

电化学基础研究的进展^①

电化学高级研讨班讲座

田昭武 苏文焮

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 厦门, 361005)

电化学是研究电子导体(或半导体材料)/离子导体(通常为电解质溶液)和离子导体/离子导体的界面结构、界面现象及其变化过程与机理的科学,近代,电化学科学的发展举世瞩目,不论是技术应用或者基础研究,从理论到方法,都有许多新的突破,简要介绍如下.

1 电化学科学技术的重要性

1.1 电化学现象普遍存在于自然界

自然界中,电化学现象普遍存在.例如,金属的腐蚀就是一个电化学过程,而腐蚀的速度则明显地受金属/溶液的界面电位差所控制;人(或其他动物)的肌肉运动、大脑的信息传递、生物电流以及细胞膜的功能机制等等无不涉及电化学过程的作用.这样的例子不胜枚举.必须指出,电化学现象之所以普遍存在,是由于电化学界面普遍会自发产生两相电位差.其原因有三方面:

1) 两相普遍含有带电荷的粒子,如电子和离子.当两相开始相互接触时,各种带电荷的粒子在两相中的化学位一般是不相等的.这些带电荷的粒子间可能发生的相间转移(或相间化学反应)的自由能变化一般不为零,所以必然有电荷在相间自发转移而形成了界面双电层和界面电位差.此外,两相界面常存在吸附的离子或带偶极矩的分子,也会导致电位差.

2) 界面电位差的起因由于界面双电层的形成、双电层两侧各有符号相反、数量相等的过剩电荷分布着,过剩电荷只要存在极少量的就足以产生明显的界面电位差.界面电位差数量级为伏特,每伏相应的过剩电荷量约为 $0.1 \text{ 库}/\text{m}^2$ 或 $1 \times 10^{-6} \text{ mol}/\text{m}^2$ 左右,少于该界面单原子层之数量10%,所以一般很容易迅速达到.

3) 地球上广泛存在的水的介电常数大,是各类电解质的好溶剂.因而,电解质溶液也是普遍存在的.

1.2 电化学技术应用的广泛性

涉及电化学研究的领域十分广泛,其理论方法与技术应用越来越多地与其他自然科学或技术学科相互交叉、渗透.当今的电化学实际上已发展成为具有重要应用背景和发展前景的多科性学科,在人类认识自然,改造自然过程中,电化学的地位与作用不可忽视.以下略举一些例

① 本文1995-09-20收到

子,以资说明.

1) **能源** 化学电源一直是电化学科学的重大课题,其核心问题是如何充分有效地实现化学能与电能之间的转化,即研制性能优良的各类电池和蓄电池.在电化学能源开发中,燃料电池占有重要地位,因为,以石油、煤炭为燃料的取能方式不仅效率低,并给环境造成严重公害.燃料电池的效率,而且不存在污染问题.所以,以氢为主的燃料电池有可能成为未来能源体制的最佳选择之一.蓄电池则可能成为城市交通的主要动力源.

2) **材料** 金属的腐蚀是应用部门的严重问题.腐蚀的控制涉及多门学科技术,但腐蚀本身主要是电化学过程,采用电化学控制为行之有效的方法.诸如牺牲阳极保护、外加电流保护、使用缓蚀剂以及表面的钝化处理等.

电镀是电化学技术应用的重要方面,不仅可抑制金属腐蚀,也增加了镀件美观.近代,汽车、电子以及新材料等工业部门的发展需求对电镀技术起了积极推动作用.特别引人注目的是应用电沉积法制备各种功能材料或功能表面层,如磁性薄膜、芯片、半导体膜等.

利用电解可冶炼、精炼金属,制备无机物、有机物等化工产品,氯碱工业是一个典型例子.据统计,目前全世界电解工业耗电量为总发电量之10%.

3) **环境** 环境污染主要来自交通工具和工矿车间的三废排放.工业部门采用电化学方法治理、监测三废的实例很多.西方国家,一半以上的汽油用于交通运输,约占总能源消耗量之1/4.如何治理各类车辆排放的废气是城镇环保的大问题.美国加州已立法,从1998年开始,规定至少有2%的新车辆必须是无污染汽车,往后逐年增加.这就迫切要求人们对车辆的动力源技术进行改革,开发以蓄电池或燃料电池为动力的电动车辆是未来世纪的发展方向.

4) **生命** 生物的电现象早已为人所知,人和动物体的代谢作用以及各种生理现象,处处都有电流和电位的变化产生.神经系统实质上是生物电的调控系统,生物电的起因可归结为细胞膜内外两侧的电位差,而生物体内的活细胞也可模拟为燃料电池,代谢作用的工作原理就和燃料电池的氧化(阳极)、还原(阴极)相当.反过来讲,也可以应用电化学方法模拟生物体内各种器官的生理规律及其变化,这在生物学、特别是医学上已有广泛应用.如心电图、脑电图等.在仿生学中,则利用电化学方法模拟生物体的功能,如人造器官、生物电池,现代的心脏起搏器不仅达到微型化,且可直接植入体内.但血液与植入的器材接触,有可能引起血凝导致血栓,而血凝的发生与否又与血液和植入物之间的界面电位差有关.

5) **信息** 信息科学中,电化学传感器的研制占有重要地位.传感器种类繁多,用途极为广泛.诸如各种有毒气体的微量监测仪,酶电极、离子选择性电极以及生物组织电极、微生物电极等等,其研制方法大多与电化学的技术、理论有关.

此外,各类工企部门,如化工、电力及航空等等,都广泛地应用电化学技术解决各类问题.

综上所述,电化学在认识自然和改造自然两方面都是非常重要的.

2 电化学体系特点、优势和难点

2.1 电化学体系特点

电化学体系的基本组成(电极和溶液)看起来十分简单,但其实际所包含的内容十分丰富.界面是决定电化学体系性质的最主要部分,一切的电化学过程(如吸附、反应等)都发生在电化

学界面. 大体而言, 电化学体系具有如下特点:

电化学体系的特点

1. 自发的电荷分离, 形成界面电位差;
2. 超薄双电层(10^{-10}m 数量级);
3. 超强电场($10^9 \sim 10^{10}\text{V/m}$);
4. 特殊的多相过程.

双电层实际上可分为分散层和紧密层两个部份, 二者的交界称OHP(即最接近金属表面的溶剂化离子中心所在平面). 当存在特性吸附时, 吸附离子更加贴近电极表面, 其中心所在平面即称IHP, 但电极表面还可能因溶剂分子的吸附而存在一层紧密排列的溶剂分子层. 双电层是超过薄的, 其厚度(相当于电极表面至IHP或OHP的距离)数量级为 10^{-10}m . 界面电位差的数量级一般为了0.1~1伏, 相应的场强可达 $10^9 \sim 10^{10}\text{伏/m}$.

电化学反应实质上是氧化还原反应, 但实现反应的方式与通常的化学反应截然不同. 在电化学反应中, 界面双电层的超强电场是控制过程平衡与速率的重要因素, 但超强电场的强度是可以控制的. 这种情况在理论上或在实验中都与非电化学过程有很大的不同, 所以说它是一种特殊的多相过程.

2.2 电化学研究的优势

任何电化学过程都离不开电流和电位的变化, 电流和电位是电化学实验最直接的讯号. 电流表征反应速率, 电位表征过程变化的势. 其实验数据的采集还是比较方便的, 并可通过电位的调节向反应体系提供电子或能量(在光电化学研究中, 还可通过光强或波长的改变), 从而达到控制电极界面状态和电极反应速率或改变过程方向的目的. 在电化学科中常常利用电位调制技术结合锁相放大以提高信噪比. 波谱或光电化学研究中, 反应过程粒子的能量(能级)可由光子的能量表征, 而各种谱图上的谱峰峰位则对应于某一个能级差. 一般由波数表示. 以上所述是电化学研究的优势.

2.3 电化学研究的难点

由于界面上各种复杂因素的作用, 导致有关的研究(包括实验数据的正确采集和理论分析等)的困难, 主要有:

电化研究的难点

1. 大量溶剂分子的溶剂化作用及与电极表面的相互作用;
2. 吸附物形成单层或亚单层, 数量极少, 所提供的实验讯号易受体相分子干扰;
3. 固体表面原子的价键不饱和性;
4. 电极的非理想表面(多晶、晶界、缺陷)及高分散表面等;
5. 超强电场中的理论处理很困难;
6. 难以在电化学现场应用高真空表面测试技术.

溶液中溶剂分子对电极过程的参与表现在其与电极表面存在明显的相互作用,包括偶极与电极表面的静电吸引,偶极的极化取向等等.其在电极表面因吸附而形成的紧密溶剂化层对界面双电层的结构,溶液中物质组份的吸附以及相关的电化学过程均将产生一定的影响.其次,溶液中的离子都是溶剂化的,离子趋近电极进行氧化、还原或发生特性吸附时,均必须先经历去溶剂化过程,离子的去溶剂化涉及能量转移,从而又增加了电极过程的复杂性.

电化学研究的另一个难点是吸附组份在电极表面一般形成单层或亚单层的吸附层,其相关的实验信号极易受到体相中大量存在的溶剂分子或者同一物质组份的严重干扰.事实上,处在界面上的溶剂分子也可能直接对反应粒子的活性产生影响.从而削弱或扭曲了实验讯号的正确输出.除此而外,电极反应中还经常会产生一些中介步骤的产物(如自由基等),由于价键的不饱和性,寿命极短,不易检测.

电极过程的机理、速率与晶面的结构密切相关.通常使用的金属电极绝大多数是多晶体,其表面存在高度分散的晶粒、晶界与缺陷,由此而采集到的实验数据、仅可代表整个电极各不同晶面过程的统计平均,不能反映各不同晶面上电极过程的差别.

电极过程恰恰发生在超强电场中,这个电场对于分子内的电荷分布和价键以及反应过程都有重要影响,并可被利用以控制电极过程.然而,这对于采用量子化学和结构化学的理论处理却带来很大的困难.

由于上述的难点,无论是把理论方法或是实验技术运用到电化学系统时都会遇到不同于其他系统的特殊困难,必须结合上述的电化学的特点、优势和难点加以改进,才能顺利运用.诚然,实际的改进、运用的确是困难些,因而时机也必然来得迟些,但为了将电化学的基础研究推上分子水平的台阶,克服重重难关是具有重大意义而且不可避免的.

3 电化学基础研究向分子水平的飞跃

从本世纪五十年代起,人们才开始注意到电化学动力学研究的重要性,在此之前,电化学家未能摆脱经典热力学观念的束缚,忽视有关动力学方面的探索.五十年代是电化学研究一次重要变革的时期.这一时期,从研究的问题对象到实验的技术方法都有许多阶段性的创新和重要进展.七十年代以来,电化学研究又经历一次更重要的变革.研究的领域迅速扩大,许多边缘学科应运而生,特别是谱学以及计算机等先进技术和结构化学以及量子化学等理论的广泛应用,更将相关的基础研究推向原子、分子水平的层次,并且已成为今后发展的必然趋向.

3.1 传统电化学研究向现代电化学的发展与比较

如果将五十年代的变革作为近代电化学研究的起点,那么,经过四十多年来的进步,今日的电化学科学研究水平已非当年可比.以下,试从几个方面分别比较现代电化学基础研究的发展及其与五十年代发展起来的传统电化学之间的不同.

传统电化学向现代电化学的发展

主要的研究体系

汞	发展为	半导体电极,氧化物电极
碳导电高聚物膜电极		化学修饰电极
Pt, 惰性金属		嵌入型电极
活性金属单晶电极		膜电极

主要的研究内容

以溶液相边界层为主	发展为	界面和固相的 边界层(包括膜)
吸附总量	发展为	吸附细节
固相‘黑盒子’	发展为	固相结构细节

主要的理论方法

宏观、唯象	发展为	微观、分子水平
经典物理化学电化学		量子化学、固态化学、固态物理等
		Raman 技术
		IR 技术

主要的研究技术

传统电化学研究技术	发展为	现场谱学+电化学调制+时间分辨
		Raman 散射技术
		IR 技术
电位-电流-时间关系	发展为	UV/vis 技术
电极阻抗		ERS 技术
		STM 技术
		光电流谱技术

主要的研究结果

过程总速率及规律性间接推测:	发展为	电荷传递机理
反应决定性步骤		光子作用
可能中间物		界面或表面膜结构细节
		缺陷、表面能级
		吸附品种、方式
		短寿命中间物,自由基、极化子

电极材料的选择和电极的制备是电化学研究的首要问题,以往研究普遍采用Pt、汞、碳和某些活性金属等一类电极,优点是材料易得,电极的稳定性和重现性一般较好.但随着学科研究领域的不断迅速扩大,上述电极已远远不能适应各类特殊体系的需要.而由现代电化学发展起来的具备各种特殊性能的研究电极,种类繁多,诸如半导体电极、氧化物电极、导电高聚物膜电极、化学修饰电极、结构明确的单晶电极、嵌入型电极以及膜电极等等,举不胜举,这些电极可分别适用于光电化学、电催化、传感器、生物电化学以及其他有关分子水平层次的研究.

其次,在传统电化学研究中,考察电极过程的发生仅注重处在(界面)溶液相边界层上反应(或吸附)粒子的电化学过程的行为规律,忽视由于电极过程的发生而可能引起的界面层结构的细节变化.而现代电化学则进一步深入到研究界面层乃至固相(包括膜)的边界层的微观状态及其对电极过程产生的影响.事实上,当金属与溶液接触时,由于界面双电层的形成以及界面电位差的存在,必将导致金属表面(向体相延伸)电子分布的变化,这也是决定界面双层特性的一个因素.比如,对固/液界面的微分电容,也应当考虑固相(如半导体)表面层的电子(密度)分布的贡献.关于对边界层固相一方的结构细节之深入探索也已逐步开展,这比起把惰性电极看成是提供或接受电子的‘黑盒子’已有很大的进步.

传统电化学研究的理论基础主要仍是应用化学热力学、化学动力学和经典力学,并从宏观的唯象方法探索电化学过程的基本变化规律,例如Nernst方程, Tafel方程,电毛细曲线的Lippmann方程等等.而现代的电化学,则是在继承传统电化学理论精华基础上,引进微观方法,从分子水平的层次寻求电化学过程变化的内在本性.其理论工具主要是量子化学,同时还必须具备统计力学、固态化学、固态物理以及有关谱学原理等基础知识.

五十年代所建立起来的电化实验方法,例如动电位扫描,循环伏安,交流阻抗……等都是最基本的传统电化学研究,其所测定的实验信息主要是电流、电位、时间三者的组合变化关系.这些实验方法至今仍然十分有用,并且自七十年代以来,在方法的基本理论和仪器的先进性方面也不断得到深化,改进与创新.但这毕竟是宏观唯象的实验方法,不能适应分子水平研究的要求.分子水平研究的最主要特点是广泛应用具有精细的能级分辨能力的各种光谱、波谱技术和具有精细的空间分辨能力的扫描探针显微技术,以探索电化学体系及其相关过程的内在微观机制.目前,被应用的波谱技术很多,主要有Raman光谱,红外(IR)光谱,紫外可见光谱,扫描探针显微技术(SPM),电子自旋共振谱(ESR)以及光电流谱等等,其相应的实验装置通常是建立谱仪、研究体系与计算机的联合测量系统,严格者还应采用现场测试,微电极、单晶电极等现代先进实验技术的配合.

传统电化学的研究内容通常都是先研究体系的宏观性质或相关过程的变化规律,例如吸附物的总量或某一电极反应的表现总速率,然后应用热力学的或动力学的基本原理间接推测吸附物的吸、脱附特性或有关电极反应的决定性步骤或可能产生的中间产物.由于受到实验方法本身的限制,不可能进一步深入了解研究对象的内在微观本性.现代电化学正好能从这方面弥补传统电化学的不足,其研究着眼于微观的机理、结构和行为.目前,主要的内容有电极反应的电荷传递机理;光电化学中的光子作用机理;界面或表面膜的结构细节、金属电极表面的缺陷与表面能级;界面层上吸附物的能量状态与空间取向;电极反应短寿命的中间物、自由基,并在研究中希冀通过实验捕捉更为直接的信息证据.

3.2 达到分子水平研究之困难及对策

现代重大高科技领域的崛起迫切要求开拓各类新型的电化学体系,传统的电化学研究手段及其应用技术已远远不能适应今日高科技的要求.从分子水平的层次研究诸如电化学吸附、电催化乃至电极的晶面结构效应等一系列问题是进一步提高电化学基础理论及其应用水平的有效途径.分子水平研究(包括量子电化学)无疑是现代电化学科学基础研究发展的必然方向.至今,在应用微观的理论和研究方法研究界面结构、界面动态学以及电极过程动力学等方面也都分别取得了许多有意义的重要成果.1995年国际电化学会(ISE)年会将〈电化学界面的原子、分子观〉列为会议的特别专题,表明这一研究领域已在国际同行中引起深切关注.

然而,由于电化学体系的特殊性和复杂性,深入达到分子水平的层次尚有许多理论方面和实验技术的困难,对此,相关的对策是:

达到分子水平研究的对策

(1) 现有实验技术的改进

光谱检测灵敏度提高:

光源(强度、单色性、窄脉冲、光纤)

波长快速扫描

多道检测

电位调制谱学技术——微弱信号加电位调制后进一步提高检测下限

(2) 新的实验技术的建立和发展

例如:光电流谱和光阻抗谱

SPM,SECM 等

各种技术的联用

(3) 固体表面量子化学的建立和发展

固体表面的原子簇模拟

电极电位变化、Fermi 能级变化与过剩电荷的关联

要尽可能提高现有实验方法的灵敏度,稳定性和选择性,建立更加适用于微观研究的实验系统.例如,对形成单层或亚单层的吸附物种,采用表面增强拉曼光谱(SERS)即可有效地消除溶液体相中同一物种的严重干扰,突出吸附分子的响应信号(表面增强因子 $10^3 \sim 10^6$ 倍).如果是电位平均(电位调制)表面增强拉曼光谱(PASERS),还可获得一些常规SERS难以获得的动态信息,这是目前研究表面吸附的新手段.但对非SERS活性金属,则只能探索通过诱导使非SERS活性金属获得SERS活性的各种条件.采用FTIR(傅里叶变换红外光谱)同样可以获得分子振动能级的丰富信息,而且不受SERS活性的限制,但因为没有表面增强因子,所以来自体相的信号干扰很严重,通常只得到相应两个电位谱图的差谱,解释图谱时有一定的困难.

通过对光学系统(光源、强度、单色性、窄脉冲)等的改进,特别是在谱学研究中运用电化学调制技术即可进一步提高对微弱信号检测的灵敏度(下限).例如电化学调制时间分辨紫外可

见光谱、电化学扫描隧道显微技术(ECSTM)以及光电流谱、光阻抗谱等一系列实验系统的建立,都已在实际研究中发挥良好作用.另一成功的实例是运用光纤技术建立拉曼光谱和STM(扫描隧道显微技术)联用系统,这一实验装置可同时探测电极的表面形貌和采集表面吸附物种的拉曼信息,是联合发挥两种表面科学技术各自特长的创新.

为了研究不同晶面的实验信息,应当用单晶电极并采取现场(原位)技术以代替结构不明确的多晶或非晶电极和通常的非原位测试,但具备理想规定晶面的单晶电极制备以及符合标准的高真空系统之建立,除其设备外,还要有高度熟练的实验技能.

此外,在理论方法上,必须广泛应用结构化学的理论.目前关于量子电化学的研究还不十分普遍,并且明显地落后于对体相或气/固界面的量子化学的研究.但在某些方面,如依据量子化学理论模拟金属表面和电极电位的变化,进而计算诸如吸附分子的取向、吸附键的强度和吸附分子振动频率随电位的变化关系等等,也已取得一定成果.总而言之,这是今后须要加强的研究领域.

3.3 向分子水平研究飞跃的时机已经成熟

七十年代以来,电化学科学的发展有两个引人瞩目的特点,一是许多边缘领域纷纷兴起,二为开始进入原子、分子水平的研究.随着现代科学技术的不断进步,至今分子水平的研究已经有了很大的进展并达到相当的高度.在1995年国际电化学会(ISE)年会上,提交的912篇学术论文中就有122篇列入‘电化学界面的原子、分子观’这一特别专题,占总数之13%强.实际上,在其它分学科论题如‘物理化学’、‘腐蚀与表面技术’或‘电化学新材料’等方面,也有许多研究融合了分子水平的方法,许多有意义的研究成果或新的发现都与分子水平的实验技术有关.综观今日电化学,分子水平的研究已经受到广泛普遍的重视,而其相应的实验手段和理论工具也正不断向前发展创新之中.可以认为,现代电化学科学向分子水平飞跃的时机已经逐步成熟.

Developments of Fundamental Studies in Modern Electrochemistry

—— A Lecture for the National Advanced Workshop of Modern Electrochemistry

Tian Zhaowu Su Wenduan

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface,
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract This paper is a lecture notes spoken by profesor Tian to the national advanced workshop of modern electrochemistry. The developments of fundamental studies of modern electrochemistry are reviewed. outline of this subject as follows.

1. Importance of science and technology in electrochemistry
 - 1.1 Electrochemical phenomena exist every where in nature
 - 1.2 Extensive applications of electrochemical technology
2. Electrochemical systems and researches
 - 2.1 Characteristics
 - 2.2 Advantages
 - 2.3 Difficulties
3. Advance the modern electrochemical fundamental study at atomic-molecular level
 - 3.1 Comparisons between traditional and modern electrochemical studies
 - 3.2 Puzzles and strategy on the molecular-level study
 - 3.3 Leap on molecular-level study —— Opportunities

Key words Electrochemistry, Atomic-molecular level, Fundamental study

References

- 1 田昭武. 探讨电化学界面的原子分子世界, 电化学, 1995, 1: 1
- 2 查全性, 陆君涛. 结合实际发展电化学科学, 电化学, 1995, 2: 115
- 3 林仲华等, 不断创新电化学方法, 电化学, 1995, 3: 237
- 4 林仲华等编著, 田昭武审, 电化学中的光学方法, 北京, 科学出版社, 1990
- 5 ISE Extended Abstracts, 46th Annual meeting, Xiamen, China, 1995