

电化学科学和技术

固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学系

中科院院士 田昭武

博士生导师 林仲华

摘要 本文简要评述电化学科学技术研究和发展的主要领域,包括:界面电化学,电催化,光电化学,生物电化学,近代电化学研究方法,化学电源,电镀,电解,材料腐蚀的电化学控制,电化学传感器和电化学微细加工。

第 46 届国际电化学会(ISE)年会将于 8 月 27 日至 9 月 1 日在厦门召开,这是我国第一次主办大型国际电化科学术会议。大会筹备处已收到来自欧、美、亚、澳、非五大洲 53 个国家 907 篇论文。厦门市政府对本届 ISE 年会高度重视,予以全力支持,这也是大会取得圆满成功的有效保证。

电化学是一门研究电子导体/离子导体、离子导体/离子导体的界面结构、现象和化学过程的科学,是多学科,具有重要应用背景和前景的学科。在电化学基础上开拓的电化学技术,支撑了电池、电镀、电解冶炼和电解合成、电解加工、材料腐蚀的控制等重要的产业部门。在支撑文明社会的能源、材料、生命、信息和环境等的科学技术中,电化学占有重要地位。

第 46 届 ISE 年会在我国召开,从一个侧面反映了我国电化科学研究水平和电化科学研力量在国际电化科学界占有一席之地。以下,我们对电化科学和技术近代发展的主要领域作一简要的评述。

电化科学

1. 界面电化科学

电化科学界面的微观结构、界面吸附、界面动力学及理论处理,构成了当代电化科学的基础。

电化科学界面微观结构

电化科学界面存在双电层,由 Grahame 修正后的双电层模型——GCGS(Gouy—Chapman—Grahame—Stern)模型是近代双电层理论的基础。GCGS 模型认为双电层由紧密层和分散层构成。六十年代以来,双电层模型重视了界面区溶剂分子层的研究,在此基础

上发展了比较有代表性的 BDM(Bockris—Devanathan—Muller)模型。电化科学家们正致力于建立电化科学界面微观模型,即电化科学界面电子结构和原子水平空间结构的模型。让人们“窥视”界面区中原子、离子、分子、电子等的排列,粒子间的相互作用,界面电场的建立,界面电位的分布,电极表面的微结构及表面重建,表面态,以及界面对电化科学过程途径和速度的控制作用,为期不会太远。

电化科学界面吸附

电化科学界面吸附是电化科学界面的重要现象,在电化科学的应用中有着重要的作用。并且电化科学中的吸附解离或缔合,电极反应中间物的吸附,直接控制着反应机理和动力学。七十年代以前,对吸附等温线、吸附力能学和吸附动力学的宏观唯象研究开展得相当充分,实验技术主要采用电毛细管曲线、微分电容曲线等方法。谱学电化科学技术和扫描探针技术使界面吸附的研究提高到分子水平,并且提供了更加丰富的信息。对吸附物种的识别,吸附键本质的认识,吸附引起的电极表面重建,吸附分子的空间取向,吸附自由能,吸附分子与溶液分子间的交换速度,吸附态在电极反应中的作用,吸附分子的结构效应,共吸附,吸附分子间的相互作用,界面电场对吸附分子行为及光谱数据的影响等方面,正在活跃地开展研究。分子在单晶电极上的吸附行为倍受重视,它将为电化科学界面分子吸附理论处理提供更为严格的实验数据。

电化科学界面动力学

大约从本世纪四十年代起,电极过程动力学逐步成为电化科学理论基础的主要发展方向,到六十年代初,对电极过程的基本规律已有比较全面、系统的理解,迄今已建立成熟的唯象理论(如 Bronsted—Polanyi 电化科学反应活化能表达式,流体动力学边界层理论等),也积累许多具体电极过程的机理和动力学数据。电化科学界面动力学主要从微观上研究电化科学界面电

荷传递反应和行为,是电极过程动力学研究的新进展。其研究内容包括:从实验上探测电极反应过程中处于平衡中的各种分子的能学、结构及反应活性,这些分子由一种结构转变为另一种结构时的机理细节,并引进分子间的相互作用(尤其是溶剂分子的作用)及界面电场的影响;利用现场谱学电化学技术监测电极反应的中间物分子,中间态,激发态,在分子水平上认识具体电极反应的机理,揭示电极反应的微观规律。

理论界面电化学

电化学界面吸附和电极反应中电荷传递反应的量子力学及统计力学处理(主要是前者)构成理论界面电化学的主要内容。电化学界面上电荷传递反应是电极反应中最主要的基元反应。电化学界面吸附也常常包含界面上的电子传递,根据电极相的电子轨道与电解质相中的电子给体或受体的电子轨道间相互作用的强弱,电子传递反应分成弱相互作用和强相互作用两类。弱相互作用电子传递反应目前有两种量子力学处理理论:连续介质理论(也称溶剂扰动理论或静电理论)和分子理论(也称热活化理论或热理论)。连续介质理论建立在 Marcus 的溶液扰动引起活化的理论(绝热的半经典处理)基础上,并以与时间相关的微扰理论描述跃迁几率,其中比较流行的是 LDK (Levich-Dognadze-Kuznetsov)理论(非绝热量子力学处理),计算方法主要根据密度矩阵理论。分子理论不如连续介质理论应用得广泛。这个理论对电荷传递反应活化过程的处理类似气相反应,电子传递过程依靠隧道效应,并采用 WKB (Wentzel-Krammer-Brillouin)近似计算跃迁几率。分子理论还力求同时考虑强相互作用。在对质子传递反应的研究中, Ovchinnikov 和 Benderskii 提出将上述两个理论结合起来的新模型。强相互作用电子传递反应包含化学吸附中间步骤。固体表面物理化学在处理固体表面的化学性能和电子性能方面,主要有表面分子模型和能带模型。固体表面成键吸附的量子力学处理主要采用簇模型、半无限晶体近似和相互作用表面分子模型等三种近似法来描述成键的能量和轨道特征。电化学界面强相互作用的量子力学处理比一般固体表面吸附的量子力学处理更加复杂,还必须考虑界面电场和极性溶剂分子的作用。当前,主要是各种 X₁ 方法,ASED-MO 和自洽场从头计算等量子化学计算方法及簇模型,在界面电化学的量子力学处理中得到比较广泛的采用。

2. 电催化

电催化是电化学和催化的边缘领域,是在五十年代末燃料电池技术研究的刺激和要求下发展起来的。但是,当代电催化反应研究的范围已远远超过燃料电池中的催化反应,具有催化活性的电极表面可以引入一个新的化学合成领域。已进行的电催化研究,促使初步揭示电催化剂活性和选择性的决定因素和提出一些带有普遍性的规律。但是,迄今已总结的电催化规律多数是依据常规催化原理提出的,电催化同常规催化有许多相似性,两者间的关联在许多场合是合理的,不过电催化剂既能传输电子,又能对反应底物起活化作用或者促进电子传递反应的速度,电极电位可以方便地改变电化学反应的方向、速度和选择性。因此应当研究电催化反应的特殊规律,并且对电催化反应的研究还有待于提高到分子水平。现场谱学技术(包括扫描隧道显微镜技术,简称 STM)可以帮助获得电催化反应的分子信息和电催化剂的微结构,该技术联合分子探针,可用以探测电催化剂的表面电子结构的变化及其与电催化反应吸附中间物分子间的相互电子作用。可以利用化学修饰电极在电极表面设计、裁剪特定的活性基团(或表面位)及反应的分子环境,实现电催化反应的高活性和高选择性。

3. 光电化学

尽管近期内不可能解决光电化学应用太阳能转换存贮的实用技术,并且液结太阳能电池(PEC)尚无法与硅固体结太阳能电池竞争。但是七十年代以来光电化学的广泛研究,已促进了电化学理论和电化学与固体物理、光化学、光物理诸学科交叉领域的迅速发展,况且光电化学在太阳能转换为化学能,即光电转



(左:本文作者 田昭武 右:厦门大学校长 林祖赓)

换和光催化合成方面,在传感器、光电显色材料和信息存贮材料方面,在医学上用以灭菌、杀死癌细胞等方面,仍然展示出广阔的应用前景。光电化学领域正在着重开展光电化学过程的电荷转移和能量转移的研究。

4. 生物电化学

生物电化学是在分子水平上研究生物体系荷电粒子(还可能包括非荷电粒子)运动过程所产生的电现象的科学。青蛙肌肉“动物电”现象的发现播下生物电化学种子,七十年代以来生物电化学有了爆炸式的发展。正开展的研究包括:

生物体系和生物界面的电位

生物体系普遍存在电位,研究生物体系和生物界面电位来源及定量描述,将有助于理解生物体系和生物界面的结构、性质及生命活动过程。研究在三方面展开:生物分子的电位;生物分子或者生物分子集合的界面结构和界面电位,尤其是生物膜的界面结构和界面电位;生物膜的跨膜电位。

生物分子电化学

利用近代电化学研究技术模拟生物分子在生命活动过程的作用和变化是生物电化学中新兴的领域。蛋白质、核酸、多糖和核蛋白等生物大分子的表征,蛋白质和核酸各自的分离及提纯,生物大分子在溶液中的离子平衡、构象转变及药物和染料的络合作用的研究,都已取得一定的成功。生物体内进行的化学反应绝大部分是氧化还原反应,蛋白复合物、电子载体蛋白、固定在电子载体蛋白分子中的辅基以及其它卷入电子传递反应的生物分子,它们本身的电子传递机理,正在利用电化学理论和研究技术有效地进行研究。生物体系中还存在多种低分子量生物活性有机化合物,例如邻苯二酚胺(catecholamines),吩噻嗪(phenothiazines),生物醌(biological quinones),嘌呤(purines)类衍生物等,电化学研究技术正在成功地应用于对它们的氧化还原行为进行研究。

生物电催化

生物电催化研究酶对生物体系中电化学反应的催化作用。研究内容主要包括:酶的结构和性能,酶固定化方法;在电极-电解质界面酶的电化学行为和氧化还原反应机理;酶促反应同电化学的关联方法,尤其是酶在固定化电子递体或促进剂的电极上的电催化反应;酶电催化的应用,特别是酶作为高专一性电化学生物传感器,酶在能源转换和存贮中的应用。

光合作用

光合作用实际上是所有生物的生命过程所需能量的最初来源。光合作用敏化剂叶绿素分子的激发态,激发态的反应、能量转换过程及模型,初级电荷分离及其后的二级反应,CO₂的并入和还原,光合氧的来源等,都可以利用电化学方法研究。光合作用的各个步骤也可能利用电化学系统模拟。

活组织(in living entities)电化学

利用对离子和氧化还原反应敏感的染料作指示剂可间接测定细菌的电位和离子浓度,以探测细胞中的离子行为。微生物电化学有重要作用,如微生物燃料电池,利用电化学技术杀死微生物以净化水等。

电化学为电生理学,例如兴奋细胞的刺激,膜电位的控制,离子电渗疗法,脑电图、心电图等的研究提供基础。还可用电流来修饰活细胞,利用电脉冲进行细胞膜打孔、细胞电融合和电打孔基因摄取等。

5. 近代电化学研究方法

电化学发展历史清楚地表明,每当电化学实验技术和方法原理有了突破性的发展,电化学的研究水平随之突跃到新台阶。

传统电化学研究技术

电化学稳态和暂态研究技术已有相当成熟的发展,传统电化学研究技术将为电极过程动力学,电分析化学,电化学传感器和其它电化学检测技术研制提供实验技术和方法原理,研究正朝着更加定量,高空间分辨率,快速响应,高信噪比及高灵敏度等方向发展。当前正在研究的主要有:电极边界层模型及传输理论,电化学中的计算机数字模拟技术和曲线拟合技术的通用软件包,微电极和超微电极技术及其理论,电化学噪音及其理论,扫描电化学显微技术,电化学中微弱信号检测及处理技术,微机控制的电化学仪器。

谱学电化学技术

七十年代以来,已建立的现场谱学电化学技术如:激光拉曼散射光谱法[尤其是表面增强拉曼散射(SERS)],红外反射光谱法,紫外可见透射和反射光谱法,光电流谱法(包括激光点扫描微区光电化学技术),椭圆偏振光技术,顺磁共振波谱法,穆斯堡尔谱法,光声和光热谱法,X-射线衍射法,外延X-射线吸收精细结构技术等。发展趋势是进一步完善已建立的现场谱学电化学技术,发展适合于动态过程研究的

时间分辨、空间分辨的谱学电化学技术,研制电化现场扫描探针显微技术,发展联用的谱学电化学技术,发展电化学体系与高真空表面分析技术间的转移技术。同时,加快发展电化学界面光谱理论,揭示在电化学界面低频强电场作用下的表面光谱规律。

电化学技术

1. 化学电源

电池(即化学电源)的类型繁多,大体有锌锰,铅酸,镍镉和镍氢,锌银和锌镍,锂电池,金属空气电池及燃料电池等系列。例如我国火箭上使用的直流电源均为规格各异的人工激活干荷二次锌银电池,卫星上使用锌银电池、镍镉电池,导弹上使用锌银电池。电动汽车的研制正普遍受到重视,电池是卡住电动汽车商品化的首要问题,主要考虑选择二次电池和燃料电池。其中二次电池按其开发风险度分为高、中、低三档,低档为铅酸电池、钠硫电池,中档为镍氢电池,高档为锂二硫化铁电池;燃料电池比较适用的是质子交换式燃料电池。展望21世纪,镍氢电池、锂电池(尤其是锂二次电池和锂离子二次电池)和先进的燃料电池可能是电池技术的主流。

2. 电镀

汽车、电子等行业和新材料、新能源等领域对电镀技术的发展起了积极的推动作用。耐蚀性锌基合金电镀技术广泛应用于汽车工业,据估计有50%的汽车车身用镀锌钢材制造;在电子工业中,塑料器件电镀,电沉积法或化学镀制备磁性薄膜,芯片及其包装中微米、亚微米宽导线的微细电镀等技术受到高度的重视;太阳能利用中,在铝等金属板上电镀黑镍或黑铬技术已商品化;电沉积法制备化合物半导体膜技术、超导薄膜技术,存在应用潜力。

3. 电解

金属的电解冶炼和精炼

大多数非铁基金属,例如铝、铜、锌、碱金属、碱土金属等都由电解技术冶炼或精炼。研究低耗能、高效率和高空产率的电解技术是这一领域主要方向。

电无机合成

氯碱工业,水的电解及电无机合成强氧化性酸技术有可能在电流密度可变下运行,因此可利用电厂的非峰电力。节能仍然是这一技术主要研究方向。具有电催化性能的几何尺寸稳定阳极(DSA)(例如钛基二氧化钌电极等多种过渡金属氧化的电极)和隔膜的研

究,对节能和提高效率卓有成效。

有机电解合成

估计用有机电解合成方法生产的产品在一百种左右。1991年第二届IUPAC有机化学新技术展望学术会议上,有机电解合成与生物化学和新催化反应等同列为今后作为提高资源有效利用率和保护环境的手段。但是由于有机电解合成目前存在电能消耗较大,时空产率较低和产品分离困难等缺点,因此在大规模生产中还难与催化合成技术竞争。发展的策略是着重研究精细化工和医药生产中的有机电解合成反应,加强电解合成使用的电极的研究,并引入电催化合成机制。

4. 材料腐蚀的电化学控制

材料腐蚀的控制技术包括腐蚀的监测、材料寿命的预测、腐蚀的防护、材料表面的耐蚀处理,耐蚀材料的设计等。因为金属材料的腐蚀主要是电化学过程,所以材料腐蚀控制技术虽然涉及多门科学技术,但是电化学控制技术仍是行之有效的技术,例如涂层,缓蚀剂,牺牲阳极保护,外加电流保护,金属表面钝化处理,离子注入法制备耐蚀表面,腐蚀监测的电化学和现场谱学技术等等。

5. 电化学传感器

传感器是信息技术的支柱之一,电化学传感器在传感器中占有重要的地位。各种气相、液相和生物电化学传感器可以提供灵敏度高、选择性好、可靠耐用廉价的检测技术。例如汽车的高温排放气中SO₂的小型传感器,NO,NO₂,H₂S有毒气体的便携式监测器,临床化验电解质的离子选择电极,生物医学上使用的各种酶电极,受体电极,生物组织电极,微生物电极等等。

6. 电化学微细加工

传统的电化学微加工技术包括电解微细加工,电解磨削微细加工,电解抛光微细加工和电铸微细加工等。目前,正在发展超微刻蚀、复制加工技术,例如投影刻蚀技术,激光增强金属沉积技术,激光增强刻蚀技术,扫描粒子(电子,离子等)束技术,扫描隧道显微技术,扫描电化学显微技术和可应用于纳米级三维图形批量复制的约束刻蚀技术。电化学纳米加工技术可能成为21世纪的微电子技术和微机电系统技术的支柱之一。

(参考文献11篇,此略。)