



# 电化学 研究方法

主编◎张义永 张英杰

张  
义  
永



西南交通大学出版社

---

图书在版编目 (C I P) 数据

电化学研究方法 /张义永, 张英杰主编. —成都:  
西南交通大学出版社, 2022.1  
ISBN 978-7-5643-8352-7

I. ①电… II. ①张… ②张… III. ①电化学—研究  
方法—高等学校—教材 IV. ①O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2021) 第 231489 号

---

Dianhuaxue Yanjiu Fangfa  
电化学研究方法

主编 张义永 张英杰

---

责任编辑	牛 君
封面设计	GT 工作室
出版发行	西南交通大学出版社 (四川省成都市金牛区二环路北一段 111 号 西南交通大学创新大厦 21 楼)
发行部电话	028-87600564 028-87600533
邮 政 编 码	610031
网 址	<a href="http://www.xnjdcbs.com">http://www.xnjdcbs.com</a>
印 刷	成都蜀通印务有限责任公司
成品尺寸	185 mm × 260 mm
印 张	12.75
字 数	279 千
版 次	2022 年 1 月第 1 版
印 次	2022 年 1 月第 1 次
书 号	ISBN 978-7-5643-8352-7
定 价	45.00 元

---

课件咨询电话: 028-81435775

图书如有印装质量问题 本社负责退换

版权所有 盗版必究 举报电话: 028-87600562

当前,我国科技实力正处于从量的积累向质的飞跃、从点的突破向系统能力提升的重要时期,坚决贯彻落实党中央决策部署,聚焦国家重大战略,着力提升科技创新能力,早日实现科技自立自强,具有重要的战略意义。《中共中央关于制定国民经济和社会发展第十四个五年规划和二〇三五年远景目标的建议》提出2030年前实现碳达峰,2060年前实现碳中和,碳达峰和碳中和的提出是加快推动经济社会发展全面绿色转型的高度共识,以清洁电能为主的能源革命正在急速推进。《新能源汽车产业发展规划(2021—2035年)》提出,到2025年,新能源汽车新车销售量达到汽车新车销售总量的20%左右;到2035年,纯电动汽车成为新售车辆的主流。不久,新能源汽车将逐渐取代燃油汽车,而电化学储能技术是关键。目前,新能源材料与器件成为电化学领域的研究热点。因此,新能源材料与器件专业应运而生。以前,电化学应用领域有大量相关的论著和教材,然而,用于电化学体系研究的通用的研究方法却论述不多,或者只在各电化学技术的专著中给予简单的介绍,或者只关注电化学研究的理论而较少论及研究方法的实现手段和实验细节。尤其是缺少针对新兴的新能源材料与器件专业的电化学研究方法相关的教材。

昆明理工大学是国内最早创建新能源材料与器件专业的高校之一,在核心专业课“电化学研究方法”课程教学方面有较深厚的基础。我们在这门课的讲授过程中,潜心研究教学方法,有机植入课程思政元素和文化育人理念,通过对学生的认知规律和常见的疑点、难点进行总结归纳,结合专业特色和培养目标,对教学内容进行了有目的的筛选。而国内教材更新较慢,目前没有一本完全适合本课程的教材。因此,有必要编写一本内容新颖、严谨易学的电化学研究方法教材,这是本书编写的初衷。

本书在大量参考国内外相关教材、专著的基础上,根据实际教学经验,采取更有利于学生掌握的章节编排结构,由浅入深,系统地介绍了电化学研究方法的基本原理、实现手段、数据分析方法和应用范围等,力求做到论述严谨、条理清晰、内容新颖和复合专业发展。并且本书旨在体现习近平总书记

记在中国科学院第二十次院士大会上讲话精神“塑造科技向善的文化理念，让科技更好增进人类福祉，让中国科技为推动构建人类命运共同体作出更大贡献”。考虑到电化学、热力学的研究方法在物理化学、电化学原理教材中已有较多介绍，本书不再赘述。为了帮助读者较好地设计并实现电化学研究，本书力图阐明各种不同研究方法的原理、注意事项和适用范围，并选择具有代表性的应用实例，同时，尽可能介绍研究方法的实验细节，包括测量仪器、测量技术、电解池的设计原则及电解池各组成部分的选用标准、预处理方法等。我们真诚地希望本书能够对电化学领域，尤其是新能源材料与器件专业的学生和科研工作者开展电化学研究有所裨益，引导青年学生不忘科学报初心，牢记科技强国使命，把个人命运融入新时代国家发展的历史洪流中，争做新时代的奋斗者、追梦人。

全书共分 10 章。其中，第 1 章电化学研究方法概述主要介绍电化学研究方法的发展历史、基本原则和主要步骤；第 2 章主要介绍电化学研究方法的基础，主要包括电极电势的准确测量和电化学测量体系（三电极体系）的设计及注意事项；第 3 章介绍电化学研究方法中的几种稳态研究方法的原理、特点等；第 4 章介绍电化学研究方法中暂态过程的特点；第 5~8 章分别介绍几种常用的暂态研究方法，包括电势阶跃法、电流阶跃法、伏安法和电化学阻抗谱法；第 9 章主要介绍一些在新能源材料与器件中特有的电化学研究方法；第 10 章介绍电化学研究方法在新能源材料与器件专业领域的综合应用实例。

本书是在参考了国内外大量教材、专著、论文的基础上，结合新能源材料与器件相关领域的发展需求整理、编写而成的。由于编者能力所限，书中不足、疏漏之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编者

2021 年 8 月

1 电化学研究方法概述	001
1.1 导 论	001
1.2 新能源材料与器件专业的发展	001
1.3 电化学研究方法及其发展历史	002
1.4 电化学研究方法基本原则	004
1.5 电化学研究方法的主要步骤	005
1.6 本书的结构与学习方法	006
习 题	007
2 电化学研究方法基础	008
2.1 电极电势的测量	008
2.2 极化条件下电极电势的准确测量	010
2.3 电流的测量和控制	014
2.4 电解池	015
2.5 研究电极	018
2.6 辅助电极	029
2.7 参比电极	029
2.8 盐 桥	038
2.9 电化学研究中的注意事项	041
习 题	045
3 稳态研究方法	046
3.1 稳态过程	046
3.2 各种类型的极化及其影响因素	048
3.3 控制电流法和控制电势法的选择	053
3.4 稳态极化曲线的测定	054
3.5 根据稳态极化曲线测定电极反应动力学参数的 方法	055
3.6 稳态研究方法的应用	060
3.7 流体动力学方法	061
3.8 稳态电化学研究方法在新能源材料及器件专业 领域的应用	068
习 题	071

4	暂态电化学研究方法总论	073
4.1	暂态过程	073
4.2	暂态过程的等效电路	076
4.3	等效电路的简化	079
4.4	时间常数	083
4.5	电荷传递电阻	086
4.6	暂态研究方法	088
	习题	089
5	电势阶跃法	090
5.1	电势阶跃法概述	090
5.2	小幅度电势阶跃	093
5.3	大幅度电势阶跃	097
5.4	任意幅度电势阶跃	106
5.5	电势阶跃法在新能源材料与器件专业领域的 应用	109
	习题	110
6	电流阶跃法	111
6.1	电流阶跃法概述	111
6.2	传荷过程控制下的小幅度电流阶跃暂态测量方法	114
6.3	大幅度电流阶跃	121
6.4	电流阶跃法的应用	127
6.5	电极反应动力学参数研究方法小结	129
	习题	130
7	伏安法	131
7.1	线性电势扫描伏安法概述	131
7.2	单程线性电势扫描伏安法	133
7.3	循环伏安法	139
7.4	吸脱附体系的循环伏安曲线	144
7.5	循环伏安法可调节的参数和条件	145
7.6	伏安法的作用及应用	145
	习题	149

<b>8 电化学阻抗谱法</b> .....	150
8.1 电化学阻抗谱法基本原理 .....	150
8.2 电化学体系的等效电路与阻抗谱 .....	156
8.3 弥散效应与常相位角元件 .....	160
8.4 阻抗谱的拟合与解析 .....	161
8.5 电化学阻抗谱在新能源材料与器件专业领域的 应用 .....	164
习 题 .....	167
<b>9 化学电源中的特殊电化学研究方法</b> .....	169
9.1 化学电源的基本原理及结构 .....	169
9.2 化学电源研究、表征的一般方法和步骤 .....	171
9.3 主要电化学研究方法概述 .....	171
9.4 原位电化学研究方法 .....	177
习 题 .....	179
<b>10 电化学研究方法综合应用</b> .....	180
10.1 基于微电极的电化学研究方法 .....	180
10.2 GITT 和充放电曲线分析锂离子扩散对石墨负极 性能的影响 .....	185
10.3 基于充放电曲线和电化学阻抗谱判断电池状态 .....	186
10.4 电化学研究方法制备电极材料 .....	187
<b>参考文献</b> .....	189
<b>附录 电化学研究中常用的符号及其意义</b> .....	192

## 1.1 导 论

电化学是研究电的作用和化学作用相互关系的化学分支，是研究电能和化学能相互转化规律的科学。电能和化学能之间的相互转换，是通过电极/电解质溶液表界面的结构变化和电荷转移反应来实现的。以电化学能源器件为例，其中超级电容器的能量存储和释放主要通过界面双电层的表界面结构变化来实现；而化学电源的能量存储和释放主要通过电极活性物质的表界面化学反应来实现。此领域大部分工作涉及通过电流导致的化学变化以及通过化学反应来产生电能方面的研究。事实上，电化学领域包括大量的不同现象（如电泳和腐蚀）、各类器件（如电致变色显示器、电分析传感器、各种电池和燃料电池）和各种技术（如金属电镀、大规模生产铝和氯气）等。本书所讨论的电化学研究方法适用于上述各方面，但本书的重点是电化学研究方法在新能源材料与器件方面的应用。

基于种种原因，科学家们要对某些化学体系进行电化学测量。他们的兴趣可能是得到一个反应的热力学数据；或产生一种不稳定的中间体（如自由基离子），并研究它的衰变速率或光谱性质；也可能是寻求分析溶液中痕量金属离子或有机物。在这些例子中，与常用的光谱方法一样，电化学研究方法被用作研究化学体系的工具。另外一些研究则侧重于体系自身的电化学特性，例如，设计一种新的能源或电合成某些产品。现在已经发展出许多电化学研究方法。应用这些方法，就需要了解其基本原理、特性和应用范围等。

本章将介绍描述新能源材料与器件专业的发展及电化学研究方法的发展历史、基本原则和主要步骤。最后介绍本书的结构与学习方法。

## 1.2 新能源材料与器件专业的发展

电化学是物理化学学科的一个分支，顾名思义，电化学就是从电学现象与化学现

象的联系去寻找化学变化规律的学科。经典电化学的主要理论支柱是电化学热力学、界面双电层和电极过程动力学。电化学热力学适用于平衡电化学体系，电极过程动力学适用于非平衡电化学体系，双电层则为二者变化的桥梁。现代电化学又将统计力学和量子力学引入电化学的理论体系，开辟了在微观水平研究电化学的新领域。

因为电化学最早的研究对象是电池、电解、电镀过程，所以最初把电化学看作研究电能与化学能相互转换的科学。而其中电池是把化学能转换成电能的装置，也就是通常所说的化学电源，如锌锰电池、铅酸蓄电池、镉镍蓄电池、氢镍蓄电池、金属锂电池、锂离子电池、燃料电池、空气电池、液流电池，以及介于传统静电电容和电池之间的新型储能器件——电化学超级电容器等。随着电器、信息、运输、通信、电力、军事等领域的发展，对电池的需求量不断增长，电池工业发展迅速，其中新能源动力电池的发展引人注目。为了满足国家和社会对新能源材料与器件专业人才的需求，使我国经济社会快速发展，以科技创新筑牢强国之基，2017年7月教育部批准设置新能源材料与器件专业，该专业是与战略性新兴产业相关的一门本科专业，而且是各学科交叉的一门学科，与物理学、化学、电子技术等方面都有所关联，并与新材料和新能源产业等息息相关。高校以立德树人为根本，负责确定相应的人才培养目标、建立正确的培养模式、实践教学体系及课程体系等，培养出满足国家需求的新能源材料与器件专业人才，实现为党育人，为国育才的人才培养目标。

为了更好地设计开发满足社会发展所需要的新能源材料与器件，了解电极的界面结构、界面上的电荷和电势分布以及在这些界面上进行的电化学过程的规律极其重要，因此，需要对其进行详细的电化学研究。

### 1.3 电化学研究方法及其发展历史

电极是一种特殊的多相化学体系，这种多相化学体系不仅在自然界中广泛存在，如金属的腐蚀过程，而且人们还在大量的生产实践活动中广泛地应用这种多相化学体系，如电合成、电冶金、电镀、电池和燃料电池、电分析传感器、微纳米器件的构建等，以解决人们关注的能源、交通、材料、环保、生命奥秘等重大问题。对于这些不同领域中形形色色的电极体系的了解，包括对电极界面的结构、界面上的电荷和电势分布，以及在这些界面上进行的电化学过程规律的了解，是非常重要的，而这也正是电化学研究所要完成的任务。从广义的角度来讲，进行电化学研究的目的是获取体系的一般性信息，如进行溶液中痕量金属离子或有机物浓度的分析，测定一个反应的热力学数据；也可能是获取体系的特定电化学性质，以便对实际应用的电化学系统进行改进和完善。

进行电化学研究必须遵循一定的规则和方法，大量的电化学科研工作者（如我国现代化电化学重要奠基人查全性，电化学专家田召武、杨裕生等）通过长期的研究工作，积累了丰富的电化学研究规律、手段和技术，形成了指导电化学领域研究的一整

套方法论 (Methodology)。一般而言,电极体系的热力学和动力学的性能,既可方便地通过电极电势和极化电流反映出来,又很容易受外加电势或电流的影响而改变。电位学研究主要是通过不同的测试条件下,对电极电势和电流分别进行控制和测量,并对其相互关系进行分析而实现的。对一些重要的测试条件的控制和变化,形成了不同的电化学研究方法。例如,控制单向极化持续时间的不同,可进行稳态法研究或暂态法研究;控制电极电势按照不同的波形规律变化,可进行电势阶跃、线性电势扫描、脉冲电势扫描等测量;使用宏观静止电极、旋转圆盘电极或超微电极,可明显改变电化学测量体系的动力学规律,获取不同的测量信息。

对应于出现的时间顺序,电化学研究方法可大致分为三类:第一类是电化学热力学性质的研究方法,基于 Nernst 方程、电势-pH 图、法拉第定律等热力学规律进行;第二类是单纯依靠电极电势、极化电流控制和测量进行的动力学性质的研究方法,研究电极过程的反应机理,测定电极过程的动力学参数;第三类是在电极电势、极化电流的控制和测量的同时,结合光谱波谱技术、扫描探针显微技术,引入光学信号等其他参量的测量,研究体系电化学性质的研究方法。本书主要介绍后两类测量方法。

在电化学研究方法的发展历程中,一些重要研究方法的出现对于电化学的发展起到了巨大的推动作用,至今仍然被广泛使用,如早期建立的稳态极化曲线的研究方法、20 世纪 50 年代 Gerischer 等人创建的各种快速暂态研究方法。20 世纪 60 年代以后出现的线性电势扫描方法和电化学阻抗谱方法现在已经成为电化学实验室中的标准测试手段;近十几年来,扫描电化学显微镜和现场光谱电化学方法对电化学研究的影响也越来越显著。

电化学测量仪器也获得了飞跃性的发展,有力地促进了电化学各领域的发展。从早期的高压大电阻的恒电流测量电路,到以恒电势仪为核心组成的模拟仪器电路,再到计算机控制的电化学综合测试系统,仪器功能、可实现的研究方法的种类更加丰富,控制和测量精度大大提高,操作更加方便快捷,实验数据的输出管理和分析处理能力更加强大。

新结构、新材料电极的采用也赋予了电化学研究更强大的实验研究能力,拓宽了电化学研究方法的应用领域,加深了对电极过程动力学规律、电极界面结构更深层次的认识。例如,超微电极、超微阵列电极、纳米阵列电极具有更高的扩散传质能力和更快的响应速率,更高的定量分析灵敏度和更低的检测限,可实现高度空间分辨的能力,单晶电极和电化学扫描探针显微技术相结合,可获得伴随电化学反应的微观,甚至是原子、分子级分辨的变化的显微图像,用于研究电化学反应的微观机理;高定向热解石墨电极、碳纳米管电极和硼掺杂金刚石电极等碳电极,或者具有高度的电催化活性,或者具有更宽的电化学窗口范围,更经久耐用,成为电化学研究中极具潜力的电极材料。

现代计算技术,包括曲线拟合、数值模拟技术,极大地增强了分析处理复杂电极过程的能力,可方便快捷地得到大量有用的电化学信息。

正如习近平总书记提出的“科学技术从来没有像今天这样深刻影响着国家前途命

运，从来没有像今天这样深刻影响着人民生活福祉”，电化学研究方法的进步促进了电化学领域的进步，从而带动科技社会的飞速发展，深刻影响着国家科技竞争力和人民生活福祉。

## 1.4 电化学研究方法基本原则

我们知道，电极过程是一个复杂的过程，往往是由大量串联或并联的电极基本过程（或称单元步骤）组成。最简单的电极过程通常包括以下四个基本过程：

- (1) 电荷传递过程 (Charge Transfer Process)，简称为传荷过程，也称为电化学反应步骤；
- (2) 扩散传质过程 (Diffusion Process 或 Mass Transfer Process)，主要是指反应物和产物在电极界面静止液层中的扩散过程；
- (3) 电极界面双电层的充电过程 (Charging Process of Electric Double Layer)，也称为非法拉第过程 (Non-faradaic Process)；
- (4) 电荷的电迁移过程 (Migration Process)，主要是溶液中离子的电迁移过程，也称为离子导电过程。

另外，还可能有电极表面的吸脱附过程、电结晶过程、伴随电化学反应的均相化学反应过程等。这些电极基本过程在整个电极过程中的地位随具体条件而变化；而整个电极过程总是表现出占据主导地位的电极基本过程的特征。在进行电化学测量时，往往要研究某一个电极基本过程，测量某一个基本过程中的参量，比如，我们最常测量的是传荷过程中的一些动力学参量，如交换电流密度、反应速率常数、传递系数等。因此，要进行电化学研究，研究某一个基本过程，就必须控制实验条件，突出主要矛盾，使该过程在电极总过程中占据主导地位，降低或消除其他基本过程的影响，通过研究总的电极过程研究这一基本过程。这就是进行电化学研究的基本原则。

例如，要测量双电层电容，就必须突出双电层的充电过程，而降低其他过程的地位。可以采用小幅度恒电势阶跃极化，极化时间非常短，这样消除扩散过程的影响；选择适当的溶液和电势范围，使电极处于理想极化状态，从而消除传荷过程的影响；溶液中加入支持电解质，消除离子电迁移导电过程的影响，使得双电层充电过程占据主导地位，这样就可测出该过程的参数——双电层电容。

再比如，为了测量溶液的电阻或电导，必须创造条件使离子导电过程占据主导地位，采用的办法是把电导池的铂电极镀上铂黑，以增大电极面积，从而加快电荷传递过程的速率和加大双电层电容，同时提高交流电频率，使传荷、传质、双电层充电过程都退居次要地位。相反，如果要测量的是传荷过程的速率，那么必须创造条件使离子导电过程退居次要地位，采取的办法是使用 Luggin 毛细管以及加入支持电解质。

再比如，各种暂态研究方法共同特点在于缩短单向极化持续时间，使扩散传质过程的重要性退居于传荷过程的重要性之下，以便测量电荷传递速率，使测量的上限提高上千倍，标准反应速率常数从  $10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  提高到  $10 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。同样，旋转圆盘电极

和超微电极的使用也具有提高扩散传质速率的作用，使扩散传质过程的重要性退居于传荷过程的重要性之下，以便研究电荷传递过程。

## 1.5 电化学研究方法的主要步骤

进行电化学研究包含三个主要步骤：实验条件的控制、实验结果的测量和实验结果的解析。

### 1. 实验条件的控制

实验条件的控制必须根据研究的目的是来确定，具体的控制条件包括对电化学系统的设计及极化条件的选择和安排。一方面，可以针对研究目的设计电化学系统。例如采用大面积的辅助电极或采用 Luggin 毛细管，使所研究的工作电极占据突出的地位；又如，采用超微电极或旋转圆盘电极等，以控制扩散传质过程；还可以选择支持电解质或改变反应物浓度等。另一方面，可以针对研究目的控制极化的程度和单向极化持续的时间。例如，缩短单向极化持续的时间可使扩散过程退居到可忽略的地位，从而研究传荷过程。在极化程度的选择上，可做如下几种安排。

(1) 采用大幅度的极化条件。不论传荷过程进行的快慢，即不论电极的可逆性如何，原则上只要施加足够大的极化，就可使反应物的表面浓度下降至零，电极处于极限扩散状态，传荷过程动力学不再影响电流，电流与控制的电极电势无关，仅取决于扩散传质的速率。实际上，在这种条件下，由于传荷过程的速率随极化超电势呈指数规律增长，所以只要极化足够大，传荷过程就进行得足够快，不再影响动力学规律，从而处于极限扩散控制状态。当然，这是理论上的，因为极化的幅度不可能无限地增大，去加快传荷速率。当极化增大到一定程度时，会引起其他电化学反应的发生，比如，可能会引起介质（即溶剂和支持电解质）的电化学反应。

(2) 采用小幅度的极化条件，同时采用短的单向极化持续时间，消除浓差极化的影响，电流-电势关系可简化为线性关系，即

$$-\eta = \frac{RTi}{nFi^{\ominus}}$$

(3) 采用较大幅度的极化条件，浓差极化不可忽略。对于很快的传荷速率，即电极处于可逆状态，电流-电势关系转化为 Nernst 方程：

$$E = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{O}}(0,t)}{C_{\text{R}}(0,t)}$$

对于非常慢的传荷过程速率，即电极处于完全不可逆状态，施加较大的极化时，正向反应的速率远远大于逆向反应，逆向反应的电流可以忽略，净的反应电流就等于正向反应的电流。

对于传荷速率并非很快也非很慢的情况，即电极处于准可逆状态时，正向、逆向反应的速率都必须考虑，电流电势关系符合 Butler-Volmer 公式：

$$i = nFAk^{\ominus} \left\{ C_{\text{O}}(0,t) \exp \left[ -\frac{\alpha RT}{nF} (E - E^{\ominus'}) \right] - C_{\text{R}}(0,t) \exp \left[ -\frac{\beta RT}{nF} (E - E^{\ominus'}) \right] \right\}$$

## 2. 实验结果的测量

实验结果的测量包括电极电势、极化电流、电量、阻抗、频率、非电信号（如光学信号）等物理量的测量。测量要保证足够的精度和足够快的测量速度，现代测量仪器，如电化学综合测试系统可方便、准确地完成测量工作。

## 3. 实验结果的解析

实验结果的解析是电化学研究的重要步骤。每一种电化学研究方法都有各自特定的数据处理方法，经过适当的解析才能从实验结果中得到感兴趣的信息，尤其是当电极过程的动力学规律同时受几种基本过程的影响时。

实验结果的解析可采用极限简化法、方程解析法或曲线拟合法。这三种实验结果的解析方法都必须建立在理论推导出来的电极过程的物理模型和数学模型（数学方程）的基础之上。① 极限简化法应用某些极限条件，对物理模型或数学模型进行简化，得到电极过程的相关信息。② 方程解析法直接应用数学方程，配合作图等方法对实验结果进行解析。例如，利用呈线性关系的物理量作图得到直线，由直线的斜率和截距，计算相关电化学参数。或者，由某些特征的曲线参量，经计算得到电化学参数或判断反应的机理。③ 曲线拟合法通过调整物理模型或数学模型中的待定电化学参数，使得该模型的理论曲线可以最佳地逼近实验测量的结果。曲线拟合的过程可以通过计算机程序来方便地进行，有一些专用于某种电化学研究方法的商业化程序可以使用，如电化学交流阻抗谱的拟合程序和循环伏安曲线的拟合程序。

# 1.6 本书的结构与学习方法

本书以讲授在新能源材料与器件领域常用的电化学研究方法为主，电化学研究方法是电化学领域的基础理论课程，是学习新能源材料与器件专业或者电化学领域相关课程的基础。

初学者往往感到电化学研究方法的理论太抽象，难以捉摸。下面所建议的方法可供读者学习时参考。

(1) 在学习本课程时，应注意将电化学研究方法与电化学原理、物理化学基本原理联系起来，比如电化学体系基本知识、电化学反应热力学/动力学原理和公式、双电层结构和性质等，有利于理解电化学研究方法的一些条件假设和推导。

(2) 在电化学研究方法条件假设和数据处理时，一定要注意数据的物理意义。

(3) 在分析各种数据时,头脑中要有反应物和产物粒子如何在电极表面液层中运动的清晰图像,比如完全浓度极化时反应物粒子源源不断地往电极表面传递,但一到电极表面就立刻参与反应,所以表面浓度为零。

总的来说,就是要在头脑中建立物理图像,联系实际体系的物理意义进行思考,并努力学会运用所学理论解释实际问题。

## 习 题

1. 查阅相关文献,了解电化学发展历史。
2. 查阅相关文献,了解电化学研究方法发展历史。
3. 学习电化学研究方法对于新能源材料与器件专业领域的意义是什么?
4. 电化学研究方法的基本原则是什么?
5. 电化学研究方法的基本步骤是什么?

电化学是研究电能和化学能相互转化的规律的科学。电能和化学能之间的相互转换，是通过电极/电解质溶液表界面的结构变化和电荷转移反应来实现的。所以，研究一个电化学体系时，主要关注两个问题，即表界面结构和表界面电荷转移反应。而表界面结构直接影响表界面电荷转移反应的性质，因此，从电化学实验的角度，表界面的构筑是至关重要的，包括电极的制备和表征、电极修饰材料的制备及组装、溶剂和支持电解质的选择和优化、电化学实验环境等。电极电势、通过电极的电流是表征总的、复杂的微观电极过程特点的宏观物理量。电化学研究的主要任务就是通过测量包含电极过程各种动力学信息的电势、电流两个物理量，研究它们在各种极化信号激励下的变化关系，从而研究电极过程的各个基本过程。正确和准确测量电极电势、电流是电化学研究的基础。同时，电化学研究体系的结构和各个部件的正确设计、安装及制备对于电化学测量的成败也是至关重要的。本章将对这些电化学研究方法基本知识逐一进行介绍。旨在向广大电化学初学者讲述电化学研究的准备工作以及对实验现场数据的基本判断，帮助大家在学习中及时发现问题，及早采取措施，高效率地获取可信的实验数据。

## 2.1 电极电势的测量

### 2.1.1 电极电势

在电极体系中，电极、溶液两相的剩余电荷集中在相界面的极小区间内，因此相界面上存在着一个巨大的电场，电场强度高达  $10^7$  V/cm。而电化学反应中的界面过程，包括电化学步骤，即电荷传递过程就直接发生在这个“电极/溶液”界面。所以，界面的电场强度对于发生在界面上的电荷传递过程，乃至整个电化学反应的动力学性质有很大的影响。为了研究电化学反应，人们希望了解界面电场的电势差的大小，即电极、溶液两相间的电势差的大小。

但是，单一的电极溶液界面电势差是不可测量的，这是因为要想测量溶液的电性质，必须至少再引入另一个电极溶液界面。测量电势差的仪器只能够测量具有相同组

成的两相间的电势差,如两个铜表笔之间的电势差。其中一个铜表笔和电极  $I$  接触,另一个铜表笔和溶液  $S$  接触,这样两个铜表笔之间的电势差必然还包括了一个“铜/溶液”界面电势差。

为了描述电极溶液界面电场的性质,人们引入了相对电极电势的概念,或者通常简称为电极电势,用  $E$  来表示。

(相对)电极电势  $E$  的定义为:把待测电极  $I$  与标准氢电极(Standard Hydrogen Electrode, SHE)组成无液接界电势的电池,则待测电极  $I$  的电极电势  $E$  即为此电池的开路电压。标准氢电极是待测电极  $I$  的电极电势的比较基准,为参比电极(Reference Electrode, RE),规定在任何温度下,标准氢电极的电极电势均为零。

### 2.1.2 电极电势的测量

当用电势差计接在研究电极和参比电极之间测量电极电势时,测量电路中没有电流流过,所测得的电压为电池的开路电压,即为研究电极的电极电势  $E$ :

$$V = V_{\text{开}} = E \quad (2-1-1)$$

但是,通常测量电极电势时,使用的电压表作为测量仪器,电路中不可能完全没有电流,实际上测得的电压是路端电压,并不等于研究电极的电极电势  $E$ :

$$V = V_{\text{开}} - i_{\text{测}}R_{\text{池}} = i_{\text{测}}R_{\text{仪器}} \neq E \quad (2-1-2)$$

式中  $V$ ——仪器测得的电压;

$V_{\text{开}}$ ——测量电池的开路电压;

$i_{\text{测}}$ ——测量电路中流过的电流;

$R_{\text{池}}$ ——测量电池的内阻;

$R_{\text{仪器}}$ ——测量仪器的内阻(输入阻抗)。

### 2.1.3 对测量和控制电极电势的仪器的要求

(1) 要求有足够高的输入阻抗。

进行电极电势的测量或控制时,实际上仪器测量或控制的电压如式(2-1-2)所示,整理后得

$$E = V_{\text{开}} = V + i_{\text{测}}R_{\text{池}} = i_{\text{测}}(R_{\text{仪器}} + R_{\text{池}}) \quad (2-1-3)$$

从而得到测量电流为

$$i_{\text{测}} = \frac{E}{R_{\text{仪器}} + R_{\text{池}}} \quad (2-1-4)$$

将式(2-1-4)代入式(2-1-3)中,得到

$$E - V = \frac{ER_{\text{池}}}{R_{\text{仪器}} + R_{\text{池}}} \quad (2-1-5)$$

式中,  $E - V$  即为仪器测量或控制的误差。

如果要保证仪器测量或控制的误差不超过 1 mV, 则有

$$E - V = \frac{ER_{池}}{R_{仪器} + R_{池}} \leq 10^{-3} \text{V} \quad (2-1-6)$$

整理得

$$R_{仪器} \geq (1000E - 1)R_{池} \quad (2-1-7)$$

对于水溶液体系, 电池的开路电压在 1 V 左右, 即  $E=1\text{V}$ , 则要求仪器的输入阻抗不小于电解池内阻的 1000 倍

$$R_{仪器} \geq 1000R_{池} \quad (2-1-8)$$

一般由金属电极构成的电池, 其内阻不是很大, 最大不超过  $10^3 \sim 10^4 \Omega$ , 所以保证  $R_{仪器} \geq 10^6 \sim 10^7 \Omega$  即可, 很多仪器均可满足这样的要求。

但是, 当电池内存在高阻电极体系时, 如玻璃电极、离子选择性电极、有钝化膜的电极等, 电池内阻就大得多了。例如, 玻璃电极的内阻  $\geq 10^8 \Omega$ , 所以要求  $R_{仪器} \geq 10^{11} \Omega$ , 这是多数的电压测量仪器都不能满足的, 这也就是用玻璃电极测量溶液 pH 时, 必须使用 pH 计, 而不能用普通的电压表的原因。

表 2-1-1 和表 2-1-2 分别给出了几种电池部件的内阻和电压测量仪器的输入阻抗。

表 2-1-1 几种电池部件的内阻

电池部件	固体膜电极	PVC 膜电极	玻璃膜电极	部分盐桥
内阻/ $\Omega$	$10^4 \sim 10^6$	$10^5 \sim 10^8$	$10^6 \sim 10^9$	$\geq 10^4$

表 2-1-2 几种电压测量仪器的输入阻抗

仪器	指针式万用表 电压挡	数字电压表	pH 计	示波器	X-Y 记录仪	调平衡的 电势差计
输入阻抗/ $\Omega$	$10^4 \sim 10^5$	$10^7 \sim 10^8$	$>10^{12}$	$\leq 10^4$	$10^4 \sim 10^6$	$\infty$

足够高的输入阻抗实质上保证测量电路中的电流足够小, 使得电池的开路电压绝大部分都分配在仪器上。同时, 测量电路中的电流小还不会导致被测电池发生极化, 干扰研究电极的电极电势和参比电极的稳定性。

(2) 要求有适当的精度、量程。

一般要求能准确测量或控制到 1 mV。

(3) 对暂态测量, 要求仪器有足够快的响应速度。

具体测量时, 对上述指标的要求并不相同, 也各有侧重, 需要具体问题具体分析。

## 2.2 极化条件下电极电势的准确测量

### 2.2.1 三电极体系

由于电极通过电流时会发生极化, 因此, 在对电极进行通电极化时, 为了能准确