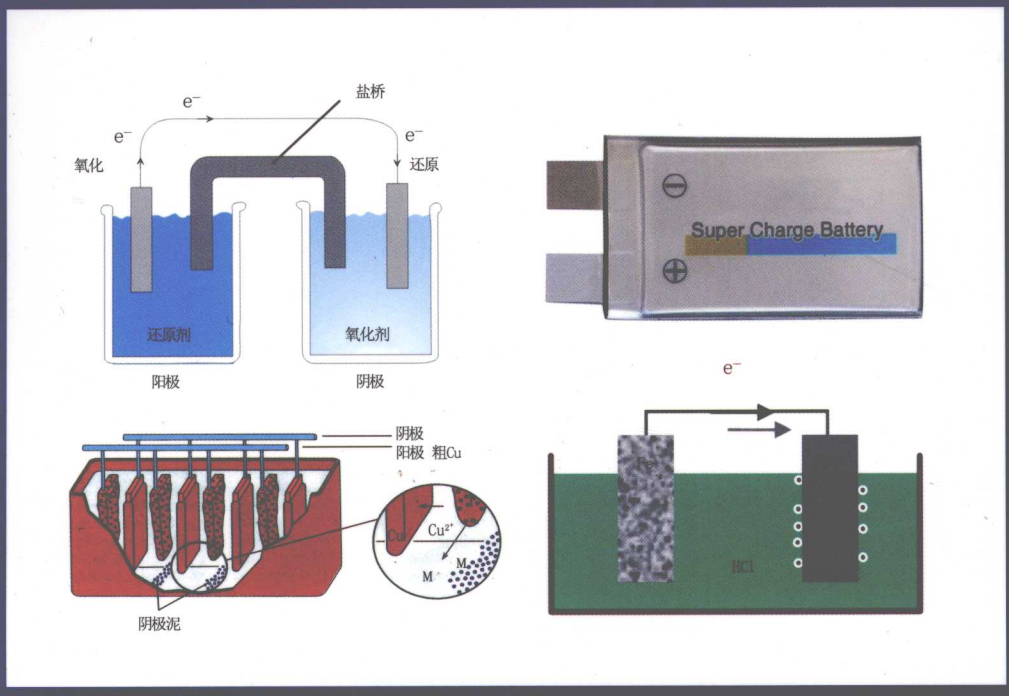
Fundamental Knowledge of Industrial Electrochemistry

工业电化学基础

谢德明　童少平　楼白杨　主编

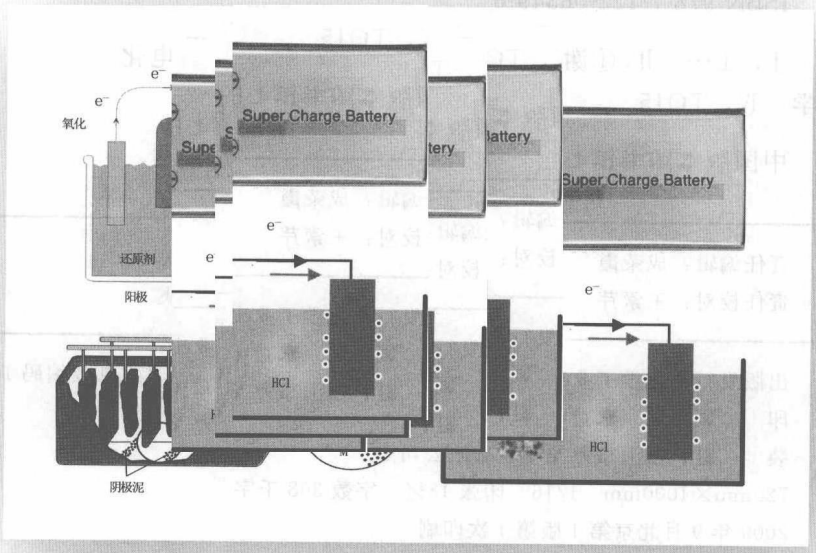


化学工业出版社

Fundamental Knowledge of Industrial Electrochemistry

工业电化学基础

谢德明　童少平　楼白杨　主编



化学工业出版社
·北京·

本书是电化学专业入门学习的基础读物，主要针对电化学基础知识甚至是物理化学基础知识功底不足的读者。书中内容深入浅出、图文并茂，尤其对少数较抽象的理论，采用与宏观事物类比或采用大量形象生动的图示来加以说明，并尽量使用通俗易懂的语言以帮助读者理解。

本书既适合作为高等院校电化学专业课程教材，也适合环境保护、生物医药、机械制造、电子电气、化学工业、车辆船舶、轻工、建筑、冶金、能源、军工等领域从事与电化学相关的工程设计、技术开发、产品检测、生产技术管理和科学研究等方面工作的工程技术人员阅读。

图书在版编目（CIP）数据

工业电化学基础/谢德明，童少平，楼白杨主编. —北京：化学工业出版社，2009.9

ISBN 978-7-122-06349-6

Ⅰ.工… Ⅱ.①谢…②童…③楼… Ⅲ.化学工业-电化学 Ⅳ.TQ15

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2009）第 127081 号

责任编辑：成荣霞　　文字编辑：王湘民

责任校对：王素芹　　装帧设计：韩　飞

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：三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm　1/16　印张 18½　字数 368 千字

2009 年 9 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：48.00 元

版权所有　违者必究

京化广临字 2009—17 号

前　言

早期的物理化学杂志大部分为电化学方面的内容。电化学现象的普遍存在，使该学科具有历史悠久、应用广泛和生命力强的特点，在科技迅速发展的今天，电化学原理和技术正发挥着重要的作用。例如，电化学在能量转化、能量储藏、人类生存环境的改善、生命科学、金属材料的腐蚀与防护、材料制备、信息科学等诸多领域都有着广泛的应用。

在环境保护、生物生命、医学医药、机械制造、电工电子、化学化工、车辆船舶、轻工家电、建筑装饰、冶金能源、军工等部门都有大量从事电化学工程设计、技术开发、产品检测、生产技术管理和科学研究等方面工作的工程技术人员，这些工程技术人员大多并非电化学科班出身，由于缺乏电化学知识而经常犯一些常识性错误，这对生产、科研是极为不利的。

应用到电化学知识的学科与专业非常多，也有不少电化学类的专业书籍出版，但是适合用作非电化学专业的读者学习电化学知识的书籍却很少。然而非电化学专业用到电化学知识的人要远远多于电化学专业的人。电化学交叉学科对易教、易学的电化学书籍的需求越来越迫切。

现代科学技术发展非常迅速，太多要学的知识使得人们没有精力学习；现代科学技术一方面要求精、专，另一方面要求博，即相关的知识都需要知道一些。这些都需要一本合适的链接书籍。使得读者用最少的时间，掌握最多的系统知识。

鉴于上述原因，作者集多年教学、科研、生产、销售等经验，主要针对电化学基础知识甚至是物理化学基础知识的功底不足的读者编写了此书。

电化学知识往往分散在物理化学与电化学类教材中，并且这两类教材往往忽视了电化学中最基础、最简单的术语的解释说明，而多数高中教材或讲义也没有相应的铺垫，这两点造成了读者学习的困难。因此本书加入了物理化学中的电化学基础部分，并进行了适当扩充、深化。同时，书中安排了大

量的照片、插图和表格等。对少数较抽象的理论内容，书中采用与宏观事物类比或采用大量形象生动的图示来加以说明，并尽量使用浅显易懂的语言。这些既有利于读者理解教学内容，又丰富、活跃了版面，可以起到激发读者兴趣的作用。

本书的出版得到浙江工业大学专著与研究生教材出版基金（基金编号20070202）以及浙江省自然科学基金 Y406234 资助，特此表示衷心的感谢。在此也向有关文献的作者表示诚挚谢意以及向可能被遗漏的参考文献的作者表示歉意和谢意。由于水平所限，书中难免有不足之处，欢迎读者批评指教。

浙江工业大学的谢德明博士、童少平博士、楼白杨博士编写了绪论与第1、3、6、7、8章，华北水利水电学院的冯霄博士编写了第2、5章，同济大学的曹江林博士、吴冰博士编写了第4章，中山市电赢科技有限公司提供了部分图、表和数据，全书由谢德明统稿。

现代社会，竞争十分激烈，机遇总是落在有准备的人身上，如果本书对读者有益，作者将备感欣慰。

2009 年 7 月

浙江工业大学材料与表面工程研究所　谢德明博士

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

目　　录

0　绪论 …… 1
0.1　电化学定义及研究内容 …… 1
0.2　电化学现象普遍存在于自然界 …… 3
0.3　电化学技术应用的广泛性 …… 3
0.3.1　化学电源 …… 3
0.3.2　金属的腐蚀与防护 …… 6
0.3.3　电解 …… 7
0.3.4　金属的表面精饰与电化学加工 …… 7
0.3.5　有机电化学 …… 9
0.3.6　生物电化学 …… 9
0.3.7　光电化学 …… 9
0.3.8　环境电化学 …… 10
0.3.9　电化学分析及检测 …… 10
0.4　电化学史话 …… 11
习题 …… 14
参考文献 …… 15

第1章　化学电池、电极与电解质溶液 …… 16
1.1　化学电池 …… 16
1.1.1　原电池的发现 …… 16
1.1.2　化学电池的若干常识 …… 17
1.2　电极反应与法拉第定律 …… 23
1.3　电解质溶液 …… 26
1.3.1　两类导体 …… 27
1.3.2　离子的迁移数及电迁移率 …… 30
1.3.3　离子迁移数的测定方法 …… 32
1.3.4　电导、电导率、摩尔电导率 …… 35
1.3.5　离子的平均活度和平均活度因子 …… 41

1.3.6 电解质溶液理论 …… 44
习题 …… 50
参考文献 …… 50

第 2 章 实用化学电池与电解的应用 …… 51
2.1 可逆电池与可逆电极 …… 51
2.1.1 可逆电池 …… 51
2.1.2 可逆电极 …… 52
2.2 实用化学电源 …… 54
2.2.1 电池的组成 …… 56
2.2.2 化学电源的主要性能指标 …… 57
2.2.3 化学电源的分类 …… 65
2.2.4 电池性能的测试 …… 66
2.2.5 二次电池的化成与分容 …… 70
2.2.6 常用电池简介 …… 71
2.2.7 废旧电池的危害 …… 86
2.3 电解的应用 …… 87
2.3.1 氯碱工业 …… 87
2.3.2 铜的电解精炼和铝的冶炼 …… 88
2.3.3 电镀与电刷镀 …… 89
2.3.4 电铸 …… 90
2.3.5 阳极氧化 …… 91
2.3.6 电抛光与电解加工 …… 92
2.3.7 电泳 …… 92
2.3.8 电渗析 …… 93
2.3.9 电化学除油 …… 94
习题 …… 95
参考文献 …… 96

第 3 章 电极电势与电池电动势 …… 97
3.1 电极电位的产生 …… 97
3.1.1 “电极/溶液”界面电势差 …… 97
3.1.2 胶体双电层 …… 100
3.1.3 接触电势 …… 101

3.1.4 液体接界电势及其消除 …… 102
3.1.5 其它因素引起的电极电势 …… 104
3.2 电池电动势的组成与测量、标准电极电势 …… 104
3.2.1 内电位 …… 104
3.2.2 电池电动势的组成 …… 105
3.2.3 标准氢电极和标准电极电势 …… 106
3.2.4 电动势的测定方法 …… 111
3.3 “电极/溶液”界面的基本性质 …… 113
3.3.1 研究“电极/溶液”界面性质的意义 …… 113
3.3.2 电毛细曲线和微分电容曲线 …… 114
3.3.3 关于电子导体和离子导体界面的真实图景 …… 122
习题 …… 124
参考文献 …… 124

第 4 章 平衡态电化学 …… 125
4.1 自发变化的自由能与电池电动势 …… 125
4.2 能斯特方程 …… 127
4.2.1 电池反应的能斯特方程 …… 127
4.2.2 电池电动势与热力学函数的关系 …… 129
4.2.3 电极电势的能斯特方程式 …… 130
4.3 浓差电池电动势的计算 …… 132
4.4 液体接界电势 …… 134
4.5 电化学势 …… 136
习题 …… 137
参考文献 …… 137

第 5 章 电极过程动力学 …… 138
5.1 分解电压与极化 …… 139
5.1.1 分解电压 …… 139
5.1.2 电化学极化和浓差极化 …… 140
5.1.3 极化曲线 …… 143
5.1.4 电解池中两极的电解产物 …… 145
5.1.5 金属离子的分离和离子共同析出 …… 147
5.2 电极反应的若干基础知识 …… 148

5.2.1 电极反应的特点 …… 148
5.2.2 电极反应速率的表示方法 …… 149
5.2.3 电极反应的基本历程 …… 150
5.2.4 电极过程的控制步骤 …… 151
5.2.5 如何研究电极过程动力学 …… 153
5.3 “电极/溶液”界面附近液相中的传质过程 …… 153
5.3.1 研究液相中传质动力学的意义 …… 153
5.3.2 扩散、电迁移、对流 …… 154
5.3.3 理想状态下的稳态扩散 …… 156
5.3.4 平面电极上切向液流中的传质过程 …… 157
5.3.5 浓差极化曲线 …… 158
5.3.6 稳态扩散与非稳态扩散 …… 159
5.3.7 静止液体中平面电极上的非稳态扩散过程 …… 160
5.3.8 双电层充放电对暂态电极过程的影响 …… 162
5.4 电化学步骤的动力学 …… 163
5.4.1 改变电极电势对电化学步骤活化能的影响 …… 163
5.4.2 电化学步骤的基本动力学参数 …… 164
5.4.3 电化学极化对净反应速率的影响 …… 166
5.4.4 电化学极化与 i/i^0 的关系 …… 169
5.4.5 平衡电势 …… 171
5.4.6 浓度极化对电化学步骤反应速度和极化曲线的影响 …… 172
5.4.7 影响电极反应速率的因素 …… 174
5.5 氢与氧的电极过程 …… 177
5.5.1 氢析出反应 …… 177
5.5.2 分子氢的氧化 …… 181
5.5.3 氧的电还原 …… 181
5.5.4 氧析出反应 …… 182
5.6 金属电极过程 …… 183
5.6.1 金属的还原过程 …… 183
5.6.2 金属的阳极溶解与钝化现象 …… 188
习题 …… 193
参考文献 …… 194

第 6 章　电化学测试技术 …… 195
6.1　三电极体系 …… 195
6.1.1　工作电极 …… 197
6.1.2　辅助电极 …… 198
6.1.3　参比电极 …… 198
6.1.4　电解质溶液 …… 202
6.1.5　隔膜 …… 203
6.1.6　盐桥 …… 203
6.1.7　鲁金毛细管 …… 204
6.1.8　电解池 …… 205
6.2　电化学测试仪器 …… 206
6.3　电极动力学过程的研究方法 …… 206
6.3.1　暂态与稳态 …… 206
6.3.2　控制电流法和控制电位法 …… 207
6.4　常见电化学测量技术 …… 208
6.4.1　旋转圆盘电极 …… 208
6.4.2　循环伏安法 …… 210
6.5　电化学研究方法的发展趋势 …… 212
6.5.1　传统电化学研究技术 …… 212
6.5.2　谱学电化学 …… 213
6.5.3　组合电化学 …… 214
习题 …… 215
参考文献 …… 215

第 7 章　电化学交流阻抗 …… 217
7.1　阻抗之电工学基础 …… 217
7.2　电极过程的等效电路 …… 221
7.2.1　研究电极的等效电路 …… 221
7.2.2　电解槽的等效电路 …… 224
7.3　电化学阻抗的基本条件及其解析 …… 225
7.3.1　电化学阻抗的定义及其四个基本条件 …… 225
7.3.2　EIS 谱图的解析 …… 226
7.4　简单电化学系统的 EIS 谱图 …… 229
7.5　电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层 …… 231

7.5.1 涂层性能的 EIS 测试方法 …… 232
7.5.2 浸泡初期涂层体系的阻抗谱特征 …… 233
7.5.3 浸泡中期涂层体系的阻抗谱特征 …… 234
7.5.4 浸泡后期涂层体系的阻抗谱特征 …… 236
7.5.5 涂层防护性能的评价 …… 237
习题 …… 238
参考文献 …… 238

第 8 章 金属的腐蚀与防护 …… 240
8.1 金属腐蚀的机理 …… 241
8.1.1 金属腐蚀的本质 …… 241
8.1.2 化学腐蚀与电化学腐蚀 …… 242
8.1.3 腐蚀电池 …… 244
8.1.4 电化学腐蚀的次生过程 …… 249
8.1.5 腐蚀极化图 …… 250
8.1.6 腐蚀动力学 …… 252
8.2 金属腐蚀破坏的形态 …… 255
8.2.1 全面腐蚀 …… 256
8.2.2 局部腐蚀 …… 258
8.3 金属在自然环境中的腐蚀 …… 264
8.3.1 大气腐蚀 …… 264
8.3.2 土壤腐蚀 …… 267
8.3.3 淡水腐蚀 …… 268
8.3.4 海水腐蚀 …… 268
8.4 金属的防腐 …… 270
8.4.1 金属的防腐蚀机理 …… 270
8.4.2 金属腐蚀的控制 …… 272
8.4.3 腐蚀防护设计 …… 278
习题 …… 281
参考文献 …… 282

此为试读,需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com

0 绪论

0.1 电化学定义及研究内容

电化学（electrochemistry）是物理化学的一个分支。物理化学是研究物质的化学变化以及和化学变化相联系的物理过程的科学，如温度、压力、浓度、体积以及光线、磁场、电场对化学反应的影响等。电化学则主要是研究电现象和化学现象之间的关系及电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学。这些关系包括两个方面（参见图 0-1）：a. 当体系内自动发生一个化学变化时，体系产生电能——实现这种变化的装置称为原电池（primary cell）；b. 在外加电压作用下体系内发生化学变化——实现这种变化的装置称为电解池（electrolytic cell）。在第一种变化中化学能转变为电能，在第二种变化中电能转变为化学能。电和化学反应相互作用可通过电池

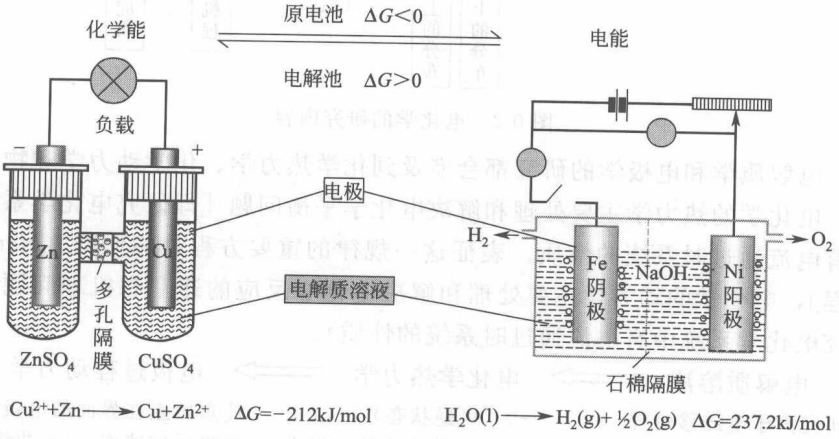


图 0-1 电化学的研究对象

来完成，也可利用高压静电放电来实现，二者统称电化学，后者为电化学的一个分支，称放电化学。通常情况下，电化学往往专指“电池的科学”。

电化学研究的对象包括三个部分：第一类导体、第二类导体、两类导体的界面性质以及界面上所发生的一切变化。因此电化学也可定义为：研究出现在一个电子导体相和一个离子导体相界面上的各种效应的科学。因而电化学的研究内容应包括两个方面（图 0-2）：a. 电解质的研究，即电解质学（或离子学），包括电解质的导电性质、离子的传输特性、参与反应离子的平衡性质等。b. 电极研究，即电极学，包括电极界面（通常称“电子导体/离子导体”界面）和“离子导体/离子导体”界面（两者通常称电化学界面）的平衡性质和非平衡性质。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及其动力学。

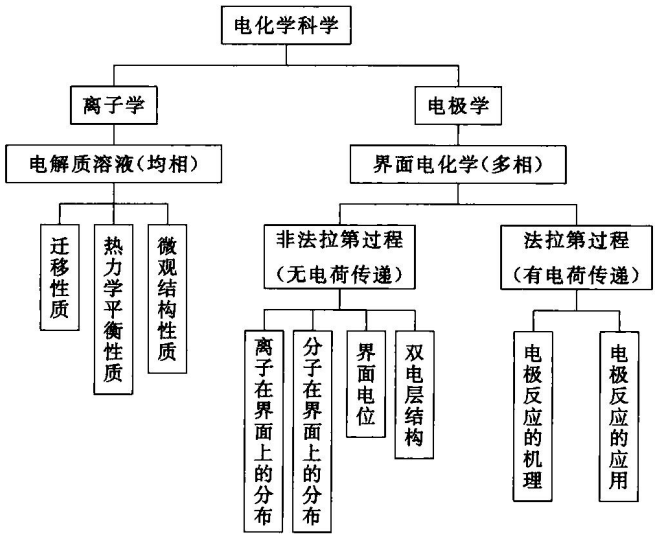


图 0-2 电化学的研究内容

电解质学和电极学的研究都会涉及到化学热力学、化学动力学和物质结构。电化学的热力学主要处理和解决电化学平衡问题［即研究电化学系统中没有电流通过时系统的性质。表征这一规律的重要方程是能斯特（Nernst）方程］，电化学的动力学主要处理和解决电化学反应的速率和机理问题（即研究电化学系统中有电流通过时系统的性质）。

电解质溶液 ⟹	电化学热力学 ⟹	电极过程动力学
研究离子电迁移过程	$i\to0$（可逆状态）	注重发生在界面的电极过程
溶液中仅发生电迁移	以电池整体为主要出发点	电极反应速率，i-φ 曲线
不关心电极上发生的反应	电池电动势-界面电势贡献	

0.2 电化学现象普遍存在于自然界

自然界中，电化学现象普遍存在，其原因有三个方面。

① 两相普遍含有带电荷的粒子，如电子和离子。当两相开始相互接触时，各种带电荷的粒子在两相中的化学位一般是不相等的。这些带电荷的粒子间可能发生的相间转移（或相间化学反应）的自由能变化一般不为零，所以必然有电荷在相间自发转移而形成了界面双电层和界面电位差。此外，两相界面常有吸附的离子或带偶极矩的分子，也会导致电位差。

② 界面电位差的起因是由于界面双电层的形成。双电层两侧各有符号相反、数量相等的过剩电荷分布着，只要极少量的过剩电荷就足以产生明显的界面电位差。界面电位差的数量级为伏特，每伏相应的过剩电荷量约为 $0.1C/m^2$ 或 $1\times10^{-6}mol/m^2$ 左右，少于该界面单原子层数量的 1/10，所以一般很容易迅速达到。

③ 地球上广泛存在的水的介电常数大，是各类电解质的好溶剂。因而，电解质溶液也是普遍存在的。

0.3 电化学技术应用的广泛性

电化学是一门交叉学科，它研究带电界面的性质，凡是和带电界面有关的学科，都和电化学有关。电化学是多科际、具有重要应用背景和前景的学科。涉及电化学的领域十分广泛（图 0-3），其理论方法与技术应用越来越多地与其它自然科学或技术学科相互交叉、渗透。

0.3.1 化学电源

在日常生活中，大至汽车的发动、轮船的航行与飞船的飞行，小到钟表的走动，都需要化学电源（图 0-4）。电池发展的主要动力来自便携设备（例如移动电话、笔记本电脑、摄录像机和 MP3 播放器等）和电动车辆（图 0-5）的快速发展以及人们对降低大气污染的要求。包含电动助力自行车和电动汽车在内的电动车辆具有污染小、能源利用率高、可实现能源原料的多样化、降低人类对石化燃料的依赖、噪声小等特点并早已广为人知。

我国已成为世界上第一电池生产大国，成绩喜人，然而也存在着电池行业整体缺乏长远规划，技术创新少，电池企业水平参差不齐，部分落后品种电池产量仍较大，机械自动化水平差，工人生产条件差，污染严重，片面追

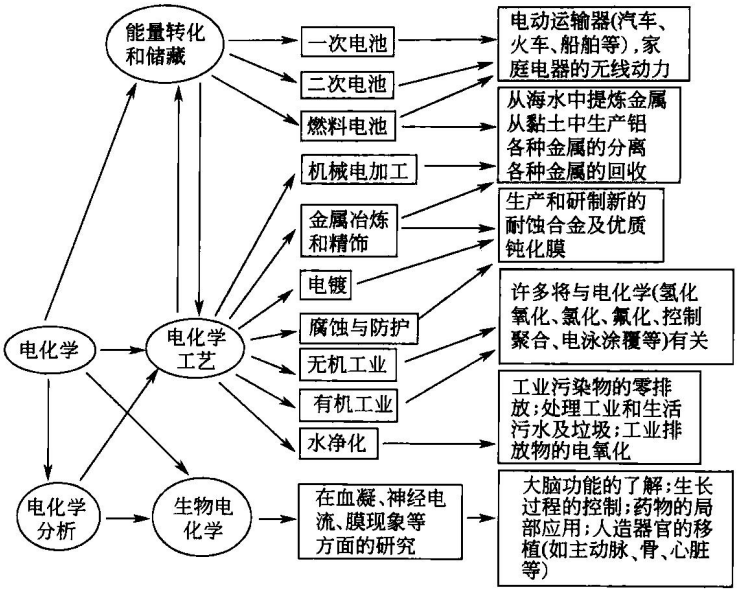


图 0-3 电化学的应用

求低成本，资源综合利用率低，废旧电池的回收利用率低等问题。

图 0-4 人类离不开电池

在许多微系统中，电源的重量占了整个体系重量的 1/5～1/4。目前所制作的微型飞机总质量为一百克左右，而其电源质量就高达二十余克。又如现在的一些医疗手术中，为了探测心脏的血液供给以及心肌状况，需要将一根光纤插入血管直通心脏，并用大型仪器实时检测。将来则很可能将只有几十个微米大小的医疗机器人直接放入人体血管内，它不仅可以实时检测而且还同时进行治疗，如清除淤塞在血管中的血块等。显然此时再用人体外的电源通过电线驱动微机器人是不现实的，因为电线的直径可能大于微机器人的尺度，因而与微机器人为一体的电源研制将是该项科研尝试成功与否的关键因素之一。若能制作以血液中的糖分等物质作为燃料的燃料电池，则有望克服上述困难。总之开发体积更小、比能量更高的各类微型电池是赋予电化学的又一个重要任务。

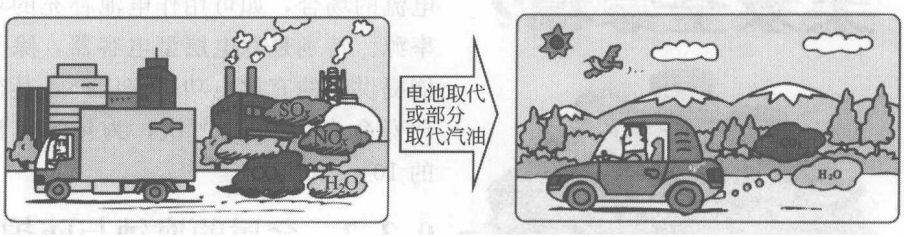


图 0-5 电动汽车必将大行于世

燃料电池是一种将燃料的化学能直接转换为电能的装置。它不是把发电的活性物质储藏在电池内部，而是把燃料（如 H_2、CO、甲醇等）不断注入负极，把 O_2 输入正极，直接发电，生成 CO_2、H_2O 等产物。燃料电池的发电效率高，电化学能量转换的综合效率可达 80%。而一般燃料利用，例如煤（或油）燃烧过程通常要靠火力发电厂的汽轮机和发电机来完成，需要先经过燃烧，把化学能转变为热能，再经热机转变为机械能，再转变为电能。由于多步骤转变过程中的能量损失以及受热功转换过程中卡诺（Carnot）热机效率（η）的限制，整个过程的能量转化率小于 40%（图 0-6）。

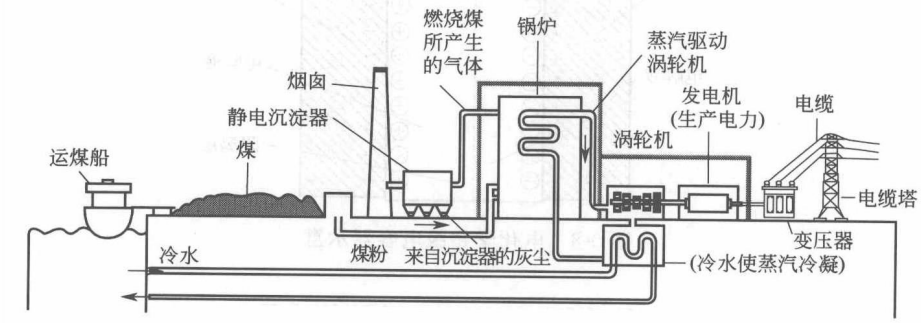


图 0-6 火力发电站工作流程

一般燃料 化学能$\xrightarrow{\text{燃烧}}$热能$\xrightarrow{\text{蒸汽}}$机械能$\xrightarrow{\text{发电机}}$电能，效率小于 40%。

燃料电池 化学能→电能，效率大于 80%。

燃料电池具有能量转换效率高、污染小、噪声低、省水、省地等优点，是一种极有前途的高效、节能、环境友好的发电方式（图 0-7）。除了发电以外，燃料电池还被广泛用于宇航、军舰动力装置以及汽车、笔记本电脑、移动电话等。

电化学超级电容器（图 0-8）是介于传统静电电容器与电池之间的全新的能量储存器件，由于其容量密度极大，从而适合工作于要求瞬间释放超大

图 0-7 为什么要发展燃料电池

电流的场合，如可用作电池补充的功率源。特别是双电层型电容器，除了能提供高的充放电功率密度外，其循环寿命为 $10^5 \sim 10^6$ 次，为传统电池的 $10^2 \sim 10^3$ 倍。

0.3.2 金属的腐蚀与防护

将金属置于大气中，在金属表面就会形成一层肉眼看不见的很薄的液膜，如图 0-9 所示。液膜中可溶解酸性气体如 CO_2、SO_2、NO_2 等（与大气污染有关），成为电解质溶液。大多数金属（除贵金属外）在这样的条件下，就自发地以金属离子的形式溶入液膜，金属中剩余的电子则将 H^+ 还原为 H_2，这样在金属表面就形成了腐蚀微电池，使腐蚀过程继续发生。在全世

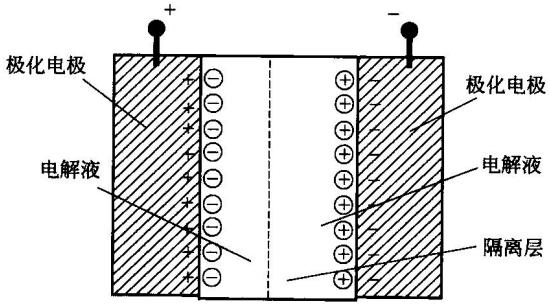


图 0-8 电化学超级电容器示意

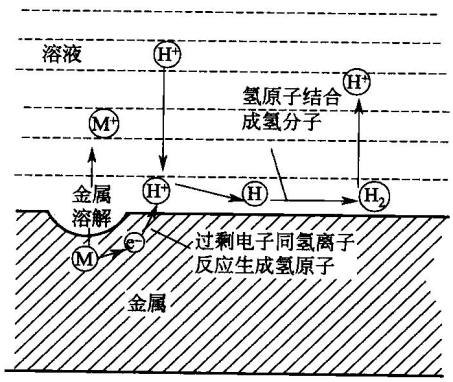


图 0-9 金属腐蚀原理

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com