四川轻化工大学课程实施大纲

|  |
| --- |
| **课程名称：电化学基础** |
| **授课班级：能化20231** |
| **任课教师：梁艳丽** |
| **工作部门：化学工程学院** |
| **联系方式：15982119610** |

**四川轻化工大学 制**

**2025年2月**

**《电化学基础》课程实施大纲**

**基本信息**

|  |
| --- |
| 课程代码：16141013-1  课程名称：电化学基础  学 分：3  总 学 时：40  学 期：第4学期  上课时间：2024-2025学年第2学期1-10周周二3、4节，周五9、10节  上课地点：四川轻化工大学汇南校区N1-124  答疑时间和方式：课余/课间、电话、邮件  答疑地点：第二实验楼5090、电邮、电话  授课班级：能化20231  任课教师：梁艳丽  学 院：化学工程学院  邮 箱：529622659@qq.com  联系电话：15982119610 |

**1．教学理念**

电化学基础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，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。其任务是多种多样的，涉及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，电化学在国民经济中的作用正日益加强，这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。

基于我校人才培养要求和学生自身特点，本门课程的基本教学理念为“牢固基础，学以致用，全面提升学生的综合应用能力”。知识更新日新月异，课本上所学的理论往往与实际应用存在较大的差异。因此，教学过程中不仅需要向学生讲解重要的理论知识，还必须联系实际应用情况，将理论与实践相结让学生对电化学的应用有更全面的认识，全面提升学生的综合应用能力。

“牢固基础”就是根据本门课程的教学目标，在教学过程中我将立足于应用电化学基础知识、理论，着眼于培养同学们分析问题、解决问题的能力，促进大家理论联系实际，激发你们的创新创造思维，让你们能够熟练应用电化学的相关理论发现问题、分析问题并解决问题，从而为今后的学习、工作打下坚实的基础。

“学以致用”，大学教育与中学教育的区别主要在于应用还是应试，大学是培养社会紧缺性人才的地方，大学毕业大多学生都将面临就业问题，因此培养学生工作能力是大学教育的重要任务之一。很多大学生在课程的学习上仍然延续着中学应试教育的思想，在教学过程中，在纠正学生思想的同时还必须教会学生对所学知识的应用。理论不能结合实际终究只能是理论，实践没有理论只会成为“无根之木”，在本门课程中应向学生多介绍最新的应用电化学应用成果，真正实现学生对理论知识的掌握和应用。

**2．课程介绍**

**2.1 课程的性质**

本课程是能源化工专业的一门专业课，是一门利用电化学基本原理，解决科学研究和生产实际中涉及电化学应用领域内有关金属腐蚀、金属电沉积及化学电源等方面的实际问题的课程。

**2.2 课程在学科专业结构中的地位、作用**

本课程是高等院校能源化工专业的一门主要专业课程。本课程目的是在已学过一些先修课程的基础上，运用数学、物理的有关理论、方法和电化学基本原理，解决科学研究和生产实际中涉及电化学应用领域内有关金属腐蚀、金属电沉积及化学电源等方面的实际问题。其任务是使学生了解各种化学电源的基本原理、结构和制造过程，以及利用电解制造金属、电镀层和各种不同化学产品的可能途径。为学生将来从事电化学工业领域工作、科学研究及开拓新技术打下坚实基础。系统地学习电化学的基础知识和实验技术、技能，培养科学的素养和创新能力，是培养和造就高级化学、化工科技人才和化学教学工作者的要求。

**2.3 课程的历史与文化传统**

电化学是一门古老而又年轻的学科，一般公认电化学起源于1791年意大利解剖学家伽伐尼发现解剖刀或金属能使蛙腿肌肉抽缩的“动物电”现象。

早期电化学发展的四大事件

（1）1780年伽伐尼在青蛙解剖实验中发现当青蛙的四条腿猛烈痉挛时，会引起起电机的发出火花，由这个意外的发现伽伐尼在1791年发表了生物学与电化学之间存在联系的现象。

（2）1833年天才实验家法拉第在经过大量实验之后提出了“电解定律”。“电解定律”作为电化学的基础为电化学的发展指明了方向。

（3）1839年格罗夫发明燃料电池，利用铂黑作为电极的氢氧燃料电池点燃了演讲厅的照明灯，从此燃料电池进入了历史的舞台。燃料电池发展到现在已经有了实质性的飞跃。

（4）1905年塔菲尔通过实验获得了塔菲尔经验公式。

在经历了一个多世纪以后，电化学科学的发展和成就举世瞩目，无论是基础研究还是技术应用，从理论到方法，都有许多重大突破。电化学科学的发展，推动了世界科学的进步，促进了社会经济的发展，对解决人类社会面临的能源、交通、材料、环保、信息、生命等问题，已经作出并正在作出巨大的贡献。

**2.4 课程的前沿及发展趋势**

20世纪后50年，在电化学的发展史上出现了两个里程碑：Heyrovsky因创立极谱技术而获得1959年的诺贝尔化学奖，Marcus因电子传递理论(包括匀相和异相体系的电子传递)而获得1992年的诺贝尔化学奖。Marcus工作的开拓性部分是在50年代后期创立的。这一时期，电化学在理论、实验和应用领域均有长足的、关键的发展，并且主要集中在界面电化学(包括界面结构、界面电子传递和表面电化学)。

20世纪后50年是电化学新体系研究和实验信息的丰产期。实验上发现了一些有重要意义的表面光谱效应，包括金属、半导体电极的电反射效应，金属电极表面红外光谱选律，表面分子振动光谱的电化学Stark效应，表面增强拉曼散射效应，表面增强红外吸收效应。这一时期电化学应用技术也有不小的突破。发明了对信息技术至关重要的锂离子二次电池，镍氢化物电池和导电聚合物电池。被誉为21世纪“绿色”发电站和解决电动汽车动力最佳选择的燃料电池，从实验室研究进入商品化的前夕，已筛选出最有商品化希望的四种燃料电池：磷酸燃料电池(PAFC)，熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)，固体氧化物燃料电池(SOFC)和聚合物电解质燃料电池(PEFC)，此外甲醇直接燃料电池的实验室研究也倍受重视。电催化氧化物电极,例如二氧化钌电极在电解工业的应用，引来了氯碱工业的一场革命。表面功能电沉积给古老的电镀工业带来了新生、钝化、表面处理、涂层、缓蚀剂、阴极和阳极保护等技术在金属防腐蚀中的广泛应用，保证金属成为现代社会的支柱材料成为可能。

21世纪的前期，界面电化学的分子、原子水平研究仍然是电化学理论研究的重点，主要有：界面结构微观模型的进一步完善，尤其是离子特性吸附结构模型和半导体-溶液界面微观模型的建立，界面结构微观模型在界面传荷动力学和表面电化学中的应用；Marcus固-液界面电子传递理论的进一步完善，建立内球过程的电子传递理论，电子传递理论的进一步实验验证，以及在电化学新体系中的应用；化学键合吸附(包括电催化过程的吸附)的量子化学模型及计算、表面化学键的性质；纳微米体系的界面结构、界面动电现象、界面电子传递、光电过程、发光过程等实验和理论。

21世纪，由于材料、能源、信息、生命、环境对电化学技术的要求，电化学新体系和新材料的研究将有较大的发展。目前可预见的有：1)纳米材料的电化学合成；2)纳米电子学中元器件、集成电路板、纳米电池、纳米光源的电化学制备；3)微系统、芯片实验室的电化学加工以及界面动电现象在驱动微液流中的应用；4)电动汽车的化学电源和信息产业的配套电源；5)氢能源的电解制备；6)太阳能利用实用化中的固态光电化学电池和光催化合成；7)消除环境污染的光催化技术和电化学技术；8)玻璃、陶瓷、织物等的自洁、杀菌技术中的光催化和光诱导表面能技术；9)生物大分子、活性小分子、药物分子的电化学研究；10)微型电化学传感器的研制。

21世纪前期，电化学实验技术估计不会有大的突破，我国电化学队伍中的量子电化学力量相对薄弱，而21世纪前期电化学的机会将较多地赋予电化学新体系。因此，我国电化学研究应当向电化学新体系研究倾斜，包括研制电化学体系新材料，新体系的结构和性能，新体系的应用基础等的研究。

**2.5 课程与经济社会发展的关系**

本课程与科学研究和生产实践有着密切联系，在化工、冶金、化学电源、金属腐蚀与保护、电化学加工以及电化学分析等工业部门中占有很重要的地位。同时在高新技术领域，如新能源、新材料、生物化工等方面有广泛应用。电化学的发展对国民经济社会增长起着举足轻重的作用。

**2.6 课程内容可能涉及到的伦理与道德问题**

在学习过程中，对科学本质的探索可以不断提高自身的科学素养，逐步建立起乐观的生活态度、求实的科学精神和宽容的人生观，从内心建构起对真、善、美的价值追求以及人与自然和谐发展的理念，形成健康向上的人生观价值观和世界观。

**2.7 学习本课程的必要性**

通过本课程的学习，使学生了解电化学基础知识及基本原理，初步学会分析和解决电化学应用领域中各种实际问题的能力。同时也是培养学生用应用电化学原理处理实际问题的兴趣和能力，为学生进一步深造补充必要的知识，打下良好基础。

**3．教师简介**

梁艳丽，讲师，博士，研究方向：多相催化剂的设计制备

**4．先修课程**

高等数学、物理、无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和化工原理等。

**5．课程目标**

**5.1知识与技能方面**

（1）通过本课程的学习，使学生了解电化学基础知识及基本原理，初步学会分析和解决电化学应用领域中各种实际问题的能力。

（2）通过教学的各个环节，要求学生了解化学能转变为电能的过程，以及利用电能制造金属，电镀层和各种不同化学产品的可能途径。

（3）通过课内教学、讨论，培养学生具备坚实的专业基础知识，对电化学工业领域有深刻的了解。

**5.2过程与方法方面**

（1）能够熟记应用电化学相关概念及定义。

（2）在对应用电化学基本理论理解的基础上，对电化学的应用有进一步的理解，能够在学习过程中养成发现问题、分析问题的能力。

（3）学会查阅资料，通过查阅文献、书籍等总结应用电化学的最新研究进展及成果，提升获取信息的能力。

（4）能够主动与老师、同学交流所学知识，养成自主学习的好习惯。

**5.3情感、态度与价值观方面**

（1）在学习过程中会思考、会学习，能主动思考学习过程中遇到的问题。

（2）让学生在学习中寻找乐趣，增强对本门课程的兴趣。

（3）提升学生交流学习的能力，同时让学生在交流的过程中掌握更多的知识。

**6．课程内容**

**第一章 电化学理论基础**

重点：电化学体系的基本概念；电化学过程中热力学函数间的关系。双电层模型、Butler–Volmer方程。物质传递为控制步骤的电化学动力学方程。

难点：不可逆电化学过程的热力学。BDM模型，由速率方程推导Butler–Volmer方程。循环伏安法。

覆盖内容：

1.1 电化学基本概念

电化学的研究内容，应用领域等

1.2 电化学体系的基本单元

1.2.1 电极

1.2.2 隔膜

1.2.3 电解质溶液

1.3 电化学过程的热力学关系

1.3.1 可逆电化学过程的热力学

1.3.2 不可逆电化学过程的热力学

1.4 非法拉第过程及电极/溶液界面的性能

1.4.1 电极的电容和电荷

1.4.2 双电层理论概要

1.4.3 零电荷电势与表面吸附

1.5 法拉第过程和影响电极反应速度的因素

1.5.1 电极反应种类和机理

1.5.2 电化学实验及电化学电池的变量

1.5.3 影响电极反应速度的因素及电极的极化

1.5.4 电极反应动力学简介

1.6 物质传递控制反应绪论

1.6.1 物质传递的形式

1.6.2 稳态物质传递

1.7 电化学研究方法介绍

1.7.1 稳态和暂态

1.7.2 电位扫描技术—循环伏安法

1.7.3 控制电位技术—单电位阶跃法

1.7.4 控制电流技术—恒电流电解

1.7.5 光谱电化学方法

学时安排：6学时

**第二章 电催化过程**

重点：电催化原理；影响电催化性能的因素。氧气的电催化还原。

难点：评价电催化性能的方法；氧气的电催化还原。

覆盖内容：

2.1 电催化原理

2.1.1 电催化的类型及一般原理

2.1.2 影响电催化性能的因素

2.1.3 评价电催化性能的方法

2.2 氢电极反应的电催化

2.2.1 氢气析出的电催化

2.2.2 氢氧化反应的电催化

2.3 氧电极反应的电催化

2.3.1 氧气的电催化还原

2.3.2 氧析出反应的电催化（自学）

2.4 有机小分子的电催化氧化（自学）

学时安排：2学时

**第三章 化学电源**

重点：各类电池的反应原理，电池性能测试的基本方法。一次电池的反应原理及表达式，二次电池的反应原理及表达式。各类电池的工作原理。

难点：磷酸型燃料电池，熔融碳酸盐型燃料电池、固体氧化物燃料电池、碱性燃料电池、质子交换膜燃料电池的构造。各类电池的构造及目前研究趋势。

覆盖内容：

3.2 一次电池

3.2.1 一次电池的通性及应用

3.2.2 碱性锌锰电池

3.2.3 其他几种锌一次电池

3.2.3 锂电池

3.3 二次电池

3.3.1 二次电池的一般性质及应用

3.3.2 铅酸蓄电池

3.3.3 碱性Ni/Cd电池

3.3.4 氢镍电池

3.3.5 锂电池和锂离子电池

3.3.6 Na/NiCl2二次电池

3.3.7 处于研究、开发中的锌二次电池

3.4 燃料电池

3.4.1 燃料电池的历史和发展

3.4.2 燃料电池的特点和分类

3.4.3 国内外燃料电池的研究现状（自学）

3.4.4 质子交换膜燃料电池

学时安排：6学时

**第四章 金属的表面精饰**

重点：金属电沉积和电镀原理。塑料金属化涂装、金属的阳极氧化、电泳涂装的基本原理。

难点：电镀生产工艺。金属电沉积和电镀具体工艺过程。

覆盖内容：

4.1 金属电沉积和电镀原理

4.1.1 简单金属离子的还原

4.1.2 金属络离子的还原

4.1.3 金属共沉积

4.1.4 金属电结晶动力学

4.1.5 金属电沉积过程中表面活性物质的作用

4.2 电镀过程

4.2.1 镀层应具有的主要性能

4.2.2 影响镀层质量的因素

4.2.3 电镀生产工艺

4.2.4 几种典型的电镀过程

4.2.5 塑料的金属化涂装

4.3 金属的阳极氧化

4.3.1 金属阳极氧化原理

4.3.2 铝的阳极氧化（自学）

4.3.3 钛的阳极氧化（自学）

4.4 电泳涂装技术

4.4.1 阳极电泳涂装

4.4.2 阴极电泳涂装

学时安排：4学时

**第五章 无机物的电解工业**

重点：电解合成中的基本概念和术语，氯碱工业中的电解反应和原理。

难点：氯碱工业中的电解槽构造。

覆盖内容：

5.1 概述

5.1.1 电解合成法的优点

5.1.2 电化学合成的不足

5.1.3 几个重要的基本概念和术语

5.2 氯碱工业

5.2.1 隔膜槽电解法

5.2.2 汞槽电解法（自学）

5.2.3 离子膜槽电解法（自学）

5.2.4 氯碱工业未来发展的展望（自学）

5.3 氯酸盐和高氯酸盐的电合成

5.3.1 氯酸钠的电合成

5.3.2 高氯酸盐的电合成

5.4 锰化合物的电解合成（自学）

5.5 电解法生产过氧化氢

5.6 水的电解

5.6.1 电解法

5.6.2 光电化学电池电解水

学时安排：4学时

**第六章 有机物的电解合成**

重点：有机电合成的若干发展方向，己二腈的电解合成原理。糖精、苯二酚的电合成原理，有机物电解合成研究动向。

难点：己二腈的生产工业过程；糖精、苯二酚电解合成工艺及装置。

覆盖内容：

6.1 概述

6.2 有机电合成的若干发展方向

6.2.1 发展电解中特有的反应

6.2.2 发展能缩短工艺过程的有机电合成

6.2.3 发展使用廉价的有机电合成

6.2.4 发展间接的电解合成法

6.2.5 利用相转移的电解法

6.2.6 发展三维电极的电解

6.2.7 利用修饰电极的有机电合成

6.2.8 利用SPE电解法的有机电合成

6.2.9 两极同时利用的成对电解合成

6.2.10 发展生产高附加值产品的有机电解合成

6.2.11 开发能同时得到有机产品和电能的过程

6.3 己二腈的电解合成

6.3.1 己二腈的传统生产路线——化学合成法

6.3.2 电解合成法原理

6.3.3 电解方法

6.4 四烷基铅（自学）

6.5 糖精

6.5.1 传统的化学氧化法

6.5.2 电合成法

6.6 苯二酚

6.7 有机电合成的电化学氟化（自学）

6.8 均匀设计法在有机电化学合成工艺中的应用（自学）

6.9 国外有机电解合成研究方向

6.9.1 阳极氧化反应

6.9.2 阴极氧化反应

学时安排：4学时

**第七章 电化学传感器**

重点：Clark电极的工作原理。电位型气体传感器的工作原理，典型传感器的构造。

难点：Clark电极的构造。生物电化学传感器的原理与构造。

覆盖内容：

7.1 概述

7.1.1 化学传感器分类

7.1.2 电位型传感器简介

7.2 控制电位气体传感器

7.2.1 控制电位电解型气体传感器的发展

7.2.2 Clark电极

7.2.3 控制电位电解型气体传感器的结构原理

7.2.4 气体扩散电极在气体传感器中的应用（自学）

7.2.5 电流型气体传感器的几个性能指标

7.2.6 新一代SPE控制电位电解型气体传感器的研制

7.3 生物电化学传感器

7.3.1 生物传感器的分类

7.3.2 酶传感器

学时安排：4学时

**第八章 电化学腐蚀与防护**

重点：电化学腐蚀原理。掌握控制电位法和控制电流法的测量技术。缓蚀剂防腐方法。

难点：如何理解原电池腐蚀。金属腐蚀的电化学基本动力学方程。缓蚀剂作用机理。。

覆盖内容：

8.1 概述

金属腐蚀及金属防护的意义

8.2 金属的电化学腐蚀

8.2.1 金属电极电势与金属稳定性

8.2.2 腐蚀原电池

8.2.3 电化学腐蚀分类

8.3 电势-pH图及其在金属防护中的应用

Fe-H2O体系的电势-pH图的构作及其在金属防护上的应用

8.4 腐蚀电池

腐蚀电池的基本原理

8.5 金属的电化学防腐蚀

金属电化学防腐的基本手段与方法

学时安排：6学时

**习题讨论**

基本要求：针对学生在学习过程中存在的共性问题进行。

主要内容：由任课教师根据授课情况、学生对知识的掌握情况确定。主要包括：化学电源、电镀、金属的电化学腐蚀与防护等内容。

学时安排：4学时

**7．课程实施**

电化学基础课程在教学实施过程中，每2个课时为一个教学单元，共20个教学单元，总计20个课时，以下为每个教学单元的课程实施安排表，包括教学日期、教学目标、教学内容（含重点、难点）、教学方法、教学过程、作业安排及相关阅读材料，请同学们仔细阅读。

## **教学单元一**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第1次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/6 |
| **教学目标** | | | | | |
| 了解应用电化学的研究内容，应用领域。掌握电化学体系的基本单元，掌握电化学过程的热力学关系。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 1.1 电化学基本概念  电化学的研究内容，应用领域等  1.2 电化学体系的基本单元  1.2.1 电极  1.2.2 隔膜  1.2.3 电解质溶液  1.3 电化学过程的热力学关系  1.3.1 可逆电化学过程的热力学  1.3.2 不可逆电化学过程的热力学 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、何谓电化学**  应用电化学的理论基础是电化学。电化学是物理化学的一个重要分支，不仅与无机化学、有机化学、分析化学和化学工程相关，还渗透到环境科学、能源科学、生物学和金属工业等领域。  电化学是研究电能和化学能之间相互转化过程中有关规律的科学。主要研究内容：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。我们主要学习电化学有关理论及电化学在各有关领域的应用。  原电池：将化学能转化为电能的装置叫做原电池。比如普通的干电池、蓄电池、燃料电池都可以称为原电池。  电解池：将电能转化为化学能的装置叫做电解池。常见的主要有电解槽。  阴极：在电解池中发生还原反应的一极为阴极。  阳极：在电解池中发生氧化反应的一极为阳极。  正极：在原电池中发生还原反应的一极为正极。  负极：在原电池中发生氧化反应的一极为负极。  **2、何谓应用电化学**  应用电化学是将有关的电化学原理应用于实际生产过程相关的领域。其任务是多样的，重要的有：电化学新能源体系的开发和利用，金属的表面修饰，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。目前，电化学正在寻找新的应用领域，例，电化学在纳米材料中的应用，治疗癌症等。  **3、电极**  定义：电极（electrode）是与电解质溶液或电解质直接接触的电子导体或半导体。  作用：  （1）实现电能的输入或输出。  （2）实施电极反应的场所。  （3）分为三电极体系和两电极体系。三电极体系：工作电极、参比电极、辅助电极。两电极体系：正极和负极（一般是化学电源和电解池）。  工作电极（working electrode,WE）：又称研究电极，所研究的反应在该电极上发生。  具备的特性：  （1）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，能够在较大的电位区域中进行测定。  （2）电极必须不与溶剂或电解液组分发生反应。  （3）电极表面不易太大，表面最好均一、平滑，能够进行表面净化。  （4）可重现性好。  （5）普遍“惰性”，常用固体电极材料是玻碳、铂、金、银、铅和导电玻璃。  辅助电极（counter electrode,CE）：又称对电极，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。  要求：辅助电极的性能一般不显著影响研究电极上的工作。  参比电极（reference electrode,RE）：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，是理想不极化电极。  具备下列性能：  （1）应是可逆电极，符合Nernst方程。  （2）参比电极反应应有较大的交换电流密度，流过较小的电流时电极电势能迅速恢复原状，  （3）应具有良好的电势稳定性和重现性。  （4）水溶液体系中常见参比电极：SCE，Ag/AgCl，SHE（NHE）；非水体系参比电极：Ag/Ag＋（乙腈）。  **4、隔膜**  隔膜（diaphragm）：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。  隔膜可以采用玻璃滤板隔膜、盐桥和离子交换膜等，起传导电流作用的离子可以透过隔膜。电化学工业上使用的隔膜一般可分为多空膜和离子交换膜两种。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。  **5、电解质溶液**  电解质溶液：电极间电子传递的媒介，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。电解质大致可以分为三类：水溶液体系、有机溶剂体系和熔融盐体系。  电解质（electrolyte）：使溶液具有导电能力的物质，分为四种：  （1）作为电极反应的起始物质，参加氧化还原反应，在电化学体系中起导电和反应物双重作用。  （2）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，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。  （4）熔盐电解质。  溶剂：水、有机溶剂。对水，要纯化（二次去离子水）。对有机溶剂，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，且蒸汽压不大；粘性不能太大，毒性要小；可以测定的电位范围大等。有机溶剂也要纯化。  **6、可逆电化学过程的热力学**  电池的可逆电动势：电流趋于零时，构成原电池各相界面的电势差的代数和。  在等温等压下，△GT,P =–Wf,max =–nFE，n为电池输出单位电荷的物质的量（mol电子）。  若ξ=1，△rGm,T,P =–nFE/ξ=–zFE，z为电极反应中电子的计算系数，量纲为(mol电子)·(mol反应)-1，△rGm,T,P的量纲为J·mol-1。  **7、不可逆电化学过程的热力学**  实际发生的电化学过程都有一定的电流通过，破坏了电极反应的平衡状态，导致实际发生的电化学过程均为不可逆过程。  设在等温等压下发生的反应速度ξ=1mol的化学反应在不可逆电池中，则体系状态函数的变化量△rGm，△rHm，△rSm，△rUm皆与反应在相同始末状态下在可逆电池中发生时相同，但W和Q发生变化。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题1、2。 | | | | | |

## **教学单元二**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第2次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/6 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握双电层模型，掌握电极反应动力学的基本公式与基本规律。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 1.4 非法拉第过程及电极/溶液界面的性能  1.4.1 电极的电容和电荷  1.4.2 双电层理论概要  1.4.3 零电荷电势与表面吸附  1.5 法拉第过程和影响电极反应速度的因素  1.5.1 电极反应种类和机理  1.5.2 电化学实验及电化学电池的变量  1.5.3 影响电极反应速度的因素及电极的极化  1.5.4 电极反应动力学简介 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **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，对于特定材料制成的电容器，其电容的值是确定的，电容的行为符合以下方程式：  C=q/E  式中：q是电容器的电量（库伦，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，直到满足上式方程，而且定向排列在电容器两个电极板上的电荷数目相等，符号相反，同时在电容器的充放电过程中就会有充电电流通过。  特点：电极和溶液界面所带电荷符号相反，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）。在给定电位下，电极/溶液的界面特性可由双电层电容来表征。  **2、双电层理论概要**  （1）平板电容器模型  最早由19世纪末的Helmholtz提出，又称为紧密层模型。  他认为金属表面过剩的电荷必须被溶液中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。  （2）扩散双电层模型  20世纪初，Gouy–Chapman提出扩散双电层模型。他认为电极表面附近溶液层中离子的浓度时沿着远离电极的方向逐渐变化的，直到与溶液本体呈均匀分布。一部分紧密地排列在电极/溶液界面的一侧（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可以从紧密层一直分散到本体溶液中离子分布可用波尔兹曼分布公式表示。  （3）Stern模型  1924年Stern提出整个双电层由紧密层和扩散层组成。  （4）Grahame模型  20世纪40年代末，Grahame提出：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。界面区分为扩散层和内层两部分，两者的边界是最接近金属表面的溶剂化离子中心所在的平面（OHP）。当存在特性吸附离子时，更贴近电极表面，其中心所在的平面IHP（inner helmholtz plane）。  缺点：没有考虑吸附溶剂分子对双电层性质的影响。  （5）BDM模型（Bockris－Davanathan－Muller）  双电层由若干“层”组成，最靠近电极的一层为内层，含有溶剂分子和特性吸附物质，为紧密层，Helmholtz层或Stern层。特性吸附离子中心位置叫IHP，距电极x处，溶剂化离子的位置称为外Helmholtz层（OHP），OHP以外为扩散层。溶剂化离子与电极的相互作用仅涉及远程的静电力。  **3、零电荷电势与表面吸附**  任何物体在电极与溶液界面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，导致该物体界面张力γ的存在。  界面张力与电极电势ψ有关，随电极电势的变化而变化。界面张力与电极电势之间具有一定的依赖关系。这种现象称为电毛细现象。  讨论：  ① ψz是研究电极/溶液界面性质的一个基本参考点，有可能定为参考单位。  ② 电极表面性能如何是影响电化学反应的重要因素。研究的重要内容是如何改善电极材料的表面性能。  ③ 当电极带电时，双电层中反号离子浓度高于其本体浓度，与电极电荷同号的离子的浓度低于其本体浓度。  **4、电极反应种类与机理**  电极过程：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、向或自一种表面转移的复相化学过程。  基本电荷迁移过程：Ox + ne →Red  Red →Ox + ne  反应类型如下：  （1）简单电子迁移反应  如：在Pt电极上Fe3+ + e →Fe2+  （2）金属沉积反应  如Cu2+ +2e→Cu  （3）表面膜的转移反应  覆盖于电极表面的物种经过氧化还原形成另一种附着于电极表面的物种。  如PbO2(s) + 4H++ SO42– + 2e →PbSO4(s) + 2H2O  （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。  （5）多孔气体扩散电极中气体的还原或氧化反应  如 O2 →溶于溶液 →扩散到电极 →电极反应  （6）气体析出反应  （7）腐蚀反应  **5、电化学实验及电化学电池的变量**  对于原电池反应、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，包括维持电化学池的某些变量恒定，而观察其他变量如何随受控制的变化而变化，需要全面了解影响电化学体系的变量。  影响电极反应的变量：   1. 电极变量：材料形状、表面积、表面状态 2. 物质传递变量：扩散、对流、表面浓度、吸附 3. 溶液变量：浓度 4. 外部变量：T、p、t 5. 电学变量：E、i、Q   研究方法：  把电化学体系当作一个“黑盒子”，对这个“黑盒子”施加某一扰动或激发函数，在体系的其他变量维持不变的情况下，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。  **6、影响电极反应速度的因素及电极的极化**  总的电极反应由一系列步骤所组成：  （1）物质传递  （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  （4）吸脱附、电沉积等其他的表面反应  总的电极反应速度由慢步骤控制。  电化学体系中研究电极反应的信息，常常通过测定电流与电势的函数关系而获得。  极化：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。  极化包括电化学极化、浓差极化、化学极化。  η= E – Eeq  阴极极化： ηc =ψeq – ψc  阳极极化： ηa =ψa– ψeq  **7、电极反应动力学**  电极反应的特点：  （1）在电极/溶液界面有电荷传递步骤的多相化学过程。  （2）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。  （3）电极反应速度还依赖于电极/电解质溶液界面的双电层结构。电极附近的离子分布和电位分布均与双电层结构有关，电极反应速度可通过修饰电极表面而改变。  确定电极过程的各个步骤，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，了解速度控制步骤的有关动力学信息，可以认识整个电极反应的动力学规律。  成功的反应动力学模型要证明以下两个过程：  （1）任何准确的动力学描述，在极限平衡条件下必然能给出一个热力学形式的方程式，对于一个可逆电极：  Ψeq = ψθˊ+ (RT/zF)㏑(C\*Ox/C\*R)  ψθˊ为形式电位  （2）Tafel方程：η= a + b㏒i | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题3。 | | | | | |

## **教学单元三**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第3次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/6 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握物质传递为控制步骤的电化学反应动力学方程，了解和掌握基本的电化学研究方法。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 1.6 物质传递控制反应绪论  1.6.1 物质传递的形式  1.6.2 稳态物质传递  1.7 电化学研究方法介绍  1.7.1 稳态和暂态  1.7.2 电位扫描技术—循环伏安法  1.7.3 控制电位技术—单电位阶跃法  1.7.4 控制电流技术—恒电流电解  1.7.5 光谱电化学方法 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、物质传递的形式**  传质步骤是电极反应的速度控制步骤，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状态。  （2）参加法拉第过程的物质的表面浓度可以通过Nerst方程式与电极电势相关联。  （3）υnet = υmt = i/zFA  物质传递的形式有三种：扩散、电迁移、对流  1. 扩散：在浓度梯度作用下，物种由高浓度区向低浓度区的移动。  ① 非稳态扩散：电极反应开始瞬间，反应物扩散到电极表面的量赶不上电极反应消耗的量，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。  ② 稳态扩散：在某一条件下，电极附近与溶液区域位置上的浓度不随时间改变，仅是距离的函数。  稳态扩散可由Fick扩散第一定律导出，非稳态扩散可由Fick扩散第二定律导出。  2. 电迁移：在电场的作用下，带电物质的定向移动。  3. 对流：流体借助本身的流动携带物质转移的传质形式。  对流方式：搅拌、旋转、温度差  物质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，其流量大小可表示为：  Ji(x) = –Di[∂Ci(x)/∂x ]– (ziF/RT)DiCi[(∂ψ(x)/∂x] + Ciυ(x)  Ji(x)：距电极表面距离为x处物质i的流量 mol·s–1·cm–2  方程式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，但是在一定条件只是其中一种或两种传质起主导作用。  例如：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，这时起主导作用的是扩散。当强烈搅拌溶液时，扩散和对流同时起作用。  **2、稳态物质传递**  当物质传递过程是速度控制步骤时，电子转移反应速度快，扩散速度缓慢，电极表面反应物浓度与溶液本体浓度不尽相同，电极电势偏离平衡值，电极上发生了极化。  浓差极化：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。  浓差超电势：与浓差极化相对应形式的超电势。  电极反应发生时，如果电化学步骤的极化很小，电子传递速度快，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：  ψ = ψθ+ (RT/zF)㏑(asOx/asR)=[ψθ+ (RT/zF)㏑(rsOx/rsR)] + (RT/zF)㏑(CsOx/CsR)  若Ox + ne →R，阴极还原，物质传递步骤是速度控制步骤。若不存在电迁移，则  υmt ∝[∂COx(x)/∂x]x=0  x：氧化态物种Ox距电极表面的距离  υmt ∝ mOx[C\*Ox–CsOx]  mOx：传递系数，cm·s–1  取阴极还原电流为正，则：  i/zFA= mOx[C\*Ox–CsOx]  电极反应在净阳极反应条件下：  i/zFA= mR[C\*R–CsR]  i：阳极氧化电流 mR：还原态物种传递系数  当C\*Ox–CsOx≈C\*Ox时，电流值称为极限电流i1 ，则：  i1 = zFAmOxC\*Ox  联立上述方程可得：  CsOx/C\*Ox=1–(i/i1) CsOx=(i1–i)/zmOxFA  存在于电极表面上物种Ox的浓度与电流呈线性关系。  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。  **3、稳态和暂态**  对一个体系的电化学研究主要有三个步骤：  ① 实验条件的选择和控制  ② 实验结果的测量  ③ 数据的解析和处理  电化学研究方法有稳态法和暂态法。  稳态：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。稳态不等于平衡态，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。  暂态：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都可能与时间有关，处于变化中。暂态电流电流包括法拉第电流和非法拉第电流。  法拉第电流是由于电极/溶液界面的电荷传递反应所产生，非法拉第电流是由双电层的结构改变引起的，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。  **4、电位扫描技术—循环伏安法**  循环伏安法（cyclic voltammetry）：加在工作电极上的电势从原始电位E0开始，以一定的速度υ扫描到一定的电势E1后，再将扫描方向反向进行到原始电势E0（或再进一步扫描到另一电势值E2），然后在E0和E1或E2之间进行循环扫描。  **5、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。  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（计时电流法）或电量（计时电量法），直到实验结束为止。  计时电流法：在电势阶跃实验中，将通过电极/溶液界面的电流作为时间函数进行记录，得到了相应的电流i–t的响应。  对扩散控制的电极反应，即电子传递是快步骤，反应开始前只有氧化态的物种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) = id(t) = nFAD½OxC\*Ox/π½t½  电流i和t–½关系曲线为通过原点的一条直线。  计时电量法：在电势阶跃实验中，将通过电极/溶液界面的总电流作为时间函数进行记录，得到了相应的电量Q–t的响应。  对扩散控制的电极反应，电量–时间关系式可由Cottrell方程电流–时间积分得到：  Q = 2nFAD½OxC\*Oxt ½ /π½  单电势阶跃实验有效时间范围在几十微妙到200s之间，对于双电层充电和吸附物质存在时的单电位阶跃实验，电量–时间关系式为：  Q = 2nFAD½OxC\*Oxt ½ /π½ + Qdl + nFAΓOx  Qdl：电容电量（双电层充电的电量）  nFAΓOx：表面吸附的Ox的量ΓOx（mol·cm–2）还原所给出的法拉第分量  **6、控制电流技术—恒电流电解**  控制电流的实验是按指定的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）。  恒电流技术：电活性物质以恒定的速度发生氧化或还原反应，导致电极表面氧化–还原物种浓度比随时间变化而导致电极电势的改变。  过渡时间τ：从施加恒电流到电位发生转换的那段时间，称为过度时间τ，τ与物种浓度和扩散系数有关。  **7、光谱电化学方法**  光谱电化学方法可以从分子水平上提供电极/溶液界面结构的直接证据。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。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题9。 | | | | | |

## **教学单元四**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第4次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/2 |
| **教学目标** | | | | | |
| （1）掌握电催化原理，了解影响电催化性能的因素，掌握评价电催化性能的方法。  （2）理解可逆和不可逆电化学过程的热力学函数关系，电极反应速度的影响因素和电极极化概念，物质稳态传递的特征。  （3）了解电化学在生产实际、科研工作中的意义，了解双电层理论模型及常用的电化学研究方法。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 2.1 电催化原理  2.1.1 电催化的类型及一般原理  2.1.2 影响电催化性能的因素  2.1.3 评价电催化性能的方法  2.2 氢电极反应的电催化  2.2.1 氢气析出的电催化  2.2.2 氢氧化反应的电催化  2.3 氧电极反应的电催化  2.3.1 氧气的电催化还原  2.3.2 氧析出反应的电催化（自学）  2.4 有机小分子的电催化氧化（自学） | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、电催化原理**  很多化学反应在热力学上是有利的，但不能以显著的速率发生，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。  许多电极反应，总是在高超电势下才可能发生，原因是这类电极反应的交换电流密度较低（不良的动力学特征）。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高电流密度发生。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。  电催化（electrocatalysis）：在电场作用下，存在于电极表面或溶液相中的修饰物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。  说明：  ① 基底电极可以是一个电子导体也可以是既作为电子导体又兼具催化功能。  ② 电极修饰物对反应物进行活化，还可以传递电子。  ③ 电催化的本质就是通过改变电极表面修饰物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度，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或选择。  ④电极材料是电化学研究中的重要课题。  **2、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为氧化–还原电催化和非氧化–还原电催化两大类。  1.氧化–还原电催化  氧化–还原电催化：在催化过程中固定在电极表面或存在于电解液中的媒介体电催化，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，又称媒介体电催化。  优良的电子传递媒介体应具有如下性质：  （1）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无关。  （3）呈现可逆电极反应的动力学特征，氧化态和还原态均能稳定存在。  （4）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（称为异相电催化），也可以通过溶解在电解液中的氧化–还原物种而发生（称为均相电催化）。  异相电催化有明显的优点：  （1）催化反应发生在氧化–还原媒介体的式电位附近，只涉及简单电子转移反应。  （2）量少，可在反应层内提供高浓度催化剂。  （3）反应速度快。  （4）不需要分离产物和催化剂。  2. 非氧化–还原电催化  非氧化–还原电催化：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。  **3、影响电催化性能的因素**  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，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失去活性。  （3）催化剂的电化学稳定性。  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。  影响电催化活性的主要因素：  （1）催化剂的结构和组成：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，相互作用的强弱则主要取决于催化剂的结构和组成。  常见的催化剂：过渡金属及其合金、半导体化合物和过渡金属配合物。  （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。  （3）催化剂的载体：催化剂的载体对电催化活性亦有很大的影响。电催化剂的载体通常可分为基底电极（贵金属和碳电极）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。  **4、评价电催化性能的方法**  电催化是在电场作用下，存在于电极表面或溶液相中的修饰物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不发生变化的一类化学作用。  电催化剂对一个或一类反应的催化作用主要体现在：  ① 电极反应氧化–还原超电势的降低。  ② 给定电势下氧化–还原电流的增加。  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性能的高低。  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，此外，一些光谱的方法也可以用来评价电催化活性的高低。  ① 循环伏安法：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或峰电位基本不变但氧化峰电流却显著增加。  ② 旋转圆盘电极伏安法：研究电催化反应动力学的一种比较实用的定量方法。  ③ 计时电位法：在恒定电流的情况下，记录电极电势随时间变化曲线，计算超电势的变化。  ④ 测定稳态极化曲线法：记录电极电势达到稳态后的电流，做出电极电势–电流关系式，观看超电势随电流的变化情况。如果超电势不是增加很快，则起到了良好的催化作用。  ⑤ Tafel曲线法：电极反应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i0值判断电极材料对该反应催化活性的大小。  ⑥ 光谱方法：也可以用来评价电极催化性能。运用光谱技术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。  **5、氢气析出的电催化**  氢气析出反应的总过程一般表示为：  2H3+O + 2e →H2 + 2H2O （酸性）  2H2O + 2e →H2 + 2OH– （碱性）  氢气阴极析出时，机理研究有著名的两大理论，分别为迟缓放点理论和复合理论。但普遍认为组成该过程的基本步骤有：  （1）电化学反应步骤：  H3+O + e + M →MH +H2O （酸性介质）  H2O +e + M →MH + OH– （中性或碱性介质）  （2）复合脱附步骤：  MH + MH →2M + H2↑  （3）电化学脱附步骤：  MH + H3+O + e →H2 +H2O + M （酸性介质）  MH + H2O + e →H2 + M + OH– （中性或碱性介质）  上述哪一步为速控步骤有争议，例如迟缓放电理论认为第一步最慢，复合理论认为第二步最慢。  实验表明：上述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、溶液组成和温度等因素而变化。  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η= a + b㏒i表示了氢气析出超电势与电流密度的关系。斜率b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。常数a是指电流密度为1A/cm2时超电势的数值，它与电极材料、电极表面状态、溶液组成以及实验室温度有关。氢超电势的大小基本上决定于a的值。a值越小，氢超电势越小，其可逆程度越好，电极材料对氢的催化活性越高。  根据a值的大小，可将常用电极材料分为三类：  （1）低超电势金属：0.1~0.3V间，最重要的是Pt系贵金属  （2）中超电势金属：0.5~0.7V间，最主要的是 Fe , Co ,Ni, Cu , W , Au等  （3）高超电势金属：1.0~1.5V间，主要有Cd , Hg , Tl ,Zn, Ga , Bi , Sn 等  依据氢气在阴极上析出的机理，可以发现H2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的断裂，形成氢分子。因此，电极材料对于H2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，该基元反应的速率越大。但M–H键的强度大时，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H2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。  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轨道和未成对的电子，能形成各种特征的化学吸附键达到电催化目的。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目的。  **6、氢氧化反应的电催化**  根据“微观可逆”原理，阳极氧化反应机理与阴极还原机理相同，只是方向相反而已。因此不难得出氢气的阳极氧化反应包含如下步骤：  （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 + H2 →M–H + M–H  或M + H2 →M–H + H+ + e （酸性溶液）  （2）吸附氢的电化学氧化  M–H →H+ + e （酸性介质）  M–H + OH– →H2O + e （中性或碱性介质）  依据上述的反应机理，不难看出：不同电极对H2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。  目前有关H2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。  **7、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  O2 + 4H+ + 4e →2H2O ψθ=1.229V （酸性溶液）  或O2 + 2H2O + 4e →4OH–  ψθ=0.401V （碱性溶液）  （2）二电子反应途径  在酸性溶液中  O2 + 2H+ + 2e →H2O2 ψθ=0.67V  H2O2 + 2H+ +4e →H2O ψθ=1.77V  或发生歧化反应  2H2O2 →2H2O + O2 （催化分解）  而在碱性溶液中  O2 + H2O + 2e →HO2– + OH–  ψθ= –0.065V  HO2– + H2O + 2e →3OH– ψθ=0.867V  歧化反应  2HO2– →2OH– + O2 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 无。 | | | | | |

## **教学单元五**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第5次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/6 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握有关化学电源的基本术语和有关电池性能测试的基本方法，掌握若干一次电池的反应原理，了解若干一次电池的基本构造。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 电动势、开路电压、工作电压、内阻、电池容量、比能量、比功率、电池寿命、自放电等概念及术语；化学电源的主要性能；化学电源的选择和应用。 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、主要术语**  化学电源又称电池（battery），是将化学能转变为电能的装置。对于提供能量称为放电，反之为充电。电池由正负极构成，分隔在两个区域。  电池组：由两个或多个电池以串联、并联或串并联形式组合而成。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、二次电池或可充电电池或蓄电池、储备电池和燃料电池四大类。它们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。  正极和负极：由相应的活性物质和一些添加剂组成。  活性物质：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。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，电池的性能也就越好。  添加剂：能提高电极导电性能的导电剂、增加活性物质粘结力的粘结剂以及能延缓金属电极腐蚀的腐蚀剂。  电解液：高的电导率、化学稳定性好、不易挥发和易于长期贮存。  溶剂：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动性。  隔膜：是将电池正、负极分隔开以防两极直接接触而短路的无机或有机隔膜。要具有高的离子传输能力、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等，锂电池中常用聚丙烯或纤维纸作为隔膜。  **2、化学电源的主要性能**  （1）化学电源的电动势和开路电压  电池的电动势（electromotive fore，E）：又称理论电压，指没有电流流过外电路时电池正负两极间的电极电势差。大小由电池反应的Gibbs自由能变化来决定。  电池的开路电压（open circuit voltage，OCV）：在无负荷的情况下，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）工作电压和电池内阻  电池的工作电压：电池有电流流过时的端电压，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（称为电池内阻），使得电池的工作电压总是低于开路电势。  额定电压：电池工作时公认的标准电压。  中点电压：电池放电期间的平均电压。  截止电压：电池放电终止时的电压值，是放电倍率的函数。  极化内阻：电池工作时，由于电化学极化和浓差极化引起的，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。为降低电极的内阻，电极一般做成多孔电极，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：电池组件的离子电阻和电子电阻之和。包括电解液的欧姆电阻、电极材料上的固相欧姆电阻和隔膜的电阻。  （3）电流和反应速率  电流是电池放电（或充电）速度的一种度量，与电子迁移速度、离子迁移速度、电池的制造工艺和电池大小等有关。  （4）电池的容量及影响因素  电池容量（C）：一定放电条件下，电池放电到终止电压时所放出的电量。单位为库伦（C）或安时（A·h）电池容量与电池的大小、放电速度和放电截止电压有关。  实际上，电池放出的能量只是理论容量的一部分。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，其比成为活性物质利用率η。  η= 电池实际容量/电池理论容量×100% =∫0t idt/(mzF/M)  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：单位质量或单位体积电池所输出的电量，分别以A·h·㎏–1和A·h·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。额定容量是指在设计和生产电池时，规定或保证在制定的放电条件下电池应该放出的最低限度的电量。电池容量可通过放电时的放电曲线测定。  放电条件：指放电电流、放点深度、放电形式、放电期间电池的温度等。  电池放电电流的大小常用放电倍率来表示，即：  放电倍率= 额定容量(A·h)/放电电流(A)  （5）比能量和比功率  电池的能量：指在一定放电条件下电池所能作出的电功，等于放电容量和电池平均工作电压的乘积，单位瓦·时（W·h）。  电池的比能量：指单位质量或单位体积的电池所输出的能量，分别以W·h·㎏–1和W·h·L–1表示。  电池的功率：指在一定放电条件下，电池在单位时间内所输出的能量，单位为瓦（W）或千瓦（kW）。  电池的比功率：指单位质量或单位体积的电池所输出的功率，分别以W ·㎏–1 和W·h·L–1表示。  （6）电池的寿命  电池的寿命（life）包含三种涵义：  使用寿命：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：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。  贮存寿命：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。  （7）自放电  自放电（self discharge）：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。引起电池自放电的原因主要有以下几点：  1）不期望的副反应发生，如在铅酸电池的正极上就发生了以下反应：  PbO2 + H2SO4 →PbSO4 + H2O + ½O2  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  （7）过充电  对于二次电池，如果充电时间太长，电池可能会被过充电（over discharge），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。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 无。 | | | | | |

## **教学单元六**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第6次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/6 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握有关化学电源的基本术语和有关电池性能测试的基本方法，掌握若干一次电池的反应原理，了解若干一次电池的基本构造。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 3.2 一次电池  3.2.1 一次电池的通性及应用  3.2.2 碱性锌锰电池  3.2.3 其他几种锌一次电池  3.2.3 锂电池  3.3 二次电池  3.3.1 二次电池的一般性质及应用  3.3.2 铅酸蓄电池  3.3.3 碱性Ni/Cd电池 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **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。  一次电池具有以下优点：方便、简单、容易使用，维修工作量极少，贮存时间长，适当的比能量和比功率、可靠、成本低。  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。  **2、碱性锌锰电池**  锌锰干电池已有100多年发展历史，它具有成本低、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，锌锰干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。  锌锰干电池已由最初的NH4Cl作电解液发展为以ZnCl2或MgCl2、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锌锰干电池，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∣NH4Cl + ZnCl2∣MnO2 , C（+）  负极反应：Zn – 2e →Zn2+  正极反应：2MnO2 + 2H2O + 2e →2MnOOH + 2OH–  放电过程离子反应：  Zn2+ +2NH4Cl + 2OH– →Zn(NH3)2Cl2 + 2H2O  电池反应：  Zn + 2MnO2 + 2NH4Cl →2MnOOH + Zn(NH3)2Cl2  电池采用含NH4Cl和ZnCl2的水溶液作电解质（pH≈5），采用Zn和石墨分别作为负极和正极的集电器。在25℃时电池的可逆电池电动势约为1.55V，电池的开路电压为1.50V。电池电压较稳定，但自放电现象较明显。  碱性电解液的锌锰原电池表达式为：  （–）Zn∣浓KOH∣MnO2 , C（+）  负极反应：Zn + 2OH– – 2e →Zn(OH)2  Zn(OH)2 + 2OH– →[Zn(OH)4]2–  正极反应：MnO2 + H2O + e →MnOOH + OH–  MnOOH + H2O + e →Mn(OH)2 + OH–  电池反应：Zn + MnO2 + 2H2O + 2OH– →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，在25℃时电池的电动势为1.55~1.85V，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，单位电池的截止电压为0.9V，对大电流放电时，截止电压可取更低些。  碱性锌二氧化锰的主要特征为：  ①高密度的二氧化锰阴极；②大面积的锌阳极以及高导电性能的KOH电解液；③电池的正极由70%的电解MnO2、10%的石墨和1%~2%的乙炔黑阴极适量的粘合剂和电解液等混合通过模压而成；④电池的负极由一定粒径分布（0.0075~0.8mm）的高纯度锌粉（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或粉末电极，有时也在负极中加入极少量铅以提高电极的耐腐蚀性能。  **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（+）  负极反应：Zn + 2OH– – 2e →Zn(OH)2  Zn(OH)2 + 2OH– →[Zn(OH)4]2–  正极反应：HgO + H2O + 2e →Hg + 2OH–  电池反应：  Zn + HgO + 2OH– + H2O →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，25℃时电池的电动势为1.35V，电池开路电压值与电动势基本一致。  该电池优点：①电动势和电压稳定；②比能量高、自放电小；③活性物质利用率高，对于锌负极接近100%，对HgO正极约为90%；④可在较高温度下工作（到70℃）密封性好。  该电池缺点：正极材料昂贵且有污染的危险，低温工作的能力差。  2. 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，可达到很高的能量密度，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∣O2 , C（+）  负极反应：Zn + 2OH– – 2e →ZnO + H2O  正极反应：½O2 + H2O + 2e →2OH–  电池反应：Zn + ½O2 →ZnO  该电池以浓的KOH溶液作为电解液，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，当氧气分压为21%时，E=1.63V，氧电极反应交换电流密度较小，开路电压为1.4~1.5V。  影响电池性能的主要因素是氧电极的电化学行为，将氧电极制成多孔气体扩散电极，选用能有效催化氧气还原的物质用作催化剂，用活性碳作载体，以Pt,Ag,Ni,MnO2,等作电催化剂。  锌空气电池的优点：比能量高，放电电压平稳，工作电流平稳，进行大电流放电时性能好，可以长期贮存，不污染环境。  锌空气电池的缺点：输出功率较低。  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（Ag2O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∣Ag2O , C（+）  负极反应：Zn + 2OH– –2e →ZnO + H2O  正极反应：Ag2O + H2O + 2e →2Ag + 2OH–  电池反应：Zn + Ag2O →ZnO + 2Ag  该电极负极采用了多孔锌电极技术，正极采用Ag2O粉末电极，添加少量石墨来改善电极的导电性。电解液一般用饱和了锌酸盐的KOH溶液（高倍率电池）、低倍率电池用NaOH溶液，电池的电动势为1.605V。  该电池优点：很高的能量密度100~150W·h·㎏–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，寿命长及内阻基本不变。  该电池缺点：成本高，限制了其大范围的使用。  **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。  锂是最轻的金属（ρ=0.534g/cm3），理论容量为锌的4.7倍，具有最低的电负性，电极电势最负，锂电池的工作电压高达4V以上，输出能量超过200W·h·㎏–1。工作温度范围为：–70~40℃，比功率大，具有平稳的放电性。但锂电池的缺点也是明显的，安全性欠佳，价格昂贵，生产工序复杂等限制了其大规模的使用。  锂电池一般采用有机溶剂作为电解液：必须是质子惰性的、必须不与金属锂及正极材料发生反应、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体、应具有适宜的物理性能（如低的饱和蒸汽压、无毒性等）。  因此，一般用作锂电池电解液的有机溶剂有乙腈(AN)、2–甲亚砜(DMSO)、碳酸丙稀酯(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(SOCl2)、硫酰氯(SO2Cl2)。支持电解质有：LiClO4、LiAsF6、LiBF4、LiPF6、LiCl、LiAlCl4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。  1. 可溶正极锂电池  Li/SO2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·㎏–1，该电池尤其以可高功率输出和卓越的低温性能著称。电池的表达式为：  （–）Li∣LiBr , 乙腈∣SO2 , C（+）  该电池以多孔的碳和SO2作为正极，SO2以液态形式加到电解质溶液内，电池反应为：  2Li + 2SO2 →Li2S2O4  Li/SOCl2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·h·㎏–1。电池的表达式为：  （–）Li∣LiAlCl4 , SOCl2∣C（+）  该电池以多孔碳作为正极，SOCl2既是溶剂，有时正极活性溶剂，电池反应为：  4Li + 2SOCl2 →4LiCl + S + SO2  该电池负极是压制在Ni网上的锂箔，正极采用乙炔黑和聚四氟乙烯等混合后，制成薄片压制在镍网上，开路电压为3.6V，工作电压为3.3~3.5V，放电截止电压为3V。  Li/SO2Cl2电池是另一种无机电解质锂电池，电池表达式为：  （–）Li∣LiAlCl4 , SO2Cl2∣C（+）  负极反应：2Li – 2e →2Li+  正极反应：SO2Cl2 + 2e →2Cl– + SO2  电池反应：2Li + SO2Cl2 →2LiCl + SO2  该电池同样以碳作为正极，SO2Cl2既是溶剂，又是正极活性物质，电池的开路电压为3.9V，电池安全性能好。  2. Li/MnO2电池  Li/MnO2电池以金属锂为负极，电解质为LiClO4溶解于PC和1,2–DME混合溶剂中，正极为经过专门处理的MnO2，能量密度大于200W·h·㎏–1。电池表达式为：  （–）Li∣LiClO4+PC+DME∣MnO2 , C （+）  负极反应：Li – e →Li+  正极反应：MnO2 + Li+ + e →LiMnO2  电池反应：Li + MnO2 →LiMnO2  该电池在放电过程中锂离子进入MnO2晶格中，使锰还原，电池开路电压为3.5V，放电电压稳定，工作温度范围广（–20~55℃），自放电少，储存寿命长。  3. 锂–聚四氟化碳电池  电池表达式为（–）Li∣LiBF4 , PC+DME∣(CFx)n , C（+）  负极反应：nxLi – nxe →nxLi+  正极反应：(CFx)n + nxe →nC + nxF–  电池反应：nLi + (CFx)n →nLiF + nC  电池的正极活性物质为固体聚四氟化碳(CFx)n白色固体，0≤x≤1.5，该化合物是碳粉和氟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，理论能量密度2000W·h·㎏–1，实际能量密度为250~480W·h·㎏–1工作电压为2.2~2.8V。  **5、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是活性物质复原后能再放电，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，能量转换效率高并且影响电池循环寿命的物理变化也极小。  二次电池的历史：1859年布兰特研制出铅酸电池，1908年爱迪生发明了碱性铁镍蓄电池，1909年开始镍镉电池，近期出现镍氢电池、锂离子电池。  评价二次电池性能的主要指标：容量效率、伏特效率、能量效率和充放电行为。  容量效率：在一定条件下，一个电池放电时，输出的电量和电池充电至原始状态时所需电量的比。  伏特效率：蓄电池放电和充电过程的工作电压之比，反映了放电和充电过程极化的大小。  能量效率：容量效率和伏特效率的乘积。  充放电行为：评价二次电池优劣的重要指标之一，对于使用电池，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。  充电方式：恒电流充电、变电流充电和定电位充电。  **6、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。电池的表达式为：  （–）Pb∣H2SO4∣PbO2（+）  负极反应：Pb + HSO4– ≒ PbSO4 + H+ + 2e  正极反应：PbO2 + HSO4– +3H+ + 2e ≒PbSO4 + 2H2O  电池反应：Pb + PbO2 + 2H2SO4 ≒ 2PbSO4 + 2H2O  电池电解液由纯硫酸和电导水配制的密度为1.20~1.31（相当于28%~41%的水溶液）。以海绵状铅为负极，PbO2作正极，采用涂膏式极板栅结构。25℃时，电池的电动势为2.10V，与电极本性、硫酸和水的活度有关，开路电压为2.10V，电池额定电压为2.10V，放电时截止电压为1.75V，低温下以超高倍率放电时，截止电压可降低到1.0V。容量效率：80%~90%，能量效率：70%~80%，比能量20~40W·h·㎏–1，循环寿命一般为250~400次。  影响循环寿命的主要原因有：  （1）极板栅腐蚀：Pb电极在与PbO2和酸接触的地方腐蚀以及Pb板栅暴露部分充电时可能发生的阳极氧化而导致的腐蚀。  （2）正极活性物质的脱落。  （3）负极自放电。  （4）极板栅硫酸化。  铅酸电池充电时电极上发生的电化学反应：  正极：PbSO4 + 2H2O –2e →PbO2 + HSO4– + 3H+  负极：PbSO4 + H+ + 2e →Pb + HSO4–  过充电：H2O – 2e →2H+ + ½O2（正极）  2H+ + 2e →H2（负极）  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，实现了铅酸蓄电池的密封技术上的重大突破。  **7、碱性Ni/Cd电池**  碱性Ni/Cd电池以金属镉为负极，羟基氧化镍为正极，采用浓碱作为电解质，采用密封式。电池的表达式为：  （–）Cd∣KOH∣NiOOH（+）  负极反应：Cd + 2OH– – 2e ≒Cd(OH)2  正极反应：NiOOH + H2O + e ≒Ni(OH)2 + OH–  电池反应：Cd + 2NiOOH + 2H2O ≒Cd(OH)2 + 2Ni(OH)2  该电池以相对密度为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引起分散作用或其他添加剂，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，在正极中加入LiOH或Ba(OH)2，增加氢析出的过电势，使充电效率提高，可逆电动势为1.299V，电池平均工作电压为1.20V，具有平稳的充放电性，负极容量和正极容量比一般控制在1.3~2.0.  影响碱性Ni/Cd电池容量和寿命的主要原因：  （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。  （2）为维持正极高分散性的状态，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，使电极工作变差，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钝化。  （4）Cd电极电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。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题10。 | | | | | |

## **教学单元七**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第7次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/6 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握氢镍电池、锂电池和锂离子电池的工作原理，了解氢镍电池、锂电池的构造，掌握燃料电池工作原理，了解其构造。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 3.3.4 氢镍电池  3.3.5 锂电池和锂离子电池  3.3.6 Na/NiCl2二次电池  3.3.7 处于研究、开发中的锌二次电池  3.4 燃料电池  3.4.1 燃料电池的历史和发展  3.4.2 燃料电池的特点和分类  3.4.3 国内外燃料电池的研究现状（自学）  3.4.4 质子交换膜燃料电池 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、氢镍电池**  MHx–Ni电池是一种新型的二次电池，20世纪80年代以来成为电化学工作者研究和研发的热点，在先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，得到快速发展，因具有高的比能量和无镉污染成为二次电池领域的研究热点。电池表达式：  （–）MHx∣KOH∣NiOOH（+）  负极反应：MHx + xOH– ≒ M + xH2O + xe  正极反应：NiOOH + H2O + e ≒ Ni(OH)2 + OH–  电池反应：MHx + xNiOOH ≒xNi(OH)2 + M  该电池以KOH溶液为电解液，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/3.6MMHx mA·h·g–1一般工作电压可达1.25V。  该电池主要优点是：比能量高，无污染，导电导热性好，充放电循环寿命长，耐过充电能力强。缺点是初始成本高和自放电速率大。  氢镍电池对贮氢（NH）合金的要求为：  （1）高的贮氢容量，氢平衡压在101.35~101325Pa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。  早期使用LaNiy贮氢合金，但电池容量衰减太快，1984年菲利普公司制成LaNi2.5Co2.5贮氢合金比较实用。  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。其中模式（1）是稀土类贮氢合金性能恶化主要属于模式，而模式（2）是Ti–Ni系贮氢合金性能恶化的主要属于模式。  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。导电剂有：Ni粉、炭黑，配以合适黏合剂，可使电池的体积比容量达到1100mA·h·cm–3。  （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。方法为用NaHPO2等加碱处理负极，在负极表面化学镀Cu、Ni–P、N–iB。  （3）对负极表面进行憎水处理，可加快氢进入合金内部的速度，有效控制电池内压的上升。  （4）在负极中添加氧化钴，可抑制电池内压的上升。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，同时可阻挡逸出的氧在正极上氧化，减少电池的自放电。  **2、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V6O13、MoS2、V2O5、TiO2）作为正极活性物质，电池反应能可逆地进行的一类电池总称。该类电池不再是一般电池中的氧化–还原反应，而放电过程是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。  放电：Li+在化合物中嵌入  充电：Li+在化合物中脱嵌  在锂二次电池中第一只商品化的锂二次电池是Li/MoS2电池。  电池充放电反应：xLi + MoS2≒LixMoS2  该电池以Li和MoS2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，再充电能量强，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/MnO2二次电池一直是人们研究的热点。该电池以类晶石型LiMn2O4或γ,β–EMD（电解MnO2）作为正极活性物质，电池充放电反应为：  xLi + LiMn2O4 ≒Li1+xMn2O4  xLi + γ,β–MnO2 ≒LixMnO2  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，低的污染。  Li/V6O13和Li/V2O3二次电池分别以V6O13和V2O3作为电池的正极活性物质，电池充放电过程类似于锂锰电池。  需要提及的是在锂二次电池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）。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。  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在碳材料中形成的化合物理论表达式为C6Li，按化学计量的理论比容量为372mA·h·g–1。  碳负极研究工作的重点是对碳的改性。例：表面改性形成纳米级的孔洞和通道，可以将该电池的比容量提高到700mA·h·g–1~1000mA·h·g–1。对正极材料的研究主要停留在含锂金属氧化物上，例：  LiCoO2 →LiNiO2 →LiMn2O4 →硫酸铁锂  **3、Na/NiCl2二次电池**  Na/NiCl2电池（简称ZEBRA电池）以金属钠为负极，Ni和LiCl2为正极，β–Al2O3作为固体电解质。由于正极材料在工作温度下固体，所以还需加入一种NaAlCl4的熔盐电解质存在于β–Al2O3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)∣NaAlCl4 + β–Al2O3∣NiCl2(s) , Ni(s)（+）  电池充放电反应为：2Na + NiCl2 ≒2NaCl + Ni  考虑到安全问题，现电池一般配置在放电状态，即电池制备的初始原料为Ni和NaCl，通过首次充电，Ni和NaCl应在负极生成金属钠，在正极形成Ni和NiCl2的混合物，当放电时，Na+NiCl2又重新生成Ni和NaCl。  **4、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。  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（V6O13、λ–MnO2、V2O5）等作为正极活性物质，以有机电解液作为电解液。已见报道的锌二次电池有：Zn/ λ–MnO2电池、Zn/ V6O13电池和Zn/ V2O5电池等。  Zn/ V6O13二次电池表达式：  （–）Zn∣Zn(ClO4)2 + PC∣V6O13 , C（+）  电池充放电反应：xZn + V6O13 ≒ZnxV6O13  Zn/λ–MnO2二次电池表达式为：  （–）Zn∣Zn(ClO4)2 + PC∣λ–MnO2 , C （+）  电池充放电反应：xZn + λ–MnO2 ≒ZnxMnO2  Zn/ V2O5二次电池表达式为：  （–）Zn∣ZnCl2 + NH4Cl∣PAni , C （+）  电池充放电反应：  xZn + 2PAni(Cl)x ≒2PAni + xZn2+ + 2xCl–  **5、燃料电池的历史发展**  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。  历史：1839年，G.R.Grove建造世界上第一个燃料电池依赖，已由350年历史，20世纪50年代Bacon型燃料电池的出现引起科学家的广泛兴趣。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，集中于研究航空航天方面通用的燃料电池。80年代后期重点研究地面用的燃料电池（电动车用的燃料电池）。  **6、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为电能的连续发电装置。燃料电池与一般电池的本质区别在与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放电，另一方面，燃料电池是高效的、低或零污染排放、安全操作方便的发电装置。  燃料电池的特点为：  ① 不受卡诺循环限制，能量转换效率高，燃料电池直接将化学能转变为电能，中间未经燃烧过程，不受卡诺循环的限制。燃料电池的理论效率η为：  η= ΔG/ΔH = 1 – (T/ΔS)/ΔH  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为：  η= –nFV/ΔH = nF(E –η+ –η– – IR)/ΔH  下降为40%~60%，但仍较内燃机的η高约10%~20%。  ② 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。  燃料电池的基本组成为：  电极、电解质（固体的、水溶液的或熔盐类）、燃料和氧化剂。电极多采用多孔电极技术，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中电流的传导体，燃料可以是气体（H2、CO、碳氢化合物）或液体（CH3OH、N2H4、高阶碳氢化合物），也可以是固体（金属氢化物）。对于氧化剂，纯氧气、空气或卤素都可以胜任，而空气是最便宜的氧化剂。  燃料电池的分类：  ① 按工作温度分：高、中、低温三类。  ② 按燃料来源分：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。  ③ 按电解质类型分：磷酸型燃料电池（PAFC）、质子交换膜燃料电池（PEMFC）、熔融碳酸盐燃料电池（MCFC）、固体氧化物燃料电池（SOFC）和碱性燃料电池（AFC）。  **7、质子交换膜燃料电池**  质子交换膜燃料电池（PEMFC），最初是再20世纪60年代由美国开发的，多次成功用于宇宙飞船的飞行，当时所用质子交换膜的抗氧化能力不够强，电池组工作寿命短；60年代中期出现的全氟碳酸膜有很好的热稳定性和化学稳定性；80年代广泛研制以美国杜邦公司的Nafion（一种全氟碳酸膜）作为交换膜的PEMFC，有时也使用Dow膜、聚并吡唑（PBI）膜。  H2–O2质子交换膜燃料电池以H2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。经理论计算，该电池的电动势为1.209V，工作电压为0.80V，但该电池价格高，Pt用量多。  有机小分子尤其是甲醇，作为PEMFC的燃料具有以下特点：  （1）在常温下是液体，携带和储存都很方便。  （2）燃料氧化产生的最终产物是CO2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。  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：CH3OH + H2O →CO2 +6H+ + 6e  正极反应：6H+ + 3/2O2 + 6e →3H2O  电池反应：CH3OH + 3/2O2 →CO2 + 2H2O  理论计算结果表明：直接甲醇燃料电池电动势为1.214V，能量转换效率为96.68%。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题14。 | | | | | |

## **教学单元八**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第8次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/4 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握金属电沉积和电镀原理，了解电镀过程，电镀生产工艺。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 4.1 金属电沉积和电镀原理  4.1.1 简单金属离子的还原  4.1.2 金属络离子的还原  4.1.3 金属共沉积  4.1.4 金属电结晶动力学  4.1.5 金属电沉积过程中表面活性物质的作用  4.2 电镀过程  4.2.1 镀层应具有的主要性能  4.2.2 影响镀层质量的因素  4.2.3 电镀生产工艺 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **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求较纯金属的小，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（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近右边，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，是例子进一步靠近电极表面，过程表示为：  M2+·mH2O – nH2O →M2+·(m–n)H2O  （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：  M2+·(m–n)H2O + e →M1+·(m–n)H2O（吸附离子）  M1+·(m–n)H2O + e →M·(m–n)H2O（吸附原子）  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·(m–n)H2O(ad) – (m–n)H2O →M晶格  （5）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，动力学表达式为：  i=i0{exp[(1–α)F/RT·(ψ–ψeq) ]–exp[–αF/RT·(ψ–ψeq) ] }  或ic=i0[1–exp[(–ηcF/RT]exp[(1–α)Fηc/RT]  式中，ic为阴极还原电流，超电势ηc =ψ–ψeq，对方程求对数并整理得到：  ㏒ic = (αF/2.3RT)ηc – ㏒i0  显然，当电沉积过程的速度控制步骤是放电步骤时， ㏒ic–ηc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，因而可使平衡电极电势发生移动。  **2、金属络离子还原**  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，当向简单金属离子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，放电时需要较高的活化能，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pK不稳较小的络离子还原时，呈现较大的阴极极化。  **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，常采用合金镀层的方法。要使两种金属实现在阴极上共沉积，就必须是它们有相近的析出电势，即：  ψ1,析≈ψ2,析  或 ψθ1,eq + RT/z1F㏑c1–η1,c = ψθ2,eq + RT/z2F㏑c2–η2,c  从公式可以看出，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ψθi相差较小时，可采用调节离子浓度的方法实现共沉积。如ψθSn2+/Sn = –0.136V，ψθPb2+/Pb = –0.126V，两者仅相差10mV，且ηi都不大，故可用此法实现Sn和Pb的共沉积。  （2）当两种离子的ψθi相差不大（<0.2V），且两者极化曲线（E–i或η–i关系曲线）斜率又不相同的情况下，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ψθi相差很大时，可通过加入络合剂以改变平衡电极电势，实现共沉积。如ψθZn2+/Zn = –0.763V，ψθCu2+/Cu = 0.337V，Δψθ=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ic=0.05A·cm–2时，ηZn,c=0.685V，ηCu,c=0.316V,此时ψCu,析 = –1.448V，ψZn,析 = –1.424V，两者相差24mV，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、金属电结晶动力学**  电结晶：金属离子在电极上放电还原为吸附原子，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，从而导致形成吸附原子。  （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。  金属沉积时的第一层的形成决定了电沉积或电结晶的结构和与基地的黏附力。  电结晶层的结构受超电势影响，当施加电势（负值）较小时，电流密度降低，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。当施加电池高（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，电子传递成为速度的控制步骤。  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。  **5、金属电沉积过程中表面活性物质的作用**  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。其原因为以下几点：  （1）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质—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。  （2）对电沉积反应速率的影响：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。  （3）表面活性物质对电沉积过程的影响除了上述作用外，还能对镀层起平整作用和光亮作用。  电镀层的平整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，这种添加剂被称为平整剂。平整剂的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）平整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）平整剂在基底电极表面发生吸附，整平分子不断消耗的平整剂在表面的覆盖率不是出于平衡状态，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的控制。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”扩散的流量大于向“微谷”扩散的流量，所以“微峰”处获得整平剂的量要较“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”处收到的阻化作用要较“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。  平整剂通常为：1,4–丁炔二醇、硫脲、香豆素、糖精等。  对于添加的活性物质对镀层起光亮作用的被称为光亮剂。其光亮机理可以表述为：  （1）光亮剂在镀件表面上面形成了几乎完整的吸附单层，吸附层上存在连续形成于消失的微孔，而金属只在微孔处进行沉积，微孔是无序分布的，金属沉积时完全均匀的，不会导致小晶面的形成，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；  （2）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，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，最终得到光亮的镀层。  光亮剂通常是含有下列一些集团的物质：R—SO3H、—NH2、＞NH、RN﹦NRˊ、R2C﹦S、RO–、ROH、RCOO– 等。  选择合适的添加剂是电镀过程中必须研究的重要问题之一，其选择必须考虑一下原则：  （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。  **6、镀层应具有的主要性能**  镀层应具有的性能除化学稳定性和平整程度和光洁度外，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）：指金属镀层从单位面积基底金属（或中间镀层）上剥离所需要的力。  结合力大小是由沉积金属原子和基底金属的本质所决定，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，结合力的大小也受到镀件表面状态的影响。  硬度：指镀层对外力所引起的局部表面形变的抵抗强度，亦即抵抗另一物体浸入的强度。  强度的大小与镀层的物质种类、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。硬度大，则抗磨损能力较强，但柔韧性较差。  镀层的脆性：指镀层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性的或不脆的，反之，如果镀层受这些形变时容易破裂则被称为是易脆的。  脆性的重要性表现为：  （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。  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。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。  **7、影响镀层质量的因素**  1. 镀液的性能  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，但主要都是由主盐、导电盐（又称支持电解质）、络合剂和一些添加剂等组成。  主盐是指进行电沉积的金属离子，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。  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，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。  络合剂加入到复盐电解液中可以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。  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。  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，是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  电镀工艺因素对镀层影响表现为：  ① 电流密度对镀层的影响：电流密度大，镀同样厚度的镀层所需的时间短，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，电流密度存在一个最适宜范围。  ② 电解液温度：提高镀液的温度有利于生成较大的晶核，因而镀层的硬度、内应力和脆性以及抗拉强度降低，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，导致形成粗晶和空隙较多的镀层。  ③ 电解液的搅拌：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。  ④ 阳极：阳极氧化经历活化区、钝化区和过钝化区。阳极的选择应是与阴极沉积物种相同，镀液的电解质应选择不使阳极发生钝化的物质，电镀过程可调节电流密度保持阳极在活化区或选择惰性阳极。  **8、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。酸洗的目的是为了除去镀件表面氧化层或其他腐蚀物。除油的目的是清除基体表面上的油脂。  电镀：镀件经镀前处理即可进入电镀程序。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和pH等的调节。单盐电解液适用于形状简单、外观要求又不高的镀层，络合盐电解质分散能力高，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。  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。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题19、20。 | | | | | |

## **教学单元九**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第9次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/4 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握塑料金属化涂装、金属阳极氧化、电泳涂装的基本原理，了解上述过程的基本工艺过程。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 4.2.4 几种典型的电镀过程  4.2.5 塑料的金属化涂装  4.3 金属的阳极氧化  4.3.1 金属阳极氧化原理  4.3.2 铝的阳极氧化（自学）  4.3.3 钛的阳极氧化（自学）  4.4 电泳涂装技术  4.4.1 阳极电泳涂装  4.4.2 阴极电泳涂装 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、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，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剂和化学镀镍工艺，而更多的采用硝酸银活化和化学镀铜工艺。化学镀的方法带来了一系列缺点，如镀液稳定性差、操作困难、合格率低、镀层质量不稳定、极易出现麻点等弊病。  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，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金属化涂装前先经过化学浸蚀，形成许多凹坑。  ABS塑料金属化涂装的工艺流程为：  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。  Futuron工艺：ABS成型品 →检验（五边形、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，接着镀镍和铬。  新型的Futuron工艺经相似的活化前的工序后，在含250~300mg·L–1 钯的专利活化剂中电沉积Pd–Sn复合金，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。  **2、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，阳极氧化膜也可以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。  **3、金属阳极氧化原理**  金属的阳极氧化使以金属作为阳极，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 →Fe2+ + 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；同时，如果达到了氧的析出电势，则阳极还要析出氧气。  金属表面氧化物膜的形成是一个复杂的过程，涉及物理、化学和电化学等诸多方面的因素。  **4、电泳涂装技术**  电泳涂装（electrophoretic coatings，简称EC）技术：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、阳离子是树脂；电泳涂装以水为溶剂，廉价易得；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；涂料利用率高，易于自动化生产。  电泳涂装分为阳极电泳和阴极电泳。  **5、阳极电泳涂装**  阳极电泳涂装（anodic electrophoretic coatings，简称AEC）技术：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。  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：    **6、阴极电泳涂装**  阴极电泳涂装（cathodic electrophoretic coatings，简称CEC）技术：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。  阳离子树脂电泳漆主要为环氧树脂系列和异氰酸脂的混合物。对于阴极电泳过程。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题21、23。 | | | | | |

## **教学单元十**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第10次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/4 |
| **教学目标** | | | | | |
| （1）了解电解合成法的优缺点，掌握电解合成中的基本概念和术语。  （2）掌握氯碱工业中的电解反应和原理，了解电解槽构造。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 5.1 概述  5.1.1 电解合成法的优点  5.1.2 电化学合成的不足  5.1.3 几个重要的基本概念和术语  5.2 氯碱工业  5.2.1 隔膜槽电解法  5.2.2 汞槽电解法（自学）  5.2.3 离子膜槽电解法（自学）  5.2.4 氯碱工业未来发展的展望（自学）  5.3 氯酸盐和高氯酸盐的电合成  5.3.1 氯酸钠的电合成  5.3.2 高氯酸盐的电合成 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、概述**  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区改变反应的活化能，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107倍。如果通过升温的办法达到此目的，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  （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3150kW·h，电解锌每吨耗电6000kW·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。  3. 几个重要的基本概念和术语  （1）电流效率ηI与电能效率ηE  电流效率ηI是制取一定量物质所必需的理论消耗电量与实际消耗电量的比值：  ηI = (Q/Qr) ×100%  Q：理论电量，Qr：实际消耗电量  Q = (m/M) ×zF Qr = It  电能效率ηE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。电功W等于电压V和电量Q的乘积，即：  W = V·Q  理论能耗为理论分解电压Ee和理论电量Q的乘积，即：  W = Ee·(m/M)zF  实际能耗Wr为实际槽电压V与实际消耗电量Qr的乘积，即  Wr = V·Qr  则ηE = (W/Wr) ×100% = (EeQ/VQr) = (Ee/V) ηI = ηV·ηI  式中，ηV = Ee/V，称为电压效率。  （2）槽电压V  要是电流通过电解槽，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（没有电流流过电解槽时的槽电压）：  Ee = ψ+ –ψ–  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，还有溶液电阻引起的电位降IRsol和电解槽的各种欧姆损失，其中包括电极本身电阻、隔膜电阻、导线与电极接触的电阻等。因此，实际槽压为：  V = Ee + ∣ηA∣ + ∣ηC∣ + IRsol + IR  （3）时空产率（space time yield，STY）  时空产率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·L–1·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。  **2、隔膜槽电解法**  1. 电解反应  阳极： 2Cl– →Cl2 + 2e ψθ = 1.36V  阴极： 2H2O + 2e →H2 + 2OH–ψθ = – 0.83V  则理论分解电压： Eθe = 1.36 + 0.83 = 2.19V  总反应： 2NaCl + 2H2O ＝2NaOH + Cl2 + H2  电解时，阴极溶液约含NaCl 4.53mol/L，NaOH 2.5mol/L，在阳极可能放电的离子有Cl–、OH–，在阴极可能放电的有Na+和H+，以下分别计算其平衡电极电势和析出电势：  ψ Cl2/2Cl– = 1.36 – 0.05915㏒αCl–  = 1.36 – 0.05915㏒4.53×0.672  = 1.33V  设阳极液为中性，pO2=101.3kPa，则  ψ ½O2/OH– = 0.401 – 0.05915㏒10–7= 0.82V  ψ H2O/H2 = –0.828 – 0.05915㏒αOH– = –0.828 – 0.05915㏒2.5×0.73= –0.843V  溶液中Na+的浓度CNa+= CNaCl + CNaOH = 4.53+2.5=7.03mol/L  故ψNa+/Na= –2.73+ 0.05916㏒7.03= –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/m2时，ηH2,Fe = 0.39V，ηCl2,石墨 = 0.25V，ηO2,石墨 = 1.0V  各物质的析出超电势为：ψH2,析= –0.843 – 0.39 = –1.233V  若ψNa,析 < –2.68V，考虑Na在阴极上的超电势，则析出电势更负；  ψO2,析= 0.82 + 1.0 = 1.82V  ψCl2,析= 1.33 + 0.25 = 1.58V  根据以上计算可知，在阳极上先析出Cl2，阴极上放出H2，即Na+不放电，而是浓度极小的H+放电，破坏H2O解离平衡，使OH–在阴极部积累起来，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Cl2与水反应：  Cl2 + H2O ＝ HCl + HClO  部分碱从阴极扩散过来发生反应：  HClO + NaOH ＝ NaClO + H2O  并可进一步反应生成氯酸盐：  NaClO + 2HClO ＝ NaClO3 + HCl  此外，ClO–在阳极发生氧化反应：  6ClO– + 6OH– ＝ 2ClO–3 + 4Cl– + 3[O] + 3H2O + 6e  所生成的新生态氧可与石墨阳极作用生成CO或CO2而使石墨受到损失。副反应的结果是使Cl2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低抑制副反应发生。  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，所以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Cl2）。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。  20世纪60年代后，研制出一种形稳阳极（DSA），以钛为基底，涂镀TiO2，RuO2加催化剂（Pt、Ir、Cr3O4、PbO2等），其电极可表示为：Ti/TiO2·RuO2 + 催化剂，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Cl2很纯，而且槽电压也较低，降低电能耗达10%。提高设备生产能力达50%。  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。  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/cm2；（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。  **3、氯酸钠**  工业上氯酸钠主要用于造纸工业的纸浆漂白，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效果。  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– →½Cl2 + e  阴极： H2O + e →OH– + ½H2  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：  Cl2+ H2O →HClO + H+ + Cl–  Cl2+ 2OH– →ClO– + H2O + Cl–  随后完成一慢反应步骤：  2HClO + ClO– →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：  2NaCl + 3H2O →NaClO3 + 3H2  此外，ClO–在阳极还会发生氧化反应：  6ClO– + 3H2O →2ClO–3 + 6H+ + 4Cl– + 3/2O2 + 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。  阴极常用软钢制成，因它的氢超电势较低。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题25、27、30。 | | | | | |

## **教学单元十一**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第11次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/4 |
| **教学目标** | | | | | |
| 了解MnO2和KMnO4的电解合成方法；水的电解原理 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 5.4 锰化合物的电解合成（自学）  5.5 电解法生产过氧化氢  5.6 水的电解  5.6.1 电解法  5.6.2 光电化学电池电解水 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、电解法生产过氧化氢**  H2O2是广泛应用的洁白剂、氧化剂和消毒剂。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 →H2S2O8 + 2e  （2）再经水解生成H2O2：  H2S2O8 + H2O →2H2SO4 + H2O2  在减压下蒸馏即可得30%H2O2水溶液，3%的H2O2水溶液为医用消毒剂。国外生产和H2O2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H2SO4，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H2O2。  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(NH4)2SO4与H2SO4的混合液，电解后加入KHSO4以沉淀出过硫酸钾，经分离后再水解制得H2O2。  阴极： H2SO4 + 2e →H2↑ + SO–4  阳极： 2(NH4)2SO4 →S2O82– + 4NH+ +2e  总反应：(NH4)2SO4 + H2SO4 ＝ (NH4)2S2O8 + H2↑  加入KHSO4使(NH4)2S2O8转化，  (NH4)2S2O8 + 2KHSO4 ＝ K2S2O8↓+ (NH4)2SO4 + H2SO4  水解： K2S2O8 + 2H2O 2KHSO4 + H2O2↑  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H2SO4的(NH4)2SO4溶液制得(NH4)2S2O8，再加热水解，放出H2O2后，将含(NH4)2SO4的母液返回阴极室，循环使用过程为：    整个生产过程是全液相流程，效率高，是最流行的方法。  **2、水的电解**  1. 电解法  （1）原理：在酸性溶液中电解：  阴极： 2H+ + 2e →H2 ψθ= 0.0V  阳极： H2O →½O2 + 2H++2e ψθ= 1.23V  在碱性溶液中电解：  阴极： 2H2O + 2e →H2 + 2OH–  ψθ= –0.83V  阳极： 2OH– →½O2 + H2O +2e ψθ= 0.4V  两种情况下的总反应均为：  H2O →H2 + ½O2 ψθ= 1.23V  （2）槽电压：V = ψe +ηA+ηC + IRsol + IRcircuit  2. 光电化学电池电解水  （1）半导体空间电荷层结构  （2）TiO2光电解水  a ：在酸性溶液中  b ：在碱性溶液中 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 无。 | | | | | |

## **教学单元十二**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第12次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/4 |
| **教学目标** | | | | | |
| 了解有机电合成的若干发展方向，掌握有代表性的反应的基本原理，掌握己二腈的电解合成方法，了解己二腈的电解生产工业。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 6.1 概述  6.2 有机电合成的若干发展方向  6.2.1 发展电解中特有的反应  6.2.2 发展能缩短工艺过程的有机电合成  6.2.3 发展使用廉价的有机电合成  6.2.4 发展间接的电解合成法  6.2.5 利用相转移的电解法  6.2.6 发展三维电极的电解  6.2.7 利用修饰电极的有机电合成  6.2.8 利用SPE电解法的有机电合成  6.2.9 两极同时利用的成对电解合成  6.2.10 发展生产高附加值产品的有机电解合成  6.2.11 开发能同时得到有机产品和电能的过程  6.3 己二腈的电解合成  6.3.1 己二腈的传统生产路线——化学合成法  6.3.2 电解合成法原理  6.3.3 电解方法 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、概述**  1. 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学科。  有机电合成的研究已经经历了150多年的历史。早在1834年法国化学家Faraday用电解醋酸钠溶液制得乙烷，这是实验室中最早实现的有机电化学合成：  2CH3COO– →C2H6 + 2CO2 + 2e  很多化学品为精细化学品，如医药品、香料、农药等是高附加值的产品。传统合成方法采用有机合成和发酵法，后来采用电化学方法进行电合成极为有效。近30年来有机电合成得到迅速发展，成为新世纪化学工业发展的一个方向。  2. 与通常的有机合成方法相比，有机电合成的优势和特点表现在以下几个方面：  （1）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，可用电子这一干净的试剂去代替氧化剂或还原剂，避免污染。  （2）电化学反应易控制，调节电流电压，适用于生产量少多品种的精细化工产品。  （3）可调节电极的种类、电解质、电解条件，控制电解反应。对电极，新电极材料，流动床电极，有新型电解液，混合相电解离子交换膜，有机电合成的研究方向为解决传质、隔膜寿命、电极活性等方面存在的问题。  （4）有机电合成装置为：一对电极插入到溶液中，接上直流电源，两极间距一般在1~5mm，有时用隔膜防止产物向另一极扩散。  （5）有机电合成为恒电流过程和恒电势过程。  （6）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。  （7）有机电合成的溶剂多为有机溶剂，如乙酸、吡啶、硝基甲烷、乙腈为电氧化过程选择的溶剂；醇类、醚类、酰胺类、丙酮为电还原过程选择的溶剂。  （8）若作用物没有导电性，则要用支持电解质。如季胺盐、六氟磷酸盐、六氟硼酸盐、高氯酸盐和甲苯磺酸盐。  3. 有机电合成产品要工业化必须达到以下指标：  （1）高的产物得率；（2）电流效率η＞50%；（3）能耗（电解）＜8kW·h·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循环反应。  **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。  3. 发展使用廉价的有机电合成  例如糠醛的电氧化和电还原。  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。  （2）间接电氧化：例如，甲苯的氧化可停留在苯甲醛的阶段。  5. 利用相转移的电解法  电化学反应易在水相中进行，而产品通常停留在有机相中，易分离。例如己二腈的电合成：  2CH2＝CHCN + 2H+ + 2e →(CH2 ＝CHCN)2  原料丙烯腈微溶于水，而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，由于分配定律知，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。  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。  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，并可进行大电流电解等，更能节省能量，还可能进行高选择性的和新的反应。  9. 两极同时利用的成对电解合成  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。  10. 发展生产高附加值产品的有机电解合成  例如由胱氨酸电解合成L–半胱氨酸。  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，可设计成燃料电池。  **3、己二腈的电解合成**  1. 己二腈的传统生产路线——化学合成法  2. 电解合成法原理  3. 电解方法 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题33、34、35。 | | | | | |

## **教学单元十三**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第13次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/4 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握糖精、苯二酚电解合成原理，了解其生产工艺，了解国外有机物电解合成研究动向，掌握代表性的有机物电解合成方法。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 6.4 四烷基铅（自学）  6.5 糖精  6.5.1 传统的化学氧化法  6.5.2 电合成法  6.6 苯二酚  6.7 有机电合成的电化学氟化（自学）  6.8 均匀设计法在有机电化学合成工艺中的应用（自学）  6.9 国外有机电解合成研究方向  6.9.1 阳极氧化反应  6.9.2 阴极氧化反应 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、糖精**  1. 传统的化学氧化法  （1）原料溶解  （2）氧化  （3）中和析出  （4）溶解  分析上述过程不难看出，此方法造成某些原料的不合理消耗，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MnO2，无法在本生产过程中循环使用。  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Mn+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：  阳极反应：Mn+ →M(n+1)+ + e  化学反应：M(n+1)+ + R →Mn+ + 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”的作用，在电解氧化的情况下，有时也称为“氧携带体”。糖精生产过程所采用的氧携带体是Cr6+，它由Cr3+的电解氧化而产生，反应为：  2Cr3+ + 8H2O ＝ 2CrO2–4 + 16H+ +6e  或2Cr3+ + 7H2O ＝ Cr2O2–7 + 14H+ +6e  生成的Cr6+与邻甲基本磺酰胺。  Cr3+重新在阳极氧化成Cr6+，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：  35  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/m2，电流效率在50%~70%之间，整个过程可连续操作。  **2、苯二酚**  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。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/m2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。  **3、阳极氧化反应**  a. 具有电子供给体的芳香环选择卤化反应。  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。  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。  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%。  e. 脂肪族稀类化合物的附加反应也可利用阳极氧化进行。  f. 苄基醇类衍生物或芳香族醛类的制造。  g. 利用卤素离子为电解质在羰基的α位置上进行导入羟基。  h. 醇的氧化。  i. 硫醚的氧化。  j. 氧化偶联反应。  **4、阴极还原反应**  1. 官能团的转换  选择羟甲基位置进行还原，制造所需要的化合物。  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%。  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%。  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%。  又将2–或4–吡啶甲酰胺进行阴极还原制造相应的醇或胺。  又将2–或4–吡啶甲酰胺进行阴极还原制造相应的醇或胺。  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：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；3–三氟甲基吡啶的制造。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题39。 | | | | | |

## **教学单元十四**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第14次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/4 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握化学传感器的种类，Clark电极的构造和工作原理。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 7.1 概述  7.1.1 化学传感器分类  7.1.2 电位型传感器简介  7.2 控制电位气体传感器  7.2.1 控制电位电解型气体传感器的发展  7.2.2 Clark电极 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **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（液相或气象）中化学组分实时信息的那一类器件。  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时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。  化学传感器的历史：1906年Cremer首次发现了玻璃膜电极的氢离子选择性应答现象，1930年使用玻璃膜的pH值传感器进入了实用化阶段，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，1967年，电化学传感器的研究进入了新的时代。  **2、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。  离子传感器包括：液膜型离子传感器、固体膜型传感器、离子选择性PET；气体传感器包括：半导体气体传感器、接触燃烧型气体传感器、固体电解质气体传感器；生物传感器包括：微生物传感器、酶传感器、免疫传感器。  化学传感器依据其原理可以分为：（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，从而实现化学物质的检测；电导型传感器是以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，从而实现物质的检测。  **3、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），它响应与特定的离子，其结构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·㎏–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）或者是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。一般来说，设电极膜是对某种阳离子Mn+有选择性穿透的膜，当电极插入含该离子的溶液时，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Mn+活度αMn+的关系，可用能斯特方程来表示：  ψ膜=ψθ膜– (2.303RT/zF)㏒1/ αMn+  ψθ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队电极电势的影响因素。  同样，对于阴离子Rn+有选择性的电极，则有如下的关系：  ψ膜=ψθ膜– (2.303RT/zF)㏒1/ αRn+  当离子选择性电极与甘汞电极组成电池后，  E = ψ参 – ψ膜 = ψˊ+ (2.303/zF)㏒αMn+  根据上式只要配制以系列已知浓度Mn+的标准溶液，并以测得的电动势E值与相应的㏒αMn+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。  **4、控制电位电解型气体传感器的发展**  人类社会文明程度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环境，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；（5）光纤维传感器；（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。  传感器是向着体积小、便于携带、准确、灵敏度高、现场监测等方向发展的。电化学传感器得到迅速发展，既能满足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，控制电位型气体传感器得到广泛的应用。  电流型电化学气体传感器有很多种已商品化，可检测的气体有：O2、CO、H2S、Cl2、HCN、PH3、NO、NO2、酒精、肼等，应用在安全检测、环境检测。  例如：交警用酒精传感器检测司机是否酗酒，其原理是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。另外还有CO报警器和O2、CO2气体传感器。  目前国际上有许多高等院校、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NH3、O3、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  除检测气体外，还可检测水中的可挥发性物质，检测非电活性物质。  （2）延长传感器的使用寿命及实现小型化  其中固体电解质研究最为突出，尤以固体高聚物电解质（SPE）的研究最为活跃。  （3）新技术在电化学传感器的应用  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。  **5、Clark电极**  Clark电极是检测氧的电极，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志不能透过，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。  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，大约为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。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 无。 | | | | | |

## **教学单元十五**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第15次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/4 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握生物电化学传感器工作原理，了解生物电化学传感器的种类和应用。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 7.3 生物电化学传感器  7.3.1 生物传感器的分类  （1）生物传感器定义  （2）生物传感器原理  （3）生物传感器优点  （4）生物传感器应用领域  （5）生物传感器分类  7.3.2 酶传感器  （1）酶催化反应原理  （2）生物分子固定化方法与载体选择原则  （3）生物分子固定化方法  1）吸附法  2）包埋法  3）共价结合（偶联）法  4）交联法 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、生物传感器的分类**  （1）生物传感器定义  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）。  生物分子识别元件（感受器）：具有分子识别能力的生物活性物质（如组织、细胞、细胞器、细胞膜、酶、抗体、核酸等）。  信号转换器：电化学传感器、光学检测元件、热敏电阻、场效应晶体管、压电石英晶体及表面等离子共振器件等。  （2）生物传感器原理    生物催化反应专一性生物传感器具有良好的选择性。  （3）生物传感器优点  1、选择性好，样品不需预处理，测定时一般不需另加其它试剂。  2、体积小，可实现连续在线监测。  3、响应快、样品用量少；且由于敏感材料是固定化的，可以反复多次使用。  4、传感器连同测定仪的成本远低于大型的分析仪器，因而便于推广普及。  （4）生物传感器应用领域    （5）生物传感器分类  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，所以生物传感器原则上可分为电化学式和光学式两大类。  按照物理转换器分类    按照分子识别元件分类    在上述生物传感器中，酶传感器和亲和型生物传感器是生物传感器特有的。其中研究和应用最多的是酶传感器，在1962年由Clark等人建立。  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：  第一代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；  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。  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。  **2、酶传感器**  酶催化反应可表示为：  E + S ≒ ES  ES → P + E  利用上述反应制作的传感器称为酶传感器。关键是如何将酶固定在各种载体上—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。  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，在组装在电极上，这样即制得酶电极。  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。  生物分子固定化方法与载体选择原则：  （1）保持生物分子的催化活性和专一性  （2）生物分子与载体结合牢固  （3）固定化生物分子要有最小的空间位阻  （4）载体要有一定的机械强度  （5）载体稳定，不可与底物、产物反应  （6）载体具有生物相容性  **（1）吸附法**  通过载体表面和生物分子表面间的次级键相互作用而达到固定目的的方法。  将生物分子溶液与具有活泼表面的吸附剂接触，再经洗涤除去未吸附的生物分子。该方法是最简单的固定化技术，在经济上也最具有吸引力。    物理吸附法：通过氢键、疏水键、π电子亲和力等物理作用力将生物分子吸附于不溶性载体。常用的载体有：高岭土、皂土、硅胶、氧化铝、磷酸钙胶、微空玻璃等无机吸附剂，纤维素、胶原以及火棉胶等有机吸附剂。  离子结合法：在适宜的pH和离子强度条件下，利用生物分子的侧链解离基团和离子交换基间的相互作用而达到固定化。最常用的交换剂有CM-纤维素、DEAE-纤维素、DEAE-葡聚糖凝胶等。离子交换剂的吸附容量一般大于物理吸附剂。  影响生物分子在载体上吸附程度的因素:  1. pH：影响载体和生物分子电荷,从而影响吸附。  2. 离子强度：多方面的影响，一般认为盐阻止吸附。  3. 生物分子浓度：若吸附剂的量固定，随生物分子浓度增加，吸附量也增加，直至饱和。  4. 温度：生物蛋白往往是随温度上升而减少吸附。  5. 吸附速度：生物蛋白在固体载体上的吸附速度要比小分子慢得多。  6. 载体：对于非多孔性载体，则颗粒越小吸附力越强；多孔性载体，要考虑吸附对象的大小和总吸附面积的大小。  吸附法的优点：操作简单，条件温和，可供选择的载体类型多，吸附过程可同时达到纯化和固化的目的，所得到的固定化生物蛋白使用失活后可以重新活化和再生。  吸附法的缺点：生物分子与载体的结合力不强，易脱落，会导致催化活力的丧失和沾污反应产物。所得到的传感器稳定性、重现性差，灵敏度低、使用寿命短。   1. **包埋法**   将载体（聚合物等）与生物分子溶液混合，借助物理作用，生物分子被包埋在载体中以达到固定化。包埋法操作简单，由于生物分子只被包埋，未发生化学反应，可得高活力的固定化生物蛋白。对大多数生物分子甚至完整的微生物细胞都适用。    凝胶包埋法（胶格包埋法）：将生物分子包埋在高聚物网格内的包埋方法。  聚丙烯酰胺包埋法：丙烯酰胺单体、交联剂和蛋白混合，然后加入催化剂使之开始聚合，结果就在生物分子周围形成交联的高聚物网络。  海藻酸钠也可以用来作为包埋载体，它从海藻中提取出来，可被多价离子Ca2+、Al3+凝胶化。  K-角叉莱胶（卡拉胶）冷却成胶或与二、三价金属离子成胶。包埋条件温和无毒性，机械强度好。固定化的蛋白回收率和稳定性都比聚丙烯酰胺法好。  明胶、壳聚糖等也是常用的包埋载体。  微囊化包埋法：将生物分子包埋于具有半透性聚合物膜的微囊内。它使蛋白存在于类似细胞内的环境中，从而增加了生物分子的稳定性。  界面沉淀法是一种简单的物理微囊化法，它是利用某些高聚物在水相和有机相的界面上溶解度较低而形成的皮膜将蛋白包埋。  界面聚合法是用化学手段制备微囊的方法。他所得的微囊外观好，但不稳定，有些生物分子还会因在包埋过程中发生化学反应而失活。  表面活性剂乳化液膜包埋法是在水溶液中添加表面活性剂使之乳化形成液膜达到包埋目的的一种方法。  包埋法的优点：是一种反应条件温和、很少改变生物蛋白结构但是又较牢固的固定化方法。  包埋法的缺点：只有小分子底物和产物可以通过高聚物网架扩散，对那些底物和产物是大分子的生物蛋白并不适合。这是由于高聚物网架会对大分子物质产生扩散阻力导致固定化生物分子动力学行为改变，使活力降低。  **（3）共价结合（偶联）法**  生物蛋白分子上的功能基团和固相支持物表面上的反应基团之间形成共价键，因而将生物分子固定在支持物上（借助共价键将生物蛋白的非活性侧链基团和载体的功能基团进行偶联）。    共价偶联法操作原则：  （1）载体的物化性质要求载体亲水，并且有一定的机械强度和稳定性，同时具备在温和条件下与生物分子结合的功能基团。  （2）偶联反应的反应条件必须在温和pH、中等离子强度和低温的缓冲溶液中。  （3）所选择的偶联反应要尽量考虑到对蛋白的其它功能基团副反应尽可能少。  （4）要考虑到蛋白固定化后的构型，尽量减少载体的空间位阻对蛋白活力的影响。  共价偶联法载体的选择的一般要求:  ①一般亲水载体在蛋白质结合量和固定化生物分子活力及其稳定性上都优于疏水载体。  ②载体结构疏松，表面积大，有一定的机械强度。  ③载体必须有在温和条件与生物蛋白共价结合的功能基团。  ④载体没有或很少有非专一性吸附。  ⑤载体来源容易，能反复使用。  共价偶联法的优点：通过键的形成将生物分子固定于固体表面，不易发生分子的泄漏，并且改善了生物分子在表面的定向、均匀分布状况。得到的固定化蛋白结合牢固、稳定性好、利于连续使用。 共价偶联法的缺点：载体活化的操作复杂、耗时，反应条件激烈；生物分子易失活，共价结合会影响到蛋白的空间构象，对蛋白的催化活性产生影响。  **（4）交联法**  利用双功能或多功能试剂在生物分子间或生物分子与载体间，或生物分子与惰性蛋白间进行交联反应，得到三维网状结构。    （a）直接交联法  在生物分子溶液中加入适量多功能试剂，使其形成不溶性衍生物。固定化依赖于生物分子与试剂的浓度、溶液pH和离子强度、温度和反应时间之间的平衡。  （b）载体交联法  用多功能试剂的一部分功能基团化学修饰高聚物载体，而其中的另一部分功能基团偶联生物蛋白。  （c）辅助蛋白交联  当可得到的蛋白量有限，可以使用第二个“载体”蛋白来增加蛋白质浓度，从而使蛋白共交联。这种“载体”蛋白即辅助蛋白，可以是白蛋白、明胶、血红蛋白等。  （d）吸附交联法  先将蛋白吸附在硅胶、皂土、氧化铝、球状酚醛树脂或其他大孔型离子交换树脂上，再用戊二醛等双功能试剂交联。  交联法的优点：通过化学键将生物分子固定于固体表面，不易发生分子的泄漏。  交联法的缺点：反应难以控制，形成的蛋白质层蓬松、坚固性差，所需生物样品量多。  单用交联法制备的固定化生物蛋白活力较低，常将此法与吸附法、包埋法结合使用，可以达到既提高固定化蛋白的活力，又起到加固的效果。  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。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 电化学传感器的研究现状调研报告。 | | | | | |

## **教学单元十六**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第16次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/6 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握电化学腐蚀原理，了解金属腐蚀原理分类 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 8.1 概述  金属腐蚀及金属防护的意义  8.2 金属的电化学腐蚀  8.2.1 金属电极电势与金属稳定性  8.2.2 腐蚀原电池  8.2.3 电化学腐蚀分类 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、概述**  金属腐蚀是在金属材料和环境介质的相界面上发生反应作用的结果。其定义为：金属材料与环境相互作用，在界面处发生化学、电化学和生化反应而破坏的现象。在大气、土壤、水体、化学介质中都可能发生腐蚀。  金属腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。化学腐蚀：金属与介质发生纯化学作用而引起的金属损耗，如高温氧化、有机物腐蚀。电化学腐蚀：金属和电解液中的电解质发生电化学反应引起的金属损耗，如海水、土壤和潮湿空气中的腐蚀情况。  **2、金属电极电势与金属稳定性**  金属电极电势越负，越易发生电化学腐蚀。  1. 热力学上很不稳定的金属可在不含氧和氧化剂的中性介质中腐蚀。这类金属有：Li、K、Cu、Na、Mg、Al、Mn(M2+)、Nb、Cr、Zn、Fe。  2. 热力学上不稳定的金属在酸性介质中被腐蚀。这类金属有：Cd、Mn(Mn3+)、Co、Ni、Mo、Sn、Pb、W、Fe  3. 热力学上中等稳定性的金属在没有氧和氧化剂时在酸性介质和中性介质中稳定。这类金属有：Sn(Sn4+)、Bi、Sb、As、Cu、Co、Pb(Pb4+)、Hg、Ag。  4. 高稳定性的金属在有氧的中性介质中不腐蚀，在有氧或氧化剂的酸性介质中可能腐蚀。这类金属有：Hg(Hg2+)、Pd、Ir、Pt。  5. 完全稳定的金属在有氧的酸性介质中是稳定的，有氧化剂时可能溶解在络合剂中。这类金属有：Au。  当金属浸入不含同种离子的溶液中时，产生的电极电势叫金属不平衡电极电势。例如：锌浸入含氧的中性溶液中，由于氧分子与电子有较强的亲和力，电子很容易在界面的强电场作用下穿过双电层，同氧分子结合而形成OH–离子。此时金属锌的表面有两个电极反应同时进行，即  Zn →Zn2+ + 2e ½O2 + 2e + H2O →2OH–  由于电极上同时存在或两种以上物质参与的电化学反应，正、逆过程的物质和电荷始终不可能达到平衡，这种电极电势属于非平衡电极电势或不可逆电势。在研究金属腐蚀时，非平衡电极电势具有很重要的实际意义。  非平衡电极电势也与金属的本性、电解液组成、温度等有关。由于其电极反应不可逆，不能达到动态平衡，故非平衡电极电势不服从能斯特方程式，它只能由实验来测定。  **3、腐蚀原电池**  当金属浸入溶液中按电化学机理腐蚀时，在金属和溶液界面上无净电流流过，仍有净的化学反应进行时所建立起来的电极电势为腐蚀电势（非平衡电极电势）。  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。  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。一般可以通过腐蚀速度来求出其使用寿命。  **4、电化学腐蚀分类**  电化学腐蚀按作用因素分可以分为单纯电化学腐蚀、与机械作用协同的电化学腐蚀和与生物作用协同的电化学腐蚀。  单纯电化学腐蚀又分为电偶腐蚀、小孔腐蚀、细缝腐蚀、晶间腐蚀、选择性腐蚀、杂散电流腐蚀（电解池）。与机械作用协同的电化学腐蚀有应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳、磨损腐蚀。与生物作用协同的电化学腐蚀包括微生物腐蚀、生物污损腐蚀。  （1）电偶腐蚀  当一种不太活泼的金属（阴极）和一种较活泼的金属（阳极）在电解质溶液中接触时，因构成腐蚀原电池而引发电流，从而造成（主要是阳极金属）电偶腐蚀。也称双金属腐蚀或金属接触腐蚀。  电偶腐蚀取决于异种金属之间的电极电势差，在其他条件不变的情况下，它们之间的电势差愈大，腐蚀初始驱动力愈大，这一电势指的是两种金属分别在电解质溶液（腐蚀介质）中的实际电势。  （2）小孔腐蚀  也称点蚀、坑蚀或孔蚀，它发生在金属表面极为局部的区域内，造成洞穴或坑点并向内部扩展，甚至造成穿孔是破坏性和隐患最大的腐蚀形态之一。  孔蚀发生于易钝化的金属，由于表面覆盖保护性钝化膜，使得腐蚀轻微，但由于表面往往存在局部缺陷，当溶液中存在破坏钝化膜的活性离子（主要是卤素离子）与配位体等时，容易造成钝化膜的局部破坏，此时，微小破口处暴露的金属成为阳极，周围钝化膜成为阴极。阳极电流高度集中使腐蚀迅速向内发展，形成孔蚀。  （3）缝隙腐蚀  当金属表面上存在异物或结构上存在缝隙时，由于缝内溶液中有关物质迁移困难所引起缝隙内金属的腐蚀，总称为缝隙腐蚀。例如螺栓连接的结合部、螺纹结合部等情况下金属与金属形成的缝隙。  （4）晶间腐蚀  晶间腐蚀是在晶粒或晶粒本身未受到明显侵蚀的情况下，发生在金属或合金晶界处的一种选择性腐蚀。晶间腐蚀会导致强度和延展性的剧降，因而造成金属结构损坏，甚至引发事故。  晶间腐蚀的原因是在某些条件下晶界比较活泼，若晶界处存有杂质或合金偏析，如铝合金的铁偏析、黄铜的锌偏析、高铬不锈钢的碳化铬偏析等都容易引起晶间腐蚀。  （5）选择性腐蚀  由于合金组分在电化学性质上的差异或合金组织的不均匀性，造成其中某组分或相优先溶蚀，这种情况叫做选择性腐蚀。  选择性腐蚀的结果，轻则使合金损失强度，重则造成穿孔、破损，酿成严重事故。例如，黄铜脱锌，铝铜脱铝等。  （6）杂散电流腐蚀  杂散电流也称迷走电流，是从电路上直接或间接漏散到土壤或其他导电介质中的电流。其主要来源是应用直流  电的大功率电气装置，如电气化铁道、电解槽、电镀槽等杂散电流一旦流入埋地金属体，再从埋地金属体流出，进入大地或水中，因电流流出部位成为阳极，则在电流流出部位发生激烈的腐蚀，通常把此种腐蚀称为杂散电流腐蚀，亦称电蚀。  概括地说，电蚀有如下特点：①腐蚀强烈；②腐蚀集中于局部；③有防腐层时，往往集中于防腐层的缺陷部位。杂散电流腐蚀是一种典型的电解腐蚀，服从法拉第定律。  （7）磨损腐蚀  是金属受到液体中气泡或固体悬浮物的磨损与腐蚀共同作用而产生的破坏，是机械作用与电化学作用协同的结果，它比单纯作用的破坏性大得多。  （8）应力腐蚀破裂  是金属结构在内部残存应力和外部拉伸应力的持续作用下产生的严重腐蚀现象。它常常是在从全面腐蚀方面来看似乎耐蚀的情况下发生的，没有形变先兆的突然断裂，容易造成严重事故。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 无。 | | | | | |

## **教学单元十七**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第17次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/6 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握若干种测量金属电化学腐蚀的电化学测量技术。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 8.3 电势-pH图及其在金属防护中的应用  Fe-H2O体系的电势-pH图的构作及其在金属防护上的应用  8.4 腐蚀电池  腐蚀电池的基本原理 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、电化学腐蚀研究方法**  腐蚀试验的目的是进行材料筛选和材质检查，估算使用寿命和设计参数，分析事故原因和验证防蚀效果以及研究腐蚀规律等等。  腐蚀过程的复杂性要求试验尽可能反应实际情况，但试验本身是简单而理想化的，因此在分析试验数据和评价腐蚀程度时要注意试验条件与实际情况的相关性以及期间的差异。腐蚀试验最终的质量指标是数据的重现性和可靠性，只有周密设计和严格操作时才能获得理想而实用的结果。  1. 常规腐蚀试验  （1）实验室试验  为了研究生产实践中已经发生或可能发生的腐蚀问题及有关理论问题，可以在实验室内有目的地将专门制备的小型金属试样在人工配制的、受控制的介质条件下进行腐蚀试验，称为实验室试验。  优点为：①可以充分利用实验室测试仪器以及控制设备的精确性；②可以自由选择试样的大小和形状；③可以严格地分别控制各个影响因素；④可以灵活地规定试验时间；⑤试验结果的重现性较好。  但实验室试验也有其固有的局限性。例如：①金属试样与实物之间很难控制完全一致；②在一定的金属面积区域上腐蚀概率不同；③试样与实物面积不同；④实验室腐蚀介质与实际环境价值之间存在差别。  （2）现场试验  把专门制备的金属试片置于现场实际应用的环境介质中进行腐蚀试验，称之为现场试验。  现场试验特点是腐蚀介质和实验条件均与实际使用情况严格相同，试验结果可靠，试验操作简单。它的缺点是现场试验中的环境因素无法控制、腐蚀条件变化较大、试验周期较长、试片容易失落、实验结果分散、重现性较差等。  （3）实物试验  是指将待测的金属材料制成实物部件、设备或小型试验装置，在现场的实际应用条件下进行的腐蚀试验。  这种试验如实地反映了实际使用的金属材料情况，能够比较全面、正确地提供金属材料在实际使用状态下的耐蚀性。其局限性是试验周期冗长，费用很大，需要有更多的空间和人力及更为仔细小心。  2. 化学测量技术  腐蚀测量技术涉及范围较广，如电化学测量、金相显微技术、表面能谱与电镜、偏光椭圆仪、超声波测厚、材料力学试验与测量、以及生物鉴定与培养试验等。  由于电化学腐蚀过程的本质是电化学性质，在腐蚀机理研究、腐蚀试验及其工业腐蚀监控中，广泛地利用金属/电解质界面（双电层）的电化学性质，所以电化学测量技术已成为重要的腐蚀研究方法。  以下介绍部分电化学测量技术的试验装置、理论依据和操作方法。  1. 电位的测量  只要参比电极的电极电位是稳定不变的，就可以测定所研究电极的电极电位随时间的变化规律，也可以相对比较不同金属在同一电解质溶液中或同一金属在不同电解质溶液中的电极电位。  电极电位测量一般有两类：一类是测量腐蚀体系无外加电流作用时的自然腐蚀电位及其随时间的变化；另一类是测量金属在外加电流作用下的极化电位及其随电流或时间的变化。  2. 极化曲线测量  极化曲线测量一般可以分为两类：  （1）控制电流法 以电流为自变量，遵循规定的电流变化程序，测定相应的电极电位随电流变化的函数关系。  在恒电流实验时，应当记录电位–时间的变化关系，即充电曲线。此外，还包括断电流法，即在断电流的瞬间测量电极电位及其变化。控制电流法是在每一个测量点及每一瞬间，电极上流过的电流都被控制在一个规定的数值。当电流保持恒定不变时称为恒电流法，测得相应的极化曲线称为恒电流充电曲线。  （2）控制电位法 以电位为自变量，遵循规定的电位变化程序，测定相应的极化电流随电位变化的函数关系。  在恒电位试验时，是记录相应电流–时间的变化曲线控制电位法的实质是在每一个测量点及每一瞬间，电极电位都被控制在一个规定的数值，当电位保持恒定不变时称为恒电位法，测得相应的极化曲线称为恒电位充电曲线。  在恒电位试验时，是记录相应电流–时间的变化曲线控制电位法的实质是在每一个测量点及每一瞬间，电极电位都被控制在一个规定的数值，当电位保持恒定不变时称为恒电位法，测得相应的极化曲线称为恒电位充电曲线。  恒电位稳态法：指恒电位测量时与每一个给定电位对应的响应信号（电流）完全达到稳定不变的状态。  恒电流稳态法：指恒电流测量时与每一个给定电流对应的响应信号（电位）完全达到稳定不变的状态。  连续扫描法：指利用线性扫描信号电压控制电压控制恒电位仪或恒电流仪的给定自变量（电位或电流），使其按预定的程序以规定的速度连续线性变化，用X–Y函数记录仪或D/A转换器同步记录相应的响应信号（电流或电位）与给定自变量的变化关系，自动绘出极化曲线。  由此得到的是非稳态极化曲线，控制电位连续扫描所测得的称为动电位极化曲线，控制电流连续扫描所测得的称为动电流极化曲线控制电位的慢速连续扫描具有恒电位的性质，故又称为恒电位扫描法。  3. 金属腐蚀速度的电化学测量方法  金属腐蚀在电极与溶液界面间进行，是一种典型的异相反应，可以用一般的表示异相反应速度的方法来描述电极过程的速度υr，即以单位面积上所消耗的反应物摩尔数表示，其单位为mol/(s·m–2)。将物质的量表示的反应速度υr转换成以电流密度表示的反应速度i(A/m2)，两者的关系为：i = nFυr，在电化学中习惯用电流密度来表示反应速度。 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题45。 | | | | | |

## **教学单元十八**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第18次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/6 |
| **教学目标** | | | | | |
| 掌握若干种金属腐蚀与防护的防腐方法。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 8.5 金属的电化学防腐蚀  金属电化学防腐的基本手段与方法  腐蚀防治现场应用案例 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、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。例如有机涂层、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。金属防腐蚀分为物理防腐蚀和电化学防腐蚀，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，经过一段时间即可得沉积镀层。  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抑制的现象叫金属的钝化。  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。  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ψ钝时，金属发生了钝化过程。  金属的溶解速度剧烈降低，故ψ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ψ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。  根据上述分析可知，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。在钝化区，金属的溶解速度一般是10–6~10–8A·cm–2，比活化态小103~106倍，因而可以认为金属得到了保护。例如：我国很多化肥厂对碳酸铵生产中碳化塔实施阳极保护。  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），即达到完全保护。  阴极极化可用两种办法实现：  （1）外电流法：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，在海伦的底下每隔10m左右焊一块锌的合金作为防腐蚀措施。  4. 缓蚀剂保护  缓蚀剂：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BTA（苯并三氮唑）、硫脲、乌洛托品等，用少量既经济又方便，是一种常用的方法。  向缓蚀介质中加入少量或微量的缓蚀剂，通过物理、化学或物化反应而阻止、减缓金属的腐蚀速率，同时还保持者金属材料原来的物理、化学及机械性能。  （1）缓蚀剂分类  根据缓蚀剂对电极过程的抑制作用，可将其分为阳极型缓蚀剂、阴极型缓蚀剂和混合型缓蚀剂三类。  ① 阳极型缓蚀剂 具有氧化性，能使金属表面钝化而抑制金属溶解。如铬酸盐、亚硝酸盐、磷酸盐、铅酸盐及丙酮肟等。若使用时浓度不足会加剧局部腐蚀。  ② 阴极型缓蚀剂 能消除或减少去极化剂或增加阴极过程的极化性（即能增加阴极反应超电势）的物质。如肼、联胺、亚硫酸钠等能除去溶解氧；砷盐、锑盐、铋盐、汞盐能增加析氢超电势。  ③ 混合型缓蚀剂 可以同时减缓阴极、阳极反应速度，多由在阴极、阳极发生吸附所致，有时也称掩蔽性缓蚀剂。能直接吸附或附着在金属表面上，或者因次生反应形成不溶性保护膜而使金属与介质隔离的物质。如亚硝酸二环己胺的水解产物能吸附在金属表面上；含氮、磷、硫和氧等具有孤电子对元素的有机物可直接在金属表面形成化学吸附层；硫酸锌和氯化铍在阴极区生成氢氧化物的沉积层，也属于掩蔽性缓蚀剂。  （2）缓蚀剂作用机理  ① 电化学理论 当向金属系统加入缓蚀剂后，提高了电极过程中的极化阻力，或使电极过程发生改变。  ② 吸附理论 指缓蚀剂本身或次生产物吸附在金属表面上形成保护性的隔离层，或消除活性区，或改变双电层结构等，从而达到缓蚀的目的。  吸附可分为物理吸附和化学吸附两类。物理吸附是依靠库仑引力或范德华力，属于远程吸附，其速度快、过程可逆、常呈多分子层，多数表现为阴极性缓蚀，与金属表面电荷密切相关。  近程吸附。譬如活性区的金属离子浓度高，有部分金属离子处于过渡状态而停留在金属表面，含N、S、P和O的缓蚀剂与活性区的金属过渡态形成配位键，吸附在金属表面，从而阻止金属溶蚀。化学吸附速度快、不可逆，常呈单分子层，多数表现为阳极性缓蚀，具有一定的化学选择性。  ③ 成膜理论 指缓蚀剂与金属作用生成钝化膜，或者与介质中的离子反应生成沉积层而使金属缓蚀，凡能生成不溶物沉淀的物质均能成膜，包括氧化物、卤化物、硫化物、氢氧化物、磷酸盐等。  **2、腐蚀防治现场应用案例**  （1）外电流法现场应用案例  （2）牺牲阳极法现场应用案例  （3）缓蚀剂现场应用案例 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 课后习题47、48、49。 | | | | | |

## **教学单元十九**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第19次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/4 |
| **教学目标** | | | | | |
| 针对学生在学习过程中存在的共性问题进行讲解，掌握电化学基本方法。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 1、电化学理论基础  2、电催化过程  3、化学电源  4、金属的表面精饰 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、习题讲解**  对作业过程中学生掌握不好的习题进行补充讲解。  **2、知识点补充讲解**  （1）电化学理论基础方面  （2）电催化过程方面  （3）化学电源方面  （4）金属的表面精饰方面 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 无。 | | | | | |

## **教学单元二十**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 上课次数 | 第20次 | 日期 | 2021 | 课时 | 2/4 |
| **教学目标** | | | | | |
| 针对学生在学习过程中存在的共性问题进行讲解，掌握电化学基本方法。 | | | | | |
| **教学内容** | | | | | |
| 1、无机物的电解工业  2、有机物的电解合成  3、电化学传感器  4、电化学腐蚀与防护 | | | | | |
| **教学方法** | | | | | |
| 课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习法 | | | | | |
| **教学过程** | | | | | |
| **1、习题讲解**  对作业过程中学生掌握不好的习题进行补充讲解。  **2、知识点补充讲解**  （1）无机物的电解工业方面  （2）有机物的电解合成方面  （3）电化学传感器方面  （4）电化学腐蚀与防护方面 | | | | | |
| **课外作业** | | | | | |
| 无。 | | | | | |

**8. 课程要求**

## **8.1学生自学的要求**

同学们在学习的过程中，除了需要课前充分预习，课后复习相关知识以外，还需要有意识的对照每一章节的基本要求，多思考、多练习，认真的完成课后作业，争取早日写出高水平的科技论文。

## **8.2课外阅读的要求**

同学们在课外阅读过程中，以教材为主，以参考用书为辅进行自学总结，有意思找出各章节之间的联系，抓住各章节的重点、难点和关键点，从而理解、强化并掌握所学的知识，巩固课堂上所学的知识，对课堂上没有讲到的知识也可以阅读，遇到问题在课外时间师生共同探讨。

## **8.3课堂讨论的要求**

课堂上当老师提问时，同学们应积极开动脑筋，活跃思维，应用所学知识分析问题、解决问题。当老师提出课堂讨论时，你们要充分发挥自己的主观能动性，积极参与讨论，主动的去探究并获取知识，并将讨论过的内容进行归纳、总结、提高，把握其中的重点、难点，并撰写出讨论报告或论文，从而加强对相关知识的理解与掌握。

## **8.4课程实践的要求**

同学们在学习科技论文写作的过程中，应该有意识的将课堂上学习到的知识、方法等用于实践，不断熟悉各种数据库、工具及软件，并将其应用于科技论文写作的实践中。

**9．课程考核**

## **9.1出勤（迟到、早退等）、作业、报告的要求**

在上课期间，要求同学们不能无故迟到、早退或缺课，不能来上课必须要向老师请假，老师将进行不定期点名，出勤情况将计入平时成绩，如缺课次数超过1/3的同学将直接取消期末考试资格。

老师布置的作业主要有课堂作业、课后习题、讨论报告、论文等形式，同学们必须按时按量完成作业，要求作业做在作业本上，用钢笔、签字笔书写清楚，化学专业语言和符号要求书写准确、规范，尽可能要抄题，报告和论文可以用电脑打印，老师将至少批改作业的1/3，每次登记作业及报告情况，作为期末计算平时成绩的依据。

## **9.2成绩的构成与评分规则说明**

根据大纲要求，该门课程是考试课，百分制。

考勤成绩（20%），旷课一次扣15分，累计超过总课时的1/3者，取消考核资格。

作业成绩（20%），每次作业按A，A－，B+，B，B－，C+，C，C－，D，E共10个等级（分别对应百分制中的100，95，90，85，80，75，70，65，60，55），批改1/3，按作业完成次数给出作业成绩。

期末考试（60%）。最终成绩=考勤×20%+作业×20%+期末考试成绩×60%。

**10．学术诚信**

## **10.1** **杜撰数据、信息**

同学们在完成作业或考试时，不得杜撰数据或信息，弄虚作假，如有此情况者成绩不合格。

## **10.2 学术剽窃处理**

在完成习题作业时，同学之间可以相互讨论完成作业，但是不得相互抄袭，如有此情况者，一经发现均视为不合格，并按照学校相关规定处理。

**11．课堂规范**

## **11.1课堂纪律**

同学在课堂上应尊重老师，认真听讲，注意力集中，独立思考，做好笔记，积极参与师生互动、课堂讨论，不得做与课堂无关的事情，严禁扰乱课堂秩序，课堂上不得乱讲话、搞小动作、交头接耳、玩手机等。

## **11.2课堂礼仪**

老师和同学们在上课期间仪表要端庄，衣着打扮要得体，言谈举止要礼貌。上课的铃声一响，学生应端坐在教室里，恭候老师上课，当教师宣布上课时，全班应迅速肃立，向老师问好，待老师答礼后，方可坐下。在课堂上，同学们要认真听讲，做好笔记。当老师提问时，应该先举手，待老师点到你的名字时才可站起来回答，发言时，身体要立正，态度要落落大方，声音要清晰响亮，并且应当使用普通话。听到下课铃响时，若老师还未宣布下课，同学们应当安心听讲，不要忙着收拾书本，待老师宣布下课后，大家方可离开。

**12．课程资源**

## **12.1教材与参考书**

教材：

杨辉，卢文庆. 应用电化学[M]. 北京：科学出版社，2004.

主要参考用书为：

[1] 邝生鲁. 应用电化学[M]. 武汉：华中理工大学出版社，1994.

[2] 吴辉煌. 电化学[M]. 北京：化学工业出版社，2004.

[3] 张祖训，汪尔康. 电化学原理和方法[M]. 北京：科学出版社，2000.

[4] 马淳安. 有机电化学合成导论[M]. 北京：科学出版社，2002.

## **12.2专业刊物**

## **12.3课外阅读资源**

**13．****教学合约**

在教学中，我将切实按照本课程实施大纲的内容实施教学过程。请同学们在本门课程开课期间仔细阅读本课程实施大纲，理解教师的教学理念，对课程性质、课程目标、课程内容、教学安排、课程要求、课程考核方式等方面有一个全方面的了解。请各位同学在学习过程中严格执行课程实施大纲中阐述的课堂规范，保持良好的课堂纪律及礼仪，遵守学术诚信规定。

**14．教师寄语**

亲爱的同学们，希望大家勤奋好学，并祝愿大家学懂、学好这门课程，为将来走上工作岗位或进一步深造打下坚实的基础。