

第一章 电 化 学 理 论 基 础

§ 1.1 电化学体系的基本单元

所有电化学体系至少含有浸在电解质溶液中或紧密附于电解质上的两个电极，而且在许多情况下有必要采用隔膜将两电极分隔开。

§ 1.1.1 电极

电极 (electrode) 是与电解质溶液或电解质接触的电子导体或半导体，为多相体系。电化学体系借助于电极实现电能的输入或输出，电极是实施电极反应的场所。一般电化学体系为三电极体系，相应的三个电极为工作电极、参比电极和辅助电极。化学电源一般分为正、负极而对于电解池 电极则分为阴、阳极。现介绍如下。

工作电极 (working electrode 简称 WE)：又称研究电极，是指所研究的反应在该电极上发生。一般来讲，对工作电极的基本要求是：所研究的电化学反应不会因电极自身所发生的反应而受到影响，并且能够在较大的电位区域中进行测定；电极必须不与溶剂或电解液组分发生反应；电极面积不宜太大，电极表面最好应是均一、平滑的，且能够通过简单的方法进行表面净化等等。工作电极可以是固体，也可以是液体，各式各样的能导电的固体材料均能用作电极。通常根据研究的性质来预先确定电极材料 但最普通的‘惰性’固体电极材料是玻碳 (GC)、铂、金、银、铅和导电玻璃等。采用固体电极时，为了保证实验的重现性，必须注意建立合适的电极预处理步骤，以保证氧化还原、表面形貌和不存在吸附杂质的可重现状态。在液体电极中，汞和汞齐是最常用的工作电极，它们都是液体，都有可重现的均相表面，制备和保持清洁都较容易，同时电极上高的氢析出超电势提高了在负电位下的工作窗口，已被广泛用于电化学分析中。

辅助电极 (counter electrode 简称 CE) 又称对电极 该电极和工作电极组成回路，使工作电极上电流畅通，以保证所研究的反应在工作电极上发生，但必须无任何方式限制电池观测的响应。由于工作电极发生氧化或还原反应时，辅助电极上可以安排为气体的析出反应或工作电极反应的逆反应，以使电解液组分不变，即辅助电极的性能一般不显著影响研究电极上的反应。但减少辅助电极上的反应对工作电极干扰的最好办法可能是用烧结玻璃、多孔陶瓷或离子交换膜等来隔离两电

极区的溶液。为了避免辅助电极对测量到的数据产生任何特征性影响，对辅助电极的结构还是有一定的要求。如与工作电极相比，辅助电极应具有大的表面积使得外部所加的极化主要作用于工作电极上，辅助电极本身电阻要小，并且不容易极化，同时对其形状和位置也有要求。

参比电极 (reference electrode, 简称 RE)：是指一个已知电势的接近于理想不极化的电极，参比电极上基本没有电流通过，用于测定研究电极（相对于参比电极）的电极电势。在控制电位实验中，因为参比半电池保持固定的电势，因而加到电化学池上的电势的任何变化值直接表现在工作电极/电解质溶液的界面上。实际上，参比电极起着既提供热力学参比，又将工作电极作为研究体系隔离的双重作用。既然参比电极是理想不极化电极，它应具备下列性能：应是可逆电极，其电极电势符合 Nernst 方程；参比电极反应应有较大的交换电流密度，流过微小的电流时电极电势能迅速恢复原状；应具有良好的电势稳定性和重现性等。不同研究体系可选择不同的参比电极，水溶液体系中常见的参比电极有：饱和甘汞电极 (SCE)、Ag/AgCl 电极、标准氢电极 (SHE 或 NHE) 等。许多有机电化学测量是在非水溶剂中进行的，尽管水溶液参比电极也可以使用，但不可避免地会给体系带入水分，影响研究效果，因此，建议最好使用非水参比体系。常用的非水参比体系为 Ag/Ag⁺ (乙腈)。工业上常应用简易参比电极，或用辅助电极兼做参比电极。在测量工作电极的电势时，参比电极内的溶液和被研究体系的溶液组成往往不一样，为降低或消除液接电势，常选用盐桥；为减小未补偿的溶液电阻，常使用鲁金毛细管。图 1.1 为一般电化学研究中所用的两电极体系和三电极体系的示意图。

对于化学电源和电解装置，辅助电极和参比电极通常合二为一。化学电源中电极材料可以参加成流反应，本身可溶解或化学组成发生改变。而对于电解过程，电极一般不参加化学的或电化学反应，仅是将电能传递至发生电化学反应的电极/溶液界面。制备在电解过程中能长时间保持本身性能的不溶性电极一直是电化学工业中最复杂也是最困难的问题之一。不溶性电极除应具有高的化学稳定性外，对催化性能、机械强度等亦有要求。有关不溶性电极将在电化学应用部分加以介绍。

§ 1.1.2 隔膜

隔膜 (diaphragm) 在电化学研究的大部分场合是电解槽必要的结构单元，隔膜将电解槽分隔为阳极区和阴极区，以保证阴极、阳极上发生氧化-还原反应的反应物和产物不互相接触和干扰。特别是在化学电源的研究中，隔膜常常是影响电池性能的重要因素。隔膜可以采用玻璃滤板隔膜、盐桥和离子交换膜等，起传导电流作用的离子可以透过隔膜。电化学工业上使用的隔膜一般可分为多孔膜和离子交

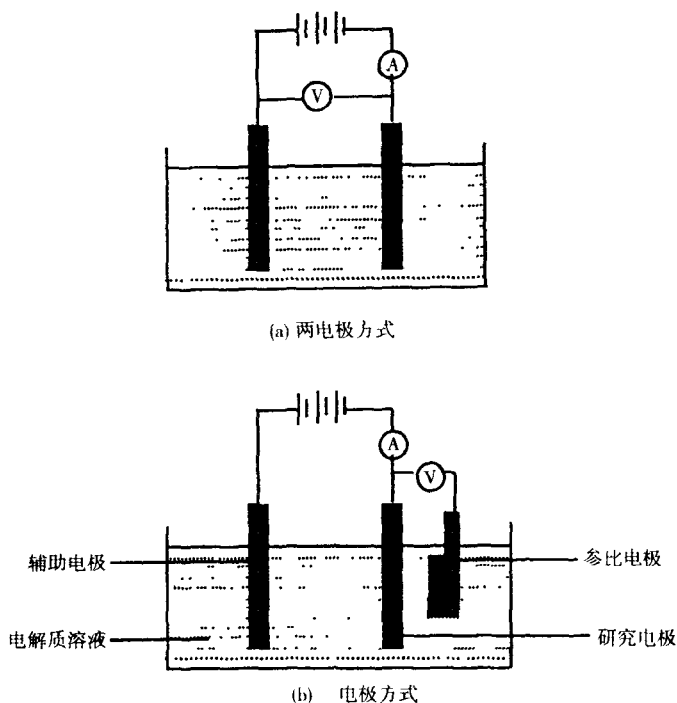


图 1.1 两电极体系 (a) 和三电极体系 (b) 的示意图

换膜两种。而离子交换膜又分为阳离子交换膜和阴离子交换膜两种，有的有市售。

§ 1.1.3 电解质溶液

电化学池中电解质溶液是电极间电子传递的媒介，它是由溶剂和高浓度的电解质盐（作为支持电解质）以及电活性物种等组成，也可能含有其他物质（如络合剂、缓冲剂），电解质溶液大致可以分成三类，即水溶液体系、有机溶剂体系和熔融盐体系。

电解质 electrolyte 是使溶液具有导电能力的物质，它可以是固体、液体，偶尔也用气体，一般分为四种：（1）电解质作为电极反应的起始物质，与溶剂相比，其离子能优先参加电化学氧化-还原反应，在电化学体系中起导电和反应物双重作用。（2）电解质只起导电作用，在所研究的电位范围内不参与电化学氧化-还原反应，这类电解质称为支持电解质。（3）固体电解质为具有离子导电性的晶态或非晶态物质，如聚环氧乙烷和全氟磺酸膜 Nafion 膜及 β -铝氧土 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等。（4）熔盐电解质，兼顾（1）、（2）的性质，多用于电化学方法制备碱金属和碱土金属及其

合金体系中。需要指出的是，除熔盐电解质外，一般电解质只有溶解在一定溶剂中才具有导电能力，因此溶剂的选择也十分重要，介电常数很低的溶剂就不太适合作为电化学体系的介质。

由于电极反应可能对溶液中存在的杂质非常敏感，如即使在 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度下，有机物种也常常能被从水溶液中强烈地吸附到电极表面，因此溶剂必须仔细纯化。如果以水作为溶剂，在电化学实验前通常要将离子交换水进行二次或三次蒸馏后使用。蒸馏最好采用石英容器，第一次蒸馏时常通过 KMnO_4 溶液以除去可能存在的有机杂质。尽管在绝大部分的电化学研究中都使用水作为溶剂，但进行水溶液电解时必须考虑到氢气和氧气的产生。尤其是最近一些年，有机电化学研究日益受到人们的关注，有机溶剂的使用日益增多。作为有机溶剂应具有如下条件：可溶解足够量的支持电解质；具有足够使支持电解质离解的介电常数；常温下为液体 并且其蒸气压不大 黏性不能太大 毒性要小 可以测定的电位范围（电位窗口）大等。有机溶剂使用前也必须进行纯化，一般在对溶剂进行化学处理后采用常压或减压蒸馏提纯。在非水溶剂中，一种普遍存在的杂质是水，降低或消除水的方法一般是先通过分子筛交换，然后通过 CaH_2 吸水，再蒸馏而除去。表 1.1 列出了电化学实验常用的溶剂和介质性质。

表 1.1 电化学实验中常用溶剂的物理性质^[1]

溶剂	沸点 /℃	凝固点 /℃	蒸气压 /Pa	相对密度 /g·mL ⁻¹	介电 常数	偶极矩 [D]	黏度 [cP]	电导率 /S·cm ⁻¹
水	100	0	23 76	0 997	78 3	1 76	0 89	5.49×10^{-8}
无水乙酸	140	-73 1	5 1	1 069	20 3	2 82	0 78	5×10^{-9}
甲醇	64 70	-97 6	125 03	0 787	32 7	2 87	0 54	1.5×10^{-9}
四氢呋喃	66	-108.5	197	0 889	7.58	1.75	0.64	-
碳酸丙烯酯	241 7	-49 2	-	1 20	64 9	4 9	2 53	1×10^{-8}
硝化甲烷	101 2	-28 55	36 66	1 131	35 9	3 56	0 61	5×10^{-9}
乙腈	81 60	-45 7	92	0 776	36 0	4 1	0 34	6×10^{-10}
二甲基甲酰胺	152.3	-61	3 7	0 944	37 0	3 9	0 79	6×10^{-8}
二甲亚砜	189 0	18 55	0 60	1 096	46 7	4 1	2 00	2×10^{-9}

§ 1.1.4 电解池的设计与安装^[2]

电化学电解池（electrochemical cell）主要包括电极和电解液，以及连通的一个容器。本部分讨论的电解池是指一些在实验室进行电化学测量的小型电解池。电

解池的材料一般采用玻璃 视使用目的不同可采用不同材料 如在 HF 液和浓碱液中可采用聚四氟乙烯 (PTFE)、聚乙烯和有机玻璃等作槽体, 也有采用不锈钢容器作为槽体。电解池设计时一般应注意以下几点。

(1) 电解池的体积不宜太大, 尤其是所研究的物质较昂贵时 (如对于生物体系的电化学研究) 因为体积大 耗液量多。

(2) 工作电极和辅助电极最好分腔放置。一般当工作电极上发生氧化 (或还原) 反应时 辅助电极上肯定要发生一对应的还原 (或氧化) 反应 分腔放置可以避免两个电极上的反应物和产物之间相互影响, 分腔放置的方法是隔膜的使用; 同时工作电极和对电极的放置应使整个工作电极上的电流分布均匀。

(3) 参比室应有一个液体密封帽, 以在不同溶液间造成交界, 同时应选择合适的盐桥和 Luggin 毛细管位置, 以降低液接电势和 IR 降。

(4) 进行电化学测量时常常需要通高纯氮气或氩气, 以除去溶液中存在的氧气, 因此, 电化学电解池设计时还要注意留有气体的进出口。

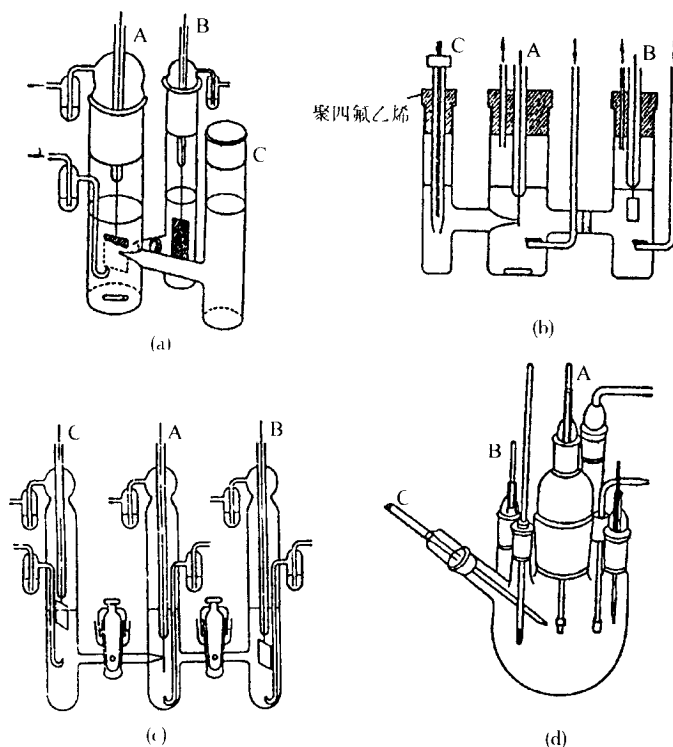


图 1-2 电化学研究用的几种简单电解池

A 工作电极, B 对电极, C 参比电极

(5) 如要温度保持恒定 必须考虑恒温装置 还要考虑搅拌。

此外,辅助电极的位置也必须放置得当。常见的电解槽有单室、双室和三室电解槽等。图 1.2 为几种三电极体系电解池的示意图。

§ 1.2 电化学过程热力学

§ 1.2.1 可逆电化学过程的热力学

众所周知,通过对一个体系的热力学研究能够知道一个化学反应在指定的条件下可能进行的方向和达到的限度。化学能可以转化为电能(或者反之)。如果一个化学反应设计在电池中进行,通过热力学研究同样能知道该电池反应对外电路所能提供的最大能量,这就是电化学热力学的主要研究内容。

电池的可逆电动势是可逆电池热力学的一个重要物理量,它指的是在电流趋近于零时,构成原电池各相界面的电势差的代数和。对于等温等压下发生的一个可逆电池反应 根据 Gibbs 自由能的定义 体系 Gibbs 自由能的减少等于体系对外所做的最大非体积功。如果非膨胀功只有电功 ($W_{f, \max}$ 可逆电功等于电池电动势与流过的电量的乘积) 一种 则可得

$$\Delta_r G_{T, p} = -W_{f, \max} = -nEF \quad (1.1)$$

式中 n 为电池输出单位电荷的物质的量,单位为 (mol 电子), F 为法拉第常量 其值为 $96484 \text{C} \cdot (\text{mol 电子})^{-1}$ 。如果电池反应的进度 $\xi = 1 \text{mol}$ 上式表示为

$$\Delta_r G_{m, T, p} = -nEF/\xi = -zEF \quad (1.2)$$

式中 z 为电极反应中电子的计量系数,量纲为 $(\text{mol 电子}) \cdot (\text{mol 反应})^{-1}$ 。 $\Delta_r G_{m, T, p}$ 的量纲为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{V} \cdot \text{C} = \text{J})$ 。

根据电池反应的 Gibbs 自由能的变化可以计算出电池的电动势和最大输出电功等。若电池反应中各参加反应的物质都处于标准状态,则 (1.2) 式可写为

$$\Delta_r G_{m, T, p}^\ominus = -zE^\ominus F \quad (1.3)$$

已知 $\Delta_r G_{m, T, p}^\ominus$ 与反应的平衡常数 $K_a^\ominus$ 的关系为

$$\Delta_r G_{m, T, p}^\ominus = -RT \ln K_a^\ominus \quad (1.4)$$

合并 (1.3) 和 (1.4) 式得到

$$E^\ominus = (RT/zF) \ln K_a^\ominus \quad (1.5)$$

标准电动势 $E^\ominus$ 的值可以通过附录的电极电势表获得,从而可通过 (1.5) 式计

算电池反应的平衡常数 $K_a^\ominus$ 。

根据 Gibbs-Helmholtz 公式 將 (1.2) 式代入得到

$$-zFT(\partial E/\partial T)_p = zEF - \Delta_r H_m$$

即

$$\Delta_r H_m = zFE + zFT(\partial E/\partial T)_p \quad (1.6)$$

依据实验测得的电池电动势和温度系数 $(\partial E/\partial T)_p$ 根据 (1.6) 式就可以求出电池放电反应的 $\Delta_r H_m$ ，即电池短路时（直接发生化学反应，不作电功）的热效应 Q_p 。同时，从热力学第二定律的基本公式可知，在等温时 $\Delta_r H_m = \Delta_r G_m - T\Delta_r S_m$ 与 (1.6) 式比较得到

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E/\partial T)_p \quad (1.7)$$

因此，从实验测得的电动势的温度系数，就可以计算出电池反应的熵变。在等温情况下，可逆电池反应的热效应为

$$Q_R = T\Delta_r S_m = zFT(\partial E/\partial T)_p \quad (1.8)$$

从温度系数的数值为正或为负，即可确定可逆电池在工作时是吸热还是放热。依据热力学第一定律，如体积功为零，电池反应的内能的变化 $\Delta_r U_m$ 为

$$\Delta_r U_m = Q_R - W_{f, \max} = zFT(\partial E/\partial T)_p - zEF \quad (1.9)$$

以上讨论的是可逆电池放电时的反应，而对于等温、等压下发生的反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 的可逆电解反应，系环境对体系作电功，类似于上述推导过程，同样可以得到有关热力学函数变化量和过程函数。

§ 1.2.2 不可逆电化学过程的热力学

前一节介绍了可逆电化学过程的热力学，而实际发生的电化学过程都有一定的电流通过，因而破坏了电极反应的平衡状态，导致实际发生的电化学过程基本上均为不可逆过程。设在等温、等压下发生的反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 的化学反应在不可逆电池中，则体系状态函数的变化量 $\Delta_r G_m, \Delta_r H_m, \Delta_r S_m$ 和 $\Delta_r U_m$ 皆与反应在相同始末状态下在可逆电池中发生时相同，但过程函数 W 和 Q 却发生了变化。

对于电池实际放电过程，当放电时电池的端电压为 V 时，不可逆过程的电功 $W_{i, f}$ 可表示为

$$W_{i, f} = zVF \quad (1.10)$$

依据热力学第一定律，电池不可逆放电过程的热效应为

$$Q_i = \Delta_r U_m + W_{i,t} = zFT(\partial E/\partial T)_p - zF(V - E) \quad (1.11)$$

公式 (1.11) 右式第一项表示的是电池可逆放电时产生的热效应，第二项表示的是由于电化学极化、浓差极化以及电极和溶液电阻等引起的电压降的存在，过程克服电池内各种阻力而放出的热量。显然，电池放电时放出的热量主要与放电条件有关，因此，对于电池的放电必须要注意放电条件的选择，以保证放出的热量不至于引起电池性能的显著变化。

对于等温、等压下发生的反应进度 $\xi = 1\text{mol}$ 的不可逆电解反应，环境对体系作电功，当施加在电解槽上的槽压为 V 时，不可逆过程的电功 $W_{i,t}$ 可示为

$$W_{i,t} = -zVF \quad (1.12)$$

不可逆电解过程的热效应为

$$Q_i = \Delta_r U_m + W_{i,t} = -zFT(\partial E/\partial T)_p + zF(E - V) \quad (1.13)$$

公式 (1.13) 右边第一项表示的是可逆电解时体系吸收的热量，第二项表示的是由于克服电解过程各种阻力而放出的热量。对于实际发生的电解过程，体系从可逆电解时的吸收热量变成不可逆电解时的放出热量。为了维持电化学反应在等温条件下进行，必须移走放出的热量，因此必须注意与电化学反应器相应的热交换器的选择。

§ 1.3 非法拉第过程及电极/溶液界面的性能

电极上发生的反应过程有两种类型，一类是电荷经过电极/溶液界面进行传递而引起的某种物质发生氧化或还原反应时的法拉第过程，其规律符合法拉第定律，所引起的电流称法拉第电流。另一类是在一定条件下，当在一定电势范围内施加电位时，电极/溶液界面并不发生电荷传递反应，仅仅是电极/溶液界面的结构发生变化，这种过程称非法拉第过程，如吸附和脱附过程。无论外电源怎样给它施加电位，均无电流通过电极/溶液界面进行传递的电极称为理想极化电极（IPE）。当理想极化电极的电位改变时，由于电荷不能穿过其界面，所以电极/溶液界面的行为就类似于电容器。

§ 1.3.1 电极的电容和电荷

电容器（capacitor）是由介电材料分开的两块金属薄片组成的，对于特定的电容器，其电容的值是确定的，电容器的行为符合以下方程式：

$$C = q/E \quad (1.14)$$

式中, q 是电容器的电量 (库仑 C), E 是施加于电容器上的电位 (伏特 V), C 是电容器的电容 (法拉第 F)。当对电容器施加一个电位时, 电荷将在金属板上积累起来 直到满足方程 (1.14), 而且定向排列在电容器两个极板上的电荷数目相等, 符号相反, 同时在电容器的充电过程中就会有充电电流通过。如图 1.3 所示。

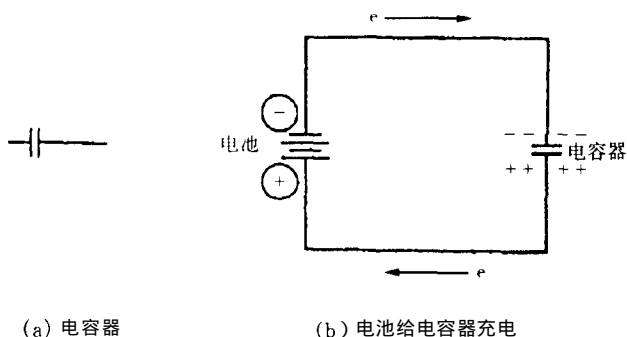


图 1.3

电极/溶液界面的性质类似于一个电容器。对于电极/溶液界面 在一个给定的电位下, 如果金属电极上带的电荷为 q^M (正、负号由界面的电势和溶液的组成共同决定) 溶液中带的电荷为 q^S 总有关系式 $q^M = -q^S$ 成立 如图 1.4 所示。由于

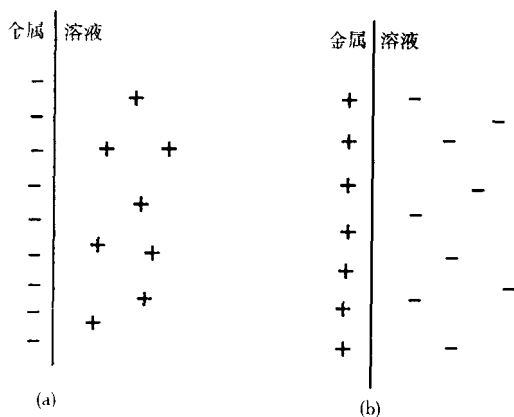


图 1.4 类似于电容器的金属/溶液界面

金属所带电荷: (a) 负电, (b) 正电

电极和溶液界面带有的电荷符号相反，故电极/溶液界面上的荷电物质能部分地定向排列在界面两侧，称为双电层 double layer)。因而，在给定的电位下，电极/溶液的界面特性可由双电层电容来表征。

§ 1.3.2 双电层理论概要

电极/溶液界面区的最早模型是 19 世纪末 Helmholtz 提出的平板电容器模型（也称紧密层模型），他认为金属表面过剩的电荷必须被溶液相中靠近电极表面的带相反电荷的离子层所中和，两个电荷层间的距离约等于离子半径，如同一个平板电容器。这种由符号相反的两个电荷层构成的界面区的概念，便是“双电层”一词的起源。

双电层理论的发展经历了若干主要发展阶段。继 Helmholtz 之后，Gouy 和 Chapman 在 20 世纪初不谋而合地提出了扩散双电层模型。他们考虑到界面溶液侧的离子不仅受金属上电荷的静电作用，而且受热运动的影响，因此，电极表面附近溶液层中的离子浓度是沿着远离电极的方向逐渐变化的，直到最后与溶液本体呈均匀分布。该模型认为在溶液中与电极表面离子电荷相反的离子只有一部分紧密地排列在电极/溶液界面的溶液一侧（称紧密层，层间距离约为一、二个离子的厚度），另一部分离子与电极表面的距离则可以从紧密层一直分散到本体溶液中（称扩散层），在扩散层中离子的分布可用玻耳兹曼分布公式表示。Gouy-Chapman 模型的缺点是忽略了离子的尺寸，把离子视为点电荷，只能说明极稀电解质溶液的实验结果。1924 年，Stern 吸取了 Helmholtz 模型和 Gouy-Chapman 模型的合理因素，提出整个双电层是由紧密层和扩散层组成的，从而使理论更加切合实际。Stern 还指出离子特性吸附的可能性，可是没有考虑它对双电层结构的影响。直至 20 世纪 40 年代末，Grahame 才首次明确指出：当物种在电极/溶液界面发生特性吸附时，紧密层具有更为精细的结构。Grahame 把金属/电解质溶液界面区分为扩散层（diffuse layer）和内层或紧密层（inner or compact layer）两部分，两者的边界是 OHP（outer helmholtz plane），即最接近金属表面的溶剂化离子的中心所在的平面。当存在特性吸附离子时，它们更加贴近电极表面，其中心所在平面即 IHP（inner helmholtz plane）。Grahame 修正的 GCS（Gouy-Chapman-Stern）模型便是现代双电层理论的基础。但是 Grahame 没有考虑吸附溶剂分子对双电层性质的影响，溶剂分子层的作用成为 20 世纪 60 年代以来双电层理论的主要议题之一。

目前普遍公认的在 GCS 模型基础上发展起来的 BDM（Bockris-Davanathan-Muller）模型最具有代表性，其要点如下。

电极/溶液界面的双电层的溶液一侧被认为是由若干“层”组成的。最靠近电极的一层为内层，它包含有溶剂分子和所谓的特性吸附的物质（离子或分子）这种

内层也称为紧密层、Helmholtz 层或 Stern 层 如图 1.5 所示。实际上,大多数溶剂分子 如水 都是强极性分子 能在电极表面定向吸附形成一层偶极层。因此通常贴近在电极表面第一层便是水分子层,第二层才是由水化离子组成的剩余电荷层。特性吸附离子的电中心位置叫内 Helmholtz 层(IHP),它是在距离为 x_1 处。溶剂化离子只能接近到距电极为 x_2 的距离处,这些最近的溶剂化离子中心的位置称外 Helmholtz 层(OHP)。溶剂化离子与电极的相互作用仅涉及远程的静电力,这些离子被称为非特性吸附离子。同时,非特性吸附离子由于电场的作用会分布于称为分散层(扩散层)的三维区间内并延伸到本体溶液。在 OHP 层与溶

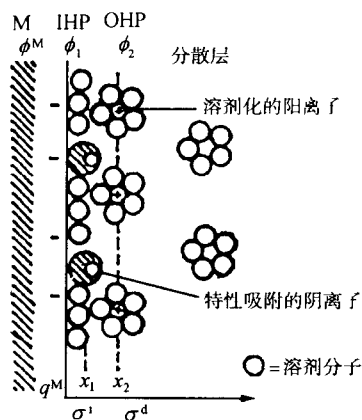


图 1.5 电极/溶液界面双电层区模型

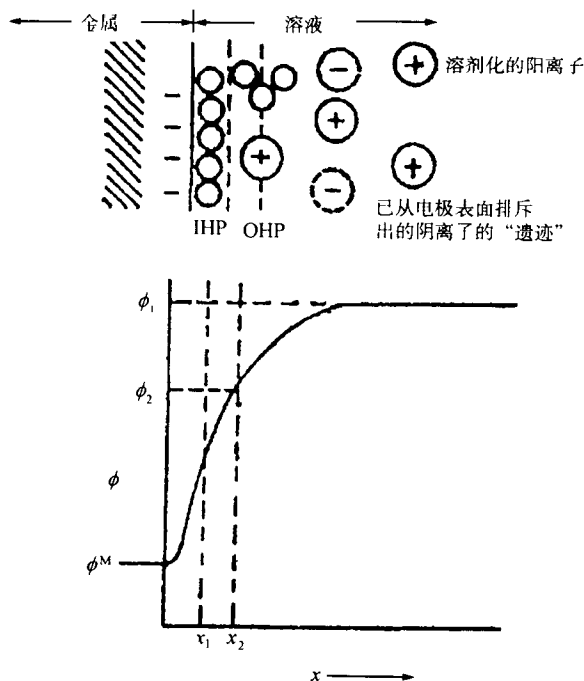


图 1.6 电极/溶液界面双电层电位分布示意图

液本体之间是分散层。

内层特性吸附离子总的电荷密度是 σ^i ，分散层中过剩的电荷密度为 σ^d 因而在双电层的溶液一侧，总的过剩电荷密度 σ^s 存在如下关系：

$$\sigma^s = \sigma^i + \sigma^d = -\sigma^M \quad (1.15)$$

在非法拉第过程中，电荷没有越过电极界面，但电极电势、电极面积或溶液组成的变化都会引起外电流的流动，其机理实际上是类似于双电层电容器的充电或放电，因此这部分电流称为充放电电流，或非法拉第电流。值得注意的是，一般情况下，法拉第过程和非法拉第过程常同时存在，因此电极反应动力学分析所需的法拉第电流应是外电路电流与充电电流之差。特别是当电极表面发生吸附时，非法拉第电流的影响常常是不能忽略的。由于电极/溶液界面的双电层受电极材料、电极表面物种和溶液中物种等的影响，因此，双电层结构能影响电极过程进行的速度，在电化学研究中一般不能忽略双电层电容或充电电流的存在，通常采用背景扣除的方法加以清除。需要指出的是 对于一些电化学体系 如生物膜 的研究 因电极/溶液界面并不发生电荷传递反应，故而研究电极/溶液界面的双电层性质就成为其主要研究方法。

在电化学的一些应用研究领域，双电层的作用非常显著。如在镉镍二次电池中，为了防止镉负极的钝化，常常在制备时加入一些表面活性剂。再如在电镀镍时在镀液中加入了 1,4-丁炔二醇和糖精等物质，可以改善镀层质量，得到光亮镀层，加入十二烷基硫酸钠可以避免镀层出现针孔。究其原因，主要是由于这些物质都具有一定的表面活性，能被吸附在电极/溶液界面上，从而改变了电极/溶液界面的双电层结构和性质，影响了电极过程。有关双电层几种模型的数学处理可查看有关参考书。

§ 1.3.3 零电荷电势与表面吸附^[3]

任何物种在电极与溶液接触的界面上具有的能量与其在溶液本体中所具有的能量是不同的，这就导致了该物种界面张力 γ 的存在。界面张力与电极电势 φ 有关，随电极电势的变化而变化。这种界面张力与电极电势之间具有一定依赖关系的现象称为电毛细现象 (electrocapillarity)。如果将电极体系极化到不同的电极电势 同时测定相应的一系列界面张力值 作 γ - φ 图 可制得图 1.7 中曲线 1 所示的曲线，称为电毛细管曲线，其形状很接近抛物线。

从图 1.7 曲线 1 的形状可以看到 第一， γ - φ 曲线具有最高点。这是因为在纯汞电极的表面上，当不存在过剩电荷时，它的界面张力最大。第二，最高点的左边（称左分支）表示汞电极表面存在过剩的正电荷 右边（称右分支）表示汞电极表面

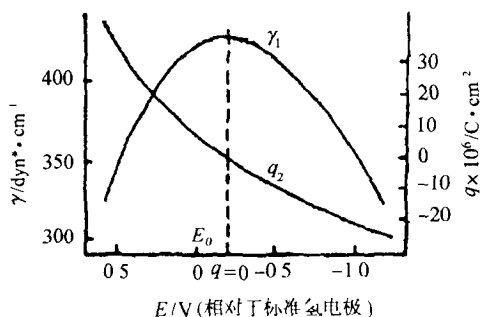


图 1.7 汞电极上的 γ 与 q 随电极电势 φ 的变化曲线

* $1 \text{ dyn}(\text{达因}) = 10^{-5} \text{ N}$ 。

存在过剩的负电荷。

电毛细曲线之所以具有抛物线形状，是因为在电场作用下，不仅有汞本来的表面张力，而且其单位面积上有过剩电荷。构成过剩电荷的离子将彼此排斥，并尽可能扩大其表面，所以它们有反抗界面张力收缩其表面的作用。因而，电极单位表面积上带的过剩电荷越多，即电荷密度越大，排斥力越大，则界面张力变得越小。然而电荷密度 (q) 的大小又取决于电极电势的大小。所以，在不同的电极电势下，引起的界面张力值不一样，如果电极表面带过剩正电荷，则曲线向左边下降；若电极表面带过剩负电荷，则曲线向右边下降，所以得到了抛物线形状的电毛细曲线。

研究电极/溶液界面上的界面张力对电极电势的依赖关系是具有理论意义的。因为从这种关系的测定结果，能够了解双电层的构造和电极表面带过剩电荷的情况，有助于研究电极反应的热力学和动力学，也有助于掌握通过静电吸附方法制备化学修饰电极时条件的控制。

从上述讨论可知在 γ, φ 和 q 之间存在一定的内在联系，它们之间存在的定量关系可以通过热力学关系导出。

界面吸附量和界面剩余电荷密度的关系可用 Gibbs-Duham 方程来表示。对于本体相，Gibbs-Duham 方程可写成：

$$SdT - Vdp + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (1.16)$$

对电极/溶液的界面相则还需要考虑界面自由能的影响，因此应改写为：

$$SdT - Vdp + A d\gamma + \sum n_i d\mu_i = 0 \quad (1.17)$$

其中 A 为电极 / 溶液界面的面积。在等温、等压条件下，上式简化为 Gibbs 吸附等温式：

$$d\gamma + \sum \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad (1.18)$$

其中 $\Gamma_i = n_i/A$ 称为 i 物种的界面吸附量 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)。

设想在 A、B 间界面的两侧划出一定的界面区，其宽度足够包括组成 A、B 相所有不同的全部区域，并在此区域内设定某一平面作为“分界面”(图 1.8)。按照这一模型， Γ 的定义为：

$$\Gamma_i = [n_i(\text{界面}) - c_i(\text{B}) V_B]/A \quad (1.19)$$

式中，右方 $n_i(\text{界面})$ 为界面内 i 物种的总量，而后两相为假设 V_A, V_B 两区内 i 的浓度仍保持 A、B 两相中 i 的整体浓度时界面区中应有的 i 总量。

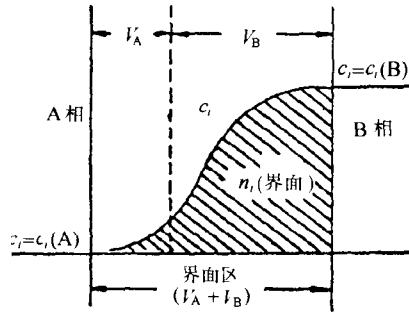


图 1.8 电极 / 溶液界面区模型 $[c_i(\text{A}) \ll c_i(\text{B})]$

显然， Γ_i 的数值与所选定的分界面位置有关。习惯上选择分界面位置使 $\Gamma_{\text{溶剂}} = 0$ ，因此 (1.19) 式中不必要再包括溶剂项。对于电极 / 溶液界面，如果认为电极相中除电子外不含有能在界面区中富集的其他物种，则式 (1.19) 可改写为：

$$d\gamma = -q d\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (1.20)$$

式中，右方最后一项只累计液相中除溶剂外的物种。推导式 (1.20) 时将电势可改变的电极中的电子看作是一种界面活性物种。若电极表面上的剩余电荷密度为 q ，则电子的界面吸附量 $\Gamma_e = -(q/F)$ ，而其偏克粒子自由能的变化为 $d\mu_e = -F d\varphi$ ，因而 $\Gamma_e - d\mu_e = q d\varphi$ 。若溶液的组成不变，则式 (1.20) 简化为：

$$q = -(\partial \gamma / \partial \varphi)_{\mu_1, \mu_2, \dots, T, p} \quad (1.21)$$

式 (1.21) 通常称为 Lippman 公式 表示在一定的温度和压力下 在溶液组成不变的条件下, γ 、 φ 和 q 之间的定量关系。根据式 (1.21), 可以由毛细曲线中任意一点上的斜率求出该电极电势下的表面电荷密度 q 。在图 1.7 中 $\gamma - \varphi$ 曲线的左分支上, $d\gamma/d\varphi > 0$ 故 $q < 0$ 表明电极表面带负电。在曲线的最高点, $d\gamma/d\varphi = 0$ 即 $q = 0$ 表明电极表面不带电, 这一点相应的电极电势称为“零电荷电势”(zero charge potential, ZCP) 用 φ_Z 表示。

零电荷电势可以用实验方法测定, 主要的方法有电毛细曲线法及微分电容曲线法(稀溶液中)。除此之外, 还可以通过测定气泡的临界接触角、固体的密度、润湿性等方法来确定。由于测量技术上的困难, 还不是所有金属的零电荷电势都已测定到。表 1.2 中列出了一些主要金属的零电荷电势。

表 1.2 金属的零电荷电势

电极材料	溶液组成	φ_Z (V, vs NHE)
Hg	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	-0.19
Pb	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	-0.56
Tl	$0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	-0.71
Cd	$0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	-0.75
Cu	$0.01 \sim 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	+0.09
Ga	$0.008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$	-0.68
Sb	$0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	-0.14
Sn	$0.00125 \sim 0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	-0.42
In	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	-0.65
Bi(111 面)	$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KF}$	-0.42
(多晶)	$0.0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$	-0.40
Ag(111 面)	$0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KF}$	-0.46
(100 面)	$0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	-0.61
(110 面)	$0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	-0.77
(多晶)	$0.0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$	-0.70
Au(110 面)	$0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	0.19
(111 面)	$0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	0.50
(100 面)	$0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	0.38
(多晶)	$0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$	0.25

表 1.2 中的数据都是在高纯金属上测出的。各种阴离子在“电极/溶液”界面或多或少地具有表面活性, 其顺序一般为 $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^- > \text{F}^-$ 。表中数据取自表面活性很小的或较小的那些离子体系。同一种电极在不同的阴离子体系中的零电荷电势 φ_Z 数值有所不同, 如表 1.3 所示。

表 1.3 表电极在不同溶液中的零电荷电势

溶 液	φ_Z (V, vs. NHE)
0.1 mol · L ⁻¹ KF	-0.19
0.1 mol · L ⁻¹ KCl	-0.22
0.1 mol · L ⁻¹ KBr	-0.29
0.1 mol · L ⁻¹ KI	-0.45

表 1.3 说明, 由于阴离子的吸附引起 φ_Z 负移, 而且表面活性愈强的阴离子引起 φ_Z 负移的程度愈大。此外, 如果电极表面发生氢的吸附, 测得的 φ_Z 较负, 而在电极表面发生氧的吸附, 测得的 φ_Z 较正。这是由于 M—O 键的极性使 φ_Z 要正些。

零电荷电势是研究电极 / 溶液界面性质的一个基本参考点。在电化学中有可能把零电荷电势逐渐确定为基本的参考电位, 把相对于零电荷电势的电极电势称为“合理电势”(rational potential) 用 $\varphi - \varphi_Z$ 表示。“电极 / 溶液”界面的许多重要性质都与“合理电势”有关, 主要有: (1) 表面剩余电荷的符号和数量; (2) 双电层中的电势分布情况; (3) 各种无机离子和有机物种在界面上的吸附行为; (4) 电极表面上的气泡附着情况和电极被溶液润湿情况等都与“合理电势”有关。因此, 零电荷电势具有一定的参考意义。

现已知道, 电化学反应一般是在电极 / 溶液界面的电极表面上发生的, 因此电极表面性能如何是影响电化学反应的重要因素。由于受电极材料种类的限制, 如何改善现有电极材料的表面性能, 使电极赋予所期望的性能, 便成了电化学工作者研究的一个永恒课题。而通过吸附的方法有目的地在电极表面引入某些具有特定功能的物种就可能使电极赋予特定的功能。

在电毛细曲线最高点的左边表示电极表面存在过剩的正电荷, 右边表示电极表面存在过剩的负电荷。当电极带电时, 在静电作用下, 双电层中反号离子的浓度高于其本体浓度 (正吸附), 而与电极电荷同号的离子的浓度低于其本体浓度 (负吸附)。当无机离子或有机物种在电极 / 溶液界面上发生吸附时, 电极 / 溶液界面的双电层结构和带电情况都会或多或少地发生改变, 因此, 物种在电极表面的吸附一方面与零电荷电势有关, 另一方面又可能导致零电荷电势的改变。不同的物种在不同电极表面的吸附一般可分为五种类型。

第一种类型: 由于电极表面过剩电荷的存在, 离子通过静电引力吸附于电极表面, 属于这类吸附的物种通常为简单的阴离子和阳离子。这类吸附物的吸附量与电极表面电荷密度的关系极大。

第二种类型: 憎水的有机化合物 (中性有机分子) 取代电极表面吸附的极性水

分子而吸附于电极表面。许多种类的有机化合物，如醇类、酮类、胺类以及羧酸类，由于其憎水性，溶剂化程度很低，可以吸附于电极表面；特别是一些含有苯环等共轭双键的有机分子，由于其 π 电子可与电极表面交迭、共享而被吸附，并且吸附强度随苯环数目的增大而增加，这类物质的吸附要取代表面的水分子。当电极 / 溶液界面被强烈极化时，水分子紧密地吸附于界面，用偶极矩较小的分子取代水分子在能量上是不利的。这时的吸附只能发生在零电荷电势点附近，此处水分子可以较容易地被取代，而且这类物质的吸附量在零电荷电势点最大，但随着电极表面电荷密度偏离零电荷电势点，吸附量也逐渐降低。

第三种类型：核外电子排布为 d^{10} 的金属离子如 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Tl^+ 、 In^{3+} 等在与阴离子形成配合物后吸附于电极表面。这类吸附要求阴离子（如 SCN^- ）本身能在电极上发生吸附，其特征是随电极表面电荷的增加而增加，然后再下降。

第四种类型：是过渡金属配合物的吸附，这类吸附与第三种类型不同，其吸附特征可以通过电极表面荷电情况和 d 电子的分布来了解。

第五种类型：前四种类型的吸附速度较快，而该类吸附需要一定时间才能完成在这类吸附过程中，配合物中的金属能与电极间形成金属 - 金属键，但其速度是很慢的。这类吸附除与金属配合物有关外，还与电极材料的性质、电极表面的荷电情况有关。

无论哪一种类型的吸附都与电极 / 溶液界面的双电层结构和电极表面荷电性质有关，同时在电极表面发生吸附的前后，电极 / 溶液界面的双电层结构和电极表面荷电性质也会发生相应的变化。由此可见，研究双电层结构和电极 / 溶液界面荷电情况可以有助于研究物种在电极表面的吸附情况及其吸附特性。

§ 1.4 法拉第过程和影响电极反应速度的因素

§ 1.4.1 电极反应种类和机理

前已述及，电极上发生的过程有两种类型，即法拉第过程和非法拉第过程。电极反应实际上是一种包含电子的、向或自一种表面（一般为电子导体或半导体）转移的复相化学过程。本部分主要讨论涉及电荷传递的电极反应。基本电荷迁移过程有阴极还原过程： $Ox + ne \longrightarrow Red$ 和阳极氧化过程： $Red \longrightarrow Ox + ne$ ，其主要反应种类如下。

(1) 简单电子迁移反应 指电极 / 溶液界面的溶液一侧的氧化或还原物种借助于电极得到或失去电子，生成还原或氧化态的物种而溶解于溶液中，而电极在经历氧化 - 还原后其物理化学性质和表面状态等并未发生变化，如在 Pt 电极上发生的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的反应，