SPT 高等院校选用教材 化学类

应用电化学

杨辉 卢文庆 编著

科学出版社

高等院校选用教材

应用电化学

杨辉 卢文庆 编著

科学出版社
2001

内 容 简 介

本书是作者在讲授"应用电化学"课程讲稿的基础上编写而成，旨在既能反映应用电化学学科全貌，又能理论联系实际，在阐明电化学基本原理的基础上，系统地讨论电化学原理在各相关领域中的应用，反映出应用电化学学科的综合性、边缘性和实用性。

全书共分为八章：电化学理论基础；电催化过程；化学电源；金属的表面精饰；无机物的电解工业；有机物的电解合成；电化学传感器和电化学腐蚀与防护。书中还列有重要参考文献和习题，以便于读者自学。

本书可作为高等院校化学、化工等专业的教学用书和研究生的参考教材，也可供从事电化学教学、科研和生产的有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

应用电化学/杨辉，卢文庆编著. 北京：科学出版社，2001
(高等院校选用教材)
ISBN 7-03-008959-6

Ⅰ.应… Ⅱ.①杨…②卢… Ⅲ.电化学 高等院校－教材
Ⅳ.O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 81789 号

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码：100717
源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销
*
2001 年 3 月第 一 版 开本：710×1000 1/16
2001 年 3 月第一次印刷 印张：17 1/2
印数：1—3 500 字数：327 000
定价：25.00 元
(如有印装质量问题，我社负责调换〈杨中〉)

前　言

电化学是物理化学的一个重要组成部分，它不仅与无机化学、有机化学、分析化学和化学工程等学科相关，还渗透到环境科学、能源科学、生物学和金属工业等领域。

电化学主要是研究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。电化学所研究的内容有：电解质溶液理论、电化学热力学、电化学动力学和电化学应用。电解质溶液和电化学热力学的有关知识已在物理化学教材中作了介绍，本书在介绍电化学体系和电极过程动力学等有关理论的基础上主要介绍电化学在各有关领域的应用。

生产上的需要推动电化学学科的发展，电化学应用技术至今已成为国民经济的重要组成部分。经过无数电化学工作者的努力，电化学科学今天已得到了全面的发展，一方面基础研究推动着电化学应用技术不断进步，另一方面应用技术的研究和发展又为基础研究提出了新的课题，这样使电化学学科得以长足发展，现在电化学已形成了一支独立的学科。

应用电化学是将有关的电化学原理应用于与实际生产过程相关的领域，其任务是多种多样的，其中重要的有：电化学新能源体系的开发和利用，金属的表面精饰，电化学腐蚀和防腐，电化学传感器的开发以及无机、有机化合物的电解合成等。在电化学合成领域，许多传统的化学方法在很短时间内已被电化学方法所取代，而且，电化学方法已成为生产氯气、某些过氧化物等氧化剂和钠、钴、镁等金属的惟一方法。可以说应用电化学在国民经济中的作用正日益加强。

目前电化学研究正在寻找新的应用领域，电化学可能在未来的动力工程中起重要作用。要实现这些设想，就需要我们掌握电化学理论和方法，并应用于实际中，为电化学基础学科和应用技术的发展做出进一步的贡献。

本书的编写是在作者多年来为本科生开设的应用电化学课程讲稿的基础上整理而成的，编写时既考虑到应用电化学学科自身的特点，又考虑到其在相关领域的应用，并适当介绍了目前的现状和今后发展的方向，书中还列有参考文献和习题。全书共分为八章：电化学理论基础，电催化过程，化学电源，金属的表面精饰，无机物的电解工业，有机物的电解合成、电化学传感器和电化学腐蚀与防护。

本书第一至四章和第七章由杨辉编写，第五、六章和第八章由卢文庆编写，全书由杨辉统稿。在编写过程中，引用了参考文献中的部分内容、图表和数据，在此

目　录

前言
第一章　电化学理论基础 …… 1
§1.1　电化学体系的基本单元 …… 1
§1.1.1　电极 …… 1
§1.1.2　隔膜 …… 2
§1.1.3　电解质溶液 …… 3
§1.1.4　电解池的设计与安装 …… 4
§1.2　电化学过程热力学 …… 6
§1.2.1　可逆电化学过程的热力学 …… 6
§1.2.2　不可逆电化学过程的热力学 …… 7
§1.3　非法拉第过程及电极/溶液界面的性能 …… 8
§1.3.1　电极的电容和电荷 …… 8
§1.3.2　双电层理论概要 …… 10
§1.3.3　零电荷电势与表面吸附 …… 12
§1.4　法拉第过程和影响电极反应速度的因素 …… 17
§1.4.1　电极反应种类和机理 …… 17
§1.4.2　电化学实验及电化学电池的变量 …… 20
§1.4.3　影响电极反应速度的因素及电极的极化 …… 22
§1.4.4　电极反应动力学简介 …… 24
§1.5　物质传递控制反应绪论 …… 30
§1.5.1　物质传递的形式 …… 30
§1.5.2　稳态物质传递 …… 31
§1.6　电化学研究方法介绍 …… 34
§1.6.1　稳态和暂态 …… 34
§1.6.2　电位扫描技术——循环伏安法 …… 35
§1.6.3　控制电位技术——单电位阶跃法 …… 37
§1.6.4　控制电流技术——恒电流电解 …… 39
§1.6.5　光谱电化学方法 …… 41
参考文献 …… 41

第二章　电催化过程 …… 43
§2.1　电催化原理 …… 43
§2.1.1　电催化的类型及一般原理 …… 43
§2.1.2　影响电催化性能的因素 …… 48
§2.1.3　评价电催化性能的方法 …… 49
§2.2　氢电极反应的电催化 …… 57
§2.2.1　氢气析出的电催化 …… 57
§2.2.2　氢氧化反应的电催化 …… 61
§2.3　氧电极反应的电催化 …… 62
§2.3.1　氧气的电催化还原 …… 62
§2.3.2　氧析出反应的电催化 …… 69
§2.4　有机小分子的电催化氧化 …… 71
§2.4.1　有机小分子在纯金属电催化剂上的氧化 …… 71
§2.4.2　有机小分子在二元或多元金属电催化剂上的氧化 …… 72
§2.4.3　有机小分子在金属及金属氧化物催化剂上的氧化 …… 73
§2.4.4　有机小分子氧化电催化剂的制备 …… 74
§2.4.5　有机小分子氧化催化剂的表征及反应机理探讨 …… 76
参考文献 …… 80
第三章　化学电源 …… 81
§3.1　概述 …… 81
§3.1.1　主要术语 …… 81
§3.1.2　化学电源的主要性能 …… 82
§3.1.3　化学电源的选择和应用 …… 88
§3.2　一次电池 …… 90
§3.2.1　一次电池的通性及应用 …… 90
§3.2.2　碱性锌锰电池 …… 92
§3.2.3　其他几种锌一次电池 …… 95
§3.2.4　锂电池 …… 98
§3.3　二次电池 …… 103
§3.3.1　二次电池的一般性质及应用 …… 103
§3.3.2　铅酸蓄电池 …… 105
§3.3.3　碱性 Ni/Cd 电池 …… 109
§3.3.4　氢镍电池 …… 111
§3.3.5　锂电池和锂离子电池 …… 115

§3.3.6　$Na/NiCl_2$ 二次电池 …… 116
§3.3.7　处于研究、开发中的锌二次电池 …… 117
§3.4　燃料电池 …… 119
§3.4.1　燃料电池的历史和发展 …… 119
§3.4.2　燃料电池的特点和分类 …… 120
§3.4.3　国内外燃料电池的研究现状 …… 122
§3.4.4　质子交换膜燃料电池 …… 124
参考文献 …… 125
第四章　金属的表面精饰 …… 127
§4.1　金属电沉积和电镀原理 …… 127
§4.1.1　简单金属离子的还原 …… 127
§4.1.2　金属络离子的还原 …… 128
§4.1.3　金属共沉积原理 …… 129
§4.1.4　金属电结晶动力学 …… 130
§4.1.5　金属电沉积过程中表面活性物质的作用 …… 131
§4.2　电镀过程 …… 134
§4.2.1　镀层的主要性能 …… 134
§4.2.2　影响镀层质量的因素 …… 135
§4.2.3　电镀生产工艺 …… 137
§4.2.4　几种典型的电镀过程 …… 138
§4.2.5　塑料的金属化涂装 …… 146
§4.3　金属的阳极氧化 …… 149
§4.3.1　金属阳极氧化原理 …… 149
§4.3.2　铝的阳极氧化 …… 150
§4.3.3　钛的阳极氧化 …… 152
§4.4　电泳涂装技术 …… 153
§4.4.1　阳极电泳涂装 …… 154
§4.4.2　阴极电泳涂装 …… 154
参考文献 …… 155
第五章　无机物的电解工业 …… 157
§5.1　概述 …… 157
§5.2　氯碱工业 …… 159
§5.2.1　隔膜槽电解法 …… 159
§5.2.2　汞槽电解法 …… 163

§5.2.3　离子膜槽电解法 …… 165
§5.2.4　氯碱工业未来发展的展望 …… 168
§5.3　氯酸盐和高氯酸盐的电合成 …… 169
§5.3.1　氯酸钠 …… 169
§5.3.2　高氯酸盐 …… 171
§5.4　锰化合物的电解合成 …… 172
§5.4.1　电解 MnO_2 …… 172
§5.4.2　高锰酸钾 …… 173
§5.5　电解法生产过氧化氢 …… 174
§5.6　水的电解 …… 176
参考文献 …… 182
第六章　有机物的电解合成 …… 183
§6.1　概述 …… 183
§6.2　有机电合成的若干发展方向 …… 187
§6.3　己二腈的电解合成 …… 192
§6.4　四烷基铅 …… 198
§6.5　糖精 …… 200
§6.6　苯二酚 …… 202
§6.7　有机化合物的电化学氟化 …… 204
§6.8　均匀设计法在有机电化学合成工艺中的应用 …… 207
§6.9　国外有机物电解合成研究动向 …… 212
§6.9.1　阳极氧化反应 …… 212
§6.9.2　阴极还原反应 …… 216
参考文献 …… 219
第七章　电化学传感器 …… 220
§7.1　概述 …… 220
§7.1.1　化学传感器分类 …… 221
§7.1.2　电位型传感器简介 …… 221
§7.2　控制电位电解型气体传感器 …… 226
§7.2.1　控制电位电解型气体传感器的发展 …… 226
§7.2.2　Clark 电极 …… 228
§7.2.3　控制电位电解型气体传感器的结构原理 …… 229
§7.2.4　气体扩散电极在气体传感器中的应用 …… 232
§7.2.5　电流型气体传感器的几个性能指标 …… 235

§7.2.6　新一代 SPE 控制电位电解型气体传感器的研制 …… 237
§7.3　生物电化学传感器 …… 239
§7.3.1　生物传感器的分类 …… 239
§7.3.2　酶传感器 …… 241
参考文献 …… 245
第八章　电化学腐蚀与防护 …… 246
§8.1　金属腐蚀与防护的意义 …… 246
§8.2　金属的电化学腐蚀 …… 246
§8.3　腐蚀电池 …… 250
§8.4　电势-pH 图及其在金属防护中的应用 …… 251
§8.4.1　Fe-H_2O 体系的 φ-pH 图的构作 …… 252
§8.4.2　Fe-H_2O 体系的 φ-pH 图在金属防护上的应用 …… 255
§8.5　金属的电化学防腐蚀 …… 258
参考文献 …… 262
全书思考题和习题 …… 263

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

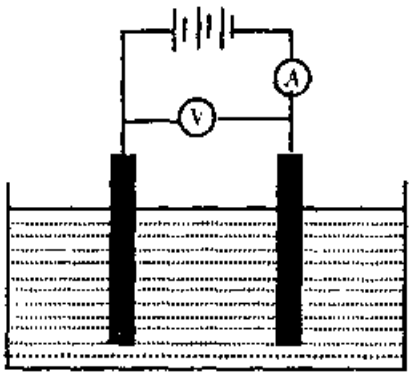
极区的溶液。为了避免辅助电极对测量到的数据产生任何特征性影响，对辅助电极的结构还是有一定的要求。如与工作电极相比，辅助电极应具有大的表面积使得外部所加的极化主要作用于工作电极上，辅助电极本身电阻要小，并且不容易极化，同时对其形状和位置也有要求。

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。

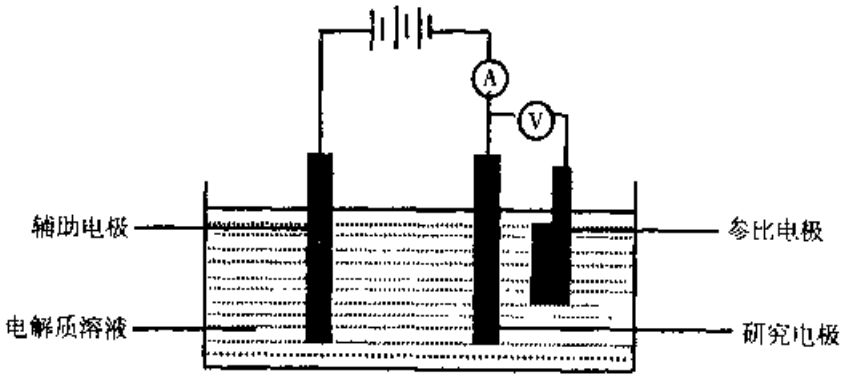
对于化学电源和电解装置，辅助电极和参比电极通常合二为一。化学电源中电极材料可以参加成流反应，本身可溶解或化学组成发生改变。而对于电解过程，电极一般不参加化学的或电化学的反应，仅是将电能传递至发生电化学反应的电极/溶液界面。制备在电解过程中能长时间保持本身性能的不溶性电极一直是电化学工业中最复杂也是最困难的问题之一。不溶性电极除应具有高的化学稳定性外，对催化性能、机械强度等亦有要求。有关不溶性电极将在电化学应用部分加以介绍。

§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、盐桥和离子交接膜等，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



(a) 两电极方式



(b) 三电极方式

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($Na_2O\cdot\beta\text{-}Al_2O_3$)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 $10^{-4}\,mol\cdot L^{-1}$ 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	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接界，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。

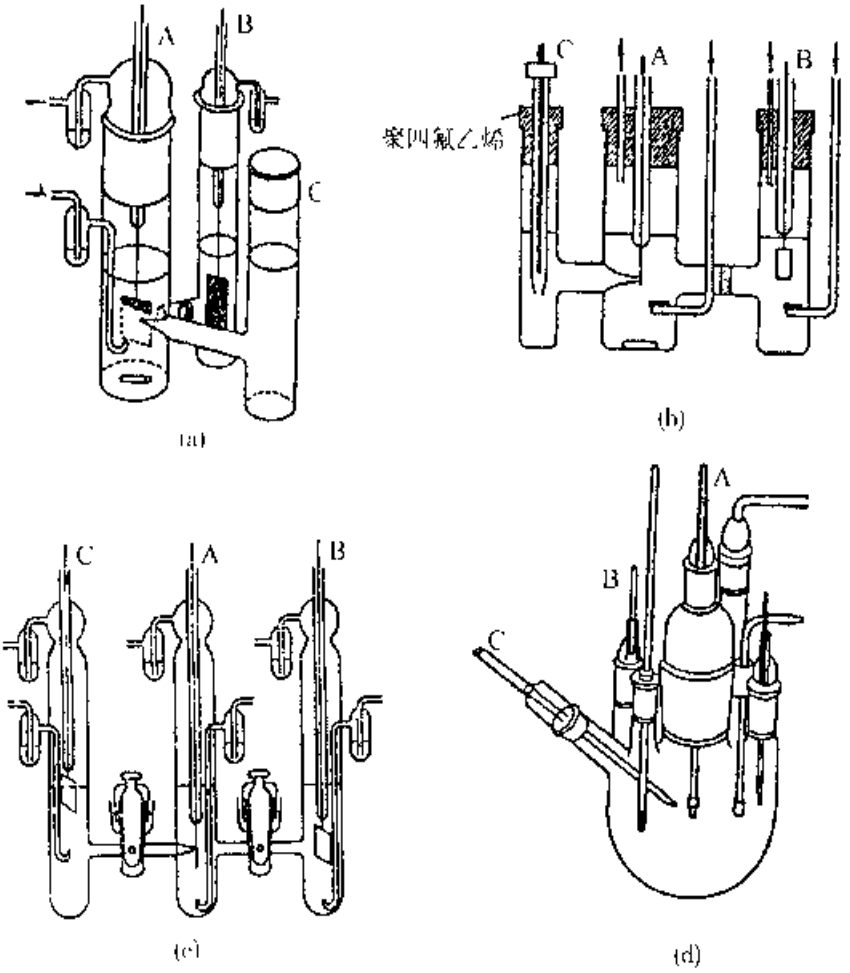


图 1.2 电化学研究用的几种简单电解池

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,则可得到

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

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 96484C·(mol 电子)$^{-1}$。如果电池反应的进度 $\xi = 1$mol,上式表示为

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

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

$$\Delta_r G^{\ominus}_{m,T,p} = -zE^{\ominus}F \tag{1.3}$$

已知 $\Delta_r G^{\ominus}_{m,T,p}$与反应的平衡常数 $K^{\ominus}_a$ 的关系为

$$\Delta_r G^{\ominus}_{m,T,p} = -RT\ln K^{\ominus}_a \tag{1.4}$$

合并(1.3)和(1.4)式得到

$$E^{\ominus} = (RT/zF)\ln K^{\ominus}_a \tag{1.5}$$

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，将(1.2)式代入得到

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

即

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

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

$$\Delta_r S_m = zF(\partial E/\partial T)_p \tag{1.7}$$

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

$$Q_R = T\Delta_r S_m = zFT(\partial E/\partial T)_p \tag{1.8}$$

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

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

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

$$W_{i,f} = zVF \tag{1.10}$$

依据热力学第一定律,电池不可逆放电过程的热效应为

$$Q_r = \Delta_r U_m + W_{r,f} = zFT(\partial E/\partial T)_p - zF(V - E) \tag{1.11}$$

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 $W_{r,f}$ 可示为

$$W_{r,f} = -zVF \tag{1.12}$$

不可逆电解过程的热效应为

$$Q_r = \Delta_r U_m + W_{r,f} = -zFT(\partial E/\partial T)_p + zF(E - V) \tag{1.13}$$

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

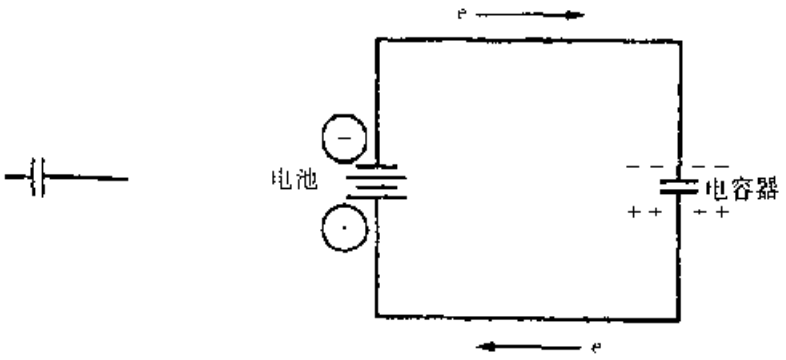
电极上发生的反应过程有两种类型,一类是电荷经过电极/溶液界面进行传递而引起的某种物质发生氧化或还原反应时的法拉第过程,其规律符合法拉第定律,所引起的电流称法拉第电流。另一类是在一定条件下,当在一定电势范围内施加电位时,电极/溶液界面并不发生电荷传递反应,仅仅是电极/溶液界面的结构发生变化,这种过程称非法拉第过程,如吸附和脱附过程。无论外电源怎样给它施加电位,均无电流通过电极/溶液界面进行传递的电极称为理想极化电极(IPE)。当理想极化电极的电位改变时,由于电荷不能穿过其界面,所以电极/溶液界面的行为就类似于电容器。

§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:

$$C = q/E \tag{1.14}$$

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。



(a) 电容器　　(b) 电池给电容器充电

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

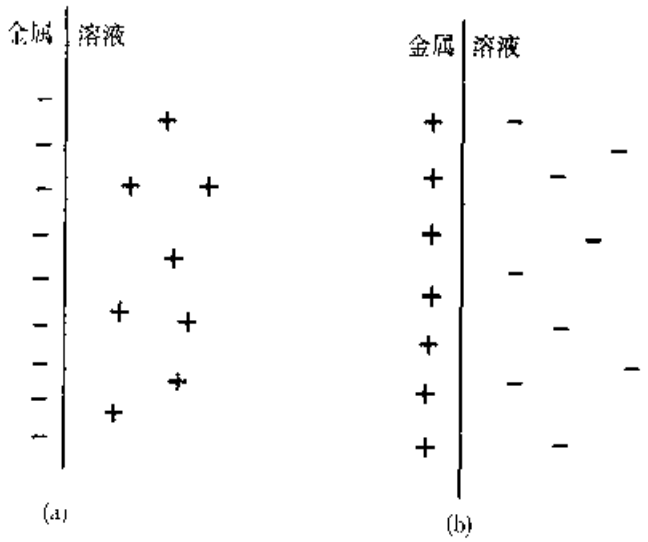


图 1.4 类似于电容器的金属/溶液界面

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

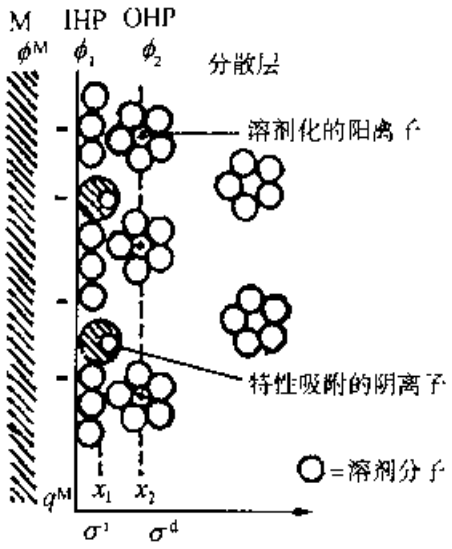


图 1.5 电极/溶液界面双电层区模型

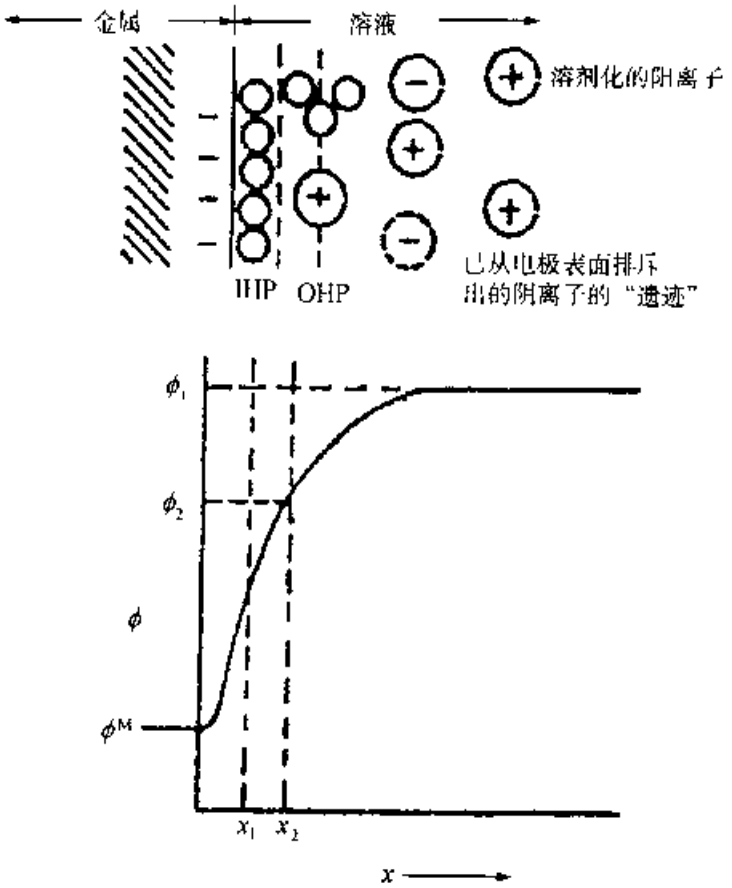


图 1.6 电极/溶液界面双电层电位分布示意图

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：

$$\sigma^{S}=\sigma^{i}+\sigma^{d}=-\sigma^{M} \tag{1.15}$$

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，加入十二烷基磺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

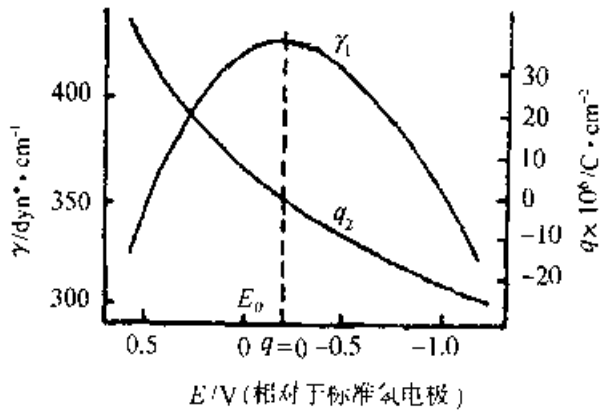


图 1.7 汞电极上的 γ 与 q 随电极电势 φ 的变化曲线

* 1dyn(达因) = 10^{-5}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。对子本体相，Gibbs-Duham 方程可写成：

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + \sum n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \tag{1.16}$$

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：

$$S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + A\mathrm{d}\gamma + \sum n_i \mathrm{d}\mu_i = 0 \tag{1.17}$$

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：

$$d\gamma + \sum \Gamma_i d\mu_i = 0 \tag{1.18}$$

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

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_i 的定义为：

$$\Gamma_i = [n_{i(界面)} - c_i(B)V_B]/A \tag{1.19}$$

式中，右方 $n_{i(界面)}$ 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。

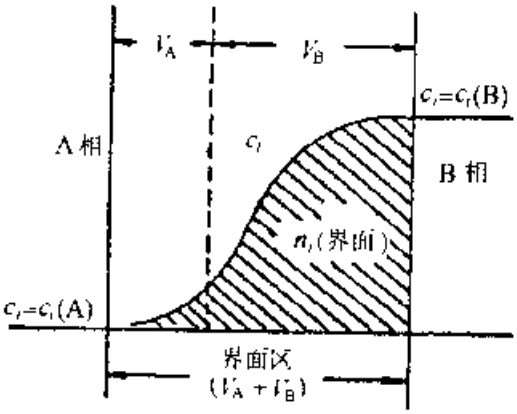


图 1.8　电极 / 溶液界面区模型[$c_i(A) \ll c_i(B)$]

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 $\Gamma_{溶剂} = 0$，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：

$$d\gamma = -qd\varphi - \sum \Gamma_i d\mu_i \tag{1.20}$$

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 $d\mu_e = -Fd\varphi$，因而 $\Gamma_e - d\mu_e = qd\varphi$，若溶液的组成不变，则式（1.20）简化为：

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

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	0.01mol·L^{-1} NaF	−0.19
Pb	0.01mol·L^{-1} NaF	−0.56
Tl	0.001mol·L^{-1} NaF	−0.71
Cd	0.001mol·L^{-1} NaF	−0.75
Cu	0.01 ~ 0.001mol·L^{-1} NaF	+0.09
Ga	0.008mol·L^{-1} $HClO_4$	−0.68
Sb	0.002mol·L^{-1} NaF	−0.14
Sn	0.00125 ~ 0.005mol·L^{-1} Na_2SO_4	−0.42
In	0.01mol·L^{-1} NaF	−0.65
Bi(111 面)	0.01mol·L^{-1} KF	−0.42
(多晶)	0.0005mol·L^{-1} H_2SO_4	−0.40
Ag(111 面)	0.001mol·L^{-1} KF	−0.46
(100 面)	0.005mol·L^{-1} NaF	−0.61
(110 面)	0.005mol·L^{-1} NaF	−0.77
(多晶)	0.0005mol·L^{-1} Na_2SO_4	−0.70
Au(110 面)	0.005mol·L^{-1} NaF	0.19
(111 面)	0.005mol·L^{-1} NaF	0.50
(100 面)	0.005mol·L^{-1} NaF	0.38
(多晶)	0.005mol·L^{-1} 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 $I^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-} > ClO_4^- > F^-$,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　汞电极在不同溶液中的零电荷电势

溶　液	φ_Z(V, vs. NHE)
0.1mol·L^{-1} KF	−0.19
0.1mol·L^{-1} KCl	−0.22
0.1mol·L^{-1} KBr	−0.29
0.1mol·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：$Red - \blacktriangleright Ox + ne$，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，

$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$$

(2) 金属沉积反应:溶液中的金属离子从电极上得到电子还原为金属,附着于电极表面,此时电极表面状态与沉积前相比发生了变化。如 Cu^{2+} 在 Cu 电极上还原为 Cu 的反应。

(3) 表面膜的转移反应:覆盖于电极表面的物种(电极一侧)经过氧化-还原形成另一种附着于电极表面的物种,它们可能是氧化物、氢氧化物、硫酸盐等。如铅酸电池中正极的放电反应,PbO_2 还原为 $PbSO_4$,

$$PbO_2(s) + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$$

(4) 伴随着化学反应的电子迁移反应:指存在于溶液中的氧化或还原物种借助于电极实施电子传递反应之前或之后发生的化学反应。如碱性介质中丙烯腈的还原反应。

(5) 多孔气体扩散电极中的气体还原或氧化反应:指气相中的气体(如 O_2 或 H_2)溶解于溶液后,再扩散到电极表面,然后借助于气体扩散电极得到或失去电子,气体扩散电极的使用提高了电极过程的电流效率。

(6) 气体析出反应:指某些存在于溶液中的非金属离子借助于电极发生还原或氧化反应产生气体而析出。在整个反应过程中,电解液中非金属离子的浓度不断减小。

(7) 腐蚀反应:亦即金属的溶解反应,指金属或非金属在一定的介质中发生溶解,电极的重量不断减轻。

电极反应的种类很多,除简单电子迁移反应外,绝大多数电极反应过程是以多步骤进行的,如伴随着电荷迁移过程的吸、脱附反应和化学反应,现主要介绍伴随着化学反应的电子迁移反应的机理[4]。

(1) CE 机理:是指在发生电子迁移反应之前发生了化学反应,其通式可表示为:

$$X \rightleftharpoons Ox + ne \rightleftharpoons Red$$

如酸性介质中 HCHO 的还原反应:

$$\underset{\text{(非电活性,水化式)}}{H_2C(OH)_2} \rightleftharpoons \underset{\text{(电活性,醛基式)}}{HCHO} + H_2O \qquad \text{C 步骤}$$

$$HCHO + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow CH_3OH \qquad \text{E 步骤}$$

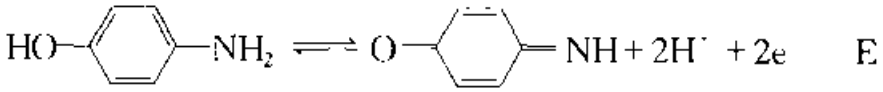
在给定的电势区间,溶液中反应物的主要存在形式 X 是非电活性物种,不能在

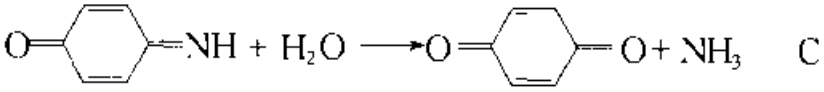
电极表面进行电化学反应，必须通过化学步骤先生成电活性物种 Ox，后者再在电极上进行电荷传递。这类反应的例子有金属配离子的还原、弱酸性缓冲溶液中氢气的析出以及异构化为前置步骤的有机电极过程等。

(2) EC 机理：是指在电极 / 溶液界面发生电子迁移反应后又发生了化学反应，其通式可表示为：

$$Ox + ze \rightleftharpoons Red \rightleftharpoons X$$

如对氨基苯酚在 Pt 电极上的还原反应：





随后质子转移过程的有机物还原以及金属电极在含配合物介质中的阳极溶解等均属于这类反应。

(3) 催化机理：是 EC 机理中的一种，指在电极和溶液之间的电子传递反应，通过电极表面物种氧化-还原的媒介作用，使反应在比裸电极低的超电势下发生，这种催化反应属于“外壳层”催化，其通式可表示如下：

$$Ox + ne \rightleftharpoons Red \qquad \text{E 步骤}$$

$$Red + X \rightleftharpoons Ox + Y \qquad \text{C 步骤}$$

如 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对催化 H_2O_2 的还原反应：$1/2H_2O_2 + e \longrightarrow OH^-$

$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$$

$$Fe^{2+} + 1/2H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

电催化中还有更为复杂的类型，称化学氧化-还原催化，属于“内壳层”催化。当反应物的总电化学反应中包括旧键的断裂和新键的形成时，发生在电子转移步骤的前、后或其中而产生了某种化学加成物或某些其他的电活性中间体。总的活

化能会被某些"化学的"氧化-还原催化剂所降低。在这种情况下，发生电催化反应的电势与媒介体的式电位会有差别。最典型的例子是酸性介质中甲醇在铂电极上的电催化氧化反应。

$$Pt + CH_3OH \longrightarrow Pt\text{-}(CH_3OH)_{ad}$$

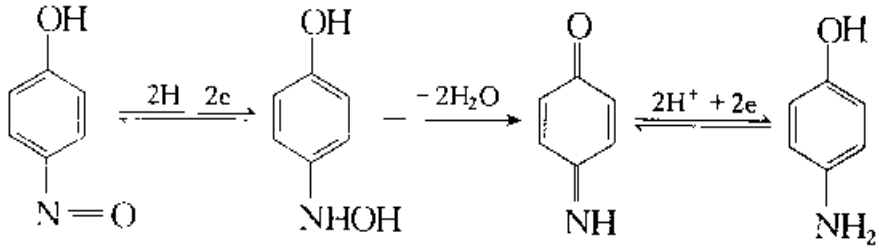
$$4Pt + Pt\text{-}(CH_3OH)_{ad} \longrightarrow 4Pt\text{-}H_{ad} + Pt\text{-}(CO)_{ad}$$

$$2Pt + H_2O \longrightarrow Pt\text{-}H_{ad} + Pt\text{-}OH_{ad}$$

$$Pt\text{-}(CO)_{ad} + Pt\text{-}OH_{ad} \longrightarrow 2Pt + CO_2 + H^+ + e$$

对于电催化反应，由于电催化剂的使用，降低了反应的活化能，从而提高了反应速度。体现在电化学变量上就是电催化剂的使用，降低了电极反应的超电势，提高了电极反应的电流或电流密度。

(4) ECE 机理：指氧化还原物种先在电极上发生电子迁移反应，接着又发生化学反应，在此两反应后又发生了电子迁移反应，生成产物。如对亚硝基苯酚的还原反应：



电极反应机理的确定较为困难，通过对上述介绍的几种伴随有化学反应的电极反应机理的认识，可以培养对其他复杂反应机理的判别能力，起到举一反三的作用。

§1.4.2　电化学实验及电化学电池的变量

有法拉第电流流过的电化学电池分为原电池和电解池。无论是对于原电池反应还是对于电解池反应，要确定电极反应的种类和机理，测定电化学体系的热力学和动力学有关常数，掌握电化学体系的一些性质，就必须运用化学的、电化学的和光谱的方法等对体系进行详细的研究。

对于一个体系的电化学研究，包括维持电化学池(包括原电池和电解池)的某些变量恒定，而观察其他变量(如电流、电量、电位和浓度)如何随受控量的变化而变化，需要全面了解影响电化学体系的变量。图 1.9 列出了影响电极反应速度的

主要变量。

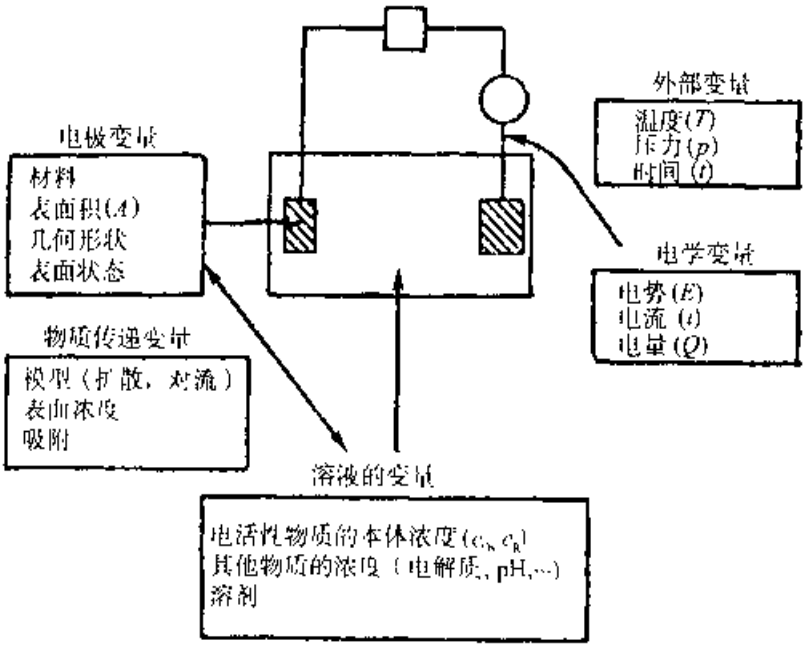


图 1.9 影响电极反应的一些变量

从广义概念看,对于一个未知体系的研究,通常是向体系施加一激励信号(如热信号、电信号、光信号),然后观察体系的一些其他性质函数的变化情况,从而了解体系的一些性质,简单过程如图 1.10(a)所示。而图 1.10(b)则表示了光谱实验的激励和响应情况。

在研究电化学体系时,通常把电化学池当作一个"黑盒子",对这个"黑盒子"施加某一扰动或激发函数(如电位阶跃、恒电流极化),在体系的其他变量维持不变的

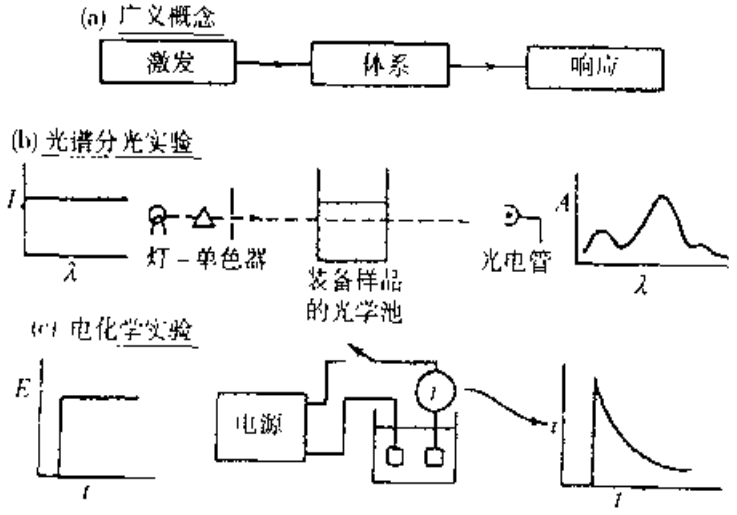


图 1.10 未知体系研究的一般方法
(a)广义概念,(b)光谱实验,(c)电化学实验

情况下，测量某一定的时间函数，以获得关于体系的信息以及了解有关体系恰当的模型，如图 1.10(c)。

而对于已知体系的研究，电化学测定方法是将化学物质的变化归结为电化学反应，也就是以体系中的电位、电流或电量作为体系中发生化学反应的量度进行测定的方法。电化学测定方法的优点是：(1)测定简单，可以将一般难以测定的化学量直接转变成容易测定的电参数；(2)测定灵敏度高，因为电化学反应是按法拉第定律进行的，所以，即使是微量的物质变化也可以通过容易测定的电流或电量来测定。以铁的测定为例，1C(库仑)相当于 0.29mg 的铁，而电量的测量精度可达 10^{-16}C，所以，利用电化学测定方法，即使是 10^{-19}g 数量级的极其微量的物质变化也可以在瞬间测定出来；(3)即时性，利用上述高精度的特点，可以把微反应量同时检出，并进行定量；(4)经济性，使用的仪器都比较便宜，而且具有灵敏度高，即时性等优点，因此，是一种经济的测定方法。

§1.4.3 影响电极反应速度的因素及电极的极化

对于一个电极反应，如 $Ox + ze^- \rightarrow Red$，其反应速度的大小与通过的法拉第电流密切相关。依据库仑定律和法拉第定律：

$$i = dQ/dt \tag{1.22}$$

$$dn = dQ/zF \tag{1.23}$$

依据化学动力学知识，单位时间生成或消耗的物质的量，即反应速度可表示为：

$$v = -(dn_{Ox}/dt) = -(dn_r/dt) = dn_{Red}/dt = i/zF \tag{1.24}$$

式中，i 表示电化学反应的电流，Q 表示电化学反应通过的电量，t 表示电流通过的时间，z 表示电极反应电子的计量数，dn_{Ox}等分别表示电解产生或消耗的各对应物种的量和电子的物质的量，v 为电极反应进行的速度。从式(1.24)可见，在不同情况下电化学反应速度的大小可以通过流过的电流大小表示。

由于电极反应是在电极/电解液两相界面上发生的异相过程，因而解释电极反应速度往往较认识一个均相反应更为复杂。由于电极反应是异相的，其反应速度通常用单位面积的电流密度来描述，即：

$$v = i/zFA = j/zF \tag{1.25}$$

表达式中 A 为电极表面积，j 是电流密度(A/cm^2)。通过公式(1.25)，电化学反应速度可以随时通过电流的直接测量而求得，它为定量处理电化学反应提供了很大的方便。

对于发生于异相界面的电极反应，施加在工作电极上的电势大小表示了电极反应的难易程度，而流过的电流则表示了电极表面上所发生反应的速度。电极反应速度除受通常的动力学变量的影响之外，还与物质传递到电极表面的速度以及各种表面效应相关。总的电极反应是由一系列步骤所组成，一般来讲，电极反应的速度由一系列过程所控制，这些过程可能是以下几种。

(1) 物质传递：反应物从溶液本体相传递到电极表面以及产物从电极表面传递到本体溶液。

(2) 电极/溶液界面的电子传递(异相过程)。

(3) 电荷传递反应前置或后续的化学反应：这些反应可能是均相过程，也可能是异相过程。

(4) 吸脱附、电沉积等其他的表面反应。

对于一个总的电极反应，其反应速度具体受何步骤控制，要由实验来确定。最简单的电极反应过程包括：反应物向电极表面的传递，非吸附物质参加的异相电子传递反应以及产物向本体溶液的传递。常见的更复杂的反应过程可能包括一系列的电子传递和质子化步骤，是多步的机理，或电极反应涉及了平行途径或电极的改性等。图 1.11 显示了对于一般电极反应的反应途径。需要指出的是，与连串化学反应一样，电极反应速度的大小决定于受阻最大、因而进行得最慢的步骤，这一步骤称为决定电极反应速度的速度控制步骤(r.d.s.)。

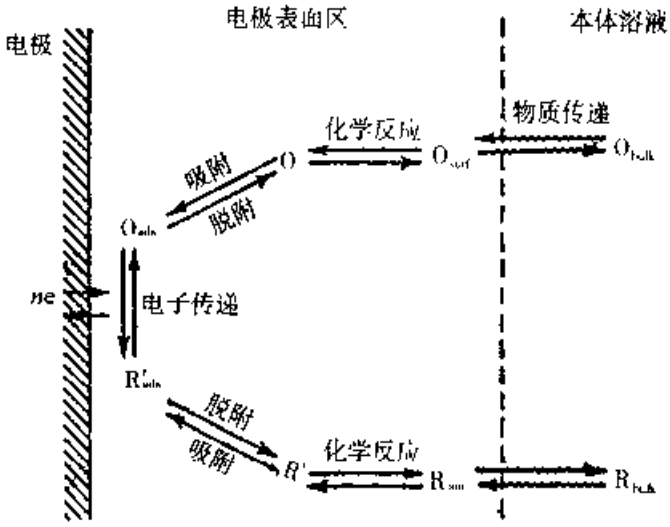


图 1.11 一般电极反应的途径

电化学体系研究中电极反应的信息常常通过测定电流与电势的函数关系而获得。当法拉第电流通过电极时，电极电势或电池电动势对平衡值(或可逆值，或 Nernst 值)会发生偏离，这种偏离称为极化(polarization)。电极电势或电池电动势

偏离平衡值越大，极化的程度就越大。极化的程度是通过超电势或超电势 η(overpotential)来衡量的，$\eta = E - E_{eq}$。阴极极化使电极电势变负($\eta_c = \varphi_{eq} - \varphi_c$)，阳极反之($\eta_a = \varphi_a - \varphi_{eq}$)。一般来讲，对于同一电化学体系，通过的电流越大，电极电势偏离平衡值也越大，亦即超电势越大。

由于总电极反应是由一系列步骤所组成，因而极化的类型也不尽一样。极化的类型通常分为因浓度梯度存在而导致的浓差极化，电荷传递步骤控制的电化学极化以及伴随有化学反应的化学极化等，相应的超电势为浓差超电势(η_{mt})、电化学极化超电势(η_{ct})和化学反应超电势(η_{rn})。需要说明的是，对于一定的电极反应，在一定条件下可以对应于单一的极化类型，即某一类型的极化为电极反应的速度控制步骤，但更多的是几种极化作用协同效应的结果，其反应的超电势可以看作是有关的不同反应步骤的各种超电势之和。即使如此，为了揭示电极过程的规律，实验上必须创造合适条件使得某些因素的影响降低到最小程度，从而使被研究的影响因素突出地表现出来，这样通常在分析处理时抓住影响电极反应过程的速度控制步骤，而忽略其他极化对电极反应的影响。

§1.4.4 电极反应动力学简介[5]

前已述及，电极反应是伴有电极/溶液界面上电荷传递步骤的多相化学过程。电极反应虽然具有多相化学反应的一般特征，但也表现出自身的特点。首先，电极反应的速度不仅与温度、压力、溶液介质、固体表面状态、传质条件等有关，而且受施加于电极/溶液界面电位的强烈影响。据估计，在许多电化学反应中，电极电势每改变 1V 可使电极反应速度改变 10^{10} 倍。然而，对一般化学反应而言，如果反应活化能为 $40kJ \cdot mol^{-1}$，反应温度从 25℃ 升高到 1000℃ 时反应速度才提高 10^5 倍。电极反应的速度可以通过改变电极电势加以控制，因为通过外部施加到电极上的电位可以自由地改变反应的活化能，这是电极反应的特点和优点。其次，电极反应的速度还依赖于电极/电解质溶液界面的双电层结构，因为电极附近的离子分布和电位分布均与双电层结构有关。因此，电极反应的速度可以通过修饰电极的表面而改变。

电极反应动力学的主要任务是确定电极过程的各步骤，阐明反应机理和速度方程，从而掌握电化学反应的规律。

电化学反应的核心步骤是电子在电极/溶液界面上的异相传递。要准确地认识整个电极反应的动力学规律，就必须首先知道电极反应速度控制步骤的有关动力学信息。任何动力学过程的准确的动力学描述，在极限平衡条件下必然能给出一个热力学形式的方程式，对于一个可逆的电极反应来说，平衡态可以用 Nernst 方程加以表达，即

$$\varphi = \varphi^{\ominus'} + (RT/zF)\ln(c_{Ox}^{*}/c_{R}^{*}) \tag{1.26}$$

式中，c_{Ox}^{*}，c_{R}^{*} 为氧化态和还原态物种的溶液本体浓度，$\varphi^{\ominus'}$为形式电位。在相应条件下，任何电极过程的动力学理论必然预示这一结果。同样，根据物理化学中学过的知识，一个成功的电极反应动力学模型，在大多数场合也必须能证明在高超电势下 Tafel 方程($\eta = a + b\lg i$)的正确性。

大部分电化学反应涉及一个以上电子的转移，同时，这些电子的转移过程也不可能是一次完成的，而可能是各单电子步骤转移过程的组合。本部分仅讨论简单电子迁移的情形，其电极反应可以表示为：

$$\mathrm{Ox} + ze \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Red} \tag{1.27}$$

式中，k_f，k_b 分别表示上述反应正向进行和逆向进行时速率常数的大小。由于电极反应是发生在电极表面上的异相反应，所以电极反应的速度一般用电极单位面积的反应速度来表示，因此，速率常数的量纲为 $\mathrm{cm \cdot s^{-1}}$。

1. 电化学反应速度的表示式

电极反应是一个异相过程，发生于电极/溶液的界面，所以反应物向界面的扩散和产物由界面向溶液本体的扩散是必不可少的步骤，这就决定了电极表面物种的浓度不同于本体溶液相。假设电极表面附近氧化态物种 Ox 和还原态物种 Red 的浓度分别为 c_{Ox}^{s}，c_{R}^{s}，则依据化学动力学有关知识所讨论的电极反应正、逆反应速度为：

正向速度：$v_f = k_f c_{Ox}^{s}$ (1.28)

逆向速度：$v_b = k_f c_{R}^{s}$ (1.29)

净速度：$v_{net} = v_f - v_b = k_f c_{Ox}^{s} - k_b c_{R}^{s}$ (1.30)

前已提及，对于电极反应，其反应速度可直接用电流 i 或电流密度 j 表示，由动力学知识和法拉第定律可以推出 $v = i/zFA$ 及动力学表示式：

$$i_f = zFAv_f = zFAk_f c_{Ox}^{s} \tag{1.31}$$

$$i_b = zFAv_b = zFAk_f c_{R}^{s} \tag{1.32}$$

$$i_{net} = i_f - i_b = zFA(k_f c_{Ox}^{s} - k_f c_{R}^{s}) \tag{1.33}$$

对于电极反应，电极电势是可以控制的量，即可通过电极电势来控制电极反应速度的大小和 k_f、k_b。与一般化学反应不同，电化学反应的速度是和电极电势 φ 有关的，其关系式可以表示为：

$$k_f = k_f^{\ominus} \exp[-(\alpha zF/RT)\varphi] \tag{1.34}$$

$$k_b = k_b^{\ominus} \exp[(\beta zF/RT)\varphi] \tag{1.35}$$

式中，φ 是工作电极相对于参比电极的电极电势，故 $k_f^{\ominus}$ 和 $k_b^{\ominus}$ 应是电极电势等于该参比电极电势(即 $\varphi=0$)时的正、逆向反应的速率常数；α，β($\beta=1-\alpha$)为电子传递系数($\alpha<0$，$\beta<1$)，是描述电极电势对反应活化能(或反应速度)影响程度的物理量，其物理意义在于可用来说明电场强度并不能全部用于改变反应的活化能。实验证明：电极电势对速率常数的影响也呈指数关系，即对正向还原反应来说，φ 值变负，速率常数 k_f 呈指数增加；对逆向氧化反应，φ 值变正，速率常数 k_b 呈指数式增加。应注意的是，φ 值对速率常数 k 的影响并不是电能 zFE 的 100%，而是它的一部分，即 αzEF 或 $(1-\alpha)zEF$。如 $\alpha=0.50$，则意味着在所施加的电位中，只有 50% 是对阴极电荷传递产生有效影响的部分，另外 50% 用于影响阳极反应的速度。

将公式(1.34)、(1.35)代入(1.33)可得到反映电极反应的净速度，即外电路上流过的电流大小和电极电势关系的速度方程式，即著名的 Butler-Volmer 方程：

$$i = zFA\{k_f^{\ominus} c_{Ox}^{s} \exp[-(\alpha zF/RT)\varphi] - k_b^{\ominus} c_R^{s} \exp[(\beta zF/RT)\varphi]\} \tag{1.36}$$

当被研究的溶液中 $c_{Ox}^{*}=c_R^{*}$，且电极界面与溶液处于平衡态时，$c_{Ox}^{s}=c_R^{s}$，这样可以推出：$k_f^{\ominus}=k_b^{\ominus}=k^{\ominus}$，$k^{\ominus}$ 为标准速度常数，

则：

$$i = zFAk^{\ominus}\{c_{Ox}^{s} \exp[-(\alpha zF/RT)\varphi] - c_R^{s} \exp[(\beta zF/RT)\varphi]\} \tag{1.37}$$

公式(1.36)、(1.37)表明了电极反应发生在电极电势 φ 值时，用电流表示的反应净速度的大小，$k^{\ominus}$ 是反映氧化还原电对动力学难易程度的一个量，一个体系的 $k^{\ominus}$ 较大，说明它达到平衡较快，反之，体系的 $k^{\ominus}$ 较小，则达到平衡较慢。需要指出的是，速率常数的大小反映了电极反应速度的快慢。一般情况下，速率常数 $k>10^{-2}$ $cm\cdot s^{-1}$ 时，就认为电荷传递步骤的速度很快，电极反应是可逆进行的；速率常数 10^{-2} $cm\cdot s^{-1} > k > 10^{-4}$ $cm\cdot s^{-1}$ 时，就认为电荷传递步骤进行得不是很快，此时处于电荷传递步骤和传质步骤的混合控制区，电极反应可以准可逆进行；而当速率常数 $k<10^{-4}$ $cm\cdot s^{-1}$ 时，电荷传递步骤的速度就被视为很慢，此时电极反应可看成完全不可逆。

2. 平衡电位下的电极反应速度-交换电流

在前面介绍的电极反应动力学基础上,现讨论当所施加电位等于平衡电极电势时的情况。当施加电位等于平衡电极电势时,电极反应处于平衡态,通过的净电流为零,有 $i = i_f - i_b = 0$,故可推导出 $i_0 = i_f = i_b$,i_0 称为交换电流(exchange current),是描述平衡电位下电极反应能力大小的物理量。同时,当电极反应处于平衡态时,即 $\varphi = \varphi_{eq}$ 时,$c_{Ox}^s = c_{Ox}^*$,$c_R^s = c_R^*$。由式(1.36)可得到:

$$i_0 = zFAk_f^\Theta c_{Ox}^s \exp[-(\alpha zF/RT)\varphi_{eq}] \tag{1.38}$$

$$i_0 = zFAk_b^\Theta c_R^s \exp[(\beta zF/RT)\varphi_{eq}] \tag{1.39}$$

(1.38)、(1.39)二式联立可推导出:

$$k_f^\Theta c_{Ox}^s / k_b^\Theta c_R^s = \exp\{[(\beta zF/RT) - (-\alpha zF/RT)]\varphi_{eq}\}$$

$$= \exp[(zF/RT)\varphi_{eq}] \tag{1.40}$$

亦即

$$\varphi_{eq} = (RT/zF)\ln(k_f^\Theta/k_b^\Theta) + (RT/zF)\ln(c_{Ox}^s/c_R^s)$$

$$= \varphi^\Theta + (RT/zF)\ln(c_{Ox}^*/c_R^*) \tag{1.41}$$

式中,φ^Θ 为标准电极电势,是与相应电极反应速度常数相关的物理量。公式(1.41)是 Butler-Volmer 方程在平衡态时推导出的 Nernst 方程,这一结果部分地证明了 Butler-Volmer 方程的正确性。

虽然平衡时净电流为零,但并不表示电极反应的正、逆向速度为零。对于平衡条件下,交换电流 $i_0 = i_b = i_f$,所以,将公式(1.41)代入公式(1.39)可得:

$$i_0 = zFA\left[k_b^\Theta e^{\beta(\ln K_f^\Theta / K_b^\Theta)}\right] c_R^S (c_{Ox}^S/c_R^S)^\beta$$

$$= zFAk_0 c_{Ox}^{s\,\beta} c_R^{s\,(1-\beta)}$$

$$= zFAk_0 c_{Ox}^{*\,(1-\alpha)} c_R^{*\,\beta} \tag{1.42}$$

因此,平衡时交换电流与 k_0 成正比,动力学方程中 k_0 常可用交换电流来代替,交换电流有时也化为交换电流密度来表示,$j_0 = i_0/A$。由于 k_0 的大小反映了电极反应速度的快慢,同样,电极反应速度的大小也可以用交换电流或交换电流密度的大小表示。

对于同一电化学反应,若在不同电极材料上进行,则可通过动力学方法测定

上点线的截距可以求出交换电流密度

k_0 和 i_0 的值，由此可以判断电极材料对该反应催化活性的大小。k_0 和 i_0 越大，表示电极材料对反应的催化活性越高，反之，k_0 和 i_0 越小，电极材料对反应催化活性越低。

3. 电流与超电势的关系

前已述及，电极电势与超电势的关系式，$\varphi = \eta + \varphi_{eq}$，代入公式(1.36)并利用(1.34)、(1.35)，不难推导出：

$$i = i_0\{\exp[-(\alpha zF/RT)\eta] - \exp[(\beta zF/RT)\eta]\} \tag{1.43}$$

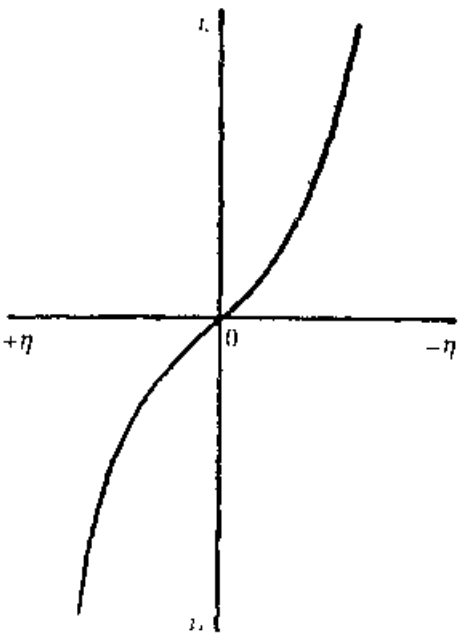


图 1.12　电化学极化控制的电极反应的电流与超电势的关系

该式表明了电流 i 与超电势 η 的关系，即超电势对电化学反应速度的影响，该方程同样可以称为 Butler-Volmer 方程。图 1.12 为电化学极化控制的电极反应的电流与超电势的关系。显然，对于电化学步骤控制的电极反应，电流随着超电势的变化而变化，当超电势增加到一个足够大的数值时，电流将陡直上升，并不出现极限电流。

下面将介绍 i-η 方程的几种近似处理。

(1) 低超电势时的线性特性

依据数学知识，当 x 值很小时，$e^x \approx 1 + x$，因此，对于足够小的超电势，方程(1.43)可以简化为：

$$i = -i_0(zF/RT)\eta \tag{1.44}$$

该式表示了在接近平衡电势 φ_{eq} 的狭小范围内(类似于图 1.12 中超电势趋近于 0 的线形部分，此时施加的电势近视于平衡电势)，电极反应的电流密度与超电势呈线性关系。$-\eta/i$ 具有电阻的因次，通常称为电荷传递电阻 R_α 或电化学反应电阻，表示为

$$R_\alpha = RT/zFi_0 \tag{1.45}$$

显然，当 k^0 很大，即 i_0 很小时，R_α 接近于零。实际上，电极反应电流的大小通常包括了电化学步骤的电流和扩散步骤的电流等。只不过在电流数值比较小时，主要显现出电化学步骤控制的特征，电流与超电势呈指数关系。但当超电势增加到一定数值后，电流增加的趋势趋于缓和，即扩散步骤控制的特征逐步显现出来，最

后出现平阶，则转入由扩散步骤控制的区域，得到极限电流。中间阶段会有一个由电化学步骤控制转化为扩散步骤控制的混合控制区。对于扩散控制的电极反应的理论处理将在下一节加以介绍。

(2) 高超电势时的 Tafel 行为

高超电势时，方程(1.43)右式两项中的一项可以忽略。当电极上发生阴极还原反应，且 η 很大时（此时，电极电势非常负，阳极氧化反应是可以忽略的），$\exp[(-\alpha zF/RT)\eta] \gg \exp[(\beta zF/RT)\eta]$，方程(1.43)可以简化为：

$$i = i_0 \exp[(-\alpha zF/RT)\eta] \tag{1.46}$$

或

$$\eta = (RT/\alpha zF)\ln i_0 - (RT/\alpha zF)\ln i \tag{1.47}$$

对于一定条件下在指定电极上发生的特定反应，$(RT/\alpha zF)\ln i_0$ 和 $-RT/\alpha zF$ 为一确定的值，即方程(1.47)可以简化为：$\eta = a + b\lg i$。因此，在强极化的条件下，由 Butler-Volmer 方程可以推导出 Tafel 经验方程。Tafel 方程中的 a，b 可以确定为：

$$\begin{aligned} a &= (2.303RT/\alpha zF)\lg i_0 \\ b &= -2.303RT/\alpha zF \end{aligned} \tag{1.48}$$

阳极氧化高超电势时，i-η 的 Tafel 关系可通过上述方法得到：

$$\eta = (RT/\beta zF)\ln i_0 - (RT/\beta zF)\ln i \tag{1.49}$$

根据式(1.47)和(1.49)，以 $\ln i$ 对超电势 η 作图，应得直线，如图 1.13 所示，此图通常称为 Tafel 曲线。根据图上直线的截距可以求出交换电流密度 i_0 的值，根据直线的斜率可以求出电荷传递系数 α 和 β 的值。

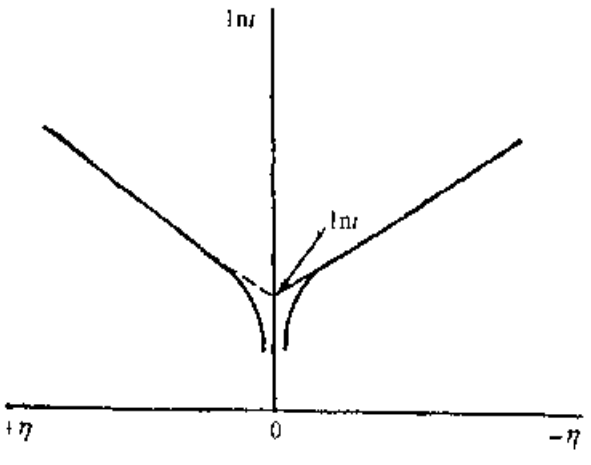


图 1.13 典型的 Tafel 曲线

(3) Tafel 方程

Tafel 方程是人类经验的总结，方程只适用于不存在物质传递对电流影响(即极化超电势较大)的情况。如果电极反应动力学过程相当容易，在超电势不是很大时，就能够达到物质传递的极限电流，对这样的体系，Tafel 方程就不适用。Tafel 行为是完全不可逆电极过程的标

志。

尽管如此，Tafel 曲线（lg$i$ 对 η 的曲线）仍然是求解电极过程动力学参数的有力工具。对于 Tafel 方程，高超电势下阴极支的斜率为 $-\alpha zF/2.303RT$，高正超电势下阳极支的斜率为 $(1-\alpha)zF/2.303RT$，阴极、阳极的 lg$i$-η 曲线外推到 $\eta=0$ 可得到截距 lgi_0，从而可求得交换电流的大小。

§1.5 物质传递控制反应绪论

§1.5.1 物质传递的形式

电极过程是由一系列单元步骤组成的，当电荷传递反应的速度很快（即电化学极化较小），而溶液中反应物向电极表面的传递或产物离开电极表面的液相传质速度跟不上时，总的电极反应速度就由传质步骤所控制，即传质步骤是电极反应的速度控制步骤（r.d.s.），表现在 i-η 关系图上，电流出现了极限值。在此条件下，电化学反应通常可以用一种较简单的方法处理，即（1）异相电荷传递速度快，均相反应认为处于平衡态，（2）参加法拉第过程的物质的表面浓度可以通过 Nernst 方程式与电极电势相联系。此时，电极反应净速度 v_{net} 可以用传质速度 v_{mt} 来表示：

$$v_{net} = v_{mt} = i/zFA \tag{1.50}$$

物质传递是指存在于溶液中的物质（可以是电活性的，也可以是非电活性的）从一个位置到另一个位置的运动，它的起因是由于两个位置上存在的电位差或化学势的差别，或是由于溶液体积单元的运动。物质传递的形式有三种，即扩散（diffusion）、电迁移（migration）、对流（convertor）。

扩散是指在浓度梯度的作用下，带电的或不带电的物种由高浓度区向低浓度区的移动。扩散过程可以分为非稳态扩散和稳态扩散两个阶段。当电极反应开始的瞬间，反应物扩散到电极表面的量赶不上电极反应消耗的量，这时电极附近溶液区域各位置上的浓度不仅与距电极表面的距离有关还和反应进行的时间有关，这种扩散称为非稳态扩散。随着反应的继续进行，虽然反应物扩散到电极表面的量赶不上电极反应消耗的量，但有可能在某一定条件下，电极附近溶液区域各位置上的浓度不再随时间改变，仅是距离的函数，这种扩散称为稳态扩散。稳态扩散中，通过扩散传递到电极表面的反应物种可以由 Fick 扩散第一定律推导出；而对于非稳态扩散，物种扩散到电极表面物种的量可以由 Fick 扩散第二定律推导出。

电迁移是指在电场的作用下，带电物质的定向移动。在远离电极表面的本体溶液中，浓度梯度的存在通常是很小的，此时反应的总电流主要通过所有带电物质的电迁移来实现。电荷借助电迁移通过电解质，达到传输电流的目的。

对流是指流体借助本身的流动携带物质转移的传质方式。通过对电解液的搅拌(强制对流)、电极的旋转或因温度差可引起对流,可以使含有反应物或产物的电解液传输到电极表面或本体相。因此,对流的推动力可以认为是机械力。造成对流的原因可以是溶液中各部分存在的温度差、密度差(自然对流),也可以是通过搅拌使溶液作强制对流。

物种自或向电极表面的传递可以通过上述三种传质方式实现,其流量大小由 Planck-Nernst 方程决定。对于沿着 x 轴的一维物质传递,其流量大小可以表示为:

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial \varphi(x)}{\partial x} + c_i v(x) \tag{1.51}$$

式中,$J_i(x)$为在距电极表面距离为 x 处物质 i 的流量($\mathrm{mol \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}}$),$z_i$,$c_i(x)$分别为物质 i 所带的电荷和距电极 x 处 i 物种浓度。方程式(1.51)中右边三项分别表示扩散、电迁移和对流对流量的贡献。

对于一般的电化学体系,必须考虑三种传质方式对反应动力学的影响,但是在一定条件下只是其中的一种或两种传质方式起主要作用。如当溶液中存在大量支持电解质时,电迁移流量的影响可以忽略;如果溶液再保持静止,则对流的影响一般可以忽略,这时起主要作用的是扩散。当强烈搅拌溶液(如使用旋转圆盘电极)时,扩散和对流同时起作用。

由于在实用电解生产过程中,施加在电极上的电位大小可以人为确定,这时电荷传递步骤对总反应速率的影响主要为物质的传输步骤,因此,溶液中的传质过程常常成为提高实际生产过程产率的决定步骤,因此,对传质过程的研究有助于提高传质过程速度,提高反应的产率。

§1.5.2 稳态物质传递[5]

当物质传递过程是电极反应过程的速度控制步骤时,由于电极反应的不断进行,导致电极表面反应物浓度和生成物浓度与本体溶液中的浓度不尽相同,这就造成了电极电势偏离平衡值,亦即电极上发生了极化。这种因扩散速度缓慢而造成电极表面与本体溶液浓度差别而引起的极化叫做浓差极化,与浓差极化相对应形成的超电势称为扩散超电势或浓差超电势。电极反应发生时,如果电化学步骤的极化很小,这样电子传递速度很快,电化学步骤仍处于平衡,浓差极化的电极电势仍可以用 Nernst 方程表示:

$$\varphi = \varphi^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\mathrm{O}x}^{s}}{a_{\mathrm{R}}^{s}}$$

$$= \left(\varphi^{\ominus} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{r_{Ox}}{r_R}\right) + \frac{RT}{zF}\ln\frac{c_{Ox}^{s}}{c_R^{s}} \tag{1.52}$$

现讨论氧化态物种 Ox 在阴极上还原时稳态物质传递是速度控制步骤时的情况。对于氧化态物种 Ox 在阴极上还原，当不存在电迁移时，物质传递速度 v_{mt}（亦即扩散速度）与电极表面的浓度梯度成正比，即

$$v_{mt} \propto \left[\frac{\partial c_{Ox}(x)}{\partial x}\right]_{x=0} \tag{1.53}$$

式中，x 是氧化态物种 Ox 距电极表面的距离。这一关系可近似表达为：

$$v_{mt} = m_{Ox}[c_{Ox}^{*} - c_{Ox}^{s}] \tag{1.54}$$

式中，c_{Ox}^{*}，c_{Ox}^{s} 分别为氧化态物种 Ox 在本体相和电极表面的浓度，m_{Ox} 为比例常数，称为物种 Ox 的传递系数，单位为 $cm \cdot s^{-1}$。取阴极还原电流为正，则方程(1.54)可表示为

$$i/zFA = m_{Ox}[c_{Ox}^{*} - c_{Ox}^{s}] \tag{1.55}$$

电极反应在净阳极反应条件下，同样可以得到类似表达式

$$i/zFA = m_R[c_R^{*} - c_R^{s}] \tag{1.56}$$

式中，i 为阳极氧化的电流，c_R^{*}，c_R^{s} 分别为还原态物种 Red 在电极表面和本体相的浓度，m_R 为还原物种 Red 的传质系数。

当电极表面 Ox 的浓度远小于本体浓度时，即 $c_{Ox}^{*} - c_{Ox}^{s} \approx c_{Ox}^{*}$，此时出现 Ox 传递的最高速度，在此条件下，电流的值称为极限电流 i_l，由关系式(1.55)可得：

$$i_l = zFAm_{Ox}c_{Ox}^{*} \tag{1.57}$$

由方程式(1.55)和(1.57)联立可得：

$$c_{Ox}^{s}/c_{Ox}^{*} = 1 - (i/i_l) \tag{1.58}$$

$$c_{Ox}^{s} = (i_l - i)/zm_{Ox}FA \tag{1.59}$$

因此，存在于电极表面上物种 Ox 的浓度与电流 i 成线性关系。

在以上知识的基础上，现讨论不同条件下物质传递控制步骤的电极反应的稳态电流-电势曲线。

1. 还原态物种 Red 最初不存在时的情况

当 $c_R^* = 0$ 时，$c_R^s = i/zm_R FA$，联立式(1.52)、(1.59)可得电流-电势关系式：

$$\varphi = \varphi^\Theta - \frac{RT}{zF}\ln\frac{m_{Ox}}{m_R} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{i_l - i}{i} \tag{1.60}$$

依据式(1.60)，当 $i = 1/2 i_l$ 时，

$$\varphi = \varphi_{1/2} = \varphi^\Theta - \frac{RT}{zF}\ln\frac{m_{Ox}}{m_R} \tag{1.61}$$

式中，$\varphi_{1/2}$ 为半波电位，与物质的浓度无关，为 Ox/Red 体系的特征值。因此，

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{i_l - i}{i} \tag{1.62}$$

当体系遵循方程式(1.62)时，以 φ 对 $\ln\frac{i_l - i}{i}$ 作图，可得斜率为 $\frac{RT}{zF}$ 的一条直线。由式(1.61)可以看出，当 $m_{Ox} = m_R$ 时，$\varphi_{1/2} = \varphi^\Theta$。

2. 氧化态物种 Ox 与还原态物种 Red 最初都存在时的情况

当 Ox 与 Red 都存在时，由方程式(1.56)可得到：

$$-i_a/zFA = m_R[c_R^s - c_R^*] \tag{1.63}$$

$$i_{l,a} = -zFAm_R c_R^* \tag{1.64}$$

式中，i_a 和 $i_{l,a}$ 为阳极电流和阳极极限电流(为负值)。类似于以上推导，可以得到 c_R^s 的表达式：

$$c_R^s = (i - i_{l,a})/zFAm_R \tag{1.65}$$

$$c_R^s/c_R^* = 1 - i/i_{l,a} \tag{1.66}$$

再联立(1.52)可得电流-电位关系式：

$$\varphi = \varphi^\Theta - \frac{RT}{zF}\ln\frac{m_{Ox}}{m_R} + \frac{RT}{zF}\ln\frac{i_{l,c} - i}{i - i_{l,a}} \tag{1.67}$$

依据方程式(1.67)，当 $i = 0$ 时，$\varphi = \varphi_{eq}$，电极反应体系处于热力学平衡态，表面浓度就等于本体浓度。

3. 产物 Red 为不溶物时的情况

当产物 Red 为不溶物时(如金属的电沉积),可以近似认为电极反应在 Red 本体上发生,此时 Red 的活度 $a_R=1$,方程式(1.52)表示为:

$$\varphi=\varphi^{\ominus}+\frac{RT}{zF}\ln c_{Ox}^{s} \tag{1.68}$$

将式(1.58)代入上式可以得到:

$$\varphi=\varphi^{\ominus}+\frac{RT}{zF}\ln c_{Ox}^{*}+\frac{RT}{zF}\ln\frac{i_l-i}{i} \tag{1.69}$$

依据方程式(1.69),当 $i=0$ 时,$\varphi=\varphi_{eq}=\varphi^{\ominus}+\frac{RT}{zF}\ln c_{Ox}^{*}$。

了解和掌握电极反应的动力学规律对于实际的电化学过程是非常重要的。譬如,为使电合成反应能在较理想的条件下进行,必须确定所施加的电流和电位值。只有电解池通过的电流足够大,才能得到较多的产品,提高生产率。但是大的电流必然会导致高的超电势,从而使反应物处于较高的活泼状态,结果会导致副反应相对增加,降低了反应的选择性,增加了分离的困难。因此对于一个实用电化学体系的研究,首先必须了解反应的热力学和动力学方面的基本规律,并对过程进行优化设计。要了解这些基本规律,就必须运用电化学和一些现代分析技术对体系进行定性的或定量的研究,现将几种常用的电化学研究方法简述如下。

§1.6 电化学研究方法介绍

§1.6.1 稳态和暂态[6]

电极过程是一种复杂的过程,电极反应总包含有许多步骤。要研究复杂的电极过程,就必须首先分析各过程及相互间的联系,以求抓住主要矛盾。一般来说,对于一个体系的电化学研究,主要有以下三个步骤,即实验条件的选择和控制,实验结果的测量以及实验数据的解析。实验条件的选择和控制必须在具体分析电化学体系的基础上根据研究的目的加以确定,通常是在电化学理论的指导下选择并控制实验条件,以抓住电极过程的主要矛盾,突出某一基本过程。在选择和控制实验条件的基础上,可以运用电化学测试技术测量电势、电流或电量变量随时间的变化,并加以记录,然后用于数据解析和处理,以确定电极过程和一些热力学、动力学参数等。

电化学研究方法笼统地讲可以分为稳态和暂态两种。稳态系统的条件是电

流、电极电势、电极表面状态和电极表面物种的浓度等基本上不随时间而改变。对于实际研究的电化学体系，当电极电势和电流稳定不变(实际上是变化速度不超过一定值)时，就可以认为体系已达到稳态，可按稳态方法来处理。需要指出的是：稳态不等于平衡态，平衡态是稳态的一个特例，稳态时电极反应仍以一定的速度进行，只不过是各变量(电流、电势)不随时间变化而已；而电极体系处于平衡态时，净的反应速度为零。稳态和暂态是相对而言的，从暂态到达稳态是一个逐渐过渡的过程。在暂态阶段，电极电势、电极表面的吸附状态以及电极/溶液界面扩散层内的浓度分布等都可能与时间有关，处于变化中。稳态的电流全部是由于电极反应所产生的，它代表着电极反应进行的净速度，而流过电极/溶液界面的暂态电流则包括了法拉第电流和非法拉第电流。暂态法拉第电流是由电极/溶液界面的电荷传递反应所产生，通过暂态法拉第电流可以计算电极反应的量，暂态非法拉第电流是由于双电层的结构改变引起的，通过非法拉第电流可以研究电极表面的吸附和脱附行为，测定电极的实际表面积。

稳态和暂态的研究方法是各种具体的电化学研究方法的概述，下面将介绍几种常见的电化学研究方法。

§1.6.2 电位扫描技术——循环伏安法[7]

在电化学的各种研究方法中，电位扫描技术应用得最为普遍，而且这些技术的数学解析亦有了充分的发展，已广泛用于测定各种电极过程的动力学参数和鉴别复杂电极反应的过程。可以说，当人们首次研究有关体系时，几乎总是选择电位扫描技术中的循环伏安法，进行定性的、定量的实验，推断反应机理和计算动力学参数等。

循环伏安法(cyclic voltammetry)是指加在工作电极上的电势从原始电位 E_0 开始，以一定的速度 v 扫描到一定的电势 E_1 后，再将扫描方向反向进行扫描到原始电势 E_0(或再进一步扫描到另一电势值 E_2)，然后在 E_0 和 E_1 或 E_2 和 E_1 之间进行循环扫描。其施加电势和时间的关系为：

$$E = E_0 - vt \tag{1.70}$$

式中，v 为扫描速度，t 为扫描时间，电势和时间关系曲线如图 1.14(a)所示。循环伏安法实验得到的电流-电位曲线如图 1.14(b)所示。

依图 1.14(b)可见，在负扫方向出现了一个阴极还原峰，对应于电极表面氧化态物种的还原，在正扫方向出现了一个氧化峰，对应于还原态物种的氧化。值得注意的是，由于氧化-还原过程中双电层的存在，峰电流不是从零电流线测量，而是应扣除背景电流。循环伏安图上峰电位、峰电流的比值以及阴阳极峰电位差是研究

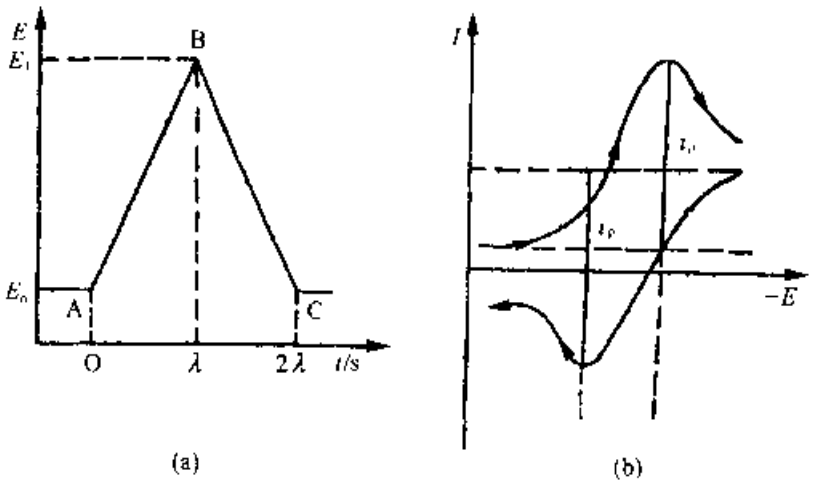


图 1.14　循环伏安实验的电位-时间曲线(a)和电位-电流曲线(b)

电极过程和反应机理、测定电极反应动力学参数最重要的参数。

对于符合 Nernst 方程的电极反应(可逆反应),其阳极和阴极峰电位差在 25℃为:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{57 \sim 63}{n}\text{mV} \tag{1.71}$$

25℃时峰电位与标准电极电势的关系为:

$$E^{\ominus} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} + \frac{0.029}{n}\lg\frac{D_{Ox}}{D_{Red}} \tag{1.72}$$

式中,$E^{\ominus}$ 为氧化还原电对的标准电极电势,D_{Ox},D_{Red} 分别为氧化态物种和还原态物种的扩散系数,n 为电子转移数。

25℃时氧化还原峰电流 i_p 可表示为:

$$i_p = -(2.69\times10^5)n^{3/2}c_{Ox}^{*}D_{Ox}^{1/2}v^{1/2} \tag{1.73}$$

式中,c_{Ox}^{*} 为溶液中物种的浓度,D_{Ox} 为其扩散系数,v 为扫描速度。依据方程式(1.73)不难发现,对于扩散控制的电极反应(可逆反应),其氧化-还原峰电流密度正比于电活性物种的浓度,正比于扫描速率和扩散系数的平方根。故方程式(1.73)的一个重要应用是分析测定反应物的浓度。需要提及的是在应用公式(1.73)时应注意各物理量的单位,建议统一使用国际标准单位,这样不容易出错。

循环伏安法是研究电化学体系很方便的一种定性方法,对于一个新的体系,很快可以检测到反应物(包括中间体)的稳定性,判断电极反应的可逆性,同时还可以用于研究活性物质的吸附以及电化学-化学偶联反应机理。表 1.4 列出了对于不同电极过程的循环伏安判据。

表 1.4 不同电极过程的循环伏安判据

电极过程	电势响应的性质	电流函数的性质	阴阳极电流比性质	其 他
可逆电子传递反应	峰电位 E_p 与扫描速度 v 无关；25℃时，峰电位差为：$E_{p,a}-E_{p,c}=(57\sim63)/n$ mV，且与 v 无关。	峰电流 I_p 与扫描速度 v 的平方根之比与 v 无关。	阳极和阴极峰电流之比为 1，且与 v 无关。	
半可逆电子传递反应	峰电位 E_p 随扫描速度 v 移动；25℃时，峰电位差为接近于 $(57\sim63)/n$ mV，且随 v 增加而增大。	峰电流 I_p 与扫描速度 v 的平方根之比与 v 无关。	阳极和阴极峰电流之比仅在 $\alpha=0.5$ 时为 1，且与 v 无关。	
不可逆电子传递反应	扫描速度 v 增加 10 倍，峰电位 E_p 移向阴极化 $30/\alpha n$ mV	峰电流 I_p 与扫描速度 v 的平方根之比是常数。	反扫描时没有电流。	
可逆 CE 反应机理	随扫描速度 v 的增加，峰电位 E_p 移向阳极化。	当 v 增加时峰电流 I_p 与扫描速度 v 的平方根之比减小。	阳极和阴极峰电流之比一般大于 1，且随 v 增加而增加，在低 v 值时趋近于 1。	响应类似于可逆波，但当化学反应动力学步骤慢时，电流响应低于可逆波的情形。
可逆 EC 反应机理	随扫描速度 v 的增加，峰电位 E_p 移向阴极化	当 v 改变时峰电流 I_p 与扫描速度 v 的平方根之比恒定。	v 减小时，阳极和阴极峰电流之比由 1 减小。	当化学反应动力学步骤快时，除峰电位移动外，其他响应与可逆电子传递反应相同。
"外壳层"催化反应	随扫描速度 v 的增加，峰电位 E_p 移向平衡电位。	在低 v 值时峰电流 I_p 与扫描速度 v 的平方根随 v 增加，逐渐变为与 v 无关。	阳极和阴极峰电流之比远大于 1 或远小于 1。	

§1.6.3 控制电位技术——单电势阶跃法

控制电位的暂态实验是按指定规律控制电极电势，同时测量通过的电极电流或电量随时间的变化，进而计算反应过程的有关参数。前面介绍的循环伏安法就是控制电位技术的一种方式。电势阶跃法包括单电位阶跃和双电位阶跃实验两种，本部分只介绍单电位阶跃的方法

单电势阶跃是指在暂态实验开始以前，电极电势处于开路电位，实验开始时，施加于工作电极上的电极电势突跃至某一指定值，同时记录电流-时间曲线（计时

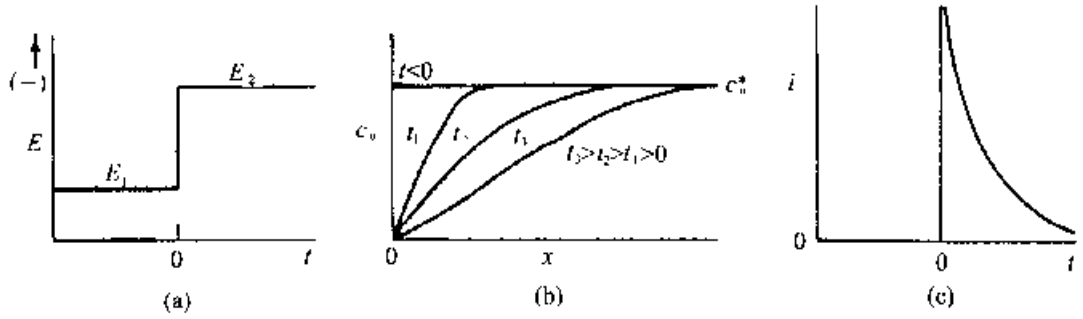


图 1.15　单电位阶跃实验的电势-时间曲线(a)和相应的在不同响应时间下的浓度-距离关系(b)以及电流-时间响应(c)

电流法，chronoamperimetry)或电量-时间曲线(计时电量法，chronocoulometry)，直到实验结束为止。图 1.15 为单电位阶跃实验的电势-时间曲线和得到的相应的电流-时间响应曲线。刚开始时电流迅速增加达到最大值，此时暂态电流可能由于双电层充电引起，达到最大值后电流又随时间延长而下降，说明电极反应可能是扩散控制或电化学步骤和扩散联合控制。通过分析实验得到的电流-时间曲线同样可以确定电极反应的机理和测定动力学参数等，本部分只介绍扩散控制下的电位阶跃法处理结果。

对于扩散控制的电极反应，即电子传递是快步骤，当反应开始前只有氧化态物种Ox 而不存在还原态物种 Red 时电流-时间关系的方程可由 Cottrell 方程给出：

$$i(t)=i_d(t)=\frac{nFAD_{Ox}^{1/2}c_{Ox}^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \tag{1.74}$$

通过分析方程式(1.74)不难发现，对于扩散控制的反应，电流 i 和 $t^{-1/2}$ 关系曲线为通过原点的直线，氧化-还原物种 Ox 或 Red 的扩散系数可通过直线的斜率而得到。

计时电量法是指在电势阶跃实验中将通过电极/溶液界面的总电量作为时间的函数进行记录，得到了相应的电量 Q-t 的响应。对于扩散控制的电极反应，电量-时间关系式可由 Cottrell 方程(1.74)积分得到：

$$Q=-\frac{2nFAD_{Ox}^{1/2}c_{Ox}^*t^{1/2}}{\pi^{1/2}} \tag{1.75}$$

扩散系数 D 的值同样可以从 Q-$t^{1/2}$ 直线斜率求得。

需要指出的是：对于扩散控制的电极反应，由于溶液电阻和双电层的存在及仪

器的限制，单电势阶跃实验有效的时间范围在几十微秒到 200s 之间。同时，与计时电流法相比，计时电量法的优点是：由于电量是电流的积分，在很短的时间内电量受双电层的影响，但在长时间范围内充电电流等对总电量的影响很快就可以忽略，这样得到的结果就会更真实；而且双电层充电和吸附物质对总电量的贡献可以与反应物的扩散区别开来。对于双电层充电和吸附物质存在时的单电位阶跃实验，公式(1.75)可表达为：

$$Q = \frac{2nFAD_{Ox}^{1/2}c_{Ox}^{*}t^{1/2}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} + nFA\Gamma_{Ox} \tag{1.76}$$

式中，Q_{dl}是电容电量(即双电层充电的电量)，而 $nFA\Gamma_{Ox}$表示的是表面吸附的 Ox 的量 $\Gamma_{Ox}(\mathrm{mol\cdot cm^{-2}})$还原所给出的法拉第分量。因此对于方程式(1.76)，如以 Q 对 $t^{1/2}$作图，截距为 $Q_{dl} + nFA\Gamma_{Ox}$，这样可以更全面地分析复杂的电极过程。

§1.6.4 控制电流技术——恒电流电解

控制电流的实验是按指定规律控制工作电极的电流，同时测定工作电极和参比电极间的电势差随时间的变化(计时电位法)。控制电流技术中最简单最常用的为恒电流电解技术。恒电流电解实验中，施加在电极上的氧化或还原电流(恒定值)引起电活性物质以恒定的速度发生氧化或还原反应，导致了电极表面氧化-还原物种浓度比随时间变化，进而导致电极电势的改变。恒电流计时电位法的电流-时间曲线和得到的相应电势-时间曲线如图 1.16 所示。

对于恒电流电解实验，施加于工作电极上的氧化或还原电流随时间的延长，工作电极表面还原态物种或氧化态物种浓度逐渐降低，直到为零，此时电极电势将快速地向更正电位或更负方向变化，直到另一个新的氧化或还原过程开始为止。施加恒电流后到电位发生转换的那段时间称为过渡时间 τ。过渡时间 τ 与物种浓度和扩散系数有关。通过实验得到的电势-时间曲线，同样可以判别电极反应的可逆性和反应机理，计算有关的动力学参数。

对于恒电流电解，当电极反应开始只有氧化物种 Ox 时，依据 Butler-Volmer 动力学方程：

$$i = nFAk^{\ominus}\left[c_{Ox}^{s}\exp\left(-\frac{\alpha nF}{RT}\varphi\right) - c_{R}^{s}\exp\left(\frac{\beta nF}{RT}\varphi\right)\right] \tag{1.77}$$

当时间进行到特定的过渡时间 τ 时，电极表面的氧化态物种或还原态物种的浓度下降到零，此时公式(1.77)中括号内一项可以忽略，这样依据电势-时间关系图上过渡时间 τ 时电势的值可以找出动力学参数和电极表面物种浓度的关系。同时

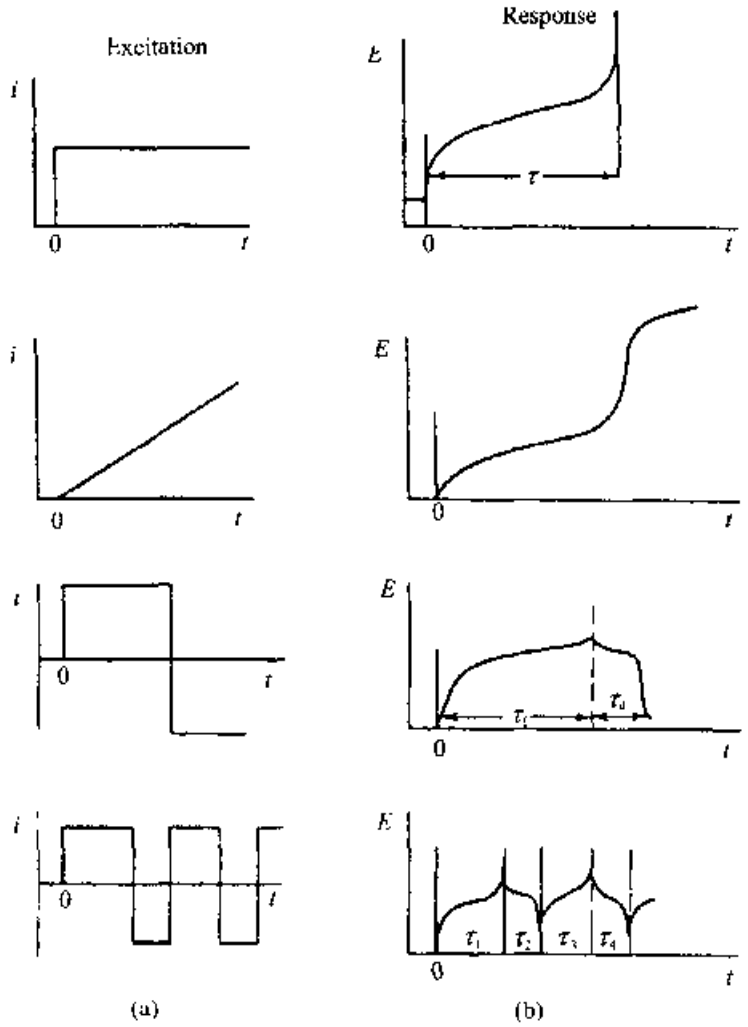


图 1.16 恒电流计时电位法的电流-时间关系
(a)和得到的电势-时间响应(b)

恒电流电解时还满足下列桑德方程:

$$\frac{i\tau^{1/2}}{c_{Ox}^{*}}=\frac{nFAD_{Ox}^{1/2}\pi^{1/2}}{2} \tag{1.78}$$

$$c_{Ox}^{s}(t)=c_{Ox}^{*}-\frac{2it^{1/2}}{nFAD_{Ox}^{1/2}\pi^{1/2}} \tag{1.79}$$

$$c_{R}^{s}(t)=\frac{2it^{1/2}}{nFAD_{R}^{1/2}\pi^{1/2}} \tag{1.80}$$

在电流 i 值已知的情况下所测出的 τ 值(或不同电流下得到的 $i\tau^{1/2}$ 值)可以用来确定 c_{Ox}^{*} 和扩散系数 D_{Ox} 的值。

§1.6.5 光谱电化学方法[8]

前面介绍的几种电化学技术依靠电位、电流等函数的测量来获得有关电极/溶液界面的结构、电极反应动力学参数和反应的机理，但是这些方法的主要缺点是单纯电化学测量不能对反应产物或中间体的鉴定提供直接信息，同样也不能从分子水平上提供电极/溶液界面结构的直接证据。为了满足这些需要，光谱电化学方法应运而生。

光谱电化学(spectroelectrochemistry)是将光谱技术原位(in-situ)或非原位(ex-situ)地用于研究电极/溶液界面的一种电化学方法。这类研究方法通常以电化学技术为激发信号，在检测电极过程信号的同时可以检测大量光学的信号，获得电极/溶液界面分子水平的、实时的信息。通过电极反应过程中电信息和光信息的同时测定，可以研究电极反应的机理、电极表面特性，鉴定参与反应的中间体和产物性质，测定电对的克式量电位、电子转移数、电极反应速率常数以及扩散系数等。光谱电化学方法可以用于电活性、非电活性物质的研究，用于电化学研究的光谱技术有红外光谱、紫外可见光谱、拉曼光谱和荧光光谱等。

原位光谱电化学的基本原理是入射光束垂直横穿光透电极及其邻近的溶液(透射法)或入射光束从溶液一侧入射，达到电极表面后并被电极表面反射(反射法)或激光束通过溶液射到电极表面(散射法)，在测量电极反应的电学信息的同时，进行光谱信号的检测。透射法用于获取溶液或膜中均相反应的信息，而反射法多用于研究电极表面过程。

紫外可见光谱电化学方法要求在研究的体系中紫外-可见区域内要有光吸收变化，该方法仅局限于研究含有共轭体系有机物质和在紫外-可见光范围内具有光吸收的无机化合物。红外光谱电化学方法可以用于鉴定电极/溶液界面结构(尤其是吸附分子结构)、电极反应的机理以及中间体和产物的结构等。拉曼光谱电化学方法和红外光谱电化学方法相似，适用于分辨被吸附物或研究被吸附物的取向及所在的环境，但红外光谱法受溶剂吸收(尤其是水溶液体系)的影响和在低能量时($<200cm^{-1}$)窗口材料的吸收所限制，阻碍了红外技术的应用范围，而拉曼光谱法具有在多种溶剂、宽广的频率范围内研究表面的潜力，已日益得到快速发展。其他光谱和波谱及表面分析技术等在电化学体系中的应用就不再介绍了。

参 考 文 献

[1] 藤岛 昭等编著，陈震，姚建年译，电化学测定方法，北京大学出版社，1995

[2] 周伟航主编，电化学测量，上海科学技术出版社，1985

[3] 金利通等编著，化学修饰电极，华东师范大学出版社，1992

[4] Christopher M. A. Brett and Maria Oliveira Brett, Electrochemistry——Principles, Methods, and Applications, Oxford University Press, 1993

[5] A. J. Bard, L. R. Faulkner 编著，谷林瑛等译，电化学原理方法和应用，化学工业出版社，1986

[6] 田昭武著，电化学研究方法，科学出版社，1984

[7] F. C. Anson，黄慰曾等编译，电化学与电分析化学，北京大学出版社，1983

[8] Southampton Electrochemistry Group 编著，柳厚田，徐品弟等译，电化学中的仪器方法，复旦大学出版社，1992

第二章　电催化过程

§2.1　电催化原理

许多化学反应尽管在热力学上是很有利的，但它们自身并不能以显著的速率发生。为了使这类反应具有使用价值，有必要寻找均相的或复相的催化剂，以降低总反应的活化能、提高反应进行的速率，这种速率的提高有可能达到几个数量级。同样，在没有催化剂存在时的许多电极反应，总是在远离平衡态的高超电势下才有可能发生，原因是由于其不良的动力学特征，即这类电极反应交换电流密度较低。因此电催化的目的是寻求提供其他具有较低能量的活化途径，从而使这类电极反应在平衡电势附近以离电流密度发生。由于任何电解过程的能量效率部分是由阴、阳极上不可少的超电势所决定的，因此，可以毫不夸张地说，电催化几乎对所有实际电化学过程都是非常重要的。

电催化(electrocatalysis)术语可以表述为：在电场的作用下，存在于电极表面或溶液相中的修饰物(可以是电活性的和非电活性的物种)能促进或抑制在电极上发生的电子转移反应，而电极表面或溶液相中的修饰物本身并不发生变化的一类化学作用。电催化作用的基底电极可以仅是一个电子导体，亦可以既作为电子导体又兼具催化功能。如基底电极仅是一个电子导体，则电极表面的修饰物除了一般的传递电子外，还能对反应物进行活化或促进电子的转移速率，或二者兼有。电催化的本质就是通过改变电极表面修饰物(有时为表面状态)或溶液相中的修饰物来大范围地改变反应的电势或反应速率，使电极除具有电子传递功能外，还能对电化学反应进行某种促进和选择。

电极材料是实现电催化过程极为重要的支配因素，是电化学研究中的重要课题。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，电极表面的性能如何则是更为重要的因素。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，赋予电极所期望的电催化性能，便成了电化学工作者研究的一个永恒的课题。

§2.1.1　电催化的类型及一般原理

电极反应的催化作用根据电催化剂的性质可以分成氧化-还原电催化和非氧化-还原电催化两大类。氧化-还原电催化是指在催化过程中，面定在电极表面或

存在于电解液中的催化剂本身发生了氧化-还原反应，成为底物的电荷传递的媒介体（mediator），促进底物的电子传递，这类催化作用又称为媒介体电催化，其电极

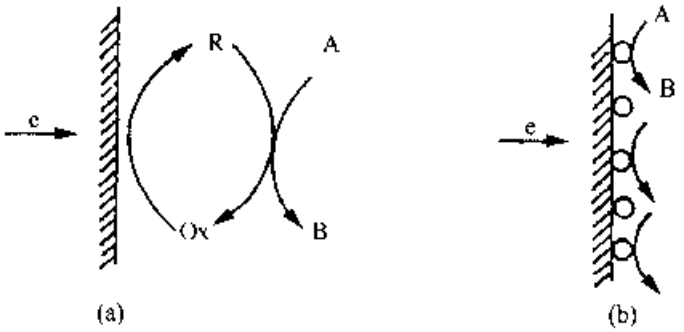


图 2.1 氧化-还原(a)和非氧化-还原(b)电催化过程示意图

过程如图 2.1 (a)所示。图中 A 和 B 分别为底物和产物，Ox 和 R 分别表示催化剂的氧化态和还原态。固定于电极表面或存在于溶液中的电催化剂(electrocatalyst)氧化态形式 Ox 在外加电场作用下生成 R，R 与溶液中的底物 A 反应生成产物 B，并且再生了催化剂的氧化形式 Ox，在外加电势作用下不断实现电催化的循环过程，其通式可表示如下：

$$\begin{array}{l} Ox + ne \rightleftharpoons R \\ \uparrow \quad\quad \downarrow \\ R + A \rightarrow Ox + B \end{array}$$

氧化-还原媒介体的电催化性能与媒介体的物理和化学性质以及氧化-还原式电位等有关，一般来说，优良的电子传递媒介体应具有如下的主要性质：

(1) 一般能稳定吸附或滞留在电极表面；

(2) 氧化-还原的式电位与被催化反应发生的式电位相近，而且氧化-还原电势与溶液的 pH 值无关；

(3) 呈现可逆电极反应的动力学特征，而且氧化态和还原态均能稳定存在；

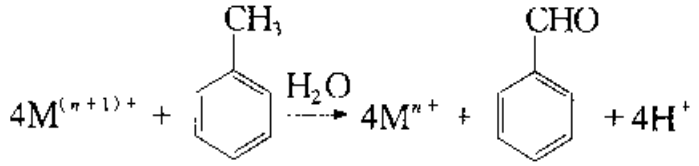
(4) 可与被催化的物质之间发生快速的电子传递；

(5) 一般要求对氧气惰性或非反应活性。

对于氧化-还原电催化，电极反应的催化作用既可以通过附着在电极表面的修饰物，也可通过溶解在电解液中的氧化-还原物种而发生。前者的媒介体电催化是典型的多相催化，后者由于媒介体在电极表面发生异相的氧化-还原后又溶解于溶液中，然后溶解于溶液中的氧化态或还原态的媒介体又起催化作用，因此，可以看成是均相的电催化，这部分内容将在有机电合成章节加以叙述。固定于电极表面的氧化-还原媒介体电催化的例子有 N-甲基吩嗪吸附的石墨电极对葡萄糖氧化的

媒介催化，麦尔多拉蓝吸附的石墨电极对还原性烟酰胺嘌呤二核苷酸(NADH)的催化氧化。后者的例子有甲苯氧化成苯甲醛或丙烯氧化成甲基氧丙环；已知甲苯氧化在高超电势下只以低速率发生，向溶液中加入某些金属离子 M^{n+}（如 Ag^{+}，Ce^{3+}，Mn^{2+}，Co^{2+}），从而提供了下列反应模式：

$$M^{n+} - e \longrightarrow M^{(n+1)+}$$



并因此使反应在 $M^{n+}/M^{(n+1)+}$ 电对的电势下发生；丙烯氧化为甲基氧丙环，在微碱性溶液中有 Br^{-} 存在时，以下列途径高产率地进行。

$$2Br^{-} - 2e + OH^{-} \longrightarrow HOBr + Br$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + HOBr \longrightarrow CH_3CHOHCH_2Br \longrightarrow CH_3CH{-}CH_2 \quad (O)$$

在电极表面上接了媒介体的异相电催化与氧化-还原均相催化相比较有明显的优点：(1)催化反应发生在氧化-还原媒介体的式电位附近，通常只涉及简单电子转移反应；(2)通过比均相催化中用量少得多的催化剂，可在反应层内提供高浓度的催化剂；(3)从理论上预测，对反应速度的提高要远超过均相催化剂；(4)不需要分离产物和催化剂。

对于媒介体作用下的电催化，大多数情况下是通过在电极表面修饰上一层或多层的媒介体，这种修饰电极用于电化学分析不仅能降低催化反应的超电势，加快反应速率，提高分析灵敏度，也拓宽了分析的线形范围，而且基于热力学和动力学方面的知识可有目的地选择催化剂进行有选择的电催化，因此提高了分析的选择性。有关这方面的研究很多，由于篇幅有限不能一一介绍，表 2.1 只列出了修饰于电极表面的氧化-还原媒介体用于催化分析的一些实例。

非氧化-还原催化是指固定在电极表面的催化剂本身在催化过程中并不发生氧化-还原反应，当发生的总电化学反应中包括旧键的断裂和新键的形成时，发生在电子转移步骤的前、后或其中，而产生了某种化学加成物或某些其他的电活性中间体。总的活化能被“化学的”氧化-还原催化剂所降低，在这种情况下发生电催化反应的电势与媒介体的式电位会有所差别，其电极过程如图 2.1(b)所示。这种催化作用又称为外壳层催化。这类催化剂主要包括贵金属及其合金、欠电势沉积吸附的原子和金属氧化物等。

表 2.1 修饰于电极表面的氧化-还原媒介体催化实例

媒介体种类	电极	被催化物质	作用方式	$\Delta\eta$/V
联苯胺	裂解石墨	抗坏血酸	催化氧化	~0.2
3,4-二羟基苄胺 (3,4-DHBA)	裂解石墨，玻碳(GC)			~0.3
五氯铱酸盐	GC			~0.25
亚铁氰化物	Pt			~0.1
二茂铁	裂解石墨			~0.25
丁子香粉	裂解石墨			~0.3
四(对氨基苯基)	裂解石墨，	六氰乙烷	催化还原	~0.2
铁卟啉[Fe(Ⅲ)Pc]	GC	二苯甲基溴		~1.0
四(对氨基苯基)	GC，Pt	$PhCHBrCH_2Br$		~0.6
钴卟啉[Co(Ⅲ)Pc]	GC	PhCHBrCHBrPh		~0.6
3,4-DHBA	裂解石墨	NADH	催化氧化	~0.25
丁子香粉	GC			~0.4
4-[2-(1-萘基)乙烯基]儿茶酚	石墨棒			~0.5
Co(Ⅱ)Pc	裂解石墨	氧气	催化还原	>0.8
$Fe\text{-}Fe(CN)_6$	GC	H_2O_2	催化还原	
$Ni\text{-}Fe(CN)_6$	石墨			
$Pd[IrCl_6]$	石墨			

在研究生物分子的电化学反应过程中，发现许多生物分子，尤其是氧化还原蛋白质和酶与电极之间的电子转移反应的速率十分缓慢，这种生物大分子氧化-还原的不可逆性主要与下列因素有关：

(1) 大多数氧化-还原蛋白质和酶能强烈地吸附于金属电极的表面并伴随有变形，变形后的氧化-还原蛋白质和酶常常经历不可逆的电化学反应并影响其游离于溶液中的自由扩散分子的电子迁移。

(2) 蛋白质和酶的氧化-还原基团被多肽链所包围，阻碍了其与电极之间的电子传递。

(3) 氧化-还原蛋白质和酶的高离子特性和表面电荷的不对称分布，阻碍了其电化学反应的可逆性。

为了研究氧化-还原蛋白质和酶，常用的方法是通过在电极表面修饰一层或在溶液中加入媒介体，加速氧化-还原蛋白质和酶与电极之间的电子传递，在所研究的电势范围内，这种媒介体发生了氧化-还原反应(即本身是电活性的)。除此之外，还有一类物质修饰到电极表面上以后其本身在所研究的电势范围内是非电活性的，但也能加速氧化-还原蛋白质和酶与电极之间的电子传递，这种物质称为促进剂(promoter)。这种促进剂对氧化-还原蛋白质和酶反应的催化作用类似于非氧化-还原电催化，在生物电化学的研究中，又称为氧化-还原蛋白质和酶的直接电化学(direct electrochemistry)。但促进剂作用下的电催化与前面介绍的非氧化-还原

电催化又有所不同，非氧化-还原电催化是通过催化剂参加了反应中的一些步骤，从而达到催化目的，而促进剂的电催化作用则是通过改变电极/溶液界面的结构达到电催化目的。有关生物分子在媒介体和促进剂作用下的电催化研究是当前生物电化学研究的热点之一，下面仅举两例加以说明。

还原型辅酶烟酰胺腺嘌呤二核苷酸，简称 NADH，在通常电极上发生氧化时具有较大的超电势，因此，研究其在媒介体作用下的电催化氧化有较大的意义。研究过的能作为 NADH 氧化反应的媒介体很多，这里仅举一例加以说明。图 2.2 为聚合物膜中氧化状态的多巴胺-*o*-醌对烟酰胺腺嘌呤二核苷酸(NADH)催化氧化的循环伏安图。依图可见，在不含有 NADH 的溶液中，对应的循环伏安图上在约 0.18V 处有一对可逆的氧化-还原峰，表明多巴胺-*o*-醌适合作为氧化-还原的媒介体。当向溶液中加入 NADH 以后，在约 0.20V 仍然出现一对氧化-还原峰，但氧化峰电流却显著增加，表明修饰到电极表面的多巴胺-*o*-醌能加速溶液中 NADH 氧化反应的速率。

细胞色素 C 在细胞呼吸链中具有重要的作用，每个细胞色素 C 分子由一个血红素(中心为铁卟啉)和一条肽链结合而成，血红素可以看成是它的核心。在生物体内细胞色素 C 被认为起着电子传递体的作用，然而细胞色素 C 在金属电极上却会发生强烈吸附面变性，导致其电化学反应的不可逆性。因此，最近 20 年来有关细胞色素 C 直接电化学的研究成为生物电化学研究的一个热点。迄今为止，研究过的能加速细胞色素 C 直接电化学反应的促进剂已有 100 多种，其中研究得最早的促进剂为4,4-联吡啶。图2.3为细胞色素C在4,4-联吡啶修饰的金电极上的

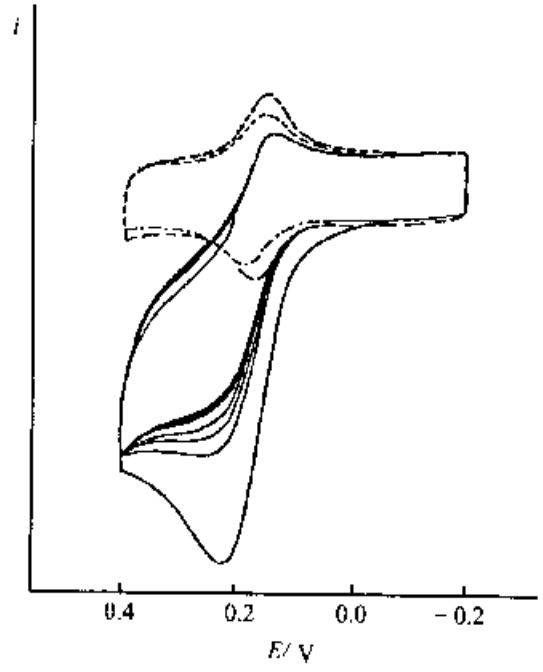


图 2.2 多巴胺-*o*-醌对 NADH 催化氧化的循环伏安图

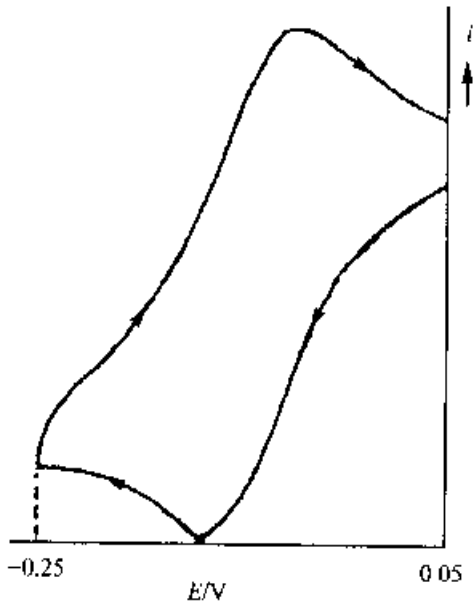


图 2.3 细胞色素 C 在 4,4-联吡啶修饰的金电极上的循环伏安图

循环伏安图[1]。依图可见，细胞色素 C 在 4,4-联吡啶修饰的金电极上能发生氧化-还原反应，氧化-还原峰电位差约 60mV，且峰电流与扫描速率的平方根成正比，表明细胞色素 C 在电极上发生了准可逆的电化学反应，且反应受扩散步骤控制。

与媒介体不同，4,4-联吡啶在所研究的电势范围内并不发生电化学反应，而且在催化细胞色素 C 氧化-还原反应的过程中其结构也不发生变化，这是促进剂作用下的电催化与媒介体电催化以及非氧化还原电催化的区别。促进剂的电催化效果与促进剂的结构、在电极表面上吸附时的取向以及吸附的强弱等密切相关。

§2.1.2 影响电催化性能的因素[2]

众所周知，电极材料对大多数复杂电极过程的动力学有着重大影响，因此，选择适当的电催化剂常是顺利实现这些复杂电极反应的关键，电催化剂必须具备的性能主要有以下几个方面：

(1) 催化剂有一定的电子导电性，至少与导电材料(例如石墨粉、银粉)充分混合后能为电子交换反应提供不引起严重电压降的电子通道，即电极材料的电阻不太大。

(2) 高的催化活性，包括实现催化反应、抑制有害的副反应，也包括能耐受杂质及中间产物的作用而不致较快地中毒失活。

(3) 催化剂的电化学稳定性，即在实现催化反应的电势范围内催化表面不至于因电化学反应而"过早地"失去催化活性。这一点对于许多实际应用的电化学过程至关重要。

因此，对于复杂电极过程电催化剂的选择，必须使催化剂的导电性、稳定性和催化活性均能得到兼顾。由于影响电子导电性及催化电极的电化学稳定性的基本因素均属众所周知，而且这些性质也比较容易测量，下面着重讨论影响电催化活性的主要因素：

(1) 催化剂的结构和组成：催化剂之所以能改变电极反应的速率，是由于催化剂和反应物之间存在的某种相互作用改变了反应进行的途径，降低了反应的超电势和活化能。在电催化过程中，催化反应是发生在催化电极/电解液的界面，即反应物分子必须与催化电极发生相互作用，而相互作用的强弱则主要决定于催化剂的结构和组成。

目前已知的电催化剂中有过渡金属及其合金、半导体化合物和过渡金属配合物(如过渡金属的卟啉和酞菁化合物)等，但基本上都涉及过渡金属元素。由于过渡金属的原子结构中都含有空余的 d 轨道和未成对的 d 电子，通过含过渡金属的催化剂与反应物分子的电子接触，这些电催化剂的空余 d 轨道上将形成各种特征的化学吸附键达到分子活化的目的，从而降低了复杂反应的活化能，达到了电催化

的目的，因此，过渡金属及其一些化合物是最可几的电催化剂。过渡金属催化剂的活性不仅依赖于电催化剂的电子因素（即 d % 的特征），还依赖于吸附位置的类型（即几何因素）。

活性中心的电子构型对催化剂活性影响最典型的例子是有机小分子（如甲醇）在贵金属催化剂表面的氧化，甲醇等有机小分子首先在催化剂表面（如 Pt）原子上发生吸附和解离吸附，生成一个或数个吸附氢原子及吸附的羰基物种，然后吸附的羰基物种和吸附的含氧物种反应，生成最终产物 CO_2。而吸附的羰基物种和含氧物种的生成不仅与过渡金属的 d 电子特征有关，还与几何因素有关。另一个例子是氧气在卟啉和酞菁的过渡金属配合物上的催化还原。对于单核的酞菁配合物，氧气还原时过渡金属的催化活性服从于 Fe>Co>Ni>Cu。

（2）催化剂的氧化-还原电势。催化剂的活性与其氧化-还原电势密切相关。特别是对于媒介体催化，催化反应是在媒介体氧化-还原电势附近发生的。一般媒介体与电极的异相电子传递很快，则媒介体与反应物的反应会在媒介体氧化-还原对的表面式电位下发生，这类催化反应通常只涉及单电子转移反应，但亦有例外。催化剂氧化-还原电势影响电极催化活性的一个典型例子是大环过渡金属配合物对氧气的电催化还原。

（3）催化剂的载体对电催化活性亦有很大影响。电催化剂的载体通常可分为基底电极（常采用贵金属电极和碳电极）和将电催化剂固定在电极表面的载体（多用聚合物膜和一些无机物膜）。载体必须具备良好的导电性及抗电解液腐蚀的性质。载体的作用分两种情况，一种情况是载体仅作为一种惰性支撑物（即客体基质），催化剂负载条件不同只引起活性组分分散度的变化。另一种情况是载体与活性组分存在某种相互作用，这种相互作用的存在修饰了催化剂的电子状态，其结果可能会显著地改变电催化剂的活性和选择性。典型的例子是：Pt 对甲醇氧化呈现了一定的电催化活性，但活性并不是很高，而 WO_3 并不具备氧化甲醇的活性，但共沉积得到的 Pt-WO_3 电极却对甲醇氧化呈现了非常高的催化活性，这种现象称为协同效应。

此外，电催化剂的表面微观结构和状态、溶液中的化学环境等也都是影响电催化活性的重要因素。由于涉及的有关知识较复杂，这里就不再一一说明了。

§2.1.3 评价电催化性能的方法

前已述及，电催化作用是指在电场作用下，存在于电极表面或溶液相中的修饰物（可以是电活性的和非电活性的物种）能促进在电极上发生的电子转移反应，而电极表面或溶液相中的修饰物本身并不发生变化的一类化学作用。电催化剂对一个或一类反应有催化作用主要体现在：电极反应氧化-还原超电势的降低或在某一

给定的电势下氧化-还原电流的增加。因此，只要测定出电极反应体系的氧化-还原电势、电流(密度)等因素就能评价出催化剂对电极反应发生时催化活性的高低。用来研究电催化过程的电化学方法有循环伏安法、旋转圆盘(环盘)电极伏安法、计时电势法和稳态极化曲线的测定等，此外，一些光谱的方法也可用来评价电催化活性的高低。

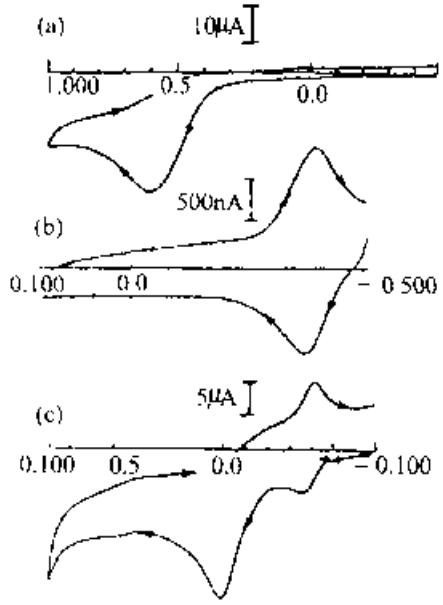


图 2.4 Nile 蓝修饰的玻碳(GC)电极催化 NADH 氧化的循环伏安图[3]

循环伏安法是研究电催化过程最常用的方法，该方法十分简便，一方面能较快地观测在较宽的电势范围内发生的电极反应，为电催化过程的研究提供丰富的信息；另一方面又能通过对曲线形状的分析，估算电催化反应的热力学和动力学参数，从而评价催化剂电催化活性的高低。但相对于其他方法，循环伏安法是一个定性的方法。运用循环伏安法研究电催化氧化的过程时，如果某种催化剂能对电极反应起催化作用，体现在循环伏安图上就是氧化峰电位的负移(即超电势的降低)，或峰电位基本不发生变化但氧化峰电流却显著增加。以 Nile(NBH)蓝作为电子传递媒介体催化 NADH 氧化的电极过程就是一个很好的例子。图 2.4 为 Nile 蓝修饰的玻碳(GC)电极催化 NADH 氧化的循环伏安图。NADH 在玻碳电极上氧化时氧化峰电位约为 0.60V，而在 Nile 蓝修饰的玻碳电极上 NADH 氧化峰电位却负移到 0.0V 左右，氧化超电势降低了约 0.60V，表明 Nile 蓝修饰电极对 NADH 的氧化呈现了很高的催化活性。催化过程可以表示为：

$$NBH \rightleftharpoons NB^{+} + H^{+} + 2e$$

$$NADH + NB^{+} \rightleftharpoons NAD^{+} + NBH$$

进一步研究发现，NADH 在 Nile 蓝修饰电极上氧化的催化峰并不发生在 Nile 蓝氧化还原的式电位附近，产生这种现象的可能原因有两个：(1)Nile 蓝和 NADH 之间的电子转移速率比较慢；(2)Nile 蓝和 NADH 之间的相互作用形成了中间电子转移配合物，这已被现场表面拉曼光谱实验所证实。

循环伏安法研究电催化过程的另一个例子是同多钼酸掺杂的聚苯胺(PAn)修饰电极($H_4Mo_8O_{26}$-PAn/GC)对 ClO_3^- 和 BrO_3^- 还原的电催化。采用掺杂的方法制得的 $H_4Mo_8O_{26}$-PAn/GC 修饰电极在硫酸介质中呈现了三对可逆的氧化还原

峰，峰电位值分别位于 0.25V，0.15V 和 −0.05V(vs.SCE)，保持了多钼酸原来的峰电位和峰形，修饰电极呈现出对 ClO_3^- 和 BrO_3^- 电催化还原的功能，如图 2.5 所示。由图可见，当向溶液中加入 ClO_3^- 后，此电极位于 − 0.05V 的第三对峰的阴极还原峰电流急剧增加，同时阳极氧化峰电流减小乃至消失，属于典型的 EC 平行催化机制，其催化电流分别与 ClO_3^- 和 BrO_3^- 的浓度呈线性关系，可以用于 ClO_3^- 和 BrO_3^- 的检测。

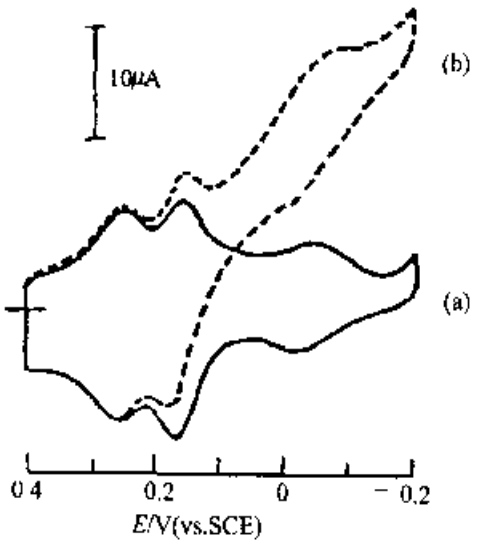


图 2.5 $H_4Mo_8O_{26}$-PAn/GC 电极在 0.05mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中的循环伏安图[4]

以上介绍的是运用循环伏安法进行媒介体电催化研究的实例，下面介绍运用循环伏安法进行非氧化-还原电催化研究的实例。在所有金属中，铂是甲醇氧化最好的电催化剂，然而甲醇在铂电极上的氧化还存在较大的超电势，而且氧化电流也不是很大。20 世纪 90 年代中期英国学者发现的 Pt-WO_3 催化剂对甲醇阳极氧化的电催化性能要远较铂电极上的好[5]。图 2.6 为甲醇在酸性介质中在 Pt-WO_3 电极上氧化时的循环伏安曲线，从图 2.6 可以

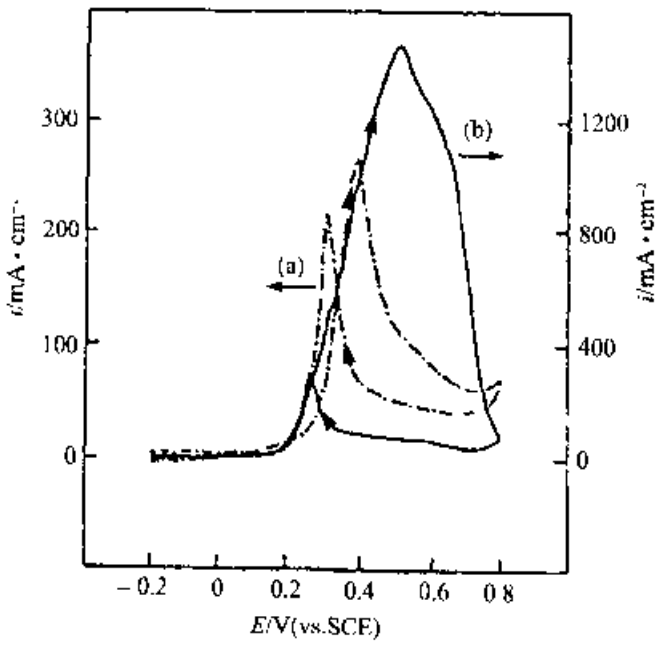


图 2.6 硫酸中甲醇在 Pt-WO_3 电极上氧化的循环伏安曲线
(a)25℃；(b)60℃

看出，甲醇在 $Pt\text{-}WO_3$ 电极上氧化峰电位位于 0.45V/(vs. SCE)，较铂电极上的负移了约 0.20V，同时甲醇氧化的峰电流也显著增大，表明 $Pt\text{-}WO_3$ 电极对甲醇氧化呈现了很好的电催化活性。

旋转圆盘(环盘)电极伏安法是研究电催化反应动力学的一种比较实用的定量方法。已知微过氧化物酶-11(MP-11)能催化氧气和过氧化氢的还原，将 MP-11 固定于 Nafion 膜中可以实现对氧气和过氧化氢的电催化还原[16]。氧气在 Nafion 膜固定的 MP-11 修饰电极上在 NaAc/HAc 缓冲溶液(pH = 3.84)中的循环伏安图显示：在约 −0.22V 左右出现了一个还原峰，为溶解于溶液中分子氧的还原峰。分子氧在 Nafion 膜固定的 MP-11 修饰电极还原峰电位 E_{pc} 与溶液 pH 值成线性关系，直线斜率为 49.5mV/pH。这表明溶液中 H^+ 离子参与了分子氧的电催化还原反应过程。并运用旋转圆盘电极伏安法研究了氧气在修饰电极上还原的动力学参数。图 2.7 为 Nafion 膜固定的 MP-11 修饰的旋转圆盘电极在空气饱和的混合磷酸盐缓冲溶液(pH = 6.86)中的电流-电势曲线(扫描速率为 $5mV \cdot s^{-1}$)。依图可见，随着转速的增加，氧气还原的极限电流迅速增加，但当达到一定转速时，极限电流的增加变得缓慢，表明修饰电极上氧气的催化还原为混合控制的动力学过程。

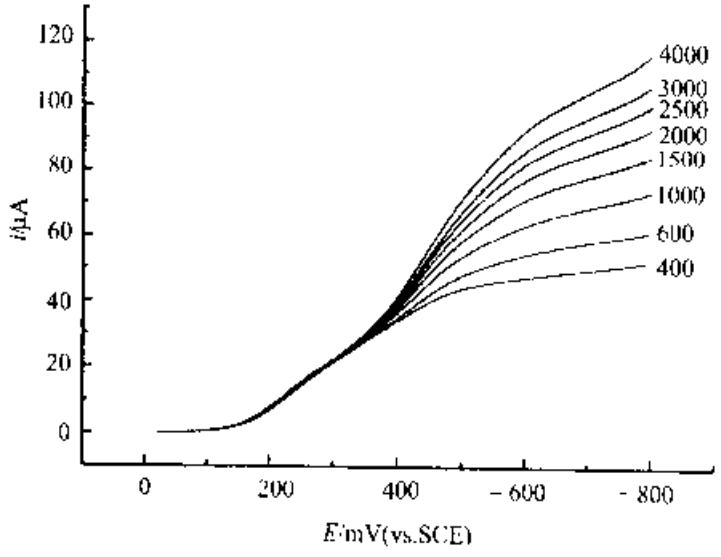


图 2.7 氧气在 MP-11 修饰旋转圆盘电极上催化还原的 i-E 曲线

图 2.8 为相应的极限电流(i_{lim})对(转速)$^{1/2}$($\omega^{1/2}$) 的 Levich 作图，图中直线是由 Levich 方程计算得到的氧气经历四电子和两电子还原的曲线。可见实验曲线与计算的氧气经历四电子历程还原的曲线较为接近，表明氧气在 MP-11 修饰电极上的还原经历了四电子的还原。同时，实验曲线与计算曲线仍存在一定的偏离，随着转速增加逐渐地向下弯曲，表明受电极表面电化学反应速率的控制过程。这一

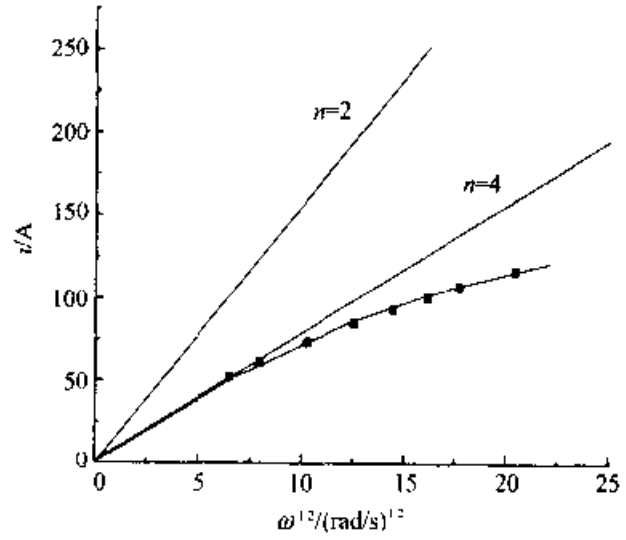


图 2.8 MP-11 修饰旋转圆盘电极上分子氧催化还原的 i_{lim}-$\omega^{1/2}$ 的关系

体系的动力学过程可用 Koutecky-Levich 方程来描述：

$$i_{lim}^{-1} = i_k^{-1} + i_{lev}^{-1}$$

$$i_{lev} = 0.62zFAc_{O_2}^{*} D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

$$i_k = zFA\Gamma k c_{O_2}^{*}$$

式中，i_{lim}是测量得到的极限电流，i_k 是动力学电流，i_{lev}是 Levich 电流，D_{O_2} 是分子氧在溶液中的扩散系数($cm^2 \cdot s^{-1}$)，ω 是电极旋转的角速度($\frac{2\pi}{60}$r/min)，ν 是动力学黏度($cm^2 \cdot s^{-1}$)，$c_{O_2}^{*}$ 是氧气在溶液中的浓度($mol \cdot cm^3$)，Γ 是电极表面起催化活性的催化剂的量($mol \cdot cm^{-2}$)，k 是分子氧还原反应的表观速率常数($L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$)，其他符号具有它们通常的意义。根据 MP-11 氧化还原过程中阴极还原峰下电流的积分电量，在扣除背景电量后估算出 Γ($\Gamma = Q/zFA$)为 $6.84 \times 10^{-10} mol \cdot cm^{-2}$。如果以 i_{lim}^{-1}-$\omega^{-1/2}$作图，从截距 i_k^{-1} 可求出反应的表观速率常数。

图 2.9 为图 2.8 中的数据 Koutecky-Levich 作图，成直线关系。利用图 2.9 直线的截距计算得到在空气饱和的混合磷酸盐缓冲溶液(pH = 6.86)中 MP-11 + Nafion/GC电极催化分子氧还原反应的表观速率常数为 $3.70 \times 10^4 L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$(计算时取 $c_{O_2}^{*} = 2.8 \times 10^{-4} mol \cdot L^{-1}$，$D_{O_2} = 1.7 \times 10^{-5}\ cm^2 \cdot s^{-1}$，$\nu = 0.01 cm^2 \cdot s^{-1}$)。对于过氧化氢在 Nafion 膜固定的 MP-11 修饰电极上催化还原动力学研究表明：

MP-11 + Nafion/GC 电极催化 H_2O_2 还原的表观速率常数为 $1.37\times10^4 L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$（计算时取 $D_{H_2O_2}=1.6\times10^{-5}\ cm^2\cdot s^{-1}$，$\nu=0.01 cm^2\cdot s^{-1}$），略低于氧气还原反应的表观速率常数，以上实验结果表明氧气在 MP-11 修饰电极上经历了四电子的

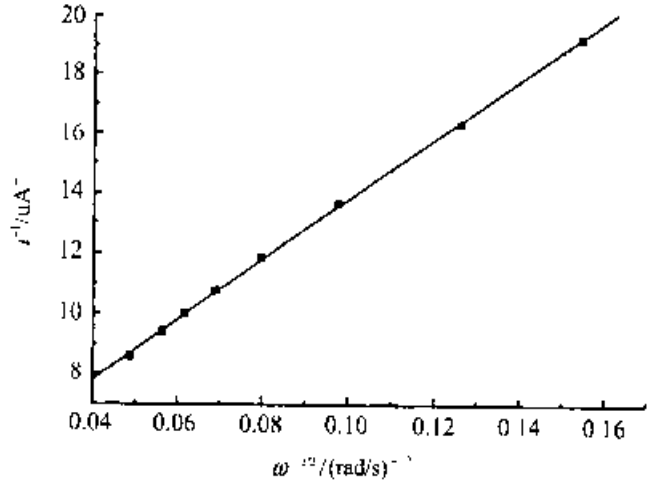


图 2.9　图 2.8 中的数据 Koutecky-Levich 作图

还原。需要说明的是对氧气在修饰电极上还原到底是经历两电子历程还是四电子历程，需要通过旋转环盘电极实验加以说明。但在以上例子中，由于缺乏进一步的证据，还不能肯定氧气还原过程中是否有 H_2O_2 作为中间体。但可以肯定的是即使 O_2 在还原过程有中间产物 H_2O_2，H_2O_2 亦可再被还原生成水。

计时电位法是评价催化剂活性和稳定性的一种重要方法。在甲醇电化学氧化的研究中发现，铂修饰的氧化钛电极 $Pt(TiO_x)/Ti$ 对甲醇氧化呈现了极高的电催化活性[7]。图 2.10 为恒定电流在 100 $mA\cdot cm^{-2}$（曲线 a）和 50 $mA\cdot cm^{-2}$（曲线

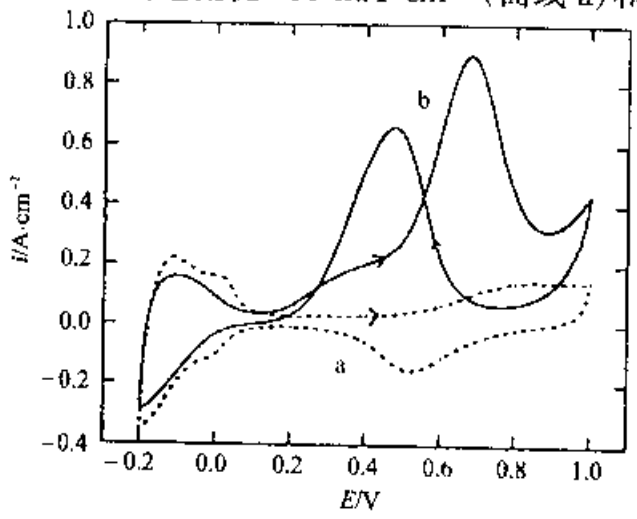


图 2.10　甲醇在修饰电极上恒电流氧化得到的计时电位曲线

b)时 Pt(TiO_x)/Ti 电极在 0.5 mol·L^{-1} CH_3OH + 0.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中氧化时的计时电位曲线。从图 2.10 可以看出,甲醇在复合电极上氧化超电势随氧化时间的延长而增加,经约 70min 极化后超电势约增加 20mV。但并没有像镀铂的金电极那样在很短的时间内电极性能就衰退了(即超电势增加很大),这一结果说明了铂修饰的 TiO_x 电极对甲醇氧化呈现了较好的稳定性。高的催化活性和好的稳定性可能是由于复合电极表面生成的毒化物种减少所致。

在实用电催化过程中稳态极化曲线的测定是研究电催化活性和稳定性最实用的方法。稳态极化曲线的测定是通过施加一定的电势(或电流)于催化电极上,然后观测电流(或电势)随时间的变化,直到电流(或电势)不随时间而变化或随时间的变化很小时,记录下电势-电流的关系曲线。图 2.11 所示的是采用溶胶-凝胶和化学还原两步法得到的 Pt-TiO_2/C 催化剂中 Pt 与 TiO_2 的摩尔比为 2:1 时,在不同热处理条件下最终得到的催化电极在 1 mol·L^{-1} CH_3OH + 2.5 mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中在 60℃时的稳态极化曲线。实验中对电极为镀铂黑的铂电极,参比电极为 Hg/Hg_2SO_4/ 1 mol·L^{-1} H_2SO_4(MSE)。作为比较,图中还呈现了美国 E-TEK 公司生产的 XC-72 Pt/C 催化剂在同样实验条件下的稳态极化曲线,Pt 载量为 1mg·cm^{-2}。依图可见,美国 E-TEK 公司生产的 XC-72 Pt/C 催化剂,在电流小于 200mA·cm^{-2}时,极化超电势随电流增加而增加得不是很大,当电流大于 200mA·cm^{-2}后,超电势随电流增加而显著增大;而任意热处理温度下制得的 Pt-TiO_2/C 催化剂制成催化电极后,当电流大于 400mA·cm^{-2}时极化超电势才显著增加,表明了 Pt-TiO_2/C 催化剂对甲醇电化学氧化的电催化活性和稳定性均要较美国 E-TEK

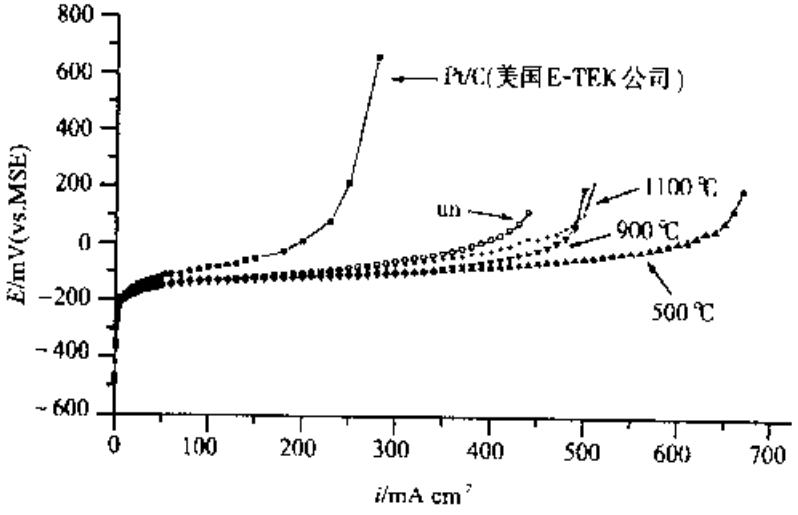


图 2.11 Pt-TiO_2/C 催化剂在 1mol·L^{-1} CH_3OH+2.5mol·L^{-1} H_2SO_4 溶液中在 60℃时的稳态极化曲线。图中的 un 表示催化剂未经热处理[8]

公司生产的 XC-72 Pt/C 催化剂要好。

根据第一章介绍的电极反应动力学知识，电极反应的速度与施加的电势有关。对于同一电极反应，若在不同修饰电极上进行，为了比较电催化剂的相对活性，可通过测定平衡电势下的交换电流密度 i_0 值判断电极材料对该反应催化活性的大小。i_0 越大，表示电极材料对反应的催化活性越高，反之，i_0 越小，电极材料对反应催化活性越低。而电极反应在平衡电势下交换电流密度 i_0 值可通过测定得到的 Tafel 曲线获得。

光谱方法主要用于电化学反应机理的研究，但也可用来评价电极催化性能，其主要思想在于运用光谱技术（例如现场红外光谱）检测催化反应发生时产物或活性中间体初始形成的电势以及当有毒化物种存在时毒化物种消失的电势等，从而判别在所研究的催化剂上电极反应发生的电势。在运用电化学方法研究铂微粒修饰的聚吡咯电极对甲醇电催化氧化时发现[9]，修饰电极对甲醇氧化呈现了较高的催化活性。进一步地，运用电化学现场红外反射光谱技术得到的信息更为丰富。图 2.12 为在 CO 吸收峰波数范围内，不同氧化电势下甲醇在铂修饰的聚吡咯电极上氧化过程中的现场 FTIR 差谱。图 2.13 是甲醇在铂修饰的聚吡咯电极上氧化过程中对应于线性吸附 $(CO)_{ad}$ 物种和 CO_2 吸收带峰强度随电势的变化关系。从图 2.12 可见，线性吸附的 $(CO)_{ad}$ 物种（曲线 a）在 −0.10V 开始出现，在约 0.25V 时吸收带强度达到最大，然后又逐渐减小直到电势在约 0.50V 处消失。从图 2.13 可见，对应于 2345cm^{-1} 出现的对应于 CO_2 不对称伸缩振动的负向吸收峰，其形成电势从约 0V 开始，在≥0.60V 时吸收峰强度达到最大值。甲醇在复合电极上氧化得到最终产物 CO_2 的初始电势为 0V，与在本体 Pt 电极和铂修饰的金电极上的结果相比负移了大约 280mV，表明甲醇解离-吸附产生的吸附物种在复合修饰电极上更容易被氧化生成最终产物 CO_2，亦即复合修饰电极对甲醇氧化呈现了较高的电催化活性。

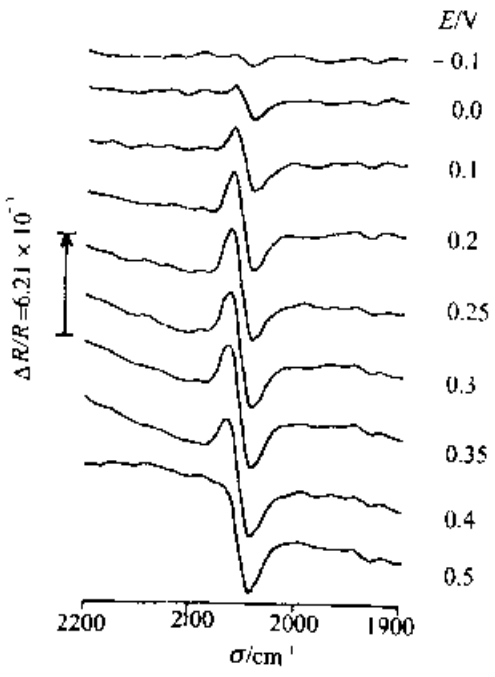


图 2.12 在线性吸附 CO 吸收峰波数范围内，不同氧化电势下甲醇在 Pt(PPy)/GC 上氧化过程的现场 FTIR 差谱

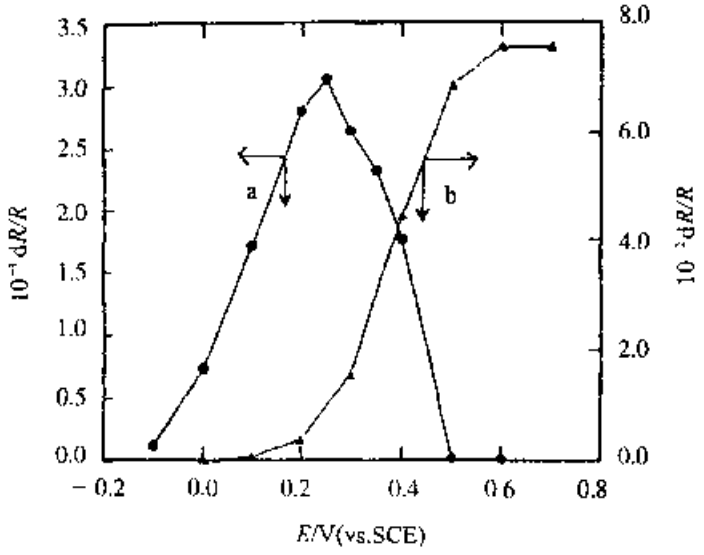


图 2.13 甲醇在 Pt(PPy)/GC 上氧化过程中对应于线性吸附 $(CO)_{ad}$ 物种和 O_2 吸收带峰强度随电势的变化关系

§2.2 氢电极反应的电催化

前已述及，电极上发生的电荷传递过程有阴极还原和阳极氧化两大类。对于氢电极反应对应的是氢气的析出和氧化。氢气的析出反应是氯碱工业上的阴极反应，它在许多金属沉积反应和有机物还原反应中是一个竞争反应，并且也是金属腐蚀中的反应之一，所以研究这类反应具有重要意义。对于氢气的氧化反应，过去认为研究这一过程的意义不太大，但自 20 世纪 80 年代以来，受燃料电池研究的推动，这一过程已得到很大重视。由于氢电极反应在工业上的广泛应用，对其电催化过程的研究具有十分重要的意义。

§2.2.1 氢气析出的电催化

基于氢气析出反应的重要性，许多研究者就电极材料、电解液的选择等对这一反应进行了广泛的研究。氢析出反应的总过程一般表示为：

$$2H_3O^+ + 2e \longrightarrow H_2 + 2H_2O \qquad \text{（酸性介质）}$$

或

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \text{（中性或碱性介质）}$$

关于氢在阴极析出时的机理研究，从 20 世纪 30 年代开始有了较大发展，提出了不同的理论，其中著名的有迟缓放电理论和复合理论两种，但普遍认为组成该过

程的基本步骤有：

(1) 电化学反应步骤：电化学还原产生吸附于电极表面的氢原子

$$H_3^+O + e + M \longrightarrow MH + H_2O \qquad \text{(酸性介质)}$$

或

$$H_2O + e + M \longrightarrow MH + OH \qquad \text{(中性或碱性介质)}$$

(2) 复合脱附步骤：

$$MH + MH \longrightarrow 2M + H_2$$

(3) 电化学脱附步骤：

$$MH + H_3^+O + e \longrightarrow H_2 + H_2O + M \qquad \text{(酸性介质)}$$

$$MH + H_2O + e \longrightarrow H_2 + M + OH^- \qquad \text{(中性或碱性介质)}$$

上述各步基元反应中，究竟哪一步最慢，各学者的意见并不一致。例如，迟缓放电理论认为第一步最慢，而复合理论则认为第二步最慢。也有人认为在电极上各反应步骤的速率近似，反应属于联合控制。

大量实验事实表明，上述的反应机理和速度控制步骤不仅依赖于金属的本质和金属表面状态，而且随电极电势(或电流密度)、溶液组成和温度等因素而变化。

在许多金属电极上氢气的析出都伴有较大的超电势，而超电势的大小正反映了电极催化活性的高低。Tafel 公式 $\eta = a + b\lg i$ 表示了氢气析出的超电势与电流密度的定量关系。斜率 b 的数值在大多数洁净的金属表面具有比较接近的数值，在室温下接近于 0.116V。这就意味着电流密度 i 每增加 10 倍，超电势增加约 0.116V。常数 a 是指电流密度为 $1A\cdot cm^{-2}$ 时超电势的数值，它与电极材料、电极表面状态、溶液组成以及实验温度有关。氢超电势的大小基本上决定于 a 的值，因此 a 的值越小，氢超电势也愈小，其可逆程度越好，电极材料对氢的催化活性也愈高。表 2.2 为氢气在不同金属上析出时常数 a 和 b 的数值。

按照 Tafel 关系式中 a 值的大小，可将常用电极材料分为三类：

(1) 低超电势金属，a 值在 0.1～0.3V 之间，其中最重要的是 Pt 系贵金属；

(2) 中超电势金属，a 值在 0.5～0.7V 之间，其中最主要的金属是 Fe, Co, Ni, Cu, W, Au 等；

(3) 高超电势金属，a 值在 1.0～1.5V 之间，主要有 Cd, Hg, Tl, Zn, Ga, Bi, Sn 等。

表 2.2 氢气在不同金属上析出时常数 a 和 b 的数值

金属材料	酸性介质		碱性介质	
	a/ V	b/ V	a/ V	b/ V
Ag	0.95	0.10	0.73	0.12
Al	1.00	0.10	0.64	0.14
Au	0.40	0.12	–	–
Be	1.03	0.12	–	–
Bi	0.84	0.12	–	
Cd	1.40	0.12	1.05	0.16
Co	0.62	0.14	0.60	0.14
Cu	0.87	0.12	0.96	0.12
Fe	0.70	0.12	0.76	0.11
Ge	0.97	0.12		–
Hg	1.41	0.114	1.54	0.11
Mn	0.8	0.10	0.90	0.12
Mo	0.66	0.08	0.67	0.14
Nb	0.8	0.10	–	–
Ni	0.63	0.11	0.65	0.10
Pb	1.56	0.11	1.36	0.25
Pd	0.24	0.03	0.53	0.13
Pt	0.10	0.03	0.31	0.10
Sb	1.00	0.11	–	–
Sn	1.20	0.13	1.28	0.23
Ti	0.82	0.14	0.83	0.14
Tl	1.55	0.14	–	–
W	0.43	0.10	–	–
Zn	1.24	0.12	1.20	0.12

依据上述提及的氢气在阴极上析出机理，可以发现 H_2 析出过程中先经历电化学还原步骤形成吸附于电极表面的氢原子，即先形成 M—H 键；然后再发生 M—H 键的断裂，形成氢分子。因此，电极材料对 H_2 析出的电催化性能与 M—H 键的强度密切相关。对于过渡金属及其合金上氢气的电催化析出，M—H 键的强度越大，越有利于反应步骤中吸附氢原子的形成，该基元反应的速率亦越大。但 M—H 的强度大时，复合脱附或化学脱附步骤（即 M—H 键断裂）的发生必然需要克服较大的活化能，导致 M—H 键断裂形成 H_2 分子以相对较慢的速率进行，因而，总反应的速率仍不会很快。因此，可以预期氢气析出反应的最大速率发生在 M—H 键强度为中等值时的情形，实验结果也证明了这一点。图 2.14 给出了氢气在一些过渡金属上析出时交换电流密度 i_0 对 M—H 吸附键强度的火山形关系曲线，该图被认为是当前氢气析出反应电催化研究中最满意的关系。由火山形曲线

左、右支的斜率可以预期，在左边的金属上，由于 M—H 键的键能较小，氢气析出反应的速率控制步骤是导致 M—H 键形成的电化学还原步骤；而在右边的金属上，速率控制步骤则是电化学脱附步骤；在火山形曲线上端的金属上，速率控制步骤则为复合脱附。

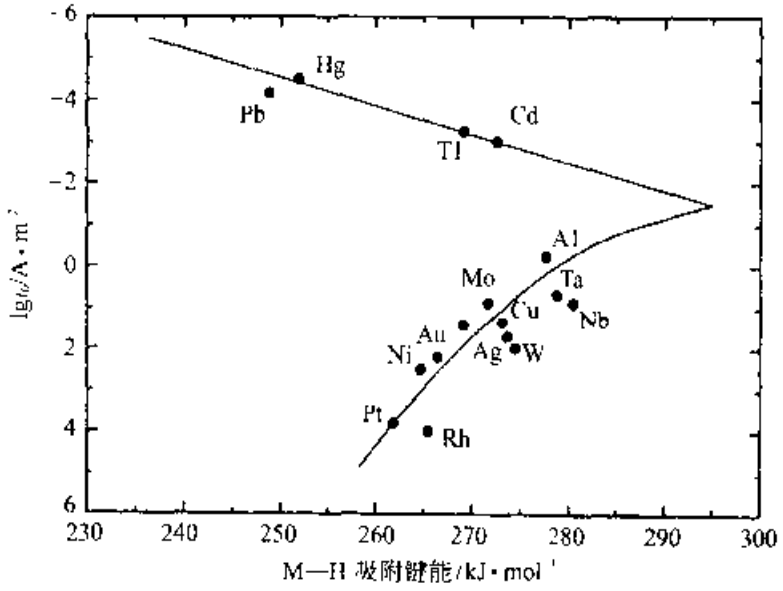


图 2.14　氢气析出反应的交换电流密度 i_0 对 M—H 吸附键强度的关系曲线

前一节已经提到催化剂活性中心的电子构型是影响电催化活性的一个主要因素，这是由于过渡金属催化剂都含有空余的 d 轨道和未成对的 d 电子，能形成各种特征的化学吸附键而达到电催化目的。而过渡金属催化剂的电子构型则决定了化学吸附键的强弱，因而具有中等强度的 M—H 键的形成可通过改变电极表面电子状态而实现，这样就可实现电催化的目的。例如，氢气在 Co 和 Ni 上析出时具有中等大小的超电势值，但当 Co 和 Ni 形成合金时对氢析出反应却具有很高的电催化活性，其析氢超电势甚至比在平滑铂电极上还低。

对于氢气的析出反应，还有一大类催化剂是金属氧化物。早期研究认为金属氧化物在氢气析出的电势范围是不稳定的，但后来发现如果氢气在低的超电势下析出时，金属氧化物则呈现了较高的稳定性。氢气在金属氧化物电极上析出时，Tafel 曲线的斜率 b 的数值在 30～60mV 之间，低于氢气在金属电极上析出时的数值。对于氢气在金属氧化物电极上析出，目前普遍接受的在大多数金属氧化物上的机理是 EE 机理：即质子或水分子先在金属氧化物电极上放电，形成吸附物种

$$H_3^+O + e + M{-}O^- \longrightarrow M{-}OH + H_2O \qquad \text{(酸性介质)}$$

或

$$H_2O + e + M{-}O \longrightarrow M{-}OH + OH \qquad \text{(中性或碱性介质)}$$

然后吸附物种再在电极表面发生电化学脱附，

$$M{-}OH + H_3^+O + e \longrightarrow H_2 + H_2O + M{-}O \qquad \text{(酸性介质)}$$

或

$$M{-}OH + H_2O + e \longrightarrow H_2 + M{-}O + OH \qquad \text{(中性或碱性)}$$

由于氢气在氧化物催化剂上析出时 Tafel 曲线斜率为 40 mV 左右，因此可以认为电化学脱附是速度控制步骤。

已经研究过的能用作氢气析出反应的氧化物催化剂有：RuO_2，IrO_2，Co_3O_4，Pt 掺杂的 TiO_2 及它们的混合物等，而最有效的电催化剂是 RuO_2 及其混合物。

§2.2.2 氢氧化反应的电催化

受到燃料电池研究的推动，特别是最近十多年，由于 H_2-O_2 质子交换膜燃料电池的可能应用，极大地推动了氢气氧化过程的研究。根据“微观可逆”原理，阳根氧化反应机理应与阴极还原机理相同，只是进行方向相反而已。因此，根据对氢气析出反应机理的认识，不难得出氢气的阳极氧化反应应包含如下步骤：

(1)氢分子在电极表面的解离吸附或按电化学历程解离吸附：

$$2M + H_2 \longrightarrow M{-}H + M{-}H$$

或

$$M + H_2 \longrightarrow M{-}H + H^+ + e \qquad \text{(酸性溶液)}$$

(2) 吸附氢的电化学氧化：

$$M{-}H \longrightarrow H^+ + e \qquad \text{(酸性介质)}$$

$$M - H + OH \longrightarrow H_2O + e \qquad \text{(中性或碱性介质)}$$

在氢气氧化反应的机理中，除包含有上述两步骤外，当然还包括 H_2、H^+（或 OH^-）等物种的扩散过程。

依据上述的反应机理，不难看出：不同电极对 H_2 氧化的催化活性同样与形成的 M—H 键的强度有关。可以预期，适中的 M—H 键的强度对应的催化剂活性最高。

对于氢气阳极氧化的研究，常用的电催化剂是铂系贵金属及其合金，其他金属如 Mo，Nb，Ag，Cu 等对氢气的氧化也有一定的电催化活性。除上述提到的金属

外，碳化钨(WC)在酸性介质中也是较好的非贵金属氧化剂。而碱性介质中 H_2 氧化最好的催化剂是金属镍及其化合物。近年来，由于 H_2-O_2 质子交换膜燃料电池可能的应用，有关 H_2 氧化电催化剂的研究主要集中于催化剂的制备方法、组成形态以及膜-电极集合体(MEA)的结构优化等方面，其主要目的是为了提高催化剂层中贵金属铂等的利用率和催化性能。需要指出的是，由于 H_2 中常含有少量能导致 Pt 催化剂中毒的 CO，因此，对于实用 H_2-O_2 燃料电池中阳极电催化的研究还拓展到通过引入其他组分以达到降低 CO 中毒的目的。例如 20 世纪 90 年代中期英国学者发现的 Pt-WO_3 复合催化剂，不仅对 H_2 氧化具有很高的电催化活性，而且还能耐 CO 的中毒，显著提高了电催化性能。

§2.3 氧电极反应的电催化

氧电极反应在实际电化学过程中是一类重要的反应。它在空气电池和燃料电池中发生阴极还原反应；在金属腐蚀中，吸氧腐蚀是一种重要类型，同时在阴极上发生的氧气还原反应常常是金属阳极溶解反应的共轭反应，在电镀中阴极是金属的电沉积，而阳极有时则是氧气析出反应；在电解水和阳极氧化法制备高价化合物时，氧气的析出反应是主要反应或不可避免的副反应，等等。由此可见对于氧电极电催化研究的重要性。

虽然氧电极反应是一类重要的反应，但由于过程发生时的复杂性(如在反应机理中常常出现中间价态的物种：H_2O_2，HO_2^- 等)和反应的不可逆性，人们对这些过程的认识远远不如氢电极过程。同时由于在平衡电势附近的电流低到难以测量，而阴、阳极极化曲线反映的则是表面状态截然不同的动力学规律，因此，对有关反应机理的研究也相当困难。本节将主要就发生于不同电极材料上氧电极反应的实验事实分别讨论氧气的阴极还原和氧气析出反应。

§2.3.1 氧气的电催化还原

1. 氧气还原的机理

如果不涉及反应机理的细节，则氧气在不同电极上的还原可能有两种途径。

(1) 直接四电子反应途径

$$O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O,\ \varphi^\ominus = 1.229V \quad (酸性溶液)$$

或

$$O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-,\ \varphi^\ominus = 0.401V \quad (碱性溶液)$$

(2) 二电子反应途径

在酸性溶液中

$$O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2O_2, \varphi^\ominus = 0.67V$$

$$H_2O_2 + 2H^+ + 4e \longrightarrow H_2O, \varphi^\ominus = 1.77V$$

或发生歧化反应

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 \quad \text{(催化分解)}$$

而在碱性溶液中

$$O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow HO_2^- + OH^-, \varphi^\ominus = -0.065V$$

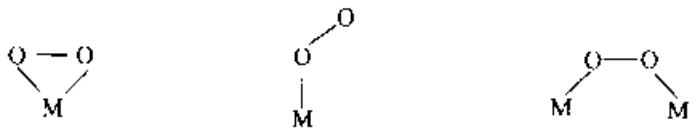
$$HO_2^- + H_2O + 2e \longrightarrow 3OH^-, \varphi^\ominus = 0.867V$$

或发生歧化反应

$$2HO_2^- \longrightarrow 2OH^- + O_2$$

所谓直接四电子途径实际上是由于一系列连串步骤组成的,在反应机理中仍然涉及吸附中间产物甚至过氧化物中间体的形成,它与二电子途径的区别在于只是在液相中没有产生过氧化物中间体。二电子反应途径不仅对能量转换不利,而且由于在碱性介质中 HO_2^- 的平衡浓度很低,即便找到能使 HO_2^- 迅速分解的催化剂,也难以在接近平衡电势下获得足够大的电流。特别是对于燃料电池,氧气只有经历四电子途径的还原才是期望发生的。因此,对氧气还原的电催化研究主要有两个目的:第一,避免经历二电子途径,产生过氧化氢;第二,必须在尽可能高的电势 1.229V 下进行工作。如果只是让氧还原成过氧化氢,其电极电势只有还原为水的一半,同时由于氧气还原为过氧化氢,只有两电子参加反应,只能产生一般的电流。如果用逐步还原的方法,第一步先还原为过氧化氢,接着再还原为水也是不可行的,因为,在该电势下过氧化物中间体的平衡浓度很低,只有 $10^{-18}mol \cdot L^{-1}$,导致进一步还原的电流很低,因而基本上无实用价值。如果通过过氧化氢歧化为氧气和水,这要求该步反应速率非常高,也是不现实的。很明显,设计燃料电池的催化剂时,不能希望氧气先还原到过氧化氢再还原到水,而要根本避免这一步。氧气还原是经历四电子途径还是二电子途径,主要取决于氧气与电极表面的作用方式,电催化剂的选择则是实现二电子途径或四电子途径的关键,而区别四电子途径还是二电子途径的方法是检测反应过程中是否存在过氧化物中间产物或中间体,该方法可以通过旋转圆盘电极和旋转环盘电极等技术实现。

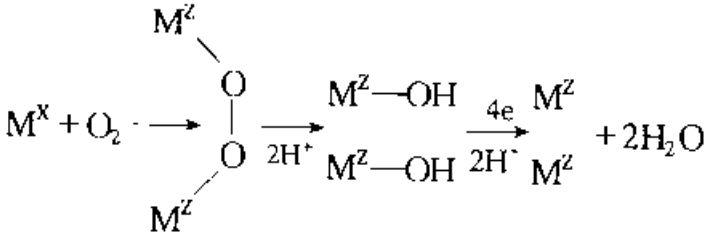
氧气与电极表面的作用方式对其经历的还原途径有直接的影响。分子轨道理论表明氧分子的π电子占有轨道与催化剂活性中心的空轨道重叠，从而削弱了O—O键，导致O—O键键长增大，达到活化的目的。同时催化剂活性中心的占有轨道可以反馈到O_2的π^*轨道，使O_2吸附于活性中心表面。现已知道，氧分子在电极相表面存在的吸附方式主要有以下三种：侧基式(griffiths)、端基式(pauling)、桥式(bridge)，后两种吸附有利于O_2的催化还原。



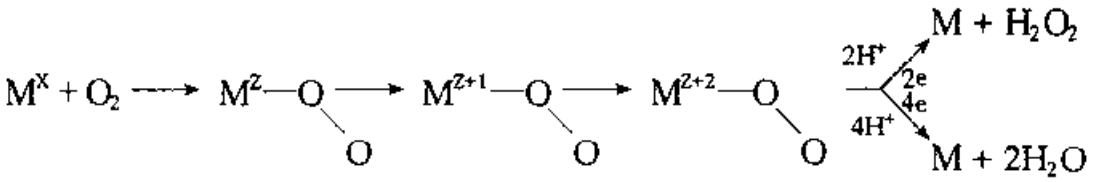
(1) 侧基式　　(2) 端基式　　(3) 桥式

图2.15　氧分子与催化剂活性中心作用方式

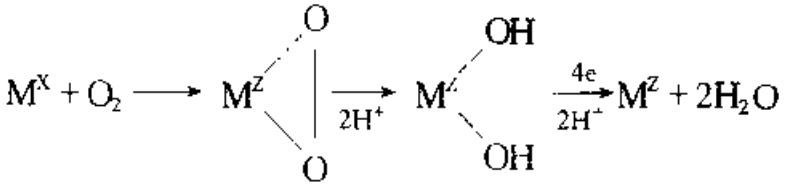
有效吸附于电极表面的分子氧得到了活化，可以进一步发生电化学还原。氧气还原的机理十分复杂，其经历何种历程，产生何种中间体，与O_2和催化剂活性中心的作用方式有关。在侧基式吸附模型中，O_2的π电子轨道与催化剂活性中心金属的d_{z^2}轨道侧向配位，而金属活性中心充满的d_{xz}或d_{yz}电子反馈到O_2的π^*轨道上导致O_2吸附到催化剂的表面。催化剂和O_2之间较强的相互作用能减弱O—O键，甚至引起O_2分子在催化剂表面的解离，有利于四电子途径。在洁净的Pt电极表面和铁酞菁分子上氧气可能按这一模型活化。吸附于表面的O_2发生还原并使催化剂活性中心再生，过程可表示为：



在端基式吸附模型中，O_2的π^*轨道与过渡金属活性中心的d_{z^2}轨道端向配位，氧气在电极表面按这种方式吸附时只有一个原子受到活化，因此有利于二电子途径。在大多数电极上氧气的吸附是按这种模型进行的。这种作用伴有部分电荷迁移，相继生成过氧化物和超氧化物，过氧化物吸附态还可以在溶液中形成O—OH自由基，也可以通过化学脱附得到还原产物H_2O，其过程可表示为：



桥式吸附要求催化剂活性中心之间位置合适，且拥有能与 O_2 分子 π 轨道成键的部分充满轨道。氧气分子通过 O—O 桥与两个活性中心作用，促使两个氧原子均被活化。这一模型显然有利于实现四电子还原途径。氧气在含有两个过渡金属原子的双核配合物上的电化学还原就是按这种吸附模型进行的。其过程可表示为：



2. 贵金属电极上氧的电催化还原

在酸性电解质中，氧气还原反应有比较高的超电势。目前，研究较多的阴极电催化剂是贵金属和过渡金属配合物催化剂。

适合作为氧气还原催化剂的贵金属有：Pt，Pd，Ru，Rh，Os，Ag，Ir 及 Au 等。从图 2.16 可以看出，对氧气的还原反应，Pt，Pd 的电催化活性最好。可能原因是电催化剂的催化活性与电催化剂吸附氧的能力之间存在“火山型效应”，即适中的化学吸附能力对应的电催化活性最高，Rh，Ir 对氧的吸附能力过强，而 Au 对氧气的

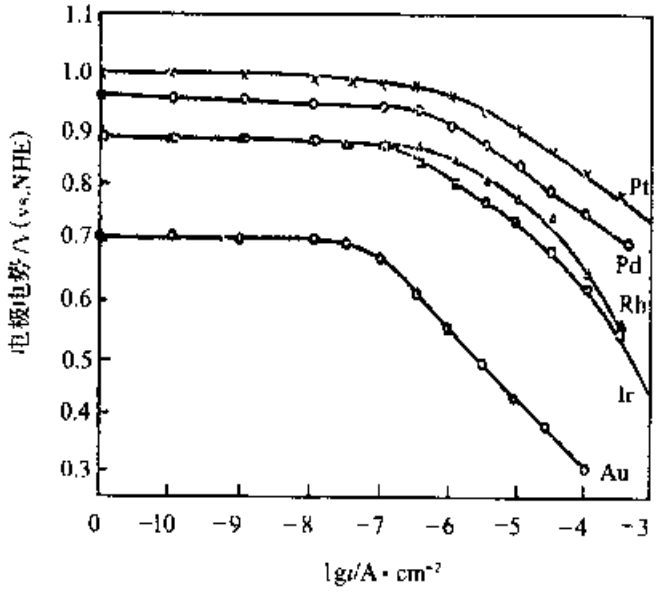


图 2.16 氧气在贵金属电极上还原的极化曲线

吸附能力又很弱，Pd，Pt 的吸附能力居中。在氢-氧质子交换膜燃料电池(PEMFC)系统中常用的贵金属催化剂是 Pt，在空气电池中常用的金属催化剂是 Ag。

PEMFC 中电极和膜-电极集合体(MEA)的结构优化及其制备工艺是决定其能否被工业化的关键技术。已知在洁净的 Pt 电极表面氧气的还原按四电子途径进行，这对于燃料电池阴极反应是所期望的。因此在大多数情况下燃料电池阴极催化剂采用的是 Pt 催化剂。但采用不同的技术制备电极和 MEA，贵金属 Pt 的用量可以相差很多，因此探索更好的制备电极和 MEA 的技术，是一条提高催化剂中 Pt 的利用率、降低氢-氧 PEMFC 成本的有效途径。

采用的制备电极和 MEA 的技术各不相同，但基本包括以下工序：

(1) 制备 Pt/C 催化剂。早期曾直接使用铂黑作为电催化剂，后来用的大多数催化剂都是 Pt/C。用化学还原法、电化学还原法或物理方法(如溅射)将铂粒子分布在细小的活性炭表面，然后热处理，制成 Pt/C 催化剂，其中铂的含量为 10%～40%。

(2) 形成催化剂薄层。将 Pt/C 催化剂与某些黏合剂、添加剂混合(如聚四氟乙烯乳液、甘油、离子聚合物溶液等)，以涂抹、浇铸或滚压等方法形成催化剂的薄层。

(3) 预处理聚合物电解质膜，除去其中的杂质。

(4) MEA 的制备方法是把离子交换膜和催化剂薄层放在一起，热压一定时间。

实现上述工序的方法或其组合方式不同，就形成了不同的电极制备方法和技术，如涂膏法、浇铸法、滚压法、电化学催化技术、印刷技术和溅射沉积法等。要得到性能优良的 MEA，必须细致摸索和控制每一道工序的工艺参数。

为了提高 PEMFC 的性能、降低电极中的铂载量，人们先后作了大量的工作，已获得结果如下。

在 20 世纪 80 年代中期以前直接使用铂黑作为电催化剂，PEMFC 中铂的用量较多，阴极的铂载量约为 $4mg \cdot cm^{-2}$，阳极的铂载量为 $2mg \cdot cm^{-2}$。后来采用 Pt/C 催化剂，并改进了 MEA 的结构，电极的铂载量大幅度下降，仅为 0.3～0.4 $mg \cdot cm^{-2}$。研究结果表明，铂载量为 $0.4mg \cdot cm^{-2}$ 左右时，用质量分数分别为 20% 和 40% Pt/C电催化剂的 PEMFC 的性能比较好。可能的原因是前两种电极的催化层较薄，减小了催化剂颗粒对传输时反应物的阻力，使反应物能更快地到达催化剂的表面，尤其是在电池低电流放电时，这种差别更明显。另外，质量分数为 40% 的 Pt/C 催化剂和质量分数为 20% 的 Pt/C 催化剂相比，前者的颗粒粒径较大，铂的有效表面积比后者的有效表面积小，所以采用质量分数为 20% 的 Pt/C 催化剂时，电极的性能更好。优化 MEA 等条件后 PEMFC 的输出功率密度可达 $0.6W \cdot cm^{-2}$。

1992 年电极的铂载量已从0.4mg·cm^{-2}降到 0.13mg·cm^{-2}。制备 MEA 的方法是将金属铂直接沉积在电解质膜上或直接使用低铂载量电极。最近印度一些学者报道,采用新工艺可使电极的铂载量降低为0.1mg·cm^{-2}。在这些电极中,催化层更薄,催化剂颗粒对传输反应物的阻力和电极的 *IR* 降被减小了,所以提高了铂的利用率。即使电极的铂载量被降到 0.1 mg·cm^{-2},铂的利用率仍然只有 10%～20%,所以优化电极结构,进一步降低电极的铂载量,提高铂的利用率是必要的。目前,有人将 50μg·cm^{-2}的铂沉积在用 Nafion 溶液浸泡过的活性炭材料中制成了性能较好的氧电极。还有人用孔隙率高的炭化聚丙烯腈泡沫做电催化剂的载体,制备了铂载量为 13μg·cm^{-2}的电极,这种材料的电催化活性比铂碳电极的电催化活性高。可能的原因是:微小的铂颗粒高度分散在炭化聚丙烯腈泡沫表面;在炭化聚丙烯腈泡沫的表面,铂粒间的平均距离对物质的传输非常有利,从而更有效地催化氧气的电催化还原反应。

3. 非金属上氧的电催化还原

锌空气电池以 Zn 作负极,正极利用空气中的氧气作为活性物质,但氧气本身不能组成电极,接受电子进行阴极还原,它是通过载体碳材料做成的电极进行反应的。在载体碳材料上氧气还原可表述为:溶解在溶液的氧分子扩散到电极表面,并发生吸附,然后进行电化学还原。

O_2 在石墨和碳材料上的还原主要通过过氧化物途径进行。不同石墨材料对 O_2 还原反应的电催化活性与电极表面状态有关,如碳在一定条件下的处理可使其表面富余醌基参与氧的还原过程。

4. 过渡金属大环配合物对氧气还原的电催化[10]

过渡金属大环配合物(如卟啉、酞菁及其聚合物)一直被认为是解决燃料电池阴极最有希望的催化剂。大环过渡金属配合物的结构、环上取代基的种类、中心金属离子的种类、催化剂的氧化还原电势以及电解质的种类等对氧气还原的电催化活性都有影响。图 2.17 为卟啉和酞菁钴配合物的结构式。

卟啉和酞菁的过渡金属配合物是由接近平面结构的大杂环配体与处于平面中心的过渡金属离子所组成。目前,已知有单核和双核两种形式,大多数单核过渡金属催化剂把 O_2 还原为 H_2O_2,而双核的电催化活性明显优于单核,可以实现四电子的催化氧还原。美国学者 Anson 在研究接在石墨表面的钌咪唑配合物对氧气的还原时发现,反应过程中并不能检测到 H_2O_2 中间体,但进一步研究发现该催化剂上氧气还原为过氧化氢速率很慢,而过氧化氢还原为水的速率却很快。受到这一试验的启发,后来他设计出了双金属中心的催化剂:Cu^+/Cu^{2+} 和 Ru^{2+}/Ru^{3+} 啡啉嗪

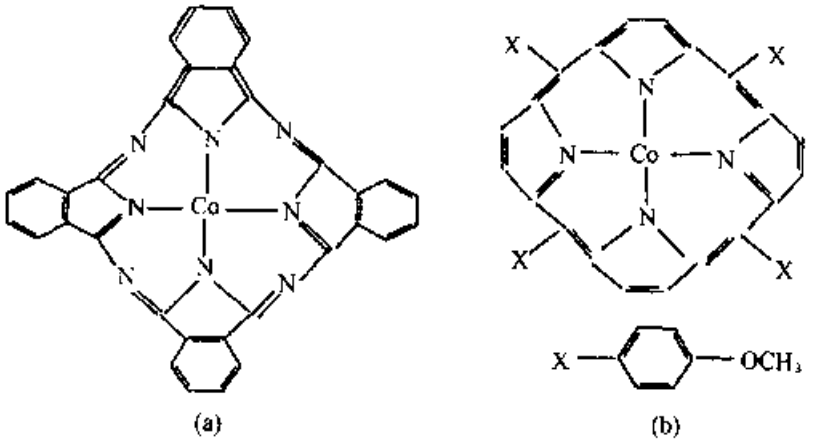


图 2.17 卟啉和酞菁钴配合物的结构式

啉配合物催化剂。该双中心催化剂中 Cu^{+}/Cu^{2+} 配合物电对能很快地将 O_2 还原成 H_2O_2，而 Ru^{2+}/Ru^{3+} 配合物电对可以很快地催化 H_2O_2 生成 H_2O，由于 Cu^{+}/Cu^{2+} 和 Ru^{2+}/Ru^{3+} 配合物电对的反应电势很接近，起到了双重催化作用，使得 O_2 还原为 H_2O_2。双核催化剂的一个重要例子是吸附到碳表面的双核面对面钴卟啉对 O_2 的电催化还原。当两个卟啉之间的距离为 0.4nm，恰好使氧原子在 Co—Co 之间形成—O—O—桥时，才能使氧还原完全按四电子途径进行。

对于单核的酞菁配合物，过渡金属的活性服从于：

$$Fe>Co>Mn>Ni>Cu$$

四苯基卟啉的顺序为：

$$CoTPP>FeTPP>NiTPP\approx CuTPP\approx 0$$

在酸性溶液中，催化活性的顺序为：

$$CoTMphP>CoTphP>(CoPc)_n>CoPc$$

综上所述，过渡金属配合物对氧气的还原显示了较好的电催化活性，和铂电极上相比，超电势降低了 70～80mV。但这类催化剂在长期工作时的稳定性还不够理想，有待进一步研究。

5. 过渡金属氧化物对氧气还原的电催化[11]

氧气还原反应的另一大类催化剂为过渡金属氧化物。前已述及，对于氧气在催化电极上的电化学还原，氧气首先要从溶液中扩散到电极表面并发生解离-吸附，而在氧化物电极上由于水分子可能优先占据电极表面的活性位，导致了氧气在其上的解离-吸附相对困难，影响了氧气还原反应的动力学。

一般说来，氧气在氧化物电极上还原时的 Tafel 曲线有两个直线段，在低超电

势还原时 Tafel 曲线的斜率为 40～60mV，而在高超电势下还原时则为 120mV，这意味着氧气在低电势和高电势下的还原呈现了不同的反应机理，可能的原因是在低超电势和高超电势下金属氧化物的电极表面状态发生了变化。已研究过的用作氧气还原电催化剂的金属氧化物主要是钙钛矿型、含钴尖晶石型及烧绿石型金属氧化物和复合氧化物，如：PdO_x，RuO_2，IrO_2，$Ni_xCo_{3-x}O_4$，$Bi_2Ru_2O_7$，$Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$，Fe_3O_4，Co_3O_4，$La_{1-x}Sr_xMnO_3$，CrO_2，$NiCo_2O_4$，Ru 烧绿石等。在这些氧化物中，RuO_2，IrO_2 能将氧气还原为过氧化氢，但活性仍然很低；Co_3O_4 对氧气电催化还原的活性较差，当同价态的镍(Ⅱ)取代钴(Ⅱ)后，尽管 Co_3O_4 的尖晶石型结构没被破坏，但 $NiCo_2O_4$ 的电催化活性却有显著的提高，催化活性的提高可归属于 Ni-Co 之间的相互作用。当改变含钴氧化物中八面体位置上金属的种类时，氧气还原的 Tafel 曲线在低超电势下的斜率与取代金属离子 M(Ⅱ)密切相关，而在高超电势下的斜率则与钴(Ⅲ)的位置有关。

§2.3.2 氧析出反应的电催化

氧析出反应是主要的阳极过程之一，其水溶液中总反应为

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e \qquad \text{(酸性介质)}$$

$$4OH^- \longrightarrow O_2 + 2H_2O + 4e \qquad \text{(碱性介质)}$$

水溶液中氧气的析出只能在很正的电势下进行，可供选择的电极材料只有贵金属或处于钝态的金属(例如，碱性介质中可用 Fe，Co，Ni 等)。事实上，在氧气的析出电势区，即使贵金属表面上也存在吸附氧层或氧化物层。因此，表面氧化物的电化学稳定性、厚度、形态、导电性等是影响氧气析出电催化活性的主要因素。

氧气析出反应的总反应虽然是氧气还原反应的逆过程，但其动力学步骤与氧化还原反应的逆过程并不相同，主要原因在于氧气析出在较正的电势下进行，此时金属表面氧化形成了氧化物层，而氧化物层的氧原子直接参与了反应。由于当前对氧化物层的性质了解不够，有关反应机理尚无一致看法。通常认为，在酸性介质中氧气析出的机理为：

(1) $M + H_2O \xrightarrow{rds} M—OH + H^+ + e$

(2) $M—OH \xrightarrow{快} M—O + H^+ + e$

(3) $2M—O \longrightarrow O_2 + 2M$

而在碱性介质中，O_2 析出的机理为

(1) $M + OH^- \xrightarrow{快} M—OH$

(2) $M—OH^- \cdots\rightarrow M—OH + e$

(3) $M—OH^- + M—OH \longrightarrow M—O + M + H_2O + e$

(4) $2M—O \cdots\rightarrow O_2 + 2M$

在低电流密度下，步骤(3)为速控步，而在高电流密度下，步骤(2)为速控步。

碱性介质中最好的电极材料为覆盖了钙钛矿型和尖晶石型氧化物的镍电极和 Ni-Fe 合金(原子比 1∶1)，如高比表面的 $NiCo_2O_4$，$NiLaO_4$ 是很好的析氧催化剂。而对于贵金属电极，考虑其氧化物的导电性，氧气析出超电势的顺序为：Au＞Pt＞Ru＞Ir＞Os＞Pd＞Rh。

对于酸性介质中氧气的析出反应，考虑到电催化性能和稳定性，目前已知的最好的电催化剂有 Ru，Ir 的氧化物及含 Ru，Ir 的混合氧化物。

由于氧气析出反应发生的电势常伴随有电极表面含氧物种的形成，因此氧气析出过程中可能存在的中间体比较难检测出，但表面和含氧物种(如 OH)的相互作用无疑是电极反应活性大小的决定因素。在指定电流密度下氧气析出的超电势与 M—OH 键的强度存在着一定的关联，如图 2.18 所示。其原因在于在氧化物 MO_x 的表面上吸附的氧原子不是与金属 M 成键，用于关联的参数应为反应 $MO_x \longrightarrow MO_{x+1}$ 的能量变化，即得到如图 2.18 所示的火山型曲线。

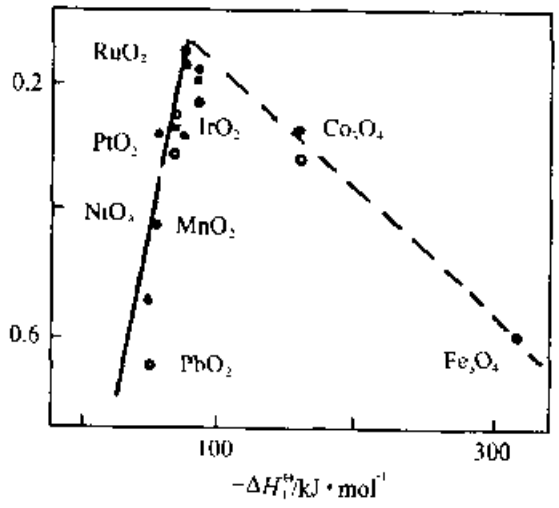


图 2.18　指定电流密度下氧气析出的超电势与 M—OH 键强度的关系

§2.4 有机小分子的电催化氧化

对于有机小分子燃料电池阳极催化剂，基本要求是高的电导率，在工作环境中良好的稳定性及对于反应物或反应中间体适宜的吸附性能。从活化模式的角度考虑，与发生在惰性电极上的简单氧化-还原反应相比，反应物或其中间体在电催化剂表面进行的有效化学吸附是电催化过程分子活化的前提。化学吸附分为缔合吸附和解离-吸附两种类型。对于缔合吸附，被吸附物种双键中的π键在电催化剂表面形成两个单键。在解离-吸附过程中，被吸附物分子先发生解离，然后再发生吸附。有机小分子(甲醇、甲醛、甲酸等)在贵金属催化剂表面可产生解离-吸附，生成一个或数个吸附氢原子及吸附的羰基物种。解离-吸附活化是反应物分子活化的主要途径。从分子活化过程角度考虑，化学吸附键的强度对有机小分子氧化性能又是至关重要的。化学吸附键强度太高会导致反应产物不容易从催化剂表面移走，封闭一些吸附位置，从而阻碍了反应物的进一步吸附。相反，吸附键强度太弱，少量吸附的反应物种虽然导致了高的电子传递速率，但总反应速率降低。只有化学吸附键的强度适宜，才能导致最为有效的催化氧化反应的发生。从键合理论考虑，过渡金属催化剂的活性是与其所含有的空 d 轨道特征密切相关的。过渡金属及其一些化合物是最可几的电催化剂，因为在过渡金属的原子结构中都含有空余的 d 轨道和未成对的 d 电子。通过与反应物分子的电子接触，这些电催化剂的空余 d 轨道上将形成各种特征的化学吸附键以达到分子活化的目的。过渡金属催化剂的活性不仅依赖于催化剂的电子因素(即 d %的特征)，还依赖于吸附位置的类型(即几何因素)。

众所周知，甲醇、甲醛、甲酸等有机小分子在过渡金属电极上的氧化都要经历解离-吸附过程生成一个或数个吸附氢原子。解离过程导致了一系列吸附的羰基物种的形成。例如，对于甲醇氧化，吸附物种为 $(CH_xO)_{ad}$ ($x=0\sim3$)；甲醛和甲酸的氧化，吸附物种为 $COOH_{ad}$，CHO_{ad}，COH_{ad} 和 CO_{ad}。要使吸附的羰基物种氧化生成最终产物 CO_2，吸附中间体必须与邻近吸附的含氧物种(OH_{ad}，H_2O_{ad})反应。因此对于有机小分子及探针分子 CO 的氧化，有效的电催化剂应能同时消除吸附的羰基物种和含氧物种。

§2.4.1 有机小分子在纯金属电催化剂上的氧化

考虑到纯金属催化剂表面结构相对简单及使用方便，人们把纯金属作为首选用于有机小分子电催化氧化的研究。然而，只有少部分过渡金属在酸性介质中是稳定的，就目前知识，铂似乎是最有效的电催化剂。研究表明：酸性介质中甲醇能

在一系列纯金属催化剂上发生氧化，电催化氧化活性顺序为：Os > Ir，Ru > Pt > Rh > Pd；Rh，Pd，Ir 电极对甲酸的氧化具有较高的催化活性；Pt，Au 等电极上对甲醛氧化呈现了较好的电催化活性。从基础研究角度，有机小分子在多晶金属电极和一些单晶电极上氧化的研究表明有机小分子氧化反应对结构十分敏感。有关有机小分子在这些电极上的氧化研究已有许多综述文章。

尽管单一纯金属可以作为有机小分子氧化的电催化剂，但其活性还不是很高。为了提高催化活性，人们对二元或多元的催化体系（合金或吸附原子）进行了广泛的研究。

§2.4.2 有机小分子在二元或多元金属电催化剂上的氧化

二元或多元的金属催化剂一般分为通过合金化形成的合金催化剂以及通过在金属表面修饰以其他原子而形成的催化剂。绝大部分这类催化剂都是以铂为主体。

合金催化剂一般是通过共沉积或浇注制得的，这些合金催化剂已被广泛地用于有机小分子电催化氧化的研究。目前研究过的用于酸性介质中甲醇氧化的二元合金催化剂有 Pt + Ru，Pt + Sn，Pt + Rh，Pt + Pd 和 Pt + Re 等。对于 Pt + Ru，Pt + Sn，Pt + Rh 等合金催化剂，其对甲醇氧化增强的电催化活性大都可归属于双功能协同作用的结果。合金电极上的铂修饰以其他金属，改变了铂的表面电子状态和吸附性能，Pt 表面位置的浓度相对降低，从而有利于降低催化剂的中毒。对于有机小分子的氧化，公认最好的合金催化剂是 Pt + Ru 合金，这种合金催化剂既降低了毒化的程度，又可使甲醇氧化的超电势降低 100mV。

对于甲酸的电催化氧化，已被广泛研究的合金催化剂有 Pt + Ru，Pt + Rh，Pt + Au 和 Pt + Pd 等。这些合金催化剂对甲酸电化学氧化呈现高的催化活性的可能原因是类似于甲醇氧化的双功能协同作用的结果。

对于合金电极上有机小分子氧化机理的研究表明：引入的合金化金属修饰了电极的电子特性和表面结构，封闭了毒化物种形成的位置，同时还能吸附有利于氧化反应发生的含氧物种。这样，一种金属原子吸附反应物分子和解离-吸附生成的中间物种，另一种金属原子吸附氧化反应需要的含氧物种，最后两种金属原子位置上吸附的物种相结合导致了一个完整反应的发生，从而形成最终产物。关于有机小分子在二元合金催化剂上的氧化机理通常有两种假设。一种假设是引入的第二种金属原子要么容易吸附含氧物种，增加解离-吸附生成的中间体氧化的速率，要么通过封闭氧化过程中毒性物种吸附所需的活性位置来提高反应速率。另一种假设是引入的第二种金属原子具有的未充满的 d 轨道，能和铂的 d 电子共享，从而提高了铂表面吸附含氧物种的能力，有利于氧化反应的发生。

尽管合金催化剂对有机小分子的氧化表现出了很高的催化活性，但仍然存在一些实际问题。其中最主要的是合金表面的组成难以固定，且完全不同于其本体相，这是由于金属在酸性溶液中溶解速度不同所导致的，同时，这也导致了催化剂的长程活性及低的稳定性。

对于通过在 Pt 电极表面修饰其他种原子的催化剂，一般是通过欠电势沉积(UPD)或化学吸附制得的。有关在 Pt 电极修饰以吸附原子的研究已有综述文章。Janssen 等人的研究几乎覆盖了周期表中所有可能在 Pt 上吸附的元素，其中，Ru,Sn,Pb 等吸附的 Pt 电极增强了有机小分子氧化反应的速率，而 Bi,Tl 等则阻碍了氧化反应的发生。但绝大多数吸附原子对电催化性能没有影响。有关通过引入吸附原子提高催化剂性能的解释主要是基于引入的原子要么阻碍了毒化反应的发生，要么促进主要的氧化反应。解释在金属表面吸附原子对催化反应影响的可能机理是：(a) 吸附原子改变了基质的电子特性或作为氧化-还原的媒介体；(b) 吸附原子封闭了毒化物种形成的位置；(c) 双功能机理，即吸附原子有利于吸附含氧物种，增强了反应物种或中间体的氧化反应。

§2.4.3 有机小分子在金属及金属氧化物催化剂上的氧化

众所周知，金属氧化物由于可能存在的氧空位或吸附的含氧物种，在异相催化研究中是一类重要的催化剂。然而，这样一种催化剂对水溶液电解质燃料电池中含碳燃料阳极氧化性能却少见报道。研究了一些氧化物作为催化剂对碳氢化合物和 CO 阳极氧化的性能，与 Pt 黑混合的这些氧化物（NiO，TiO_2，ZrO_2，V_2O_5，MoO_2，MoO_3，$CoMoO_4$及一系列含 W 氧化物）都不能提高碳氢化合物的性能，但 $CoMoO_4$，MoO_2，MoO_3及含 W 氧化物却对 CO 的氧化呈现了较高的活性。而在研究通过化学还原方法制得的 Pt 黑与金属氧化物(MO_x，M = Ti，Zr，Nb，Ta，W）复合电极对甲醇电催化氧化活性时，发现金属氧化物对铂催化甲醇氧化的行为有较大的影响。ⅣB 族的金属氧化物(TiO_2，ZrO_2）对铂催化的影响是相似的，在低电势区氧化物起促进作用，在高电势区氧化物起阻碍作用；ⅤB 族金属氧化物(Nb_2O_5，Ta_2O_5）在所有电势范围对甲醇氧化都起促进作用以及ⅥB 族的金属氧化物 WO_3 亦起促进作用。有关金属/金属氧化物催化剂的作用机理可从铂表面的电子状态和金属氧化物所提供的活性氧物种的角度去考虑。

前面提及的金属/金属氧化物都是由金属、金属氧化物机械混合得到的，尽管对有机小分子催化氧化性能有所改变，但其效果还远达不到实用的要求。究其原因，主要是铂和金属氧化物对有机小分子催化氧化的协同效应还不是很强。20 世纪 90 年代中期，英国学者 Tseung 研究小组通过使 WO_2 与 Pt 及 Pt-Ru 共沉积的

方法制备电催化剂，用于甲醇、甲酸及 CO 等电催化氧化的研究。他们发现共沉积所制备的金属/金属氧化物复合电极对甲醇、甲酸及 CO 的氧化呈现了很高的电催化活性。例如对于甲醇在酸性介质中氧化的催化活性与铂化的 Au 电极上结果相比，高出 20 倍。进一步地，他们通过现场红外反射光谱研究发现甲醇在复合电极上氧化的抗中毒能力要比其他电极好。探究其原因，一方面金属在共沉积方法制备的复合电极中分散度大大提高，另一方面是由于金属和氧化物协同作用的结果。在此基础上，有人通过液相化学还原的方法制备了 Pt-Ru-Sn-W 四元催化剂。其中，Pt 以金属形式存在，而 Ru，Sn，W 则以氧化物的形式存在，这样的复合催化剂对甲醇在酸性介质中的氧化呈现了很高的催化活性。其高的催化活性归属于各组分协同作用的结果。

§2.4.4 有机小分子氧化电催化剂的制备

对于酸性介质中的有机小分子(尤其是甲醇)的电催化氧化，铂是公认的最有效的电催化剂，然而其催化性能还达不到实用的要求。这主要表现在：一方面有机小分子在铂电极上氧化的表观电流密度较小，贵金属催化剂铂的用量较大；另一方面铂催化剂容易被产生的吸附 CO 物种所毒化。从燃料电池的角度出发，要提高催化活性、降低催化剂的用量，必须提高贵金属在基质中的分散度；而要降低催化剂的毒化、减小有机小分子氧化的超电势，就必须在提高分散度的同时引入能和铂等贵金属起协同作用的其他物种(如 Ru，Sn，WO_3 等)，从而全面提高催化剂的性能。就目前对催化电极研究的结果，催化剂的制备方法和工艺是影响有机小分子氧化催化活性的一个最主要的问题。

最早提出提高金属分散度、增加粗糙度的是使用金属化的电极，其中对镀铂黑的铂电极的研究最为普遍。这种镀铂黑的铂电极虽然能成倍地提高有机小分子氧化的活性，但由于其表面积(每克几个平方米)仍然较低，还是与实用的标准相差甚远。要使铂达到更高程度的分散，必须要选择具有高表面积的基质(如：石墨、碳黑、活性碳)。日本学者 Watanebe 等人研究了粒径大小为 1.5nm 的铂催化剂，其比表面积高达 $200m^2 \cdot g^{-1}$，对甲醇的氧化呈现了极高的电催化活性。美国 Goodenough 等人的研究显示了铂分散的碳电极在用于甲醇氧化时，不但比铂黑电极具有低的超电势，更主要的是在相对低的铂含量时还能得到很高的表观电流密度，同时，Pt/C 催化剂的使用寿命亦得到了大大的提高。探究其原因，一方面铂的分散度大为提高，另一方面金属铂与载体碳的相互作用影响了铂的电子状态。金属铂和载体碳的相互作用已得到实验证实，而且这种相互作用与碳的预处理条件、催化剂的制备方法等密切相关。

由于 PEMFC 在未来的可能应用，许多研究者考虑直接将铂等贵金属催化剂

分散于质子交换膜(PEM)上。这些 Pt-PEM 复合电极已被广泛用于甲醇在液相和气相的电催化氧化的研究。这种复合电极的使用一方面提高了甲醇电催化氧化的活性,同时 PEM 膜还作为两电极的隔膜和固体电解质。为什么 Pt-PEM 电极对甲醇氧化具有高的活性? 一般地,人们都认为 PEM 影响了电极表面水及甲醇的性质。以美国 Du pont 公司的 Nafion 膜作为 PEM,由于在 Nafion 结构中的水分子只能与—CF_2—作用,同时脱离了水中氢键的束缚,参与了甲醇氧化的活化过程,使甲醇得到活化;同时 Nafion 膜通过与 Pt 的相互作用也改变了铂的表面电子状态,从而提高了甲醇氧化的催化活性。已有研究表明:Pt-PEM 电极对甲醇氧化的活性较铂电极提高了约 1000 倍。前一部分已述及,Pt + Ru,Pt + Sn 等二元合金催化剂对有机小分子的氧化呈现了较高的电催化活性,很自然地,人们会想到将 Pt + Ru,Pt + Sn,Pt + Ir 和 Pt + Mo 等合金分散于 PEM 电极上以提高电极的电催化活性。据文献报道,合金含量为 $5mg\cdot cm^{-2}$时,复合电极对有机小分子的氧化呈现了很高的催化活性,当合金载量降低为 $1mg\cdot cm^{-2}$时催化活性亦基本不变。通常,制备这种 Pt-SPE 及合金-SPE 电极的方法是化学还原法。

需要提及的是,利用 Pt/C 制成气体扩散电极用作实用燃料电池的电极催化剂研究更切合实际。气体扩散电极具有许多显著的优点,将其制备方法用于发展有机小分子氧化的催化剂电极呈现了诱人的前景。由于气体扩散电极具有多孔的结构,电化学反应不仅发生于电极表面,而且同时发生于催化剂内层的立体表面,大大提高了电流密度。用于有机小分子氧化的气体扩散电极不仅能大大提高表观电流密度,而且能有效地使用贵金属催化剂。由于气体扩散电极使用的是甲醇蒸气,避免了杂质的影响,同时,所需的较少量的电解质亦降低了腐蚀反应的发生,更主要的是评价这样一个电极电化学性能的方法较为方便。但气体扩散电极还存在一些缺点,例如:不理想的长期稳定性和由于电化学及浓差极化产生的能量损失。尽管如此,气体扩散电极技术似乎仍最有可能应用于实际有机小分子燃料电池中。

还有一类使催化剂达到高度分散的方法是金属在聚合物(尤其是导电聚合物)中的分散。利用聚合物作为高分散性金属的嵌入基质,一方面能提高金属的分散度和稳定性,另一方面,金属和聚合物的协同效应能显著增加电流效率,同时还能节约催化剂的用量。业已知道,聚合物代替金属分散的一般基质(如活性炭)呈现了较大的优越性,且聚合物基质能减少催化剂的迁移和聚集。这样分散于聚合物中的催化剂在低的载量就可达到较高的比表面积,由于物理、化学方面的损失而导致的催化活性的降低能得到有效控制。导电聚合物(如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩类)不仅具有高的表面积,而且在有机小分子氧化的电势范围内是导电的,因此,贵金属催化剂分散的导电聚合物电极提供了对有机小分子氧化高催化活性的可能性。美国 Contractor 等人研究了铂分散的聚苯胺和聚吡咯电极对甲酸的电催化氧化,

与铂化的铂电极相比，发现催化活性提高了数十倍、而且毒化物种形成的速率大为降低。许多研究者报道了铂或铂-钌或铂-锡修饰的聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等电极对甲醇及探针分子 CO 等的电催化氧化，结果证实了在很低的金属载量下就可获得比铂化电极高出数十倍的活性，同时降低了反应中间体对催化剂的毒化，提高了电极的稳定性。对于金属催化剂分散的导电聚合物电极高的催化活性和良好的稳定性，一般可归属于金属在聚合物中的高度分散和协同作用的结果。

值得提出的是，尽管制备有机小分子氧化的电催化剂有许多方法，但最近的研究表明：必须尽可能地提高 Pt，Ru 等的分散度，并适当地引入能活化有机小分子氧化反应步骤的功能物种（如 WO_3），这样的复合电极可望在提高催化活性、节约贵金属的基础上从反应本质上降低或清除毒化现象，达到全面提高催化剂性能的目的。

§2.4.5 有机小分子氧化催化剂的表征及反应机理探讨

物质的结构决定物质的性能。要探讨有机小分子氧化催化剂的性能就必须从催化剂的表面及结构分析入手。通常研究有机小分子氧化催化剂结构的主要方法有 X 光电子能谱（XPS）、X 射线衍射（XRD）、扫描电子显微镜（SEM）和透射电镜（TEM）等。

前已述及，铂分散的碳黑催化剂对甲醇氧化呈现了极高的催化活性，为了探讨高活性的原因，这些研究者试图从结构分析的角度加以剖析。XRD 及 TEM 研究表明，分散于碳黑中的 Pt 粒径约为 1.5nm，Pt 分散度得到了显著提高，同时，XPS 研究表明，电极极化前后发生了铂的氧化还原，而铂黑却没有，人们推测高的催化活性归属于 Pt 表面状态的改变及 Pt 和基质碳的相互作用。在用 Pt+Ru 分散的碳电极对甲醇氧化活性的研究中，运用 XPS 技术分析了催化剂的表面状态，其结果表明，Pt/C 电极催化活性的提高是由于高分散的 Pt 粒子表面在较低的电势下就可形成含氧物种；Pt+Ru 电极对甲醇的高的催化活性一部分是由于 Pt 表面含氧物种的增加，更主要的是 Ru 在比 Pt 更低的电势即可形成表面含氧物种，同时亦由于 Pt 和 Ru 的相互作用，最后，作者还依据 XPS 结果提出了甲醇的氧化机理。还有人运用 TEM 测得他们制得的 Pt+Ru 合金粒子大小为 3～4 nm，这样的 Pt+Ru 合金/碳电极对甲醇氧化呈现了很高的催化活性（200mA·cm^{-2}，0.4 V vs. NHE），XPS 研究表明，由于 Ru 的加入，从能谱上反映出的 Pt 和 Ru 的电子结合能发生了变化，亦即 Pt 和 Ru 的表面状态发生了变化，从而导致了电催化剂表面含氧物种的增加，促进了催化氧化反应的发生。

法国 Swathirajan 等人研究了 Pt-Sn 修饰的聚（3-甲基）噻吩电极对甲醇的电催化氧化，他们通过 TEM 发现分散于聚合物中的 Pt-Sn 粒子大小为数十个纳米；能

谱实验表明，Pt-Sn 不仅分散于聚合物的表面，同时还存在于聚合物内部。英国学者 Tseung 小组将共沉积法测得的 Pt/WO_3 和 $Pt\text{-}Ru/WO_3$ 电极运用于有机小分子电催化氧化的研究，呈现了极高的催化活性。SEM、TEM 和 XRD 表明贵金属是均匀分散于 WO_3 基质中，其粒子大小为 4nm。Shukla 等人在研究化学方法制得的 $Pt\text{-}WO_3/C$ 电极对甲醇电催化氧化的同时，运用 XPS 和 XRD 技术探讨了催化剂的结构和表面状态，其结果表明，化学方法制备的复合电极中同时存在 Pt 和 WO_3 相，Pt 粒子大小约为 7.0nm，同时，XPS 实验证实了由于 WO_3 的加入，Pt 的化学结合能发生了变化。意大利 Arico 等人亦通过 XRD 和 XPS 研究了 Pt-Ru-Sn-W 四元催化剂的结构和表面状态，认为对甲醇氧化高的催化活性是由于 Pt 表面含甲氧物种的增多以及 RuO_2，SnO_2，WO_3 相的存在所导致。

尽管结构分析 XRD，XPS 等是表征催化剂、探究有机小分子在电极上氧化机理的重要手段，但要从原子、分子水平上理解有机小分子氧化的机理从而指导催化剂的合成，还必须要使用现场光谱技术。电化学现场红外光谱就是研究有机小分子氧化机理的最重要手段，亦即，只有在研究催化剂的结构对反应影响的同时运用现场红外光谱技术表征氧化反应的机理，才能为选择新的更为有效的电催化剂提供更为全面的理论依据。

对于有机小分子氧化反应的机理研究，现场红外光谱检测能给出最直接、最有效的证据，如果再辅助以微分电化学质谱(DEMS)和电化学热吸附质谱(ECTDMS)等技术就能够正确而全面地理解反应机理。20 世纪 80 年代以前已有几篇文章评述了运用红外光谱技术对有机小分子电催化氧化机理的研究进展。80 年代末，美国学者 Parson 等人综述了 1981～1987 年，运用红外光谱技术等手段对有机小分子氧化机理的研究进展，其中引用的有关甲醇氧化机理研究的文献超过 40 篇。1990 年，法国 Leger 和 Lamy 综述了 1980～1990 年甲醇在铂基催化剂上氧化机理的研究，通过比较，澄清了甲醇氧化反应机理研究中的一些基本问题。对于有机分子(甲醇、甲酸、甲醛)的氧化，甲醇氧化的反应机理最为复杂，而其他有机小分子氧化的机理相对简单，基于此，我们从分析甲醇氧化反应的机理入手来评价其反应机理，进面推广到对其他有机小分子氧化机理的理解。

关于甲醇氧化反应的机理研究，以前一个有争论的问题是：导致催化剂中毒的物种究竟是什么？不同作者通过电化学研究认为中毒物种是 CO_{ad} 或 COH_{ad}，而自从现场红外光谱方法建立后普遍则认为是吸附的 CO 物种(线性吸附，红外光谱峰在 $2060cm^{-1}$ 处)导致了催化剂的中毒。然而这些研究却与 DEMS、ECTDMS 研究的结果不尽一致。DEMS、ECTDMS 的研究则认为甲醇氧化过程中产生的解离-吸附物种是吸附的 COH 或 CHO，毒化理应归属于这些物种。通过对现场红外光谱

和DEMS研究条件比较发现，这些差异是由于电极表面结构和体系等的不同所导致。进一步研究表明：甲醇在铂电极氧化产生的中间体与电极电势、酸度、甲醇浓度等有关。对于甲醇氧化过程，公认的毒化电极的物种为线性吸附的CO物种。一般认为甲醇在Pt电极上的氧化机理如下。

首先，甲醇在铂电极上发生吸附，然后脱氢同时发生解离吸附反应，生成一系列表面吸附的羰基物种$(CH_xO)_{ad}$，($x=0\sim3$)，反应式为：

$$Pt + CH_3OH \longrightarrow Pt\text{-}(CH_3OH)_{ad} \tag{2.1}$$

$$Pt + Pt\text{-}(CH_3OH)_{ad} \longrightarrow Pt\text{-}(CH_2OH)_{ad} + Pt\text{-}H_{ad} \tag{2.2}$$

$$Pt + Pt\text{-}(CH_3OH)_{ad} \longrightarrow Pt\text{-}(CHOH)_{ad} + Pt\text{-}H_{ad} \tag{2.3}$$

$$Pt + Pt\text{-}(CHOH)_{ad} \longrightarrow Pt\text{-}(COH)_{ad} + Pt\text{-}H_{ad} \tag{2.4}$$

$$Pt + Pt\text{-}(COH)_{ad} \longrightarrow Pt\text{-}(CO)_{ad} + Pt\text{-}H_{ad} \tag{2.5}$$

同时，发生下列反应

$$Pt\text{-}H_{ad} \longrightarrow Pt + H^+ + e \tag{2.6}$$

对于上述一系列反应，在电极表面缺少含氧物种时反应(2.5)占主导电势。

从上述方程中不难看出，要保证催化剂不被毒化，就必须尽量避免反应(2.5)的发生，而只有电极表面含有大量含氧物种时，氧化反应才能发生。当电极表面有活性氧物种时发生的反应为：

$$Pt\text{-}(CH_2OH)_{ad} + M\text{-}OH_{ad} \longrightarrow HCHO + Pt + M + H_2O \tag{2.7}$$

$$Pt\text{-}(CHOH)_{ad} + M\text{-}OH_{ad} \longrightarrow HCOOH + Pt + M + H_2O \tag{2.8}$$

$$Pt\text{-}(COH)_{ad} + M\text{-}OH_{ad} \longrightarrow CO_2 + Pt + M + 2H^+ + 2e \tag{2.9}$$

$$Pt\text{-}(CO)_{ad} + M\text{-}OH_{ad} \longrightarrow CO_2 + Pt + M + H^+ + e \tag{2.10}$$

式(2.7)～(2.10)中，M代表Pt或Ru，Sn，WO_3等。

分析这些反应表明，甲醇氧化是一个涉及多步脱氢的复杂过程，只有在电极表面生成大量含氧物种，甲醇才能完全氧化生成CO_2。同时，对于实用的DMPEMFC，在降低催化剂中毒的同时，还要避免反应(2.7)、(2.8)的发生，保证甲醇氧化完全生成CO_2。

业已知道，对于甲醇的氧化，铂电极在大于0.6V (vs. NHE)时生成的含氧物种是不足以阻碍催化剂毒化现象的发生，只有引入其他活性基团，使复合电极表面

在较低电势下生成吸附的含氧物种才能有效地促进氧化反应的发生。Ru, Sn, WO_3 等的引入，一方面有利于降低甲醇氧化过程中催化剂的中毒，另一方面存在的功能性物种在氧化-还原中所发生的一些反应可有效地活化甲醇在电极上氧化的一些步骤，从而全面促进甲醇氧化反应的发生。对于 Pt-Ru 合金催化剂，甲醇在其上的氧化反应可表示为吸附于 Pt 电极上的甲醇分子先发生脱氢，解离生成的羰基物种在较低电位下与 Ru 表面生成的含氧物种反应，生成 CO_2 和 H_2O。而对于 Pt-WO_3 电极上甲醇的氧化反应，由于 WO_3 在较负电位下能够催化氢的氧化，反应式为：

$$WO_3 + x\text{Pt-}H_{ad} \longrightarrow H_xWO_3 + x\text{Pt} \tag{2.11}$$

$$H_xWO_3 \longrightarrow xH^+ + xe + WO_3 \tag{2.12}$$

反应式(2.11)和(2.12)有利于水分子在 Pt 电极上的解离-吸附，即促使了下列反应的发生：

$$2\text{Pt} + H_2O \longrightarrow \text{Pt-}(OH)_{ad} + \text{Pt-}H_{ad} + e \tag{2.13}$$

从而为甲醇在复合电极上的氧化提供了大量吸附的含氧物种，促进了甲醇氧化反应的发生。其氧化机理表示如下：

$$(CH_3OH)_{ad} + (H_2O)_{ad}$$

$$\downarrow$$

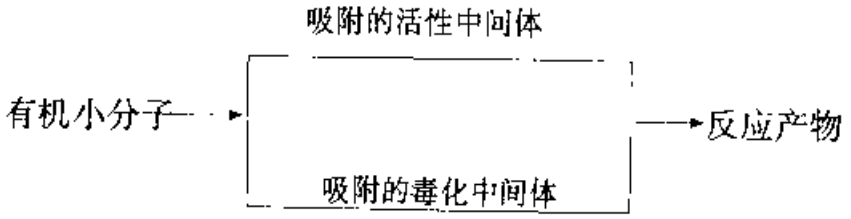
$$[(CH_2O)_{ad}(x=0\sim3) + (4-x)H_{ad}] + [(OH)_{ad} + H^+ + e]$$

$$\downarrow nWO_3 \qquad\qquad \longrightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e$$

$$nH_xWO_3 \longrightarrow nWO_3$$

需要说明的是，对于甲醇等有机小分子的电催化氧化反应，都要经历生成一系列羰基物种(包括吸附的 CO 物种)的中间步骤，而且反应过程较为复杂。

对于有机小分子氧化反应的可能机理，厦门大学孙世刚等人提出了双通道反应模型，即有机小分子在电极上的解离-吸附的中间步骤总是会发生的，可表示如下：



对于有效的电催化剂，有机小分子的氧化经历活性中间体的中间步骤，有利于氧化反应的发生；而对于一般的电催化剂，有机小分子的氧化经历毒化电极的中间体这一步骤，尽管最终产物是一致的，但反应速率大为降低。而判别有机小分子解离吸附生成的是活性中间体还是毒化中间体的依据则是生成的中间体是否容易被反应掉。这一双通道机理的提出对于正确理解有机小分子复杂的氧化机理，进行催化剂的筛选具有一定的指导意义。例如：Pt-Ru 和 $Pt-WO_3$ 催化剂是公认的对甲醇氧化有效的电催化剂，但红外光谱研究却表明：甲醇在这两种电极上氧化的中间体是$(CO)_{ad}$，且在电极上容易被氧化而除去。这种产生的 CO 是否会毒化电极？答案是否定的，因为由于 Ru，WO_3 的协同作用，有机小分子的氧化经历活性中间体的步骤。

需要说明的是，甲醇等有机小分子的电催化氧化过程都要经历生成一系列羰基物种（包括吸附的 CO 物种）的中间步骤，而且反应过程较为复杂。为了正确理解反应机理，指导有效的电催化剂的合成，有必要使用 CO 作为探针分子来进一步对催化剂进行研究。有关利用 CO 作为探针分子的研究已有综述文章，其主要目的在于为有机小分子氧化反应机理的确定和催化剂的筛选提供进一步的证据。

参 考 文 献

[1] M.J.Eddowes, H A.O Hill, J.Chem.Soc.Chem.Comm., 1977, 771

[2] (a) 吴辉煌编著，电极学原理，厦门大学出版社，1991

(b) 查全性等著，电极过程动力学导论（第二版），科学出版社，1987

(c) Southampton Electrochemistry Group 编著，柳厚田，徐品弟等译，电化学中的仪器方法，复旦大学出版社，1992

[3] F.Ni, H.Feng, L.Gorton, T.M.Cotton, Langmuir, 1990, 6, 66

[4] S.Dong, B.Wang, F.Song, Chin.Chem.Lett., 1991,2,411

[5] P K.Shen, A.C.C.Tseung, J.Electrochem.Soc., 1994, 141, 3082

[6] 杨辉，黄志忠，陆天虹等人，物理化学学报，2000,16(6),527

[7] 杨辉，薛宽宏，陆天虹，高等学校化学学报，1998,8,1320

[8] 杨辉，刘长鹏，唐亚文，陆天虹，中国发明专利，申请号：001 12136.7

[9] Hui Yang, Tianhong Lu, Kuanhong Xue et al., J.Electrochem. Soc., 1997, 144, 2302

[10] 董绍俊，车广礼，谢远武著，化学修饰电极，科学出版社，1995

[11] Andrzej Wieckowski, Interfacial Electrochemistry, Marcel Dekker, Inc., 1999

第三章　化学电源

§3.1　概　述

§3.1.1　主要术语

化学电源又称为电池(battery),是将氧化-还原反应的化学能直接转变为电能的装置。化学电源对外电路供给能量的过程称为放电(discharge)过程,反之则称为充电(charge)过程。化学电源在实现化学能转变为电能的过程中,电池的正负极必须分隔在两个区域中进行,以实现通过外电路做功。从化学电源的应用角度而言,常使用"电池组"这一术语,电池组中最基本的电化学装置称为"电池"。电池组是由两个或多个电池以串联、并联或串并联形式组合而成的。其组合方式取决于用户希望得到的工作电压和容量等。

化学电源按其工作性质和储存方式可分为一次电池或原电池(primary battery)、二次电池或可充电电池或蓄电池(secondary battery or rechargeable battery)、储备电池(storage battery)和燃料电池(fuel cell)四大类。化学电源的结构可以不同,但原则上都是由两种不同的电极材料(正、负极)和用以将两个电极分隔开的隔膜及电解液和外壳等组成。

化学电源中正极和负极是由相应的活性物质和一些添加剂组成。所谓活性物质是指在电池充放电过程中参与电极反应,影响电池容量和性能的物质。对于活性物质,正极活性物质的电极电势越高,负极活性物质的电极电势越负,电池的电动势就越大;同时,活性物质的电化学活性高,电极反应的速度就快,电池的电性能也就越好。就目前研究的情况,电池的负极一般选用较活泼的金属,而正极一般选用金属氧化物。表3.1列出了电池常用的一些负极材料的性能。与活性物质一起构成电极的添加剂一般有:能提高电极导电性能的导电剂(如金属粉和碳粉)、增加活性物质黏结力的黏结剂(如聚四氟乙烯和聚乙烯)以及能延缓金属电极腐蚀的缓蚀剂等。由于活性物质通常是构成一种糊状电极,因此常常需要用集电器来作为支持体,集电器通常是一个金属栅板或导电的非金属棒(如碳棒),以提供电子传导的路线,集电器重量应轻,化学稳定性应好。

化学电源中除正、负极外,电解液也是决定电池电性能必不可少的重要因素。对于电解液的具体要求有:高的导电率,化学稳定性好,不易挥发和易于长期贮存等。对于溶剂,则要求在电池充放电的电位范围内具有高的化学稳定性和好的流

表 3.1 电池常用负极材料的性能

负极材料	25℃下标准电位*/V	密度/g·cm^{-3}	熔点/℃	价态变化	电化学当量		
					A·h·g^{-1}	g·A^{-1}·h^{-1}	A·h·cm^{-3}
Li	-3.01	0.54	180	1	3.86	0.259	2.08
Na	-2.71	0.97	97	1	1.16	0.858	1.12
Mg	-2.38	1.74	650	2	2.20	0.454	3.80
Al	-1.66	2.70	659	3	2.98	0.335	8.10
Ca	-2.87	1.54	851	2	1.34	0.748	2.06
Fe	-0.44	7.85	152	2	0.96	1.04	7.50
Mn	1.05	7.42	-	2	0.98	1.02	7.24
Cd	-0.40	8.65	321	2	0.48	2.10	4.10
Pb	0.13	11.3	327	2	0.26	3.87	2.90
Zn	-0.76	7.10	419	2	0.82	1.22	5.80
Ni	-0.72	8.60	-	2	0.92	1.09	7.85

* 以标准氢电极为基准。

动性能。最常见的电解液是电解质的水溶液和有机介质溶液，有时也用固体电解质。

隔膜是将电池正、负极分隔开以防止两极直接接触而短路的无机或有机膜。对于隔膜要求具有高的离子传输能力，这样电池的内阻就相应减小，且隔膜应具有极低的电子导电能力，好的化学稳定性和一定的机械强度等。常用的隔膜有浆层纸、微孔塑料、微孔橡胶、石棉、玻璃毡和全氟磺酸膜（如 Nafion）等，锂电池中常用聚丙烯或纤微纸作为隔膜。

§3.1.2 化学电源的主要性能[1,2]

1. 化学电源的电动势和开路电压

电池的电动势（electromotive force，E）又称理论电压，是指没有电流流过外电路时电池正负两极之间的电极电势差，其大小是由电池反应的 Gibbs 自由能变化来决定的。由于 Gibbs 自由能的减小等于化学反应的最大有用功，故电池的电动势也就是放电的极限电压。电池的电动势测量一般通过对消法进行。

电池的开路电压（open circuit voltage，OCV）是在无负荷情况下的电池电压，只有可逆电池的开路电压才等于电池电动势，一般电池的开路电压总小于电池的电动势。

2. 工作电压和电池的内阻

电池的工作电压（V）是指电池有电流流过时的端电压，它随输出电流的大小、

放电深度和温度等变化而变化。当有电流流过电池时，会产生电化学极化、浓差极化和欧姆极化等，使得电池的工作电压总低于开路电势。

表征电池放电时电压特性的术语还有额定电压、中点电压和截止电压。额定电压是指电池工作时公认的标准电压。如碱性锌锰电池的额定电压为 1.50V，镉镍电池的额定电压为 1.20V。中点电压是指电池放电期间的平均电压，而截止电压是指电池放电终止时的电压值，是放电倍率的函数，截止电压一般是由电池制造商规定的。

当电池外加一负载时，外线路中有电流通过，电池对外做电功，电池的工作电压为：

放电时，
$$V = E - |\eta_+| - |\eta_-| - IR_\Omega - IR_p \tag{3.1}$$

充电时，
$$V = E + |\eta_+| + |\eta_-| + IR_\Omega + IR_p \tag{3.2}$$

式中，E 为电池电动势，I 为工作电流，η_+ 和 η_- 为正极和负极的极化超电势，R_Ω 和 R_p 分别为欧姆内阻和有电流通过时的极化内阻。

化学电源的电动势（或开路电压）与工作电压的差值除以通过的工作电流 I 即为化学电源的内阻：

$$R = \frac{E - V}{I} \tag{3.3}$$

化学电源的内阻 R 由欧姆内阻和极化内阻组成，极化内阻 R_p 可表示为：

$$R_p = \frac{|\eta_+| + |\eta_-|}{I} \tag{3.4}$$

极化内阻是指电池工作时由于电化学极化和浓差极化而引起的，因而极化内阻的大小与电极材料的本质、电池的结构、制造工艺和工作电流的大小等有关。为降低电池的极化内阻，电极一般做成多孔电极以提高电极的表面积，同时，尽量选择电极反应时具有高交换电流密度的活性物质。

欧姆内阻为电池组件的离子电阻和电子电阻之和，包括了电解液的欧姆内阻、电极材料上的固相欧姆电阻和隔膜的电阻等。为减小化学电源的欧姆内阻，需缩短正负极间的距离，增加隔膜离子导电能力，并使用具有高电导率的电解液；如果活性物质的导电性差，则要加入导电剂以降低电极的欧姆内阻，使电池构型最佳化，保持两电极之间电流的均匀分布。

3. 电流和反应速率

前已述及，电化学反应速率的大小是通过电流的大小衡量的，因此，电流（cur-

rent, i)是电池放电(或充电)速度的一种量度,它与电池活性物质发生电极反应时的电子迁移速度、电解质中的离子迁移速率、电池的制造工艺和电池大小等有关。外电路上电子流过的速率等于每个电极/电解质界面上的电荷迁移速率,因此,电化学过程的速率可以由连接在外电路中的安培表直接读出。流过电池的电流越大,由于内阻的存在,使电池的放电电压下降,电极上活性物质来不及反应,导致了电池容量的下降。对于电池反应,能承受的充、放电电流的大小反映了反应的可逆性。为降低电极反应的极化、提高电池所能承受的电流,电极一般做成多孔扩散电极。

4. 电池的容量及影响因素

电池容量(capacity, C)是指在一定放电条件下,电池放电到终止电压时所放出的电量,单位为库仑(C)或安时(A·h)。显然,电池容量不是定值,它与电池的大小(即活性物质用量)、放电速度(即放电电流的大小)和放电的截止电压等有关。电池理论容量可通过法拉第定律来计算:

$$C = \frac{mzF}{M} \tag{3.5}$$

式中,M 为活性物质的摩尔质量,m 为活性物质的质量,z 为电池反应中电子的计量数,C 即为电池放电的容量,单位为库仑或安时,两者换算关系为 96500 库仑相当于 26.8 安时。而实际容量则通过以下关系式计算:

$$\text{恒电流放电},C = \int_0^t i(t)\mathrm{d}t = it \tag{3.6}$$

$$\text{变电流放电},C = \int_0^t i(t)\mathrm{d}t \tag{3.7}$$

$$\text{恒电阻放电},C = \int_0^t i(t)\mathrm{d}t = \frac{1}{R}\int_0^t V(t)\mathrm{d}t \tag{3.8}$$

式中,C 为放电容量,i 为放电电流,V 为放电电压,R 为放电电阻,t 为放电到终止电压的时间。

图 3.1 为电池在不同放电模式下的放电曲线。根据放电条件和放电曲线可以知道电池的放电容量、电池的工作特性等。假设电池的放电电流在开始放电时相同,这样在不同放电模式下放电时的电流大小将不尽一样,如图 3.1(a)所示。图 3.1(b)表示三种不同放电模式下电池放电电压对放电时间关系曲线。由于恒电阻模式的平均放电电流最低,因此该模式的使用时间最长。图 3.1(c)和图 3.1(d)表示假定相同平均放电电流下三种模式放电时的电流或电压与放电时间的关系。在

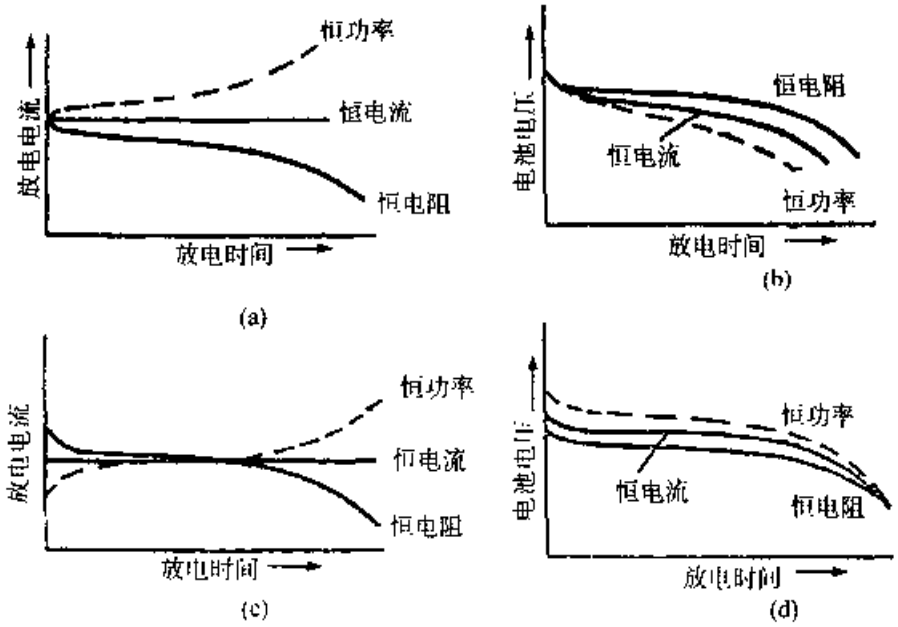


图 3.1 电池在不同放电模式下的放电曲线

这些条件下,电池使用时间大致相同,但恒电阻模式下的电压调节最好,然而,恒功率模式(电池保持恒定的输出功率 $I \times V$)在电池整个寿命期间具有向负载提供最均匀功率的优点,从而使电池的能量得到最有效的利用。

实际上,电池放出的能量只是理论容量的一部分。这不仅是因为非反应成分(电解液、隔膜、外壳等)增加了电池的质量和体积,而且由于欧姆极化和电化学极化等的存在,导致了电池的实际容量总是小于电池的理论容量,其比称为活性物质利用率 η。

$$\eta = \frac{\text{电池实际容量}}{\text{电池理论容量}} \times 100\% = \frac{\int_0^t i\,dt}{mzF/M} \tag{3.9}$$

电池容量是评价电池性能最重要的指标之一,实际生产中常用比容量来反映电池的容量性能。比容量是指单位质量或单位体积电池所输出的电量,分别以 $A \cdot h \cdot kg^{-1}$ 和 $A \cdot h \cdot L^{-1}$ 表示。质量比容量间接地反映了活性物质的利用率,而体积比容量则反映了电池结构的特征。对于不同的电池使用比容量要较使用容量更具有可比较性。需要指出的是表征电池容量特性的除理论容量和实际容量外,还有额定容量。额定容量是指在设计和生产电池时,规定或保证在指定的放电条件下电池应该放出的最低限度的电量。

电池容量的大小是评价电池性能的重要指标。而电池容量可通过放电时的放电曲线测定。显然,电池的容量与放电条件密切相关。电池的放电条件一般指放

电电流、放电深度、放电形式、放电期间电池的温度等。

放电电流的大小对电池容量有较大的影响。对于给定的电池，由于欧姆内阻和有电流通过时极化内阻的存在，电池容量和放电电压随放电电流的增加而减小，电池的使用寿命也随着减小。只有当电池以很小的电流放电（称为库仑滴定）时，才能接近理论电压和理论容量。电池放电电流的大小常用放电倍率表示，即对于一个具有额定容量 C 的电池，按规定的小时数放电的电流。

$$\text{放电倍率} = \frac{\text{额定容量 (A·h)}}{\text{放电电流 (A)}} \tag{3.10}$$

例如，某电池额定容量为 20A·h，若以 4A 电流放电，则放完 20A·h 的额定容量需要 5h，即以 5h 率放电，放电倍率表示为“$C/5$”（或“$0.2C$”）；若以 0.5h 率放电，对于额定容量为 20A·h 的电池，就是用 40A 的电流放电，放电倍率为“$C/0.5$”（或“$2C$”）。根据放电倍率的大小，电池可以分成低倍率（$<0.5C$）、中倍率（$0.5\sim3.5C$）、高倍率（$3.5\sim7C$）和超高倍率（$>7C$）四类。放电倍率越大，表示放电电流越大，电池容量亦会降低较大。

放电深度对电池的容量和性能亦有影响。放电深度（depth of discharge，DOD）是指电池放电量占其额定容量的百分数。理想的电池在整个放电过程中应该保持一个恒定的工作电压，然而大多数电池只有在较低的放电深度时才保持平稳的工作电压。因此，尽管放电深度大时电池能放出较多的容量，但考虑到电池的工作性能，一般情况下电池放电深度只为额定容量的 20%～40%，这一点对于二次电池特别重要。因为对于二次电池，电池的放电形式和放电时的温度对容量和性能也有影响。当电池以一定的电流放电一段时间后搁置时，电池的开路电压会上升，并呈现锯齿形放电曲线，图 3.2 所示为电池连续放电和间隙放电时的放电曲线。依图可见，间隙放电时电池的容量要较连续放电时为大。特别当以大电流放电时，间隙放电会使电池容量有较大的提高。此外，电池放电时的温度对其容量、寿命和电压特性也有影响。一般情况下低温放电时，体现为电池活性物质化学活性的降低和电池内阻的增加，从而导致了工作电压和电池放电容量的降低；高温放电时，虽然可以加速电极反应的速度和电解

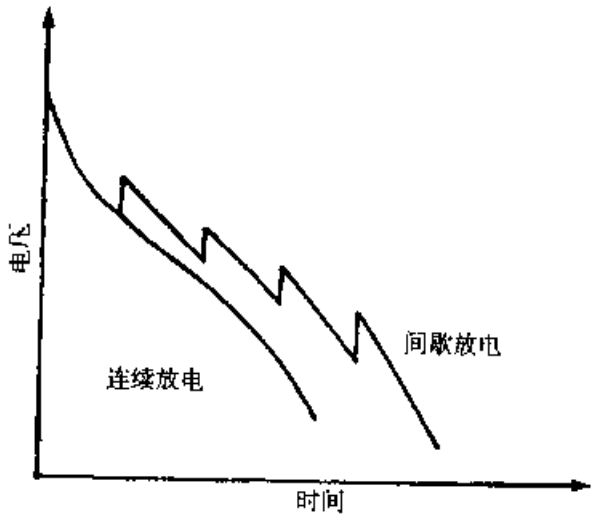


图 3.2 电池连续放电和间隙放电时的放电曲线

液的扩散速度，降低了极化，但温度太高，放电期间可能导致一些组分的物理的或化学的变性，有时足以造成容量的损耗。因此，大部分电池一般在 20～40℃之间放电时即可获得较好的性能。当然，温度对电池放电容量和性能的影响程度因电池而异，需具体情况具体分析。

综上所述，在电池的放电实验中，可以测得电池的开路电压、工作电压、截止电压和放电时间等数据。通过放电时的工作电压-放电时间关系曲线(放电曲线)，可以计算出电池的放电容量、能量、功率等，同时如再知道电池的质量或体积，还可以计算出电池的能量密度和功率密度等。因此，通过放电曲线可以评价电池性能的优劣。

5. 比能量和比功率

电池的能量是指在一定放电条件下，电池所能作出的电功，它等于放电容量和电池平均工作电压的乘积，常用单位为瓦·时(W·h)。电池的比能量(或能量密度)是指单位质量或单位体积的电池所输出的能量，分别以 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$ 和 $W\cdot h\cdot L^{-1}$ 表示。各种各样的电池在可逆电位下工作时其理论能量密度值为 200～500 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$，然而实际能量密度的值只有 20～100 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$，且随着超电势的增加而降低。例如铅酸电池在实际使用时其能量密度只有 30～35 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$，远小于理论值。

电池的功率是指在一定放电条件下，电池在单位时间内所输出的能量，其单位为瓦(W)或千瓦(kW)。电池的比功率(或功率密度)是指单位质量或单位体积的电池所输出的功率，分别以 $W\cdot kg^{-1}$ 和 $W\cdot L^{-1}$ 表示。一个电池的功率密度大，表示在单位时间内，单位质量或单位体积的该电池输出的能量较多，即表示此电池能用较大的电流放电。一般来讲，对于一个给定的电池，功率密度的大小取决于放电速率，范围为 10 ～300$W\cdot kg^{-1}$。在放电过程中，电池的比功率总是不断下降的。

电池的比能量和比功率同样是评价电池性能的重要指标。

6. 电池的寿命

电池的寿命包含有三种涵义。使用寿命是指在一定条件下，电池工作到不能使用的工作时间。循环寿命是指在二次电池报废之前，在一定充放电条件下，电池经历充放电循环的次数，对于一次电池、燃料电池则不存在循环寿命。显然，循环寿命越长，电池的可逆性能就越好；循环寿命与放电深度、充放电电流和温度等有关。贮存寿命是指电池性能或电池容量降低到额定指标以下时的贮存时间，影响电池贮存寿命的主要原因是电池自放电。

7. 自放电

自放电(self-discharge)是指由于电池中一些自发过程的进行而引起的电池容量的损失。电池在贮存和使用时都会发生自放电现象。引发电池自放电的原因主要有以下几点:(1) 不期望的副反应的发生,如在铅酸电池的正极上发生了以下反应:

$$PbO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O + 1/2O_2$$

(2) 电池内部变化而导致的接触问题,(3) 活性物质的再结晶,(4)电池的负极大多使用的是活泼金属,可能发生阳极溶解,(5) 无外接负载时电池在电解质桥上的放电等。

电池自放电的大小一般用单位时间内电池容量减少的百分数来表示。一般地讲,电池自放电的速率并不是一个常数,随着温度升高,自放电增加,因此电池有一个贮存期,且电池应放在阴凉干燥处。

8. 过充电

对于二次电池,有时难以保证电池刚好完成充电过程。如果充电时间太长,电池可能会被过充电,此时必然会出现新的电极反应,如水的电解,从而影响电池的循环寿命。但一般来讲,只要不经常过充电,对电池的性能影响就不会太大。

§3.1.3 化学电源的选择和应用[1]

理想的电化学电池显然应是一种廉价、大容量、输出功率范围广、工作温度和环境条件限制小、贮存寿命长、十分安全和用户满意的电池。事实上,这种在各种工作条件下提供最佳性能的理想电池是不存在的。但是,不同的用途需要使用不同型号的电池和结构,而每种型号的电池和结构都是在指定的工作条件才具有优良的性能。为了在应用时使不同型号的电池和结构发挥最佳性能,针对每一个具体的应用场合,选择最有效的电池并合理使用该电池是至关重要的。

为了某种特殊用途选择最有效的电池时,有许多因素必须加以考虑。但特别要注意衡量每一种可能选用的电池的有关特性是否符合指定设备的要求,从而选择出最能满足该种设备要求的某种电池。

选择电池时还应考虑影响电池性能的因素,考虑设备能否确保电池维持最佳性能的必要条件。选择电池和设备研究应同时进行,这样可以最有效地综合权衡电池性能和设备要求。

选择电池时须考虑的重要事项如下:

(1) 电池类型:一次电池、二次电池、贮备电池或燃料电池。

(2) 电化学体系:锌锰、镉镍、锌银、铅酸、锂离子或其他(视其电池性能与设备主要要求而异)。

(3) 电压:额定电压或工作电压、最高电压和最低电压范围、放电曲线形状等是否影响设备的要求。

(4) 负载和放电形式:恒电流、恒电阻或恒功率放电;单值或可变负载,脉冲负载。

(5) 放电制度:连续放电或间歇放电。

(6) 温度:要求电池的工作温度范围。

(7) 使用时间:需要的工作时间长短。

(8) 物理性能:尺寸、形状、质量等。

(9) 贮存性能:贮存时间,充电态或放电态、温度、湿度和其他条件。

(10) 充放电循环(如是二次电池):浮充或循环使用,循环寿命和湿搁置寿命要求,充电设备的特性,充电频率。

(11) 环境条件:振动、冲击、离心等;气候条件(温度,气压等)。

(12) 安全性和可靠性:失效率;不能漏气或漏液;三废及其排放等。

(13) 苛刻的工作条件:极长期或极高温贮存、备用或使用;特殊用途的高可靠性;贮备电池的快速激活;电池特殊包装(压力容器等);高冲击、高离心和无磁性。

(14) 维护和补充:电池易得,能就近供应,更换方便;充电设备可靠;要求特殊运输、回收或处理。

(15) 成本:一次性购置费;一次性使用或循环寿命成本。

此外,应注意的是,即使对某种相同规格的电池或电池组,不同电池制造厂生产的电池性能也可能存在一定的差别。在产品批量生产过程中,批与批之间性能也有的不一致,这是在任何生产过程中实际存在的问题。不一致性的程度取决于生产过程的质量控制,以及电池的应用和使用。使用条件越苛刻,产品性能的不一致性越大。要获得具体的工作特性,应查阅制造厂提供的有关数据。

化学电源是十分重要的电源。与其他电源相比,它具有能量变换效率高、使用方便、安全可靠、少维护和易满足用户要求等特点。因此,它在世界各国的工业、军事及其他部门有极其广泛的用途。

一次电池,常用于低功率到中功率放电。它们使用方便,相对价廉。外形多以圆柱形、扣式和扁形形式存在。常以单体电池或电池组的形式用于各种便携式电气和电子设备。圆柱形电池广泛用于照明、信号、报警、半导体收音机、收录机、计算机、玩具以及剃须刀、吸尘器等家庭和生活用品上。扣式电池广泛用于手表等场合,薄形电池用于 CMOS 电路记忆贮存电源。同时,一次电池还广泛应用于军事便携通讯、雷达、夜间监视、气象仪器和导航仪器等。

二次电池及其电池组,常用于较大功率的放电,如用作汽车启动、照明和点火等的电源。二次电池的另一主要用途是辅助和(备用)应急电源,以及(浮充状态下)负荷平衡供电。它作为卓有成效的电化学贮能装置,在人造卫星、宇宙飞船和空间站方面,在潜艇和水下推进方面,在电动车辆方面,越来越显示出新的生命力。

贮备电池,常在特殊的环境下使用。如:贮备热电池和贮备锌电银电池经多年长期贮存之后能在短时间内高倍率放电,用作导弹电源。在微安级低倍率放电条件下工作的固体电解质电池,贮存寿命或工作寿命特别长,可用作心脏起搏器和计算机贮存电源等可靠性要求特别高和寿命特别长的场合。

燃料电池,用作长时间连续工作的场合。它已成功地应用于"阿波罗"飞船等的登月飞行和载人航天器中。同时,正在进一步研制的各种类型的燃料电池有望作为电动车辆和电站等的电源。

§3.2 一次电池

§3.2.1 一次电池的通性及应用

一次电池(原电池)为电池放电后不能用充电的方法使它复原的一类电池。这类电池不能再充电的原因是由于电池反应或电极反应的不可逆性或条件限制使电池反应很难可逆地进行所决定的。一次电池是一种方便的电源,可用于便携电器和电子仪器,照明、照相器材、手表、计算器、存贮器备用电源以及其他多种用途,不必依靠市电,可自由移动。一次电池的主要优点是方便、简单、容易使用,维修工作量极少。其大小和形状可根据用途来设计。其他优点有:贮存寿命长,适当的比能量和比功率,可靠,成本低。

一次电池已有 100 多年的历史了,但直到 1940 年,广泛应用的只有锌锰干电池一种。在第二次世界大战和战后时期,不仅锌锰电池系列取得了长足的进步,而且出现了新型优良的电池,容量也有了提高,早期的锌锰电池能量密度低于 $50W\cdot h\cdot kg^{-1}$,现在的锂电池能量密度高于 $500W\cdot h\cdot kg^{-1}$。二次大战时,电池的贮存寿命在常温下只有一年;目前传统电池的贮存寿命是 2~4 年。新型锂电池的贮存寿命,在保存温度达 70℃时预计可达 10 年;低温应用已从 0℃扩大到 -44℃,又到 -55℃。新的一次电池的功率密度也有了成倍的提高,大约从 $10W\cdot kg^{-1}$ 提高到 $250W\cdot kg^{-1}$。

一次电池性能方面的改进开拓了许多新的应用领域。较高的比能量使得电池的大小和重量有了明显的减小。尺寸和重量的减小与电子技术的进步保持同步,使许多新型便携收音机、通讯及电子仪器可供实用。较高的比功率使得设计轻便电子设备,诸如测距仪、雷达监测系统、发报机、以及其他高功率用途仪器成为可

能。而在以前这些都必须用二次电池或公用电源，这就不像一次电池那样方便和无需维修。目前许多一次电池都具有较长的贮存寿命，因此产生了一些新的应用，比如用在医疗电子仪器及贮存器备用电源和其他需长时间应用的用途，另外有助于改善由电池操作的设备的寿命和可靠性。

现在世界一次电池市场消费每年高达约 40 亿美元，并以每年超过 10% 的增长率增长。这些一次电池大多数是为人们熟知的圆柱或扁形扣式电池，容量都低于 20A·h。少量大型电池容量可达几千安时，它们用于信号装置、不依靠市电的备用电源、以及其他军事等特殊用途。

一次电池是一种轻便能源，已被广泛用于民用的各种小型电器具中。一次电池有许多类型，按使用的电解液分类可分为碱或酸性电池、盐类电解质电池、有机电解质溶液电池和固体电解质电池几大类。表 3.2 列出了一些实用的一次电池及其有关性质。

表 3.2 实用的一次电池及其有关性质

分类	电极		电解质	电池反应	电动势/V	工作电压	理论容量*
	正极	负极					
盐类电解质电池	MnO_2	Zn	$NH_4Cl/ZnCl_2$	$Zn+2MnO_2+2NH_4Cl\longrightarrow 2MnOOH+Zn(NH_3)_2Cl_2$	1.5	1.2	224
	O_2	Zn	$NH_4Cl/Zn\longrightarrow Cl_2$	$Zn+1/2O_2\,ZnO$	1.4	1.2	800
	CuCl	Mg	NaCl 或 KCl	$Mg+2CuCl\longrightarrow MgCl_2+2Cu$	1.6	1.3	241
酸或碱性电解质电池	MnO_2	Zn	KOH	$Zn+MnO_2+2H_2O+2KOH\longrightarrow Mn(OH)_2+K_2[Zn(OH)_4]$	1.55	1.20	224
	MnO_2	Mg	KOH	$Mg+2MnO_2+2H_2O\longrightarrow 2MnOOH+Mg(OH)_2$	2.8	1.7	271
	HgO	Zn	KOH	$Zn+HgO\longrightarrow ZnO+Hg$	1.34	1.2	190
	Ag_2O	Zn	KOH	$Zn+Ag_2O+H_2O\longrightarrow Zn(OH)_2+2Ag$	1.6	1.5	180
	PbO_2	Zn	H_2SO_4	$Zn+PbO_2+2H_2SO_4\longrightarrow PbSO_4+ZnSO_4+2H_2O$	2.2	1.8	220
	MnO_2	Li	$LiClO_4$	$Li+MnO_2\longrightarrow LiMnO_2$	3.5	2.7	310
有机电解质溶液电池	$SOCl_2$	Li	$SOCl_2/LiAlCl_4$	$4Li+2SOCl_2\longrightarrow 4LiCl+S+SO_2$	3.6	2.8	450
	$(CF_x)_n$	Li	$LiClO_4$	$xLi+(CF_x)_n\longrightarrow nxLiF+nC$	3.1	2.5	860
	CuO	Li	$LiClO_4$	$2Li+CuO\longrightarrow Li_2Cu\,O$	2.35	2.0	298
固体电解质	RbI_3	Ag	$RbAg_4I_5$	$4Ag+2RbI_3\longrightarrow Rb_2AgI_3+3AgI$	3.66	2.8	

* 理论容量的量纲为 $A\cdot h\cdot kg^{-1}$，计算时仅考虑了活性正极和活性负极材料的质量。

§3.2.2 碱性锌锰电池

锌锰干电池(G. Leclanche 电池)已有 100 多年发展历史,它具有低成本、令人满意的性能和立即可用的特点,至今仍是使用最为广泛的一种一次电池。随着科学技术的发展,G. Leclanche 电池系列出现了改进型,碱性锌锰电池和空气极化电池可视为其改进型。锌锰干电池已由最初的 NH_4Cl 作电解液发展为以 $ZnCl_2$ 或 $MgCl_2$,浓 KOH 作电解液的几种类型。碱性锌锰电池在允许的放电强度、低温下的工作能力、比能量和贮存性能等方面都超过了 G. Leclanche 电池,已逐渐代替了原有的以盐类作电解质的锌锰电池。盐类电解液的锌锰电池表示为:

$$(-)Zn|NH_4Cl + ZnCl_2|MnO_2, C(+)$$

负极反应:

$$Zn - 2e \longrightarrow Zn^{2+}$$

正极反应:

$$2MnO_2 + 2H_2O + 2e \longrightarrow 2MnOOH + 2OH^-$$

放电过程中离子反应:

$$Zn^{2+} + 2NH_4Cl + 2OH \longrightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2H_2O$$

电池反应:

$$Zn + 2MnO_2 + 2NH_4Cl \longrightarrow 2MnOOH + Zn(NH_3)_2Cl_2$$

电池采用含 NH_4Cl 和 $ZnCl_2$ 的水溶液作电解液(pH≈5),采用 Zn 和石墨分别作为负极和正极的集电器。依据在 25℃时电池反应的 Gibbs 自由能变化($\Delta_r G_m^\ominus = -257kJ \cdot mol^{-1}$),计算出电池的可逆电池电动势约为 1.55V。电池的开路电压与采用的 MnO_2 种类、活性物质的组成等有关,开路电压为 1.50V 左右。该电池放电电压较稳,但自放电现象较明显(每年损失约 30%),这可能是由于锌电极与 NH_4Cl、水和溶解的氧气发生了作用,并形成难溶钝化膜所致。电池其他特性可参见表 3.2。

碱性二氧化锰电池在过去的 20 年中作为商品电池已得到快速的发展,且一次电池的绝大部分市场已被该种电池所占有。这种碱性电池在低放电速率及间隙放电条件下的容量和性能要高于普通干电池。在高放电速率及连续放电的条件下前者要远远超过后者,此时碱性电池的性能要优于干电池 5 倍或更高。且低温下的工作特性亦优于其他水溶液电解液的一次电池。由于该电池采用了钢制外壳,从

而可以有效地密封,提高了电池的防漏特性和储存寿命。该电池的特点是自放电小、内阻小、放电电压比盐类电解液的要高且稳定,同时由于电解 MnO_2(EMD)的使用,电池具有较高的容量,已代替盐类电解液的电池。

碱性电解液的锌锰原电池表达式为:(-)Zn|浓 KOH|MnO_2,C(+)。

负极反应:

$$Zn + 2OH^- - 2e \longrightarrow Zn(OH)_2$$

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$$

正极反应:

$$MnO_2 + H_2O + e \longrightarrow MnOOH + OH$$

$$MnOOH + H_2O + e \longrightarrow Mn(OH)_2 + OH^-$$

电池反应:

$$Zn + MnO_2 + 2H_2O + 2OH^- \longrightarrow Mn(OH)_2 + [Zn(OH)_4]^{2-}$$

电池采用浓度为 7~14mol·L^{-1}的浓 KOH 溶液作电解液,从电池反应可以看出,在25℃时 Gibbs 自由能变化的数据与电解液浓度有关,由此计算出电池的电动势为1.55~1.85V。该种电池的工作电压约为 1.20V,实际工作电压值取决于放电负荷和电池荷电状态。通常规定单体电池的截止电压为 0.9V,但对于大电流放电,截止电压值可取更低些。碱性锌锰电池放电反应包括了 MnO_2 阴极还原和锌的阳极溶解。当正极 MnO_2 以单电子反应放电($MnO_2 + H_2O + e \longrightarrow MnOOH + OH^-$)时正极的理论容量为 0.31A·h·$g^{-1}$,随着放电过程的进行,MnOOH 最终转变为 $Mn(OH)_2$($MnOOH + H_2O + e \longrightarrow Mn(OH)_2 + OH^-$)。图 3.3 为碱性锌锰电池的放电曲线。

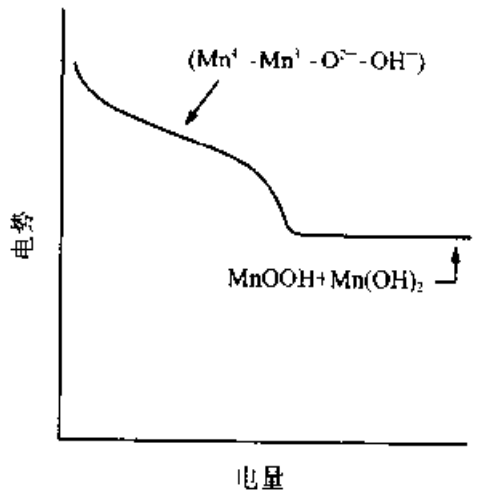
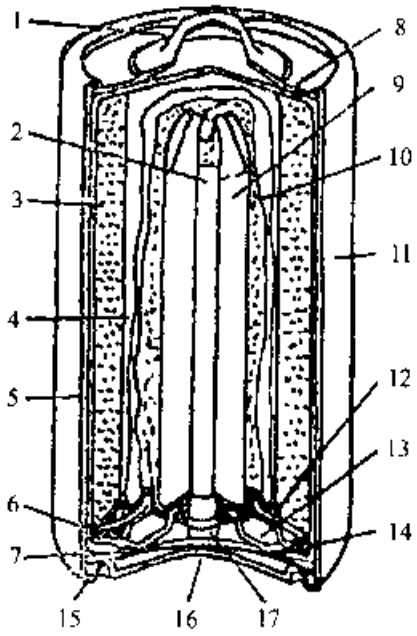


图 3.3 碱性锌锰电池的放电曲线

碱性锌二氧化锰的主要特征是具有高密度的二氧化锰阴极，大面积的锌阳极以及高导电性能的 KOH 电解液。电池的正极由 70%的电解 MnO_2、10%的石墨和 1%～2%的乙炔黑以及适量的黏合剂和电解液等混合通过模压而成。考虑到电池的储存寿命，要严格控制电解二氧化锰中的杂质含量。电池的负极由一定粒径分布(0.0075～0.8mm)的高纯度的锌粉(70%～80%)、黏接剂(6%)、KOH 溶液以及表面活性剂等添加剂挤压成凝胶状或粉末电极，有时也在负极中添加极少量铅以提高电极的耐腐蚀性能。需要特别指出的是，考虑到锌在与碱溶液接触时的热力学不稳定性，早期的锌电极制备工艺中加入了 4%～8%的 Hg 以降低氢气的析出，但顾及到 Hg 对环境的污染，现在 Hg 的使用已基本杜绝了，代之以适量的表面活性剂。同时，为了降低锌负极在碱性电解液中的自放电速度，电解液常预先用 ZnO 饱和。



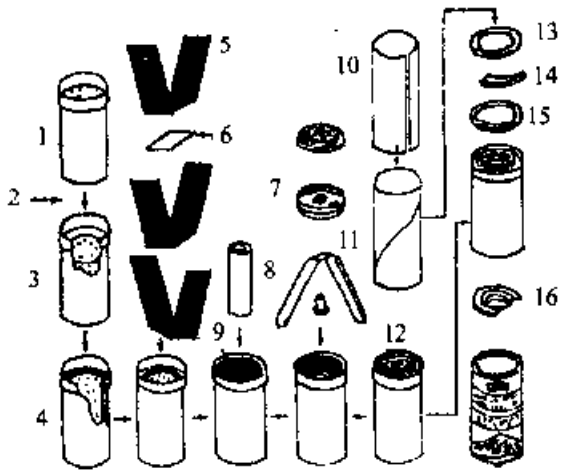
1. 电镀铜上盖(+)；2. KOH 电解质；3. MnO_2 阴极；4. 尤纺纤维隔离物；5. 复合有聚乙烯的牛皮纸；6 金属突出物；7. 纸板绝缘物；8. 钢筒；9. 黄铜集流器；10. 粉状锌阳极；11. 镀铝彩印钢外套；12. 尼龙密封圈；13. 铜制电池内底；14. 电镀弹簧铜的压簧片；15. 金属垫圈；16. 电镀的钢外底(－)；17. 黄铜铆钉

图 3.4 圆柱形碱性锌二氧化锰电池的剖视图

电池的容量和其他特性不仅取决于正、负极的组成，还与电池的结构有关。电池的结构一般有圆柱形、方形和扣式等几种。图 3.4 表示了碱性圆柱电池的结构，图 3.5 为电池的组件。与石墨和乙炔黑相混合的 MnO_2 沿钢壳的内表面压制成型，此时钢壳为正极的集流器。负极安置在中心位置，它是由粉末状的锌粉和电解液等的混合物所组成。在某些设计中采用凝胶剂来减少电解液的流动性以便使爬碱现象降至最低。用具有良好吸湿性且化学稳定性高的隔膜将正负极隔开。中心的钢集流器与锌紧密接触，并连接电池底部成为负极端。一个外绝缘套或绝缘管安置在钢壳体和外部钢夹套之间。

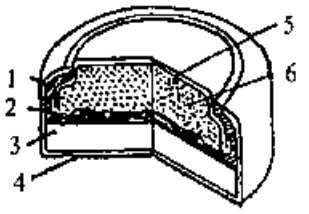
图 3.6 为典型的扣式电池的结构。通常正极在下壳(钢壳镀镍)中成型，锌粉凝胶或压制的多孔锌电极模压在覆盖铜的钢上壳中，隔膜用电解液浸湿。这种电池对于防漏的要求较高，因此，密封垫圈的选择非常重要。

最近又问世了一种容量比市售碱性锌二氧化锰电池高 50%的新型铁锌碱性电池。这种新型电池以高铁酸盐(K_2FeO_4，$BaFeO_4$)取代碱性锌二氧化锰电池中



1. 金属壳;2. 阴极混合物;3. 壳内预成型;4. 壳内阴极横压成型;5. 隔离物组件;6. 玻璃纸;7. 密封及集流组件;8. 阳极;9. 电解液;10. 钢外壳;11. 纸管;12. 拉深翻边;13. (-)盖;14. 簧片;15. 绝缘环;16. (+)盖

图 3.5 圆柱形碱性锌二氧化锰电池的组件



1. 尼龙密封圈;2. 隔离物;3. 阳极;4. 阴极壳;5. 阳极相——不锈钢镀铜;6. 凝胶阳极

图 3.6 典型扣式电池的结构

的 MnO_2,电池成流反应为:

$$MFeO_4 + 3/2Zn \longrightarrow 1/2Fe_2O_3 + 1/2ZnO + MZnO_2$$

[M=2K 或 Ba]

这种电池由于高铁酸盐良好的导电性,高速放电的时间远长于普通的电池。据说如果将高铁酸盐与金属氢化物一起组成电池,可以将只由高铁酸盐为电极的一次电池变为可充电的二次电池。然而,值得深思的是,早在一个世纪前人们就知道了高铁酸盐的存在,但其纯净物的性质却未被详尽研究过,普遍认为,高铁酸盐是不稳定的。但最近发现,如果高铁酸盐中不含有能催化其分解的 Ni(Ⅱ)和 Co(Ⅱ)杂质,即使在浓的 KOH 溶液中也可以保持数年而不分解。

§3.2.3 其他几种锌一次电池

1. 锌-氧化汞电池

锌-氧化汞电池的表达式为:(-)Zn|浓 KOH|HgO,C(+),电池的负极反应与碱性电解液的锌锰电池相同,

正极反应:

$$HgO + H_2O + 2e \longrightarrow Hg + 2OH^-$$

电池反应：

$$Zn + HgO + 2OH^- + H_2O \longrightarrow Hg + [Zn(OH)_4]^{2}$$

该电池采用浓的KOH溶液作电解液，集电器分别为Zn和石墨。依据电池反应的Gibbs自由能变化的数据计算出电池的电动势为1.35V，电池开路电压值与电动势基本一致。该电池的优点是：电动势和电压稳定，一年内变化<0.2%；比能量高、自放电小(<1%/年)；活性物质利用率高，对于锌负极接近100%，对于HgO正极约为90%；而且该电池可在较高温度下工作(到70℃)，密封性好，已用作小型医用仪器、电子表、计算器等小型仪器的电源。该电池的缺点是显而易见的，即正极材料较昂贵，且有污染的危险，低温下的工作能力差等。

2. 锌空气电池

锌空气电池直接使用空气中的氧气，将锌和氧气反应的化学能转变为电能。氧气在需要时扩散到电池中作为阴极反应物。在放电过程中空气阴极催化氧气还原，而本身并不消耗或变化。由于空气阴极非常坚实，又具有内在的无限容量，可以达到很高的能量密度，结果增大了负极锌可以利用的体积。

锌空气电池的表达式为：$(-)Zn|KOH|O_2,C(+)$

负极反应：$Zn + 2OH^- - 2e \longrightarrow ZnO + H_2O$

正极反应：$1/2O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^-$

电池反应：$Zn + 1/2O_2 \longrightarrow ZnO$

该电池以浓的KOH溶液作电解液，集电器分别为Zn和石墨。电池的电动势与空气中氧的分压有关，空气中氧的分压为21%时，根据化学反应自由能的改变值计算出电池的电动势为1.63V。由于氧电极反应的交换电流密度较小，电极很难达到热力学平衡态，一般测得的开路电压在1.4～1.5V之间。影响锌空气电池性能的主要因素是氧电极的电化学行为。为了提高氧电极的性能，一般将它制成多孔气体扩散电极，同时选用能有效催化氧气还原的物质作电催化剂。多孔气体扩散电极以活性炭作载体，以Pt，Ag，Ni，MnO_2，CoO等作电催化剂。对于气体扩散电极上氧气的还原，主要步骤为：溶解于碱性溶液中的氧分子扩散到碳电极表面，并吸附在碳电极和催化剂表面，然后再在碳电极或催化剂表面进行电化学还原。

锌空气电池主要的优点是比能量高，放电电压平稳，且工作电流平稳，进行大电流放电时性能好，可长期贮存，同时还没有环境污染问题，但由于氧电极的行为

导致了该电池低的输出功率。尽管如此，该电池已广泛用于便携式通讯设备、雷达装置、铁路和航海讯号、理化仪器的电源等。

需要指出的是，锌-氧气电池在一定条件下可以开发成为二次电池。锌-氧气二次电池是利用充电时正极产生氧气，并贮存于电池内，放电时氧气重新在正极上放电。该电池采用密封形式，能量密度高，理论上可以达到 $1320W\cdot h\cdot kg^{-1}$，实际上已达到 220～300 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$，要高于氢镍电池，且成本较一般二次电池来得低，只不过是在目前条件下电池的循环寿命影响了其竞争力，但当锌电极的变形以及充放电过程中枝晶形成和穿透等问题的解决有所突破时，其竞争力将会显著加强。

3. 锌-氧化银电池

碱性锌-氧化银电池锌粉为负极，以氧化银粉(Ag_2O 或 AgO)压制成正极，电解液为饱和了锌酸盐的浓碱溶液(20%～45%)。其电池表达式为：

$$(-)Zn|KOH|Ag_2O,C(+)$$

负极反应：$Zn+2OH^- -2e \longrightarrow ZnO+H_2O$

正极反应：$Ag_2O+H_2O+2e \longrightarrow 2Ag+2OH^-$

电池反应：$Zn+Ag_2O \longrightarrow ZnO+2Ag$

锌-氧化银电池的负极同样采用了多孔锌电极技术，正极采用了氧化银粉末电极，并添加了少量石墨以改善电极的导电性，商业化的电池中有时还混有少量的二氧化锰，以保证电池具有平稳的放电特性并延长电池的寿命。考虑到在碱性溶液中的稳定性，正极材料使用的氧化银一般为 Ag_2O。对于高倍率放电电池，电解液一般使用饱和了锌酸盐的 KOH 溶液，而 NaOH 电解液则用于低倍率放电的电池，这主要是由于两种电解液的导电能力决定的。由于 NaOH 电解液的盐析或爬碱发生率较低，所以长期使用的电池使用它作为电解液更合适。该电池对隔膜的要求较为严格，因此采用复合隔膜的组合形式，通常采用聚乙烯接枝膜、微孔聚丙烯膜和水化纤维素膜等的复合膜。

由电池反应可知，溶液中 OH^- 并不参与总反应，因此锌-氧化银电池的电动势与碱的浓度无关，电动势值为 1.605V。该电池最大的优点在于有很高的能量密度(通常为 100～150$W\cdot h\cdot kg^{-1}$)、高的容量、优越的大电流放电性能、非常平稳的放电性能以及低温性能好、储存寿命长等，另外由于氧化银电极放电过程中生成了金属银，电池的内阻基本不变，一般直到降低到截止电压以下时内阻才有明显的增大。由于具有这些优点，锌-氧化银电池已被广泛用于助听器、摄像机、计算器等电子装置上。但是该电池最大的缺点在于成本高，限制了其大范围的使用。

与锌-氧气电池一样,碱性锌-氧化银在一定条件下也可以开发成为二次电池,且开发成功的二次电池除具有一次电池的一些优点外,与目前大量生产的其他二次电池相比能量密度是最高的一种,同时还具有充电效率高、容量和能量输出效率大等特点,已成功实现了商品化。对于碱性锌-氧化银二次电池,电池的放电反应与一次电池的相似,而电池充电时发生的则是放电反应的逆反应。该种二次电池除价格较贵外,循环寿命一般只有 150 次,湿搁置寿命仅几个月到一年,比目前大量生产的其他二次电池要低得多,同时,该种二次电池在高低温时性能也不太理想,所有这些限制了该种二次电池的民用化。

§3.2.4 锂电池

锂电池是负极用金属锂或锂合金或含锂化合物的一类电池的总称。由于锂是最轻的金属(密度为 0.534g·cm^{-3}),其理论容量为锌的 4.7 倍。锂具有最低的电负性,电极电势负值最高,因此锂电池的电压高达 4V 以上,输出能量超过 200 W·h·kg^{-1}。同时锂电池工作温度范围大(-70～40℃),比功率大,且具有平稳的放电性能,具有潜在的应用前景,已被用作手机电池等。但锂电池的缺点也是明显的,安全性欠佳,价格较贵,生产工序复杂等限制了其大规模的使用。

由于金属锂高的电化学活泼性,因此,锂电池一般采用有机溶剂作为电解液。电解液最重要的性能有:必须是质子惰性的;必须不与金属锂及正极物料发生反应;必须有高的离子传导性能;应在一个宽的温度范围内保持为液态;应具有适宜的物理性能,如低的饱和蒸气压、无毒性等。一般用作锂电池中电解液的有机溶剂有乙腈(AN),2-甲亚砜(DMSO),碳酸丙烯酯(PC),1,2-二甲氧基乙烷(DME),γ-丁内酯(γ-BL)等,还有用无机溶剂的,如亚硫酰氯($SOCl_2$),硫酰氯(SO_2Cl_2)。支持电解质有:$LiClO_4$,$LiAsF_6$,$LiBF_4$,LiCl,$LiAlCl_4$ 等。

锂电池有许多种类,按是否可以充电分为一次电池和二次电池,按电解质的种类又可分为可溶正极锂电池,固体正极锂电池和固体电解质锂电池三大类。表3.3列出了几种常见的一次锂电池及其有关性能。

1. 可溶正极锂电池

Li/SO_2 电池是锂一次电池中较为先进的一种,这种电池的能量密度高达 280W·h·kg^{-1},该种电池尤其以可高功率输出和卓越的低温性能著称。电池表达式为:(-) Li| LiBr, 乙腈| SO_2,C(+)。该电池以多孔的碳和 SO_2 作为正极,SO_2 以液态形式加到电解质溶液内,电池反应为:$2Li + 2SO_2 \longrightarrow Li_2S_2O_4$。

表 3.3 几种常见锂电池及其性能

电池分类	电解液	正极	电池反应	电动势/V	C*	W**	放电曲线
可溶正极(液体和气体)	无机或有机电解液	SO_2	$2Li + 2SO_2 \rightarrow Li_2S_2O_4$	3.1	419	280	很平稳
		$SOCl_2$	$4Li + 2SOCl_2 \rightarrow 4LiCl + S + SO_2$	3.65	450		
		SO_2Cl_2	$2Li + SO_2Cl_2 \longrightarrow 2LiCl + SO_2$	3.9		500	平稳
固体正极(过渡金属化合物、含碳化合物等)	有机电解液	MnO_2	$Li + MnO_2 \rightarrow LiMnO_2$	3.5	310	200	较平稳
		$(CF_x)_n$	$nxLi + (CF_x)_n \longrightarrow nxLiF + nC$	3.1	860	200	较平稳
		Bi_2O_3	$6Li + Bi_2O_3 \rightarrow 3Li_2O + 2Bi$	2.0	350	90	较平稳
		FeS_2	$4Li + FeS_2 \rightarrow 2Li_2S + Fe$	1.8	890	130	双坪阶
		CuO	$2Li + CuO \longrightarrow Li_2CuO$	2.35	198	275	开始电压降大
		Ag_2CrO_4	$2Li + Ag_2CrO_4 \longrightarrow Li_2CrO_4 + 2Ag$	3.35	160	275	双坪阶
		V_2O_5	$Li + V_2O_5 \rightarrow LiV_2O_5$	3.6	200		双坪阶

* C 指电池的理论容量，量纲为 $A\cdot h\cdot kg^{-1}$，理论容量的计算仅考虑了活性正极和活性负极材料的质量。

** W 指电池的能量密度，量纲为 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$，指适宜放电条件下的能量密度。

由于金属锂容易与水反应，所以采用由二氧化硫和有机溶剂(乙腈)与可溶的溴化锂组成的非水电解液。此电池电解液较高的电导导致了电池较高的功率输出。SO_2 溶于电解液中，会与锂反应产生自放电现象。由于自放电过程中在锂表面生成了 $Li_2S_2O_4$ 保护膜，阻止了自放电的进一步发生以及容量损失，因而 Li/SO_2 电池的贮存寿命长(在 20℃ 下贮存 5 年，容量损失小于 10%)。然而也正是这层保护膜，导致了该电池的电压滞后现象。圆柱形 Li/SO_2 电池的结构如图 3.7 所示。

该种电池采用卷绕式结构，将压制在铜网上的锂箔、一层微孔聚丙烯隔膜、正极(由聚四氟乙烯、碳黑在铝网上混合后压制而成)和第二层隔膜螺旋形的卷绕而成。然后将卷绕极组嵌入镀镍的不锈钢外壳内。这种结构具有较大的表面积，较小的电池内阻，可以大电流放电。这种卷绕式的电池额定电压为 3.0V，通常工作电压为 2.7～2.9V，放电时工作电压较为平坦，输出功率为碱性锌锰电池的 4 倍多，且低温性能好，主要应用在军事场合。

$Li/SOCl_2$ 电池是目前世界上实际应用的电池系列中能量密度最高的一种电池，能量密度可达 $500W\cdot h\cdot kg^{-1}$。

$Li/SOCl_2$ 电池的表达式为：

$$(-)\ Li|\ LiAlCl_4,\ SOCl_2|C(+)$$

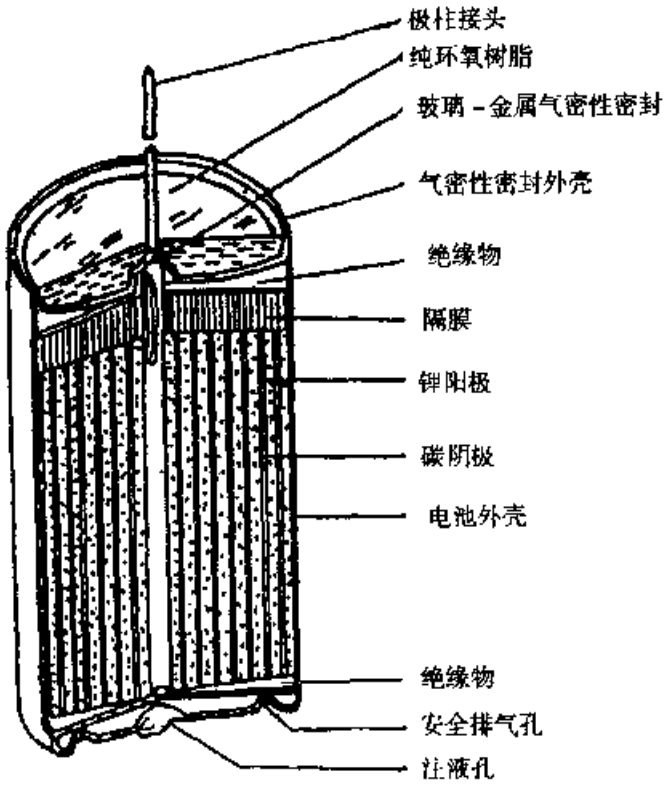


图 3.7 圆柱形 Li/SO_2 电池的剖视图

该电池以多孔碳作正极，$SOCl_2$ 既是溶剂，又是正极活性物质，电池反应为：

$$4Li + 2SOCl_2 \longrightarrow 4LiCl + S + SO_2$$

此电池的负极是压制在 Ni 网上的锂箔，正极采用乙炔黑和聚四氟乙烯等混合后，制成薄片状，压制在镍网上。电池采用卷绕式全密封结构，早期已用作心脏起搏器的电池。电池的开路电压为 3.6V，典型的工作电压范围在 3.3～3.5V，放电截止电压为 3V。与 Li/SO_2 电池一样，放电电压十分平稳，特别是以小电流放电时，电压非常平稳且基本无容量损失。此外，$Li/SOCl_2$ 电池的贮存寿命长，是最早用作心脏起搏器的电池，这主要是由于锂负极与电解液接触后导致了在负极表面生成一层 LiCl 保护层。同时电池的自放电小，低温性能好，已成功地达到商品化，在军事工业等方面得到了广泛应用。但 $Li/SOCl_2$ 电池的安全性能较差，曾经引发过爆炸，因此使用时应注意避免短路、过放电，在贮存和使用时注意温度不能太高，这样可避免高温下 Li 与 S 的热反应。

Li/SO_2Cl_2 电池是另一种无机电解质锂电池，电池表达式为：

$$(-)\ Li \mid LiAlCl_4,\ SO_2Cl_2 \mid C(+)$$

负极反应： $2\ Li - 2e \longrightarrow 2\ Li^+$

正极反应： $SO_2Cl_2 + 2e \longrightarrow 2Cl^- + SO_2$

电池反应： $2\ Li + SO_2Cl_2 \longrightarrow 2LiCl + SO_2$

此电池同样以碳作为正极，SO_2Cl_2 既是溶剂，又是正极活性物质。电池的开路电压为 3.9V，其性能稍差于 $Li/SOCl_2$ 电池。由于 Li/SO_2Cl_2 电池反应产物中无 S，所以就不会有 Li 和 S 的放热反应而引起的热失控的危险，故安全性较好，在一些领域已成为 $Li/SOCl_2$ 电池的代替品。图 3.8 为 Li/SO_2Cl_2 电池和 $Li/SOCl_2$ 电池放电性能的比较。

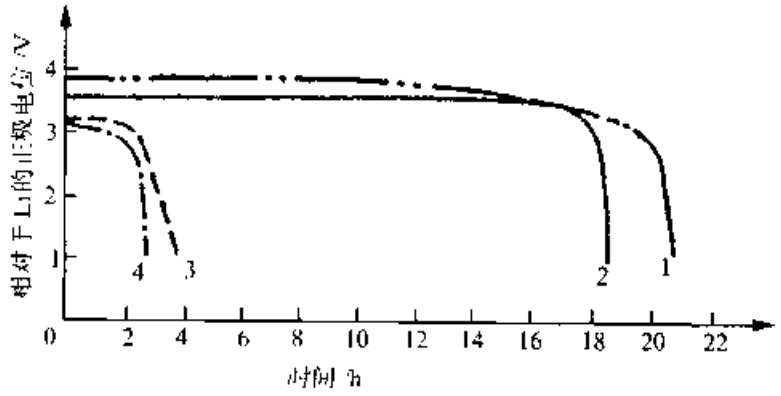


图 3.8 Li/SO_2Cl_2 电池和 $Li/SOCl_2$ 电池放电性能

2. Li/MnO_2 电池

Li/MnO_2 电池由于具有电压高（额定电压 3.0V，截止电压 2.0V），中、低倍率放电性能好（能量密度大于 $200W \cdot h \cdot kg^{-1}$），价格上有与一些传统电池竞争的能力，所以是首先商业化的一种锂/固体正极电池。Li/MnO_2 电池以金属锂为负极，电解质为 $LiClO_4$ 溶解于 PC 和 1,2-DME 混合溶剂中，正极为经过专门热处理的 MnO_2，电池表达式为：

$$(-)\ Li\ |LiClO_4 + PC + DME|MnO_2, C(+)$$

负极反应： $Li - e \longrightarrow Li^+$

正极反应： $MnO_2 + Li^+ + e \longrightarrow LiMnO_2$

电池反应： $Li + MnO_2 \longrightarrow LiMnO_2$

电池在放电过程中锂离子进入 MnO_2 晶格使锰还原。该电池大多采用圆柱形或扣式。低倍率放电使用压成式 MnO_2 粉末，高倍率放电的扣式或圆柱形电池，其正极系在骨架上涂膏做成薄型电极，然后正负极卷绕成电极对放入外壳而成。图

3.9 为圆柱形和扣式 Li/MnO_2 电池的结构示意图。

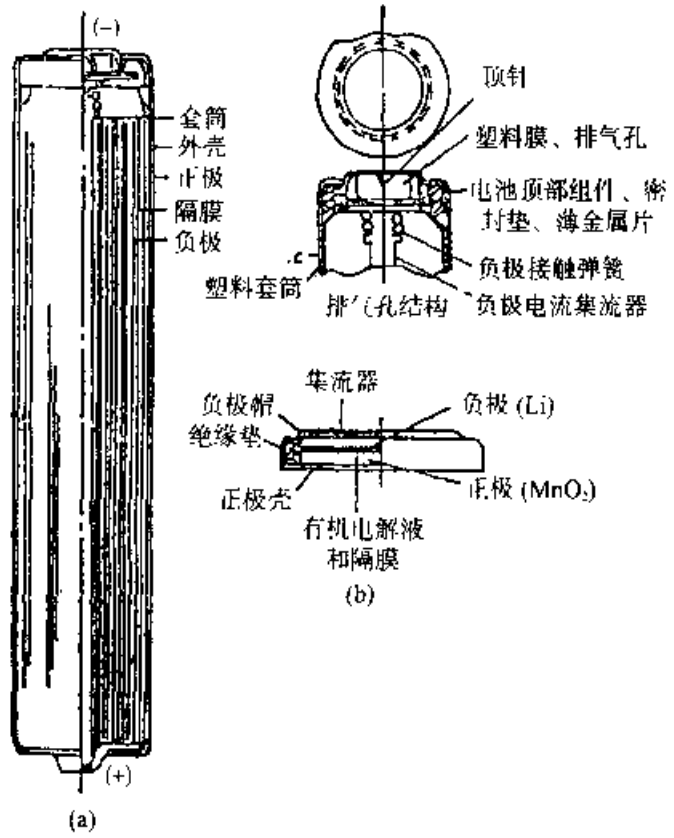


图 3.9　Li/MnO_2 电池的圆柱形(a)和扣式(b)结构示意图

电池以不锈钢外壳和石墨分别作为负极和正极的集电器。电池开路电压为 3.5V，放电电压平稳，工作温度范围广(－20～55℃)，自放电少，储存寿命长(在 20℃下保存 6 年，容量损失约 15%)。价格低廉，已广泛用于手表、照相机、计算器和记忆长的电源等。

3. 锂-聚氟化碳电池

锂-聚氟化碳电池的表达式为：

$$(-)\ Li,\ LiBF_4,\ PC + DME\ \ (CF_x)_n, C(+)$$

负极反应：　　$nx\,Li - nx\,e \longrightarrow nx\,Li^+$

正极反应：　　$(CF_x)_n + nx\,e \longrightarrow n\,C + nx\,F^-$

电池反应：　　$n\,Li + (CF_x)_n \longrightarrow n\,LiF + n\,C$

当放电进行时，固体聚氟化碳变成导电的碳，从而增加了电池的电导性，改变

了放电电压的调节性能，提高了电池的放电效率，但产生的 LiF 沉积在正极结构中易导致正极膨胀。电池的正极活性物质为固体聚氟化碳$(CF_x)_n$白色固体，$0 \leqslant x \leqslant 1.5$，该化合物是碳粉和氟($F_2$)反应生成的夹层化合物，氟原子在石墨六角环状的椅式排列的行间结合，平均行间距为 0.73nm，化合物在 400℃空气中不分解，在有机介质中也有较好的稳定性。电池以 Ni 和石墨分别作为负极和正极的集电器。开路电压随 x 值的不同而改变，理论能量密度高达 2000 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$，电池实际能量密度为 250～480 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$，放电时工作电压为 2.2～2.8V，且电池有较长的贮存寿命。图 3.10 为锂-聚氟化碳圆柱电池典型的恒电阻放电曲线(额定容量为 5 A·h)。从图上可以看出，电池在恒电阻放电时工作电压比较平稳，但放电初期电压较低，似乎有一滞后现象，这可能是由于聚氟化碳是绝缘体，在放电初期尽管添加碳粉作为导电剂，但它的导电性到底还是差些，而随着放电时间的延长，放电产物碳进一步增加了正极的导电性，减小了内阻，使工作电压回升。

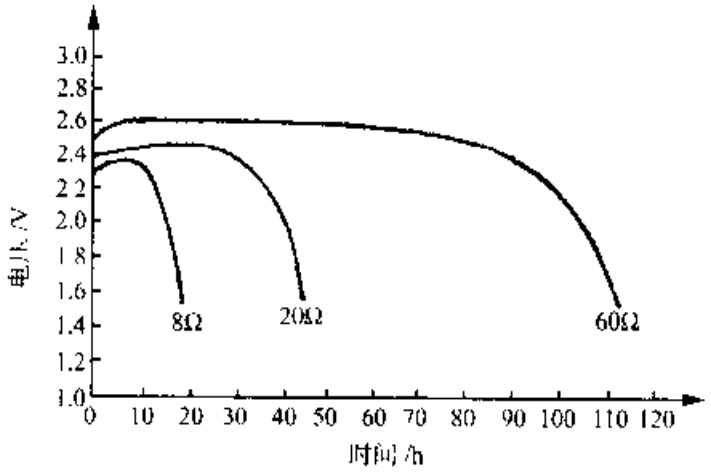


图 3.10 锂-聚氟化碳圆柱电池的典型放电曲线

锂-聚氟化碳电池的结构有扣式的，也有圆柱形的，目前这种电池已做成薄纸片式结构。该电池的负极一般将金属锂的薄片压在延展的镍网上，正极是将活性物质与 5%左右的碳黑或石墨粉以及黏合剂制成膏状后涂在网栅上，加压成型。目前这种电池已被应用于电子表、照相机、计算器等的电源，同时电池的薄型和小型化又适用于现代电子器件的要求。

§3.3 二次电池

§3.3.1 二次电池的一般性质及应用

二次电池，又称蓄电池或可充电电池，为电池放电后可通过充电方法使活性物质复原后能够再放电，且充、放电过程能反复多次循环进行的一类电池。二次电池

的重要特点是放电时化学能转变为电能，充电时电能转变为化学能并贮存于电池中，能量效率高并且影响电池循环寿命的物理变化也极小。对于实用的二次电池，必须不存在能够引起电池组分恶化、寿命丧失或能量损失的化学作用；电池必须具有通常希望的一些特性，如较高的能量密度、较低的内阻以及在较宽的温度范围内的良好性能。由于这些要求的限制，使得能成功运用于二次电池系列的材料数量受到了限制。

二次电池的存在已有 100 多年的历史。1859 年，布兰特研制出了铅酸电池，该电池目前仍然是用途最广泛的二次电池；1908 年，爱迪生发明了碱性铁镍蓄电池，该电池早期用于电动汽车，它的优点是耐用和寿命长，但由于其成本高、能量密度低，已逐渐被淘汰。镉镍电池从 1909 年开始研制，主要用于重负载工业，20 世纪 50 年代烧结极板的设计使得二次电池在功率和能量密度上有了较大的提高，并辟了其应用市场。密封镉镍二次电池的开发带来了新客户的应用，并且与密封铅酸电池共享这些要求。和一次电池一样，较老的二次电池主要性能已得到了显著改善，并出现了一些新型的二次电池，如近期出现的锂离子电池和氢镍电池，这些电池已进入了商品化应用。由于电动车辆和市电负荷平衡对高性能电池的要求，使得许多新的研制和开发工作得到了有力的支持。目前对于二次电池的研究主要集中在改善现有的电池系列的性能，并开发新的系列以适应需要。

评价二次电池性能的主要指标除在“概述”部分提及的外，还有容量效率、伏特效率、能量效率和充放电行为等。容量效率是指在一定条件下一个电池蓄电池放电时输出的电量和电池充电至原始状态时所需电量的比。如果容量效率接近于 1，表示电池充放电期间能量损失很小。伏特效率是指蓄电池放电和充电过程的工作电压之比，它反映了放电和充电过程极化的大小，伏特效率接近于 1，表示电池可逆性能好。能量效率系容量效率和伏特效率的乘积，是评价电池能量损失和极化行为的综合指标。充放电行为是评价二次电池优劣的重要指标之一，对于实用电池希望充放电曲线（特别是放电曲线）平坦，初始电压和截止电压的差值小。图 3.11 为一些常规二次电池的放电行为比较。

二次电池放电后需充电才能使活性物质复原，充电方式有恒电流充电、变电流充电和定电位充电三种类型。变电流充电是在充电开始阶段以较大电流充电，后阶段用较小电流充电，这种充电方式有助于充电完全和电池寿命的延长。定电位充电是指在充电过程中，调节充电电流，维持充电电压恒定在某一值的充电方式，充电电量可通过积分来求得。就二次电池的充电而言，充电电压为电池充电时该二次电池的端电压。对于某些电池，为了保证电池能充足电，并保护电池不过充或抑制气体的析出等，规定了充电的终止电压。必须指出，充电时外部充电设备施加的电压必须超过该电池（或电池组）的充电终止电压。

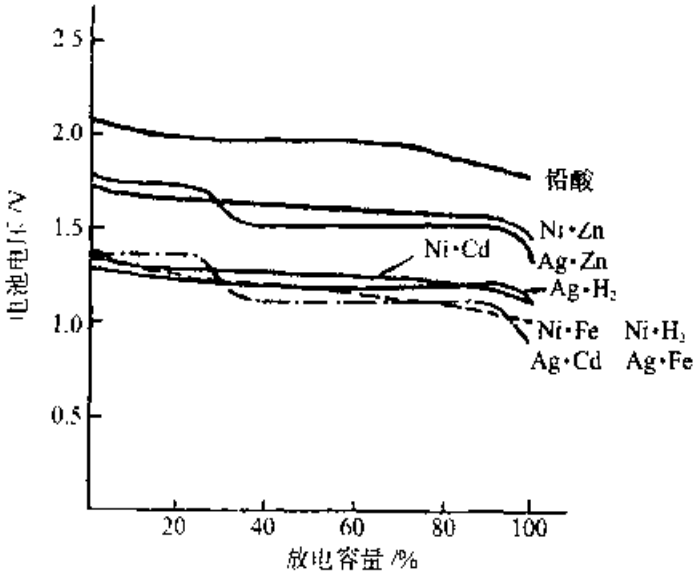


图 3.11 一些常规二次电池的放电行为比较

对于二次电池必须注意使用条件，因为二次电池的电池反应可逆性是相对的和有条件的，如多次的过放电和过充电可能会导致电池容量不可逆的降低，直至电池报废。

§3.3.2 铅酸蓄电池

铅酸蓄电池的生产已有 100 多年的历史，该电池具有低廉、工作时可靠安全、电压高且稳定，电池的容量较大等优点，仍是目前使用最普及的一种二次电池。

铅酸蓄电池的表达式为：(－)Pb|H_2SO_4|PbO_2(＋)，电池中使用的电解液是由纯 H_2SO_4 和电导水配制的密度为 1.20～1.31(相当于质量百分比浓度：28%～41%)的水溶液。由于硫酸浓度较高，参加电极反应的是 HSO_4^-，而不是 SO_4^{2-}。

负极反应：$$Pb + HSO_4^- \rightleftharpoons PbSO_4 + H^+ + 2e$$

正极反应：$$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$$

电池反应：$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$$

电极反应和电池反应表达式中正向过程表示放电，逆向过程表示充电，以下有关二次电池的电极反应和电池反应的过程均有相同的含义。

电池以海绵状铅为负极(集电器)，PbO_2 作正极，采用涂膏式极板栅结构。依据热力学数据计算出的电池电动势和开路电压一致，在 25℃时约为 2.10V，电动势值与电极本性、硫酸和水的活度有关。电池的额定电压为 2.0V，放电时的截止

电压为 1.75V，在低温下以超高倍率放电时，截止电压可降低到 1.0V。该电池的容量与放电强度和深度密切相关，并与温度有关，一般容量效率为 80%～90%，能量效率为 70%～80%，比能量为 20～40 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$。电池在放电开始时，经常发现电压有所下降，这与电极反应产生的 Pb^{2+} 形成新相 $PbSO_4$ 有关，因形成新相时一般存在结晶过电势；放电过程中，开路电位与放电电压差值增大，这与活性物料孔隙度减小和电极反应从表相深入到体相(内部)有关。充电开始时，有时会出现电压极大值，这与紧密少孔的 $PbSO_4$ 层中电解液的内阻增加有关；充电结束时，$PbSO_4$ 主要部分转化为活性物质，电压剧烈增大，然后达到稳定。

蓄电池采用 Pb 作负极，由于 Pb 易发生钝化，在电极过程中 Pb 表面形成紧附于 Pb 表面的结晶层，导致 Pb 电极导电性、活性下降，为此，在制备电极材料时常在活性物料中加入去钝化剂 $BaSO_4$ 及有机膨胀剂。加入的钝化剂 $BaSO_4$ 的作用为：$BaSO_4$ 和 $PbSO_4$ 为同晶型体，可作为 $PbSO_4$ 的结晶中心，放电过程中 $PbSO_4$ 晶体不是在 Pb 的表面而是在 $BaSO_4$ 表面开始生长，这样 Pb 就慢慢地被隔绝层所遮蔽。有机添加剂的作用为：它能吸附于 Pb 的表面，阻止 $PbSO_4$ 新的结晶中心的形成，促使在 $BaSO_4$ 上较大晶体的生长。蓄电池正极为 PbO_2，PbO_2 有 α，β 两种晶形，但 α-PbO_2 的比表面小，故利用系数低，但在充放电循环过程中 α-PbO_2 逐渐转化为更稳定的 β-PbO_2，电池的容量也随着增大。

铅酸蓄电池的循环寿命一般为 250～400 次，且电池自放电较强、影响容量和循环寿命的主要原因有：

(1) 极板栅腐蚀：Pb 电极在与 PbO_2 和酸接触的地方腐蚀以及 Pb 板栅的暴露部分充电时可能发生的阳极氧化而导致的腐蚀。这些过程的有害作用在于破坏板栅与活性物料的接触，此外，生成的 PbO_2 具有比 Pb 更大的比体积，因而使极板栅变形。

(2) 正极活性物质的脱落：是由于晶体和小于 0.1μm 的 PbO_2 颗粒同板栅分离，这一般在充电开始和结束时发生。现认为放电时 $PbSO_4$ 紧密层的形成是导致正极活性物质脱落的主要原因。同时 $BaSO_4$ 的加入也会促使脱落。为了防止正极活性物质的脱落，电极采用紧密装配，并混入玻璃纤维，有时也在活性物质中加入一些黏合剂。

(3) 负极自放电：主要原因是由于电极体系和电解液中存在的杂质(如 Fe，Cu，Mn)相互作用而使海绵铅腐蚀。铅的腐蚀速度随温度升高和硫酸浓度增大而增加。因此，为了降低自放电，必须用纯 Pb 制备活性物料的合金粉末，采用纯硫酸和电导水配制电解液，并保持适宜的运行条件。

(4) 极板栅硫酸化：表现为在电极上生成紧密的白色硫酸盐外皮，此时电池不

能再充电，原因是当蓄电池保存在放电状态时硫酸盐再结晶，因此蓄电池不能以放电状态贮存。

尽管铅酸电池具有自放电较强、有氢析出及污染等缺点，但仍是目前使用得较多的一种蓄电池，为了克服这些缺点，电化学工作者对铅酸电池进行了一些改进。如采用较轻材料制备板栅，以提高比容量；采用分散度更高的电极以提高活性物质的利用率；采用胶状电解液（加 SiO_2 或硅胶）使电池在任何情况下都能运行；采用 Pb-Ca 合金和 Pb-Sb 合金（Ca，Sb 含量约 0.1%），以降低自放电和水的分解；塑料壳的密封电池有排气闸门等。20 世纪 80 年代后期开发出的低维护和免维护电池进一步增大了该电池的实用范围。

根据铅酸蓄电池的优缺点及产生原因，以往的电池在维护和使用时应注意：选择与气候相应的 H_2SO_4 密度作为电解液（冬季密度应高些），电解液温度以低于 30℃ 为宜；每 2～3 周加蒸馏水一次，以维持电解液密度；充电后定期检查电解液密度，充电时电解液密度在 2～3h 内不变成为充电结束的依据。铅酸电池由于极板的硫酸盐化而不能在放电状态下贮存，否则将会损害电池的性能。电池尽量不要过充电，因为当电池接近全充电时，大多数 $PbSO_4$ 已转换成 Pb 和 PbO_2，充电时的电池电压变得高于释放氢气和氧气的电压（酸性 2.35V/单体电池），于是过充电反应开始，导致氢和氧气产生，最终还会使水分损耗。

铅酸电池由正负极板栅、隔膜、电解液以及壳体等主要部件组成。不同的使用场合须有相适应结构的电池与之配套。就电池结构而言，密闭式铅酸电池的出现给古老的铅酸蓄电池带来了勃勃生机，它以其优良的性能价格比，安全可靠的使用性能迅速占领了市场。图 3.12 为典型的密封胶体铅酸电池的结构图。这种胶体

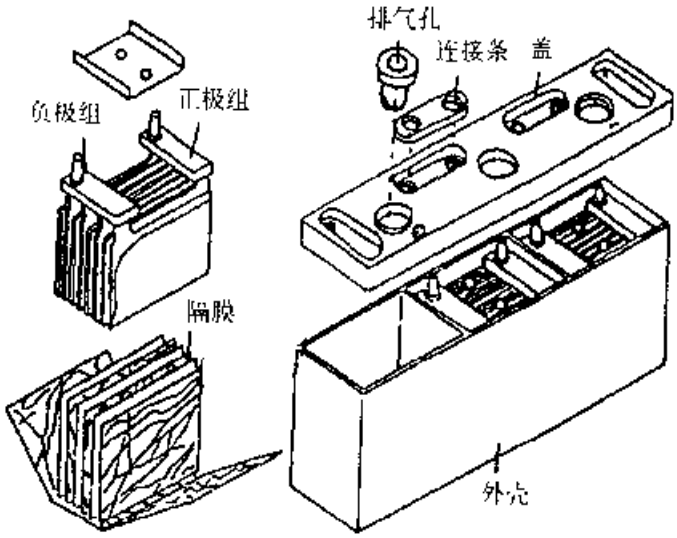


图 3.12 密封胶体铅酸电池结构图

电池系列放电容量大，放电曲线平坦，且与铅锑板栅电池比较，贮存时容量损失小。

传统的铅酸蓄电池均为开口式或防酸防爆式，充放电时析出的酸雾污染和腐蚀严重，又需要经常维护，即补加酸和水。凝胶电解质技术在铅酸蓄电池上的应用实现了电池的密封，氧气复合原理在电池中的实施，实现了铅酸蓄电池密封技术上的重大突破，目前密闭式铅酸电池已成为发展的主流。

铅酸电池在充电后期，电极上发生的电化学反应为：

正极：

$$PbSO_4 + 2H_2O - 2e \longrightarrow PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+$$

$$H_2O - 2e \longrightarrow 2H^+ + 1/2O_2$$

负极：

$$PbSO_4 + H^+ + 2e \longrightarrow Pb + HSO_4^-$$

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

可以看出，电池在充电时产生氢气和氧气是不可避免的，而两种气体的再化合只有在催化剂存在时才能进行，氧气复合原理对铅酸电池的密封起重要的指导作用，玻璃纤维隔板的使用为氧气复合原理的实际使用提供了可能性，实现了“密封”的突破[3,4]。

多孔玻璃纤维隔板（孔率＞90%）在正负极之间为氧气的传递提供了良好的通道。充电时正极析出的氧气在负极以极高的速度被还原。反应生成的 PbO 与 H_2SO_4 作用生成水：

$$Pb + 1/2O_2 \longrightarrow PbO$$

$$PbO + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$$

生成的 $PbSO_4$ 在充电时重新转变为海绵状的铅：

$$PbSO_4 + H^+ + 2e \longrightarrow Pb + HSO_4$$

充电时扩散到负极表面的氧气也可以直接被还原为水：

$$2H^+ + 1/2O_2 + 2e \longrightarrow H_2O$$

上述一系列反应实现了氧气的循环，净结果是没有氧气的积累，没有水的损失。氧气的复合使负极去极化，减缓了氢气的析出。从以上的密封原理可以看出实施铅酸电池“密封”的关键在于[4]：(1)采用多孔(孔隙率应＞93%)超细(微米级)的玻璃纤维棉作为隔板；(2)采用过量的负极活性物质，以减缓和推迟氢气的析出；(3)采用低 Sb 或无 Sb 板栅合金，提高析出氢气的超电势，如采用 Pb-Ca-Sn、Pb-Ca-Sn-Al、Pb-低 Sb-As-Cu-Sn 合金等；(4)电解液中加入适量的添加剂，提高氢气析出

的超电势，并改善放电性能等。需要指出的是铅酸蓄电池要做到绝对的密封是不可能的，特别是当电流过充或工作异常时必然会产生多余气体，而且电池的气体复合效率也不可能达到100%，因此，安全控制阀是电池十分重要的元件。“阀控式”密闭铅酸电池就是密封电池中发展比较迅速的一种，有关研究进展可以参阅近期一些文献。

§3.3.3 碱性 Ni/Cd 电池[5,6]

碱性 Ni/Cd 电池的发展已有近百年的历史，主要分为三个发展阶段：20 世纪前 50 年研制生产的有极板（或袋式）电池，20 世纪 50 年代研制生产的烧结式电池以及 20 世纪 60 年代研制的密封式电池。碱性 Ni/Cd 电池以金属镉为负极，羟基氧化镍为正极，采用浓碱作为电解液。由于海绵状的金属镉被电解液润湿以后，很容易被电极周围的氧气所氧化，因此碱性 Ni/Cd 电池现大多采用密封式。在碱性 Ni/Cd 电池中，采用负极容量过量，控制电解液的用量，使用高微密度的微孔隔膜；正极中添加氢氧化镉，并加密封圈或金属陶瓷封接等措施，研制成功了密封式碱性 Ni/Cd 电池。20 世纪 60 年代后期起主要对密封电池的充电率、充放电保护等进行了研究。该电池的优点是寿命长、自放电少，低温性能好，耐过充放电能力强，已广泛应用于航天、通讯、仪器仪表以及许多家用电器的电源。

碱性 Ni/Cd 电池的表示为：$(-)Cd\ |\ KOH\ |\ NiOOH(+)$

负极反应：$Cd + 2OH^- - 2e \rightleftharpoons Cd(OH)_2$

正极反应：$NiOOH + H_2O + e \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + OH^-$

电池反应：$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2Ni(OH)_2$

对于碱性 Ni/Cd 电池的成流反应，电池放电时负极镉被氧化生成氢氧化镉；在正极上羟基氧化镍接受了由负极经外电路流过来的电子，被还原为氢氧化镍。充电时正负极变化正好与放电相反，且正负极的活性物质相对而言是不溶于碱性电解液中的，保持为固态。

Ni/Cd 电池以相对密度为 1.25 ~ 1.28 的 KOH 溶液为电解液，负极为海绵状金属镉，由于负极容易钝化，常常在制备过程中加入一些能起分散作用和阻碍 Cd 电极在放电过程中生成大晶体的表面活性剂或其他添加剂。正极以 β-羟基氧化镍作活性物质，为增加导电性，在活性物质中加入导电石墨粉。有时还在正极中加入 LiOH 或 $Ba(OH)_2$，锂和钡能增加氢析出的过电势，使充电效率提高；另外添加钴能大大增加电极的放电深度。当同时加入这几种物质时，充电效率和放电深度都有所提高，而且互不干扰。依据热力学数据计算出电池可逆电动势为 1.299V，

电池平均工作电压为 1.20，且具有平稳的充放电性能。

密封 Ni/Cd 电池的工作原理[1]主要是基于负极有效容量比正极高，负极容量和正极容量比一般控制在 1.3～2.0。充电时正极板比负极板先达到全充电并开始析出氧气。氧气迁移到海绵状、高分散性的负极表面，由于 Cd 对氧气具有很强的化合能力，因此氧气与 Cd 氧化或放电而产生氢氧化镉：

$$2Cd + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Cd(OH)_2$$

密封电池中采用了渗透性隔膜，以便氧气通过隔膜迁移到负极，且采用了有限的 KOH 电解液（无游离电解液，电解液中加入了少量的氢氧化锂）使氧气易于传送。同时，由于氢在 Cd 电极上的析出过电势较高（约 1.05V），所以充电时只要适当控制电流就可以抑制氢的产生、充电效率也很高。

密封 Ni/Cd 电池的结构主要分为开口式和密封式两种，其中圆柱形密封式电池是用途最广泛的类型。典型的圆柱密封 Ni/Cd 电池结构如图 3.13 所示。圆柱形电池的正极为多孔烧结镍电极，采用浸渍熔融镍盐，再浸入碱溶液中沉淀氢氧化镍的方法充填活性物质。负极的制造有几种方法：有的如同正极一样采用烧结镍

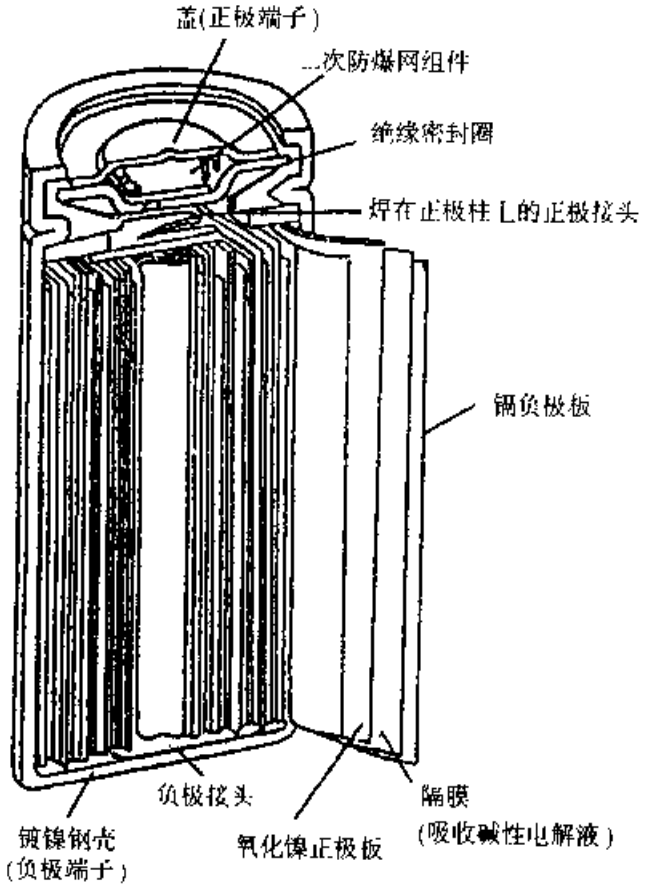


图 3.13　圆柱密封 Ni/Cd 电池结构

基极;有的用涂膏法或压制法将活性物质涂入基极内;也有的采用连续的电化学沉积法或新的发泡电极技术制造。将连续加工成型的正、负极连同中间的隔膜一起盘旋卷绕,然后装入镀镍的钢壳内。最后将负极焊接在壳上,正极焊接在顶盖上进行封装。

密封式 Ni/Cd 电池是一种不漏电解液、不需要补充水和电解液、使用时可任意放置的电池。与铅酸电池相比,碱性 Ni/Cd 电池更牢固,循环寿命(高达 2000 次)和使用寿命(8～10 年)亦长。同时该电池工作间隙时易贮存,安全方便自放电小,可在任意状态下贮存,长期贮存应置于放电状态,且耐过充能力强,低温性能好,目前已得到了较为广泛的使用。

影响碱性 Ni/Cd 电池容量和寿命的主要原因有:(1)混入的 Fe,Mg,Al,Zn 等化合物杂质以氢氧化物形式在正极上沉淀时,容量就明显下降。特别是混入铁后,还降低了充电效率,不能增加放电深度。(2)为维持正极高分散的状态,通常在正极混入 Co,Li,Ba 等正极活化剂,但过量的活化剂会与氧化镍形成惰性化合物(如 $LiNO_2$),使电极工作能力变差,导致容量损失。(3)由于 Cd 表面吸附氧化物((CdO)和 Cd 的难溶化合物引起的负极的钝化。(4)Cd 电极中杂质的存在会导致海绵状镉的表面积和电池容量显著降低,最有害的杂质是铊。

尽管碱性 Ni/Cd 电池具有许多优点,并已得到较为广泛的应用,但存在的致命缺点是对环境的污染,同时这种电池比特性较铅酸电池差,开路电压低,维护不当易报废,这些亦限制了电池的大规模使用,预期有被淘汰的可能。

§3.3.4 氢镍电池

氢镍电池(MH_x-Ni 电池)是一种新型的二次电池,自 20 世纪 80 年代末以来就成为电化学工作者研究和开发的热点,它是在发现了贮氢合金能够用电化学的方法可逆地吸收和放出氢,并能用作可逆贮氢电极之后,才得到快速发展的。MH_x-Ni 电池电性能与镉镍电池互换,同时又具有高的比能量(一般为镉镍电池 1.5～2.0 倍)和无镉污染的优点。因而一经问世就受到人们的广泛关注,发展非常迅猛。尤其是近几年来电子工业的飞速发展,移动电话、便携式计算机等通信工具的剧增,迫切需要高容量、小体积的可充电池与之配套,极大地刺激了 MH_x-Ni 电池的发展。而环境保护的呼声愈来愈高,容量高污染少的 MH_x-Ni 电池无疑是人们期待的理想替代电源,因此 MH_x-Ni 电池已成为近几年来蓄电池领域的研究热点。

MH_x-Ni 电池的反应机理如下:充电时氢由正极到负极,放电时氢由负极到正极,电解液没有增减现象。电池的设计与镉镍电池相同,负极容量比正极容量大,

过充电时，正极产生的氧气在贮氢负极上还原，电池可实现密封设计。氢镍电池的负极可采用混合稀土贮氢合金（如 $LaNiH_x$，$x=6$）或钛-镍合金（MH_x），正极采用碱性 Ni/Cd 电池中 Ni 电极技术，并加以改进。电池表达式为：

$$(-)MH_x|KOH|NiOOH(+)$$

负极反应：$$MH_x + xOH^- \rightleftharpoons M + x\ H_2O + xe$$

正极反应：$$NiOOH + H_2O + e \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + OH^-$$

电池反应：$$MH_x + xNiOOH \rightleftharpoons xNi(OH)_2 + M$$

该电池以 KOH 溶液作为电解液，电池电动势和开路电压值依贮氢合金中金属的种类和贮氢的量决定，电池的理论容量 $C = xF/3.6M_{MH_x}\ mA\cdot h\cdot g^{-1}$，一般工作电压可达 1.25V。该电池的主要优点是：比能量高；无污染；无记忆效应；导电导热性能好；充放电循环寿命长（高于碱性 Ni/Cd 电池），且耐过充过放电能力强。国内外已有该种电池的生产，如能克服初始成本高、自放电速率大的缺点，有望代替铅酸电池和碱性 Ni/Cd 电池达到大规模的使用。尽管 MH_x-Ni 电池具有无可比拟的优点，但要达到大规模使用还有许多方面需要研究和改进。

在贮氢合金的研究方面，一般要求用于 MH-Ni 电池的贮氢合金必须具备以下特点[8]：

（1）高的贮氢容量，氢平衡压在 101.325～101325Pa 之间；

（2）在碱液中稳定，耐氧化性好，具有良好的循环寿命；

（3）资源丰富，价格低廉，且对环境无害。

早在 1969 年人们就发现 $LaNi_5$ 这种贮氢合金材料，但早期使用这种贮氢合金做电池，电池容量衰减太快，因此进展缓慢。直到 1984 年荷兰菲利浦公司采用 Co 取代部分 Ni，制成 $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ 贮氢合金，提高了贮氢合金材料的抗氧化性能，制备出实用的 MH-Ni 电池，由此掀起了研制开发 MH-Ni 电池用贮氢合金材料的热潮。

一般认为贮氢合金性能恶化主要有两种模式：(1)贮氢合金的微粉化及表面氧化进行到合金内部；(2)在贮氢合金表面形成钝化氧化膜，使合金失去活性。是稀土类贮氢合金性能恶化主要属于模式，(3)Ti-Ni 系贮氢合金性能恶化主要属于模式。

稀土类贮氢合金的研究主要集中在使用 Co，Al，Mn 等元素替代部分 Ni 来提高贮氢合金的性能。用 Co 替代部分 Ni 可大大提高贮氢合金的循环寿命，分析其机理是由于 Co 在碱液中溶解，在合金表面形成多孔的富镍层，可加快正极析出的氧在负极表面上复合，阻止氧气进入合金内部，从而提高合金的循环寿命。加入适量的 Al，Mn 元素替代部分 Ni，可调整氢平衡分解压，Al，Mn 含量不同会显著影响电池的高低温性能及倍率放电特性。

对合金表面进行处理也是提高贮氢合金循环寿命的有效方法之一。其中最常用的方法是在合金表面包覆 Cu 或 Ni，包覆层可抑制合金的微粉化，阻止氧气进入合金内部，达到提高合金循环寿命的目的。采用 $NaBH_4$ 等还原剂加碱处理合金表面也可达到提高贮氢合金循环寿命的目的。分析其原因是经还原剂加碱处理过的合金表面形成了一层多孔镍层和 $CoAl_2O_4$ 氧化物膜，多孔富镍层可催化氧在合金表面复合，$CoAl_2O_4$ 氧化物阻止了对合金内部的进一步氧化。

对贮氢合金的进一步研究发现，在 $M_m(Ni\text{-}Co\text{-}Al\text{-}Mn)_x$ 系合金中添加微量的 B，Mo，W 等元素可提高电池的高倍率放电特性。分析结果表明，这些元素的加入在合金中产生了第二相，增加了反应表面积，从而提高了电池的高倍率放电特性。

AB_2 型 TiNi 系贮氢合金的研究也取得新的进展。$(V\text{-}Ti\text{-}Zr\text{-}Ni)_x$ 系贮氢合金的容量可达到 400mA·h·g^{-1}，采用这种合金制备的负极，体积比容量可高达 1600 mA·h·cm^{-3}以上。

值得一提的是，贮氢合金的寿命及快速充放电特性与合金的制造条件有很大关系。虽然具有相同的组成、相同的初期容量，合金的寿命仍可能相差很大。合金的制造条件是各公司的专利，这方面的报道很少。

目前已经开发出来的贮氢合金可分为四大类(见表 3.4)。其中已经实现商品化的只有 AB_5 型的 $LaNi_5$ 系合金，该类合金的容量已达 330 mA·h·g^{-1}，接近其理论值。研究的焦点正由 AB_5 型向高容量的拉大斯相 AB_2 型合金转移。质量轻、容量高的 A_2B 型镁合金也引起了人们的关注，但由于其容量衰减太快，要达到实用标准尚需要一段时间。

表 3.4 贮氢合金的分类[7]

组成	典型氢化物	合金晶体结构	氢与金属原子比(H/M)	吸氢量/%(质量分数)
AB_5	$LaNi_5H_6$	$CaCu_5$	1.0	1.38
	$CaNi_5H_6$	$CaCu_5$	1.0	1.78
	$Ti_{1.2}Mn_{1.6}H_3$	C14	1.0	1.90
AB_2	$ZrMn_2H_3$	C14	1.0	1.48
	$ZrV_2H_{4.5}$	C15	1.5	2.30
A_2B	Mg_2NiH_4	Mg_2Ni	1.33	3.62
AB	$TiFeH_2$	CsCl	1.0	1.91

在高性能正极的研究方面，MH_x-Ni 电池的正极生产工艺继承了镉镍电池的先进研究成果，但又有新的发展。日本、美国主要是采用高功率的泡沫镍或纤维镍

材料做骨架，涂覆高密度的氢氧化镍。制备出来的镍正极比容量可达500mA·h·cm^{-3}以上。而用于普通镉镍电池的烧结式镍正极，体积比容量只有400 mA·h·cm^{-3}。我国从事MH-Ni电池研制开发的单位中有不少正在开发这种泡沫镍正极，但我国泡沫镍材料及氢氧化镍材料的研究水平与国外相比尚有一定差距，高容量长寿命涂膏式镍正极的产业化尚需一定时间。目前主要是采用改进烧结工艺及浸渍参数来提高烧结式镍正极的体积比容量，改进后的烧结式镍正极体积比容量可达500 mA·h·cm^{-3}。

镍正极的另一大改进是镍正极中不含镉[8,9]。镉镍电池中的镍正极一般需要添加少量镉以提高镍正极的充电效率，减少镍正极的膨胀率。采用Zn和Co代替镉可达到同样的效果；同时添加Zn后，Zn与正极活性物质形成固溶体，可提高电池的吸氢能力，控制电池内压上升。

在金属氢化物负极工艺的研究方面，稀土类贮氢合金负极的制备一般采用涂膏式。即将贮氢合金粉与黏合剂按一定比例混合调成膏状，涂覆到泡沫镍基体或镀镍穿孔钢带上，烘干，滚压制备成负极。采用何种黏合剂是各公司的技术秘密，但一般认为，聚乙烯氧化物、PTFE、PVA等均可做贮氢合金负极生产用黏合剂。

对贮氢合金负极工艺的进一步研究主要集中在以下几个方面：

(1) 在负极制备过程中添加导电剂以提高贮氢合金的利用率，提高电极容量。常见的导电剂有镍粉、炭黑等。配以合适的黏合剂，电极的体积比容量可达1100 mA·h·cm^{-3}以上。

(2) 对负极表面修饰可提高电极的活化性能，在循环初期就获得高容量。采用的表面修饰方法主要是用$NaHPO_2$等还原剂加碱处理负极，在负极表面化学镀Cu，Ni-P，Ni-B也可获得同样效果。

(3) 对负极表面进行憎水性处理，可加快氢进入合金内部的速度，能有效地控制电池内压的上升。

(4) 在负极中添加氧化钴，发现也可抑制电池内压的上升。其原因是氧化钴溶解在电解液中，充电时还原成钴，沉积在负极表面，提高了电极的催化活性。

(5) 在负极表面添加阴离子表面活性剂可提高电池的荷电保持能力。阴离子表面活性剂可抑制氢从负极逸出，同时可阻挡正逸出的氧在正极上氧化，从而减少电池的自放电。

采用AB_2型TiNi系贮氢合金做负极一般用烧结方法制备，这种烧结式负极需要进行刻蚀处理，经过处理的负极体积比容量可达1600 mA·h·cm^{-3}以上。

随着MH$_x$-Ni电池性能的不断提高，生产工艺的日益完善，该电池不仅成为镉镍电池的理想替代电源，而且开辟了更为广阔的市场。电子工业的飞速发展使小型的MH$_x$-Ni电池市场迅速扩大；电动车用的大容量MH$_x$-Ni电池的开发成

功[10]，将是一个更为巨大的市场。可以预见，高容量、低污染、长寿命的 MH_x-Ni 电池必将在新世纪的二次电池市场的竞争中大放异彩。

§3.3.5 锂电池和锂离子电池

锂二次电池是以金属锂或锂合金作为负极，以插入式(或嵌入式)过渡金属化合物(如 V_6O_{13}，MoS_2，V_2O_5，TiO_2，MnO_2)作为正极活性物质，电池反应能可逆进行的一类电池总称。该类电池反应已不再是一般电池中的氧化-还原反应，而是 Li^+ 在充放电过程中可逆地在化合物晶格中嵌入和脱嵌反应。这类反应一般称为嵌入反应，放电和充电过程对应的是 Li^+ 在化合物中嵌入和脱嵌。电池反应的容量可通过嵌入进入正极活性物质中锂的量加以计算。这类电池具有较高的能量密度，能高倍率放电，再充电能力好。

在锂二次电池中第一只商品化的锂二次电池是 Li/MoS_2 电池。

电池充放电反应为：

$$xLi + MoS_2 \rightleftharpoons Li_xMoS_2$$

该电池以 Li 和 MoS_2 作为电池的负极和正极活性物质，正极制备过程中加入一定量导电性石墨粉，采用有机电解液。该电池具有较高的比能量，再充电能力强，工作电压在 1.3~2.2V 之间，平均工作电压为 1.8V，循环寿命达数百次。

Li/MnO_2 二次电池一直是人们研究的热点。该种电池以类晶石型 $LiMn_2O_4$ 或 γ,β-EMD(电解 MnO_2)作为正极活性物质，电池充放电反应为：

$$xLi + LiMn_2O_4 \rightleftharpoons Li_{1-x}Mn_2O_4$$

$$xLi + \gamma,\beta\text{-}MnO_2 \rightleftharpoons Li_xMnO_2$$

这两种电池的优点是正极活性物质较廉价，充放电循环较好。

Li/V_6O_{13} 和 Li/V_2O_5 二次电池分别以 V_6O_{13} 和 V_2O_5 作为电池的正极活性物质，电池充放电反应类似于锂锰二次电池。

需要提及的是在锂二次电池的研究中出现的一种全固态二次电池(或称为塑料电池)。该电池同样以锂作负极，正极活性物质为导电聚合物(如聚苯胺、聚吡咯和聚乙炔)，采用固体电解质(如聚环氧乙烷)。该类电池优点是能量密度大，循环寿命高。

锂离子二次电池是在锂二次电池技术的基础上发展起来的一种全新概念的二次电池。该类电池以人造石墨或天然石墨等作为负极，正极和电解液仍与锂电池相同。电池反应实际上也是一种嵌入反应。该类电池不仅保持了锂二次电池的优点，而且较好地克服了锂电池的缺点，循环寿命长，电池容量高，安全性好，是一类

具有很大开发价值的二次电池。碳材料被广泛用作锂离子电池的负极材料，这些材料的优点是有高的比容量（200mA·h·g^{-1}～400mA·h·g^{-1}碳），低的电极电势（<1.0V vs. Li^+/Li），高的循环效率（>95%），长的循环寿命且电池内部没有金属锂而不存在安全问题。目前研究得较多且较为成功的碳负极材料有石墨、乙炔黑、微珠碳、石油焦、碳纤维、裂解聚合物和裂解碳等。通常锂在材料中形成的化合物的理论表达式为C_6Li，按化学计量的理论比容量为372mA·h·g^{-1}。近年来随着对碳材料研究工作的不断深入，已经发现通过对石墨和各类碳材料进行表面改性和结构调整，或使石墨部分无序化，或在各类碳材料中形成纳米级的孔、洞和通道等结构，锂在其中的嵌入/脱嵌，其比容量大大增加，由C_6Li的理论值372 mA·h·g^{-1}提高到700 mA·h·g^{-1}～1000 mA·h·g^{-1}，因此使锂离子电池的比能量大大增加[11]。所以近年来锂离子电池的研究工作重点在碳负极材料的研究上，且已经取得了许多新的进展。但是锂离子电池要达到大规模的应用，对于碳负极材料还需要提高锂的可逆储量和减少不可逆容量损失，从而有利于负极比容量的提高和电池比能量的提高。

与锂离子电池负极的发展相比，正极材料的发展稍显缓慢，主要停留在对含锂金属氧化物的研究上。原因在于尽管从理论上能脱嵌锂的物质很多，但要将其制备成能实际应用的材料却并非易事，制备过程中的微小变化都可能导致样品结构和性质的巨大差异，因而对现有材料的改性仍然是工作的重点。现有的锂离子电池正极材料的性能比较列于表3.5中。

表3.5 几种常用锂离子电池正极材料性能比较[12,13]

	$LiCoO_2$	$LiNiO_2$	$LiMn_2O_4$	$LiMnO_2$
理论容量/mA·h·g^{-1}	274	275	148	283
实际容量/mA·h·g^{-1}	140	210	110～135	210～240
循环寿命/次	500～1000	不明	>200	不明
平均工作电压/V	4.1	3.8	3.8	3
材料费用	高	一般	比$LiCoO_2$低一个数量级	比$LiCoO_2$低一个数量级
合成难易	容易	困难	一般	一般
开发情况	已产业化	开发中	开发中	开发中

从目前的趋势看，锂离子电池由于具有电池电压高、比容量大、自放电率低等优点，已开始用于便携式计算机、移动电话等小型电器中，而其在电动车中的应用也初见成效，相信在未来的科技领域中将会发挥越来越大的作用。

§3.3.6 $Na/NiCl_2$二次电池

$Na/NiCl_2$电池（简称ZEBRA）是从20世纪80年代中期以来研究开发的一种

新型高能二次电池，其名称 ZEBRA 即为 Zero Emission Battery Research Activity 的缩写，表示其为一种零排放无污染的绿色电源。近年来，ZEBRA 研制的进展相当快，国内外多家有实力的研究机构都不同程度地参与了这一电池的研制开发工作。

ZEBRA 电池以金属钠为负极，Ni 和 $NiCl_2$ 为正极，β-Al_2O_3 作为固体电解质。由于正极材料在工作温度下为固体，所以还需加入一种 $NaAlCl_4$ 的熔盐电解质存在于 β-Al_2O_3 固体电解质和正极活性物质之间，在电池反应中起传输钠离子的作用。电池表达式为：$(-)Na(l)\,|NaAlCl_4+\beta\text{-}Al_2O_3|\,NiCl_2(s),Ni(s)\,(+)$

电池充放电时反应为：$2Na + NiCl_2 \rightleftharpoons 2NaCl + Ni$

考虑到安全因素，现电池一般装配在放电状态，即电池制备的初始原料为 Ni 和 NaCl，通过首次充电，Ni 和 NaCl 反应在负极生成金属钠，在正极形成 Ni 和 $NiCl_2$ 混合物，当电池进行放电时，$Na + NiCl_2$ 又重新反应生成 Ni 和 NaCl。

ZEBRA 电池除具有高能电池的普遍特征外，例如：开路电压在 300℃ 时达 2.58V，高的比能量（理论上为 $790W\cdot h\cdot kg^{-1}$，实际达 $100W\cdot h\cdot kg^{-1}$），高的比功率，高能量转换效率（无自放电，100% 库仑效率），可快速充电以及长的使用寿命（储存>5 年，充放电循环>1000 周次）等，还显示了一些自身特色，如：电池制备在放电状态，无液态钠操作的麻烦；电池可在 −40～70℃ 温度范围内工作，其性能与环境温度状况无关；电池可在任何放电状态下充电，无“记忆效应”；电池在寿命终止后能全部被回收利用，无环境污染。此外，由于电池采用全密封结构和过充放电保护装置，安全性好。主要用作电动汽车用电池，国外已开发出 20～120kW·h 的 ZEBRA 电池装备的电动车，试验已累积了 22 000 000km 的实际路试里程，其中部分已试车达 5 年时间、并创造了个别车辆实际试车大于 100 000km 而电池组免维护的新记录，开始进入商业化阶段。

§3.3.7 处于研究、开发中的锌二次电池

锌做化学电源的负极，已被广泛应用于一次电池和二次电池中，一次电池有锌锰电池、锌汞电池、锌-空气电池等，二次电池有锌银电池、锌镍电池等。

碱性 Zn-MnO_2 电池是目前最广泛使用的一次电池，为了延缓资源消耗和减轻环境污染，长期以来各国电化学工作者做了大量研究工作，以期望这种性能优良的电池品种可以多次使用。早在 20 世纪 70 年代，国外曾出现过准商品化的可充电式碱性 Zn-MnO_2 电池，但当时由于电池容量低，循环性能较差，使用时需用户控制放电深度等缺点，很快就退出了市场。影响可充电式碱性 Zn-MnO_2 电池性能的因素很多，各国研究者为了实现该电池的商品化进行了大量研究，研究内容主要集中

于:(1)从 MnO_2 的电化学还原机理入手,研究化学的或电化学改性的 MnO_2 对电池循环寿命的影响;(2)采用锌负极限容技术,从而限制 MnO_2 的放电深度,并选择适当配方,以改善电池的循环性能;(3)从改善电池结构和电池制备工艺入手,全面提高电池的性能。目前国内外均有该种电池商品化的报道,而且已逐步被市场所认识,但要达到大规模的使用还需要一段时间。

锌离子的半径较锂离子稍大,但它的外层 $3d$ 电子有较大的变形性,受锂二次电池启发,人们设想如果能研制出新型锌二次电池,则意义十分重大。研究和开发中的锌二次电池以锌作为负极,嵌入式过渡金属化合物(V_6O_{13},λ-MnO_2,V_2O_5)等作为正极活性物质,以有机电解液(也有用水溶液电解质)作电解液。已见报道的锌二次电池有:Zn/λ-MnO_2 电池、Zn/V_6O_{13}电池和 Zn/PAni 电池等。

Zn/V_6O_{13}二次电池表达式为:

$$(-)Zn|Zn(ClO_4)_2 + PC|V_6O_{13},C(+)$$

电池充放电反应为:

$$xZn + V_6O_{13} \rightleftharpoons Zn_xV_6O_{13}$$

Zn /λ-MnO_2 二次电池表达式为:

$$(-)Zn|Zn(ClO_4)_2 + PC|\lambda\text{-}MnO_2,C(+)$$

电池充放电反应为:

$$xZn + \lambda\text{-}MnO_2 \rightleftharpoons Zn_xMnO_2$$

Zn/PAni 二次电池表达式为:

$$(-)Zn|ZnCl_2 + NH_4Cl|PAni,C(+)$$

电池充放电反应为:

$$xZn + 2\,PAni(Cl)_x \rightleftharpoons 2PAni + xZn^{2+} + 2xCl^-$$

综上所述,电化学的一个重要任务是研究和开发具有高比能量和高性能的新型化学电源,尤其是二次电池。研究二次电池的一般方法有:不同充放电电流下电池容量的测定;循环伏安法测定活性物质反应的可逆性和循环充放电测试电池反应可逆性;电池内阻和自放电速率的测定;表面和结构分析测不同充放电深度下活性物质结构的变化,辅以电化学测试进一步研究反应可逆性;库仑效率、循环效率、能量密度等的测量;电池结构和电池制备工艺的研究等。

§3.4 燃料电池

§3.4.1 燃料电池的历史和发展

燃料电池（fuel cell)发电是继水力、火力和核能发电之后的第四类发电技术。它是一种不经过燃烧直接以电化学反应方式将燃料和氧化剂的化学能转变为电能的高效发电装置。自 1839 年 G.R.Grove 建造世界上第一个燃料电池以来，燃料电池已经历 150 余年的发展历史。然而，真正引起科学家广泛兴趣的是始于 20 世纪 50 年代 Bacon 型燃料电池的研究和进展。燃料电池的首次实际应用是在 1960 年作为宇宙飞船的空间电源，此后燃料电池技术开始迅速发展，60～70 年代集中研究航空、航天方面用的燃料电池，80 年代后期重点研究地面用的燃料电池。世界上美国、苏联、加拿大、日本等国家从那时起都投入了很大力量进行研究和开发。至今，已研制成了从几瓦的小功率燃料电池到兆瓦级的发电站的燃料电池样机。表 3.6 概括了不同历史时期燃料电池发展的里程碑。

表 3.6 燃料电池发展史上的里程碑

1839 年	以氧气和氢气为原料，Pt 丝为两电极的第一个燃料电池问世，这是燃料电池发展的雏形
1889 年	Mond 和 Langer 重复了创始人 Grove 的实验，并引入燃料电池的概念，他们首次发现铂化的电极容易被燃料气中存在的 CO 所毒化
1902～1904 年	Reid 在 1902 年和 Lno 在 1904 年首次用 KOH 溶液作为燃料电池的电解质，为碱性燃料电池发展的雏形
1939 年～	Bacon 于 1939 年研制了电解质为 27%KOH 的碱性燃料电池，工作温度为 100℃，气体压力为 220bar 时，在 0.89V 获得的电流密度为 13mA·cm^{-2}
1959 年	Bacon 发明了双孔烧结 Ni 气体扩散电极，并演示 5kW 的碱性燃料电池系统
1962 年～	美国通用电力公司发展了 PEMFC 技术，PEMFC 和 AFC 燃料电池先后被成功地用于双子星座和 Apollo 登月飞行
1967 年	磷酸燃料电池(PAFC)问世，并获得优先发展
1977 年	世界上第一个兆瓦级燃料电池（1MW PAFC ）在美国问世并通过了测试，后来 4.5 MW PAFC 工厂相继又在美国和日本试验成功
1983 年	重新开始 PEMFC 的研究
1991 年	世界上最大容量的燃料电池发电厂，11MW 的 MCFC 燃料电池在日本问世
1992 年	开始研制直接甲醇 PEMFC
1993 年	世界上第一个以 PEMFC 作为动力电源的电动客车出现在加拿大的街头，并进行了展示

尽管燃料电池研究及技术获得了很大发展，世界各国也投入了大量人力、物力进行了广泛的研究，但要达到大规模应用程度，还要在降低成本、提高性能上下工夫。同时，作为电动车等的移动电源，最好在低温下（＜100℃）进行工作，目前只有氢-氧燃料电池能有效地工作，但要实际运用，还存在许多问题，例如氢气储存与运输的安全，以至于氢-氧燃料电池不适于用作电动车的动力电源。而有机小分子燃料电池，尤其是直接甲醇燃料电池就可避免这一缺点，是一种理想的动力电源。

§3.4.2 燃料电池的特点和分类

燃料电池是一种将燃料和氧化剂的化学能直接转变成电能的连续发电装置。燃料电池与一般电池的本质区别在于其能量供给的连续性，燃料和氧化剂是从外部不断供给的。对于燃料电池而言，从理论上讲，一方面，电池的电极在工作时并不消耗，只要连续地供给燃料和氧化剂，电池就可以连续对外发电，另一方面，燃料电池是高效的、低或零污染排放、安全且操作方便的发电装置。

燃料电池的第一个显著特点是不受卡诺循环的限制，能量转换效率高。由于燃料电池直接将化学能转变为电能，中间未经燃烧过程（亦即燃料电池不是一种热机），因此，不受卡诺循环的限制，可以获得更高的转化效率。燃料电池的理论效率 η 为：

$$\eta = \Delta G/\Delta H = 1 - (T\Delta S)/\Delta H \tag{3.11}$$

燃料电池的理论能量转换效率可达 80%～100%，由于可能从环境吸收热量，效率甚至可能大于 100%；实际应用中，由于阴、阳极极化和浓差极化的存在和电解质的欧姆降以及热损失等，燃料电池的能量转换效率 η 为：

$$\eta_{实际} = -nFV/\Delta H = nF(E - \eta_+ - \eta_- - IR)/\Delta H \tag{3.12}$$

下降为 40%～60%，但仍较内燃机的能量转换效率高约 10%～20%。

燃料电池的其他优点是：低的环境污染和噪音污染，安全可靠性高；操作简单，灵活性大，建设周期短等。由于燃料电池具有上述的优点，国际上对燃料电池的开发和研制给予了高度的重视。1997 年底，美国总统科技顾问委员会提交的“迎接 21 世纪挑战的能源与开发”报告中，认为燃料电池技术在美国属于能源领域国家关键技术之一。美刊《未来学家》在“2001 年到 2030 年间将出现哪些新兴技术”一文中预测：到 2017 年把燃料转化为电能的燃料电池将得到广泛的使用，约占电能的 30%。

燃料电池的基本组成为电极、电解质(可以是固体的,也可以是水溶液或熔融盐)、燃料和氧化剂。燃料电池的电极多采用多孔电极技术,电极可以由具有电催化活性的材料制成,也可以只作为电化学反应的载体和反应电流的传导体。燃料可以是气体(如 H_2,CO 和碳氢化合物)或液体(CH_3OH,N_2H_4,高阶碳氢化合物),也可以是固体(金属氢化物)。相对于燃料的选择,氧化剂的选择比较方便,纯氧气、空气或卤素都可以胜任,而空气是最便宜的氧化剂。

燃料电池可依据其工作温度、所用燃料的种类和电解质类型进行分类。按照工作温度,燃料电池可分为高、中、低温型三类。按燃料来源,燃料电池可分为直接式燃料电池(如直接甲醇燃料电池),间接式燃料电池(如甲醇通过重整器产生氢气,然后以氢气为燃料电池的燃料)和再生类型进行分类。现在一般都依据电解质类型来分类,可以分为五大类燃料电池,即,磷酸型燃料电池 (phosphoric acid fuel cell, PAFC)、质子交换膜燃料电池 (protōn exchange membrane fuel cell, PEMFC)、熔融碳酸盐燃料电池(molten carbonate fuel cell, MCFC)、固体氧化物燃料电池(solid oxide fuel cell , SOFC)和碱性燃料电池(alkaline fuel cell, AFC),表 3.7 列出了五大类型燃料电池的构成及特征。

表 3.7 燃料电池的种类和特征

电池类型		PAFC	MCFC	SOFC	AFC	PEMFC
电极	正极	高分散 Pt	高分散 Ni	多孔 Pt	高分散 Ni	高分散 Pt
	负极	高分散 Pt	高分散 Ni	多孔 Pt	高分散 Ni	高分散 Pt(-Ru)
电解质		浓 H_3PO_4	Li_2CO_3-K_2CO_3 (Na_2CO_3)	ZrO_2	KOH 或 NaOH	质子交换膜 (如 Nafion 膜)
工作温度		180~210℃	600~700℃	900~1000℃	室温~100℃	25~120℃
燃料		H_2	CO 或 H_2	H_2 或 CO	H_2	H_2 或甲醇
电池反应		$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	$CH_3OH + 1.5\,O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$
电极反应	负极	$2H_2 - 4e \rightarrow 4H^+$	$2CO - 4e + 2CO_3^{2-} \rightarrow 4CO_2$	$2H_2 + 2O^{2-} - 4e \rightarrow 2H_2O$	$2H_2 - 4e + 4OH^- \rightarrow 4H_2O$	$CH_3OH + H_2O - 6e \rightarrow CO_2 + 6H^+$
	正极	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	$O_2 + 2CO_2 + 4e \rightarrow 2CO_3^{2-}$	$O_2 + 4e \rightarrow 2O^{2-}$	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	$6H^+ + 6e + 1.5O_2 \rightarrow 3H_2O$

续表 3.7

电池类型	PAFC	MCFC	SOFC	AFC	PEMFC
优点	抗 CO_2，可应用于独立电站	无需贵金属催化剂，电池内部重整容易，Ni催化剂不怕CO中毒	无需贵金属催化剂，无需 CO_2 再循环，效率高	Ni催化剂价格低，工作温度低，效率高	功率密度高，工作条件温和，无溶液渗漏及腐蚀，启动快，工作可靠
缺点	贵金属催化剂对CO敏感≤1%，电解质电导率低	电极材料寿命短，机械稳定性差，阴极需补充 CO_2，腐蚀	制备工艺复杂，工作温度高，价格昂贵	对CO敏感≤350μL·L^{-1}，电解质使用过程浓差极化大	膜及催化剂造价高，对CO敏感，水控制困难

§3.4.3 国内外燃料电池的研究现状[14]

国际上研究实用型的燃料电池始于20世纪50年代，首先研究的是航天用的碱性燃料电池(AFC)，美国在20世纪60年代已成功用之于宇宙飞船上，随后，就开始了民用燃料电池的研究。最初研究和最早研制成试用样机民用燃料电池的是磷酸型燃料电池(PAFC)，曾研制成功百千瓦级的PAFC和组装成三辆PAFC为动力的公共汽车进行试运行，但由于PAFC价格贵和必须使用纯氢作燃料等原因，在20世纪80年代末基本上停止了这种燃料电池的研制和开发。

第二种发展的民用燃料电池为熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)。这种电池由于在650℃工作而对燃料适应范围较广，并能与热机联合循环而进一步提高燃料利用率，因此发展较快，现已研制成日前各种燃料电池中功率最大(兆瓦级)的试用样机。

在此基础上，又提出了固体氧化物燃料电池(SOFC)，它的工作温度在900℃左右，因此，对燃料的适应范围更广，而且，由于电解质的腐蚀问题很小、寿命长而受到广泛重视。现已研制成几百千瓦级的样机试运行。

早在研制宇宙飞船用燃料电池时就提出过离子交换膜燃料电池(PEMFC)方案，但当时由于离子交换膜不过关而停止了这种燃料电池的研究。后来在美国杜邦公司研制成全氟磺酸氢离子交换膜后，加拿大巴拉德公司在20世纪80年代初又开始研制这种燃料电池，并得到迅速发展，现已装配成6辆用氢气为燃料的PEMFC的公共汽车进行试用，现在许多汽车公司已与巴拉德公司联合开发PEMFC的电动车。

由于用氢作燃料有不安全性，而且原来的加油站改变成加气站要花费巨额的投资，因此在20世纪90年代初就开始用甲醇直接作燃料的直接甲醇离子交换膜燃料电池(DMPEMFC)，现已能制备成百瓦级的电池组。

我国在20世纪60年代初就开始进行航天用燃料电池的研究，但在70年代初

停止该研究后,没有接着开始民用燃料电池的研究。直到90年代初的"九五"期间,在中国科学院的推动下,由科技部和中国科学院共同立项才开始进行民用燃料电池的研制,比国外晚20年左右。主要资助汽车用PEMFC的研制,另外,少量投资于MCFC、SOFC和DMFC的研制。因此,我国在民用燃料电池方面的研究水平与国外有很大的差距。

加拿大巴拉德公司在研制成汽车用PEMFC并装配成6辆以氢气为燃料的PEMFC为动力的公共汽车后,许多大汽车公司,如德国奔驰汽车公司等相继与巴拉德公司合作,开发以PEMFC为动力的汽车,他们认为车用的PEMFC的技术基本上已过关,主要的问题是降低价格的问题,现在巴拉德公司研制的6辆以PEMFC为动力的公共汽车,每辆售价为150万美元,比现在一般的公共汽车贵10倍多。美国能源部认为,汽车用PEMFC的最终价格达到每千瓦50美元时,才能有竞争能力。我国主要由大连化学物理研究所承担车用PEMFC的研制工作,现已研制成30~50kW的电池组,并力争在2000年完成以PEMFC为动力的样车。

目前,在SOFC技术领域处于领先地位的是美国西屋电器公司,在1997年已研制成100kW的管式SOFC,以天然气为燃料。其单体电池的寿命已达60 000h。其主要的问题是电池的制造成本较高。面Siemens、ZTEK等公司研制的是平板型SOFC,如ZTEK公司已研制成27.5kW的平板型SOFC。最近Siemens公司宣布暂时放弃平板型SOFC的研制,因为它的密封和温度分布不均会引起电池破裂。我国从事SOFC的研制的单位主要有上海硅酸盐研究所、大连化学物理研究所,其中上海硅酸盐研究所、大连化学物理研究所、北京化工冶金研究所研制平板型的SOFC,上海硅酸盐研究所已研制成由10个单体电池组成的电池组,其功率密度为$100mW\cdot cm^{-2}$,电极面积为$16cm^2$。北京化工冶金研究所在引进俄罗斯技术的基础上研制改进型的管式SOFC。

美国和日本在MCFC方面的研制比较先进,进行这方面研究的公司有日本日立和石川岛播磨重工业(IHI),美国的国际燃料电池公司(IFC)、煤气技术研究所(IGT)和能量研究公司(ERC)等,已研制成兆瓦级的电池组,寿命可达20 000h,单体电池的寿命已达40 000h。MCFC现已成为美、日、欧发展的重点,目前主要的问题已接近解决,正在进行兆瓦级电站试运行,21世纪初可望达到商品化程度。MCFC的主要问题是电极和电解质材料的不稳定性,如在长期运行时阴极的溶解而造成电池短路和电解质支持体的结构变化引起电池性能的下降,从面影响了电池的寿命。我国主要由大连化学物理研究所、长春应用化学研究所和上海冶金研究所承担MCFC的研制工作,大连化学物理研究所主要进行电池的研制工作,现已初步研制成百瓦级的SOFC,而长春应用化学研究所和上海冶金研究所分别研究阳极和阴极材料,并供大连化学物理研究所进行试验。

近年来,国外在研制直接甲醇离子交换膜燃料电池(DMPEMFC)的进展较快,但还处在初期阶段。其中德国 Siemens 公司的研究进展最快,已研制成百瓦级的 DMPEMFC,在 110℃的工作温度下,功率密度为 100mW·cm^{-2}。德国太阳能和氢能研究中心研制了室温下工作的 DMPEMFC,功率密度为 9mW·cm^{-2},但工作寿命已达 10 000h。功率密度为 100mW·cm^{-2}现在主要存在的问题是阳极催化剂的中毒、甲醇易渗透过隔膜而使阴极催化剂性能下降。我国主要由长春应用化学研究所进行 DMPEMFC 的研制工作,已研制成小型的电池组,室温下工作时,功率密度为 20mW·cm^{-2}。

§3.4.4 质子交换膜燃料电池

PEMFC 燃料电池最初是在 20 世纪 60 年代由美国开发的,已多次成功地用于双子星座宇宙飞船的飞行。然而,当时所用的质子交换膜的抗氧化能力不够,电池组工作寿命短。60 年代中期出现的全氟磺酸膜有很好的热稳定性和化学稳定性,因而 80 年代初开始广泛研制以美国杜邦公司 Nafion(一种全氟磺酸膜)作为交换膜的 PEMFC ,同时亦偶有使用 Dow 公司的 Dow 膜和聚苯并咪唑(PBI)膜。PEMFC 一般用氢作为燃料,由于氢的储存和运输的问题,人们开始提出用甲醇等有机小分子作为 PEMFC 的燃料。

H_2-O_2 质子交换膜燃料电池以 H_2 作燃料,电池反应实际上是氢气和氧气反应生成水。电极的制备采用气体扩散电极的技术,以提高电池的性能。理论计算结果表明,该种燃料电池的电动势为 1.229V,工作电压约 0.80V,此电池制作较简单,寿命长,但使用的贵金属用量较多,价格高。目前加拿大已有该燃料电池的电动汽车展示。

有机小分子尤其是甲醇,作为 PEMFC 燃料电池的燃料具有以下优点:(1) 在常温常压下是液体,携带和储存都很方便;(2) 燃料氧化产生的最终产物是 CO_2 和水,对环境污染极小;(3) 来源丰富,价格低廉;(4) 无 C—C 键束缚,电化学活性高。

甲醇燃料电池可分为外重整式和内重整式两种。前者是通过重整器把甲醇重整为氢,然后氢在催化剂作用下与氧气反应产生电能。而内重整式无需重整器,甲醇在阳极上直接氧化。与外重整式燃料电池相比,直接甲醇 PEMFC(DMPEMFC)具有体积小、重量轻、结构简单、容易操作、可靠性高、维修方便和价格低等优点,故而最有希望发展成为小型电站和交通运输工具等的动力电源。

DMPEMFC 燃料电池以质子交换膜或酸性电解液为电解质时反应如下:

负极反应: $$CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e$$

正极反应：$6H^+ + 3/2O_2 + 6e \longrightarrow 3H_2O$

电池反应：$CH_3OH + 3/2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$

理论计算结果表明：直接甲醇燃料电池的电动势为 1.214V，能量转换效率为 96.68%。图 3.14 为 DMPEMFC 的示意图。

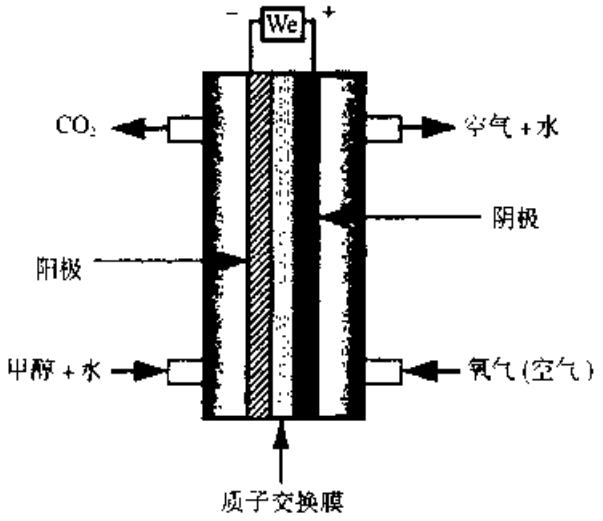


图 3.14 直接甲醇质子交换膜燃料电池原理图

尽管 DMPEMFC 具有无可比拟的优点，但要达到实际应用还有大量问题有待进一步解决，目前它的技术还很不成熟，仅处于研制阶段，性能最好的也只有 0.10W·cm $^{-2}$。而要达到实际应用，功率必须达到 0.25W·cm $^{-2}$以上，同时还要使电池满足性能高，寿命长和价格低三个条件。目前限制 DMPEMFC 实际应用的主要问题是阳极催化剂低的活性、高的价格及催化剂的毒化。因此必须提高阳极催化剂的活性，降低催化剂的用量，降低或消除催化剂的毒化。

参 考 文 献

[1] 李国欣主编，新型化学电源导论，复旦大学出版社，1992

[2] 徐国宪，章庆权，新型化学电源，国防工业出版社，1984

[3] 胡信国，王金卡，董保光，王宇波等，电源技术，1998，22(6)，265

[4] 赵禹唐，张明，郑仲，电源技术，1998，22(5)，228

[5] 余国华，张士杰，陈帮华，王正伟，电源技术，1998，22(2)，79

[6] 檀立新，胡树清，李金章，电源技术，1999，23(5)，283

[7] 谭玲生，汪继强，电源技术，1997，21(1)，31

[8] 解晶莹，张全生，刘剑峰，史鹏飞，电源技术，1998，23(4)，238

[9] 郭靖洪，马桂婷，庞柳萍，王宝光，杜文新，张建海，段秋生，电源技术，1999，23(2)，109

[10] 詹锋,蒋利军,电源技术,1997, 21(1), 35
[11] 王先友,张允什,阎杰,宋德瑛,电源技术,1999, 23(4),223
[12] 詹晖,周运鸿,电源技术,1999, 23(增刊), 102
[13] 钟俊辉,电源技术,1997, 21(4), 174
[14] 阮天虹,孙公权,电源技术,1998, 22(4), 182

第四章　金属的表面精饰

§4.1　金属电沉积和电镀原理

金属电沉积(electrodeposition)过程是指简单金属离子或络离子通过电化学方法在固体(导体或半导体)表面上放电还原为金属原子附着于电极表面,从面获得一金属层的过程。电镀(electroplating)是金属电沉积过程的一种,它是由改变固体表面特性从面改善外观,提高耐蚀性、抗磨性,增强硬度,提供特殊的光、电、磁、热等表面性质的金属电沉积过程。电镀不同于一般电沉积过程在于:镀层除应具有所需的机械、物理和化学性能外,还必须很好地附着于物体表面,且镀层均匀致密,孔隙率少等。金属镀层的性能依赖于其结构,而镀层的结构又受电沉积条件等的限制。因此,为了获得所要求的镀层,必须要研究电沉积过程的规律。

§4.1.1　简单金属离子的还原

溶液中的任何金属离子,只要电极电势足够负,原则上都可能在电极上得到还原。但是,若溶液中某一组分的还原电势较金属离子的还原电势更正时,则就不可能实现金属离子的还原。如果阴极还原过程的产物是合金,由于还原产物中金属的活度一般要较纯金属的小,此时仍有可能实现金属的电沉积。最典型的例子莫过于活泼金属离子(如 Na^+)在汞阴极上的还原而形成相应的汞齐。

对于元素周期表中的金属,若金属元素在周期表中的位置越靠右边,则这些金属离子在电极上还原的可能性就越大。水溶液中金属的电沉积一般以 Cr,Mo,W 分族为分界线,即位于 Cr,Mo,W 分族左边的金属在水溶液体系中不能实现电沉积,而位于 Cr,Mo,W 分族右边的金属元素的简单离子都较容易从水溶液体系中电沉积出来。一般认为简单金属离子的还原过程包括以下步骤:

(1) 水化金属离子由本体溶液向电极表面的液相传质;

(2) 电极表面溶液层中金属离子水化数降低、水化层发生重排,使离子进一步靠近电极表面,过程表示为:

$$M^{2+} \cdot mH_2O - nH_2O \longrightarrow M^{2+} \cdot (m-n)H_2O \qquad (4.1)$$

(3) 部分失水的离子直接吸附于电极表面的活化部位,并借助于电极实现电荷转移,形成吸附于电极表面的水化原子,过程表示为:

$$M^{2+}\cdot(m-n)H_2O+e\longrightarrow M^{+}\cdot(m-n)H_2O(\text{吸附离子}) \tag{4.2}$$

$$M^{+}\cdot(m-n)H_2O+e\longrightarrow M\cdot(m-n)H_2O(\text{吸附原子}) \tag{4.3}$$

同时,由于吸附于电极表面金属原子的形成,电极表面水化离子浓度降低,导致了水化金属离子由本体溶液向电极表面传递的液相传质过程。

(4) 吸附于电极表面的水化原子失去剩余水化层,成为金属原子进入晶格。过程可表示为:

$$M\cdot(m-n)H_2O(ad)-(m-n)H_2O\longrightarrow M\text{ 晶格} \tag{4.4}$$

对于简单金属离于的阴极还原,其动力学表达较为复杂。但实验表明,一些一价金属离子的电沉积过程的速度控制步骤是电子转移步骤,其动力学表达式为:

$$i=i_0\left\{\exp\left[\frac{(1-\alpha)F}{RT}(\varphi-\varphi_{eq})\right]-\exp\left[-\frac{\alpha F}{RT}(\varphi-\varphi_{eq})\right]\right\} \tag{4.5}$$

或

$$i_c=i_0\left[1-\exp(-\frac{\eta_c F}{RT})\right]\exp\left[-\frac{(1-\alpha)F\eta_c}{RT}\right] \tag{4.6}$$

式中,i_c 为阴极还原电流,超电势 $\eta_c=\varphi_c-\varphi_{eq}$,方程式(4.6)求对数并整理得到:

$$\lg i_c=\frac{\alpha F}{2.3RT}\eta_c-\lg i_0 \tag{4.7}$$

显然,当电沉积过程的速度控制步骤是放电步骤时,$\lg i_c$-η_c 是直线关系。对于二价或多价金属离子放电过程的动力学处理仍可从 Butler-Volmer 方程入手。

需要指出的是,简单金属离子阴极还原过程的动力学参数常与溶液中存在的阴离子有关,特别是卤素离子的存在对大多数阴极过程均具有活化作用。一个可能的原因是卤素离子在电极/溶液界面发生吸附,改变了电极/溶液界面的双电层结构和其他一些界面性质,降低了金属离子还原的活化能。另一个可能的原因是溶液中的金属离子与卤素离子发生了配合作用,因而可以使平衡电极电势发生移动。

§4.1.2 金属络离子的还原

在金属电沉积过程中,为获得均匀、致密的镀层,常要求电沉积过程在较大的电化学极化条件下进行,而当向简单金属离子的溶液中加入络离子时可使平衡电极电势变负,即可满足金属电沉积在较大的超电势下进行。

对于金属络离子的阴极还原过程,过去认为是络离子总先解离成简单离子,然

后简单离子再在阴极上还原。但是，简单计算表明，在络合体系中络离子的不稳定常数 $pK_{不稳}$ 很小，存在的简单金属离子的浓度极低，在此情况下使简单金属离子在阴极上放电所需施加的电势要很负，使得这种还原几乎是不可能的。

依据络合物的知识和一些实验的结果，对于络离子的阴极还原，一般认为有以下几种观点：

(1)络离子可以在电极上直接放电，且在多数情况下放电的络离子的配位数都比溶液中的主要存在形式要低。其原因可能是：具有较高配位数的络离子比较稳定，放电时需要较高活化能，而且它常带较多负电荷，受到阴极电场的排斥力较大，不利于直接放电。同时，在同一络合体系中，放电的络离子可能随配体浓度的变化而改变。

(2)有的络合体系，其放电物种的配体与主要络合配体不同。

(3)$pK_{不稳}$ 的数值与超电势无直接联系，一般 $K_{不稳}$ 较小的络离子还原时，呈现较大的阴极极化。

§4.1.3 金属共沉积原理

研究两种或两种以上金属同时发生阴极还原共沉积(codeposition)形成合金镀层已有一百多年的历史。只是由于合金电镀的影响因素较多，为了获得具有特殊性能的合金镀层要严格控制电镀条件，因此，在相当长的时间内，合金镀层未能在工业上推广应用。生产上为了获得具有特殊性能的镀层，常采用合金电镀的方法。要使两种金属实现在阴极上共沉积，就必须使它们有相近的析出电势，即

$$\varphi_{1,析} \approx \varphi_{2,析} \tag{4.8}$$

亦即：

$$\varphi_{1,eq} - \eta_{1,c} = \varphi_{2,eq} - \eta_{2,c} \tag{4.9}$$

或

$$\varphi^{\ominus}_{1,eq} + \frac{RT}{z_1F}\ln c_1 - \eta_{1,c} = \varphi^{\ominus}_{2,eq} + \frac{RT}{z_2F}\ln c_2 - \eta_{2,c} \tag{4.10}$$

从公式(4.10)可以看出，依据金属共沉积的基本条件，只要选择适当的金属离子浓度、电极材料(决定着超电势的大小)和标准电极电势就可使两种离子同时析出。

(1) 当两种离子的 $\varphi_i^{\ominus}$ 相差较小时，可采用调节离子浓度的方法实现共沉积。如 $\varphi^{\ominus}_{Sn^{2+}/Sn} = -0.136V$，$\varphi^{\ominus}_{Pb^{2+}/Pb} = -0.126V$，两者仅相差 10mV，且 η_i 都不大，故可用此法实现 Sn 和 Pb 的共沉积。

(2) 当两种离子的 $\varphi_i^{\ominus}$ 相差不大(<0.2V),且两者极化曲线(E-i 或 η-i 关系曲线)斜率又不同的情况下,则调节电流密度使其增大到某一数值,此时,两种离子的析出电势相同,也可以实现共沉积。

(3) 当两种离子的 $\varphi_i^{\ominus}$ 相差很大,可通过加入络合剂以改变平衡电极电势,实现共沉积。如 $\varphi^{\ominus}_{Zn^{2+}/Zn}=-0.763V$,$\varphi^{\ominus}_{Cu^{2+}/Cu}=0.337V$,$\Delta\varphi^{\ominus}=1.1V$,加入络合离子 CN^- 后,两个标准电极电势分别变为 $-0.763V$ 和 $-1.108V$,两者相差减小;当 $i_c=0.05A\cdot cm^{-2}$ 时,$\eta_{Cu,c}=0.685V$,$\eta_{Zn,c}=0.316V$,此时 $\varphi_{Cu,析}=-1.448V$,$\varphi_{Zn,析}=-1.424V$,两者相差 24 mV,即可实现共沉积。

(4) 添加剂的加入可能引起某种离子阴极还原时极化超电势较大,而对另一种离子的还原则无影响,这时亦可实现金属的共沉积。

§4.1.4 金属电结晶动力学[1]

金属电沉积过程是一个相当复杂的过程。金属离子在电极上放电还原为吸附原子后,需经历由单吸附原子结合为晶体的另一过程方可形成金属电沉积层,这种在电场作用下进行的结晶过程称为电结晶。

金属离子还原继而形成结晶层的电结晶过程一般包括了以下步骤:

(1) 溶液中的离子向电极表面的扩散;

(2) 电子迁移反应;

(3) 部分或完全失去溶剂化外壳,导致形成吸附原子;

(4) 光滑表面或异相基体上吸附原子经表面扩散,到缺陷或位错等有利位置;

(5) 电还原得到的其他金属原子在这些位置聚集,形成新相的核,即核化;

(6) 还原的金属原子结合到晶格中生长,即核化生长;

(7) 沉积物的结晶及形态特征的发展。

金属的电结晶理论认为,要实现电结晶,金属离子首先必须还原为吸附于光滑表面的原子,这些吸附的原子在电极表面上扩散到缺陷或位错处聚集,然后吸附原子在缺陷位错上核化、生长形成电结晶层。对于电极表面上核的生长一般是平行或垂直于表面的。当覆盖于电极表面的金属原子超过单分子层时,接着的电沉积过程即在同种金属基质上进行,不同于电沉积刚开始时异相金属基质上的沉积。明显地,金属沉积时第一层的形成决定了电沉积或电结晶层的结构和与基底的黏附力。

金属的电结晶过程十分类似于均相溶液中沉淀的形成。两者主要差别在于:均相溶液中沉淀的结构受过饱和程度影响,而电结晶层的结构则受超电势影响。当施加电势(负值)较小时,电流密度低,晶面只有很少生长点,吸附原子表面扩散

路程长，沉积过程的速度控制步骤是表面扩散。当施加电势高（较大的负值）时，电流密度也大，晶面上生长点多，表面扩散容易进行，电子传递成为速度控制步骤。电结晶过程的动力学研究表明：增加阴极极化可以得到数目众多的小晶体组成的结晶层，即超电势是影响金属电结晶的主要动力学因素。

对于电结晶层的形成，一般经历核化和生长两步骤。电沉积开始时一段时间内还原原子在表面的核化可用下列关系式表示：

$$N = N_0[1 - \exp(-At)] \tag{4.11}$$

式中，N 为在不同反应时间单位面积上分布于电极表面核的数目，N_0 为活性位置的数目密度，A 是每个位置上稳态核化的速率常数。当 At 远大于 1 时（如可通过施加一个高的超电势实现），$N = N_0$，所以核化过程是瞬时进行的（称为瞬时核化）；当 At 远小于 1 时，$N = AN_0t$，即核化随反应的进行连续发生（称为连续核化）。这样可推导出对应于动力学控制时瞬时核化及三维生长、连续核化和三维生长过程的电流-时间暂态关系：

对于瞬时核化：$i = 2\pi nFM^2k^3N_0t^2\rho^{-2}$ (4.12)

对于连续核化：$i = 2\pi nFM^2k^3AN_0t^3\rho^{-3}$ (4.13)

对应于扩散控制时的瞬时核化和连续核化及生长的电流-时间暂态关系：

对于瞬时核化：$i = \pi nF(2Dc)^{3/2}M^{1/2}N_0t^{1/2}\rho^{-1/2}$ (4.14)

对于连续核化：$i = 4/3\pi nF(Dc)^{3/2}M^{1/2}AN_0t^{3/2}\rho^{-1/3}$ (4.15)

式中，M 和 ρ 为电沉积物种的摩尔质量和密度，k 是电沉积反应的速率常数，D 为物种的扩散系数，c 为活性物种的本体浓度。因此，通过分析实验得到的电流-时间暂态曲线可以得到有关电结晶的机理。

现已知道，对于任一电极过程，施加于电极的电势决定了电极反应速率的大小。同样，对于电结晶过程，施加电势的大小决定了沉积的速度和结晶层的结构。图 4.1 表示的是电结晶的结构与施加于阴极的还原电势的关系。从图上可发现，要得到所希望的金属电结晶层，就必须注意调节施加电势的大小。金属电沉积得到的电结晶形态一般有层状、金属塔状、块状、立方层状、螺旋状、须状和树枝状等。影响电结晶形态的因素除施加的电极电势外，还有主盐浓度、酸度、溶液洁净度、基底表面形态、电流、温度和时间等。

§4.1.5 金属电沉积过程中表面活性物质的作用[2,3]

在§1.3 部分介绍了分子和离子在电极表面发生吸附时对电极/溶液界面双电层结构的影响，知道当溶液中含有表面活性离子或偶极矩较大的有机分子时，它们在界面上的吸附就会改变电极/溶液界面的电势分布，从而影响界面上反应物的

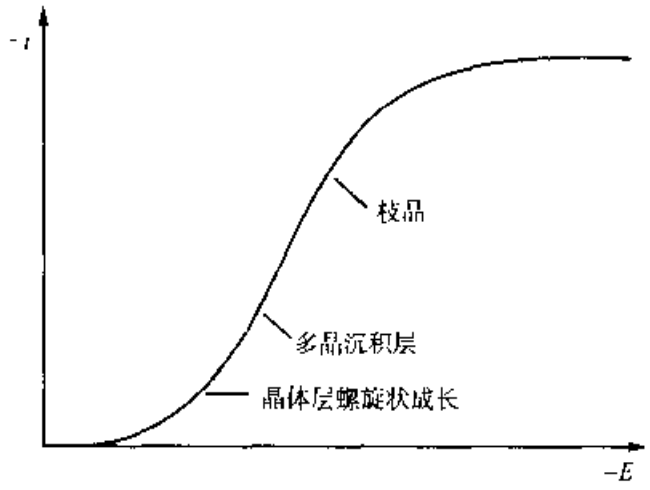


图 4.1 电结晶层结构随施加电势的变化关系

浓度和电极反应的速度。明显地,对于金属电沉积过程,如果在溶液中含有少量的添加剂,就可能显著影响沉积过程的速度以及沉积层的结构。

能在电极/溶液界面发生吸附的表面活性物质对双电层的影响主要体现在:表面活性离子的吸附改变了界面的电势分布,导致双电层中放电物种——简单金属离子的浓度降低,而且阻化了该种离子阴极还原反应的速率,但却加速了络合阴离子的还原反应速率。例如,四烷基铵阳离子对许多金属离子的阴极还原反应起强烈的阻化作用,但却能加速 $S_2O_8^{2-}$、$Fe(CN)_6^{3-}$ 和 $PtCl_4^{2-}$ 等络阴离子的阴极还原反应。表面活性物质对电沉积反应速率的影响可归因于:由于吸附改变了界面的电势分布,影响了反应速率;活性物质在电极表面的吸附引起了表面沉积反应活化能的变化,甚至可能改变金属电沉积反应的机理。表面活性物质对电沉积过程的影响除上述作用外,还能对镀层起整平作用和光亮作用。

众所周知,电镀层的平整程度和光洁度是评价镀层质量的重要指标。由于镀件都不是理想平滑的,在其表面总存在或多或少的突起部分(微峰)和凹陷部分(微谷),这就需要在电镀过程中添加一些能够在微观不平整的镀件表面获得平整表面的添加剂,这种添加剂被称为整平剂。整平剂作用机理可以表述为:(1)在整个基底表面上,金属电沉积过程是受电化学活化控制(即电子传递步骤是速度控制步骤)的;(2)整平剂能在基底电极表面发生吸附,并对电沉积过程起阻化作用;(3)在整平过程中,吸附在表面上的整平剂分子是不断消耗的,即整平剂在表面的覆盖度不是处于平衡状态,整平剂在基底上的吸附过程受其本身从本体溶液向电极表面扩散步骤控制。这样整平作用可以借助于微观表面上整平剂供应的局部差异来说明。由于微观表面上微峰和微谷的存在,整平剂在电沉积过程中向"微峰"扩散的

流量要大于向“微谷”扩散的流量，所以“微峰”处获得的整平剂的量要较“微谷”处的多，同时由于还原反应不能发生在整平剂分子所覆盖的位置上，于是，“微峰”处受到的阻化作用要较“微谷”处的大，使得金属在电极表面“微峰”处电沉积的速度要小于“微谷”处的速度，最终导致表面的“微峰”和“微谷”达到平整。

由于整平剂常常是吸附能力很强的物质，它们的分子停留在电极表面的时间足够长，以致能够被新沉积的金属原子所包围并包裹进入沉积层中，或进行反应生成吸附能力较弱的物质而脱离电极表面。电极表面整平剂的消耗速度与从本体溶液扩散到表面的速度呈平衡，使得微观不平整的镀件表面上整平剂的浓度维持恒定。经验表明，整平剂通常是下列一些物质：1,4-丁炔二醇、硫脲、香豆素、糖精等。

整平剂能够改善镀件表面的不平整度，但未必能使表面达到足够的光亮。与电镀层平整程度一样，镀层的光洁度同样与镀件表面的凹凸程度有关。对于添加的活性物质对镀层起光亮作用的机理，一种看法认为光亮作用是一个非常有效的整平作用，可以用前面提到的扩散控制阻化机理来说明增光作用；另一种解释是光亮剂具有使不同晶面的生长速度趋于一致的能力。第一种机理假设光亮剂在镀件表面上形成了几乎完整的吸附单层，吸附层上存在连续形成与消失的微孔，而金属只在微孔处进行沉积。由于这些微孔是无序分布的，故金属沉积是完全均匀的，不会导致小晶面的形成。与此同时，借助几何平整作用，原先存在的小晶面逐渐被消除，最终得到光亮的镀层。第二种机理假设光亮剂分子能优先吸附在金属电结晶生长较快的晶面上，且能对电沉积起阻化作用，因而导致镀件表面不同位置的生长速度趋于一致，加上几何平整作用，终于得到光亮的镀层。需要指出的是，这两种增光机理都只能部分地解释实验的事实，要成功地解释增光作用，尚需对光亮剂在镀件表面的吸附过程动力学以及添加剂对金属电沉积过程的影响进行深入系统的研究。经验表明，光亮剂通常是含有下列一些基团的物质：$R—SO_3H$、$—NH_2$、$>NH$、$RN=NR'$、$—SR$、$R_2C=S$、RO^-、ROH、$RCOO^-$ 等。

电镀生产中利用具有表面活性的添加剂来控制和调节金属电沉积过程，以达到改善镀液的分散能力，获得结晶细致、紧密的镀层；改善微观电流分布，以得到平整和光亮的镀层表面；以及对镀层物理性能的影响等。然而，伴随金属电沉积过程的进行，镀液中的添加剂同时吸附于镀件表面，有时还能发生电化学反应，导致反应产物在镀液中的积累和在镀层中的夹杂，从而可能影响到镀液的性能和镀层的质量。因此，选择合适的添加剂是电镀中必须研究的重要问题之一。

需要指出的是，添加剂的选择在大部分情况下是经验性的，一般说来选择必须考虑以下原则：(1) 在金属电沉积的电势范围内，添加剂能在镀件表面上发生吸附；(2) 添加剂在镀件表面的吸附对金属电沉积过程有适当的阻化作用；(3) 毒性

小,不易挥发,在镀液中不发生化学变化,其可能的分解产物对金属沉积过程不产生有害的影响;(4) 不过分降低氢在阴极析出的超电势;(5) 为了尽可能避免埋入镀层,其在镀件表面的脱附速度应比新晶核生长速度要快;(6) 添加剂的加入还不能对阳极过程造成不利的影响等。

§4.2 电镀过程

电镀是电化学沉积赋予一定性能的一层金属于一表面的过程,以被镀工件作为阴极浸入镀液中,致使被镀金属离子在阴极上还原,可能的阳极反应是被镀金属的阳极溶解或氧气的析出。电镀时电解条件的控制就是使被镀金属的还原和阳极溶解具有相同的电流效率,以保证镀液中被镀金属离子的浓度保持恒定。在一些场合,必须以盐类形式添加到镀液中以获得金属离子,此时要使用惰性电极(常用PbO_2),阳极反应为O_2析出。对于一个成功的电镀过程,阴极的前处理、阳极材料、镀液、电流密度等条件的选择和控制至关重要。

§4.2.1 镀层的主要性能

镀层的性能依赖于其结构,而镀层的结构又受金属电沉积条件的影响。因此,要研究影响镀层质量的因素,首先必须要知道镀层应具有的主要性能。前已述及,电镀是由改变固体表面特性从面改善外观,提高耐蚀性、抗磨性,增强硬度,提供特殊的光、电、磁、热等表面性质的金属电沉积过程。由此可见,镀层应具有的性能除化学稳定性和平整程度与光洁度外,还包括镀层的机械性能。这些性能包括:镀层与基底金属的结合强度、镀层的硬度、内应力、耐磨性以及脆性等。

镀层与基底金属的结合强度(结合力)是指金属镀层从单位表面积基底金属(或中间镀层)上剥离所需要的力。结合强度的大小意味着镀层黏附在基底金属上的牢固程度。显然,具有较强的结合力是金属镀层起作用的基本条件。结合力的大小是由沉积金属原子和基底金属的本质所决定的,如果沉积层的生长是基底结构的延续,或沉积金属进入基底金属的晶格并形成合金,则结合力一般都比较大。同时,结合力的大小也受到镀件表面状态的影响。若镀件基底表面存在氧化物或钝化膜,或镀液中的杂质在基底表面上发生吸附都会削弱镀层与基底金属的结合强度。

硬度是指镀层对外力所引起的局部表面形变的抵抗程度,亦即抵抗另一物体浸入的强度。硬度的大小与镀层的物质的种类、电镀过程中镀层的致密性以及镀层的厚度等有关。镀层的硬度与抗磨性、抗强度、柔韧性等均有一定的联系。通常硬度大则抗磨损能力较强,但柔韧性较差,因此硬度试验在某种程度上可以代替其他较难进行的性能测试。

镀层的脆性是指其受到压力至发生破裂之前的塑性变形的量度。如果镀层经受拉伸、压缩、弯曲、扭转等形变而不容易破裂，则这种镀层被称为柔韧的或不脆的；反之，如果镀层受这些形变时容易破裂，则被称为是易脆的。脆性作为衡量镀层质量的重要指标之一，其重要性主要体现在：(1)应力腐蚀破裂是镀层在空气或其他腐蚀介质中遭受破坏的常见机理，而脆性是决定镀层抵抗应力腐蚀破裂的主要因素；(2)当镀层所保护的零部件在使用条件下可能产生机械变形时，对镀层的脆性要求更加严格。

金属电沉积得到的镀层内部通常处于应力状态之中，这种应力是没有外力和温度场存在下出现在沉积层内部的应变力，称为内应力。内应力分为张应力和压应力，前者通常用正值表示，后者常用负值表示。张应力是指基底反抗镀层收缩的拉伸力，压应力是基底反抗镀层拉伸的收缩力。亦即，当沉积层的体积倾向于收缩时表现出张应力，而当沉积层的体积倾向于膨胀时表现出压应力。实验结果表明：镍、铬和铁等沉积层通常是张应力占优势，而锌、铅和镉等沉积层通常是压应力占优势。不过电沉积条件会改变产生张应力或压应力的趋势。内应力对镀层的机械性能影响较大。例如，当镀层的压应力大于镀层与基底之间的结合力时，镀层将起泡或脱皮；当镀层的张应力大于镀层的抗拉强度时，镀层将产生裂纹从而降低其抗腐蚀性。此外，内应力的存在还可能增大镀层的脆性和空隙率等。经验表明，镀层的内应力与脆性有一定的平行关系，脆性随内应力的增大而增大。因此，影响内应力的因素一般也是影响镀层脆性的因素。

§4.2.2 影响镀层质量的因素

1. 镀液的性能

镀层种类繁多，同时，沉积某种金属用的镀液又可有不同类型，因此，各类镀种的镀液组成千差万别，但较理想的镀液应具有如下的性能：

(1) 沉积金属离子阴极还原极化较大，以获得晶粒度小、致密，有良好附着力的镀层。

(2) 稳定且导电性好。

(3) 金属电沉积的速度较大，装载容量也较大。

(4) 成本低，毒性小。

镀液配方千差万别，但一般都是由主盐、导电盐(又称为支持电解质)、络合剂和一些添加剂等组成。主盐是指进行沉积的金属离子盐，主盐对镀层的影响体现在：主盐浓度高，镀层较粗糙，但允许的电流密度大；主盐浓度低，允许通过的电流密度小，影响沉积速度。一般电镀过程要求在高的浓度下进行，考虑到溶解度等因

素，常用的主盐是硫酸盐或氯化物。导电盐(支持电解质)的作用是增加电镀液的导电能力，调节溶液的 pH 值，这样不仅可降低槽压、提高镀液的分散能力，更重要的是某些导电盐的添加有助于改善镀液的物理化学性能和阳极性能。

在单盐电解液中，镀层的结晶较为粗糙，但价廉、允许的电流密度大。而加入络合剂的复盐电解液使金属离子的阴极还原极化得到了提高，有利于得到细致、紧密、质量好的镀层，但成本较高。对于 Zn，Cu，Cd，Ag，Au 等的电镀，常见的络合剂是氰化物；但对于 Ni，Co，Fe 等金属的电镀因这些元素的水合离子电沉积时极化较大，因而可不必添加络合剂。在复盐电解液的电镀过程中，因氰化物的毒性，无氰电镀已成为发展的方向。

添加剂在镀液中不能改变溶液性质，但却能显著地改善镀层的性能。添加剂对镀层的影响体现在添加剂能吸附于电极表面，可改变电极-溶液界面双电层的结构，达到提高阴极还原过程超电势、改变 Tafel 曲线斜率等目的。同时，添加剂的存在对电沉积层的性能影响极大，通常使镀层的硬度增加，而内应力和脆性则可能是提高，也可能是降低，而且即使是同一种表面活性剂，随其浓度的不同，其影响情况也不一样。添加剂的选择是经验性的，添加剂可以是无机物或有机物，通常指的添加剂有光亮剂、整平剂、润湿剂和活化剂等。对于 Zn，Ni 和 Cu 等的电镀，最有效的光亮剂是含硫化合物，如萘二磺酸、糖精、明胶、1，4-丁炔二醇等。

现已知道，镀液的性能可以影响镀层的质量，而镀液是由溶质和溶剂组成的，溶剂对镀层质量也应有一定影响。电镀液溶剂必须具有下列性质：(1) 电解质在其中是可溶的；(2) 具有较高的介电常数，使溶解的电解质完全或大部分电离成离子。电镀中用的溶剂有水、有机溶剂和熔盐体系等。

2. 电镀工艺因素对镀层影响

电流密度对镀层的影响主要体现在：电流密度大，镀同样厚度的镀层所需时间短，可提高生产效率，同时，电流密度大，形成的晶核数增加，镀层结晶细而紧密，从而增加镀层的硬度、内应力和脆性，但电流密度太大会出现枝状晶体和针孔等。对于电镀过程，电流密度存在一个最适宜范围。

电解液温度对镀层的影响体现在：提高镀液温度有利于生成较大的晶粒，因而镀层的硬度、内应力和脆性以及抗拉强度降低。同时温度提高，能提高阴极和阳极电流效率，消除阳极钝化，增加盐的溶解度和溶液导电能力，降低浓差极化和电化学极化，但温度太高，结晶生长的速度超过了形成结晶活性的生长点，因而导致形成粗晶和孔隙较多的镀层。

电解液的搅拌有利于减少浓差极化，利于得到致密的镀层，减少氢脆。同时，电解液的 pH 值、冲击电流和换向电流等的使用对镀层质量亦有一定影响。

3. 阳极

电镀时阳极对镀层质量亦有影响。阳极氧化一般经历活化区(即金属溶解区)、钝化区(表面生成钝化膜)和过钝化区(表面产生高价金属离子或析出氧气)三个步骤。电镀中阳极的选择应是与阴极沉积物种相同,镀液中的电解质应选择不使阳极发生钝化的物质,电镀过程中可调节电流密度保持阳极在活化区域。如果某些阳极(如 Cr)能发生剧烈钝化则可用惰性阳极。

§4.2.3 电镀生产工艺

电镀生产工艺流程一般包括镀前处理、电镀和镀后处理三大步。

镀前处理:是获得良好镀层的前提。镀前处理一般包括机械加工、酸洗、除油等步骤。

机械加工是指用机械的方法,除去镀件表面的毛刺、氧化物层和其他机械杂质,使镀件表面光洁平整,这样可使镀层与基体结合良好,防止毛刺的发生。有时对于复合镀层,每镀一种金属均须先进行该处理。除机械加工抛光外,还可用电解抛光使镀件表面光洁平整。电解抛光是将金属镀件放入腐蚀强度中等、浓度较高的电解液中在较高温度下以较大的电流密度使金属在阳极溶解,这样可除去镀件缺陷,得到一个洁净平整的表面,且镀层与基体有较好的结合力,减少麻坑和空隙,使镀层耐蚀性提高,但电解抛光不能代替机械抛光。

酸洗的目的是为了除去镀件表面氧化层或其他腐蚀物。常用的酸为盐酸,用盐酸清洗镀件表面,除锈能力强且快,但缺点是易产生酸雾(HCl 气体),对 Al,Ni,Fe 合金易发生局部腐蚀,不适用。改进的措施是使用加入表面活性剂的低温盐酸。除钢铁外的金属或合金亦可考虑用硫酸、乙酸及其混合酸来机械酸洗。需要说明的是,对于氰化电镀,为防止酸盐带入镀液中,酸洗后还需进行中和处理,以避免氰化物的酸解。

除油的目的是清除基体表面上的油脂。常用的除油方法有碱性除油和电解除油,此外还有溶剂(有机溶剂)除油和超声除油等。碱性除油是基于皂化原理,除油效果好,尤其适用于除重油,但要求在较高温度下进行,能耗大。电解除油是利用阴极析出的氢气和阳极析出的氧气的冲击、搅拌以及电解质的作用来进行,但阴极会引起氢脆,阳极会引起腐蚀。需要说明的是在镀前处理的各步骤中,由一道工序转入另一道工序均需经过水洗步骤。

电镀:镀件经镀前处理,即可进入电镀工序。在进行电镀时还必须注意电镀液的配方,电流密度的选择以及温度、pH 等的调节。需要说明的是,单盐电解液适用于形状简单、外观要求又不高的镀层,络盐电解液分散能力高,电镀时电流密度和

效率低,主要适用于表面形状较复杂的镀层。表 4.1 为一些常见的电镀用电解液。

表 4.1 电镀用的几种常见电解液

电解液		电镀金属
单盐电解质	硫酸盐电解液	Cu,Zn,Cd,Ni,Co
	氯化物电解液	Fe,Ni,Zn
	氟硼酸盐电解液	Zn,Cd,Cu,Pb,Sn,Ni,Cu,In
	氟硅酸盐电解液	Pb,Zn
	氨基磺酸盐电解液	Ni,Pb
复盐电解质	氨基络盐电解液	Zn,Cd
	有机络盐电解液(如 EDTA,柠檬酸)	Zn,Cu,Cd
	焦磷酸盐电解液	Cu,Zn,Cd,黄铜和青铜合金
	碱性络盐电解液	Zn,Cd
	氰化络盐电解液	Zn,Cu,Sn,Ag,Au,黄铜和青铜合金

镀后处理:镀件经电镀后表面常吸附着镀液,若不经处理可能腐蚀镀层。水洗和烘干是最简单的镀后处理。视镀层使用的目的,镀层可能还需要进行一些特殊的镀后处理。如镀 Zn,Cd 后的钝化处理和镀 Ag 后的防变色处理等。

§4.2.4 几种典型的电镀过程

1. 单金属电镀

电镀一般分为单金属电镀、合金电镀、复合电镀和熔盐电镀等几种类型,根据镀层应具有的性能不同,可选择不同类型的电镀方式。单金属电镀是最简单的一种电镀类型。表 4.2 列出了单金属电镀的一些应用。

表 4.2 单金属电镀的一些应用

电镀金属	应用
锡	用于食品包装等的保护性镀层,电接触的软焊等
镍	家用物品的保护和装饰;机械元件的保护和维修;作为镀铬层的衬底(即预镀层);化工设备的保护等
铜	作为电接触元件;镀铬-镍时的衬底;消费商品的装饰等
铬	家用物品、汽车元件等保护和装饰;机械零件、阀等的耐磨损表面等
镉、锌	钢铁基底的腐蚀保护
金、银	用于装饰镀层(如镜子)和反射器等

依据前面介绍的影响镀层质量的因素,单金属电镀同样受电镀液组成、电流密度、温度、pH 等的影响。大多数单金属电镀过程的电流密度在 10～70mA·cm^{-2}之

间,这一数值与电解过程相比是低的。单金属电镀的镀层厚度一般在 0.01～100μm 之间,电镀持续时间从几秒到 30min 不等。在单金属电镀中,Ag 沉积的电流密度特别低,约 3～10mA·cm^{-2};而 Cr 沉积时大部分电流消耗于析氢反应,电流效率低,高的电流密度并不是镀 Cr 电流的真实反映。表 4.3 列出了几种单金属镀的电镀条件。

表 4.3 几种单金属镀的电镀条件

镀种	电解液组成 /g·L^{-1}	温度 /℃	电流 /mA·cm^{-2}	电流效率 /%	添加剂	阳极
Cu	$CuSO_4$ (200～250), H_2SO_4 (25～50)	20～40	20～50	95～99	环糊精,明胶	含 P 轧钢
	CuCN (40～50), KCN (20～30), Na_2CO_3 (100)	40～70	10～40	60～90	Na_2SO_3	铜片
Ni	$NiSO_4$ (250), $NiCl_2$ (45) H_3BO_3 (30), (pH=4～5)	40～70	20～50	95	香豆素、苯磺酸胺	镍片
	氨基磺酸镍 (600), $NiCl_2$ (5), H_3BO_3 (40), (pH=4)	50～60	50～400	98	萘三磺酸	
Ag	$KAg(CN)_2$ (40～60), KCN (80～100), K_2CO_3 (10)	20～30	3～10	99	含硫添加剂	Ag 电极
Cr	CrO_3 (450), H_2SO_4 (4)	45～60	100～200	8～12	氟化物以增加效率	PbO_2
	CrO_3 (200), H_2SO_4 (2)	40～55	100～200	10～15	氟化物以增加效率	PbO_2
Sn	$SnSO_4$ (40～60), H_2SO_4 (100～200)	20～30	10～30	90～95	苯酚或甲基酚	Sn
	Na_2SnO_3 (50～100), NaOH (8～18)	60～80	15～20	70		
	$SnCl_2$ (75), NaF (37), KF (50), NaCl (45), (pH=2.5)	65	50～200	90	SCN^-, 苯酚二磺酸	Sn

续表 4.3

镀种	电解液组成 /g·L⁻¹	温度 /℃	电流 /mA·cm⁻²	电流效率 /%	添加剂	阳极
Zn	$ZnNH_4Cl_3$（200～300），NH_4Cl（30～50），（pH～5）	25	10～40	98	环糊精等	Zn
	ZnO（20～40），NaCN（60～120），NaOH（60～100）	15～30	10～50	70～90	丙二醇等	
	ZnO（6～10），NaOH（70～100）	20～40	10～30	60～80	有机添加剂	

2. 合金电镀

合金电镀能够赋予镀层一些特殊的机械性能和物理化学性能，但比通常的单金属电镀要复杂而困难，电镀存在较大局限性，条件的控制更为苛刻。近几十年来，科学技术的迅速发展，对材料的表面性质提出了多种多样的新要求，如计算机存储磁盘上的钴合金磁性镀层，铅锡合金焊接和具有超导性能的铌钛合金镀层等，而有限的单金属镀层远不能适应工业生产和科技发展的需要，因此合金电沉积的研究不断获得新的推动力。需要指出的是合金镀层的性能不是其组合金属性质的加和，也与熔炼制备得到的组成相同的合金不同。合金镀层与其组合金属镀层比较，常常具有较高的硬度，更强的耐蚀能力，较低的孔隙和较好的外观等。

对于合金电镀必须通过调节电镀液组成、电镀条件等使不同金属在电极上具有相近的析出电势，这样才能实现合金电镀。影响合金电镀的因素除前面已述及的外，还有镀液中不同金属离子浓度的比值。合金电镀的电流密度的选择是趋于单金属电镀时电流密度范围的低限，同时，由于电镀时许多合金阳极并不溶解，因而常使用两种金属作为阳极，也有使用惰性阳极的。表 4.4 列出了几种合金电镀的条件。

Fe 镀层可以用于玻璃钢模、记录式打印机、印刷版等耐磨性部件的电铸或钢铁部件等的修补等。Fe-Ni 合金镀层可用于连续铸造用铸型的表面镀层、磁头等的软磁性薄膜、磁屏蔽膜等；Fe-Co 合金镀层可用于磁记录膜等制品中[4]。由此可见，Fe 族合金镀层在工业上有着广泛的应用领域。下面扼要地介绍 Fe 族合金电镀的镀液组成、电镀工艺等。

Fe 族合金镀液中含有 Fe^{2+} 盐、Ni^{2+} 盐或 Co^{2+} 盐，特定的脂肪族羧酸和还原剂等成分。适宜的 Fe^{2+} 盐有 $FeSO_4$，$FeCl_2$，$Fe(NH_2SO_3)_2$ 等，可以单独或混合使用。

表 4.4 几种合金电镀的典型条件

合 金	电解液组成 /g·L⁻¹	温度 /(℃)	电流 /mA·cm⁻²	电流效率 /%	阳极
黄铜(70% Cu + 30% Zn)	$K_2Cu(CN)_3$(45), $K_2Zn(CN)_3$(50), KCN(12), 酒石酸钠(60)	40～50	5～10	60～80	黄铜
青铜(40% Sn + 60% Cu)	$K_2Cu(CN)_3$(40), Na_2SnO_3(45), NaOH(12), KCN(14)	60～70	20～50	70～90	青铜或铜锡混合电极
65% Ni + 35% Sn	$NiCl_2$(250), $SnCl_2$(50), $NH_4F \cdot HF$(40), $NH_3 \cdot H_2O$(30)	60～70	10～50	97	分开的镍和锡电极
80% Ni + 20% Fe	$NiSO_4$(300), $FeSO_4$(20), H_3BO_3(45), NaCl(30), (pH=3～4)	50～70	20～50	90	片状的镍和铁电极

Fe^{2+} 盐浓度约为 1～70g·L^{-1}。适宜的 Ni^{2+} 盐有 $NiSO_4$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$, $NiCO_3$, $Ni(CH_3COO)_2$, $Ni(NH_2SO_3)_2$, $Ni(CH_3SO_3)_2$ 等。适宜的 Co^{2+} 盐有 $CoSO_4$, $CoCl_2$, $Co(NO_3)_2$, $CoCO_3$, $Co(CH_3COO)_2$, $Co(NH_2SO_3)_2$, $Co(CH_3SO_3)_2$ 等,可以单独或混合使用,Ni^{2+} 盐或 Co^{2+} 盐浓度约为 1～70g·L^{-1}。

镀液中加入脂肪族羧酸作为添加剂,旨在使镀层中共析出适量的碳,在以后镀层热处理时,获得高硬度的合金镀层。适宜的脂肪族羧酸有乙酸、丙酸、戊酸、酪酸等含有一个 COOH 的脂肪族单羧酸;苹果酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、马来酸、富马酸等含有一个 OH 或不含羟基的脂肪族二羧酸;柠檬酸等脂肪族三羧酸以及它们的 Na^+、K^+、NH_4^+ 盐,其浓度约为 0.5～2.0g·L^{-1}。镀液中还加入还原剂,旨在抑制镀液中的 Fe^{3+} 生成,便于稳定地连续电镀。适宜的还原剂有 L-抗坏血酸、没食子酸、肼、Na_2SO_4, $NaNO_3$ 等,其浓度约为 0.1～15g·L^{-1}。

镀液温度约为 25～90℃,最好为 40～60℃。阴极电流密度约为 0.1～10 A·dm^{-2},最好为 2～5A·dm^{-2}。镀液呈现 pH 1～6 的酸性,通常采用 KOH, NaOH, NH_4OH 等碱性溶液或与金属盐的阴离子相同的酸性溶液调节镀液 pH。

阳极可以采用钢板作为可溶性阳极,阳极溶解较为均匀,与此同时,根据分析结果适宜地补充 Ni^{2+} 盐或 Co^{2+} 盐,以便保持镀液组成的稳定性。此外还可以采用石墨、镀 Pt 的 Ti 等作为不溶性阳极,这时必须根据分析结果适时地补充 Fe^{2+} 盐、Ni^{2+} 盐或 Co^{2+} 盐和消耗的脂肪族羧酸,以便连续进行电镀作业。

关于 Fe 族合金镀层组成,从 Fe 镀液中可以获得含有质量分数为 0.2%～3% Fe、5%～95% Ni 或 Co、0.2%～3.0% C 的 Fe-Ni-C, Fe-Co-C 或 Fe-Ni-Co-C 合金镀

层。镀层的含碳量以 $w_B=0.3\%$ 以上为宜，以 $w_B=0.3\%\sim1.5\%$ 为佳。镀层厚度可为 1～100μm。

为了提高 Fe 族合金镀层硬度，可以在 100～800℃ 的温度下加热处理，最好为 200～600℃。一般采用烘箱加热、高频加热、红外加热、激光加热等加热方式，可以在 N_2，Ar 等惰性气体、O_2、空气或真空等氛围中进行热处理。加热处理时间取决于加热温度和镀层厚度，通常为 1min～12h。通过热处理，可以显著地提高镀层硬度，硬度在 600HV 以上的镀层经过热处理可以提高到 800～1200HV。

依上可见，从含有 Fe 族盐类(Fe^{2+}，Ni^{2+}，Co^{2+})，脂肪族羧酸和还原剂等组成的镀液中可以获得硬度 600HV 以上的 Fe 合金镀层，然后在 200～800℃ 的任何温度下加热处理，可以获得高硬度、耐磨性、耐蚀性和外观平滑等性能优良的 Fe 族合金镀层。与传统的各种耐磨性处理方法比较，热处理温度较低，操作简便易行，可以取代传统的淬火、渗碳、氮化、硬 Cr 镀层、化学镀 Ni-P 合金、化学转化处理、喷镀金属、化学气相淀积(CVD)和物理气相淀积(PVD)等硬度处理方法。适用于金属或金属与塑料陶瓷、纤维、纸/木材、玻璃等非金属组成的机械零部件、电机器具、机床附件、金属粉末、模具和刀具等工业制品的表面精饰和硬化处理。

3. 复合电镀[5]

复合电镀是在电镀或化学镀的镀液中加入一种或多种非溶性的固体微粒，使其与主体金属(或合金)共沉积在基体上的镀覆工艺，得到的镀层称为复合镀层。已发现，固体粒子进入金属镀层可以显著增加镀层耐磨性，并赋予镀层一些特殊的性质。原则上可电镀的金属均可作为主体金属，但研究和应用得最多的金属有 Ni，Co，Cr，Ag，Cu，Au 等。

作为复合电镀中的面体微粒主要有三类[6]。第一类是提高镀层耐磨性的高硬度、高熔点、耐腐蚀的微粒，如 α，γ-Al_2O_3，SiO_2，SiC，TiO_2，Cr_2O_3，ZrO_2，TiC，WC，金刚石等。近几年以金属镍为主体金属的耐磨、耐腐蚀的复合镀层的研究引人注目。例如以 Ni-P 为基质的复合镀层，在添加 SiC 情况下，得到的复合镀层经 400℃ 热处理后，硬度得到显著提高，而耐磨性降至最低。第二类是提供自润滑特性的面体润滑剂微粒，这类颗粒有 MoS_2、聚四氟乙烯、氟化石墨 $(CF)_m$、BN、石墨等。这里特别要指出的是，聚四氟乙烯微粒由于能均匀分散在主体镀层中，在表面磨损时提供润滑并具有良好的稳定性，近年来研究较多。例如，对 Ni-PTFE 复合镀层的研究表明[7]，将复合镀层(PTFE $\varphi_B=10\%$)镀于聚氨酯橡胶成型加工模具上，并对该模具和电铸镍膜同时进行注塑成型加工，发现复合镀处理的模具减少了脱模剂的用量，而且也大大改善了工作环境。同时对于 Ni-PTFE 干润滑复合镀层的研究表明，镀层的摩擦系数随 PTFE 含量的增加而减小，面硬度却随 PTFE 含量的增加

而降低，因此最佳的复合镀层必须控制好镀层中 PTFE 的含量，一般说来，PTFE 含量控制在 10%～15%，这时硬度能达到实用要求，虽然润滑度较低，但磨损量减少，镀层的综合性能较好。第三类是提供具有电接触功能的微粒，如 WC，SiC，BN，MoS_2，La_2O_3 等，这类复合镀层通常以 Au，Ag 为基质材料。有关复合电镀中的固体微粒直径 0.5～5μm 之间，由于这些固体微粒的嵌入，镀层性能发生了很大变化，有些性能是单金属电镀或合金电镀中难以得到的。

影响复合镀层质量的主要因素有：镀液的组成、电流密度及固体粒子的大小和浓度等。可以预见，随着复合电镀技术的提高，复合镀层将在润滑、催化、电和磁领域作为新材料得到广泛的应用。

4. 熔盐电镀

熔盐电镀是指在熔盐介质中进行的一种电镀方式。熔盐电镀和水溶液或有机溶液中的电镀一样可以实现单金属镀、合金镀和复合镀。电镀过程一般是指在水溶液和有机溶液中的电镀，但某些金属在水溶液或有机溶液中进行电镀时，电流效率低，沉积速度慢，还有些金属则不可能在水溶液中进行沉积，这时常采用熔盐电镀。

熔盐电镀具有以下的优点：

(1) 熔盐电解液分解电压高，稳定性好，电镀过程副反应少，电流效率高。

(2) 阴极还原超电势低，交换电流密度大，电沉积速度快，能在复杂镀件上得到较为均匀的镀层。

(3) 熔盐可溶解金属表面氧化物，并能使沉积金属扩散进入金属基体，镀层与基底结合力强，同时镀层有较好的抗腐蚀性能等。

基于熔盐电镀的上述优点，熔盐电镀已在许多领域得到了应用。表 4.5 列出

表 4.5 熔盐电镀的实例及应用

镀种	熔盐电解液		熔盐温度/K	电极		应用
	溶剂	电解质		基底	阳极	
Cr	LiCl-KCl	$CrCl_3$	623～643	低碳合金钢或不锈钢	石墨	炮管内膛镀铬以提高抗烧蚀寿命
Ti	LiCl-KCl	TiF_2，$TiCl_3$	758～768	低碳合金钢或不锈钢	石墨	防护或作为 DSA 阳极
Mo-W 合金	Na_2WO_4-K_2WO_4	Na_2MoO_4-Na_2WO_4		Ni 板	W 和 Mo	
ZnSe	LiCl-KCl	Na_2SeO_3-ZnO	603～623	Ge 片	硅棒	半导体材料
CdSe	LiCl-KCl	TeO_2-$CdCl_2$	673～773	Cu 片	石墨	半导体材料
Nb_3Ge 合金	LiCl-KCl	K_2GeF_6-K_2NbF_7		Mo	Ge	超导材料

了熔盐电镀的一些实例及应用。

5. 电镀实例：铁基上进行防护-装饰性镀铬

钢铁基底金属上的电镀一般采用多层电镀，如电风扇网罩上镀铬，需经过：氰化镀铜，酸性镀亮铜，镀亮镍这些步骤，然后再进行镀铬。

(1) 氰化镀铜：其目的是为了增加镀层与基底的结合力。氰化镀铜的镀液成分及工艺条件如表 4.6 所示。

表 4.6　氰化镀铜的镀液成分及工艺条件

因　素	浓度或电流密度或温度	作　用
CuCN	40～50 g·L^{-1}	主盐
NaCN(过量)	54～64 g·L^{-1}	络合剂
Na_2CO_3	30 g·L^{-1}	调节 pH
Na_2SO_3	5～10 g·L^{-1}	还原剂
温度	18～25℃	
阴极电流密度	0.5～0.75A·dm^{-2}	

对于氰化镀铜，电解液配方中铜一般以$[Cu(CN)_3]^{2-}$的形式存在，对应的阴极反应为：$[Cu(CN)_3]^{2-} + e \longrightarrow Cu + 3CN^-$。氰化镀铜的阴极反应机理研究认为：$[Cu(CN)_3]^{2-}$和基底之间存在较强的吸附作用，在电场的作用下，络离子正电荷的一头朝着阴极方向，负端向着溶液方向，这样在电场的作用下络离子逐渐变形，然后在阴极上放电还原为金属铜。

氰化镀铜的工艺较老，但得到的镀层质量好，减少了镀层空隙，提高了防腐蚀性能。由于镀液有毒，存在污染问题，因此无氰电镀为发展方向，如可采用焦磷酸盐镀铜，但镀层质量只能接近于氰化镀铜。

(2) 酸性镀亮铜：其目的是为了采用厚铜薄镍镀层，以节约金属镍，并隔开镍层和铁基。镀液成分及工艺条件如表 4.7 所示。

表 4.7　酸性镀亮铜的镀液成分及工艺条件

因　素	浓度或电流密度或温度	作　用
$CuSO_4·5H_2O$	180～220 g·L^{-1}	主盐，浓度低时，i_k降低，光亮度下降
H_2SO_4	50～70 g·L^{-1}	提高导电性和电流效率
Cl$^-$	0.02～0.08 g·L^{-1}	利于得到光亮镀层，防止阳极极化
KG_1(KG_2)添加剂	4～6mL	起光亮、平整、细致的作用
温度	10～35℃	
阴极电流密度	2～4A·dm^{-2}	
阴阳极面积比	1∶1～3	
搅拌		阴极移动或空气鼓泡
阳极	含磷 0.05%～0.1%的铜	避免铜粉和 Cu^+ 生成，而影响镀层质量

(3) 镀亮镍:镀镍层具有较高的硬度,在铁基上镀铜后再镀镍,这样可把镍层和铁基底隔离。如在铁基上直接镀镍,由于镍的金属活泼性要高于铁,这样只有在镍层无空隙的情况下才能有效地保护基底,如镍层遭破坏,则 Fe-Ni 易形成原电池,从而会加速铁的腐蚀。光亮镀镍的镀液成分及工艺条件如表 4.8 所示。

表 4.8 光亮镀镍的镀液成分及工艺条件

因 素	浓度或电流密度或温度	作 用
$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	250 ~ 300 $g \cdot L^{-1}$	主盐,产生 Ni^{2+}
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	20 ~ 30 $g \cdot L^{-1}$	主盐,分散能力较 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 好,Cl 同时活化阳极
H_3BO_3	35 ~ 40 $g \cdot L^{-1}$	作为缓冲剂,并能改善镍层和基底结合力(pH = 2 ~ 3 时易析出 H_2)
$C_7H_5O_3NS$(糖精)	0.6 ~ 1 $g \cdot L^{-1}$	初级光亮剂,显著降低晶粒尺寸,使镀层光亮、光泽均匀,同时使镍层延展性好
1,4-丁炔二醇	0.2 ~ 0.5 $g \cdot L^{-1}$	次级光亮剂,具有增光和整平作用
$C_9H_6O_2$(香豆素)	0.1 ~ 0.2 $g \cdot L^{-1}$	次级光亮剂,具有增光和整平作用,且整平作用较 1,4-丁炔二醇更显著
十二烷基磺酸钠	0.05 ~ 0.1 $g \cdot L^{-1}$	润湿剂或表面活性剂,削弱电解液接触张力,加速 H_2 泡从表面释放,防止产生针孔和麻点
温度	50 ~ 55℃	
pH	4 ~ 4.5	阴极主要析出 Ni,抑制析氢反应,电流效率高
电流密度	1.52A·dm^{-2}	
阴极移动	25 ~ 30 次/min	起搅拌作用

(4) 镀铬:铬是略带蓝色的金属,极易钝化,化学稳定性好,硝酸、乙酸、低于 30℃时的硫酸和有机酸等对它均不产生腐蚀,H_2S、碱和氨气等对 Cr 层也不腐蚀。而对于铁基上镀铬,由于镀铬层只是阴极性镀层,仅起机械保护作用,因此常采用多层电镀。

镀铬层硬度高,耐热、耐磨,反光性能好,已广泛应用于军用、汽车制造等方面以及日常生活用品的装饰性镀层。镀液组成:作为主盐的 CrO_3(铬酐)浓度为 360 ~ 380$g \cdot L^{-1}$,H_2SO_4 浓度为 2 ~ 2.5$g \cdot L^{-1}$。硫酸浓度高时,光亮度和致密性好,但电流效率和分散能力下降;硫酸浓度低时,分散能力提高,但光泽显著下降。加入的硫酸和铬酐比一般为 0.55 ~ 0.70∶100,这样阴极上才能还原出铬。硫酸加入

过量时常通过 $BaCO_3$ 中和。镀铬液中铬酐是以铬酸和重铬酸形式存在，转化关系为：

$$2H_2CrO_4 \underset{\text{降低 } CrO_3 \text{ 浓度或 pH 增加}}{\overset{\text{增加 } CrO_3 \text{ 浓度或 pH 降低}}{\rightleftharpoons}} H_2Cr_2O_7 + H_2O$$

对于镀铬，其阴极反应为：$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightarrow Cr + 4H_2O$，阳极反应为：$Cr^{3+} \longrightarrow Cr^{6+} + 3e$ 和析氧反应。电解时最佳温度范围为 54～58℃，采用的电流密度为：15～20A·dm^{-2}，电镀时间 10～15min。需要说明的是，镀铬时的阳极一般采用铅或铅锑合金或铅锡合金，而不用金属铬。主要原因是如采用铬阳极，阳极铬溶解的电流密度远大于阴极还原的电流密度，这样易导致溶液中 Cr^{3+} 的大量积累，使电解液变得很不稳定，得不到满意的铬层。

§4.2.5 塑料的金属化涂装

由于塑料电镀制品兼有塑料的质量轻、易成型和金属镀层的漂亮外观的特点，因而塑料电镀被广泛应用于汽车、摩托车、家用电器的零部件以及水暖器材的生产等。目前，我国塑料金属化企业有一部分采用钯活化和化学镀镍工艺，而更多的仍采用硝酸银活化和化学镀铜工艺。虽然前者较后者好，但由于采用化学镀的方法而带来了一系列缺点，如镀液稳定性差、操作困难、合格率低等，尤其是后者，其镀层质量不稳定，极易出现麻点等弊病。为此，发展和应用可靠先进的塑料电镀技术，改进塑料金属化工艺是制造高质量塑料电镀制品的发展方向。

要在塑料表面实现金属化涂装必须具备两个条件，(1)镀层与基底之间不是简单的结合，而必须牢固、坚实，经久耐用；(2) 外观及成本必须符合使用要求。塑料的金属化涂装一般以 ABS 及其混合材料为基材，ABS 是丙烯腈单体(A)、丁二烯单体(B)和苯乙烯单体(S)共聚而得到，ABS 实施金属化涂装前先经过化学浸蚀，此时 B 首先溶解，形成许多凹坑，而其他塑料不具备这种特性，故 ABS 塑料的金属化涂装仍占 95%以上。聚丙烯塑料要实现金属化涂装，必须采用以下方法：在聚丙烯中混入丁二烯单体，然后经过化学浸蚀，这种球状微粒溶解而形成凹坑状微观粗糙面，使基底表面积大大增加，从而可实现金属化涂装。

ABS 塑料金属化涂装的传统工艺为：ABS 成型品→检验(无变形、缺陷和气泡)→除油→赋予亲水性(加入少量表面活性剂)→粗化→六价铬还原→预浸→钯锡活化→除去氢氧化锡→化学沉镍(或铜)→预镀镍→电镀→水洗、干燥→成品。用于塑料金属化涂装的镀种通常有：化学镀铜(碱性介质)和镍，单金属电镀沉积铜、镍和铬；合金电镀沉积 Sn-Co 和 Fe-Ni 合金。

30 多年来，塑料电镀基本上采用传统的工艺方法，直到几年前由 Atotech 公司发展了塑料镀覆技术，推出了不需化学镀而直接金属化的新工艺——Futuron，这

是当今塑料电镀技术的重大创新[8]。

Futuron 工艺：ABS 成型品→检验（无变形、缺陷和气泡）→除油→赋予亲水性（加入少量表面活性剂）→粗化→六价铬还原→预浸→Futuron 活化→Cu-link 铜置换锡→电镀。

Futuron 工艺适用于在 ABS 的混合材料上装饰性电镀。传统工艺是塑料经浸蚀后在含钯 75～150mg·L^{-1}的活化液中沉积一层 Pd-Sn 复合层，接着在解胶液中除去锡成分，产生一层催化钯膜，该膜开始了化学镍层或化学铜层的沉积，这是非常薄的化学镍层，通常需要用电镀镍（Watts 型）来加厚。工件经镀铜后按用户要求接着镀镍和铬。新型的 Futuron 工艺是塑料经相类似的活化前的工序后，在含 250～300mg·L^{-1}钯的专利活化剂中沉积 Pd-Sn 复合层，随后在专利溶液中将锡置换为铜，使其具有导电性。水洗后，工件直接电镀酸性光亮铜或光亮镍。

Futuron 工艺对传统工艺的改进，概括为以下几点：

（1）Futuron 活化剂代替传统的活化剂；

（2）Cu-link Futuron 代替传统的催化剂；

（3）化学镀镍（或铜）完全省去；

（4）不再需要预镀镍。

由于上述工艺改进带来一系列的优点：（1）无需使用化学镀，使操作容易，稳定性提高，废品率下降，且废水处理简单；（2）工艺流程和时间缩短 30%，因而提高产量；（3）由于不用化学镀，可以防止挂具镀上金属，所以 ABS 塑料可在上挂后从粗化开始，直到镀完为止，无需更换挂具，这为塑料电镀连续自动化生产创造了条件；（4）镀层质量较传统工艺好。

塑料电镀的基材主要为 ABS 或 ABS/PC（PC＜30%）混合塑料。ABS 是丙烯腈-丁二烯-苯乙烯三元接枝共聚物，在电子显微镜下可以观察到丁二烯橡胶相呈球状均匀地嵌入在丙烯腈-苯乙烯的树脂相中。Futuron 工艺在化学粗化时跟传统工艺一样，橡胶相被氧化溶蚀，而连续的树脂相表面留下了大量微小的孔穴。正是这些空穴使镀层被锚合在塑料表面，以获得良好的结合力。

Futuron 活化液中含有被氯化亚锡覆盖的钯锡胶体复合物，这种胶体粒子带负电性，当活化时，即吸附于经粗化处理、具有极性基团的塑料表面上，如图 4.2（a）所示。胶体中的 Sn^{2+} 反应，锡被氧化为 Sn^{4+}，而铜被还原为 Cu^{+} 或金属铜，因而形成铜与钯胶体的连接。钯核上铜的积累使表面获得一个良好的导电层，如图 4.2（b）所示。导电层形成之后即可直接电镀酸性光亮铜，如图 4.2（c）所示。一般 3～5min 铜层即可完全覆盖，接着就可以和一般金属一样进行电镀。

塑料金属镀层的质量如外观、结合力、耐腐蚀性等贯穿在塑料电镀的全过程中，主要涉及到塑料种类、制件造型设计、模具设计与制造、制件成型工艺、镀前表

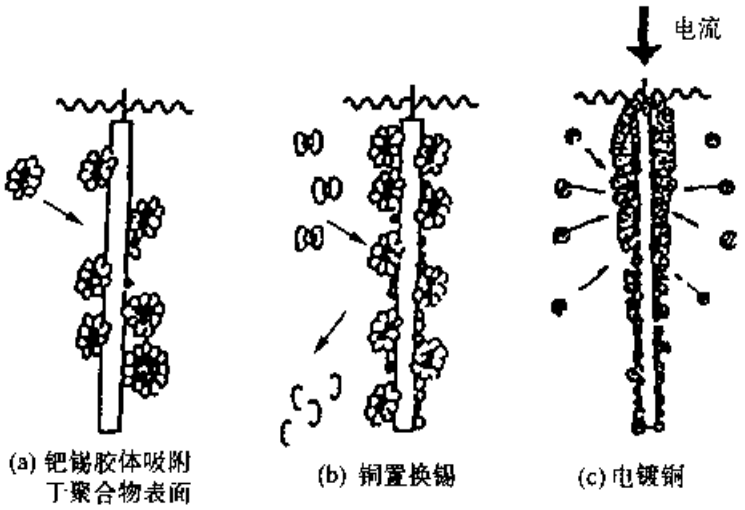


图 4.2 塑料直接金属化原理示意图

面处理、镀层结构和厚度等。因此,现今有些塑料电镀企业往往实行制模-注塑-电镀一条龙服务,以利于质量保证。

前述 Futuron 塑料直接金属化工艺已在我国汽车塑料电镀中应用,实践证明此工艺可以显著改善塑料电镀层的外观质量,大大减少麻点出现的机会。这主要是由于该工艺取消了化学镀,从而避免了由于不良的化学镀溶液而引起的缺陷。

塑料电镀件的结合力是一个十分重要的指标,它决定着镀件的耐热、耐蚀、耐磨等性能。对于已经成型的塑料件,无论是直接金属化还是传统前处理工艺保证镀层结合强度关键是掌握好粗化工艺,甚至可以说塑料电镀成败关键在于粗化。然而有所不同的是在 Futuron 塑料直接金属化工艺的粗化液中添加含有 15mg·L^{-1}左右钯的添加剂,它能使 ABS 及 ABS 混合型塑料活化沉钯效果更佳。

为了使塑料电镀件在温度发生很大变化时,镀层不会因本身的应力和塑料件的应力变化而发生起皮或脱落,要求在塑料金属化后再镀一层铜,厚度一般为 15~25μm,以改善镀层的结合力,其镀铜工艺除快速整平、光亮外,还要有高的延展性和优越的低电势性能。

对于室外恶劣条件下使用的塑料电镀件,如汽车的外部件,为提高镀层的耐蚀性则要求采用双层镍或多层镍上镀常规铬、微孔铬或微裂纹铬。在选择镀镍工艺时既要保证镀层的电势差特性,又要求其镀层的低应力和对铜杂质等的高容忍度。

塑料电镀工艺确定之后,对高品质塑料电镀来说,严格的工艺管理无疑是十分重要的。可以相信,随着汽车工业的发展和新技术的发展以及新技术的推广应用,我国塑料电镀技术水平将会提高到一个新水平。

§4.3 金属的阳极氧化

处于一定介质条件下的金属，由于热力学上的不稳定性，总会自发地发生溶解或变为相应的钝化物，而为了防止金属腐蚀的发生，人们总是希望在金属表面生成钝化物。金属表面上钝化物的形成通常可通过化学方法或电化学方法氧化得到，亦可通过铬酸盐处理、磷酸盐处理和草酸盐处理得到。

金属的阳极氧化是指通过电化学氧化使金属表面生成一层氧化物膜的过程。这种生成的氧化物膜依靠降低金属本身的化学活泼性来提高它在环境介质中的热力学稳定性，从而达到作为金属制品防护层的目的。此外，阳极氧化得到的氧化物膜也可用于电解容器的制造、增加金属制品的耐磨性和提高金属制品的绝缘性等。

§4.3.1 金属阳极氧化原理

金属的阳极氧化是以金属作为阳极，根据电解条件的不同，可能经历下列几个不同的过程：

(1) 金属的阳极溶解，如 $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$。

(2) 阳极表面形成极薄的钝化膜。

(3) 阳极表面形成钝化膜的同时，伴随着膜的溶解，金属以高价离子的形式转入溶液中；同时，如果达到了氧的析出电势，则阳极还要析出氧气。图 4.3 为铁在硫酸溶液中的阳极极化曲线。

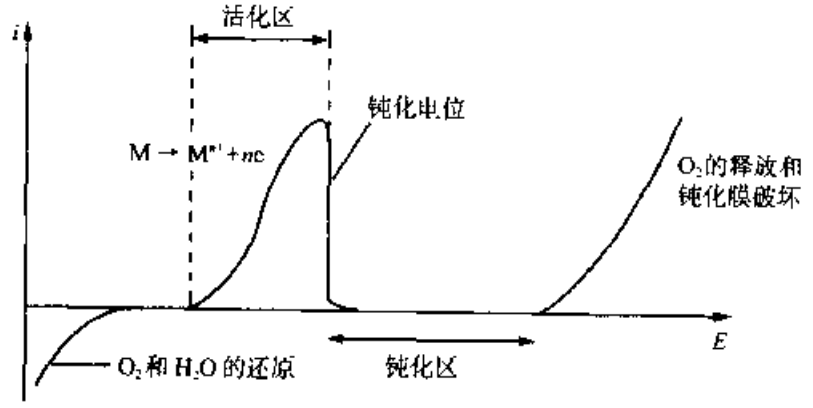


图 4.3 铁在硫酸介质中的阳极氧化曲线

金属表面氧化物膜的形成是一个复杂的过程，涉及物理、化学和电化学等诸方面的因素。首先是反应物种的传质问题。对于金属的阳极化处理，由于阳极表面

被氧化物膜所覆盖，反应要继续进行，不仅取决于阳离子在固相氧化物膜中的传质，而且还涉及到阴离子在液相中的传质。由于固相中离子传输要远较液相中慢，因此，固相传质在整个金属阳极化过程中起着十分重要的作用。对于氧化物膜的形成，一般认为是在阳极处理条件下，金属离子和含氧离子在固相中迎头迁移时相互作用的结果。如对于铝的阳极氧化，在阳极化过程开始时，金属表面生成的 Al^{3+} 和电解液中生成的含氧阴离子(R^{2-})发生下列反应：

$$2Al^{3+} + 3R^{2-} + 2H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2R$$

式中，R 为负二价的含氧酸根离子或 O^{2-}，在铝表面生成 Al_2O_3 膜；随阳极过程的不断进行，Al^{3+} 在电场作用下在 Al_2O_3 膜中迁移与膜/电解液界面迁移的 R^{2-} 物种相互作用，氧化铝膜不断生长。关于金属阳极氧化生成氧化物膜的理论很多，其中重要的有成相理论与吸附理论，前者认为是在阳极表面上形成了一层致密的氧化物膜，其厚度约为 $10^{-10}\sim10^{-9}$m，而后者则认为在阳极表面上形成了氧的吸附层，详细论述可参见有关书籍。

§4.3.2 铝的阳极氧化[9]

通过阳极氧化方法在铝及其合金表面形成的氧化物膜，不但具有良好的机械性能，而且耐蚀性和吸附涂料与颜料的能力都十分优异，已在许多领域得到了应用。与金属表面氧化物膜的形成一样，氧化铝膜的形成不仅与电势有关，还与溶液的 pH 值有关，其有效的 pH 范围为 4.45～8.58 之间。

铝及其合金的阳极氧化视生成的氧化膜用途的不同，一般可分为防护装饰阳极化、电绝缘性阳极化、抗磨性阳极化和氧化着色等。对于防护装饰型铝及其合金的阳极化，要求产生的氧化物膜达到一定厚度以上才能具有一定的防护性能。这类具有防护性能的厚的氧化物膜的形成，一般是在溶解能力高的硫酸、铬酸、草酸或磷酸等电解液中实现的，在这些电解液中铝及其合金的阳极氧化厚度有时可达到 500μm。例如对于 10%～20%的硫酸电解液中铝及其合金的阳极氧化，一般电解条件为：电流密度 190～250A·dm^{-2}，工作温度为 15～25℃，电解时间为 20～60min。阳极氧化时一般采用通直流电的方式，施加电压视电解液的导电性、温度以及溶解于其中的铝的含量而定，大致为 12～28V。在铝及其合金的阳极化过程的所有影响因素中，起主导作用的是硫酸的浓度和工作温度。当阳极极化在较低的硫酸浓度和温度下进行时，可以得到较厚和较硬的膜层。若同时提高电流密度，则膜层硬度虽可进一步得到提高，但膜层易产生缺陷，导致氧化物膜防护性能下降。当电解液的浓度和温度一定时，氧化膜的厚度取决于所用的电流密度和氧化时间，即氧化电量，所以常用通过电量来控制膜层的厚度。需要指出的是，为了改善膜层性能和扩大工作温度范围，出现了改进型硫酸阳极化的方法。这些方法所

用的电解液大都以硫酸为主，但添加了某些无机盐或有机盐。如在20%～25%的硫酸介质中添加了15%～20%的甘油，可以得到韧性较好的软膜层；加入硫酸铵、乙酸等亦有同样的效果。添加能使溶解能力降低的某些有机二元羧酸（如草酸），可得到较厚的和较硬的氧化物膜；同时由于添加剂的加入，电解液容许的工作温度亦有所提高。

对于电绝缘型铝及其合金的阳极化，要求产生的氧化物膜薄且致密，具有高的绝缘性，一般用作电解电容器的介电材料。这类氧化物膜的形成一般是在溶解能力十分低的电解液，如硼酸、酒石酸、柠檬酸和其他弱酸或它们的盐溶液中实现的。制造电解电容器用的铝薄板的阳极氧化有两种方法，即一步法和两步法。一步法普遍采用添加少量硼酸或氨水的硼酸溶液，其浓度视电容器的额定工作电压而定，额定工作电压高，则电解液的浓度要略稀。电解液的温度为85～105℃。阳极氧化的电流密度较低，为维持电流密度恒定，氧化过程中电压必须相应地逐渐提高，但最高不得超过由电解电容器的额定电压的10%～15%。当阳极电压达到规定的最高值时，阳极氧化转变为恒压下进行，此时电流密度逐渐下降，直到降低到0.1～1.0mA·dm^{-2}（对于平滑表面）和1.5～2.0 mA·dm^{-2}（对于粗糙化表面）的数值，则过程停止。两步法是铝板先在具有中等溶解能力的电解液（如5%～10%的草酸）中阳极化，然后在低浓度的电解液（如1%硼酸）中再次进行阳极化。需要说明的是，对于作为电解电容器用的铝板，为了使电解铝板具有一定的电容值，需在阳极化处理前使铝板先粗糙化，以增加表面积；同时，对铝板和电解液的纯度要求亦十分严格，只有高纯度的铝板才能制得致密的膜层，对电解液的污染最为敏感的氯离子则不得超过2ppm。

对于抗磨型铝及其合金的阳极化，要求产生的氧化物膜硬度高，耐磨性好。这类氧化物膜一般可通过在低浓度的硫酸（或草酸）电解液和低的工作温度下阳极氧化而得到。较为传统的方法是用20%硫酸电解液在1～3℃下，当电流密度为200～500A·m^{-2}且电压从23V增至120V时，在纯铝上经4小时阳极化可以得到厚度达200μm的硬膜。实验研究发现，氧化物膜的硬度与温度、电解液浓度和电流密度等有关，温度控制是影响膜层硬度的重要因素。铝在15%硫酸介质中阳极化研究发现，在0℃附近所得膜层具有最高硬度，同时，在相同温度条件下，较低浓度的电解液得到的膜层硬度较高，但如果浓度低于10%，电解液的导电性则显著降低，电流效率显著降低。因此，目前较为盛行的硫酸浓度范围为10%～15%。此外，在电解液浓度和温度恒定的条件下，若以获得相同厚度的膜层为条件，则采用高的电流密度有利于得到较硬的阳极化膜。

铝及其合金的阳极氧化着色是指通过阳极氧化方法得到多孔的氧化物膜后，利用膜表面的吸附性能，吸附无机颜料或有机染料，使膜表面染色。阳极氧化着色

分为一步着色和两步着色两种。

§4.3.3 钛的阳极氧化[10]

钛及其合金是一种质轻、刚度大、硬度低、耐蚀性强的特殊金属材料，具有许多优良性能，在国防尖端科技领域和民用工业方面均广泛使用。但尽管钛及合金在许多独立的环境中具有极强的抗蚀性能，但在与其他金属接触共存时，会产生危害性很大的接触腐蚀。虽然钛材在空气中产生的自然氧化膜具有一定的抗蚀性，但其耐磨、硬度、厚度等各方面的综合性能都不能达到实际应用需要。因此，必须对其表面改性处理，基本方法是电镀和阳极氧化。

据介绍，钛及其合金的阳极氧化主要分两个方面：一是功能性阳极氧化，以提高基体耐蚀性能和提高机械性能(如耐磨、润湿等)为目的；二是装饰性阳极氧化，以改变材料外观，使其具特殊的色调，起到高级装饰作用。

钛材的阳极氧化有其特殊性，因为它不像铝材那样具有优良的导电性，其氧化膜的产生需要更强的外来动力。阳极氧化的具体方法各有特色，而且还在进一步研究发展中。为实用起见，现介绍一种成熟的钛合金脉冲阳极氧化方法——钛合金脉冲阳极氧化法。

钛合金脉冲阳极氧化的目的是提高抗摩擦性，预防铝合金、镁合金、镀镉或镀锌零件及其他负电性材料的接触腐蚀，提高基体的表面硬度，增加润滑作用。主要步骤分为：前处理→夹具准备→脉冲阳极化→后处理。现将各步骤分述如下。

前处理：除了有氧化皮的钛合金需要机械清理或专门酸洗外，一般钛合金零件经过除油以后即可以直接实施阳极氧化。除油后一定要用热水洗，然后冷水洗，使碱液彻底清洗干净。

夹具准备：夹具材料采用纯钛，制成所需形状后，先对其进行阳极化，以免夹具与零件一起阳极化，减少被加工零件的有效负荷。但是必须注意，夹具阳极化后，一定要将与零件接触的导电部位的阳极化膜清理干净，以保证良好和足够的导电能力。可以用机械方法或在含亚硝酸和氢氟酸的混合溶液中腐蚀的方法来去除氧化膜。

脉冲阳极化：脉冲阳极化的槽液组成及工艺条件如下：电解液为磷酸($d=1.7$)17～34g·L^{-1}，硫酸($d=1.8$)368～386g·L^{-1}，温度为0～10℃，电压为80～90V，电流密度 A 为5～10mA·dm^{-2}，脉冲频率为40～120脉冲/分钟。

阳极化初始阶段数值以 $A=1\sim2A\cdot dm^{-2}$ 在1～1.5min内上升到氧化电流，然后恒电流阳极化。进行阳极化的时间取决于材料成分和阳极氧化的电流密度。在各种具体情况下，达到最终阳极化膜厚度2～3μm所需要的时间，如表4.9所示。

表 4.9 膜厚达到 2～3μm 所需的氧化时间/min

	1 A·dm^{-2}	2 A·dm^{-2}	5 A·dm^{-2}
TA1	75～125	40～60	15～25
TC2,TA6	100～150	50～75	20～30
TC4	75～100	40～50	15～20
TC8,TC9	50～60	20～30	10～15
TC6	45～65	25～35	10～15

以上是国产材料的阳极化情况。必须注意的是阳极化电流密度越大,槽压越高,对人身安全危害越大,必须有强有力的安全保护措施。

从上述阳极氧化的情况来看,必须具备一些必要的基础设备:(1) 具备相应脉冲指数的整流电源。除电源的电流应符合生产要求外,电源的输出电压必须达到很高的指数。如果按上述阳极化工艺要求来确定,可定为 150V。而事实上钛合金的阳极氧化可在更高的电压下进行。当电流密度为 5～10 A·dm^{-2}时,输出电压可高达 250V,这时阳极化的时间可在十几分钟内完成。最后电压为何值可根据设备情况及安全等措施来决定;(2) 由于阳极化的温度为 0～10℃,钛合金阳极化过程又是放热过程,所以必须有相应的制冷设备及槽液措施。通常采用无油压缩空气强烈搅拌,故还须配备空气压缩机。

值得指出的是,使用不同型号或品质的材料,阳极氧化的时间也不同,而且达到同样膜厚所需的电流密度也不完全相同,所以可根据具体情况来确定最佳工艺参数。电源输出电压高,可采用 90～250V 氧化 10～15min;电源输出电压低时,可采用 80～90V,按上述工艺条件氧化。由于安全电压为 36V 以下,而钛合金阳极化电压远远超出这一规定值,所以在阳极化过程中,严禁赤手触摸阳极化零件和设施,而且必须有一套严格保护隔离措施。阳极化后膜层呈各种深浅不同的灰色,视具体材料而定。阳极化膜不许有未阳极化部位、烧痕及擦痕,当然夹具部位除外。

§4.4 电泳涂装技术

电泳涂装(electrophoretic coatings,简称 EC)技术是把水溶性的带有正电荷或负电荷的阳、阴离子树脂的电泳漆通过类似金属电镀的方法覆到金属表面,从而对金属进行精饰的一种电镀方法。与金属电镀不同的是,电泳漆溶液中待镀的阴、阳离子是有机树脂,而不是金属离子。电泳涂装以水为溶剂,价廉易得;有机溶剂含量少,减少了环境污染和火灾;得到的漆膜质量好且厚度易控制,没有厚边、流挂等弊病,同时涂料利用率高,易于自动化生产,正是由于这些优点,电泳涂装已广泛应用于汽车、自行车、电风扇等金属表面的精饰。电泳涂装分为阳极电泳和阴极电泳

两大类。

§4.4.1 阳极电泳涂装

阳极电泳涂装(anodic electrophoretic coatings,简称 AEC)是以被镀金属基底作为阳极,带电的阴离子树脂在电场作用下进行定向移动,从而在金属表面实现电沉积的方法。阳极电泳涂装的阴离子树脂主要为丙烯酸系列。对于阳极电泳过程,阳极反应可能伴随有氧气的析出和金属的氧化,电泳过程表示为:

$$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2\uparrow + 4e$$

$$\downarrow RCOO^-\text{(阴离子树脂和包容的颜料等)}$$

$$RCOOH\text{(不溶性树脂析出)}$$

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne$$

$$\downarrow RCOO$$

$$(R\text{—}COO)_nM\text{(树脂析出)}$$

阴极反应:$2H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$

阳极电泳涂料的使用源于 20 世纪 60 年代,开始仅用于汽车的底漆。现供一般用途取代烤漆,可作为各种家用电器、五金零件等的良好面漆,尤其是作为需要较高光泽的产品如排油烟机、烘干机、铝门窗和工具箱等的面漆。目前阳极电泳涂料仍占电泳漆市场的三分之一左右。

§4.4.2 阴极电泳涂装[11]

阴极电泳涂装(cathodic electrophoretic coatings,简称 CEC)是以水溶性阳离子树脂为成膜基料,以工件作为阴极,从而在金属表面实现电沉积的一种电镀方法。阴极电泳涂装的阳离子树脂电泳漆主要为环氧树脂系列和异氰酸酯的混合物。环氧树脂中含有活泼环氧基团,易与有机胺形成环氧加成物,而这些环氧胺加成物具有碱性,与酸类物质形成溶于水的铵盐,这样可得到阳离子树脂。同时,环氧树脂中还含有大量活泼羟基,易与异氰酸酯中异氰酸根反应,这样漆膜的性能可得到进一步加强。环氧型阳离子树脂在阴极还原时形成不溶于水的涂层。对于阴极电泳过程,

阴极反应:$2H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$

$$\downarrow R_3NH^+\text{(阳离子树脂)}$$

$$R_3N\text{(树脂析出)} + H_2O$$

阳极反应:$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2\uparrow + 4e$

阴极电泳涂装是20世纪70年代美国PPG公司率先开发成功的，已被广泛用于汽车的底漆和面漆，也可作为各种家用电器、五金零件等的良好底漆或作为不反光产品的面漆。阴极电泳漆除具有电泳涂装的一般优点之外，与上述以工件作阳极的电泳涂装技术相比，既避免了金属离子渗入涂层，从而可得到各种雅致的浅色漆，又避免了金属表面的氧化，因而进一步提高防腐蚀性能，同时，电沉积树脂为碱性，防锈性能佳。目前，该技术在汽车上已得到大规模应用。表4.10列出了阴极电泳和阳极电泳涂装特性和漆膜性能的比较。在电泳涂装方面，中、厚涂层和低有机溶剂或无有机溶剂的阴极电泳涂料是其发展方向。

表4.10 AEC与CEC电泳特性和漆膜性能比较

性质	类别		AEC丙烯酸树脂系列电泳涂料	CEC环氧树脂系列电泳涂料	
				厚涂层涂料	薄涂层涂料
电泳特性	前处理		以磷酸铁皮膜化成为主	以磷酸锌皮膜化成为主	磷酸锌皮膜
	固体成分%		9～11	15～21	14～16
	颜料比		5～50(依颜色而异)	15～25	15～25
	pH值		8.7～9.1	6.0～6.3	5.2～5.5
	电导率/S·cm^{-1}		600～800	1000～1600	900～1000
	有机溶剂含量%		1.0～2.0	<2.5	3～4
	电泳温度/℃		25～30	24～28	25～27
	涂装电压/V		50～150	100～300	150～200
	通电时间/s		60～120	60～180	
漆膜性能	烘烤前		漆膜仍具黏性，不能接触	漆膜干硬，可触摸	
	烘烤	温度/℃	160～175	180	165～175
		时间/min	20	20	20
	铅笔硬度		H～2H	3～4H	H～2H
	标准膜厚/μm		15～30	20～35	20～30
	光泽度(60)		20～85	20～70，随烘烤时间变化	20～85
	耐蚀性		96h以上	500h以上	336h以上
	耐候性		良好，不粉化	半年后粉化，需加面漆	良好

参考文献

[1] Hui Yang, Tianhong Lu and Kuanhong Xue et al., J. Appl. Electrochem., 1997,27,428

[2] 吴水清，电镀与环保，1999,19(4)，3

[3] 舒余德，张昭，唐瑞仁，彭世恒，李劲风，电镀与环保，1999，19(6)，5

[4] 王丽丽编译,电镀与精饰,1997,19(4),42
[5] 彭群家,马昌生,电镀与环保,1998,18(6),3
[6] 朱诚意,郭忠诚,刘中华,电镀与环保,1998,18(1),3
[7] 邓纶浩,郭忠诚,电镀与环保,1999,19(2),3
[8] 陈亚,苗艺,电镀与环保,1999,19(3),3
[9] 黄奇松编著,铝的阳极氧化,香港万里书店,1981
[10] 何文芳,电镀与环保,1998,18(6),26
[11] 薛宽宏,杨辉,周益明,厚涂层阴极电泳漆的聚氨酯环氧阳离子树脂,中国发明专利,ZL 93111575.2

第五章　无机物的电解工业

§5.1　概　述

本章介绍用电解合成法生产某些无机物的基础知识，先谈几个共性的问题。

1. 电解合成法的优点

(1) 许多用化学合成法不能生产的物质，往往可用电解合成法生产。它通过调节电位的方法，给在电极上发生反应的分子提供足够的能量，因而可以生产某些氧化性或还原性很强的物质。若采用非水溶剂或熔盐电解，则阳极电位可达 +3V，阴极电位可达 −3V。

(2) 可在常温常压下进行。电合成主要通过调节电位去改变反应的活化能，据计算，超电势改变 1V，可使反应活化能降低 40kJ·mol^{-1}左右，从而使反应速率增加约 10^7 倍。如果通过升温的办法达此目的，则必须把温度从室温升高 300K 以上。因此，一般的电化学工业过程均可在常温常压下进行。

(3) 易控制反应的方向。通过控制电势，选择适当的电极等方法，易实现电解反应的控制，避免副反应，得到所希望的产品。

(4) 环境污染少，产品纯净。电合成中一般用不外加化学氧化剂或还原剂，杂质少，产品纯。且化学工业易实现自动、连续、密闭生产，对环境造成的污染少。

2. 电化学合成的不足

一般而言，电合成工艺存在以下几个共同的问题：

(1) 消耗大量电能。例如每生产 1 吨铝耗电 18500kW·h，生产 1 吨氢氧化钠耗电 3150 kW·h，电解锌每吨耗电 6000 kW·h。故在电能供给不足的地区难以大规模发展电化学生产工艺。

(2) 占用厂房面积大。由于生产中要同时用许多电解槽，一些前处理还要占用厂房等。另外，要实现各槽在相同条件下运行，需较高的技术水平和管理水平。

(3) 有些电解槽结构复杂，电极间电器绝缘，隔膜的制造、保护和调换比较困难。

(4) 电极易受污染，活性不易维持，阳极尤易受到腐蚀损耗。

3. 几个重要的基本概念和术语

(1) 电流效率 η_I 与电能效率 η_E

为了衡量一个产品的经济指标，常需计算 η_I、η_E。电解时产物的实际产量往往小于理论产量，因为一部分电流消耗在副反应上，也有部分电流用于克服电阻而发热，于是提出效率问题。电流效率 η_I 是制取一定量物质所必需的理论消耗电量 Q 与实际消耗电量 Q_r 的比值：

$$\eta_I = (Q/Q_r) \times 100\% \tag{5.1}$$

式中，Q 可按法拉第定律计算

$$Q = (m/M) \times zF \tag{5.2}$$

式中，m 为所得物质的质量，M 为所得物质的摩尔质量，z 为电极反应式中的电子计量数，F 为法拉第常数。实际消耗电量可通过下式计算：

$$Q_r = It \tag{5.3}$$

式中，I 为电流强度，t 为通电时间。

电能效率 η_E 是为获得一定量产品，根据热力学计算所需的理论能耗与实际能耗之比。电能 W 等于电压 V 和电量 Q 的乘积，即：

$$W = V \cdot Q \tag{5.4}$$

理论能耗为理论分解电压 E_e 和理论电量 Q 的乘积，即：

$$W = E_e \cdot (m/M)zF \tag{5.5}$$

实际能耗 W_r 为实际槽电压 V 与实际消耗电量 Q_r 的乘积，即：

$$W_r = V \cdot Q_r \tag{5.6}$$

由(5.1)、(5.2)式可得：$W_r = (zFV/\eta_I) \cdot (m/M)$ (5.7)

$$\eta_E = (W/W_r) \times 100\% = (E_eQ/VQ_r) = (E_e/V) \cdot \eta_I = \eta_V \cdot \eta_I \tag{5.8}$$

式中，$\eta_V = E_e/V$，称为电压效率。

(2) 槽电压 V

要使电流通过电解槽，外电源必须对电解槽的两极施加一定的电压(或称电势)，这就是槽电压 V。理论分解电压 E_e 即没有电流流过电解槽时的槽电压 $E_e = \varphi_+ - \varphi_-$，而实际电解时，一定有电流流过电解槽，电极发生极化，出现了超电势 η_i，还有溶液电阻引起的电位降 $IR_{溶}$ 和电解槽的各种欧姆损失，其中包括电极本

身的电阻、隔膜电阻、导线与电极接触的电阻等。所以,实际的槽电压大于理论分解电压,计算槽电压的一般公式为:

$$V = E_e + |\eta_A| + |\eta_C| + IR_{sl} + IR \tag{5.9}$$

(3) 时空产率(space time yield)

指单位体积的电解槽在单位时间内所生产的产品的数量。通常以 $mol \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ 为单位。时空产率(STY)与流过单位体积反应器的有效电流成正比,因此它与电流密度(超电势、电活性物质的浓度和质量传输方式)、电流效率和单位体积电极的活性表面积有关。电解槽的时空产率比其他的化学反应器的时空产率要低,例如:典型的铜电解沉积槽的时空产率仅为 $0.08kg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$,而一般化学反应器的时空产率在 $0.2 \sim 1.0\ kg \cdot L^{-1} \cdot h^{-1}$ 之间。因此,在电化学工程研究中常常通过改进电解槽的设计(例如:引入流化床电极)来提高时空产率。

§5.2 氯碱工业

电解氯化钠水溶液生产烧碱、氯气、氢气,是电解工业中生产规模最大的,又称氯碱工业。据 20 世纪 80 年代的资料,美国年产氯 10^7 吨,英国年产氯 1.7×10^6 吨。在国外以 50% NaOH 的水溶液为烧碱的商品规格,它和液态氯同为氯碱工业的主产品,而氢则是副产品,因电解氯化钠水溶液制氢不如水煤气法制氢来得经济,但电解制得的氢纯度较高。

烧碱主要用作化工原料,约占生产量的一半,另有 15%用于纸浆生产,其他方面用途占 35%。氯碱工业在产量上是仅次于硫酸和化肥的重要无机化学工业。

从 1890 年第一只食盐水电解槽问世以来,氯碱工业已有 100 多年的历史。20 世纪 60 年代以后氯碱工业迅猛发展,这一方面是由于科学技术的革新,另外也是由于经济上的节能要求和社会上的防止污染、环境保护安全标准的提高。目前同时存在三种电解生产方法,彼此都在竞争中发展,都有自己的市场,这在别的电解工业中是罕见的。三种方法采用的电解槽式样分别为隔膜槽、汞槽和离子膜槽。它们在能量消耗方面的差别不大,但从槽的结构、性能、维护和投资等方面来看,它们各有特点,离子膜槽是最新的一种,从长远看,有取代另两种电解槽的趋势。现分别介绍如下。

§5.2.1 隔膜槽电解法

1. 电解反应

阳极: $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$ $\varphi^\ominus = 1.36V$

阴极：　　$2H_2O+2e \longrightarrow H_2+2OH^-$　　$\varphi^\ominus=-0.83V$

则理论分解电压：　　$E_e^\ominus=1.36+0.83=2.19V$

总反应：　　$2NaCl+2H_2O \xlongequal{} 2NaOH+Cl_2+H_2$

电解时，阴极溶液约含 NaCl 4.53mol·L^{-1}，NaOH 2.5 mol·L^{-1}，在阳极可能放电的离子有 Cl^-，OH^-，在阴极可能放电的离子有 Na^+ 和 H^+，以下分别计算其平衡电极电势和析出电势：

$$\varphi_{Cl_2/2Cl^-}=1.36-0.05915\log\alpha_{Cl}$$

$$=1.36-0.05915\log4.53\times0.672$$

$$=1.33V$$

设阳极液为中性，$p_{O_2}=101.3kPa$，则

$$\varphi_{\frac{1}{2}O_2/OH^-}=0.401-0.05915\log10^{-7}=0.82V$$

$$\varphi_{H_2O/H_2}=-0.828-0.05915\log\alpha_{OH^-}$$

$$=-0.828-0.05915\log2.5\times0.73=-0.843V$$

溶液中 Na^+ 的浓度 $c_{Na^+}=c_{NaCl}+c_{NaOH}=4.53+2.5=7.03mol\cdot L^{-1}$

故 $\varphi_{Na^+/Na}=-2.73+0.05916\log7.03=-2.68V$

再考虑超电势，若电解时采用铁阴极，石墨阳极，则可查知，当 $I=1000A\cdot m^{-2}$ 时，

$$\eta_{H_2,Fe}=0.39V,\ \eta_{Cl_2,石墨}=0.25V,\ \eta_{O_2,石墨}=1.0V$$

各物质的析出电势为：$\varphi_{H_2,析}=-0.843-0.39=-1.233V$

若 $\varphi_{Na,析}<-2.68V$，考虑 Na 在阴极上的超电势，则析出电势更负；

$$\varphi_{O_2,析}=0.82+1.0=1.82V$$

根据以上计算可知，在阳极上先析出 Cl_2，阴极上放出 H_2，即 Na^+ 不放电，而是浓度极小的 H^+ 放电，从而破坏 H_2O 的解离平衡，使 OH^- 在阴极部积聚起来，成为 NaOH 溶液。

另外，考虑可能的副反应，主要是在阳极室发生，析出的 Cl_2 与水反应：

$$Cl_2+H_2O \xlongequal{} HCl+HClO$$

部分碱从阴极扩散过来发生反应：

$$HClO + NaOH = NaClO + H_2O$$

并可进一步反应生成氯酸盐：

$$NaClO + 2HClO = NaClO_3 + 2HCl$$

此外，ClO^- 在阳极发生氧化反应：

$$6ClO + 6OH = 2ClO_3^- + 4Cl + 3[O] + 3H_2O + 6e$$

所生成的新生态氧可与石墨阳极作用生成 CO 或 CO_2 而使石墨受到损耗。副反应的结果是使 Cl_2 和 NaOH 两种主要产品白白地消耗，既费电又降低电流效率，还使产品纯度下降，故在生产中要尽可能地抑制副反应发生。

2. 电解槽

阳极材料的选择，由于阴极室有氯气、新生态氧、盐酸和次氯酸等存在，故要求阳极材料具有很高的耐腐蚀性，同时要有较低的氯超电势、较高的氧超电势及良好的导电性和机械加工性能。铂是理想的阳极材料，但价格昂贵，损耗大(0.2～0.4 克 Pt/吨 Cl_2)。也曾使用过磁铁矿电极，其耐腐蚀性好，但导电率低，性脆，不易加工。石墨电极用得最长，无论是导电性、机械加工性能都好，缺点是氯超电势高，而且有 OH^- 放电析出氧，从而使石墨电极本身受氧化而损失，通常生产 1 吨 Cl_2 要损失碳 1kg。20 世纪 60 年代后，研制出一种形稳阳极(DSA)，它以钛为基底，涂镀 TiO_2，RuO_2 加催化剂(Pt，Ir，Co_3O_4，PbO_2 等)，其电极可表示为：$Ti/TiO_2 \cdot RuO_2$ + 催化剂，其最大特点是不受腐蚀，尺寸稳定，寿命长，氯超电势很低，而氧超电势却高，因而所得 Cl_2 很纯，而且槽电压也较低，降低电能消耗达 10%，提高设备生产能力达 50%。

阴极材料一般都采用软钢，上面穿孔或采用钢网阴极。如使用得当，寿命可超过两年。喷砂处理软钢使其表面粗糙，可降低超电势 100mV。用各种方法在电极表面涂上活性镍合金，可使氢超电势降低到 150mV 左右。从释氢活性阴极研究的进展来看，有希望把氢超电势减小到 20～50mV。

电极的物理结构也很重要，常应用扩张的金属网电极或在金属板上开通气缝，使气体按规定方向迅速逸出。气流在溶液中的大量积聚，会减少导电溶液的体积，增加溶液的欧姆电位降损耗。

3. 隔膜

为防止 OH^- 进入阳极室，减少副反应，通常在阳极和阴极之间设置隔膜，一般采用几毫米厚的石棉隔膜，以减小电阻率、阻止两极的电解产物混合，但离子可以

通过，食盐水从阳极室注入并以一定流速通过隔膜进入阴极室，以控制 OH^- 进入阳极室。垂直隔膜式电解槽示意图见图 5.1，隔膜法生产流程图见图 5.2。

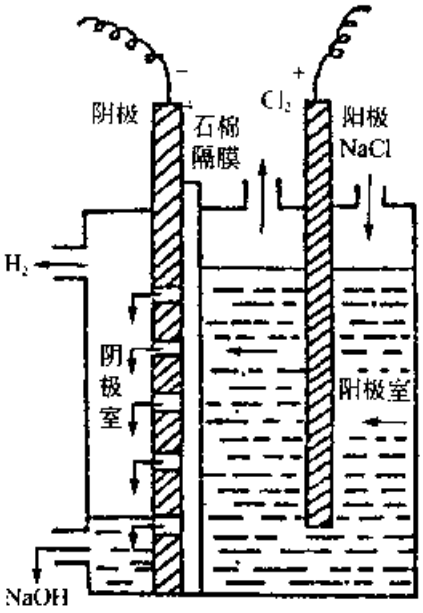


图 5.1　隔膜电解槽示意图

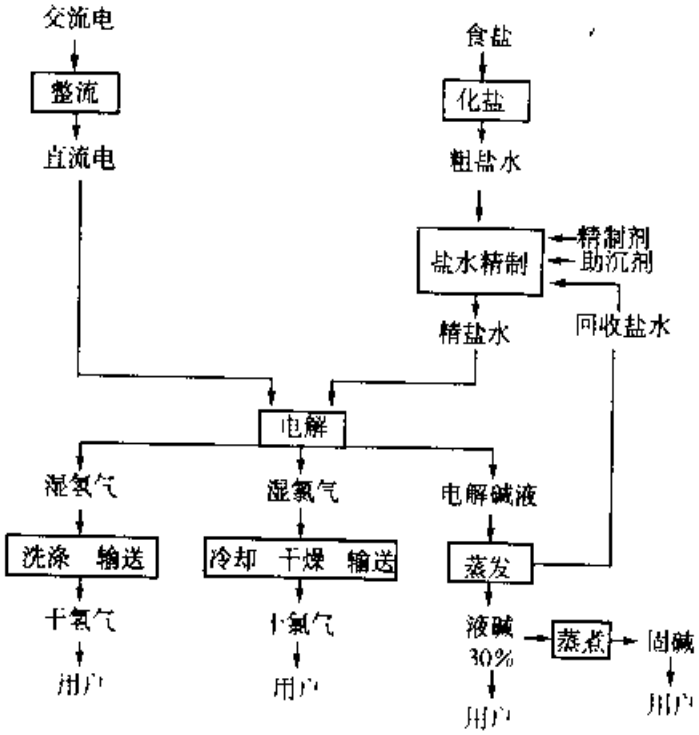


图 5.2　隔膜法生产的流程图

隔膜槽电解法的不足主要表现在:(1)所得碱液稀,约 10% 左右,需浓缩至 50% 才能出售;(2)碱液含杂质 Cl^-,经浓缩后约至 1% 左右;(3)电解槽电阻高,电流密度低,约 $0.2A\cdot cm^{-2}$;(4)石棉隔膜寿命短,常只有几个月至一年左右,因此常需更换。

§5.2.2 汞槽电解法

1. 电解反应

汞槽阳极用石墨或 DSA,故反应为:

$$Cl^- \longrightarrow (1/2)Cl_2 + e \qquad \varphi^\ominus = 1.36V$$

阴极用汞,由于氢在汞上有很高的超电势,故 H^+ 不易在阴极上放电,而 Na 可与汞生成汞齐,因而降低了 Na^+ 的析出电位,使其可以在汞阴极上析出,反应为:

$$Na^+ + nHg + e \longrightarrow NaHg_n(\text{汞齐}) \qquad \varphi^\ominus = -1.90V$$

电解槽的总反应为:

$$NaCl + nHg = \frac{1}{2}Cl_2 + NaHg_n \qquad \varphi^\ominus = 3.26V$$

汞齐的浓度约为 0.25%~0.5%,不能大于 0.7%,否则形成固相,不利于电解操作。生成的钠汞齐靠重力自动进入解汞器,加水分解,温度控制在 80~90℃。

$$NaHg_n + H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + NaOH + nHg$$

在解汞器中加入 Ni,Fe 等石墨小球作为催化剂能加速汞齐分解,实际是按电化学机理分解:

$$NaHg_n \xrightarrow{C} Na^+ + e + nHg$$

$$H_2O + e \xrightarrow{Fe} \frac{1}{2}H_2 + OH^-$$

它们是腐蚀性电化学反应,大量放热,其电能也未加以利用。汞槽法电解的最终产物还是 Cl_2、H_2、NaOH,但纯度大大提高。

理论分解电压:阳极反应: $Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e$

$$\varphi_{阳} = 1.36 + (RT/F)\ln\left(p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}/a_{Cl^-}\right)$$

阴极反应：　　$Na^+ + e + nHg \rightarrow NaHg_n$

$$\varphi_{阴} = -1.90 + (RT/F)\ln(\alpha_{Na^+}/\alpha_{Na})$$

式中，α_{Na}为汞齐中钠的活度。

故理论分解电压：$E = \varphi_{阳} - \varphi_{阴}$

$$= 1.36 - (-1.90) - (RT/F)\ln(\alpha_{Na^+}/\alpha_{Na}) + (RT/F)\ln\left(p_{Cl_2}^{\frac{1}{2}}/\alpha_{Cl^-}\right)$$

在 $p = 101.325kPa, 298K$ 时，若取 $p_{Cl_2} = 101.325kPa$，且已知 $\alpha_{\pm NaCl} = a_{Na^+} = \alpha_{Cl^-}$，上式可化为：

$$E = 3.26 - (2RT/F)\ln(\alpha_{\pm NaCl}) + (RT/F)\ln\alpha_{Na}$$

$$= 3.26 - 0.118\log m\gamma_{\pm NaCl} + 0.059\log\alpha_{Na}$$

可知，汞槽的理论分解电压与温度、压力、食盐水的活度、汞齐中钠的活度有关。计算表明，汞槽法的理论分解电压要比隔膜槽法高出 1V 左右，故此法能耗高。

2. 电解槽

汞电解槽的结构原理如图 5.3 所示，表 5.1 给出两种汞槽电解的工作特性，其中一种采用石墨阳极，另一种采用 DSA 阳极，从表 5.1 中可以看出这类电解槽工作的具体条件，产品质量和损耗情况，并可看到使用 DSA 的优点。

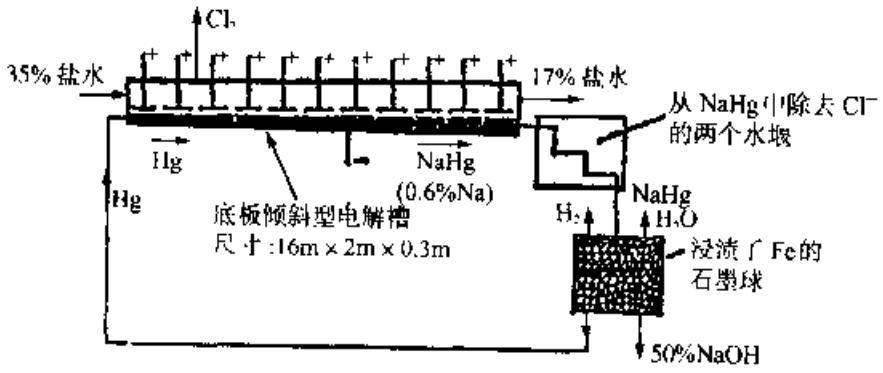


图 5.3　汞槽和汞循环路线示意图

汞槽法的主要优点是所得碱液的浓度高，接近 50%，可直接作为商品出售，而且纯度高，几乎不含 Cl^-。其直流电能消耗虽高，但它不需要蒸发浓缩碱液的后处理操作，故每吨碱的总能耗仍和其他二法相仿，而且对盐水的净化要求不像隔膜槽那样高。从生产能力上看，汞槽的优越性是所用电流密度大，而且可大幅度地变化，可避开城市用电高峰，随时调整电流密度。汞槽的主要缺点是有汞毒污染环

表 5.1 两种汞电解槽的特性(90 吨 Cl_2/天)

特 性	石墨阳极槽	DSA 阳极槽
安装电解槽数目	50	15
操作电解槽数目	50	15
电流/A	60000	200000
最大通过电流/A	72000	240000
阳极面积/m^2	7.5	15.4
阳极电流密度/$A\cdot m^{-2}$	8000	13000
阴极电流密度/$A\cdot m^{-2}$	7600	12500
平均槽电压/V	4.1	3.95
电流效率/%	95～97	97～98
能耗/(kW·h/吨 Cl_2)	3225	3050
占地面积/(m^2/吨 Cl_2)	10.9	5.3
池底倾斜/(mm/m)	10	15
解汞池型式	竖式	竖式
钠汞池含钠量/%	0.2～0.3	0.2～0.3
电解槽结构材料 底	钢	钢
边	橡胶的钢	橡胶的钢
顶	3.2mm 柔软橡胶	5.3mm 柔软橡胶
每槽中的阳极数目	28	28
每槽中汞的重量/kg	990	1930
阳极寿命/月	12	18～24
石墨损耗量(kg/吨 NaOH)	2.0	无
汞损耗量/(kg/吨 Cl_2)	0.1～0.15	0.05～0.075
氯中含氢/%	0.1～0.5	0.1～0.2

境,必须严格控制排放污水中汞的含量,按时检查操作工人健康状况,加强劳动保护措施。汞的价格贵,投资大是它的另一缺点。

§5.2.3 离子膜槽电解法

原理和电极材料等皆和隔膜相同,所不同的是以离子交换膜(或称离子选择性透过膜)代替隔膜。石棉隔膜只是一种机械的隔离膜,可防止液体的自由对流和电解产物混和,但不能阻止离子的相互扩散和迁移。离子交换膜由离子交换树脂压制成,国外已生产出能适用于氯碱电解槽的全氟化高聚物离子交换膜,此类膜的特点是只许 Na^+ 透过,而 Cl^-,H^+,OH^- 不能透过。

例如:Nafion 膜(全氟磺酸膜)的分子结构含强酸根:

$$(CF_2—CF_2—CF—CF)_x$$
$$\quad\quad\quad

表 5.2 几种离子交换膜法的操作参数

槽别 / 参数 / 参数名称	Hooker MX	Diamond DM 14	Asahi Chemical	Asahi Glass
工作电流/kA	8.0	4 4	10.8	5.3
电流密度/kA·m $^{-2}$	3.0	4.1	4 0	2.0
电流效率/%	80 ~ 90	89	93	95
槽电压/V	-	3 9	3.75	3 7
能耗/(kW·h/吨 NaOH)	2800	2950	2703	2610
产率/(吨 NaOH/天·槽)	-	0 14	0.36	0 18
碱液浓度/%	17 ~ 30	28	22	35
膜类型	Nafion	Nafion	Asahichem	Flemion
电极面积/m^2	2.7	1 41	2.70	2.64
电极组合型式	双极式	单极式	双极式	单极式

此法的优点是没有汞和石棉的公害;所得 NaOH 不含 Cl ,很纯,其浓度可达 20% ~40%,故蒸发浓缩的后处理费用要少得多;电流密度可比隔膜槽所使用的大 倍而仍保持 3.1 ~ 3.8V 的槽电压,"总能耗"(包括电解用电、动力用电和蒸气消耗)相对较低,一般较隔膜法和汞法低 25% 以上,每生产一吨烧碱可省接近 1000kW·h 电。常把多只电解池组集组装成压滤机式的电解槽,单槽产率可达 100 吨 NaOH/年,而槽体积比前两法的电解槽小得多,特别适宜于小规模生产,产量可按市场需要调节。为了延长离子膜的使用寿命,要求把盐水中的钙、镁离子含量降低到 10^{-6} 数量级。目前,离子膜的性能还在不断改进,从发展趋势看,离子膜槽最有生命力,预计再过若干年将全部取代其他的电解槽。表 5.3 列出了 20 世纪 70 年代末氯碱工业的技术比较情况。

表 5.3 20 世纪 70 年代末氯碱工业技术比较

槽型 / 项目数值 / 项目	隔膜槽	离子交换膜槽	汞槽
理论分解电压/V	2 20	1 ~ 2.20	3.26
槽电压/V	3 5	3.7	4.2
电流密度/(A·m $^{-2}$)	2000	5000	9000
能耗/(kW·h/吨 NaOH)	2550	2700	3150
产品纯度 Cl_2/%	98	99 3	99.2

续表 5.3

项目 \ 槽型	隔膜槽	离子交换膜槽	汞槽
产品纯度　H_2/%	99.9	99.9	99.9
碱中含量/%	1.2	0.005	0.003
最大碱液浓度/%	10	35	50
要否蒸发浓缩	要	部分要	不要
有无污染问题	石棉	无	汞
生产率/(吨 NaOH/年·槽)	1000	1000	5000
中国采用情况/%	90	0	7
美国采用情况/%	78	0	22
加拿大采用情况/%	67	4	29
欧共体采用情况/%	24	1	75
英国采用情况/%	5	0	95

§5.2.4　氯碱工业未来发展的展望

目前人们正在研究阴极的改进，朝进一步降低阴极超电势方面努力，在软钢阴极上的氢超电势约为0.3～0.4V(电流密度为0.15～0.2A·cm^{-2})。将电极喷砂处理，使表面粗糙，可降低超电势0.1V左右。现国外氯碱工业已广泛采用以镍为基材的各种活性阴极。将上述电流密度下的释氢超电势 φ 降至0.15V左右。英国石油研究中心制成的镍、铝合金电极在70℃的30%KOH溶液中，电流密度等于1A·cm^{-2}下的释氢超电势仅为0.09V左右。

除了寻找超电势低、寿命长的新电极材料外，许多工作者还力图用氧还原反应：

阴极：　$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^-$　　$\varphi^\ominus = 0.401V$

去代替 H^+ 的析出反应：

$$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^- \qquad \varphi^\ominus = -0.828V$$

阳极反应仍为：　$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e$　　$\varphi^\ominus = 1.36V$

总反应为：

$$2NaCl + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow 2NaOH + Cl_2 \qquad \varphi^\ominus = 0.96V$$

与隔膜槽反应：

$$2NaCl + 2H_2O \longrightarrow 2NaOH + Cl_2 + H_2 \qquad \varphi^{\ominus} = 2.19V$$

两者相比较可以看出，该法节省了分解水所需的能量，即槽电压将降低 1.23V。理论分解电压是 $E^{\ominus} = 1.36 - 0.401 = 0.96V$，此举可大为降低电能消耗。

对汞槽的改进主要是设法利用汞齐分解时所释放的能量，譬如将其组成燃料电池：

$$NaHg_n \mid 碱液 \mid O_2$$

据测定，在 $c_{OH^-} = 1mol \cdot L^{-1}$ 溶液中，当汞齐中含 0.2% Na 时，汞齐的平衡电势是 -1.867V，则电池的平衡电动势为：

$$\varphi_{O_2} - 0.401 \quad (\quad 1.867) = 2.268V$$

此能量如能利用，将使汞槽的实际能耗大为降低。

§5.3 氯酸盐和高氯酸盐的电合成

§5.3.1 氯酸钠

工业上氯酸钠主要用于造纸工业的纸浆漂白。例如美国在 1978 年氯酸钠的年产量为 20 多万吨，其中 78%用于漂白(1955 年时为 29%)。目前全世界年产量超过 110 万吨。氯酸钠主要用电合成法生产，近 20 年来，在缩小电极间隙、加速电解液流动、增加一个分开的化学反应器及电极材料的改进等方面均取得显著成果。

1. 原理

已知电解食盐水时，两个电极上的主要反应为：

阳极：$$Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + e$$

阴极：$$H_2O + e \longrightarrow OH^- + \frac{1}{2}H_2$$

若两极间无隔膜，则溶解氯的水解作用将为 OH^- 所促进，生成次氯酸盐，次氯酸盐可进一步生成氯酸盐。溶液中的主要反应有：

$$Cl_2 + H_2O \longrightarrow HClO + H^+ + Cl^-$$

$$Cl_2 + 2OH^- \longrightarrow ClO^- + H_2O + Cl^-$$

随后完成一慢反应步骤：

$$2HClO + ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + 2H^+ + 2Cl$$

此反应宜在低的温度和微酸性的溶液中进行。总反应为：

$$NaCl + 3H_2O \longrightarrow NaClO_3 + 3H_2$$

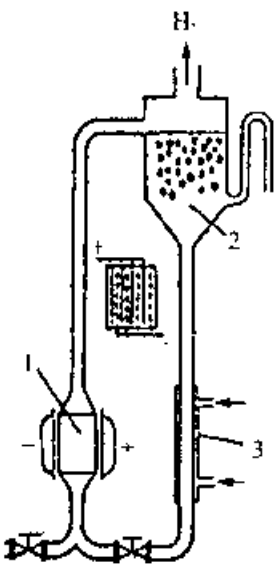
此外，ClO 在阳极还会发生氧化反应：

$$6ClO + 3H_2O \longrightarrow 2ClO_3 + 6H^+ + 4Cl + \frac{3}{2}O_2 + 6e$$

从而引起电能浪费，故一般维持电解液中 ClO 浓度不能太高，以减少此反应的进行。

2. 工业电解槽

目前，氯酸钠电解槽工业进展的特点是：(1)应用了 DSA 阳极；(2)减少了电极间距；(3)采用了高的电解液流速；(4)采用了另外设置的化学反应器。图 5.5 是氯酸钠电解槽系统的一种。电解槽产生的气体(主要为氢气)把电解液向上提升，进入化学反应器。分离掉气体后，电解液再流回电解槽，节省了过去曾用过的液体循环泵。电极为平板式，冷却器用来除去稳定操作条件下系统所产生的热量，阳极用钛基材上涂贵金属或其氧化物制成。涂层极薄，约 1μm，涂层的损失已减小到每吨 $NaClO_3$ 0.1～0.5g，因为钛基材料不易被腐蚀，故电极间距可保持恒定，尺寸稳定阳极 DSA 的名称由此而来。采用小的电极间距可使电解槽紧凑，并增大电流密度。$NaClO_3$ 电解制备的操作数据见表 5.4。DSA 的最大优点是释氯超电势低，并可在较高温度下操作。高温有利于化学反应合成 $NaClO_3$，并随后把它结晶析出。



1. 电解槽；2. 反应器；3. 冷却槽

图 5.5　氯酸钠电解槽系统

阴极常用软钢制成，因它的氢超电势较低。电解液中加入 3～7g·L^{-1} 重铬酸盐，可防止 ClO^- 在阴极上还原，若采用铬或镀铬的钢阴极，则可省掉加重铬酸盐这一步。过去认为不能用钛作阴极底材，因为氢会扩散到涂层内的钛底材中，生成氢化钛，使阴极脆裂，破坏涂层。鉴于复极式电极的重要性，已研制成功没有腐蚀危险的钛阴极，使复极式钛电极在工业上得到应用，但涂层的损失仍比较大。

图 5.5 所示装置的主要特点是：ClO 转化为 ClO_3 的反应在电解槽外进行，转化率高；在化学反应器中生成的 Cl^- 可循环使用；在充分低的 ClO^- 浓度下进行电

表 5.4 氯酸钠电解槽的操作数据

项 目		石墨阳极	DSA 阳极
$V_{槽}$/V		2.9～3.8	2.9～3.3
I/A·m^{-2}		300～600	1500～4000
I/kA		6～30	6～100
电流效率		0.82～0.87	0.92～0.95
t/℃		40～45	60～80
pH 值		6～7	6～6.5
浓度/g·L^{-1}	NaCl	310～100	310～50
	$NaClO_3$	0～500	0～650
	$Na_2Cr_2O_7$	1～6	1～6
电耗/kA·h（$NaClO_3$/吨）		1740～1840	1590～1640
能耗/kW·h（$NaClO_3$/吨）		5000～7000	4600～5400
阳极损失/kg($NaClO_3$/吨)		7～18	$(0.1\sim0.5)\times10^{-3}$
电流浓度/A·L^{-1}		2～6	20～50

解池操作以防止 ClO^- 放电，氯酸钠基本上是在连接电解池至化学反应器的管道中生成的，这样的循环操作允许 ClO_3^- :Cl^- 的值为 2.5，而没有循环时此值为 0.2。

§5.3.2 高氯酸盐

主要用于军事工业制造炸药或喷气推进剂。1895 年第一个电解法生产 NH_4ClO_4 和 $KClO_4$ 的工厂投入运转。

原理：一般均采用氯酸盐溶液进行电解，阳极反应是：

$$ClO_3^- + H_2O \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+ + 2e \qquad \varphi^\ominus = 1.9V$$

此反应的机理曾有两种看法，一种认为是 ClO_3^- 在阳极先放电：

$$ClO_3^- \longrightarrow ClO_3 + e$$

$$ClO_3 \longrightarrow O_2Cl\cdots O-O-ClO_2 \xrightarrow{H_2O} ClO_4^- + ClO_3^- + 2H^+$$

$$ClO_3^- \xrightarrow{H_2O} ClO_4^- + 2H^+ + e$$

第二种认为水首先在阳极被氧化：$H_2O \longrightarrow O + 2H^+ + 2e$

生成的吸附氧将 ClO_3^- 氧化：$ClO_3^- + O \longrightarrow ClO_4^-$

阴极： $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$

电解槽的总反应可写成： $ClO_3^- + 2H_2O \longrightarrow ClO_4^- + H_2$

电解槽设计简单，因为不存在像氯酸盐生产中有副反应的问题，因而电解液的流速不必太快。为了防止产物在阴极还原，电解液中加入少量 $Na_2Cr_2O_7$ 可使阴极表面生成一层保护膜，减少产物还原所造成的损失。

阳极材料有 Pt、镀贵金属的 Ti，PbO_2。阴极材料有青铜、碳钢、CrNi 钢或 Ni。表 5.5 给出生产中使用的技术参数。

表 5.5 电解液合成高氯酸钠的操作参数

电流/A		500～12000
电流密度/A·m^{-2}		1500～5000
槽电压/V		5～6.5
电流效率	铂电极/%	90～97
	PbO_2 阳极/%	85
温度/℃		35～50
电解液 pH		6～10
$Na_2Cr_2O_7$ 浓度/g·L^{-1}		0～5
$NaClO_3$ 进槽浓度/g·L^{-1}		400～700
$NaClO_4$ 进槽浓度/g·L^{-1}		0～100
$NaClO_3$ 出槽浓度/g·L^{-1}		3～50
$NaClO_4$ 出槽浓度/g·L^{-1}		800～1100

§5.4 锰化合物的电解合成

§5.4.1 电解 MnO_2

锌锰干电池及其相关电池的性能主要取决于所用 MnO_2 的来源及其制造方法，这是因为 MnO_2 的活性及其性质随晶粒大小、晶格缺陷的密度和水合程度而变化。在溶液中通过阳极氧化二价锰制得的 MnO_2 具有很好的活性，当然价格要比天然 MnO_2 贵 4～5 倍。故电解 MnO_2 大多被用于制造高质量锌锰电池和碱性 MnO_2 电池。但人们已认识到可将具有较高活性的电解 MnO_2（EMD）用于同其他物质的化学反应，特别是将一经电解得到的 MnO_2 立即用于化学反应效果更好。因此，电解 MnO_2 在精细化工和制药工业中作为氧化剂其用量在日益增加，最近

20年，电解 MnO_2 工业在迅速发展，估计世界的年产量已超过10万吨，主要生产国是日本。

用惰性阳极电解氧化 $MnSO_4$ 溶液可制得活性 MnO_2，可能的阳极反应：

$$2Mn^{2+} \longrightarrow 2Mn^{3+} + 2e;\ 2Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{4+} + Mn^{2+};$$

$$Mn^{4+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+$$

阳极总反应为：$Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e$

阴极：$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$

总反应为：$MnSO_4 + 2H_2O \longrightarrow MnO_2 + H_2 + H_2SO_4$

电解液采用 $MnSO_4$（300～350g·L^{-1}）和 H_2SO_4（200～180g·L^{-1}）混合溶液，阳极材料为石墨、Pb及其合金或Ti。若以Pb为阳极时，电解条件为：阳极电流密度：500A·m^{-2}，槽电压：3.0～3.5V，温度：20～25℃；电流效率：80%～85%。电解所得 MnO_2 如要作为电池材料，还需在80℃干燥。

§5.4.2 高锰酸钾

高锰酸钾被广泛用作氧化剂，特别是作为精细有机化学品工业的氧化剂。全世界的年产量大约40000吨，最大的厂家在美国，年产量为15000吨。电解锰酸钾溶液可制得 $KMnO_4$。锰酸钾用化学方法制备，原料为软锰矿（大约含60% MnO_2），浸入50%～80%的KOH溶液加热至200～700℃并由空气氧化为 K_2MnO_4。

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2(空气) \xrightarrow{200\sim700℃} 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

以水浸提可得电解液，电解时采用Ni阳极或Ni/Cu阳极，阴极用铁或钢，反应为：

阳极：$2MnO_4^{2-} \longrightarrow 2MnO_4^- + 2e$

阴极：$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

总反应：$2MnO_4^{2-} + 2H_2O \longrightarrow 2MnO_4^- + H_2 + 2OH^-$

阳极反应要求在一个非常低的电流密度范围（5～150mA·cm^{-2}）内进行，而且通常在此范围的低端进行。即便这样仍会放出一些氧气，电流效率在60%～90%之间，产率一般超过90%。

电解槽一般不用隔膜，电解在搅拌下进行，因而在阴极将发生 $KMnO_4$ 被还原的副反应，从而降低电流效率。

30% K_2MnO_4 被氧化时，电流效率为70%，当50%和70%的锰酸钾被氧化时，电流效率分别降为50%和25%，即锰酸钾被氧化得越多，则高锰酸钾被还原的可

能性越大，从而降低电流效率。

$KMnO_4$ 在浓的 KOH 溶液中的溶解度不大，故大多以结晶形式沉入槽底。

§5.5 电解法生产过氧化氢

H_2O_2 是广泛应用的洁白剂、氧化剂和消毒剂。二次世界大战期间，德国首先用电解法生产出过氧化氢。电解法的基本原理是：

(1) 由硫酸或硫酸盐在 Pt 电极上电解氧化生成过硫酸或过硫酸盐：

$$2HSO_4^- \longrightarrow H_2S_2O_8 + 2e$$

(2) 再经水解生成 H_2O_2：

$$H_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

在减压下蒸馏即可得 30% H_2O_2 水溶液，商品名为“双氧水”。过氧化氢的 3% 水溶液为医用消毒剂。国外生产双氧水的电解法工艺有三类过程，分别介绍如下。

1. 过硫酸法——Weissenstein 过程

以 Pt 为阳极，Pb 为阴极电解 H_2SO_4，电解槽使用多孔陶瓷作隔膜，将阳极室与阴极室分开，得到的过硫酸溶液经加热水解制得 H_2O_2：

$$H_2SO_4 \xrightarrow{\text{电解}} H_2S_2O_8 + H_2O \xrightarrow{\text{加热水解}} H_2SO_4 + H_2O_2\uparrow$$

2. 过硫酸钾法——Pietsch 和 Adolph 过程

以 Pt 为阳极，石墨为阴极并以石棉缠绕起隔膜作用。电解液为 $(NH_4)_2SO_4$ 与 H_2SO_4 的混合液，电解后加入 $KHSO_4$ 以沉淀出过硫酸钾，经分离后再水解制得 H_2O_2。

阴极：$H_2SO_4 + 2e \longrightarrow H_2\uparrow + SO_4^{2-}$

阳极：$2(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 4NH_4^+ + 2e$

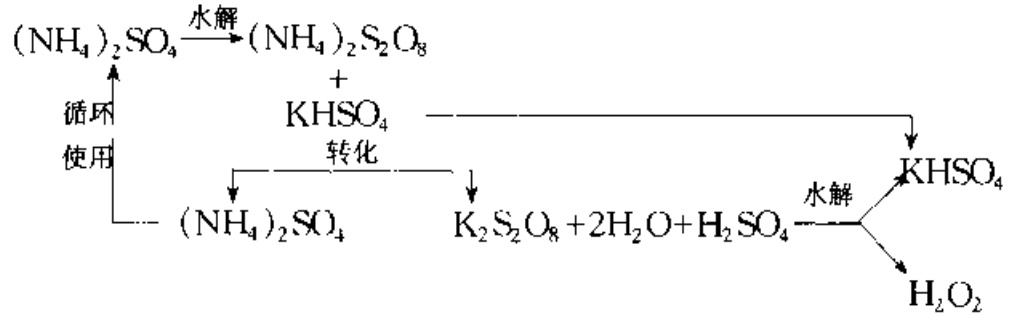
总反应：$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2S_2O_8 + H_2\uparrow$

加入 $KHSO_4$ 使 $(NH_4)_2S_2O_8$ 转化，

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 4KHSO_4 \longrightarrow K_2S_2O_8\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$$

水解：$$K_2S_2O_8 + 2H_2O \xrightarrow{+H_2SO_4} 2KHSO_4 + H_2O_2\uparrow$$

以上过程可表示为：



3. 过硫酸铵法——Lowenstein 和 Laporte 过程

此法省去了上法中转化为过硫酸钾的步骤，即电解含 H_2SO_4 的 $(NH_4)_2SO_4$ 溶液制得 $(NH_4)_2S_2O_8$，再加热水解，放出 H_2O_2 后，将含 $(NH_4)_2SO_4$ 的母液返回阴极室，循环使用。过程为：

$$(NH_4)_2SO_4 \xrightarrow{\text{电解}} (NH_4)_2S_2O_8 + H_2O \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2O_2\uparrow$$

循环使用

整个生产是全液相流程，效率高，是最流行的方法。表 5.6 列出以上三种方法的工艺数据，以资比较。

表 5.6 生产 H_2O_2 的三种电解氧化法比较

数值 / 项目 \ 方法	Weissenstein 过程	Pietsch 和 Adalph 过程	Lowenstein 和 Laporte 过程
起始电解液	H_2SO_4 500g·L^{-1}	H_2SO_4 60～70g·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$ 245～285g·L^{-1} $KHSO_4$ 40g·L^{-1} $(NH_4)_2S_2O_8$ 75～80g·L^{-1}	H_2SO_4 270g·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$ 230g·L^{-1}
电解所得液	H_2SO_4 280g·L^{-1} $H_2S_2O_8$ 240～250g·L^{-1}	$(NH_4)_2S_2O_8$ 160～170 g·L^{-1}	H_2SO_4 200g·L^{-1} $(NH_4)_2SO_4$ 50g·L^{-1} $(NH_4)_2S_2O_8$ 250g·L^{-1}
槽电压/V	5.0～5.2	5.5～6.5	5.5
阳极	Pt	Pt	Pt

续表 5.6

方法 / 数值 / 项目	Weissenstein 过程	Pietsch 和 Adalph 过程	Lowenstein 和 Laporte 过程
阴极	Pb	石墨	Pb
隔膜	陶瓷板	石棉缠绕阴极	素烧陶瓷板
电流效率/%	65	85	80
能耗/(kW·h/吨 30% H_2O_2)	14000	14000～14500	15000
水解压力/kPa	14～19	4	7
水解产率/%	75	80	75～60
Pt 损耗/(g/吨 H_2O_2)	3.0～3.5		6

最后，应该指出，所有电解法生产 H_2O_2 的工厂都采用铂阳极，建厂投资大，加上生产过程中铂阳极的损失，以及电能消耗等原因，大大限制了此法的发展。1953 年后国外过氧化氢的生产开始走一条非电解法，即采用烷基蒽醌的化学自动氧化法生产 H_2O_2 的路线，此后电解法开始走下坡路，除非在工艺路线上革新，否则有被淘汰的趋势。

§5.6 水的电解

电解水可以制取高纯度的 H_2 和 O_2，在原子能工业中则是为了制造重水。氢气的主要用途有：合成 NH_3，HCl 等含氢化合物；在冶金工业、半导体工业、电灯制造中提供保护性的或还原性的气氛；食用油生产中的催化氢化；硬脂酸和脂肪酸的制造；发电站中发电机的冷却；气象气球的充气；金属焊接和切割；乙醇、乙酸等化合物的合成；高温过程，例如人造宝石的制造中用作燃烧气体；不锈钢等特种材料的热处理以获得高度洁净的表面；燃料电池的燃料；火箭燃料等等。

获得氢气的工艺路线有多种，例如：从煤气化产生的合成气体中分离得到 H_2；轻油或天然气的裂解也可制得 H_2。在氯碱工业中，H_2 是重要的副产品。就制造成本而言，电解水制氢要比上述方法高得多，故它仅适用于需制备高纯 H_2 的场合，例如食品行业、氢气纯度不够会使催化剂中毒的场合等等，或者在电能很便宜的地方，可大大降低电解水成本，此法也可采用，譬如在水电站附近建电解水厂，在埃及的 Aewan 水坝附近就有生产能力高达 $40000m^3 \cdot h^{-1}$ 的大厂。有人预言未来将会出现“氢经济”时代，在这样一个社会里，能用来自核电站或太阳能集电器的便宜的电能电解制氢，并将其作为一种贮存和传输能量的方法；在城市，用燃料电池

再把氢转化为电。但现在我们还不能得到廉价的电能，水电解装置和燃料电池的能量效率还不够高。

1. 反应原理

在酸性溶液中电解时，

阴极：$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$ $\varphi^\ominus = 0.0V$

阳极：$H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e$ $\varphi^\ominus = 1.23V$

在碱性溶液中电解时，

阴极：$2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$ $\varphi^\ominus = -0.83V$

阳极：$2OH^- \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e$ $\varphi^\ominus = 0.4V$

两种情况下的总反应均为：

$$H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \qquad \varphi^\ominus = 1.23V$$

2. 槽电压

可按 $V = \varphi_e + \eta_A + \eta_C + IR_{sol} + IR_{cmat}$ 计算，氢、氧的超电势与电极材料有关，可查文献得知，溶液中的欧姆电位降与所用的电解质及电解温度有关。通常是用 NaOH 或 KOH 溶液来进行水的电解，这些溶液的电阻率与温度、浓度也有关系，可查有关数据手册得到。在电解过程中，由于气体的析出，使电解液中充满气泡，这会增加溶液的电阻，若增大电解槽的压力，可减小气泡的体积，使 IR 减少，因而采用高压法电解水可降低槽电压。另外，采用升温、搅拌、缩短电极间距等措施，均可降低溶液的欧姆电位降。

为了获得纯净的 H_2 和 O_2，同时防止 H_2、O_2 混合爆炸，电解槽必须使用隔膜，要求它能有效地防止气体扩散，抵抗碱性腐蚀，具有低的电阻值和良好的机械性能，常用石棉纤维布或多孔镍板(5000～6000 孔·时$^{-2}$*)。实际操作时，槽电压一般在 1.8～2.6V。

3. 能量消耗

由于电解水无副反应，电流效率近乎 100%。理论分解电压 1.23V，由法拉第定律知每生产 1molH_2(标准状况下体积为 22.4L)需电量 2F，故每生产 1m^3H_2 需

* 非法定单位，1 时$^{-2}$ = 6.4516×10^{-4}m^2。

耗能：

$$W = 1.23 \times [(2 \times 26.8 \times 10^3)/(22.4 \times 10^3)] = 2.94\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}\text{H}_2$$

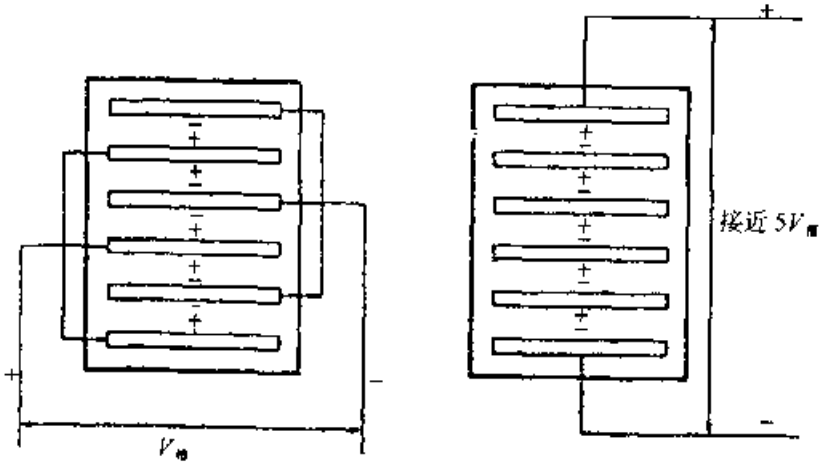
若实际槽电压取 2.0V，$\eta_i = 100\%$，则实际能耗为：

$$W_r = 2.0 \times [(2 \times 26.8 \times 10^3)/(22.4 \times 10^3)] = 4.79\text{kW} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}\text{H}_2$$

能量效率：　　$\eta_E = (2.94/4.79) \times 100\% = 61\%$

4. 电解槽

电极：阴极多用 Ni 或镀 Ni 的软钢或经喷砂处理的软钢。电极的形式多样，有平面电极（平板电极，双片平板电极，薄片状电极，百页窗式电极）、网状电极和多孔电极等。当电解槽包含两个以上电极时，存在两种电极的连接方式，据此将电解槽分为两大类。第一类是单极性电解槽（monopolar electrolyser），其连接形式如图 5.6(a)，这是采取并联的连接方式，每一电极均与外电路接触，每一电极只带一种极性——阴极或阳极，这种槽的槽电压等于每一对电极间的电位差 V_c，即 $V = V_c$，而通过槽的总电流则随电极极板数目增多而成比例地增大。这类电解槽结构简单，维修方便，构件亦较低廉，缺点是电极间隙大、连接的导体多，外电路上的欧姆损失也大。



(a) 单极性　　(b) 双极性

图 5.6　多极电解槽的电连接示意图

第二类是双极性电解槽（bipolar electrolyser），电极采取串联的连接方式，与外电路只有两个连接点，处于中间位置的电极都具有双极性，即一面作阴极，另一面

作阳极，见图 5.6(b)，电流从上边电极导入，是阳极，通过离子迁移转到中间电极上，使其正面带负电荷，然后电流从反面出来使其带正电荷，如此传递下去直至最下边的阴极上，这种电解槽的槽电压为相邻两电极电势差 V_i 的总和，即 $V=\sum V_i$。这类电解槽结构紧凑，金属导体少，外电路的 IR 降大大减少，而在高温高压下操作，生产条件易统一控制，可在低的单槽电压和高电流密度下操作。但结构复杂，检修困难，相邻两个单电池会通过电解液产生漏电电流。极板的同一面上会有少量极性不相同的点，产生电化学腐蚀作用。

箱式电解槽也是一种重要的电解槽。该槽中彼此平行的电极垂直悬挂于盛有电解液的箱式容器中，阳极和阴极相同，并使两极之间的间隔尽可能小以得到高的时空产率且减少能耗。通常电极间隔也受到一些实际生产的限制性条件所制约。例如要防止电解槽短路；在氯气电解槽中两极间隔距离要便于阴极和阳极气体的分离；又如在电解水装置中石棉隔膜只是防止 H_2 和 O_2 的混合，因而电极间隔可以相当小。在箱式槽中电极上放出的气泡可对电解液起到强烈的搅拌作用，但常常还采用机械手段促进电解液的对流。

箱式电解槽内电极的连接方式可以是单极式的，也可是双极式的。它的最大优点是装置简单，易维修和换装，容器可用铁等有一定机械强度和化学稳定性的材料制成，投资少。其缺点是占地面积大，时空产率有限，不适于大规模生产。槽的结构见图 5.7。

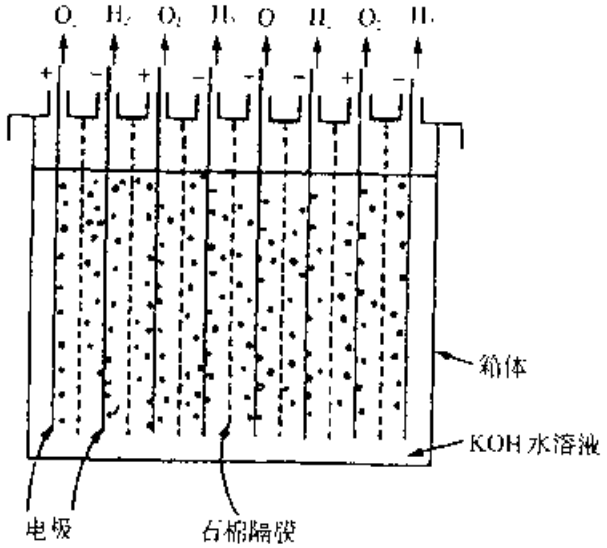


图 5.7 电解水用的一种箱式电解槽

此外，还有用压滤式电解槽的。这种槽比相同容积的箱式电解槽更紧凑，容量高，占地面积小，缺点是封口技术高，较难维修，投资大。

5. 工作特性比较

表 5.7 把几种类型电解槽的生产情况加以比较，可知，压滤式电解槽的生产能力较箱式电解槽高得多，而能耗则彼此相近。

表 5.7　几种水电解槽的工作特性

	单极箱式电解槽		双极压滤式电解槽	
	Knowles cell	Stuart cell	CJB cell	Demag cell
电流强度/A	4500	5250	6700	7600
槽电压/V	1.9	20.4	171	87 - 90
电解液浓度	28%KOH	28%KOH	28%KOH	28% - 30%KOH
温度/℃	80	85	80	80
氢气纯度/%	99.75	99.9	99.9	99.9
氧气纯度/%	99.5	99.7	99.7	99.7
能量消耗/kW·h·m^{-3}H$_2$	4.15	4.9	4.75	4.3 - 4.5
生产能力/m^{3}H$_2$·h^{-1}	2.06	2.4	240	150

6. 电解水技术的发展

(1) 固体聚合物电解质(SPE)电解槽：20 世纪 70 年代以来，人们研制成功采用固态 Nafion 全氟磺酸膜(厚度 0.2～0.3mm)作为"电解质"的电解槽，使电解水技术发展到一个新的阶段。Nafion 膜经水湿润后呈强酸性，相当于质量分数为 10% 的 H_2SO_4 的 pH 值，水化氢离子 $H^+ \cdot xH_2O$ 为电流携带体，它可在固定于全氟化碳骨架上的磺酸基团间传递，从而实现电流的传导。

电极是具有电催化性能的贵金属或其氧化物，将它们制成具有巨大比表面的粉状形式，利用特氟隆(teflon)黏合并压在 Nafion 膜的两面，形成一种稳定的膜与电极的结合体。阳极材料是 Pt，Ir，Ru 及它们的二元或三元合金，掺入一些过渡金属，其中 Ru，RuO_2 对于氧析出反应具有最高的活性。阴极材料是含 Pt 或 Pt-Pd 合金的活性炭。整个电解槽由多个这种膜与电极结合件构成，中间还有电流集流器和导气网膜。水电解反应为：

阳极：　　$6H_2O(l) \longrightarrow 4H_3O^+ + O_2(g) + 4e$

阴极：　　$4H_3O^+ + 4e \longrightarrow 4H_2O(l) + 2H_2(g)$

总反应：　　$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + H_2(g)$

采用 SPE 水电解槽的优点是：电流密度高(1～2A·cm^{-2})，槽电压相对较低；

省电、省投资;可在较高压力下操作,省却外加压缩器;阴、阳极间距仅为膜的厚度,无溶液欧姆降,气泡效应小;采用了固体电解质,没有引起腐蚀的酸碱类排出物。表 5.8 是此类电解槽的工作参数。

表 5.8 SPE 水电解槽的工作参数

制造厂家	电解液	压力/atm*	温度/℃	I_n/mA·cm^{-2}	槽电压/V	电压效率/%
GEC	Nafion	40	82	1080	1.83	81
GEC	Nafion	40	149	1080	1.70	87

* 标准大气压,1atm = 1.01325×10^5 Pa。

目前,推广这种电解水技术的主要问题是 SPE 的制造技术复杂,价格昂贵。

(2)光电化学电池电解水:1972 年,Fujishima 和 Honda 证明可用半导体电极组成的光电化学电池电解水。应用电化学电池电解水需外加的电位差起码要大于 1.23V,实际在 1.8V 以上,而采用半导体电极组成电池,则在光照射下有可能使水的分解在远小于 1.23V 下进行,甚至不需加外电压就可进行。其原理是当光照射到半导体电极表面时,在光量子作用下,若光量子的能量大于半导体的禁带宽度 E_g 时,处于价带中的电子将跃迁到导带。对 n 型半导体,价带中形成的空穴 P^+ 将越出界面,使溶液中还原态的电子给予体 R 发生氧化作用:

$$R + P^+ \longrightarrow R^+$$

对 p 型半导体,则电子 e 将越过界面作为氧化态,使电子接受体 O 发生还原:

$$O + e \longrightarrow O^-$$

例如以 TiO_2(n 型半导体)和白金组成以下电池:

$$(-)n\text{-}TiO_2 \mid 电解质水溶液 \mid Pt\ (+)$$

当适当波长的光照射到 n-TiO_2 电极上时,可以激发产生空穴,

$$h\nu \xrightarrow{TiO_2} P^+ + e$$

电子沿外线路传到 Pt 阴极发生 H^+ 的还原,而空穴 P^+ 则越过界面引起水的氧化。对于酸性电解液,两个电极上的反应可写成:

在 n-TiO_2 阳极: $H_2O + 2P^+ \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+$

Pt 阴极: $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$

对碱性电解液:

在 n-TiO_2 阳极: $2OH^- + 2P^+ \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O$

Pt 阴极： $2H_2O + 2e \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

两种情况下，其总反应均可写成：

$$H_2O \xrightarrow{2h\nu} H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

即借助于光子的能量实现了水的分解，而且由于有光子的能量介入，故外加电压可远小于 1.23V。根据 Bockris 等人的研究，若日光光谱被利用的量子效率达到 5%，则用此法所生产的 H_2 将较其他方法便宜。实际上，目前用光电化学电池电解水所达到的量子效率只有 0.2% 左右。

目前最成功的光电化学电池是用 n 型的 GaAs 作为阳极，表面吸附上 Ru^{3+} 的配合物，电解液是聚硒醚(polyselenide)，该体系给出的光电效率达 12%，这是突破性进展。当前电化学方面最为活跃的研究领域之一就是研究如何利用日光，通过光电化学电解水，这是人类解决未来能源的重要途径，前途未可限量。

参 考 文 献

[1] [日]小泽昭弥主编，吴继勋等译，现代电化学，化学工业出版社，1995

[2] D. pletcher, Industrial Electrochemistry, Chapman and Hall: New York, 1982

[3] A. T Kuhn, Industrial Electrochemical Processes, Elsevier: New York, 1971

[4] H. T. 库特利雅夫采夫等著，陈国亮等译，应用电化学，复旦大学出版社，1992

[5] 陆兆锷，电极过程原理和应用，高等教育出版社，1992

[6] 李基森，有机隔膜及其在电解工业中的应用，化学通报，1985,5:37

第六章　有机物的电解合成

§6.1　概　述

有机物的电合成是用电化学方法进行有机化合物合成的科学，它是一门涉及电化学、有机合成及化学工程等内容的边缘科学。

医药品、香料、农药等称为精细化学品，是高附加值的产品。这类产品一直用有机合成和发酵法生产，后来才认识到对这些精细化学品采用电解合成的过程是极为有效的。即有机电合成方法可以在温和的条件下制取许多高附加值的有机产品；而且用电子这一干净的"试剂"去代替会造成环境污染的氧化剂和还原剂，是一种环境友好的洁净合成，代表了新世纪化学工业发展的一个方向，近 30 年来有机电合成在许多国家得到了迅速发展。

电化学合成法规模效益小，但对小规模生产还是比较有利的。而且通过调节电压、电流，反应易控制。虽然电的价格较高，对于生产少量、多品种的精细化工产品来说，采用电化学方法还是很合适的。

著名的科尔比(Kolbe)电解反应很好地展示了有机物电极反应的特征：

$$2CH_3COO^- \longrightarrow C_2H_6 + 2CO_2 + 2e \tag{6.1}$$

电解乙酸盐溶液的反应一开始，在阳极上乙酸盐离子被氧化，生成烃和二氧化碳，这是电化学氧化引起的独特的反应。在乙酸溶液中如果使用白金电极，科尔比反应的电流效率达 100%。但是，使用钯阳极，电势低(1.2～1.6V vs. SCE)，并且生成甲醛，在冰乙酸中如使用铂、钯、二氧化铅电极，几乎只进行科尔比反应，但用石墨电极则生成乙酸醇。

这样的有机物合成表明，通过调节电极的种类、电解质、电解条件可以控制有机电解反应。而且，利用电化学修饰显现立体性的尝试也常有报道。随着新电极材料、流动床电极、新型电解液、混合相电解、离子交换膜等方面所取得的显著进步，使得用电合成方法生产许多有机化合物已有了可能。有机电合成技术的工业化，一般要解决传质、隔膜寿命和电极活性等问题，还要能设计出多功能的定型电解槽。1965 年，美国孟三都(Monsanto)化学公司在贝泽(Baizer)教授长期研究的基础上建立了己二腈电化学合成工厂；几乎同时，美国的纳尔科(Nalco)公司实现了电合成四烷基铅的工业生产，这两个标志性过程可认为是有机电合成工业化的

最重要的突破，它预示着有机物电解工业的新进展，对更多的有机物采用自动、连续、污染少的电化学工艺的日子正在到来。

有机电合成实验的装置非常简单，将一对电极放在含导电溶液的烧杯中，接上直流电源即成。两电极间的距离保持在1～5mm之间以减小电阻并达到要求的电流密度。当然常常要用到搅拌器、温度计、冷却夹套等，甚至通入惰性气体。对于某些反应，需要用隔膜将电极隔开以防止产物从一个电极扩散到另一个电极而被消耗掉。理想的隔膜仅仅对离子是可渗透的而其他的化学物质包括溶剂则不能透过，而且也应该是化学惰性的。带隔膜的电合成装置其电阻较高，因而能耗也较高。

最普通的两种电化学过程是恒电流过程和恒电势过程。比较起来恒电流过程容易实行，易于工业放大并且不要用恒电位仪。

用于制备目的的电极材料要求价格低廉、易于成形、能诱发反应的选择性并加快反应，同时材料的毒性要小。一种类型的电极材料并不总能同时满足这些条件，有时必须综合加以考虑。一般根据材料的氢超电势来选择，相对于饱和甘汞电极而言，Pt，Ni，Ag，Cu的氢超电势较低，而Pb，Hg，Cd的氢超电势较高。对于电氧化反应，最普通的电极是由Pt，C和PbO_2制得。一般而言，铂电极限于单电子氧化（以产生自由基或阳离子自由基）而碳电极能被用来产生阳离子。铂电极很耐用并且电极表面浸在热的硝酸里面洗涤后即能更新。在以高氯酸盐为电解质时，碳电极容易损坏。将二氧化铅电极与铂电极比较，前者要便宜得多。这些电极也可以将其涂布在Ti，Fe，Ni和石墨等材料上制得。

电化学合成过程采用什么溶剂是十分重要的。由于水几乎不能溶解有机反应物和产物，故在有机电合成中很少用水作溶剂。在电氧化中常选用乙酸、吡啶、硝基甲烷和乙腈为溶剂。乙腈除了它的毒性以外是最好的溶剂。易挥发的二氯甲烷常在较低反应温度中使用。醇类（甲醇、乙醇等）、醚类（四氢呋喃、1，2-二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚）、酰胺类（二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺）、丙酮和乙腈是电还原过程选择的溶剂。此外，在相转移电解中经常采用混合溶剂来解决溶解性问题。

通常，在有机电化学中，如果作用物没有导电性，则要用支持电解质。在对于质子惰性的介质中，季胺盐类是常用的支持电解质，相反离子在阳极过程中是抗氧化的，因此常选用六氟磷酸盐、六氟硼酸盐、高氯酸盐和甲苯磺酸盐。高氯酸盐价格较低而且不需要严格的干燥条件，因此更常使用，但要注意到它是易爆炸药品。

一个有机电合成产品要工业化必须达到以下指标方可考虑：(1)高的产物得率；(2)电流效率$\eta_i>50\%$；(3)能耗（电解）$<8kW\cdot h\cdot kg^{-1}$最终产物；(4)在电解液中最终产物的浓度应$>10\%$；(5)电极寿命$>1000h$；(6)膜寿命$>2000h$；(7)最终产物能简单分离；(8)电解液经简单处理即可参与再循环反应。

表 6.1 目前已工业化的某些有机物的电化学生产过程

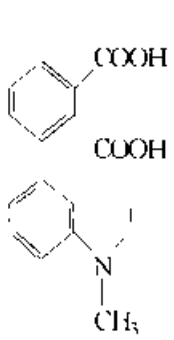
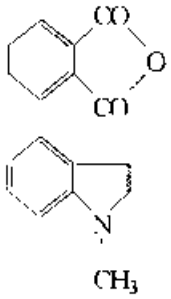
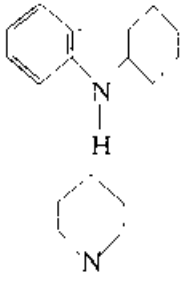
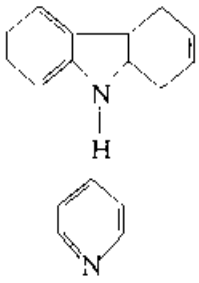
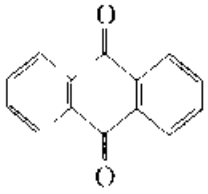
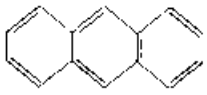
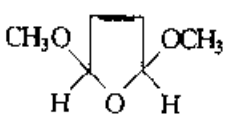
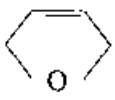
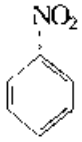
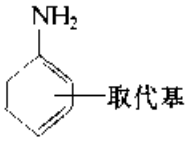
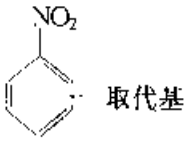
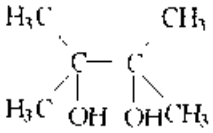
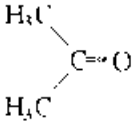
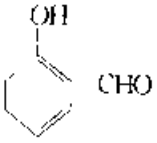
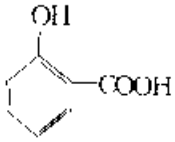
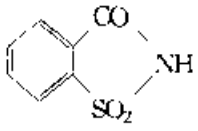
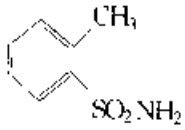
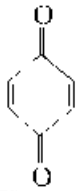
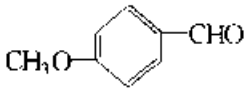
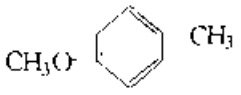
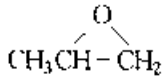
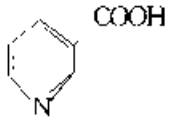
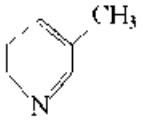
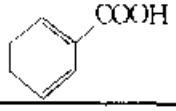
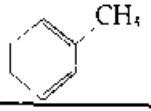
产物	原料	过程类型
1. $(CH_2CH_2CN)_2$	$CH_2{=}CHCN$	阴极氢化聚合
2. $Pb(CH_3)_4$ 或 $Pb(C_2H_5)_4$	CH_3MgCl 或 C_2H_5MgCl	在混合醚溶剂中的铅阳极氧化
3 $C_8F_{17}COF$ $C_3F_{17}COF$	$C_8H_{17}COOH$ C_3H_7COOH	在 HF 介质中镍阳极上的全氟氧化
4. 		在含 H_2SO_4 的水与有机溶剂混合体系中，Pb 阴极上的还原
		
5.  精蒽煤蜡	 粗蒽煤蜡	铬酸间接氧化
6. 双醛淀粉	淀粉	通过高碘酸盐的官能团间接电氧化
7 山梨醇	葡萄糖	水溶液中 Pb 阴极上的官能团还原
8. 葡萄糖酸	葡萄糖	通过 MOBr 的间接电氧化
9. 		通过溴的甲醇溶液的电氧化

表 6.2 正在中试放大试验的电合成有机物的过程

产物	原料	过程类型
1. 		强酸介质中 Cu 阴极上的电还原（以促进苯胺的重排）
2. 		pH 1～6 的水/有机溶剂中 Pb 或 Hg 阴极上的电还原
3. 		水溶液中 Pb 阴极上的电还原
4 		酸性水溶液中的电还原
5 		水溶液中 Hg 阴极上的电还原
6. $H_3CCOO(CH_2)_8COOCH_3$	$H_3CCOO(CH_2)_4COO$	在甲醇溶液中，Pb 阳极上 Kolbe 氧化
7 $C_2H_5COCH_3$	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	在 H_2SO_4 溶液中伴有水化作用的电氧化
8. 		通过 $Cr_2O_7^{2-}$ 的间接电氧化
9. 		在 H_2SO_4 溶液中，Pb 阳极氧化

续表 6.2

产物	原料	过程类型
10. 		通过 MnO_2 的间接电氧化
11. 	$CH_3CH{=}CH_2$	通过次岩盐的间接电氧化
12. 		在 H_2SO_4 溶液中，Pb 阳极上的电氧化
		在 H_2SO_4 溶液中，Pb 阳极上的电氧化

§6.2 有机电合成的若干发展方向

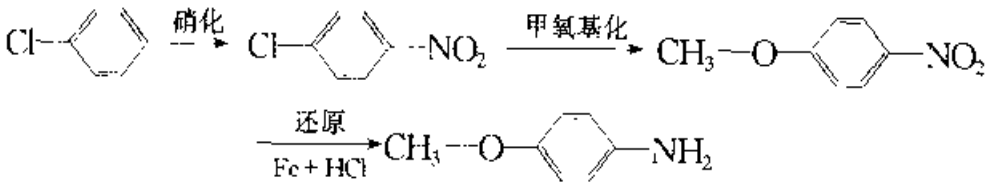
1. 发展电解中特有的反应

例如己二腈的电解还原合成等，反应选择性高，有竞争能力并已工业化。

2. 发展能缩短工艺过程的有机电合成

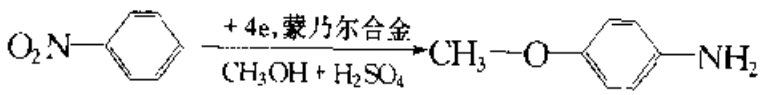
例如，对-氨基苯甲醚的合成：

采用化学合成，需三步工艺如下：



$$\xrightarrow[Fe+HCl]{\text{还原}} CH_3O\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2 \tag{6.2}$$

采用电合成法，则需一步工艺：

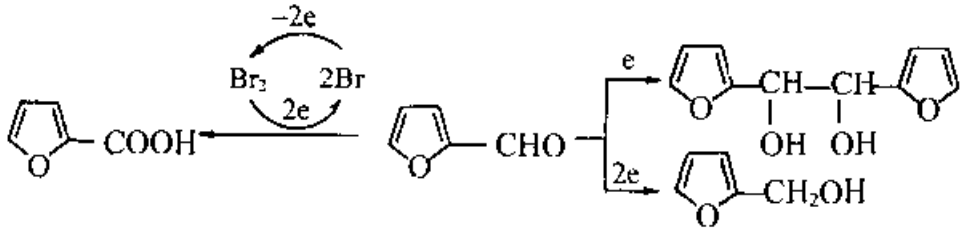


$$\xrightarrow[CH_3OH+H_2SO_4]{+4e,\text{蒙乃尔合金}} CH_3O\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2 \tag{6.3}$$

3. 发展使用廉价的有机电合成

糠醛是一种廉价但很有用的化工原料，可由纤维素水解制取。糠醛电氧化可

以合成呋喃羧酸，电还原则可以合成呋喃糠醇，主要反应可表示如下：

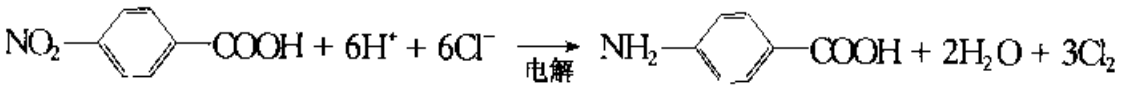


(6.4)

呋喃环进行电解甲氧基化反应，理论上可以制取一系列化合物，但目前这方面的成果还未见报道。

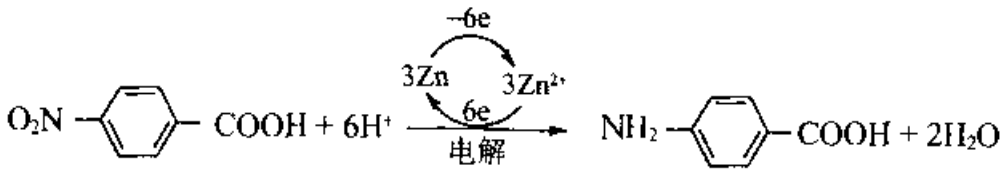
4. 发展间接的电解合成法

(1)间接电还原：利用媒质在电极上产生还原剂与反应底物进行化学反应，还原剂被氧化后回到阴极上再生，以此达到还原剂循环使用而反应物不断生成的目的。由于媒质大多为无机物离子对，如 Cr^{3+}/Cr^{6+}，Ce^{3+}/Ce^{4+}，Mn^{2+}/Mn^{3+} 等，它们很容易实现电极过程，电流效率高，电解工艺简单，从而可达到节能的目的。而且一个反应器只要适当改变离子对就能用于多种化合物的合成。故它特别适用于精细有机产品的合成。例如，对硝基苯甲酸的电还原，以铅板为阴极，碳棒为阳极，两极间有隔膜，采用直接电解还原时，反应式为



(6.5)

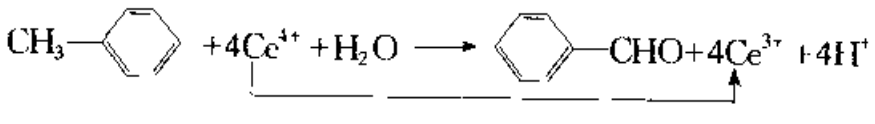
此法的电流效率较低。若采用间接电还原合成，以 $ZnCl_2$ 作为还原媒质，同时也是支持电解质，其他条件与直接电还原相同，反应式为：



(6.6)

其电流效率约为 80%，比直接法高得多。

(2) 间接电氧化：例如，甲苯的氧化可停留在苯甲醛的阶段：



$$4Ce^{3+} \xrightarrow{-4e} 4Ce^{4+} \tag{6.7}$$

媒质铈离子能反复循环使用,它实际上起着催化剂的作用。

5. 利用相转移的电解法

电化学反应易在水相中进行,因为其导电率高,槽电压低,降低能耗,而产品通常留在有机相中,易分离,所以在经济上很有利。例如,日本的 Asahi 公司采用此法生产己二腈,原料丙烯腈微溶于水,则以 7% 的浓度配成水相,加 12% 的季胺盐进行电还原,阴极反应为:

$$2CH_2=CHCN+2H^{+}+2e\longrightarrow(CH_2=CHCN)_2 \tag{6.8}$$

由于产品己二腈不溶于水,故而进入有机相(丙烯腈),易分离,经济上有利,同时,由分配定律知,水相中反应掉的丙烯腈会由有机相中补充,使反应不断进行。

6. 发展三维电极的电解

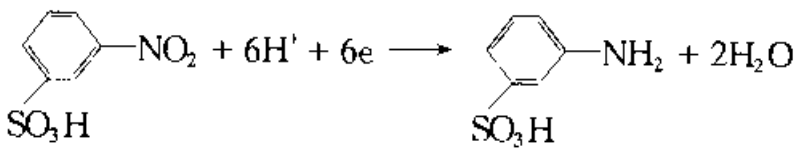
因为电解反应通常是在二维的平板电极上进行的,电解槽的生产能力低(时空产率低)。实践证明,有机电合成也可以采用三维的填料式或流化床电极来解决这个问题,使得有机电合成工艺可以与有机催化合成相竞争。纳尔科公司电解合成四乙基铅就是一例。

7. 利用修饰电极的有机电合成

用某些无机物、有机物或高分子化合物来修饰电极表面,通过改变电极-溶液界面的特性来改变电极的性能,降低电合成反应的超电势,提高反应的速率和效率;同时修饰电极在有机合成中还可提高电合成的选择性,合成出手性化合物等新的化合物等。

8. 利用 SPE 电解法的有机电合成

SPE 法(固体聚合物电解法)比传统电解法的优越之处在于:不要添加支持电解质,溶剂的选择较自由,电极间隔小,电解槽的结构简单,可进行大电流电解等。更能节省能量和资源,还可能进行高选择性的和新的反应。例如:



(6.9)

上述反应如用 $5A\cdot m^{-2}$ 进行,则电流效率可达 90% 以上,在这个系统中几乎不发生副反应。槽电压经长时间电解后也不变化,这是很理想的过程。

9. 两极同时利用的成对电解合成

一般在隔膜槽中的阳极氧化或阴极还原通常仅进行一个目的的反应。近年已有用适当隔膜隔开阴、阳极，在两室中同时进行一对氧化和还原合成，即成对电解合成：即用一分电量驱动两个目的反应进行，从而节能。以氨基丙醇和草酸为原料成对电解制备氨基酸和乙醛酸就是一个很好的例子。反应式如下：

阳极：

$$NH_2CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[1.5mol\cdot L^{-1}H_2SO_4]{-4e,\ PbO_2} NH_2CH_2CH_2COOH \qquad (6.10)$$

电流效率达 81%。

阴极：

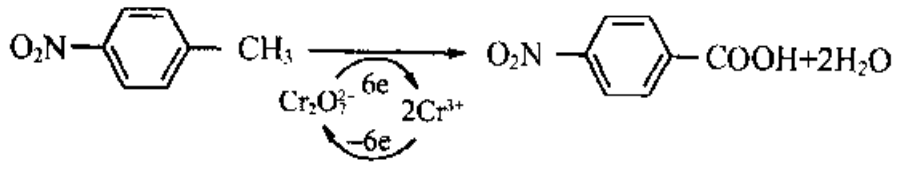
$$\begin{matrix}COOH\\|\\COOH\end{matrix} \xrightarrow[H_2O]{4e,\ Pb} \begin{matrix}CHO\\|\\COOH\end{matrix} \qquad (6.11)$$

电流效率达 72%。

我国河北省宣化化工厂已将该方法工业化，工艺简单，无污染，电解产率达 90%以上。法国、日本等国家也已工业化。

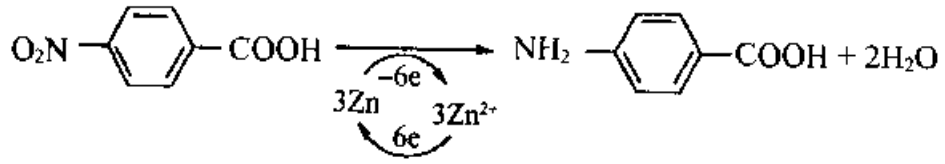
另外，还有一种同时利用阳极和阴极合成的方式，它们是在无隔膜的电解槽内进行的。一电极合成的产品直接到另一电极反应合成最终产品。对氨基苯甲酸的合成就是一例，阴、阳极均用铅板，在阳极用 Cr^{3+}/Cr^{6+} 作氧化媒质，采用槽外式间接电氧化法将对硝基甲苯氧化为对硝基苯甲酸，在阴极用 Zn^{2+}/Zn 作还原媒质，采用槽内式间接电还原将对硝基苯甲酸还原为对氨基苯甲酸，实现对硝基苯甲酸一步电解合成对氨基苯甲酸，大大缩短了原生产工艺。

阳极反应：



(6.12)

阴极反应：



(6.13)

此法已在印度实现工业化，年产量为 30t。

10. 发展生产高附加值产品的有机电解合成

电费价格在有机合成中起关键性作用。对于电费较高的国家，如日本等国，有机合成一般适用于医药、农药、染料、香料等高附加值制品的生产，制品的价值至少要在 2000～3000 日元·kg^{-1}。在医药开发研究中电解合成可用于如下三方面：(1)医药合成过程的改良；(2)新药的探索研究；(3)药品代谢物的合成。另外，在染料、农药、氨基酸、化学试剂、香料等工业中均可应用电合成法。

中国最早开发的有机电合成产品 L-半胱氨酸就是一例。该过程是从毛发等畜产品中提取出的胱氨酸，通过电解还原可以制得用途广泛的 L-半胱氨酸：

$$\begin{matrix}S\text{—}CH_2\text{—}CH(NH_2)\text{—}COOH\\ |\\ S\text{—}CH_2\text{—}CH(NH_2)\text{—}COOH\end{matrix} + 2H^+ + 2e \longrightarrow 2HS\text{—}CH_2\text{—}CH(NH_2)\text{—}COOH \tag{6.14}$$

胱氨酸　　L-半胱氨酸

近 20 年来，这一有机电合成技术在中国的许多地方得到推广，成为生产 L-半胱氨酸的主要方法。

11. 开发能同时得到有机产品和电能的过程

某些有机物在特定的装置内进行阳极氧化可以产生电能，这种装置称为燃料电池。许多有机化合物可以在燃料电池中发生电池反应释放出电能，且反应产物是所需的有机产品，这是一种自发的电合成过程，例如，乙烯氧化生成乙醛是一个自发的化学反应，可设计成如下的燃料电池：

阳极反应：$CH_2{=}CH_2 + H_2O \longrightarrow CH_3CHO + 2H^+ + 2e$

阴极反应：$2H^+ + \frac{1}{2}O_2 + 2e \longrightarrow H_2O$

电池反应：$CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}O_2 = CH_3CHO$

图 6.1 是乙烯氧化制乙醛的燃料电池示意图。乙烯和水蒸气通入阳极部，在钯黑阳极上发生氧化反应生成乙醛。氧气通入阴极部在钯黑阴极上接受电子并与 H^+ 结合生成水。阴、阳两极用石棉片或玻璃纤维片隔开，两极之间充满 85% 的磷酸溶液作为电解液。该装置不仅可以产生电流通过外电阻 R，提供电能，而且能生产出有机产品乙醛。

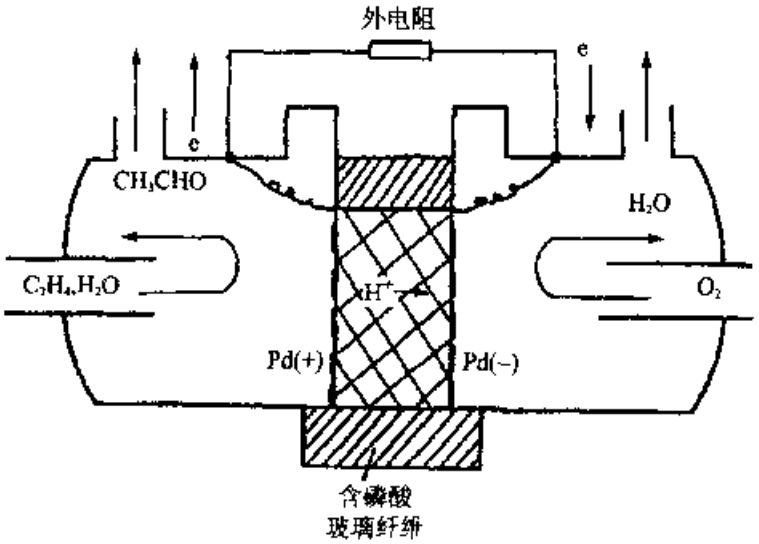


图 6.1 乙烯氧化制乙醛的燃料电池示意图

§6.3 己二腈的电解合成

Nylon66 是由己二酸和己二胺经缩聚反应制得的，美国的年生产量约为 100t。反应式为：

$$n(CH_2)_6(NH_2)_2 + n(CH_2)_4(COOH)_2 \longrightarrow 2nH_2O + \left(C(=O)-(CH_2)_4-C(=O)-NH-(CH_2)_6-NH \right)_n \tag{6.15}$$

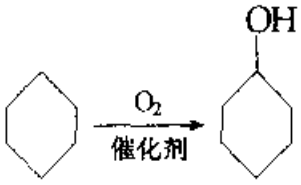
而己二腈是制备己二酸和己二胺的适宜中间体。反应如下：

$$(CH_2)_4(CN)_2 \xrightarrow{H_2O} (CH_2)_4(COOH)_2$$

$$(CH_2)_4(CN)_2 \xrightarrow[H,\ 80\sim90℃]{Ni\text{-}Cr\text{-}Al} (CH_2)_6(NH_2)_2$$

1. 己二腈的传统生产路线——化学合成法

(1) 从环己烷出发：



$$\xrightarrow{HNO_3}(CH_2CH_2COOH)_2\xrightarrow{NH_3}(CH_2CH_2CN)_2 \quad (6.16)$$

(2) 从丁烯出发:

$$CH_2=CH-CH_2-CH_3\xrightarrow[\text{催化剂}]{-H_2}CH_2=CH-CH=CH_2\xrightarrow[\text{催化剂}]{HCN}(CH_2CH_2CN)_2 \quad (6.17)$$

这些方法的缺点是:损耗大,污染严重。

2. 电解合成法原理

阴极:$2CH_2=CHCN+2H^++2e\longrightarrow(CH_2CH_2CN)_2$

阳极:$H_2O\longrightarrow\frac{1}{2}O_2+2H^++2e$

完整的过程是分两步,即原料从丙烯开始:

$$CH_2=CH-CH_3\xrightarrow[\text{催化剂}]{NH_3+O_2}2CH_2=CHCN\xrightarrow{\text{电解}}(CH_2CH_2CN)_2 \quad (6.18)$$

与传统的化学合成法比较:反应(6.16)中硝酸的氧化作用是较难控制的;反应(6.18)中所用原料是丙烯、NH_3 和空气,比反应(6.16)、(6.17)中所用 HCN 烃类等要便宜。当然目前由丁二烯生产己二腈也是大规模生产的路线。

电合成己二腈时,还伴有如下几个副反应:

$$CH_2=CHCN+2H^++2e\longrightarrow CH_3CH_2CN \quad (6.19)$$

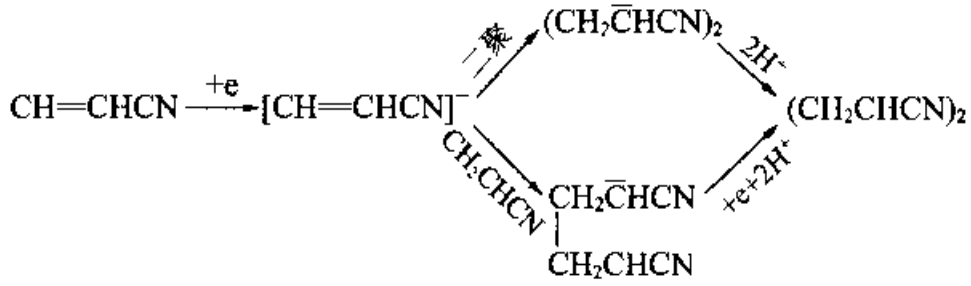
$$CH_2=CHCN\xrightarrow{OH^-}HOCH_2\bar{C}HCN\xrightarrow{H^+}HOCH_2CH_2CN \quad (6.20)$$

$$HOCH_2CH_2CN\xrightarrow{OH^-}{}^-OCH_2CH_2CN\xrightarrow{CH_2=CHCN}O\begin{matrix}\diagup CH_2\bar{C}HCN\\ \diagdown CH_2CH_2CN\end{matrix}$$

$$\xrightarrow{H^+}O\begin{matrix}\diagup CH_2CH_2CN\\ \diagdown CH_2CH_2CN\end{matrix} \quad (6.21)$$

因此丙烯腈在阴极上的氢化二聚生成己二腈仅仅是许多可能进行的反应之一,其

反应机理的第一步是丙烯腈还原生成阴离子自由基，尔后再生成己二腈，并以某种方式发生质子化作用：



(6.22)

实际上，丙烯腈还原聚合反应的电极过程是极其复杂的，这里不详细讨论。

3. 电解方法

(1) 电解液：1965 年设计此生产过程时，人们曾认为要使电解还原聚合反应得以进行，必须保持丙烯腈的高浓度，为使反应物能在电极表面反应，电解液中必须含有 R_4N^+ 季胺盐，而且其浓度必须足够高，以保证电解液具有足够大的导电性。实验还发现若采用阳离子 Li^+ 或 Na^+ 时，反应产物为丙腈(CH_3CH_2CN)，故当时所采用的阴极电解液是一个含水量较低而季胺盐浓度很高的溶液：

$CH_2=CHCN+(CH_2CH_2CN)_2$	32%
H_2O	28%
$(C_2H_5)_4N^+C_2H_5OSO_3^-$	40%

(2) 电解槽：电解槽为压滤式，结构比较复杂，其工作原理如图 6.2 所示。阳极采用 PbO_2/AgO，阳极液是 5% H_2SO_4，在其上进行放氧反应。由于阴极反应在

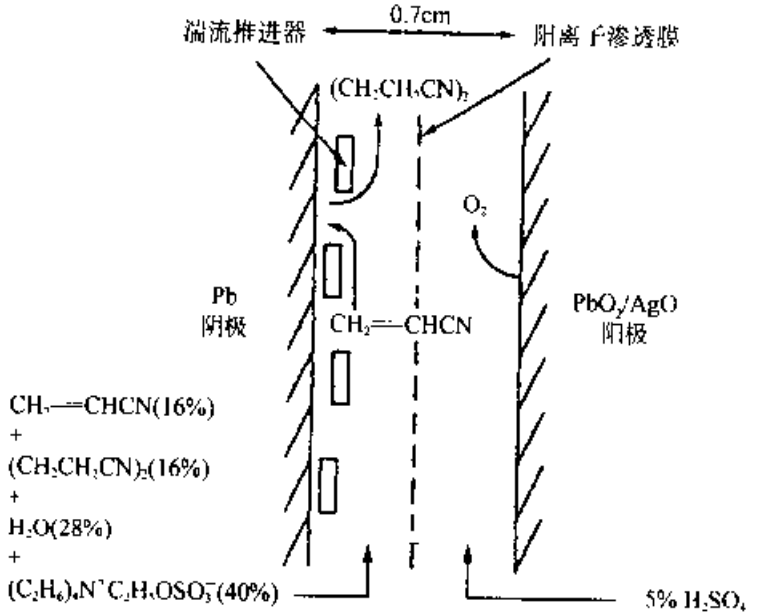
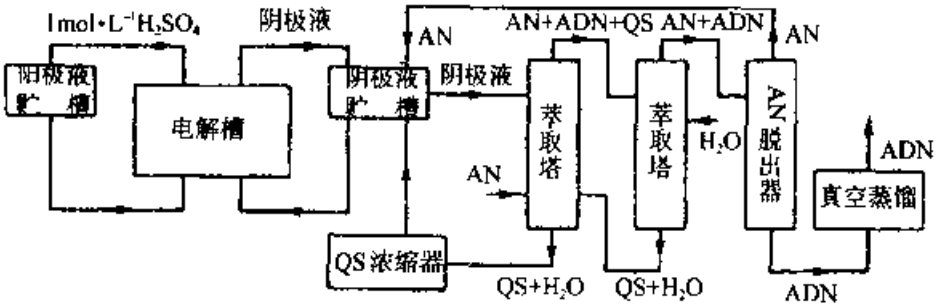


图 6.2　早期生产己二腈的压滤式电解槽示意图

电势比 -1.75V 更负时才能以显著速度进行，故为了尽量减少氢气的放出，应选用氢超电势尽可能高的材料作阴极，通常选用 Pb。由于阴极液会在阳极发生反应，故电解槽装有分离膜，以分离阳极液与阴极液，分离膜选用阳离子渗透膜。槽电压为 11.9V，即

$$V = E_A^{\ominus} - E_C^{\ominus} + |\eta_A| + |\eta_C| + IR_{sol} + IR_{film}$$
$$= 2.50 + 0.8 + 0.7 + 6.2 + 1.69 = 11.9V \qquad (6.23)$$

(3) 生产流程如图 6.3 所示：



AN. 丙烯腈；ADN. 己二腈；QS. 四乙铵硫酸乙酯

图 6.3 己二腈生产流程图

(4) 存在问题：所用电解液的电导性能差，造成欧姆电势降 IR 大，槽电压高，能耗大；需要使用分离膜，增加了 IR 损失，而且为防止导致副产物的碱催化反应，采用了湍流推进器和高流速，增加了电解槽的投资；流程中萃取己二胺和回收季胺盐的设备复杂。

4. 新的改进

自从上述方法投产后，人们继续对其进行更广泛的研究，提出了许多改进措施，使生产过程日臻完善。现将一些主要的改进简介如下。

(1) 德国的 BASF 公司采用低空隙无隔膜电解槽

在这种电解槽中阳极反应不再是放氧反应，而改为：

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad CHOH \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \quad C{=}O + 2H^+ + 2e \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} \qquad (6.24)$$

电解液组成为：

$CH_2=CHCN$	32%
$(CH_2)_2CHOH$	28%
H_2O	16%
Bu_4N^+	1%

(2) 日本的 Asahi 公司采用两相电解法

阴极电解液分为两相，以 Pb 为阴极，水相中含 $CH_2=CHCN$(约 7%) + Bu_4NHSO_4(12%)，

有机相为 $CH_2=CHCN$。

随着电解还原的进行，水相中所减少的丙烯腈由有机相中补给，这实际上就是一种相转移电解法。此法的优点是：(a) 季胺盐用量少；(b) 不用分离膜，槽电压降低；(c) 萃取步骤减少。

(3) Phillips 公司采用无膜电解槽

BASF 法所用电解液含 $(CH_3)_2CHOH$，它在阳极氧化，且在碱催化下易生成 $(CH_2)_2CHO^-$ 的某些衍生物。Phillips 公司采用以下配方的电解液：

K_2HPO_4($1.5mol\cdot L^{-1}$) + $CH_2=CHCN$(6%) + Bu_4NHSO_4(0.03%)，阳极用钢，仍为放氧反应，阴极仍为 Pb。此法槽电压低，而且也消除了副反应。

(4) 新的 Monsanto 过程

Monsanto 公司在 1976 年对原生产方法进行了改革，采用低浓度季胺盐的丙烯腈饱和水溶液进行电解，所用电解液为：

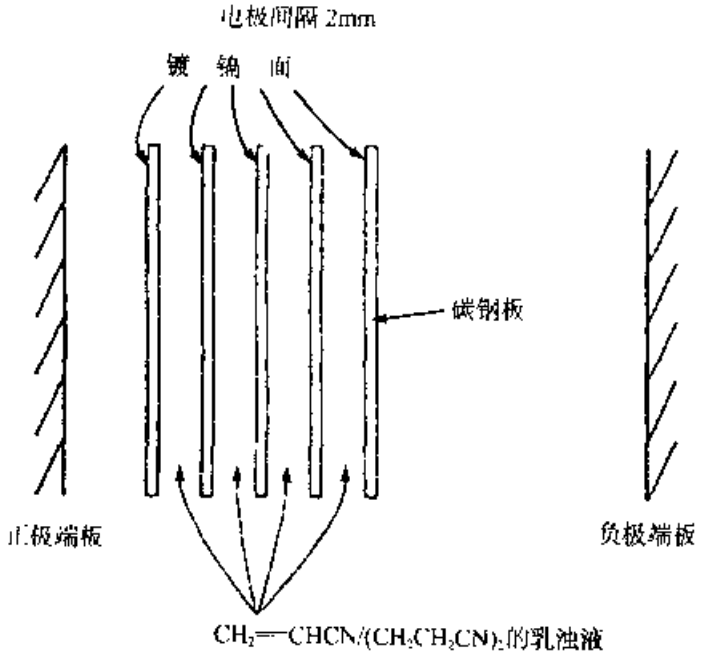
Na_2HPO_4	15%
$C_2H_5(C_4H_9)_2N^+(CH_2)_6N^+(C_4H_9)_2C_2H_5$	0.4%
Na_4EDTA	0.5%
硼砂	2%
$CH_2=CHCN/(CH_2CH_2CN)_2$ 水的乳浊液	

改进前后 Monsanto 过程比较见表(6.3)。

电解在无膜的双极电解槽(见图 6.4)内进行，所用电极是镀镉的碳钢板。电解液中添加剂硼砂和 Na_4EDTA 的作用是降低电极的腐蚀速度；防止过渡金属在阴极表面沉积并对阴极表面有缓慢但连续的更新作用；Na_4EDTA 还可抑制阴极放氢。表 6.3 是改进前后两种生产方法的比较。新过程的主要优点是：不用分离膜；电极间隔从 7.1mm 减少至 2.0mm；溶液电阻率下降，导电性增加，使得槽电压从 11.65V 下降至 3.84V，大大节约了电能；季胺盐用量大大减少；采用连续萃取，简化了己二腈的分离过程；总的费用减少了 10%。

表 6.3 改进前后 Monsanto 过程比较

项 目	早期的 Monsanto 过程	改进的 Monsanto 过程
电解槽型	压滤式带膜单极电解槽	无膜双极电解槽
阴极	Pb	Cd
阳极	PbO_2(+1%AgO)	钢
分离器	离子交换膜 CR61	无
电极间距离/mm	7.1	2.0
阴极电解液	$Et_4N^+EtSO_4^-$(40%) H_2O(28%) CH_2═CHCN $(CH_2CHCN)_2$(32%)	$EtBu_2N^+(CH_2)_6N^+Bu_2Et$ (0.4%) Na_2HPO_4(10%) $Na_2B_4O_7$(2%) Na_4EDTA(0.5%) 饱和 CH_2═CHCN 水溶液
阳极液	H_2SO_4(1 mol·L^{-1})	同阴极液
温度/℃	50	55
己二腈的选择性	92	88
阴极液流速/m·s^{-1}	2	1~1.5
阳极液电阻率/Ω·cm^{-1}	38	12
电流密度/A·m^{-2}	4500	2000
可逆电池电压/V	2.50	2.50
超电势/V	1.22	0.87
IR 溶液/V	6.24	0.47
IR 膜/V	1.69	0
槽电压/V	11.65	3.84
能耗/kW·h·t^{-1}	6700	2500



水中含 Na_2HPO_4(15%)
$C_2H_5(C_4H_9)_2N^+(CH_2)_6N^+(C_4H_9)_2C_2H_5$(0.4%)
Na_4EDTA(0.5%)硼砂(2%)

图 6.4 丙烯腈氢化二聚的 Monsanto 过程

§6.4 四烷基铅

四烷基铅如四甲基铅 TML(tetramethyl lead)或四乙基铅 TEL (tetraethyl lead)是汽油中使用的防爆剂,可提高辛烷值,全世界的耗用量很大,当然用含铅汽油也存在一个污染问题要解决。以前均采用化学合成法。1964 年,在美国 Texas 的 Freeport 实现了电化学的连续生产,年产量为 155400 吨四甲基铅或 18100 吨四乙基铅,而世界需求量约为每年 50 万吨。

1. 基本原理

利用电解 Grignard 试剂,生成活性的烃基离子 R^-,再与铅反应即得烃基铅化合物。Grignard 试剂是有机镁的卤化物 R·MgBr、R·MgCl 等,它可由卤代烃和 Mg 在醚中的反应生成,同时在有机溶剂中可电离。

$$RCl + Mg \xrightarrow{醚} R\cdot MgCl \tag{6.25}$$

离解产物在电极中的反应为:

$$R\cdot MgCl \xrightarrow{醚} R^- + MgCl^+ \tag{6.26}$$

在 Pb 阳极上:$4R^- + Pb \longrightarrow R_4Pb + 4e$ (6.27)

在钢管阴极上:$4MgCl^+ + 4e \longrightarrow 2Mg + 2MgCl_2$ (6.28)

为防止镁在阴极上沉积,可加入过量卤代烃 RCl 等,可与析出的 Mg 重新生成 R·MgCl试剂。

2. 电解槽

电解槽结构示意图见图 6.5,电解槽是一根钢管,直径为 5cm,长度为 75cm,其管壁作为阴极,阳极是填充在钢管里的铅粒,用聚丙烯隔膜和分隔垫块将其与阴极管壁分开,一定数量的这样的管式电解槽以相互平行的方式排列固定构成一壳管式反应器(shell-and-tube reactor),同时,可进行冷却,它是一种三维的填料式电极,提高了生产能力。反应物从顶部加入。这种电解槽创新之处是以添加的铅粒为消耗性阳极。不过,在电解槽中电流的分布是不均匀的,只有靠近阴极的铅表面是反应活性的,而在填充物的中心只有铅粒的相互作用,实际生产中用一铅条(lead rod)作为馈电电极(feeder electrode),以增加与铅粒的电接触,在电解过程中需添加铅粒,以补偿其作为反应物之一而被消耗的部分。

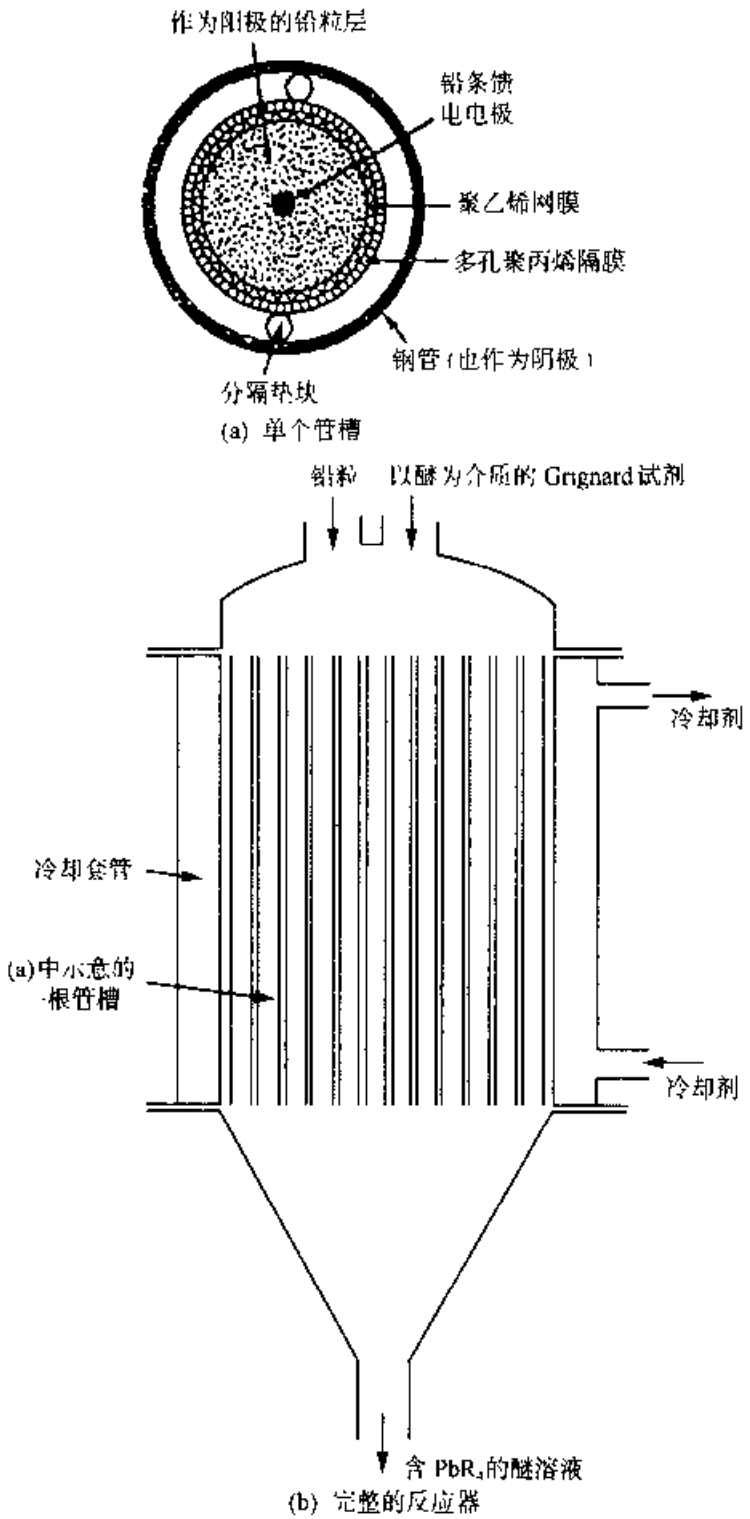
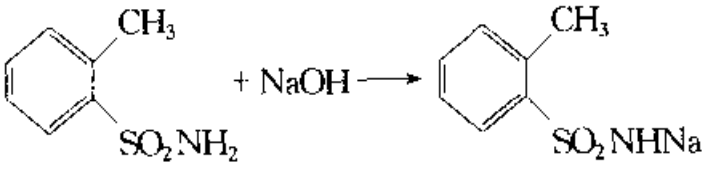


图 6.5 管式电解槽结构示意图

§6.5 糖 精

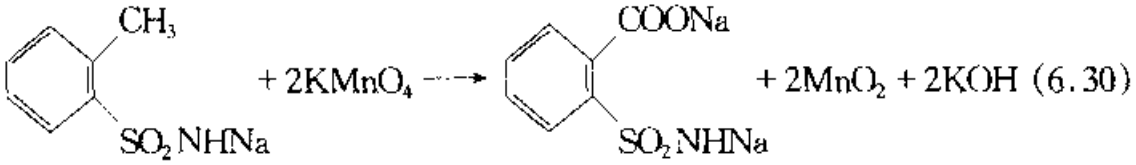
1. 传统的化学氧化法

(1) 原料溶解:



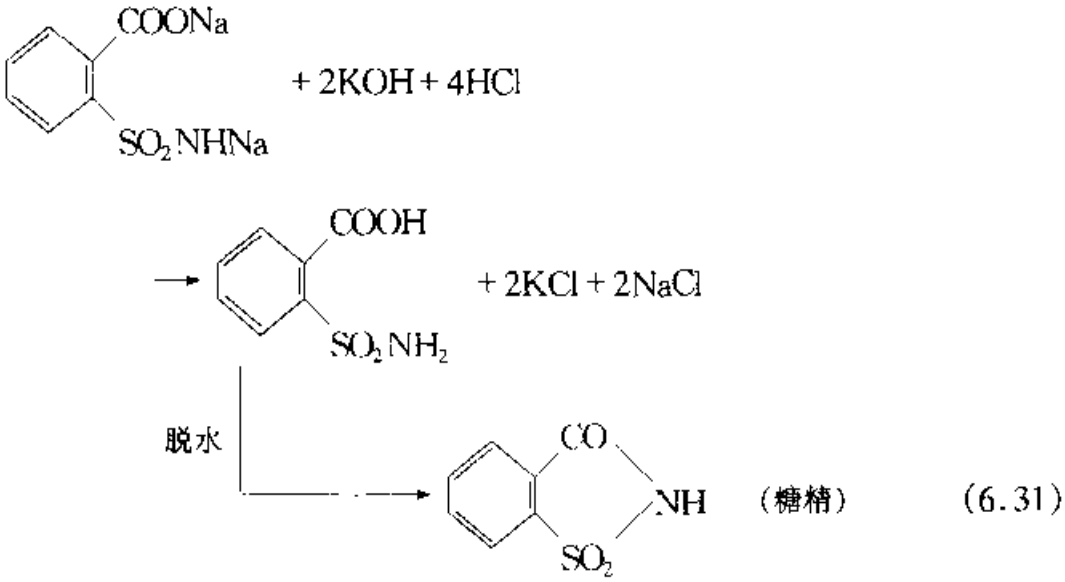
(6.29)

(2) 氧化:



(6.30)

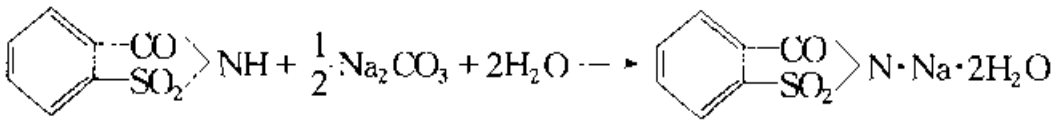
(3) 中和析出:



邻磺酰苯甲酰亚胺

(6.31)

(4) 溶解:



可溶性糖精(或称糖精钠)

(6.32)

分析上述过程不难看出,此方法造成某些物料的不合理消耗,如原料溶解工段需加入碱,而析出阶段又要加入酸去中和碱,最后为制得可溶性的产品还得再加入纯

碱，又如过程中所用氧化剂高锰酸钾被还原后生成 MnO_2，无法在本生产流程中循环使用。

2. 电合成法

采用电合成工艺可大大节省物料，氧化剂可循环使用，中和析出等步骤可以省去，它采用的间接电氧化法，参与电极反应的不是有机化合物本身，而是利用媒介 M^{n+} 在电极上被氧化成高价态离子 $M^{(n+1)+}$，然后在随后的化学反应中，这种离子作为氧化剂去氧化有机物，得到某种产品，而离子本身则被还原为低价态，重新循环使用。用反应式可表示为：

$$\text{阳极反应：}M^{n+} \longrightarrow M^{(n+1)+} + e \tag{6.33}$$

$$\text{化学反应：}M^{(n+1)+} + R \longrightarrow M^{n+} + P$$

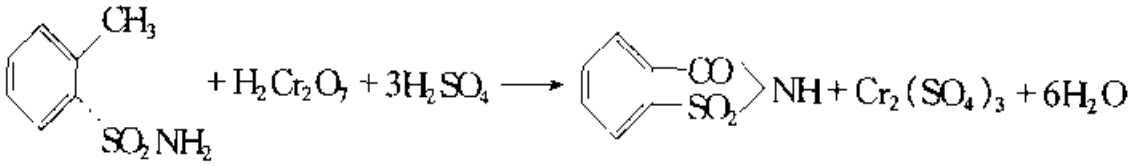
显然这是 EC 机理的反应，有机产物 P 在第二步化学反应中生成。离子 $M^{(n+1)+}$ 起“电流携带体”(current carrier)的作用，在电解氧化的情况下，有时也称为“氧携带体”(oxygen carrier)。糖精生产过程中所采用的氧携带体是 Cr^{6+}，它由 Cr^{3+} 的电解氧化而产生，反应为：

$$2Cr^{3+} + 8H_2O \xlongequal{} 2CrO_4^{2-} + 16H^+ + 6e \tag{6.34}$$

或

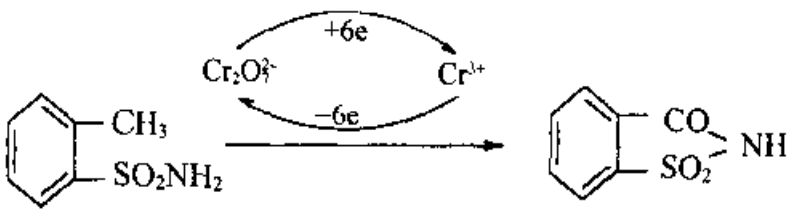
$$2Cr^{3+} + 7H_2O \xlongequal{} Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \tag{6.35}$$

生成的 Cr^{6+} 与邻甲基苯磺酰胺反应，



(6.36)

Cr^{3+} 重新在阳极氧化成 Cr^{6+}，循环使用，而有机反应物则不断被氧化成产品，反应过程也可写成：



(6.37)

电解槽所用阳极为铅板，阴极可用铅或钛等。电流密度为 5000～30000A·m^{-2}，电流效率在 50%～70%之间，整个过程可连续操作，如图 6.6 所示。

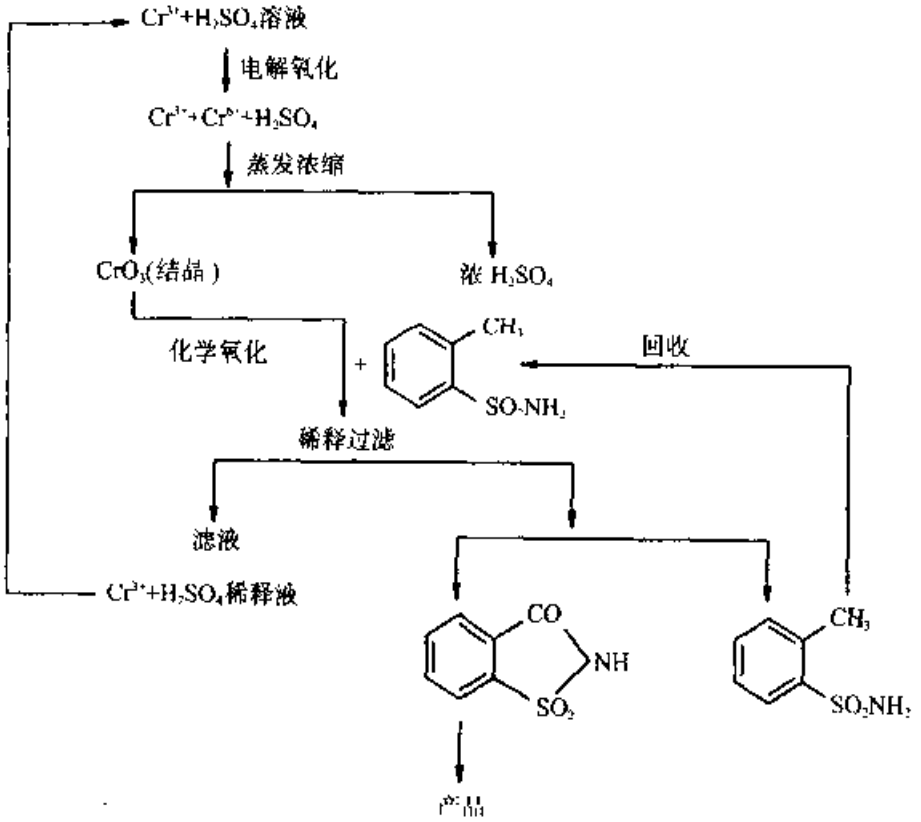
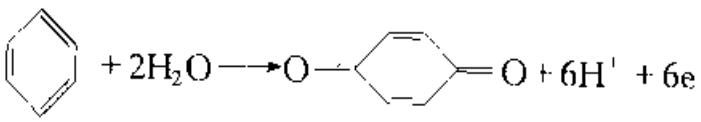


图 6.6 糖精的电化学生产过程示意图

§6.6 苯二酚

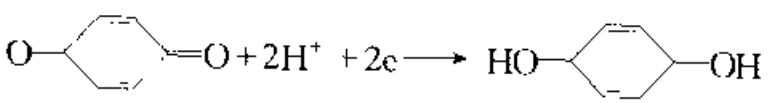
由电化学合成苯二酚也是同时利用阳极和阴极合成的典型例子。

苯在阳极氧化至苯醌：



$$+2H_2O \longrightarrow O-C_6H_4=O+6H^+ +6e \qquad (6.38)$$

在阳极区获得的苯醌进入阴极区，在阴极上还原为苯二酚：



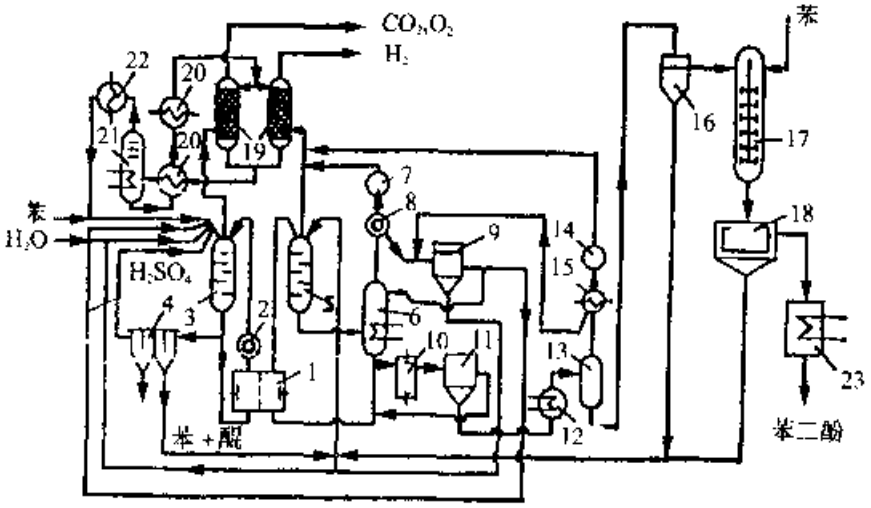
$$O-C_6H_4=O+2H^+ +2e \longrightarrow HO-C_6H_4-OH \qquad (6.39)$$

氧化阶段在 20%硫酸溶液中进行。苯在硫酸溶液中的溶解度不大，因此过程要在强烈搅拌下进行，以达到苯的乳化。含 1%银的铅合金作阳极。为了使苯有效地乳化，阳极液在电极间区域的流动速度应不低于 0.08m·s^{-1}。电极间的空隙约为

2mm。电极高度为 1mm,与阳极液的接触时间为 1.2s。在电流密度为 4.0kA·m^{-2}和上述操作条件下,苯醌在阳极氧化产物中含量约为 3%。

苯醌在阴极区的还原在铅阴极和 15%硫酸溶液中进行。由于苯醌易溶于苯,在阳极液中几乎不转入水相,而苯二酚却相反,易溶于水而不溶于苯,因而过程的工艺流程可以大为简化。过程在装有阳离子交换隔膜的压滤式电解槽内进行。

生产工艺流程如图 6.7 所示。图中用粗线标出的阳极回路中,借助量液泵不断地将苯送入气体分离器 3,混合物脱去电解过程中析出的 O_2 和 CO_2。在系统中循环的阳极液是 20%硫酸和苯的比例为 2:1 的混合物。部分阳极液不断地被送入分离器 4,在其中含醌的苯进行澄清并分离,尔后送入阴极回路的气体分离器 5。在第二个分离器内硫酸溶液被除去电解泥,并返回电解。



1. 电解槽;2,8. 观察孔;3,5. 气体分离器;4. 分离器;6. 蒸发器;
7,14. 真空泵;9. 过滤器;10. 凝聚器;11. 弗洛连斯容器;
12,15,20,22. 冷却器;13. 真空结晶器;16. 压滤器;17. 洗涤塔;
18. 离心分离器;19. 吸收塔;21. 苯蒸出装置;23. 干燥室

图 6.7 苯二酚制造工艺流程

蒸发器 6 用于保持阴极回路的温度不超过 40℃。蒸发器内借助真空泵 7 维持较小的真空度。部分苯被蒸发,使阴极液冷却至所需温度。阴极液由 15%硫酸和苯的比例为 8:1 的混合物组成。随着过程的进行,部分阴极液进入容器 11,使含苯二酚的酸溶液分离。此溶液进入真空结晶器 13,析出的苯二酚结晶在压滤器 16 加以分离,在塔 17 用苯洗涤。苯二酚在离心机上脱去剩余水分,尔后经干燥室 23,干燥后产品送去分装。

电化学方法可制得非常纯净的苯二酚。苯二酚按参与反应的苯计,总产率达

80%，直流电能消耗 15000kW·h·h^{-1}，1 吨苯二酚需消耗 0.940 吨苯和 165000kW·h 电能。

§6.7 有机化合物的电化学氟化

1949 年，美国的赛蒙斯(J. H. Simons)指出许多有机化合物在无水的氢氟酸液体中有相当大的溶解度，并形成导电溶液，此种溶液可在以 Ni 为阳极、钢为阴极的无隔膜槽中电解，阴极析氢气，镍阳极上发生有机物的完全氟化，生成高氟化产物，过程控制电压使无游离态的 F_2 释放。并加入 NaF 或 KF 以增大液态 HF 的导电性和有机化合物的溶解性。这样的过程称为“电化学氟化”。后来的研究表明，这一过程的机理在于电解过程中，镍阳极表面上形成了镍的高价氟化物 NiF_3 和 NiF_4，它们起着强氟化试剂的作用。

人们对此最有兴趣的是全氟代产品的生产。有机烃、醇、醛、酮等的全氟代化合物有一罕见的特点是：可形成表面自由能十分低的表面。例如，当其浓度仅为 0.01%时，就可使水的表面张力从 72dyn*·cm^{-1} 降至 15～20dyn·cm^{-1}，而如果用烃类表面活性剂使水的张力降低 30～35 dyn·cm^{-1}，所需浓度要比此值大 10 至 100 倍。所以全氟代化合物在作为特种表面活性剂物质方面有极其重要的应用。

塑料王(聚四氟乙烯)的生产，采用一种乳液聚合法，其中需要用到全氟化合物，例如，以$(CF_3)_2\cdot CF\cdot(C_2F_4)_n CF_2\cdot COONH_4$ 作为表面活性剂。有一种含有全氟代化合物的所谓“轻水”(light water)是高效灭火剂，它能迅速形成大量泡沫，扩展到燃烧着的石油上面，把火扑灭，广泛应用于炼油厂、飞机等。

电氟化过程在制造全氟烷基磺酸方面获得最广泛的应用。全氟烷基磺酸是在铬酐介质中稳定的有效表面活性剂，是镀铬用的添加剂，可明显减少铬酐在电解槽中的损耗。

由于氟的高度活泼性和毒性，用一般化学方法生产全氟化合物是十分困难的，采用电化学方法却能比较容易地实现有机物的全氟化。从 1949 年实现小规模电解生产以来，此法已有很大发展，到目前为止，已生产的一些典型产品如表 6.4 所示。

---

* 非法定单位，1dyn = 10^{-5}N。

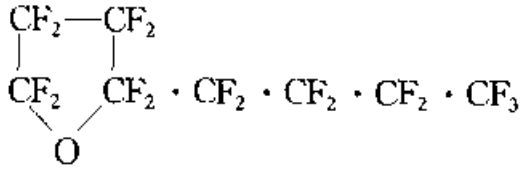
表 6.4 通过电氟化得到的一些典型产品

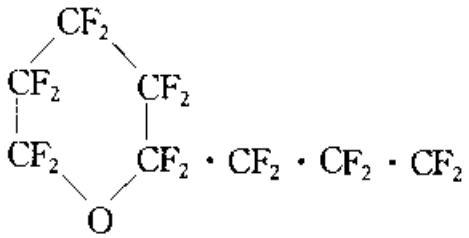
原 料	主产品	评 价
$CH_3(CH_2)_nCH_3$	$CF_3(CF_2)_nCF_3$	产率低
$CF_2(CH_2)_nCH_3$ 或		
$CH_3(CF_2)(CH_2)_{n-1}CH_3$	$CF_3(CF_2)_nCF_3$	产率较高
环己烷，苯，萘	—	不生产全氟代品
$CCl_2{=}CCl_2$	$CFCl_2CFCl_2$	产率和电流效率高
$CH_3(CH_2)_nOH$	全氟化碳，全氟代酰氟，全氟代醚	产率低
环醚，聚醚	全氟代同型物	产率较低
羧酸，酸酐	全氟代酰氟，全氟化碳，全氟代醚*	产率低
酰氯，酰氟	全氟化碳，全氟代酰氟，全氟代醚*	产率中等
二酰氟	全氟代二酰氟，全氟代酰氟，全氟化碳	产率低
醛，酮	全氟代酰氟，全氟化碳	不生产全氟代醛，酮
醚	全氟代酰氟等	不生产全氟代醚
伯胺，仲胺	*N*-氟化的全氟代胺和 NF_3	产率中等
叔胺	全氟代叔胺和 NF_3	产率中等
硫醚	$(R_f)_2SF_4$，R_fSF_5	产率中等
$CH_3(CH_2)_nSO_3H$	全氟化碳，$CF_3(CF_2)_{n-1}CF_3$	全氟磺酰氟的产率低
$CH_3(CH_2)_nSO_2Cl(F)$	$CF_3(CF_2)_nSO_2F$	高于全氟羧酸酰氟的产率
NH_3**	NF_3	
H_2O	F_2O	
CS_2	CF_3SF_3，SF_6，CF_4 等	
K_2SO_4	SO_2F_2，SOF_2，F_2O	

* 含六个或六个以上碳原子的羧酸给出全氟环醚，常常是主要的产物；

** 注意：在产物中可能有 NF_2H 和 NFH_2，它们很不稳定，当 NF_2H 处于液态时至少可能自发爆炸。

目前世界上用电氟化方法生产全氟化物的工厂主要是 3M 公司(minnesota mining and manufacturing co.)。它们生产一种叫“FC-75”的商品是下面两种醚的混合物：





FC-75 的主要物理性质列在表 6.5 中，其中还同时列出另一种称为 FC-43 的商品的特性，它的成分是全氟化三丁基铵 $(C_4F_9)_3N$(perfluorotributylamine 或 heptacosafluorotributylamine)。

电化学氟化是一个阳极过程，例如，丁酸的氟化反应：

$$CH_3CH_2CH_2COOH + 18F^- \longrightarrow CF_3CF_2CF_2COF + 8HF + 18e \qquad (6.40)$$

电解是在液态 HF 中进行，为增加溶液的导电性需加入 KF 或 NaF。

电氟化过程的基本特征为：

1.反应在较低的温度 -10℃ ～25℃下进行，这样可以保留某些官能团，如—COF，$-SO_2F$ 等，在较高的温度下直接氟化这类官能团将易失去。

表 6.5　FC-43 和 FC-75 的主要物理性质

	FC-43	FC-75
相对分子质量	671	～338
沸程/℃	170～180	99～107(95%)
流点/℃	-50	-62_{max}
密度(25℃)/g/mL	1.872	1.77
黏度(25℃)/cSt*	2.74	0.65_{min}
折射率(25℃)	1.2910	1.277
表面张力(25℃)/(dyn/cm)	16.1	13.5～18.0
比热(25℃～40℃)/(J/g)	1.13	1.04
蒸发热/kJ/mol	46.44	36.40
蒸气压(25℃)/kPa	3.03	—
楚顿常数	24.6	23.3
介电强度(ASTM-D877)/kV	40	35_{min}
介电常数(25℃)/100Hz	1.86	1.86
功率因素(25℃)/100Hz	<0.0005	0.0005
体积电阻系数(25℃)/Ω·cm	10^{11}～10^{16}	6×10^{14}

* 非法定单位，$1St=10^{-4}m^2/s$。

2.最好的阳极材料是镍，要求纯度>99.9%。

3.电解过程中无游离态 F_2 放出。尽管工作电压高达 5～6V，此值已高于氟电极所相应的可逆电势(25℃时，KF + HF 系统中氟电极的可逆电势为 1.77V，利用熔融 KF、HF，250～280℃时，其可逆电势为 1.75V，KF·2HF 系统可逆电势为 1.90V)。

4.与大多数电解过程相比，本过程进行的速度是慢的，最大可用电流密度很小，一般在 200～350mA·m^{-2}。

5.当使用新电极时会出现诱导期，此期间即使在低电势下也有游离 F_2 放出。

由上可见，阳极氧化过程是十分复杂的，其详细机理目前尚不清楚。有人认为这是一个涉及自由基的阳极反应。而有实验证据表明阳极 Ni 在电解过程中可能已生成 NiF_3，NiF_4，并以该形式参与了反应过程。

表 6.6 列出了某些有机酰氟 RCOF 或酰氯 RCOCl 进行电氟化的条件及其产品情况。

表 6.6 某些全氟羧酸的电氟化条件

原料	重量/kg	浓度/%	反应时间 /h	产物总重量/kg	目的产物重量/kg	产率/%
CH_3COF	796	4.5	1145	–	1040	71
$CH_3(CH_2)_2COF$	202	5.0	711	189	176	35.8
$CH_3(CH_2)_6COCl$	216	9.0	–	338	61	11

注：1 电解在一电解槽中进行，阳极面积 10.2m^2，电流范围在 1650～1955A，槽电压 5.45～5.9V，电流密度约为 0.016～0.019A·cm^{-2}；

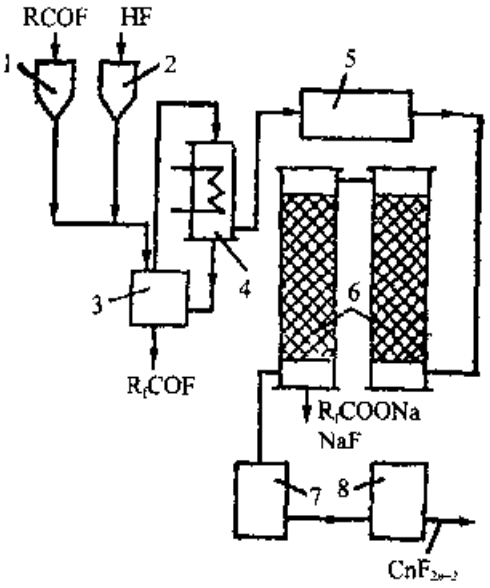
2.产物根据其沸点可从出口氢气冷凝得到或在槽的底部放出；

3.除了酰氟，其他原料电氟化时均需在液态 HF 中加 NaF 以使溶液有适当的电导率。

通用的电化学氟化工艺流程如图 6.8 所示。

氟化时形成的气体混合物含有氢和氟有机产物，由电解槽 3 经过回流冷却器 4，使自电解槽带出的氟化氢冷凝。然后气体混合物送入吸收塔 5，用氟化钠捕集氟化氢蒸气，接着送入碱性洗涤塔 6。在这里含活泼氟原子的产物发生水解。例如氟化乙酰氟时生成的三氟乙酰氟水解成三氟乙酸盐。低沸点产物在压缩后发生凝聚，氢气则排入大气。

洗涤液内的三氟乙酸盐用一般方法转变为三氟乙酸。高级全氟羧酸用作乳化剂。在这些物质的类似合成中，酸的酰基氟不溶于氟化氢，在电解槽底部以液层分出。水解这一液层时获得最终产物。



1,2. 供料料斗；3. 电解槽；
4. 回流冷却器；5. HF 吸收塔；
6. 碱性洗涤塔；7. 压缩机；8. 冷凝器

图 6.8 电化学氟化工艺流程

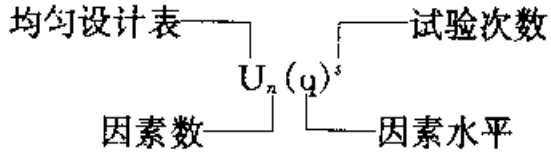
§6.8 均匀设计法在有机电化学合成工艺中的应用

在有机电合成工艺研究中，当因素较多时，常用正交设计法进行试验。正交设计要求在试验范围内将试验点安排得“均匀分散，整齐可比”。例如安排 9 个水平的试验，至少要试验 9^2 次，才能做到“均匀分散，整齐可比”。正交设计法为了照顾“整齐可比”，试验点并未做到“均匀分散”，而为了要达到“整齐可比”，试验点的数目就必须较多。

我国数学家方开泰将数论方法和多元统计理论相结合提出了完全从均匀性出发的试验设计方法——均匀设计法。此法不仅考虑正交设计的“整齐可比”性，而且让试验点在试验范围内充分“均匀分散”，从而使试验点具有充分的代表性，通过

较少次数的试验就能反映出试验范围内事物变化的主要规律。

均匀设计法与正交设计法一样，也需要按照规格化的表格设计实验，均匀设计法使用的表称为 U 表，每个 U 表还附带一个使用表。U 表的符号为



U 表列出了各因素的各个水平的安排规则，使用表指出了根据因素数的不同应该选择哪些列来安排试验。表 6.7(a)是均匀设计表 $U_7(7^6)$，可安排 6 因素 7 水平的试验，共进行 7 次试验。

表 6.7(a)　均匀设计表 $U_7(7^6)$

列号 / 试验号	1	2	3	4	5	6
1	1	2	3	4	5	6
2	2	4	6	1	3	5
3	3	6	2	5	1	4
4	4	1	5	2	6	3
5	5	3	1	6	4	2
6	6	5	4	3	2	1
7	7	7	7	7	7	7

表 6.7(b)是表 $U_7(7^6)$的使用表。一般文献中只给出了试验次数为奇数的均匀设计表，使用时应根据因素的水平数选用，例如做 7 水平的实验用 $U_7(7^6)$表，做 5 水平的试验选用 $U_5(5^4)$表等等，当水平数为偶数时用比它大一的奇数表划去最后一行即可，例如 $U_6(6^6)$是 $U_7(7^6)$表划去最后一行得到的。

表 6.7(b)　$U_7(7^6)$表的使用表

因素数	列　号					
2	1	3				
3	1	2	3			
4	1	2	3	6		
5	1	2	3	4	5	
6	1	2	3	4	5	6

图 6.9 是对 2 因素 11 水平试验设计的试验布点情况，从布点图可以直观地看出布点是均匀分布的。

均匀设计法有一系列优点：

(1) 布点均匀，代表性好；

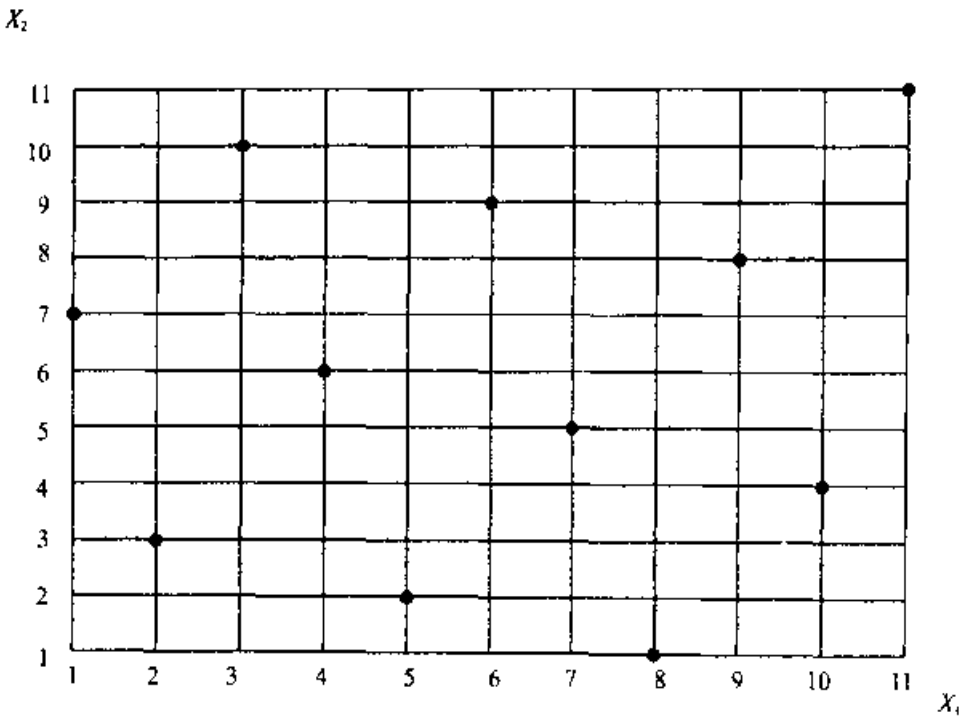


图 6.9 两因素均匀设计布点图

(2) 每个因素每个水平只做一次试验,试验次数与水平数相等;例如做一个 5 因素 31 水平的试验,若用正交设计法,试验总数至少需 961 次,而用均匀设计法,只需 31 次便可达到相同的效果;

(3) 可以用计算机处理试验所得到的数据,给出定量方程式,从而分析工艺条件对产率(或某些因素对某项指标)的影响。

因此将均匀设计法运用到精细化工中可以事半功倍,尤其在多水平工艺研究的试验设计中效果更为显著。

现以锰盐间接电氧化法制苯甲醛的研究为例,阐明均匀设计法的具体应用。

锰盐间接电氧化制苯甲醛的基本反应:

阳极反应(槽内):$4Mn^{2+} \longrightarrow 4Mn^{3+} + 4e$

化学反应(槽外):$4Mn^{3+} + C_6H_5CH_3 + H_2O \longrightarrow 4Mn^{2+} + C_6H_5CHO + 4H^+$ (6.41)

1. 按均匀设计法确定实验方案

研究中选择了 $X_1(MnSO_4)$、$X_2((NH_4)_2SO_4)$、$X_3(H_2SO_4)$3 种物质的浓度及 X_4(反应温度)、X_5(槽电压)、X_6(电氧化时间)6 个因素进行考察,采用 $U_6(6^6)$均匀设计表(见表 6.8)安排实验,各因素考察范围如下:

表 6.8　均匀设计表 $U_6(6^6)$

实验号	1	2	3	4	5	6
1	1	3	2	6	4	5
2	2	6	4	5	1	3
3	3	2	6	4	5	1
4	4	5	1	3	2	6
5	5	1	3	2	6	4
6	6	4	5	1	3	2

X_1:0.48～1.00 mol·L^{-1}　X_2:0.15～0.6 mol·L^{-1}　X_3:4.3～9.5 mol·L^{-1}
X_4:20～35℃　X_5:2.5～4.5V　X_6:2.0～7.0 h

将 $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6$ 分为 6 个水平列于表 6.9，随后按 $U_6(6^6)$ 表作 6 次实验，实验条件和结果如表 6.10 所示。

表 6.9　水平因素表

因素	1	2	3	4	5	6
X_1	0.48	0.58	0.68	0.78	0.88	1.00
X_2	0.15	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
X_3	4.3	5.0	5.8	6.5	8.0	9.5
X_4	20	22	24	27	30	35
X_5	2.5	3.0	3.4	3 7	4.0	4.5
X_6	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0

2. 主要试剂与仪器

所用试剂均为分析纯：一水硫酸锰，硫酸铵，硫酸，二硫化碳，甲苯，二甲苯

HXB-10A 型电镀整流器，量程 15V，10A，东莞市虎门龙眼电化厂生产。

SC-7 型气相色谱仪，四川分析仪器厂生产。

3. 媒质电氧化

媒质硫酸锰在 H 型烧结玻璃分隔式电解槽内进行电氧化。阳极、阴极均为铂片，有效面积各为 10.4cm^2，极间距 5.0cm。

阳极液：含硫酸锰、硫酸铵及硫酸的水溶液；

阴极液：含硫酸铵及硫酸的水溶液。

用亚铁离子标准溶液滴定阳极液中的三价锰的含量，指示剂为苯代邻氨基苯甲酸。

电流效率按下式计算：

$$\eta\% = \frac{c_{(Mn^{3+})}VF}{I \cdot t} \times 100\% \tag{6.42}$$

式中，$c_{(Mn^{3+})}$，V，F，I 和 t 分别为 Mn^{3+} 的体积摩尔浓度、阳极液体积、法拉第常数、电氧化过程中的平均电流和电氧化时间。

水浴恒温，阳极液用磁力搅拌。槽电压恒定，用安培表测出电流强度，每小时读数一次，根据读数算平均电流强度。

阴极液、阳极液各 0.150 L。

表 6.10 $U_6(6^6)$ 实验方案

	1	2	3	4	5	6
X_1/mol·L^{-1}	(1)0.48	(2)0.58	(3)0.68	(4)0.78	(5)0.88	(6)1.00
X_2/mol·L^{-1}	(3)0.30	(6)0.60	(2)0.20	(5)0.50	(1)0.15	(4)0.40
X_3/mol·L^{-1}	(2)5.0	(4)6.5	(6)9.5	(1)4.3	(3)5.8	(5)8.0
X_4/℃	(6)35	(5)30	(4)27	(3)24	(2)22	(1)20
X_5/V	(4)3.7	(1)2.5	(5)4.0	(2)3.0	(6)4.5	(3)3 4
X_6/h	(5)6.0	(3)4.0	(1)2.0	(6)7.0	(4)5.0	(2)3.0
Y_1(实)/%	29.6	16.3	16.5	41.8	64.2	7.8
Y_1(计)/%	29.6	16.3	16.5	41.8	64.2	7.8
Y_2(实)/%	22.7	83.3	70.8	97.5	87.1	58.1
Y_2(计)/%	22.7	83.3	70.8	97.5	87.1	58.1
Y_3(计)/%	52.3	99.6	87.3	139.3	151.3	65.9

4. 甲苯氧化

甲苯氧化在带搅拌的四口圆底烧瓶中进行。将电氧化后的阳极液倒入烧瓶中，搅拌下加热至所需温度。将甲苯加入，搅拌，恒温下反应至溶液的颜色褪尽。分出水相，并用加氢汽油尽可能地将残留在其中的有机物萃出；水相用活性碳吸附，以除去杂质。加酸调节 pH 值后返回电解槽中再生。

5. 苯甲醛的测定

取少量反应后有机相，用二硫化碳为溶剂，配制成稀溶液，准确加入一定体积的二甲苯作内标物进行色谱分析。

气相色谱分析条件：

毛细管色谱柱：长 25m，直径 0.33mm，固定相为 CPB-10；载气(N_2)流速：20mL·min^{-1}；柱温：85℃；分流：10 mL·min^{-1}；尾吹：25 mL·min^{-1}；空气流速：350 mL·min^{-1}；氢气流速：30 mL·min^{-1}(点火时为 70 mL·min^{-1})。

6. 实验数据的回归分析

对均匀设计得到的实验数据，采用多元线性回归分析，分别求出工艺条件与三价锰的产率、工艺条件与电流效率的线性关系，从而找到既可得到高的三价锰的产率又可得到高的电流效率的较佳工艺条件。对表 6.10 数据进行多元回归得三个回归方程为(计算程序略)：

$$Y_1(\text{计})(\text{三价锰产率}/\%) = -232.5X_1 - 17.07X_2 - 21.24X_3 - 8.775X_4 + 18.87X_5 - 12.85X_6 + 566.9 \quad (6.43)$$

$$Y_2(\text{计})(\text{电流效率}/\%) = -576.0X_1 + 196.5X_2 - 9.544X_3 - 22.04X_4 + 45.50X_5 - 8.980X_6 + 944.9 \quad (6.44)$$

$$Y_3(\text{计}) = -811.7X_1 + 225.5X_2 - 29.21X_3 - 30.76X_4 + 75.40X_5 - 20.66X_6 + 1441.9 \quad (6.45)$$

复相关系数：$R_1 = 1.000$，$R_2 = 1.000$，$R_3 = 1.000$，说明变量间线性相关。

通过对回归方程的分析，我们拟定取工艺条件 $X_1 = 0.48\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，$X_2 = 0.60\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，$X_3 = 5.8\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$，$X_4 = 25℃$，$X_5 = 4.0\ \text{V}$，$X_6 = 6.0\ \text{h}$ 时做了两次平行实验，得到三价锰产率和电流效率的平均值分别为 97.1% 和 89.9% 的满意结果。

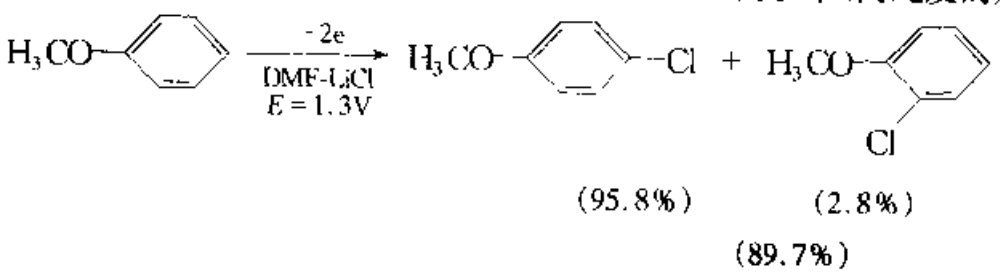
综上所述，如将均匀设计法用于有机电化学合成工艺研究，较正交设计法，做较少次数的试验就能获得最佳结果，有事半功倍之效。此法的应用将会越来越广。

§6.9　国外有机物电解合成研究动向

国外利用电解合成精细化学品的研究开发极为活跃，特别是欧、美、日本等国的研究成果最多。现将近十多年来国外研究的重要有机物电解合成反应简介如下。

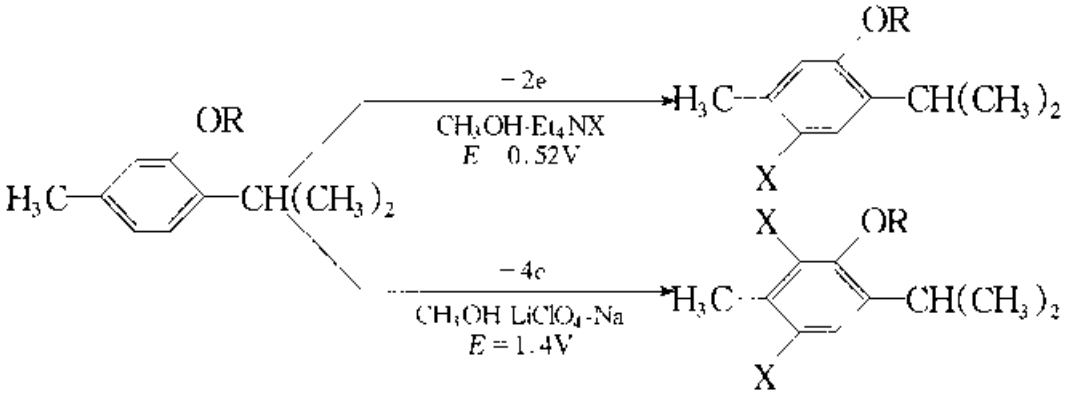
§6.9.1　阳极氧化反应

a. 具有电子供给基的芳香环选择卤素化反应。例如，由苯甲醚可电解合成苯甲醚一氯化物或苯甲醚二氯化物，这些电解反应可得到高收率、高纯度的产品。



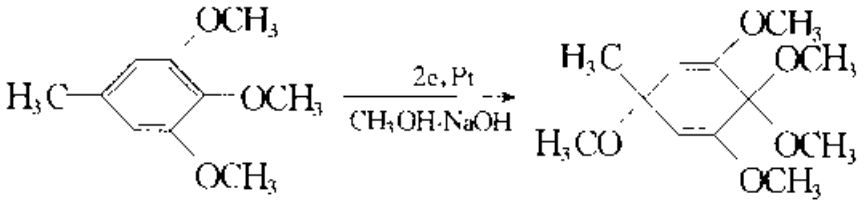
(6.46)

5-甲基-2-异丙基苯酚的电解反应可制得一卤化物或二卤化物，其反应式如下：

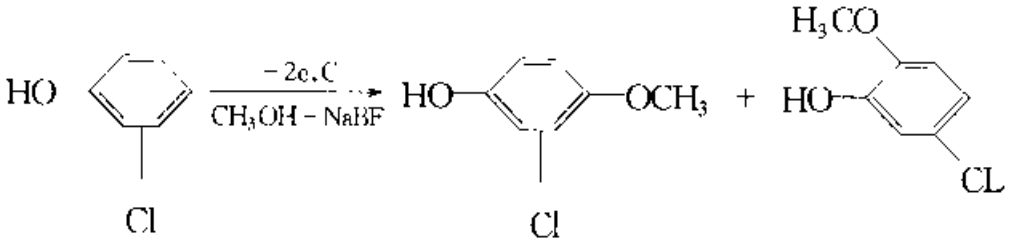


(6.47)

b. 酚类或苯甲醚类的阳极氧化物电解反应可合成醌类和氢醌类化合物，反应式如下：



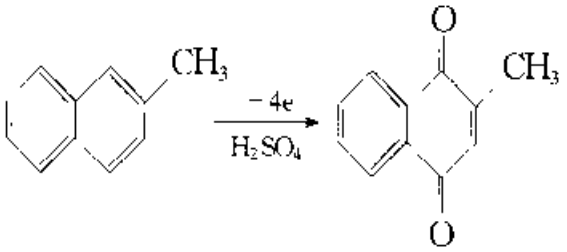
(92%) (6.48)



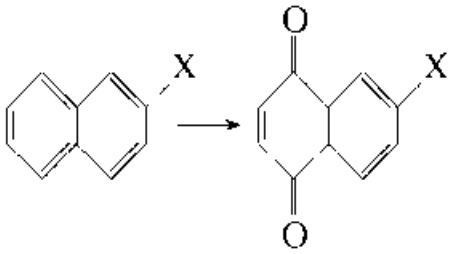
(56%－64%) (4%－9%) (6.49)

这类产品可作为高级色素，医药和农药的原料。

c. 萘类经阳极氧化电解可生成萘醌，此反应发生于电子密度大的环上。例如：

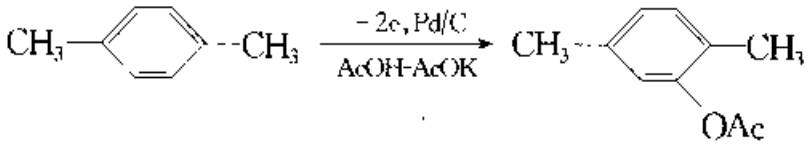


(6.50)



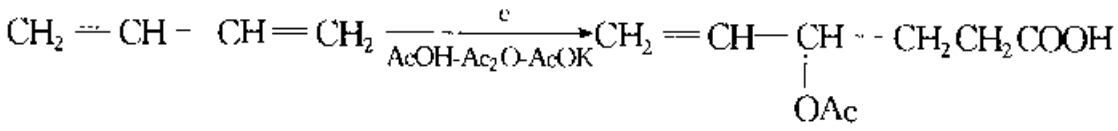
(6.51)

d. 对二甲苯 AcOH-AcOK 溶液中用 Pd/C 电极进行氧化，附加乙酰氧基，可生成 6-乙酰氧基对二甲苯，其收率为 52%。



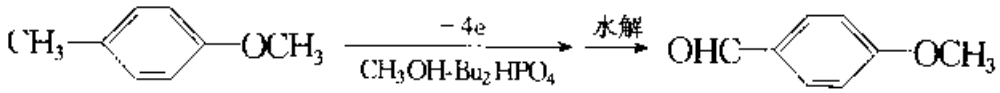
(6.52)

e. 脂肪族烯类化合物的附加反应也可利用阳极氧化进行。例如孟山都公司利用丁二烯的阳极氧化电解生成 4-乙酰氧基己烯酸，其收率为 85%。



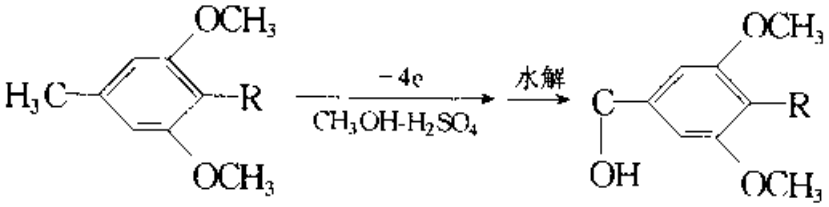
(6.53)

f. 苄基醇类衍生物或芳香族醛类的制造。这些制品用途广，过去是利用接触式空气氧化法制取，但选择性和收率都不能满足要求，而利用电解阳极氧化制造，收率高，制法简便。例如，日本扶桑化学公司将对甲氧基甲苯进行阳极氧化，电解生成对甲氧基苯甲醛，其收率为 86%。其反应式如下：



(6.54)

日本大冢化学公司开发的医药原料 3,4,5-三甲氧基苯甲醛或 3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲醛正在进入工业化阶段，电解反应收率高，其过程如下：

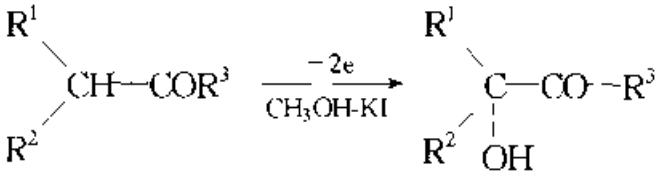


(6.55)

其中 R=OCH_3 时，收率为 94%，R=OH 时，收率为 91.5%。

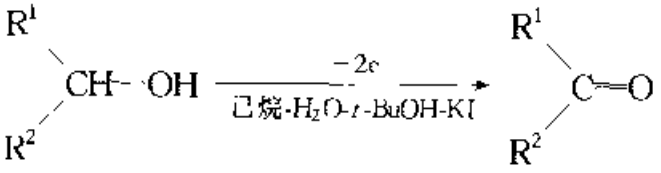
g. 利用卤素离子为电解质在羰基的 α 位置上直接导入羟基。例如，日本东洋

曹达公司利用本反应合成了多种化合物，具有广泛的用途，其通式为：

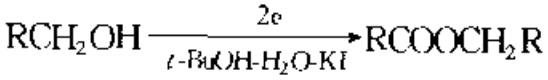


（收率 67%） (6.56)

h. 醇的氧化。例如日本庄野达哉公司将仲醇氧化成酮，将伯醇氧化成酯或羧酸。这类化合物的电解合成反应比化学合成简便，收率也高。其反应式如下：

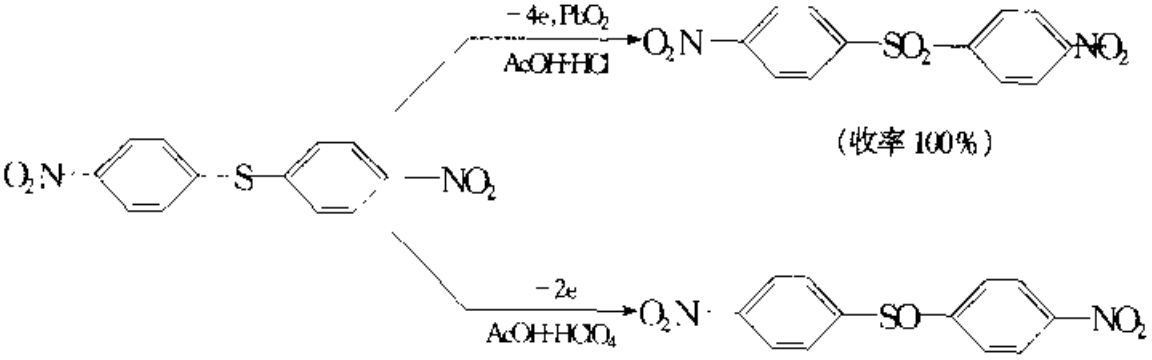


（收率 87%～97%） (6.57)



（收率 62%～84%） (6.58)

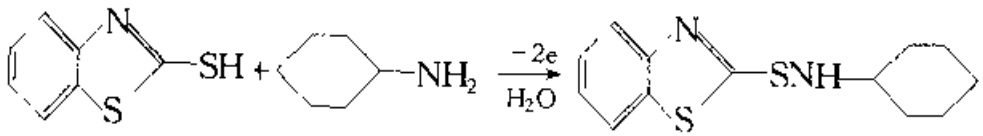
i. 硫醚的氧化。例如，日本和歌山精化公司将 4,4′－二硝基苯硫醚阳极氧化成 4,4′-二硝砜，收率高。这些产品是耐热性树脂及农药中间体的合成原料。



（收率 100%）

（收率 67%） (6.59)

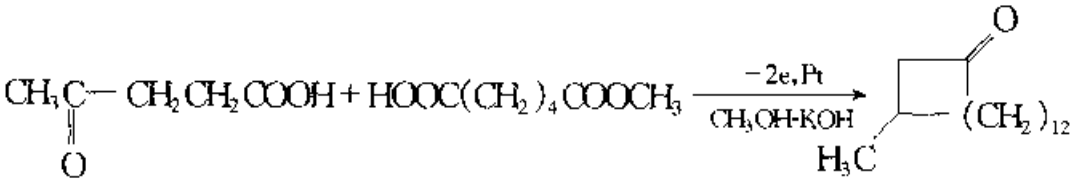
j. 氧化偶联反应。含硫化合物与胺类等的氧化偶联生成物是橡胶促进剂和抗氧剂。例如日本大内新兴化学公司利用阳极氧化将 2-巯基苯异噻唑与环己胺偶联生成 2-巯基环己胺苯并噻唑，收率为 98%。



(6.60)

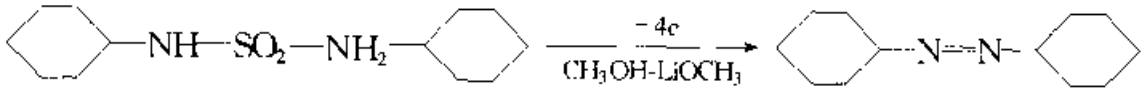
日本旭化成公司利用脂肪族羧酸的 Kolbe 反应异分子偶联氧化反应合成香料

中间体。例如戊酮酸与己二酸单甲酯电解合成可得高级香料的中间体 3-甲基环十五烷酮。



(收率 67%)　　(6.61)

据德国专利 Ger Offen 2807746(19)9 介绍，环己胺砜经氧化可得到高收率(90%)的偶氮环己胺。例如：

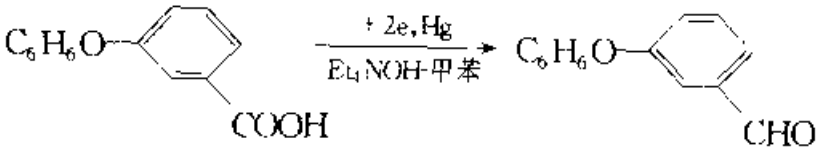


(6.62)

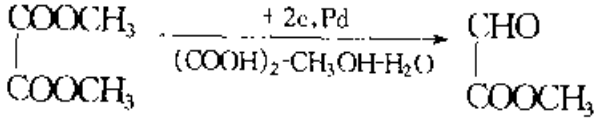
§6.9.2　阴极还原反应

1. 官能基的转换

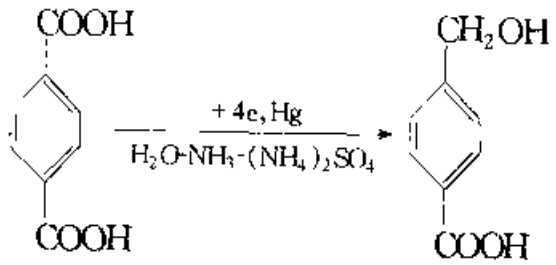
选择羟甲基位置进行还原，制造所需要的化合物。此电解阴极还原收率高，对制造农药中间体具有很大的意义。例如日本住友化学公司将间苯氧基苯甲酸进行阴极还原可得到间苯氧基苯甲醛，其收率为 77%，宇部兴产化学公司将乙二酸甲酯还原成乙醛酸甲酯，其收率为 80%。Standard Oil 公司将对苯二甲酸还原成羟苄基甲酸，收率为 93%。而日本大冢化学公司将对羟基苯甲酸电解还原成对羟基苯甲醇，收率为 90%。它们的反应式如下：



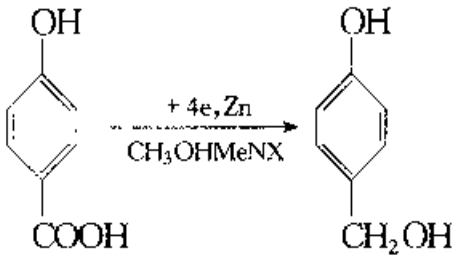
(6.63)



(6.64)

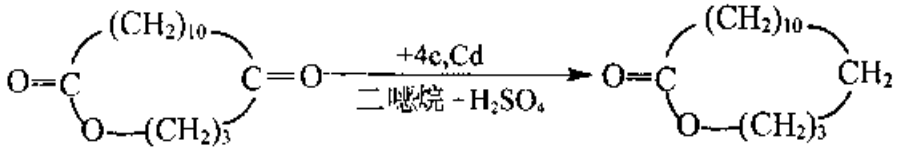


(6.65)



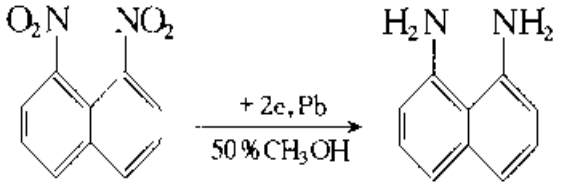
(6.66)

日本旭硝子化学公司利用不对称电极在羟基上进行电解还原制造十五烷酸，收率高。例如，将环十五烷酮酸进行阴极还原可制造环十五烷酸，其收率为90%。



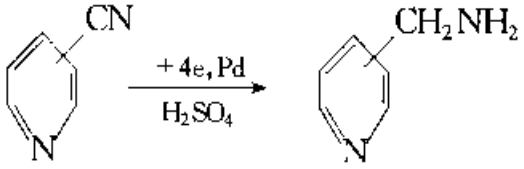
(6.67)

日本田道制药公司将1,8-二硝基萘进行电解可制得1,8-二氨基萘，其收率为95.2%。



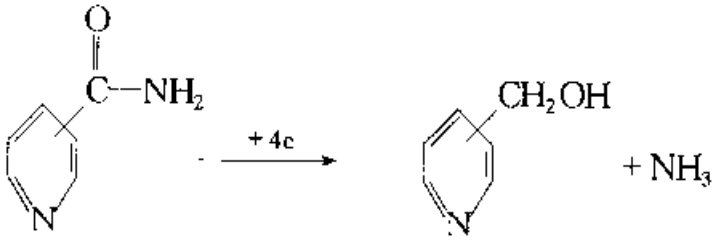
(6.68)

Reilly Industies公司将含氮芳香族化合物进行阴极电解还原，目前正在实用化。例如，将2-或4-氰基吡啶使用流通式隔膜电解槽在稀硫酸溶液中以Pb为填充床阴极进行电解合成，据称生产量为$10t \cdot a^{-1}$。

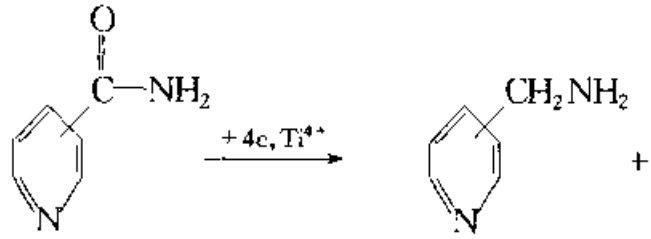


(6.69)

该公司又将2-或4-吡啶甲酰胺进行阴极还原制造相应的醇或胺。此种电解工艺是以Pb金属作填充阴极的隔膜电解槽，电解液为稀硫酸，电流密度为0.012～$0.030A \cdot cm^{-2}$，可得到高收率的目的产物。

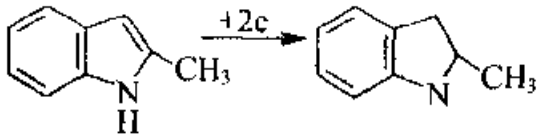


(6.70)



(6.71)

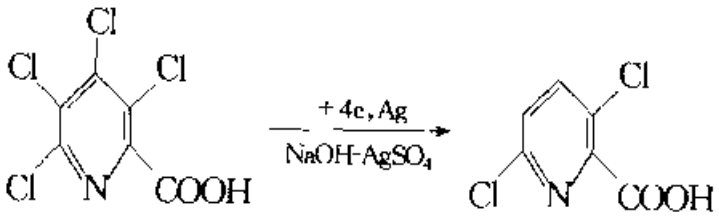
又将2-甲基吲哚进行阴极还原制得2-甲基二氢吲哚。此工艺的电解液为稀硫酸，在隔膜电解槽内装置复型Pb电极，目的物收率高，选择性也高，但电流效率只有50%。



(6.72)

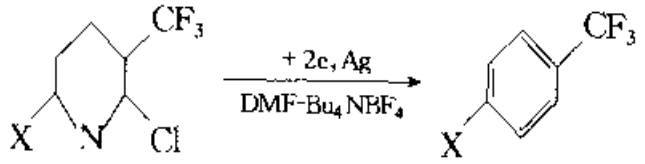
2. 脱离反应

多氯吡啶衍生物的阴极还原，能选择性地进行脱氯反应。利用此反应可制造除草剂的中间体。例如道化学公司将3,4,5,6-四氯-2-吡啶甲酸进行阴极还原生成3,6-二氯-2-吡啶甲酸，其收率为92.2%，卜内门公司的3-三氟甲基吡啶的制造，其收率为70%～80%。



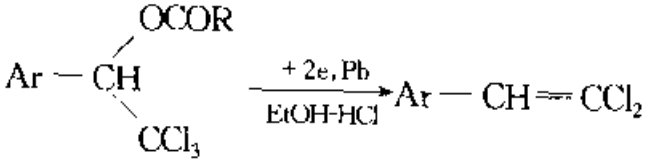
(6.73)

其中，



X=H, Cl

日本庄野达哉公司将三氯甲基甲醇的衍生物进行阴极还原，引起1,2-脱离反应，生成1,1-二氯乙烯衍生物，收率为89%～96.2%。其通式如下：



(6.74)

3. 偶联反应

利用电极还原，可将同一分子进行偶联。例如美国 Electrosynthesis 公司正在进行由甲醛水溶液电解还原生成乙二醇的工业化开发。加拿大的两家电力公司(Hydro Quebec 和 Ontario Hydro)也正在试验研究。此工艺采用离子交换膜电解槽，石墨阴极，电解液为 37%～52%的甲醛、1.0mol·L^{-1}甲酸钠和 1%甲酸四甲铵的水溶液，电流密度为 0.4A·cm^{-2}，槽电压为 40V，温度为 80℃，可得到高的选择率和电流效率。

综上所述，国外利用电解反应合成化学品的研究很多，尤其是日本、德国和美国等。随着电解槽、电极、隔膜等新材料的开发，利用电解合成化学品的开发研究将会得到进一步发展。

参 考 文 献

[1] Tse-Lok Ho, Distinctive Techniques for Organic Synthesis, A Partical Guide, Word Scientific, Singapore, 1998
[2] 王光信，张积树，有机电合成导论，化学工业出版社，1997
[3] J. Volke and F. Liska, Electrochemistry in Organic Synthesis, Springer, Berlin, 1994
[4] D. Pletcher, Industrial Electrochemistry, Chapman and Hall, New York, 1982
[5] A. T. Kuhn, Industrial Electrochemical Processes, Elsevier, New York, 1971
[6] 吕恩雄，有机电合成研究动向，精细石油化工，1992，5：41
[7] 李建生，有机电解合成工业有待发展，精细石油化工，1992，5：37
[8] 郑录，罗兰，应用媒质的间接电有机合成，大学化学，1998，2：8
[9] 江琳才，电合成的某些新进展，化学通报，1995，10：1
[10] 程华，袁挽香，间接电化学合成香草醛，精细化工，1993，3：16

第七章　电化学传感器

§7.1　概　述

传感器(sensor)可视为信息采集和处理链中的一个逻辑元件,1983 年在日本福冈举行的"第一届国际化学传感器会议"中首次采用的专业名词——化学传感器(chemical sensor)代表着可用以提供被检测体系(液相或气相)中化学组分实时信息的那一类器件。

众所周知,人们具有"五官感觉",即所谓的视觉、味觉、触觉、嗅觉、听觉,通过各种感觉器官,人们才能了解世界、认识自然、感知周围发生和变化的一切,从而改造自然,推动人类社会的进步,促进科学技术的发展。传感器技术就是实现"五官感觉的人工化",即通过传感器的开发研究,依据仿生学技术,实现"人造"的五种感官。

如果从可以感知光和力的传感器的研究算起,传感器的研究历史十分久远。人们早已知道的所谓"光电效应"、"压电效应"等各种效应是利用物理现象转化为各种信息的过程,这就是物理传感器的研究范围。物理传感器的研制开发依附于半导体技术的研究成果,而目前的半导体技术正向微型化、集成化、超微技术加工、超微集成加工等方向发展,所以物理传感器的技术也随之同步发展,尤其是超微机械加工技术的应用是非常引人注目的领域。

与物理传感器不同,化学传感器的检测对象是化学物质,在大多数情况下是测定物质的分子变化,尤其是要求对特定分子有选择性的响应,即对某些特定分子具有选择性的效果,再转换成各种信息表达出来。这就要求传感器的材料必须具有识别分子的功能。当前传感器开发研究的一个方面重点就是开发具有识别分子功能的优良材料。

化学传感器研究的先驱者是 Cremer,1906 年,Cremer 首次发现了玻璃膜电极的氢离子选择性应答现象。随着研究的不断深入,1930 年,使用玻璃薄膜的 pH 值传感器进入了实用化阶段。以后直至 1960 年,化学传感器的研究进展十分缓慢。1961 年,Pungor 发现了卤化银薄膜的离子选择性应答现象,1962 年,日本学者清山发现了氧化锌对可燃性气体的选择性应答现象,这一切都为气体传感器的应用研究开辟了道路。1967 年以后,电化学传感器的研究进入了新的时代,特别是近十多年来的迅速发展令人瞩目。

化学传感器的发展,丰富了分析化学并简化了某些分析测试方法,同时,也促进了自动检测仪表和分析仪器的发展。使某些实际分析测试得以用价廉设备解决某些领域的复杂问题,可节省大量的设备及其维护成本和培训费用。因此,化学传感器的技术是适合我国国情的一种有效的分析手段。

§7.1.1 化学传感器分类

化学传感器的检测对象为化学物质,如按检测物质种类可以分为:以 pH 传感器为代表的各种离子传感器,检测气体的气体传感器以及利用生物特性制成的生物传感器等等。图 7.1 列出了化学传感器的种类。

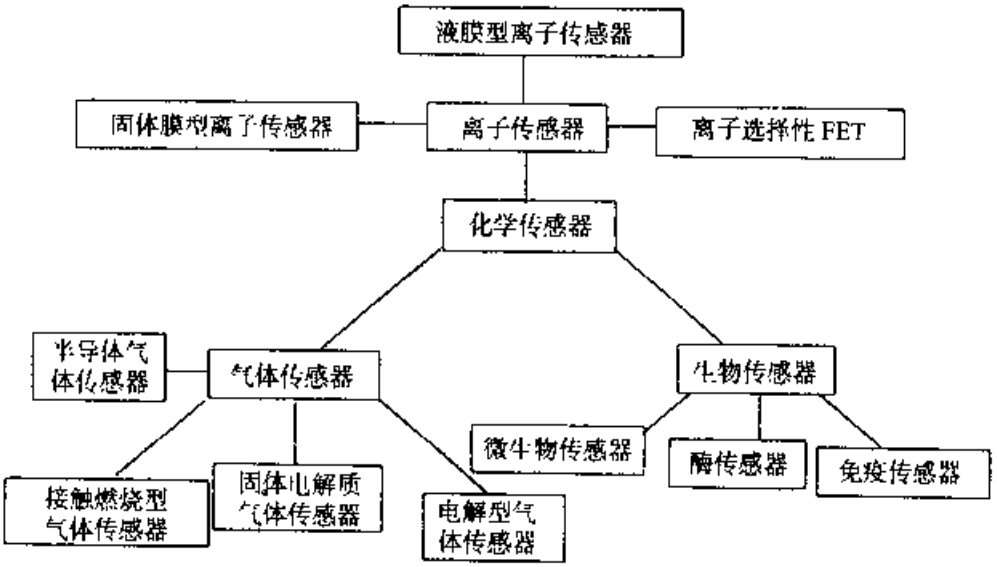


图 7.1 化学传感器的种类

化学传感器依据其原理可分为:(1) 电化学式,(2) 光学式,(3) 热学式,(4) 质量式等。电化学式传感器又可以分为电位型传感器、电流型传感器和电导型传感器三类。电位型传感器(potentiometric sensors)是将溶解于电解质溶液中的离子作用于离子电极而产生的电动势作为传感器的输出而取出,从而实现离子的检测;电流型传感器(amperometric sensor)是在保持电极和电解质溶液的界面为一恒定的电位时,将被测物直接氧化或还原,并将流过外电路的电流作为传感器的输出而取出,从而实现离子的检测;电导型传感器是将被测物氧化或还原后电解质溶液电导的变化作为传感器的输出而取出,从而实现离子的检测。

§7.1.2 电位型传感器简介

电位型传感器通过测定电极平衡电位的值来确定物质的浓度。在已有的电位

型传感器中，研究最多的是离子传感器，而离子传感器中出现最早研究得最多的是pH传感器。

离子传感器也叫做离子选择性电极(ion-selective electrode, ISE)，它响应于特定的离子，其构造的主要部分是离子选择性膜。因为膜电位随着被测定离子的浓度而变化，所以通过离子选择性膜的膜电位可以测定出离子的浓度。

离子传感器的主要构造示意图如图7.2所示。通常由参比电极、内部标准溶液、离子选择性膜构成。内部标准溶液一般为含相同离子的强电解质溶液(0.1mol·kg^{-1})，也有的传感器不用内部标准溶液，而是金属和离子选择性膜直接相连。作为参比电极，一般使用饱和甘汞电极(SCE)或者Ag-AgCl电极。

离子传感器中内部参比电极和外部参比电极之间的电位差即为膜电位。也有把外部参比电极组合成一体化的传感器。有的传感器还带有温度补偿用的热敏电阻。

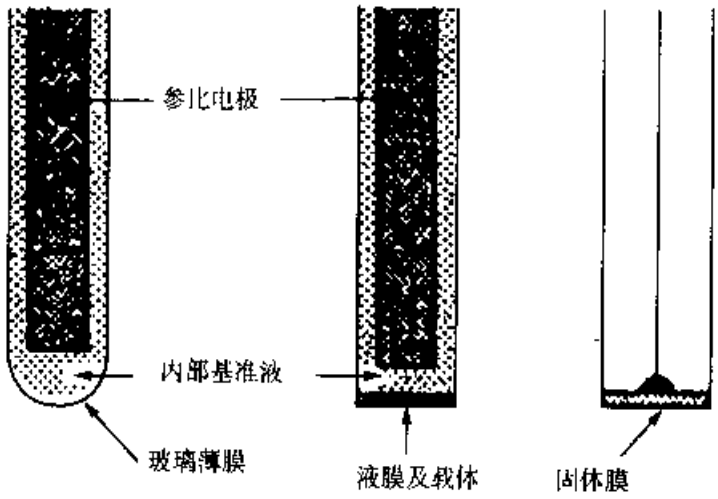


图7.2 离子传感器的构造

一般说来，设电极膜是对某种阳离子M^{n+}有选择性穿透的薄膜，当电极插入含有该离子的溶液中时，由于它和膜上的相同离子进行交换而改变两相界面的电荷分布，从而在膜表面上产生膜电位。膜电位与溶液中离子M^{n+}活度$\alpha_{M^{n+}}$的关系，可用能斯特方程来表示：

$$\varphi_{膜} = \varphi^{\ominus}_{膜} - \frac{2.303RT}{zF}\lg\frac{1}{\alpha_{M^{n+}}} \tag{7.1}$$

$\varphi^{\ominus}_{膜}$中包含膜内表面的膜电位、内参比电极的电极电势以及除浓度外其他对电极电势的影响因素。

同样，对于阴离子R^{n-}有选择性的电极，则有如下的关系：

$$\varphi_{膜} = \varphi^{\ominus}_{膜} - \frac{2.303RT}{zF}\lg a_{R^{n-}} \tag{7.2}$$

当离子选择性电极与甘汞电极组成电池后，

$$E = \varphi_{参} - \varphi_{膜} = \varphi' + \frac{2.303}{zF}\lg a_{M^{n+}} \tag{7.3}$$

根据上式只要配制一系列已知浓度 M^{n+} 的标准溶液，并以测得的电动势 E 值与相应的 $\lg a_{M^{n+}}$ 值绘制校正曲线，即可按相同步骤求得未知溶液中欲测离子的浓度。

例如，氟离子传感器是以 LaF_3 单晶片作为薄膜，内部标准溶液为 0.1mol·kg $^{-1}$KF 和 0.1mol·kg^{-1}NaCl，可以写成：

$$AgCl + Ag\left|\begin{matrix}F^-\ (0.1mol\cdot kg^{-1})\\ Cl^-\ (0.1mol\cdot kg^{-1})\end{matrix}\right|LaF_3\Big|\text{含 } F^- \text{ 的未知液}$$

对于 pH 传感器，当玻璃膜和氢离子浓度分别为 a_{H^+}，$a^{\ominus}_{H^+}$ 的水溶液接触时，产生的膜电位为：

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{2.303RT}{F}\lg(a_{F^-})_{未知} \tag{7.4}$$

$a^{\ominus}_{H^+}$ 是已知的(内部标准溶液，例如 $a^{\ominus}_{H^+} = 0.1\ mol\cdot kg^{-1}$)，则有：
被测定溶液的 pH 和测定电位 E 之间具有如下关系：

$$\varphi = \left(\frac{RT}{F}\right)\ln\left(\frac{a_{H^+}}{a^{\ominus}_{H^+}}\right) \tag{7.5}$$

$$\varphi = 常数 + \left(\frac{RT}{F}\right)\ln a_{H^+} \tag{7.6}$$

298K 时，

$$E/V = 常数 - 0.05916pH \tag{7.7}$$

如果体系有较高的 Na^+ 存在时，还必须考虑 Na^+ 带来的影响，公式变为：

$$E = 常数 + \left(\frac{RT}{F}\right)\ln(a_{H^+} + K_{H,Na}\cdot a_{Na^+}) \tag{7.8}$$

式中，$K_{H,Na}$ 叫做离子选择常数，$K_{H,Na}$ 愈小，对 H^+ 的选择性越好。

离子传感器是按可以简便地测出离子膜电位的原则设计的。离子传感器研究得较多的是玻璃电极，除测量 pH 的电极外，引进玻璃的成分，已制成了 Na^+，K^+、NH_4^+，Ag^+，Tl^+，Li^+，Rb^+，Cs^+ 等一系列一价阳离子的选择性电极。此外还有各

种膜电极出现，例如用 Ag_2S 压片可制成 S^{2-} 离子选择性电极，已制成了 F^-，Cl^-，Br^-，I^-，CN^-，NO_3^- 等阴离子选择电极。

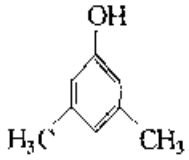
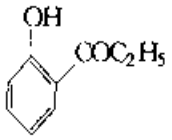
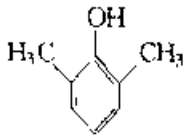
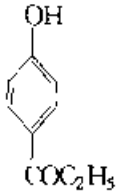
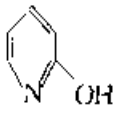
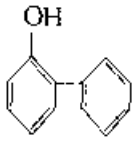
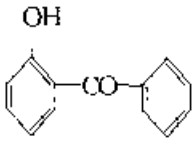
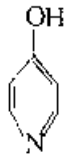
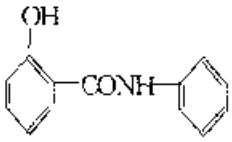
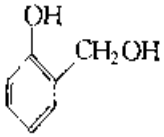
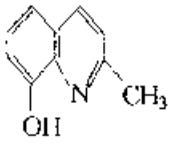
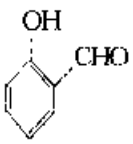
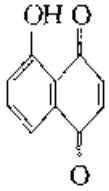
最近几年有关化学修饰电极的研究为新型电位传感器的研制提供了机遇。特别是随着聚合物修饰电极的发展，发现许多物质电化学聚合后制成的修饰电极对pH都有响应，而且抗氧化-还原物质的能力有了很大的改善。最早用作pH电位传感器的化学修饰电极是电化学聚合制得的聚(1，2-二氨基苯)修饰电极。该电极在 pH = 4～10 之间几乎呈能斯特响应，斜率为 53mV/pH，线性相关系数为0.991。这种修饰电极对pH响应的原因是由于电极表面聚合物中胺链的质子化所引起的，在 pH=4 和 5 左右，电位响应最低，是因为聚合物链中质子化位置已饱和的缘故。后来，人们又发现苯酚、苯胺及其衍生物电化学聚合制成修饰电极后同样能用作pH电位传感器。另外，4，4′-二氨基联苯、8-羟基喹啉及一些含羟基、氮原子的芳香化合物经聚合修饰到电极表面后，也具有pH响应的功能。表7.1列出了某些芳香族化合物聚合物修饰电极的pH响应[1]。

化学修饰电极用作离子电位传感器的研究中，除pH电位传感器外，还有阴离子和钾离子电位传感器等。例如，人们在研究聚合物修饰电极时发现：掺杂有 Cl^-，Br^-，ClO_4^-，NO_3^- 等阴离子的导电高分子——聚吡咯(PPy)修饰电极对所掺杂的阴离子具有良好的电位响应，可以制成聚合物掺杂的阴离子电位传感器。对于 Cl^- 掺杂的 PPy 薄膜电极，浸入含有 Cl^- 的溶液中活化一段时间，对 Cl^- 显示了稳定的电位响应。在 10^{-4}～0.1 $mol\cdot kg^{-1}$ 浓度范围内呈现能斯特响应，斜率为 −58～60mV/pCl，检测下限为 3.5×10^{-5} $mol\cdot kg^{-1}$。PPy 薄膜对 Cl^- 良好的电位响应特征可能是由于具有共轭结构的大 PPy 阳离子与掺杂的阴离子之间形成了离子缔合物。

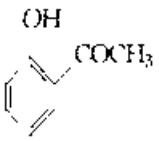
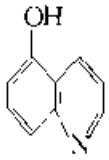
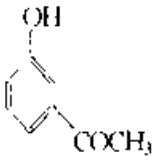
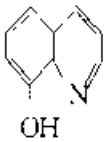
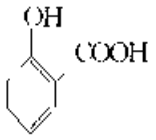
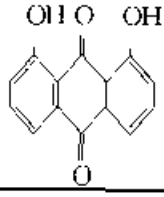
化学修饰电极除了用作离子电位传感器外，采用共价键合的二茂铁修饰电极能用作 L-抗坏血酸的电位传感器，电位响应与 pH=2.2 氨基乙酸缓冲溶液中的 L-抗坏血酸浓度在 10^{-3}～10^{-6} $mol\cdot kg^{-1}$ 之间呈线性关系，电极电势响应斜率为51.5mV，线性相关系数为0.9997。

在电位型传感器的研制中，近年来发展很快的离子选择性半导体场效应器件(ISFET)作为电位传感器具有独特的优点。ISFET是一种将离子选择性敏感膜与半导体场效应器件结合起来的分子或离子敏感器件。ISFET是测定在两种不同物质接触的界面上所产生的界面电位的一种传感器，它的饰造与一般金属栅极的FET一样。一般FET是把栅片压加在金属栅极上，有漏极电流流过时则开始动作。把这个FET的金属栅极取掉，浸入溶液，根据绝缘膜和溶液界面上产生的界面电位而开始动作，这就是ISFET。界面电位随溶液中离子浓度的变化而变化，

表 7.1 某些芳香族化合物聚合物修饰电极的 pH 响应

结构式	mV/pH	服从 Nernst 公式 pH 范围	结构式	mV/pH	服从 Nernst 公式 pH 范围
	59	2.3~9.5		59	2.8~9.1
	59	3.5~9.0		59	4.5~8.5
	59	3.5~9.5		59	4.7~8.0
	59	3.5~9.5		59	4.0~11.4
	59	3.5~9.5		59	6.0~10.5
	59	4.5~9.0		59	4.5~9.0
	59	4.5~7.0		65	4.5~9.0

续表 7.1

结构式	mV/pH	服从 Nernst 公式 pH 范围	结构式	mV/pH	服从 Nernst 公式 pH 范围
	59	5.5~9.0		59	2.5~10.0
	59	4.4~7.5		59	2.5~10.5
	59	4.6~9.0		55	6.0~10.5

同时，改变 ISFET 绝缘膜的种类，传感器可用于测定各种不同的离子，一般 ISFET 的绝缘膜用 Si_3N_4/SiO_2 的双重构造的膜，这个膜的 Si_3N_4 表面有水合作用，从而对溶液中的 H^+ 有响应，这就是所谓 pH 传感器。栅极表面的化学修饰，开辟了电位型传感器的新领域。预计今后在分析测定中的应用会越来越广泛。

§7.2 控制电位电解型气体传感器

§7.2.1 控制电位电解型气体传感器的发展

人类社会文明程度的高速发展对人类生存的地球环境的破坏是我们迈向 21 世纪所面临的一个严肃而尖锐的问题。为了人类自身的生存发展，对大气环境中污染物的排放进行严格控制成为全世界人民的共同呼声。因此，开发气体传感器已成为当务之急。

目前人们对气体的检测手段有很多，主要方法有以下几种：(1)热导分析(常用于气相色谱分析)；(2)磁式氧分析；(3)电子捕获分析；(4)紫外吸收分析法；(5)光纤传感器；(6)半导体气敏传感器；(7)化学发光式气体分析仪；(8)电化学式传感器；(9)化学分析法。

在众多的分析方法中，一些分析方法，如化学发光式气体分析仪等，虽然具有检测灵敏度高、准确性强等优点，但由于仪器体积大，不能用于现场实时监测，而且

价格昂贵,超出一般检测单位的承受能力,所以其应用受到很大限制。有些分析方法,如半导体气敏传感器,灵敏度较低,重现性较差,一般只能用作报警器。而其中的电化学式传感器既能满足一般检测所需要的灵敏度和准确性,又具有体积小,操作简单,携带方便,可用于现场监测且价格低廉等优点,所以,在目前已有的各类气体检测方法中,电化学传感器占有很重要的地位。特别是近些年来控制电位电解型(即电流型)气体传感器的问世,由于其体积小,测量精度高,适用于现场直接监测等优点而受到广泛重视。该类传感器可检测的气体种类之多(达数百种),可检测的气体浓度范围之宽(由 10^{-9}数量级直至百分浓度),应用范围之广是任何一种气体传感器所难以比拟的。

目前,电流型电化学气体传感器有许多种(用于检测不同的气体),其中许多已经商品化。目前商品化的电化学传感器已经可以检测的气体有 O_2,CO,H_2S,Cl_2,HCN,PH_3,NO,NO_2,酒精、肼、偏二甲肼等十几种气体,其主要应用领域有:安全检测,环境监测,以及其他特殊用途。如利用 NO 气体传感器测水泥窑温度,用 O_2 和 CO 气体传感器监测锅炉燃烧效率。

警察局在办理交通事故案件时,用酒精传感器检测司机是否酗酒,能为办案提供科学可靠的证据。这种传感器是根据呼吸中所含酒精气体的分压与传感器的极限扩散电流成线性关系的原理而研制的。在煤矿工业中,为进一步保护矿工的健康和生命安全,开发了一种检测浓度范围在 0~250$\mu L \cdot L^{-1}$的 CO 报警器,另外,还有一种检测甲烷气体含量的电流型气体传感器正在研制中。在临床化学中,为检测血液中 O_2 和 CO_2 气体的分压及血液的酸性环境状况而研制的 O_2 和 CO_2 气体传感器得到很好的应用。这种传感器也能用于非气体物质的检测,有多种用于检测蛋白质、铁含量和 NO_3^- 浓度等的电流型电化学传感器。据报道,D-葡萄糖氧化酶可以被固定在氧电极表面,由于酶的氧化导致工作电极缺氧,通过这种方法,可以对体内、体外的 D-葡萄糖、乳酸盐(酯)、叶黄素、维生素 C、微生物群、多巴胺和水杨酸盐(酯)进行监测。

目前国际上有许多高等学校、科研院所及大公司对电流型气体传感器的科学研究一直在不断地深入开展着,除了继续开发一些新的气体传感器(如 NH_3,O_3,甲醛等)以外,其研究方向大多集中在以下几个方面:

(1) 扩大传感器的检测范围

除了用于检测气体以外,已发展到检测水中的可挥发物质,如水中的 As、Hg 等,从而能提供一个快速、准确和方便的水质检测方法,这对于水质监测有很重要的意义。也有人致力于利用该类传感器检测非电活性物质,如某些碳氢化合物蒸气。在规定的热解条件下将其催化裂解后,就可以用电化学传感器检测其浓度。

还有人利用图像识别技术配合其他一些条件，用少数几种传感器同时检测十多种甚至几十种不同的气体，这对于一些复杂的环境监测具有十分重要的意义。

(2) 延长传感器的使用寿命及实现其小型化

在这方面的研究工作中，固体电解质的研究最为突出，其中尤以固体高聚物电解质(SPE)的研究最为活跃。近年来 Nafion 离子交换树脂在工业电解和化学电源中的应用研究进展很快，这为电化学传感器中固体电解质的研究提供了借鉴，为延长电化学传感器的使用寿命和进一步小型化提供了光明的前景。

(3) 新技术在电化学传感器中的应用

近年发展起来的化学修饰电极和微电极技术与传感器的结合使传感器的噪声大为降低，信号灵敏度显著增大，最终能使传感器的检测下限下降 1～2 个数量级。

§7.2.2 Clark 电极

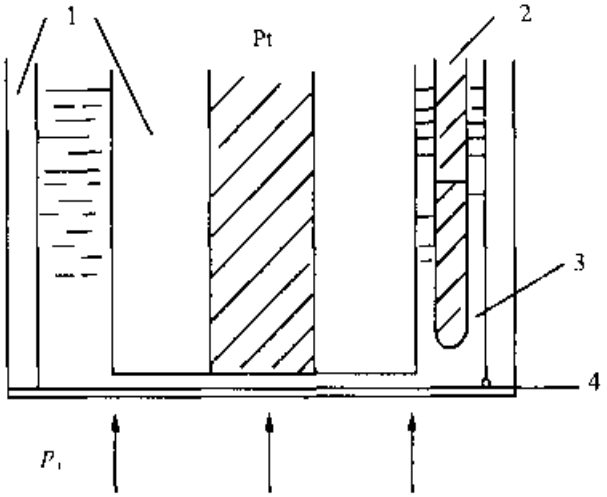
氧气对于人和动物来说是不可缺少的物质，是维持细胞活动的最基本要素。氧气浓度过高或过低都会导致人的不适甚至死亡。另外，氧气在工农业生产中也扮演着十分重要的角色。因此，在许多场合下对氧气的检测都有着十分重要的意义。最早的电流型气体传感器的成功范例是用于氧检测的 Clark 电极。Clark 电极是一种封闭式氧电极，它是用一疏水透气膜将电解池体系与待测体系分开。待测的氧可以通过透气膜扩散到电极内，而待测溶液中的其他杂质不能透过，这样可以有效地防止电极被待测溶液中某些组分污染而中毒。

图 7.3 为 Clark 电极结构示意图。1 是绝缘体，铂电极与 Ag/AgCl 参比电极 2 组合在一起，并且用透气膜 4 与被测溶液隔开，此膜允许被测溶液中溶解的氧通过膜扩散到膜内电解质溶液薄层 3 中，再扩散到铂电极表面进行还原。

氧气进入膜后在电极表面迅速还原，因此，在铂电极附近氧气压为零，这时外电路检测的氧气还原电流正比于气相中氧气的分压，从电流的值可以测定氧气的浓度，这就是 Clark 型氧气电极的基本原理。

在 Clark 电极中存在有两层膜：一是透气膜，它将电极、电解液与待测溶液分开；二是液膜，在透气膜与电极之间保持有一很薄的、由电解液形成的液膜，大约 5～15μm。透气膜一般选用聚四氟乙烯、聚乙烯、天然橡胶、硅橡胶或聚氯乙烯，其中用得最多的是 10～20μm 厚的聚四氟乙烯膜。

Clark 电极主要用于溶氧的检测，这种氧传感器由于液膜的存在，气体要到达电极表面必须经过液相扩散，因此，气体扩散到电极表面的速度很慢，气体在液膜中的扩散成为整个电极过程的控制步骤，使传感器的响应时间较长。另外，这种结构的氧传感器响应信号低，温度系数大。



1 绝缘材料;2 Ag/AgCl 参比电极
3. 电解质溶液;4. 透氧膜
图 7.3 Clark 电极结构示意图

§7.2.3 控制电位电解型气体传感器的结构原理

在 Clark 电极的基础上,通过近二三十年的研究发展,电流型气体传感器的种类有很多。它们具有一些共同特性:

(1) 都有供气体进入的气室或薄膜

(2) 一般有三个电极

(3) 有离子导电性的电解质溶液

下面以 CO 气体传感器为例,介绍常规控制电位电解型气体传感器的结构和原理。图 7.4 是实际电流型气体传感器的几何结构。图 7.5 是 CO 电化学气体传感器在多孔电极上反应原理的图解。

该类传感器的整个工作过程分为以下几个步骤:

(1) 被测气体进入传感器的气室

这个过程可以通过气体的自由扩散完成,也可以通过机械泵入。气体可以直接进入传感器,也可以先通过一个过滤器。在这里过滤器的作用一是保护传感器,滤掉被测气体气流中的颗粒;二是提高传感器系统的选择性,这可以通过滤掉有电活性的干扰气体或者由化学反应将这些气体转变成宜于检测的形式。例如,在测 NO 和 NO_2 混合气体中 NO 含量时,可以用一个充分浸润三乙醇胺的过滤器除去气流中的 NO_2 气体,有效地避免了 NO_2 气体的存在对 NO 气体检测的干扰。反之,若要测 NO_2 气体的含量,可以在上述数据基础上,不用过滤器测 NO 和 NO_2 气体的总量,两者差减即得 NO_2 的含量。

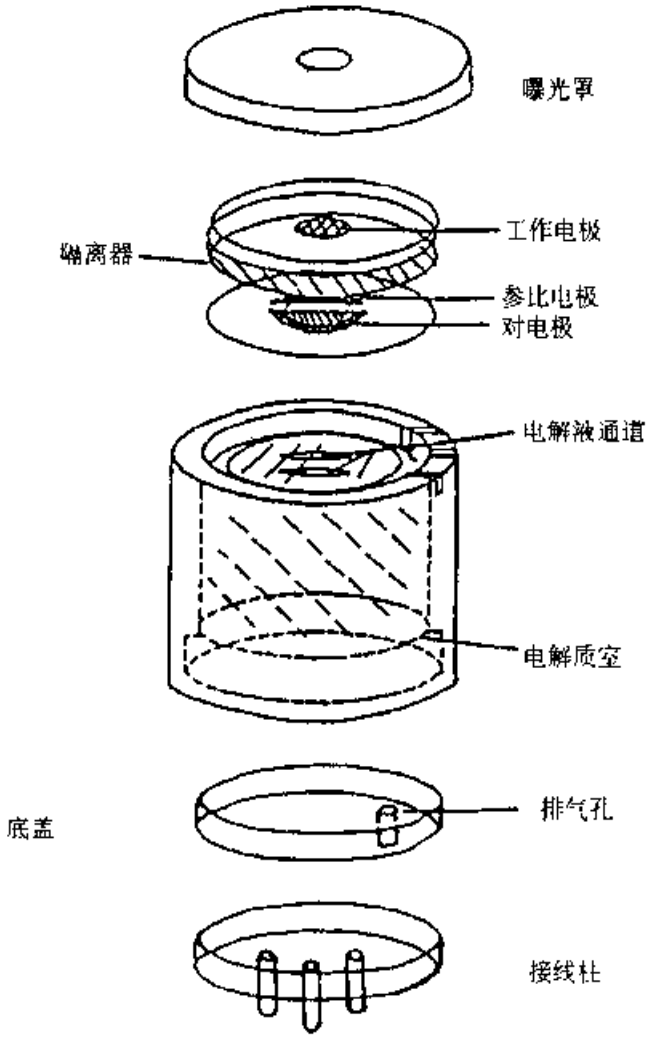


图 7.4　实用电流型气体传感器的结构示意图

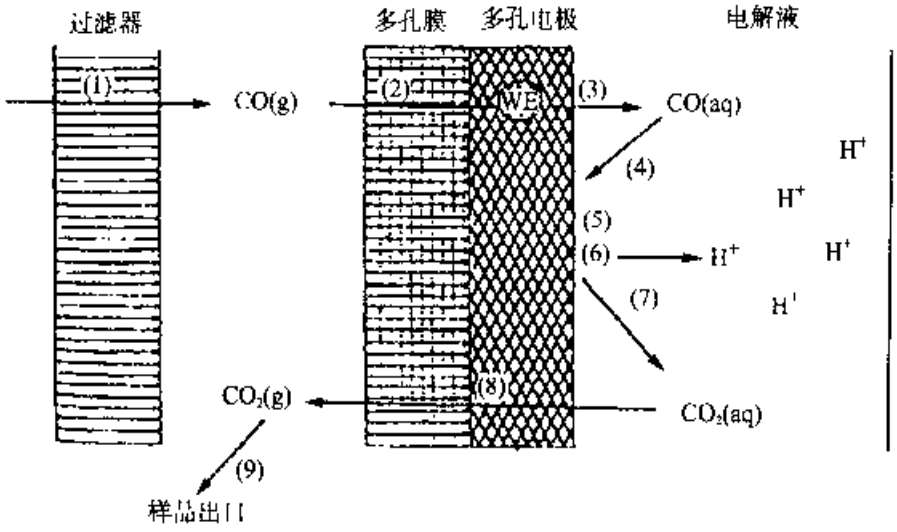


图 7.5　CO 气体传感器在多孔电极上反应原理

(2) 反应物从气室到达工作电极前面的多孔膜,并向电极-电解液界面扩散

对一般的控制电位电解型气体传感器来说,其工作电极一般不直接暴露在外面。待测气体必须通过多孔膜向工作电极扩散,该扩散过程可以用 Fick 扩散定律来表达。这个多孔界面通常是由高聚物或无机材料组成,例如,很薄的 Teflon 膜,微孔 Teflon 膜,多孔聚丙烯膜,或聚硅酮薄膜。它具有多种功能,能防止传感器的漏液现象(一般采用防水性材料),可以给电极制备提供结构支持,并再一次为传感器提高选择性提供了可能。

(3) 电活性物质在电解液中的溶解

物质穿过气液界面的速度和气体在电解液中的溶解速度在很大程度上改变了传感器的响应灵敏度和响应时间。例如:在酸性电解质溶液中,离子化的肼的电化学信号比非离子形态的肼大得多,而在碱性溶液中,非离子形态的肼的电化学信号比离子化的肼大得多(在强碱性电解液中,肼以非离子化形态存在)。

(4) 电活性物质在电极表面吸附

前已述及,电流型气体传感器的工作原理是待检测气体扩散到催化剂电极表面,并发生氧化或还原,而氧化或还原反应速率的大小与气体在电极表面的吸附密切相关。不同的气体在电极表面的吸附性能各不相同。对 CO 来说,这个吸附步骤进行得很快。

(5) 扩散控制下的电化学反应

对于待测气体在电极上发生的电化学过程一般由许多步骤组成,当扩散步骤为速度控制步骤时,整个反应可以由 Cottrell 方程来描述,电化学反应可用下式表示:$Ox + ze = Red$。假设初始条件为 $c_{Ox}(0,t) = 0$ (当 $t>0$ 时),应用 Fick 定律和 Faraday 定律,可以得到在扩散控制下的电流 i 和溶液中被测物质的浓度成正比关系:

$$i(t) = nFAD_{Ox}^{1/2} c_{Ox}^{*} / \pi^{1/2} t^{1/2} \tag{7.9}$$

其中,F 为法拉第常数;A 为电极面积;D_{Ox} 为氧化态物种的扩散系数;c_{Ox}^{*} 为氧化态物种的本体浓度;t 为反应时间;z 为电极反应电子的计量系数。

这样通过外电路检测到的电流大小,就可以求出溶解于溶液中物种的浓度,进而求出气体中待测物质的浓度。当被测气体为 CO,对电极为空气电极时,传感器中的电极反应和总反应如下:

工作电极: $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e$

对电极: $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2O$

总反应：$$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2$$

尽管 CO 的电化学氧化是一个比较复杂的反应，由几个步骤组成，但如果选择适当的催化剂和合适的氧化电位，就可以保证 CO 在工作电极上电氧化反应的速度控制步骤为扩散步骤，这样可求出气相中 CO 的浓度。

(6) 产物的脱附

如果产物解吸速度很慢，电极可能会被反应产物污染，电流信号会随时间逐步下降，这就会造成电极的中毒。

(7) 产物离开电极表面的扩散

这个过程可以净化电极，使电极表面保持在最初清洁的状态。

(8) 产物的排除

这一过程是净化传感器内部空间。如果产物不是气体或极易溶于电解液，它们将会留在电解液中，这样，传感器内部成分的改变将会改变传感器的信号响应。例如，CO 电化学氧化的产物是 CO_2，如果电解液是酸性溶液，CO_2 就会以气体的形态逸出，但如果是碱性溶液，CO_2 将以 CO_3^{2-} 的形式积累于电解液中，从而影响电极的性能。

以上几个步骤最终都会或多或少地影响甚至控制该类传感器的响应特性。这些影响参数包括：进样速度，工作电极成分，电解液的类型与用量，膜的孔积率和渗透力，以及工作电极的电位。选择和控制好这些影响参数，就可能得到最适宜的传感器的响应特性。

众所周知，电流型传感器的主要工作原理是根据待测物的浓度(温度、压力等)与所产生的电流信号成线性关系。所以，实际观测到的电流信号大小就成为该类传感器性能好坏的最重要参数，该电流可由 Cottrell 方程来描述。实际观测的电流包括底电流和由待测物产生的信号电流，该传感器的观测电流与待测物浓度要有很好的线性关系，否则，结果很难令人满意。而定电位电解法检测的优点就在于在恒定工作电位下，充放电电流不再对电极反应的总电流产生干扰，因此可以得到其他类型传感器难以实现的较低的检测下限。

§7.2.4 气体扩散电极在气体传感器中的应用

前面介绍了被测物在传感器中的传质速度对传感器的灵敏度和响应时间有很大影响。若传质速度慢，就不可能获得较高的电流密度。有人曾用简单的实验生动地说明提高传质速度的重要性。气体扩散电极是随着燃料电池技术的发展而发展起来的，它具有高效的气、固、液三相界面，因此在气体扩散电极中，有足够的气孔使被测气体容易传递到电极内部各处，溶解于覆盖在催化剂表面并与整体溶液

相连通的薄液膜中，因而被测气体很容易在电催化剂表面产生电化学氧化或还原。

气体扩散电极主要有以下三种结构：

(1) 双层电极

电极是用催化剂粉末和适当的发孔性填料分层压制、烧结制成的，其结构如图 7.6 所示。电极中的“细孔层”(其中只有细孔)面向电解液，“粗孔层”(其中有粗孔也有细孔)面向气室。此类电极的内表面是亲水的，若气室中不加压，则电解液将充满电极内部，甚至流入气室；但如果将气体压力调节到适当的数值，可以使气体进入粗孔层中的粗孔内而不进入细孔，同时在粗孔的内表面上形成通过充液细孔与电解液连通的薄液膜。通常双层电极中粗孔孔径为几十微米，而细孔孔径不超过 2～3μm，常用的气体工作压力为 0.5～3atm。

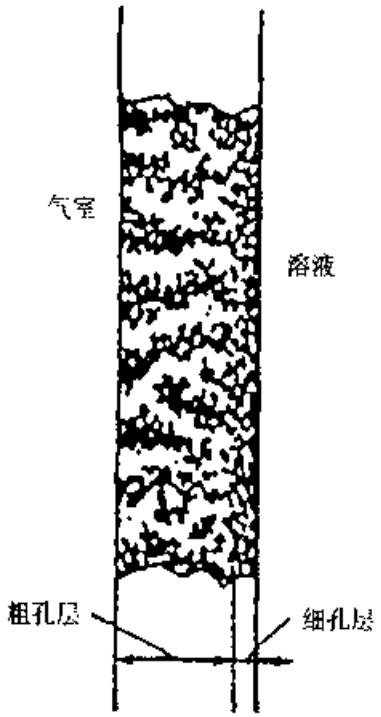


图 7.6 双层电极的结构示意图

(2) 微孔隔膜电池

电池由两片用催化剂粉末制成的电极与微孔隔膜(如石棉纸膜)结合组成，如图 7.7 所示。所用隔膜内部微孔的孔径比电极内微孔的孔径更小，故加入的电解液首先被隔膜所吸收，然后才用于浸湿电极。若适当地控制加入电解液的量，就可以使电极处于“半干半湿”的状态，即其中既有大面积的薄液膜，又有一定的气孔。这种电极容易制备、催化剂利用效率也较高，且不可能“漏气”或“漏液”。最大的缺点是工作时必须

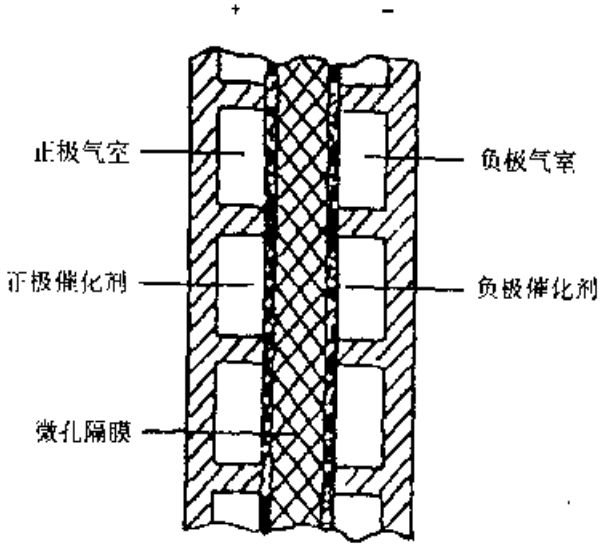


图 7.7 微孔隔膜电池示意图

严格控制电解液的量，否则容易导致电极“淹死”（气孔不足和液膜太厚）或“干死”（液膜太薄、液相传质和导电能力太低）。若两侧气室压力不平衡也可以导致一侧催化层被淹死而令另一侧催化层干涸。

（3）防水电极

它通常用催化剂粉末和憎水性微粒混合后辗压或喷涂并经过适当的热处理后制成。常用的憎水性材料为聚乙烯、聚四氟乙烯等。当电极与电解液接触时，由于电极中含有憎水组分，电极内部会有一部分不被溶液充满的孔——“气孔”。另一方面，由于催化剂表面是亲水的，在大多数催化剂微粒的外表面均形成了可用于进行气体电极反应的很薄的一层液膜（如图 7.8 所示）。防水气体扩散电极在面向气

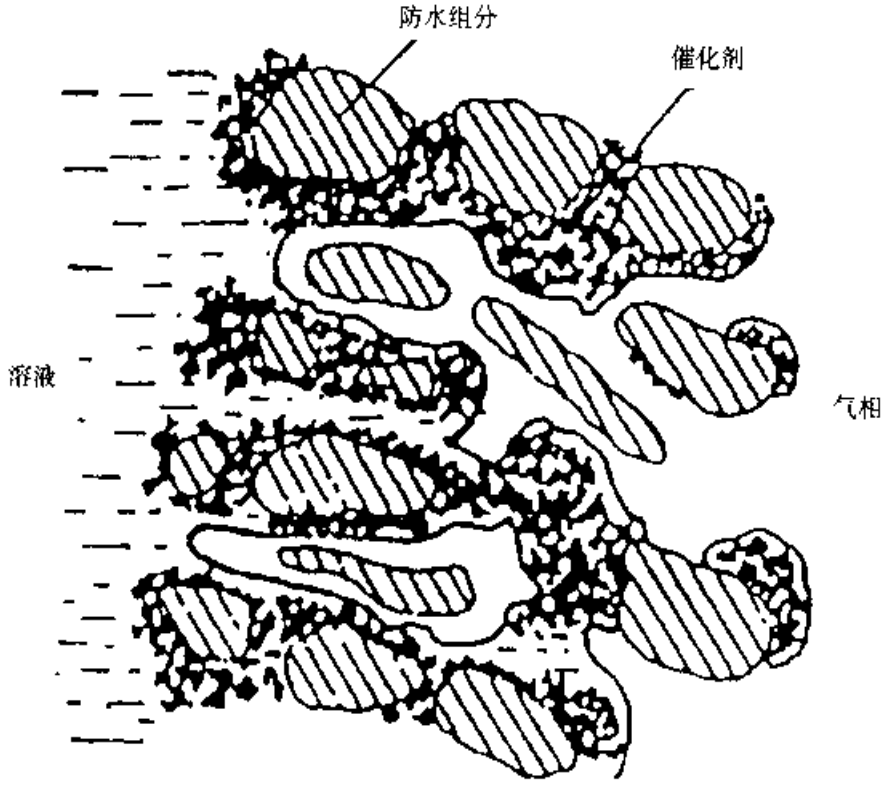


图 7.8　防水电极示意图

室的表面上覆盖有一层完全憎水的透气膜，以防止电解液透过电极的亲液孔进入气室。在防水气体扩散电极中，催化剂表面形成的很薄的一层液膜对气体扩散速度起限制作用，成为整个电极反应的速度控制步骤。但与 Clark 电极中的液膜相比，其液膜厚度要薄得多，所以其响应时间较 Clark 电极要快。另外电极的灵敏度也要高。目前防水气体扩散电极在电化学气体传感器中的应用最为广泛。

§7.2.5 电流型气体传感器的几个性能指标

考察一个传感器的性能好坏主要是看它产生的响应信号所显示的各种参数指标，如灵敏度、准确性、选择性、测量范围、响应时间、温度系数、底电流和噪声、使用寿命以及对工作环境的要求等。对于低浓度气体的检测，灵敏度、选择性、底电流和噪声等是一些比较重要的指标。

1. 灵敏度

灵敏度是电化学传感器的一个重要的特性指标，一些特殊行业如室内空气监测，海关检查走私、违禁物品(药品，炸弹或其他易燃易爆品)时，要求能检测 10^{-9}，10^{-12}数量级甚至更低检测下限的物质浓度。电化学传感器的灵敏度受以下多种因素的影响：

(1) 待测物在检测系统中的传质速度；

(2) 电极材料的电化学活性(包括电极材料、电极的物理形状和工作时的电极电势)；

(3) 反应过程中每摩尔物质传递的电流；

(4) 待测物在电解液中的溶解性和流动性；

(5) 传感器的几何形状和样品进入的方法；

(6) 工作电极产生的噪声信号大小。

将以上几种因素进行最优化组合，可以得到最大信噪比。

一般来说，电流型传感器的信号很大。例如：浓度为 $0.3\mu L \cdot L^{-1}$ 的三甲基砷(TMA)1.0mL 通过下式反应可以产生 3.9×10^{-9}C 的电量。

$$As(CH_3)_3 + 3OH^- \longrightarrow As + 3CH_3OH + 3e$$

假设分析时间在 1s 内，那么，就可以得到 0.39nA 的电流。但由于实际工作中传感器存在着很大的底电流和噪声电流，使得观察到的电流信号很小，多年来，电流型传感器的灵敏度通常在 10^{-6}数量级。现在，有几种特殊用途的传感器的检测灵敏度可以达到 10^{-9}数量级，如 NO 传感器，Cl_2 传感器，H_2S 传感器。

2. 选择性

从本质上讲，研究影响传感器选择性的因素主要应从系统的热力学和动力学角度考虑。从热力学角度考虑：比如在 NO 和 NO_2 共存条件下检测 NO_2 气体，可以选择 NO_2 的热力学电势为工作电势，使得在该电势下 NO_2 气体发生反应而 NO 气体不反应。从动力学角度考虑：以 NO 气体传感器为例，NO 在 Au，Pt 电极上反

应都很快,但出于 CO 在 Au 电极上的反应速度比其在 Pt 电极上要慢 $10^3 \sim 10^6$ 倍,所以,在 NO 和 CO 气体共存的环境中用 Au 电极检测 NO 气体就可以获得很好的选择性。因此,不难知道:传感器工作时的电极电势和电催化剂的选择直接影响传感器的选择性。

除此之外,选择合适的电解液和操作方法,外加一个过滤器或有选择性透过的膜也可有助于提高传感器的选择性。

目前关于传感器的选择性的研究工作仍在广泛而深入地开展着。研究工作者经常能提出一些提高选择性的经验式,但至今为止仍没有成熟的理论和公式能对这一问题给予很好的解释。另外一种较复杂的新方法正在研究中,它是利用图像识别技术将几种传感器组成阵列,同时监测多种气体。这种方法的出现为提高传感器选择性的研究开辟了光明的前景。

3. 响应时间

在安全测试过程中,要求传感器能对环境成分(尤其是有毒气体)作出快速响应,以确保生命和财产安全。在大多数情况下,气体传感器的响应时间都是由经验公式给出,例如:CO 扩散电极的响应时间公式是一次方程:

$$i = i_s(1 - e^{-at}) \tag{7.10}$$

而 H_2S 扩散电极的响应时间公式是二次方程:

$$\mathrm{d}i/\mathrm{d}t = k\,(i_s - i)^2 \tag{7.11}$$

其中,i 为任意时刻的电流信号;i_s 为稳态电流;a:传感器的响应时间常数;k 为电极反应的速率常数。

定电位电解型气体传感器的响应时间在很大程度上取决于工作电极与参比电极间的电阻,即溶液电阻。另外,气室的体积和电极反应速率常数也有很大影响。

除此之外,减小膜的厚度(即缩短气体扩散路径)也是缩短响应时间的一个方法。为了缩短传感器的响应时间,目前多采用多孔的透气膜来研制气体扩散电极,此时气体在催化剂表面液膜中的扩散将代替气体在透气膜中的扩散而成为电极反应的控制步骤。尽管液膜很薄,但由于气体在液相中的扩散速度较慢,所以液膜便成为缩短传感器响应时间的主要障碍,对于这种结构的传感器来说是无法克服的缺点。目前 90% 该类型传感器的响应时间在 30s 以内。

4. 底电流和噪声

噪声与底电流的存在都对传感器的灵敏度产生不利影响。如果能最大程度地

降低底电流和噪声,传感器的灵敏度将显著提高。

通常情况下,电流型气体传感器底电流的产生有以下几种原因:

(1) 电解液或电极上的杂质,如微量的溶解氧或金属;

(2) 电极的腐蚀。即在阳极电势范围内,贵金属电极催化剂表面缓慢生成氧化层;

(3) 反应物或对电极上的反应产物的扩散。

近年来,关于电流型气体传感器的噪声的产生原因有多种推测。有人认为噪声与电极面积成正比,而也有人认为聚三氟氯化乙烯与石墨(Kel-F-graphite)的复合电极能够降低与物质流动有关的噪声,因为组成该复合电极的许多小电极上都呈稳态扩散层。另外,温度的变化也是产生噪声的原因之一。

在实际工作中,测出稳定的底电流和噪声后,可以用计算机软件对实测信号进行扣除处理。目前电流型传感器的最小信噪比 S/N 为 50:1。

5. 其他一些性能

现阶段电流型气体传感器的工作温度区间可在 $-20\sim+40$℃,在任何空气湿度范围内均可工作(5%~95%时最好),检测的准确度在 ±2%,使用寿命 1~2 年左右。具体的数值与实际需要的具体传感器相联系。

§7.2.6 新一代 SPE 控制电位电解型气体传感器的研制

电流型气体传感器由于具有检测气体种类多,测量浓度范围宽,精度高,便于携带,可用于现场直接监测等优点而在气体检测中得以广泛应用。但这类传感器也存在严重的不足,主要是该类传感器使用水溶液电解液,电解液的蒸发或污染常导致传感器信号衰降,使用寿命短,一般来说,电化学传感器的使用寿命只有一年左右,最近也有两年的报道。另外,催化剂长期与电解液直接接触,反应的有效区域,即气、液、固三相界面容易发生移动,使催化活性降低;在干燥的气氛中,特别是在通气条件下,传感器中的电解液很容易失水而干涸,致使传感器失效。另外还容易发生漏液现象,腐蚀电子线路。为了保证传感器有一定的使用寿命,电解液的用量不能太少,因此限制了该类传感器的微型化。为了避免由于水溶液电解液引起的上述问题,人们很自然将注意力转向了固体电解质。一般认为,固体电解质的使用减少了电解液的用量,避免了上述存在的问题,可以有效延长传感器的使用寿命,在体积上也可以比通常的传感器大大缩小。

目前有三种不同类型的固体电解质,其一为高温陶瓷型固体电解质,掺杂钇的氧化锆在氧传感器中的应用就是一例。由于需要维持高温,功率消耗很大,使用这种固体电解质的传感器应用范围有限。其二为快离子导体类固体电解质。该类固

体电解质在20世纪80年代曾经是电解质研究的热点，特别是在化学电源研究中已广泛展开，在传感器中的应用也取得了一定的进展。但适用于不同气体的快离子导体目前还不很多，而且在技术上还存在着这样或那样的困难。第三类固体电解质为固体高聚物电解质(SPE)，近20年来，在国际范围内对该类电解质进行了广泛的研究，并且在化学工业电解、化学电源、化学修饰电极、电化学传感器等不同的领域得到了广泛的应用。其中最主要的是美国杜邦公司生产的Nafion膜(全氟磺酸离子交换膜)，被普遍认为是最好的一种H^+离子导电膜。

关于Nafion膜性质的研究开展得广泛而深入，比如：Pt-Nafion电极的极化电阻，膜的离子导电性，膜中水的迁移率，以及其他电化学性能的研究等。美国通用电气公司的Lacotti早在20世纪80年代就曾应用Nafion膜做成CO传感器并已商品化生产。初期的这类传感器性能很不稳定，并且Nafion膜在电流流过和温度变化等条件下会产生膨胀或收缩，会逐渐使膜受到破坏，膜上的催化剂发生脱落。但薄层固体电解质的加入，使传感器的结构和性能发生了本质的变化，因此深受研究人员的重视。研制新一代的固体电解质气体传感器已经成为电化学传感器研究的热点。

武汉大学将这一技术应用于氧传感器，利用Nafion膜开发研制了全固态控制电位电解型氧传感器。该传感器以Nafion膜代替电解液做支持电解质，但由于Nafion膜的导电能力受水分影响很大，所以传感器在实际工作中受到环境湿度的制约，只能在32%～96%湿度范围内工作，对环境要求苛刻，不能实现应用的目的。后来，有人为解决Nafion膜的导电能力对水分的依赖问题，在传感器设计中加了一个水箱，用以调节传感器工作所需的湿度条件，这显然不利于传感器的微型化，不能从根本上解决问题。因此，真正的全固态控制电位电解型传感器还不能真正得到应用。

如果将常规的只用水溶液电解液的定电位电解型传感器称为液态传感器，那么既用Nafion膜又用水溶液作为支持电解质的传感器则被称为半固态传感器，而单纯利用Nafion膜等固体电解质膜作为支持电解质的传感器称为全固态传感器。中国科学院长春应用化学研究所近些年开展了以Nafion膜和掺杂了强酸的聚苯并咪唑(PBI)膜以及聚苯乙烯阴离子交换膜作为电解质的半固态、全固态控制电位电解型CO[2]或O_2[3]等气体传感器的研究，取得了较好的结果。预期国内外在今后几年将会取得长足的发展，并有一些这类传感器的商品化。

§7.3 生物电化学传感器

§7.3.1 生物传感器的分类

生物感觉系统化学受体机制的阐明以及近代电子技术和生物工程的进展，促使生物传感器应运而生。生物传感器能代替传统的实验室技术提供有效而快速的分析手段，有可能触发分析技术的一场革命性变革。

利用生物体可以对特定物质进行选择性识别的化学传感器叫做生物传感器(biosensor)。生物传感器一般由两部分组成：其一是分子识别元件或称感受器，由具有分子识别能力的生物活性物质(如酶、微生物、动植物组织切片、抗原或抗体等)构成；其二是信号转换器，称基础电极或内敏感器(如电流或电位测量电极、热敏电阻、压电晶体、场效应晶体管、光纤等)，是一个电化学或光学检测元件。当分子识别元件与底物(待测物)特异结合后，所产生的复合物(或光、热等)通过信号转换器转变为可以输出的电信号、光信号，从而达到分析检测的目的。

生物传感器作为直接或间接检测生物分子、生理或升华过程相关参数的新方法，具有灵敏度高、选择性好、响应快、操作简便、样品需要量少、可微型化、价格低廉等特点，已在生物医学、环境监测、食品医药工业等领域展现出十分广阔的应用前景。

生物传感器是化学传感器的一个分支，因此，凡是化学传感器的分类法原则上都适合生物传感器的分类。生物传感器和化学传感器都是基于电化学或光学传感的原理，原则上可分为电化学式和光学式两大类。其中生物电化学传感器又包括电位式、电流式和电导式，光学式包括吸光式、反光式和发光式。同时，生物传感器又形成它自己独特的类型，即催化型生物传感器和亲和型生物传感器。前者利用酶的专一性和催化性，在接近中性和室温条件下对酶作用的底物进行检测，它检测的是整个反应动力学过程的总效应；后者则利用抗原与抗体间专一性识别或键合性质来对抗原、半抗原或抗体进行检测，它检测的是热力学平衡的结果。当然，还有其他分类法：根据转换器类型进行分类，转换器有很多种，其选择需与生物组分所产生的化学或物理性质相匹配，通常包括电化学、光谱、热、压电及表面声波技术等，如图 7.9 所示。根据分子识别元件进行分类，如图 7.10 所示。

无论是根据转换器或根据分子识别元件分类，都没有超出电化学式或催化型和亲和型的分类范畴。

在上述生物传感器中，研究和应用的最多的是酶传感器。这种将酶作为与电极结合试剂的概念是在 1962 年由 Clark 等人建立的，他们提出，可以通过检测其

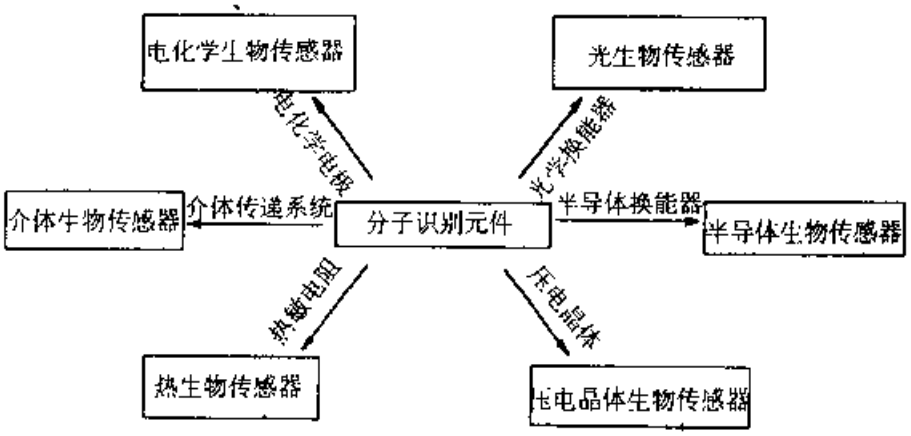


图 7.9 生物传感器按物理转换器分类

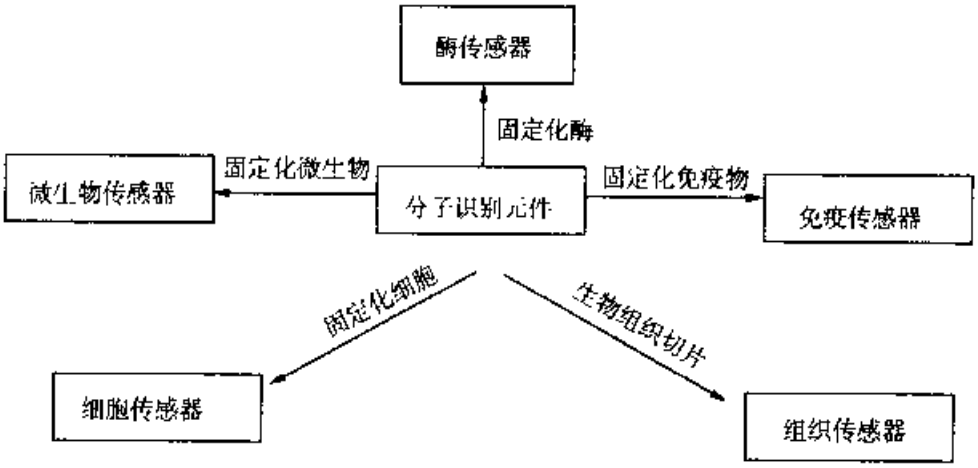


图 7.10 生物传感器按分子识别元件分类

酶催化反应所消耗的氧气来测定葡萄糖的含量。继这一开创性的工作以后，在酶电极和生物传感器方面每年均有大量的文章发表，涉及到池的设计、酶的固定化方法、膜的组成等。

对于酶传感器，根据酶与电极之间的电子传递机理，大致可以将生物传感器划分为三代：像 Clark 电极中采用酶的天然介体——氧气的催化原理设计制作的酶传感器称为第一代生物传感器；第二代生物传感器将人工合成的媒介体掺入酶层中，氧化还原媒介体代替氧，能进行无试剂化测量；第三代生物传感器是指在无媒介体存在下，利用酶与电极之间的直接电子传递制作的传感器，这种传感器与氧或其他电子受体无关，无需媒介体，因此又称为无媒介体传感器。近年来，生物传感器再次引起了人们的巨大关注，许多研究单位开展了生物传感器的研究和开发；而在酶传感器的研究中，第三代生物传感器包括传感体中的电子信号处理、微型化和

多功能传感，代表了酶传感器的发展方向。

§7.3.2 酶传感器[4,5]

在生物体内进行的各种复杂反应，如蛋白质、脂肪和碳水化合物的合成和分解等基本上都是酶催化反应。酶催化反应过程可以表述为酶(E)与反应物(或称为底物，S)先形成中间化合物(ES)，然后中间化合物(ES)再进一步分解为产物(P)，并释放出酶(E)。利用酶催化反应的突出特点，如非常高的催化效率和高度选择性，可以进行底物、酶等的测定。利用酶的这些特性制作的传感器就是酶传感器。

制作生物传感器最通常的生物组分是酶，根据化学传感器的原理，要使酶作为生物敏感膜使用，必须研究如何将酶固定在各种载体上，这称为酶的固定化技术。固定化的目的在于使酶等活性物质在保持固有性能的前提下处于不易脱落的状态，以便同基底电极组装在一起。同常规方法相比，使用限制在电极表面的固定化酶具有很多诱人的特征，例如：当酶被固定化时，可以很快从反应混合物中分离，且能重复使用；通过合适地控制固定化酶的微环境，可以获得很多要求的性质，如增加稳定性，提高灵敏度和响应速率，还可以防止溶液中其他物质的干扰和对电极表面的玷污等。

有关酶在电极表面的固定化方法，笼统地讲，主要有直接或间接两种方法，直接法是将酶通过化学修饰方法直接固定在电极的表面，而间接法是将酶先固定在载体上，再组装在电极上，这样即制得酶电极。有关酶在载体表面固定的一些具体方法列于表 7.2 中。下面将介绍两种常用的酶等生物分子固定化方法的基本原理。

表 7.2 酶在电极表面固定化方法

包埋法	聚合物包埋法
	LB膜包埋法
	双层类脂膜包埋法
	支撑液膜包埋法
交联法	使用偶联剂的共价结合法
载体结合法	吸附结合法
	共价键合法

聚合物包埋法将酶等生物分子包埋并固定在高分子聚合物三维网状结构中，具有可在温和实验条件下进行、可操作性强、对酶活性影响小、包埋的生物组分浓度高以及包埋的酶不容易泄漏等特点，是迄今为止应用得最普遍的一种固定化技术。用于聚合物包埋法的聚合物有聚丙烯酰胺、导电高分子等。其中利用导电聚合物，如聚吡咯、聚苯胺、聚吲哚、聚苯酚和聚邻苯二胺可掺杂的特性将酶包埋于聚合物中制得的酶电极已广泛应用于酶及底物的检测。

共价键合法将酶等生物分子通过共价键与电极表面结合，从而实现固定化。该方法要求在低温、低的离子强度和生理 pH 条件下进行，并经常加入酶的底物以防止酶的活性部位与电极表面发生键合。虽然实现酶在电极表面共价键合比较困

难,但由于能提供稳定的固定化酶,因而仍然被较多地使用。酶在电极表面的键合通常包括以下三步:基底电极表面的预活化生成活性基团(如碳电极表面氧化产生羟基、羧基、羰基或通过氨基硅烷等试剂在电极表面引入活性基团),然后通过表面有机合成将酶偶联在电极表面的活性基团上并除去电极表面键合疏松的酶。也可以先将酶的氧化还原媒介体固定于电极表面,然后通过共价键合将酶固定到电极表面。

酶传感器是由酶电极发展而来,最一般的酶传感器是由电化学检测装置和酶膜(或酶电极)组合而成,其测定原理可以表述为:(1)先将酶固定化(如通过上述方法固定于电极表面,制得酶电极),(2)将酶膜(或酶电极)浸入待测物的溶液中,催化待测物的氧化或还原反应,(3)通过检测电流或电位的方法确定反应过程某一反应物的消耗或生成物产生的量,从而求出待测物的浓度。例如对于葡萄糖氧化酶(GOD)传感器,先将载有葡萄糖氧化酶的膜(或酶电极)浸入含有溶解氧的葡萄糖待测溶液,通过 GOD 催化葡萄糖氧化反应:

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO + H_2O + O_2 \longrightarrow CH_2OH(CHOH)_4COOH + H_2O_2$$

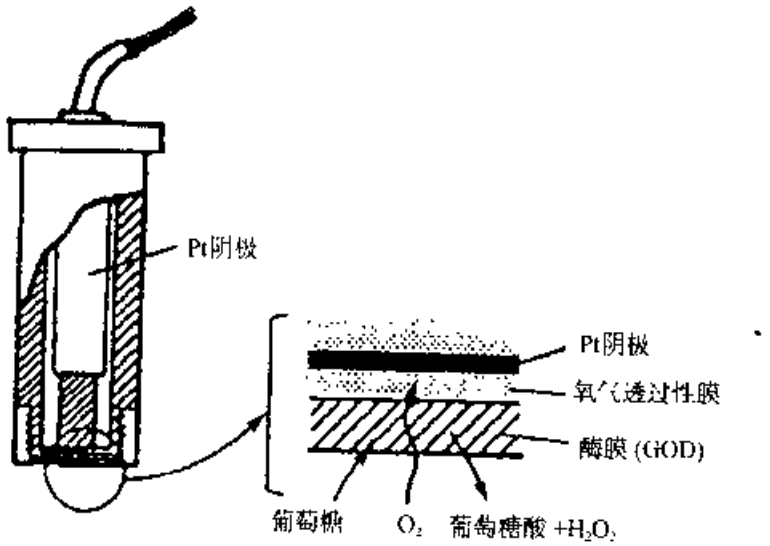


图 7.11 葡萄糖测定用的酶传感器的基本结构

同时溶液中剩余的氧气或产生的 H_2O_2 可以在传感电极(如 Pt,Ag)上发生氧化或还原反应。由于酶催化反应中氧气量的减少或 H_2O_2 量的增加,可以通过电化学方法测定出反应物或产物浓度的变化,根据氧气还原电流减小的量或 H_2O_2 氧化电流增加的量与测定溶液中葡萄糖的浓度成正比,可以间接测定出葡萄糖的浓度。图 7.11 为测定葡萄糖用的酶传感器的结构示意图。图示的这种传感器在 H_2O_2

传感器的表面固定上 GOD 酶膜，测定时，溶液中的葡萄糖在酶膜的表面被氧化，生成的 H_2O_2 向膜中扩散，在铂阳极上发生氧化反应，根据氧化反应的电流就可以确定葡萄糖的浓度。

酶传感器也有各种分类方法，如按电极可以划分为：(1)氧电极型，(2) H_2O_2 电极型，(3)离子电极型和(4)气体电极型。如上述所说的测定葡萄糖用的酶电极，酶膜涂在氧电极上作为葡萄糖氧化酶的基质(或底物，这里指葡萄糖)，原则上就可以用氧电极型传感器进行测定。电化学测定方式是电流测定。对于 H_2O_2 电极型，由于氧化酶催化反应中大多伴有 H_2O_2 生成，用这些氧化酶制成 H_2O_2 电极，即酶传感器。电极一般以铂为阳极，H_2O_2 在阳极上恒电位氧化，测定方式是电流测定。离子电极型主要是基于有些酶催化反应中伴随有 H^+ 或其他离子生成或消耗，只要在 pH 电极等离子电极表面上涂覆一层酶膜，即为离子电极型酶传感器，这种传感器的测定采用电位测定方式。气体电极型(如 CO_2 电极和 NH_3 电极等)是通过在 pH 电极表面上覆盖一层有透过性能的塑料薄膜而制成的。在脱羧酶等酶催化反应中有 CO_2 生成，因此把这些酶膜与 CO_2 电极结合就制成了 CO_2 电极型的酶传感器。在氨基酸氧化酶、脱羧酶等反应中，有时伴随有 NH_3 的生成或消失，因此，可制成 NH_3 电极型的酶传感器。

目前自然界已获得鉴定的酶多达 2500 种，但大多数酶的制备和提纯比较困难，加上固定化技术对酶活性影响很大，因此酶传感器的使用范围还不是很广，表 7.3 列出了已研究过的各种类型酶传感器。

表 7.3 主要酶传感器

被测物	酶(受体)	传感器	测定范围/mol·L^{-1}
乳酸	乳酸脱氢酶	$Pt,Fe(CN)_6^{4-}$]	2×10^{-3}~10^{-4}
	乳酸氧化酶	O_2 电极	$5\sim2\times10^3$(mg·L^{-1})
琥珀酸	琥珀酸脱氢酶	O_2 电极	10^{-2} ~ 10^{-4}
乙酸	乙醇氧化酶	O_2 电极	10^{-1}~10^{-4}
乙醇	乙醇氧化酶	O_2 电极	5×10^3(mg·L^{-1})
青霉素	青霉素酶	pH 电极	10^{-2} ~ 10^{-4}
苦杏仁苷	β-葡糖苷酶	CN^- 电极	10^{-2}~10^{-5}
一元胺	一元胺氧化酶	O_2 电极	10^{-1} ~ 10^2(mg·L^{-1})
肌酸内酰胺	肌酸(脱水)酶	NH_3 电极	4×10^{-2}~9×10^{-6}
肌酸酐	肌酸酐	NH_3 电极	$1\sim5\times10^3$
丙酮酸	丙酮酸氧化酶	O_2 电极	10^{-2}~10^{-4}

续表 7.3

被测物	酶(受体)	传感器	测定范围/mol·L⁻¹
H_2O_2	过氧化氢酶	O_2 电极	$3\times10^{-3}\sim3\times10^{-5}$
儿茶酚	儿茶酚-1,2-加氧酶	O_2 电极	$10^{-4}\sim5\times10^{-7}$
胆固醇	胆固醇酯酶	Pt 电极	$10^{-2}\sim3\times10^{-5}$
	胆固醇氧化酶	Pt(H_2O_2)	$10^{-2}\sim10^{-5}$
中性脂质	脂肪酶	pH 电极	$5\sim5\times10$(mg·L⁻¹)
磷脂质	磷脂酶	Pt 电极	$10^{-2}\sim5\times10^{3}$(mg·L⁻¹)
D-氨基酸	D-氨基酸氧化酶	阳离子电极	$10^{-2}\sim10^{-5}$
L-氨基酸	L-氨基酸氧化酶	O_2 电极	$10^{-2}\sim10^{-4}$
		Pt(H_2O_2)	$10^{-3}\sim10^{-5}$
		NH_4^+ 电极	$10^{-2}\sim10^{-4}$
		I^- 电极	$10^{-3}\sim10^{-4}$
天冬酰胺	天冬酰胺酶	NH_3 电极	$5\cdot10^{3}$
L-蛋氨酸	L-蛋氨酸氨解酶	NH_3 电极	$1\sim10^{3}$(mg·L⁻¹)
L-酪氨酸	酪氨酸脱羧酶	CO_2 电极	$10\sim10^{4}$(mg·L⁻¹)
尿酸	尿酸酶	O_2 电极	$5\times10^{-3}\sim5\times10^{-5}$
尿素	脲酶	阳离子电极	$10^{-2}\sim10^{-4}$
		pH 电极	$10^{-3}\sim10^{-5}$
		NH_3 电极	$10^{-2}\sim10^{-5}$
		CO_2 电极	$10^{-2}\sim10^{-4}$
蔗糖	蔗糖酶	O_2 电极	$2\times10^{-3}\sim10^{-2}$
	葡萄糖氧化酶		
葡萄糖	葡萄糖氧化酶	O_2 电极	$1\sim5\times10^{3}$(mg·L⁻¹)
麦芽糖	葡萄糖氧化酶	Pt 电极	$10^{-2}\sim10^{3}$
半乳糖	半乳糖氧化酶	Pt 电极	$10\sim10^{3}$
青霉素	青霉素酶	pH 电极	$10\sim10^{3}$
抗坏血酸	抗坏血酸酶	氧电极	$3\times10^{-7}\sim5\times10^{-4}$
NO_2^-	亚硝酸还原酶	NH_3 电极	$5\sim5\times10^{3}$(mg·L⁻¹)
NADH	乳酸脱氢酶	碳纤维电极	$10^{-5}\sim2.5\times10^{-4}$

参 考 文 献

[1] 金利通，仝威，徐金瑞，方禹之，化学修饰电极，华东师范大学出版社，1992
[2] 卢秀娟，王玉江，杨辉，陆天虹，应用化学，1998，15(4)，68
[3] 王玉江，董峰，吕翔宇，薛祚霖，陆天虹，分析化学，1997，25，10
[4] 吴礼光，刘莱娥，朱长乐，化学进展，1995，7(4)，287
[5] 蔡绍俊，车广礼，谢远武著，化学修饰电极，科学出版社，1995

第八章　电化学腐蚀与防护

§8.1　金属腐蚀与防护的意义

金属腐蚀现象在日常生活中是司空见惯的。例如，难以修理的汽车、自行车、洗衣机产生的红锈，海边钢结构建筑物的破坏，用铝锅装盐会穿孔，夏日旅行归来，自来水管里流出红水等。金属被腐蚀后显著影响了它的使用性能，其危害还不仅仅是金属本身受损失，更严重的是金属结构遭破坏。有时，金属结构的价值比起金属本身来说要大得多，例如汽车、飞机及精密仪器等，制造费用远远超过金属的价格。据估计，全世界每年因腐蚀而不能使用的金属制品的重量约相当于金属年产量的 1/4 到 1/3。我国每年因腐蚀造成的经济损失至少达 200 亿元。而在这些损失中，如能充分利用腐蚀与防腐知识加以保护的话，有近 1/4 是完全可以避免的。此外，由于金属设备受腐蚀而引起的停工减产，产品质量下降，爆炸以及大量有用物质（例如地下管道输送的油、水、气等）的渗漏等造成的损失也是非常惊人的。因此，搞好腐蚀的防护工作，不仅仅是技术问题，而是关系到保护资源、节约能源、节省材料、保护环境、保证正常生产和人身安全、发展新技术等一系列重大的社会和经济问题。

金属的腐蚀与防护往往是涉及广泛领域的复杂问题，那么为什么在电化学中要讨论金属腐蚀问题呢？主要是因为大部分的金属腐蚀现象是由于电化学的原因引起的。例如锅炉壁和管道受钢炉水的腐蚀，船壳或码头台架在海水中的腐蚀；桥梁钢架在潮湿大气中的腐蚀，地下管道在土壤中的腐蚀；金属在熔盐中的腐蚀等等，这些腐蚀现象都是由于金属与一种电解质（水溶液或熔盐）接触，因此有可能在金属/电解质界面发生阳极溶解过程（氧化）。这时如果界面上有相应的阴极还原过程配合，则电解质起离子导体的作用，金属本身则为电子导体，因此就构成了一种自发电池，使金属的阳极溶解持续进行，产生腐蚀现象。这就是金属的电化学腐蚀过程。本章利用电化学知识来分析各种腐蚀现象，了解发生的机理，从而拟定合适的防腐蚀措施。

§8.2　金属的电化学腐蚀

金属表面由于外界介质的化学或电化学作用而造成的变质及损坏的现象或过

程称为腐蚀。介质中被还原物质的粒子在与金属表面碰撞时取得金属原子的价电子而被还原,与失去价电子的被氧化的金属"就地"形成腐蚀产物覆盖在金属表面上,这样一种腐蚀过程称为化学腐蚀。由于金属是电子的良导体,如果介质是离子导体的话,金属被氧化与介质中被还原的物质获得电子这两个过程可以同时在金属表面的不同部位进行。金属被氧化成为正价离子(包括配合离子)进入介质或成为难溶化合物(一般是金属的氧化物或含水氧化物或金属盐)留在金属表面。这个过程是一个电极反应过程,叫做阳极反应过程。被氧化的金属所失去的电子通过作为电子良导体的金属材料本身流向金属表面的另一部位,在那里由介质中被还原的物质所接受,使它的价态降低,这是阴极反应过程。在金属腐蚀学中,习惯地把介质中接受金属材料中的电子而被还原的物质叫做去极化剂。经这种途径进行的腐蚀过程,称为电化学腐蚀。在腐蚀作用中最为严重的是电化学腐蚀,它只有在介质中是离子导体时才能发生。即便是纯水,也具有离子导体的性质。在水溶液中的腐蚀,最常见的去极化剂是溶于水中的氧(O_2)。例如在常温下的中性溶液中,钢铁的腐蚀一般是以氧为去极化剂进行的:

阳极: $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$

阴极: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \dashrightarrow 2OH^-$

进一步反应: $Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$

总的反应: $Fe + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2$

如果氧供应充分的话,$Fe(OH)_2$ 还会逐步被氧化成含水的四氧化三铁 $Fe_3O_4 \cdot mH_2O$ 和含水的三氧化二铁 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$。钢铁在大气中生锈,就是一个以 O_2 为去极化剂的电化学腐蚀过程,直接与金属表面接触的离子导体介质是凝聚在金属表面上的水膜,而最后形成的铁锈是成分很复杂的铁的含水氧化物,有时还有一些含水的铁盐。一般氧最易到达铁锈的最外层,其中铁是三价;铁锈最里层,铁是二价;中间层有可能是含水的四氧化三铁。

在水溶液中电化学腐蚀过程的另一个重要的去极化剂是 H^+。在常温下,对铁而言,在酸性溶液中可以以 H^+ 离子为去极化剂而腐蚀,其过程是:

阳极: $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e$

阴极: $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2\uparrow$

总的反应: $Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2\uparrow$

故此时腐蚀反应的产物是氢气和留在溶液中的二价铁离子。

除了氧和氢离子这两种主要的去极化剂外，在水溶液中往往还有由其他物质作为去极化剂引起的电化学腐蚀。例如，在酸性溶液中有 +3 价的 Fe^{3+} 离子时，它可以作为电化学腐蚀过程的去极化剂而还原成为 +2 价的亚铁离子 Fe^{2+}：

$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$$

在用酸清洗钢铁表面的铁锈，即所谓“酸洗”时，锈层溶于酸中，形成一定量的 Fe^{3+} 离子和 Fe^{2+} 离子。Fe^{3+} 离子就可以作为去极化剂使钢铁腐蚀。如果酸液面上有空气，Fe^{2+} 离子可以在液面附近被空气中的 O_2 氧化成 Fe^{3+} 离子，成为去极化剂。这就形成了一循环过程：Fe^{3+} 离子在钢铁表面作为去极化剂还原成 Fe^{2+} 离子，再到液面附近被 O_2 氧化成 Fe^{3+} 离子，继续作为去极化剂使钢铁腐蚀，起着“氧的输送者”的作用。虽然溶解在溶液中的氧本身就是有效的去极化剂，但由于常温常压下 O_2 在水溶液中的溶解度很小，由其去极化而引起的腐蚀速度是不大的。有“氧的输送者”存在时，腐蚀速度就会大大增加。

上述金属腐蚀现象，都是假定阳极和阴极反应是在金属表面相同的位置发生的，这样引起的金属腐蚀是均匀的，称为均匀腐蚀，见图 8.1(a)。实际上，金属中总是或多或少含有杂质，是不均匀的。有些金属中还有目的地加入其他成分以改善其机械性能或耐腐蚀性，例如合金，但也因此引进了一定程度的不均匀性。有些金属构件在加工过程中产生了内应力，同样造成不均匀性。另外，腐蚀介质也可能因浓度差等原因产生局部的不均一性。这种金属/溶液界面的不均一性是产生局部腐蚀的原因。局部腐蚀的危害比均匀腐蚀要严重得多，因为金属腐蚀的阳极反应和共轭阴极反应，由于金属/溶液界面的不均一而产生了空间分离，阳极反应往往在极小的局部范围内发生，此时总的阳极溶解速率虽然仍旧等于总的共轭阴极反应速率，但是阴极电流密度(单位面积内的反应速率)却大大增加了，即局部的腐蚀强度大大加剧了。例如一根均匀腐蚀的铁管可以连续使用很长时间而无大碍，但如局部腐穿就只能报废。典型的局部腐蚀有孔蚀(见图 8.1(b))、晶间腐蚀(见图 8.1(c))、脱成分腐蚀、冲蚀(见图 8.1(e))和应力腐蚀破裂(见图 8.1(d))等。

孔蚀是在材料表面，形成直径小于 1mm 并向板厚方向发展的孔。介质发生泄漏，大多是孔蚀造成的，而且它的发展速度也是很快的，大多为每年数毫米。

晶间腐蚀是沿着金属材料的晶界产生的选择性腐蚀，尽管晶粒几乎不发生腐蚀，但仍然导致材料破坏。例如，不锈钢贫铬区产生的晶间腐蚀，是由 $Cr_{23}C_6$ 等碳化物在晶界析出，使晶界近旁的铬含量降到百分之几以下，故这部分耐蚀性降低。铝合金、锌、锡、铅等，也存在由于在晶界处不纯物偏析，导致晶界溶解速度增加的情况。

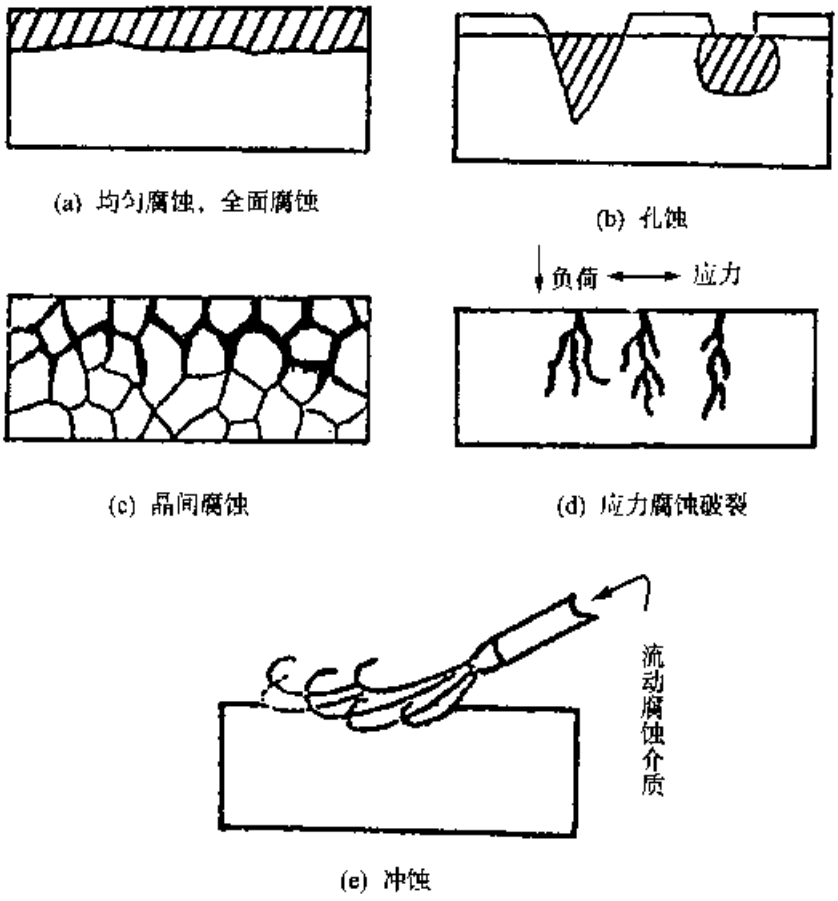


图 8.1 不同类型腐蚀示意图

合金中某特定成分由于腐蚀溶解而减少，被称为脱成分腐蚀。例如，黄铜脱锌腐蚀，它容易发生在含有氯离子的高温水中，机理究竟是锌溶解而铜不被腐蚀，还是 Zn 和 Cu 同时溶解，然后铜又析出，尚未搞清楚。家用热水器所用的黄铜制龙头，经几年使用后变成铜色，这就是我们身边发生的这种腐蚀的实例。

冲蚀是在冲击的机械作用下，材料表面发生磨损的同时又加入腐蚀作用，两者相互促进，产生严重的侵蚀。气相流体中的液滴、液相流体中的固体粉末、液体中旋涡产生的空穴、弯管等部位发生的涡流等，都能破坏表面膜，加速腐蚀。

应力腐蚀破裂是一种在特定环境组合下，如铝合金和不锈钢与氯化物水溶液、铜合金与氨水、碳钢和碱性水溶液等，由于低的拉应力导致金属材料破裂的现象。破裂有沿晶(晶界破裂)和穿晶(晶粒破裂)两种。它们对于受应力的器械危害最大，如高压锅炉、飞机上侧面薄壁、钢索、机器的轴等，如果发生这类腐蚀就可能突然崩裂而酿成事故。

§8.3 腐蚀电池

从整个腐蚀反应来说，无论是化学腐蚀或是电化学腐蚀都是金属的价态升高而介质中某一物质中元素原子的价态降低的反应，即氧化还原反应。在电化学腐蚀过程中，这种氧化还原反应是通过阳极反应和阴极反应同时而分别地进行的。这种情况酷似将化学能直接转变为电能的原电池。但金属本身起着将原电池的负极和正极短路的作用。一个电化学腐蚀体系（金属和腐蚀介质）可以看作是一个短路的原电池，其阳极反应使金属材料破坏，由于金属本身已起着短路作用，不能输出电能，腐蚀体系中进行的氧化还原反应的化学能全部以热能的形式散失。这种导致金属材料破坏的短路原电池称为腐蚀电池。当金属表面含有一些杂质时，由于金属的电势和杂质的电势不尽相同，可构成以金属和杂质为电极的许多微小的短路电池，称为微电池（或局部电池），从而引起腐蚀。

不管腐蚀电池的阳极反应和阴极反应是随机地均匀分布在整个金属表面上进行，还是不均匀地分布在“阳极区”和“阴极区”上进行，阳极反应都是金属从零价被氧化到正价的氧化反应，阴极反应都是去极化剂被还原的反应。

腐蚀电池电动势的大小影响腐蚀的倾向和速度。两种金属一旦构成腐蚀电池后，有电流通过电极，电极就要发生极化，而极化作用则会改变腐蚀电池的电动势。因而需要研究极化对腐蚀的影响。一般用电化学方法研究金属腐蚀可以迅速地得到金属在溶液中的腐蚀速度数据以及找出各种因素对腐蚀的影响；另外，用电化学方法探讨腐蚀的机理比其他方法容易，弄清了腐蚀反应机理后，就可采取措施将腐蚀速度降至可忽略或可接受的程度。

当金属浸入溶液中按电化学机理被腐蚀时，在金属和溶液界面上，即使没有净电流流过，仍有净的化学反应在进行着，这时所建立起来的电极电势称为腐蚀电势。在腐蚀着的金属与溶液界面上同时进行着两对或者更多的、不同的氧化还原反应。例如，某金属浸在酸溶液中有

$$M^{n+} + ne \underset{j_1}{\overset{\vec{j}_1}{\rightleftharpoons}} M$$

和

$$H^+ + e \underset{j_2}{\overset{\vec{j}_2}{\rightleftharpoons}} \frac{1}{2}H_2$$

这样两对氧化还原反应同时进行着。没有净电流通过，就意味着电荷在两相的转移是平衡的，即有

$$\vec{j}_1 + \vec{j}_2 = \overleftarrow{j}_1 + \overleftarrow{j}_2$$

但是往往

$$\vec{j}_1 \neq \overleftarrow{j}_1, \vec{j}_2 \neq \overleftarrow{j}_2$$

也就是说,物质的转移是不平衡的,金属溶解和氢气产生的净速度分别为 $j_1 = \overleftarrow{j}_1 - \vec{j}_1$ 和 $j_2 = \vec{j}_2 - \overleftarrow{j}_2$。一般情况下,金属离子的放电速度和氢气分子的电离速度都很小,可忽略不计,即

$$\overleftarrow{j}_1 \gg \vec{j}_1 \text{和} \vec{j}_2 \gg \overleftarrow{j}_2$$

则有

$$\overleftarrow{j}_1 \approx \vec{j}_2$$

将有金属不断溶解,氢不断析出。这就产生金属不断被腐蚀的情况,在酸溶液中金属溶解(j_1)和氢析出(j_2)的总速度与电极电势关系如图 8.2 所示。图中 φ_M 是金属在酸溶液中的可逆电势,φ_{H_2} 是氢的可逆电势,φ_C 是腐蚀电势(也称稳定电势或混合电势),在此电势时,$\varphi_M = \varphi_{H_2} = \varphi_C$,$j_1 = j_2 = j_C$,$j_C$ 即是金属在酸溶液中的自发溶解速度或称腐蚀速度。影响金属表面腐蚀速度的因素主要有金属极化性能、金属的可逆电极电势和氢在金属表面上的超电势。

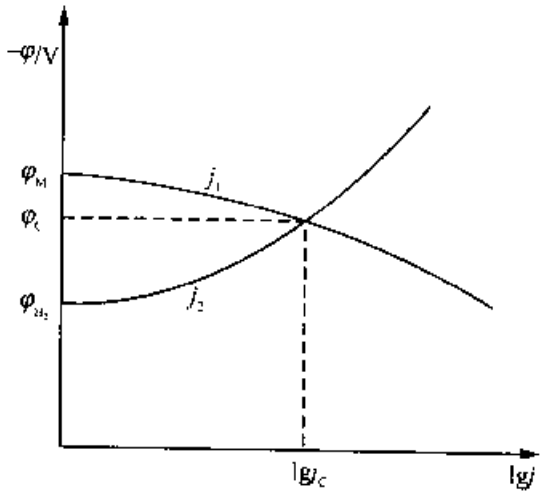


图 8.2 在酸溶液中金属溶解(j_1)和氢析出(j_2)的总速度与电极电势的关系

§8.4 电势-pH图及其在金属防护中的应用

为了解和防止金属的腐蚀,首先应了解金属本身、它的可溶性离子以及各种氧

化物和难溶盐的稳定存在条件，电势-pH图就是了解这些条件的有力工具，因此它在腐蚀研究中有着广泛的应用。

众所周知，很多氧化还原反应不仅与溶液中离子的浓度有关，而且与该溶液的pH值有关，如果指定浓度，则 φ 仅与pH有关。由此可画出一系列的等温等浓度的 φ-pH线（这些线可以用热力学数据计算）汇成的图称 φ-pH图。它相当于研究相平衡时使用的相图，但所用参数不只是 T，p 和组成，还包括了控制氧化还原反应的电极电势和控制溶液中溶解、离解反应的pH这两个参数。故 φ-pH图是一种电化学的平衡图，最早用于研究金属腐蚀问题，极有成效，随后在电化学、无机、分析、湿法冶金和地质科学等方面都有广泛应用。这里通过一些典型的实例介绍 φ-pH图的构成及其应用。

§8.4.1 $Fe\text{-}H_2O$ 体系的 φ-pH 图的构作

构作 φ-pH图通常包括下列步骤：

（1）确定体系中可能发生的各类反应，列出各反应（或主要反应）的平衡方程式。

（2）根据参与反应的各组分的热力学数据计算出各反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$，从而求出反应的 $\varphi^\ominus$ 和 K_a 值。

（3）导出体系中各反应的 φ 及pH的计算式。再根据指定的离子活度（或气体分压）、温度等算出各个反应的 φ 及pH值。

（4）将每个反应的计算结果表示在以 φ 为纵坐标、pH为横坐标的 φ-pH图上。

φ-pH的对应关系归纳起来有3种类型的直线，以 $Fe\text{-}H_2O$ 体系298K的 φ-pH图（见图8.3）为例。

（1）有 H^+ 或 OH^- 参加的氧化还原反应，这类反应的平衡电势与pH有关，例如：

$$Fe_2O_3 + 6H^+ + 2e \longrightarrow 2Fe^{2+} + 3H_2O$$

$$\varphi = (0.728 - 0.1773pH - 0.05916lg\alpha_{Fe^{2+}})V$$

指定 $\alpha_{Fe^{2+}} = 10^{-6}$ 时

$$\varphi = (1.083 - 0.1773pH)V$$

在图中为(D)线，这是一条倾斜的线，在(D)线的左下方 Fe^{2+} 占优势，右上方 Fe_2O_3 占优势。

（2）没有 H^+ 和 OH^- 参加的氧化还原反应，这类反应的平衡电势与pH无关，

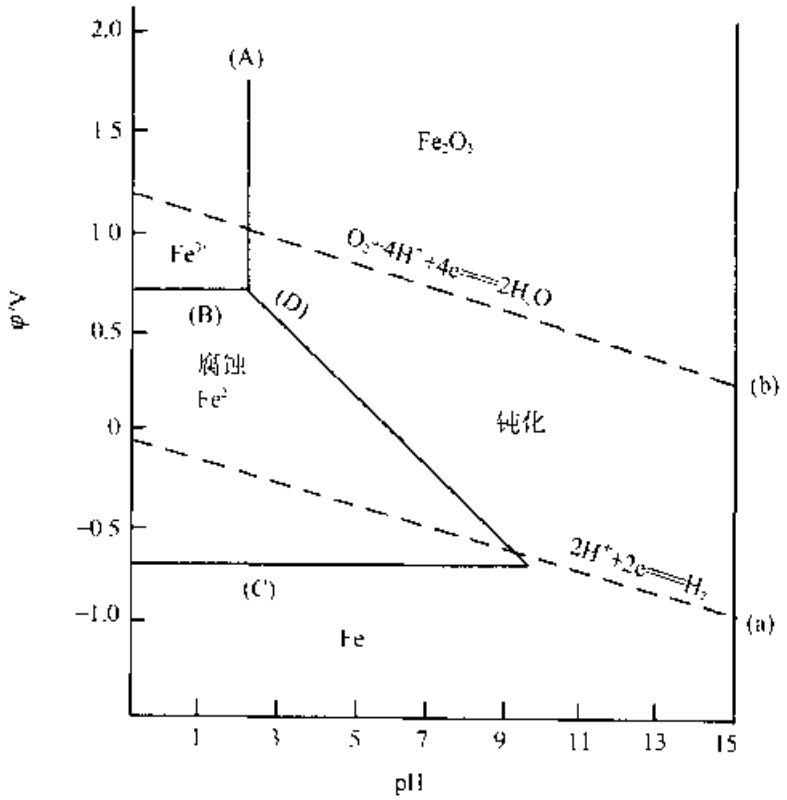


图 8.3 $Fe-H_2O$ 体系的部分 φ-pH 图(298K)

因此是平行于横轴(pH 轴)的直线,例如:

$$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$$

$$\varphi = (-0.440 + 0.02951\lg\alpha_{Fe^{2+}})V$$

即图中(C)线。在(C)线之上氧化态 Fe^{2+} 占优势,在(C)线之下还原态 Fe 占优势。

对于氧化还原反应,

$$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$$

$$\varphi = \varphi^{\ominus}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} - 0.05916\lg\frac{\alpha_{Fe^{2+}}}{\alpha_{Fe^{3+}}}$$

$$= (0.771 - 0.05916\lg\frac{\alpha_{Fe^{2+}}}{\alpha_{Fe^{3+}}})V$$

设 $\alpha_{Fe^{2+}} = \alpha_{Fe^{3+}} = 10^{-6}$,则

$$\varphi = 0.771V - 0.0592V = 0.712V$$

此即图 8.3 中平行于 pH 轴的(B)线。在(B)线以上,氧化态 Fe^{3+} 应占优势,在(B)线以下,还原态 Fe^{2+} 占优势。

(3) 有 H^+ 和 OH^- 参加的非氧化还原反应,这类反应只和反应物的浓度及 pH 值有关,而不受电势的影响,故是平行于纵坐标的直线。例如:

$$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3H_2O$$

平衡常数 $K_a = a^2_{Fe^{3+}} / a^6_{H^+}$

$$\lg K_a = 2\lg a_{Fe^{3+}} + 6pH$$

该反应的 $\Delta_r G^\ominus_m$ 可由热力学数据求得

$$\begin{aligned}\Delta_r G^\ominus_m &= 2\Delta_f G^\ominus_{m(Fe^{3+})} + 3\Delta_f G^\ominus_{m(H_2O)} - \Delta_f G^\ominus_{m(Fe_2O_3)} \\ &= [2\times(-10.59) + 3\times(-273.2) - 741]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 8.22\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由此可求 $K_a = 0.0362$,故得

$$\lg a_{Fe^{3+}} = -0.7203 - 3pH$$

此式与 φ 无关,当 $a_{Fe^{3+}}$ 有定值时,pH 也有定值,故在 φ-pH 图中是一条垂直的直线。

设 $a_{Fe^{3+}} = 10^{-6}$,则代入上式后得pH=1.76,即图 8.3 中垂直线(A);在垂直线的左方 pH<1.76,为酸性溶液。根据反应式知,Fe^{3+} 占优势;在垂直线右方为 pH>1.76,Fe_2O_3 占优势。

因为很多情况下是水为溶剂的体系,H_2O 分子和 H^+,OH^- 离子总是存在并可能参加反应,因此 φ-pH 图上总要绘出水的 φ-pH 图,即同时画出下列两个反应的平衡关系:

(a)

$$2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$$

$$\varphi = (-0.05916pH - 0.0295\lg\rho_{H_2})\text{V}$$

(b)

$$O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$$

$$\varphi = (1.23 - 0.0591pH + 0.0148\lg\rho_{O_2})\text{V}$$

在图8.3中分别用虚线(a)、(b)表示。

当电势低于(a)线时,有利于$H_2(g)$的存在,是$H_2(g)$的稳定区。H^+或H_2O将被还原成H_2,(a)线的上方有利于H^+离子的存在,是H^+离子的稳定区。原因是:如果反应体系的φ离开上述平衡关系而降低时,从

$$\varphi = 0 + \frac{0.0591}{2}\lg\frac{m_{H^+}^2}{p_{H_2}}$$

可看出,为了达到新的平衡,m_{H^+}要减小,而p_{H_2}要增大,故线(a)的下方有利于H_2存在,称H_2稳定区。反之,(a)线的上方有利于H^+的存在,称H^+的稳定区。故在φ-pH图上,在曲线的上方是氧化态的稳定区,下方是还原态的稳定区。

当电势高于(b)线,H_2O或OH^-将被氧化成O_2,因此,(b)线以上是O_2(氧化态)的稳定区,(b)线以下为水(还原态)的稳定区,多余的氧还原而生成水。

曲线(a)、(b)将整个水的φ-pH图划分成三个区域,上部为氧的热力学稳定区,下部为氢的热力学稳定区,中间是水的热力学稳定区。

§8.4.2 $Fe-H_2O$体系的φ-pH图在金属防护上的应用

$Fe-H_2O$体系是φ-pH图中常见的一种类型。下面着重来讨论铁的腐蚀。前已指出,金属在外界氧化剂的作用下放出电子转变成离子的过程($M \rightarrow M^{n+} + ne$),称为金属的腐蚀。当与金属或其覆盖物平衡着的可溶性离子浓度总和小于10^{-6} $mol \cdot L^{-1}$时,认为没有腐蚀,而当可溶性离子总和大于$10^{-6}mol \cdot L^{-1}$时,则认为被腐蚀。这样的规定,以图8.3为基础,图8.4对应于$10^{-6}mol \cdot L^{-1}$的曲线,把φ-pH图分成下面几个区域。

腐蚀区:在这区域内,稳定的是可溶性的Fe^{2+}离子、Fe^{3+}离子或$HFeO_2^-$离子,所以这区域对铁而言是热力学不稳定的、可被腐蚀的。

稳定区(免蚀区):该区内铁处于热力学稳定状态,不被腐蚀。

钝化区:在该区内,处于热力学稳定状态的是把金属和介质隔开的氧化物(如Fe_2O_3,Fe_3O_4)或氢氧化物的保护膜。

从图8.4可知,铁在pH5~9之间的中性介质中,是会发生腐蚀的,因为它处于腐蚀区内。同样也可根据该φ-pH图作出铁防腐的措施,即找出一定pH和电势的条件,使它落在腐蚀区之外或加入有关添加剂来缩小腐蚀区的范围,以防止铁的腐蚀。例如在中性溶液中,铁试片的电势处在图8.4的x处,显然,由于此时铁处在腐蚀区内,铁将发生腐蚀而生成Fe^{2+}。如果能将铁所处的位置移出腐蚀区,则就能达到防止腐蚀的目的。从φ-pH图来看,可采取下列措施:

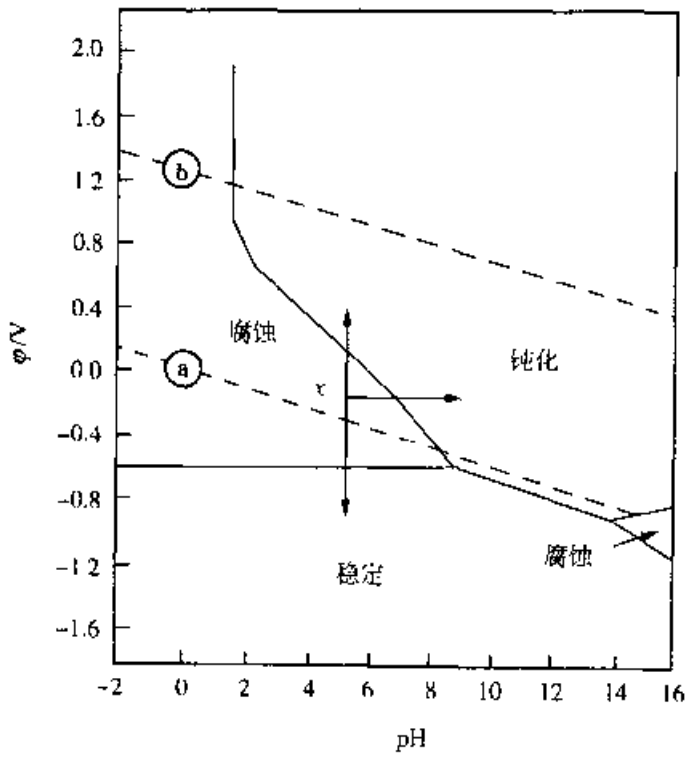


图 8.4 铁的腐蚀图

(1) 调节介质的 pH 值:由图 8.4 可知,若将介质的 pH 调整在 9～13 之间,铁就不会受腐蚀了,因在这情况下,当电势较低时落在稳定区,电势较高时,由于铁表面生成 Fe_2O_3 或 Fe_3O_4 钝化膜而进入钝化区。根据这一原理,为了防止钢铁在工业用水中腐蚀,常常加入一些碱,使水中的 pH 在 9～13 之间。但也要注意,介质的碱性不能过高,以免生成可溶性 $HFeO_2^-$ 离子的反应发生,导致进入图中右下方的小三角形腐蚀区内而遭腐蚀。

(2) 阴极保护:当介质的 pH 在 0～9 之间时,可采取将铁的电势降低到 Fe^{2+}/Fe 平衡电势的 -0.6V 以下,则可进入稳定区,就可使铁免遭腐蚀。方法是把要保护的金属构件与直流电源的阴极相连,使被保护金属的整个表面变成阴极,以达到保护金属的目的。阴极保护用来防止金属设备在海水或河水中的腐蚀非常有效。

(3) 金属钝化:当将铁的电势沿正方向升高到进入钝化区时,则金属表面被一层氧化物保护膜所覆盖,就可达到防护的目的。方法之一可将铁作阳极,通以一定的电流使其发生阳极极化来达到,这常称阳极保护法。但更常用的方法,是在溶液中加入阳极缓蚀剂或氧化剂(如铬酸盐、重铬酸盐、硝酸钠、亚硝酸钠等),使金属表面生成一层钝化膜。如将铬酸盐加入溶液中时,由于产生下列反应:

$$6Fe^{2+} + 2CrO_4^{2-} + 4H_2O \longrightarrow 3Fe_2O_3 + Cr_2O_3 + 8H^+$$

使金属表面不仅产生 Fe_2O_3，还形成新的、具有保护作用的 Cr_2O_3 水合物固相，这样就扩大了钝化区，使本来是 Fe^{2+} 稳定的腐蚀区大为缩小。

当铁中加入特定的金属如铬形成金属铬钢后，抗蚀性能将大增，其原因可通过对合金组成元素的 φ-pH 图的叠加分析得到理解。图 8.5 是铬的腐蚀图。图 8.6 是 Fe-H_2O 与 Cr-H_2O 两体系 φ-pH 图的叠加图，从图 8.5 可看出，由于铬的钝化电势较铁低，它是比铁更容易钝化的金属，只要铁中含有 12%～18% 的铬，其钝化性能就类似于铬，从而使铁的腐蚀区缩小(见图 8.6)，抗蚀性能因而增强。

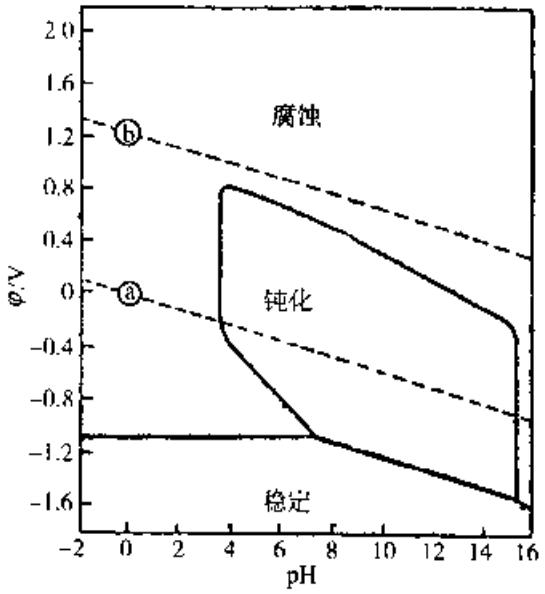


图 8.5 铬的腐蚀图

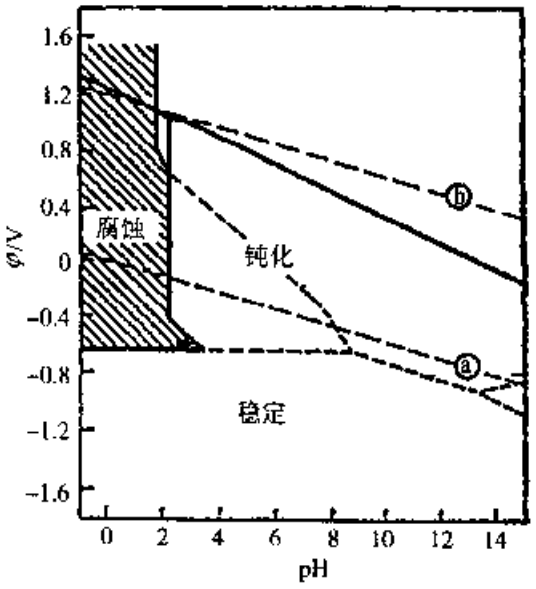


图 8.6 Fe-H_2O 与 Cr-H_2O 两体系的 φ-pH 叠加图

在使用 φ-pH 图时，必须注意以下事项：

(1) φ-pH 图只是从热力学的角度分析铁和一些其他金属发生腐蚀的可能性，并可帮助寻找防止腐蚀的各种热力学条件，但它不包含与速度有关的信息，因此它不能作出对腐蚀速度和防止腐蚀的确切可能性(如形成固相膜是否是完整的、非多孔性的致密表面膜，是否能起防腐蚀作用)的判断，这是在使用 φ-pH 图时必须注意的。

(2) 要注意温度、电解质的影响。因为用于计算平衡反应的热力学常数是温度的函数，温度不同，φ-pH 图不同。图 8.7 用三维关系表示的铁的 φ-pH-温度的关系，温度升高，碱性腐蚀区域扩大。

(3) 假如电解质中含有与金属离子形成络合物的离子(如 CN^-、NH_4^+、Cl^- 等)时，氧化物和金属的稳定区变窄，腐蚀区扩大。特别是当含有 Cl^- 离子时，氧化物

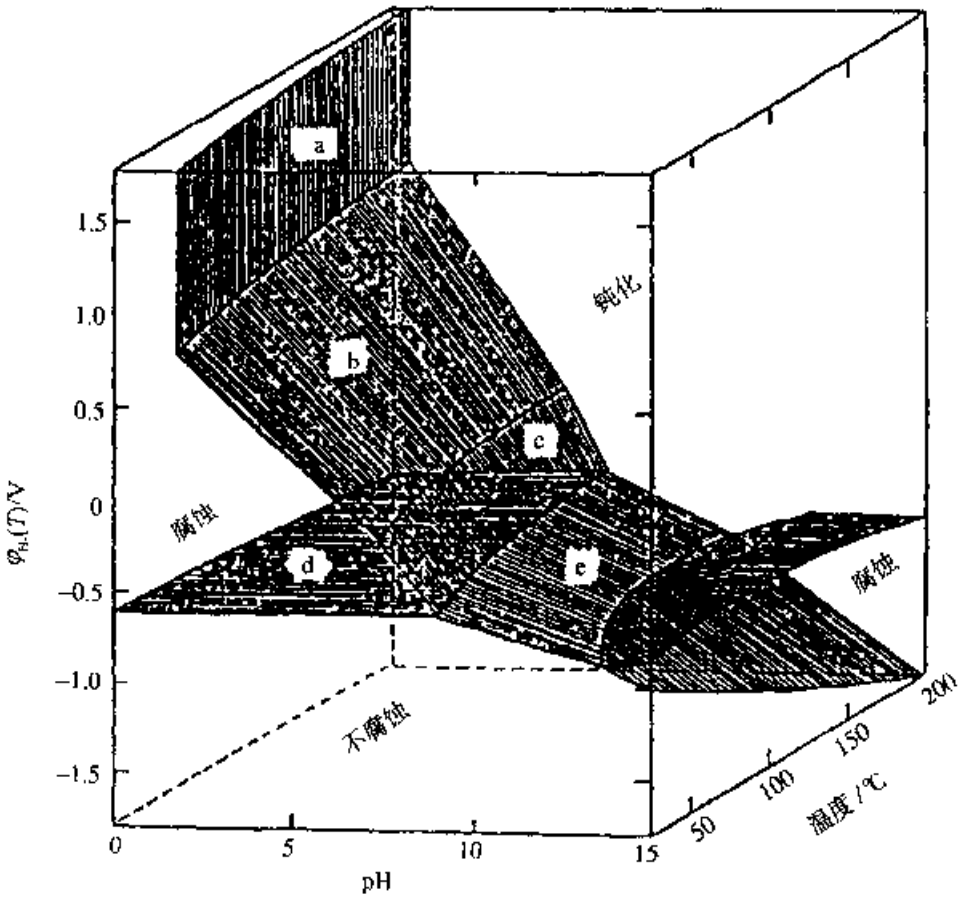


图 8.7 铁-水体系的电位-pH-温度图

变得局部不稳定,发生孔蚀等局部腐蚀。但是,从 φ-pH 图的热力学稳定性上很难预测它的发生。

(4) 合金元素的影响。由于存在合金中各元素的活度、复合氧化物形成等复杂问题,各合金元素稳定性叠加的结果大都以合金整体的稳定性加以讨论。

§8.5 金属的电化学防腐蚀

从腐蚀角度保护金属材料最简单易行的方法是将材料与腐蚀环境隔离。例如有机涂料、无机物的搪瓷等涂覆金属表面以使材料与腐蚀环境隔绝。当这些保护层完整时是能起到保护作用的。这里主要介绍已广为人们采用的电化学防腐蚀方法。

1. 金属镀层

用电镀法在金属的表面涂一层别的金属或合金作为保护层。例如自行车上镀

铜锡合金当底,然后镀铬,铁制自来水管镀锌以及某些机电产品镀银或金等都可以达到防腐蚀目的。电镀是借助于电解作用,在金属制件表面上沉积一薄层其他金属的方法。包括镀前处理(除油、去锈)、镀上金属层和镀后处理(钝化、去氢)等过程。电镀时,将金属制件作为阴极,所镀金属作为阳极,浸入含有镀层成分的电解液中,并通入直流电,经过一段时间即得沉积镀层。

2. 阳极保护

它是指用阳极极化的方法使金属钝化,并用微弱电流维持钝化状态,从而保护金属。此法是基于对金属钝化现象的研究提出的。因此,要弄清阳极保护的原理,首先要明白金属钝化的原理。

金属阳极溶解时,在一般情况下,电极电势愈正,阳极溶解速度愈大。但在有些情况下,当正向极化超过一定数值后,由于表面某种吸附层或新的成相层的形成,金属的溶解速度非但不增加,反而急剧下降。

在金属被化学溶解时也有类似情形。例如铁浸在硝酸溶液中,随着硝酸浓度的升高,铁的溶解速度加快。但当硝酸浓度超过某一临界值后,铁的溶解速度反而显著降低。这种在强化条件下金属正常溶解反而受到阻抑的现象叫做金属的钝化。

用控制电势法测定阳极极化曲线,可以清楚地了解金属的钝化过程。如图8.8所示就是典型的恒电势阳极极化曲线。曲线分为四个区域:AB段为活性溶解区,金属进行正常的阳极溶解。当电势达到 $\varphi_{钝}$ 时,金属发生了钝化过程。金属的溶解速度剧烈降低,故 $\varphi_{钝}$ 为临界钝化电势。BC段是过渡钝化区,金属表面由活化状态过渡到钝化状态。CD段是稳定钝化区,这一段电势区通常达1~2V,有的金属甚至可达几十伏,在此电势范围内金属的钝化达到稳定状态,金属的溶解速度达到最低值,在整个CD段溶解速度几乎保持不变。DE段是过钝化区,当 φ 进入DE段,这时金属溶解速度又重新加快,造成这一现象有两种可能的原因,一是金属的高价态溶解,另一种可能是发生了其他的阳极反应,例如氧的析出。

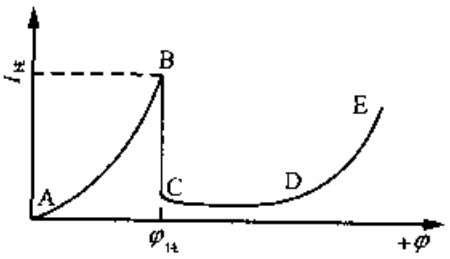


图 8.8 恒电势阳极极化曲线

根据以上分析可知,如果把浸在介质中的金属构件和另一辅助电极组成电池,用恒电位仪把金属构件的电势控制在CD段内,则可以把金属在介质中的腐蚀降低到最小限度。这种用阳极极化使金属得到保护的方法叫阳极保护。具体实施时,可把准备保护的金属器件作阳极,以石墨为阴极,通入大小一定的电流密度。

并使阳极电位维持在钝化区间，这样金属器件就得到了保护。在钝化态，金属的溶解速度一般是 $10^{-6}\sim10^{-8}A\cdot cm^{-2}$，比活化态小 $10^{3}\sim10^{6}$ 倍，因而可以认为金属得到了保护。

我国很多化肥厂对碳酸铵生产中的碳化塔实施阳极保护，获得了显著效果。塔内阴极布置和电路如图 8.9 所示，即把整个塔体、塔内的冷却水箱、角钢、槽钢等作为阳极，接到整流器的正极上；在塔内合理地布置一定数量的碳钢阴极，接到整流器的负极。阳极与阴极的面积之比约为 13:1。当碳化氨水缓缓输入塔内时，通以大电流。随溶液的上升，碳钢逐步地建立钝化。当碳钢进入钝化区后，降低电流维持在钝化区间，并将阳极电势控制在 + 700mV 左右，不超过 + 900mV。

化学工业主要利用金属或各种合金制作反应器和储罐，因此，阳极保护法在化工生产中的应用十分广泛。

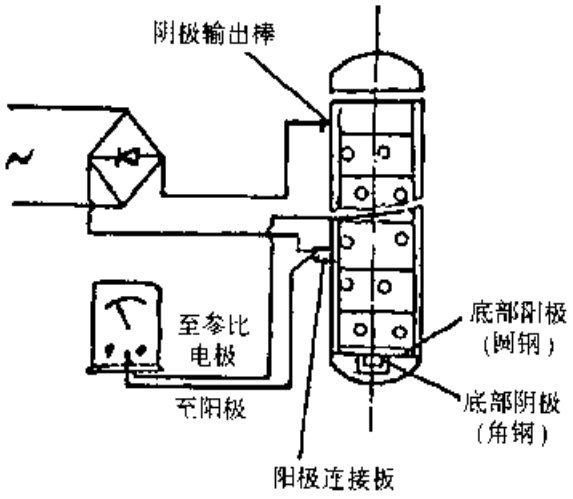


图 8.9 碳化塔阳极保护示意图

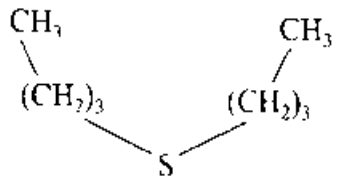
3. 阴极保护

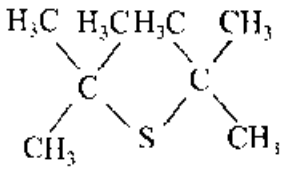
它是使金属体阴极极化以保护其在电解质中免遭腐蚀的方法。若阴极电势足够负，金属就可以不氧化（溶解），即达到完全的保护。阴极极化可用两种办法实现：(1)外加电流法：在电解质中加入辅助电极，连接外电源正极，而将需要保护的金属基体连接外电源负极，然后调节所施加的电流，使金属体达到保护所需的阴极电势。更多的是用大功率恒电势仪控制被保护金属的电势。(2)牺牲阳极法：在金属基体上附加更活泼的金属，在电解质中构成短路的原电池，金属基体成为阴极，而活泼金属则成为阳极，并不断被氧化或溶解掉。例如钢板在含 2% ~ 3% NaCl 的海水中很容易腐蚀，为了防止船身的腐蚀，除了涂油漆外，还在海轮的底下每隔 10m 左右焊一块锌的合金作为防腐蚀措施。船身淹在海水里，形成了以锌为负极、

铁为正极，海水为电解质的局部电池，此电池受腐蚀时溶解的是锌而不是铁。在这样的腐蚀过程中，锌是作为阳极牺牲了，但却保护了船体。

4. 缓蚀剂保护

加入到一定介质中能明显抑制金属腐蚀的少量物质称为缓蚀剂。例如在酸中加入千分之几的磺化蓖麻油、乌洛托品、硫脲等可阻滞钢铁的腐蚀和渗氢。由于缓蚀剂的用量少，既方便又经济，故是一种最常用的方法。缓蚀剂的防蚀机理可分为促进钝化，形成沉淀膜，形成吸附膜等。钝化促进型的缓蚀剂有铬酸盐、亚硝酸盐，由于它们有强的氧化能力，促进钢铁材料钝化。为了维持钝化，使用时浓度达100～200ppm，而且铬酸盐污染环境，近年来几乎已停止使用。形成沉淀膜的典型缓蚀剂有聚磷酸盐、聚硅酸盐、有机磷酸盐等，它们与腐蚀生成物或环境中存在的Ca^{2+}、Mg^{2+}等离子形成沉淀膜，从而抑制腐蚀。形成吸附膜的缓蚀剂多数是有机物，物理吸附或化学吸附在金属表面形成单分子层或多分子层吸附膜，将金属表面与腐蚀环境隔开。这类缓蚀剂分子是由含有能吸附于金属表面、电负性大的N、O、P、S的阴性基和阻碍腐蚀性介质与金属接触的非极性基(烃基)所组成。并且，缓蚀剂的分子结构不同，其防蚀效果差别很大。例如，2-*n*-正丁基硫醚和2-叔丁基硫醚具有如下结构：





前者对硫的吸附没有立体障碍，可以取得相当理想的防蚀效果，后者的烷基成了吸附的障碍，防蚀效果不好。而且，即使是吸附膜缓蚀剂，一般是刚开始使用时，依靠吸附膜的作用保护金属，但经过一段时间后它与溶解的金属离子反应生成不溶性螯合物，并形成沉淀膜，起到抑制腐蚀的作用。评价缓蚀剂或阴极保护的防蚀效果时，用防蚀率(保护率)P表示：

$$P = \frac{(V_0 - V)}{V_0} \times 100\%$$

式中，V_0是没有保护时的腐蚀速度(电流)，V是保护以后的腐蚀速度。$P=1$表示达到完全防蚀。$P<0$表示加速了腐蚀。

总之，防止金属腐蚀根据具体情况可以采用多种方法，但是，最根本的还是要多研制新的各种各样的耐腐蚀材料，如特种合金、陶瓷材料等，以满足各种需要。

参 考 文 献

[1] 〔日〕小泽昭弥主编，吴继勋等译，现代电化学，化学工业出版社，1995
[2] 曹楚南，腐蚀电化学，化学工业出版社，1995
[3] 夏式均，电极电势及其应用，浙江教育出版社，1985
[4] 杨文治，电化学基础，北京大学出版社，1985
[5] 游效曾，电位-pH图及其应用，化学通报，1975，2：60
[6] 梁春余，王魁，高温电位-pH图及其应用实例，化学通报，1977，5：301
[7] A. I. Onuchukwu and O. D. Obande, Corrosion Evaluation of a Metal in Aqueous Media, J. Chem. Educ., 1986, 63: 269

全书思考题和习题

1. 试推导下列各电极反应的类型及电极反应的过程。

(1) $Ce^{4+} + 2e \longrightarrow Ce^{2+}$　　(2) $O_2 + 2H_2O + 4e \longrightarrow 4OH^-$

(3) $Ni^{2+} + 2e \longrightarrow Ni$　　(4) $MnO_2(s) + e + H_2O \longrightarrow MnOOH(s) + OH$

(5) $Zn + 2OH^- - 2e \longrightarrow Zn(OH)_2$；$Zn(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}$

2. 试说明参比电极应具有的性能和用途。

3. 试描述双电层理论的概要。

4. 根据电极反应 $Ox + ne \rightleftharpoons Red$，已知：$c_R^* = c_{Ox}^* = 1mmol \cdot L^{-1}$，$k^\Theta = 10^{-7} cm \cdot s^{-1}$，$\alpha = 0.3$，$n = 1$；(1)计算交换电流密度 $j_0 = I_0/A$（以 $\mu A \cdot cm^{-2}$ 表示）；(2)试画出阳极电流和阴极电流在 $600\mu A \cdot cm^{-2}$ 范围内的 Tafel 曲线（$\lg|I| \sim \eta$）。$T = 298K$，忽略物质传递的影响。

5. 试推导高正超电势时 $\eta \sim I$ 关系式，并同 Tafel 方程比较。

6. 根据文献提供的数据，$Pt|Fe(CN)_6^{3+}$ ($20mmol \cdot L^{-1}$)，$Fe(CN)_6^{4+}$ ($20mmol \cdot L^{-1}$)，NaCl($1.0mmol \cdot L^{-1}$)在25℃时的 $j_0 = I_0/A = 2.0mA \cdot cm^{-2}$，这个体系的电子传递系数为0.50，计算：(1)$k^\Theta$ 的值；(2)溶液中两种络合物浓度都为 $1mol \cdot L^{-1}$ 时的交换电流密度 j_0；(3)电极面积为 $0.1cm^2$，溶液中两种络合物浓度为 $10^{-4}mol \cdot L^{-1}$ 时的电荷传递电阻。

7. 根据文献 J. Am. Chem. Soc., 77, 6488(1955)报道，研究电极反应：$Cd^{2+} + Hg + 2e \longrightarrow Cd(Hg)$，当 $c_{Cd(Hg)} = 0.40mol \cdot L^{-1}$ 时，得到如下实验数据：

$[Cd^{2+}]/mmol \cdot L^{-1}$	1.0	0.50	0.25	0.10
$J_0/mA \cdot cm^{-2}$	30.0	17.3	10.1	4.94

试计算 α 和 k^Θ 的值。

8. 对于一个旋转圆盘电极，应用稳态物质传递控制电极反应的处理，物质传递系数 $m_0 = 0.62 D_0^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6}$，式中，$D_0$ 为扩散系数（$cm \cdot s^{-1}$），ω 为圆盘的角速度（s^{-1}）（$\omega = 2\pi f$，f 为旋转频率 $r \cdot s^{-1}$），ν 是动力黏度，水溶液中 ν 为 $0.010(cm^2 \cdot s^{-1})$。使用 $0.30cm^2$ 的圆盘电极，在 $1mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$ 中使 $0.010mol \cdot L^{-1} Fe^{3+}$ 还原为 Fe^{2+}。已知 Fe^{3+} 的 D_0 为 $5.2 \times 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1}$，计算圆盘电极转速为 $10r \cdot s^{-1}$

时的还原极限电流。

9. 现用 $70A\cdot m^{-2}$ 的电流密度电解析出铜，假定溶液中 Cu^{2+} 的活度为 1，实验测得其 Tafel 曲线斜率为 $(0.06V)^{-1}$，交换电流密度 j_0 为 $1A\cdot m^{-2}$，试问电解析出铜时阴极电位应为多少？

10. 试写出下列电池的电极反应、成流反应以及电解液和集电器名称：

(1)碱性锌-锰原电池　(2)锂-二氧化锰原电池

(3)锌-氧化汞电池　(4)碱性镍-镉电池

(5)氢镍蓄电池　(6)氢-氧燃料电池

11. 下表为某电池在不同放电电流下的放电数据记录(电池质量 50g)

i = 15mA	E/V	3.24	3.11	3.10	3.08	3.06	3.00	2.85	2.75	2.60
	t/min	0	60	120	240	330	600	660	700	740
i = 40mA	E/V	3.24	3.12	3.08	3.00	2.80	2.72	2.50		
	t/min	0	45	90	180	240	270	310		

(1) 绘出两放电电流下电池的放电曲线，(E/V-Q/mA·h·g^{-1})。

(2) 解释为什么相同初终放电电压而不同放电电流下电池容量不尽一样？

12. 下表为碱性锌-锰电池的开路电压(OCV)和放置时间的关系，放置 10 个月后电池容量下降了 10%，(1)试计算平均自放电速率，并绘出 OCV-放置时间曲线；(2)试说明引发该电池自放电的主要原因。

OCV/V	1.52	1.44	1.42	1.40	1.38	1.36	1.36
t/d	0	30	60	120	180	240	300

13. 对于嵌入反应：

$xLi + V_3O_8 = Li_xV_3O_8$[电解液为 $1mol\cdot L^{-1}$ $LiClO_4$ + PC:DME(1:1)]

(1) 试将该反应设计成二次电池并写出相应的电极反应。

(2) 试根据嵌入的锂离子的量 x，计算电池的理论容量。

(3) 试简述研究该二次电池性能的一般方法。

14. 对于燃料电池：(-)(Pt),CH_3OH|$1mol\cdot L^{-1}$ H_2SO_4|O_2(Pt),(+)

(1) 试写出电极反应和电池反应，并计算标准电池电动势。

(2) 试根据热力学知识推导其电池能量效率($\eta_{id} = \Delta G/\Delta H$)$\geqslant$100%是可能的。

(3) 试叙述改进该燃料电池性能的方法。

15. 试依据热力学数据计算碱性锌-空气电池的理论容量、电池的电动势。
16. 试叙述燃料电池的类型及特点。
17. 请写出铅酸蓄电池的电极反应和成流反应，并叙述影响其寿命和容量减小的原因及铅酸蓄电池的改进方法。
18. 试叙述如何实现镍-镉电池的密封。
19. 试叙述影响电镀层质量的因素。
20. 试叙述电镀过程中添加剂的作用原理。
21. 试叙述电镀生产的主要工艺对镀层质量的影响。
22. 写出酸性光亮镀铜、镀亮镍和镀铬的电极反应，并简要说明镀液中各成分的作用。
23. 试说明阳极和阴极电泳涂装的主要原理和电泳涂装的优点。
24. 298K 时，欲回收电镀液中的银，废液中 $AgNO_3$ 浓度为 $10^{-6}mol\cdot L^{-1}$，还含有少量的 Cu^{2+} 存在，若以石墨为阴极，银用阴极电解法回收，要求回收 99% 的银，计算中令活度系数 $r_i=1$。试计算：

(1)Cu^{2+} 的浓度应低于多少？(2)阴极电位应控制在什么范围内？(3)什么情况下 Cu 与 Ag 同时析出？

25. 以惰性电极电解 $SnCl_2$ 的水溶液进行阴极镀 Sn，阳极上产生 O_2，已知：$\alpha_{Sn^{2+}}=0.10$，$\alpha_{H^+}=0.010$，阳极上 $\eta_{O_2}=0.50V$，已知：$\varphi_{Sn^{2+}/Sn}=-0.140V$，$\varphi^{\ominus}_{H^+,H_2O/O_2}=1.23V$，(1) 试写出电极反应，并计算实际分解电压，(2) 若 $\eta_{H_2,阴}=0.40V$，试问要使 $\alpha_{Sn^{2+}}$ 降低到何值时才开始析出氢？
26. 在铝的阳极氧化中分别要得到厚层和薄层氧化物膜对应的电解质条件、温度条件和电流密度条件各是什么？并说明原因。
27. 试写出下列无机电合成的电极反应和总反应。

(1)水银式电解槽制备 Cl_2 和 NaOH　(2)氯酸钾的电合成

(3)二氧化锰的电合成　(4)碱性介质中电解水

(5)高氯酸钠的电合成　(6)由 MnO_2 的锰矿电解合成 $KMnO_4$

28. 某工厂拟采用过硫酸法，设计年产 10000 吨 30% H_2O_2 的车间，试计算其电能消耗和设备等参数。设水解效率为 80%，电流效率为 85%。
29. 试比较氯碱工业中三种不同电解槽的优缺点。
30. 某氯碱厂用水银槽电解食盐水，通过电解槽的电流为 100kA。问理论上每天生产多少 Cl_2，H_2 和 NaOH？设阳极的电流效率为 97%，问实际上每天生产多少 Cl_2？(以每天 24h 计)
31. 氯碱工业中在阴极的改进方面，人们试用氧还原反应代替 H^+ 的析出反应，即

用阴极反应：$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e \longrightarrow 2OH^-$，$\varphi^\ominus = 0.401V$，代替析氢反应。

(1)试写出改进前的电极反应和总反应，(2)阴极反应改进后，理论分解电压降低多少？(3)理论上，每生产 1 吨 NaOH 将节约多少电能？

32. 有机化合物的电解合成方法有何优缺点？目前比较肯定的或带有方向性的课题有哪些？

33. 早期的关于电解法生产己二腈的工业设计，主要的理论依据是什么？20 世纪 70 年代后出现的关于电解合成己二腈的几种改进方法的特点是什么？

34. 何谓有机物的间接电合成法？试各举一实例分别说明间接电氧化和间接电还原合成有机物。

35. 何谓相转移电解法，试举例说明之。

36. 试举例说明成对电解合成法，此法有什么优点？

37. 生产四烷基铅的电解槽的结构有何特点？

38. 何谓有机化合物的电化学氟化？电氟化过程的基本特征有哪些？

39. 糖精电化学合成法较之传统的化学合成法有何优点？

40. 写出电解法生产己二腈的合成反应，试计算生产每吨己二腈的理论能量消耗，若槽电压为 11.65V，电流效率为 80%，试计算实际能耗和能量效率。近年来，经过改进，槽电压已降为 3.84V，相应的数值又如何？

41. 假设槽电压为 5V，电流效率为 80%，计算从己二腈生产乙醛酸的比能耗。(比能耗指生产 1kg 产品所需的能量)。

42. 某有机物在阴极上电化学还原时，每个分子消耗 2 个电子。电流效率为 95%，槽电压为 12V。在 50min 内电流密度随时间的变化可用下式表示：$i = 0.4e^{0.0167\sqrt{t}}\ A\cdot cm^{-2}$，计算单位面积阴极可得的产物量(单位：$mol\cdot cm^{-2}$)和这段时间内所需的平均电能(单位：$kW\cdot h\cdot mol^{-1}$)。

43. 简化的 φ-pH 图以可溶性离子浓度总和小于 $10^{-6}\ mol\cdot L^{-1}$ 作为金属腐蚀与否的界限，合理吗？什么叫腐蚀区，钝化区和稳定区？

44. $\varphi^\ominus_{(Cu^{2+}/Cu)}$ 比 $\varphi^\ominus_{(H^+/H_2,Pt)}$ 高，为什么 Cu 在潮湿空气中也腐蚀？$\varphi^\ominus_{(Ti^{2+}/Ti)}$ 比 $\varphi^\ominus_{(H^+/H_2,Pt)}$ 低得多，但为什么 Ti 又是良好的耐腐蚀金属？$\varphi^\ominus_{(Zn^{2+}/Zn)}$ 比 $\varphi^\ominus_{(H^+/H_2,Pt)}$ 低，但用 Zn 桶盛水不腐蚀，为什么？

45. 局部腐蚀只是局部问题，为什么说比均匀腐蚀更为严重？试举例说明孔蚀，晶间腐蚀，应力腐蚀破裂和冲蚀。

46. 什么叫局部电池和局部电流，它们与局部腐蚀关系如何？试列表对均匀腐蚀和局部腐蚀的特点加以说明。

47. 画出一种典型的金属钝化 I-φ 曲线，并说明各段的意义。如何能说明金属钝

化的原因是金属表面形成致密氧化物被膜的结果。

48. 试根据金属腐蚀的电化学机理，说明可能的防腐方法.说明阴极保护和阳极保护的异同。

49. 什么叫缓蚀剂？其防蚀机理如何？试说明之。

50. 镍在水溶液中的热力学稳定性可以根据热力学数据及由此计算而建立的电势-pH 图进行判断。试描绘下列给定条件下 Ni 的电势-pH 图的概念。

从酸到弱碱性溶液中，将 Ni，Ni^{2+}，$Ni(OH)_2$ 作为镍的稳定的化学物质时可以看成：(a)Ni 和 Ni^{2+} 的平衡，(b)Ni 和 $Ni(OH)_2$ 的平衡，(c)Ni^{2+} 和 $Ni(OH)_2$ 的平衡。Ni^{2+}，$Ni(OH)_2$ 及 H_2O 的标准态的化学势分别为 $\mu^{\ominus}_{(Ni^{2+})}$，$\mu^{\ominus}_{(Ni(OH)_2)}$，$\mu^{\ominus}_{(H_2O)}$，用 $a(x)$表示某种化学物质 x 的活度。(1)写出(a)、(b)、(c)的反应式及(a)、(b)平衡电势 φ 的表达式。(2)Ni^{2+} 的活度 $a_{(Ni^{2+})}=10^{-5}$时，表示在电势-pH 图中的(a)和(b)平衡电势的直线在 pH=7.0 相交，试求 $Ni(OH)_2$ 的溶度积 K_{sp}的表达式及其值。水的电离常数 $K_W=10^{-14}$。(3)描述 $a_{(Ni^{2+})}=10^{-5}$时，电势-pH 图的概况，表示出各种化学物质的稳定区域。

51. 英国在罗马人征服期的遗址发现大量的铁钉(有 1 吨以上)。像山一样的铁的四周几乎都腐蚀了，但放在中心部的铁钉没有腐蚀。叙述不腐蚀与腐蚀的原因。还有在日本琦玉、千叶发现的古坟时代的带有金象眼的铁剑几乎都腐蚀了，说明它与铁钉的情况有何不同？