

## 物理化学电子教案—第十章

# 电解与极化作用

Edited by SunRu 2021.4.11 21:48 苏州大学

### 本章基本要求P148

1. 了解分解电压的意义。
2. 了解极化现象及产生极化作用的原因，了解超电势在电解中的作用。
3. 了解极化曲线，电解池和原电池的极化曲线有哪些异同点。
4. 会计算氢的超电势，能计算一些简单的电解分离问题。
5. 了解金属腐蚀的原因及类型和各种防腐的方法。
6. 了解常见化学电源的基本原理、类型及目前的发展概况。

SodaS.R.

原电池 → 电解池

若使电解池连续正常工作，实际所加电压\_\_\_\_\_。  
如：

电解饱和食盐水制 $H_2$ 、 $Cl_2$ 、 $NaOH$ 的氯碱工业， $E^\ominus=1.3V$  槽电压为\_\_\_\_\_，为的是克服\_\_\_\_\_作用（只要有电流通过，就有极化作用发生），此为\_\_\_\_\_过程。

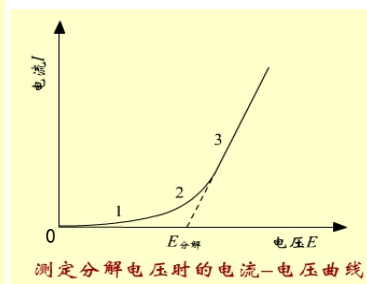
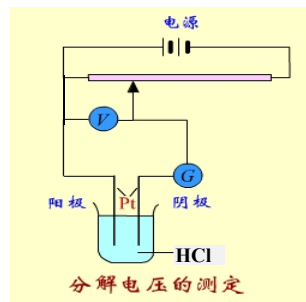
本章介绍电解池的极化作用、电解在工业上的应用及金属的防腐和化学电源等。

SodaS.R.

### 10.1 分解电压P117

#### 一、电解过程的电流—电压曲线

1. **电解**：外加一电压在一电池上，逐渐增加电压直至使电池中的化学反应发生逆转就是电解。



SodaS.R.

#### 2. 分解电压：

使某电解质溶液能连续不断发生电解时所必须的最小外加电压。

$$E_{\text{分解}} > E_{\text{可逆}}$$

表10.1几种电解质水溶液的分解电压 P118

思考：

电解 $HNO_3$ ， $H_2SO_4$ ， $NaOH$ ， $NH_3 \cdot H_2O$ ，其理论分解电压均为1.23V。其原因是

SodaS.R.

### 10.2 极化作用P119

$$E_{\text{分解}} = E_{\text{可逆}} + \Delta E_{\text{不可逆}} + IR$$

#### 一、极化：

有电流通过电极时，电极电势偏离于平衡值的现象称为电极的极化。

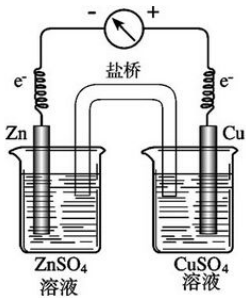
**超电势（过电位）(overpotential)：**

SodaS.R.

二、产生极化的原因P120

电极反应过程(以Zn电极电解为例):  
! 只有吸附在电极表面的离子才能发生电化学反应!

- (1) 过程: 溶液中的Zn<sup>2+</sup> 首先扩散到电极表面
- (2) 反应: Zn<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> → Zn
- (3) 过程: 电子通过外电路由阳极运送到阴极



SodaS.R.

二、产生极化的原因P120

- 1. 浓差极化
- 原因: 由于电解过程中电极附近溶液的浓度和本体溶液浓度发生了差别所致.
- 如: Ag<sup>+</sup> (aq.) / Ag(s)电极
- (1) 阴极 Ag<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → Ag

因 r( ) > r( )

SodaS.R.

- (2) 阳极 Ag - e<sup>-</sup> → Ag<sup>+</sup>
- 因 r( ) > r( )

∴ η<sub>浓差</sub> = | φ<sub>IR</sub> - φ<sub>R</sub> | { φ<sub>IR, 阳</sub> = φ<sub>R, 阳</sub> + η<sub>阳</sub>  
φ<sub>IR, 阴</sub> = φ<sub>R, 阴</sub> - η<sub>阴</sub>

SodaS.R.

- 结论P121:
- ①浓差极化使
- ②可通过 (因电极表面有扩散层存在, 不可能完全消除η<sub>浓差</sub>) 。
- ③ (利用 上所形成的浓差极化) 。

SodaS.R.

2. 电化学极化P121

原因: 由于电极反应的若干步骤中可能某一步反应速率较慢, 需要较高的活化能导致。  
如: 氢电极  
(1) 阳极: H<sub>2</sub> - 2e<sup>-</sup> → 2H<sup>+</sup>

- (2) 阴极: 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>

结论: 活化极化 η<sub>极化</sub> = | φ<sub>IR</sub> - φ<sub>R</sub> | { φ<sub>IR, 阳</sub> = φ<sub>R, 阳</sub> + η<sub>阳</sub>  
φ<sub>IR, 阴</sub> = φ<sub>R, 阴</sub> - η<sub>阴</sub>

SodaS.R.

辨析: 析出 (不可逆) 电极电势与分解电压

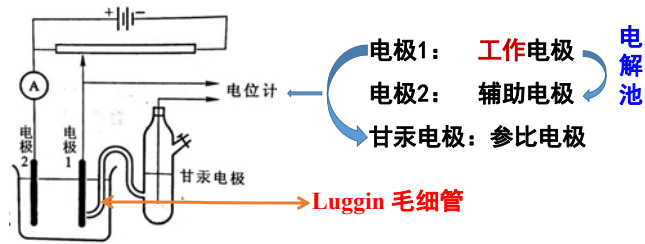
SodaS.R.

3. 极化曲线——超电势的测定 (polarization curve)

超电势或电极电势与电流密度之间的关系曲线称为极化曲线，极化曲线的形状和变化规律反映了电化学过程的动力学特征。

SodaS.R.

电解池超电势的测定

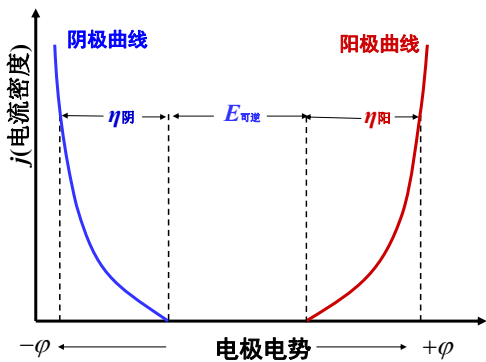


每改变一次工作电极的电流密度  $j$ ，工作电极稳定后就可以测出电极电势  $\varphi$ ，得到  $j-\varphi$  曲线

SodaS.R.

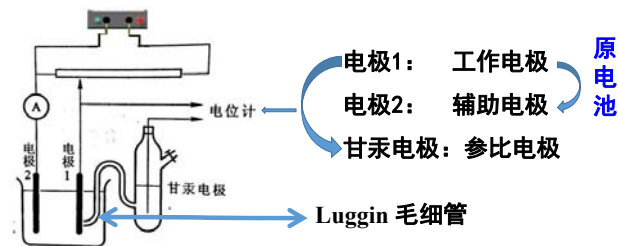
电解池超电势的测定

电解池中两电极的极化曲线  $j-\varphi$



SodaS.R.

原电池超电势的测定

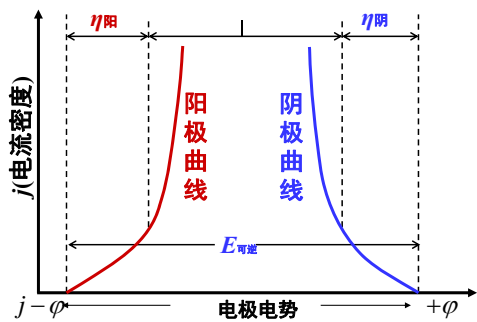


每改变一次工作电极的放电电流密度  $j$ ，工作电极稳定后就可以测出电极电势  $\varphi$ ，得到  $j-\varphi$  曲线

SodaS.R.

原电池超电势的测定

原电池中两电极的极化曲线



SodaS.R.

超电势的测定总结

- 1、电解池在可逆情况下，分解电压\_\_\_\_，随着电流密度增加，分解电压\_\_\_\_；
- 2、原电池可逆放电，电动势\_\_\_\_，随着电流密度增加，电动势\_\_\_\_；
- 3、
- 4、

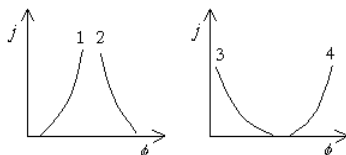
SodaS.R.

## 超电势的测定

### 思考题：

1、下列示意图描述了原电池和电解池中电极的极化规律, 其中表示原电池阳极的是: ( )

- (A) 曲线1 (B) 曲线2  
(C) 曲线3 (D) 曲线4



SodaS.R. 2021年4月11日

## 超电势的测定

2、电解混合电解液时, 有一种电解质可以首先析出, 它的分解电压等于下列差值中哪一个? 式中  $\phi_{\text{可逆}}$ ,  $\phi_{\text{阴}}$  和  $\phi_{\text{阳}}$  分别代表电极的可逆电极电势和阴、阳极的实际电极电势。( )

- (A)  $\phi_{\text{可逆, 阳}} - \phi_{\text{可逆, 阴}}$   
(B)  $\phi_{\text{阳}} + \phi_{\text{阴}}$   
(C)  $\phi_{\text{阳(最小)}} - \phi_{\text{阴(最大)}}$   
(D)  $\phi_{\text{阳(最大)}} - \phi_{\text{阴(最小)}}$

SodaS.R. 2021年4月11日

## 原电池

3、电池放电时随电流密度增加, 阳极电位变\_\_\_\_, 阴极电位变\_\_\_\_, 正极变\_\_\_\_, 负极变\_\_\_\_ (填正或负)。

4、采用三电极装置研究超电势时, 一般采用鲁金毛细管, 其作用为\_\_\_\_\_, 采用搅拌其作用为\_\_\_\_\_。

SodaS.R.

**去极化作用:** 加入某物质 (去极化剂) 较易在电极上反应, 可使极化减小或限制在一定程度内。

### 影响超电势的因素:

电极材料、电极的表面状态、电流密度、温度、电解质的性质、浓度及溶液中的杂质等。

**金属在电极上析出时超电势很小, 通常可忽略不计; 而气体, 特别是氢气和氧气, 超电势值较大。**

*P<sub>124</sub>表10.2*

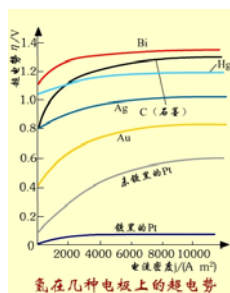
SodaS.R.

## 4. 氢超电势P124

(1) 1905年, 塔菲尔经验式:

$a$ 、 $\omega$  为常数, 与电极材料, 电极表面状态, 溶液组成以及实验温度等有关。

$$b \approx 0.050\text{V 或 } 0.116\text{V} (\lg j)$$



标准氢电极中的铂电极要镀上\_\_\_\_的原因!

SodaS.R.

## (2) 迟缓放电理论和复合理论

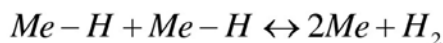
$\text{H}^+$  在电极上的放电步骤:

- (1)  $\text{H}_3\text{O}^+$  从本体溶液中扩散到电极附近;
- (2)  $\text{H}_3\text{O}^+$  从电极附近的溶液中移到电极上;
- (3)  $\text{H}_3\text{O}^+$  在电极上以下列机理放电:

- (a)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Me} + e^- \leftrightarrow \text{Me}-\text{H} + \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}_2\text{O} + \text{Me} + e^- \leftrightarrow \text{Me}-\text{H} + \text{OH}^-$  (碱性溶液)  
 (b)  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Me}-\text{H} + e^- \leftrightarrow \text{Me} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$

SodaS.R.

(4) 吸附在电极上的H原子化合为H<sub>2</sub>; (复合脱附)



(5) H<sub>2</sub>从电极上扩散到溶液中或形成气泡逸出。

其中(1)、(5)两步已证明不能影响反应速率, (2)、(3)、(4)三步中究竟哪一步最慢, 学者们意见并不完全一致。

迟缓理论: 第三步最慢; Hg, Zn, Pb, Cd  
联合控制: 第二、三、四步速率接近; Fe, Co, Cu  
复合理论: 第四步最慢; Pt, Pd

SodaS.R.

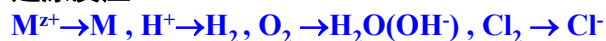
### 10.3 电解时电极上的竞争反应P129

$$\eta_{\text{阳}} = (\varphi_{IR} - \varphi_R)_{\text{阳}}$$

$$\eta_{\text{阴}} = (\varphi_R - \varphi_{IR})_{\text{阴}}$$

#### 一、阴极反应

还原反应:



##### 1. 金属的析出与氢超电势

(利用氢超电势, 可使本来在H<sup>+</sup>之后析出的金属也能顺利还原)

SodaS.R.

2. 金属离子的分离  $[M^{2+}] \approx \underline{\hspace{2cm}} \text{ mol/L}$

#### 3. 共沉积—制备合金

调整两种离子的浓度, 使其具有相等的析出电势



金属的析出, 可不考虑超电势  
气体的析出, 必须考虑超电势

SodaS.R.

298K时, 某含有Ag<sup>+</sup>、Ni<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> (活度均为1) 离子的pH=2的溶液, 电解时, H<sub>2</sub>与各金属在阴极析出的先后顺序为\_\_\_\_、\_\_\_\_、\_\_\_\_。  
已知 $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.23\text{V}$ ,  
 $\varphi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.402\text{V}$ ,  
H<sub>2</sub>在Ag上超电势 $\eta = 0.20\text{V}$ , 在Ni上,  $\eta = 0.24\text{V}$ ,  
在Cd上,  $\eta = 0.30\text{V}$

SodaS.R.

## 二、阳极反应

氧化反应:



## 三、电解还原与氧化的应用P132

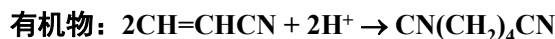
1. 去极化剂 如: Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup>

2. 电合成、电解工业、氯碱工业、电解铜生产黄铜、电解水、电解法制H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

SodaS.R.

优点:

- ①产物较纯净, 易提纯, 不需另外加入氧化剂或还原剂, 减少污染。——绿色化学
- ②控制反应条件可得不同产物或把多步反应一步完成。



硝基苯 → 苯胺

PS: 塑料电镀, 铝及其合金的化学氧化和表面着色。

SodaS.R.

# 11·22青岛输油管道爆炸事件

2013年11月22日凌晨3点，位于青岛市黄岛区秦皇岛路与斋堂岛路交汇处，中石化输油储运公司潍坊分公司输油管线破裂，事故发生后，约3点15分关闭输油，斋堂岛街约1000平方米路面被原油污染，部分原油沿着雨水管线进入胶州湾，海面过油面积约3000平方米。黄岛区立即组织在海面布设两道围油栏。处置过程中，当日上午10点30分许，黄岛区沿海河路和斋堂岛路交汇处发生爆燃，同时在入海口被油污污染海面上发生爆燃。

山东省青岛市“11·22”中石化东黄输油管道泄漏爆炸特别重大事故认定为责任事故，事故共造成63人遇难，156人<sup>[1]</sup>受伤，直接经济损失7.5亿元。

## 爆炸原因：泄漏原油进入市政排水暗渠

调查报告披露，2013年11月22日，山东青岛中石化东黄输油管道泄漏原油进入市政排水暗渠，在形成密闭空间的暗渠内油气积聚遇火花发生爆炸。事故发生的直接原因是输油管道与排水暗渠交汇处管道腐蚀减薄、管道破裂、原油泄漏，流入排水暗渠及反冲到路面。原油泄漏后，现场处置人员采用液压破碎锤在暗渠盖板上打孔破碎，产生撞击火花，引发暗渠内油气爆炸。

调查报告指出，由于原油泄漏到发生爆炸达8个多小时，受海水倒灌影响，泄漏原油及其混合气体在排水暗渠内蔓延、扩散、积聚，最终造成大范围连续爆炸。

[http://baike.baidu.com/link?url=zEHQ9ZnXgc-B8zC7hxcPPbRjBD69L\\_DieY6ZjPcLNgWMBE-M8rxbhJBA18S1gOB03z46M8LJhV7mmu1a](http://baike.baidu.com/link?url=zEHQ9ZnXgc-B8zC7hxcPPbRjBD69L_DieY6ZjPcLNgWMBE-M8rxbhJBA18S1gOB03z46M8LJhV7mmu1a)

SodaS.R.

# 令人瞠目结舌的数据(2008年)

日本：每年因腐蚀损失**92亿美元**，其中化工腐蚀损失**52亿美元**，占56%。

美国：每年设备事故**560例**，其中腐蚀引起的**313例**，占56%；每年因腐蚀损失大于**700亿美元**，超过了每年因水灾、火灾、风灾和地震造成的损失总和。

中国：由于腐蚀而报废的金属设备和材料相当于金属年产量的**1/3**，造成的经济损失达**2800多亿元**，占国民生产总值的**4%**；仅在石油和化学工业造成的经济损失每年**400多亿元**。

SodaS.R.

# 10.4 金属的电化学腐蚀、防腐与金属的钝化P134

## 一、金属的电化学腐蚀

类型 { 化学腐蚀：金属与介质（气体或非电解质液体等）因发生化学作用而引起。  
电化学腐蚀：金属在介质（如潮湿空气，电解质溶液等）因形成微电池而发生电化学反应而引起的腐蚀。

区别 前者\_\_\_\_\_后者存在\_\_\_\_\_

SodaS.R.

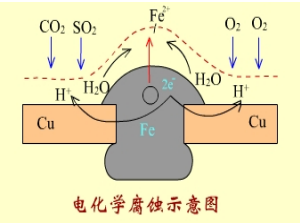
电化学腐蚀 { 析氢腐蚀： $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2(g)$   $\varphi_1 = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2}}{a_{H^{+}}^2}$   
吸氧腐蚀： $O_2 + 4H^{+} + 4e^{-} \rightarrow 2H_2O$   
 $\varphi_2 = \varphi_{O_2, H_2O}^{\ominus} - \frac{RT}{4F} \ln \frac{1}{a_{O_2} a_{H^{+}}^4}$   $\varphi_{O_2, H_2O}^{\ominus} = 1.229V$   
空气中  $p_{O_2} \approx 21kPa$  即易发生吸氧腐蚀  
(有  $O_2$  时腐蚀严重)  
阳极： $Fe \rightarrow Fe^{2+} (Fe^{2+} + 2OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_2) \xrightarrow{O_2} Fe(OH)_3$

所以铁锈是一个由  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe(OH)_3$ ,  $Fe_2O_3$  等化合物组成的疏松的混杂物。

SodaS.R.

# 铜板上的铁铆钉为什么特别容易生锈？

带有铁铆钉的铜板若暴露在空气中，表面被潮湿空气或雨水浸润，空气中的  $CO_2$ ,  $SO_2$  和海边空气中的  $NaCl$  溶解其中，形成电解质溶液，这样组成了原电池，\_\_\_\_\_，所以铁很快腐蚀形成锈。



电化学腐蚀示意图

SodaS.R.

# 影响金属表面腐蚀速度的主要因素： $E_{corr} \sim I_{corr}$

- (1) 金属极化性能的影响：极化性能小，腐蚀速度快。
- (2) 金属的平衡电极电势的影响：阳极： $\varphi_R$  越负， $I_{corr}$  越大
- (3) 氢的超电势与腐蚀速度的关系： $\eta$  大，则不易腐蚀

SodaS.R.



## 2. 金属防腐的常用方法P137:

- **非金属保护层:** 用耐腐蚀物质(油漆、搪瓷、玻璃、沥青、高分子材料)将金属与腐蚀介质隔开。



SodaS.R.

37

- **金属保护层:** 用耐腐蚀较强的金属或合金覆盖在金属表面。

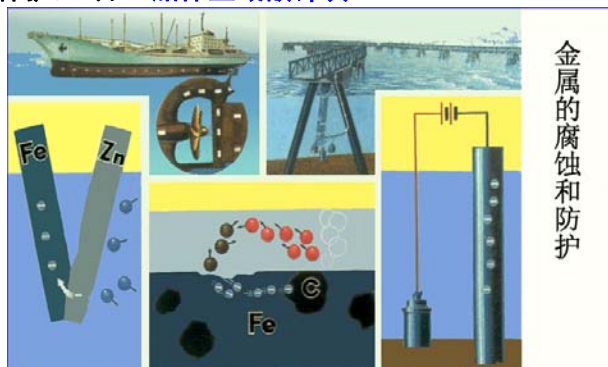
**主要方法:** 电镀

**保护层分为:** 阴极保护层和阳极保护层 (完整时两者无区别, 但遭到破坏则不同。前者是失去保护作用被保护因构成原电池, 会加快腐蚀, 后者则保护层受损)

SodaS.R.

38

- **电化保护** (牺牲阳极保护法、阴极电保护、阳极电保护) 如: **船体上镶嵌锌块**



下中部是一块铁制品在潮湿空气中被腐蚀的示意图。左下方是牺牲阳极的阴极保护法原理图。这种方法常在保护水库钢闸门、石油管道、中小型船舶时使用。左上方是用牺牲阳极的阴极保护法在货轮外壳的水线以下部分和船舱上焊接一定数量的锌块来保护船壳和船舱。右上方是用外加电流的阴极保护法保护原油码头钢铁的情形。接通电源后, 大量的电子通过导线被强制流向牺牲, 抑制牺牲被海水腐蚀。右下方是这种保护方法的示意图。

39

SodaS.R.

- **加缓蚀剂保护:** 阳极缓蚀剂、阴极缓蚀剂、有机缓蚀剂 (增加氢超电势)、气体缓蚀剂等

1mM  $R(CH_2)_nSH$  solution



- **金属的钝化**

SodaS.R.

40

## 三、金属的钝化 (P139图10.8)

钢在 $H_2SO_4$ 中的阳极极化曲线分

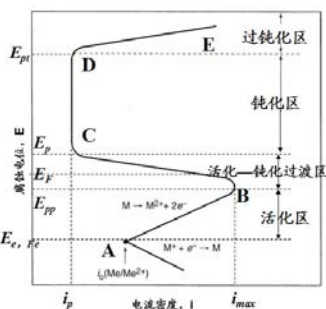
三个区域:

- (1) **AB段为活性溶解区:**

随着铁电极电势增加, 电流密度增加, 腐蚀速度变快。



- (2) **BD段为钝化区:**  $\phi$ 达B点时, 铁表面开始钝化。B点后,  $\phi$ 迅速 $\downarrow$ 。达C点j减少到一个很小值, 铁进入钝化状态, 在 $H_2SO_4$ 中不再溶解。CD区域,  $\phi$ 的改变对j几乎无影响。

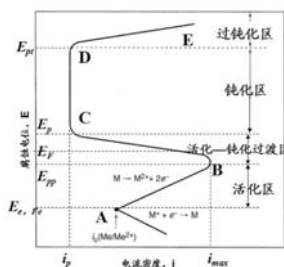


41

SodaS.R.

- (3) **DE段为过钝化区:**

D点后,  $\phi$ 迅速 $\uparrow$  j $\uparrow$ 可能是 $Fe^{3+}$  ( $Fe \rightarrow Fe^{3+}$ ) 的生成, 也可能是氧的析出。



**化肥厂的碳化塔上就常利用这种方法防止碳化塔的腐蚀。**

**重要理论:** **成相理论** 表面形成0.1~1nm的致密氧化膜  
**吸附理论** 表面形成氧的吸附层

SodaS.R.

42

## 10.5 化学电源 P139

优良的化学电源需具备：**高电容量和电能量，体积小，重量轻，寿命长等。**

**1、电容量：**电池从放电开始到规定的终止电压为止所输出的电量

★一个电池在恒电流放电时：

**电容量（安.小时）= 电流（A）× 时间（小时）**

与放电电流的大小和工作温度有关

**2、电能量：**电池从放电开始到规定的终止电压为止所作的功。

**电能量（瓦.时）= 电容量(安.时) × 平均工作电压(V)**

SodaS.R.

## 3、能量密度

(1) 理论能量密度：电池中每公斤参与反应的活性物质所能提供的电能量

(2) 实际能量密度：每公斤电池所能提供的电能量。

能量密度大的电池称“**高能电池**”。

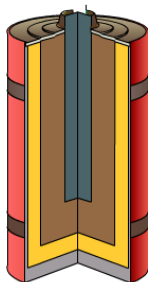
$Zn|KOH(40\%)|Ag_2O$

P140表10.3 目前常用的电池

SodaS.R.

## 一、一次电池P140

**锌锰干电池：**锌筒作负极，石墨粉压成的碳棒和 $MnO_2$ （去极剂）作正极， $NH_4Cl$ 、 $ZnCl_2$ 水溶液作电解质溶液，其中加入淀粉糊使之不易流动，故称“干”电池。



SodaS.R.

45

**中性锌锰干电池（碳性电池）**

$(-) Zn | NH_4Cl, ZnCl_2 | MnO_2(C) (+)$

$(-) Zn + 2 NH_4Cl - 2e^- \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + 2H^+$

$(+) 2 MnO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2MnOOH \quad E=1.5V$

**电池反应**  $Zn + 2NH_4Cl + 2MnO_2 = 2MnOOH + Zn(NH_3)_2Cl_2$

**优点：**制作容易，成本低，工作温度范围宽。

**缺点：**实际能量密度低（20~80瓦时 / 公斤），自放电（电池在贮存不用时电容量自动下降的现象）较严重。

SodaS.R.

**碱性锌锰干电池**  $(-) Zn | KOH(m) | MnO_2(C) (+)$

$(-) Zn + 4OH^- - 4e^- = Zn(OH)_4^{2-}$

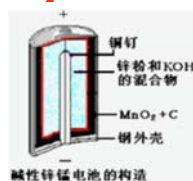
$(+) MnO_2 + 2H_2O + 4e^- = Mn(OH)_4^{2-}$

电池反应为：

$Zn + MnO_2 + 2H_2O + 4OH^- = Zn(OH)_4^{2-} + Mn(OH)_4^{2-}$

$E = 1.5V \sim 1.65V$

同等型号的碱性电池是普通碳性电池的容量和放电时间的3-7倍，低温性能两者差距更大，碱性电池更适用于大电流连续放电和要求高的工作电压的用场合，特别适用于照相机、闪光灯、剃须刀、电动玩具、CD机、大功率遥控器、无线鼠标，键盘等。



碱性锌锰电池的构造

SodaS.R.

## 二、二次电池（蓄电池）P144

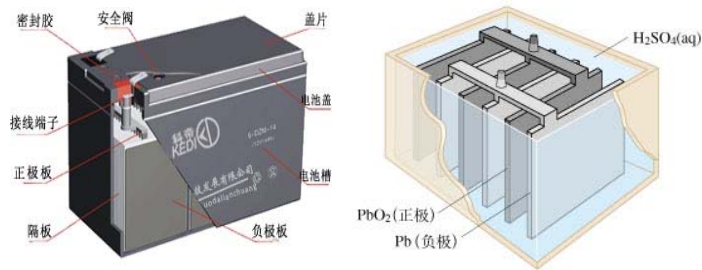
- 铅酸蓄电池
- 锂离子电池
- Fe-Ni 蓄电池
- Ag-Zn 蓄电池
- 金属氢化物—镍电池

SodaS.R.

48



## 铅酸蓄电池

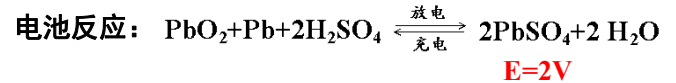
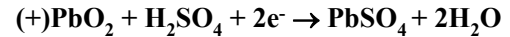
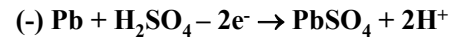


SodaS.R.

49

## 铅酸蓄电池：

$\text{PbO}_2$ 作正极，海绵状 $\text{Pb}$ 作负极， $\text{H}_2\text{SO}_4$ 作电解质



$E=2\text{V}$

当 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 比重下降到**1.05**时， $E \approx 1.8\text{V}$ ，此时应充电，一般可循环使用**100~150**次，所以称“二次电池”或“蓄电池”。

SodaS.R.

**优点：**充放电可逆性好，电压平稳，能适应较大的电流密度，使用温度范围宽和价格低，是使用最多的蓄电池（电动车）。

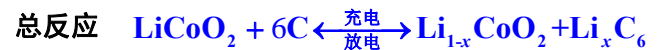
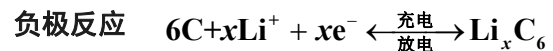
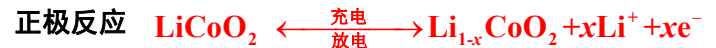
**缺点：**较笨重，实际能量密度 (15~40瓦时/公斤) 低。

SodaS.R.

## Li 离子电池的工作原理

正极： $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_2$

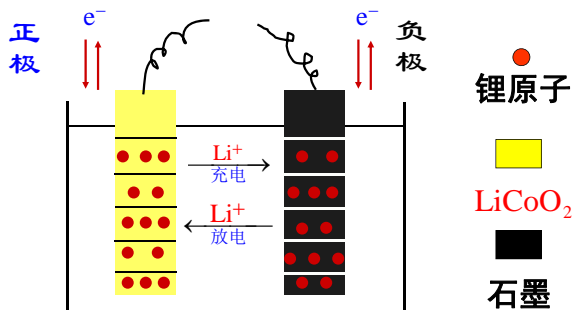
负极：石墨，焦炭



SodaS.R.

52

## Li 离子电池的工作原理



Li 离子电池又称为**摇椅电池**

SodaS.R.

53

## Li 离子电池的优点：

1. 重量轻（从金属壳到塑料壳），能量密度大；
2. 优良、安全，有防暴阀，环境污染较小；
3. 比能量高，循环寿命长；
4. 电压较高（3.6V），成本相对较低。

## Li 离子电池的用途：

1. 通讯，如手机；
2. 电子器件，电脑等；
3. 人造器官用电，如心脏起搏器等。



SodaS.R.

54

三、燃料电池（连续电池）P141

目前燃料电池的种类

表1 燃料电池的特点和性能

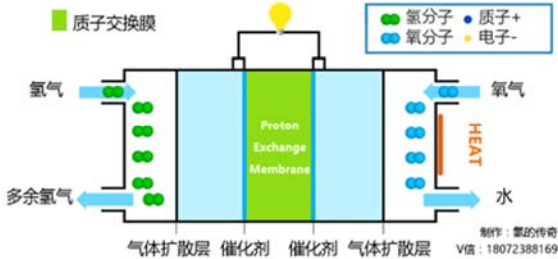
Table 1 The characteristics and properties of fuel cells

燃料电池类型	AFC 碱性燃料电池	PAFC 磷酸燃料电池	MCFC 熔融碳酸盐燃料电池	SOFC 固体氧化物燃料电池	PEMFC 质子交换膜燃料电池
燃料	纯氢	甲醇、天然气、氢	甲醇、天然气、煤气、氢	甲醇、天然气、煤气、氢	氢
氧化剂	纯 O <sub>2</sub>	氧气、空气	氧气、空气	氧气、空气	氧气、空气
电解质	KOH(水溶液)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (溶液)	Li/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	固体氧化物	质子交换膜
工作温度/℃	80	200	650	1000	85
比功率	35~105	120~180	30~40	15~20	340~1500
应用方向	短期飞船、航天飞机	洁净电站	洁净电站	洁净电站	军用潜艇、卫星、飞船

SodaS.R.

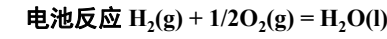
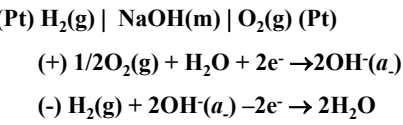
(-) 燃料 | 电解质 | 氧化剂 (+)

氢-氧燃料电池



SodaS.R.

氢-氧燃料电池 当电解质为碱性介质时

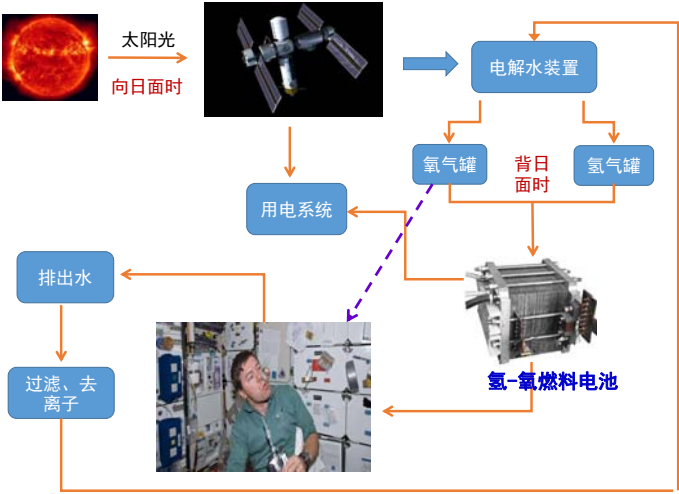


氢阳极交换电流可以很大, 氧阴极交换电流较小

Apollo宇宙飞船, 三组碱式, 电压 27-31V, 功率563-1420W  
产物H<sub>2</sub>O可以作为宇航员的生活用水。

SodaS.R.

57



SodaS.R.

普通热机与氢氧燃料电池比较

反应	$\Delta_r G_m^\ominus$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta_r H_m^\ominus$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	E (V)	热效率η
H <sub>2</sub> +1/2O <sub>2</sub> →H <sub>2</sub> O	-237.2	-285.9	1.229	0.83
CH <sub>4</sub> +2O <sub>2</sub> →CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	-580.8	-604.5	1.060	0.96
CH <sub>3</sub> OH+3/2O <sub>2</sub> →CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	-764.0	-764.0	1.222	0.93
C+O <sub>2</sub> →CO <sub>2</sub>	-394.4	-393.5	0.712	1.00

SodaS.R.

普通热机	燃料电池
化学能→热能→机械能 η <sub>实际</sub> =20%~30% 效率相对较低	化学能→电能→机械能 η <sub>实际</sub> >80% 效率相对较高
以烷烃做燃料不完全燃烧产生CO、NO <sub>x</sub> 、SO <sub>x</sub> 等酸性氧化物, 污染大气, 是酸雨的主要成因。	环境友好型电池, 产物仅为水, 无其他污染成分。产物水仍可继续利用。
比能量较低, 重量相对重	比能量较高, 重量相对轻
结构复杂, 化学转换成的热能容易散失, 需要冷却装置。	稳定性好, 可连续工作, 可积木式组装, 可移动

SodaS.R.



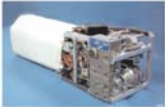
氢氧燃料电池的难点：——氢气的储存

- ◆液氢要求高压、低温，有危险性（氢气爆炸极限是4.0%~75.6%（体积浓度））
- ◆钢瓶储氢，可使用氢气只占钢瓶质量的1%，同样有危险性
- ◆研制储氢金属和其它储氢材料（金属氧化物，配位氢化物储氢，碳纳米管(CNTs)）
- ◆研制用太阳能制备氢气

**关键问题：**如何设计好氢电极和氧电极，使燃料离子化和电极反应能顺利进行，现采用Pt、Ag较贵.

用于航天事业，汽车工业，应急电源等。**是21世纪首选的清洁能源。**

表 2 燃料电池在航天上的应用  
Table 2 The example of application of fuel cell in space

燃料电池性能	双子座载人飞船	阿波罗登月飞船	航天飞机
外形			
类型	质子交换膜电池	碱性燃料电池	碱性燃料电池
任务时间/h	360	400	5000
最大输出功率/kW	1.000	2.295	16.000

第十章 电解与极化作用（作业）

章节	习题 P150
10.1	2
10.2	5, 6, 7
10.3	10, 12, 14, 15
10.4-5	20, 21, 22