

文章编号: 1001-3849(2008)06-0028-03

电极的极化和极化曲线(I)

—— 电极的极化^①

覃奇贤, 刘淑兰

(天津大学 化工学院, 天津 300072)

摘要: 对金属表面处理技术中遇到的有关电极电位、电极过程的速度控制步骤及电极的极化等基本概念,做了深入浅出的解释。重点介绍了电极极化产生的原因,极化的分类,标准电极电位、平衡电极电位和稳定电位之间的区别和联系,电极电位的测量及标度,极化曲线在电镀中的应用举例,以及在测量中经常遇到的一些问题,如正确选用参比极化,参比电极的制做,液体接界电位及其消除等。

关键词: 电极电位; 电化学极化; 电镀; 极化曲线

中图分类号: TQ153 **文献标识码:** B

Polarization of Electrode and Polarization Curve (I)

—— Polarization of Electrode

QIN Qi-xian, LIU Shu-lan

引言

在金属表面处理工艺的研究和生产实践中,经常会遇到电极电位、极化及电极电位与电流密度之间的关系等基本概念,例如电沉积合金的基本条件,必须考虑合金组分的标准电极电位和阴极极化的大小^[1]。选择晶粒细化剂及光亮添加剂等,要考查阴极电极电位(或过电位)与阴极电流密度之间的关系^[2]。研究镀层的耐蚀性要测量腐蚀电流及腐蚀电位等等。有些电极电位的数据如水溶液中一些电极的标准电极电位^[3]和几种常见参比电极的电极电位^[4]可以从手册上查到。而绝大多数数据都是靠实验测量,要使查到或测量获得的数据正确、可靠,能指导科研工作和生产实践,必须弄清楚有关的基本概念,并掌握正确的测量方法

1 电极电位

1.1 电极与溶液界面间的电位差

在电镀槽内阴极与阳极间有电流通过时,均有电极反应发生(包括主反应和副反应),其反应速度大小的重要决定因素之一,是界面间存在电场的作用,这个电场是由界面间存在的双电层给出的,电极反应的速度与双电层的电位有密切的关系。但是,迄今为止电极与溶液界面间的绝对电位差是无法测量的,也不能精确计算。因此,为了解决电化学问题,都是采用相对电位差的概念。即用参比电极与某待测电极组成原电池,测量原电池的电动势,用这一数值来描述某待测电极界面间电位差的相对大小。目前国际上均采用标准氢电极作参比电极来测量某待测电极的相对电位差

① 收稿日期: 2007-10-15

作者简介: 覃奇贤(1936-),男,广西武鸣人,天津大学化工学院教授(已退休)。

1.2 电极电位的概念

1)氢标电极电位 氢标电极电位是一个特殊原电池的电动势,原电池中的正极是某待测电极[例如 $M|M^{Z+}, a(M^{Z+})$],负极是标准氢电极 $[Pt, H_2(P=100\text{ kPa})|H^+, a(H^+)=1]$,该原电池的电动势称做某待测电极的氢标电极电位,简称电极电位。

2)平衡电极电位 某电极反应的氧化态和还原态处于平衡状态下的氢标电极电位,以 E_e 表示

3)标准电极电位 某电极反应的氧化态活度与还原态活度均为 1 时的平衡电极电位,以 E^0 表示

2 电极的极化

2.1 问题的提出

将两个可逆电极浸在装有同一种溶液的电解槽中,当电极上无电流通过时,两电极反应是可逆的,此时 $V = E_{A,e} - E_{K,e}$,式中 V 为槽电压, $E_{A,e}$ 和 $E_{K,e}$ 分别为阳极的平衡电极电位和阴极的平衡电极电位。当有一定电流 I 通过电解槽时,则 $V' = E_A - E_K + IR$,式中的 R 为电解液的欧姆电阻, E_A 和 E_K 分别为有电流 I 通过时的阳极电极电位和阴极电极电位。因为 $I > 0$,故 $IR > 0$,则 V' 一定大于 $E_{A,e} - E_{K,e}$,若这个差值全部是由 IR 引起的,则 $V' - (E_{A,e} - E_{K,e}) = IR$,实际上 V' 的增加值超过了 IR ,表明,电解槽中有电流通过时, $E_A \neq E_{A,e}$, $E_K \neq E_{K,e}$,即两个电极的电极电位均偏离了平衡电极电位,而且通过电极的电流不同, E_A 和 E_K 的变化也不一样,这样就引出了电极的极化这一概念

电镀槽的槽电压 V 在生产中需要经常测量,它可以计算电镀生产中电能的消耗,还可以判断电镀生产是否正常。但是,槽电压是一个多种因素综合的数据,它的变化不能反映出是哪一项发生了变化。为了针对性地解决问题,必须弄清每一项的变化情况。其中镀液的欧姆压降 IR , I 是已知的, R 可通过镀液电导率的测量得到。而阴极和阳极电极电位随 I 的变化必须分别进行测量,这就是下面即将讨论的电极的极化,为了消除电极面积对电极电位的影响,采用单位面积上通过的电流,即电流密度

2.2 电极的极化

当有电流通过电极时,电极电位偏离平衡电极电位的现象叫电极的极化

1)阴极极化 电流通过阴极时,电极电位向负方向移动,即 E_K 比 $E_{K,e}$ 负,叫阴极极化

2)阳极极化 电流通过阳极时,电极电位向正方向移动,即 E_A 比 $E_{A,e}$ 正,叫阳极极化

3)过电位 当电极上有电流通过时,电极电位 (E_K 或 E_A) 将偏离平衡电极电位 ($E_{K,e}$ 或 $E_{A,e}$),二者之差值叫过电位,以 ΔE 表示。

$$\Delta E = E - E_e$$

阴极极化时, $E_K < E_{K,e}$,故 $\Delta E < 0$

阳极极化时, $E_A > E_{A,e}$,故 $\Delta E > 0$

2.3 稳态极化曲线

稳态是指电极上通过的电流以及电极电位不随时间改变的状态。

在稳态下,测量得到的电流密度与电极电位(或过电位)之间的关系曲线叫做极化曲线。图 1 和图 2 为典型的稳态阴极极化曲线和阳极极化曲线。

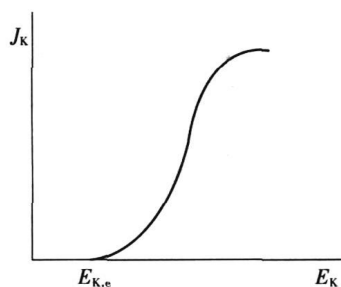


图 1 阴极极化曲线

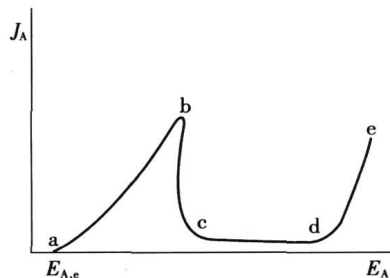


图 2 阳极极化曲线

2.4 电极过程的速度控制步骤

电极过程是由几个不同的单元步骤组成的,有时还可能平行的步骤存在。最简单也是最基本的电极过程应包括三个接续进行的步骤,以电沉积金属的阴极过程为例,三个必不可少的接续进行的步骤为: 1)欲沉积的金属离子自主体溶液向阴极表面附近液层输送,即液相传质步骤; 2)金属离子在阴极与溶液界面间得电子还原为金属原子,叫做电子转移步骤; 3)还原的金属原子进入晶格形成金属晶体,叫做新相生成步骤。在相同的推动力下,几个接续进行的步骤单独进行时速度大小不一样,但是,当几个

步骤接续进行时,在稳态下,整个电极过程的速度由速度最慢的那个单元步骤控制,电极过程的速度由它决定,这个控制着整个电极过程速度的最慢的单元步骤就叫做速度控制步骤。

2.5 电化学极化和浓度极化

2.5.1 电化学极化

1) 交换电流密度 将金属 M 浸入含有 M^{*} 离子的溶液中,在两相界面间便发生了物质的转移和电荷的转移,最后建立了物质平衡和电荷平衡,其电极电位即为平衡电极电位。此时界面间金属离子的还原速度等于金属的氧化速度,以电流密度 J_0 表示,叫做交换电流密度。

2) 电化学极化 以金属电沉积的阴极过程为例,当对镀液进行强烈搅拌,使液相传质步骤无任何困难,将处于平衡状态下的阴极通以外电流,此时电极与镀液界面间的还原反应速度一定大于氧化反应速度,由于电子转移步骤存在着阻力,还原反应不能将外电源输送的电子全部消耗,电极表面负的剩余电荷增加,使得电极电位向负方向移动,即产生了极化。这种由于电子转移步骤的阻力引起的电极的极化叫做电化学极化。

3) 交换电流密度与电化学极化的关系

交换电流密度 J_0 是描述电极处于平衡状态的参量,但是它与平衡电极电位 E_e 不同, E_e 是热力学函数,而 J_0 是动力学函数。两个 E_e 相同的电极,其 J_0 可以相差几千倍。 J_0 大的电极,当有外电流通过时,电极反应比较容易进行,则电极电位相对于 E_e 的移动数值小,即电化学极化小。相反, J_0 小的电极,当有外电流通过时,电极反应的阻力大,电极电位相对于 E_e 的移动数值大,即电化学极化大。 J_0 的数值可以从手册上查出,也可以实验测量。 J_0 与电极反应的本性、温度及反应物的浓度有关。

在电镀中,无论哪种使用场合的镀层,都要求结构致密,表面光滑平整,这样的镀层只能在电化学极化比较大的条件下完成。分析一下生产中沿用多年的电镀液可以发现,只有电镀铁、钴和镍能够从不加添加剂的简单盐镀液中获得结晶细致、平整光滑的

镀层,这是因为铁、钴及镍的电极反应的 J_0 小,产生比较大的电化学极化。而与它们的 J_0 相差几千倍的锌及铜等,若采用简单盐电镀液,则需加入添加剂,或者采用络合物电解液,以增大电化学极化,获得合格的镀层。

2.5.2 浓度极化

1) 什么叫浓度极化 浓度极化又叫做浓差极化,有些电极反应的交换电流密度很大,也即是电子转移步骤的阻力很小,液相传质步骤成为控制步骤,由于液相传质困难,使得电极电位偏离平衡电位的现象叫浓度极化。

2) 极限电流密度 某金属离子还原为金属的电极过程,若液相传质为控制步骤时,随着阴极电流密度的增加,紧靠电极表面附近液层中反应物的浓度将逐渐减小,极限情况下降到 0,此时的电流密度最大,叫做极限电流密度,以 J_d 表示。

在电镀工艺规范中,一般都给出阴极电流密度的上限和下限值,其中下限值是为了保证一定的沉积速度,而上限值则是为了避免金属电沉积发生浓度极化,因为浓度极化控制下得到的是疏松多孔或海绵状镀层,毫无实用价值。通常生产中采用阴极移动、机械搅拌、空气搅拌及镀液循环等措施来减小液相传质的阻力,增大允许使用的电流密度上限值。但是金属电沉积的另一个特例,即电化学方法制取金属粉末,则是要在液相传质步骤控制下进行,使电极反应在极限电流密度下进行。

参考文献:

- [1] 覃奇贤,郭鹤桐,刘淑兰,等. 电镀原理与工艺 [M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1993. 234.
- [2] 郭鹤桐,覃奇贤. 电化学教程 [M]. 天津: 天津大学出版社, 2000. 92, 325-328.
- [3] Dobos D. Electrochemical Data [M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1975. 250.
- [4] 朱元保,沈子琛,张传福,等. 电化学数据手册 [M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1985. 230-232.

(待续)

《实用电铸技术》

由刘仁志编著,化学工业出版社出版的《实用电铸技术》已于 2006 年 9 月在全国各地新华书店发行。化学工业出版社 机械电气分社 金属材料编辑部 Tel: 010-64982530, 地址: (100029) 北京市朝阳区惠新里 3 号, 网上书店: www.cip.com.cn E-mail: dzl@cip.com.cn