

## 二、电化学学科发展趋势

当代电化学发展有三个特点：

(1)研究的具体体系大为扩展，从局限于汞、固体金属和碳电极，扩大到许多新材料（例如氧化物、有机聚合物导体、半导体、固相嵌入型材料、酶、膜、生膜等等），并以各种分子、离子、基团对电极表面进行修饰，对其内部进行嵌入或掺杂；从水溶液介质，扩大到非水介质（有机溶剂、熔盐、固体电解质等）；从常温常压扩大到高温高压及超临界状态等极端条件。

(2)处理方法和理论模型开始深入到分子水平。

(3)实验技术迅速提高创新。以电信号为激励和检测手段的传统电化学研究方法持续朝提高检测灵敏度，适应各种极端条件及各种新的数学处理的方向发展。与此同时，多种分子水平研究电化学体系的原位谱学电化学技术，在突破电极—溶液界面的特殊困难之后，迅速地创立和发展。非原位表面物理技术正得以充分的应用，并朝着力求如实地表征电化学体系的方向发展。计算机数字模拟技术和微机实时控制技术在电化学中的应用也正在迅速、广泛地开展。

### （一）界面电化学

70年代以前的电化学主要是宏观的、唯象的。自70年代以来，电化学正逐步深入到电化学界面分子行为的研究。界面电化学，即电化学界面微观结构，电化学界面吸附，电化学界面动力学和理论界面电化学，构成了电化学的基础。

#### 1. 电化学界面微观结构

电化学界面区存在双电层。已提出的双电层模型基本上是唯象的。其中格来亨(D.C.Grahame)修正的GCGS(古依—查普曼—格来亨—史特仑, Gouy—Chapman - Grahame - Stern)模型，即双电层由紧密层和分散层构成，是现代双电层理论的基础。60年代以来双电层研究中重视了界面区溶剂分子层的研究，较有代表性的有BDM(北克瑞斯—德文震—缪勒, Bockris - Devanathan - Müller)模型。迄今为止，研究得比较详细的电化学界面，首先是金属—电解质溶液界面，其次是半导体—电解质溶液界面。反映界面结构的电化学参数的实验数据基本上来自传统的电化学研究技术，缺乏界面结构分子水平的信息。界面结构的模型基本上局限于界面溶液侧模型的统计力学处理。

70年代以来，有明确结构（例如单晶电极）界面的研究和电化学界面分子水平的研究，迅速地发展。利用固体物理和表面物理理论（主要是能带理论），处理界面固相侧的工作，业已进行。电化学界面的研究类型也大为扩展。这一切将促进电化学界面微观结构模型的建立，例如原子、离子、分子、电子等的排布，界面电场的形成，界面电位的分布，界面区粒子间的相互作用，电极表面的微结构和表面重建，表面态等的建立。

80年代以来，我国在电化学界面区溶剂层模型的统计力学处理，溶剂水分子吸附的谱学电化学技术研究方面开展了工作，取得一些有意义的成果。但是总的说来，我国对电化学界面结构，尤其是界面模型的研究开展不够。

#### 2. 电化学界面吸附

发生在电化学界面（电极表面）的吸附现象，在电化学应用中有重大作

用。电催化中的解离或缔合吸附，电极反应中间物的吸附，都直接控制着反应的动力学行为。70年代以前，对吸附等温线、吸附热力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曲线、微分电容曲线等方法。谱学电化学技术使界面吸附的研究提高到分子水平，并且提供更加丰富的信息。对吸附物种的识别，吸附键的本质，吸附引起的电极表面重建，吸附自由能，吸附分子的空间取向，吸附分子与溶液中分子间的交换速率，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光谱数据的影响及量子化学处理等，均开展了相当活跃的研究。单晶电极上的吸附研究受到重视，它为界面吸附的理论处理提供更严格的数据。

我国自50年代后期起，开始开展界面吸附的研究。在阐明各种类型表面活性物质在各种介质和不同电极表面上吸附电位的基本规律，不同类型表面活性物质的联合吸附规律，吸附的阻抗理论分析，利用谱学电化学技术揭示共吸附的类型及本质，吸附过程的结构效应、电子效应，氢原子在单晶电极上吸附特征等方面作出了一定水平的工作。

### 3. 电化学界面动力学

大约从20世纪40年代起，电极过程动力学逐步成为电化学理论基础的主要发展方向。到了60年代初，对电极过程的基本规律已经有了比较全面、系统的理解。迄今已有了成熟的唯象理论（例如布隆斯特德—波拉尼（Brönsted - Polanyi）电化学反应活化能关系式），也积累了比较丰富的具体电极过程机理和动力学数据。电化学界面动力学研究，是当代电极过程动力学研究的新进展。这一领域的研究包括：从实验上探测电极反应过程处于平衡中的各种分子的力能学、结构及反应活性，这些处于平衡的各种分子由一种结构转变为另一种结构时的细节，并考查分子间的相互作用（尤其是溶剂分子的作用）及界面电场的影响；利用谱学电化学技术监测反应中间物分子、中间态、激发态，以求得在分子水平上认识具体电极反应的机理，进而揭示电极反应的微观规律。这一领域研究的进展有待于时间和空间分辨谱学电化学技术的建立及发展，以获得动态过程的分子信息。

我国在具体电极过程宏观动力学的研究方面已做了不少工作，有机分子和生物分子的微观电极反应动力学的研究也有一些有水平的成果。

### 4. 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。在30年代就已进行电化学界面电荷传递反应的量子力学处理，但是由于电极反应的复杂性及缺乏分子水平的实验数据，研究进展缓慢。

电化学界面上的电荷传递是电极反应中最主要的基元反应，理论上研究较多的是电子传递反应，其次是质子传递反应。电化学界面吸附也常常包含界面上的电子传递。根据电解质相中的电子给体或受体的电子轨道与电极相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。目前弱相互作用电子传递反应有两种理论：连续介质理论（也称溶剂扰动理论，静电理论）和分子理论（也称热活化理论，热理论）。连续介质理论建立在马库斯（R.A.Marcus）理论（绝热的半经典处理）基础上。目前比较流行的LDK（Levich - Dognadze - Kuznetsov）理论（非绝热的量子力学处理），已能提供电化学反应动力学的控制因子及反应速度常数的数量级。

分子理论于 1931 年由格尼 ( R.W.Gurney ) 提出 , 其后经布特勒 ( J.A.V.Butler ) , 杰里歇尔 ( H.Gerischer ) , 克里斯多夫 ( S.G.Christov ) 和北克瑞斯等进一步发展。该理论对电荷传递反应活化过程的处理与气相反应机理相似。连续介质理论和分子理论也应用于质子传递反应的处理 , 当前能够半定量提供质子放电反应的位能面。

强相互作用电子传递反应往往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三种近似法来描述成键的能量和轨道特征 : 簇模型 , 半无限晶体近似和相互作用表面分子模型。当前比较流行的是簇模型。电化学界面强作用的量子力学处理比起一般固体表面吸附的量子力学处理更加复杂 , 还必须多考虑两个因素 : 界面强电场和极性溶剂分子的作用。目前各种 X 方法 , 原子交叠电子离域分子轨道方法 ( atom super-position and electron delocalization molecular orbital , ASED-MO ) 和自洽场从头算方法等量子化学计算方法及簇模型在量子电化学中应用比较广泛 , 已应用于单晶电极表面各种表面位的吸附能的计算 , 并结合实验测定的吸附等温线和电化学现场光谱测量数据研究电化学界面吸附中的电子传递。

我国在理论界面电化学领域的研究工作开展得不多 , 但已取得一些高水平的成果。例如吸附分子或离子簇附加部分电荷模拟界面电场作用 , 对小分子吸附利用簇模型和电荷自洽离散变分 X 方法 ( SCC - DV - X ) 进行了计算。计算结果与现场红外数据相当吻合。又如提出作为电极赫姆霍茨 ( Helmholtz ) 层势垒表示式 , 利用分子模型 WKB ( Wentzel - Kramer - Brillouin ) 近似法 , 对质子放电反应速度进行了量子化学计算。再如利用统计力学导出普遍化的单层吸附等温方程 , 建立了质子放电速率方程。

## (二) 电催化

电催化是在 50 年代末燃料电池技术研究的刺激及迫切要求下发展起来的新兴边缘领域。当代电催化研究的范围已远远超出燃料电池中的催化反应 , 具有催化活性的电极表面已引入了一个新的化学合成领域。

### 1. 电催化剂和电催化反应机理

已有百余种电合成产品 , 其中相当一部分涉及电催化反应。但是现有研究较多的电催化反应是氢析出 , 分子氧还原和析出 , 氯析出 ; 其次是有机小分子氧化。今后除了继续上述电催化反应的研究外 , 预计将进一步研究烃、再生气、甲醇和煤等燃料的电催化氧化 ,  $\text{CO}_2$  还原为  $\text{CH}_3\text{OH}$  ,  $\text{N}_2$  还原为  $\text{NH}_3$  , 并强化有机物电催化合成 , 金属大环化合物电催化和仿生电催化的研究。

### 2. 电催化基本原理

已进行的电催化研究促使一些决定电催化剂活性和选择性因素的揭示和提出带有普遍性的规律。例如 , 电催化剂的电子和几何构型 , 催化剂的微观结构与电催化的结构敏感 , 载体的作用 , 催化剂中毒与第三体阻塞效应等等。迄今已总结的规律多数是根据常规催化原理提出的 , 电催化与常规催化有一定的类似性 , 这种关联在许多场合有其合理性。但是电催化剂既能传递电子 , 又能对反应底物起活化或促进电子传递反应速率 , 且电极电位可以方便地改变电化学反应的方向、速率和选择性。例如 , 电位移动 1V , 在常温下大致提

高反应速率  $10^{10}$  倍，这是一般催化反应望尘莫及的。因此，应当加强电催化反应特殊规律的研究。

### 3. 电催化反应的分子水平研究和分子设计

利用谱学电化学技术获得电催化反应的分子信息及电催化剂的微结构，原位谱学电化学技术联合欠电位沉积 (UPD) 金属原子的电子效应，作为分子探针，探测电催化剂和吸附的底物分子或其解离碎片间的相互电子作用；通过电极表面剪裁，以设计特定的活性基团 (或表面位) 及反应分子的环境，实现电催化反应的高活性和高选择性，化学修饰电极可望满足分子设计电催化剂和电催化反应的要求。

我国在小分子燃料、贵金属催化剂 (包含单晶电极和无定形结构合金电极) 上的电催化，在某些有机物分子和生物分子的电催化，在电催化过程的解离吸附、毒性中间物的原位谱学电化学技术研究，利用化学修饰电极进行电催化的分子设计等方面，都有一些高水平的成果。但是总的说来有关电催化，尤其是分子电催化以及电催化合成开展得不多，应当加强。

## (三) 光电化学

尽管近期不可能解决光电化学应用于太阳能转换和存贮的实用技术，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 70 年代以来光电化学的广泛研究，促进了电化学理论及电化学、固体物理、光化学、光物理诸学科交叉领域理论的迅速发展，太阳能转化为化学能，即光电合成和光催化合成也大有可为。例如，光解水制氢、固氮成氨、固二氧化碳为有机物、工业上大量有毒三废转化为有用物质等；根据光电化学原理制造传感器、光电显色材料、信息存储材料及医学上进行灭菌，杀死癌细胞等的研究，说明光电化学有其广阔的应用前景。

## (四) 能源、材料等领域的电化学基础研究

电化学既是基础学科，又是应用学科。正在积极开展以下工业电化学和电化学技术中的基础研究。

### 1. 电池和燃料电池

多孔电极是电池和燃料电池中最主要的电极结构，也是电化学反应器中重要的电极结构型式。因此研究多孔电极传输过程的理论模型及多孔电极结构的稳定性，有重大意义。目前比较流行的模型是以各传输过程的有效参数代表其实际参数，从而把在多相中进行的各复杂传输过程视为准匀相介质中的传输过程。在此物理模型基础上已提出多种数学处理方法，例如我国提出的传输特征电流概念，可简化数学处理。其他涉及电化学基础与应用研究的项目有，金属、金属氧化物及其固态放电产物的结构、电子性质和电结晶过程机理及物理化学调控；储氢材料的结构、性质及制备；活性电极钝化的机理及抑制；各类锂电池中的电极反应机理及锂电池放电性能的改进；分子氧还原和析出，碳氢化合物、再生气、甲醇和煤等氧化的电催化作用；电池和燃料电池运行过程中电极反应的原位研究技术。

### 2. 金属电沉积及材料的电化学表面处理

继续发展固—液界面电结晶理论及金属共沉积理论。分子水平上研究各

类添加剂的吸附行为。研制耐蚀性镀层，装饰性镀层和表面处理，有特殊工艺用途的镀层，节省贵金属镀层，合金镀，功能性镀层，复合材料的共沉积层，陶瓷玻璃、导电聚合物和耐高温聚合物的电泳涂层，超薄镀层光诱导电沉积等。

### 3. 腐蚀的电化学控制

金属的电化学腐蚀和腐蚀的电化学控制，目前基本上还建立在唯象的理论基础上，腐蚀理论和技术上的突破将主要依赖金属等材料界面电化学分子水平的研究。当前的研究主要包括：在复杂的宏观体系中基元腐蚀过程及其相互作用的理论模型；决定体系使用寿命的参数及寿命预测；对重要技术设备腐蚀实时监控的传感器技术；应用于腐蚀保护的新电极材料；耐蚀新材料的开发；金属钝化膜的成分、晶体结构及电子性质，钝化膜局部破坏和金属局部腐蚀的理论模型、统计处理及原位微区测试技术；金属表面耐蚀处理的技术和理论；缓蚀剂电化学行为的分子水平研究。

### 4. 材料的电化学制备

电解工业存在的主要问题是耗能大，效率和时空产率比较低，可达到商品化的有机电合成产品品种少。需要开展下述研究：新型电极材料和电极表面修饰，电催化电极，新型溶剂和熔剂；阳极和阴极产品的同时合成；有潜在应用前景的电极反应的动力学，其中有机电合成方面应当着重开展医药、农药和香料等精细有机电合成，并且引进电催化机制；导电聚合物的电聚合机理，超导体、纳米级材料和多孔硅的电化学制备；电解工业中检测和监控用途的传感器和电分析方法。

我国电化学界为我国能源、材料等电化学工业的建立作出了卓有成效的贡献。我国的电化学工业基本上能够满足经济建设、国防事业和尖端科技的需要，并开辟了一定的国际市场，化学电源中的某些研究已达到国际先进水平。但是整个应用电化学研究的基础和力量不强，因此开发新产品能力较弱，产品的品种和质量竞争力也不够强。

## （五）电化学研究方法

### 1. 传统电化学研究技术

电化学稳态和瞬态技术已经相当成熟，传统电化学研究技术将仍然为电极过程动力学研究、电分析化学、电化学传感器研制及其他电化学检测技术的建立提供方法。这一领域的研究正朝着更加定量、微区、快速响应、高信噪比及高灵敏度等方向发展。当前开展的研究主要有：电极边界层模型及传输理论；电化学中的计算机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；电化学噪音技术和电化学振荡技术及其理论；扫描电化学显微技术；电化学中微弱信号检测及处理技术。

### 2. 谱学电化学技术

主要是从 70 年代以来，逐步建立了以谱学为主的电化学原位和非原位分子水平信息检测技术。已建立的原位谱学电化学技术有激光拉曼散射光谱法 [ 尤其是表面增强拉曼散射 (SERS) 和共振拉曼散射 (RRS) 技术 ]，红外光谱法 [ 包括电化学调制红外光谱法 (EMIRS)，线性电位扫描红外光谱法 (LPSIRS)，差示归一化界面傅里叶变换红外光谱法 (SNIFTIRS) 和偏振调制红外光谱法 (PMIRS) 或傅里叶变换红外反射吸收光谱法 (FT - IRRAS) ]，

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流谱法），椭圆偏振光技术和椭圆偏振光谱法，顺磁共振波谱法，穆斯堡尔谱法，光声和光热谱法，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原位谱学电化学技术，发展适用于动态过程研究的谱学电化学技术，重视研究电化学体系与高真空表面分析技术联用中的转移技术，加强电化学界面光谱理论的研究。研究内容包括建立时间分辨电化学原位拉曼光谱、红外光谱、紫外可见光谱技术及瞬态顺磁共振波谱技术；建立微区谱学电化学技术；建立电化学原位扫描隧道显微技术；建立电化学 X 射线衍射原位质谱、核磁共振波谱、正电子湮没等技术；发展电化学微弱发光检测技术并应用于电极反应机理的研究；发展上述原位谱学电化学技术的联用技术；发展电化学体系与高真空表面分析技术间的转移技术；揭示在电化学界面强低频电场作用下的表面光谱规律，建立和发展电化学界面光谱理论。

我国传统电化学研究方法的研究始于 60 年代初。我国在这一领域的研究基本上已达到国际先进水平，某些方面（理论和实验技术）居国际领先地位。我国电化学原位谱学电化学技术的研究始于 80 年代初，现已建立了一批比较重要的谱学电化学技术，并已跨入国际先进行列。