

## 第九章 电解与极化作用

教学目的：

通过本章学习使学生理解电极极化的原因及应用，并能计算一些简单的电解分离问题。

教学要求：

了解分解电压的意义。

了解产生极化作用的原因。了解超电势在电解中的作用。能计算一些简单的电解分离问题。

了解金属腐蚀的原因和各种防腐的方法。

了解化学电源的类型及应用。

教学重点和难点

电极极化的原因，实际析出电势的求算和电解分离。

教学内容：

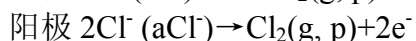
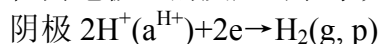
### § 9.1 分解电压

使电能转变成化学能的装置称为电解池。当直流电通过电解质溶液，正离子向阴极迁移，负离子向阳极迁移，并分别在电极上起还原和氧化反应，从而获得还原产物和氧化产物。若外加一电压在一个电池上，逐渐增加电压直至使电池中的化学反应发生逆转，这就是电解。

实验表明，对任一电解槽进行电解时，随着外加电压的改变，通过该电解槽的电流亦随之变化。

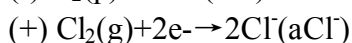
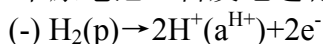
例如，使用两个铂电极电解 HCl 溶液时，改变可变电阻，记录电压表和电流表的读数，则可测量电解槽两端电位差与电流强度的关系曲线。开始时，当外加电压很小时，几乎没有电流通过电解槽；电压增加，电流略有增加；当电流增加到某一点后，电流随电压增大而急剧上升，同时电极上有连续的气泡逸出。

在两电极上的反应可表示如下：



当电极上有气泡逸出时， $\text{H}_2$  和  $\text{Cl}_2$  的压力等于大气压力。

电解过程分析：当开始加外电压时，还没有  $\text{H}_2$  和  $\text{Cl}_2$  生成，它们的压力几乎为零，稍稍增大外压，电极表面上产生了少量的  $\text{H}_2$  和  $\text{Cl}_2$ ，压力虽小，但却构成了一个原电池（自发地进行如下反应）



此时，电极上进行反应的方向正好与电解所进行的反应的方向相反。它产生了一个与外加电压方向相反的反电动势  $E_b$ 。由于电极上的产物扩散到溶液中了，需要通过极微小的电流使电极产物得到补充。继续增大外加电压，电极上就有  $H_2$  和  $Cl_2$  继续产生并向溶液中扩散，因而电流也有少许增加，相当于 I-E 曲线上的 1-2 段。此时由于  $p_{H_2}$  和  $p_{Cl_2}$  不断增加，对应于外加电压的反电动势也不断增加，直至气体压力增至等于外界大气压力时，电极上就开始有气泡逸出，此时反电动势  $E_b$  达到最大值  $E_{b, \max}$  将不再继续增加。若继续增加外加电压只增加溶液中的电位降  $(E_{\text{外}} - E_{b, \max}) = IR$ ，从而使电流剧增，即相当于 I-E 曲线中 2-3 段的直线部分。将直线部分外延到  $I=0$  处所得的电压就是  $E_{b, \max}$ ，这是使某电解液能连续不断发生电解时所必须的最小外加电压，称为电解液的分解电压。

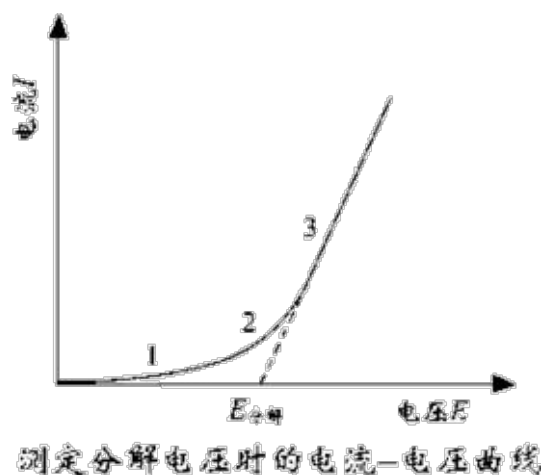


图 9.2 测定分解电压时的电流-电压曲线

从理论上讲  $E_{b, \max}$  应等于原电池的  $E(\text{可逆})$ ，但实际上  $E_{b, \max}$  却大于  $E(\text{可逆})$ 。这是由两方面的原因引起的。一是由于电解液、导线和接触点都有一定的电阻，欲使电流通过必须用一部分电压来克服  $IR$  电位降，这相当于把  $IR$  的电耗转化为热。二是由于实际电解时在两个电极上进行的不可逆电极过程所引起，即要使正离子在阴极析出，外加的阴极电势一定要比可逆电极电势更负一些，使负离子在阳极析出，外加的阳极电势一定要比可逆电势更正一些。我们把由于电流通过电极时，电极电势偏离可逆电极电势的现象称为极化现象。

实际上 I-E 曲线上分解电压的位置不能确定的很精确，且 I-E 曲线并没有十分确切的理论意义，所得到的分解电压也常不能重复，但它却很有实用价值。

电解质的分解电压与电极反应有关。例如一些酸、碱在光滑铂电极上的分解电压都在 1.7 V 左右。它们的分解电压基本上和电解质的种类无关，这是因为这些酸、碱的电解产物均是  $H_2$ （阴极）和  $O_2$ （阳极）。它们的理论分解电压都是 1.23 V，由此可见，即使在铂电极上， $H_2$  和  $O_2$  都有相当大的极化作用发生。

氢卤酸的电压都较 1.7 V 小，而且其数值各不相同，这是因为在两电极上出现的产物是氢卤酸的分解物。电极反应和电解产物不一样，自然，分解电压也就有差异了。

小结：我们把使某种电解质开始电解反应时所必须施加的最小电压，称为该电解质的分解电压。理论分解电压也称为可逆分解电压，等于可逆电池电动势。但实际工作中电解以一定速率进行，过程已不可逆。这时的分解电压  $E(\text{实}) > E(\text{理})$ ，原因是：当电流通过时，电极有极化作用，电路有电阻。实验表明：电解不同的电解质，如果电极反应相同，分解电压基本相同。

## § 9.2 极化作用

### 一、极化现象

我们已经知道，无论是对水的电解，或是其它物质的电解，它们的分解电压总是大于计算得到的可逆电动势。这是因为当电流通过电极时，每个电极的平衡都受到破坏，使得电极电位偏离平衡电位值。这种在电流通过电极时，电极电位偏离平衡值的现象，称为电极的极化。极化现象的出现，以及溶液中存在着一一定的欧姆电位降，这些都是分解电压大于可逆电动势的原因。

实际分解电压可表示为： $E(\text{分解})=E(\text{可逆})+E(\text{不可逆})+IR$

式中， $E(\text{可逆})$ 是指相应的原电池的电动势，即理论分解电压； $IR$  由于电池内溶液、导线和接触点等电阻所引起的电势降； $E(\text{不可逆})$ 则是由于电极极化所致，

$E(\text{不可逆})= \eta(\text{阴})+ \eta(\text{阳})$ ,

$\eta(\text{阴})$ 和  $\eta(\text{阳})$ 分别表示阴、阳极上的超电势。

当电极上无电流通过时，电极处于平衡状态，此时的电势为  $\phi(\text{平})$ （平衡电势），随着电极上电流密度（ $I/S$ ）的增加，电极的不可逆程度愈来愈大，其电势值为  $\phi(\text{平})$ 的偏差也越大，通常可用极化曲线（即描述电流密度与电极电势间关系的曲线）来描述这种偏离程度。

为了明确地表示出电极极化的状况，常把某一电流密度下的  $\phi(\text{不可逆})$ 与  $\phi(\text{平})$ 之间的差值称为超电势。由于超电势的存在，在实际电解时要使正离子在阴极上析出，外加于阴极的电势须更负于可逆电极；要使负离子在阳极析出，外加于阳极电势比可逆电极电势更正一些。

下面我们将讨论引起电极极化的原因。

当电流通过电极时，为什么会发生阳极电势升高、阴极电势降低的电极极化现象呢？这是因为当有电流  $I$  过电极时，发生一系列的过程，并以一定的速率进行，而每一步都或多或少地存在着阻力。要克服这些阻力，相应地各需要一定的推动力，表现在电极电势上就出现这样那样的偏离。

按照极化产生的不同原因，通常可简单地把极化分为两类：电化学极化和浓差极化。将与之相应的超电势称为电化学超电势（或活化超电势）和浓差超电势。

一般说来，可将产生超电势的原因归纳为以下三点：

(1)浓差超电势：在电解过程中，由于电极表面附近的离子在电极上发生反应而析出，结果使表面浓度与溶液体相浓度的不同所造成的反电动势叫做浓差超电势。

(2)电化学超电势（或活化超电势）：由于参加电极反应的某些粒子缺少足够的能量来完成电子的转移，因此需要提高电极电势，这部分提高的电势叫做活化超电势。它与电极反应中某一个最缓慢步骤的反应活化能有关，故有此名。

(3)电阻超电势：当电流通过电极时，在电极表面或电极与溶液的界面上往往形成一薄层的高电阻氧化膜或其它物质膜，从而产生表面电阻电位降，这个电位降称为电阻超电势。这种情况不具有普遍意义，因此我们只讨论浓差极化和电化学极化。

### 二、浓差极化

当有电流通过电极时，若在电极—溶液界面处化学反应的速率较快，而离子在溶液中的扩散速率较慢，则在电极表面附近有关离子的浓度将会与远离电极的溶液本体溶液中有所不同。

现以  $\text{Ag}|\text{Ag}^+$  为例进行讨论。

将两个银电极插到浓度为  $c$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液中进行电解，阴极附近的  $\text{Ag}^+$  沉积到电极上去 ( $\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$ )，使得该处溶液中的  $\text{Ag}^+$  浓度不断地降低。若本体溶液中的  $\text{Ag}^+$  扩散到该处进行补充的速度赶不上沉积的速度，则在阴极附近  $\text{Ag}^+$  的浓度  $c_e$  将低于本体溶液浓度  $c$  (电极附近是指电极与溶液之间的界面区域，在通常搅拌的情况下其厚度不大于  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  cm)。在一定的电流密度下，达稳定状态后，溶液有一定的浓度梯度，此时  $c_e$  具有一定的稳定值，就好象是电极浸入一个浓度较小的溶液中一样。此浓差极化数值与浓差大小有关，即与搅拌情况、电流密度等有关。

$$\varphi_R = \varphi^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{c}$$

当无电流通过时，电极的可逆电势由溶液本体浓度  $c$  所决定。

$$\varphi_I = \varphi^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{c'}$$

当有电流通过时，若设电流密度为  $j$ ，电极附近的浓度为  $c_e$ ，则电极电势由  $c_e$  决定。

$$c'_{\text{阴}} < c \quad \eta_{\text{阴}} = \varphi_R - \varphi_I = \frac{RT}{F} \ln \frac{c}{c'}$$

两电极电势之差即为阴极浓差超电势

$$c'_{\text{阳}} > c \quad \eta_{\text{阳}} = \varphi_I - \varphi_R = \frac{RT}{F} \ln \frac{c'}{c}$$

由此可见，阴极上浓差极化的结果是使阴极的电极电势变得比可逆时更小一些。同理可以证明在阳极上浓差极化的结果使阳极电势变得比可逆时更大一些。

为了使超电势都是正值，我们把阳极的超电势  $\eta_{\text{阳}}$  和阴极的超电势  $\eta_{\text{阴}}$  分别定义为

$$\eta_{\text{阴}} = \varphi_{R,\text{阴}} - \varphi_{I,\text{阴}}$$

$$\eta_{\text{阳}} = \varphi_{I,\text{阳}} - \varphi_{R,\text{阳}}$$

浓差超电势的大小是电极浓差极化程度的量度。其值取决于电极表面离子浓度与本体溶液中离子浓度差值之大小。因此，凡能影响这一浓差大小的因素，都能影响浓差过电势的数值。例如，需要减小浓差超电势时，可将溶液强烈搅拌或升高温度，以加快离子的扩散；而需要造成浓差过电势时，则应避免对于溶液的扰动并保持不太高的温度。

离子扩散的速率与离子的种类以及离子的浓度密切相关。因此，在同等条件下，不同离子的浓差极化程度不同；同一种离子在不同浓度时的浓差极化程度也不同。极谱分析就是基于这一原理而建立起来的一种电化学分析方法，可用于对溶液中的多种金属离子进行定性和定量分析。

### 三、电化学极化（或活化极化）

假定溶液已搅拌得非常均匀或者已设法使浓差极化降低至可以忽略不计，同时又假定溶液的内阻以及各部分的接触电阻很小，均不予考虑，则从理论上讲要使电解质溶液进行电解，外加的电压只需略微大于因电解而产生的原电池的电动势就行了。但是实际上有些电解池并不如此。要使这些电解池的电解顺利进行，所加的电压还必须比该电池的反电动势大才行，特别是当电极上发生气体的时

候。我们把这部分能使电解顺利进行的额外电压称为电化学超电势（或称为活化超电势）。显然，活化超电势是由于电极反应是分若干步进行的，这些步骤中可能有某一步反应速率比较缓慢，需要比较高的活化能导致的。活化超电势的大小是电极活化极化的量度。

析出电势和超电势是对个别电极而言的，

$$\phi(\text{阳, 析出}) = \phi(\text{阳, 可逆}) + \eta(\text{阳})$$

$$\phi(\text{阴, 析出}) = \phi(\text{阴, 可逆}) - \eta(\text{阴})$$

分解电压是对整个电解池而言

$$E(\text{分解}) = \phi(\text{阳, 析出}) - \phi(\text{阴, 析出}) = E(\text{可逆}) + \eta(\text{阳}) + \eta(\text{阴})$$

#### 四、氢超电势

研究电化学极化是从研究氢超电势开始的。研究氢超电势不仅对电极过程研究的理论发展起了重要的作用，而且对实际生产也有着十分重要的作用。许多电化学工业都和氢在阴极上的析出有联系，由于氢超电势的存在，直接对工业生产发生了利害关系。例如在电解水制氢和氧时，由于超电势的存在，增加了电能的消耗。但事物都是一分为二的。极谱分析法就是利用氢在汞阴极上有很高的超电势，才实现了对溶液中金属离子的分析测定。又如利用氢在铅上有较高的超电势，才能实现铅蓄电池的充电。因此，我们着重讨论有关氢超电势的一些问题。

##### 1、影响氢超电势的因素

根据对很多有关实验数据的分析，发现氢超电势与电流密度，电极材料、电极表面状态、溶液组成、温度等有密切关系。

早在 1905 年，Tafel 提出了一个经验式，表示氢超电势与电流密度的定量关系，称为 Tafel 公式  $\eta = a + b \ln j$

式中  $j$  是电流密度， $a$ ， $b$  是常数。其中， $a$  是  $j$  等于  $1 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  ( $10000 \text{ Am}^{-2}$ ) 时的超电势值，它与电极材料、电极表面状态、溶液组成以及实验温度等有关。

$b$  的数值对于大多数的金属来说相差不多，在常温下接近于  $0.050 \text{ V}$ 。如用以 10 为底的对数， $b \approx 0.116 \text{ V}$ 。意味着， $j$  增加 10 倍， $\eta$  约增加  $0.116 \text{ V}$ 。氢超电势的大小基本上决定于  $a$  的数值，因此  $a$  的数值愈大，氢超电势也愈大，其不可逆程度也愈大。

如用  $\eta$  为纵坐标， $\ln j$  为横坐标作图，Tafel 关系是一条直线。

若  $j$  很小时，若按 Tafel 关系， $\eta \rightarrow \infty$ ，这当然不对。因为当  $j \rightarrow 0$  时，电极的情况接近于可逆电极  $\eta = 0$ 。 $j$  较低时， $\eta$  与  $j$  的关系可表示为  $\eta = \omega j$ ， $\omega$  值与金属电极的性质有关，可表示在指定条件下氢电极的不可逆程度。

##### 2、氢超电势产生的机理

关于氢在阴极电解时的机理的研究，从本世纪三十年代开始有了很大的发展，提出了不同的理论，例如迟缓放电理论和复合理论等。在不同的理论中也有些共同点，如：都提出  $\text{H}^+$  的放电可分为几个步骤进行。有

- (1)  $\text{H}_3\text{O}^+$  从本体溶液中扩散到电极附近。
- (2)  $\text{H}_3\text{O}^+$  从电极附近的溶液中移到电极上。
- (3)  $\text{H}_3\text{O}^+$  在电极上放电。
- (4) 吸附在电极上的 H 原子化合为  $\text{H}_2$ 。
- (5)  $\text{H}_2$  从电极上扩散到溶液内形成气泡逸出。

其中(1)、(5)两步已证明不能影响反应速率，至于(2)、(3)、(4)三步中，哪一步最慢，意见不一致，迟缓放电理论认为第三步最慢，而复合理论认为第四步最慢，也有人认为在电极上各反应步骤的速率相近，属联合控制。在不同的金属上，

氢超电势的大小不同，可设想采用不同的机理来解释。

一般说来，对氢超电势较高的金属如 Hg、Zn、Pb、Cd 等，迟缓放电理论基本上能概括全部的实验事实。对氢超电势低的金属如 Pt、Pd（钯）等则复合理论能解释实验事实。而对于氢超电势居中的金属如 Fe、Co、Cu 等，则情况要复杂得多。但无论采用何种机理或理论，最后都应能得到经验的 Tafel 关系式。

### 五、超电势的测定

测定超电势实际上就是测定在有电流通过电极时的极化电极电势数值。超电势数值的大小和通过电极的电流密度大小密切相关。因此通常是由实验测得不同电流密度下的电极电势，作出极化曲线，即可求得某电极在指定电流密度下的超电势。测量电极的超电势，一般采用如图 9.3 的装置。

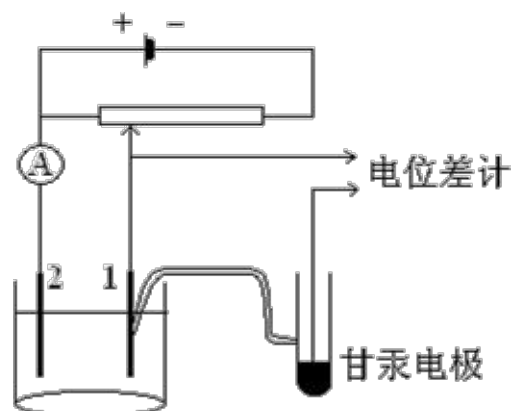


图 9.3 测定超电势的装置

电极 1：研究电极（或待测电极）

电极 2：辅助电极（一般用 Pt 片）

甘汞电极：参比电极（通常将电极的支管的尖端拉成直径约 1 mm 左右的毛细管，靠近研究电极表面，以减少溶液中的欧姆降  $IR$  值）。（参比电极应根据研究溶液的性质而定，常用饱和甘汞电极。）

电解池中面积已知的待测电极 1 和辅助电极 2，经一可变电阻与直流电源联成回路，为极化回路，内有电流计 A 以测量回路中的电流。改变电阻可调节回路中电流的大小，从而调节通过待测电极的电流密度  $j$ 。

将待测电极与电势较稳定的甘汞电极组成一个原电池，接到电位差计上，组成一测量回路，采用对消法测量该电池电动势。（甘汞）已知，测  $E$  可算出  $\phi_1$ 。

这种控制电流密度  $j$ ，使其分别恒定在不同的数值，然后测定相应的电极电势  $\phi$  的方法称为恒电流法。把测得的一系列不同电流密度下的电势画成曲线，即得极化曲线。

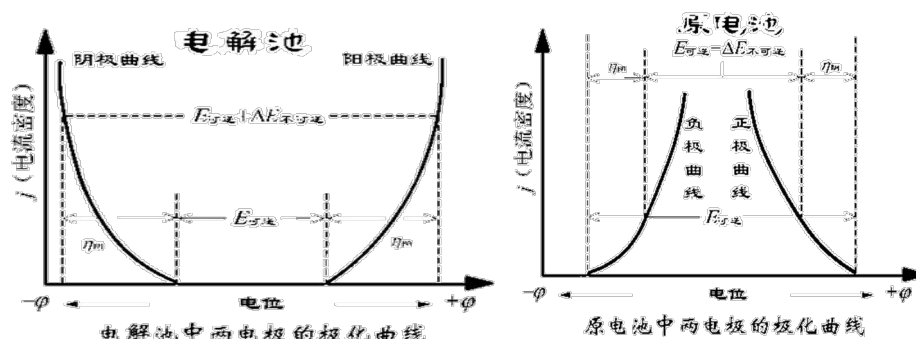
对于电解池，因阳极是正极，阴极是负极，所以阳极电势高于阴极电势，外加电压，即分解电压与电流密度的关系如图 9.4(a)

$$E(\text{分解}) = E(\text{可逆}) + \Delta E(\text{不可逆}) = E(\text{可逆}) + \eta(\text{阳}) + \eta(\text{阴})$$

由图可知，电解池工作时，所通过的电流密度越大，即不可逆程度越高，超电势越大，则外加压也要增大，所消耗的电功也越多。

对于原电池，控制其放电电流，同样可以在其放电过程中，分别测定两个电极的极化曲线。因阴极是正极，阳极是负极，所以阴极电势高于阳极电势，随电流密度增大，由于极化作用，负极（阳极）的电极电势比可逆电势值愈来愈大，正极（阴极）的电极电势比可逆电势值愈来愈小，两条曲线有相互靠近的趋势，原电池的电动势逐渐减少，所做电功则逐渐减小。

$$E(\text{不可逆}) = E(\text{可逆}) - \eta(\text{阳}) - \eta(\text{阴})$$



(a) (b)

图 9.4 电流密度与电极电势的关系

(a) 电解池中两电极的极化曲线 (b) 原电池中两电极的极化曲线讨论：从能量消耗的角度看，无论原电池还是电解池，极化作用的存在都是不利的。为了使电极的极化减小，必须供给电极以适当的反应物质，由于这种物质比较容易在电极上反应，可以使电极上的极化减少或限制在一定程度内，这种作用称为去极化作用。这种外加的物质则叫做去极化剂。

### § 9.3 电解时电极上的反应

当电解池上的外加电压由小到大逐渐变化时，其阳极电势随之逐渐升高，同时阴极电势逐渐降低。从整个电解池来说，只要外加电压加大到分解电压的数值，电解反应即开始进行；从各个电极来说，只要电极电势达到对应离子的“析出电势”，则电解的电极反应即开始进行。

电解时阴极发生还原反应，阳极发生氧化反应。因此，凡是能在阴极上得到电子、在阳极上放出电子的反应，都有可能电解。所以不仅利用电解法可以制备和精炼许多金属，而且还可以制备某些无机和有机化合物。不仅能控制电位以获得较为纯净的产品，而且还能使原来分步完成的反应在某一中间步骤停止，而得到所需要的产品。

#### 一、金属的析出与氢的超电势

当电解金属盐类的水溶液时，在阴极可能析出氢气或金属。究竟发生什么反应，则不仅要考虑它们的平衡电极电势（热力学性质），还要考虑在一定电流密度下的超电势（动力学性质），即看其离子析出电势的大小而定。

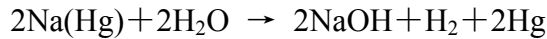
$$\phi(\text{阴,析}) = \phi(\text{平}) - \phi(\text{阴})$$

$$\phi(\text{阳,析}) = \phi(\text{平}) + \phi(\text{阴})$$

在实际生产中氢超电势现象十分重要。通常它起着两种不同的作用，一是有利于生产的顺利进行，另一是使生产过程消耗过多的电能。

例如食盐电解工业中用汞阴极进行电解，就是利用氢在汞上的超电势较高，因此在阴极上才有可能形成汞齐而不析出  $\text{H}_2$ 。在此电解法中， $\text{Na}^+$ 在汞阴极上的放电电势是  $-1.83 \text{ V}$ ，氢在汞上的超电势为  $1.35 \text{ V}$ ，因此  $\text{H}^+$ 放电要比  $\text{Na}^+$ 困难得

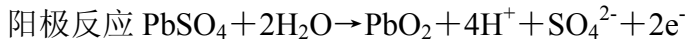
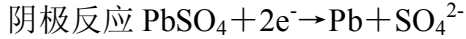
多。Na<sup>+</sup>放电后形成的钠汞齐是金属 Na 溶液在汞中所成的液态合金：



反应产生和汞又回到电解槽中去重新使用。此法所得烧碱纯度高，适用于人造纤维工业。

在金属沉积中也常遇到 H<sub>2</sub> 的超电势问题。利用氢在不同金属上的超电势，可以在阴极镀上 Zn、Cd、Ni 等而不会有 H<sub>2</sub> 析出。

在化学电源中超电势现象也同样重要。例如，铅蓄电池充电时的



这两个电极反应的电流效率都很高，也是因为 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 分别在这两个电极上有较大的超电势，若没有这种超电势现象，则充电过程将完全变成电解水的作用了。

一般说来，在电解过程中，一方面应注意因电解池中溶液浓度的改变所引起的反电动势的改变，同时还要注意控制外加电压不宜过大，以防止 H<sub>2</sub> 也在阴极同时析出。

## 二、金属离子的分离

如果溶液中含有各种不同的金属离子，它们分别具有不同的析出电势，则析出电势越高的离子，越易获得电子而优先还原成金属。所以，在阴极电势逐渐由高变低的过程中，各种离子是按其对应的电极电势由高到底的次序先后析出的。各种金属析出的过电势一般都很小（电流密度较小时），可近似用  $\phi R$  代替析出电势。

例如电解液中含有浓度各为 1 mol·kg<sup>-1</sup> 的 Ag<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup> 和 Cd<sup>2+</sup> 离子，则因  $\phi(\text{Ag}) > \phi(\text{Cu}) > \phi(\text{Cd})$ ，而首先析出 Ag，其次析出 Cu，最后析出 Cd。依据这一道理控制阴极电势，能够将几种金属依次分离。但是，若要分离得完全，相邻两种离子的析出电势必须相差足够的数值，一般至少要差 0.2 V 以上，否则分离不完全。在上述溶液中，当阴极电势达到 +0.799V 时，Ag 首先开始析出。随着 Ag 的析出，阴极电势逐渐下降。当阴极电势降低到第二种金属 Cu 开始析出的 0.337 V 时，由能斯特方程可以算出，此时 Ag<sup>+</sup> 浓度已降至  $1.5 \times 10^{-8}$  mol·kg<sup>-1</sup>，相应 E（分解）增大。而当阴极电势降至第三种金属 Cd 开始析出的 -0.403 V 时，Cu<sup>2+</sup> 的浓度已降至 10.25 mol·kg<sup>-1</sup>，可以认为已经分离得非常完全了。

不难推断，当两种金属析出电势相同时，调整离子浓度或提高超电势，都可使两种金属在阴极上同时析出。电解法制造合金就是依据这一原理。

## 三、电解还原与氧化的应用

电解时阴极上的反应当然并不限于金属离子的析出，任何能从阴极上获得电子的还原反应都可能在阴极上进行；同样，在阳极上也并不限于阴离子的析出或阳极的溶解，任何放出电子的氧化反应都能在阳极上进行。

若溶液中含有某些离子，具有比 H<sup>+</sup> 较正的还原电势，则 H<sub>2</sub> 就不再逸出，而发生该种物质的还原。通常称这种物质为阴极去极化剂。同理，若要减弱因阳极上析出 O<sub>2</sub> 或 Cl<sub>2</sub> 等所引起的极化作用，则可加入还原电势较负的某种物质，使基比 OH<sup>-</sup> 先在阳极氧化，这种物质称为阳极去极化剂。

例如，用某种电极电解 1mol·kg<sup>-1</sup> 的 HCl；若在阳极区加入一些 FeCl<sub>3</sub>，则由于 Fe<sup>3+</sup> 的  $\phi(\text{还原})$  高于 H<sup>+</sup> 的  $\phi(\text{还原})$ ，所以 Fe<sup>3+</sup> 在阴极区还原为 Fe<sup>2+</sup>，而避免了析出 H<sub>2</sub> 的极化作用；若在阳极区加一些 FeCl<sub>2</sub>，则 Fe<sup>2+</sup> 在阳极氧化为 Fe<sup>3+</sup>，而避免了生成 Cl<sub>2</sub> 的极化作用。Fe<sup>3+</sup> 是直接从阴极上取得电子而还原。最简单的去



极化剂是具有高低不同价态的离子例如铁和锡的离子。去极化剂的作用相当于一个氧化还原电极，它有较恒定的电极电势，其数值取决于高价和低价离子活度的比值。

另一类去极化作用虽有  $H^+$  参加，但没有  $H_2$  析出，这些反应常是不可逆的，且实际的电极过程也并不十分清楚。例如阴极上硝酸盐及硝基苯还原的反应。

去极化剂在电化学工业中应用得很广泛。例如电镀工艺中为了使金属沉积的表面既光滑又均匀，常加入一定的去极化剂，以防止因  $H_2$  放出而使表面有孔隙或疏松现象。电解氧化和还原的应用是十分广泛的，如电解制备，塑料电镀，铝及其合金的电化学氧化和表面着色等。

### 1、电解制备

例如电解食盐水制备  $Cl_2$  和  $NaOH$  的氯碱工业，用电解法提纯金属如电解铜，生产合金如黄铜，电解水以制备纯净的  $H_2$  和  $O_2$ ，电解法制双氧水等。有机物的电解制备在近年来也研究得很多。

电解制备的主要优点为：（1）产物比较纯净，易于提纯，用电解法进行氧化和还原时不需另外加入氧化剂或还原剂，可以减少污染。（2）适当地选择电极材料、电流密度和溶液的组成，可以扩大电解还原法的适用范围，通过控制反应条件还可以使原来在化学方法中是一步完成的反应，控制在电解的某一中间步骤上停止，有时又可以把多步骤的化学反应在电解槽内一次完成，从而得到所要的产物。

### 2、塑料电镀

为了节约金属，减轻产品重量和降低成本，目前在建筑业、汽车制造业及人们日常生活中越来越多地采用塑料来代替金属。电镀步骤大致为，先使各种塑料（如 ABS、尼龙、聚四氟乙烯等）表面去油、粗化及进行各种表面活性处理，然后用化学沉积法使其表面形成很薄的导电层，再把塑料镀件置于电镀槽的阴极，镀上各种所需的金属，电镀后的塑料制品能够导电、导磁、有金属光泽和提高了焊接性能，而且机械性能、热稳定性和防老化能力等都有所提高。

### 3、铝及其合金的电化学氧化和表面着色

金属铝及其合金由于质轻、导电、导热及延展性能好，故在电子工业、机械制造和轻工业等方面有广泛的应用。但是由于铝质软不耐磨，表面氧化膜约  $4 \mu m$ ，抗蚀性能差，色泽单调，所以它的应用受到极大的限制。铝及其合金的电化学氧化也称阳极氧化，可以改变铝制品的性能。方法为，把铝或其合金置于相应的电解液（硫酸、铬酸、草酸等）中作为阳极，在特定的工作条件和外加电流的作用下，在阳极表面形成一层厚度为  $5\sim 20 \mu m$  的氧化膜，硬质阳极氧化膜厚度可达  $60\sim 200 \mu m$ 。经阳极氧化处理后的铝及其合金有较高的硬度和耐磨性，有良好的耐热性、绝缘性、抗蚀性和绝热性，使得它在航天、航空、电气、电子工业上有广泛的用途。