



四川轻化工大学课程实施大纲

课程名称：应用电化学

授课班级：应化 2022 级 1-6 班

任课教师：雷英 刘小晨 韩文静

工作部门：化学工程学院

联系方式：15708136913、19881342501、18281456732

四川轻化工大学 制

2024 年 7 月

《应用电化学》课程实施大纲

基本信息

课程代码：16253009

课程名称：应用电化学

学 分：2.0

总 学 时：32

学 期：第 5 学期

上课时间：2023-2024 学年第 1 学期 9-16 周周一 9-8 节，周二 7-8 节

上课地点：四川轻化工大学汇南校区 N1-308 和 N1-306

答疑时间和方式：课余/课间、电话、邮件

答疑地点：第二实验楼 425、电邮、电话

授课班级：应化 20211-应化 20216

任课教师：雷英 刘小晨 韩文静

学 院：化学工程学院

邮 箱：lynnely1209@suse.edu.cn

xiaochenliu@suse.edu.cn

hanwenjing@suse.edu.cn

联系电话：15708136913、19881342501、18281456732

1. 教学理念

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，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

本课程是应用化学专业核心课，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化学电源、金属腐蚀、金属电沉积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

本课程是高等院校应用化学专业的一门主要专业课程。本课程目的是在《仪器分析》

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 课程的历史与传统文化

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发展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

雷英，副教授，博士，研究方向：锂离子电池正极材料、空气电池、电催化

刘小晨，讲师，博士，研究方向：太阳能电池、有机半导体

韩文静，讲师，博士，研究方向：超级电容器、锂离子电池正极材料

4. 先修课程

高等数学、大学物理、无机化学、分析化学、物理化学和仪器分析等。

5. 课程目标

5.1 知识与技能方面

(1) 通过本课程知识的系统学习，培养学生解决实际问题的能力，具备运用所学知识正确选择分析方法的能力，依据实际工作需要，研究开发简单的新分析方法的能力；（支撑毕业要求 2.2）

(2) 通过学习一些不同模块的基本分析方法，具备在不同场合选用不同分析方法处理实际问题的能力；（支撑毕业要求 3.1）

(3) 通过对基本原理、基本实验的讲授，培养学生从分析方法的基本原理出发，观察、分析、综合、归纳众多影响因素，从中找出问题的主要方面，运用所学知识解决分析问题的科学思维能力和创新思维能力；（支撑毕业要求 3.2）

(4) 通过本课程学习,培养学生的自学能力和独立工作能力,能根据所处理问题的需要,寻找、阅读有关手册、参考书、文献资料并理解其内容。(支撑毕业要求 3.3)

(5) 通过本课程的学习,让学生了解电分析化学在科学研究中的作用以及分析测试技术的发展趋势。课程的基本任务是使学生掌握基本的分析测试方法和原理,能根据实际任务合理选择分析方法和测试条件,解决生产和科研中的测试问题。通过本课程的学习,使学生了解一个问题从基础理论到解决方案实现的过程,培养学生的思维能力,使学生在运用所学知识处理实际问题具有科学的方法和手段。(支撑毕业要求 4.1)

(6) 培养学生学习的兴趣,探究科学问题的精神和实事求是的学习态度。(支撑毕业要求 13.1)

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 电化学概述及其基础理论

重点: 电化学体系基本单元; 电极电势的测定与应用

难点: 半反应法配平氧化还原反应; Nernst 方程的理解与计算

覆盖内容:

1.1 电化学的定义发展历史

1.2 电化学的研究对象

1.3 电化学基础知识

1.3.1 两类导体

- 1.3.2 两种电化学池
- 1.3.3 半反应法配平氧化还原反应
- 1.3.4 电化学反应
- 1.3.5 电极类型
- 1.3.6 活度和离子强度
- 1.3.7 电极电势
- 1.3.8 Nernst 方程
- 1.4 第一章学习小结

学时安排：4 学时

第二章 电化学动力学与电催化

重点：双电层模型；Butler Volmer 方程与 Tafel 方程

难点：氢电极反应的电催化；氧电极反应的电催化

覆盖内容：

- 2.1 极化与超电势
 - 2.1.1 认识极化现象
 - 2.1.2 极化产生的原因与极化类型
 - 2.1.3 极化的大小与超电势
 - 2.1.4 电化学装置的极化结果
 - 2.1.5 理想极化电极与理想不极化电极
- 2.2 可逆与不可逆电化学过程热力学
 - 2.2.1 可逆电池与不可逆电池
 - 2.2.2 可逆充放电过程热力学
 - 2.2.3 不可逆电化学过程热力学
- 2.3 电极反应的种类与机理
 - 2.3.1 电极反应过程
 - 2.3.2 电极反应种类
 - 2.3.3 电极复杂电子传递反应机理
- 2.4 双电层模型简介
 - 2.4.1 双电层模型简介
- 2.5 电毛细曲线与零电荷电势

- 2.5.1 电毛细现象
- 2.5.2 电毛细曲线
- 2.5.3 零电荷电势
- 2.5.4 电毛细曲线方程(lippman 方程)
- 2.5.5 电毛细曲线应用
- 2.6 电化学动力学方程
 - 2.6.1 Butler Volmer 方程
 - 2.6.2 Tafel 方程
- 2.7 阴极放电顺序
 - 2.7.1 阴极离子放电顺序的一般判断方法
 - 2.7.2 阴极金属种类对氢离子放电次序的影响
- 2.8 交换电流（密度）
 - 2.8.1 交换电流与交换电流密度
 - 2.8.2 影响交换电流(密度)的因素
 - 2.8.3 交换电流(密度)的因素的测定
- 2.9 电荷传递电阻
 - 2.9.1 超电势下电流-电势关系
 - 2.9.2 电荷传递电阻
 - 2.9.3 电荷传递电阻的应用
- 3.0 液相传质的三种形式
 - 3.0.1 扩散特点与流量公式
 - 3.0.2 电迁移特点与流量公式
 - 3.0.3 对流特点与流量公式
- 4.0 液相传质过程动力学参数
 - 4.0.1 传质控制过程
 - 4.0.2 氧化态物种和还原态物种最初都存在的情况
 - 4.0.3 还原态物种最初不存在的情况
 - 4.0.4 还原产物不溶时的情况
- 5.0 电催化概述
 - 5.0.1 基本概念

- 5.0.2 类型及基本原理
- 5.0.3 活性的主要影响因素
- 6.0 氢电极电催化
 - 6.0.1 析氢反应过程
 - 6.0.2 析氢 Tafel 方程
 - 6.0.3 影响析氢活性的主要因素
- 7.0 氧电极电催化
 - 7.0.1 氧电极过程和意义
 - 7.0.2 析氧反应与氧还原机理
 - 7.0.3 金属-非金属电催化氧还原

学时安排：6 学时

第三章 化学电源

重点：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, 电池能量与功率。

难点：锂离子电池、锂硫电池、燃料电池；各类电池的构造及目前研究趋势。

覆盖内容：

- 3.1 化学电源基本概念
 - 3.1.1 化学电源的基本术语
- 3.2 锂离子电池
 - 3.2.1 锂离子电池简介
 - 3.2.2 锂离子电池原理和构造
 - 3.2.3 锂离子电池优缺点
 - 3.2.4 锂离子电池未来发展
 - 3.1.5 锂硫电池
- 3.3 燃料电池
 - 3.3.1 燃料电池的历史和发展
 - 3.3.2 燃料电池的特点和分类
 - 3.3.3 国内外燃料电池的研究现状（自学）
 - 3.3.4 质子交换膜燃料电池
 - 3.3.5 金属燃料电池

学时安排：6 学时

第四章 电解合成与电解工业

重点：理论分解电压与槽电压

难点：电流效率与电能效率；隔膜电解法

覆盖内容：

4.1 无机电解合成简介

4.1.1 电解合成发展

4.1.2 无机电解合成的优点与不足

4.1.3 无机电解合成装置

4.1.4 无机物在电解合成中的两种生成方式

4.1.5 电解反应次序

4.1.6 无机电合成产品举例

4.2 电解合成原理

4.3 分解电压与槽电压

4.3.1 理论分解电压与实际分解电压

4.3.2 分解电压测定

4.3.3 槽电压

4.3.4 影响槽电压的因素

4.4 电流效率与电能效率

4.4.1 电流效率、电能效率与案例

4.4.2 提高电流效率与电能效率的途径

4.5 电合成与氯碱工业

4.5.1 氯碱工业几个重要的基本概念和术语

4.5.2 氯碱工业

隔膜槽电解法

汞槽电解法（自学）

离子膜槽电解法（自学）

氯碱工业未来发展的展望（自学）

4.5.3 氯酸盐和高氯酸盐的电合成（自学）

氯酸钠的电合成（自学）

高氯酸盐的电合成（自学）

我国氯碱工业状况

4.6 氯碱工业隔膜电解法

学时安排：6 学时

第五章 电化学测试和电分析

重点：电位分析的方法、离子选择性电极及其特征参数、直接电位法、测定溶液 pH 基本原理。

难点：电位滴定法、离子选择性电极、直接电位法测定溶液 pH 的原理。

主要内容：

5.1 物质传递控制反应概述

5.1.1 物质传递的形式

5.1.2 稳态物质传递

5.2 电化学研究方法介绍

5.2.1 稳态和暂态

5.2.2 电位扫描技术—循环伏安法

5.2.3 控制电位技术—单电位阶跃法

5.2.4 控制电流技术—恒电流电解

5.2.5 光谱电化学方法

5.3 电位分析

5.3.1 直接电位分析法

5.3.2 电位滴定法

5.4 离子选择性电极特征

5.4.1 离子选择性电极结构与特征

5.4.2 离子选择性电极的主要特征参数

5.4.3 玻璃膜电极测定 pH 的原理与方法

学时安排：4 学时

第六章 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：

6.1 概述

金属腐蚀及金属防护的意义

6.2 金属的电化学腐蚀

6.2.1 金属电极电势与金属稳定性

6.2.2 腐蚀原电池

6.2.3 电化学腐蚀分类

6.3 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

6.4 腐蚀电池

腐蚀电池的基本原理

6.5 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

7. 课程实施

应用电化学课程在教学实施过程中，每 2 个课时为一个教学单元，共 16 个教学单元，总计 32 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	2023-10-30	课时	2/4
教学目标					
了解应用电化学的发展历史研究内容，应用领域。掌握电化学体系的基本单元，掌握两种电化学池及半反应法配平氧化还原反应。					
教学内容					
1.1 电化学的定义发展历史 1.2 电化学的研究对象 1.3 电化学基础知识 1.3.1 两类导体 1.3.2 两种电化学池 1.3.3 半反应法配平氧化还原反应					
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、何谓电化学 <p>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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>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。</p> <p>阴极：在电解池中发生还原反应的一极为阴极。</p> <p>阳极：在电解池中发生氧化反应的一极为阳极。</p> <p>正极：在原电池中发生还原反应的一极为正极。</p>					

负极：在原电池中发生氧化反应的一极为负极。

2、电化学的发展历史

理论	时间	人物	里程碑
电化学热力学	1791年	伽伐尼 (意大利)	发现生物电
	1799年	伏打 (意大利)	发明伏打电池
	1800年	N.卡莱尔 (英格兰)	发现电解水
	1834年	法拉第 (英格兰)	发现法拉第定律
	1870年	亥姆霍兹 (德国)	发现双电层理论
电化学动力学	1889年	能斯特 (德国)	能斯特方程
	1905年	塔菲尔 (德国)	塔菲尔方程
	1920-1970年	Butler, Vomer, Frumkin, Bard	完善电化学理论
现代电化学	1970年-至今	分子及原子层面的电化学研究	

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、电化学研究对象

研究化学能与电能之间相互转换的原理与技术；

研究化学现象与电现象的相关性；

研究发生在电极与电解质界面的现象、过程和反应；

4、电化学基础知识

电子导体：载流子为电子，依靠自由电子的流动实现电流回路中电荷的传递，如金属、半导体材料等，属于第一类导体。

离子导体：载流子为离子，依靠正负离子的定向运动传递电荷，如金属、半导体材料等。如电解质溶液、固态电解质、离子液体、金属盐等，属于第二类导体。

原电池：能够自发发生化学反应的电化学装置。

电解池：需要提供电能发生化学反应的电化学装置。

半反应法配平氧化还原反应

配平思路：拆反应—— 配平半反应 —— 半反应相加

1. 待配平得总反应写成离子反应式，并拆分成两个半反应
2. 分别配平两个半反应
3. 将半反应乘上适当的系数后相加，得总反应，并核对
4. 将离子反应式改写成分子反应式（如果需要）

课外作业

1. 用半反应法配平氧化还原反应方程式时，下列说法不正确的是：
 - A. 用来平衡电荷的 H^+ 或者 OH^- 只能加在反应物一边
 - B. 酸性介质中只能出现 H^+ ，碱性介质中只能出现 OH^-
 - C. H^+ 或者 OH^- 既可以添加在反应物一边，也可以添加在生成物一边，只要能平衡电荷即可。
 - D. 中性介质中的半反应既可以用氢离子平衡电荷，也可以用氢氧根平衡电荷，两个半反应应该用相同的离子来平衡电荷即可。
2. 利用半反应法配平下列氧化还原反应

碱性条件下： $MnO_4^- + SO_3^{2-} = MnO_4^{2-} + SO_4^{2-}$

中性条件下： $MnO_4^- + SO_3^{2-} = MnO_4^{2-} + SO_4^{2-}$

酸性条件下： $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} = Fe^{3+} + Cr^{3+}$

酸性条件下： $MnO_2 + Cl^- = Mn^{2+} + Cl_2$

碱性条件下： $Fe(OH)_3 + ClO^- = FeO_4^{2-} + Cl^-$

教学单元二

上课次数	第 2 次	日期	2023-10-31	课时	2/4
教学目标					
掌握两类电化学反应、电极类型、活度和离子强度、电极电势、Nernst 方程					
教学内容					

<p>1.3.4 电化学反应</p> <p>1.3.5 电极类型</p> <p>1.3.6 活度和离子强度</p> <p>1.3.7 电极电势</p> <p>1.3.8 Nernst 方程</p> <p>1.4 第一章学习小结</p>
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
<p>电化学反应： 又称电极反应（半反应），是电极上发生得失电子的反应，其特点有：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 一个系统至少发生一个阳极反应，一个阴极反应，之和为电池反应。 2. 电化学反应是异相反应，影响电极速率的因素中有电极表面积及电极表面状态等因素。 3. 电极反应前后必然伴随着氧化数的变化，但加和后的电池反应可以不发生氧化数的变化。（不是氧化还原反应）。 <p>电极</p> <p>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。</p> <p>作用：</p> <ol style="list-style-type: none"> （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）。 <p>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。</p> <p>具备的特性：</p> <ol style="list-style-type: none"> （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）电极表面不宜太大，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)。

活度和离子强度: 将理想溶液或是稀溶液的公式用于真实溶液时, 用来代替有效浓度的物理量

$$\alpha = \gamma c / c^{\ominus} \quad (1)$$

$$\alpha = \gamma b / b^{\ominus} \quad (2)$$

α : 活度 (量纲为 1)

c : 物质的量浓度 (mol L⁻¹)

b : 质量摩尔浓度 (mol kg⁻¹)

c^{\ominus} : 标准浓度 (1 mol L⁻¹)

b^{\ominus} : 标准浓度 (1 mol kg⁻¹)

γ : 活度系数, 量纲为 1, $\gamma \leq 1$, 当溶液无限稀或是中性分子或是纯溶剂时, $\gamma = 1$ 。

离子强度: $I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$ (公式来源: Lauge's Handbook of Chemistry)

z_i 是离子电荷数, c_i 是体积摩尔浓度, 也有些教材用质量摩尔浓度 b_i 。

离子强度与活度的关系： $-\lg \gamma_i = (Az_i^2 \sqrt{I}) / (1 + B\lambda \sqrt{I})$ (适用于 $I < 1$ 的情况)

电极电势：在一定温度下，任意电极的电极电势，定义为下列原电池的电动势：

(-)标准氢电极 || 指示电极(+).

规定：任意温度下， $E_{(H^+/H_2)}^\ominus = 0.000V$

注意：不加说明时默认温度为 298.15K.

原电池电动势与电极电势产生的关系是： $E = E_+ - E_-$

对于指示电极和标准氢电极构成的原电池，

则有 $E = E_+ - E_- = E(\text{ox/red}) - E_{(H^+/H_2)}^\ominus = E(\text{ox/red}) - 0 = E(\text{ox/red})$

Nernst 方程

1. 氧化还原反应的 E_{cell} 可以判断该反应的自发性：
2. $\Delta G > 0$ ；反应不能自发发生； $\Delta G = 0$ ；反应达到平衡，视为可逆反应； $\Delta G < 0$ ；反应可以自发发生。
3. $\Delta G = -zFE_{\text{cell}}$ 其中 z 为反应转移的电子数(mol), F 为法拉第常数(96485 C/mol)
4. 所以只有 $E_{\text{cell}} > 0$, $\Delta G < 0$, 反应才能自发发生。
5. 因为, $\Delta G^\ominus = -zFE_{\text{cell}}^\ominus = -RT \ln K$, 所以 $E_{\text{cell}}^\ominus = \frac{RT}{zF} \ln K = \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{red}]}{[\text{ox}]}$
6. 根据热力学公式: $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln K$, 可得: $E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln K$

例：已知 298K 下， $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})/\text{Cu}(\text{s})$ 电极的标准电极电势为 +0.34 V。已知 Cu^{2+} 的浓度为 0.001 mol L^{-1} ，计算该 Cu^{2+} 浓度下的电极电势 E 。

解：对于电极反应 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$ 的 Nernst 方程为：(写出电极反应式)

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{0.059}{z} \lg \left[\frac{1}{c(\text{Cu}^{2+})} \right]$$

(写出 Nernst 方程)

代入 $z = 2$, $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.001 \text{ M}$ 得到 $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 - 0.09 = 0.25V$

章节小节：

1. 电化学的研究对象有三个，包括能量转换、现象关联性和界面过程与反应。
2. 电化学装置包括原电池和电解池，电池反应不一定是氧化还原反应。

3. 电化学装置包括原电池和电解池，电池反应不一定是氧化还原反应。
4. 电极电势可由该电极与标准氢电极组成的原电池电动势读数测得。
5. Nernst 方程由热力学定律推导而来，与浓度、温度、电荷转移数有关。

课外作业

1. 对于 $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的标准电极电势 $E^\ominus = 0.55 \text{ V}$ ，下列说法正确的是：
 - A. $\Delta G > 0$ ，并且 $K_{\text{eq}} > 1$ 。
 - B. $\Delta G > 0$ ，并且 $K_{\text{eq}} < 1$ 。
 - C. $\Delta G < 0$ ，并且 $K_{\text{eq}} > 1$ 。
 - D. $\Delta G < 0$ ，并且 $K_{\text{eq}} < 1$ 。
2. 电解 CuSO_4 水溶液,若以 107.2mA 电流电解 1h ,假设阴极电流效率为 100% ,试计算在阴极上可以获得多少毫克 Cu ?已知: $M_{\text{Cu}}=63.55\text{g/mol}$, $F=96485\text{C/mol}=26.8\text{Ah/mol}$

教学单元三

上课次数	第 3 次	日期	2024	课时	2/6
教学目标					
掌握双电层模型，超电势的计算，可逆电池与不可逆电池的功，焓，熵的计算。掌握电毛细曲线与电毛细现象					
教学内容					

<ul style="list-style-type: none">2.1 极化与超电势<ul style="list-style-type: none">2.1.1 认识极化现象2.1.2 极化产生的原因与极化类型2.1.3 极化的大小与超电势2.1.4 电化学装置的极化结果2.1.5 理想极化电极与理想不极化电极2.2 可逆与不可逆电化学过程热力学<ul style="list-style-type: none">2.2.1 可逆电池与不可逆电池2.2.2 可逆充放电过程热力学2.2.3 不可逆电化学过程热力学2.3 电极反应的种类与机理<ul style="list-style-type: none">2.3.1 电极反应过程2.3.2 电极反应种类2.3.3 电极复杂电子传递反应机理2.4 双电层模型简介<ul style="list-style-type: none">2.4.1 双电层模型简介2.5 电毛细曲线与零电荷电势<ul style="list-style-type: none">2.5.1 电毛细现象2.5.2 电毛细曲线2.5.3 零电荷电势2.5.4 电毛细曲线方程(lippman 方程)2.5.5 电毛细曲线应用
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
<p>极化：当法拉第电流通过电极时，电极的实际电势偏离平衡电极电势的现象。</p> <p>法拉第电流：电极上因氧化还原反应而产生的电流，服从法拉第电解定律。</p>

阴极反应 电解池
(连接外电源负极) 阴极极化

$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- = \text{Zn}(\text{s})$ 原电池
(电池正极) $E(\text{real}) < E(\text{theoretical})$

阳极反应 电解池
(连接外电源正极) 阳极极化

$\text{Zn}(\text{s}) - 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ 原电池
(电池负极) $E(\text{real}) > E(\text{theoretical})$

例如，金属锌 - 锌离子电极的电极反应： $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- = \text{Zn}(\text{s})$

298K 时 Nernst 方程是： $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.762 + \frac{0.05916}{2} \lg \alpha(\text{Zn}^{2+})$

$\alpha(\text{Zn}^{2+})$	$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})/\text{V}$	$\alpha(\text{Zn}^{2+})$	$E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})/\text{V}$
10	-0.732	10^{-3}	-0.851
1	-0.762	10^{-4}	-0.880
10^{-1}	-0.792	10^{-5}	-0.910
10^{-2}	-0.821	10^{-6}	-0.939

超电势的计算公式（第二种计算方式）：

$\eta_c = E_{c,r} - E_{c,irr}$ cathode = 阴极，正极

$\eta_a = E_{a,irr} - E_{a,r}$ anode = 阳极，负极

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， $\Delta G_{T,P} = -W_{f,max} = -nFE$ ， n 为电池输出单位电荷的物质的量（mol 电子）。

若 $\xi=1$ ， $\Delta_r G_{m,T,P} = -nFE/\xi = -zFE$ ， z 为电极反应中电子的计算系数，量纲为 (mol 电子)·(mol 反应)⁻¹， $\Delta_r G_{m,T,P}$ 的量纲为 J·mol⁻¹。

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 $\xi=1\text{mol}$ 的化学反应在不可逆电池中，则体系状态函数的变化量 $\Delta_r G_m$ ， $\Delta_r H_m$ ， $\Delta_r S_m$ ， $\Delta_r U_m$ 皆与反应在相同始末状态下在可逆电池

中发生时相同，但 W 和 Q 发生变化。

可逆放电过程： $Q_r = T\Delta_r S_m = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$ 可逆充电过程： $Q_r = T\Delta_r S_m =$

$-zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$

不可逆放电过程： $Q_{irr} = zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P - zF(E - V) = Q_r - zF(E - V) \quad (V < E)$

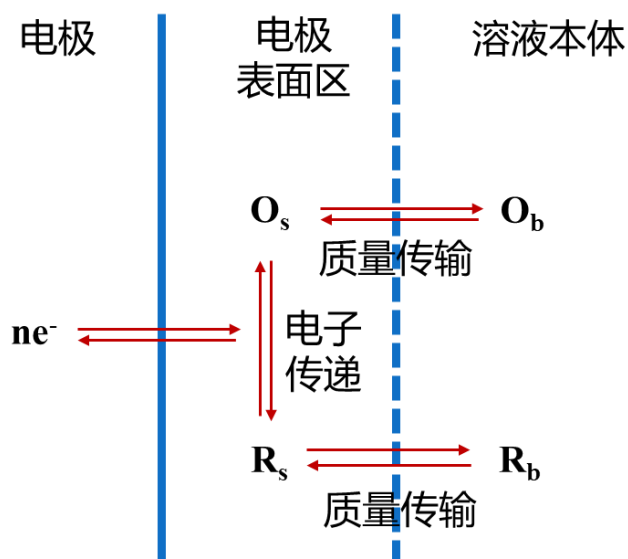
不可逆充电过程： $Q_{irr} = -zFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P + zF(E - V) = Q_r + zF(E - V) \quad (V > E)$

电极反应种类

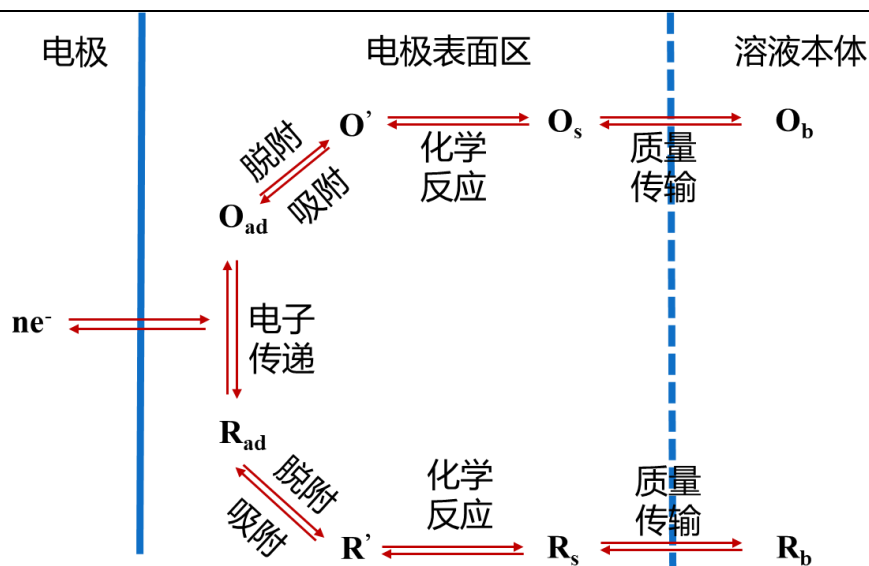
简单电子传递反应过程

阴极还原过程： $Ox + ne^- \rightarrow Red$

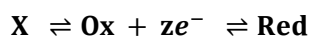
阳极氧化过程： $Red \rightarrow Ox + ne^-$



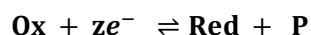
复杂电子传递反应过程



CE 机理： 在发生电子迁移反应之前发生了化学反应，通式为：



EC 机理： 在电极/溶液界面发生电子转移后又发生了化学反应，通式为



外壳层催化： EC 机理中的一种。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，阴极还原过程的通式可表示如下 $\text{O} + ze^- \rightleftharpoons \text{R}$ $\text{R} + \text{S} \rightleftharpoons \text{O} + \text{P}$

内壳层催化： 如在酸性介质中甲醇在铂电极上的电催化氧化反应：



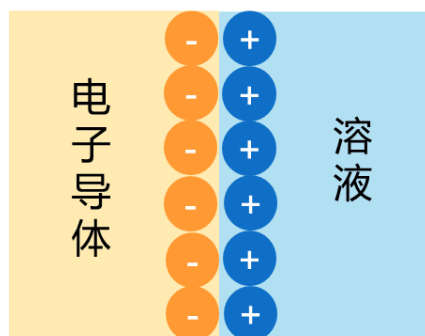
双电层理论概要

(1) 平板电容器模型

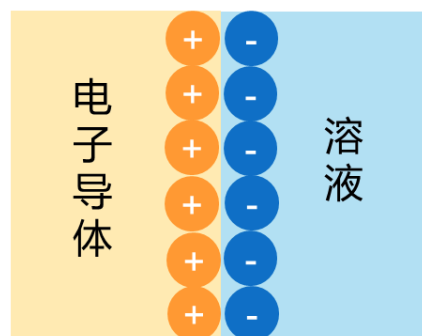
最早由 19 世纪末的 Helmholtz 提出，又称为紧密层模型。

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。



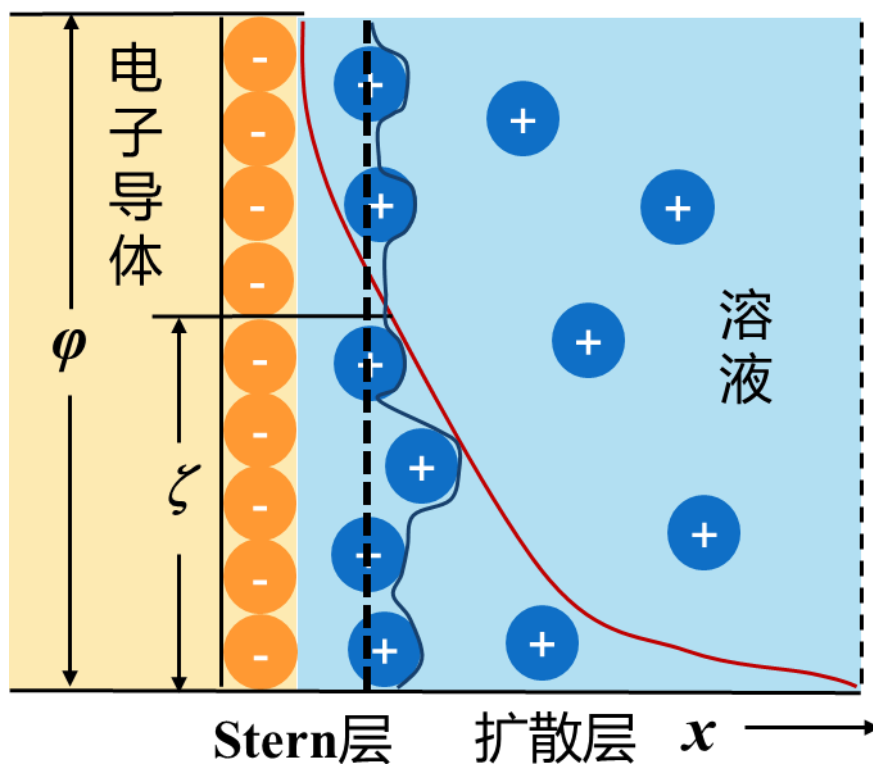
Helmholtz双电层(a)



Helmholtz双电层(b)

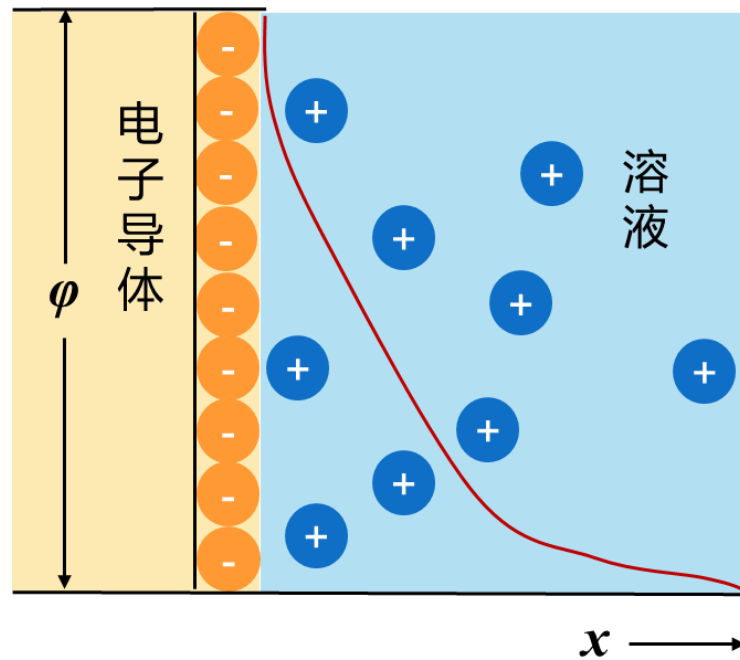
20 世纪初，Gouy–Chapman 提出扩散双电层模型。他认为电极表面附近溶液层中离子的浓度时沿着远离电极的方向逐渐变化的，直到与溶液本体呈均匀分布。一部分紧密地排列在电极/溶液界面的一侧（紧密层，层间距离约为一、二个离子的厚度），另一部分离子与电极表面的距离可以从紧密层一直分散到本体溶液中离子分布可用波尔兹曼分布公式表示。

(2) 扩散双电层模型



(3) Stern 模型

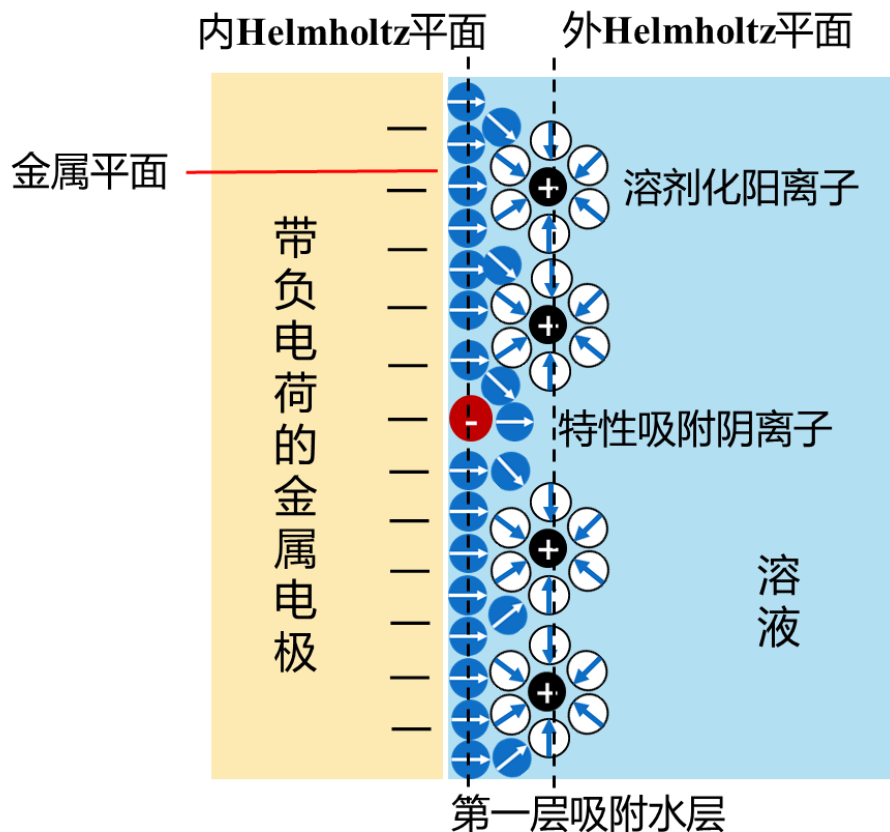
1924 年 Stern 提出整个双电层由紧密层和扩散层组成。



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。



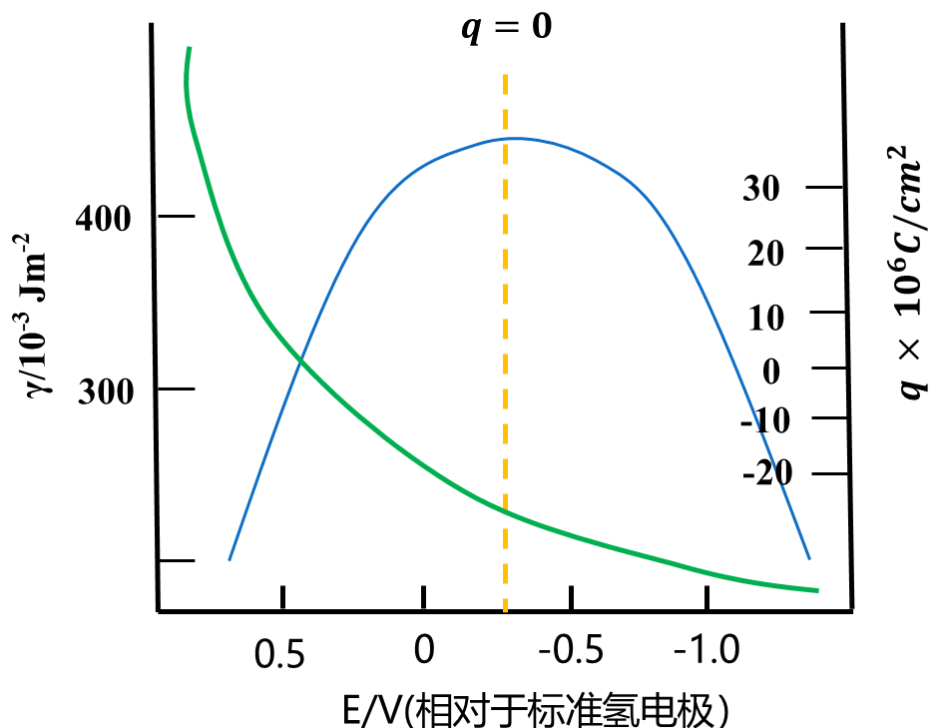
(5) BDM 模型 (Bockris—Davanathan—Muller)

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。

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 ψ_z 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。

电毛细曲线应用：研究表面吸附现象

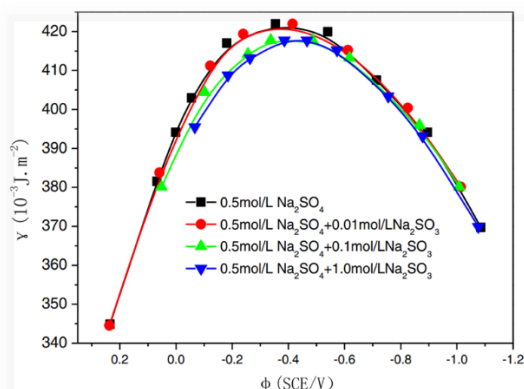


Fig. 2 Electrocapillary curves measured at different concentrations of SO_3^{2-}

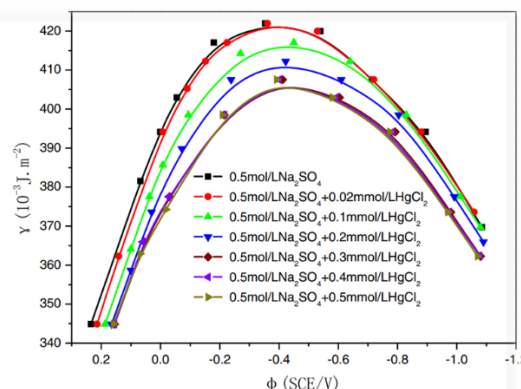


Fig. 4 Electrocapillary curves measured at different concentrations of HgCl_2

Wang Q et al J. Environ Sci Pollut Res, 2014; 21; 3866

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：

$$\psi = \psi^{\theta} + (RT/zF) \ln(a_{\text{Ox}}^s/a_{\text{R}}^s) = [\psi^{\theta} + (RT/zF) \ln(r_{\text{Ox}}^s/r_{\text{R}}^s)] + (RT/zF) \ln(C_{\text{Ox}}^s/C_{\text{R}}^s)$$

若 $\text{Ox} + ne \rightarrow \text{R}$ ，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

$$v_{\text{mt}} \propto [\partial C_{\text{Ox}}(x)/\partial x]_{x=0}$$

x ：氧化态物种 Ox 距电极表面的距离

$$v_{\text{mt}} \propto m_{\text{Ox}}[C_{\text{Ox}}^* - C_{\text{Ox}}^s]$$

m_{Ox} ：传递系数， $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$

取阴极还原电流为正，则：

$$i/zFA = m_{\text{Ox}}[C_{\text{Ox}}^* - C_{\text{Ox}}^s]$$

电极反应在净阳极反应条件下：

$$i/zFA = m_{\text{R}}[C_{\text{R}}^* - C_{\text{R}}^s]$$

i ：阳极氧化电流 m_{R} ：还原态物种传递系数

当 $C_{\text{Ox}}^* - C_{\text{Ox}}^s \approx C_{\text{Ox}}^*$ 时，电流值称为极限电流 i_l ，则：

$$i_l = zFAm_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}^*$$

联立上述方程可得：

$$C_{\text{Ox}}^s/C_{\text{Ox}}^* = 1 - (i/i_l) \quad C_{\text{Ox}}^s = (i_l - i)/zm_{\text{Ox}}FA$$

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、

ottrell 方程电流-时间积分得到：

$$Q = 2nFAD^{1/2}_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}^*t^{1/2}/\pi^{1/2}$$

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：

$$Q = 2nFAD^{1/2}_{\text{Ox}}C_{\text{Ox}}^*t^{1/2}/\pi^{1/2} + Q_{\text{dl}} + nFA\Gamma_{\text{Ox}}$$

Q_{dl} ：电容电量（双电层充电的电量）

课外作业

1. 画出以铜为负极/阳极和金为正/阴极，电解质为稀硝酸溶液的原电池和电解池。

若不考虑极化的影响，利用表中数据写出其充放电过程的电极反应和电池反应，判断其是否为可逆电池。提示:写电极反应前先判断物种放电顺序。

教学单元四

上课次数	第 4 次	日期	2023-11-6	课时	2/2
教学目标					
<p>(1) 掌握电动力学方程</p> <p>(2) 掌握交换电流（密度）、电荷传递电阻、液相传质的三种形式</p> <p>(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。</p>					
教学内容					
<p>2.6 电动力学方程</p> <p>2.6.1 Butler Volmer 方程</p> <p>2.6.2 Tafel 方程</p> <p>2.7 阴极放电顺序</p> <p>2.7.1 阴极离子放电顺序的一般判断方法</p> <p>2.7.2 阴极金属种类对氢离子放电次序的影响</p> <p>2.8 交换电流（密度）</p> <p>2.8.1 交换电流与交换电流密度</p> <p>2.8.2 影响交换电流(密度)的因素</p> <p>2.8.3 交换电流(密度)的因素的测定</p> <p>2.9 电荷传递电阻</p> <p>2.9.1 超电势下电流-电势关系</p> <p>2.9.2 电荷传递电阻</p> <p>2.9.3 电荷传递电阻的应用</p> <p>3.0 液相传质的三种形式</p> <p>3.0.1 扩散特点与流量公式</p> <p>3.0.2 电迁移特点与流量公式</p> <p>3.0.3 对流特点与流量公式</p>					
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

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：

$$\Psi_{\text{eq}} = \psi^{\theta'} + (RT/zF) \ln(C_{\text{Ox}}^*/C_{\text{R}}^*)$$

$\psi^{\theta'}$ 为形式电位

Butler-Volmer 方程

对于电极反应： $\text{Ox} + ze^- \rightleftharpoons \text{Red}$ 则有： $i = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - i_0 \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right)$

(1)

其中， i 是在超电势为 η (极化电势为 E) 时流过电极的净电流， i_0 是交换电流。

几点说明：

i 的大小代表了电极反应速度的快慢。

电极反应： $\text{Ox} + ze^- \rightleftharpoons \text{Red}$ ，净电流： $i = i_f - i_b$ ，平衡电势下：

$$i_0 = i_f = i_b$$

电化学池中阴极，阳极电流大小相等，符号相反。

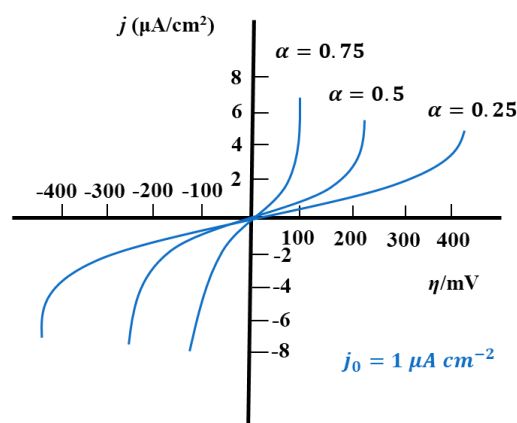
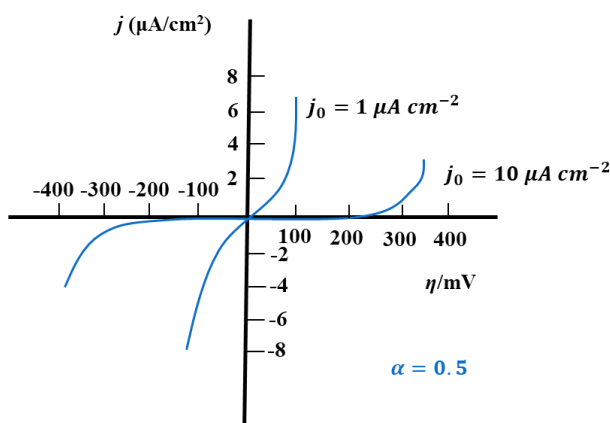
i_0 越大，电极反应的可逆性越好

i_0 与电极反应本身，电极材料，电活性物浓度有关。

$$j = i/A = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - j_0 \exp\left(-\frac{\beta z F}{RT} \eta\right)$$

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - i_0 \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right)$$

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - j_0 \exp\left(-\frac{\beta z F}{RT} \eta\right)$$



阴极极化很大时: $\eta_c = -\frac{2.303RT}{\alpha z F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\alpha z F} \lg i_c = a + b \lg i$

阳极极化很大时: $\eta_a = -\frac{2.303RT}{\beta z F} \lg i_0 + \frac{2.303RT}{\beta z F} \lg i_a = a + b \lg(-i)$

$$= i_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - i_0 \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right)$$

(2) Tafel 方程: $\eta = a + b \log i$

例 1: 求在 Fe 电极上自 $0.100 \text{ mol L}^{-1} \text{ KOH}$ 水溶液中, 每小时电解析出 H_2 0.200 g cm^{-2} 时应维持的电极电势, 已知 Tafel 公式 $\eta = a + b \lg(j)$, $a = 0.76 \text{ V}$, $b = 0.11 \text{ V}$, 温度为 298.15 K 。

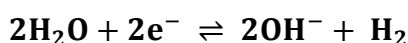
分析: 求实际电极电势需先知平衡电极电势和超电势。

解: 已知 $v = 0.200 \text{ g cm}^{-1} \text{ h}^{-1}$, 由法拉第电解定律可知 $Q = \frac{m}{M} z F$, 电流 $i = \frac{Q}{t}$

若电极截面积为 A , 则电流密度为 $j = \frac{I}{A} = \frac{m z F}{M A t}$, 代入数据得

$$j = \frac{0.200 \text{ g} \times \frac{2 \text{ mol}}{\text{mol}} \times 26.8 \text{ Ah/mol}}{\frac{2 \text{ g}}{\text{mol}} \times 1 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ h}} = 5.36 \text{ A} \cdot \text{cm}^2$$

在上述电流密度下, 析氢反应的超电势 $\eta_c = a + b \lg i = 0.76 + 0.11 \lg(5.36) = 0.84 \text{ V}$, 由 Nernst 方程计算平衡电极电势, 碱性环境中氢气析出的阴极反应为:



平衡电极电势 $E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p(\text{H}_2)}{p^\ominus} \cdot \frac{[\text{c}(\text{OH}^-)]^2}{\text{c}^\ominus} = -0.828 -$

$$\frac{0.05916}{2} \lg (0.1)^2 = -0.769V$$

阴极放电顺序

只考虑热力学，不考虑电极过程动力学，阴极放电次序的判断方法是：

- 计算电极电势（由 Nernst 方程计算）。
- 比较电极电势的大小，电极电势代数值更大的电对氧化态优先在阴极放电。

有电流流过电极时，电极发生极化，电极的实际电势 E_{ir} 偏离平衡的 Nernst 电势 E_r ，此时应该用实际电势预测离子的先后放电顺序。

若阴极的超电势绝对值为 η_c ，则 E_{ir} 与 E_r 及 η_c 的关系是：

$$E_{ir} = E_r - \eta_c$$

$$\eta_c = a + b \lg j$$

例 2：在 25°C 时，若以 $j = 10^{-2} A cm^{-2}$ 的速度电解 $ZnSO_4$ 浓度为 $2 mol L^{-1}$ 的 pH=6 的酸性溶液，问：若以金属铁作为阴极的电子导体，在外加电压逐渐增大（阴极电势逐渐变负）的过程中离子优先放电析出？已知在所给电流下，Zn 在铁上析出的超电势可忽略，氢气在铁上析出的超电势与电流密度的关系为：

$$\eta_{H_2}(Fe) = 0.70 + 0.12 \lg(j)$$

答：电极反应为 $Zn^{2+}(c_1) + 2e^- = Zn$ ， $2H^+(c_2) + 2e^- = H_2$

Zn 析出反应： $E_{r, Zn} = -0.754V$ ， $\eta \approx 0$

因此，Zn 析出的电极电势为 $E_{ir, Zn} = E_{r, Zn} - \eta = -0.754V$

H₂ 析出反应： $E_{r, H_2} = -0.355V$

H₂ 在不同电极材料析出的超电势与电流的关系如下表所示：

$$\eta_{H_2}(M) = a + b \lg j$$

M	a	b
Pb	1.56	0.11
Hg	1.41	0.114
Cd	1.40	0.12
Zn	1.24	0.12
Al	1.00	0.10
Ag	0.95	0.10
Cu	0.87	0.12
Ni	0.63	0.11
Au	0.40	0.12

电子转移是速率决定步骤时，电活性物质的表面浓度等于本体浓度。 $c_{ox}^s = c_{ox}^*$, $c_R^s = c_R^*$

对于电极反应: $Ox + ze^- \rightleftharpoons Red$ 则有: $i = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - i_0 \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right)$

其中, i 是在超电势为 η (极化电势为 E) 时流过电极的净电流, i_0 是交换电流。

几点说明:

i 的大小代表了电极反应速度的快慢。

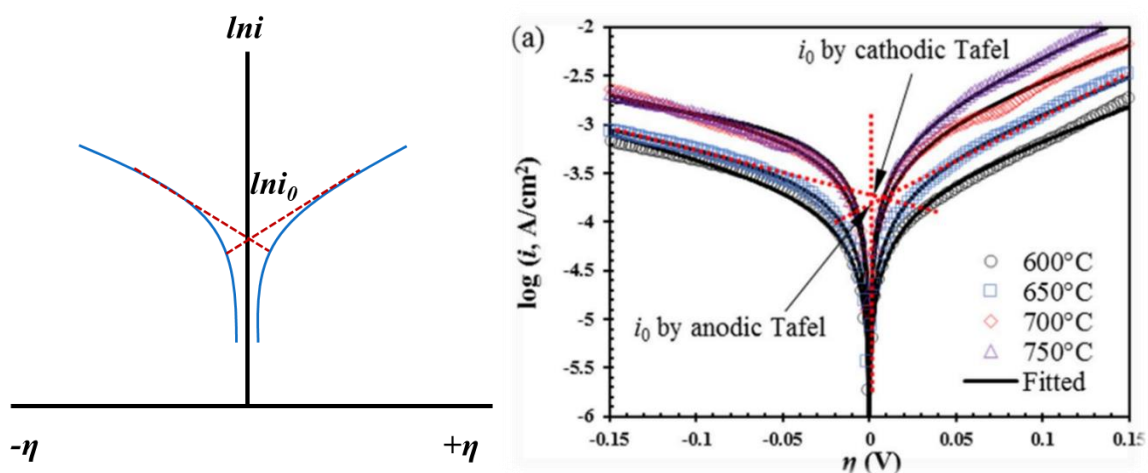
电极反应: $Ox + ze^- \rightleftharpoons Red$, 净电流: $i = i_f - i_b$, 平衡电势下: $i_0 = i_f = i_b$

宏观净电流为零, 微观上正逆反应都以速率 i_0 进行着, 同一电极上得电子速率和失电子速率相等。

i_0 越大, 电极反应的可逆性越好。

i_0 与电极反应本身, 电极材料, 电活性物浓度有关。

金属	$i_0 (Acm^{-2})$
Pd	1.0×10^{-3}
Pt	7.9×10^{-4}
Ni	6.3×10^{-6}
Ti	6.0×10^{-9}
Hg	5.0×10^{-13}



物质传递的形式

传质步骤是电极反应的速度控制步骤，在 $i-\eta$ 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) $v_{\text{net}} = v_{\text{mt}} = i/zFA$

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：

$$J_i(x) = -D_i \left[\frac{\partial C_i(x)}{\partial x} \right] - \left(\frac{z_i F}{RT} \right) D_i C_i \left[\left(\frac{\partial \psi(x)}{\partial x} \right) + C_i v(x) \right]$$

$J_i(x)$: 距电极表面距离为 x 处物质 i 的流量 $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$

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。

由泰勒公式可知:当 x 很小时: $e^x = 1 + x$

将泰勒公式用于 **Butler-Volmer** 方程,可以得到:

当超电势 η 很小时: $\exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta\right) = 1 - \left(\frac{\alpha z F}{RT} \cdot \eta\right)$

$$\exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \cdot \eta\right) = 1 + \left(\frac{\beta z F}{RT} \cdot \eta\right)$$

将(4),(5)代入(2)式可得: $i = i_0 \cdot [\exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{\beta z F}{RT} \eta\right)]$

$$= i_0 \left(1 - \left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \left(1 + \frac{\beta z F}{RT} \eta\right)\right) = -\frac{i_0 z F \eta}{RT}$$

$$\text{即: } i = -i_0 \cdot \frac{z F}{RT} \eta$$

为低超电势下(超电势小于 10mV),电极反应的电流(或电流密度)与超电势的线性关系。

R_{ct} 反映了固液界面间电子转移的难易程度,值越大,传递越困难。

由 (7)式可知, i_0 很大时, R_{ct} 趋近于零。

R_{ct} 的大小也与电解质浓度有关,可通过测定 i_0 值获得 R_{ct} 值,也可由电化学阻抗谱测得。

一方面,可以在高超电势下,测定 Tafel 曲线,求出交换电流密度,进而求出电荷传递电阻。

另一方面,可以在低超电势下,利用线性极化技术测量点和传递电阻,进而获得交换电流(密度)。

课外作业

无。

教学单元五

上课次数	第 5 次	日期	2023-11-7	课时	2/6
教学目标					
掌握电催化类型及基本原理，活性的主要影响因素，氢电极和氧电极的过程和意义，析氢和析氧反应原理					
教学内容					
5.0 电催化概述					
5.0.1 基本概念					
5.0.2 类型及基本原理					
5.0.3 活性的主要影响因素					
6.0 氢电极电催化					
6.0.1 析氢反应过程					
6.0.2 析氢 Tafel 方程					
6.0.3 影响析氢活性的主要因素					
7.0 氧电极电催化					
7.0.1 氧电极过程和意义					
7.0.2 析氧反应与氧还原机理					
7.0.3 金属-非金属电催化氧还原					
教学方法					
课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习方法					
教学过程					
电催化原理					
<p>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。</p> <p>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。</p>					

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：

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。

(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。

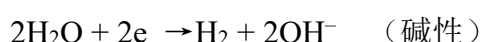
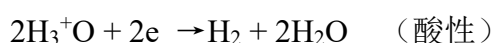
⑤ Tafel 曲线法：电极反应速度与施加的电势有关。对于同一电极反应，若

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 i_0 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：

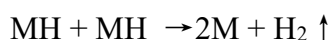


氢气阴极析出时，机理研究有著名的两大理论，分别为迟缓放点理论和复合理论。但普遍认为组成该过程的基本步骤有：

(1) 电化学反应步骤：



(2) 复合脱附步骤：



(3) 电化学脱附步骤：



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 $\eta = a + b \log i$ 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 $1\text{A}/\text{cm}^2$ 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

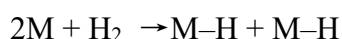
依据氢气在阴极上析出的机理，可以发现 H_2 析出过程中先经历电化学还原步骤形成吸附于电极表面的氢原子，即先形成 $M-H$ 键，然后再发生 $M-H$ 的断裂，形成氢分子。因此，电极材料对于 H_2 析出的电催化性能与 $M-H$ 键的强度密切相关。对于过渡金属及其合金上氢气的电催化析出， $M-H$ 键的强度越大，越有利于反应步骤中吸附氢原子的形成，该基元反应的速率越大。但 $M-H$ 键的强度大时，复合脱附或化学脱附步骤（即 $M-H$ 键断裂）的发生必然需要克服较大的活化能，导致 $M-H$ 键断裂形成 H_2 分子以相对较慢的速率进行。因而总反应的速率仍不会很快。因此，可以预期氢气析出反应的最大速率发生在 $M-H$ 键强度为中等值时的情形。

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：



- (2) 吸附氢的电化学氧化



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。

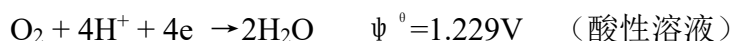
目前有关 H₂ 氧化电催化剂的研究主要集中于催化剂的制备方法、组成形态以及膜-电极集合体 (MEA) 的结构优化等方面, 其主要目的是为了提高催化剂层中贵金属铂等的利用率和催化性能。

7、氧气的电催化还原

1. 氧气还原的机理

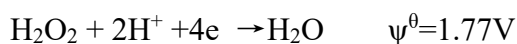
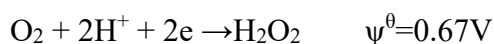
如果不涉及反应机理的细节, 则氧气在不同电极上的还原可能有两种途径:

(1) 直接四电子反应途径

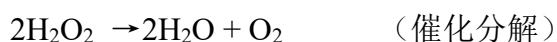


(2) 二电子反应途径

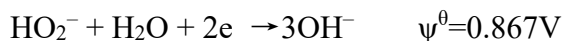
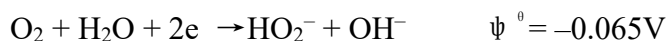
在酸性溶液中



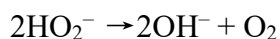
或发生歧化反应



而在碱性溶液中



歧化反应



课外作业

在 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中, 温度 20°C 时, H₂ 在 Pt 上的析出过电位的 Tafel 公式: $\eta = a + b \lg i$ 的 $a = 0.3\text{V}$, $b = 0.14$; 而在 Hg 上的 $a = 1.4\text{V}$, $b = 0.116$ 。试求反应在 Pt 电极 Hg 电极上的交换电流密度 i_0 和阴极的传递系数 α , 并说明为什么常用 Pt 作为氢电极材料而不能用 Hg? 一共三问

教学单元六

上课次数	第 6 次	日期	2024	课时	2/6
教学目标					
掌握有关化学电源的基本术语					
教学内容					
<p>电动势、开路电压、工作电压内阻、 电池容量</p> <p>能量密度、电池功率、放电倍率</p> <p>容量效率、能量效率、伏特效率</p>					
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					
<p>1、电池的性能指标</p> <p>（1）原电池的电动势</p> <p>原电池的电动势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。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。电池电动势可以由电池反应的 Gibbs 函数变计算得到：</p> <div><div>$\Delta_r G_m = - zFE$</div><div>$\Delta_r G_m^\ominus = - zFE^\ominus$</div></div> <p>（2）原电池的电压</p> <p>电池的开路电压（open circuit voltage，OCV）： 在无负荷的情况下，只有可</p>					

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。电池停止放电状态下正负两极端间的电压。是电路处于断路状态，即无负荷情况下的电池电压。

讨论：

1、 V_{oc} 与 E 的区别是什么？(意义不同，数值获取方法不同)一般情况下， $V_{oc} \leq E$

2、什么情况下 $V_{oc} = E$ ？

3、电池放电过程中工作电压减小，电动势是否变化？标准电动势是否变化？

闭路电压(V_m)：电池在放电时正负两极端间的电压。与电路电动势的关系推导如下：

$$V_{terminal} = (E - \eta_+ - \eta_-) - IR$$

讨论：

1、 V_m 小于 E 的主要原因有哪些？

2、 V_m 与放电电流的关系是什么？

3、制造电池时，提高电池端电压的可能途径有哪些？

终止电压(V_e)：规定的电池在放电终止时的闭路电压。

讨论：

某镍氢电池：0.2C、1C 放电的终止电压是 1V，2C、3C 放电通常设置为 0.9V，5C 放电设置为 0.8V，为什么大电流放电的终止电压可以低一些？

$$V_{terminal} = (E - \eta_+ - \eta_-) - IR$$

(3) 原电池的内阻

电流通过电池时所受到的阻力，包括欧姆内阻和极化内阻。

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电阻。

讨论：为什么高速放电的电池必须有低的内阻？减小电池内阻的可能途径有哪些？

(4) 电池容量

在一定放电条件下(放电速率、放电温度、终止电压等), 电池所放出的电量, 常用单位 mAh 或 Ah。其中 1Ah = 3600C。

注: 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 。

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

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 $A \cdot h \cdot kg^{-1}$ 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。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:

$$\text{放电倍率} = \text{额定容量}(A \cdot h) / \text{放电电流}(A)$$

理论容量及其算法: 电池在满电情况下所容纳的电量, 正负极容量分别由正负极活性物的质量根据法拉第定律计算。

$$C_{theoretical} = \frac{m}{M} \cdot zF$$

m: 是电活性物质的质量

M: 电活性物的摩尔质量

z: 1mol 电活性物放电时的得失电子摩尔数。

F: 法拉第常数, 96485C/mol, 26.8Ah

额定容量：在某一放电倍率下，于 25℃ 放电终止电压时应该放出的最低限度的电量叫做这一放电倍率下的额定容量。不同放电条件下的额定容量不同。

实际容量：

$$\text{恒电流放电: } C = \int_0^t i(t) dt = It$$

$$\text{变电流放电: } C = \int_0^t i(t) dt$$

$$\text{恒电阻放电: } C = \int_0^t i(t) dt = \frac{1}{R} \int_0^t V(t) dt$$

（5）电池容量的影响因素

电池材料及制作工艺、电池自身设计、放电条件、放电形式对容量的影响、放电速率对容量的影响。

放电速率对容量的影响：

放电速率可以用 C 率和时率来表示。

C 率：电池放电电流的数值为额定容量的多少倍。电池的 C-倍率越大，表示放电电流越大。

时率：以放电时间表示的放电速率，以某电流放至规定终止电压(或额定容量)所需要的时间，单位 h。表示额定容量是放电电流的多少倍。

$$\text{C率} = \frac{I(A)}{C(Ah)}$$

$$\text{H率} = \frac{C(Ah)}{I(A)}$$

例 1：额定容量是 5-Ah 的电池

1C-rate 的放电：I = 5A，时率是 1h.

C/5-rate 即 1/5 = 0.2C 的放电：I = 1A，时率是 1/0.2 = 5h.

2C-rate 的放电：时率是 1/2 = 0.5h，I = 10A

例 2：额定容量是 20-Ah 的电池

如果放电电流为 4A，则放电时率为 20/4 = 5h，即 C/5 或 0.2C，即以 5h 时率放电。

如果放电电流为 40A，则放电时率为 20/40 = 0.5h，即 C/0.5 或 2C，即以 0.5h 时率放电。

活性物质利用率 η 与电池容量，电池的实际容量与电池理论容量之比：

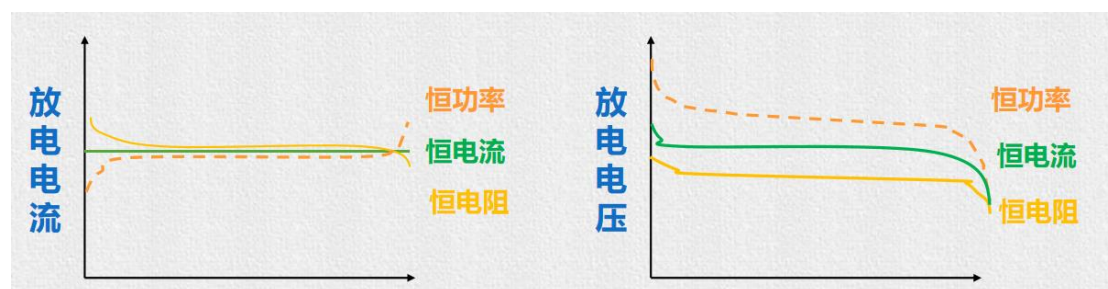
$$\eta = \frac{C_{real}}{C_{theoretical}} \times 100\% = \frac{\int_0^t i dt}{mzF/M}$$

放电深度与电池容量：电池放电量占其额定容量的百分数。理想情况是电池在整个放电过程中保持电压恒定，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。

放电深度越大，电池的容量大，但过大的放电深度会降低电池的其他性能。

一般情况下，电池的放电深度只为额定容量的 20%-40%。

放电曲线与电池容量：横坐标是放电时间。



例3：氯-锌电池的电极反应为 $\text{Zn} + \text{Cl}_2 = \text{ZnCl}_2$ 计算电池的理论比容量(Ah/kg)

答：活性物质Zn和Cl₂的1mol总质量为： $m = (65.39 + 2 \times 35.45) = 136.29$

$$C = \frac{\frac{m \times 1000}{M} \cdot z \cdot F}{m} = \frac{\frac{1 \times 1000}{(65.39 + 2 \times 35.45)} \times 2 \times 26.8}{1} = 393.3 \text{ Ah} \cdot \text{kg}^{-1}$$

例4：如果以铁为负极，分别计算负极产物是Fe²⁺和Fe³⁺时，负极的比容量分别是多少Ah/kg？计算结果有什么启发？**答：**负极比容量计算公式为：

$$C = \frac{\frac{m \times 1000}{M} \cdot z \cdot F}{m} \quad \text{负极反应及比容量分别为: } \text{Fe} - 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad C = \frac{\frac{1 \times 1000}{(55.85)} \times 2 \times 26.8}{1} = 959.7 \text{ Ahkg}^{-1}$$

$$\text{Fe} - 3e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} \quad C = \frac{\frac{1 \times 1000}{(55.85)} \times 3 \times 26.8}{1} = 1440 \text{ Ahkg}^{-1}$$

(6) 电池能量

一个生活中的问题

国内某航空公司对锂电池运输规定如下：手机、手提电脑摄像机等含锂电池设备可以放入托运行李或随身携带行李合理数量的备用电池只能放入随身携带行李登机。乘机过程中请关闭锂电池设备电源；单个备用电池采取独立包装(放在原装盒子内或塑料袋中，切记多个电池与其他物品混放)。

电池能量与比能量：

电池的能量

电池所输出的电功，具有能量单位，常用Wh。

电池能量 = 电池电量(容量) × 电池电压 ($W = C \cdot V$)

如：某电池铭牌标注：电压3.8V，容量2000mAh，则电池能量为7.6Wh

电池的比能量(能量密度)

单位质量或单位体积电池所输出的能量，单位Wh/kg。

电池容量与电池能量的区别：

A 电池是锂离子聚合物电池，其容量是 750mAh，电压是 3.7V。

B 电池是镍氢电池，其容量是 1900 mAh，电压是 1.2V。

哪个电池储存的电量更多一些，那个储存的能量更高一些？

A 电池的能量是 $750 \times 3.7 = 2775 \text{mWh}$ ，B 电池的能量是 $1900 \times 1.2 = 2280 \text{mWh}$

A 电池提供的能量更多一些，B 电池提供的电量更多一些。

思考：电池功率和比功率的定义和公式该如何推导？

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 ($W \cdot h$)。

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 $W \cdot h \cdot kg^{-1}$ 和 $W \cdot h \cdot L^{-1}$ 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 $W \cdot kg^{-1}$ 和 $W \cdot h \cdot L^{-1}$ 表示。

例1：已知高铵型锌锰电池的反应为 $Zn + NH_4Cl + 2MnO_2 \rightarrow Zn(NH_3)Cl_2 + 2MnOOH$

该电池的电动势为1.623V，计算电池的理论能量密度。

解：1mol全部电池反应物可提供2mol电子，其质量是：

$$M = M(Zn) + 2 \times M(NH_4Cl) + 2 \times M(MnO_2) = 346.25 \text{ gmol}^{-1}$$

$$\text{电池的理论比容量为: } C_{\text{theoretical}} = \frac{mzF}{M} = \frac{1000 \times 2 \times 26.8}{346.25 \times 1} = 154.8 \text{ Ahkg}^{-1}$$

$$\text{电池的理论比能量为: } W = QV = 154.8 \times 1.623 = 251.2 \text{ whkg}^{-1}$$

例2： 锌氯电池的电极反应为 $\text{Zn} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ZnCl}_2$ 。该电池的电动势为2.123V， 计算电池的理论能量密度, 比较计算结果

解： 1mol全部电池反应物可提供2mol电子， 其质量是：

$$M = M(\text{Zn}) + M(\text{Cl}_2) = 136.29 \text{ g mol}^{-1}$$

$$\text{电池的理论比容量为： } C_{\text{theoretical}} = \frac{mzF}{M} = \frac{1000 \times 2 \times 26.8}{136.29 \times 1} = 393.3 \text{ Ah kg}^{-1}$$

$$\text{电池的理论比能量为： } W = QV = 393.3 \times 2.123 = 834.9 \text{ Wh kg}^{-1}$$

讨论： 能量及功率与放电速率的关系

电池能量 = 容量 \times 电压

放电电流越大： 容量和电压都减小， 能量减小。

电池功率 = $W/t = IV$

讨论： 提高电池能量及功率的研究思路

电池能量： $W = C \cdot V$

电池功率： $P = W/t = IV$

电池容量： $C_{\text{theoretical}} = mzF/M$

电池电压： $V_{\text{terminal}} = (E - \eta_+ - \eta_-) - IR$

(7) 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

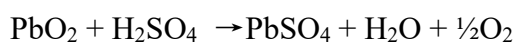
循环寿命： 指在二次电池报废之前， 在一定充放电条件下， 电池经历充放电循环的次数。

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。

(8) 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：



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

(9) 过充电

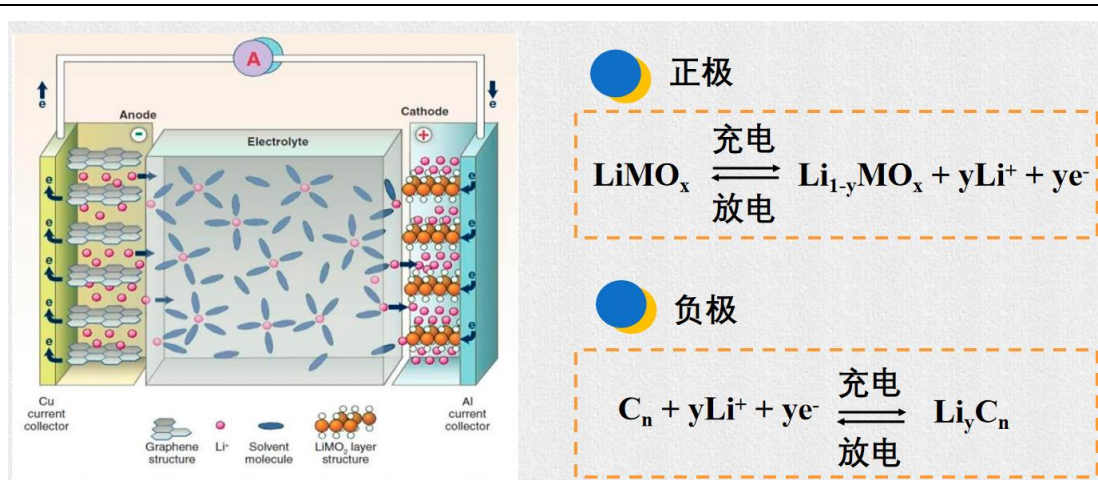
对于二次电池，如果充电时间太长，电池可能会被过充电（over discharge），必然会出现新的电极反应，如水的电解，从而影响电池的循环寿命。

课外作业

无。

教学单元七

上课次数	第 7 次	日期	2024	课时	2/6
教学目标					
掌握有关锂离子电池的基本原理与构造、优缺点及未来发展情况。了解锂硫电池。					
教学内容					
<div>3.2 锂离子电池</div> <div><div>3.2.1 简介</div><div>3.2.2 原理和构造</div><div>3.2.3 优缺点</div><div>3.2.4 未来发展</div><div>3.2.5 锂硫电池</div></div>					
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					
<div>1、锂离子电池简介</div> <div>传统化石能源危机、化石燃料燃烧导致环境污染、新能源发电、电动汽车和自行车、便携式电子产品、新能源汽车不受限行措施影响、主要锂离子电池企业、四川锂电产业发展“路线图”、锂离子电池是当今应用最为广泛、技术最为成熟的电化学储能器件，其统治地位在短期内难以被撼动。</div> <div>2、原理和构造</div> <div>2.1 锂离子电池充放电原理</div> <div>锂电池和锂离子电池的区别和联系：</div> <div>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;严格意义上说，锂电池是指锂-二硫酰氯电池，属于一次电池，即只能放电不能充电的那种，用完了只能回收。锂离子电池就是我们平常用到的，手机、平板、电动车里的电池，属于二次电池，可以反复充电使用；</div> <div>锂电池的锂直接参与反应，不可逆反应；</div> <div>锂离子电池的锂离子参与反应，可逆反应。</div>					



2.2 锂离子电池的构造



外壳、集流体、正极材料、负极材料、隔膜、电解液

理想的锂离子电池负极材料应满足以下几个特点:

大量 Li⁺能够快速、可逆的嵌入和脱出, 以便得到高的比容量;

Li⁺嵌入、脱出的可逆性好, 主体结构没有或者变化很小;

Li⁺嵌入、脱出过程中, 电极电位变化尽量小, 保持电池电压的平稳;

电极材料具有良好的表面结构, 固体电解质中间相 (Solid Electrolyte Interface Film, 简称 SEI 膜) 稳定、致密;

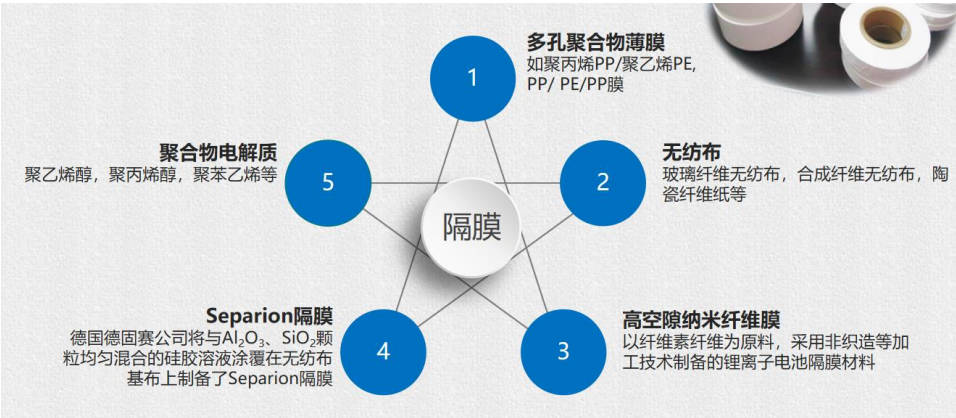
Li⁺在电极材料中具有较大扩散系数, 变化小, 便于快速充放电。

负极材料	容量	加工性能	高温稳定性	缺点
石墨类材料	360 mAh g ⁻¹	易	优	容量低
硅类合金	2500 mAh g ⁻¹	难	优	嵌入锂体积变化大
锡类合金	800 mAh g ⁻¹	易	不稳定	大倍率充放电性能差
金属锂	3860 mAh g ⁻¹	易	不稳定	产生枝晶，不安全

锂离子电池正极材料：

	磷酸铁锂	锰酸锂		钴酸锂	镍酸锂	镍钴锰三元材料
材料主成分	LiFePO ₄	LiMn ₂ O ₄	LiMnO ₂	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiNiCoMnO ₂
理论能量密度 (mAh/g)	170	148	286	274	274	278
实际能量密度 (mAh/g)	130-140	100-120	200	135-140	190-210	155-165
电压 (V)	3.2-3.7	3.8-3.9	3.4-4.3	3.6	2.5-4.1	3.0-4.5
循环性 (次)	> 2000	> 500	差	> 300	差	> 800
过渡金属	非常丰富	丰富	丰富	贫乏	丰富	贫乏
环保性	无毒	无毒	无毒	钴有放射性	镍有毒	钴、镍有毒
安全性能	好	良好	良好	差	差	尚好
适用温度 (°C)	-20 ~ 75	> 50快速衰减	高温不稳定	-20 ~ 55	N/A	-20 ~ 55

隔膜：



隔膜的作用：

隔离正、负极，并使电池内部的电子不能自由穿过；

能够让电解质溶液液中的离子在正负极间自由通过

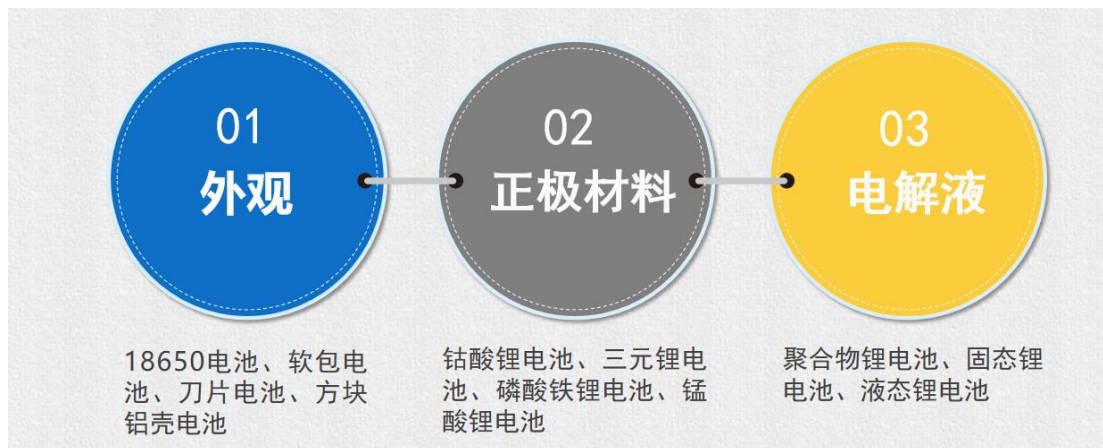
锂离子电池隔膜分类：

电解液：电解液是锂离子电池的重要组成部分之一；

通常电解液占电池重量和体积的比重分别为 15%、32%。

电解质种类	简称	特点
高氯酸锂	LiClO_4	容易爆炸，主要在实验室使用
四氟硼酸锂	LiBF_4	对水分较不敏感，稳定性较好，但导电性及循环性差
六氟砷酸锂	LiAsF_6	性能好，不易分解，但价格昂贵，会引起砷中毒
六氟磷酸锂	LiPF_6	导电率高，但易水解和热稳定性较差
三氟甲基磺酰	$\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$	热稳定性，循环性好，但电导率低
双草酸硼酸锂	LiBOB	热稳定性和电化学稳定性好，但在溶剂体系中溶解度低，电导率低

思考：锂离子电池的分类



3、锂离子电池优缺点

1. 优点



2. 缺点

容量

能量密度一般为160~170 mAh/g, 常用负极材料石墨的理论能量密度为372 mAh/g

安全

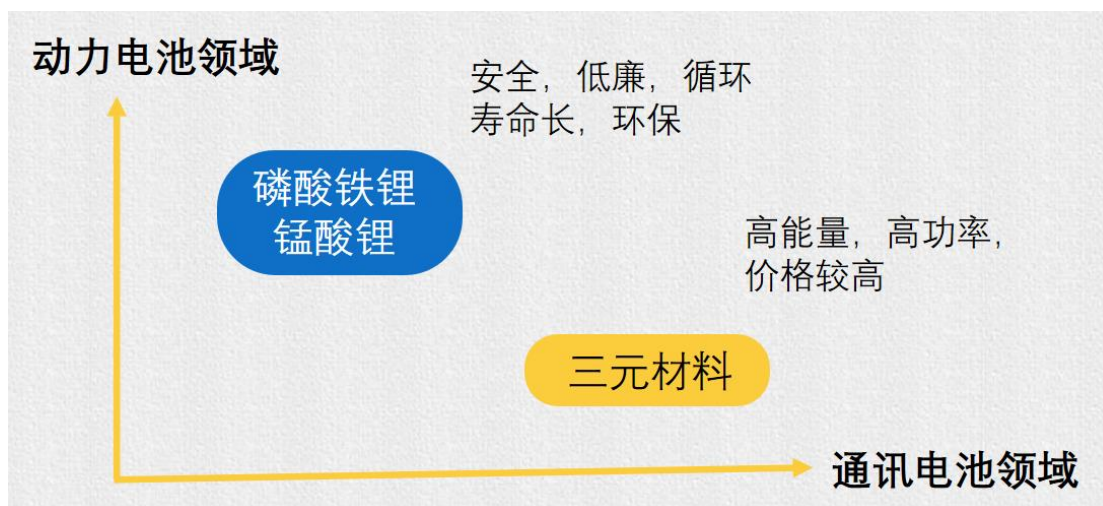
商用锂离子电池正极 LiCoO_2 的不安全性

成本

LiCoO_2 成本高

44、

未来发展



小结

锂离子电池是迄今为止最成功的储能电池

磷酸铁锂和三元材料是目前应用最广泛的正极材料

硅碳材料有部分取代负极碳材料的发展趋势

注：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 ($\rho = 0.534 \text{ g/cm}^3$), 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 $200 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。工作温度范围为: $-70 \sim 40^\circ\text{C}$, 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 、 LiPF_6 、 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。

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。

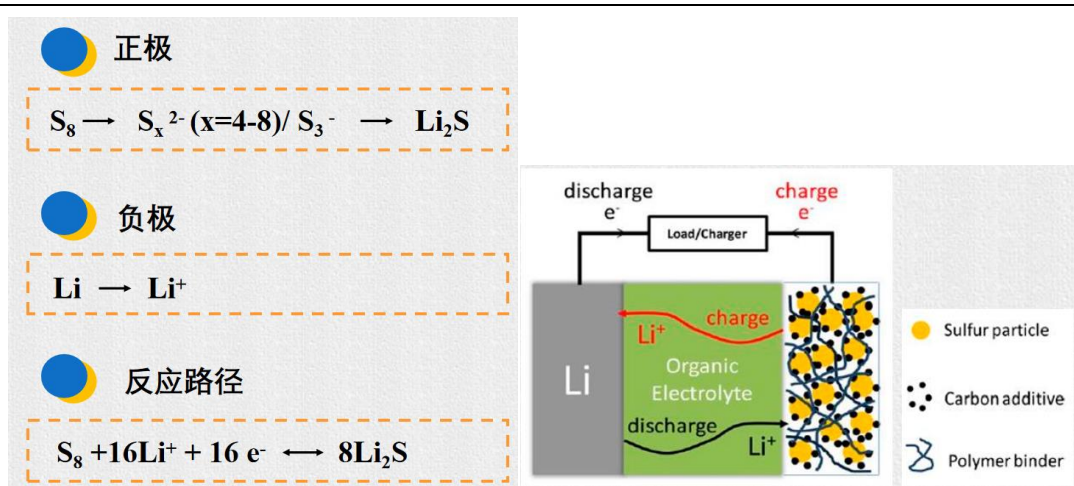
充放电行为：评价二次电池优劣的重要指标之一，对于使用电池，希望充放电曲线（特别是放电曲线）平坦，初始电压和截止电压的差值小。

充电方式：恒电流充电、变电流充电和定电位充电。

5、锂硫电池

（1）锂硫电池发展历程

（2）锂硫电池工作原理



优势：理论容量高、储量丰富，成本低、无毒，环境友好

(3) 面临挑战

穿梭效应：锂硫电池在放电过程中，单质硫逐步被还原为可溶性 Li_2S_x 溶解在电解液中，随后被进一步还原为固态 Li_2S 。其中涉及到固-液-固两个相转化过程，这种溶解-析出反应伴随着电极的显著结构变化，因此电极反应的稳定性远差于单电子嵌入反应的电极。

锂枝晶：容易刺穿隔膜，导致电池短路。

S 和 Li_2S 导电性差：缓慢的动力学。

(4) 改进思路

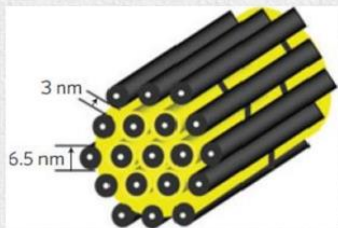
高导电性和高比表面、合适的孔结构、与多硫化物有强相互作用

(5) 展望

锂硫电池目前仍处于实验室阶段，诸多难题尤其是锂负极的安全性问题是制约锂硫电池商业化的重大难题；

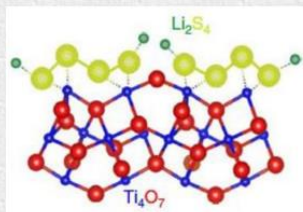
设计具有多功能的一体化的集流体-正极-隔膜-负极是实现高性能锂硫电池的关键；更深层次的理解各种材料和多硫化物以及锂相互作用的机理具有重要意义。

改进思路：



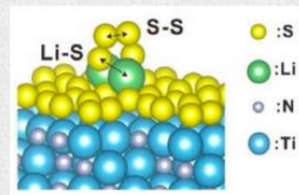
导电中孔碳框架

Nat. Mater. 2009, 8, 500



金属硫族化合物

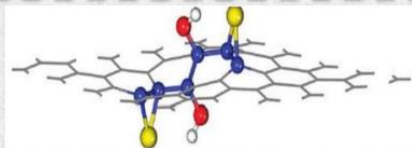
Nat. Comm. 2014, 5, 5459



金属氮族化合物

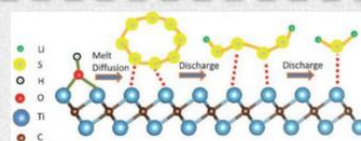
ACS Energy Lett. 2017, 2, 32

2009 2011 2014 2015 2017...



功能化的氧化石墨

J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 18522



MXene

Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 3907

思考:

锂离子电池包括哪几个主要部分?

简述锂离子电池常见的几大类正极材料及各种材料对应的优缺点。

课外作业

课后习题 10。

教学单元八

上课次数	第 8 次	日期	2024	课时	2/6
教学目标					
掌握燃料电池工作原理，了解其构造。					
教学内容					
<div>3.3 燃料电池</div> <div><div>3.4.1 燃料电池的历史和发展</div><div>3.4.2 燃料电池的特点和分类</div><div>3.4.3 质子交换膜燃料电池、国内外燃料电池的研究现状（自学）</div><div>3.4.4 金属燃料电池的分类</div></div>					
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					
<div>1、燃料电池的历史发展</div> <div><p>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。</p><p>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）。</p><p>定义：将燃料和氧化剂的化学能直接变成电能的连续发电装置。</p></div>					

继水力、火力和核能发电之后第四类发电技术。

一种不经过燃烧直接以电化学形式将燃料和氧化剂的化学能转化为电能的高效发电装置。

常见的燃料有纯氢气，富含氢的气体，某些液体(甲醇)。常见氧化剂有纯氧，净化空气，某些液体(过氧化氢)

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：

$$\eta = \Delta G / \Delta H = 1 - (T / \Delta S) / \Delta H$$

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：

$$\eta = -nFV / \Delta H = nF(E - \eta_+ - \eta_- - IR) / \Delta H$$

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，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导体，燃料可以是气体（ H_2 、CO、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）。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）。

能量转换效率：

$$\bullet \quad \eta_{theoretical} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = 1 - \frac{T \Delta_r S}{\Delta_r H} \quad (1)$$

$$\bullet \quad \eta_{real} = \frac{W_{electricity}}{\Delta_r H} = -\frac{nFV}{\Delta_r H} = -\frac{nF(E - \eta_c - \eta_a - IR)}{\Delta_r H} \quad (2)$$

例：已知甲醇燃料电池的标准热力学数据如下，求甲醇燃料电池的能量效率。

298K时， $\Delta_r G_m^\ominus = -1403.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\Delta_r H_m^\ominus = -1452.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\eta_{theoretical} = \frac{\Delta_r G}{\Delta_r H} = \frac{-1403.9}{-1452.25} \times 100\% = 97\%$$

3、质子交换膜燃料电池

质子交换膜燃料电池（PEMFC），最初是在 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：

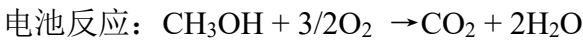
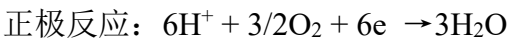
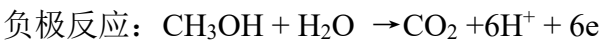
（1）在常温下是液体，携带和储存都很方便。

（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：



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%。

4、金属燃料电池的分类

燃料电池：

负极/阳极：燃料(H_2 ，甲醇，CO 等)

正极/阴极：氧化剂(纯 O_2 ，空气中的 O_2 等)

金属-空气燃料电池：

负极/阳极：消耗性阳极(Li，Zn，Mg，Al 等)

正极/阴极：氧化剂(纯 O_2 ，空气中的 O_2 等)

组成：正极活性物：空气中的氧气

负极活性物：金属锂

电解质溶液：非水体系；正极为水性体系，负极为非水体系

电池成流原理：

阳极-负极： $\text{Li} - \text{e}^- \rightarrow \text{Li}^+$	电池性能指标：
阴极-正极：碱性 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	理论比容量：3.861Ah/g
酸性 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	理论电动势：2.90V
有机电解液 $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$	理论比能量：11.197(kWh/kg)
电池反应： $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$	

电池性能指标：

理论比容量：0.8195 Ah/g

理论电动势：1.651V

理论比能量：1345 (Wh/kg)

理论数据的计算方法

理论比容量

由法拉第电解定律： $C = m/M \cdot zF = 1/65.409 \times 2 \times 26.8 = 0.8195\text{Ah/g}$

注：由于空气反应复杂，此处只考虑阳极/负极材料的质量，不包含空气的质量。

理论标准电动势：

电池反应： $\text{Zn} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{ZnO}$

理论标准电动势、理论电动势、理论比能量

共性问题：

气体扩散电极的研究。

氧正极催化反应研究。

电解液干涸及上涨。

反应产物分离困难

个性问题：

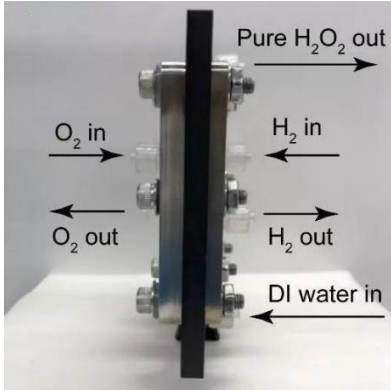
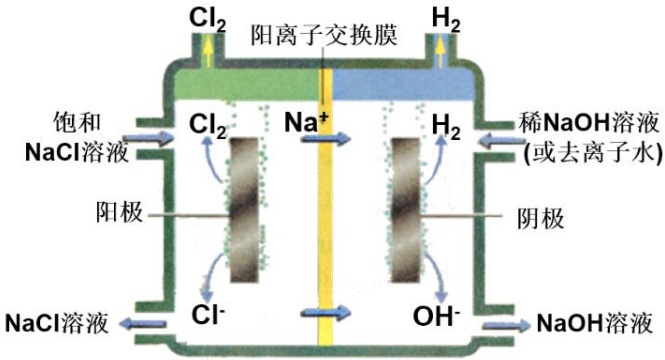
锌表面钝化导致自腐蚀问题

小结

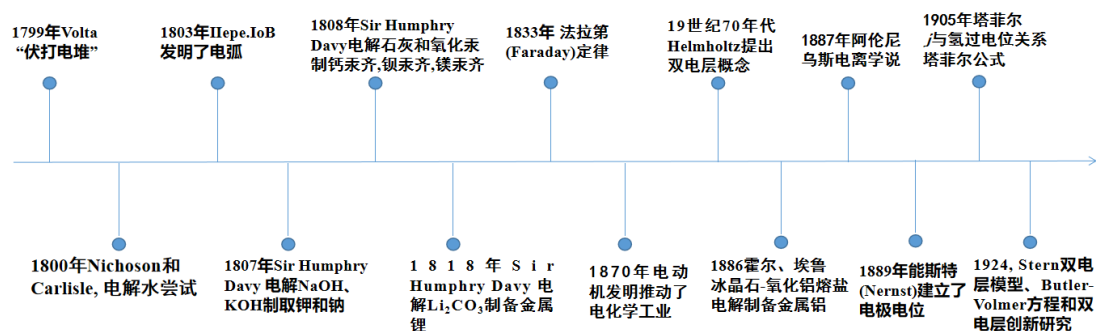
课外作业

课后习题 14。

教学单元九

上课次数	第 9 次	日期	2024	课时	2/6
教学目标					
掌握无机电解合成，了解电解合成装置、生成方式、电解反应次序。					
教学内容					
4.1 无机电解合成简介 <ul style="list-style-type: none"> 4.1.1 电解合成发展 4.1.2 无机电解合成的优点与不足 4.1.3 无机电解合成装置 4.1.4 无机物在电解合成中的两种生成方式 4.1.5 电解反应次序 4.1.6 无机电合成产品举例 4.2 电解合成原理					
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、无机电解合成简介 <p>电解合成指向物质提供电能，具体是借助于电极向物质提供电子或夺取电子，即通过电氧化或电还原过程在水溶液、熔盐和非水溶液中合成所需的目标产物的方法。是一类无污染、清洁的合成方法。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;">   </div>					

电解合成的发展：



电解合成法的优点：

- (1) 电解合成可以制备化学合成法不能生产的物质，如 KHSO_4 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ；
- (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（过电位改变 1V，可使活化能降低 40 kJ mol^{-1} ，反应速率增加 107 倍）；
- (3) 易控制反应的方向,产品纯度高；
- (4) 环境污染少，易自动化。

【例】若电极过程为阴极过程，速度控制步骤为电子转移，电极反应为： $\text{Ox} + e^- = \text{Red}$ ，电子传递系数为 $\alpha=0.5$ ，完成下列计算，并分析计算结果。

(1) 欲使流过电极的电流密度与交换电流密度的比值为 1.2×10^5 ，问超电势应为多少？

(2) 假设该反应的活化能是 100 kJ mol^{-1} ；欲通过加热的方式使高温时的反应速率是室温(298K)时的 1.2×10^5 倍，温度需要改变多少度？

Butler-Volmer 方程：当电极发生不可逆电极反应时，电极电位就会偏离原平衡电极电位，称为电极的极化。电极极化分为浓差极化和电化学极化。

浓差极化是离子传质过程的迟缓性造成的，可用能斯特方程来解释其本质。

电化学极化是电化学步骤的速度缓慢而引起电极电位偏离，其过电位与电流的关系通过电化学极化控制下的稳态极化曲线方程(Butler-Volmer 公式)描述：

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - j_0 \exp\left(-\frac{\beta z F}{RT} \eta\right)$$

阴极极化很大： $j = j_0 \exp(-\alpha z F / RT \eta)$

阳极极化很大： $j = j_0 \exp(-\beta z F / RT \eta)$

(2) 假设该反应的活化能是 100 kJ mol^{-1} ；欲通过加热的方式使高温时的反应速率是室温(298K)时的 1.2×10^5 倍，温度需要改变多少度？

Butler-Volmer 方程：

$$j = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - j_0 \exp\left(-\frac{\beta z F}{RT} \eta\right)$$

阴极极化很大时， $j = j_0 \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right)$

$$\text{即, } \eta = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln\left(\frac{j}{j_0}\right)$$

代入数据可得到， $\eta = -0.6 \text{ V}$

由阿累尼乌斯公式： $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

$$\ln\left(\frac{k_1}{k_2}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

已知， $T_2 = 298 \text{ K}$ ， $E_a = 100 \text{ kJ}$ ， $k_1/k_2 = 1.2 \times 10^5$

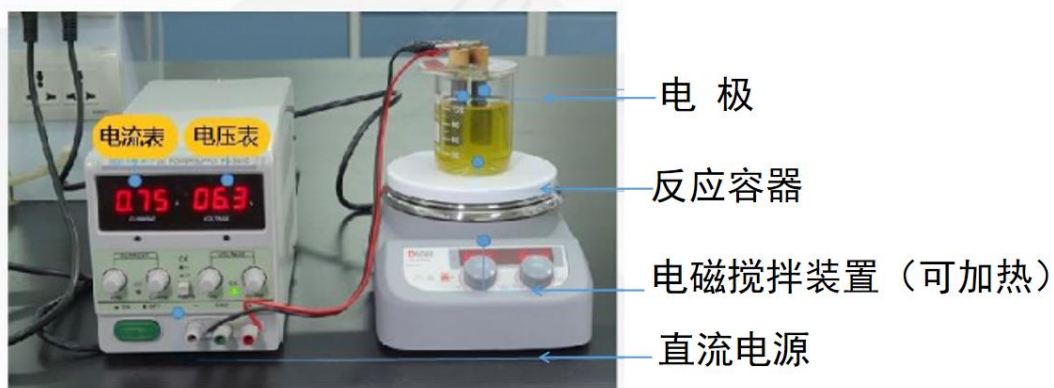
代入数据，解得： $T = 420 \text{ K}$ ， $\Delta T = 122 \text{ K}$

结 论：电解合成的优点之一是可以调节电位改变电极反应速率，使反应在常温下进行。过电位 0.6 V vs. 122 K

电化学合成的不足：

- (1) 消耗大量电能；(电能耗较高)
- (2) 占用厂房面积大；(占地大)
- (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。(结构复杂)
- (4) 电极易受污染，活性不易维持，阳极尤易受到腐蚀损耗。

无机电解合成装置：



生成方式：

(1)通过电化学反应在电极表面直接生成产物（如， Cl_2 、 F_2 、 O_2 、 MnO_2 、过硫酸盐、高氯酸盐、 KMnO_4 ）

(2)先在电极表面发生电化学反应，再通过后续反应，包括配位、解离、氧化还原反应等形成欲制取的产物（氯酸盐、次氯酸盐）。

生成次序：

阳极：和外电源正极相连，电势高，物种失去电子给电极，被氧化。实际电极电势更低的电对的还原态优先失去电子被氧化。

阴极：和外电源负极相连，电势低，物种从电极得到电子，被还原。实际电极电势更高的电对的氧化态优先得到电子被还原。

$E_{\text{实际}} = E_{\text{平衡}} + \eta$ ； $\eta > 0$ ，阳极极化

$\eta < 0$ ，阴极极化

无机电合成产品举例：

强还原性物质：如，活泼金属冶炼

强氧化性物质：过二硫酸钾， H_2O_2 ，重铬酸钾、高锰酸钾、高氯酸钾

电解制酸碱盐：烧碱

高纯气体： H_2 、 O_2 、 Cl_2

特殊材料的合成：全氟聚合物合成

思考：无机电解合成中降低能耗的途径有哪些？

重要历史工作：

1807 年前后，戴维用电解方法发现 Na、K、Mg 等元素。

1834 年，法拉第发现电解定律；

1851 年，成功电解氯酸盐；

1864 年，铝的电冶炼法诞生；

1890 年，电解食盐水工业化

研究方向之一：降低能耗

(1)电催化电极材料研究（反应能垒、选择性）

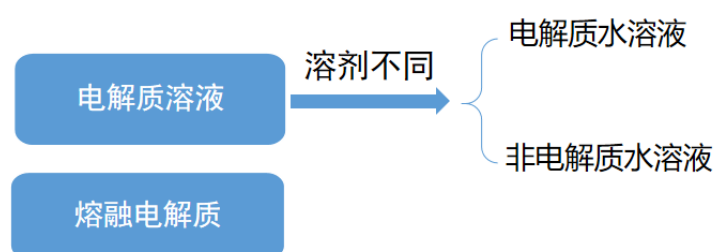
(2) 隔膜研究

小结：无机电解合成的优缺点、 电解装置、产物析出次序等

2、电解合成原理

电解合成的理论基础：电解质溶液的基本性质

电解液按其组成和结构分类：



熔融电解质：熔融电解质一般指熔融状态的盐类，即熔盐。

固体电解质：固体电解质是一种离子导体。人们早就发现 某些离子晶体能导电，但是电导率很小。20 世纪 60 年代中期发现了快离子导体（例如 PbAg_4I_5 ），固体电解质才得到了较广泛的应用。可用固体电解质制作微型电池、燃料电池、定时器、记忆元件和测氧分压探头等等。

电解质水溶液：强电解质、弱电解质、缔合、非缔合、

溶剂化作用：溶剂分子通过与离子的相互作用，形成离子-溶剂分子络合物，从而改变溶剂和离子的结构。溶剂化作用也使溶质分子和溶剂分子上的基团能够相互吸引，从而促进溶解。

皮萨尔冉夫斯基理论：实验证明，参加电极反应的离子半径越小、电荷越大，电极电位随溶剂的变化也越大。 电位改变最小的是铯、铷和碘电极：它们都是半径很大的一价离子参与电极平衡的建立。相反，对于氢离子和半径很小的多价阳离子这种变化却特别显著。为了定量地比较在不同溶剂中的电位，用铯多价作为标准零电极，因为其电位与溶剂性质的关系最小。

溶剂化理论：

改变溶剂时，电极电位发生变化，甚至在电化序中电极的排列次序也会改变。
氢气在水和氨中组成电池，若液体接界电位被消除，则最初的电动势可达 1.0V。
因此，溶剂性质对电极电位的影响完全可以与金属性质的影响相比较。
金属离子可以失去其水化壳层，从水溶液转移到金属相，并在晶格中取得其位置。
同时在电极表面的水（或其他溶剂）分子在某些条件下能够和位于金属中的离子相互作用，并把它们拉出晶格。

电极电位与金属中离子键的强度和离子水化能有关。

金属电极与电极电位：电子导体，自由电子定向运动而导电。在导电过程中自身不发生化学变化。金属、石墨、金属化合物等温度升高，电阻增大；离子导体，离子定向运动而导电；当电流通过溶液时，正负离子分别向两极移动，并在电极上发生氧化还原反应。电解质溶液、熔融电解质温度升高，电阻下降。

电极电位与标准电位、阳极与阴极、原电池与电解池、电极电位表

电解合成材料种类：在水溶液、熔融盐和非水溶剂（如有机溶剂，液氨等）中，电氧化或电还原过程可以合成不同种类型、不同聚集状态的材料，主要类别：

1. 电解盐的水溶液和熔融盐以制备金属、某些合金和镀层。
2. 通过电化学氧化过程制备最高价和特殊高价化合物。
3. 含中间价态或特殊低价元素化合物的合成。
4. C, B, Si, P, S, Se 等二元或多元金属陶瓷型化合物的合成。
5. 非金属元素间化合物的合成。
6. 混合价态化合物，簇合物，嵌插型化合物，非计量氧化物等难于用其它方法合成的。

电解定律（Faraday's Law）：电解时(1) 电极上发生变化的物质的质量与通过的电量成正比，(2) 若几个电解池串联，通入一定电量后，在各个电解池的电极上发生反应的物质其物质的量等同。

数学式可以表示如下：

对应氧化态 + ne⁻ → 还原态

$$G = \frac{E}{96500} \cdot Q = \frac{E}{96500} \cdot It$$

其中，G-析出物质的质量(g); E-析出物质的化学当量[=A(相对原子质量)/Z (化合价)];

Q-电量(单位: C); I-电流强度(单位: A); t-电流通过的时间(s)。

F: 法拉第常数。F=Le=6.02×10²³mol⁻¹×1.6022×10⁻¹⁹C=96500 C mol⁻¹

E/96500 是每一库伦电量能析出物质的质量，该值被称作电化当量。

电流效率：实际析出的金属量与法拉第定律计算出来的理论量之比。

$$\eta = \frac{\text{电流有效部分}}{\text{总电量}} = \frac{G_{\text{实际}}}{G_{\text{理论}}} = \frac{\sum_{k=0}^n Z_i F m_i \frac{M}{M_i}}{It}$$

- 式子中： η 电流效率； $G_{\text{实}}$ ：实际析出的金属量； $G_{\text{理}}$ -按照法拉第定律析出的金属量； Z_i -金属 i 的价态； F -法拉第常数； M_i -金属 i 的质量百分含量； M -金属合金的质量； M_i 金属 i 的摩尔质量； i 是电流强度； t 是电解时间。
- 电流密度： 单位电极面积上所通过的电流称为电流密度（单位为安培）。
如：直径是 1mm；长 1cm 的钼丝，电流强度 1A；电流密度为 3.1A/cm²。

课外作业

课后习题 19、20。

教学单元十

上课次数	第 10 次	日期	2024	课时	2/6
教学目标					
掌握分解电压和槽电压，了解提高电流效率与电能效率的途径。					
教学内容					
<p>4.3 分解电压与槽电压</p> <p>4.3.1 理论分解电压与实际分解电压</p> <p>4.3.2 分解电压测定</p> <p>4.3.3 槽电压</p> <p>4.3.4 影响槽电压的因素</p> <p>4.4 电流效率与电能效率</p> <p>4.4.1 电流效率、电能效率与案例</p> <p>4.4.2 提高电流效率与电能效率的途径</p>					
教学方法					
课堂讲授、实例分析、课堂讨论、自主学习方法					
教学过程					
<p>1、分解电压与槽电压</p> <p>理论分解电压：使某电解质溶液能连续不断发生电解时所必须外加的最小电压，理论分解电压在数值上等于由电解反应的逆反应所构成的原电池的电动势。</p> $E_e = E^+ - E^-$ <p>【例】已知液态水的标准生成 Gibbs 函数变是 $-237.19 \text{ kJ mol}^{-1}$，求：在 25°C 时电解纯水的理论分解电压。</p> <p>(1) 在 25°C 时用 Pt 作电极，电解浓度为 1 mol L^{-1} 的 NaOH 溶液（阴极析氢，阳极析氧），理论分解电压是多少？</p> <p>(2) 在 25°C 时用 Pt 作电极，电解浓度为 1 mol L^{-1} 的 H_2SO_4 溶液（阴极析氢，阳极析氧），理论分解电压是多少？</p>					

【解】：电解反应是： $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2$ (2)

电解反应的逆反应是： $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(l)$ (3)

以逆反应为电池反应的电池电动势是：

$$E = -\frac{\Delta_r G_m^\circ}{zF} = -\frac{-237.19 \times 1000}{2 \times 96485} = 1.229\text{V} \quad (4)$$

因此，电解水的理论分解电压是1.229V。

思考：

(1) 电解 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液生成 H_2 和 O_2 时，其 E_e 是_____。

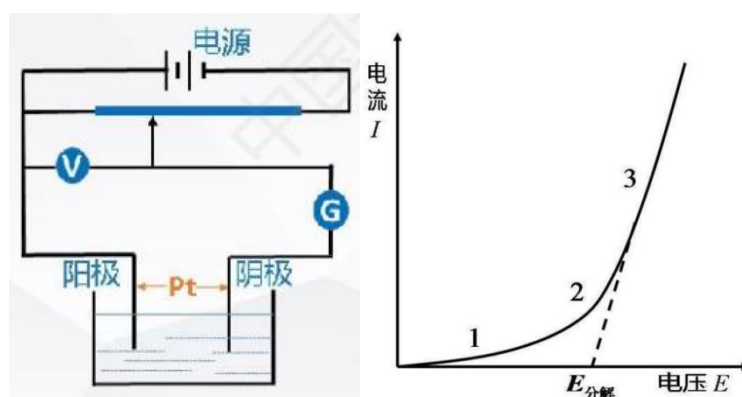
(2) 电解 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液生成 H_2 和 O_2 时，其 E_e 是_____。

分解电压测定原理：理论分解电压下正逆反应速率相同，流过电池电流为零。

使电解槽中目标产物连续生成，实际所需的最低外加电压值即为实际分解电压。

使用 Pt 电极电解盐水溶液，电解产物为 H_2 和 O_2 。

逐渐增加外加电压，测定回路中的电流强度 i 和电压 E ，画出 i - E 曲线。使目标产物连续生成，实际所需最低外加电压值即为实际分解电压。



电压很小时：无电流

E 增大后：少量 H_2 、 O_2 尚无法逸出

E 增大至 1~2 段：电流有少量增加；

E 增大至 2~3 段：有 H_2 、 O_2 逸出，反向电动势最大；

E 再增大， i 迅速增大。将 i - E 曲线的直线部分外延至 $i=0$ 处，得分解电压。

槽电压：使电解反应以一定速度发生所需在电解池（槽）两极上施加的电压，

叫槽电压，最小槽电压是分解电压。槽电压是使电解槽有电流通过时的电压。

槽电压计算公式：

$$E = E_e + \eta_a + \eta_c + IR_\Omega$$

E_e —理论分解电压

【例】：估算在 298.15K 用金作阳极，镍为阴极电解 1.00mol L^{-1} 硫酸溶液生成 H_2 和 O_2 的槽电压是多少？已知： H_2 在镍上析出的超电势是 0.14V， O_2 在金上析出的超电势是 0.53V。（忽略其他影响）。

理论分解电压： $E_e = 1.229\text{V}$,

$$\begin{aligned}\text{分解电压: } E &= E_e + \eta(\text{O}_2) + \eta(\text{H}_2) \\ &= 1.229 + 0.53 + 0.14 \\ &= 1.899\text{V}\end{aligned}$$

【例】：298K 时，用铂电解 $\text{C}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol L}^{-1}$ 的溶液，若两电极面积均为 1cm^2 ，电解液电阻为 100Ω ， $\eta(\text{H}_2) = 0.272 + 0.118\lg j$ ， $\eta(\text{O}_2) = 1.062 + 0.118\lg j$ （ j 是电流密度： A cm^{-2} ），计算当通过的电流为 1mA 时，槽电压为多少？

理论分解电压： $E_e = 1.229\text{V}$

$$\eta(\text{H}_2) = 0.272 + 0.03\lg j = 0.272 + 0.03\lg 10^{-3} = 0.263\text{V}$$

$$\eta(\text{O}_2) = 1.062 + 0.03\lg j = 1.062 + 0.118\lg 10^{-3} = 0.708\text{V}$$

分解电压： $E = E_e + \eta(\text{O}_2) + \eta(\text{H}_2) = 2.200\text{V}$

$$\text{槽电压: } V = E_e + \eta_a + \eta_c + IR_\Omega$$

$$\text{电化学极化: } \eta_a = -\frac{RT}{\beta z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\beta z F} \ln(i_a) = a + b \lg(i_a) = b \lg(i_a)/i_0$$

$$\eta_c = -\frac{RT}{\beta z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\beta z F} \ln(i_c) = a + b \lg(i_c) = b \lg(i_c)/i_0$$

影响槽电压的因素：

电极材料、电流大小

欧姆极化 IR_Ω

电阻大小

时空产率：单位体积的电解槽在单位时间内所生产的产品的数量。单位：

$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

时空产率=产物产量 $\text{mol}/(\text{电解槽体积 } L \times \text{时间 } h)$ ，它是衡量催化剂活性或反应器装置生产能力的标志之一。

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、活性物质浓度和传输方式)、电流效率和单位体积电极的活性表面积有关。

注：电解槽的时空产率比其它化学反应器的更低。改进电解槽设计可提高时空产率。

小结：

电解合成中分解电压与槽电压概念

影响分解电压和槽电压的因素

思考：降低槽电压节约能量的途径有哪些？

2、电流效率与电能效率

用电量表示：当电极上析出一定量的物质时，电流效率为

$$\eta_c = \frac{Q_{\text{理}}}{Q_{\text{实}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中， $Q_{\text{理}}$ ——理论需要消耗电量，即消耗在生产指定物质上的电量，如生产 m 克物质，则：

$$Q_{\text{理}} = \frac{m}{M} \times zF \quad (2)$$

$$Q_{\text{实}} \text{——实际消耗电量：} Q_{\text{实}} = It \quad (3)$$

用电量表示：当电极上析出一定量的物质时，电流效率为

$$\eta_i = \frac{Q_{\text{理}}}{Q_{\text{实}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中， $Q_{\text{实}}$ ——实际消耗电量
 $Q_{\text{理}}$ ——理论消耗电量

$$Q_{\text{理}} = \frac{Q}{zF} \times M \quad (5)$$

例：有一片 $10 \times 10 \text{cm}$ 的薄金属片，需要在两面都镀上一层 0.05cm 厚的镍层。

已知金属镍的密度为 8.9 g/cm^3 假定电镀时镍层能够均匀地分布在金属片的两面设电流效率为 96.0% ，电流强度为 2.0A 。试求通电的时间应该是多少小时？

解:

镀镍反应为: $\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$

金属片的两面总面积 $S \approx 10 \times 10 \times 2 = 200 \text{ cm}^2$

镀镍的体积为 $200 \times 0.005 = 1.0 \text{ cm}^3$

镀镍层的质量为 $1.0 \times 8.9 = 8.9 \text{ g}$

法拉第定律 $Q_{\text{理}} = \frac{m}{M} \times zF$

$$Q_{\text{理}} = \frac{m}{M} \times zF = \frac{8.9}{58.71} \times 2 \times 26.8 = 8.125 \text{ Ah}$$

电流效率: $\eta_i = \frac{Q_{\text{理}}}{Q_{\text{实}}} \times 100\%$

$$Q_{\text{实}} = \frac{Q_{\text{理}}}{\eta_i} \times 100\% = It$$

$$Q_{\text{实}} = \frac{Q_{\text{理}}}{\eta_i} \times 100\% = It \quad t = \frac{Q_{\text{理}}}{\eta_i \cdot I} = \frac{8.125}{96\% \times 2} = 4.23$$

例: 某同学以 25A 电流电解水, 1h 后得到了 0.9g 氢气, 计算电流效率。并讨论:

1、计算理论电量时, 电子得失数 z 如何确定? 与电解反应的写法有无关系?

即反应式写为 $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$ 或写为 $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 时, z 值是否相同?

2、本题中 F 的取值和单位是什么?

【解】电解反应为: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \quad z=2$

$$\eta_{\text{实}} = \frac{m_{\text{实}}}{m_{\text{理}}} \times 100\% = \frac{m_{\text{实}}}{\frac{It}{zF} M(\text{H}_2)} \times 100\% = \frac{0.9}{\frac{25 \times 1}{2 \times 26.8} \times 2} \times 100\% = 96.48\%$$

(1) 当电解反应为 $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$

1 mol 反应的得失电子数是 4 mol, 但生成 1 mol H_2 的得失电子数还是 2。

(2) $F = 26.8 \text{ Ah}$

根据热力学计算所需要的理论能耗 W 与实际能耗 W_r 之比。

$$\eta_E = \frac{m_{\text{实}}}{m_{\text{理}}} \times 100\% \quad (6)$$

$$\text{理论能耗: } W_{\text{理}} = E_e \times Q_{\text{理}} = E_e (m/M) \cdot zF \quad (7)$$

$$\text{实际能耗: } W_{\text{实}} = V \cdot Q_{\text{实}} \quad (8)$$

$$\text{则 } \eta_E = (W_{\text{理}}/W_{\text{实}}) \times 100\% = E_e Q_{\text{理}} / V Q_{\text{实}}$$

$$= (E_e/V) \cdot (Q/Q_r) = \eta_v \cdot \eta_i \quad (9)$$

$$\text{其中, } \eta_v = E_e/E_v \text{ 为电压效率} \quad (10)$$

例: 电解 NaCl 制 NaOH 过程中的电流效率为 95%, 槽电压为 3.45V, 求电解的实际比能耗 (比能耗指生产 1 kg 产品所需的能量)。

【解】电解反应为: $2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$

实际能耗: $W_{\text{实}} = V_{\text{实}} \times Q_{\text{实}}$

电流效率: $\eta_1 = \frac{Q_{\text{理}}}{Q_{\text{实}}} \times 100\%$ $Q_{\text{实}} = \frac{Q_{\text{理}}}{\eta_1} \times 100\%$

理论电量

$$Q_{\text{理}} = \frac{m}{M} \times zF \quad Q_{\text{实}} = \frac{Q_{\text{理}}}{\eta_1} = \frac{\frac{m}{M} \cdot zF}{\eta_1}$$

实际比能耗

$$\begin{aligned} W_{\text{实}} &= V \cdot Q_{\text{实}} = V \cdot \frac{\frac{m}{M} \cdot zF}{\eta_1} \\ &= 3.45 \times \frac{\frac{1000}{40} \times 1 \times 26.8}{95\%} \\ &= 2433 \text{ wh.kg}^{-1} \\ &= 2.433 \text{ kwh.Kg}^{-1} \end{aligned}$$

提高电能效率的方法?

思考:

了解电流效率的意义是什么? 如何提高电流效率?

提高电能效率的意义是什么? 如何提高电能效率? 电流效率高, 是否等价于电能效率高?

作业:

某氯碱厂用隔膜电解槽电解NaCl溶液生产 H_2 、 Cl_2 和NaOH。

每个电解槽通过电流强度为 $1.00 \times 10^4 \text{ A}$, 阳极电流效率为97.0%, 阳极反应为 $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- = \text{Cl}_2$; 问每天每个电解槽可生产 Cl_2 多少kg?

课外作业

课后习题 21、23。

教学单元十一

上课次数	第 11 次	日期	2024	课时	2/4
教学目标					
(1) 回顾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					
<p>4.5 电合成与氯碱工业</p> <p>4.5.1 氯碱工业几个重要的基本概念和术语</p> <p>4.5.2 氯碱工业</p> <p>隔膜槽电解法</p> <p>汞槽电解法（自学）</p> <p>离子膜槽电解法（自学）</p> <p>氯碱工业未来发展的展望（自学）</p> <p>4.5.3 氯酸盐和高氯酸盐的电合成</p> <p>氯酸钠的电合成</p> <p>高氯酸盐的电合成</p> <p>我国氯碱工业状况</p> <p>4.6 氯碱工业隔膜电解法</p>					
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					
<p>1、重点知识回顾</p> <p>1. 电解合成法的优点</p> <p>(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。</p>					

(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 $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 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 $18500\text{kW}\cdot\text{h}$ 生产 1 吨氢氧化钠耗电 $3150\text{kW}\cdot\text{h}$ ，电解锌每吨耗电 $6000\text{kW}\cdot\text{h}$ 。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 η_I 与电能效率 η_E

电流效率 η_I 是制取一定量物质所必需的理论消耗电量与实际耗电量的比值：

$$\eta_I = (Q/Q_r) \times 100\%$$

Q: 理论电量, Q_r : 实际消耗电量

$$Q = (m/M) \times zF \quad Q_r = It$$

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。电功 W 等于电压 V 和电量 Q 的乘积，即：

$$W = V \cdot Q$$

理论能耗为理论分解电压 E_e 和理论电量 Q 的乘积，即：

$$W = E_e \cdot (m/M)zF$$

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

$$W_r = V \cdot Q_r$$

$$\text{则 } \eta_E = (W/W_r) \times 100\% = (E_c Q/VQ_r) = (E_c/V) \quad \eta_I = \eta_V \cdot \eta_I$$

式中， $\eta_V = E_c/V$ ，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）：

$$E_e = \psi_+ - \psi_-$$

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 IR_{sol} 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：

$$V = E_e + |\eta_A| + |\eta_C| + IR_{sol} + IR$$

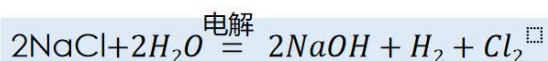
(3) 时空产率（space time yield, STY）

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 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 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、电合成与氯碱工业

定义：以食盐为原料，用电解法生产烧碱(NaOH)、 Cl_2 、 H_2 和由此生产一系列氯产品的化学工业被称为氯碱工业。



电解工业中规模最大的产业。

- 主产物：**烧碱**、**液态氯**；
- 副产物：**氢气**。

三种电解方式：隔膜槽、汞槽和**离子膜槽**。

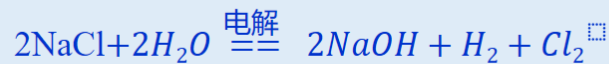


氯碱工业

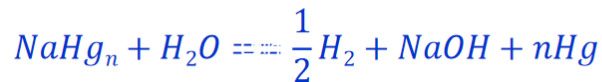
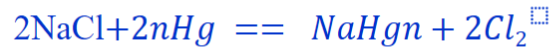
氯碱工业电解方法分类：

耗能较高
石棉污染

1. 隔膜电解槽

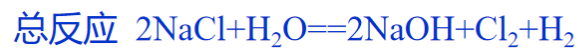


2. 离子膜槽电解



环境污染

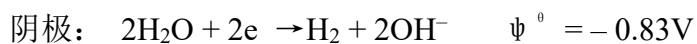
3. 汞槽电解



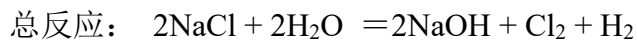
3、氯碱工业隔膜电解法

隔膜槽电解法

1、电解反应



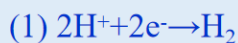
则理论分解电压: $E^\circ_e = 1.36 + 0.83 = 2.19\text{V}$



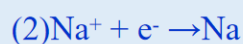
讨论 1: 可能的电极反应有哪些? 哪种离子先放电?

答: 阳离子有 Na^+ 和 H^+ , 阴离子有 Cl^- 和 OH^- , 可能的电极反应如下:

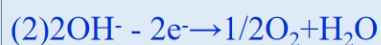
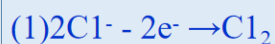
可能的阴极反应:



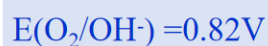
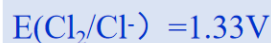
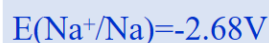
(H^+ 来自 H_2O 的解离)



可能的阳极反应:



根据电解液浓度, 由Nernst方程计算的电极电势:



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：

$$\begin{aligned}\psi_{\text{Cl}_2/2\text{Cl}^-} &= 1.36 - 0.05915 \log a_{\text{Cl}^-} \\ &= 1.36 - 0.05915 \log 4.53 \times 0.672 \\ &= 1.33\text{V}\end{aligned}$$

设阳极液为中性， $p_{\text{O}_2}=101.3\text{kPa}$ ，则

$$\psi_{\frac{1}{2}\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0.401 - 0.05915 \log 10^{-7} = 0.82\text{V}$$

$$\psi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2} = -0.828 - 0.05915 \log a_{\text{OH}^-} = -0.828 - 0.05915 \log 2.5 \times 0.73 = -0.843\text{V}$$

溶液中 Na^+ 的浓度 $C_{\text{Na}^+} = C_{\text{NaCl}} + C_{\text{NaOH}} = 4.53 + 2.5 = 7.03\text{mol/L}$

$$\text{故 } \psi_{\text{Na}^+/\text{Na}} = -2.73 + 0.05916 \log 7.03 = -2.68\text{V}$$

再考虑超电势，若电解时采用铁阴极，石墨阳极，则可查知，当 $I = 1000\text{A/m}^2$ 时，

$$\eta_{\text{H}_2, \text{Fe}} = 0.39\text{V}, \quad \eta_{\text{Cl}_2, \text{石墨}} = 0.25\text{V}, \quad \eta_{\text{O}_2, \text{石墨}} = 1.0\text{V}$$

各物质的析出超电势为： $\psi_{\text{H}_2, \text{析}} = -0.843 - 0.39 = -1.233\text{V}$

若 $\psi_{\text{Na}, \text{析}} < -2.68\text{V}$ ，考虑 Na 在阴极上的超电势，则析出电势更负；

$$\psi_{\text{O}_2, \text{析}} = 0.82 + 1.0 = 1.82\text{V}$$

$$\psi_{\text{Cl}_2, \text{析}} = 1.33 + 0.25 = 1.58\text{V}$$

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，破坏 H_2O 解离平衡，使 OH^- 在阴极部积累起来，成为 NaOH 溶液。

讨论 2：考虑超电势，哪种离子先放电？

以铁为阴极，石墨为阳极，当电流 $i = 1000\text{A/m}^2$ 时，和 $\eta_{\text{H}_2, \text{Fe}} = 0.39\text{V}$ ，
 $\eta_{\text{Cl}_2, \text{石墨}} = 0.25\text{V}$ $\eta_{\text{O}_2, \text{石墨}} = 1.0\text{V}$

可能的阴极反应：

$$(1) 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad E_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Fe}} = 0.843 + 0.39 = 1.233\text{V} \quad E^\theta(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-) = -0.843\text{V}$$

(H^+ 来自 H_2O 的解离)

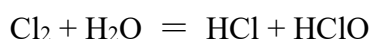
$$(2) \text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na} \quad E_{(\text{Na}^+/\text{Na})} = -2.68\text{V} \quad E(\text{Na}^+/\text{Na}) = -2.68\text{V}$$

可能的阳极反应：

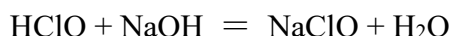
$$(1) 2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \quad E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-, \text{石墨}} = 1.33 + 0.25 = 1.58\text{V} \quad E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.33\text{V}$$

$$(2) 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad E_{\text{O}_2/\text{OH}^-, \text{石墨}} = 0.82 + 1.0 = 1.82\text{V} \quad E(\text{O}_2/\text{OH}^-) = 0.82\text{V}$$

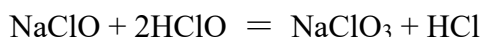
另外，考虑可能的副反应，主要是在阳极室发生，析出的 Cl_2 与水反应：



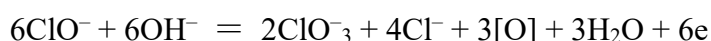
部分碱从阴极扩散过来发生反应：



并可进一步反应生成氯酸盐：



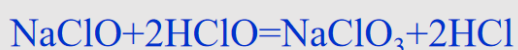
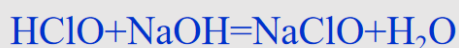
此外， ClO^- 在阳极发生氧化反应：



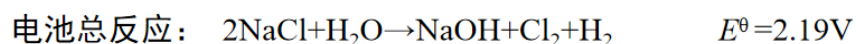
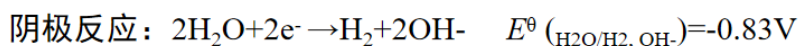
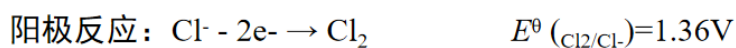
所生成的新生态氧可与石墨阳极作用生成 CO 或 CO_2 而使石墨受到损失。副反应的结果是使 Cl_2 和 NaOH 两种主要产品白白地消耗，既费电又降低电流效率，还使产品纯度下降，故在生产中要尽可能抑制副反应发生。

讨论 3：可能的主要副反应是什么？

主反应：



电极反应和电池反应：



讨论 4：理论分解电压和实际分解电压

理论分解电压: $E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.33\text{V}$ $E^\theta(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{OH}^-)=-0.83\text{V}$

$$E_{\text{理论}}=1.33-(-0.843)=2.17\text{V}$$

实际分解电压: $V=E_{\text{理论}}+\eta_a+\eta_c+IR$ (1)

一般为3.2~3.8V

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)。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 TiO_2 , RuO_2 加催化剂 (Pt、Ir、 Cr_3O_4 、 PbO_2 等), 其电极可表示为: $\text{Ti}/\text{TiO}_2\cdot\text{RuO}_2 + \text{催化剂}$, 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 Cl_2 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 $0.2\text{A}/\text{cm}^2$; (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。隔膜法生产氧气、烧碱和氢气的基本流程示意图:



小结：

隔膜电解法生产烧碱、氯气、氢气的基本原理

隔膜电解法工艺流程

隔膜电解法基本装置

思考：离子膜电解的槽电压平均 2.8V,和隔膜槽相比，按照年产 3000 万吨计算，将节约多少度电？按每度电 5 角钱计算，将节约多少成本？

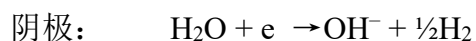
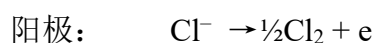
氯碱工业产品及应用

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

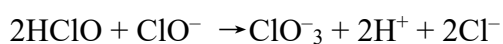
已知电解食盐水时，两个电极上的主要反应为：



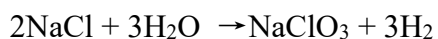
若两极间无隔膜，则溶解氯的水解作用将为 OH^- 所促进生成次氯酸盐，次氯酸盐可进一步生成氯酸盐。溶液中的主要反应有：



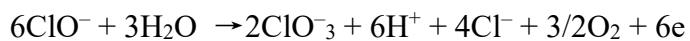
随后完成一慢反应步骤：



此反应宜在低的温度和微酸性的溶液中进行。总反应为：



此外， ClO^- 在阳极还会发生氧化反应：



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。

教学单元十二

上课次数	第 12 次	日期	2024	课时	2/4
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					
<p>5.1 物质传递控制反应绪论</p> <p>5.1.1 物质传递的形式</p> <p>5.1.2 稳态物质传递</p> <p>5.2 电化学研究方法介绍</p> <p>5.2.1 稳态和暂态</p> <p>5.2.2 电位扫描技术—循环伏安法</p> <p>5.2.3 控制电位技术—单电位阶跃法</p> <p>5.2.4 控制电流技术—恒电流电解</p> <p>5.2.5 光谱电化学方法</p>					
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					
<p>1、物质传递的形式</p> <p>传质步骤是电极反应的速度控制步骤，在 $i-\eta$ 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：</p> <p>（1）异相电荷传递速度快，均相反应认为处于平衡状态。</p> <p>（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。</p> <p>（3）$v_{\text{net}} = v_{\text{mt}} = i/zFA$</p> <p>物质传递的形式有三种：扩散、电迁移、对流</p> <p>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。</p> <p>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</p>					

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：

$$J_i(x) = -D_i[\partial C_i(x)/\partial x] - (z_i F/RT) D_i C_i[(\partial \psi(x)/\partial x)] + C_i v(x)$$

$J_i(x)$ ：距电极表面距离为 x 处物质 i 的流量 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$

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：

$$\psi = \psi^0 + (RT/zF) \ln(a_{\text{Ox}}^s/a_{\text{R}}^s) = [\psi^0 + (RT/zF) \ln(r_{\text{Ox}}^s/r_{\text{R}}^s)] + (RT/zF) \ln(C_{\text{Ox}}^s/C_{\text{R}}^s)$$

若 $Ox + ne \rightarrow R$ ，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

$$v_{mt} \propto [\partial C_{Ox}(x)/\partial x]_{x=0}$$

x ：氧化态物种 Ox 距电极表面的距离

$$v_{mt} \propto m_{Ox}[C_{Ox}^* - C_{Ox}^s]$$

m_{Ox} ：传递系数， $cm \cdot s^{-1}$

取阴极还原电流为正，则：

$$i/zFA = m_{Ox}[C_{Ox}^* - C_{Ox}^s]$$

电极反应在净阳极反应条件下：

$$i/zFA = m_R[C_R^* - C_R^s]$$

i ：阳极氧化电流 m_R ：还原态物种传递系数

当 $C_{Ox}^* - C_{Ox}^s \approx C_{Ox}^*$ 时，电流值称为极限电流 i_l ，则：

$$i_l = zFAm_{Ox}C_{Ox}^*$$

联立上述方程可得：

$$C_{Ox}^s/C_{Ox}^* = 1 - (i/i_l) \quad C_{Ox}^s = (i_l - i)/zm_{Ox}FA$$

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 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 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：

$$i(t) = i_d(t) = nFAD^{1/2}Ox C^*_{Ox} / \pi^{1/2} t^{1/2}$$

电流 i 和 $t^{-1/2}$ 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：

$$Q = 2nFAD^{1/2}Ox C^*_{Ox} t^{1/2} / \pi^{1/2}$$

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：

$$Q = 2nFAD^{1/2}C_{Ox}^*t^{1/2}/\pi^{1/2} + Q_{dl} + nFA\Gamma_{Ox}$$

Q_{dl} ：电容电量（双电层充电的电量）

$nFA\Gamma_{Ox}$ ：表面吸附的 Ox 的量 Γ_{Ox} ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$) 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 ??。

教学单元十三

上课次数	第 13 次	日期	2024	课时	2/4
教学目标					
了解主要的电分析方法；理解离子选择性电极的概念及其特征参数、基本工作原理、玻璃膜电极测定 pH 的原理与方法					
教学内容					
5.3 电位分析 5.3.1 直接电位分析法 5.3.2 电位滴定法 5.4 离子选择性电极特征 5.4.1 离子选择性电极结构与特征 5.4.2 离子选择性电极的主要特征参数 5.4.3 玻璃膜电极测定 pH 的原理与方法					
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					
简单回顾上一章节电解体系主要内容、主要概念，引出本章节要讲授的电化学分析的一些测试技术、方法。 5.3 电位分析法 1、电化学分析概念、涵盖内容 2、电化学分析的特点： 举例子、与其他测试技术对比讲述 <ul style="list-style-type: none">● 灵敏度高（10^{-10} mol /L）；● 准确度高如库仑分析法和电解分析法；● 选择性好（离子选择性电极） 3、常用的电化学测试技术类型 电位分析法（ $E=k+S\log c$ ）、电导分析法（电导率）； 电解分析法（电重量分析）、库仑分析法（ $m=kQ$ ）等					

5.3.1 直接电位分析法

1、什么叫作直接电位法？

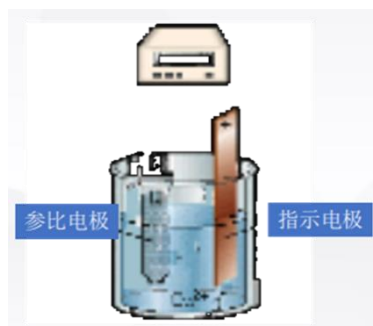
通过直接测量电池的电动势或电极电势值来测定物质的浓度或活度的方法叫直接电势法，也叫直接电位法。

2、直接电位法测定电极电位基本原理

电极电位绝对值无法测量，而是通过与标准电极组成原电池，测量电池电动势 E ，求得各电极的电极电位。

电池电动势与两个电极的电极电势关系：

$$E = E^+ - E^-$$



组成工作电池(如右图)：

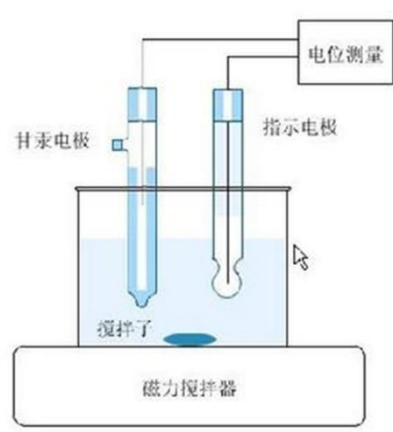
(-) M/M^{n+} || 参比电极 (+)

$$E = \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{\text{负}} + \varphi_L(\text{液接电位})$$

若 φ_L 很小，可忽略，则：

$$E = \varphi_{\text{参比}} - \varphi_{\text{负}}$$

$$= \varphi_{\text{参比}} - \varphi^\theta - RT/nF(\ln \alpha_{M^{n+}})$$



在一定条件下， $\varphi_{\text{参比}}$ 、 φ 是常数，测得 E 即可求得 $\alpha_{M^{n+}}$

将标准氢电极(规定电极电位为零)作为负极与待测电极组成电池，电位差即该电极的电极电位，比标准氢电极的电极电位高的为正，反之为负。

3、参比电极与指示电极

参比电极：在测量过程中电极电势不随待测离子活度或浓度的变化而变化的电极。

指示电极：电极电势与待测离子浓度或活度的对数成线性关系。

E 随离子活度 a 或浓度 c 的变化而变化，最常用的是离子选择性电极 (ISE)，不考虑其他离子干扰的情况下，其电极电势 E_{ISE} 符合(2)式：

$$E_{\text{ISE}} = K \pm s \lg a_i$$

式中： K 在一定条件下是定值，但不是常数；对数前，阳离子取正，阴离子取负；

s 叫电极斜率，理论上 $s = 2.303RT/zF$

4、电池电动势与活度的定量关系

电池为：(-) 指示电极 (ISE) || 参比电极(SCE) (+)

$$E = E_{\text{指示}} - E_{\text{参比}} = E_{\text{指示}} - (K \pm s \lg a_i) = K' \pm s \lg a_i \quad (3)$$

电池为：(-) 参比电极(SCE) || 指示电极 (ISE) (+)

$$E = E_{\text{指示}} - E_{\text{参比}} = (K \pm s \lg a_i) - E_{\text{参比}} = K' \pm s \lg a_i \quad (4)$$

如电池为：(-) 参比电极(SCE) || 指示电极 (ISE) (+) 且： $a_i = \gamma_i C_i$ (5)

$$\begin{aligned} \text{则：} E &= E_{\text{指示}} - E_{\text{参比}} = (K \pm s \lg a_i) - E_{\text{参比}} = K \pm s \lg a_i - E_{\text{参比}} \\ &= K \pm s \lg \gamma_i C_i - E_{\text{参比}} = (K - E_{\text{参比}} \pm s \lg \gamma_i) \pm s \lg C_i = K' \pm s \lg C_i \end{aligned}$$

即：

$$E = K' \pm s \lg C_i \quad (6)$$

当各份溶液的离子强度相同时，活度系数 γ_i 为定值，故 K' 在一定条件下是定值。

在一定浓度范围内， E 与 $\lg a$ 或 $\lg c$ 成线性关系。这就是通过测定电极电势求离子活度或浓度的理论依据。

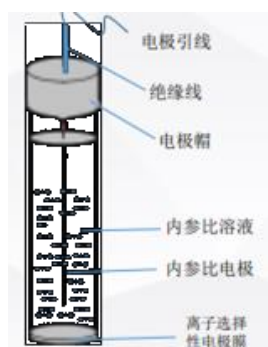
$$E = K' \pm s \lg C_i$$

5、直接电位法测定仪器设备

酸度计/离子计

指示电极

参比电极



离子选择性电极示意图

离子活度(α)测定方法 $E \sim \lg c_i$

测试依据: $E = K' \pm s \lg \alpha_i$

2. 直接电位法测定离子浓度的方法:

(1) 工作曲线法

(2) 标准加入法

标准曲线法的步骤:

(a) 配制标准浓度 c_s 系列和待测液; 配制时需要使用总离子强度调节缓冲剂 TISAB 分别调节标准液和待测液的离子强度和酸度、掩蔽干扰离子;

(b) 用同一电极体系测定各标准和待测液的电动势 E ;

(c) 以测得的各标准液电动势 E 对相应的浓度对数 $\lg c_s$ 作图, 得工作曲线;

(d) 通过测得的待测物的电动势, 从工作曲线上查找待测物浓度。

影响测定准确度的因素: (提问、讨论、举例讲述)

✧ 温度变化

✧ 电动势的测量误差

✧ 干扰离子的存在

✧ 溶液 pH 的影响

✧ 待测离子浓度的范围

✧ 电势平衡时间等

标准加入法方法:

设某一试液体积为 V_0 , 其待测离子的浓度为 c_x , 测定的工作电池电动势为 E_1 , 则:

$$E_1 = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg(x_i \gamma_i c_x)$$

式中： χ_i 为游离态离子占总浓度的分数； γ_i 是活度系数， c_x 是待测离子的总浓度。

由于 $V_0 \gg V_s$ ，可认为溶液体积基本不变。

$$\text{浓度增量为：} \Delta c = c_s V_s / V_0$$

由于 $V_0 \gg V_s$ ，可认为溶液体积基本不变。

$$\text{浓度增量为：} \Delta c = c_s V_s / V_0$$

$$E_1 = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg(x_1 \gamma_1 c_x)$$

再次测定工作电池的电动势为 E_2 ：

$$E_2 = K + \frac{2.303RT}{nF} \lg(x_2 \gamma_2 c_x + x_2 \gamma_2 \Delta c)$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{2.303RT}{nF} \lg\left(1 + \frac{\Delta c}{c_x}\right)$$

$$\begin{aligned} \text{令：} S &= \frac{2.303RT}{nF} ; \\ \text{则：} \Delta E &= S \lg\left(1 + \frac{\Delta c}{c_x}\right) \\ \therefore c_x &= \Delta c (10^{\Delta E / S} - 1)^{-1} \end{aligned}$$

5.3.2 电位法滴定法

(1) 电位滴定原理

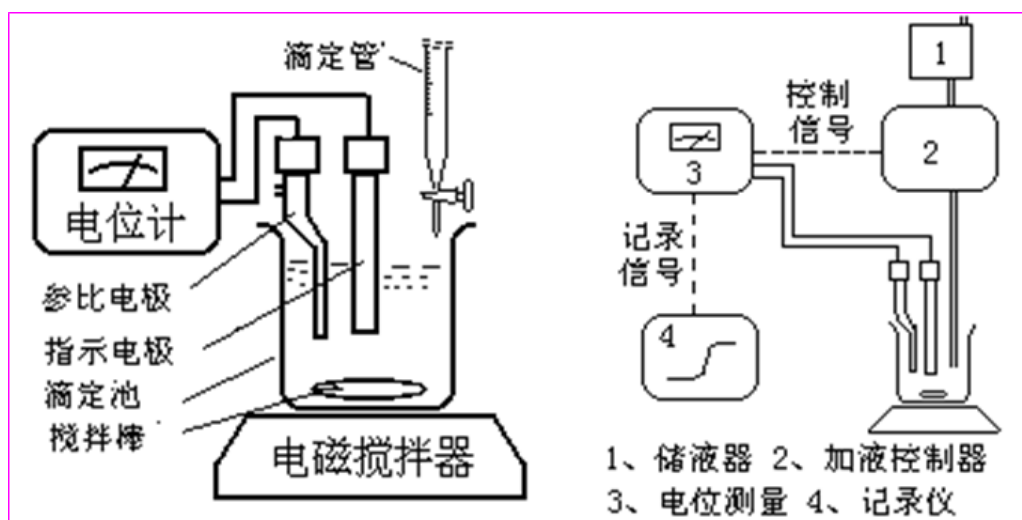
在滴定液中插入指示电极和参比电极，滴定过程中电动势或电极电势随着滴定剂的加入而变化，终点附近出现电极电势或电池电动势的突跃，借此确定滴定终点的方法叫电位滴定法。

(2) 电位滴定用指示电极

(3) 电位滴定用参比电极

(4) 电位滴定装置

电位滴定试验过程中实验的仪器包括滴定管、滴定池、指示电极、参比电极、搅拌器、测量电动势的仪器几部分。



(5) 电位滴定曲线

在进行有色或混浊液的滴定时，使用指示剂确定滴定终点会比较困难。此时可采用电势滴定法。

采用电势滴定法可以进行自动电势滴定，所得滴定曲线的滴定等当点识别较关键。

● 确定电位滴定终点的三种方法：

$E-V$ 曲线法

$\Delta E/\Delta V - V$ 曲线法

$\Delta^2 E/\Delta V^2 - V$ 曲线法

● 电位滴定方法的应用

小 结：

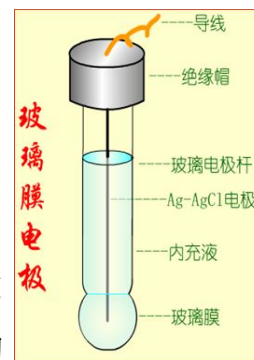
电化学分析方法中的电势分析方法：直接电势法、电位滴定法

5.4 离子选择性电极

5.4.1 离子选择性电极结构与主要特征参数

1、离子选择性电极的主要结构

pH 玻璃电极是由一种特定的软玻璃(在 SiO_2 基质 + Na_2O + CaO 烧制)吹制成的球状的膜电极，内有 pH 一定的缓冲溶液。



膜电位产生的原理：玻璃膜两侧相界电位的产生是由于离子在溶液和硅胶层

界面进行迁移交换的结果。

5.4.2 离子选择性电极的主要特征参数

膜电势特征

选择性

线性范围与检出限

响应时间、稳定性与迟滞效应

电极的使用寿命

离子选择性电极膜电势

- 膜电势与离子活度的关系：
$$E = K \pm s \lg \alpha_i \quad (1)$$

式中： K 是与内参比电极及电极制造工艺等有关值， α_i 是离子活度，对数前的正负号，对阳离子取正 阴离子取负；

- s 称为电极斜率，理论上：
$$s = \frac{2.303RT}{z_i F} \quad (2)$$

i 是离子所带电荷，阳离子为正，阴离子为负，理论上：

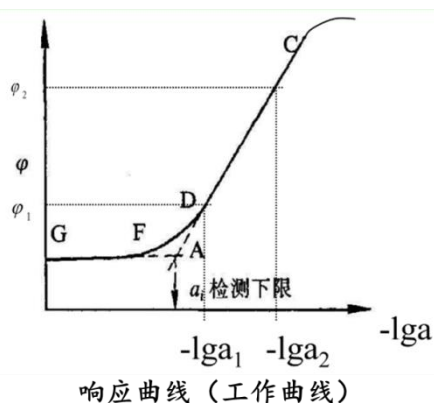
$$E_{\text{膜}} = K + \frac{2.303RT}{z_i F} \lg \alpha_i \quad (3)$$

但实际离子选择性电极的斜率一般不等于 Nernst 响应。

- 膜电势与离子活度的关系：
$$E = K \pm s \lg \alpha_i \quad (1)$$

- 校正曲线（工作曲线）：
$$s = \frac{2.303RT}{z_i F} \quad (2)$$

以 ISE 的膜电势 $E_{\text{膜}}$ 对响应离子活度的对数 $\lg \alpha_i$ 或负对数 $-\lg \alpha_i$ 作图，所得曲线称为响应曲线或工作曲线，工作曲线形式之一如右图。



- 电极的离子选择性系数

ISE 并没有绝对的专一性，有些离子仍可能有干扰。即离子选择性电极除对特定待测离子有响应外，共存离子亦会响应，称其为干扰离子，此时电极电势为：

$$E = K \pm s \lg (\alpha_i + \sum_{j=0}^n K_{ij} a_j^{z_j/z_i})$$

i 为待测离子， j 为共存离子。 K_{ij} 为离子选择性系数，其值越小，表示 ISE 测定 i 离子抗 j 离子的干扰能力越强。

膜电位及其选择性的估量：

$$E_{\text{膜}} = K + \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{阳离子}} \quad E_{\text{膜}} = K - \frac{RT}{nF} \ln \alpha_{\text{阴离子}}$$

若测定离子为 i ，电荷为 z_i ；干扰离子为 j ，电荷为 z_j 。

考虑到共存离子产生的电位，则膜电位的一般式可写成为：

$$E_{\text{膜}} = K \pm \frac{RT}{nF} \ln \left[\alpha_i + K_{ij} (\alpha_j)^{\frac{z_i}{z_j}} \right]$$

K_{ij} 的意义为：其意义为：在相同的测定条件下，待测离子和干扰离子产生相同电位时，待测离子的活度 α_i 与干扰离子活度 α_j 的比值： $K_{ij} = \alpha_i / \alpha_j$

通常 $K_{ij} \ll 1$ ， K_{ij} 值越小，表明电极的选择性越高。

$$\text{相对误差}\% = \frac{K_{ij} (a_j)^{\frac{z_i}{z_j}}}{a_i} \times 100\%$$

● 检测限与检测范围

★检测下限：电极能够检测的待测离子的最低浓度。

★检测上限：电极电位与待测离子活度的对数呈线性关系所允许该离子的最大活度。

★检测上、下限之间浓度范围为电极的线性范围。

● 电极的响应特征

★响应：电极的电位随离子活度变化的特征称为响应，若这种响应变化服从于 Nernst 方程，称为 Nernst 响应。

E - $\lg a$ 关系曲线中，理论斜率($S_{理} = 2.303RT/nF$)。

响应时间：指离子选择性电极(工作电极)与参比电极从接触试液开始到电极电势变化稳定(一般指 $<1\text{mV}$)所需要的时间。

其他的特征参数，如下：

- 内阻：电极的内阻决定测量仪器的输入阻抗，包括膜内阻、内参比液和内参比电极的内阻。

通常玻璃膜比晶体膜有更大的内阻，接仪器的高阻抗端。

- 电极稳定性：与电极的材料，形状，电极的处理，电解液，测试条件有关；
- 电极的使用寿命：材料、温度、电解液酸碱性/腐蚀性影响。

5.4.3 玻璃膜电极测定 pH 原理与方法

(1) pH 的定义

溶液的 pH 被定义为溶液中氢离子活度的负对数，即 $\text{pH} = -\log(a_{\text{H}^+})$

(2) pH 玻璃电极测定 pH 的原理

- pH 玻璃电极的膜电势与溶液 pH 的关系：

$$\varphi_{\text{玻}} = K + \frac{2.303RT}{F} \lg a(\text{H}^+) = K - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (1)$$

$a_{(\text{H}^+)}$ 表示 pH 玻璃电极的 H^+ 活度

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$F = 96485 \text{ C/mol}$$

T: 开氏温度(K)

K: 与电极状态有关的被看作常数的值，但不是恒定值。

● 电池电动势与溶液 pH 的关系

$$\begin{aligned}
 E &= \varphi_+ - \varphi_- = \varphi_{SCE} - \varphi_{玻} \\
 &= \varphi_{SCE} - \left(K - \frac{2.303RT}{F} pH \right) \\
 &= \varphi_{SCE} - K + \frac{2.303RT}{F} pH \\
 &= K' + \frac{2.303RT}{F} pH
 \end{aligned}$$

$$E = K' + \frac{2.303RT}{F} pH \quad (2a)$$

$$pH = \frac{E - K'}{2.303RT/F} \quad (2b)$$

其中, E -----可测物理量

$2.303RT/F$ 在一定温度下是定值

K' -----非常数, 测定时间段内应基本不变

● 酸度计测定溶液 pH 时的定位或校准原理及方法

(-) pH 玻璃电极 | pH 标准缓冲溶液(pH 已知) || SCE(+)

$$E_s = K'_s + \frac{2.303RT}{F} pH_s$$

(-) pH 玻璃电极 | 未知样液(pH 未知) || SCE(+)

$$E_x = K'_x + \frac{2.303RT}{F} pH_x$$

两种溶液, 即 pH 已知的标准缓冲溶液 s 和 pH 待测的试液 x, 测定各自的电动势为:

$$E_s = K'_s + \frac{2.303RT}{F} pH_s ; E_x = K'_x + \frac{2.303RT}{F} pH_x$$

若测定条件 (温度、 $\varphi_{液接}$) 完全一致, 则 $K'_s = K'_x$, 两式相减得:

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{2.303RT/F}$$

式中 pH_s 已知, 实验测出 E_s 和 E_x 后, 即可计算出试液的 pH_x , IUPAC 推荐上式作为 pH 的实用定义。使用时, 尽量使温度保持恒定并选用与待测溶液 pH 接近的标准缓冲溶液。

课外作业

(1) 查阅文献资料, 思考如何用直接电势法测定废水中氟离子浓度?

(2) 溶液 pH 和试纸测溶液 pH 相比，有哪些优点？
(3)直接电位法测定溶液 pH 的指示电极是什么？ 参比电极是什么？
(4) pH 玻璃电极的膜电位与溶液 pH 的关系是什么？
(5) 测定 pH 时，电池电动势与溶液 pH 的关系？

教学单元十四

上课次数	第 14 次	日期	2024	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					
<div>6.1 概述</div> <div>金属腐蚀及金属防护的意义</div> <div>6.2 金属的电化学腐蚀</div> <div>6.2.1 金属的电化学腐蚀过程</div> <div>6.2.2 电化学腐蚀类型</div> <div>6.2.3 典型的腐蚀原电池类型</div>					
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					
<div>6.1、概述</div> <div>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。</div> <div>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。</div> <div>6.2、金属的电化学腐蚀</div>					

6.2.1 金属的电化学腐蚀过程

电化学腐蚀的概念：金属与电解质溶液接触时，由电化学作用而引起的金属腐蚀破坏作用。

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。

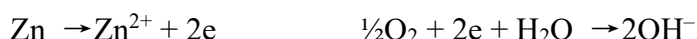
(2) 热力学上不稳定的金属在酸性介质中被腐蚀。这类金属有：Cd、Mn(Mn³⁺)、Co、Ni、Mo、Sn、Pb、W、Fe

(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



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。

电化学腐蚀过程由阳极过程和阴极过程构成：

(1) 阳极过程：金属失电子被氧化腐蚀 $\text{Fe} - 2\text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$

(2) 阴极过程 被氧化的金属所失去的电子通过金属材料本身流向金属表面电势更高的部位，在那里由介质中被还原的物质所接受使它的氧化数降低。

接受金属材料中电子的物质叫做去极化剂。

电化学腐蚀的特点 形成腐蚀电池，电子得失发生在不同位置。

金属发生失去电子的氧化过程，叫阳极；去极化剂进行还原过程，叫阴极。

腐蚀电池可以看作短路的原电池，不做电功。

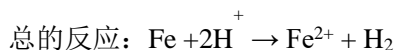
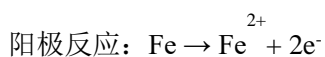
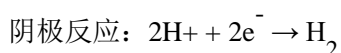
6.2.2 电化学腐蚀类型

根据去极化剂的不同，将腐蚀分为：析氢腐蚀、吸氧腐蚀和其他腐蚀

析氢腐蚀

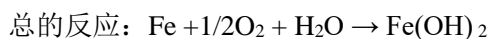
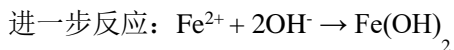
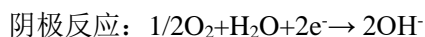
以 H^+ 为去极化剂时叫析氢腐蚀。

常温下，钢铁在强酸中的腐蚀是析氢腐蚀，各反应为：



吸氧腐蚀：

当 O_2 为去极化剂时叫吸氧腐蚀。常温下中性溶液中钢铁的腐蚀一般为吸氧腐蚀。

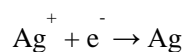
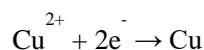


在 O_2 充足的情况下， $Fe(OH)_2$ 还会逐步被氧化成 $Fe_3O_4 \cdot mH_2O$ 和 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$

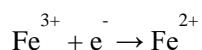
其他去极化剂在阴极上进行的还原类型：

溶液中阳离子的还原反应：

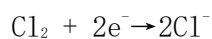
(1) 金属离子的还原沉积反应



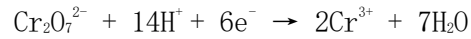
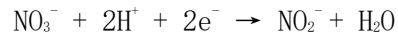
(2) 金属离子变价还原反应



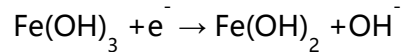
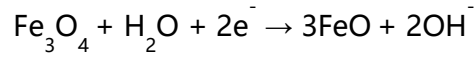
(2) 溶液中的中性分子的还原反应：



(3) 溶液中阴离子的还原反应:



(5) 金属表面不溶性膜的还原反应:



(6) 电化学微生物腐蚀

某些微生物细胞外膜上具有氧化还原活性蛋白如细胞色素 c，可以作为电子穿梭通道将胞外电子直接转移至胞内硫酸盐还原位点特定的蛋白质上，然后将硫酸盐还原，吸收了电子，加速了阴极反应，促进了金属腐蚀。

6.2.3 典型的腐蚀电池类型

腐蚀电池 导致金属材料腐蚀破坏的短路原电池叫作腐蚀电池。

腐蚀电池与原电池的异同

相同点: 都是电化学工作原理，至少有一对电极反应。

不同点: 腐蚀过程中，阳极失去的电子是通过金属材料传输到阴极的，金属本身起着短路作用，不能对外输出电能，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。

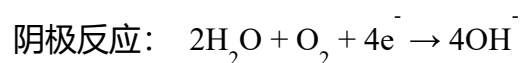
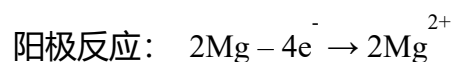
腐蚀电池分为：宏电池和微电池。

宏观腐蚀电池：能分辨出阴、阳极区域的腐蚀电池

案例分析：

(1) 异金属接触腐蚀电池案例

例如：以**镁与铁**连接，用牺牲阳极的方法保护铁，就是形成了宏观的腐蚀电池。



讨论：铁水管上直接接铜龙头，会导致铁管腐蚀。试着写出其阴阳极反应？

（2）浓差腐蚀电池

同一金属浸入不同浓度的电解液中或者虽在同一电解液中但局部浓度不同可以形成浓差腐蚀电池。

（3）温差腐蚀电池

浸入电解液中的金属各个部分，由于温度不同，可能形成温差腐蚀。这常常发生在热交换器、锅炉等设备中。一般高温端的电极电位比低温端的低，因此成为阳极而遭到腐蚀。由两个部位间的温度差异而引起的电偶腐蚀称为热偶腐蚀。

微观腐蚀电池：不能明确分辨出阴、阳极的腐蚀电池。

金属的化学成分不均匀(杂质)

金属的组织结构不均匀(晶界)

金属物理状态不均匀(应力)

金属表面膜不完整

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。

<p>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。</p> <p>(7) 磨损腐蚀</p> <p>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。</p> <p>(8) 应力腐蚀破裂</p> <p>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。</p> <p>本节小结</p> <p>去极化剂类型、腐蚀电池类型、电化学腐蚀的类型</p>
课外作业
<p>思考题：</p> <p>1、用铝质铆钉来铆铁板，铁板不易生锈；</p> <p>2、用铜质铆钉来铆铁板，铁板容易生锈，为什么？</p>

教学单元十五

上课次数	第 15 次	日期	2024	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					
<p>6.3 电势-pH 图及其在金属防护中的应用</p> <p>Fe-H₂O 体系的电势-pH 图的构作及其在金属防护上的应用</p> <p>6.4 腐蚀电池</p> <p>腐蚀电池的基本原理</p>					
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 v_r ，即以单位面积上所消耗的反应物摩尔数表示，其单位为 $\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ 。将物质的量表示的反应速度 v_r 转换成以电流密度表示的反应速度 $i(\text{A}/\text{m}^2)$ ，两者的关系为： $i = nF v_r$ ，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。

教学单元十六

上课次数	第 16 次	日期	2024	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					
<div>6.5 金属的电化学防腐蚀</div> <div>金属电化学防腐的基本手段与方法</div> <div>腐蚀防治现场应用案例</div>					
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					
<div>1、金属的电化学防腐蚀</div> <div>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。</div> <div>1. 金属镀层</div> <div>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。</div> <div>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。</div> <div>2. 阳极保护</div> <div>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</div>					

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 $\psi_{\text{钝}}$ 时,金属发生了钝化过程。

金属的溶解速度剧烈降低,故 $\psi_{\text{钝}}$ 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 $10^{-6}\sim 10^{-8}\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$,比活化态小 $10^3\sim 10^6$ 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。如胼、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。

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，该门课程是考查课，五级制。

作业成绩（30%），按百分制批改，按作业完成次数作平均给出作业成绩。

文献综述（70%）。将按格式、逻辑、排版、严谨等标准进行评分。抄袭率超30%的综述直接判为0分。

最终成绩将按优、良、中、及格、不及格进行评分。对应百分制中 90-100，80-89，70-79，60-69，0-59。

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

主要文献资料或相关数据库主要包括 ACS、Elsevier、Wiley、RSC、Springer 等数据库中有关药物化学的期刊和论文。

12.3 课外阅读资源

[1] 贾秋梦 杨文胜编，应用电化学，高等教育出版社，2004

[2] 陈国华 王光信编，电化学方法应用，化学工业出版社，2003 版

[3] Cynthia A. Schroll Stephen M Cohen 编，实验电化学，化学工业出版社，2020

[4] 贾铮 戴长松 陈玲编，电化学测量方法，化学工业出版社，2006

[5] 郭鹤桐 姚素薇，基础电化学机器测量，化学工业出版社，2009

[6] 刘长久，电化学实验，化学工业出版社，2011

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。