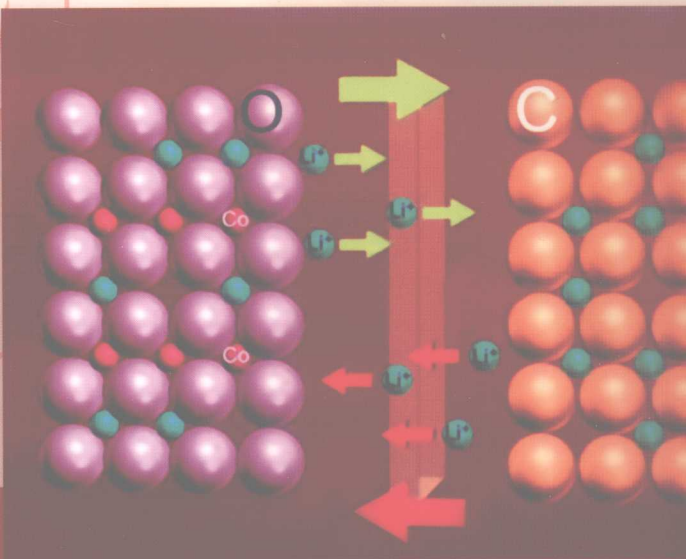
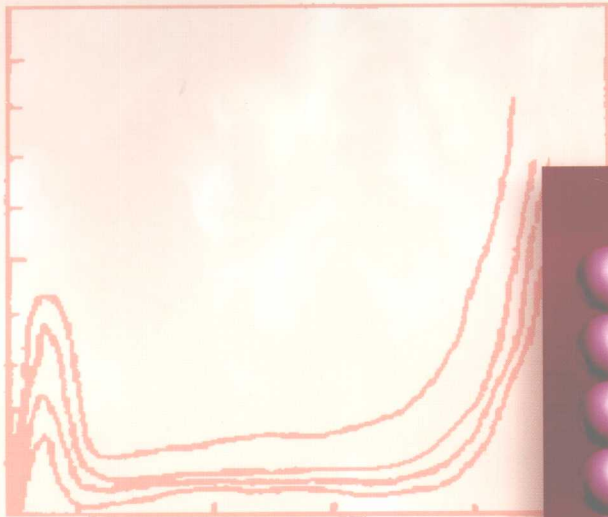


化学电源

程新群 主编



HUAXUE
DIANYUAN



化学工业出版社

本书主编为北京航空航天大学程新群教授。本书在编写过程中参考了国内外许多文献，在此表示衷心的感谢。本书在编写过程中得到了许多同行专家的指导和帮助，在此表示衷心的感谢。本书在编写过程中得到了许多同行专家的指导和帮助，在此表示衷心的感谢。

化 学 电 源

程新群 主编

图字 05-2008-119

化学工业出版社 北京 100088

ISBN 978-7-122-02111-1

I. 化... II. 程... III. 化学电源

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 101010 号

编 审 委 员
主 任 委 员
委 员

责任编辑
封面设计

出版发行：化学工业出版社（北京东城区青年湖南路13号）邮政编码：100088
印 刷：北京印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张18 字数421千字 2008年11月第1版第1次印刷



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在阐述电化学基本原理和化学电源基本概念的基础上,系统地讲述了各种主要化学电源的原理、结构和制造工艺,以及以电化学基本原理为基础的电化学电容器。全书共分12章,包括电化学理论基础、化学电源概论、锌锰电池、铅酸电池、镉镍电池、金属氢化物镍电池、锌银电池、锂电池、锂离子电池、燃料电池、电化学电容器以及电极材料和电池测试技术。本书注重理论联系实际,既适合高等院校相关专业作为教材使用,也适合相关工程技术人员作为参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学电源/程新群主编. —北京:化学工业出版社,
2008.6
ISBN 978-7-122-03361-1

I. 化… II. 程… III. 化学电源 IV. TM911

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第104930号

责任编辑:宋林青
责任校对:宋 玮

文字编辑:颜克俭
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:三河市延风印装厂

787mm×1092mm 1/16 印张18 字数451千字 2008年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:38.00元

版权所有 违者必究

序

哈尔滨工业大学的化学工程与工艺专业（电化学工程）已经有 48 年的历史，化学电源的教学与科研一直是我专业的主要发展方向。随着专业的发展也成长了一批优秀的中青年骨干教师。他们在教学与科研的第一线勤勤恳恳、努力拼搏，既取得了很好的业绩，也成为我们这个集体的中坚力量，这本书就是由程新群等八人集体编写而成的。

随着科学技术的不断发展及人们环境保护意识的不断增强，化学电源的作用越来越重要。由于可随机移动的仪器设备及便携电器越来越多，人们对高比能量、高比功率、高安全性化学电源的需求也越迫切；电动汽车的发展是历史的必然，它对化学电源的要求既迫切也高标准；可再生能源的利用离不开储能技术，化学电源储能是便捷高效的办法；利用燃料电池技术发电更是人们朝思暮想的事业。

化学电源的应用越来越广泛，角色也越来越重要。很多行业的科技人员及相关专业的学生都希望对化学电源有比较多的了解。化学电源这本书应该也是比较适宜的参考书。这本书较全面地介绍了各种化学电源的原理、结构、性能及制造工艺，也写入了与其相关的电化学原理及电化学测量技术。我想这本书一定会使更多人更好地了解和使用化学电源，也一定为化学电源在很多行业更好地应用发挥作用。

哈尔滨工业大学 史鹏飞
2008 年 6 月 5 日

前 言

经过 100 多年的发展,化学电源已经形成了一个庞大的家族,建立了完整的科技和工业体系。随着石油、煤炭等化石能源的日渐枯竭,化学电源作为高效率的能量转换装置越来越受到重视。各种各样的化学电源已成为人类社会能源供应中不可或缺的一部分,在航空、航天、舰艇、兵器、交通、电子、通讯、家用电器等行业处处都有化学电源的用武之地。科学技术的发展以及环境保护的需求,对化学电源的发展也不断提出更高的要求,对专业人才的需求也在增加,越来越多的高等院校和科研院所增设化学电源方面的课程、专业或开展了此类研究。虽然目前关于各类化学电源的专著不断出版,但是缺少针对其他相关专业人员学习化学电源的教材,本书的编写就是为了更好地满足这些人员学习化学电源知识的迫切需要。

本书内容既包括电化学基本原理和化学电源基本概念,也包括主要化学电源品种的工作原理、结构与制造工艺,以及以电化学基本原理为基础的新型储能装置——电化学电容器。近年来化学电源方面的新材料、新品种、新技术不断出现,因此在编写过程中,既考虑到技术及理论的成熟性,也兼顾了技术的发展与展望。

参与本书编写人员有赵力(第 1 章),程新群(第 2 章、第 5 章、第 6 章和第 12 章第 5 节),贾铮(第 3 章和第 12 章其余各节),戴长松(第 4 章),左朋建(第 7 章和第 8 章),王殿龙(第 9 章),杜春雨(第 10 章),袁国辉(第 11 章)。全书由程新群负责统稿。

在本书编写的过程中,编者参考了哈尔滨工业大学电化学工程专业理论电化学、化学电源工艺学、电化学测量等传统教学内容,部分文字、数据和图表引自国内外相关著作以及一些文献资料,在此向各位作者一并致以诚挚的谢意。

本书的编写得到了化学工业出版社的大力支持,在此表示衷心的感谢。

我们尽最大努力去完成本书,但是由于水平所限,书中不当之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编者

2008 年 5 月

目 录

第 1 章 电化学理论基础	1	2.5 化学电源中的多孔电极	38
1.1 电极电势与电池电动势	1	2.5.1 多孔电极的意义	38
1.1.1 电极/溶液界面的结构	1	2.5.2 两相多孔电极	39
1.1.2 绝对电极电势与相对电极电势	3	2.5.3 三相多孔电极	42
1.1.3 电极电势和电池电动势	4	第 3 章 锌锰电池	49
1.1.4 电池电动势与温度和压力的关系	6	3.1 概述	49
1.2 电化学反应的特点及研究方法	7	3.2 二氧化锰电极	50
1.2.1 电化学反应的特点	7	3.2.1 二氧化锰阴极还原的初级过程	50
1.2.2 电化学反应基本概念	8	3.2.2 二氧化锰阴极还原的次级过程	51
1.2.3 极化曲线及其测量方法	9	3.2.3 二氧化锰阴极还原的控制步骤	52
1.2.4 电极过程特征及研究方法	11	3.3 锌电极	52
1.3 电化学反应动力学	12	3.3.1 锌电极的阳极氧化过程	52
1.3.1 电极电势对反应速度的影响	12	3.3.2 锌电极的钝化	52
1.3.2 稳态极化的动力学公式	14	3.3.3 锌电极的自放电	53
1.3.3 多电子转移过程	16	3.4 锌锰电池材料	54
1.4 液相传质过程动力学	17	3.4.1 二氧化锰材料	54
1.4.1 液相传质的方式	17	3.4.2 锌材料	56
1.4.2 稳态扩散过程	18	3.4.3 电解质	57
1.4.3 电化学步骤不可逆时的 稳态扩散	21	3.4.4 隔膜	57
1.5 气体电极过程	21	3.4.5 导电材料	57
1.5.1 氢析出电极过程	22	3.4.6 锌膏凝胶剂	58
1.5.2 氧电极过程	23	3.5 锌锰电池制造工艺	58
第 2 章 化学电源概论	25	3.5.1 糊式锌锰电池	58
2.1 化学电源的发展	25	3.5.2 纸板电池	58
2.2 化学电源的分类	26	3.5.3 叠层锌锰电池	61
2.3 化学电源的工作原理及组成	26	3.5.4 碱性锌锰电池	61
2.3.1 化学电源的工作原理	26	3.5.5 可充碱性锌锰电池	63
2.3.2 化学电源的组成	27	3.6 锌锰电池的主要性能	64
2.4 化学电源的电性能	28	3.6.1 开路电压与工作电压	64
2.4.1 电池的电动势	28	3.6.2 欧姆内阻、短路电流和负荷 电压	65
2.4.2 电池的开路电压	29	3.6.3 容量及其影响因素	65
2.4.3 电池的内阻	29	3.6.4 储存性能	66
2.4.4 电池的工作电压	29	3.6.5 高温性能和低温性能	66
2.4.5 电池的容量与比容量	31	第 4 章 铅酸蓄电池	67
2.4.6 电池的能量与比能量	35	4.1 概述	67
2.4.7 电池的功率与比功率	36	4.1.1 铅酸蓄电池的发展	67
2.4.8 电池的储存性能与自放电	37	4.1.2 铅酸蓄电池的结构	68
2.4.9 循环寿命	38	4.1.3 铅酸蓄电池的用途	69

4.1.4	铅酸蓄电池的特点	69	5.4.2	镉电极的钝化与聚结	97
4.2	铅酸蓄电池的热力学基础	69	5.4.3	镉电极的充电效率与自放电	97
4.2.1	电池反应、电动势	69	5.4.4	镉电极材料	97
4.2.2	铅-硫酸水溶液的电势-pH图	70	5.5	密封镉镍电池	98
4.3	板栅	73	5.5.1	密封原理	98
4.3.1	板栅合金	73	5.5.2	密封措施	98
4.3.2	铅板栅的腐蚀	75	5.6	镉镍电池的电性能	100
4.4	二氧化铅正极	76	5.6.1	充放电曲线	100
4.4.1	二氧化铅的多晶现象	76	5.6.2	记忆效应	101
4.4.2	二氧化铅颗粒的凝胶-晶体形成理论	76	5.6.3	循环寿命	101
4.4.3	正极活性物质的反应机理	77	5.6.4	自放电	102
4.5	铅负极	78	5.7	镉镍电池的制造工艺	102
4.5.1	铅负极的反应机理	78	5.7.1	有极板盒式电极的制造	102
4.5.2	铅负极的钝化	79	5.7.2	烧结式电极的制造	103
4.5.3	负极活性物质的收缩与添加剂	79	5.7.3	黏结式电极的制造	106
4.5.4	铅负极的自放电	79	5.7.4	发泡式电极的制造	106
4.5.5	铅负极的不可逆硫酸盐化	81	5.7.5	纤维式电极的制造	107
4.5.6	高倍率部分荷电状态下铅负极的硫酸铅积累	81	5.7.6	电沉积镉电极的制造	107
4.6	铅酸蓄电池的电性能	82	5.7.7	密封镉镍电池的制造	108
4.6.1	铅酸蓄电池的电压与充放电特性	82	第6章 金属氢化物镍电池	109	
4.6.2	铅酸蓄电池的容量及其影响因素	82	6.1	概述	109
4.6.3	铅酸蓄电池的失效模式和循环寿命	84	6.2	MH-Ni电池的工作原理与特点	109
4.6.4	铅酸电池的充电接受能力	84	6.2.1	MH-Ni电池的工作原理	109
4.7	铅酸蓄电池制造工艺原理	85	6.2.2	MH-Ni电池的密封	110
4.7.1	板栅制造	85	6.2.3	金属氢化物-镍电池的特点	111
4.7.2	铅粉制造	85	6.3	储氢合金电极	111
4.7.3	铅膏的配制	86	6.3.1	储氢合金的性质	111
4.7.4	生极板的制造	87	6.3.2	储氢合金电极的电化学容量	113
4.7.5	极板化成	87	6.3.3	储氢合金的分类	113
4.7.6	电池装配	90	6.3.4	AB ₅ 型储氢合金	114
第5章 镉镍电池	91	6.3.5	AB ₂ 型储氢合金	115	
5.1	概述	91	6.3.6	储氢合金的制备	116
5.2	镉镍电池的工作原理	92	6.3.7	储氢合金电极的制造	117
5.2.1	成流反应	92	6.3.8	储氢合金电极的性能衰减	117
5.2.2	电极电势与电动势	92	6.3.9	储氢合金的表面处理技术	118
5.3	氧化镍电极	92	6.4	MH-Ni电池的性能	118
5.3.1	氧化镍电极的反应机理	92	6.4.1	MH-Ni电池充放电特性	118
5.3.2	氧化镍电极的添加剂	94	6.4.2	温度特性	119
5.3.3	氧化镍电极材料	95	6.4.3	内压	119
5.4	镉电极	96	6.4.4	自放电特性	120
5.4.1	反应机理	96	6.4.5	循环寿命	120
			第7章 锌氧化银电池	121	
			7.1	概述	121
			7.2	锌氧化银电池的工作原理	122
			7.2.1	电极反应	122
			7.2.2	电极电势与电动势	122

7.3	氧化银电极	123	9.2.4	磷酸亚铁锂	160
7.3.1	充放电曲线	123	9.2.5	其他正极材料	161
7.3.2	氧化银电极的自放电	125	9.3	锂离子电池的负极材料	162
7.4	锌负极	127	9.3.1	碳素材料	162
7.4.1	锌的阳极钝化	127	9.3.2	合金负极材料	163
7.4.2	锌的阴极沉积过程	129	9.3.3	其他负极材料	165
7.5	锌氧化银电池的电化学性能	129	9.4	锂离子电池的电解液	165
7.5.1	放电特性	129	9.4.1	有机溶剂	166
7.5.2	锌银电池的循环寿命	130	9.4.2	电解质盐	167
7.6	锌银电池结构与制造工艺	132	9.4.3	电解液添加剂	168
7.6.1	电极制备	132	9.5	聚合物锂离子电池	169
7.6.2	隔膜和电解液	134	9.5.1	聚合物锂离子电池的特点	169
7.6.3	电池装配	135	9.5.2	聚合物锂离子电池的结构	169
第8章	锂电池	137	9.6	锂离子电池的制造工艺	170
8.1	概述	137	9.6.1	极片制造	170
8.1.1	锂电池的发展与特点	137	9.6.2	电池的装配	171
8.1.2	锂电池分类	138	9.6.3	聚合物锂离子电池的制造	172
8.2	锂电池的电极与电解液	139	9.7	锂离子电池的性能	173
8.2.1	正极材料	139	9.7.1	充放电性能	174
8.2.2	锂负极	139	9.7.2	安全性	174
8.2.3	电解液	140	9.7.3	自放电与储存性能	177
8.3	Li-MnO ₂ 电池	144	9.7.4	使用和维护	177
8.3.1	Li-MnO ₂ 电池的特点及基本原理	144	第10章	燃料电池	179
8.3.2	Li-MnO ₂ 电池的结构与制备	145	10.1	燃料电池概述	179
8.3.3	Li-MnO ₂ 电池特性	146	10.1.1	燃料电池的发展历史	179
8.4	Li-SOCl ₂ 电池	147	10.1.2	燃料电池的工作原理	179
8.4.1	特点及基本原理	147	10.1.3	燃料电池的工作特点	181
8.4.2	Li-SOCl ₂ 电池的组成和结构	148	10.1.4	燃料电池的类型	181
8.4.3	Li-SOCl ₂ 电池的电化学特性	149	10.1.5	燃料电池系统的组成	182
8.5	Li-SO ₂ 电池	150	10.1.6	燃料电池的应用	183
8.5.1	基本原理	150	10.2	燃料电池的热力学基础	184
8.5.2	Li-SO ₂ 电池结构与制造工艺	150	10.2.1	燃料电池电动势	184
8.5.3	Li-SO ₂ 电池特性	151	10.2.2	燃料电池的理论效率	185
8.6	其他锂电池	152	10.3	燃料电池的电化学动力学基础	185
8.6.1	Li-(CF _x) _n 电池	152	10.3.1	燃料电池的极化行为	185
8.6.2	Li-I ₂ 电池	153	10.3.2	燃料电池的电极反应机理	186
第9章	锂离子电池	155	10.3.3	燃料电池的实际效率	189
9.1	概述	155	10.4	燃料电池所用的燃料	189
9.1.1	锂离子电池的发展史	155	10.4.1	氢气燃料的制备	190
9.1.2	锂离子电池的工作原理	155	10.4.2	氢气燃料的净化	192
9.1.3	锂离子电池的特点和应用	156	10.4.3	氢气燃料的储存	193
9.2	锂离子电池的正极材料	157	10.4.4	其他燃料	194
9.2.1	钴酸锂	157	10.5	碱性燃料电池	195
9.2.2	锰酸锂	158	10.5.1	简介	195
9.2.3	镍酸锂	160	10.5.2	碱性燃料电池的工作原理	195
			10.5.3	碱性燃料电池组件及其材料	196

10.5.4	碱性燃料电池的排水	197	10.11.4	阳极	225
10.5.5	碱性燃料电池的性能及其影响因素	197	10.11.5	锌空气电池的性能	226
10.6	磷酸燃料电池	199	第 11 章 电化学电容器		228
10.6.1	简介	199	11.1	概述	228
10.6.2	磷酸燃料电池的工作原理	199	11.2	电化学电容器与电池的比较	228
10.6.3	磷酸燃料电池的组成和材料	199	11.2.1	能量的存储形式	228
10.6.4	磷酸燃料电池的排水和排热	202	11.2.2	电容器和电池的电能存储模式比较	228
10.6.5	磷酸燃料电池性能	203	11.2.3	电化学电容器和电池运行机理的比较	229
10.7	熔融碳酸盐燃料电池	206	11.2.4	电化学电容器与电池能量密度的差别	229
10.7.1	简介	206	11.2.5	电化学电容器和电池充放电曲线的比较	230
10.7.2	熔融碳酸盐燃料电池的工作原理	207	11.2.6	电化学电容器和电池循环伏安性能的比较	230
10.7.3	电解质和隔膜	207	11.3	双电层电容及碳材料	232
10.7.4	电极	209	11.3.1	双电层模型及其结构	232
10.7.5	双极板	210	11.3.2	双层电容和理想极化电极	234
10.7.6	熔融碳酸盐燃料电池性能	210	11.3.3	非水电解质中双层的行为和 非水电解质电容器	234
10.8	固体氧化物燃料电池	211	11.3.4	用于电化学电容器的碳材料	235
10.8.1	简介	211	11.3.5	关于碳材料的双层电容	236
10.8.2	固体氧化物燃料电池的工作原理	212	11.3.6	影响碳材料电容性能的因素	237
10.8.3	电解质	213	11.4	法拉第准电容及氧化钌材料	239
10.8.4	电极	213	11.4.1	准电容 (C_{Φ}) 和双层电容 (C_{dl}) 的区分方法	239
10.8.5	双极板	214	11.4.2	用于电化学电容器的氧化钌 (RuO_2) 材料	240
10.8.6	电池结构类型	214	11.4.3	氧化钌的制备、充放电机理及电化 学行为	240
10.8.7	燃料电池性能	216	11.4.4	其他氧化物膜表现的氧化还原准电 容行为	242
10.9	质子交换膜燃料电池	216	11.5	导电聚合物膜的电容行为	243
10.9.1	简介	216	11.5.1	概述	243
10.9.2	质子交换膜燃料电池的工作 原理	216	11.5.2	导电聚合物与准电容有关的行为 及循环伏安曲线的形式	245
10.9.3	质子交换膜	217	11.5.3	以导电聚合物为活性材料的 电容器系统的分类	246
10.9.4	催化剂和电极	218	11.6	影响电容器性能的电解质因素	248
10.9.5	双极板和流场	219	11.6.1	水性电解质	248
10.9.6	水管理	220	11.6.2	非水电解质	248
10.9.7	质子交换膜燃料电池的性能	221	11.7	制备技术及评价方法	249
10.10	直接醇类燃料电池	221	11.7.1	用于碳基电容器电极的制备	250
10.10.1	简介	221	11.7.2	基于 RuO_x 的电容器 电极的制备	251
10.10.2	直接甲醇燃料电池的 工作原理	221			
10.10.3	甲醇氧化和电催化剂	222			
10.10.4	质子交换膜	223			
10.10.5	直接甲醇燃料电池的性能	223			
10.11	金属空气燃料电池	224			
10.11.1	简介	224			
10.11.2	锌-空气电池工作原理	224			
10.11.3	阴极	225			

11.7.3	电容器的装配	251	12.3.3	电池中循环伏安法的应用	261
11.7.4	电化学电容器的实验性评价	252	12.3.4	循环伏安法测定电极中反应物质的固相扩散系数	261
第12章 电极材料与电池性能测试		254	12.4	电化学阻抗谱技术	262
12.1	电极材料的电化学测试体系	254	12.4.1	电化学极化和浓差极化同时存在时的电化学阻抗谱	262
12.1.1	三电极体系	254	12.4.2	电化学阻抗谱的解析	263
12.1.2	复合粉末电极技术	254	12.4.3	电池中电化学阻抗谱的应用	264
12.1.3	粉末微电极技术	255	12.5	电池性能测试方法	266
12.2	电势阶跃法	256	12.5.1	充放电性能与容量测试	266
12.2.1	小幅度电势阶跃法	256	12.5.2	循环性能测试	268
12.2.2	极限扩散控制下的电势阶跃法	257	12.5.3	自放电与储存性能测试	269
12.3.3	电势阶跃法测定电极中反应物质的固相扩散系数	259	12.5.4	内阻测试	269
12.3	循环伏安法	260	12.5.5	内压测试	270
12.3.1	可逆电极体系的循环伏安曲线	260	12.5.6	温度特性测试	270
12.3.2	不可逆电极体系的循环伏安曲线	260	12.5.7	安全性能测试	271
			参考文献		272

第 1 章 电化学理论基础

1.1 电极电势与电池电动势

1.1.1 电极/溶液界面的结构

电极/溶液界面是电化学反应发生的场所，它的结构和性质对电极反应速度和反应机理有显著的影响。

1.1.1.1 双电层的形成与结构

将某种电极插入某溶液中，将形成一个两相界面，其结构和性质与孤立的相本体有很大的差别。这是由于某些带电粒子或偶极子发生了向界面的富集，使孤立相原有的电中性遭到破坏，形成了类似于充电的电容器的荷电层和与之相应的界面电势差，或叫相间电势。形成界面电势差的原因是由于电荷在界面分布不均匀，而造成不均匀的原因则有如下几种情况。

① 将某种电极插入某溶液中，电极一侧的金属离子或电子以及溶液一侧的离子将在两相间自发地转移，或者通过外电路向界面两侧充电，这样在界面两侧都出现了剩余电荷。而且两侧剩余电荷的数量相等，符号是相反的。由于静电力的作用（也叫静电吸附），它们便向电极表面聚集，形成了双电层，这种双电层叫离子双电层，离子双电层产生的电势差就叫离子双电层电势差，用 ϕ_q 表示。

下面以 Zn 电极插入 $ZnCl_2$ 溶液中的情况为例说明离子双电层的建立过程。作为一种金属晶体，Zn 电极是由固态晶格上的离子和自由电子组成的。金属中的 Zn^{2+} 和溶液中的 Zn^{2+} 在接触前往往具有不同的化学势。大家知道，体系中任何物质有从化学势高的状态向化学势低的状态转移的趋势。假若固体电极上 Zn^{2+} 的化学势 $\mu_{Zn^{2+}}^s$ 大于溶液中 Zn^{2+} 的化学势 $\mu_{Zn^{2+}}^l$ ，即 $\mu_{Zn^{2+}}^s > \mu_{Zn^{2+}}^l$ ，则一旦将 Zn 电极插入溶液中， Zn^{2+} 就会从电极上溶解下来进入溶液，即从化学势高的一相向化学势低的一相中转移，其转移的动力是 $\mu_{Zn^{2+}}^s - \mu_{Zn^{2+}}^l$ 。这样由于 e^- 留在电极上，使电极上出现了剩余的负电荷。电子再靠静电作用与溶液中的剩余正电荷 Zn^{2+} 相互吸引，排在电极 | 溶液 (M | S) 界面两侧，就开始形成离子双电层，并出现了相间电势差 ϕ_q 。 Zn^{2+} 的进一步迁移导致 $|\phi_q|$ 的增大，而 $|\phi_q|$ 的增大使 Zn^{2+} 向溶液中的转移受到抑制，使其迁移速度逐渐变小，而 Zn^{2+} 从溶液向电极上转移的速度则逐渐增大。当两者速度相等时， Zn^{2+} 在两相间的转移达到动态的平衡，即 Zn^{2+} 的净转移量为零， ϕ_q 也不再变化而保持一定值，这就形成了稳定的双电层和相间电势差。 Zn^{2+} 在两相间的转移达到动态平衡的条件是： Zn^{2+} 在两相中的电化学势相等。电化学势的表达式为：

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + Z_i e_0 \phi \quad (1-1)$$

$$\phi = \psi + \chi \quad (1-2)$$

式中， e_0 为电子电量； μ_i 为化学势； Z_i 为电荷量； ϕ 为内部电势； ψ 为外部电势； χ 为表面电势。

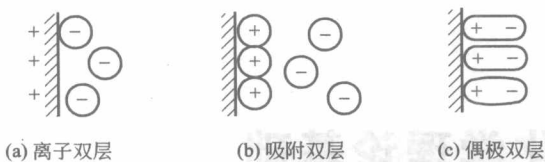


图 1-1 几种双电层示意

三种双电层的结构如图 1-1 所示。

通常 $M|S$ 界面电势差是上述过程共同作用引起的，双电层的总电势差为这三种双电层的电势差之和：

$$\phi = \phi_q + \phi_{ad} + \phi_{dip} \quad (1-3)$$

有关双电层理论认为，溶液一侧的剩余电荷既不是完全排列在电极表面，也不是完全均匀地分散在溶液中，而是一部分排在电极表面形成紧密层，其余部分按照玻耳兹曼分布规律分散于表面附近一定距离的液层中，形成分散层。双电层的电势分布应与电荷分布情况相对应，即：也可区分为紧密层电势和分散层电势，也即 $M|S$ 界面的电势差应为这两部分电势之和。 $M|S$ 界面的电荷分布和电势分布如图 1-2 所示。图中 d 为溶液中第一层电荷到电极表面的距离。 $x < d$ 的范围

内电势分布是线性的，即电势梯度为常数： $\left(\frac{d\phi}{dx}\right)_{x < d} = \text{常数} = \frac{4\pi q}{\epsilon}$ 。 d 点为分散层开始的位置，此处的平均电势为 ψ_1 （下角标“1”表示一个水化离子半径）。在分散层中，异号电荷的存在使电力线数目迅速减少，电场强度即电势梯度也随之减少，电势由 ψ_1 逐渐下降到 0，电势梯度也降为 0。因此，把 ψ_1 叫做分散层电势或 ψ_1 电势，紧密层电势差为 $\phi - \psi_1$ ，总的双电层电势差为两者之和，即 $\phi = (\phi - \psi_1) + \psi_1$ 。

上述关于双电层的理论对一些界面现象、性质及影响因素等可以给予较好的解释，这些解释与一些实验结果能够较好地吻合，但也存在一些问题，由此 Bockris 对紧密层作了进一步的研究。

1.1.1.2 有关紧密层问题

Bockris 等人提出：在电极表面，有一层可定向吸附的水分子偶极层，这个水化层至少是单分子层。他们认为：大多数的阳离子，由于水化自由能较高，或者说与水分子缔合强度较大，不易脱出水化球并冲破表面水分子层。这种情况下，双层的紧密层结构如图 1-3 所示。就是说，水化的正离子最终并不是与电极直接接触，两者之间存在着一层定向排布的水分子，这样形成的紧密层， d 值比较大，称为外紧密层。而当电极表面荷正电，溶液一侧剩余电荷为水化阴离子时，阴离子与水的缔合强度较小，靠近电极表面时很容易脱掉部分 H_2O ，甚至排挤开电极表面的水分子层直接靠在电极表面。这样形成的紧密层， d 值较小，称为内紧密层，其结构如图 1-4 所示。如果阴离子是可以和电极发生短程相互作用的，那么这时“短程”（几个埃）这一前提就具备了，也就是可以发生特性吸附了。发生特性吸附时，界面的电荷分布和电势分布将与前面的结果明显不同，如图 1-5 所示。此时溶液一侧阴离子

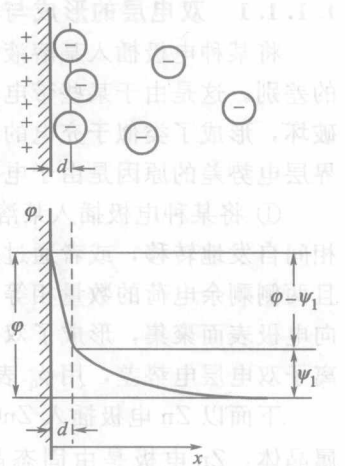


图 1-2 电极/溶液界面上电荷及电势的分布情况

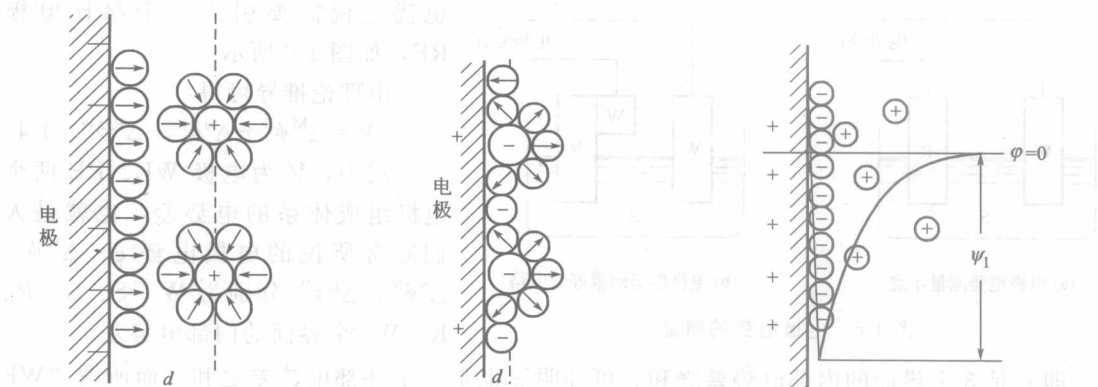


图 1-3 外紧密层结构示意图

图 1-4 内紧密层结构示意图

图 1-5 特性吸附时的界面电荷和电势分布

的剩余量大于电极一侧正电荷的剩余量, 这种现象就叫阴离子在电极表面的超载吸附。当出现超载吸附时, 双电层实际上具有“三电层”的性质。可以看出, 超载吸附只能改变紧密层和分散层电势差的大小或符号, 改变电势分布, 但不能改变整个相间电势差。

一般情况下, 卤素离子 (F^- 除外) 会在电极表面发生特性吸附, 形成三电层。个别的水化程度较低的无机阳离子如 Tl^+ 等也能在电极表面发生特性吸附。

1.1.1.3 影响双电层结构的因素

决定双电层结构的是静电作用与热运动。因此, 凡能够影响静电作用和热运动的因素都将影响到双电层结构, 或者说影响电势的分布。

① 浓度的影响。当 φ 等其他条件一定时, 溶液浓度越小, 双电层分散排布的趋势就越大, ψ_1 在 φ 中所占比例就越大。溶液浓度小到一定程度时, $\varphi \approx \psi_1$ 。溶液浓度越大, 双电层紧密排布的趋势就越大, 紧密层电势 ($\varphi - \psi_1$) 在 φ 中所占的比重将越大。溶液浓度大到一定程度时, $\psi_1 \approx 0$ 。

② 温度的影响。温度升高, 离子热运动加剧, 导致双电层趋于分散排布; 温度较低时, 热运动则较平缓, 这时稍有静电力就可以将离子吸引到电极表面, 双电层趋于紧密排布。

③ 电极电势的影响。电极电势远离零电荷电势时, 电极表面与溶液中离子之间的静电作用增强, 使双电层趋向紧密排布; 电极电势在零电荷电势附近时, 静电作用较小, 双电层趋于分散排布。这里的零电荷电势指电极表面剩余电荷为零时的电极电势, 用 φ_0 表示。

④ 溶液组分与电极间相互作用的影响。如果溶液中含有可以在电极表面特性吸附的离子, 则该离子易于和电极紧密结合, 甚至可以脱掉水化膜, 并穿透电极表面的水化层, 直接靠在电极上, 形成内紧密层。

1.1.2 绝对电极电势与相对电极电势

正是由于在电极/溶液界面形成了一定的电荷分布, 从而也就产生了相间电势差, 这个电势差可以理解为该电极的绝对电极电势。

在电化学中经常遇到相互接触的两相之间的电势差, 往往要测一个研究电极 WE 在某溶液中的电极电势。而测得的 φ 并不是电极、溶液两相接触产生的绝对电势差 $\Delta^M \phi^S$ 。到目前为止, 相接触的两相之间的绝对电势差 $\Delta^M \phi^S$ 仍是不可测的, 也是无法通过计算得到的。人们目前所说的某一电极的电极电势是该电极体系相对于另外一电极体系的相对电极电势,

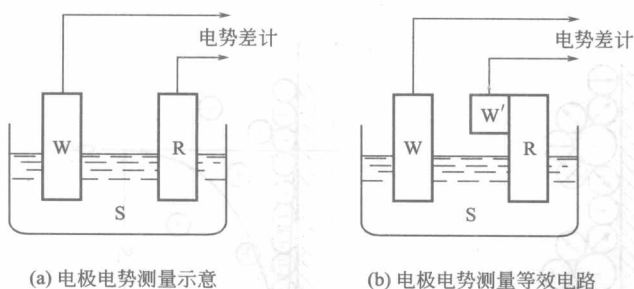


图 1-6 电极电势的测量

也就是说需要引入一个参比电极 RE, 如图 1-6 所示。

由理论推导可得:

$$V = \Delta^M \phi^S + \Delta^S \phi^R + \Delta^R \phi^W \quad (1-4)$$

式中, V 为电极 WE、RE 两个电极组成体系的电势差, 也就是人们通常所说的电极电势 φ ; $\Delta^W \phi^S$ 、 $\Delta^S \phi^R$ 、 $\Delta^R \phi^W$ 分别为 $W | S$ 、 $S | R$ 、 $R | W$ 3 个界面的内部电势差。

即 φ 是 3 个界面的内部电势差之和。可证明 φ 也是 3 个外部电势差之和。而所谓“WE 的电极电势”既不是研究电极与溶液接触产生的界面绝对电势差, 也不是 $W | S$ 与 $R | S$ 两个界面绝对电势差之和, 而是 3 个界面绝对电势差之和, 只是约定俗成地称其为“某电极相对于某参比电极的电极电势”。就是说, φ 本质上是一种相对的电极电势 (或称相对电势差), 而不是绝对电势差。 φ 的物理意义可理解为电子从 W 到 W' 相转移过程中所做的电功, 或电子从 $\bar{\mu}$ 较高的相转到 $\bar{\mu}$ 较低的相所做的电功。

在式(1-4)中, 参比电极是不极化电极, 即 $R | S$ 界面的电势差是一定值。所以有:

$$\Delta^S \phi^R = \text{常数} \quad (1-5)$$

而当 WE 和 RE 电极材料不变时, $\Delta^R \phi^W$ 一项也为常数, 从而有:

$$\varphi = \Delta^W \phi^S + \text{常数} \quad (1-6)$$

当 WE 发生极化时, 电势的改变量, 即过电势为:

$$\Delta \varphi = \Delta(\Delta^W \phi^S) \quad (1-7)$$

就是说, 相对电势差的改变量等于研究电极绝对电势差的改变量。显然, 绝对电势差不可测, 但绝对电势差的改变量 $\Delta(\Delta^W \phi^S)$ 是可测的。这一结论对研究界面性质随 $\Delta^W \phi^S$ 的变化是十分重要的。

1.1.3 电极电势和电池电动势

当通过一个可逆电池中的电流为零时, 电池两端的电势差称为电池的电动势, 用 E 表示。对于可逆电池, 其电池电动势的数值是与电池反应的自由能变化相联系的。一个能自发进行的化学反应, 若在电池中等温下可逆地进行, 电池以无限小的电流放电即可做最大有用电功, 有用电功等于电池电压与放电电量的乘积。所以有:

$$\Delta G = -nFE \quad (1-8)$$

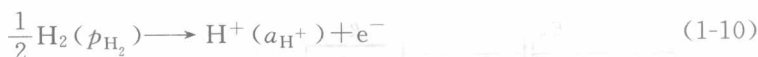
在标准状态下, 有:

$$\Delta G^\ominus = -nFE^\ominus \quad (1-9)$$

式中, ΔG 为 Gibbs 自由能的变化; ΔG^\ominus 为标准态时 Gibbs 自由能的变化; n 为电子转移数; E 为电池电动势; E^\ominus 为标准态时电池电动势。

根据 IUPAC 的规定, 用标准氢电极 (SHE) 作为负极与待测电极作为正极组成电池, 这一电池电动势就是待测电极的相对电极电势, 用 φ 表示。若待测电极处于标准状态 (25°C, 反应物和产物的活度为单位活度) 下则称为标准电极电势, 用 φ^\ominus 表示。

这里的作为电势测量标准的标准氢电极是世界上一致通用的基准电极, 规定其电极电势为零, 其上进行电化学反应为:



标准氢电极是一块镀了铂黑的铂片, 浸入 H^+ 的溶液中。在一定的温度下, 当氢离子活度等于 1mol/L 、通入溶液的氢气压力为标准压力 $p^\ominus = 101325\text{Pa}$ 时, 达到平衡状态后, 这个电极就是标准氢电极。它的电化学性能是十分稳定的。对于任意给定的电极, 使其与标准氢电极组合为原电池且以标准氢电极作为负极, 则该电池的电动势即为给定电极的电极电势。例如若给定的电极为铜电极, 则该电池的电动势为铜电极的电极电势。若溶液中 Cu^{2+} 的活度为 1, 即 $a_{\text{Cu}^{2+}} = 1\text{mol/L}$, 则该电池的电动势为铜电极的标准电极电势。

对于任意给定的一个电极, 其电极反应可表示为:



其平衡电极电势可采用标准氢电极测量得到, 也可通过计算得到, 计算式为:

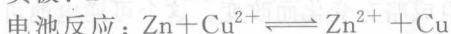
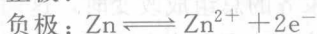
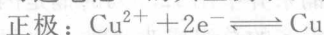
$$\varphi_e = \varphi^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (1-12)$$

式中, φ_e 为平衡电极电势; z 为电子转移数; a_{O} 为氧化态粒子的活度; a_{R} 为还原态粒子的活度。

这便是著名的能斯特 (Nernst) 公式, 它给出了电极的平衡电极电势与氧化态和还原态粒子的活度以及温度的关系, 是电化学领域重要的公式之一。通过该式, 可以计算出任意电极的平衡电极电势, 进而可以计算出任意两电极构成的电池的电动势。

例如, 丹尼尔电池是由铜、锌两个可逆电极组成的电池, 早年由英国化学家 J. F. Daniel 提出, 它可表示为 $\text{Cu} | \text{CuSO}_4 | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$ 。

该电池反应可正逆向进行, 但电池内部存在液体接界 ($\text{CuSO}_4/\text{ZnSO}_4$), 界面的电荷迁移并不可逆。实验室中常用盐桥连接两液相以消除液接电势, 使该电池的电动势测量较易重现, 常视作“可逆电池”的典型例子。该电池的电极及电池反应如下所述。



电池的电动势为:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} \\ &= \left(\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Cu}}} \right) - \left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn}}} \right) \\ &= \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \times a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}} \times a_{\text{Cu}}} \\ &= E^\ominus + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}} \times a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}^{2+}} \times a_{\text{Cu}}} \end{aligned} \quad (1-13)$$

因此, 电池的电动势也可理解为两个电极的平衡电极电势之差。

此外, 电池的电动势还可通过对消法测量得到。用伏特计直接测量原电池的电动势不能得到正确的结果。因伏特计与电池接通后, 由于电池中发生了化学反应, 有电流流出, 电池中溶液的浓度不断改变, 因而电动势也会有变化。此外, 电池本身也有内电阻, 因此用伏特计量出的只是电极上的电势降而不是电池的电动势。

要正确测定一个电池的电动势, 必须在没有电流或仅仅有极小电流通过的情况下进行, 一般采用对消法, 亦称补偿法。即用一个大小近似相等而方向相反的工作电池并联相接, 具体线路如图 1-7 所示。AB 为均匀的电阻线, E_w 为工作电池, 经 AB 构成一个通路, 在 AB 线上产生了均匀的电势降。D 为双刀双向开关, E_s 为已知的标准电池, E_x 为待测电池,

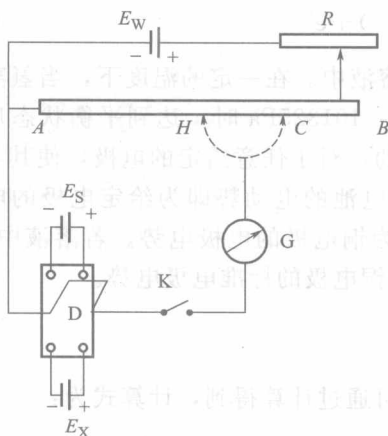


图 1-7 对消法测量电动势示意

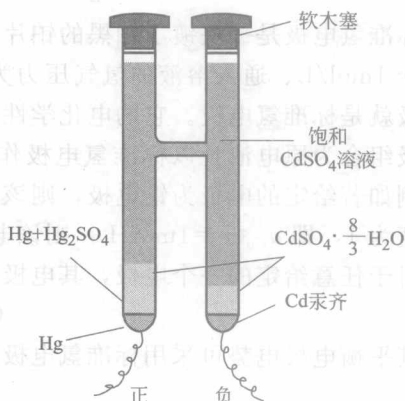


图 1-8 韦斯顿标准电池示意

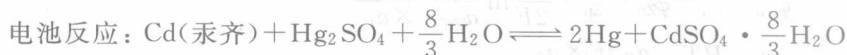
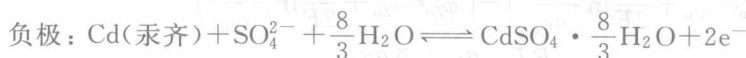
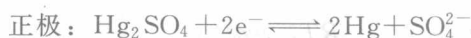
E_S 、 E_X 与 E_W 并联， G 为检流计。当双刀双向开关向上时，与 E_S 相通，移动滑动接触到 H ，恰使检流计中没有电流通过， AH 线段的电势差等于标准电池的电动势 E' 。将双刀双向开关向下与待测电池 E_X 相通，移动滑动接触到 C ，使检流计中无电流通过，此时电池的电动势恰好和 AC 线段所代表的电势差相同而方向相反。由于电势差与电阻线的长度成正比，待测电池的电动势为：

$$E_X = E' \times \frac{AC}{AH} \quad (1-14)$$

电池电动势测量必须要有标准电池，常用的标准电池是 Weston (韦斯顿) 标准电池，其结构如图 1-8 所示。在 Weston 标准电池中负极不是用纯金属镉，而是镉汞齐。使用纯金属镉会因为表面机械处理不一致，造成电极电势有波动。镉汞齐中用 12.5% 的镉是因为在此组成附近，镉汞齐成为固熔体与液态溶液的两相平衡，当镉汞齐的总组成改变时，这两相的组成并不改变，所以电极电势不会因为汞齐中的总组成略有变化而改变。这个可逆电池可表示如下：



该电池电极反应如下所述。



Weston 标准电池除了电动势稳定外，另一个的优点是电池的温度系数很小。美国 Wolff 提出的计算不同温度下 Weston 电池电动势的公式为：

$$E = 1.018646 - [40.6(T-293) + 0.95(T-293)^2 - 0.01(T-293)^3] \times 10^{-6} \text{ V}$$

我国在 1975 年也提出了计算不同温度下 Weston 电池公式，该公式的计算值与实验值仅差 $1\mu\text{V}$ ($293\text{K} \pm 5\text{K}$)。

$$E = E_{293\text{K}} - [39.94(T-293) + 0.929(T-293)^2 - 0.009(T-293)^3 + 0.00006(T-293)^4] \times 10^{-6} \text{ V}$$

1.1.4 电池电动势与温度和压力的关系

温度和压力的变化会对电池的电动势产生影响。

由

$$dG = -SdT + Vdp$$

可知

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$$

即

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = -\Delta V$$

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF}$$

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF}$$

所以电池电动势的温度系数取决于电池反应熵变的符号。同时,若电池反应中无气体参与,则电池电动势的温度系数一般是很小的,由此得到电池电压与温度的关系式为:

$$E = E_{298K} + \frac{(T-298)\Delta S}{nF}$$

对于无气体参与的电池反应,电池的电动势基本上与压力无关。但当电池反应中气体的物质的量发生变化,则不能忽略压力的影响。

$$E = E_p^\ominus - \frac{1}{nF} \int_{p^\ominus}^p \Delta V dp$$

此时有:

显然,对于不同体系,压力影响不同,需具体分析。

1.2 电化学反应的特点及研究方法

在20世纪70年代,国际电化学年会电对电化学做了明确的定义:电化学是研究第一类导体与第二类导体的界面及界面上所发生的一切变化的科学。

第一类导体指电子导体,包括金属材料以及石墨等非金属材料,在电极/溶液体系中,电极就是第一类导体。第二类导体指离子导体,包括水溶液、非水溶液、固体电解质、熔融盐等,在电极/溶液体系中,电解质就是第二类导体。

电化学反应是在这两种导体的相界面上发生的。当电化学反应发生时,界面上将发生电子的转移,界面附近发生物质的传递,反应物或产物还有可能在电极表面发生某种转化。此外界面结构、性质将对反应产生很大影响。这些方面都是电化学的研究对象。

1.2.1 电化学反应的特点

电化学反应是一种氧化还原反应,但与一般的氧化还原反应不同,其特点如下所述。

① 电化学反应是一种特殊的氧化还原反应。电化学反应的特殊性在于氧化、还原两反应是在不同的位置上进行,即在不同的界面上发生的,在空间上是分开的。而基础化学中所了解的氧化还原反应则没有这种限制,常常是氧化态粒子和还原态粒子通过碰撞交换电荷,在同一地点完成氧化还原过程。

② 电化学反应是一种特殊的异相催化反应。电化学反应发生在两类导体的界面,固相为电极,电极具备催化性质,但催化性质与电极电势有关。在有些情况下,当电极电势变化1~2V时,电极反应速度可变化10个数量级。并且电极电势连续可变,所以催化性质也是连续可变的。

③ 氧化反应和还原反应是等当量进行的,即得电子数与失电子数相同。

④ 氧化反应和还原反应互相制约,又各具独特性。制约性体现在两个反应同时进行,