产物。

因此，可以得出结论，每当电极上通过96500库仑的电量，就需要有1个克当量的反应物起反应，同时也要有1个克当量产物形成。我们讨论这个问题时，并没有限定它是哪种类型的反应。这就是说，对任何物质的任何反应都是如

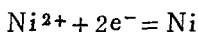
此，与物质本性无关。而且这个结论也不受反应时其他条件（如温度、浓度等）的影响。电极上通过的电量与电极反应产物（或反应物）的数量间的这种精确关系，称为法拉第定律。

为了方便，电化学中将96500库仑作为一个新的电量单位，称为1法拉第。

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

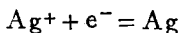
只要电极上通过的电量是1法拉第，任何电极反应的产物都是一个克当量。这虽然不是法拉第定律的原始表达形式，但这种新的表达方式能够反映法拉第定律的实质，更容易理解、更便于记忆。

然而，同为一个克当量，各种不同物质的重量，却可以有很大差别。例如镀镍时反应为：



$$1 \text{ 个克当量金属镍} = \frac{\text{Ni原子量}}{2} = \frac{58.70}{2} = 29.35 \text{ 克}$$

镀银时反应为：



$$1 \text{ 个克当量金属银} = \frac{\text{Ag原子量}}{1} = 107.9 = 107.9 \text{ 克}$$

1法拉第电量在电极上通过所得到的各种产物的克当量数量虽相同，但所得的各种产物的重量却不一样。我们把电极上通过单位电量时，所形成产物之重量称为电化当量。随着所选用的电量单位不同，电化当量也不同。

$$\text{Ni的电化当量} = 29.35 \text{ 克/法拉第}$$

$$\text{Ag的电化当量} = 107.9 \text{ 克/法拉第}$$

若以库仑表示电量，则

$$\text{Ni的电化当量} = \frac{29.35}{96500} = 3.041 \times 10^{-4} \text{克/库仑}$$

$$\text{Ag的电化当量} = \frac{107.9}{96500} = 1.118 \times 10^{-3} \text{克/库仑}$$

在生产上用安培-小时表示电量比较方便，则

$$\text{Ni的电化当量} = \frac{29.35}{26.80} = 1.059/\text{安培-小时}$$

$$\text{Ag的电化当量} = \frac{107.9}{26.80} = 4.026/\text{安培-小时}$$

法拉第定律是从大量实践中总结出来的，它对电学和电化学的发展都起了巨大的作用，是自然界最严格的定律之一。只要电极是纯粹的电子导体(丝毫不存在离子导电的成分)和溶液是纯粹的离子导体(丝毫没有电子导电的成分)，这个定律就适用。温度、压力、镀液的浓度、电极和电解槽的材料和形状，溶剂的性质等等因素，都对这个定律没有任何影响。只要是电极上通过1法拉第电量，就一定能够得到1个克当量的产物。

## 二、电流效率

在生产中常常会出现在形式上违反法拉第定律的现象。例如在镀锌时，虽然电极上通过了1法拉第电量，但阴极上得到锌镀层的量却不够1个克当量。这是因为在 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$ 的同时，还有其它反应发生，例如 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ 。如果把这两个电极反应的产物加在一起，发现它仍然是1个克当量。这里的锌是我们所要求的产物，



而 $H_2$ 则根本不是这里需要的。我们把这种生产目的以外的反应，称为副反应。由于副反应并不是我们所需要的反应，因此对于所需要的产物来说，存在着一个效率的问题，提出了电流效率的概念。

可以将电流效率定义如下：

$$\text{电流效率} = \frac{\text{当一定电量通过时，在电极上实际获得产物之重量}}{\text{当同一电量通过时，根据法拉第定律在电极上应获得产物之重量}} \times 100\%$$

在一般情况下，电流效率小于100%，而且阴极与阳极的电流效率并不一样。有时，电流效率也可能大于100%，这是由于电极反应之外还存在着其它反应而引起的。例如氨三乙酸-氯化铵镀锌的阳极电流效率可以大于100%。这是因为在这种镀液中锌阳极除了在外电流作用下氧化而溶解以外，它还能与镀液发生化学作用而溶解于镀液中。我们通常把这种在没有外电流通过时，金属也能发生溶解反应的现象，称为金属的自溶解。金属自溶解的存在使得金属总溶解量，比根据外电流而计算出来的金属溶解量多，于是从形式上看，电流效率变得比100%大。

电流效率的概念在生产实践中有很重要的意义。提高电流效率可以节约电能，提高劳动生产率。在有些情况下，电流效率的大小还可能对镀层的质量有影响。

### 三、电 量 计

在法拉第定律的基础上，可以根据电解过程中电极上析