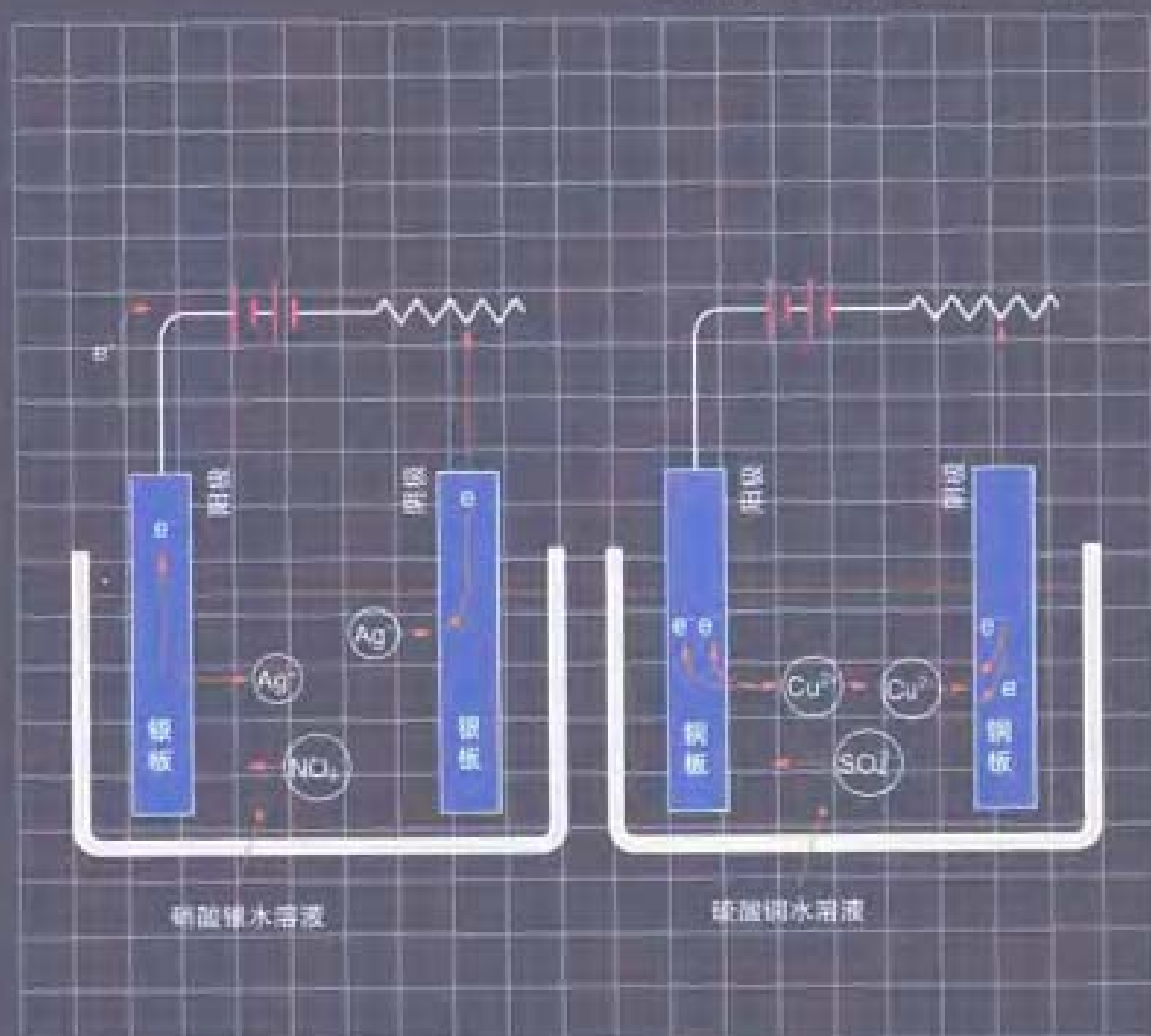


OHM 大学理工系列

电 化 学

〔日〕小久见善八 编著



科学出版社 OHM社

(TN-0370-0101)

责任编辑 崔荫茜 樊友民

责任制作 魏 谨

封面制作 李 力

本书内容简介

本书是“OHM大学理工系列”之一。书中力图通俗易懂地介绍在被固界面上进行的电化学反应的特征、反应的场所、反应的速度等基础知识。在此基础上系统地介绍利用电化学反应的电池、燃料电池、电解合成、光电化学、表面改性的原理和特点等。

本书可供防腐等相关专业的大学生、高等职业学校师生,以及相关领域科技人员参考。

OHM 大学理工系列

系统软件工程

能源环境学

机电一体化

光与电磁波工程

半导体器件

激光工程

电化学

集成电路

电力系统工程

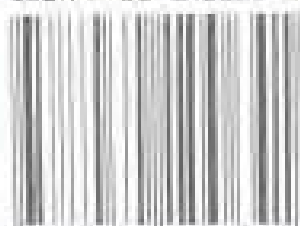
人工智能

光电子学

计算机图形学

网络技术原理及其应用

ISBN 7-03-010064-6



9 787030 100641 >

ISBN 7-03-010064-6/TN · 370

定价 23.00 元



OHM 大学理工系列

电 化 学

〔日〕小久见善八 编著
郭成言 译
王风华 校

科学出版社 OHM 社

2002

1445-63/08

图字:01-2002-0305 号

Original Japanese edition

Shinsedai Kougaku Series

Denki Kagaku

Edited by Zempachi Ogumi

Copyright © 2000 by Zempachi Ogumi

Published by Ohmsha, Ltd.

This Chinese language edition is co-published by Ohmsha, Ltd. and Science Press

Copyright © 2002

All rights reserved

本书中文版版权为科学出版社和 OHM 社所共有

新世代工学シリーズ

電気化学

小久見善八 オーム社 2000 第1版 第1刷

图书在版编目(CIP)数据

电化学/(日)小久见善八编著;郭成言译. —北京:科学出版社,2002.2
ISBN 7-03-010064-6

I. 电… II. ①小…②郭… III. 电化学-教材 IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 005244 号

北京东方科龙图文有限公司 制作

<http://www.okbook.com.cn>

科学出版社 OHM 社 出版

北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2002 年 2 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2002 年 2 月第一次印刷 印张: 11 3/4

印数: 1—5 000 字数: 166 000

定 价: 23.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

丛书序

主编 樱井良文

现在,很多大学正在进行院系调整以及学科、专业的重组,以研究生培养为重点,引入学期制,采用新的课程体系授课,特别是由于学期制教学计划的引入,使得原来分册编写的教材很难在一个学期的教学中消化。因此,各学校对“易教”、“易学”教材的需求越来越迫切。

本系列是面向通信、信息,电子、材料,电力、能源,以及系统、控制等多学科领域的新型教学参考系列。系列中的各册均由活跃在相应学科领域第一线的教授任主编,由年轻有为的学者执笔,内容丰富、精炼,有利于对学科基础的理解。设计版面时着意为学生留出了写笔记的空间,是一种可以兼作笔记,风格别致的教学参考书。

希望肩负新世纪工程技术领域发展重任的青年读者们,通过本教程系列的学习,建立扎实的学科基础,在实践中充分发挥自己的应用能力。

OHM 大学理工系列编辑委员会

主 编

樱井良文 大阪大学名誉教授

副主编

西川祐一 大阪工业大学校长
京都大学名誉教授

编委(按姓氏笔画顺序)

广濑全孝	广岛大学教授	井口征士	大阪大学教授
木村磐根	大阪工业大学教授 京都大学名誉教授	仁田旦三	东京大学教授
白井良明	大阪大学教授	西原 浩	大阪大学教授
池田克夫	京都大学教授	滨川圭弘	立命馆大学教授 大阪大学名誉教授

前言

电池、燃料电池作为一种清洁、高效的电化学能源转换、贮存系统,作为一种解决现代文明面临的环境和能源问题的有效方法,正在倍受人们的关注。例如,首先在日本实用化的混合型汽车和仅用电池驱动的电动汽车,几乎完全仰仗高性能蓄电池的开发、应用。其次,世界各国竞争激烈的汽车驱动用实用型燃料电池,作为代替火力发电的技术储备用的燃料电池等等,都是以电化学反应为核心的装置。另一方面,在用来制造氢气和氧气的水电解法中众所周知的电解,还被用于制造氢氧化钠和氯气、提炼纯铝,已经成为材料生产的基础产业。用来制作半导体印制电路的电镀铜、镍、金等,也是电解技术的一个分支。还有,利用氧化钛的光电化学反应进行环境净化等,也是电化学的重要领域。

在有关电化学的教科书中,法拉第、伏特、能斯特等在物理化学的开创时期做过大量基础性工作的伟大科学家的名字频繁出现。由此可知,电化学是非常古老的物理化学的一个分支领域。但是,现在的电化学不仅用在电池和燃料电池、功能性电镀等高新技术领域,而且,就像在物理、有机化学中经常见到的、用电位扫描法确定氧化还原电位等那样,它还在许多前沿技术领域承担着重任。

也有人认为,电解技术是在1800年伏特发明了叫做电池的电源不久后才开始应用的技术,但电镀技术从公元前就开始使用了,比出现电的概念要早得多。

电池和电解,是电极与反应物之间的电子交换扮演主要角色的一连串电化学反应。伴随着电子交换,通常会连续发生化学键的断开和生成。因为电子交换的对象是叫做“电极”的固体,其反应就与在液体中进行的普通化学反应稍有差异。本书力图使读者充分理解在液固界面上进行的电化学反应的特征、反应的场所、反应的速度等基础知识。在此基础上,理解使用电化学反应的电池、燃料电池、电解合成、光电化学、表面改性的原理和特点。

本书以电力和能源专业的大学本科或专科的高年级学生为对象,力图尽可能简单明了地阐述电化学领域的基础知识。考虑到

学校一学期的课程教学为 13 周左右,本书由 12 章组成,目标是一周消化一章。每章后面附有练习题,以帮助理解本章内容。第 1 章到第 5 章介绍化学的基础知识,为便于充分理解力图写得通俗易懂。第 6 章到第 12 章,选取了倍受关注的实际内容,也介绍了一些高新技术。因此,涉及了若干专业知识,但跳过某些章节,对整体知识的理解也无大碍。

电化学是一门古老的学科,相信今后也将或明或暗地活跃在广阔的领域之中。如果读者通过本书的学习能够获得哪怕是一点新的知识,作者们将感到不胜荣幸。

最后,在本书出版之际,谨对给予大力协助的 OHM 社的各位,致以衷心的感谢。

小久见善八

目 录

第 1 章	电化学系统的原理	1
1.1	氧化、还原反应及其装置	1
1.2	电极的原理和电化学反应的特征	3
1.3	电势的意义	4
1.4	电池和电解的作用	6
1.5	电解质溶液	7
1.5.1	电离与水合	8
1.5.2	离子淌度与电导	8
1.5.3	离子活度	10
1.6	界面现象与电化学的关系	10
	练习题	12
第 2 章	法拉第定律与量的关系	13
2.1	电解时的电流方向	13
2.2	电极与电解液之间的电流转换及其 反应式	15
2.3	电池工作时的电流方向与反应式	17
2.4	电解与法拉第定律	18
	练习题	21
第 3 章	电极电势与电池的电动势	23
3.1	电极与电势	23
3.2	可逆电池与电极电势的意义	24
3.3	电极电势与吉布斯自由能的关系	27
3.4	电池电动势的测定方法	28
	练习题	31
第 4 章	与离子导体接界的界面	33
4.1	双电层的定义	33

4.2	界面上的电荷分离	35
4.3	绝缘体的双电层	37
4.3.1	电势差滴定	38
4.3.2	电泳	39
4.3.3	流动电势	41
4.4	关于表面传导的注意事项	42
练习题		42
 第 5 章 电极反应速度		43
5.1	反应速度的计算方法	43
5.2	电极反应的步骤	44
5.3	电荷转移步骤的反应速度	45
5.4	液相传质步骤的反应速度	49
5.5	氢电极反应与电极材料	52
5.6	欧姆损失对电极电势测定的影响	53
练习题		54
 第 6 章 光与电化学的关系		55
6.1	光的性质与光化学反应	55
6.2	在半导体中光的吸收与电子的行为	58
6.3	光照射半导体电极与太阳能电池	62
6.4	半导体的光催化反应及其应用	65
练习题		66
 第 7 章 一次电池		69
7.1	原电池的电极反应与电动势	69
7.2	电池的种类与电池性能的评价	71
7.3	一次电池的放电反应与电池的特征和用途 ...	75
7.3.1	锰干电池	75
7.3.2	碱性锰干电池	77
7.3.3	氧化银电池	78
7.3.4	空气电池	80
7.3.5	锂电池	81
练习题		85

第 8 章 二次电池	87
8.1 二次电池概述	87
8.2 充电电能与放电电能的关系	90
8.3 二次电池中的反应	92
8.4 铅蓄电池	95
8.5 密闭的碱性蓄电池	97
8.5.1 镍-镉二次电池	97
8.5.2 氧化银-锌二次电池	98
8.5.3 镍-氢二次电池	99
8.6 能量密度高的锂电池	100
8.7 在能量运输、贮存领域中的新型电池	102
8.7.1 在高温下工作的电池	102
8.7.2 活性物质外置的电池	104
练习题	105
第 9 章 燃料电池的结构	107
9.1 燃料电池与电能	107
9.2 燃料电池发电的特征	111
9.3 常温型燃料电池	111
9.3.1 碱性电解质型燃料电池	112
9.3.2 磷酸电解质型燃料电池	112
9.3.3 固体高分子型燃料电池	113
9.4 高温型燃料电池	114
9.4.1 熔融碳酸盐电解质型燃料电池	114
9.4.2 固体氧化物电解质型燃料电池	115
练习题	117
第 10 章 物质的电解合成	119
10.1 电化学过程的特征	119
10.2 水溶液电解的反应式与水电解法	121
10.2.1 水电解	121
10.2.2 碱性水电解	122
10.2.3 固体高分子膜水电解与高温水蒸气水电解	125
10.3 食盐电解	126

10.3.1	水银法食盐电解	127
10.3.2	隔膜法食盐电解	128
10.3.3	离子交换膜法食盐电解	129
10.4	熔融盐电解	131
	练习题	132
第 11 章	有机化合物的电极反应	135
11.1	有机电极反应的种类	135
11.1.1	按反应类型分类(氧化反应与还原反应)	135
11.1.2	按反应方式分类(直接反应与间接反应)	135
11.1.3	按通电方法分类(恒电流电极反应与恒电势电极反应)	137
11.2	有机电极反应的过程	137
11.3	有机电极反应的实例	138
11.3.1	使用的装置(单槽式反应容器和双槽式反应容器)	138
11.3.2	使用的溶剂、电解质和电极	139
11.4	有机化合物的合成	140
11.4.1	利用电极氧化反应的有机合成反应	140
11.4.2	利用电极还原反应的有机合成反应	141
11.4.3	利用间接电极反应的有机合成反应	142
	练习题	144
第 12 章	表面改性	147
12.1	镀覆的目的与金属的性质	147
12.2	镀覆的目的与标准电极电势	150
12.3	电镀与化学镀	152
12.3.1	电 镀	152
12.3.2	化学镀	154
12.4	镀覆技术在电子产业中的应用	156

12.4.1 印制电路板的制作	156
12.4.2 大规模集成电路的配线制作 ...	157
练习题	159
练习题简答	161
参考文献	171

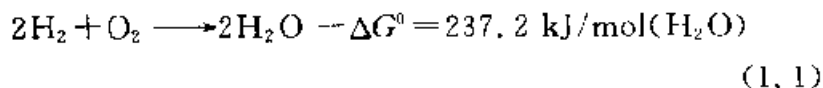
第 1 章

电化学系统的原理

电化学反应包含电极与反应物质之间的电子交换过程。虽然在普通化学反应中也有的有电子转移,但在电极成为电子交换的对象这一点上,电化学反应与普通化学反应不同。为了进行电化学反应,还需要一些“装置”。本章介绍电化学反应的特征、电化学体系的构成,以及电化学反应的装置。

1.1 氧化、还原反应及其装置

氢气和氧气混合点火将发生爆炸性反应。这是因为在生成水的同时放出大量的热的缘故。其反应式如下:



如果稍微仔细分析,反应过程可分成如下两步:



氢放出电子后变成质子,即氢被氧化。另一方面,氧接受电子与质子反应生成水,即氧被还原。氧化反应与还原反应同时急剧地进行。

若使上述的氢的反应和氧的反应各自在控制下进行。那么,以电子为中介,就能使反应式(1.2)和式(1.3)中的反应各自进行。为使电子成为中介,应当使用金属之类的导电物质。也就是使反应式(1.2)中的氢在氧化反应时放出的电子进入金属,再让电子参与反应式(1.3)中的氧的还原反应。

如图 1.1 所示,用导线连接两个铂网,放入盛满硫酸溶液($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$)的玻璃容器中,分别向铂网外的气罩中通入氢气和氧气。于是,在左侧的气罩中氢被氧化,反应式(1.2)所示反

应产生的电子进入左侧的铂网,再通过外回路到达右侧气罩中的铂网,进行反应式(1.3)所示反应,氧被还原。结果,反应式(1.1)所示总反应得以完成。

质子的原形

质子在水中不能单独存在,常常被水合。质子究竟被几个水(分子)包围,将因条件而异。一般质子被4个水包围变成 H_5O_4^+ 或被6个水包围成为 $\text{H}_{10}\text{O}_6^+$ 。通常用 H_3O^+ 表示水合质子。在水溶液中,其他阳离子也被水合。离子的价位与离子的尺寸之间的比值越大,水合强度越高,水合数也越大。即,价位高、尺寸小的离子容易被水合。 H^+ 非常小,容易被水合。碱金属离子中,按 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 的顺序水合数减小。二价、三价的阳离子也符合同样规律。与阳离子相比,阴离子的半径相对较大,因此除了 F^- 以外很少发生水合。

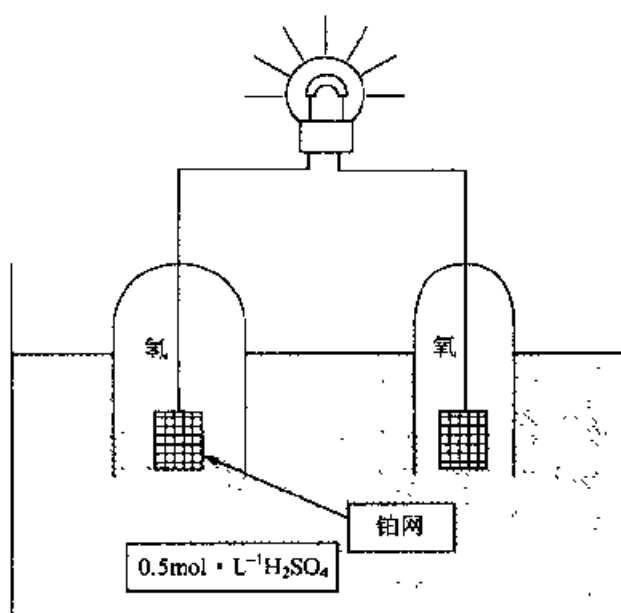


图 1.1 氢气和氧气的电化学反应

如果使氢气和氧气混合使其反应,会放出大量的热。然而,如图 1.1 所示,让电子通过外回路移动、氧化反应和还原反应分别在各自的场所进行时,已经看不到大量热的放出。取而代之的是,在外回路中装上灯泡,灯泡会被点亮;接上电阻丝,电阻丝会放出热

量。外回路中的电子流动,便是可以利用的电能。即在反应式(1.1)的反应中放出的自由能转换成电能。这样的反应称为**电化学氧化和电化学还原**。

图 1.1 中的反应就是燃料电池的反应。

1.2 电极的原理和电化学反应的特征

如图 1.1 中的铂网那样,可以接受电子或放出电子成为中介的导电物质叫做**电极**(electrode)。因为氧化反应和还原反应是各自分别进行的,所以需要两个电极。例如,如果只进行氢的氧化反应,电子将进入铂网。若铂网再接受一些带负电荷的电子,就会发生电子积蓄,铂网也将带很大的负电荷,必将排斥带负电荷的电子,不能继续接受电子。积蓄在铂电极中的电子,必然通过导线移向另一方的铂电极,并且必须在那里消耗掉。另一方的铂电极必然发生还原反应。

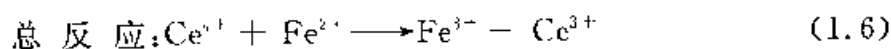
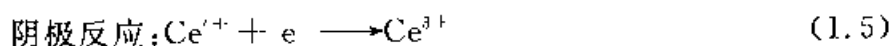
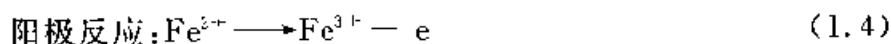
进行氧化反应的电极称为**阳极**,进行还原反应的电极称为**阴极**。阳极是接受电子的电极,阴极是供给电子的电极,用来表示反应的方向。电池的正极和负极是电池特有的叫法,以电势(如后所述)的高、低为基准。与电源中电压高的一侧为正的定義相同。

在图 1.1 中,铂电极仅是电子的接受体和供给体,与反应无关。承担这种任务的电极,一定要在反应条件下本身不参加反应。例如,在图 1.1 中,用铜做电极时会发生什么?在氧电极一侧,铜和氧反应变成铜离子进入溶液。另一方面,在氢电极一侧,铜不活泼,不溶解。作为氢气被氧化的电极,能够使用铂和铜(用铜做电极时,在氢用光了的情况下也可能被氧化)。

下面,比较一下氢被氧化一侧的电极使用铂和铜时的情况。用铂做电极时,反应式(1.2)的反应顺利地進行,总反应[反应式(1.1)]也顺利地進行。在反应式(1.2)的反应中,铂和铜的化学活性是不同的(详见第 5 章)。虽说电极与反应无关,实际在发生电子交换反应的难易程度上是有差别的。铂能够促进反应式(1.2)和(1.3)的反应,即催化作用强。这种催化作用称为**电化学催化作用**。将铂之类催化作用强的材料(**电极催化剂**)添加到稳定的材料中,可以制成**催化电极**。

除了上述铂电极那样的电极之外,还有参与反应的电极。例

如,如图 1.2 所示,把金属镍板浸入硫酸铜溶液中,以金属铜板作为另一个电极。接上电源,铜为正极,镍为负极。通电后,铜被氧化变成铜离子,铜离子在镍板上被还原,即镍板被镀上铜。铜作为阳极持续氧化溶解,镍作为阴极在其表面不断析出铜。当然,在镍电极上析出铜以后,镍电极已经显示铜的性质。氧化与还原必定成对发生。如果把铁的氧化还原反应和铈的氧化还原反应组合起来,就成了众所周知的氧化还原滴定体系:



这类多价金属离子的氧化还原体系也归入电化学中,是均匀体系的电化学反应。

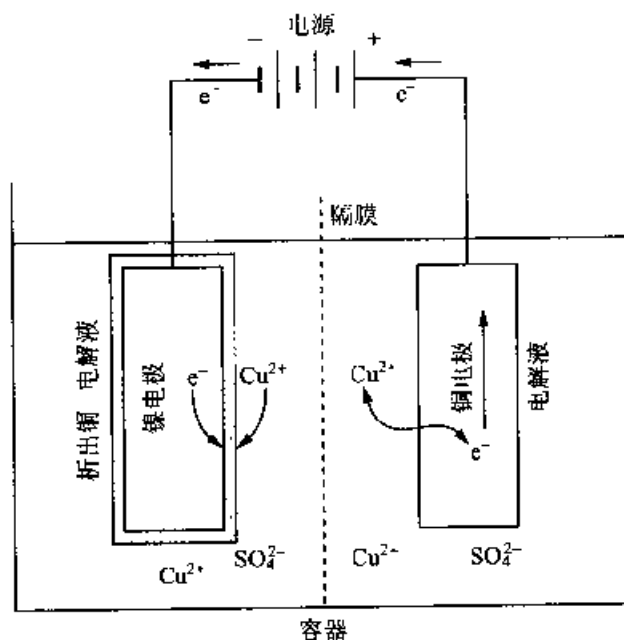


图 1.2 在硫酸铜水溶液中镀铜

1.3 电势的意义

势能高的电极是正极,势能低的电极是负极。带电粒子感受到的势能的高低叫做电势。如 1.2 节所述的图 1.1 中,在切断连接两个电极的外回路(开路状态)的状态下,电子必定进入左侧的电极。左侧的铂电极积蓄电子而变负,到一定程度后电子将不再

进入。为使反应继续进行,必须用导线接通两个电极。

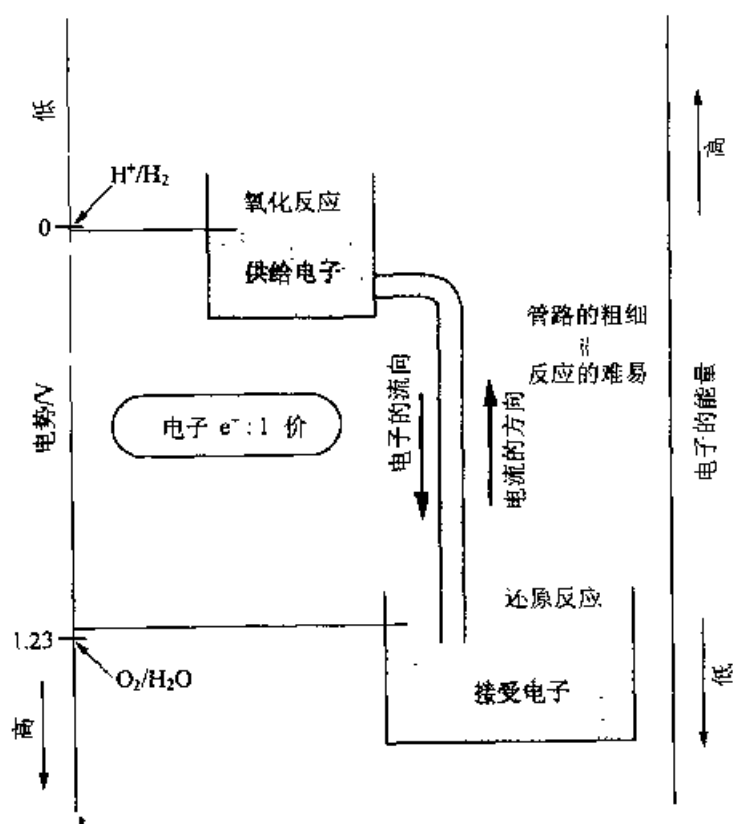


图 1.3 考虑电势的思路(示意图)

图 1.3 是这种情况的示意图。即氢的电子处于高能量状态,而氧处于容易接受电子的状态。图中,容易放出电子的氢在上方,成为电子的供给源,氧成为电子的接受体。如果纵轴表示电子的势能,氢电子的势能高,氧电子的势能低。众所周知,电势的高低用伏[特]表示(V)。电势“高”和“低”的基准是什么?正如海平面为地上高度的基准一样,某种基准都是经过协商才被确定的。公认的电势基准,是标准状态下(参与反应的所有物质的活度均为 1)氢的氧化还原电势,表示为 $E_{(\text{H}^+/\text{H}_2)}^0 = 0$ 。

在图 1.3 中,电势上低下高,与通常的表示方法相反。这是由于电子带负电,电势低而能量高,是为了便于理解。

若把电势不同的两个氧化、还原体系组合起来,就产生电压。哪一个是正极,由组合的氧化还原体系的电势决定。电势的高、低是相对的。电势高的体系氧化能力强,电势低的体系还原能力强。还往往把电势高说成电势贵(noble),把电势低说成电势贱(less-noble)。

1.4 电池和电解的作用

从对图 1.1 和图 1.2 的分析可知,电极一旦积蓄了电子,电化学反应就停止。下面注意两个电极之间。如果图 1.1 的反应进行,左侧电极附近积蓄 H^+ ,于是反应式(1.2)的反应不再进行。另一方面,右侧电极附近 H^+ 贫乏,因此反应式(1.3)的反应停止。如果看两个电极间的电解液,左侧带正电,右侧带负电。

若出现这种状态,则 H^+ 将从左向右移动, HSO_4^- 或 SO_4^{2-} 会从右向左移动,以消解电荷的偏聚。即离子运送电荷,产生电流。为使电化学系统进行反应,必须形成连接电子流和离子流的闭合回路。可以说,电化学反应(也叫电极反应)是在电子导体与离子导体之间,电子和离子交替变成电荷的载体的情况下进行的。

由图 1.1 可知,在电化学系统中,有氧化剂和还原剂参与反应。假如它们直接接触发生了化学反应,电化学反应将不再进行。因此,必须设置隔膜,使阳极一侧的反应物与阴极一侧的反应物互不接触。隔膜必须隔断反应物,只让离子迅速通过。这类隔膜,通常采用多微孔型高分子膜或离子交换膜。

如图 1.4 所示,电化学系统由作为阳极和阴极的电极 1 和电极 2、离子导体(多数用电解质水溶液)、隔膜、容器,以及通过外电源或负载连接两个电极的导体组成。

图 1.2 中的镀铜,是由电源向系统供电获得有用的物质,是电解。另一方面,在图 1.1 的氢和氧的体系中,在氢气与氧气反应生成水时,可以得到电力,因此是电池(此反应是燃料电池的反应)。综上所述,如图 1.5 所示,在电化学系统中,以投入电力获得附加值高的生成物为目的的是电解;通过反应物反应得到电力的是电池。

为使电化学系统中的反应顺利进行,要求:①电极与反应物之间的电子交换顺利地进行(即如在第 5 章说明的,极化要小);②电子导体或离子导体中的电子或离子通畅地移动;③欧姆损失小。此外,还需要反应物迅速到达进行反应的电极表面(物质输送要快)。

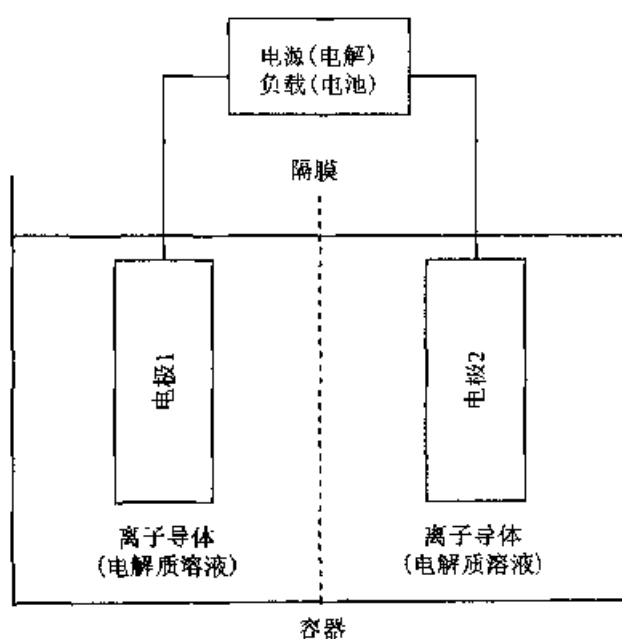


图 1.4 电化学系统的组成

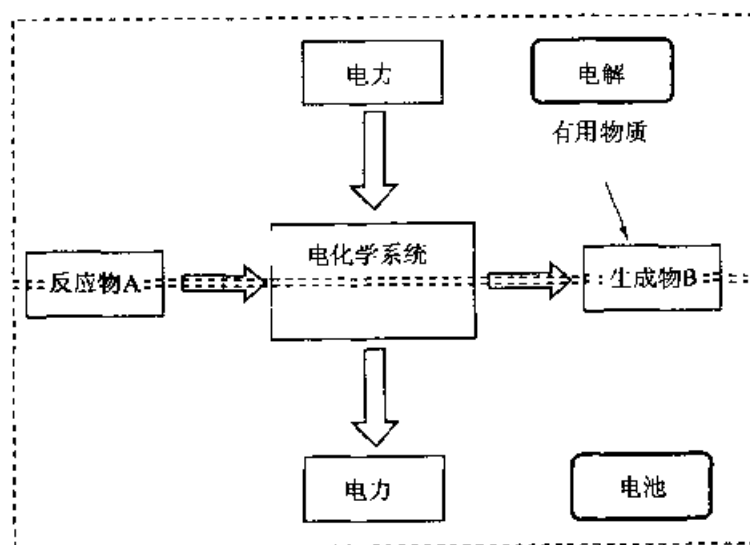


图 1.5 电化学系统——电池和电解

投入电力获得有用的生成物 B 时: 电解
反应物 A 通过反应变成生成物 B 时可以得到电力: 电池

1.5 电解质溶液

在电化学系统的组成要素中, 电极将在后面作详细介绍, 本节简单介绍电解质水溶液, 它是进行电极反应的电极/电解液界面的

重要组成部分。

1.5.1 电离与水合

电解质包括硫酸等强酸、醋酸等弱酸、氢氧化钠之类强碱、氨水之类弱碱以及由它们组合生成的盐。如果电解质溶解于水,将发生电离。例如,在 NaCl 水溶液中,固态时存在的 Na—Cl 离子键断开,形成 Na^+ 和 Cl^- 离子,作为溶剂的水吸附在其周围,发生水合并稳定存在。即在水中,以水合状态存在比以固体状态存在所需要的能量更低。强酸、强碱及其盐几乎均可电离,弱酸、弱碱及其盐只有少数电离。

电解质溶解时,电离的程度、变成离子的比例,可以用**电离度** α 表示。电离度除了与电解质本身性质有关之外,还受溶剂的性质很大的影响。在介电常数高的溶剂中,盐容易电离。当浓度为 c 的电解质 MA 溶解时,各自的离子浓度用电离度表示如下(为了简化,离子用 M^+ 、 A^- 表示):



$$[\text{M}^+] = [\text{A}^-] = \alpha c \quad (1.8)$$

$$[\text{MA}] = (1 - \alpha) c \quad (1.9)$$

反应式(1.7)所示电离平衡还可写成

$$K = [\text{M}^+][\text{A}^-]/[\text{MA}] = \alpha^2 c / (1 - \alpha) \quad (1.10)$$

电离容易、 α 接近 1 的电解质,叫做**强电解质**;电离困难、 $\alpha \ll 1$ 的电解质,叫做**弱电解质**。

1.5.2 离子淌度与电导

因为离子带电,一旦被放置在电场中,就会受力移动,产生电流。离子移动的难易程度,与离子进行分子运动的难易程度有关。在电解质溶液中加上电场的情况下,可以用**淌度**(mobility,用 u 表示)表示离子移动的难易程度。

离子电导的难易程度叫做**电导率**(为了避免与热导率混淆,因此不用导电率和传导率等词)。通常用**摩尔电导率**(molar electric conductivity)表示电导率,用 $\Lambda(\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol})$ 表示。摩尔电导,有时也叫当量电导,是在 1cm 的间隔中(截面积因浓度而异)充满 1mol 的电解质溶液时的电导率 $\kappa(\text{S}/\text{cm})$ 。设电解质浓度为 $^* c$ (mol/cm^3),有

$$\Lambda = \kappa / ^* c \quad (1.11)$$

如果电解质溶液用摩尔浓度 $c(\text{mol}/\text{dm}^3)$, 则变成

$$\Lambda = 1000\kappa / c \quad (1.12)$$

由于电离度取决于浓度, 加上后述的离子相互作用, 摩尔电导率与浓度密切相关(参见图 1.6)。将用外推法求出的浓度为 0 时的电导率值, 称为无限稀释的摩尔电导率, 用 Λ_0 表示。电导率的值与离子淌度有直接关系。科尔劳希(Kohlrausch)把图 1.6 所示的摩尔电导率与浓度的关系用下式(在低浓度范围内成立)表述:

$$\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c} \quad (1.13)$$

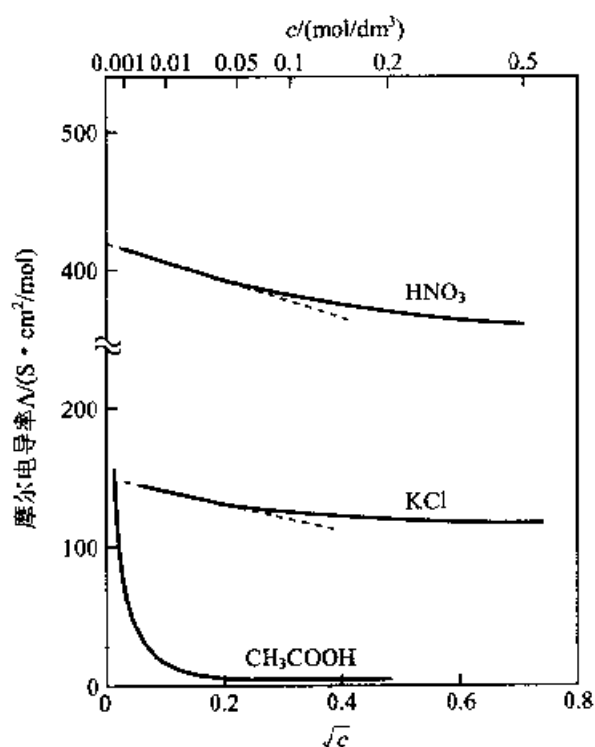


图 1.6 电解质溶液的摩尔电导率与浓度的关系

阳离子和阴离子在电场中各自独立移动, 叫做克劳修斯离子独立移动定律。但应当注意, 无论在溶液中任何地方(分子级尺度除外), 阳离子与阴离子的电荷之和都为零, 保持电中性。因为溶液中存在多种离子, 有电流流过时, 在电流中特定离子承担的比例称为离子迁移数。离子迁移数 T_i 表征如下:

$$T_i = u_i / \sum u_i = \lambda_i / \sum \lambda_i \quad (1.14)$$

其中, u 为淌度; λ 为各种离子的电导率。

1.5.3 离子活度

电解质电离后,生成带正、负电荷的阳离子和阴离子。阳离子和阴离子与水分子水合。在浓度极低的稀溶液中,阳离子和阴离子之间相距甚远,不发生相互作用。但是浓度稍高,离子之间相互接近,开始产生相互作用。即其他离子分布在中心离子周围。像这样的在中心离子周围形成的离子分布,称为离子氛。

由于周围离子的静电作用,阳离子和阴离子的活动受到束缚。与没有相互作用的情况比,离子的活性降低。设质量摩尔浓度为 m ,这时的化学势表示为

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \alpha \quad (1.15)$$

式中, α 称为活度,与质量摩尔浓度 m 有如下关系:

$$\alpha = \gamma m \quad (1.16)$$

其中, γ 叫做活度系数。对于体积摩尔浓度 c ,也有同样的活度系数,但多半用 f 表示。

$$\alpha = fc \quad (1.17)$$

阳离子和阴离子的活度系数分别用 γ^+ 、 γ^- 表示。 γ^+ 、 γ^- 是不能分别求出的,用平均活度系数 γ_{\pm} 表示。在 1-1 价电解质溶液中, γ_{\pm} 与 γ^+ 、 γ^- 有如下关系:

$$(\gamma_{\pm})^2 = \gamma^+ \times \gamma^- \quad (1.18)$$

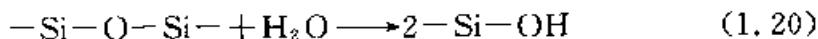
德拜(Debye)和休克(Hückel)研究了离子相互作用,在浓度较低($10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下)时,活度系数可以用下式表示:

$$\lg \gamma_{\pm} = A |z^+ z^-| I^{1/2} \quad (1.19)$$

其中, I 是离子强度; A 是常数,在 25°C 的水溶液中 $A = 0.5091$ 。此公式叫做德拜-休克极限方程式。

1.6 界面现象与电化学的关系

石英由 SiO_2 组成,如果将其浸在水溶液中,如图 1.7 所示,其表面的一 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键就与水反应,形成 SiOH 基:



与其接触的水溶液的 pH 值高时(碱性), $-\text{SiOH}$ 发生如下反应:

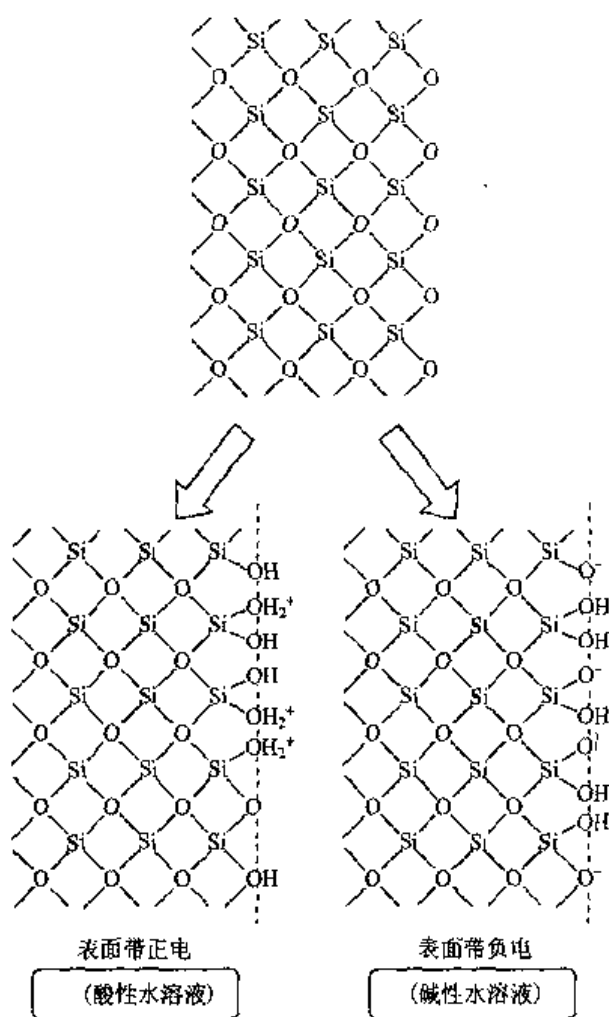
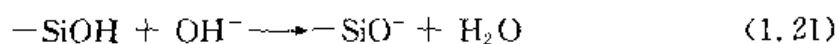
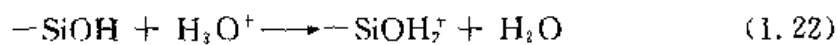


图 1.7 将石英浸在水溶液中时的表面



与其接触的水溶液的 pH 值低时(酸性),发生如下反应:



例如,把石英颗粒浸在 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中,负电荷必然积蓄在石英表面。如图 1.18 所示,表面的负电荷将正电荷吸引到表面附近。因此,电极带电,吸引溶液中的离子,形成了类似电容器的形态。此形态的电荷分布叫做**双电层**。在含有电解质的溶液与固体接触时,几乎都生成双电层。

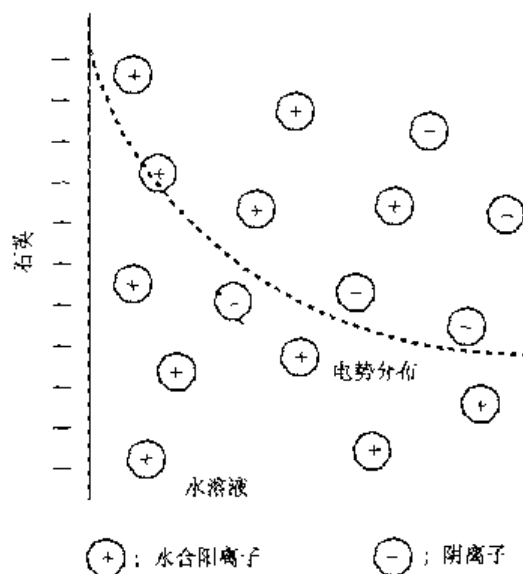


图 1.8 带负电的石英与水溶液界面的双电层

练习题

1. 试指出组成电化学系统的各要素。
2. 试说明阳极与阴极的作用以及在其表面进行的反应。
3. 试说明电解质溶液的离子导电性。
4. 试说明活度系数。
5. 用镍板做阳极和阴极, 电解 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 氢氧化钾水溶液。试画出反应装置图。
6. 试说明摩尔电导率和无限稀释的摩尔电导率。

第 2 章

法拉第定律与量的关系

通过本章需要理解的是,当电解或者化学电池(以下简化为电池)工作时,不仅在外回路的导线中有电流,在插有电极的电解质溶液(通常称为电解液)中也有电流。还需要理解的是,当有电流流动时,在电极表面上发生的化学变化与流过的电量成正比。

2.1 电解时的电流方向

电解时,必须将两个电极互不接触地插入电解质溶液(以下简称电解液),接上直流电源并通电,如图 2.1 所示。像电极与电解

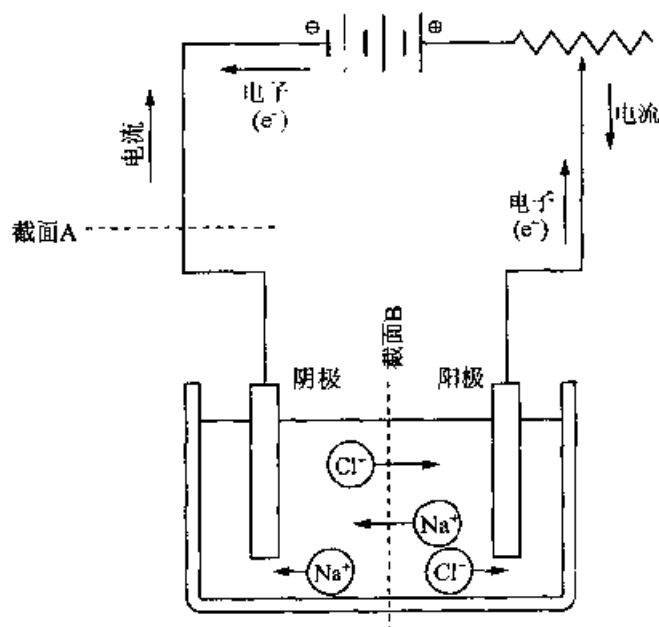


图 2.1 在氯化钠水溶液进行电解时,电流的流向和电荷的流向

单位时间内通过导线截面 A 的电子电量,等于单位时间内通过电解液截面 B 的 Na^+ 和 Cl^- 离子电量之和

液那样不同物质的交界处,叫做界面。电极与电解液的交界处,叫做电极界面。

在金属导体中,通过电子的移动输送电流。在电解质溶液中,通过离子的移动输送电流。在溶剂中加入可以溶解并电离成离子的物质(叫做电解质),即可制成电解液。溶剂本身具有电绝缘性,电流不能通过。水是常用的溶剂,蒸馏水的电阻率为 $2.3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{m}$ 。

在表 2.1 中,给出了几种电解液的电导率。电导率的倒数是电阻率。如表所示,电解质的浓度越高,电解液的电导率越大。但是,即使浓度相同,电导率的值也因电解质的种类而异。

表 2.1 在 25℃ 时电解质水溶液的电导率/ $(\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$

电解质	浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ¹⁾			
	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
KCl	0.014 7	0.141	1.29	11.19
NaCl	0.012 4	0.118	1.067	8.58
H ₂ SO ₄	0.080 0	0.672 8	5.016	
Na ₂ SO ₄	0.024 84	0.223 2	1.802	9.38
NaOH	0.024 4	0.238	2.215	14.4

1) 1 mol 是等于物质的原子量或分子量的以克为单位的质量,如果将 1 mol 的电解质溶于 1 dm³ (1L) 的溶剂,可制成 1 mol/dm³ 的溶液。

电子带有负电荷,一个电子的电量是 $-1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ 。另一方面,在氯化钠(NaCl)溶液中,一价的阳离子(Na^+)与一价的阴离子(Cl^-)等量存在。因为一个钠离子是由中性的钠原子放出一个电子形成的,所以一个钠离子的电量与一个电子的电量绝对值相同,但带正电荷。即一个钠离子带有 $1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ 的电量。相反,一个氯离子是在氯原子中添加一个电子形成的,带有与电子相同的电量,为 $-1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ 。如果用硫酸钠作电解质,以两个 Na^+ 和一个 SO_4^{2-} 的比例电离。 SO_4^{2-} 离子带有两倍 Cl^- 离子的电量。

电流流动时必须形成闭合回路。如图 2.1 所示,进行电解时,电流从外电源的正极流出,通过与其连接的电极(叫做阳极),经过电解液通过与外电源的负极连接的电极(叫做阴极),返回外电源的负极。但是,电子带有负电荷,因此电子的流向与电流的流向相

反,从外电源的负极流向阴极,经过阳极返回外电源的正极。这时,在电解液中,并非是电子直接移动。

如上所述,电解液的溶剂电导率小,电子难以流动。因为离子是带电物质,在电解液中通过离子输送电荷。即电解液中的阳离子向阴极移动,阴离子向阳极移动。阴极是阴离子移出的电极,并因此而命名。同样,阳极是阳离子移出的电极,也因此而得名。在电解时,也常把与外电源正端相连的电极叫做阳极,把与负端相连的电极叫做阴极。

但是,本书按照国际标准定义阳极(anode)和阴极(cathode)。在通电时,单位时间内流过外回路导线截面 A 的电子电量等于单位时间内流过电解液截面 B 的离子电量。这种情况,无论取何处的截面都成立。并且在通电时,这些电极与电解液之间,即在电极界面上,通过电子的交接进行如后面所述的电荷转换。

2.2 电极与电解液之间的电流转换及其反应式

通电电解时,在电极界面上发生从电极中的电子向电解液中的离子的电荷转移,或者与此相反,发生从电解液中的离子向电极中的电子的电荷转移。并且,同时产生化学变化。在氯化钠饱和水溶液中,插入两根(或块)碳棒(或板),接上外电源并通电,电解液中的氯离子(Cl^-)向阳极移动,如图 2.2 所示。到达阳极表面的氯离子把电子交给阳极,本身变成中性的氯原子。然后,与由相同反应生成的氯原子结合变成氯分子,从电极表面逸出溶液。通电时,电子不断地从氯离子进入阳极,所以氯离子连续地生成氯分子。

用化学反应方程式表示上述反应如下:



氯离子在电解液中,电子经常在导体(电极)中,存在的场所不同,但反应式中没有表述。

另一方面,与氯离子的移动方向相反,电解液中的钠离子移向阴极,但不发生从阴极接受电子形成金属钠的反应(参照第 3 章、第 8 章),而发生水分子接受电子、还原出氢气的反应。因此,在通

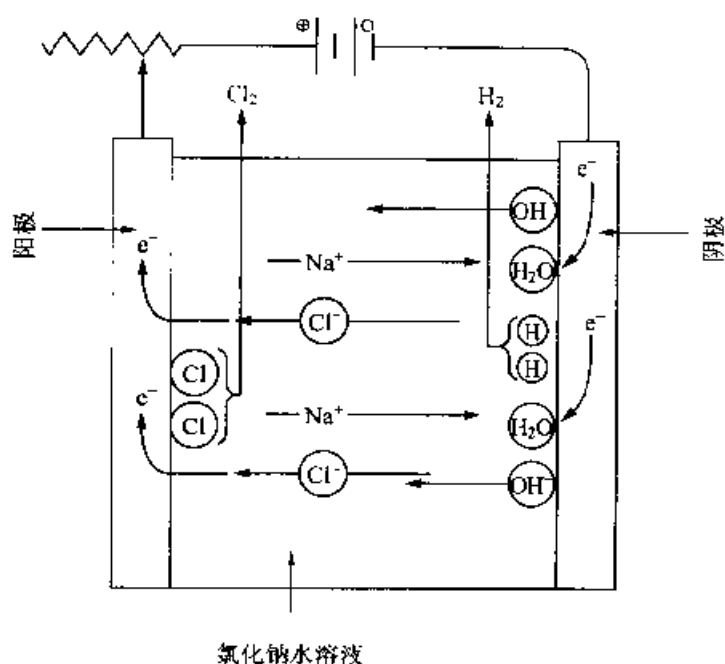
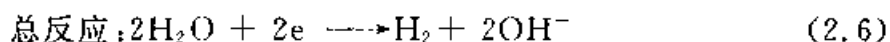
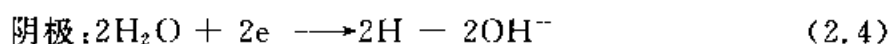


图 2.2 在氯化钠饱和水溶液中通电时发生在电极表面的化学变化

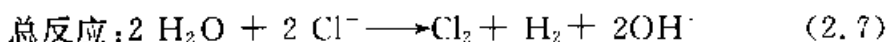
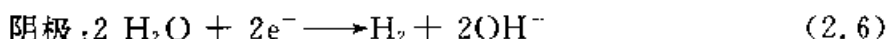
电期间,电解液中的钠离子把电荷输送到阴极表面,在电极界面上一个水分子从阴极接受一个电子,生成一个氢氧根离子和一个氢原子,完成电荷转移。即这时电极中的电子,以带负电荷的氢氧根离子的形式,进入电解液。同时,其他水分子也发生相同反应,在电极表面生成另一个氢原子,已生成的两个氢原子结合,变成氢分子,并离开电极表面。其反应可以写成下面的反应式:



电解液中存在的反应物与电极中的电子,在电极界面上进行电子交换,因此发生的化学变化叫做电极反应。阳极上生成氯[反应式(2.3)]和阴极上生成氢[反应式(2.6)]的反应,如果细看,能够分别用反应式(2.1)和式(2.2)、反应式(2.4)和式(2.5)来表示,但不论氯原子或氢原子均不能取出。因此,在书写电极反应方程式时,省略这些反应式,仅仅用反应式(2.3)表示氯的生成反应,用反应式(2.6)表示氢的生成反应。发生电极反应时,电子在电极/电解液界面上移动,界面上有电阻。这种电阻是电极反应中特有的,取决于外加电压的大小,具有可变性(参照第5章)。

如果考察上述氯化钠水溶液进行电解的情况,可以发现,在阳

极和阴极的电极界面上流过的电流是相同的,因此单位时间内通过两个电极界面的电量相等。电解一定时间后,在反应式(2.3)中生成氯,在反应式(2.6)中生成氢和氢氧根离子,能够求出它们的生成量,参与电极反应的电子在电子导体中不积蓄。即只发生电解引起的化学反应。因此,并列书写阳极反应和阴极反应时,电子数要一致。于是,将阳极和阴极的电极反应相加,能够由总反应式正确地求出电解引起的化学变化量(生成量或消耗量):



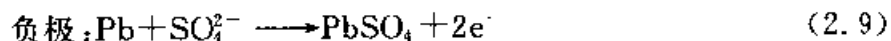
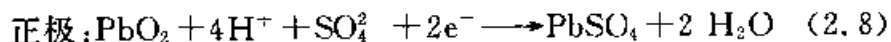
2.3 电池工作时的电流方向与反应式

电池的情况是,将作为正极和负极的工作物质制成电极的形状,在互不接触的状态下接触电解液,将正极端和负极端与负载连接后,就有电流流动。化学电池并非外加电力使其反应,是通过电极反应自身发电。请看铅蓄电池的情况。

在铅蓄电池中,用二氧化铅(PbO_2)做正极的工作物质(叫做正极活性物质),用铅(Pb)做负极的工作物质(负极活性物质),中间夹着被称为隔板的隔离膜,电解液是浓的硫酸(H_2SO_4)水溶液。如果电极接上负载,由于两个电极间存在电势差,电流从正极通过负载流向负极,通过电解液返回正极(参见图 2.3)。

与电解时一样,导线中的电子从负极通过负载流向正极,在硫酸水溶液中,阳离子(H^+)向正极移动,硫酸根离子(SO_4^{2-})向负极移动。

在正极表面,依靠从外回路输送来的电子与通过电解液移过来的阳离子,二氧化铅被还原,这时电解液中大量存在的硫酸根离子也参加反应,生成硫酸铅(PbSO_4),[式(2.8)]。另一方面,在负极表面,移过来的硫酸根离子与电极的铅反应,变成硫酸铅,同时硫酸根离子携带的电荷在电极上以电子的形式放出,[式(2.9)]。



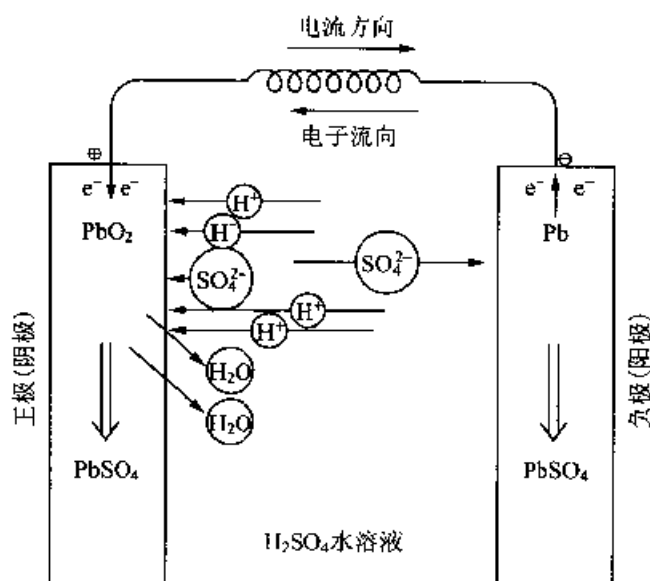
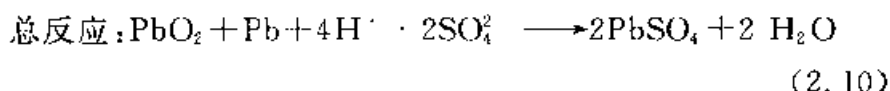


图 2.3 铅蓄电池放电时电极的化学变化与电解液中的离子移动

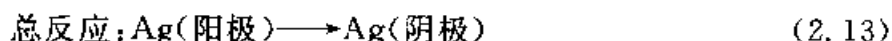


可见,如果电流流过外负载(叫做放电),将消耗电极上的二氧化铅和铅。从反应式(2.8)和(2.9)可知,正极的二氧化铅因放电变成硫酸铅,负极的铅也变成了硫酸铅。因此,电池放电后,再接上外电源,正极接电源的正端,负极接电源的负端,进行电解。正极将起阳极的作用,发生反应式(2.8)的逆反应;负极也会成为阴极,发生反应式(2.9)的逆反应。结果是,放电时在正极上生成的硫酸铅重新变成二氧化铅,在负极上生成的硫酸铅重新变成铅。这就是电池的充电。

2.4 电解与法拉第定律

在硝酸银水溶液[把 10~20g 硝酸银(AgNO_3)溶于 100cm^3 的蒸馏水]中,插入两块银板,接上 1V 的直流电源。通电后,在电解液中,银离子(Ag^+)向阴极移动,硝酸根离子(NO_3^-)向阳极移动。因此,在阴极上析出银,在阳极上却不发生 NO_3^- 的氧化反应(失去电子的反应),而发生银的溶解,如图 2.4(a)所示。





在阳极上,溶解 1 个银原子就残留 1 个电子,并向电源的正极移动。在阴极上,银离子从电极接受 1 个电子,析出 1 个银原子。同样,在阳极上,溶解 1 摩[尔]的银原子,即生成 1 摩[尔](6.02×10^{23} 个)银离子。在阴极上,析出 1 摩[尔]的银原子时,就有 1 摩[尔]的电子参与反应。如果用硫酸铜水溶液取代硝酸银水溶液、用铜板取代银板,在阳极上铜溶解,在阴极上析出铜。在阳极上,溶解 1 个铜原子,将残留 2 个电子。在阴极上,1 个铜离子变成铜原子析出时,要从电极接受 2 个电子。如图 2.4(b) 所示。

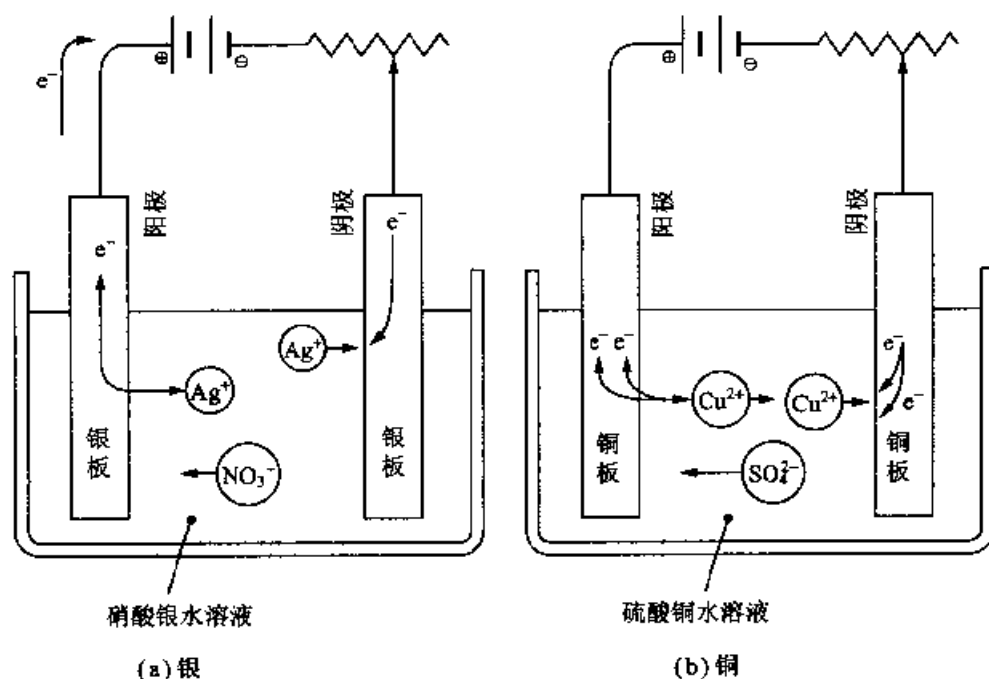


图 2.4 金属的电解析出与溶解反应



就是说,在溶解或析出 1 摩[尔]铜时,要有 2 摩[尔]电子参与反应。1 个原子、离子或分子在电极反应中生成或被消耗时,参与反应的电子数叫做反应电子数。在反应式(2.11)和(2.12)中所示的银溶解或析出的反应中,反应电子数为 1。在反应式(2.14)和(2.15)中所示的铜溶解或析出的反应中,反应电子数是 2。图 2.2 所示的氯化钠电解中,产生 1 摩[尔]的氢气和氯气,就有 2 摩[尔]

电子参与反应,反应电子数是2。还有,铅蓄电池的正极反应(二氧化铅的还原)和负极反应(铅的氧化),也是2电子反应。

如上所述,一个电子携带的电量是 $-1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$,1摩[尔]电子的电量是 $-1.60 \times 10^{-19} \times 6.02 \times 10^{23} = -96485 \text{ C}$ 。将1摩[尔]电子所带电量的绝对值96485 C叫做1法拉第,用 F 表示,称为**法拉第常量**。法拉第常量是1摩[尔]电子的电量,因此 F 的单位是 C/mol 。1库[仑](C)的电量是1秒钟通过1安[培](A)电流时的电量。即

$$1\text{C}=1\text{A} \cdot \text{s} \quad (2.16)$$

无论0.1s通过10A电流,还是100s通过0.01A,都可以得到此电量。如果电流和时间之积相同,电量就相等。1法拉第的电量是96485 $\text{A} \cdot \text{s}$,如果将时间用小时表示,1法拉第变成 $96485/3600=26.8 \text{ A} \cdot \text{h}$ 。与库[仑]相比,多数用 $\text{A} \cdot \text{h}$ 作为电池的电量单位。

在图2.4(a)中,如果通过1F的电量,将从阳极上溶解1摩[尔]银(108g),在阴极上析出1摩[尔]银。在图2.4(b)所示的铜的溶解或析出反应中,通过1F的电量,从阳极上溶解0.5摩[尔]的铜(31.77g),并使同量的铜在阴极上析出。可见,由电极反应生成或消耗的物质质量,取决于通过的电量和反应电子数。这个规律,是英国化学家法拉第于1833年发现的,被称为**法拉第定律**。

法拉第定律的内容可以归纳如下:

- ① 电极上发生的化学变化量,与通过的电量成正比。
- ② 通过相同电量时,不论生成或消耗的何种物质,总发生同样克当量的化学变化。通过1法拉第的电量,就发生1克当量的化学变化。

所谓**1克当量**,是指用反应电子数去除反应物的1摩[尔]质量的值。表2.2中给出了几个实例。

电解时,设通过的电量为 Q ,生成物的摩尔数为 m ,由法拉第定律可以得到如下关系:

$$m=Q/nF \quad (2.17)$$

其中, n 是反应电子数。如果物质的摩尔数 m 乘以物质的原子量或分子量(M),可以求出电极反应获得的物质的质量。若用 W 表示质量,可以得到如下关系:

$$W=mM=QM/nF=ItM/nF \quad (2.18)$$

单位时间内的物质生成量,叫做**生成速度**。若用电解时间去

表 2.2 各种物质的克当量

	物质	电极反应式 ¹⁾	反 应 电子数	1 摩尔 质量/g	1 克当量 /g
电 解 反 应	银	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	1	107.88	107.88
	铜	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	2	63.54	31.77
	氢	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$	2	2.0	1.0
	氧	$2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	4	32.0	8.0
	氯	$2\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$	2	71	35.5
电 池 反 应	二氧化铅	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2	239.2	119.6
	锌	$\text{Zn} + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$	2	65.39	32.695
	羟基镍	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	1	91.69	91.69
	氢	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	4	32.0	8.0

1) 电解反应或电池反应的方向,可逆反应时用“ \rightleftharpoons ”,单向反应时用“ \longrightarrow ”表示。

除式(2.18),就得到生成速度

$$\frac{dW}{dt} = IM / nF \quad (2.19)$$

因为 M/Z 是 1 克当量, F 是法拉第常量,它们不受电解条件影响。因此,由式(2.19)可知,电极反应的生成物的生成速度,取决于电流 I 。即,电解电流代表电极反应的速度。因此,进行电解时,只要调节电流的大小,就能够任意改变生成物的生成速度。这与一般的化学反应不同,是在电极反应中可以见到的重要特征。

练习题

1. 欲用氢氧化钠水溶液电解法在标准状态下制取 100 升氢气。如果用 1 安[培]电流电解,需要多长时间?
2. 电解硫酸铜水溶液,以 25mA 电流通电 1 小时,阴极上获得了 27.5mg 铜。铜析出的电流效率是多少?
3. 电解含有铜、镍、锌等三种金属离子的硫酸水溶液时,阴极上析出了 0.2g 金属。金属的成分是 75% 铜、4.5% 镍、余量为锌。除了析出这些金属之外,阴极上不发生其他反应。试问消耗的电量是多少?
4. 100% 充电的铅蓄电池,放电量为其容量的 42% 时可利用电量为 5.6 A · h。设在 100% 充电状态下,正极和负极具有相同的电容量,试求电池正极活性物质二氧化铅和负极活性物质铅的质量。
5. 用 250mA 的电流,从硝酸银水溶液中在阴极上提取银。试求此时银的析出速度。

第 3 章

电极电势与电池的电动势

可以认为,电极反应是作为电子导体的电极(electrode)与离子导体——通常是电解质溶液——在它们的接触界面上进行的电子交换反应。稍微广义上看,包含界面上的电子交换反应在内的一系列反应,都称为电极反应。电子交换反应是电化学反应,但反应中不一定有电极才能进行。但是,也往往把电化学反应叫做电极反应。其次,谈到电极时,必然谈到进行电子交换的界面,也常把形成界面的电子导体和离子导体共同组合的体系称为电极。

电子的转移是氧化-还原反应,因为是化学反应,电极反应也能够用化学热力学处理。在第 5 章中将介绍电极反应速度。本章首先介绍在电极-电解质界面上产生的电势差,即电极电势;然后阐述组成电极体系的可逆电极,电池的电动势[能斯特(Nernst)方程式]与平衡常数,热力学参数,离子活度等;还要讲述电极电势和电池电动势的测定原理及方法。

3.1 电极与电势

现在讨论金属锌浸入硫酸锌水溶液时发生的反应。如图 3.1 所示,金属中的锌原子可能变成锌离子(Zn^{2+})进入溶液,电子残留在电极表面。即锌原子可能被氧化。另一方面,溶液中的锌离子,也可能与金属中的电子结合变成锌原子,即锌离子可能被还原。此反应可以写成如下的反应式:



在图 3.1 的情况下,实际上只有微量的、检测不出来的锌被氧化变成锌离子,电子留在锌金属中。因此,金属锌上带少许负电。图 3.1 所示的体系称为半电池(half cell)或单电极(single electrode)。电子残留在锌中,带正电的锌离子进入溶液,因此在锌电极与溶液

之间产生电势差。这种电极相对溶液的电势差,叫做**电极电势**或**单电极电势**。如后所述,电极电势可以用相对于标准氢电极的值来表示。

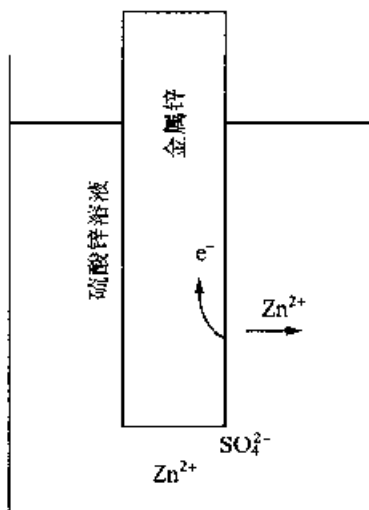


图 3.1 金属锌浸入硫酸锌溶液时的反应

3.2 可逆电池与电极电势的意义

与图 3.1 同样,在铜浸入硫酸铜溶液的体系中,也发生同样的反应。铜电极显示一定的电极电势:



下面,把两个电极组合起来,如图 3.2 所示。此时,为使硫酸锌溶液与硫酸铜溶液互不混合,并且离子能够通过,需要用素陶板等多孔性隔板把两个电极隔开。

锌半电池与铜半电池组合成的系统,叫做**电池**(cell, electrochemical cell)。这个电池就是有名的**丹尼尔电池**(Daniell cell)。如果测定电池中铜与锌之间的电压,大体上为 1.1V。此电压为铜电极与锌电极两个电极电势之差,称为电池的**电动势**(electromotive force, EMF)。电池可以用电池表达式表示,以代替图 3.2 的表示法,电池表达式如下:



其中,“|”表示相界面,“||”表示溶液与溶液的界面。在丹尼尔电池中,电极电势高的铜电极是正极,电极电势低的锌电极为负极。

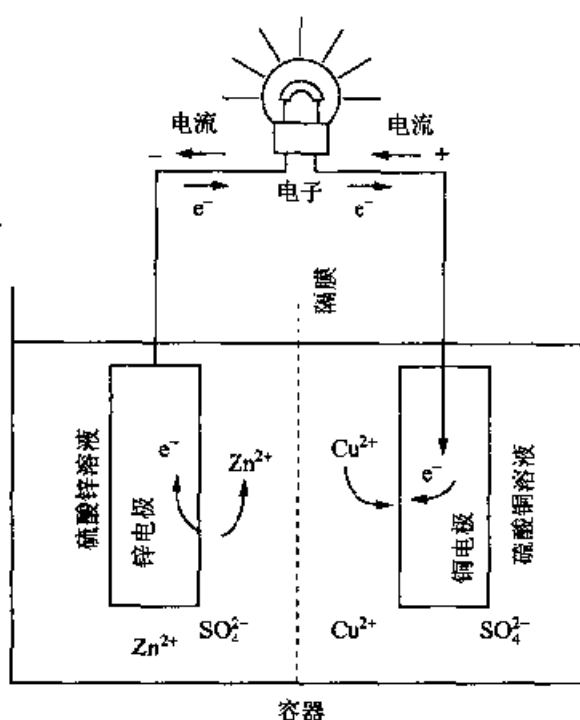


图 3.2 丹尼尔电池

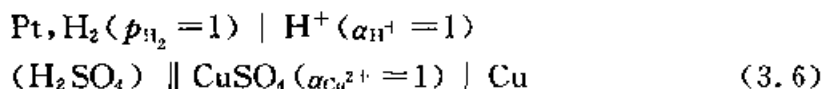
在电池表达式中,右侧电极的电势相对于左侧电极的电势,定为电池的电动势。若把表达式(3.3)改写成表达式(3.4),则电池的电动势变成 -1.1 V 。



下面,讨论如下的另一个半电池:



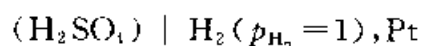
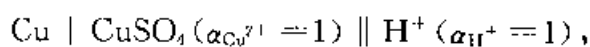
这个半电池称为氢电极(hydrogen electrode)。将铜电极与氢电极组合,可组成如下的电池:



其中,由于氢没有导电性,Pt 是用做电子载体、不参与反应的电极。此电池的电动势为 0.347 V 。如果比较反应式(3.2)和反应式(3.5)马上可知,电极电势取决于参加反应的物质的浓度(准确地说是活度)。所有参加反应的物质都处于标准状态(活度均为1)时的电极电势,叫做标准电极电势。

把标准氢电极(standard hydrogen electrode, SHE 或 normal hydrogen electrode, NHE)放在左侧,组成电池时,如表达式(3.6),此时的电池电动势叫做电极电势。即设标准氢电极的电势(与温度无关)为零电势,以此为基准的电势是电极电势。当用如

下的表达式取代表式(3.6)时,电池的电动势为 -0.347 V 。这个电动势决不能称为电极电势。



各种电极的标准电极电势已被测定,表 3.1 给出了一些代表性的标准电极电势。

表 3.1 几种代表性的标准电极电势

(没有特别标明的,均为在酸性溶液中的值)

电极反应	标准电极电势/V
Li^+/Li	-0.3045
Na^+/Na	-2.714
Mg^{2+}/Mg	-2.363
Al^{3+}/Al	-1.662
$\text{ZnO}_2^{2-}/\text{Zn}(\alpha_{\text{OH}^-} = 1)$	-1.215
$\text{H}_2/\text{OH}^- (\alpha_{\text{OH}^-} = 1)$	-0.828
$\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{Cd}(\alpha_{\text{OH}^-} = 1)$	-0.825
Zn^{2+}/Zn	-0.763
Fe^{2+}/Fe	-0.440
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	-0.408
Cd^{2+}/Cd	-0.403
PbSO_4/Pb	-0.3588
Ni^{2+}/Ni	-0.250
$\text{MnO}_2/\text{MnOOH}(\alpha_{\text{OH}^-} = 1)$	0.15
Cu^{2+}/Cu	0.337
$\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}(\alpha_{\text{OH}^-} = 1)$	0.345
$\text{O}_2/\text{OH}^- (\alpha_{\text{OH}^-} = 1)$	0.401
$\text{NiOOH}/\text{Ni}(\text{OH})_2 (\alpha_{\text{OH}^-} = 1)$	0.49
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	0.771
Ag^+/Ag	0.7991
Br_2/Br	1.087
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}(\alpha_{\text{OH}^-} = 1)$	1.229
Cl_2/Cl	1.3595
$\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$	1.61
$\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$	1.685
F_2/F^-	2.87

在图 3.2 的丹尼尔电池中,若稍增加右侧的硫酸铜溶液的浓度,则电池的电动势增大,立即呈现与其浓度相应的值。其次,如果接通电池的电源,使铜析出,使锌溶解,电流的方向和电子的流向如图 3.2 所示。若有效地消除因为欧姆损失引起的电压降,则可以测出电池的电压,即两个电极的电势差。电流值小的时候,其电压几乎等于起始电动势。

如果周围环境稍微改变,电池系统的状态立即发生相应变化,此系统称为可逆系统。这表明电极的反应非常快。这样的电池称为可逆电池。电极电势均是作为可逆电势被整理出来的,但在许多实际情况下并不知道所处理的系统是否可逆,需要加以确认。能否作为可逆系统处理,与反应速度有关。有关内容请参考第 5 章。

3.3 电极电势与吉布斯自由能的关系

下面,从热力学的角度讨论电极电势。

在丹尼尔电池 $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \parallel \text{CuSO}_4 \mid \text{Cu}$ 中,发生如下反应:



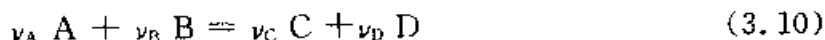
即是反应式(3.2)－反应式(3.1)的结果。这表明,右侧发生铜的还原反应,左侧发生锌的氧化反应。电池的电动势为 -1.1 V 。反应式(3.7)的反应中吉布斯(Gibbs)自由能变化 $-\Delta G$,是以电能的形式放出的,与此时的电动势 E_{EMF} 有如下关系:

$$nFE_{\text{EMF}} = -\Delta G \quad (3.8)$$

其中, F 是法拉第常量(96500 C/mol), n 为参与反应的反应电子数,在此反应中为 2。在标准状态下, $\Delta G^\circ = -212.3 \text{ kJ/mol}$, 标准电动势为 $E_{\text{EMF}}^\circ = 1.100 \text{ V}$ 。

$$2 \times 96500 E_{\text{EMF}}^\circ = -\Delta G^\circ = 212.3 \text{ kJ/mol} \quad (3.9)$$

下面,用通式表示反应式(3.7)的反应:



设参与此电化学反应的电子数为 n 。此反应的吉布斯自由能变化,可以用化学势表示如下:

$$\Delta G = \sum_i \nu_i \mu_i \quad (3.11)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (3.12)$$

其中, μ_i° 是标准化学势。因此,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \{ (a_C^\circ a_D^\circ) / (a_A^\circ a_B^\circ) \} \quad (3.13)$$

从方程式(3.8)可知,反应式(3.10)的电动势

$$\begin{aligned} E &= -\Delta G/nF \\ &= -\Delta G^0/nF - (RT/nF) \ln\{(a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D})/(a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B})\} \end{aligned} \quad (3.14)$$

$$E = E^0 - (RT/nF) \ln\{(a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D})/(a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B})\} \quad (3.15)$$

其中, $E^0 = -\Delta G^0/nF$ 是参与反应的物质活度为 1 时的电动势,称为标准电动势。

电化学势的定义

化学势的概念本来是针对中性化学物质导入的,对带电的离子也可以同样定义。但是,因为离子带电,还必须考虑静电做功。把带 z_i 价电荷的离子置于静电势 ϕ 的电场中,此时离子所作的功为 $z_i\phi F$ 。如果将静电做功加到化学势中,则可定义为电化学势 μ_i 。

$$\mu_i = \mu_i^0 + z_i\phi F + RT \ln a_i = \mu_i + z_i\phi F$$

方程式(3.15)称为能斯特方程式(Nernst equation),表示电池的电动势与浓度(活度)的关系。

平衡状态下 $\Delta G=0$,因此与平衡常数 K 有如下关系:

$$\begin{aligned} \Delta G^0/nF &= -(RT/nF) \ln\{(a_C^{\nu_C} a_D^{\nu_D})/(a_A^{\nu_A} a_B^{\nu_B})\} \\ &= - (RT/nF) \ln K \end{aligned} \quad (3.16)$$

从而,

$$E^0 = (RT/nF) \ln K$$

反应式(3.2)的电极电势为

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 - (RT/2F) \ln(a_{\text{Cu}}/a_{\text{Cu}^{2+}}) \quad (3.17)$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 - 2.303(RT/2F) \log(a_{\text{Cu}}/a_{\text{Cu}^{2+}}) \quad (3.18)$$

纯金属的活度为 1。2.303 RT/F 的值,在 25℃ 时为 59.8 mV (因为经常出现,可记为 60 mV)。

3.4 电池电动势的测定方法

从方程式(3.8)可以看出,只要知道电池的电动势,就能够知

道体系的自由能变化。因此,在热力学中,电动势的测定非常重要。其次,将被测电极与氢电极组成电池,测出电池的电动势,就能得到该电极的电极电势。

图 3.2 的丹尼尔电池电动势的测定,需要在铜电极和锌电极之间几乎没有电流、使用输入电阻较大的电压计的情况下进行。各电极的反应如下:



设金属为纯金属,左右电极的电势如下:

$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^0 + (RT/2F) \ln a_{\text{Cu}^{2+}} \quad (3.21)$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^0 + (RT/2F) \ln a_{\text{Zn}^{2+}} \quad (3.22)$$

反应式(3.19) - 反应式(3.20)得



其电动势为

$$\begin{aligned} E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} &= (E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0) + [RT/2F] \ln a_{\text{Cu}^{2+}} - \\ &\quad - (RT/2F) \ln a_{\text{Zn}^{2+}}] \\ &= (E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0) + (RT/2F) \ln (a_{\text{Cu}^{2+}} / a_{\text{Zn}^{2+}}) \end{aligned} \quad (3.23)$$

再把 $E_{\text{Cu}} = 0.337\text{V}$ 和 $E_{\text{Zn}} = -0.763\text{V}$ 代入,可以得到下面的公式:

$$E = 1.100 + 0.0299 \lg (a_{\text{Cu}^{2+}} / a_{\text{Zn}^{2+}})$$

此外,氢电极的结构如图 3.3 所示。只要知道溶液的 pH 值 (a_{H^+}) 和氢气压 (p_{H_2}), 便可得知氢电极的电势。



$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^0 - RT/2F \ln p_{\text{H}_2} / (a_{\text{H}^+})^2 \quad (3.24)$$

其中,按规定

$$E_{\text{H}}^0 = 0 \quad (3.25)$$

如果将被测电极与氢电极组成电池(氢电极放在左侧)测定电池的电动势,就可得到电极电势。但是,由于氢电极是气体电极,难以操作。因此,最好使用电势稳定、操作容易的电极代替氢电极,用它组成电池,测定其电动势,再换算成以标准氢电势(SHE, NHE)为基准的电势(氢标电势)值。为此,把常用的稳定电极称为**基准电极**或者**参比电极**(reference electrode)。代表性参比电极是银-氯化银电极,其反应如下:



银-氯化银电极多数用饱和 KCl 水溶液做电解质溶液,此时的电极电势为

$$E_{\text{AgCl}} = 0.206 - 0.0007(t - 25) \text{ V (vs. SHE)} \quad (0 \sim 60^\circ\text{C})$$

其中, t 是温度($^\circ\text{C}$)。

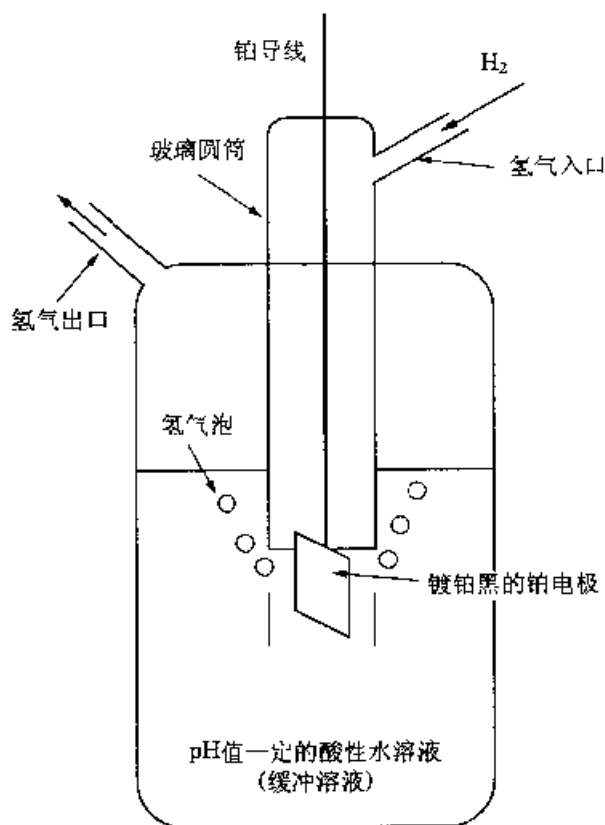
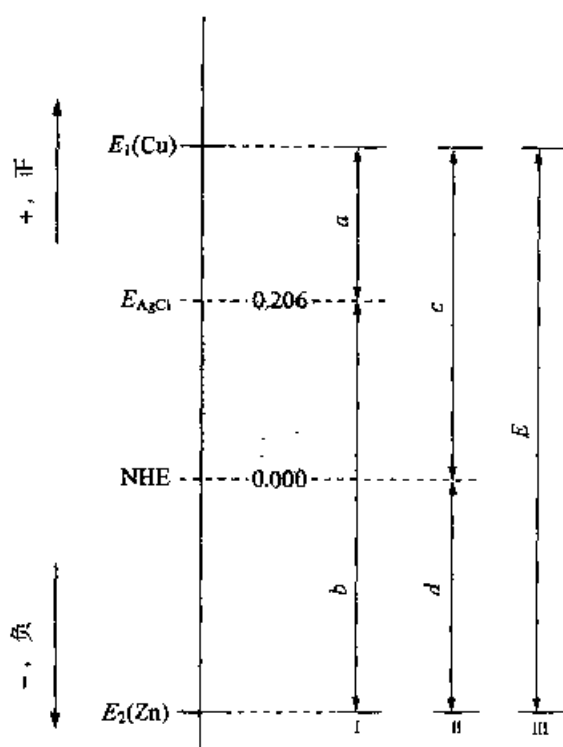


图 3.3 一种氢电极的结构图

注意氢气和电解液中不要混入杂质,氢气确保 1 个大气压。若 pH 值一定,则能利用其值确保标准状态。铂电极表面镀铂黑,可以增加表面积,提高活性。

与银-氯化银电极组合成电池(银氯化银参比电极放在左侧),测得的铜电极、锌电极的电势与标准氢电极电势的关系,如图 3.4 所示。由此例可知,无论用什么电极做参比电极测得的电极电势,都能够换算成以标准氢电极为基准的电势(氢标电势)来进行比较。



I: a, b 为银-氯化银电极测得的电势

II: c, d 是将以氯化银为基准的电势换算成以标准氢电极为基准的电势 ($c = a + 0.206, d = b - 0.206$)

III: E 为电池的电动势 $= a - b = c - d$

图 3.4 把用氯化银电极测得的电势换算成标准氢电极电势

练习题

1. 纯铜插入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸铜溶液中时, 铜离子的活度系数为 0.4, 试计算此时铜的电极电势。
2. 在银离子活度为 0.2, $\text{pH} = 2$ 的硝酸银水溶液中, 插入纯银。此时银电极的电势是多少?
3. 将题 2 的银电极与氢电极 ($p_{\text{H}_2} = 100 \text{ kPa}$) 组成电池, 欲测定其电动势。试画出该电池系统的示意图。
4. 在题 3 的电池系统中, 试计算氢电极的电势。
5. 在题 3 的电池系统中, 试计算其电动势。
6. 金属电极 (Cu) 插入含有金属离子 M^{n+} (Cu^{2+}) 的溶液中, 此时的电极电势如下:

$$E = E^\circ + (RT/nF) \ln a_{\text{M}^{n+}}$$

现在, 取电解质的活度 $a_{\text{M}^{n+}}$ 为横轴、电极电势 E 为纵轴绘图。在电解质的浓度从 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 开始逐渐增加的情况下,

(a) 试画出预想的曲线图。

(b) 试说明此曲线的斜率。

(c) 试说明标准电极电势 E^\ominus 。

还有,使用硫酸铜溶液时,活度系数值如下表所示:

M (mol·kgH ₂ O)	0.01	0.02	0.05	0.10	0.20	0.50	1.00
CuSO ₄ 的平均活度系数	0.410	0.315	0.209	0.119	0.098	0.061	0.041

第 4 章 与离子导体接界的界面

在本章将阐述在电极与溶液的界面或者绝缘性固体与溶液的界面上形成的双电层的结构和性质,进而介绍双电层与固-液界面上的电化学、化学行为的关系。

4.1 双电层的定义

两相接界处叫做界面。在界面上,如第 1 章的图 1.7 和图 1.8 所示的石英表面,一般发生电荷分离,结果产生电势差。电离出的正、负电荷相互静电吸引,在界面上形成正电荷层与负电荷层相对的形态,叫做双电层。有关固-液界面或者液-液界面的双电层的研究已经很多,提出了几种双电层的模型。

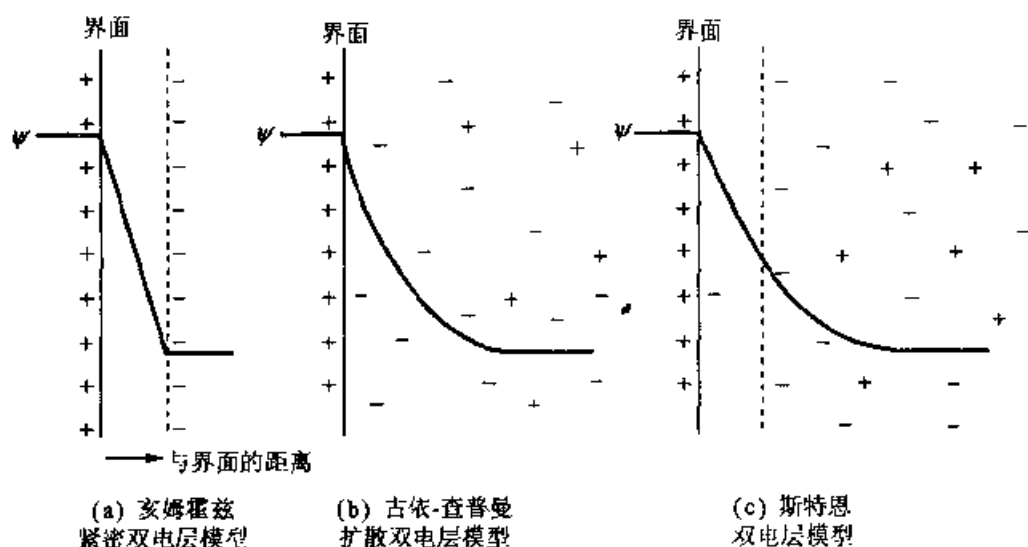


图 4.1 双电层模型

+ , 阳离子 - , 阴离子 ψ : 电势分布

如图 4.1 所示,双电层的模型有:只考虑电离的亥姆霍兹(Helmholtz)的平板电容模型;把溶液中电荷(离子)看作点电荷并由于热运动而扩散的古依-查普曼(Gouy-Chapman)模型;融合了上述两个模型,把溶液一侧分成紧密层和扩散层的斯特恩(Stern)模型。此外,还有格拉哈姆(Grahame)模型也很有名,对斯特恩模型的紧密层进行了修正。其中,斯特恩模型包含了双电层最基本的内容,因此下面以固-液系为例,概略地论述斯特恩模型。

固相为 α 相、液相为 β 相、界面是平面,双电层的电势分布如图 4.2 所示。在此双电层的静电模型中,与其电势或电荷相关的 6 个数值很重要。

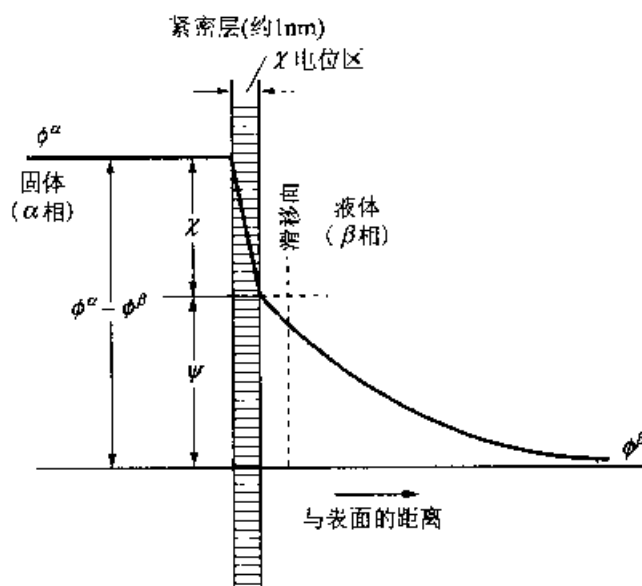


图 4.2 斯特恩的双电层模型

(1) 设固相的表面电荷密度为 σ^α , 液相的紧密层的电荷密度为 σ^β , 扩散层的电荷密度为 σ_{dif} 。由电中性条件得出, 它们之间的关系如下:

$$\sigma^\alpha + \sigma^\beta + \sigma_{dif} = 0 \quad (4.1)$$

(2) 内电势差 ($\phi^\alpha - \phi^\beta$): 假定可逆系统处于平衡状态, 内电势差由热力学来求 (可逆电极体系的能斯特方程式)。

(3) 表面电势 χ : 在表面上由于其不规律性或吸附、取向而产生的电势差。

(4) 紧密层与扩散层的界面电势 ψ : 在微粒子分散于溶液的体系中, 与分散状态的稳定性有关, 常受到关注。

(5) 扩散层的厚度($1/\kappa$):在扩散层中电势降低到 ϕ/e (e 是自然对数的底) 的距离, 叫做扩散层的厚度。

(6) ζ 电势: 可以认为, 在固-液界面发生了力学的相对运动时, 在稍微离开固体表面的液体一侧的位置产生滑移, 固定部分与流动部分的界面叫做滑移面。滑移面上的电势叫做 ζ 电势。 ζ 电势是以溶液深处的电势(ϕ^0) 为基准的电势。

表示扩散双电层厚度($1/\kappa$) 中的 κ , 按照德拜-休克(Debye-Hückel) 的处理, 可用下式表示:

$$\kappa^2 = (8\pi n^0 e^2 z_i^2) / (\epsilon K T) \quad (4.2)$$

其中, e 为单位电量; ϵ 为溶液的介电常数; K 为玻尔兹曼(Boltzmann) 常量; T 是热力学温度; n^0 在阳离子与阴离子的价数相等时的离子的平均浓度; z_i 是包含正负号的离子价数。因为紧密双电层的厚度是 1nm 左右, 实际上可以认为双电层的厚度就是扩散双电层的厚度。

4.2 界面上的电荷分离

在电极与溶液的界面或者绝缘性固体与溶液的界面上, 通常发生电荷分离, 使界面带电并产生电势差。电极多数是固体, 也有像汞那样的液体电极。和界面有关的现象与双电层的关系, 在汞和碱金属盐或碱土金属盐的水溶液体系中作了详细研究。这是因为汞在室温下是液体、容易精炼, 汞-水溶液界面的表面张力容易测定, 氢过电压较高等缘故。

如图 4.3 所示, 用氟化钠水溶液做电解质, 用汞参比电极做一个电极, 另一个电极为汞, 玻璃毛细管中汞柱下端的面积很小, 使汞接触水溶液。将毛细管垂直放置, 调节汞柱的高度, 标明汞柱下端在毛细管中的位置(s 点, 做标记)。然后, 在两个汞电极之间加上直流电压, 使毛细管中的汞与溶液界面的电荷密度发生变化。电荷密度的变化引起表面张力的变化, 结果汞柱下端的位置发生改变。调节汞柱的高度, 使汞柱下端的位置对准 s 点。此时汞柱的高度能够换算成汞-溶液界面的表面张力。

如果求出对应各种电压的表面张力并作图, 可得到近似抛物线形状的曲线, 如图 4.4 所示的。因为汞的氢过电压较高, 即使在汞与水溶液之间加了电压, 也几乎没有电流。这样的电极称为理

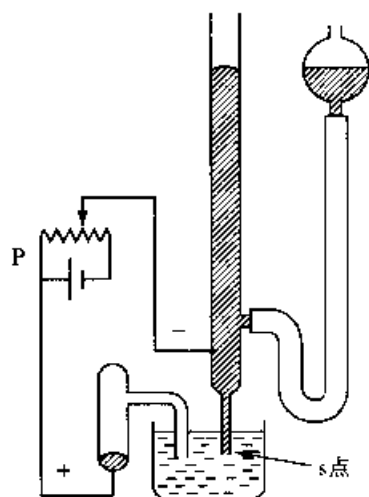


图 4.3 毛细管电势计

P: 稳压电源

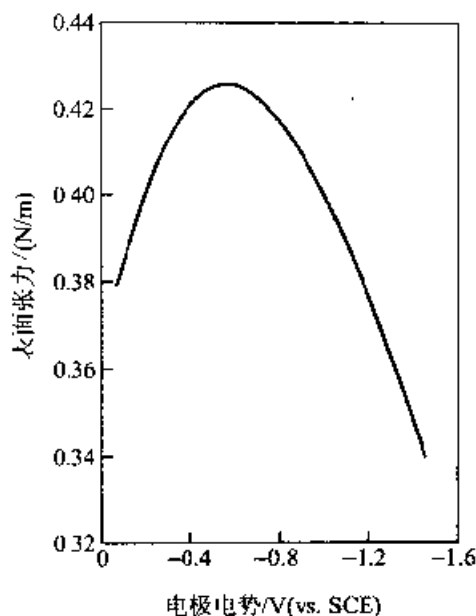


图 4.4 电毛细管曲线

极化电极。

其次,已知氟离子和钠离子均难以在汞表面发生特性吸附。在温度、溶液成分一定的情况下,表面张力与表面过剩电荷量之间的关系,能够用吉布斯等温吸附方程式来表述:

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i \quad (4.3)$$

从此式可以得出表面张力的电势依赖性与表面电荷密度的关系:

$$-(\partial\gamma/\partial E) = \sigma \quad (4.4)$$

其中, γ 是表面张力; Γ_i 是化学物质 i 的表面电荷过剩量; $d\bar{\mu}_i$ 是化学物质 i 的电化学势的微小变化量; E 为汞的电势; σ 为表面电荷密度, $\sigma = \sigma^m$ (汞上的电荷量) $= -\sigma^s$ (溶液中的电荷量)。因为氟离子和钠离子不发生特性吸附,即 $\sigma^s = 0$, 电中性条件公式(4.1)变为 $\sigma^s + \sigma_{diff} = 0$, 因此可以得到 $\sigma^m = -\sigma^s$ 的关系。

式(4.4)叫做李普曼(Lippmann)方程式。由此公式可知,图 4.4 中的抛物线的极大值处在 $\sigma = 0$ 的点。该点叫做零电荷点,此时汞的表面张力最大。以电势极大值为界,在高电势区毛细管中汞带正电荷,优先吸附溶液中的氟离子。另一方面,在低电势区汞带负电荷,优先吸附溶液中的钠离子。如果取代氟化钠水溶液,用含有在汞上特性吸附的离子的溶液做实验,曲线的形状将偏离抛物线。

理想极化电极与理想非极化电极

汞的氢过电势非常高,还是电极电势相当高的金属。因此,把汞电极浸入不含容易氧化、还原的物质的溶液中,即使在相当大的范围内改变电势,也不会产生电流。即,即使极化电势为负值,电势在 -1.5V 以下也不产生氢气。此外,即使极化电势为正值,电势达到 0.7V 也几乎没有电流。这种发生极化却不产生电流、不发生电极反应的电极叫做**理想极化电极**。相反,在酸性水溶液中插入表面粗糙的铂电极,加上一点负电势立即产生氢气,难以使其进一步极化。即,过电压非常小。这种稍一极化就产生极大的电流、不能进一步极化的电极叫做**理想非极化电极**。这样的电极体系,不能用来做参比电极。

特性吸附

水溶液中的化学物质在电极上吸附时,通常在电极表面有一层水分子,隔着这层吸附水层吸附在电极上。但是,对于某些化学物质来说,可以突破吸附水层直接吸附到电极表面,这种吸附称为特性吸附。 F^- 不发生特性吸附, I^- 容易发生特性吸附, Cl^- 也发生少量特性吸附。阳离子不大发生特性吸附,但像铯离子那样尺寸较大、价数较低的阳离子也发生特性吸附。

4.3 绝缘体的双电层

在固体电极-水溶液体系中,可以用外电源改变加在电极上的电势,但对于绝缘体而言,则不能采用这种方法。绝缘体在溶液中通常也带电,其带电状态与溶液中存在的离子的种类和浓度有很大关系。例如,在被称作第三类电极的电极体系中,由金属/金属氧化物/水溶液构成的电极,其电势取决于溶液的 pH 值。即,溶液中的 H^+ 、 OH^- 决定这种电极的电势。因此,将 H^+ 、 OH^- 叫做这种电极的电势决定离子。

仅仅利用界面上的电势差与 pH 的关系,并不能知道双电层

的带电状态、厚度以及出现在零电荷点或等电荷点的 pH 值。获得相关信息的方法大致有两种：其一是，在金属氧化物分散于溶液中的状态下，用酸度计进行酸碱滴定的方法；其二是，改变溶液的 pH 值，进行界面上的动电现象（电泳、流动电势、沉降电势、电渗等）测定的方法。下面，概略地讲述使用酸度计的酸碱滴定（电势差滴定）、电泳、流动电势。

4.3.1 电势差滴定

用滴定法确定被称为氧化物的电荷零点或零电荷点的特性值。

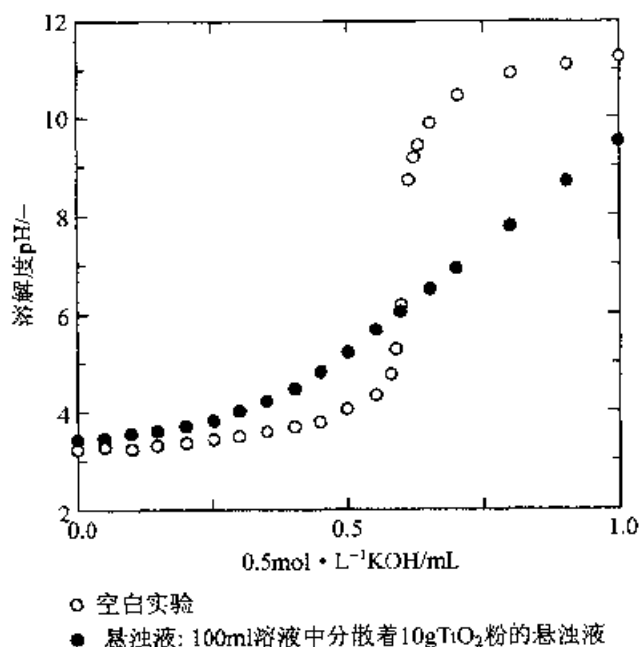


图 4.5 电势差滴定曲线

图 4.5 是一例使用酸度计进行电势差滴定的结果。它是把 10 g 二氧化钛分散在 100 mL 初始 pH 值为 3 的 $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液中，用微量滴定管点滴碱溶液 ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$) 得到的结果。存在二氧化钛时的曲线与不存在二氧化钛时的曲线（叫做空白滴定曲线）交点处的 pH 值，是所使用的二氧化钛与水溶液体系的特性值之一，是被称为电荷零点 (zero point of charge, zpc) 或零电荷点 (point of zero charge, pzc) 的 pH 值。如果考虑到在氧化物-溶液界面上由于电荷分离而带电，使用“电荷零点”一词比较合适。在汞-水溶液界面上，使用“零电荷点”一词比较合适。

按滴定曲线的交点划分,在酸性的 pH 区,二氧化钛表面的氢氧基呈碱性,与溶液中的氢离子反应,结果二氧化钛带正电。可以认为,带正电的状态随着氢离子吸附量的变化而改变。另一方面,在碱性的 pH 区,二氧化钛表面的氢氧基呈酸性,放出氢离子,结果二氧化钛带负电。可以认为,带负电的状态随着氢离子放出量的变化而改变。在电荷零点(zpc),带正电量和带负电量都很少,可以认为正、负电量相等并相互抵消。

4.3.2 电 泳

电泳是另一种界面动电现象,是在固体与液体交界时,研究液体和固体究竟谁发生运动及其与电压的关系的方法。如图 4.2 所示,滑移面在扩散双电层中。图 4.6 更加直观易懂。如果图中的固体粒子带正电荷,在没有特性吸附的情况下,正电荷位于扩散双电层中的滑移面的内侧。因此,如果把这种粒子放入电场中,将被吸引到负极。假如粒子被固定、液体在流动,因为液体整体带负电荷,所以粒子的下游带负电荷,上游带正电荷,从而产生电场。

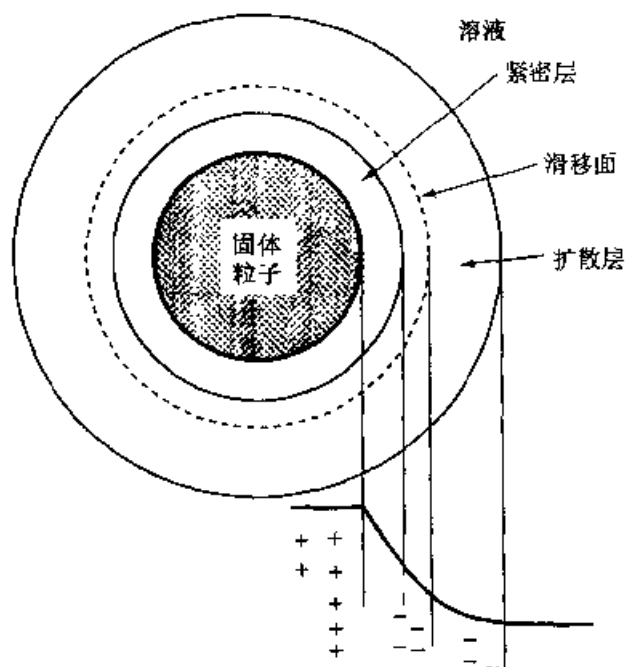


图 4.6 溶液中粒子的表面电荷与移动

- 固体带正电时的电势分布。
 - 在滑移面之内正电荷过剩(图中是 3 个正电荷)。
- 因此,如果加上电场,则粒子向负极移动。反之,如果移动粒子,粒子前方带正电。

灵活运用上述性质,在分散于溶液中的粒子难以在重力场下沉降的情况下,制作出电泳实验。假设粒子为球形,且球的半径比双电层厚度大得多,再假定微粒于与溶液的界面近似为平面,则可推导出粒子的电泳速度与反映双电层状态的 ζ 电势之间的关系:

$$U = (\epsilon \zeta) / (4\pi\eta) \quad (4.5)$$

该方程式被称为斯莫鲁阔夫斯基(Smoluchowski)方程式,是用c. g. s单位制表示的。 U 是单位电场强度(1V/cm)下的电泳速度($\text{cm}^2/\text{s} \cdot \text{V}$), ϵ 是介电常数, η 是溶液黏度。

另一方面,在粒子半径不比双电层厚度大得多的情况下,可以使用与点电荷有关的休克(Huckel)方程式。

$$U = (\epsilon \zeta) / (6\pi\eta) \quad (4.6)$$

方程式(4.5)与(4.6)的不同点,仅是分母中的“4”和“6”的差别,与球形粒子半径大小有关。

所谓电泳速度的测定,就是在分散着用光学显微镜能看见的粒子的稀胶状溶液或悬浊液中,测定粒子在电场下移动的速度。近年来,改进型电泳测定装置已经投入使用,不仅测定 ζ 电势更容易,而且数值显示达到毫伏(mV)级。

图4.7是市场销售的水平长方形石英电泳槽的示意图。槽内

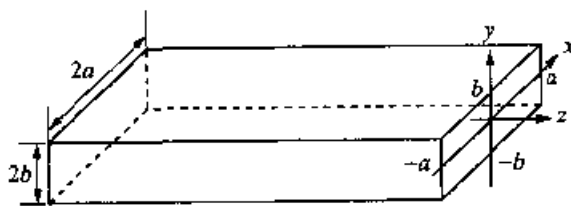
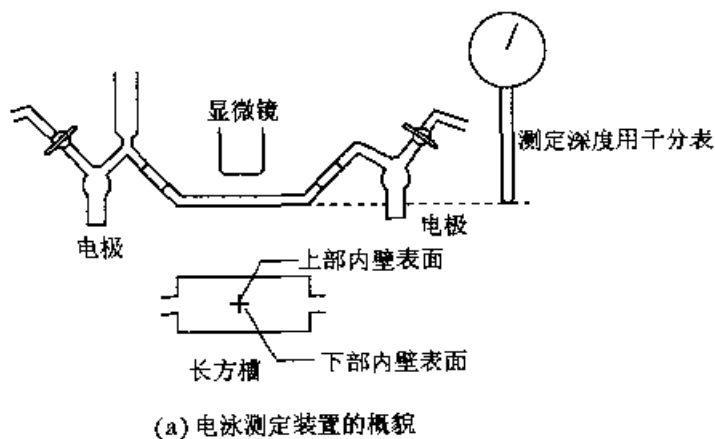


图4.7 长方槽电泳测定装置

尺寸是,深约 1mm,宽约 20mm,长约 70mm。槽内装入分散体系,外加电场强度为 3 V/cm 的电场,使分散粒子移动。通常,石英槽壁表面是带电的,如果加上电场,溶液沿槽壁与溶液的界面移动,叫做电渗(electroosmosis)。在密闭型电泳槽中,槽中心部分的液流方向与沿着槽壁的液流方向相反。因此,正常状态下会产生环流。

4.3.3 流动电势

在金属或塑料制的毛细管或者充填粉末制成的隔膜状试样的两端,装上贮液室,加满溶液。在加压的条件下使液体流过毛细管或隔膜状试样,在液体流动方向上产生电势差。这个电势差,通常可以用装在贮液室中的电极(氯化银电极)检测出来。电荷分离是在固-液界面上发生的,由于液体流动使溶液携带的电荷移动,在流动方向上产生电势差。

如图 4.8 所示,固体带正电,液体带负电,液体的流动方向为从左向右。可以断定,检测流动电势的右电极电压为负值,左电极电压为正值。按这些要领可确定固体的带电状态。

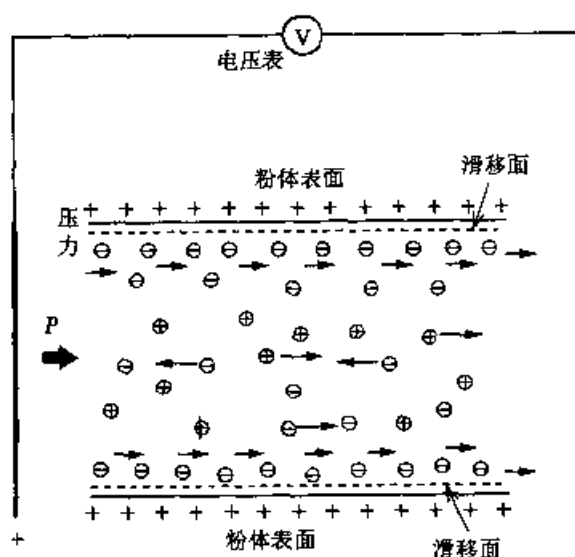


图 4.8 流动电势的原理图

现已明确,在内径相同的毛细管中使液体流动时,压力 P 与流动电势 E 的关系,可用下列公式表示:

$$E = (\epsilon \zeta P) / (4\pi\eta\lambda) \quad (4.7)$$

此公式称为亥姆霍兹-斯莫鲁阔夫斯基(Helmholtz-Smoluchows-

ki)方程式, λ 是比电导率。方程式(4.7)是用毛细管推导出来的, 不含反映试样形状的参数, 因此可以不考虑毛细管的形状, 在用隔膜状试样测定流动电势时也同样适用。方程式(4.7)在以下的前提下成立:

- ① 溶液的流动为层流。
- ② 毛细管孔的曲率半径要比双电层厚度大得多。
- ③ 影响传导电流的比电导率, 在双电层内与溶液中是相等的。

其中, 第③个前提涉及到表面传导影响流动电势的问题。

4.4 关于表面传导的注意事项

固-液界面上的离子浓度与溶液的平均浓度不同。一般认为, 如果固体表面带电, 带相反电荷的离子将被界面吸附, 同时与固体表面符号相同的离子也聚集在界面。当电解质浓度较高时, 溶液本身的电导率也高, 所以不存在所谓表面传导的问题。但是, 当电解质浓度极低时, 例如浓度为 $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 界面浓度明显高于溶液浓度, 界面上的电导率相对增大。用稀水溶液或非电解质水溶液做实验、研究双电层的时候, 必须小心。其次, 如果用在有机溶剂中溶解电解质制作的溶液, 在固-液界面上水分优先存在, 那里就存在离子, 因此往往显著地增大界面上的电导率。在做有机溶剂中固-液界面上的双电层的实验时, 一定要特别注意这种情况。

练习题

1. 从与扩散双电层的厚度有关的公式(4.2), 说明扩散双电层的厚度与离子浓度的关系。
2. 试说明零电荷电势时表面张力最大的原因。
3. 试说明斯特恩的双电层模型。
4. 存在特性吸附时, 双电层的电势分布发生什么变化?

第 5 章

电极反应速度

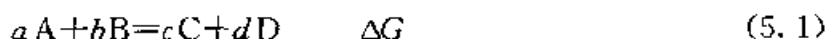
电化学反应是一种氧化-还原反应,但与普通的氧化-还原反应稍有差异。含有反应物与电极之间进行直接电子交换过程的电化学反应,称为电极反应(electrode reaction)。电极反应的速度,可用物理化学中学过的反应动力学理解。但是,电极反应的情况与普通化学反应稍有不同,主要表现在以下三个方面:

- 电极反应在电极与电解液的界面上进行。
- 反应的能量由电场供给。
- 带电反应物的能量状态取决于电场(电势)。

通过本章的学习,应当在掌握电极反应特征的基础上,理解电极反应的速度。

5.1 反应速度的计算方法

首先,研究如下的普通化学反应:



这个化学反应是否能进行,由热力学决定。如果伴随化学反应的自由能变化是负值,即,如果系统向外部放出能量,反应向右进行。就是说,如果 $(aA + bB)$ (反应物)的能量,比 $(cC + dD)$ (生成物)的能量高,反应可以进行。或者说,当反应进行时整个系统的自由能变化 ΔG 为负值($\Delta G < 0$),即系统放出能量时,反应从左向右自发地进行。这时的反应速度(rate, reaction rate) v 可以表示如下:

$$v = k' [A]^a [B]^b \quad (5.2)$$

此时, k' 叫做反应速度常数(rate constant),按反应动力学可以表示如下:

$$k' = A \exp(-E_a/RT) \quad (5.3)$$

其中, A 是频率因子; E_a 是激活能(activation energy)。由方程式(5.2)和(5.3)可得

$$v = A \exp(-E_a/RT) [A]^a [B]^b \quad (5.4)$$

其次, 电极反应的速度, 可用法拉第常数(96 500 C/mol)表述如下:

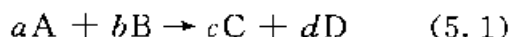
$$i = nFv \quad (5.5)$$

$$= nFA \exp(-E_a/RT) [A]^a [B]^b \quad (5.6)$$

其中, i 是单位面积的电流强度——电流密度。下面, 考察反应式(5.1)的反应接近平衡状态($\Delta G \approx 0$)的情况。在反应并非不可逆的情况下, 还必须考虑反应式(5.1)的逆反应。即, 需要考虑反应式



的反应的贡献。如果这样, 反应式(5.1)的反应速度, 就是正向反应(速度为 \vec{v})与逆向反应(速度为 \overleftarrow{v})竞争的结果。



因此, 反应速度为正向速度与逆向速度之差:

$$v = \vec{v} - \overleftarrow{v} \quad (5.8)$$

当 $\Delta G = 0$ 时, 即反应处在平衡状态时

$$v = \vec{v}^0 - \overleftarrow{v}^0 = 0 \quad (5.9)$$

就是说, 在平衡状态下, 正向反应的速度与逆向反应的速度相等。此速度称为交换反应速度。

5.2 电极反应的步骤

下面, 讨论从硝酸银中析出银(镀银)的反应。



反应式(5.10)的反应, 是银离子从电极接受电子、变成银原子的反应(因为电极上析出了银原子, 可以认为电极是银电极)。这个反应步骤称为电荷转移步骤(charge transfer process)。

此反应的速度, 能够用方程式(5.2)简单表示如下:

$$v = -d[\text{Ag}^+]/dt = -k'[\text{Ag}^+] \quad (5.11)$$

然而, 实际上银析出的情况比较复杂。如图 5.1 所示, 首先, 接受电子的银离子必须到达离电极表面极近的电荷转移反应层, 那里才是离子从溶液接受电子的地方。这类反应物的迁移步骤叫

做液相传质步骤。其次,如图 5.1 所示,在电极表面某处析出的银原子,还要从析出地移到容易被接收的地方,排列成晶体。此过程叫做结晶化步骤(crystallization process)。再次,溶液中的银离子,例如形成银氨络合物 $\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\}$ 时,在银氨络合物从溶液深处靠近电极、接收电子之前,往往发生络合物失去氨络合基或络合状态变松等变化。这种溶液中的物质,在接受电子之前发生反应的过程称为先行化学反应(preceding chemical reaction)步骤。另一方面,在接受电子后,还有必须经过几步反应才变成生成物的情况。这样的过程称为后续化学反应(following chemical reaction)步骤。

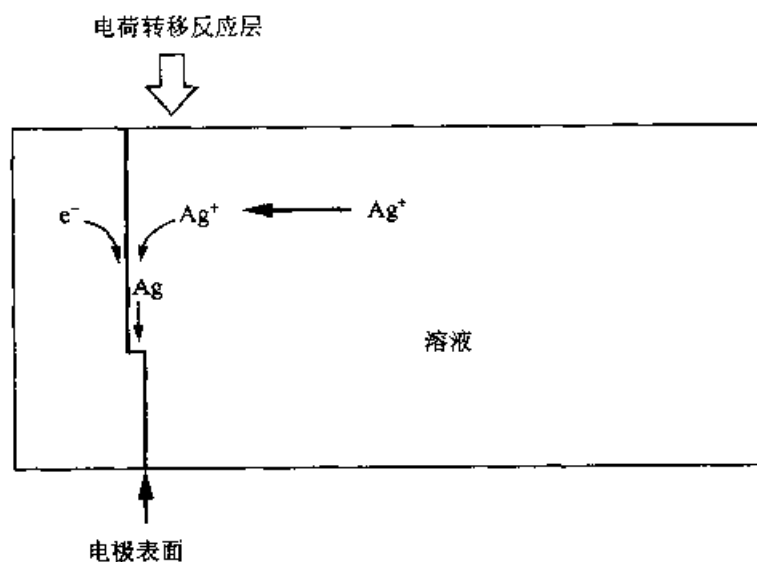


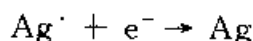
图 5.1 镀银反应过程

无论液相传质步骤还是化学反应步骤,反应速度都与电荷转移步骤相等。在这些步骤中,反应最难进行的步骤决定着整个反应的速度,这个步骤称为速度控制步骤(rate determining process)。

5.3 电荷转移步骤的反应速度

在电极反应中,最有特征的步骤是电荷转移步骤。

下面详细讨论银的析出反应。用式(5.10):

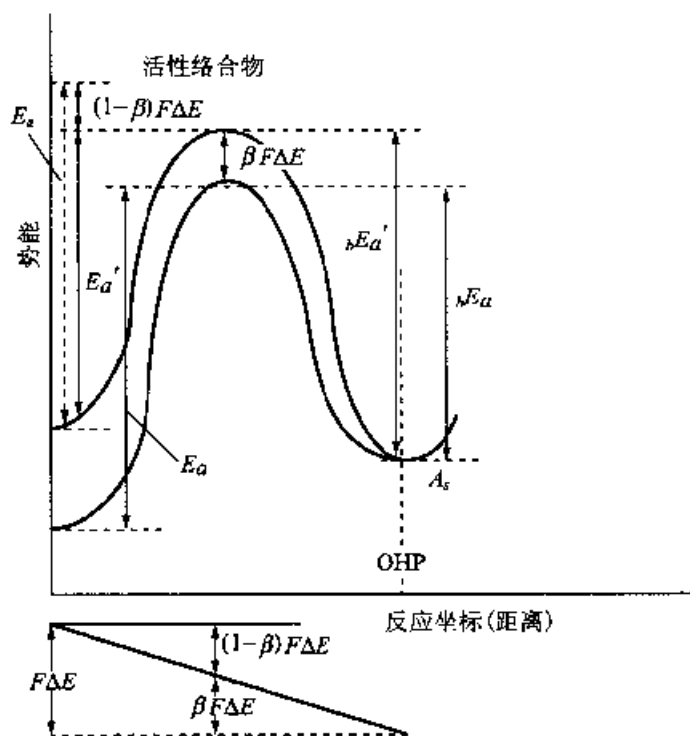


此反应的电荷转移,是电子在电极与溶液中的 Ag^+ 之间的转移。现在讨论电子转移过程。

如图 5.2 所示,银离子已经经过液相传质步骤和先行化学反应步骤,处在与电极之间进行电子交换的位置(外亥姆霍兹平面, OHP)。在此位置上,最初的银离子与银电极处于平衡状态,银电极中的银离子与溶液中的银离子的电化学势相等。

$$\bar{\mu}_{\text{Ag}^+} = {}^0\mu_{\text{Ag}^+} + RT \ln a_{\text{Ag}^+} + zF^{\circ}E \quad (5.12)$$

其中, ${}^{\circ}E$ 表示平衡电势; z 是电荷数,在此反应中为 +1。



若电极电势下降 ΔE , 则电子的势能升高 $F\Delta E$

图 5.2 银析出时的能量关系

设处于平衡状态的 OHP 面的势能为 A_s , 从电极的平衡电势 ${}^{\circ}E$ 偏离 ΔE 为负值(溶液的电势必然相应地变为正值)。这种电极电势偏离平衡电势的现象叫做极化。因此,电极中的电子,变成能量高出 $F\Delta E$ 的高能量状态。就是说,电极中的电子,容易从高能态的银电极转移给银离子,即进行银离子的还原。下面详细分析此反应的反应速度。

势能的变化 $F\Delta E$ 是还原反应即电子从电极向银离子转移的驱动力。电极中的电子向银离子转移,必须越过能垒。设能垒高

度——激活能为 E_a ，由于极化值 ΔE 的存在激活能稍微降低，即在电极的位置的势能降低 $F\Delta E$ ，在活性络合物的位置激活能也降低其中一部分 $(1-\beta)F\Delta E$ 。其中 β 叫做对称因子。

$$E_a' - E_a = -(1-\beta)F\Delta E$$

与讨论方程式(5.8)时同样， ΔE 较小时，必须考虑反应式(5.1)的逆反应。逆反应时，激活能升高 $\beta F\Delta E$ ：

$${}_bE_a' - {}_bE_a = \beta F\Delta E$$

图 5.2 还给出反应进行时体系的能量变化，横轴称为反应坐标，表示反应的进行状况，但电极反应时可以简化为与电极表面的距离。

这时反应速度的变化，从方程式(5.4)变换如下：

$$\begin{aligned} v &= \vec{v} - \bar{v} \\ &= A[\text{Ag}^+] \exp(-E_a'/RT) - A[\text{Ag}] \exp(-{}_bE_a'/RT) \\ &= A[\text{Ag}^+] \exp[-\{E_a - (1-\beta)F\Delta E\}/RT] \\ &\quad - A[\text{Ag}] \exp[-({}_bE_a + \beta F\Delta E)/RT] \\ &= [\text{Ag}^+]^i k_0 \exp[(1-\beta)F\Delta E/RT] \\ &\quad - [\text{Ag}]^b k_0 \exp[-\beta F\Delta E/RT] \end{aligned} \quad (5.13)$$

其中， ${}^i k_0$ 和 ${}^b k_0$ 是平衡状态下正向反应、逆向反应的速度常数。

如果将反应速度换成电流密度，则式(5.13)变成

$$\begin{aligned} -i &= \vec{i} - \bar{i} \\ &= F[\text{Ag}^+]^i k_0 \exp[(1-\beta)F\Delta E/RT] \\ &\quad - F[\text{Ag}]^b k_0 \exp[-\beta F\Delta E/RT] \end{aligned} \quad (5.14)$$

式中， $F[\text{Ag}^+]^i k_0$ 和 $F[\text{Ag}]^b k_0$ 是平衡电势下正向反应、逆向反应的电流密度，用 \vec{i}_0 和 \bar{i}_0 表示。平衡时的净电流为零。

$$-i = 0 = \vec{i}_0 \text{ 与 } \bar{i}_0 \quad (5.15)$$

因此

$$\vec{i}_0 = \bar{i}_0 = i_0$$

电流密度式(5.14)则为

$$-i = i_0 \exp[(1-\beta)F\Delta E/RT] - \exp[-\beta F\Delta E/RT]$$

其中， ΔE 是从平衡电势的偏离值，即极化值。极化值是为使电荷转移步骤进行所需要的多出的能量，称为过电压，用 η 表示。 η 通常取正值，用绝对值表示。

$$E' - {}^cE = \eta \quad (5.15)$$

将过电压代入式(5.14)，可得如下方程式：

$$i = i_0 \exp[\beta F\eta/RT] - \exp[-(1-\beta)F\eta/RT] \quad (5.16)$$

此式称为巴特勒·伏尔摩(Butler-Volmer)方程式,表示电荷转移步骤为速度控制步骤时的电极电势(过电压)与电流密度的关系,是电极反应速度的基本公式。

如果用 O_x 代表氧化物,用 Red 代表还原物,交换电子数为 n ,则还原反应的通式如下:



$$i = i_+ - i_-$$

$$= i_0 \exp[anF\eta/RT] - \exp[-(1-a)nF\eta/RT] \quad (5.18)$$

其中, α 称为复杂电荷转移反应的电荷转移系数,也与 β 有关系,其关系如图 5.3 所示。由图可知,检测到的电流是氧化电流 i_+ 与还原电流 i_- 之和。

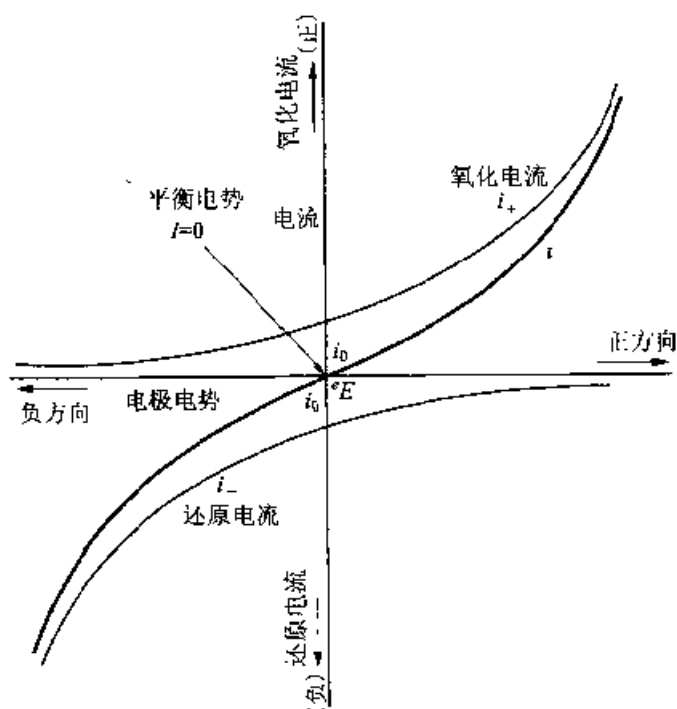


图 5.3 电极电势与电流的关系

净电流为 i_+ 与 i_- 之和

由方程式(5.18)可知,过电压高时,即 $|an\eta| > 2 \times 2.303 RT/F$ (在室温附近 $2.303RT/F \approx 60\text{mV}$) 时,式(5.18)的后半部分可以忽略不计,则为

$$i = i_0 \exp[anF\eta/RT] \quad (5.19)$$

还可以变换为

$$\eta = a + b \ln|i| \quad (5.20)$$

其中, $b = RT/\alpha nF$; $a = (RT/\alpha nF) \ln i_0$ 。

适用于高过电压时的式(5.20), 称为塔费尔(Tafel)关系式。系数 a 和 b 称为塔费尔系数。图 5.4 示出了塔费尔关系。由图可知, 将电荷转移系数 a 外插到平衡电势, 在电流轴上取截距, 能够求出交换电流密度 i_0 。

另一方面, 过电压低时, 展开方程式(5.18)的指数项, 得到下式:

$$\eta = [RT/(i_0 nF)] i \quad (5.21)$$

即 η 与 i 之间符合欧姆定律, 呈直线关系, 其斜率 $RT/(i_0 nF)$ 称为极化电阻。

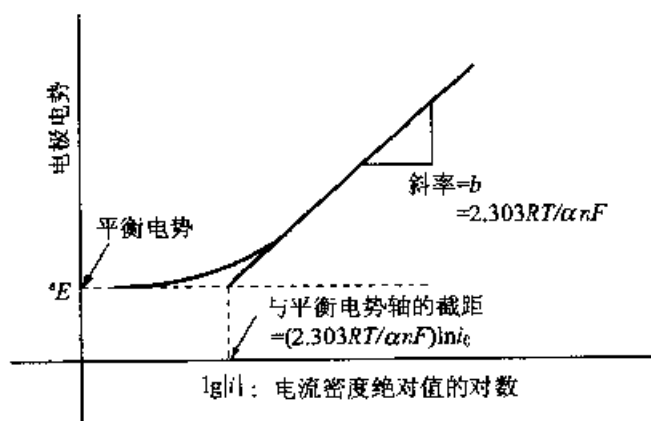


图 5.4 符合塔费尔关系式的电流与电势的关系

5.4 液相传质步骤的反应速度

电极反应是在电极与电解质界面上进行的反应。因此, 只有距离电极表面很近的反应物, 才能够与电极之间进行电子交换。通常认为, 反应物的位置是外亥姆霍兹平面(OHP)。在此位置的反应物因反应面消耗, 需要反应物从溶液深处源源不断地输送补充。因此, 一旦发生电极反应, OHP 面上的反应物浓度 c_s 将低于溶液本身的浓度 c_b 。

下面, 详细探讨液相传质步骤。带电物质的传送, 在压力场下为对流, 在电场下是电泳, 在化学势场下由扩散来承担。流量大小用通量(flux)表示。可以认为, 通量就是液相传质的速度。全通量表示如下:

$$\phi = \phi_c + \phi_m + \phi_d \quad (5.22)$$

其中, ϕ_c 、 ϕ_m 、 ϕ_d 分别是对流、电泳、扩散的通量。

在溶液中,能够通过搅拌促进对流,加速液相传质。但是,一般认为,由于液体的黏度,在电极附近几乎不发生对流,液体往往滞留,对流的作用为零。在此领域的物质传送,可由电泳和扩散来承担。中性物质的传送与电泳无关。在电化学体系中,为了提高溶液的电导率、减少欧姆损失,通常加入大量与反应无关的辅助电解质。因此,在电极附近的物质传送通常以扩散为中心,其他因素可以忽略不计。不过,有气体产生的电极,则不能忽视对流的作用。

扩散,可用关于扩散的菲克第一定律(Fick's first law of diffusion)表述。扩散速度,用通过某一位置(与电极表面的距离为 x 的位置)的单位面积横截面的物质通量来表示。菲克第一定律的数学表达式如下:

$$\phi_d = -dQ/dt = Ddc/dx \quad (5.23)$$

其中, D 为扩散系数(diffusion constant),是一种化学工程学中的比例常数; Q 表示物质量; c 表示浓度。

电极附近的状况如图 5.5 所示。从电极表面附近的 OHP 面,至溶液深处,溶液的浓度逐渐增加。如果离开电极一定距离,就会发生液体的流动,液相传质以对流为主。设从电极到发生对流处的距离为 δ 。厚度 δ 的液体不发生对流,这个区域称为扩散层(diffusion layer)或能斯特扩散层。溶液的搅拌状态,对扩散层厚度的影响很大。如果使用旋转电极进行强制搅拌,扩散层厚度只有几

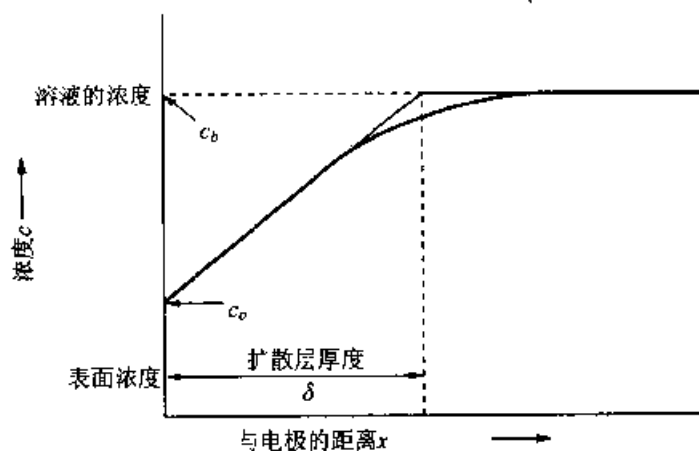


图 5.5 电极附近的扩散层

微米。在非常安静、热对流也被抑制的情况下,扩散层厚度可达1mm左右。如果液相传质的距离用扩散层厚度 δ 表示,电极表面的浓度用 c_c 表示,溶液本身的浓度用 c_b 表示,则方程式(5.23)可以表述如下:

$$\phi_d = -dQ/dt = D(c_b - c_c)/\delta \quad (5.24)$$

可见,当 $c_c=0$ 时,物质传送速度最大。

$$\phi_{d, \text{lim}} = -dQ/dt = Dc_b/\delta \quad (5.25)$$

扩散通量与电流密度之间有如下关系:

$$i = nF\phi \quad (5.26)$$

因此,即使改变电位,能够流过的最大电流 i_{lim} 也不变:

$$i_{\text{lim}} = nF\phi_{\text{lim}} = nFDc_b/\delta \quad (5.27)$$

i_{lim} 称为极限电流密度。若用图表示,则如图5.6所示。极限电流的出现,是一种极端的情况,只限于反应物浓度较低的场合。但是,在极限电流出现之前,有时物质的传送也变缓,虽然 $c_b > c_c$,可是电流减小。详细内容这里不作详述。由于物质传送迟缓,能量被消耗了,但没流过与电势相应的电流,这种电极电势偏离平衡电

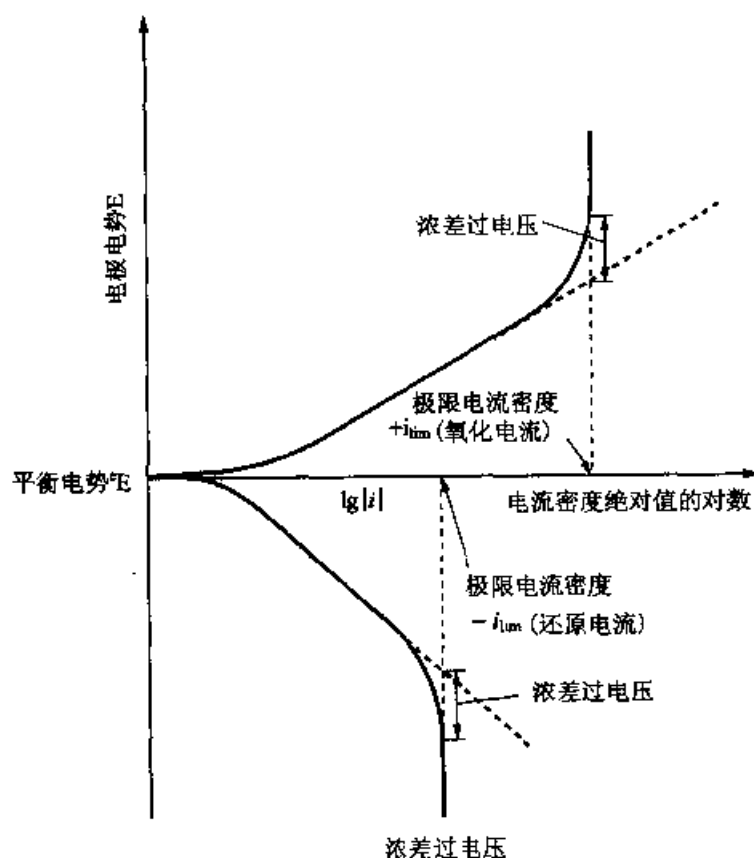


图 5.6 液相传质迟缓时的电流-电势的关系

势的现象叫做浓差极化。产生的电势差称为浓差过电压。

5.5 氢电极反应与电极材料

在水溶液中由氢离子生成氢气的反应如下：



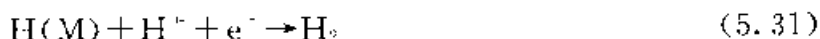
此反应可以分解为两步：



其中, $\text{H}(\text{M})$ 表示在金属电极上刚接受电子的氢原子。可以认为, $\text{H}(\text{M})$ 是与金属弱键合的氢原子(吸附氢原子)。两个 $\text{H}(\text{M})$ 键合为氢分子。

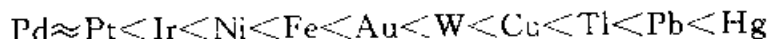
为了制取氢气,需要完成反应式(5.29)和(5.30)的反应。水溶液中的氢离子从电极上接受电子的过程,如反应式(5.29),称为**电荷转移步骤**或**伏尔摩步骤**(Volmer step),而反应式(5.30)的过程称为**键合步骤**或**塔费尔步骤**。

除了这两个过程,还有如下反应：



此过程称为**电化学步骤**或**海罗夫斯基步骤**(Heyrovsky step)。

氢生成反应,在各种电极上被详细考察过。一般说来,在酸性水溶液中,在铂电极等电极上大体上反应式(5.30)是速度控制步骤,在汞等电极上反应式(5.29)是速度控制步骤。其次,与氢生成有关的电极的活性,在不同金属上差异很大。电极的活性可以用交换电流密度来比较,相差大约10个数量级。尽管在一定的电流密度下可以生成氢气,交换电流密度越小,需要加的电势越低。即过电压增大。生成氢气的过电压称为**氢过电压**。在酸性水溶液中几种金属的氢过电压值,排列顺序大致如下,但金属表面状态不同排列顺序往往发生变化。



同样,氧气生成过程中有**氧过电压**,但在酸性溶液中可以使用的材料有限,除了铂和金之类贵金属、石墨之类碳素电极之外,还有在钛表面被覆氧化钨的电极、二氧化铅电极等。电极材料不同,催化作用不同在电化学反应中的活性相差很大。这是因为在反应

中催化作用的强度不同的缘故。活性的材料称为催化电极。表述电极的活性,常用“电极催化作用”、“电化学催化能力”等词。在氢电极反应中,铂和钯显示较高的电极催化能力,但在氧电极反应中却没有高活性的电极催化作用。金或氧化铅的氧过电压比较高,铂、碳素次之。被覆氧化钨的电极,氧过电压较低,但氧过电压低的活性电极很少。所谓电极催化能力高,是指交换电流密度大。就氧化或还原反应的方向而言,活性催化电极,无论正向还是逆向都有活性。

5.6 欧姆损失对电极电势测定的影响

组成电化学系统的离子导体,通常使用溶解电解质的水溶液。水溶液的电导率比金属等电子导体低 1 至数百 mS/cm 。因此,水溶液通电时,由电阻造成的欧姆损失(Ohmic drop)比较大。在电化学系统中,也存在着导线或电极等电子导体的电阻造成的欧姆损失,但相对比较小。若在有电流时测定电极的电势,会把欧姆损失一起测出,不能正确地求出电极电势。为了尽可能地避免欧姆损失的影响,应当使用如图 5.7 所示的测量装置。

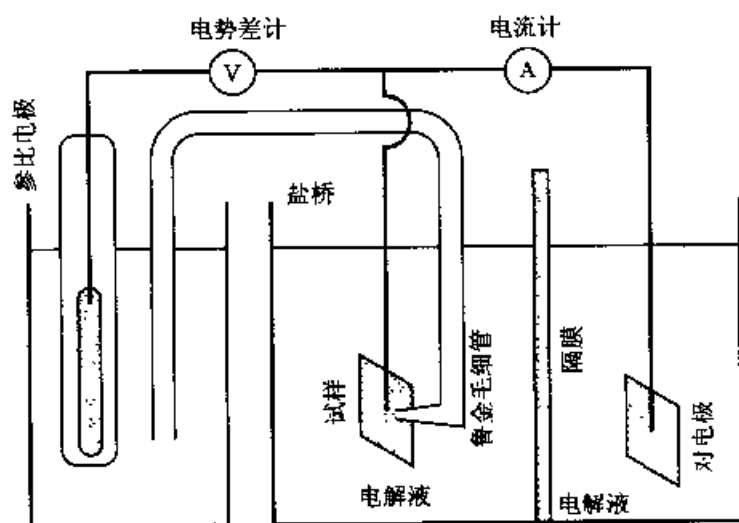


图 5.7 显示、测定电流、电势的电解槽(示意图)

如图 5-7 所示,鲁金毛细管是尖端直径为 0.5mm 的细玻璃管,靠近被测电极中央,但不接触电极。鲁金毛细管中没有电流,

尖端与电极之间有电流,所以欧姆损失很小。为了进一步精确地测定电极电势,欧姆损失也应校正。为此,被测电极(实验电极: test electrode, 工作电极: working electrode)应当通上一定电流,边用示波器观察电极电势的变化,边将电流快速归零,因此电极电势急剧改变。欧姆损失引起的电势变化极快,在 1ms 以下能够区别于其他过程引起的电势变化。即由电流快速归零时的初期(1ms)电势急剧变化计算电阻,用电阻值进行校正。这种方法叫做**电流中断**(current interrupter)法。

练习题

1. 试比较电极反应的速度和普通化学反应的速度。
2. 试说明交换电流密度。
3. 试说明过电势。
4. 试以扩散层为中心,说明与电极反应有关的液相传质。
5. 在反应式(5.29)所示的氢离子的放电反应中,用巴特勒-伏尔摩公式表示电极反应速度。

第 6 章

光与电化学的关系

电化学系统是优秀的自身能量转换系统。该系统还可以利用光产生新的能量。光能,特别是太阳能,实际上是永不枯竭的清洁能源,是对人类充满魅力的能源。

本章讲述光与电化学的关系,探讨太阳能向电能和化学能的转换及其使用的光催化反应。

6.1 光的性质与光化学反应

光是一种电磁波,是以 $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ 的速度进入空间的波。光除了有干涉、衍射等波的性质以外,还有光电效应、康普顿散射等,只有看作高能粒子才能解释的性质。将光看作粒子时,称为光子(photon),但与日常看到的粒子不同,没有尺寸大小。

把波动性和粒子性结合起来的是如下的爱因斯坦方程式(Einstein equation):

$$\epsilon_p = h\nu \quad (6.1)$$

就是说,频率 $\nu(\text{s}^{-1})$ 的波,看作粒子时,相当于一个光子的能量 ϵ_p (J)。比例常数 h 是 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$,称为普朗克常量(Plank constant)。如果使用光速 $c(=2.998 \times 10^8 \text{ m/s})$ 和波长 $\lambda(\text{m})$,方程式(6.1)还能够写成如下的形式:

$$\epsilon_p = hc / \lambda \quad (6.2)$$

如果 ϵ_p 用 eV 单位($1\text{eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$), λ 用 nm 单位($1\text{nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$),进而变成如下的形式:

$$\epsilon_p = 1240 / \lambda \quad (6.3)$$

从这些关系式可知,光的波长越短,光子的能量越大。在图 6.1 中,揭示了从紫外线到红外线、中间夹着可见光的光的波长。通常紫外光的能量比可见光强,这意味着波长短的光是具有较高

的能量光。

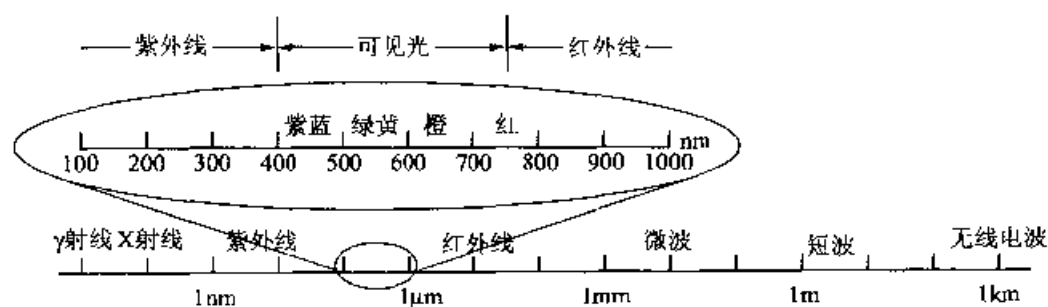


图 6.1 电磁波与波长

太阳光对地球的影响

图 6.2 示出了太阳光的波长分布。图中,地球表面上的太阳光谱,与宇宙空间的光谱相比,变成了锯齿状杂乱的形状。这是因为大气中存在的水蒸气、二氧化碳、臭氧等吸收红外线的缘故,这些气体的增加,成为地球变暖的原因。其次,200~300nm 的紫外光到不了地面。这是由于高度为在 10~50 km 的等温层中存在的氧和臭氧吸收了这些光。300nm 以上的光也减少,是

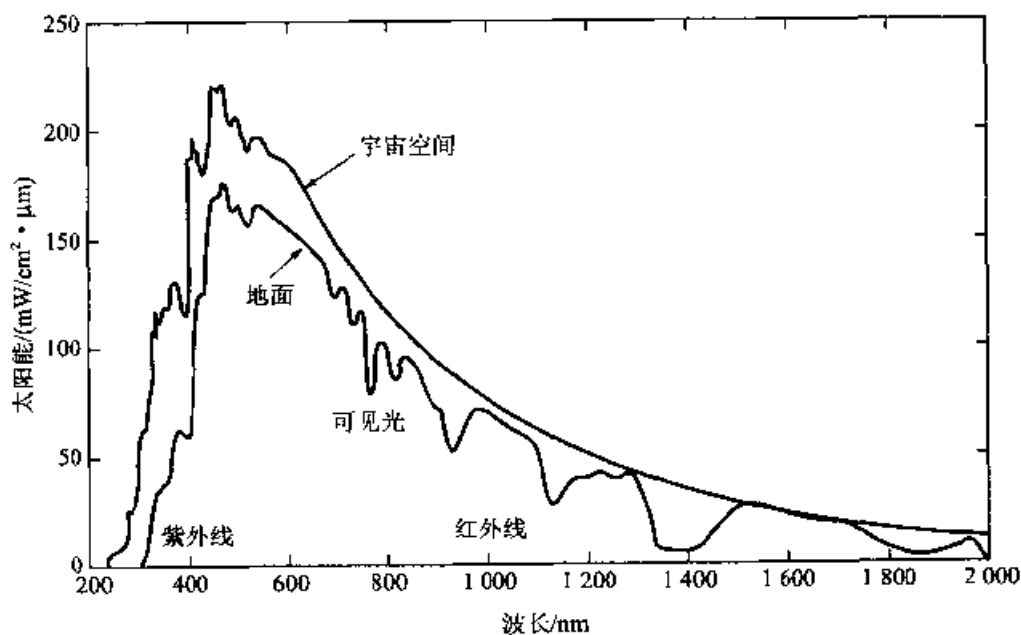


图 6.2 太阳光的光谱

受臭氧吸收光的影响。氟破坏等温层中的臭氧层,对人类来说是一个很大的问题。这是因为,到达地面的波长短、能量高的紫外线量增加,可能引起皮肤癌和生物的生殖障碍等危害。

如果具有能量的光子冲击物质,物质中的电子会接收光的能量变成高能状态。这种现象是光的吸收。在普通的光强度下,一个光子被一个分子或原子吸收。此原理称为爱因斯坦光化学当量定律。

下面将触及到光吸收的典型应用事例——照相胶片的感光问题。在照相胶片上,涂覆了分散着溴化银晶体微粉的照相乳胶。乳胶感光后,发生如下反应:



仅在感光的地方产生银原子,就制成了照片的负片。下面,稍微详细地论述光吸收引起的溴化银的光激发。

由量子化学计算可知,在分子或离子的分散的能级中每两个电子形成一个电子对,在高于某一能量值的能级上是空的。着眼于这种电子能量状态的模型,如图 6.3 所示。

充满电子的最高能量的能级叫做最高占用(highest occupied, HO)能级,空着的最低能量的能级叫做最低空闲(lowest unoccupied, LU)能级。这些能级,用分子轨道(molecular orbital)表述,

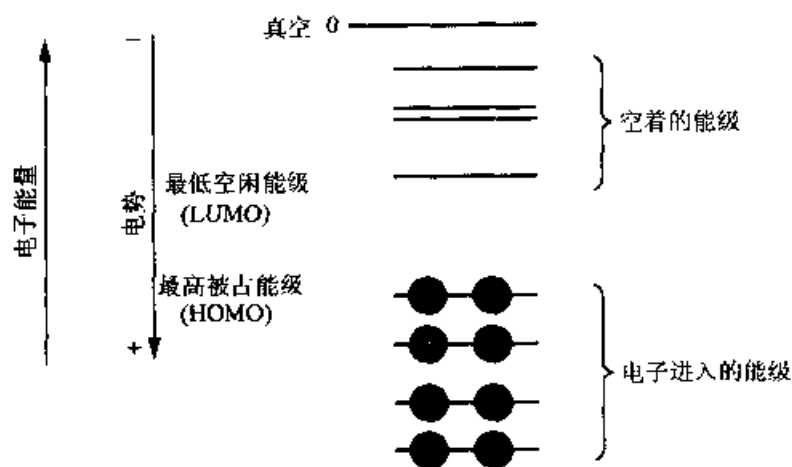


图 6.3 分子的电子能量状态模型

还分别称为 HOMO 和 LUMO。分子被氧化时一定从 HO 能级释放电子,被还原时必定在 LU 能级接收电子。胶片感光时,Br⁻ 存在 HO 能级,Ag⁺ 存在 LU 能级,因此发生上述的光化学反应。即,如果光照射溴化银,光的能量相当于 HO 能级与 LU 能级的电子能量之差时,电子将从 Br⁻ 的 HO 能级移向 Ag⁺ 的 LU 能级。因此,在溴化银晶体中,经过光照,银原子一定在晶体内部生成。此时光的能量,即相当于被 HO 能级的电子充满的能带(叫做价带, valence band)与 LU 能级的电子没进入的能带(叫做导带, conduction band)之差。

6.2 在半导体中光的吸收与电子的行为

溴化银是一种半导体,如果照射相当于价带与导带的能量差的光,将发生上节所述的光化学反应。但是,在溴化银的价带与导带之间存在禁带,相当于禁带宽度(band gap)的能量的光是紫外线区的光,不适宜普通照相胶片的感光。因此,在胶片的乳剂中,预先加入有机色素,作为吸收可见光的增感剂。将增感剂的作用能量图表示时,如图 6.4 所示。就是说,有机色素增感剂被可见光激发,伴随激发产生的激发电子,使溴化银晶格中的银离子(具有禁带中的能级)变成银原子。红外线胶片必须注意保存,是因为其增感剂需要的激发能量较小,容易进入激发态。

半导体的禁带宽度各不相同,如图 6.5 所示,二氧化钛(TiO₂)为 3.0 eV,硅(Si)是 1.1 eV。因而,为产生激发电荷(电子、电子空位),即半导体直接吸收光而激发的电荷,在二氧化钛上需要波长短于约 400nm 近紫外线的光,在硅上最好照射波长短于约 1130nm 近红外线的光。这种使半导体吸收光、电化学系统进入激发态的过程,是一种称为光电化学过程的工艺过程。在光电化学过程中,通常含有电解质,因此一定要研究半导体与电解质的界面的特征。

现在,把半导体插入电解质溶液。以 n 型半导体为例,将半导体与溶液接触,如图 6.6 所示,在半导体内部的界面层中,产生所谓空间电荷层(space-charge layer)及其平缓的电势梯度。因为 n 型半导体中含有电子供给性杂质,电子能够从杂质能级(与图中的

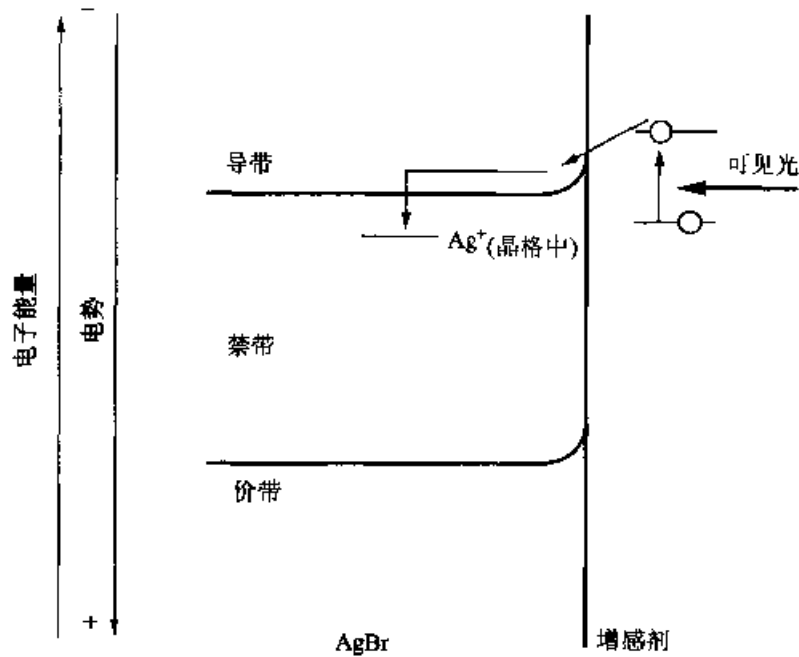


图 6.4 照相底片感光时激发电子的迁移

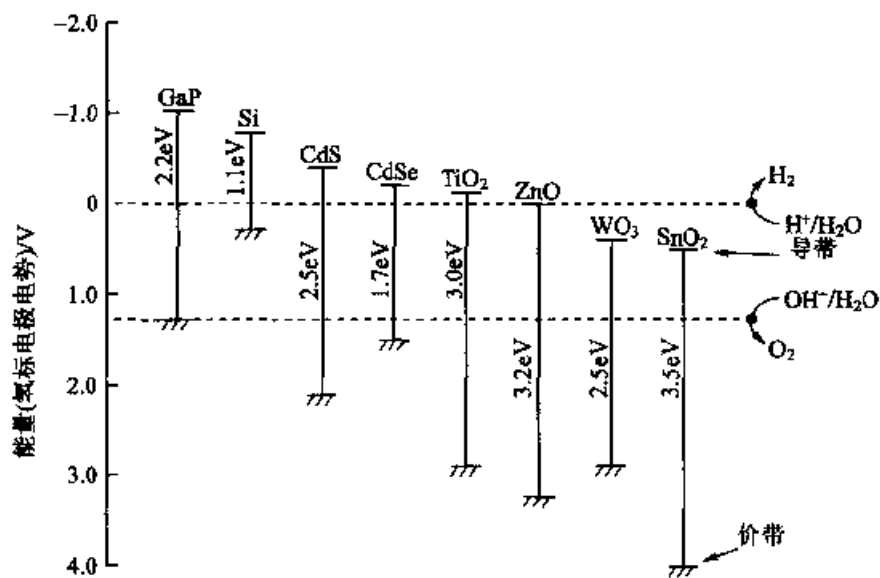


图 6.5 各种半导体的能带

费米能级(E_F)几乎相同。所谓费米能级,通常是指电子占用的最高能量的能级)进入导带。放出电子后,杂质带正电荷。

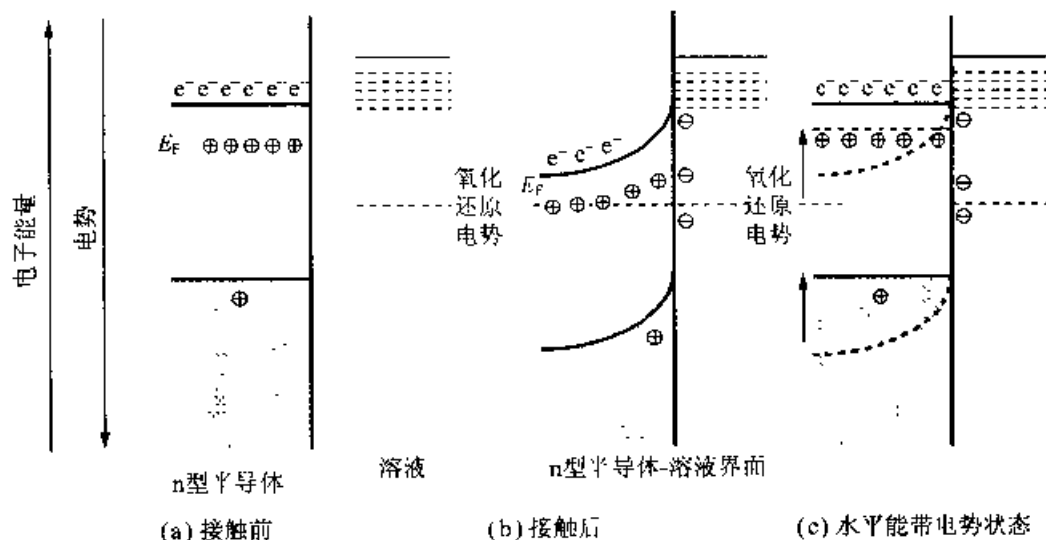


图 6.6 n 型半导体与溶液的界面

由于半导体和溶液相互接触,半导体的部分导带电子移向溶液,还原溶液中存在的物质。结果是,界面的半导体一侧带正电,溶液一侧带负电。这样的从半导体一侧的电子转移,一定持续到电子的能量与溶液内部存在物质的氧化还原电势(平衡电势)相等为止。因为杂质的浓度比溶液内物质的浓度小得多,杂质本身又不能在半导体内移动,与界面溶液一侧负电荷平衡的半导体一侧的正电荷,必然存在半导体内部相当的深度内。这样形成的 n 型半导体中的正电荷层是空间电荷层。

空间电荷层的形成,也必然带有在半导体电极上的电极反应的特征。现在,如果使 n 型半导体电极发生如图 6.6(c) 所示的阴极极化,把半导体电极内部的能带变成水平能带结构的状态,则半导体内部的空间电荷层消失。这时半导体电极的电势叫做水平能带电势(flat-band potential)。如果再加比水平能带电势更负的电势,导带电子将从半导体内部移向溶液界面,还原溶液中的物质。另一方面,如果使接触溶液的半导体电极的电势变得比初始状态更正,则能带的位置进一步降低,导带电子将被推回半导体内部。反之,价带的电子空位移向与溶液接触的界面,在 n 型半导体中电子空位数量极少,不足以氧化溶液内的物质。因此,在 n 型半导体中,还原反应电流通畅,氧化反应电流几乎为零。至于 p 型半导体,情况正好相反。因此可以说,在电极反应中半导体电极具有整流作用。

下面,探讨与电解质溶液接触的 n 型半导体电极接受光照时的行为。二氧化钛是 n 型半导体,水平能带电势是 -0.5V ($\text{pH}=4.7$),能带宽度是 3.0eV 。当能量大于 3.0eV 的光照射这种半导体电极时,如图 6.7 所示,界面上的价带电子吸收光被激发到导带。导带的激发电子移向半导体内部,通过导线流向外回路。另外,残存在价带中的电子空位(p^+),沿着空间电荷层内的能带斜坡移向界面,使溶剂的水分子氧化,生成氧气:

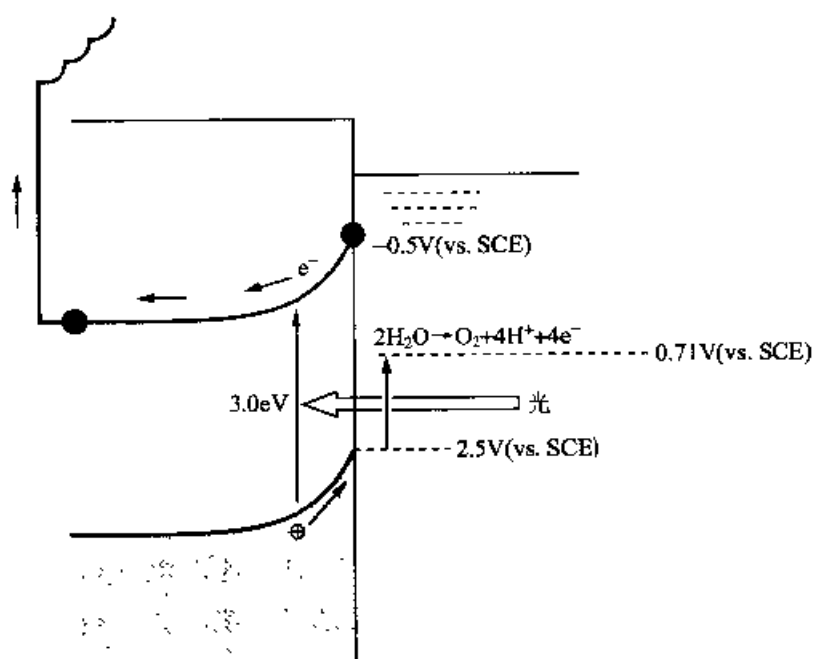


图 6.7 光照二氧化钛电极(n 型半导体)与能级

价带上端的能量是 2.5V (vs. SCE),与氧电极反应的平衡电势 0.71V ($\text{pH}=4.7$) 比,高出约 1.8V 。如果看看图 6.8 所示的电流-电势曲线,将很容易进一步理解这种关系。在暗处水的氧化电流几乎为零,由于光照,从比水氧化时的平衡电势负得多的电势开始,就产生较大的电流。在暗处,即使发生阳极极化,也几乎没有氧化电流。这是前面讲过的 n 型半导体电极有整流作用的缘故。其次,关于还原电流,由于 n 型半导体的多数载体(电荷)是电子,光照时从价带激发出来的电子引起的追加效应很小,几乎观察不到。即,半导体电极的光吸收效应,必定出现在与少数载体有关的电极反应中。藤岛、本多用二氧化钛做 n 型半导体电极阐明了这

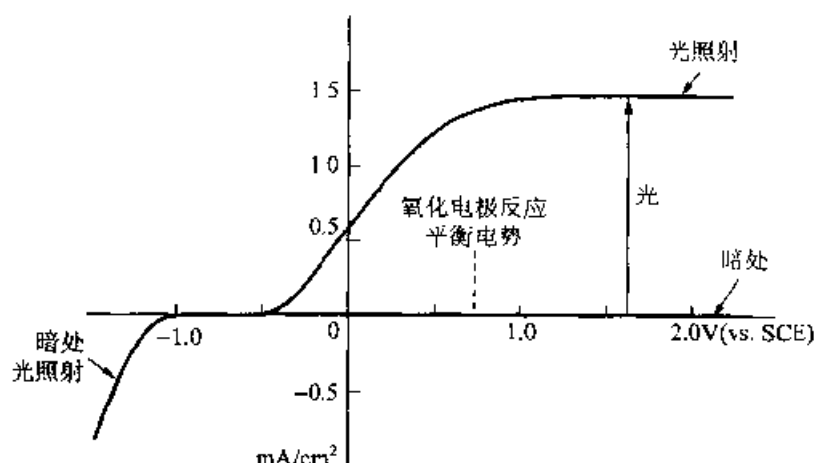


图 6.8 二氧化钛电极的电流-电势曲线
(pH4.7, $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$)

种现象,称为光增感电解氧化(photosensitized electrolytic oxidation)。

6.3 光照射半导体电极与太阳能电池

用两片金属电极电解水时,必须外加一定的电压,电压值应当高于阳极电流和阴极电流开始点(在图 6.9 的电流-电势曲线中,虚线的开始点)的电势之差($E_a - E_c$)。如果用 n 型半导体取代金属阳极,用能量高于半导体禁带宽度的光照射时,将发生前节所述的光增感电解氧化反应,从负得多的电势(E_a')开始,产生较大的阳极电流,如图 6.9 的实线所示。比 E_a 负的电势 E_a' 存在时,水分解不需要外加电能,相反会产生($E_a - E_a'$)的电动势。就是说,作为一个原电池,能够边对外作电功边进行水电解。此时在半导体中光激发引起的电子和电子空位的流向,参看如图 6.10 所示的能量图很容易明白。

把另一片金属电极——阴极也换成 p 型半导体,如果用能量高于半导体的禁带宽度的光照射,将从正的电势(E_c')开始出现阴极电流,如图 6.9 所示,电池的电动势($E_a' - E_c'$)更高。

以上是湿式太阳能电池(因为使用电解质溶液进行电化学反应,所以也称为电化学太阳能电池或电化学光电池)的原理。

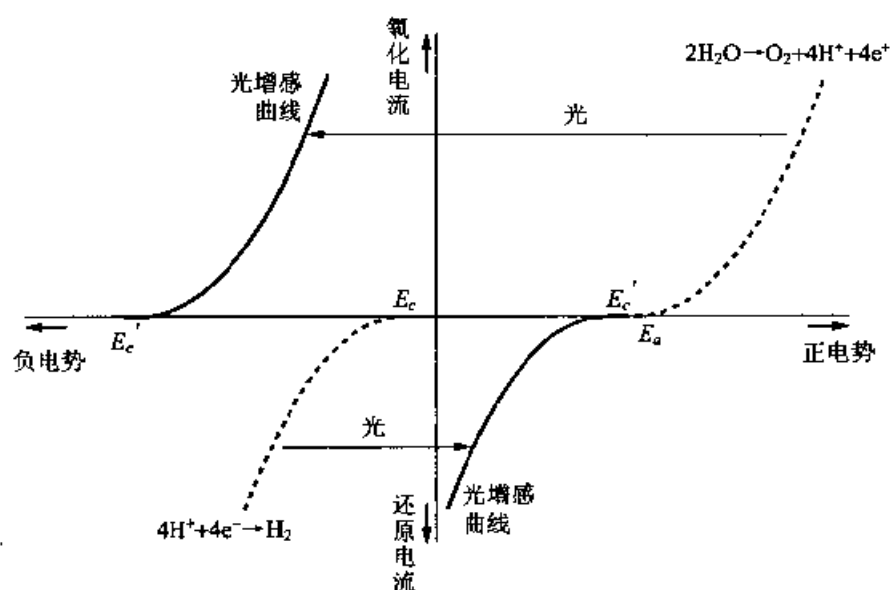


图 6.9 湿式太阳能电池的原理

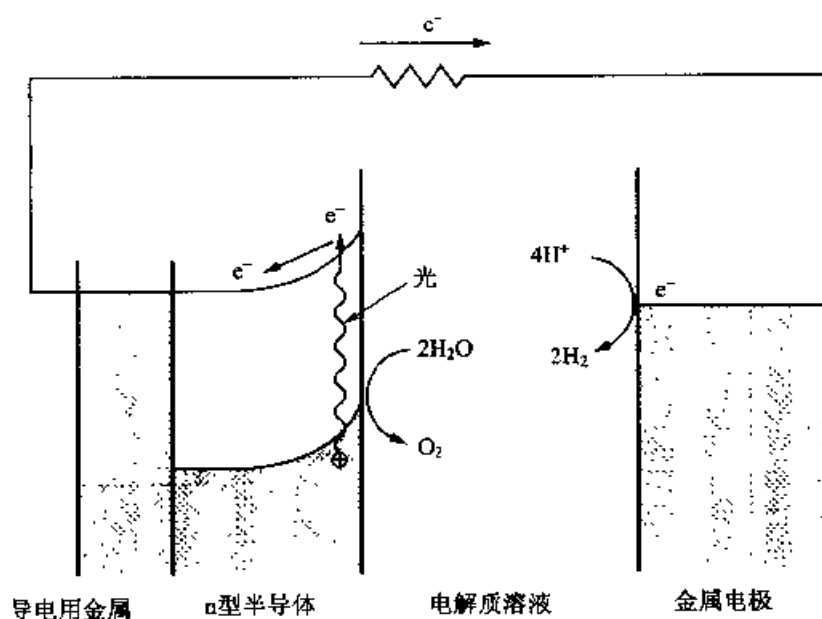


图 6.10 由 n 型半导体与金属电极组成的湿式太阳能电池的能量图

对应湿式太阳能电池，把硅太阳能电池等 pn 结型太阳能电池称为干式太阳能电池或固体太阳能电池。因为不涉及电化学反应，相关的原理说明等望参阅其他参考书。

在吸收太阳光而激发的半导体材料中，只有在电化学反应中

可以离子化但不溶解的半导体,才能做湿式太阳能电池的电极材料。这种电极材料,局限于 n 型半导体的氧化钛(TiO_2)、氧化锡(SnO_2)等极少数半导体。但是,正如前节所述,二氧化钛需要波长短于 400nm 的近紫外光,在氧化锡上必须照射波长更短的光。

因此,近来为了把吸收波长的范围扩展到长波长的可见光区,正在研究一种新的方法。即使半导体电极表面吸附一层能宽幅吸收可见光的色素,通过色素的光激发,把推进色素激发能级的电子注入半导体的导带。

如果受光激发、电子注入半导体,色素的基底能级的电子脱出,色素变成氧化状态。如果溶液中加入卤素离子(I^-)和卤素(I_2)那样的氧化与还原容易组合的物质,如图 6.11 所示,氧化状态的色素返回还原状态,卤素离子被氧化成卤素。在金属电极上,卤素被还原,又变成卤素离子。这就是色素增感型太阳能电池的原理。通过吸附色素而吸收可见光区的光、致使光激发的方法,与前述的照相底片的增感剂的原理相同。目前,用实际面积比名义面积大的多孔性氧化钛做电极、用钌的络合物(Ru^{2+})做色素,太阳能向电能的转换效率已经接近 10%。湿式太阳能电池,从实用角度来看,还有使用寿命短等许多问题,但电极不需要硅电极太阳能电池那样极高的纯度,作为一种生产成本低廉的未来能源技术颇具魅力。

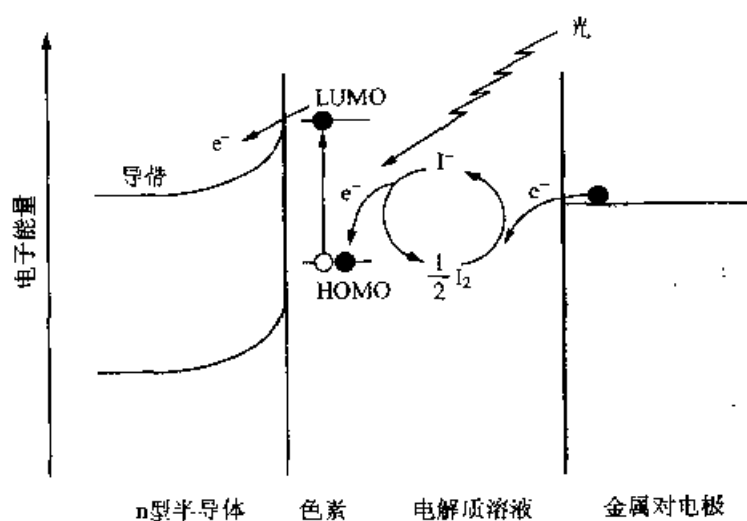


图 6.11 色素增感型太阳能电池的原理^[1]

6.4 半导体的光催化反应及其应用

将附着铂的氧化钛粉末悬浮在含甲醇的水溶液中,在光照射下,通常氢气会自然而然地生成。其次,将那种粉末悬浮在高浓度碳酸盐水溶液中,在光照射下,还会因水分解而高效地生成氢气和氧气。在半导体微粒的悬浮体系中,光照射引起的化学反应,反应前后半导体本身没有变化,可以说是光照引起的催化反应,因此一般称为光催化反应。

如果把每个半导体微粒,看成是在前面讲过的湿式太阳能电池中半导体电极(例如氧化钛)和金属电极(例如铂)之间没有连接导线、电极短路的体系,则更容易理解半导体微粒的悬浮体系(即光催化剂)的作用机构。即由于半导体吸收能量高于其禁带宽度的光,价带的电子跃迁到导带,价带中残留电子空位。激发电子积蓄在半导体粉末附着的铂上,使水还原生成氢气。这时,铂除了承担集电体的任务外,还起到氢生成的催化剂的作用。另一方面,价带的电子空位又将水氧化而生成氧气。图 6.12 是表示水分解的光催化机构的示意图。

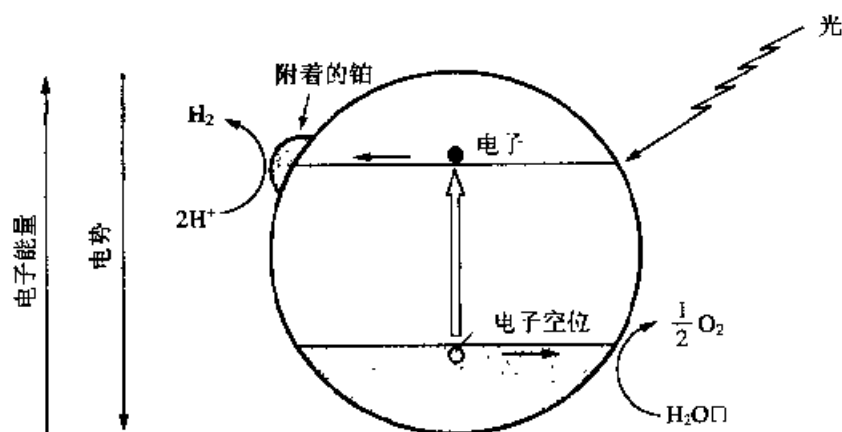


图 6.12 悬浮在水溶液中的半导体微粒的光催化作用

就是说,在光催化体系中,光照射产生的激发电子和电子空位,使催化剂表面的气相中或液相中的成分分别还原、氧化。因此,激发电子的还原能力和电子空位的氧化能力的强弱,取决于半

导体的导带下端和价带上端的能量位置。虽然是在光照射下,但在发生还原反应和氧化反应的意义上,光催化反应是与电解反应非常相似的反应。但是,与电极相互隔离的电解体系不同,其特征是在半导体微粒上还原与氧化两个反应同时进行,因而不需要电解质。

光催化的实用性研究非常活跃。其中,用氧化钛做光催化剂,在环境净化领域的应用,受到强烈关注。目前,三卤化甲烷等难分解的有害物质的分解去除技术和具有抗菌、杀菌作用的陶瓷等,已经被开发应用。用氧化钛做光催化剂可以有效地净化环境,是因为光照射氧化钛时生成的电子空位具有很强的氧化能力。以标准氢电极(NHE)为基准,水的氧化电势是 1.23V,而氧化钛中生成的电子空位的能量位置是 3.0V,很容易使水氧化并生成氧化能力强的羟基($\cdot\text{OH}$)。其反应式如下:



考虑到常用于水处理的氯和臭氧的氧化电势分别是 1.36V 和 2.07V,代表各自氧化能力的强度,便能够知道氧化钛中电子空位的氧化能力。

另外,激发电子还原水中或空气中的氧生成 $\text{O}_2^{\cdot-}$:



经历过氧化物或过氧化氢,仍旧变成氧化能力很强的羟基。即使氧气不存在时,也可以因水的还原而生成氢气。

一般认为,氧化钛光催化剂对环境污染物的氧化分解或者在抗菌、杀菌方面很有效,这是因为在氧气或空气存在的情况下,在吸收了光的光催化剂表面上大量生成氧化能力很强的羟基的缘故。

此外,将光催化剂应用于有用物质光合成方面的研究也很活跃,从地球环境净化的观点出发,利用光催化还原、固定二氧化碳的人工光合成系统,换句话说永不枯萎的“人造树叶”的开发研究也在进行。

练习题

1. 设太阳光在地面的能量密度为 $1\text{kW}/\text{m}^2$,其中可见光约占 45%。用 500 nm 代表可见光的波长,试求每 s 到达 1m^2 地表的可见光的光子数。
2. 将吸收一个光子后发生变化的粒子的个数叫做量子产率(quantum yield),

表示光化学反应的效率。温度为 25°C ，用波长为 500 nm 、强度为 10 W 的单色光照射 1 min ，因水的氧化生成 5.00 cm^3 的氧气。

(1) 如果光被全部吸收，求被吸收的光子数。

(2) 算出此光化学反应的量子产率。

3. 可见光区光的能量，以 eV 为单位时其范围是多少？
4. 含有电子接受性杂质的 p 型半导体接触电解质溶液时，半导体内部形成的空间电荷层怎样变化？
5. 试说明在 p 型半导体电极中氧化电流通畅而还原电流几乎为零的原因。
6. 图 6.13 示出了 p 型半导体——氧化锌 (ZnO) 的饱和氧化电流与波长的关系。试求氧化锌的禁带宽度 (eV)，并分析图中曲线为什么有极大值？

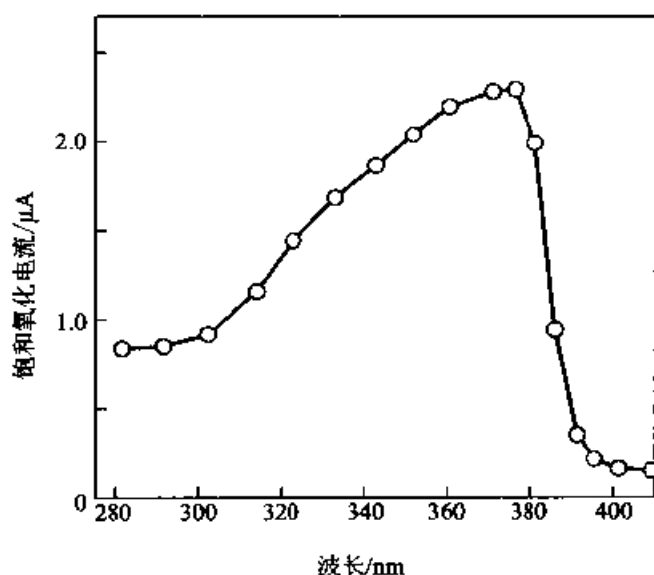


图 6.13 饱和氧化电流与波长的关系

7. 浸入电解质溶液的半导体，禁带宽度为 3.0 eV ，水平能带电势是 -0.5 V (vs. SCE)。设半导体电极的电势为 $+0.3\text{ V}$ (vs. SCE)，以半导体内部为基准，半导体的能带向界面倾斜了多少 eV ？

第 7 章

一次电池

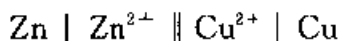
一次电池(primary battery),是电池内的活性物质因放电而消耗,用完就扔的电池,不能像二次电池那样通过充电重复使用。但是,因为经济实用,锰干电池、碱性锰干电池、氧化银电池、镍-锌电池、空气电池、汞电池、锂电池等一次电池,被广泛用做便携式或精密电子器具的电源。

本章以丹尼尔电池为例,说明一次电池的结构,同时概要介绍各种一次电池的特征。

7.1 原电池的电极反应与电动势

原电池是理论上能够把化学反应的吉布斯自由能变化以100%的转换效率变成电能的系统。在此,以丹尼尔电池为例,探讨原电池的工作原理及电动势。

丹尼尔电池的结构如图 7.1 所示,将铜电极浸入硫酸铜溶液中作为正极,把锌电极插进硫酸锌溶液中作为负极。为使硫酸铜溶液与硫酸锌溶液不混合,中间用隔板分开。电池结构用如下的符号表述(称为电池表达式):



其中,| 表示相界面,此时是固-液界面;|| 表示液-液界面。

在电池表达式中,右侧是正极,左侧是负极。正极上发生还原反应,负极上发生氧化反应。即,在此电池中,反应式(7.1)的反应应向右进行,反应式(7.2)的反应向左进行。



$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0.337 \text{ V (vs. NHE)}$$



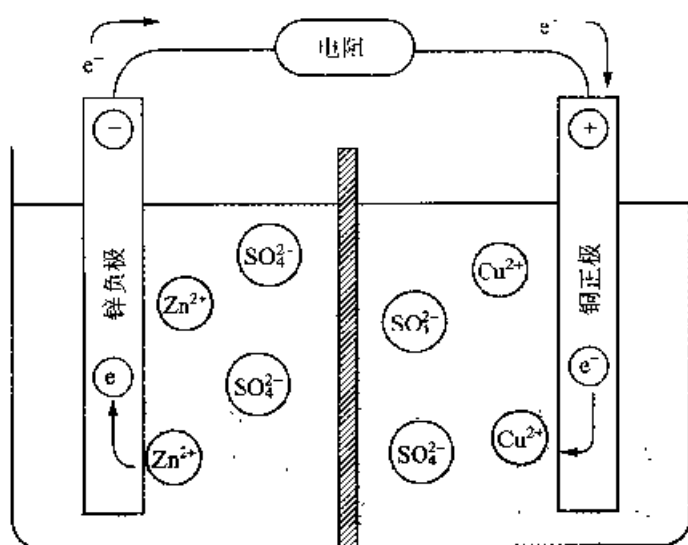
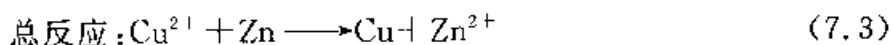


图 7.1 丹尼尔电池的结构

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0.763 \text{ V (vs. NHE)}$$



$$E^0 = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = 1.10 \text{ V}$$

当金属离子的活度均为 1 时,丹尼尔电池的标准电动势是 1.10V。电动势的值,是正极的标准电极电势($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0$)与负极的标准电极电势($E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0$)之差。

下面,探讨活度不为 1 时的电动势。在电势差 E 下,电荷 nF 通过外回路从正极向负极转移时所作的电功($-nFE$),等于总反应的吉布斯自由能变化(ΔG),因此下列关系成立:

$$\Delta G = -nFE \quad (7.4)$$

当参与反应的所有物质的活度是 1 时, $\Delta G^0 = -nFE^0$,因此 ΔG 与活度的关系可由下式给出:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln (a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{Zn}^{2+}} / a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Zn}}) \quad (7.5)$$

从而,电动势与活度的关系可用下式表述:

$$\begin{aligned} E &= E^0 - (RT/nF) \ln(a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{Zn}^{2+}} / a_{\text{Cu}^{2+}} \cdot a_{\text{Zn}}) \\ &= E^0 - (RT/nF) \ln(a_{\text{Zn}^{2+}} / a_{\text{Cu}^{2+}}) \end{aligned} \quad (7.6)$$

其中, T 是热力学温度, R 是气体常数($8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$), F 是法拉第常量(96485 C/mol), $a_{\text{Cu}} = 1$, $a_{\text{Zn}} = 1$ 。

$T = 298 \text{ K}$ 时,任意活度的电动势均可由下式计算出来:

$$\begin{aligned}
 E &= E^0 - 0.059 \log(a_{\text{Zn}^{2+}} / a_{\text{Cu}^{2+}}) \\
 &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + 0.059 \log a_{\text{Cu}^{2+}} \\
 &\quad - [E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + 0.059 \log a_{\text{Zn}^{2+}}] \quad (7.7)
 \end{aligned}$$

即为正极的平衡电势减去负极的平衡电势的差值。表述电极电位与活度之间关系的方程式(7.7),称为能斯特方程式。

电极的名称

电池放电时,正极发生还原反应,负极发生氧化反应,因此通常把前者叫做阴极(cathode),把后者称为阳极(anode)。但是,在后面要讲的二次电池充电时,正极发生氧化反应,负极发生还原反应,与放电时相反。为了避免混乱,在电池系统中,常用的术语是正极(positive electrode)和负极(negative electrode)。通常,阳极是指发生氧化反应的电极,阴极是指进行还原反应的电极。

7.2 电池的种类与电池性能的评价

众所周知,电池可以根据用途制成圆柱形、扁方柱形、纽扣形等各种形状,但最普通的是圆柱形,有1号(34.2mm ϕ ×61.5mm)、2号(26.2mm ϕ ×50.0mm)、5号(14.5mm ϕ ×50.5mm)等尺寸。其次,按电解液的状态,电池被区分成湿电池(wet cell)或干电池(dry cell)。如前面所述的丹尼尔电池那样含有过剩的电解液、液体处于流动状态的电池是湿电池,通过向电解液中添加明胶或淀粉等物质使其糊状化的电池是干电池。

因此,干电池化的一次电池,不易发生漏液,携带方便,作为简易电源广泛使用。一次电池要有高能量密度、高输出功率密度,这当然重要。但还必须特别注意不会因为自放电等引起容量降低、电极活性物质价格须低廉、不会污染环境等事项。现在大量使用的一次电池的种类、结构和电池电压,如表7.1所示。

电池的正极活性物质,通常使用电化学上具有贵电势的氧化物或氟化物。另一方面,一般使用具有贱电势的金属做负极活性

表 7.1 一次电池的种类及结构

电池的种类	负极活性物质	电解质	正极活性物质	标称电压/V
锰干电池	Zn	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$	MnO_2	1.5
碱性锰干电池	Zn	KOH/NaOH	MnO_2	1.5
镍-锌电池	Zn	KOH/NaOH	NiOOH	1.6
氧化银电池	Zn	KOH/NaOH	Ag_2O	1.55
空气电池	Zn	KOH/NaOH, $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$	O_2	1.3~1.4
锂电池	Li	Li 盐—非水溶液	$\text{MnO}_2 / (\text{CF})_n$	3.0

物质,由所用的活性物质的组合决定电池的电压。在使用水溶液系列电解液的情况下,最高的电池电压是 1.6V,但使用非水溶液的锂电池,可以得到 3.0 V 级的电压。

图 7.2 所示的各种碱性电池的理论电动势,是反应可逆时的值,比表 7.1 所示的标称电压大。即,在反应不可逆时,产生过电压,电池电压降低。如图 7.3 所示,随着放电电流的增大,过电压

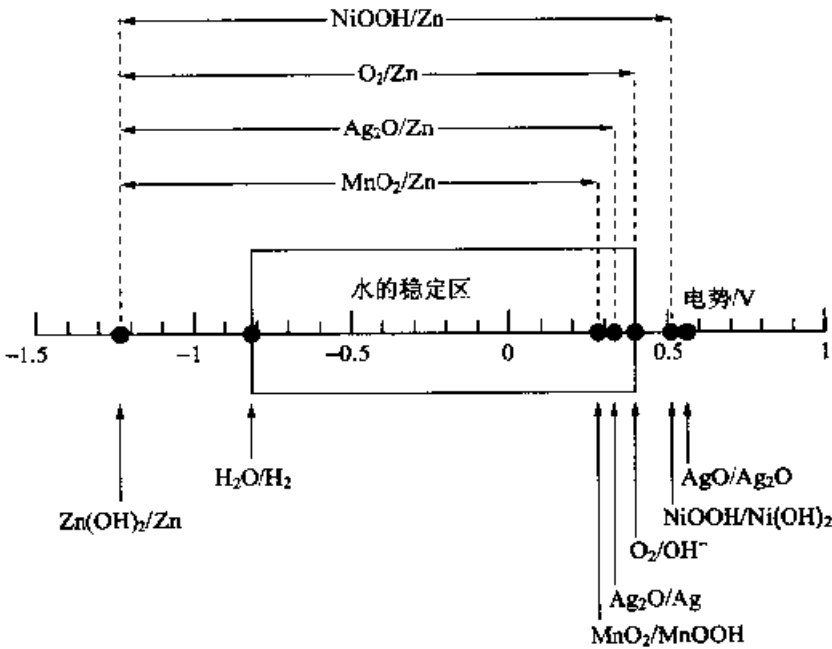


图 7.2 各种碱性电池的单极电势与理论电动势

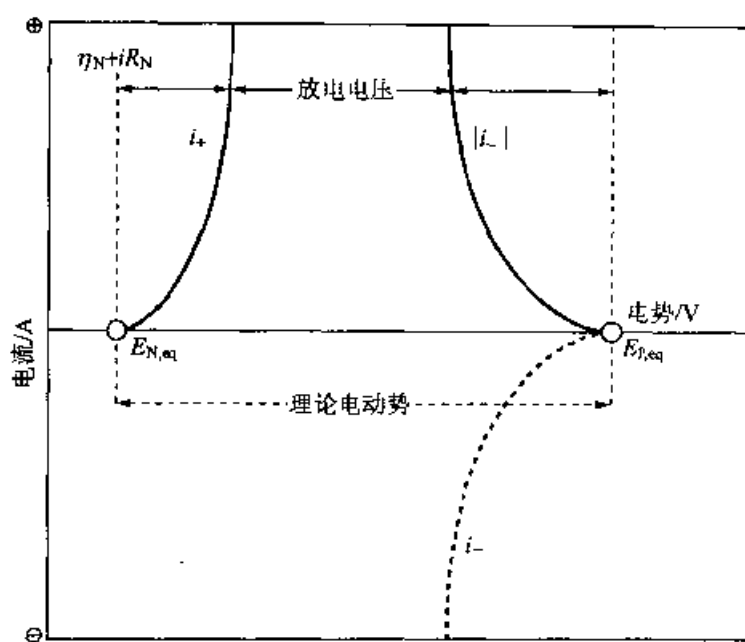


图 7.3 理论电动势与过电压

增大, 电池电压降低的原因较多, 有浓度变化引起的浓差极化过电压(η_c), 有界面上电荷转移引起的电化极化过电压(η_a), 还有电池的欧姆损失造成的电压降 iR 等。电池通电时电压比电动势低的原因, 称为电池的**内电阻**。图中参数的脚标, 字母 N 和 P 分别代表负极和正极。

使用碱性电解液的电池与使用中性电解液的电池相比, 内电阻较小。一般说来, 随着放电的进程电池的内电阻增大, 但在银电池和汞电池中, 伴随放电过程生成电导率高的金属, 内电阻反而减小。

电势的表述

在电化学中, 时常使用贵电势或贱电势等术语。通常, 前者表示正的电势, 后者表示负的电势。但是, 所比较的电势都是负的电势时, 其绝对值小的一方也是贵电势; 所比较的电势都是正的电势时, 其绝对值小的一方还是贱电势。

在比较电池性能时, 放电容量是重要的评价项目之一。如图 7.4 所示, 如果在一定电流 i 下进行放电, 电势随时间变化对应电

池的性能如图中曲线(a)或(b)所示。放电容量通常用安[培][小]时 $C=i \cdot t$ (A·h) 或者瓦[特][小]时 $C=i \cdot t \cdot E$ (W·h) 表示。其中, t 是从放电开始到终止电压(cut of voltage)为止的时间, E 是端电压。

如曲线(a)那样呈现平坦的端电压后, 急剧到达放电终止电压的电池, 放电性能优异。但是, 尽管开路电压(open circuit voltage)相同, 如曲线(b)所示的电压随时间不断下降的电池, 其放电性能低劣, 放电容量也比曲线(a)时小。

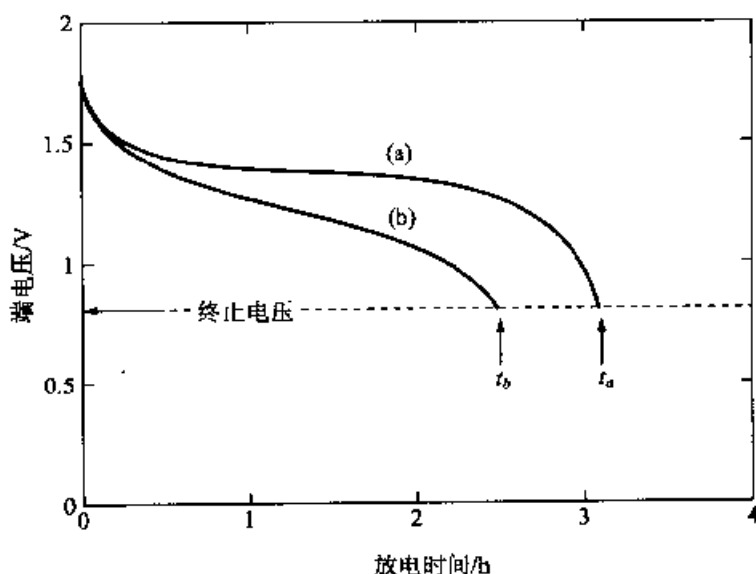


图 7.4 定电流放电实验中端电压与时间的关系

在表述放电实验条件时, 时常使用**放电率**(discharge rate)一词。例如, 若将放电容量为 C (A·h) 的电池以 C (A) 进行放电, 1 小时放电结束, 把这样的放电叫做 1 小时率放电或 1C 放电。从而, 按 10 小时率放电则表示以 $0.1 C$ (A) 的电流进行放电, 按 0.1 小时率放电则代表以 $10C$ (A) 的电流进行的试验。

此外, 还有连接一定电阻时测定端电压的放电试验。一次电池会发生自身放电又不能从外部获取电能, 如果电池内的活性物质耗尽则失去商品价值, 因此必须防止自身放电。

所谓**自身放电**, 是指由于某种原因正、负极短路, 活性物质消耗的现象。例如, 如图 7.2 所示, 与水稳定区的电势比, 当负极活性物质处在贱电势区或者正极活性物质处于贵电势区时, 电极会

与水反应生成氢气或者生成氧气,因此消耗活性物质。

当用锌做负极活性物质时,由于锌的电极电势比氢的电势低,理论上生成氢气的反应可以进行。不过,因为金属锌的氢过电压较高,与水的反应在某种程度上被抑制,但与水的反应还会缓慢地进行,生成氢气并发生自身放电。过去,一直用氢过电压较高的汞通过汞齐(amalgam)化防止自身放电,但由于存在环境污染的问题现在停止使用。目前,一般用添加氢过电压较高的镉或镓等金属的合金,取代汞。

7.3 一次电池的放电反应与电池的特征和用途

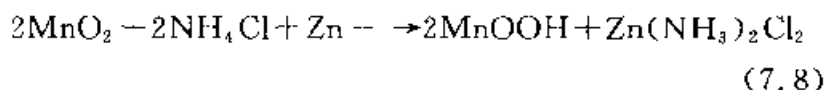
典型的一次电池的种类和结构,已经列于表 7.1,在此仅就其放电时的反应、电池的特征和用途加以说明。

7.3.1 锰干电池

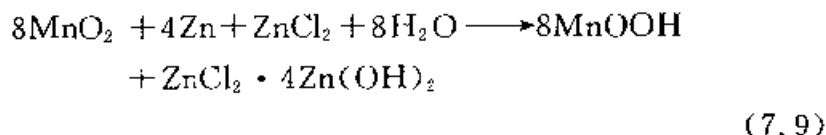
锰干电池(manganese dry cell)是 1866 年勒克兰歇(Leclanche)设计的,在电解液中加入淀粉等,使湿电池变成干电池,用二氧化锰做正极活性物质,用锌罐做负极活性物质兼集电体,电压约 1.5 V。由于正极活性物质的导电性不好,添加乙炔碳黑作为导电剂,再与电解液混合制成正极合剂使用。中心插入碳棒作为集电体。

在研制初期,一般使用天然二氧化锰做活性物质,最近主要使用性能优异的电解二氧化锰。此外,还用聚乙烯等高分子材料做隔离层,以使正极合剂与负极锌罐不相互接触。将极少量的电解液浸入隔离物,再与糊剂一起搅拌,涂覆于负极表面。电解液有两种类型,其一是含 5%~20%氯化锌的饱和氯化铵水溶液,其二是含 25%氯化锌和 2.5%氯化铵的水溶液。前者称为**氯化铵型电池**(勒克兰歇电池),后者称为**氯化锌型电池**。两类电池内发生的反应不同。

初期开发的氯化铵型电池,发生如反应式(7.8)所示的放电反应,生成的 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 在正极混合剂表面形成致密的膜,因此随着放电的进程电池电压降低。



在氯化锌型电池中,发生反应式(7.9)所示的放电反应,生成 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。这种生成物均匀地分布在正极混合剂内,因此不妨碍从负极溶解出来的锌离子向混合剂内移动,电池电压的降低比氯化铵型电池难。



在此反应中,放电的同时消耗电解液。如图 7.5 所示,纸面氯化锌型电池的放电容量,比氯化铵型电池提高约 2 倍。现在,由于相关技术的进步,锰干电池已经广泛用做收音机、录音机、计算器、手表、电动剃须刀、玩具和手电筒等电器的电源,成为高性能、高可靠性的电池。

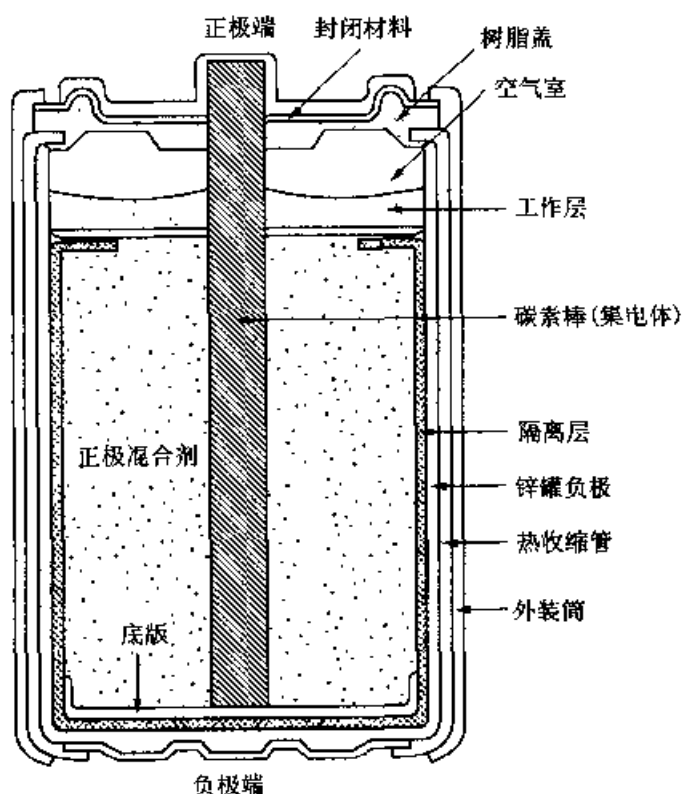


图 7.5 纸面圆柱形锰干电池的结构^[1]

7.3.2 碱性锰干电池

在碱性锰干电池(alkaline-manganese dry cell)中,用饱和了氧化锌的 30%~40% 氢氧化钾水溶液做电解液,正极活性物质和负极活性物质均和锰干电池相同,电池电压也是 1.5 V 左右。和锰干电池较大的不同点是,作为负极活性物质的锌粉与胶化剂混合后置于中心部位,在隔离层的外侧放置正极活性物质(内外反置结构),如图 7.6 所示。负极的集电体是插在中间的铜棒。正极的集电体是镀镍的钢罐。放电反应如反应式(7.10)所示,生成的 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 缓慢地溶解,变成锌酸根离子,因此在放电进程中电阻增加较小。



这种电池,负极活性物质的表面积大,与电解液接触的面积增加,自身放电增大。为了防止自身放电,曾经使用过汞做负极,目前已经被氢过电压较高的添加铜或镉的锌合金取代。同氯化锌型锰干电池比,这种电池有 2 倍的放电容量,高效放电特性也优异,通常被用做要求高输出功率的电器的电源。

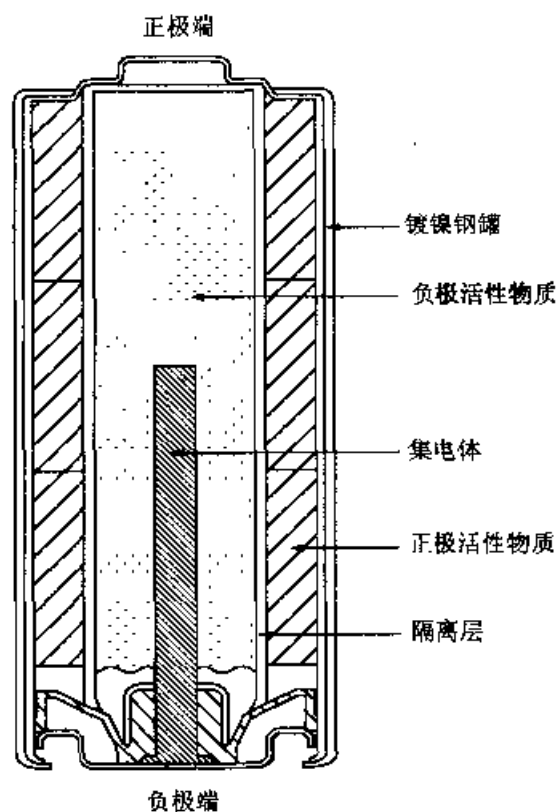


图 7.6 碱性锰干电池的结构^[2]

理论能量密度

按照反应式(7.10),碱性镉干电池的容量密度计算如下。首先,用分子量求出反应物的总质量,是 0.275kg 。反应式中2个电子参与反应,因此发生 $2 \times 96500\text{ C}$ 的电荷转移。从而,用安培小时容量表示的容量如下式。

$$\text{理论容量密度} = 2 \times 96500 / (3600 \times 0.275) = 195 \text{ Ah/kg}$$

将此值乘上电动势(1.52V),可得到理论能量密度,数值为 $296 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 。

7.3.3 氧化银电池

纽扣型氧化银电池(silver oxide battery)的结构,如图7.7所示。这种电池中,正极是在氧化银(Ag_2O)粉末中加入导电剂制成的颗粒状物,负极是锌粉与胶化剂混合制成的糊状物,二者中间用隔离层和吸收体隔开,隔离层具有阻止正极溶解的银离子透过的功能,吸收体是为了保存电解液。

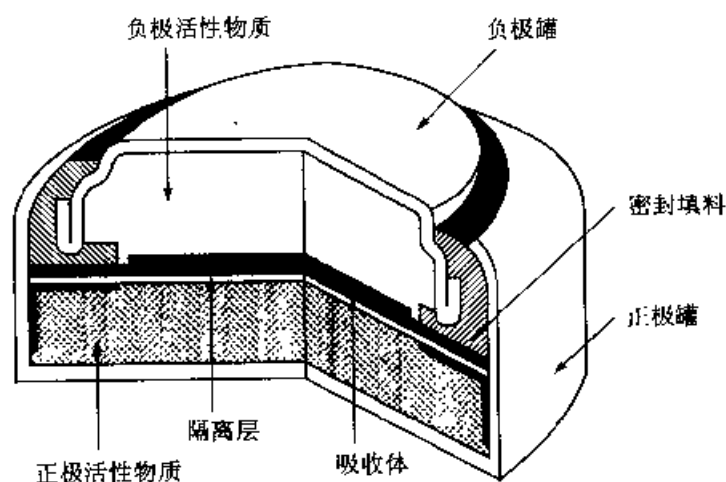
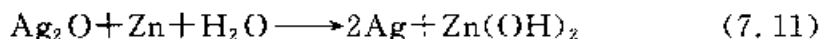


图 7.7 纽扣型氧化银电池的结构^[3]

电解液是加了氧化锌的高浓度 NaOH 或 KOH 水溶液。如果使用 NaOH 则难以发生漏液现象,而使用 KOH 则具有优异的高效放电和低温放电特性。负极是用镀镍钢板制成的负极罐做集电体,正极是用内壁包覆铜、外壁包覆镍的不锈钢制成的正极罐做集电体。

在电池内发生式(7.11)所示的反应,电池电压是 1.55 V ,放

电电压的平坦性非常好,如图 7.8(a)所示。这种电池,放电时析出导电性好的金属银,虽然只用少量的导电剂,放电时的极化也很小,可以得到较高的活性物质利用率。



氧化银电池中银离子是 1 价的,如果用 2 价银离子的过氧化银(AgO)做正极活性物质,有希望提高电池的能量密度。但是,用 AgO 做正极活性物质时,先发生式(7.12)所示的反应、后进行反应式(7.11)的反应,因此出现两段放电的现象,如图 7.8 的曲线(c)所示,还存在 AgO 本身在水溶液中不稳定的问题。

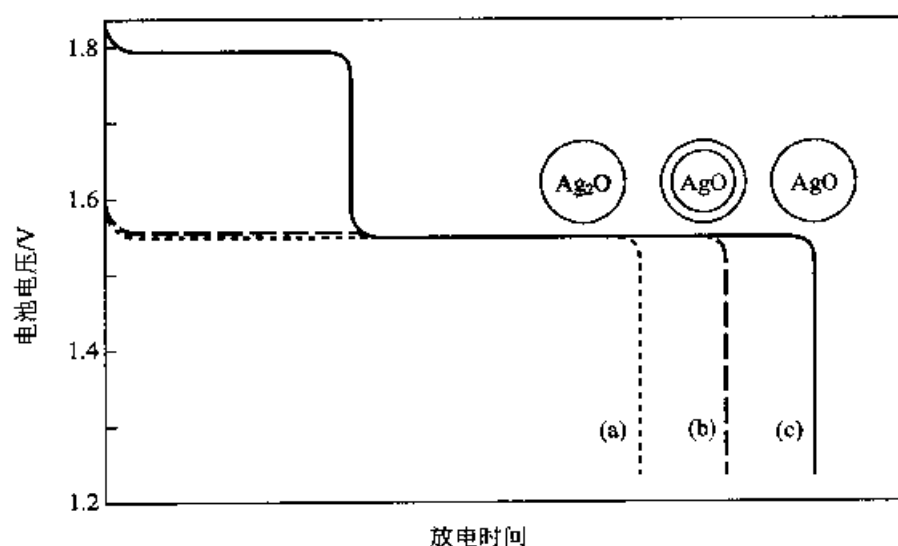
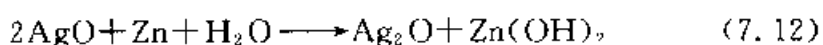


图 7.8 氧化银电池和过氧化银电池的放电曲线³⁾

反应式(7.12)的理论电动势是 1.856 V,第一阶段的放电电压相当于该反应的电动势。

为了解决上述问题,提出了在 AgO 周围包覆 Ag_2O 的方法,如图 7.8 所示。如果用经过这样处理的 AgO 粒子做活性物质,表面的 Ag_2O 放电生成的 Ag 必然与粒子内部的 AgO 反应再生成 Ag_2O 。由于能够获得相当于再生 Ag_2O 量的那份能量,放电容量提高 30%,此外放电电压也变成图 7.8 曲线(b)所示的 1 段放电。氧化银电池的能量密度高、自身放电少,因此被广泛用做手表、照相机、计算器、医疗器具等小型精密电器的电源。

7.3.4 空气电池

空气电池(air cell)是用氧气做正极活性物质、用贱金属做负极活性物质的电池。图 7.9 中示出了用锌做负极活性物质、用碱性电解液的空气电池的结构和空气极的放大图。在此电池中,揭下密封纸后由气孔供给氧气,因此只好用锌粒做负极活性物质,用胶体化的电解液(30%KOH)。由于不需要正极活性物质,能够小型化和高容量化。在空气极中,用纤维素做扩散纸,用聚四氟乙烯树脂做含水层,上面再加上催化剂层和隔离层。

使用表面改性的活性炭或碳黑做催化剂层,再用金属网做集电体。在正极上,反应式(7.13)是可逆的,电位由此反应决定。

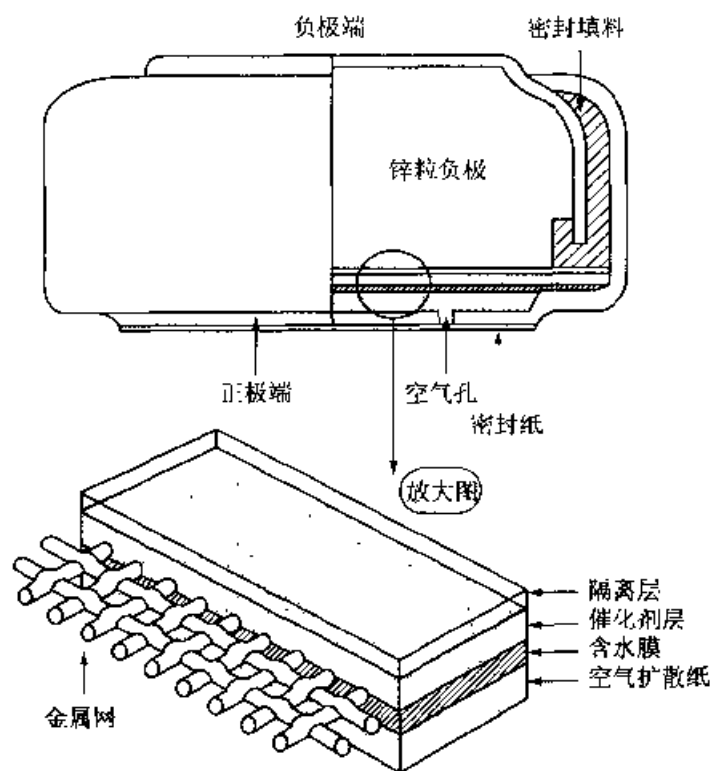
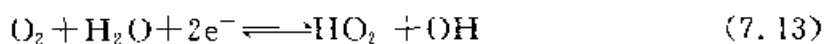


图 7.9 空气电池的结构^[4]

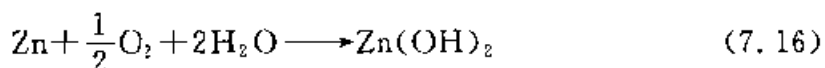
在碳电极上反应式(7.13)中的生成物 HO_2^- 不能分解,为了促进反应式(7.14)的反应,可以将银、二氧化锰、Ni-Co 复合氧化物、酞花青系化合物、铂等,作为分解 HO_2^- 的催化剂混和在活性炭或碳黑中。



有催化剂时反应式(7.14)的反应速度非常快,因此从表观上看,必然发生氧的4电子还原反应:

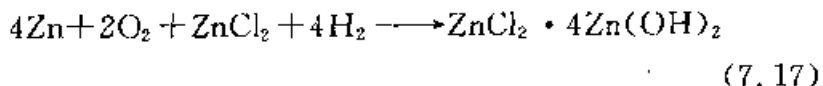


因此,电池的总反应可用下式表示:



这种电池的理论电动势是1.65 V,但实际电池电压是1.4 V。在使用碱性电解液的电池中,由于水的蒸发、吸收空气中的二氧化碳等因素,使放电容量降低。使用碱性电解液的纽扣型空气电池,通常用做助听器、传呼机和心电图传输机等医疗器械的电源。

为了防止用碱性电解液容易出现的吸收二氧化碳、电池容量降低的问题,正在开发使用弱酸性氯化锌电解液的电池,电池内的总反应如下式所示:



这种电池仅用活性炭做催化剂层。

7.3.5 锂电池

锂电池(lithium battery)是19世纪70年代的初期日本首先开发应用的具有高能量密度的电池。负极活性物质用金属锂,正极活性物质用氟化石墨、二氧化锰、氧化铜、亚硫酸氯、碘等。如果用电化学当量小的锂做负极活性物质,能够制作3V级高能量密度的电池。

锂在电化学上是具有贱电位 $[-3.04 \text{ V (vs. NHE)}]$ 的金属,电解液中不能用水,因此通常使用表7.2所示的有机溶剂和锂盐。以电解质的溶解度和离子导电性的观点,选择溶剂的重要标准是有机溶剂的介电常数尽可能大、黏度尽可能小。用做负极活性物质的锂是活泼的金属,与电解液反应后表面形成保护膜,因此几乎不发生自身放电,具有优异的贮藏性,能够存放7~10年。

上面讲过的以水溶液为电解液的一次电池,存放时间最长是3年,相对而言,锂电池具有非常优异的性能。如果使用有机溶剂,与水溶液比,电导率降低,使用温度变宽,可以得到特别优异的低温性能。锂负极上的反应可以用反应式(7.18)表述,正极上的反应和工作电压因活性物质的种类而异,见表7.2。

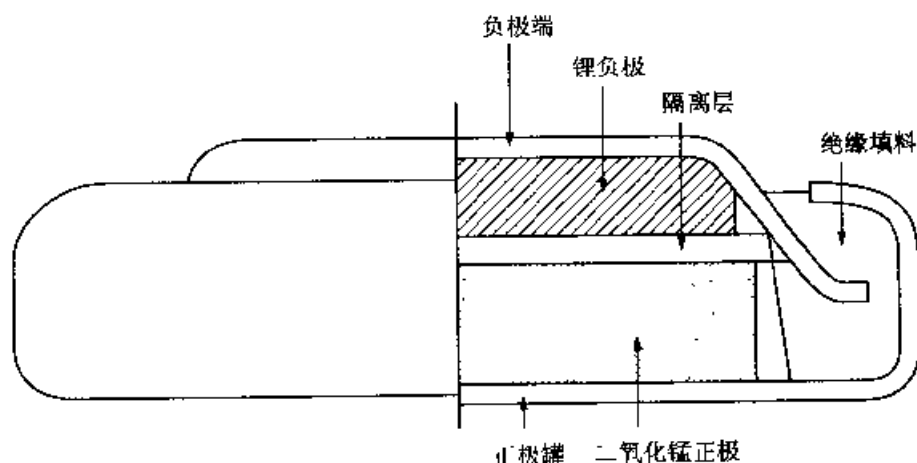
表 7.2 锂电池的正极上的放电反应和电池电压

电 池	溶剂/电解质	放电反应	工作电 压/V
Li/MnO ₂	PC+DME/LiClO ₄	$\text{Mn(IV)O}_2 \cdot \text{Li}^+ + \text{e}^- \longrightarrow (\text{Li}^+) \text{Mn(III)O}_2$	2.8
Li/(CF) _x	BL/LiBF ₄ ; PC, LiClO ₄	$(\text{CF})_x + n\text{Li}^+ + ne^- \longrightarrow n\text{LiF} + n\text{C}$	2.6
Li/SOCl ₂	SOC ₂ /LiAlCl ₄	$2\text{SOCl}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{LiCl} + \text{S} + \text{SO}_2$	3.5
Li/CuO	Diox/LiClO ₄	$\text{CuO} + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu} + \text{Li}_2\text{O}$	1.5

注:BL:γ-丁基内酯,PC:碳酸次丙酯,DME:1,2-二甲氧基乙烯,Diox:1,3-二氧戊环



图 7.10 示出了扁平形二氧化锰-锂电池的结构。电池电压是 2.8 V,是为手表和计算器用电源而开发的薄形电池,也可用做存储器的激发电源。电池中,用金属锂做负极活性物质,用二氧化锰做正极活性物质,但由于锰干电池或碱性锰干电池中使用的二氧化锰含有约 5% 的水,必须经 375~400℃ 的热处理、水分降到 1% 左右的二氧化锰才能用做正极活性物质。

图 7.10 扁平形二氧化锰-锂电池的结构^[5]

在放电反应中,因为锂离子进入二氧化锰的晶格中,二氧化锰的晶体结构成了决定放电性能的重要因素:

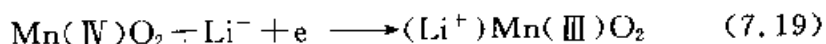


图 7.11 示出了圆柱形氟化石墨-锂电池的结构。硬币型、销型等电池已经广泛应用,组成要素基本相同。用氟化石墨做正极活性物质,与作为导电剂的乙炔黑、作为黏接剂的聚四氟乙烯树脂一起混合,压接在钛制网状集电体上。用做负极活性物质的平滑锂板,压接在镍制网状集电体上使用。

这种电池的电压是 2.6 V,具有锰干电池 5 倍以上的高能量密度。反应生成物是导电性的碳素,因此放电反应过程中内电阻不增加,直到放电末期仍然保持电压的平坦性。虽然电压比二氧化锰为正极活性物质的电池低一些,但在放电平坦性上,使用氟化石墨时可以得到优异的性能。

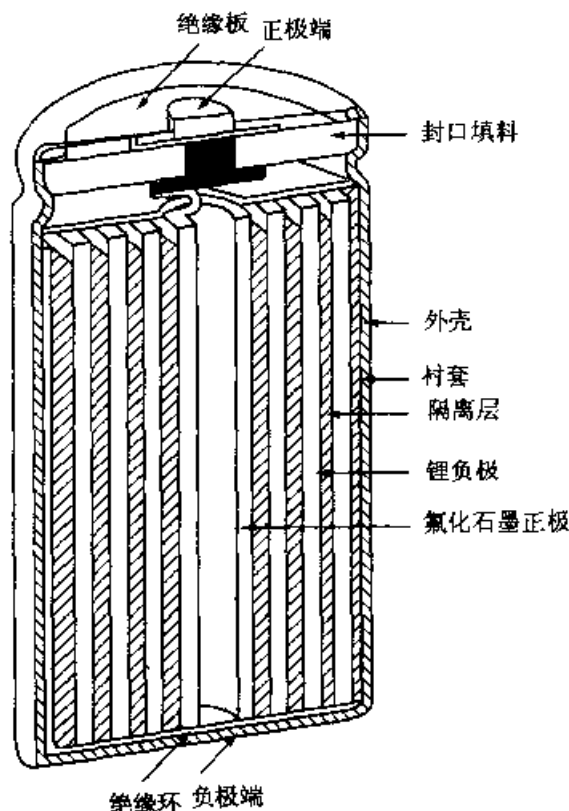
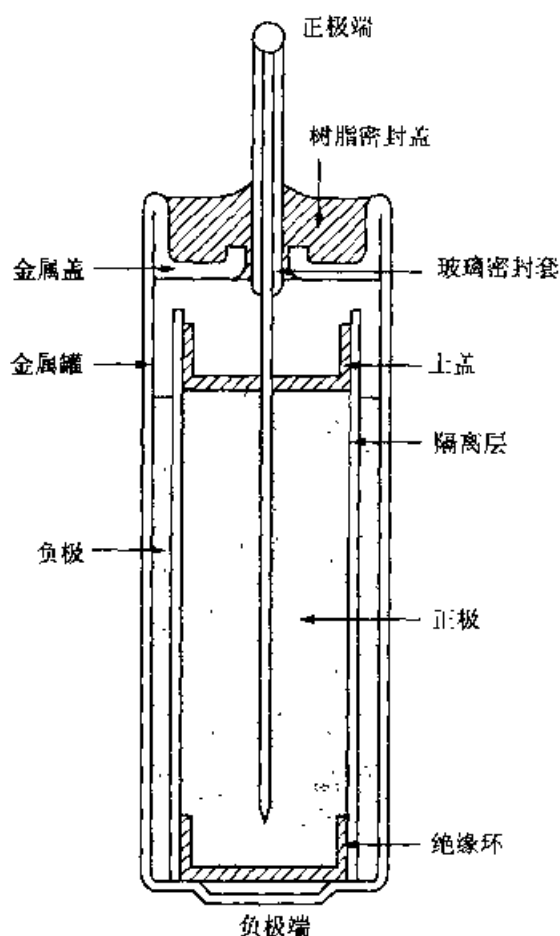
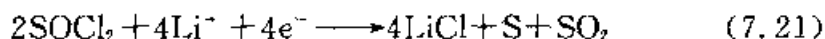


图 7.11 圆柱形氟化石墨-锂电池的结构^[6]

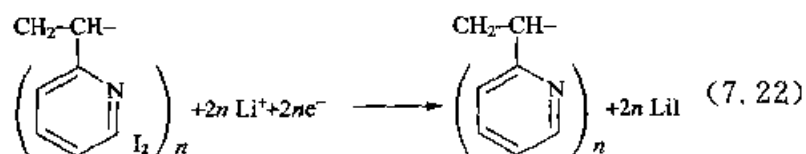
图 7.12 示出了亚硫酰氯-锂电池的结构。亚硫酰氯(SOCl_2)是能与水反应分解成 SO_2 和 HCl 的刺激味很强的液体,在此用做正极活性物质兼溶剂。电池中,用玻璃纤维布做隔离层,实际上亚硫酰氯与锂反应在锂表面生成的 LiCl 膜,作为固体电解质具有隔

图 7.12 亚硫酰氯-锂电池的结构^[7]

离层的功能。因此,在放电反应中,朝此膜扩散过来的锂离子发生反应,生成 LiCl 、 S 和 SO_2 , 反应生成物积蓄在多孔性的正极合剂的微孔中。这种电池的特征,是电压为 3.6 V, 比以二氧化锰或氟化石墨为正极的电池高,放电电压的平坦性极好。



在上述的锂电池中,均使用在有机溶剂中溶解电解质的电解液,而使用固体电解质的全固体型碘-锂电池正在开发。在这种电池中,用金属锂做负极,用碘做正极活性物质,碘以电荷转移络合物的形式使用,配合物是碘与聚二乙烯吡啶类高分子化合物组成的。正极的放电反应如下式所示:



在式(7.22)所示的反应中,生成物碘化锂具有固体电解质的功能。这种固体电解质的电导率不太高,因此碘-锂电池常用做不要求高效放电的心脏起搏器等电器的电源。

练习题

1. 在丹尼尔电池中,铜离子和锌离子的活度分别为 0.1 和 1。试求此时放电反应中的吉布斯自由能变化。
2. 具有 1200mAh 容量的电池,进行 100mA 的定电流放电实验。试用时间率和 C 率表示此时的放电条件。
3. 如果进行高效放电,放电容量一般会减小,其主要原因是什么?
4. 在用锌做负极活性物质、用二氧化锰做正极活性物质的干电池中,电解质的种类不同,电池特性会发生相应变化。试说明电池特性发生什么样的变化。
5. 试用电池表达式表述碱性锰干电池和镍-锌电池。
6. 试用安培小时容量求氧化银电池的理论能量密度,并与碱性锰干电池的容量进行比较。
7. 如果用包覆了氧化银的过氧化银做正极活性物质,放电容量增加 200mAh。试计算致使这种容量增加的过氧化银的质量。
8. 试述氧化银电池放电电势平坦性优异的原因。
9. 试与其他一次电池比较,说明空气电池的特征。
10. 试写出表 7.2 所示的各种锂电池的总反应,说明这些电池的特征。

第 8 章

二次电池

与一次电池同样,可以放出电能,放电(discharge)后再由外电源通入与放电时反向的电流进行充电(charge),能够通过周期性(cycle)充放电,半永久性使用的电池叫做二次电池(secondary cell)或蓄电池(battery accumulator)。

本章就便携式电器或汽车等移动物体的电源、汽车发动机启动电源、备用电源或电能贮存等用途广泛的二次电池,以反应方程式为中心讲述其主要的特征。

8.1 二次电池概述

二次电池是能够通过反复充电与放电贮存直流电能,根据需要向外界提供直流电的电源,常用作能够运输、贮藏的电源。与一次电池同样,放电时负极(negative electrode)上发生氧化反应,即阳极反应(anodic reaction),正极(positive electrode)上发生还原反应,即阴极反应(cathodic reaction)。反之,充电时,负极上发生阴极反应,正极上发生阳极反应。

现在请看作为代表性二次电池的铅蓄电池(lead acid battery)。示意图如图 8.1 所示。在蓄电池中,用电子导体中耐蚀性好的铅锑合金作极板,用充填了作为还原剂的负极活性物质(糊状铅粉末)的极板作负极,用充填了作为氧化剂的正极活性物质(糊状过氧化铅粉末)的极板作正极。在离子导电性的电解质(硫酸水溶液)中并排插入正极和负极,正极与负极间夹着隔膜(separator),这样做成的单电池(single cell)数个并联或串联起来,放入合成树脂制的电池槽中,组成蓄电池。充放电反应在活性物质(active material)与电解质(electrolyte)的界面上进行,离子在电解质中移动。

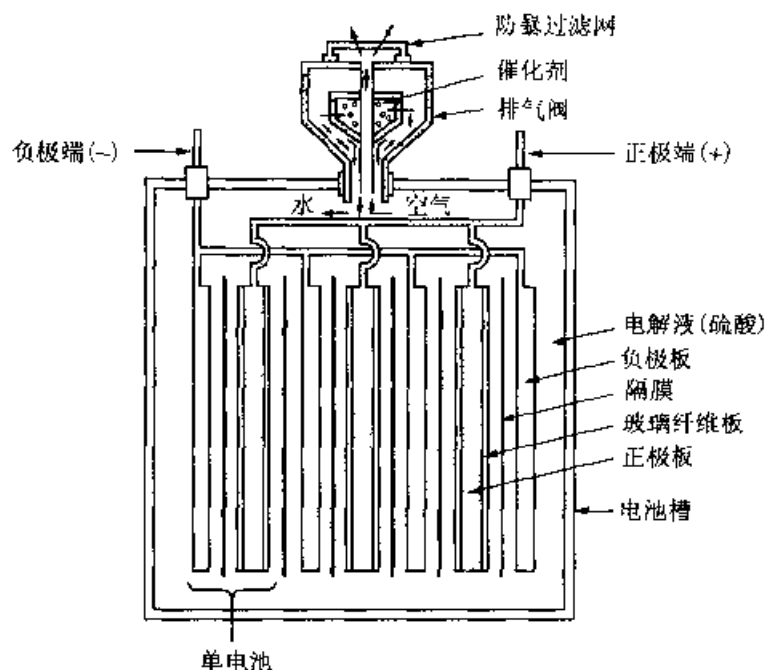
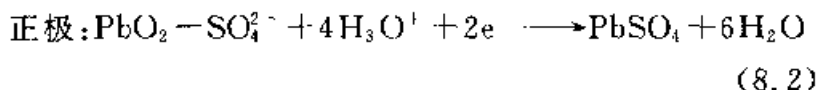
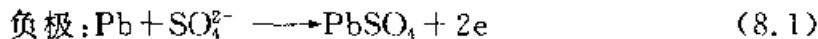
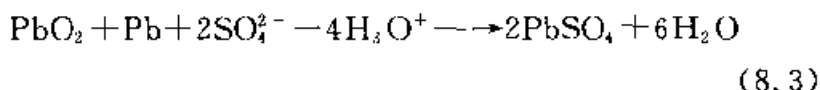


图 8.1 铅蓄电池的结构

电池放电时



总反应的吉布斯自由能变化(ΔG)为负值($\Delta G < 0$),发生如下的反应:



反应的平衡电动势为

$$E = -\Delta G/2F \\ = 2.04 + 2.303 (RT/2F) \lg(a_{\text{H}_3\text{O}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}^2) \quad (25^\circ\text{C}) \quad (8.4)$$

随着硫酸浓度的增加,电动势增大。实际的放电电压比方程式(8.4)所示的电动势减小。另一方面,充电时,反应必然沿着反应式(8.3)逆向进行,并且外电源所加电压必须比方程式(8.4)所示的电动势高时,电池才能充电。

在第7章中讲过的丹尼尔电池的电解质中,用隔膜把硫酸锌水溶液和硫酸铜水溶液分开。经过长时间两种溶液逐渐混合,在锌电极表面硫酸铜被还原,放电在电池中进行。这种现象叫做自身放电(self discharge)。当电子流过电解质、形成局部电池时,也

发生自身放电。为了避免自身放电,铅蓄电池中的负极和正极均采用在电子导电性电极中充填固体活性物质的结构,单电池采用将负极和正极用多孔性隔膜隔开浸在电解质溶液中的结构,实用型二次电池一般也选用同样结构的系统。

与式(8.4)所示的铅蓄电池的电动势相比,放电电压降低,充电电压提高。这种偏离平衡电动势的极化现象,是由过电位和欧姆损失引起的。其中,过电压是因电极与电解质之间的电极反应迟缓引起的,欧姆损失是由电极和电解质中的电子、离子迁移迟缓造成的。特别是在电解质中的离子迁移缓慢,在实用电池中必须使用电导率高的离子导体。

在第1、第10章中有关于电解质的离子电导的说明,液体的离子电导比固体高,特别是酸性或碱性的水溶液,呈现很高的离子电导率。在理想的二次电池中,除了单位体积或单位质量的能量(电压 \times 电量, $\text{VA} \cdot \text{s}$, $\text{W} \cdot \text{s}$, J)密度外,还希望有较大的输出功率(电压 \times 电流, VA , W)密度。为此,要求单电池在高电压、大电流时,极化要非常小。在铅蓄电池中,用常温下有较高的 H_3O^+ 离子电导率的浓硫酸水溶液做电解质,并且采用电极间隔窄小的结构。对于大型电池来说,电极中的电子电导不能忽视,为了提高电子电导需增加铅锑合金电极的厚度,因此电池的重量增加。

使用电解质水溶液的电池加高电压充电时,不可避免地发生水的分解并生成氢气和氧气。其次,不能用锂或钠等还原能力强的活性物质作负极。因此,现在已经用在碳酸次丙酯等有机溶剂中溶解 LiPF_6 等无机盐的非水溶液做电解质。如果电池在高温下使用,也能够用 $\text{KCl} \cdot \text{LiCl}$ 等熔融盐或者用层状结构的 β 氧化铝等固体电解质。

为了避免漏液造成周围机器的腐蚀,实用电池可以采用密闭结构。为了防止氢气和氧气的生成造成的烟雾逸散、控制水的消耗,如图 8.1 所示,铅蓄电池的上部安装了排气阀,以及使产生的氢气和氧气在催化剂中反应重新变成水的装置。实用电池中,希望充电时没有副反应。

表 8.1 给出现在主要实用的二次电池,但受活性物质与电解质搭配的限制,电池种类很少。

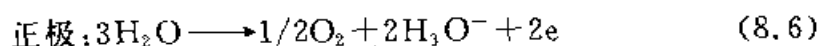
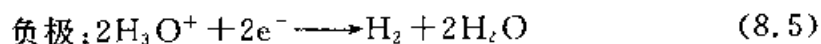
表 8.1 目前正在使用的主要的二次电池

电池的种类	负极活性物质	电解质	正极活性物质	标称电压/V
铅蓄电池	Pb/PbSO ₄	H ₂ SO ₄ 水溶液	PbO ₂ /PbSO ₄	2.0
镍-镉二次电池	Cd/Cd(OH) ₂	KOH (LiOH) 水溶液	NiOOH/ Ni(OH) ₂	1.2
镍-氢二次电池	LaNi ₅ H ₂ /LaNi ₅	KOH (LiOH) 水溶液	NiOOH/ Ni(OH) ₂	1.2
锂离子二次电池	C ₆ Li/C ₆	LiPF ₆ (EC ¹⁾ + DEC ²⁾	Li _{0.4} CoO ₂ / LiCoO ₂	3.8

1) EC: 碳酸次乙酯。2) DEC: 碳酸二乙酯。

8.2 充电电能与放电电能的关系

铅蓄电池中,用活度为 1 的硫酸水溶液时,25℃ 时可以得到 2.04V 的电动势。另一方面,25℃ 时水的平衡分解电压是 1.23V,从热力学来看,电池的负极上产生氢气、正极上产生氧气的反应优先进行。



此状态如图 8.2 所示。图 8.2(a) 示出了铅蓄电池中自身放电的情况。在负极上,反应式(8.1)和(8.5)的反应形成局部电池,即使电池开路并没使用,也因电流 I_0 使负极活性物质消耗,同时生成相应量的氢气,电势变为 E_0 。在正极上,反应式(8.2)和(8.6)的反应形成局部电池,因电流 I_0 使正极活性物质消耗,生成氧气,电势变为 E_p 。

图 8.2(b) 示出了用 2.20V 对铅蓄电池充电时,流过的电流与两端的电势的关系。在负极上,通过反应式(8.1)的逆反应负极活性物质被充电,但由于反应式(8.5)的反应作为副反应生成氢气,造成能量损失。同样,在正极上,正极活性物质被充电,但同时生成氧气。电池活性物质的充放电反应的过电压必须很小,因此要抑制自身放电和充电时的副反应,反应式(8.5)和(8.6)的反应速度必须极小,即过电压必须极大。由于在 Pb 上生成氢的过电压、在 PbO₂ 上生成氧的过电压都非常大,铅蓄电池才一直被应用。但是,长期保存时,希望进行定期充电、防止自身放电引起的容量降低。

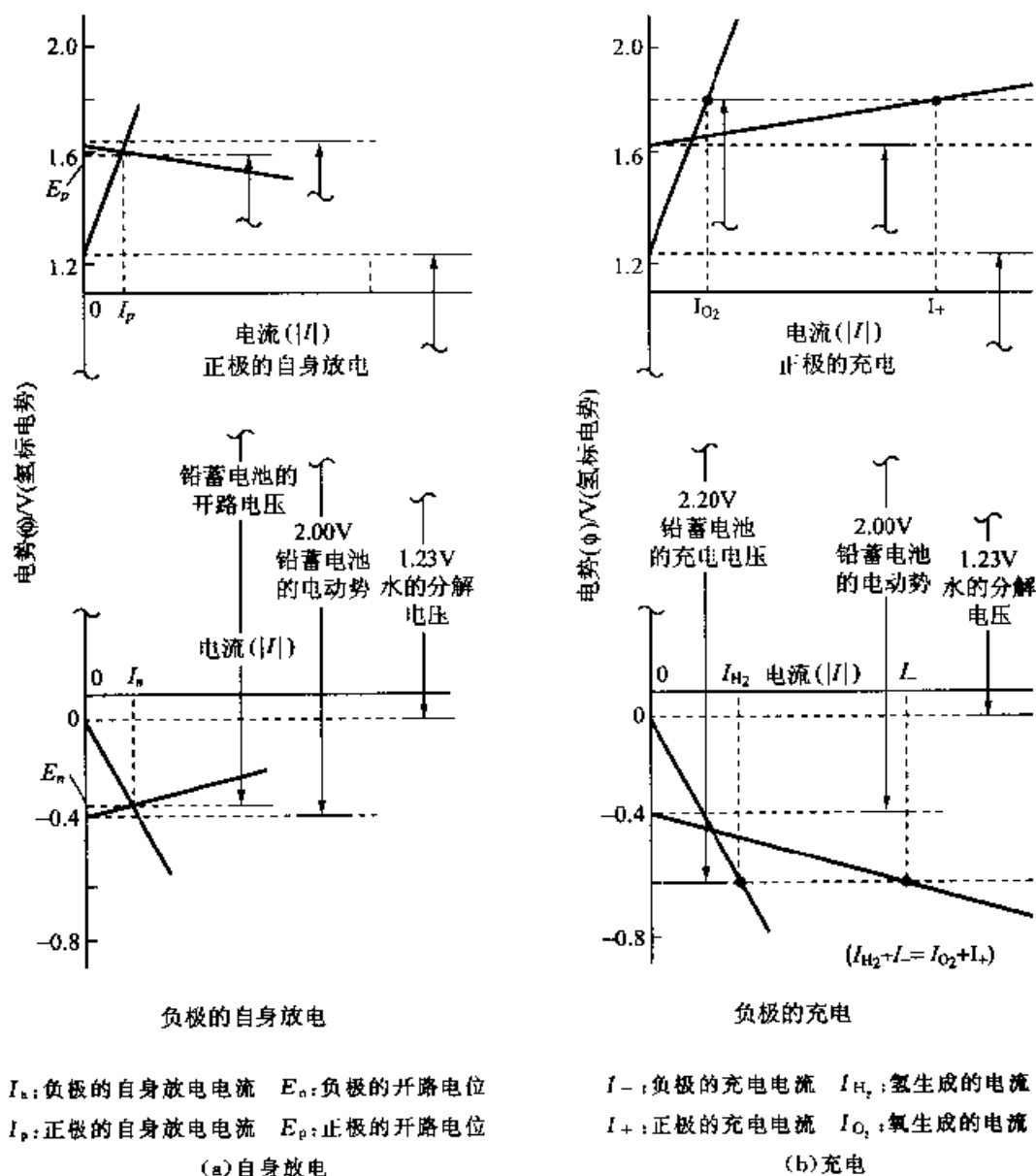


图 8.2 铅蓄电池的自身放电和充电的示意图

在使用电解质水溶液的电池中,不能用还原能力比氢强的物质、氧化能力比氧强的物质做活性物质。特别是在二次电池中,充电时所加电压比平衡电动势高,因此水的分解显著。在实用二次电池中,通常选用氢过电压高的 Pb、Cd 等做负极活性物质,选用氧过电压高的 PbO_2 等做正极活性物质。如果用 Li 或 Na 等还原能力强的活性物质做负极活性物质、用 $LiCoO_2$ 等氧化能力强的活性物质做正极活性物质,单电池的电压增高,但不能使用水溶液,可以选用对这些活性物质来说是稳定的、具有高的离子导电性的电解质。

由于充电时的副反应或自身放电,用于充电的电能在放电时不可能全部使用。其次,放电时得到的电压比充电电压小。随着流过电池的电流的增大,这些现象明显加剧。充电时注入的电能,放电时不能全部回收,随着流过电池的电流的增大,其回收率减少。电池的输出功率与电流有关,存在着获得最大输出功率的最佳电流。

8.3 二次电池中的反应

对于二次电池来说,希望单位体积或单位质量的能量密度、输出功率密度大。为此,单电池的电压一定要高,大电流充电、放电时的极化必须很小。特别希望,因电极与电解质之间的电极反应迟缓造成的过电压一定要小。还有,即使反复充电、放电,活性物质的化学、物理性质的可逆性也不受损失,充放电的周期寿命必须长。

请看铅蓄电池中负极活性物质在充电和放电时的反应。将铅粉投入硫酸水溶液中搅拌成糊状,再把糊状物填到铅-锑合金的网格(grid)中,用作负极。放电时的反应如下:



在铅的表面 Pb 溶解变成 Pb^{2+} 离子。按照下列反应,溶解出来的 Pb^{2+} 离子与附近的 SO_4^{2-} 离子反应,析出不溶性的 PbSO_4 ,保留在网格中:



放电、充电反应的机构如图 8.3 所示。充电时,上述反应反向进行。 PbSO_4 是绝缘体,在硫酸水溶液中的溶解度非常小,但在其界面处略微溶解, PbSO_4 从最近的电子导体 Pb 粒子的表面接受电子,析出 Pb 原子。放电时,Pb 被氧化变成 Pb^{2+} 离子,并使 Pb^{2+} 离子强制性地溶解成过饱和状态,因此反应顺利地进行。充电时,高于 PbSO_4 溶解度的 Pb^{2+} 离子不溶解,因此难以在大电流下充电。如果将 PbSO_4 粒子长时间放置在硫酸水溶液中,晶体会长大,充电变得困难。这种现象称为**硫酸盐化(sulfation)**。放电状态下的长时间放置必须避免。为此,一般进行定期充电。

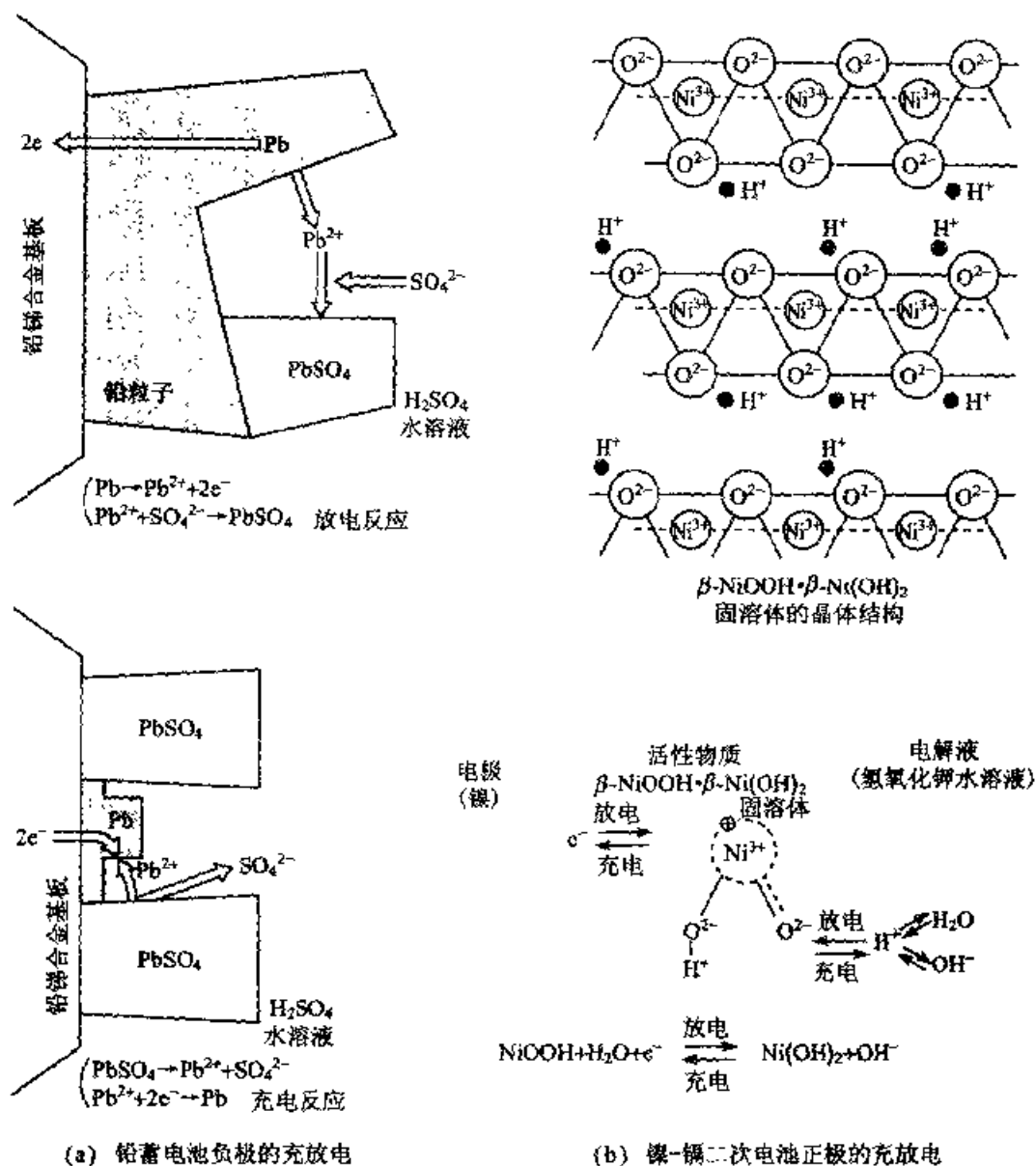


图 8.3 铅蓄电池负极和镍-镉二次电池正极的充放电机构(示意图)

采取同样反应过程的,有铅蓄电池的正极活性物质 PbO_2 ,还有镍-镉二次电池的负极活性物质 Cd 等。能够在这样的充放电的反应中通过溶解、析出过程的活性物质,充放电可逆性良好,充放电周期寿命长,适宜做二次电池的活性物质。

第 7 章中讲过的用作一次电池负极活性物质的锌或锂,很难用于二次电池。放电时, Zn 在碱性水溶液中溶解变成 Zn(OH)_4^{2-} 离子, Li 在非水电解质溶液中溶解变成 Li^+ 离子。无论哪种金属都容易与电解液反应,在活性物质表面生成氧化物或碳

还有通过合金的生成进行这类反应的二次电池的活性物质。

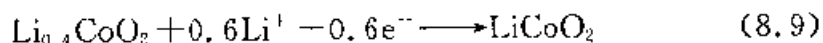
酸盐等凸凹不平的薄膜,抑制自身放电,因此适用于长寿命的一次电池。但是,由于存在凸凹不平的薄膜,在局部发生由充电时的逆反应引起的锌或锂的析出,呈树枝状,破坏了隔膜,成为与正极短路的原因。因此,很难用做长周期寿命的二次电池的活性物质。但现在人们尝试用锌做活性物质,向电解液中加入胺类添加剂,试图制成平滑的薄膜,用以制作二次电池。用锂做活性物质时,用片层间存在 Li^+ 离子的石墨取代金属锂做负极,试图制成通过 Li^+ 离子的进入和脱出进行充放电的负极,用以制作二次电池。

镍-镉二次电池中,通常用 $\beta\text{-NiOOH}$ 做正极活性物质。如图 8.3(b)所示, $\beta\text{-NiOOH}$ 具有层状结构,在存在水合 H^+ 离子的层中, H^+ 离子能够自由地移动。如果使 $\beta\text{-NiOOH}$ 在碱性水溶液中放电,在活性物质表面水分解生成 H^+ 离子, H^+ 离子在 $\beta\text{-NiOOH}$ 晶体的层间向内部扩散,活性物质在内部变成 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 。

另一方面,晶体中的 Ni^{3+} 由 Ni^{2+} 和称为电子空位的电子缺陷组成,通过电子空位的电子与 H^+ 离子的移动方向相反, Ni^{3+} 被还原成 Ni^{2+} 。当通入反向电流进行充电时,发生过程完全相反的反应,重新生成 $\beta\text{-NiOOH}$,活性物质被充电。在 H^+ 离子存在的层间含有大量的结晶水, $\beta\text{-NiOOH}$ 为层间扩展的结构,充放电顺利进行。 $\beta\text{-Ni(OH)}_2$ 是绝缘体,如果用锂置换晶体中的部分镍,完全放电时晶体中还残存 Ni^{3+} ,可以保持电子导电性。

在实用电池中,用氢氧化钾水溶液做电解液,还要溶解氢氧化锂。如果为 $\beta\text{-NiOOH}$ 充电, H^+ 离子脱出, Ni^{3+} 被氧化成 Ni^{4+} ,生成 NiO_2 。但是,在活性物质上优先生成氧,很难氧化成 NiO_2 。

这类在电子导电性活性物质的层间通过 H^+ 离子等进入、脱出完成充电、放电,自身的形状不变的活性物质,可以叫做理想的二次电池的活性物质。 Li_xCoO_2 是锂二次电池的正极活性物质之一,如果在溶解锂离子的非水电解质中放电,则有如下的反应:



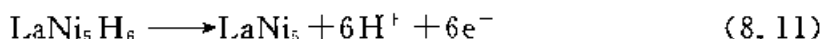
电解液中溶剂化的锂离子脱出溶剂后,进入活性物质的层间, Co^{4+} 被还原成 Co^{3+} 。充电时,上述反应反向进行,进入活性物质层中的锂离子脱出。石墨是锂二次电池的负极活性物质之一,注入锂的活性物质放电时,有如下反应:



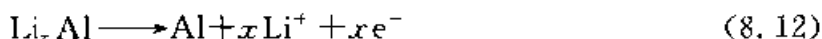
Li^+ 离子从层状结构的活性物质的层间脱出,溶进电解液中,

电子从电子导电性的石墨骨架中流向外回路。

还有通过合金的生成进行这类反应的二次电池的活性物质。镍-氢二次电池用 LaNi_5H_x 等贮氢合金做负极活性物质,放电时的反应如下:



还有一种锂二次电池,用锂铝合金做负极活性物质,放电时的反应如下:



充电时,各自的反应反向进行。

在正负电极上都因同一种离子的进入、脱出而进行反应时,电解质通常是可使离子通过、阻止电子转移的场所,并非像铅蓄电池那样活性物质的一部分,因此用量很少便能充分发挥电池功能,能够制作高能量密度的二次电池。

8.4 铅蓄电池

铅蓄电池是 1894 年普兰特(Plante)开发的,经过多次改良直至今日仍在使⽤。在镍-氢二次电池广泛应用的 1990 年,日本国的二次电池总产量的 66% 是铅蓄电池。在锂二次电池真正实用化的 1997 年,在二次电池的总产量中,铅蓄电池占 30%,密闭型镍-镉二次电池占 17%,镍-氢二次电池占 17%,锂离子二次电池占 35%,其他二次电池占 1%。尽管铅蓄电池所占比例下降,但生产量却逐年增加,作为代表性的二次电池一直在生产。铅蓄电池的结构在 8.1 节做过说明,可以获得约 2V 的单电池电压。铅蓄电池具有两个电极上的充放电反应的物理、化学可逆性好,由于用做电解质的是常温下离子电导率最大的硫酸水溶液,能够获得高输出功率密度等特征。

铅蓄电池的电极,是在兼作集电体的极板中填入用氧化铅粉末与稀硫酸搅拌制成的糊剂,经干燥、熟成、化成(电化学氧化或还原)后制成的,如图 8.4 所示。

在粉糊式极板表面,贴上玻璃纤维无纺布,以防活性物质脱落。这种极板适合做高容量、高输出功率的电池的极板。包裹式极板是将铅合金芯棒插入玻璃纤维制多孔管中,再向间隙中充填糊剂后制成的。由于活性物质脱落少,这种极板适合做充放电周

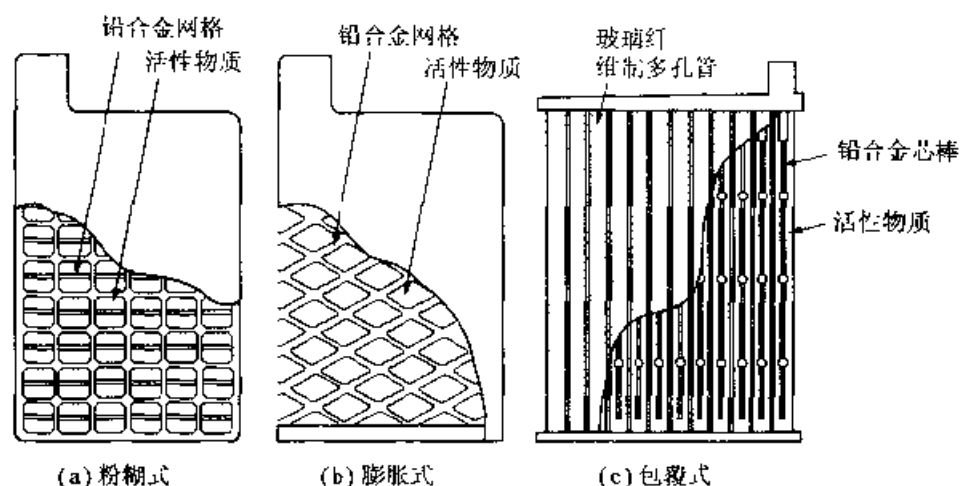


图 8.4 铅蓄电池的极板

期寿命长的电池极板。在负极上,通过化成生成海绵状铅,孔隙间添加木质素、硫酸钡等膨胀剂或防缩剂,防止充放电时活性物质的收缩、致密化。

极板的网格材料需要具有高的氧过电压、电子导电性,在硫酸水溶液等高氧化性溶液中的稳定性,同活性物质的附着性,好的机械强度、铸造性能等性能,通常选用含 4%~8% 锑的铅锑合金。锑能降低氢过电压,因此负极极板需要减少锑、添加钙。电解液一般用质量分数 33%~37% 的硫酸水溶液。将电解液含浸在隔离板里面,呈半干状态,再加硅酸盐变成凝胶,可以制成密闭电池,这种电池也在开发。

铅蓄电池的能量密度、输出功率密度、充放电周期寿命,与极板网格的结构和电解液的浓度有关,因此不可能制成十全十美的电池。如果减少极板网格、使用少量浓硫酸水溶液,能够制成高能量密度的电池,但输出功率密度、周期寿命降低。

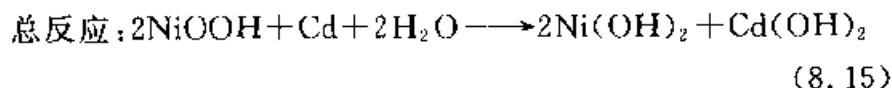
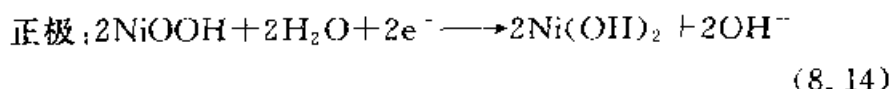
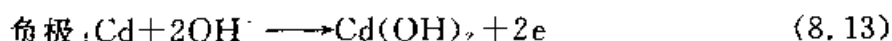
铅蓄电池通常用做廉价的可以移动电源。例如,用做汽车发动机的点火电源,叉车的动力电源,电力机械的控制电源等。还可以用做根据需要供电、停电的应急电源或预备电源。目前,59% 的铅蓄电池作为汽车发动机的启动电源而生产。这是因为容易进行充电的缘故。

8.5 密闭的碱性蓄电池

8.5.1 镍-镉二次电池

如果用碱性水溶液做电池的电解质,在碱性溶液中镍等金属的表面生成耐蚀性的氧化物薄膜,能够用镍等金属做电池的集电体或容器。因此,用碱性水溶液做电解质的碱性蓄电池(alkaline battery),早已实用化了。

碱性蓄电池始于1901年Edison发明的镍-铁二次电池,1902年Jünger发明了镍-镉二次电池(nickel-cadmium battery)。前者比后者的自身放电速度快,因此后者至今一直使用。这种电池,用氢过电压高的镉做负极活性物质,用 β 型羟基镍做正极活性物质,用以氢氧化钾为主要成分的浓碱水溶液(30%~40%)做电解质。放电时,电池发生如下反应,可以得到1.2V的电动势。

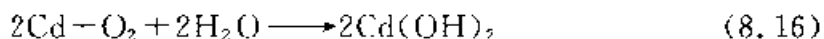


充电时,发生逆反应。这种电池的活性物质,很难像铅蓄电池那样做成糊状,因此在烧结成的多孔性镍板中充填活性物质后使用。采用的方法,一种是在镍粉中加黏结剂(羧甲基纤维素等)和水制成的糊剂涂在镍网上的方法;另一种是在烧结成的多孔性镍板中真空注入硝酸盐的水溶液或熔融盐,将镍氧化成羟基镍的方法。为得到较高的能量密度和低廉的价格,也采用在孔径为 $100\mu\text{m}$ 左右、孔隙度为95%左右的镍纤维烧结多孔体或发泡镍多孔体中,充填由活性物质与黏结剂的水溶液混合制成的糊剂的方法。

这种电池,两个电极的电势接近水分解时的两极电势,负极上的氢过电压较高,因此具有自身放电少,耐过充电、过放电、长期存放等苛刻使用条件,输出功率大等特征。由于所用的活性物质价格较高,这种二次电池是针对性能要求高的用途而发展起来的。

由于镉的当量数高于羟基镍的当量数,尽管在充电末期在正极上开始生成氧气,在氢过电压较高的镉负极上也不生成氢气。

并且,镉与氧的亲合力较大,与正极上生成的氧反应生成氢氧化镉,如反应式(8.16)所示,负极保持完全不被充电的状态,可以抑制氢气的生成。尽管把电池密闭起来,因为充电时能够抑制氢和氧的生成,并没有因为内压增加而发生爆炸的危险性。



这样一来,图 8.5 所示的圆柱型、方型、硬币形的密闭型二次电池(sealed secondary battery)便可以制造出来。二次电池已经被广泛用做电动剃须刀、计算器、移动电话机、笔记本电脑、摄像机、割草机等便携机器的电源或者微型计算机等电器的固定电源。密闭型二次电池的用途剧增,现在 95% 的镍镉二次电池是作为密闭型电池生产的。

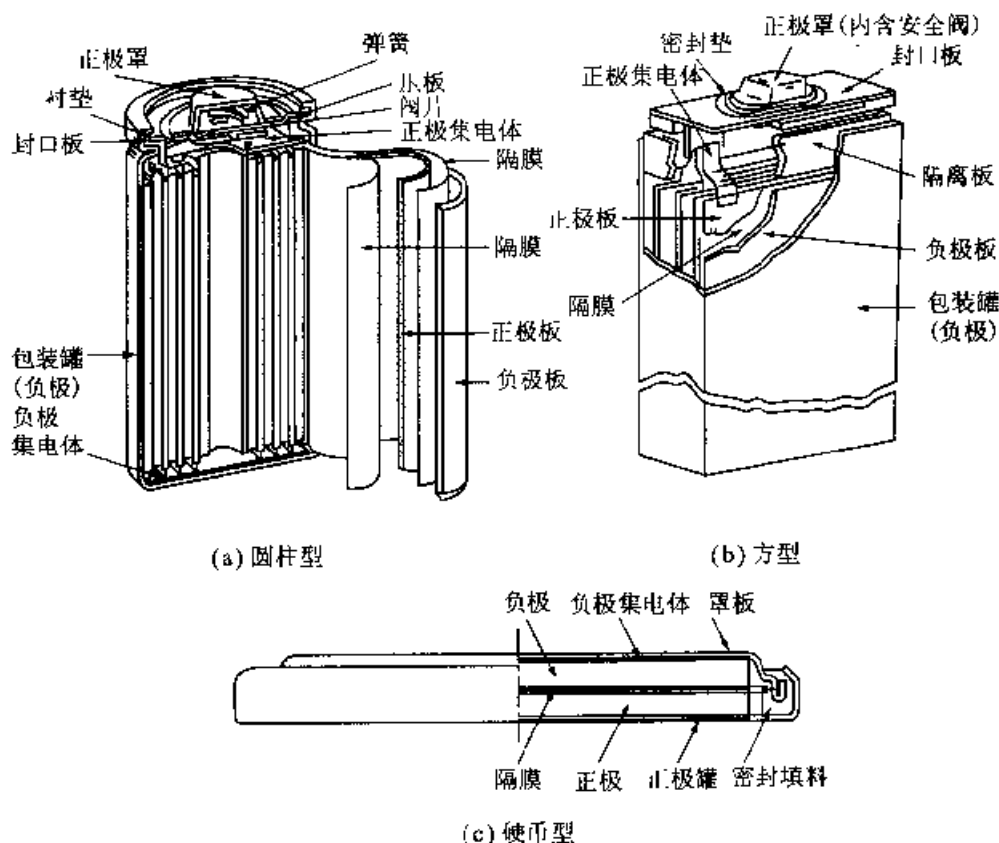
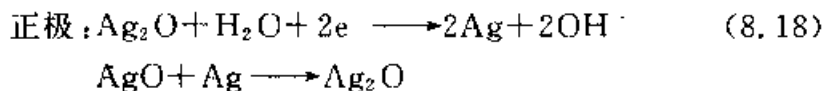
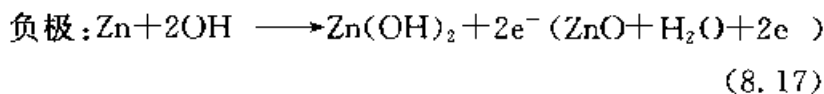


图 8.5 密闭型二次电池的结构

8.5.2 氧化银-锌二次电池

氧化银-锌二次电池,是用锌做负极活性物质,用氧化银或过氧化银做正极活性物质的电池。放电时发生如下反应,获得 1.5V

的电动势。

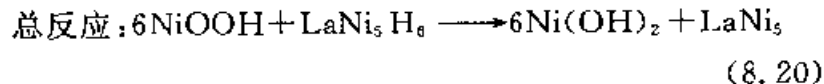


放电时生成的 Ag 是优秀的电子导体,放电时的极化较小,电势的平坦性也好,即使不加导电剂,活性物质的利用率也高。充电时,沿着上述反应的反方向进行。负极上的放电生成物,以 Zn(OH)_4^{2-} 的形式溶解在碱性水溶液中,其溶解度较大,因此充电反应变成从 Zn(OH)_4^{2-} 中析出 Zn 的反应,容易析出树枝状的锌晶体,难以提高充放电的周期寿命。因此,为了防止树枝状锌晶体析出和银胶体向负极移动,通常用玻璃纸等再生纤维膜做隔离膜。

氧化银-锌二次电池,是碱性蓄电池中能量密度最高、输出功率密度最大的电池。但价格较高,充放电周期寿命非常短,只有几十个周期。因此,仅用作宇宙开发和海洋开发等特殊领域的电源,例如做人造卫星、海洋考察船、水下照相机等的电源,产量较小。

8.5.3 镍-氢二次电池

镍-氢二次电池[nickel-hydrogen(nickel-metal hydride) battery],是用贮氢合金置换镍-镉二次电池中作为负极活性物质镉的电池,通常用 LaNi_5 做贮氢合金。贮存氢气的合金放电时,负极上进行反应式(8.11)的反应,与反应式(8.14)的正极反应组合,发生如下所示总反应,得到 1.2V 的电动势。充电时,此反应反向进行。



这种电池的特征,是用做电解质的碱性水溶液的浓度在充放电时不变,能够把电解质用量控制在必要的最小限度。过充电时正极生成氧气,负极生成氢气,但无论哪种气体都不被电极吸收,氢和氧重新变成水,所以电池容易做成密闭结构。

实用化的贮氢合金,是成分为 $\text{MmNi}_{5-x}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{Mn}_p$ ($x=y+z+p$, Mm: 铈镧合金,稀土元素的混合物)的合金,是用廉价的 Mm 置换 LaNi_5 中的 La,用 Co、Al、Mn 置换部分 Ni 的合金。一般说来,Al 或 Mn 的置换,使氢平衡分压降低、放电容量提高;Co 的置

换,可以抑制因氢的吸收、放出引起的体积变化,防止微粉化;Al的置换,由于形成氧化物保护层,可以提高合金的抗氧化性和耐碱性。为了得到更高的容量,也在探讨 AB_2 型金属间化合物,例如 $Ti_{0.34}Zr_{0.66}Mn_{0.1}V_{0.3}Cr_{0.2}Ni_{0.1}$ 等贮氢合金。

镍-氢二次电池与镍-镉电池有互换性,可以制成如图 8.5 所示的电池。同镍-镉二次电池比,其优点是质量能量密度提高 20% 左右,体积能量密度提高 0.5~1,还能够回避镉的环境污染问题。尽管价格偏高,但作为替代镍-镉二次电池的便携式电器的电源,用途正在扩大。

8.6 能量密度高的锂电池

在不同的电解质中,锂的性质多少有些差异,标准电极电势 (25℃) 是 $-3.045\text{ V (vs. SCE)}$,呈现所有元素中最低的电势,单位质量获得的电量 3.86 Ah/g 在金属中最大,可以说是能够制造理论能量密度最大的电池负极活性物质。锂的还原能力非常强,使水分解生成氢气,所以不能用水溶液做电解质。因此,必须用对锂和正极活性物质稳定的非水溶液做电解质,这种锂二次电池 (rechargeable lithium battery) 正在被开发。

用做锂离子导电性电解质的有两类。其一,是在介电常数、施主数大的碳酸次乙酯、碳酸次丙酯、 γ -丁基内酯之类含有羰基键的环状酯类化合物与黏度小的碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯之类的链状碳酸酯或 1,2-二甲氧基乙烷之类含有醚基键的醚类化合物的混合溶剂中,溶解由半径较大的阴离子组成的锂盐 (如 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 等) 得到非水溶液。其二,是在玻璃转化温度低、具有高浓度极性团的聚环氧乙烷等固体高分子化合物中,溶解 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 等锂盐的固体电解质。

为了追求高能量密度,希望用金属锂做负极活性物质。锂表面被不均匀的氧化膜覆盖,作为只放电的一次电池,这种氧化膜正好可以防止自身放电。但是,对需要充电的二次电池来说,由于充电时通过氧化膜析出锂,生成树枝状锂晶体,导致活性物质的脱落或穿过隔膜、接触正极造成短路,因此充放电周期寿命短,安全性也低。

现在,充放电时在石墨层间锂进入、脱出的电池已经商品化,

也称为锂离子二次电池(lithium ion battery)。如果负极放电,发生反应式(8.10)的反应,充电时反应反向进行。锂离子的脱出(deintercalation)与进入(interpolation),按 Li/Li^+ 基准在约 0.1V 下进行,接近金属锂的电势,有希望获得高能量密度。如果用难以石墨化的碳素代替石墨,锂的进入、脱出按 Li/Li^+ 基准在 1.0~0V 的范围平缓的变化,但碳素的层间能够进入比石墨更多的锂。

在硬币型电池中,一般使用锂铝合金。为追求高能量密度,正极活性物质常选用层状结构的 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 或尖晶石型的 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$,与锂负极组合时电动势约为 4V。从活性物质、电解质的稳定性出发,各种活性物质的可能放电范围, Li_xCoO_2 为 $0.3 < x < 1$, Li_xNiO_2 为 $0.3 < x < 1$, $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 为 $0.3 < x < 1$,各种活性物质按 Li/Li^+ 基准的平均放电电压,分别为 3.6V、3.5V、3.8V,能量密度分别为 $540\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 、 $630\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 、 $456\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 。

从对周期充放电的稳定性看,现在比较实用的主要是 Li_xCoO_2 ,放电时通过反应式(8.9)的反应锂进入活性物质,充电时通过逆向反应锂脱出。这种锂离子二次电池的示意图如图 8.6。

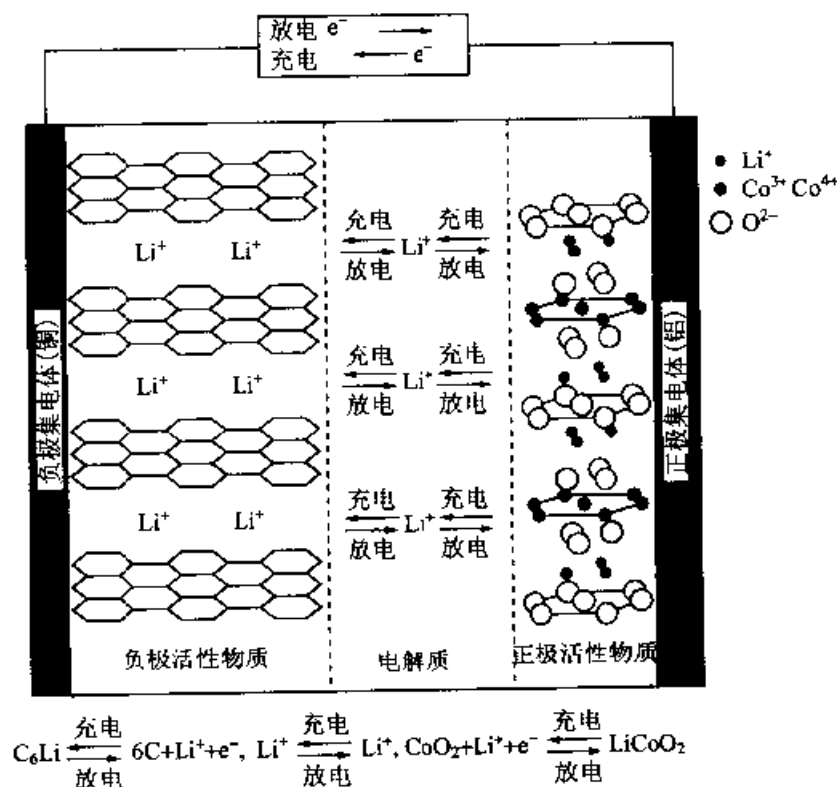
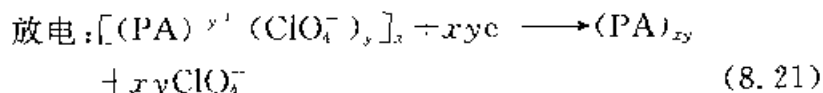


图 8.6 锂离子二次电池(单电池)的示意图

电解质通常只是锂离子通过的场所,因此能够将电解质的量压到必要的最低限度、减薄电解质层的厚度、减小内电阻。用铝箔做正极集电体,用铜箔做负极集电体,将活性物质与黏结剂混合制成的糊剂涂覆在箔表面,制成电极。用聚乙烯制的多孔性隔离膜把两个电极隔开,卷成圆柱状,装进容器,注入电解液,制成圆柱型二次电池。

还可制成图 8.5 所示的各种形态的电池。同镍-镉二次电池比,锂离子二次电池的质量能量密度为 120 Wh/kg ,提高约 2~3 倍,体积能量密度为 280 Wh/dm^3 ,提高约 1~2 倍,充放电周期寿命为 500 次以上。如果充电电压高于 4V,充电时将出现电解质分解的问题。目前正在谋求充电电压不超过 4.3V 的对策。由于电池中存在强氧化、还原物质,还需要采取各种安全措施。

从地球资源出发,希望用 Li_xNiO_2 或 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 做正极活性物质。用 Co 置换 Li_xNiO_2 中的部分 Ni,可以改善充放电周期寿命, Li_xNiO_2 现在也已经实用化。还有, TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 等与锂搭配,放电电压降到 3V 以下,电容量密度大,能够稳定地充放电,因此也得到实际应用。此外,还能用聚苯胺(PA)等导电性高分子化合物做正极活性物质,含有 ClO_4^- 的电解质盐中的苯胺,充电时进入线形高分子的间隙,放电时脱出:



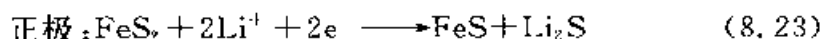
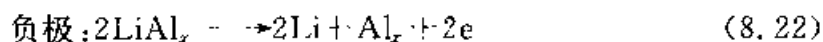
锂二次电池同镍-氢二次电池比,价格更高,但能量密度更大,作为移动电话、笔记本电脑等便携式电器的电源,用途急剧增加,用作电动汽车的电源或电力贮存器,也大有希望。

8.7 在能量运输、贮存领域中的新型电池

8.7.1 在高温下工作的电池

如果电池在高温下工作,可以用对强氧化剂、强还原剂稳定的熔融盐或无机固体电解质作电解质,能够制造充放电时的极化小、高输出功率的电池。这种电池有希望做电动汽车的电源或电力贮存用电池。用 LiCl-LiBr-KBr 的熔融盐做电解质,在 400°C 下运作的锂-硫化铁二次电池正被开发。用锂铝合金做负极,用硫化铁和石墨集电体做正极,用在熔融盐中混合氮化硼粉末的糊剂做电解

质。电池放电时,发生如下反应,得到 1.4V 的电动势。充电时反应沿逆向进行。



由 Al_2O_3 与 Na_2O 制成的层状结构的 β -氧化铝或 β'' -氧化铝,呈现高的 Na^+ 离子导电性,用做电池的电解质。代表性的电池,是图 8.7 所示的钠-硫二次电池(sodium-sulfur battery)。用钠和不锈钢集电体做负极,用硫和石墨毡集电体做正极,电池放电时发生如下反应,在 350°C 下工作,获得约 2.1V 的电动势。

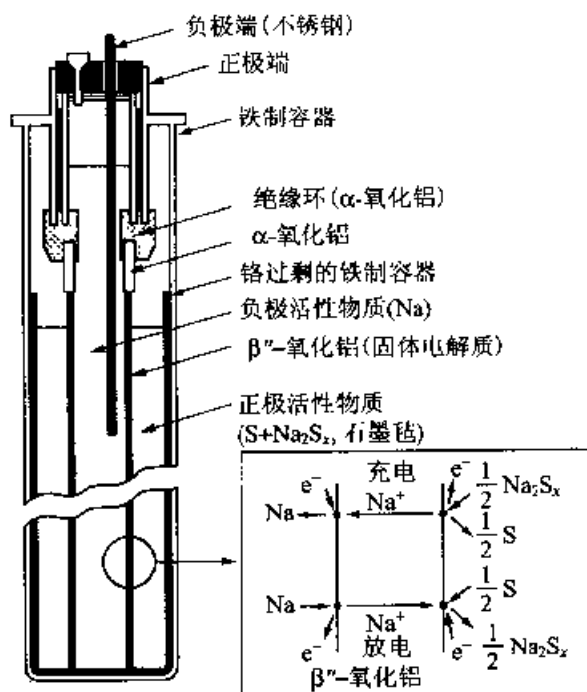
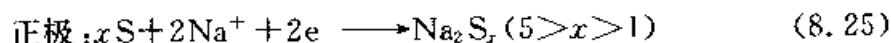
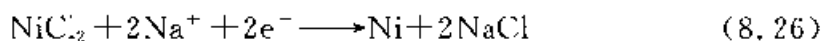


图 8.7 钠-硫二次电池(单电池)的示意图



充电时进行逆反应,充放电进程中 Na^+ 离子在 β'' -氧化铝中移动。考虑安全性,用氯化镍做正极活性物质的电池也在开发。这种电池的正极活性物质溶解在 NaAlCl_4 熔融盐中,放电时发生反应式(8.26)的反应,在约 250°C 工作,可获得 2.6V 的电动势。充电时进行逆反应。若 β'' -氧化铝破坏, NaAlCl_4 流进负极室,与钠的反应缓慢进行,因此安全性较高。



8.7.2 活性物质外置的电池

如果用液体或气体做活性物质,用做正极或负极的活性物质可以放在电池外面,由于电池本身体积小,适宜做电力贮存用二次电池。有代表性的电池,是图 8.8 所示的氧化还原流二次电池(redox-flow battery)。

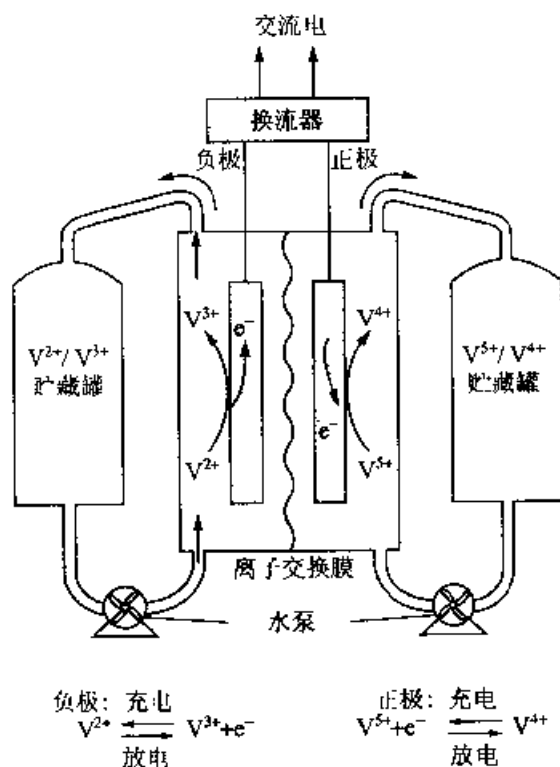


图 8.8 氧化还原流二次电池(单电池)的示意图

这种电池,用硫酸-硫酸盐水溶液做电解质,负极电解液中溶解了 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 氧化还原对,正极电解液中溶解了 $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ 氧化还原对,在石墨电极上放电时,通过下列反应,获得 1.4V 的电动势:



用选择性透过氢离子的离子交换膜做电池的隔膜,使正负电解液循环,电解液贮存在电池外的罐中。充电时,将放电电解液从外罐引入电池,进行逆反应。如果选用 $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ 做负极氧化还

原对,选用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 做正极氧化还原对,可获得约 1V 的电动势。

用锌做负极活性物质、用氯或溴做正极活性物质的电池正在制造。用主要成分是氯化锌或溴化锌的水溶液做电解液,将氯或溴溶解在正极电解液中,成为正极活性物质。如果用石墨板做正极、用锌板做负极,在正负电解液循环过程中放电,用溴时的反应如下:



充电时进行逆反应。卤素贮存在电池外部,锌在电极上析出,贮存在电池中。因为溴能大量溶解在电解液中,所以锌-溴二次电池(zinc-bromine battery)正在受到人们的关注,可以获得约 1.8V 的电动势。

用空气中的氧做正极活性物质的锌-空气二次电池(zinc-air battery)也在制作。用锌作负极,用氧作正极,即第 9 章要讲的燃料电池的氧电极,只有负极可以充电、再生。充电一般在其他电解槽中进行,是进行更换锌的机械充电。

作为与环境协调的电能的 运输、贮存载体的二次电池

二次电池是能够通过化学反应高效率地将电能变成化学能,以化学物质的形式贮存、运输,并能够根据需要把贮存的化学能高效率地变成清洁的电能释放出来的装置。

由于具有清洁电能的运输载体的功能,小到用做电动剃须刀、收音机、移动电话、摄像机、笔记本电脑等小型便携式电器的内部电源,大到用作期望开发的环保型电动汽车的电源,还有海洋调查的深水潜艇、宇宙探测的人造卫星的电源,二次电池的用途非常广泛。

由于具有清洁电能的贮存载体的功能,二次电池用作停电时的紧急供电电源、波动发电的太阳能发电或风力发电的电能贮存器,还有用作平衡电负荷随季节或时间变化的电力贮存器等,用途也很广阔。

为此,一直期望开发出质量、体积能量密度和输出功率密度高、充放电时的极化小、周期寿命长、能够大型化、节省资源、既经济又安全的二次电池。

练习题

1. 铅蓄电池的电动势(25℃, 2.04V)比水的平衡分解电压(25℃, 1.23V)高,

却作为二次电池广泛使用。试说明其原因。

2. 镍-镉二次电池,不论充电时是否有正极上生成氧气、负极上生成氢气的可能性,通常都制成密型闭电池使用。试说明其理由。
3. 要制作能量密度高的二次电池,正、负极的活性物质、电解质各使用什么材料好。试以锂二次电池为例加以说明。
4. 为电力贮存器、电动汽车用而开发的新型高输出功率密度、高能量密度的二次电池,在开发时通常追求高单电池电压、低极化、活性物质贮存量大等三个方向。在灵活运用三个方向的各自特征推进开发的电池中,每个方向举出一例,说明其理由。

第 9 章

燃料电池的结构

将用燃料(氢气)做负极活性物质与用空气(氧气)做正极活性物质组合成电池,如果在电池中把燃料用氧进行电化学氧化取代通常的燃烧反应,因反应而产生的能量不是热能而是电能,能够作为电能向电池外部输出。这种电池叫做燃料电池(fuel cell)。

9.1 燃料电池与电能

图 9.1 示出的用氢气做负极活性物质,用氧气做正极活性物质,用氢氧化钾水溶液做电解质的燃料电池,是代表性的燃料电池。

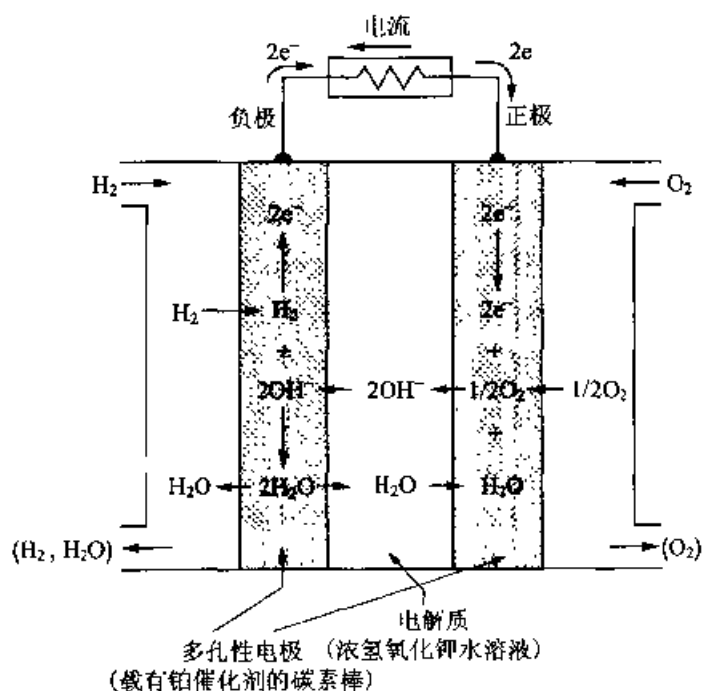
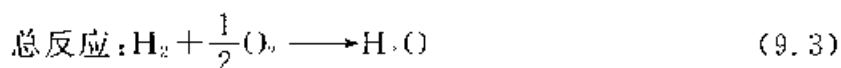
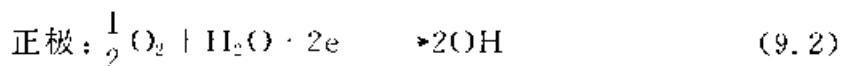
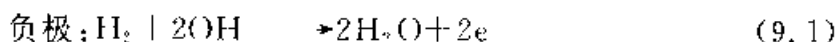


图 9.1 碱性电解质型燃料电池(单电池)的示意图

池。如果向负极输送氢气,向正极输送氧气,将进行如下反应,由氢和氧生成水,同时电流能够流向外部回路、提供电能。



如第3章所述,这种氢-氧燃料电池(hydrogen-oxygen fuel cell)所得到的电能,理论上相当于反应式(9.3)的吉布斯自由能变化($-\Delta G$)。供给1大气压($1 \times 10^5 \text{ Pa}$)的氢气和氧气,在 25°C 生成液体水时可以得到1.23V的电动势,若生成水蒸气 200°C 时可以得到1.10V、 650°C 时可得到0.9V、 1000°C 时可得到0.8V的电动势。实际上,如第5章所述,由于电极与电解质之间的电极反应引起的界面电阻及电解质的欧姆损失等,电池电压进一步降低,这种电阻随着温度升高而降低。

通过氢和氧的直接反应,在恒压下燃烧时产生的热量,等于反应式(9.3)的焓变($-\Delta H$)。 25°C 生成液体水时,如果将这个能量换算成电势则为1.48V,如果计算水的蒸发热则为1.33V。这些值不会因温度的变动发生较大的变化。因此,燃料电池工作时得到的能量,包括相当于电池电压的电能和相当于由焓变换算出来的电势与电池电压之差的热能。

燃料电池的开发历史很早,1839年Grove将涂覆铂黑的铂板做正、负极浸在稀硫酸溶液中,用分别向极板表面吹送氢气和氧气的方式制成电池,得到电能。但是,得不到足够的反应速度,一直到19世纪60年代宇宙开发开始时还没能实用化。

在燃料电池中,要向固体电极(electrode)与液体或固体电解质(electrolyte)的界面供给氢气和氧气,进行电极反应。要使反应顺利进行、获得较快的反应速度,向催化电极上供给气体活性物质、由电解质供给或接收离子、由集电体端供给或接收电子,都必须十分迅速、平稳地进行。

目前,在已经实用的电池中,使用液体电解质时,电极要有适当的防水能力,要有如图9.2(a)所示的三相界面呈三维立体状的电极结构,还要采取在电子导电性的多孔性电极中添加防水剂和催化剂等措施。使用固体电解质时,需要将电解质薄薄地涂在固体催化剂表面,希望在三维分布的催化剂上均匀地进行反应,如图9.2(b)所示;或者,希望在三维分布的作为离子和电子混合导体的

催化剂上进行反应,如图 9.2(c)所示。

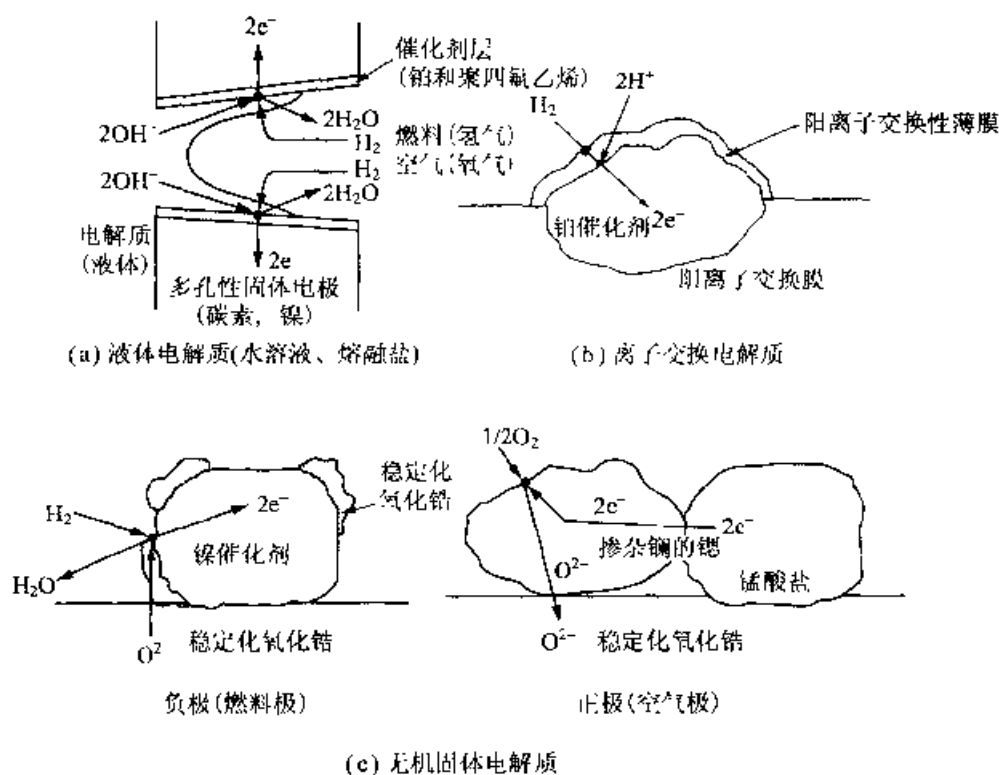


图 9.2 活性物质(氢和氧)、电极、电解质三相界面的示意图

添加可有效促进反应的催化剂、提高电池工作温度,也将有效地增加反应速度。为降低欧姆损失,选用离子导电率大的电解质并减小电解质层的厚度是有效的方法。

在图 9.1 所示的单电池中,电池电压较低,仅为 $0.7 \sim 0.8 \text{ V}$ 。因此,如图 9.3 所示,通过电子导电性的内部连线(interconnector),将多个电池串联组成电池组(cell stack)使用。电池工作时的能量损失全部变成热能,产生大量的热。为了取出这些热能并有效地利用,一般在电池组中插入换热板或换热管。

供给燃料电池的燃料,即负极活性物质,通常使用活性高的氢气。在燃料电池发电站(fuel cell power plant)中,通常用天然气、石油液化气、煤气等燃料。因此,为了把这些燃料经催化变成氢气、供给燃料电池,需配置燃料转换器(fuel reformer)。在高温燃料电池中,燃料转换时生成的一氧化碳,也可作为负极活性物质供给。例如用甲烷做燃料时,按反应式(9.4)或(9.5)的反应,转换成氢和一氧化碳或氢和二氧化碳供给燃料电池。

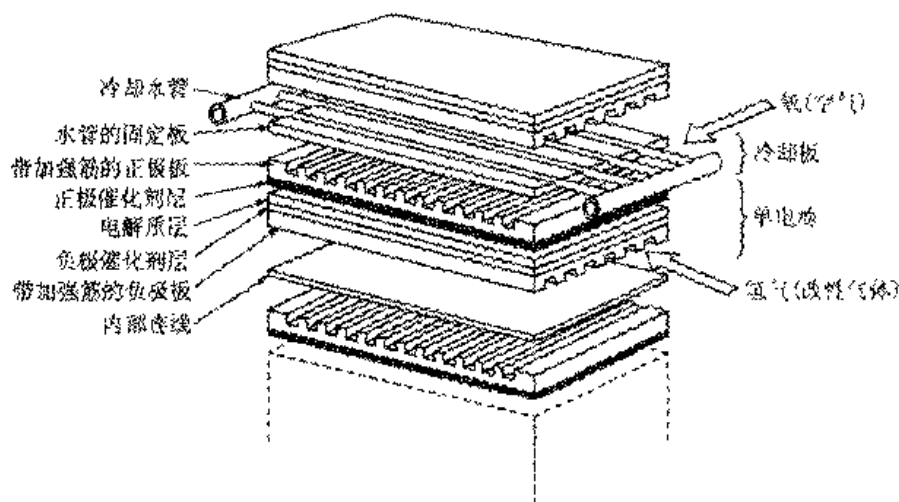
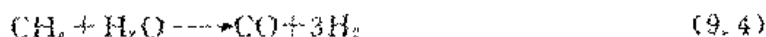


图 9.3 燃料电池堆(磷酸电解质型燃料电池)



对常温燃料电池来说,一氧化碳会使铂催化剂中毒,需要稍加些氧气,使一氧化碳全部变成二氧化碳后供给燃料电池:



从燃料电池中可以获得直流电和热量。可通过变流器(inverter)将直流电变成交流电,将 70°C 左右的热水供给浴池使用,将 170°C 左右的蒸汽供给暖气使用,将 600°C 以上的过热蒸汽导入汽轮机重新转换成电能使用。为此,燃料电池发电站应由燃料转换器、燃料电池组组成燃料电池本体,由变流器、热交换器等构成辅助装置部分,如图 9.4 所示。

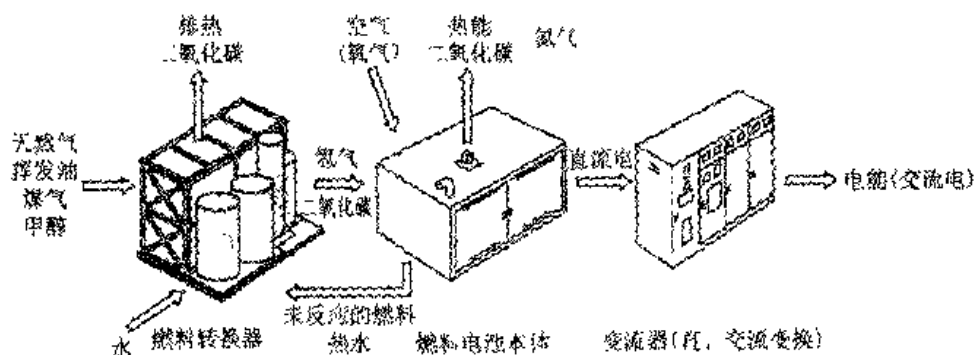


图 9.4 燃料电池发电站

9.2 燃料电池发电的特征

火力发电时,从燃料燃烧产生的热能经过机械能转换成电能,即从燃料得到电能。由热力学第二定律可知,热能不可能 100% 地转换成机械能,在高温为 T_2 、低温为 T_1 的条件下工作的热机的最大效率 η 为

$$\eta = (T_2 - T_1) / T_2 \times 100\% \quad (9.7)$$

T_1 不能低于环境温度,由于材料的耐蚀性和耐热性问题 T_2 也不能太高。例如,在 1000K 与 400K 的条件下工作时,最大效率为 60%。实际上,热效率的值更低。此外,还有转换成电能时的损失、从发电站到用户的输电损失,现状是实际热效率只有 36%~39%。

另一方面,如 9.1 节讲过的,燃料电池以单电池电压 0.7V 发电时,生成水蒸气时的焓变对应的电势是 1.33V,转换效率为 53%。实际上只能获得 40% 以上的转换效率。从电池中排出的热量,温度高时能够转换成电能,温度在数百℃ 以下时能够作为热能使用。这样一来,能量转换的综合效率可望达到 80% 以上。

其次,在发电时一般存在最佳发电量,低于最佳发电量时发电效率明显降低。在燃料电池中,放电电流密度越小,电池电压越高,转换效率越高。这意味着,用燃料电池发电,在满额以下发电,效率也不降低;还意味着,能够比较容易地控制发电量,以至不降低效率。还有,能够容易地进行线路的开、关,开时电池迅速启动。可以说,燃料电池发电,是在想使用的时候、在要使用的地点都可供电的适时适地的发电。

9.3 常温型燃料电池

在低于 200℃ 的温度下工作的燃料电池,称为常温燃料电池 (low temperature type fuel cell)。由于容易操纵,可用做移动物体中装载的燃料电池或者现场型的燃料电池。从高离子导电性、在通入氢气和氧气时稳定的角度,可用浓酸或浓碱的水溶液做电

解质,或者用含水的酸性离子交换膜做电解质。

9.3.1 碱性电解质型燃料电池

从高离子导电性出发,最好用硫酸等强酸性水溶液做电解质,但因为会腐蚀金属,选择电池结构材料时较难。镍等金属在碱性水溶液中表面形成钝化膜,耐蚀性提高。因此,如果使用碱性水溶液,能够用镍等金属做电池的结构材料,并且在低于 200°C 的温度下蒸气压较低,能够稳定使用。因此,开发出用浓氢氧化钾水溶液做电解质的电池,称为碱性电解质型燃料电池(alkaline fuel cell, AFC)。

在结构如图 9.1 所示的电池中,所用的电极是添加了铂等催化剂的多孔性镍板,镍板的气体一侧孔径为 $30\mu\text{m}$ 左右,电解质一侧孔径是 $10\mu\text{m}$ 左右。使用的电解质是氢氧化钾的水溶液。用聚四氟乙烯(PTFE)将钛酸钾粉末黏在多孔性无机材料基板上,在基板中含浸氢氧化钾的水溶液。用镍板做集电体和内部连线,制成如图 9.3 所示的电池组。将数个大气压纯净的氢气和氧气供给电池,在 $80\sim 200^{\circ}\text{C}$ 的温度下运转,呈现优异的电池特性。但是, CO_2 会使电解质中的 OH^- 离子变成 CO_3^{2-} 离子,电阻增大,因此必须完全去除供给气体中的 CO_2 。可以忽视经济性、供给纯净氢气和氧气的燃料电池,已经被用做宇宙飞船或航天飞机等特殊用途的电源。

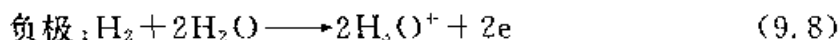
9.3.2 磷酸电解质型燃料电池

在用水蒸气裂解碳氢化合物得到的氢气和氧气中含有 CO_2 , 这种气体不能用做碱性电解质型燃料电池的活性物质。因此,开发了用在低于 200°C 的温度下蒸气压低的浓磷酸水溶液做电解质的燃料电池,称为磷酸电解质型燃料电池(phosphoric acid fuel cell, PAFC)。

在用聚四氟乙烯树脂做了防水处理的多孔性碳素支持板表面,将载有铂等催化剂的碳素粉末与聚四氟乙烯粉末等一起涂成多孔性薄膜,再把这种含有催化剂层的电极,压接在含有浓磷酸水溶液的、用碳化硅微粉与聚四氟乙烯黏结剂制成的基板两面,制成单电池。

将多孔性石墨板黏结在电极表面,再与内部连线交互堆垛起来,制成图 9.3 所示的电池组。内部连线是两面开出供气沟槽的、

气密性和导电性良好的碳素板。几个单电池组成一个堆垛,为了回收热量每个堆垛安装一块换热板。电池中的反应如下,反应依靠 H_3O^+ 离子在电解质中的移动而进行。



用酸性水溶液做电解质时,也可以用含有二氧化碳的氢气和氧气做活性物质,因此能够直接使用空气和用水蒸气裂解碳氢化合物获得的氢气。用水蒸气裂解碳氢化合物制取氢气时,副产品是 CO,难以把 CO 全部氧化成 CO_2 。在高于 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 的温度下,CO 在铂催化剂上与氢同样,能够起负极活性物质的作用,但在低于 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 的温度下,CO 会使催化剂中毒。

输出功率在 200kW 左右的热电两用型燃料电池,作为以城市煤气为燃料的现场型燃料电池(on side cogeneration fuel cell)已经实用化。能量转换效率约为 40%,还可供应 70°C 左右的温水和 170°C 左右的水蒸气,综合热效率达 80%左右。在供电困难的岛屿等处,可作为分散型发电装置(dispersed power generation)使用。

9.3.3 固体高分子型燃料电池

这种燃料电池的实用性开发,比碱性电解质型燃料电池还早,但用做电解质的阳离子交换膜性能不好,没有得到理想的性能。在开发出性能优异的聚四氟乙烯树脂离子交换膜之后,才得到理想的性能,这种燃料电池称为**固体高分子电解质型燃料电池**(solid polymer electrolyte fuel cell, polymer electrolyte membrane cell, proton exchange membrane fuel cell, PEMFC, PEFC)。

将载有铂微粒催化剂的多孔性碳素电极贴在阳离子交换膜的两面,上面再压接上正、负极的集电体,制成单电池。再将单电池与作为内部连线兼导气板的石墨板串联,制成电池组。在电池中,发生与磷酸型燃料电池同样的反应, H_3O^+ 离子通过离子交换膜转移。考虑膜的稳定性,电池在 80°C 左右的温度下工作,因此铂催化剂会被 CO 毒化。因此必须向负极供给不含一氧化碳的氢气。

因为电池可以在常温下运转,并且可以制成结构紧凑的电池,有希望成为电动汽车用电池。除了罐装氢气以外,还可用甲醇或甲烷经水蒸气裂解制成的氢气。向负极供给氢气,向正极供给空气。

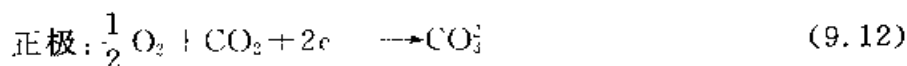
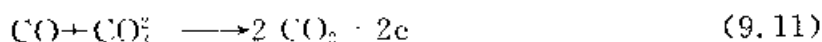
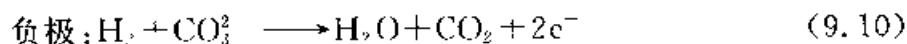
9.4 高温型燃料电池

如果燃料电池在 500℃ 以上工作,即使不用铂等贵金属做电极催化剂,氢的阳极氧化和氧的阴极还原也能发生,容易选择廉价的催化剂,因此开发出在高温下工作的燃料电池称为高温型燃料电池(high temperature type fuel cell)。其次,在常温型燃料电池中成为催化毒的一氧化碳也容易被阳极氧化,能够作为负极活性物质使用。由吸热反应式(9.4)和(9.5)表述的用水蒸气裂解碳氢化合物的反应可以在电池中进行,能够有效地利用热能。再次,高质量的高温蒸汽能够容易地转换成电能,因此有望提高由燃料向电能转换的综合转换效率。还有,能够降低电极反应引起的电极与电解质之间的界面电阻及电解质的电阻,能够制造输出功率密度高的燃料电池,作为代替火力发电的分散型燃料电池,这种燃料电池的开发正在展开。

9.4.1 熔融碳酸盐电解质型燃料电池

无机盐在高温下熔解,变成高离子导电性的液体,即熔融盐。以存在二氧化碳而不变质、降低熔点为出发点,开发出用碳酸盐的混合熔融盐做电解质的电池,称为熔融碳酸盐电解质型燃料电池(molten carbonate fuel cell, MCFC)。在碳酸锂与碳酸钠的混合熔融盐中加 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制成糊状电解质,用多孔性 Cu-Ni-Al 板添加镍的电极做负极,用多孔性 Fe-Cr-Ni-Al 板添加氧化镍的电极做正极,用气密性的镀铝 Ni-Cr-Fe 合金做内部连线,制成电池组,可在 650℃ 的温度下运转。电解质为液体,呈现高的离子导电性。

电池中的反应如下:



通过 CO_3^{2-} 离子在电解质中的移动,反应得以进行。在负极上生成 CO_2 和 H_2O ,向正极同时供给空气和 CO_2 。因为电池在高温下工作,不需要铂等昂贵的催化剂,在镍电极上除氢气外也能够用一氧化碳做负极活性物质。因此,用水蒸气裂解碳氢化合物得

到的 H_2 、 CO 和 CO_2 的混合气体,能够直接供给电池。将排出的高温水蒸气导入汽轮机,通过有效的组合,发电效率可望提高 10% 左右,能够获得 55% 以上的发电效率。

如果使用如图 9.5 所示的内部改性型燃料电池(internal reforming fuel cell),燃料的水蒸气裂解反应在电池内部进行,能够有效地利用反应式(9.4)和(9.5)的吸热反应吸收利用电池内产生的热量。例如,用甲烷做燃料时,电池中的总反应如下:



反应式(9.13),从 650°C 下的标准焓变计算出来的电势是 1.00V,该电池在单电池电压 0.7 V 下工作时,从燃料向电能的转换效率为 70%。在开发过程中遇到的问题也很多,例如电解质的腐蚀性强、电解质容易蒸发逸散等。

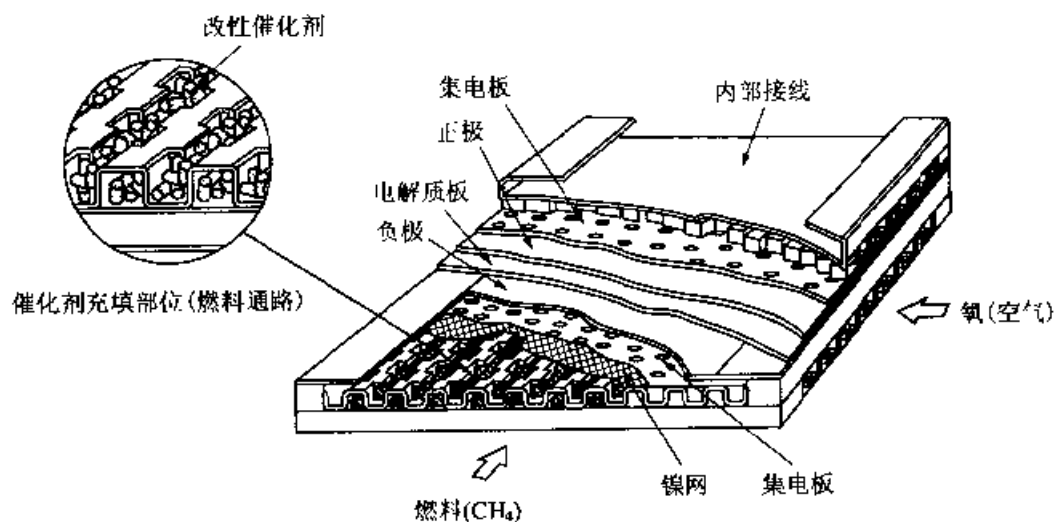


图 9.5 内部改性型燃料电池(单电池)

目前,为了代替用水煤气做燃料的火力发电,由四台功率 250kW 的内部改性型燃料电池组成的 1 MW 的发电站,作为高效率的发电装置正在运转。

9.4.2 固体氧化物电解质型燃料电池

在高温下工作的电池,能够用 O^{2-} 离子或 H^+ 离子导电性的无机固体材料作电解质。从离子导电性高又不显示电子导电性的角度,并且从高温下对电极材料和温度变化的稳定性出发,采用 O^{2-} 离子导电性的稳定化氧化锆 $[(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}]$ 做电解质,为使

电解质的离子电导率与液体电解质相同,开发了在 1000℃左右高温下运转的燃料电池,这种电池称为固体氧化物电解质型燃料电池(solid oxide fuel cell, SOFC)。

电极应是电子与离子的混合导电体,作为高温下不与电解质反应、不容易被氧化或还原的材料,用镍和氧化锆的粉末烧结成的多孔性镍-氧化锆陶瓷做负极,用多孔性 $\text{La}(\text{Sr})\text{MnO}_3$ 做正极,用电子导电性高、在高温电解质或氢和氧中稳定、不显示离子导电性的材料 $\text{La}(\text{Mg})\text{CrO}_3$ 做内部接线。

电池中的反应如下:



作为环保型、节能型发电法的燃料电池

燃料电池是能够在希望的时间、希望的地点发电的发电法,与其他发电法比,是能够把燃料的能量高效率地转换成电能的发电法。在发电过程中产生的作为能量损失的热量可以回收、再利用,还有很少产生二氧化碳、氮和二氧化硫等污染环境的物质,小规模发电的效率很高,断通电时的能量损失很小等优点,因此有希望成为环保型高效率的发电法。

由于这些特征,小型的数十千瓦的作为电动汽车、人造卫星、深海潜艇等的能源以及移动体供电用的燃料电池正在开发,中型的几百千瓦的可以供电、供热的现场型燃料电池以及在孤岛或一般家庭安装的分散型燃料电池也在开发,大型的几千千瓦的在供电高峰期发电、代替火力发电的燃料电池也在开发。

另一方面,燃料电池的单电池电压较低,为 0.7~0.8V 左右,从电力贮存、运输和使用来看,这样的电压是不够的,实际上必须用大量单电池组成电池组,才能获得很高的电压。因此,发电装置相当复杂,功能材料的使用数量增加,运行时的故障也增多。还有,气体在电极上的反应速度难以增大,要得到高输出功率密度电池必须在高温下工作。在实用化的道路上,提高电池的安全性、可靠性、经济性等课题还很多。

通过 O^{2-} 离子在电解质中的移动,反应得以进行。全部由固体组成的电池,没有因电解质蒸发引起电池性能降低的问题,有希

望获得优异的电池性能。但是,必须解决的问题还很多,例如维持电池材料高温稳定性的问题,防止电池材料因热膨胀系数的差别而破裂的问题等。

虽然也有图 9.3 所示的平板型结构,但巧妙地避免了热应力影响的圆筒型电池已被开发,如图 9.6 所示。单电池的结构是,在兼做多孔性支撑管的正极表面大部分覆盖上电解质,没覆盖电解质的部分用内部接线封闭,在电解质表面再覆盖上负极,多孔性支撑管一端是封闭的。将单电池用镍毡连接组成电池组,将电池的一端固定,形成电池中应力非常小的结构。在支撑管内通入氧化性的正极活性物质——空气,镍毡和集电体仅接触还原性的负极活性物质、不接触空气。但是,缺点是工艺复杂、成本较高。

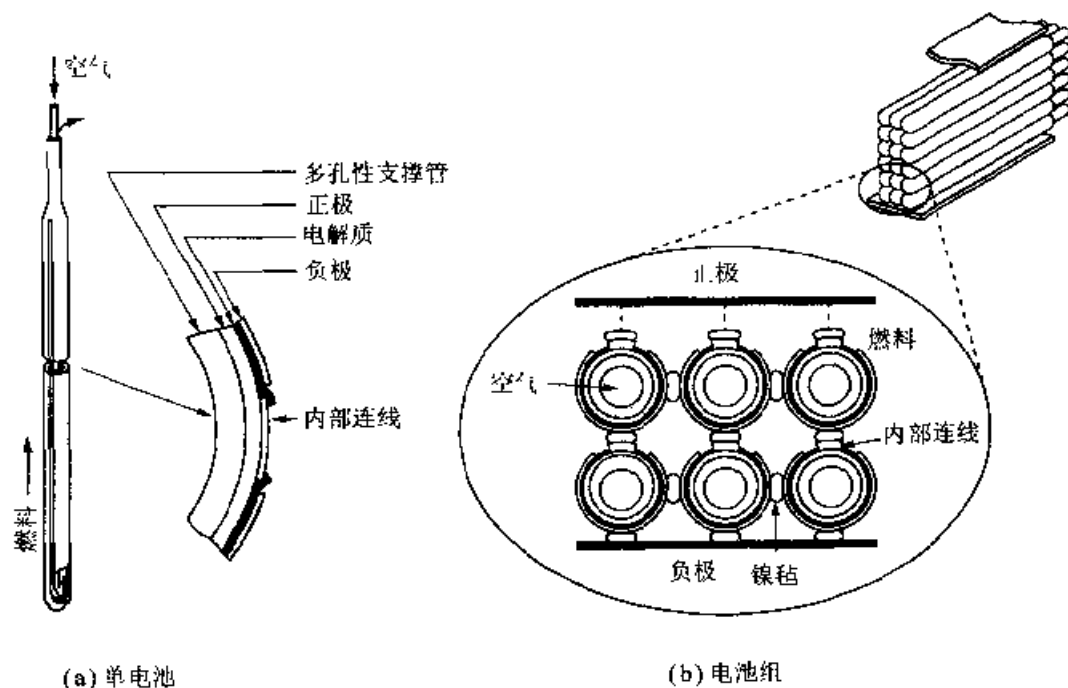


图 9.6 固体氧化物电解质型燃料电池的单电池和电池组

练习题

1. 普通的燃烧反应只得到热能,若在燃料电池中进行氢的燃烧反应,则能够分别获得电能和热能。试问电能和热能的比例是多少?
2. 在实用的燃料电池中,使用许多种类的电解质。使用了哪些电解质?简述使用这些电解质的理由。
3. 通常使用氢气、氧气等气体做燃料电池的活性物质。为了扩大电极反应

面积、使反应顺利进行,在电极结构上下了许多功夫。试问都采用什么样的电极结构?

4. 为了提高使用碱氢化合物的燃料电池发电系统的输出功率密度,重要的是加快电池中的电极反应、减少电解质的电阻。在实用型发电系统中,为此采用了什么方法、采取了哪些措施?

第 10 章

物质的电解合成

电解(electrolysis)是向物质提供电能引起化学反应,合成所需化合物的方法。具体地说,是借助电极向物质提供电子或夺取电子,取代氧化剂和还原剂,有希望成为无污染、清洁的合成方法。

本章就水电解、食盐电解、铝电解等概略地讲述各自工艺过程,目的是理解用电解法合成物质时、合成法的种类、合成所需物质的原理、所使用的设备等内容。

10.1 电化学过程的特征

1807 年德拜(Davy)制取钠和钾,1833 年法拉第进行最初的科尔贝(Kolbe)反应,是电解合成的开始。这两种方法早已应用于生产。前者的反应成为熔融盐电解合成法,后者的反应成为下一章讲述的有机合成中最有用的工艺过程之一。随后,许多种物质的电解合成法(电化学工艺过程)被开发,至今已有如表 10.1 所示的应用实例。

表 10.1 电解工艺的应用实例

电解法	应用领域	产物名称
水溶液电解	水电解	H_2
	食盐电解	$NaOH, Cl_2, H_2$
	无机电解氧化	$NaClO_3, KMnO_4, MnO_2, PbO_2, UCl_2, (NH_4)_2S_2O_8, NaClO_4$
	金属电解精炼	$Cu, Pb, Au, Ag, Ni, Fe, Bi, In, Sn$
	金属电解提取	$Zn, Cr, Mn, Ni, Co, Ga, Te, Cd, Ti$
熔融盐电解	卤素化合物	F_2, NF_3
	金属与合金	$Al, Mg, Ca, Na, Li, K, U, Th, Ce-La \text{ 合金}, Fe-Nd \text{ 合金}$

电解合成物质的方法,有许多优点:

- (1) 电化学反应能够用电极电位控制反应物质,用电流密度控制反应速度。
- (2) 能够使氧化反应与还原反应分别进行,有利于生成物的分离。
- (3) 无污染,是清洁的工艺。
- (4) 即使在常温常压下,反应也能进行。
- (5) 能够减少反应级数。
- (6) 比较说来,有些能够使用廉价的原料。
- (7) 能够用催化剂促进反应(参照第11章)。
- (8) 能够面向小批量、多品种的生产。

但是,也有如下缺点:

- (1) 由于反应是在二维电极界面上进行,整体生成速度缓慢。
- (2) 通常要将电解产品加工成制品,需要加工费用。
- (3) 许多反应参数相互依存,比较复杂。即改变一个参数必将影响其他参数。
- (4) 电化学工程学与化学工程学比,还不那么先进。

电化学工程的特征,是向电解槽供给电力(电能)。像许多化学工程那样,必须通过添加溶剂/电解液供给原料,必须取出生成物、缓慢地提高电解槽内的浓度。

电解槽由阳极、阴极、隔膜、电解液及其容器组成。在电解槽内,原料被输送到进行反应的电极/电解液的界面。因此,设计电解槽时,要选择从基础电解液向电极表面输送电化学活性物质的最佳条件,要考虑电极材料与电极形状、阳极反应和阴极反应的生成物或反应物的分离。关于一般电解槽的各个组成部分,将在讲述各种电解方法时说明,在此仅简单地讲述电解液。

在电化学工艺过程中,主要用水溶液或熔融盐做电解液,但特殊情况下也用固体电解质。用水溶液时,电解质在作为溶剂的水中电离、水合,生成水合离子,如果加上电场,水合离子就会移动。

其次,熔融盐是由阴离子和阳离子组成的离子浓度很高的液体。在电场下,多数是两种离子都移动。在固体中,离子也能移动,电流流动的难易程度一般与食盐水等电解质水溶液相同($10^{-1} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$),在室温下不一定呈现离子导电性,但在使用温度下离子能够移动即可。因此,无论用哪种电解液(电解质),电流流动都是通过离子移动实现的。

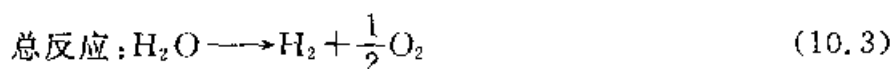
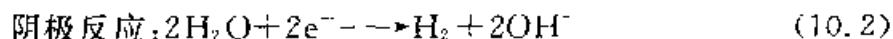
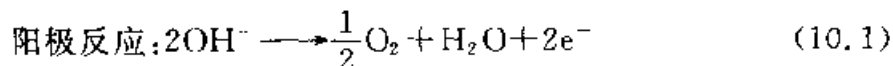
10.2 水溶液电解的反应式与水电解法

将电解质溶解在水中制成电解液,电解电解液的合成法叫做水溶液电解法。高纯度的氢气、氯气、氢氧化钠、铜和锌均可用这种方法制取。下面,主要介绍水电解制取氢气和氧气、食盐水电解制取氯气和氢氧化钠。

10.2.1 水电解

很早以前,电解水制取氢气是早期合成氨化学工业中必不可少的、重要的工业流程。但由于电价猛增,大规模的水电解槽在日本国几乎消失。不过,从世界范围来看,在加拿大等可以通过水力发电获得廉价电力的国家,还正在制造使用大型先进的水电解槽。在实用性水电解槽中,作为电解液使用最多的是酸性或碱性水溶液。

首先,探讨水电解的理论能量。电解时,阳极上发生氧化反应,阴极上发生还原反应。因此,如果考查碱性水溶液中的反应,水电解反应如下:



如果用能斯特方程式表述水电解时的理论电极电势、理论分解电压,则如下式所示:

$$E_{298} = E_{298}^0 + (2.303 RT/nF) \lg(P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (10.4)$$

其中, P_{H_2} 、 P_{O_2} 是氢和氧的分压; $a_{\text{H}_2\text{O}}$ 是水的活度(通常为1)。反应式(10.3)的反应是2电子反应,将25℃时的标准自由能变化、气体常数和法拉第常量的值代入方程式(10.4) ($-\Delta G^0 = nFE^0$),可得

$$E_{298} = 1.229 + (0.05916/2) \lg(P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2} / a_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (10.5)$$

常压下(1atm)为 1.23V,此值是水的理论分解电压。然而,在水电解时,如果加理论分解电压,由于电子迁移和物质迁移产生极化,而致使反应停止,需要加上更高的电压,即过电压(overvoltage),反应才能继续进行。此外,还产生欧姆损失。因此,通电时的槽电压(cell voltage)如下式所示:

$$E_{\text{cell}}(I) = E_{\text{cell}}^0 + \eta_A + \eta_B + IR \quad (10.6)$$

其中, R 是通电时的总电阻, η_A 和 η_B 分别是阳极和阴极的过电压。理论分解电压与通电时的槽电压的比值,即 $\xi = E_{\text{cell}}^0 / E_{\text{cell}}(I)$,称为电压效率(voltage efficiency)。

10.2.2 碱性水电解

碱性水电解是最早使用的水电解法,现在还在实际生产中使用。用 NaOH 或 KOH 做电解质,即使使用廉价的结构材料,腐蚀的问题也很小。为了在工作温度下电解液具有较高的电导率,电解质的质量浓度应为 14% (NaOH)、20%~30% (KOH),并且电解槽内需要强制对流。通常用钢制作电极,阳极用钢表面镀镍的电极,阴极直接用钢制电极。为了降低两极电极反应的过电压,可添加特殊的催化剂,也可使电极表面粗糙化以增加表面积。还有,为了很好地收集生成气体,需要在电解槽的形状上下工夫。为了将生成物氢气和氧气分开,传统的方法是用石棉或镍网增强石棉做隔膜材料,但工作环境不好,现在已经采用多孔性高分子膜作隔离膜。

若想降低电极反应的过电压和溶液的电阻,电解槽的温度高些较好,但要减少结构材料的腐蚀,温度不能太高,一般在 75~80℃ 下运行。压力通常是常压,也有加压式电解槽。通过加压,电解槽内气体体积减少,气体停滞时间缩短,因此能够提高电解液的表观电导率。不过,这也与升高工作温度一样,会出现缩短结构材料使用寿命的问题,选择材料时应当一并考虑。

电解槽有两种基本类型。一种称为槽式电解槽,将单电极和隔膜反复并排吊装在盛满电解液的槽中。另一种是压滤机式电解槽,电极是双极式,电解液在各电极间循环。

在槽式电解槽中,一连串的阳极、阴极垂直地、相互平行地吊装在槽内。每个电极均被隔膜围着,如图 10.2 所示。一个槽内所有的阳极、阴极分别连接在一对导体上。因此,能够在 2~2.5V 的直流下工作。由于槽式电解槽坚固,电解槽的安装和维护比较

简单,结构零件的加工费用低廉。但是,需要较大的用地面积。

单极和双极

将几个电极连接起来使用时,有两种方式,即单极式和双极式,如图 10.1 所示。采用双极式时,电极间的电解液不能连接。采用单极式时,电解槽内的电极板必须并联,电解槽的电压为一组电极的电压,只有几伏,比较低。另一方面,采用双极式时,电极板一定串联,因此两端电极间的电压为单电池电压 \times 电极个数,多半在数十伏以上。

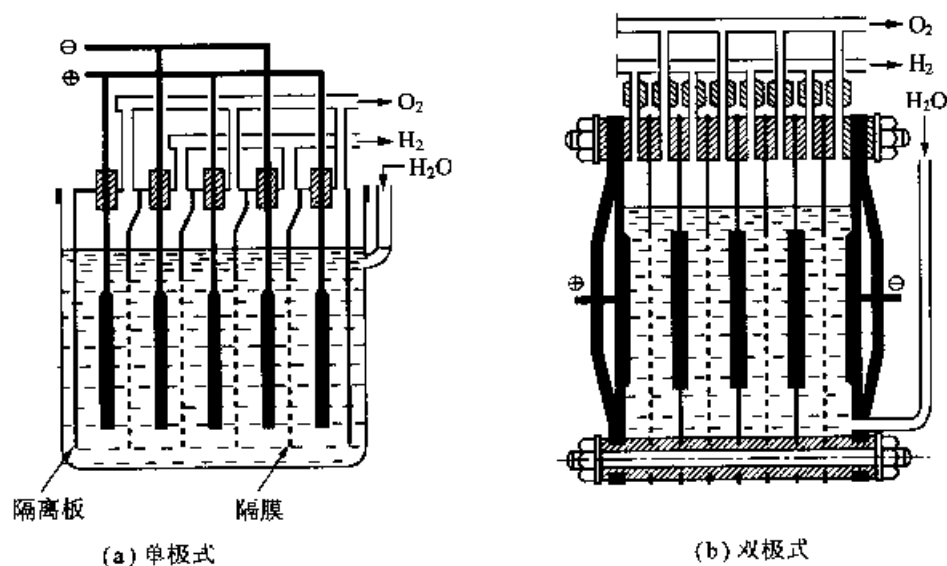


图 10.1 水电解槽的结构

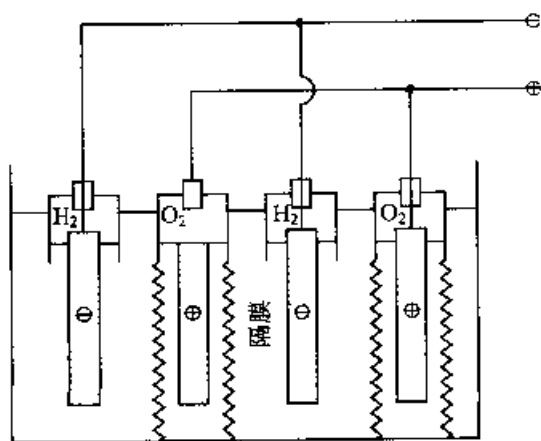


图 10.2 槽式电解槽(单极式)

在压滤机式电解槽中,电极相互平行排列,在各电极间安装隔膜。如图 10.3 所示,大量的电极与隔膜被汇集压缩成一个整体,为使电解液在电极与隔膜中间流通还安装了出入口。电压加在两个末端的电极间,电解槽内的电压分布均匀。每个电极都变成了双极,一面作为阳极,另一面作为阴极。与相同生产能力的槽式电解槽比,压滤机式电解槽的结构紧凑。在表 10.2 中,示出了目前正在使用的各种碱性水电解槽的特性。

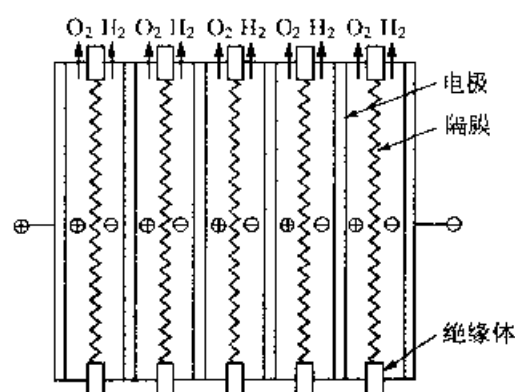


图 10.3 压滤机式电解槽(双极式)

表 10.2 碱性水电解槽的特性^[1]

特 性	制造公司							
	Electro-lyser Corp	Brown Boveri & Cie	Norsk Hydro	De Nora	Lurgi	Sunshine project	Hydro-technik	Krebs-kosmo
电池结构	单极槽式	双极压滤机式	双极压滤机式	双极压滤机式	双极压滤机式	双极压滤机式	双极压滤机式	双极压滤机式
压力/MPa	常压	常压	常压	常压	3	2	常压	常压
温度/℃	70	80	80	80	90	90~120	80	80
电解液	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH	KOH
电解液的浓度/wt%	28	25	25	29	25	30	25	28
电流密度/(A/m ²)	1340	2000	1750	1500	2000	4000	1500~2500	1000~3000
槽电压/V	1.90	2.04	1.75	1.85~1.95	1.86	1.65	1.9	1.65~1.9
电流效率/%	99.9	99.9	98	98.5	98.75	98	99	98.5
能量效率/%	78	73	83	75~80	80	89	77	77~85
耗电量/(kW·h/Nm ³ H ₂)	4.9	4.9	4.1	4.6	4.3	4.2	4.9	3.9~4.6

10.2.3 固体高分子膜水电解与高温水蒸气水电解

水的理论分解电压随温度升高而降低。因此,高温水电解对提高能量效率是有利的。作为第二代水电解法,固体高分子膜(SPE)水电解法和固体电解质水蒸气电解法已被开发,用氢气做清洁的能源有望实现。

固体高分子膜水电解法,是取代碱性水溶液,使用具有质子导电性(通常是电解质水溶液中才有的)的固体高分子膜的电解法。在苛刻的电解条件下,不能使用碳氢化合物系列离子交换膜,但能够使用美国杜邦公司开发的聚四氟乙烯树脂离子交换膜。这种水电解法与碱性水电解法比,有如下优点:

- (1)电解质稳定,电解槽结构简单;
- (2)无腐蚀性电解液,装置的可靠性高,维护也简单;
- (3)离子交换膜是致密的隔膜,因此气体的分离度较高;
- (4)与碱性水电解比,能够在较高的电流密度下运行。

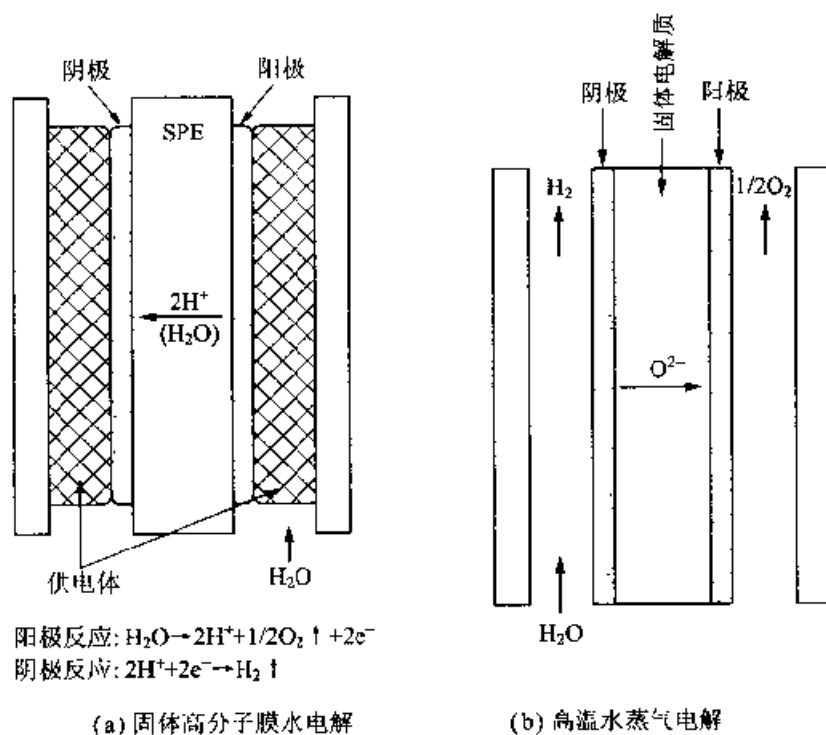


图 10.4 电解的原理图^[2]

固体高分子膜水电解装置和高温水蒸气电解装置的示意图,如图 10.4(a)和(b)所示。固体高分子膜水电解(SPE)的电解槽,