

第 18 篇 化学电源与物理电源

主编单位:

山 东 大 学

编写单位:

第四机械工业部一四一八所

沈 阳 蓄 电 池 研 究 所

主 编:

淳于宝珠

编 写 人:

雷佩琼 陈孔东 陈貽麟

31628 / 5205

常用符号表

a ——活度	t ——时间
d ——比重	U ——电压
E ——电动势	x ——波美度
E^0 ——标准电动势	W ——比能量
G ——电导	η ——过电位
I ——电流强度	η^a ——阳极过电位
j ——电流密度	η^k ——阴极过电位
l ——导体长度	η_c ——浓差极化
m ——质量	η_w ——电化过电位
n ——电极反应得失电子数	ρ ——电阻率
P ——比功率	σ ——电导率
R ——气体常数	φ ——电极电位
S ——导体横截面积	φ_e ——平衡电极电位
T ——绝对温度	φ^0 ——标准电极电位

第1章 化学电源的电化学原理

化学电源是一种把化学能直接转变为电能的装置,简称电池。它的结构主要是由两个分离的电极或导电板浸在电解质里,一般都用多孔绝缘板(隔板)相互隔开。依电解质对电极所起的化学反应不同,进行还原反应的电极称为负极,起氧化反应的电极称为正极。当外电路接通两极时,氧化和还原就在电极上进行,电极上的活性物质,就分别被氧化或还原。电池的电解质通常用电离度大的物质,一般是酸、碱或盐的水溶液,但亦有用溶有电解质的有机或无机溶剂、溶有盐类的液氨、熔融盐或离子导电性好的固体物质,作为有效的电池电解质。

1 分类、特点和用途

1.1 原电池

电池的氧化和还原反应的可逆性很差,放电后,一般不能用充电方法使两极活性物质恢复初始状态,即不能重复使用的,这种电池,称为原电池或一次电池。原电池使用方便,价格较低廉,凡要求功率不大,放电时间长或间歇使用的,一般均采用原电池。生产最早,使用最广的是锌-锰干电池,迄今产量仍占首位。后来陆续研制成锌-汞、镉-汞、碱性锌-锰、镉-锰以及锌-空气等原电池。锌-汞电池比能量高,镉-汞电池贮存寿命长,碱性锌-锰电池低温性能较好,镉-锰、锌-空气电池的比能量较干电池为高。所以它们已在通信、照明、夜视、引爆以及医疗等方面得到广泛使用。

1.2 蓄电池

电池的氧化和还原反应的可逆性很高,放电后用充电方法可使两极活性物质恢复初始状态,可重复使用的,这种电池称为蓄电池或二次电池。蓄电池依电解质的化学性质分为酸性和碱性两种。凡需要较大功率,并有充电设备,可以使电池长期循环使用的地方,均可采用蓄电池。酸性蓄电池仅有铅-二氧化铅蓄电池一种(下称铅蓄电池);常用的碱性蓄电池有镉-镍、锌-银以及镉-银蓄电池等。铅蓄电池

比能量低,价格较廉,产品品种多,产量也大。镉-镍、铁-镍蓄电池比能量亦不高,但维护容易,寿命较长,结构坚固,不易损坏;锌-银、镉-银蓄电池价格昂贵,维护较难,寿命较短,但比能量高,可用大电流放电。蓄电池应用于车辆和飞机启动,舰艇的应急动力,卫星电源以及工业通信等许多方面。

1.3 贮备电池

由于近代武器上要求贮备期长,而在需要时能立即供电。原电池和蓄电池的贮存寿命均不符合要求,于是发展了贮备电池(或称自动激活电池)。贮备电池通常分为两类:一类是把电池的电解质用另一容器贮存,不与电极接触,在需要时才借激活机构把电解质充入电池而活化。另一种是采用固体盐类为电解质,常温下没有离子电导,而在需要时进行加热至数百度高温,电解质即熔融而使电池活化,这种电池又称为热电池。它们可长期贮备,用作导弹电源、鱼雷动力等方面。最常用的第一类电池有:锌-银、铅-二氧化铅以及镉-氯化银(氯化铜)等电池。第二类有钙-铬酸钙、镉-五氧化二钒电池等。

1.4 燃料电池

电池的活性物质为不同的可燃性气体,分别贮存在电极之外,使用时才连续不断地分别供给正、负电极,使产生燃烧作用,同时不断地排除反应生成物,使成为可长期连续工作的电池,这种电池称为燃料电池。一定功率的电池,体积和重量是固定的,需要长时间供电时,只需增大燃料容器,增加燃料重量就可以了。而且它有转换效率高、无噪音、不排出有害气体等优点。燃料电池比较成熟的有:氢-氧、肼-空气、甲醇-空气、肼-过氧化氢等。它们采用的电解质有碱性(氢氧化钾)和酸性(磷酸或硫酸)两种。它们有的已应用于宇航、遥远地区的气象站、中继站以及深潜艇探测等。

1.5 发展中的新型化学电源

化学电源的发展,还不能满足近代新技术对电

源更轻、更小、供给更多电能的要求。新型电源的研究正向高能方面发展。新的高能电源可分三类:

(1) 有机电解质和无机电解质锂电池:如锂-氟化镍、锂-氧化汞、锂-氯化铜、锂-氟化碳和锂-亚硫酸氯等。

(2) 高温熔融盐电解质电池:如锂-氯、锂-硫、镁-氧化铜等。

(3) 固体电解质电池:如锂-碘和以碘化银作电解质的银-碘电池等。它们的比能量虽不高,但体积可以做得很小,而且寿命很长。

上述电池,可作为通信、车辆动力、小型化技术装备、射线探测器、心脏起搏器、电子手表以及助听器等的电源。

2 电解质溶液的电导

2.1 电解质溶液的导电机构

电解质溶液的导电机构可用铅蓄电池的充电过程作例(见图18-1-1)。用导线将两电极连接在直流电源B上,与外电源B的正端(+)相连的为电池的正极;与外电源B的负端(-)相连的为电池的负极。将电路闭合时,在导线上就有电流流过,电池外部导电过程是电流从正极流入电池,再从电池负极流出。在电池内电解质溶液的导电过程是由离子的迁移来实现的。图18-1-1中的铅蓄电池充电过程说明,从硫酸(H_2SO_4)溶液中电离出来的阳离子(H^+)和阴离子(SO_4^{2-}),在两极间进行定向的移动,阳离子(H^+)向着阴极迁移,阴离子(SO_4^{2-})向着阳极迁移;同时,在两极上发生了电化学反应。

阴极上的还原反应:



阳极上的氧化反应:

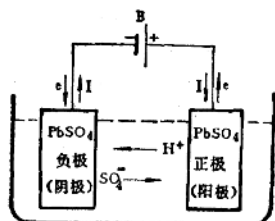
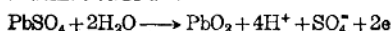


图18-1-1 电解质溶液导电示意图
(铅蓄电池的充电过程)

由此看出,铅蓄电池充电过程中,阳极上生成氢离子(H^+),阴极生成硫酸根(SO_4^{2-}),所以,铅蓄电池充电时,硫酸溶液(H_2SO_4)的浓度增高了。

2.2 电解质溶液的导电能力——电导率

导体的导电能力大小用电阻或电导表示。实验结果表明,电解液的电阻也服从:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad \Omega \quad (18-1-1)$$

式中 R ——电阻 Ω

ρ ——电阻率 $\Omega \cdot cm$

l ——导电长度 cm

S ——导电横截面积 cm^2

电导是电阻的倒数,其相应的电导为:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \sigma \cdot \frac{S}{l} \quad U \quad (18-1-2)$$

式中 σ ——电导率 U/cm

从(18-1-2)式可看出,当 $S=1$ 厘米², $l=1$ 厘米时, $G=\sigma$ 。所以电解液的电导率是面积为1厘米²,距离为1厘米的两电极间的溶液所具有的电导。它常用来比较各种电解液的导电能力。

2.3 电解液的电导与溶液浓度、温度的关系

电解液电导率的大小不仅与单位体积中所含离

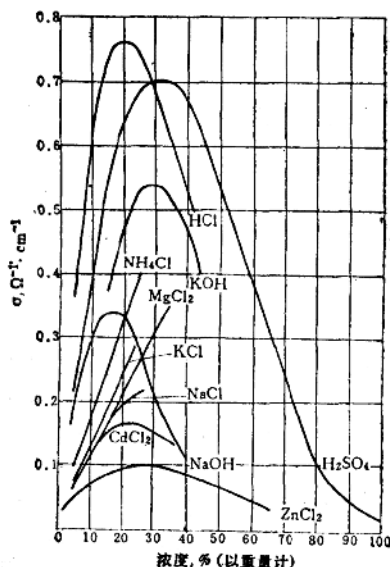


图18-1-2 电解液电导率与浓度的关系(18°C)

子的数目有关,而且还与离子迁移的速度和离子所带电荷的数目有关。图 18-1-2 是在 18°C 时由实验测出的几种不同电解液电导率与浓度的关系。可以看出,溶液的电导率随浓度的增大而增大,但一般在某一中间浓度有一电导率的最大值,然后它随浓度的增加而降低。这说明,达到一定的浓度之后,由于离子间的相互吸引的影响使电导率减低。

电解液的电导率随温度的升高而增大,因为温度升高使溶液的粘度变小,离子移动的阻力减少,因而电导率增大。

电解液电导率的数值是我们选择电池用电解液的重要依据之一。化学电源要求内阻小,即电解液要有较大的电导率,所以一般将硫酸和氢氧化钾,分别作为铅蓄电池和碱性蓄电池中的电解液。其浓度也大多采用在其电导率的最大值附近。

2.4 电池中电极的命名

电池中电极的命名有两种,一种是依其电流的方向为依据的,电流是从高电位流向低电位,电位相对高的为正极,电位相对低的为负极。另一种是以电池内部电极反应的性质为依据的,凡是在电极上发生氧化反应而放出电子的电极称为阳极,发生还原反应而获得电子的电极称为阴极,用以标明电解质溶液中离子迁移的趋向。在电池行业中,常用正极与负极来标志外部电极,以便于用户接线。而在分析其内部反应和电离作用时,常用阳极和阴极名称,以判断离子迁移的方向。(在充电或放电时,阴阳极的名称要依电流的方向不同而变换的)。二种命名互相为用的。见表 18-1-1。

表 18-1-1 电池中电极的命名

电 极	充 电	放 电
正 极	发生氧化反应,称阳极	发生还原反应,称阴极
负 极	发生还原反应,称阴极	发生氧化反应,称阳极

3 法拉第电解定律、电化当量

3.1 法拉第电解定律

法拉第电解第一定律:在电解过程中,电极上析出产物的质量,和电解中通入电流的量成正比。

法拉第电解第二定律:各电极上析出产物的量,与各该物质的当量成正比。

法拉第电解定律是指电池内的电量与电极上发生化学变化物质的量的关系。根据法拉第电解定律可由理论上计算电池放出一定电量时所需活性物质的质量,为改进电池性能、提高活性物质利用率指出了方向。

实验结果表明,电极上生成(或消耗)“1克当量”的任何物质所需(或产生)的电量为 96520 库仑。这一电量称为法拉第常数,即 $F=96520\text{C}$ 。(这一常数在国际单位制中表现为 1 千克当量物质的生成(或消耗)所需的电量,即: $F=96520 \times 10^3\text{C/mol}$)

法拉第定律可用下式来表示:

$$n = \frac{It}{F} = \frac{Q}{F}$$

或

$$Q = It = nF \quad (18-1-3)$$

式中 Q ——通过电池的电量或产生的电量 C

I ——电流强度 A

t ——时间 s

n ——电极上生成(或消耗)的物质克当量数。

电池行业中,电池的容量常用安培小时(简称 $\text{A}\cdot\text{h}$)这一单位来表示的,即一安培电流通过一小时所流过的电量。安时与法拉第之间的关系如下:

$$1F = \frac{96520}{3600} = 26.8 \text{ A}\cdot\text{h}$$

3.2 电化当量

产生一安时的电量所消耗的某一物质的质量,称为该物质的“电化当量”。表 18-1-2 和表 18-1-3 列出一些物质的电化当量。

3.3 法拉第定律在化学电源中的应用

法拉第定律可为设计电池、计算活性物质质量提供理论根据。以设计 3-Q-84 汽车型铅蓄电池所需正极(PbO_2)和负极(Pb)的活性物质质量为例:

查表 18-1-2 和表 18-1-3 可知,要获得一安时的电量,正极上必须有 4.4601 克的二氧化铅参与反应,负极上必须有 3.866 克的海绵状铅参与反应。又知汽车型的正负极板的实际利用率分别约为 45% 和 50%。按 10 小时放电率,每片极板容量按 14 安时计算,则:

表 18-1-2 电化当量

离子	当量	价数	电化当量		离子	当量	价数	电化当量	
			mg/C	g/A·h				mg/C	g/A·h
Li ⁺	6.94	1	0.0719	0.2589	Pb ⁺⁺	103.61	2	1.074	3.866
Na ⁺	22.997	1	0.2383	0.8530	Sb ⁺⁺⁺	40.59	3	0.4207	1.514
K ⁺	39.096	1	0.4052	1.4537	Bi ⁺⁺⁺	69.67	3	0.7221	2.5995
Rb ⁺	85.48	1	0.8859	3.189	H ⁺	1.008	1	0.01045	0.0376
Cs ⁺	132.91	1	1.3775	4.9591	O ⁻	8.00	2	0.08290	0.2985
NH ₄ ⁺	18.04	1	0.1870	0.6731	OH ⁻	17.008	1	0.1763	0.6346
NH ₃	17.03	1	0.1765	0.6354	H ₂ O	9.008	—	0.09336	0.3361
Be ⁺⁺	4.51	2	0.04674	0.1683	F ⁻	19.00	1	0.1969	0.7089
Mg ⁺⁺	12.16	2	0.1260	0.4537	Cl ⁻	35.46	1	0.3675	1.323
Ca ⁺⁺	20.04	2	0.2077	0.7477	Br ⁻	79.92	1	0.8233	2.982
Sr ⁺⁺	43.82	2	0.4542	1.6350	I ⁻	126.91	1	1.15153	4.735
Ba ⁺⁺	68.68	2	0.7118	2.562	ClO ₃ ⁻	83.46	1	0.8650	3.114
Al ⁺⁺⁺	8.99	3	0.0932	0.3354	BrO ₃ ⁻	127.92	1	1.3258	4.773
Cr ⁺⁺⁺	17.34	3	0.1797	0.6470	IO ₃ ⁻	174.91	1	1.813	6.526
Mn ⁺⁺	27.47	2	0.2847	1.0250	S ⁻	16.03	2	0.1661	0.5931
Ma ⁺⁺⁺	18.31	3	0.1898	0.6352	SO ₄ ⁻	48.03	2	0.4978	1.792
Fe ⁺⁺	27.92	2	0.2894	1.042	Se ⁻	39.48	2	0.4092	1.473
Fe ⁺⁺⁺	16.62	3	0.1929	0.6947	NO ₃ ⁻	62.01	1	0.6427	2.314
Co ⁺⁺	29.47	2	0.3654	1.0996	CO ₃ ⁻	22.00	2	0.2280	0.821
Co ⁺⁺⁺	19.65	3	0.2037	0.7332	CO ₂ ⁻	30.00	2	0.3109	1.119
Ni ⁺⁺	29.34	2	0.3401	1.0947	C ₂ O ₄ ⁻	44.01	2	0.4561	1.642
Ni ⁺⁺⁺	19.56	3	0.2027	0.7298	CHO ₂	45.02	1	0.4666	1.680
Pt ⁺⁺⁺⁺	48.81	4	0.5059	1.8212	CH ₃ COO ⁻	59.04	1	0.6119	2.203
Cu ⁺	63.54	1	0.6585	2.3719	CN ⁻	26.02	1	0.2697	0.971
Cu ⁺⁺	31.77	2	0.3293	1.1854	SO ₂	30.04	2	0.3113	1.121
Ag ⁺	107.88	1	1.1180	4.0252	SiO ₃ ⁻	38.04	2	0.3943	1.419
Au ⁺⁺⁺	65.73	3	0.6812	2.452	CrO ₄ ⁻	58.01	2	0.6012	2.165
Zn ⁺⁺	32.69	2	0.3388	1.220				cm ³ /C	
Cd ⁺⁺	56.21	2	0.5826	2.097	E ₂	1.008	1	0.1161	0.4181
Hg ⁺	200.61	1	2.0791	7.485	O ₂	8.000	2	0.0581	0.2091
Tl ⁺	204.39	1	2.118	7.626	H ₂ +1/2O ₂	9.008	—	0.1742	0.6272
Sn ⁺⁺	59.35	2	0.6151	2.2145	F ₂	19.00	1	0.1161	0.4181
Sn ⁺⁺⁺	29.68	4	0.3075	1.1072	Cl ₂	35.46	1	0.1161	0.4181

表 18-1-3 氧化反应生成物的电化当量

氧化反应	当量	价数	电化当量		氧化反应	当量	价数	电化当量	
			mg/C	g/A·h				mg/C	g/A·h
Ni(OH) ₂ → NiOOH	91.717	1	0.95056	3.4220	MnOOH → MnO ₂	86.938	1	0.90103	3.2437
Ag → Ag ₂ O	231.74	1	2.4017	8.6464	Ag → AgCl	143.32	1	1.4853	5.3477
Ag → Ag ₂ O	61.935	2	0.64293	2.3108	Hg → HgO	108.25	2	1.1219	4.0389
Zn → ZnO	40.685	2	0.42166	1.5180	Cu → CuCl	98.993	1	1.0260	3.6935
Pb ²⁺ → PbO ₂	119.55	2	1.2390	4.4601	Cd → CdO	64.200	2	0.66537	2.3953

$$\text{正极板所需二氧化铅量} = \frac{4.4601 \times 14}{45\%} = 138.8 \text{ 克/片}$$

$$\text{负极板所需铅量} = \frac{3.866 \times 14}{50\%} = 108.2 \text{ 克/片}$$

容量为 84 安时的单位 (平均电压为 2 伏) 汽车型蓄电池所需的正极片数为 $\frac{84}{14} = 6$ 片, 负极板的片数为 7 片, 所以共需正极板上的活性物质二氧化铅为 $138.8 \times 6 = 832.8$ 克, 负极板上的活性物质铅为 $108.2 \times 7 = 757.4$ 克。3-Q-84 汽车型电池是由三个单体电池串联组成, 所以设计 3-Q-84 电池所需正负极的活性物质质量分别为:

$$\begin{aligned} \text{正极板的活性物质质量} &= 832.8 \times 3 \\ &= 2498.4 \text{ 克 (PbO}_2\text{)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{负极板的活性物质质量} &= 757.4 \times 3 \\ &= 2272.2 \text{ 克 (Pb)} \end{aligned}$$

4 电池的电压、电动势

电池的正极和负极的电位差称为电池电压。电池在开路时, 正负极的平衡电极电位差称为电动势 (即平衡时的开路电压)。

充电时的电池电压称为充电电压, 放电时的电池电压称为放电电压或工作电压。

电池放出的电能是电池电压与其输出电量的乘积。电压越高, 输出的电能就越大, 电压等于零时, 电池就不能输出电能。因此, 电池电压或电动势是电池产生电能的推动力。

4.1 电极电位的形成——双电层

电池电压等于正极电位和负极电位的差值。实验结果表明, 将一金属电极插入含有该种金属离子的溶液中, 在静电引力的作用下, 这种金属离子在电极和溶液之间的转移过程很快达到了动态平衡。这时, 电极本身所带电荷与电极附近溶液所带电荷符号相反, 数值相等。因此在电极与溶液界面处就形成了双电层。见图 18-1-3I 所示。

由于热运动, 溶液方面的电荷不集中在一个平面上, 而是分布在一定的距离内, 如以 x 表示离开电极表面的距离, 越靠近电极, 电荷越多, 越远离电极, 电荷越少; 于是溶液方面的电荷就分成两层, 一层是紧靠电极的叫紧密层, 另一层是分散开来的叫分散层。由于双电层的建立, 电极和溶液之间便产生了一定的电位差, 称为电极电位 (φ)。如图 18-1-3II 所示。

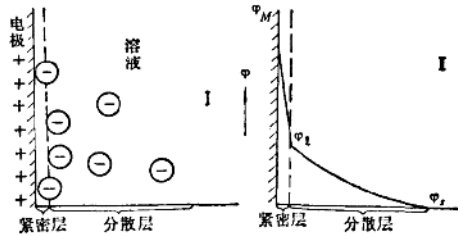


图 18-1-3 双电层结构及电极-溶液界面电位分布示意图

所示。电极电位 φ 实际上包含两个组成部分:

(1) 紧密层电位, 其数值为 $\varphi_M - \varphi_1$ 。

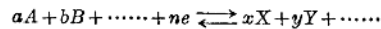
(2) 分散层电位, 其数值为 $\varphi_1 - \varphi_s$ 。

因此电极电位 φ 等于电极导体的电位 φ_M 与溶液的电位 φ_s 的差值。即 $\varphi = \varphi_M - \varphi_s$ 。

如果电极处于平衡状态, 电极与溶液中的离子浓度已达到平衡, 这时的电位称为平衡电极电位 (φ_r)。电极电位的符号和大小取决于金属的种类和溶液中的离子浓度。

4.2 平衡电极电位与溶液浓度的关系——平衡电极电位公式 (Nernst 公式)

平衡电极电位公式是表达平衡电极电位与参加电极反应的离子活度 (即有效浓度) 的依赖关系。电极反应的一般通式可写成:



反应式左边为氧化态 (化合价高的), 右边为还原态 (化合价低的), 平衡电极电位公式可从热力学导出, 表示如下:

$$\varphi_r = \varphi^0 + \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{a_A^a \times a_B^b}{a_X^x \times a_Y^y} \quad (18-1-4)$$

式中 φ_r ——平衡电极电位 V

φ^0 ——标准电极电位 V

R ——气体常数 (8.314 焦耳/克分子 K)

T ——绝对温度 K

n ——电极反应得失电子数

F ——法拉第常数 (96520 C)

$a_A; a_B \cdots$ ——电极还原反应式左边物质的活度

$a_X; a_Y \cdots$ ——电极还原反应式右边物质的活度

$a; b; x; y \cdots$ ——参加电极反应的分子或离子数

(式中常数项 $\frac{2.303RT}{F}$ 与温度有关, 在 25°C 时, 其数值为 0.0592)

由(18-1-4)式可看出,对数项的分子为反应式左边物质的活度,分母为右边物质的活度。若反应式内物质为气体,其活度项用压力(大气压)表示;对于纯物质(固体或液体),其活度为1时, $\lg 1=0$,所以在公式中可不必列出。若溶液中离子浓度较小或作近似计算时,式中活度项可用浓度代替,水项的活度也近似等于1,亦可略去不写。

4.3 标准电极电位及应用

4.3.1 标准电极电位

由(18-1-4)平衡电极电位公式看出,当参加电

极反应的离子活度都等于1时的平衡电极电位 φ ,就等于 φ^0 ,我们称 φ^0 为标准电极电位。

由于单独电极电位不能直接测量。目前国际上电化学中的电极电位的标准是用“氢标”,就是以氢压力为1个大气压,氢离子活度为1的溶液所组成的氢电极的电位等于零,即 $\varphi_{H^+/H_2}^0=0$ 然后将其他电极在标准状态下(即参加电极反应的离子的活度都等于1)与“氢标”比较,就可以得到一系列的标准电极电位值 φ^0 ,一般的电极电位值都是相对于标准氢电极而言的。表18-1-4列出常用的电极、电极符号、电极还原反应式、平衡电极电位公式,以及标准还原电极电位(φ^0)的数值。

表 18-1-4 一些常用电极的标准还原电极电位(25°C)

电 极	电 极 反 应	平 衡 电 极 电 位 公 式	标准电极电位(φ^0) V	$d\varphi^0/dt$ mV/°C
中性或酸性溶液:				
Ag/Ag ⁺	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0592 \lg [Ag^+]$	+0.7996	-1.00
Al/Al ⁺⁺⁺	$Al^{+++} + 3e \rightleftharpoons Al$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0197 \lg [Al^{+++}]$	-1.66	+0.504
As/AsO ⁺	$AsO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons As + H_2O$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0197 \lg [AsO^+][H^+]^2$	+0.254	—
Au/Au ⁺⁺⁺	$Au^{+++} + 3e \rightleftharpoons Au$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0197 \lg [Au^{+++}]$	+1.42	—
Au/Au ⁺	$Au^+ + e \rightleftharpoons Au$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0592 \lg [Au^+]$	+1.68	—
Bi/BiO ⁺	$BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + H_2O$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0197 \lg [BiO^+][H^+]^2$	+0.320	—
Cd/Cd ⁺⁺	$Cd^{++} + 2e \rightleftharpoons Cd$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Cd^{++}]$	-0.4026	-0.093
Cd(Hg)/Cd ⁺⁺	$Cd^{++} + Hg + 2e \rightleftharpoons Cd(Hg)$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg \frac{[Cd^{++}]}{[Cd(Hg)]}$	-0.3521	-0.252
Co/Co ⁺⁺	$Co^{++} + 2e \rightleftharpoons Co$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Co^{++}]$	-0.28	+0.06
Co/Co ⁺⁺⁺	$Co^{+++} + 3e \rightleftharpoons Co$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0197 \lg [Co^{+++}]$	+0.418	—
Cu/Cu ⁺	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0592 \lg [Cu^+]$	+0.522	-0.058
Cu/Cu ⁺⁺	$Cu^{++} + 2e \rightleftharpoons Cu$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Cu^{++}]$	+0.3402	+0.008
Fe/Fe ⁺⁺	$Fe^{++} + 2e \rightleftharpoons Fe$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Fe^{++}]$	-0.409	+0.052
Fe/Fe ⁺⁺⁺	$Fe^{+++} + 3e \rightleftharpoons Fe$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0197 \lg [Fe^{+++}]$	-0.036	—
Hg/Hg ⁺⁺	$Hg^{++} + 2e \rightleftharpoons Hg$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Hg^{++}]$	+0.851	—
Hg/Hg ₂ ²⁺	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Hg_2^{2+}]$	+0.7961	—
Li/Li ⁺	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0592 \lg [Li^+]$	-3.045	-0.534
K/K ⁺	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0592 \lg [K^+]$	-2.924	-1.08
Na/Na ⁺	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0592 \lg [Na^+]$	-2.7109	-0.772
Ni/Ni ⁺⁺	$Ni^{++} + 2e \rightleftharpoons Ni$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Ni^{++}]$	-0.27	+0.06
Pb/Pb ⁺⁺	$Pb^{++} + 2e \rightleftharpoons Pb$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Pb^{++}]$	-0.1263	-0.451
Sn/Sn ⁺⁺	$Sn^{++} + 2e \rightleftharpoons Sn$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Sn^{++}]$	-0.1364	-0.282
Zn/Zn ⁺⁺	$Zn^{++} + 2e \rightleftharpoons Zn$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Zn^{++}]$	-0.7628	+0.091
Mg/Mg ⁺⁺	$Mg^{++} + 2e \rightleftharpoons Mg$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Mg^{++}]$	-2.375	+0.103
Mn/Mn ⁺⁺	$Mn^{++} + 2e \rightleftharpoons Mn$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg [Mn^{++}]$	-1.029	-0.08
(M)Cl ₂ (气)/Cl ⁻	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg \frac{P_{Cl_2}}{[Cl^-]^2}$	+1.3583	-1.26

(续)

电 极	电 极 反 应	平 衡 电 极 电 位 公 式	标准电极电位 $\varphi^\ominus$	$\frac{d\varphi^\ominus}{dt}$ mV/°C
(Pt) $\text{H}_2(\text{c})/\text{H}^+$	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0296 \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}$	0.000	0.00
(M) $\text{O}_2(\text{c})/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0148 \lg \frac{p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]}$	+1.229	-0.846
$\text{I}_2(\text{固})/\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0296 \lg \frac{1}{[\text{I}^-]^2}$	+0.535	-0.148
$\text{S}(\text{固})/\text{S}^{2-}$	$\text{S} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0296 \lg \frac{1}{[\text{S}^{2-}]}$	-0.508	-0.93
$\text{Ag}-\text{AgCl}/\text{Cl}^-$	$\text{AgCl} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]}$	+0.2223	-0.658
$\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]^2}$	+0.2682	-0.317
$\text{Hg}-\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0296 \lg \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$	+0.6158	—
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0296 \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$	+1.208	-0.661
$\text{NiO}_2/\text{Ni}^{2+}$	$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0296 \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Ni}^{2+}]}$	+1.93	—
$\text{Pb}-\text{PbSO}_4/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0296 \lg \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$	-0.356	-1.02
$\text{PbO}_2-\text{PbSO}_4/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0296 \lg \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{SO}_4^{2-}]}$	+1.685	-0.326
碱性溶液:				
(M) $\text{H}_2(\text{c})/\text{H}_2\text{O}$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0296 \lg \frac{1}{p_{\text{H}_2} \cdot [\text{OH}^-]^2}$	-0.8277	—
(M) $\text{O}_2(\text{c})/\text{OH}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0148 \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4}$	+0.401	-1.68
$\text{Ag}-\text{Ag}_2\text{O}/\text{OH}^-$	$\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$	+0.342	-1.34
$\text{Ag}-\text{AgO}/\text{OH}^-$	$\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$	+0.456	—
$\text{Ag}_2\text{O}-\text{AgO}/\text{OH}^-$	$2\text{AgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$	+0.57	-1.12
$\text{Cd}-\text{Cd}(\text{OH})_2/\text{OH}^-$	$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$	-0.809	-1.01
$\text{Fe}-\text{Fe}(\text{OH})_2/\text{OH}^-$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$	-0.877	-1.06
$\text{Fe}-\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{OH}^-$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe} + 3\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^3}$	-0.769	—
$\text{Fe}(\text{OH})_2-\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{OH}^-$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]}$	-0.56	-0.96
$\text{Hg}-\text{HgO}/\text{OH}^-$	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$	+0.0984	-1.12
$\text{Mg}-\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{OH}^-$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$	-2.67	+0.945
$\text{Mn}-\text{Mn}(\text{OH})_2/\text{OH}^-$	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$	-1.47	-1.08
$\text{Mn}(\text{OH})_2-\text{Mn}(\text{OH})_3/\text{OH}^-$	$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]}$	+0.15	-0.903
$\text{MnOOH}-\text{MnO}_2/\text{OH}^-$	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightleftharpoons \text{MnOOH} + \text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]}$	+0.17	—
$\text{Ni}-\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{OH}^-$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]^2}$	-0.16	-1.04
$\text{NiOOH}-\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{OH}^-$	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^\ominus + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]}$	+0.52	—

(续)

电 极	电 极 反 应	平 衡 电 极 电 位 公 式	标准电极电位 φ^0 V	$\frac{d\varphi^0}{dt}$ mV/°C
Pb-PbO/OH ⁻	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]}$	-0.576	—
PbO-PbO ₂ /OH ⁻	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PbO} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]}$	+0.28	+1.19
Zn-Zn(OH) ₂ /OH ⁻	$\text{Zn(OH)}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0592 \lg \frac{1}{[\text{OH}^-]}$	-1.245	+1.00
(M)/Fe ⁺⁺ -Fe ⁺⁺⁺	$\text{Fe}^{+++} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{++}$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0592 \lg \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$	+0.770	+1.19
CH ₄ 燃料极	$\text{CO}(\text{气}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{CH}_4(\text{气}) + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.010 \lg \frac{P_{\text{CO}} \cdot [\text{H}^+]^6}{P_{\text{CH}_4}}$	+0.497	—
CO 燃料极	$\text{CO}_2(\text{气}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{CO}(\text{气}) + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0296 \lg \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^2}{P_{\text{CO}}}$	-0.103	—
CH ₃ OH 燃料极	$\text{CO}_2(\text{气}) + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.010 \lg \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}^+]^6}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$	+0.02	—
CH ₃ OH 燃料极	$\text{HCOOH} + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.0148 \lg \frac{[\text{HCOOH}] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$	+0.145	—
CH ₃ OH 燃料极	$\text{H}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	$\varphi_r = \varphi^0 + 0.010 \lg \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot [\text{H}^+]^6}{[\text{CH}_3\text{OH}]}$	+0.044	—

注：1. 本表所列为标准还原电极电位，若用标准氧化电极电位则 φ^0 的符号相反。

2. $\frac{d\varphi^0}{dt}$ 为标准还原电极电位的温度系数，即温度升高 1°C 时， φ^0 的增减，正号表示增加，负号表示减少。

3. 表中 $[\text{Zn}^{++}]$ 、 $[\text{H}^+]$ ……表示溶液中的锌离子、氢离子……的浓度， $[\text{Cd}(\text{Hg})]$ 表示镉汞齐的浓度，单位用体积克分子浓度(M)和重量克分子浓度(m)均可。

4. 表中 P_{H_2} 、 P_{CO} ……表示 H_2 、CO 等的分压，单位用大气压。

5. (M)表示惰性电极、(Pt)表示用铂作惰性电极。

4.3.2 标准电极电位的应用

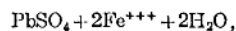
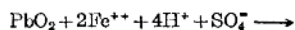
根据标准电极电位的概念，标准电极电位只与电极反应本质有关，而与参加反应的物质浓度无关。它的数值大小表示电极得到（或失去）电子的趋势，即标准电极电位越负则失去电子的趋势愈大，说明电极愈容易氧化，越正得到的电子趋势愈大，电极愈容易还原。因此，它的应用主要如下：

a. 作为选择电极材料的重要依据

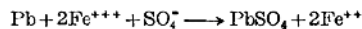
在设计电池时，希望电池的电动势愈大愈好，即正极的电位愈正，负极的电位愈负，这样组成的电池的电动势就越高。由表 18-1-4 看出，碱金属（锂、钠、钾等）、碱土金属（镁等）以及铝、锌等的标准电极电位 φ^0 都很负，均可将这些金属作为电池的负极材料，铂、金、银等贵金属标准电极电位 φ^0 很正，均可作为电池的正极材料。但除了 Ag 已用于 Zn-Ag、Cd-Ag 等电池的正极材料外，其他贵金属由于稀少而价格太贵，尚不适宜作为电池的一般正极材料。

b. 判断反应进行的趋势

例如在铅蓄电池的硫酸溶液中，若有二价铁离子(Fe^{++})，便可由表 18-1-4 中查得 $\varphi_{\text{Pt}/\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^0 = +0.770$ 伏， $\varphi_{\text{PbO}_2 - \text{PbSO}_4/\text{SO}_4}^0 = +1.685$ 伏， $\varphi_{\text{Pb} - \text{PbSO}_4/\text{SO}_4}^0 = -0.356$ 伏，三者相比较可知： $\varphi_{\text{PbO}_2 - \text{PbSO}_4/\text{SO}_4}^0 > \varphi_{\text{Pt}/\text{Fe}^{++}, \text{Fe}^{+++}}^0 > \varphi_{\text{Pb} - \text{PbSO}_4/\text{SO}_4}^0$ 。因此，二价铁离子(Fe^{++})可以在二氧化铅电极上氧化成三价铁离子(Fe^{+++})。



同时，三价铁离子(Fe^{+++})又可以在铅电极上还原成二价铁离子(Fe^{++})，使铅氧化成硫酸铅，



根据以上反应，可以判断硫酸溶液中的铁离子能引起电池强烈的自放电，使电池容量下降。所以在铅蓄电池的制造和使用时必须严格控制铁杂质。

4.4 电池电动势的测量和计算

4.4.1 电池电动势的测量

测量电池电动势，用补偿法原理，常用的仪器

为“电位差计”。用电位差计测量电池电动势时,需用已知恒定电动势的标准电池来标定。常用的标准电池是镉汞标准电池,如图 18-1-4 所示。

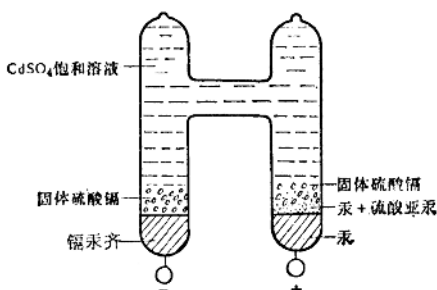


图 18-1-4 镉汞标准电池

镉汞标准电池的电动势可在长期内保持不变,而且温度系数很小。镉汞电池的电动势随温度(10~30°C)变化。可用下式表示:

$$E_t = 1.01860 - 4.06 \times 10^{-5}(t - 20) - 9.5 \times 10^{-7}(t - 20)^2 \quad (18-1-5)$$

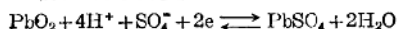
由此可看出,在 20°C 时,电池的电动势为 1.01860 伏。温度每升高 1°C 就要减少 4×10^{-2} 毫伏。

镉汞标准电池的两个电极均为液体,易流动,在使用或搬运时,均匀倒置或振动,以免影响测量的准确度。

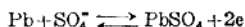
4.4.2 电动势的计算

应用公式 (18-1-4) 可计算出铅蓄电池在 25°C 硫酸溶液比重为 1.250 (相当于 33.8%) 时的电动势。根据双极硫酸化理论:

正极(二氧化铅)反应:



负极(铅)反应:



电池总反应:



根据公式 (18-1-4) 及表 18-1-4, 正、负极平衡电极电位 (φ_+ 、 φ_-) 可分别用下式表示:

$$\varphi_+ = \varphi_+^0 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}]$$

$$\varphi_- = \varphi_-^0 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]}$$

则电池电动势 E 为:

$$\begin{aligned} E &= \varphi_+ - \varphi_- \\ &= \left(\varphi_+^0 + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]^4 [\text{SO}_4^{2-}] \right) \\ &\quad - \left(\varphi_-^0 + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]} \right) \\ &= (\varphi_+^0 - \varphi_-^0) + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]^4 \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2 \end{aligned} \quad (18-1-6)$$

比重为 1.250 的硫酸重量克分子浓度
= 5.206 m ⊖

则:

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 5.206 \text{ m}, [\text{H}^+] = 2 \times 5.206 = 10.41 \text{ m}$$

由表 18-1-4 查得正、负极的标准电极电位分别为:

$$\varphi_+^0 = +1.685 \text{ V}$$

$$\varphi_-^0 = -0.356 \text{ V}$$

将正负极的标准电极电位、硫酸溶液的浓度代入 (18-1-6) 式

$$\begin{aligned} E &= (1.685 + 0.356) + 0.0296 \lg [10.41]^4 [5.206]^2 \\ &= 2.041 + 0.1629 \\ &= 2.20 \text{ 伏} \end{aligned}$$

上述用浓度计算的电动势为近似值,若用活度计算,电动势则为 2.10 伏。

不同浓度硫酸溶液的活度系数平均值见表 18-1-5。

4.5 参比电极

在生产和科研实践中,为了研究电池中正极或负极的电极反应,须对正极或负极的电位分别进行测定。通常测定的方法是将被测电极与一个已知电位的电极组成电池,由所测的电动势减去已知的电极的电位就是被测的电极电位值。这个已知电位的电极称为参比电极。

常用的参比电极有甘汞电极、银-氯化银电极、汞-硫酸低汞电极、汞-氧化汞电极等。其中以甘汞电极应用最为广泛,甘汞电极的构造形式很多。图 18-1-5 是常用的一种。

表 18-1-6 列出一些常用的参比电极的电位数值。另外还有用镉极和锌极做参比电极的,例如镉电极被广泛地用于铅蓄电池测量正极或负极的电位。锌极用于碱性电池,如锌-银、锌-空气电池等。这类参比电极构造简单,使用方便,但测量准确度不高,因此一般均采用高内阻的伏特计来进行测定。

⊖ m 表示 1000 克溶剂中所含溶质的克分子数。

表 18-1-5 不同浓度硫酸溶液的活度系数平均值

m	0°	10°	20°	25°	30°	40°	50°	60°C
0.0005	0.912	0.901	0.890	0.885	0.880	0.869	0.859	0.848
0.0007	0.896	0.880	0.867	0.857	0.854	0.841	0.828	0.814
0.001	0.876	0.857	0.839	0.830	0.823	0.806	0.790	0.775
0.002	0.825	0.796	0.769	0.757	0.746	0.722	0.701	0.680
0.003	0.788	0.754	0.723	0.709	0.695	0.669	0.645	0.622
0.005	0.734	0.693	0.656	0.639	0.623	0.593	0.566	0.533
0.007	0.691	0.647	0.608	0.591	0.574	0.543	0.516	0.489
0.01	0.649	0.603	0.562	0.544	0.527	0.495	0.467	0.441
0.02	0.554	0.509	0.470	0.453	0.437	0.407	0.380	0.356
0.03	0.495	0.453	0.417	0.401	0.386	0.358	0.333	0.311
0.05	0.426	0.387	0.354	0.340	0.326	0.301	0.279	0.260
0.07	0.383	0.346	0.315	0.301	0.290	0.266	0.246	0.228
0.1	0.341	0.307	0.278	0.265	0.254	0.227	0.214	0.197
0.2	0.271	0.243	0.219	0.209	0.199	0.161	0.166	0.153
0.5	0.202	0.181	0.162	0.154	0.147	0.133	0.122	0.107
1.0	0.173	0.153	0.137	0.130	0.123	0.111	0.101	0.0922
1.5	0.167	0.147	0.131	0.124	0.117	0.106	0.0956	0.0869
2.0	0.170	0.149	0.132	0.124	0.118	0.105	0.0949	0.0859
3.0	0.201	0.173	0.151	0.141	0.132	0.117	0.104	0.0926
4.0	0.254	0.215	0.184	0.171	0.159	0.138	0.121	0.106
5.0	0.330	0.275	0.231	0.212	0.196	0.168	0.145	0.126
6.0	0.427	0.350	0.289	0.264	0.242	0.205	0.174	0.150
7.0	0.546	0.440	0.359	0.326	0.297	0.247	0.208	0.177
8.0	0.686	0.545	0.439	0.397	0.358	0.296	0.246	0.206
9.0	0.843	0.662	0.527	0.470	0.425	0.346	0.285	0.237
10.0	1.012	0.785	0.618	0.553	0.493	0.398	0.325	0.268
11.0	1.212	0.930	0.725	0.643	0.573	0.458	0.370	0.302
12.0	1.431	1.088	0.840	0.742	0.656	0.521	0.418	0.339
13.0	1.676	1.261	0.965	0.851	0.750	0.590	0.471	0.379
14.0	1.958	1.458	1.104	0.967	0.850	0.664	0.525	0.420
15.0	2.271	1.671	1.254	1.093	0.957	0.741	0.583	0.462
16.0	2.612	1.907	1.420	1.234	1.076	0.828	0.647	0.511
17.0	3.015	2.176	1.604	1.387	1.204	0.919	0.712	0.559
17.5	3.217	2.316	1.703	1.471	1.275	0.972	0.752	0.589

表 18-1-6 一些常用的参比电极的平衡电极电位

参 比 电 极	电 极 电 位 φ_r V		温 度 系 数 $d\varphi_r/dT$ V/°C
	18°C	25°C	
Hg-Hg ₂ Cl ₂ /KCl(饱和溶液)	0.2503	0.2458	-0.00076(18~30°C)
Hg-Hg ₂ Cl ₂ /KCl(1N)	0.2865	0.2843	-0.00024(18~30°C)
Hg-Hg ₂ Cl ₂ /KCl(0.1N)	0.3380	0.3376	-0.00006(18~30°C)
Hg-HgO/KOH(1N)	—	0.1100	-0.00011
Hg-Hg ₂ SO ₄ /H ₂ SO ₄ (1N)	0.6758	0.6740	-0.00026
Hg-Hg ₂ SO ₄ /H ₂ SO ₄ (0.1N)	—	0.682	—
Ag-AgCl/HCl(0.1N)	0.292	0.290	—

注: 1. 表中 N 为溶液的当量浓度。

2. $\frac{d\varphi_r}{dT}$ = “-” 值, 表示温度升高 1 度, φ_r 减少的数值。

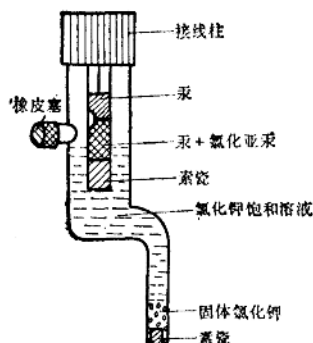


图 18-1-5 甘汞电极

5 电池在充放电过程中的极化现象

从电池放电试验中观察到, 电池电压随放电时间加长而下降, 并且用不同的放电电流, 电压变化也不相同。一般用大电流放电, 电池电压下降较快。电压下降的快慢直接影响电池的放电容量, 因此, 电池放电过程中, 电压变化是直接衡量电池质量的重要标志之一。

电池放电过程中的电压变化主要是由于有电流通过电池, 破坏了平衡; 使电极电位偏离了平衡时的电位, 这种现象称为“极化”。同样在充电过程中也出现极化现象。因此降低电池在充放电过程中的极化现象, 采取减少极化的措施, 是改进电池性能, 提高电池质量的重要途径。

5.1 过电位

当电流通过电池, 电极发生极化的电位 φ 与平衡电极电位 φ_r 的差值称为过电位用 η 表示。

$$\eta = \varphi - \varphi_r \quad (18-1-7)$$

对于阳极: $\eta^a = \varphi^a - \varphi_r^a$

对于阴极: $\eta^k = \varphi^k - \varphi_r^k$

按上述规定, 阳极过电位 η^a 为正值, 阴极过电位 η^k 为负值。

5.2 极化产生的原因

极化产生的原因, 主要有二种, 即浓差极化和电化学极化。同时当有电流通过电池时, 由于电池内阻产生电位降; 通常称为欧姆过电位。现分述如下。

5.2.1 浓差极化(浓度极化, 浓差过电位)

当电流通过电池时, 由于电极附近的溶液浓度

发生变化所引起的电极电位变化, 称为浓差极化, 用 η_c 表示。

$$\eta_c = \varphi_c - \varphi_r \quad (18-1-8)$$

式中 φ_c ——有电流时的电极电位

φ_r ——平衡电极电位

从铅蓄电池充放电过程中的正极反应和负极反应可知, 充电时, 电极表面的 H_2SO_4 浓度增加, 放电时电极表面的 H_2SO_4 浓度减少。根据 (18-1-8) 式可以计算正极和负极的浓差过电位,

$$\therefore \varphi_c^+ = \varphi_r^+ + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]_c^+ \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_c^+$$

$$\varphi_c^- = \varphi_r^- + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]_c^-}$$

$$\varphi_r^+ = \varphi_r^+ + \frac{0.0592}{2} \lg [\text{H}^+]_r^+ \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_r^+$$

$$\varphi_r^- = \varphi_r^- + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[\text{SO}_4^{2-}]_r^-}$$

$$\therefore \eta_c^+ = \varphi_c^+ - \varphi_r^+ = \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]_c^+ \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_r^+}{[\text{H}^+]_r^+ \cdot [\text{SO}_4^{2-}]_c^+}$$

$$\eta_c^- = \varphi_c^- - \varphi_r^- = -\frac{0.0592}{2} \lg \frac{[\text{SO}_4^{2-}]_r^-}{[\text{SO}_4^{2-}]_c^-}$$

上式中: $[\text{H}^+]_c$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]_c$ ——充放电时, 电极附近的 H^+ 、 SO_4^{2-} 的浓度

$[\text{H}^+]_r$ 、 $[\text{SO}_4^{2-}]_r$ ——本体溶液中 H^+ 、 SO_4^{2-} 的浓度

充电时: $[\text{H}^+]_c > [\text{H}^+]_r$, $[\text{SO}_4^{2-}]_c > [\text{SO}_4^{2-}]_r$

放电时: $[\text{H}^+]_c < [\text{H}^+]_r$, $[\text{SO}_4^{2-}]_c < [\text{SO}_4^{2-}]_r$

所以充电时正极浓差过电位 η_c^+ 是正值, 负极浓差过电位 η_c^- 是负值, 放电时正极浓差过电位 η_c^+ 是负值, 负极浓差过电位 η_c^- 是正值。因而, 由于浓差极化, 使铅蓄电池充电时, 正极电位向正方向移动, 负极电位向负方向移动。放电时, 正极电位向负方向移动, 负极电位向正方向移动, 因此, 充电时, 电池电压要升高, 放电时, 电池电压会降低。

5.2.2 电化学极化(电化过电位、活化过电位)

当电流通过电极进行反应时, 由于电化学反应本身进行的速度迟缓而引起的极化现象, 称为电化学极化。用 η_e 表示。

① 过电位还有另外一种规定, 即

$$\eta^a = \varphi^a - \varphi_r^a$$

$$\eta^k = \varphi_r^k - \varphi^k$$

此种规定, 阳极过电位 η^a 和阴极过电位 η^k 均为正值。

因此电池在充放电过程中, 正极和负极电位的移动是由浓差极化和电化极化共同引起的, 并且电化极化使电极电位移动的方向与浓差极化的方向一致。

$$\eta = \eta_c + \eta_o \quad (18-1-9)$$

$$\varphi - \varphi_r = \eta_c + \eta_o$$

$$\therefore \varphi = \varphi_r + \eta_c + \eta_o$$

5.2.3 欧姆过电位

当电流通过电池时, 还必须消耗一部分电压来克服电池内阻(包括电池正负极之间、电解液中的电阻、电极活性物质和电极表面及隔膜间电阻等)产生的电位降, 通常称为欧姆过电位或 IR 降。

现将充放电过程中, 由浓差极化、电化极化和欧姆过电位引起的正、负极电位及电池电压移动的方向综合列入表 18-1-7 中。

表 18-1-7 充、放电时极化引起电池电压的变化

电池状态	浓差极化 η_c	电化极化 η_o	欧姆极化 IR 降	电池电压 U
充	正 极 (阳极)	+	+	$> E$
电	负 极 (阴极)	-	-	
放	正 极 (阴极)	-	-	$< E$
电	负 极 (阳极)	+	+	

根据表 18-1-7 可以看出充电时, 电池电压大于电动势, 放电时, 电池电压小于电动势。用 U 、 U' 分别表示充电、放电时的电池电压, 用 E 表示电池的电动势, 则

$$U = (\varphi^+ - \varphi^- + IR) > E$$

$$U' = (\varphi^+ - \varphi^- - IR) < E$$

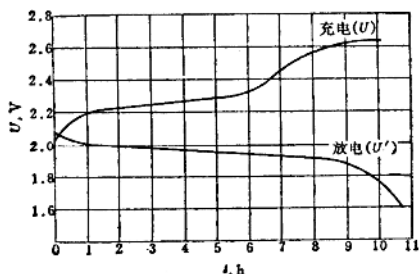


图 18-1-6 铅蓄电池正常充放电时, 电池电压变化曲线

铅蓄电池正常充放电时电池电压的变化曲线见图 18-1-6。

5.3 电化过电位的测量

电池的放电容量是电池综合性能的表现, 但它还不能反映出正、负极性能的优劣, 通过分别测定正、负极的电化过电位, 我们可以判断正、负极的极化程度。一般过电位大的电极是影响电压变化的主要因素。电化过电位的测量装置如图 18-1-7 所示。

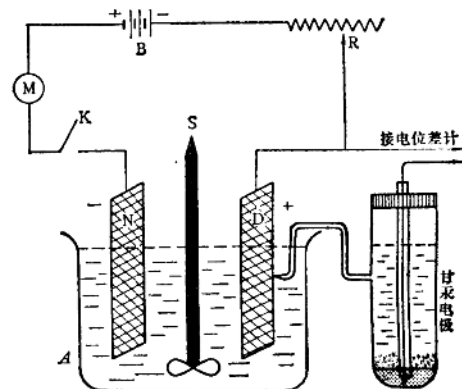


图 18-1-7 电化过电位的测量装置

A—电解池 D—待测电极 N—辅助电极
S—搅拌器 B—电源 R—可变电阻
M—毫安计 K—开关

测量方法如下:

(1) 先将开关 K 打开, 将待测电极 D 与甘汞电极(参比电极)接到电位差计上, 甘汞电极的毛细管应尽可能靠近于 D 电极, 以减少 IR 降。用电位差计测得无电流时的电极电位, 即平衡电极电位。

(2) 闭合开关 K, 接通电源, 调节可变电阻 R, 由毫安计 M 上直接读出通过电解池的电流(开动搅拌器 S, 以消除浓差极化)。由电位差计测得在该电流密度下的 D 电极的极化电位。

(3) 将测得的极化电位值与其平衡电位值比较, 即可求出该电极在一定电流密度下的电化过电位。

如待测电极是正极(这时甘汞电极为负极), 则由电位差计测得的电动势为:

$$E = \varphi^+ - \varphi_m = (\varphi_r^+ + \eta_o^+) - \varphi_m$$

式中 η_o^+ ——待测电极的电化过电位;

φ_m ——甘汞参比电极电位。

因此 $\eta_a^* = E - (\varphi_r^* - \varphi_m)$

如待测电极是负极(这时甘汞电极为正极),则由电位差计测得的电动势为:

$$E = \varphi_m - \varphi_r = \varphi_m - (\varphi_r^* + \eta_r^-)$$

式中 η_r^- ——待测电极的电化过电位,

因此 $\eta_r^- = (\varphi_m - \varphi_r^*) - E$

5.4 电化过电位与电流密度的关

系——Tafel 公式

实验结果表明,电流密度越大,电化过电位也越大,电流密度大时(相当于电化过电位大于 25 毫伏特),电化过电位的绝对值与电流密度的对数的直线关系,称为 Tafel 关系式,即:

$$|\eta_a| = a + b \lg j \quad (18.1-10)$$

式中 $|\eta_a|$ ——电化过电位的绝对值 V

a, b ——经验常数

j ——电流密度 A/cm²

由上式可以看出, a 是电流密度等于 1 安/厘米² 时的电化过电位,它与电流密度无关,因此可以用 a 值来比较不同电极反应的本质, b 是 η -lg j 直线斜率,由 a, b 可以求出不同电流密度 j 下的 η 值。过电位强烈地受电极表面状态及溶液中杂质的影响,所以掺入、沉积、吸附有催化作用的杂质,增大电极真实表面积,都可使电化过电位降低。

一般金属离子在阴极还原时,即使电流密度较大,过电位仍然很小。过渡元素如铁、钴、镍等离子在阴极还原时,其电化过电位比较大。但在有气体

表 18.1-8 氢在不同金属上析出时 Tafel 关系式($|\eta_a| = a + b \lg j$)中的 a, b 值(20 ± °C)

金 属	酸 性 溶 液		碱 性 溶 液	
	a	b	a	b
Ag	0.95	0.10	0.73	0.12
Cd	1.40	0.12	1.05	0.16
Cu	0.87	0.12	0.96	0.12
Fe	0.70	0.12	0.76	0.11
Hg	0.41	0.114	1.54	0.11
Mn	0.80	0.10	0.90	0.12
Ni	0.63	0.11	0.65	0.10
Pb	1.56	0.11	1.36	0.25
Pd	0.24	0.03	0.53	0.13
Pt	0.10	0.03	0.31	0.10
Sb	1.00	0.11	—	—
Sn	1.20	0.13	1.28	0.23
Zn	1.24	0.12	1.20	0.12

析出时,电化过电位也相当大。表 18.1-8 列出在酸性溶液和碱性溶液中氢过电位的数据对选择电池的负极材料具有一定的参考价值。要使电池自放电减少,则选择 H_2 过电位高的金属,例如采用 Pb 作为铅蓄电池的负极。由于氢气在铅上的电化过电位较大(见表 18.1-8),不仅可以对铅电极进行充电,而且电池在贮存时,由于氢在电极上引起的自放电很小,可贮存长久些。但是,若电池所用的硫酸含有能降低氢过电位的微量杂质,如砷、锑、铁等,在充放电过程中它们沉积在铅电极上,将引起强烈的自放电,降低电池容量,因此在制造或使用电池时,必须严格控制这些杂质。

5.5 减少极化的途径

通过分析电极极化产生的原因,我们在设计化学电源时不仅要考虑较高的电池电动势这一必要条件,同时还要求电池具备较少的极化性能这一充分条件,这样才能使电池充分放出电能,达到较高的质量水平。

5.5.1 降低浓差极化的方法

主要提高扩散速度,以消除由于电极反应引起的本体溶液浓度与电极表面溶液浓度的差别。如在使用中升高温度,增加搅拌;在工艺中,可采用增大电极真实面积,减少极板厚度(采用薄型极板以增大扩散面积),以缩短扩散距离等方法。因此进一步探索如何增大扩散速度,减少浓差极化,而又不影响电池寿命,是应当研究的课题。

5.5.2 降低电化学极化的方法

主要针对提高电极反应的速度,除正确选择电极材料外,可以采取在电极中添加催化剂,如氢、氧电极中添加 Pd、Ni、Ag、B 等催化剂,使它具有较大的活性表面,以加快电极反应速度。另外在生产工艺中,电极制成多孔性的粉末结构,以扩大电极的真实表面积,以减少其真实电流密度,特别对于低温大电流放电的电池更是如此。

5.5.3 降低欧姆过电位的方法

选择导电率高的电解液、减少电极活性物质间的接触电阻,如碱性电池中采用烧结式的极板,二氧化锰电极中添加石墨、乙炔黑等添加剂。应用薄而

孔率大的隔板,以及在生产工艺中力图降低电池各部分的电阻以减少欧姆过电位。

以上仅是初步提供降低电极极化的途径,此外尚须进一步研究探索更有效的措施以提高电池的容量,改进电池的放电性能。

事物总是一分为二的,电极极化加快电池放电电压的变化,对电池放电容量是不利的,但是极化也可以减少电池自放电,它在电镀、金属腐蚀等方面又变为有利的因素。

6 化学电源的主要性能

6.1 容量

电池在指定的放电条件(温度、放电电流、终止电压)下所放出的电量称为电池的容量,以安培·小时(A·h)表示。

容量可分三种:

理论容量——根据法拉第电解定律或电化当量计算的容量,即假设活性物质全部反应所能放出的电量。

实际容量——在指定的放电条件下电池实际放出的电量。

额定容量——在设计生产电池时,规定或保证在指定的放电条件下,应该放出的最低限度的电量。

容量的计算:

恒电流放电

$$Q = \int_0^t I dt = It \quad (18.1-11)$$

恒电阻放电

$$Q = \int_0^t I dt = \frac{1}{R} \int_0^t E dt \quad (18.1-12)$$

近似计算

$$Q = \frac{1}{R} \bar{E} t \quad (18.1-13)$$

式中 Q ——容量

I ——放电电流

t ——放电到终止电压的时间

R ——放电电阻

$\bar{E}$ ——平均工作电压

一般蓄电池采用恒电流放电,一次电池采用恒电阻放电。电池的放电容量与活性物质质量、放电深度、放电电流及电解液的温度等因素都有关系。在

实际使用中,放电率和电解液的温度对放电容量是主要的影响因素。

6.2 比能量

比能量是指电池单位重量(即质量)或单位体积所放出的能量,它既是表示电池输出能量的大小,也是衡量电池重量或体积大小的标志,是设计电池必需考虑的重要性能之一。

理论比能量的计算

$$W = \frac{QE}{m} \quad (18.1-14)$$

式中 W ——理论比能量 $W \cdot h/kg$

Q ——理论容量 $A \cdot h$

E ——电动势 V

m ——按电池反应,假定是完全反应时的活性物质质量 kg

6.3 比功率

在一定放电条件下对电池的单位重量(即质量)或单位体积,在单位时间内所能输出的能量称为比功率,用符号 P 表示,单位是 W/kg 或 W/l 。

$$P = \frac{IE}{m} \quad W/kg \quad (18.1-15)$$

或

$$P = \frac{IE}{V} \quad W/l \quad (18.1-16)$$

式中 V ——体积

比功率愈大表示电池可以用较大的放电电流放电,所以比功率也是衡量电池质量的标志之一。

6.4 贮存性能

电池贮存有干贮存(不加电解液)和湿贮存(加入电解液)两种。贮存性能是指电池在一定条件下(如温度、湿度等)贮存容量的下降率,贮存性能的好坏标志电池的可靠性。

6.5 充放寿命

充放寿命是蓄电池在一定条件下充电和放电的循环次数,如充放一次为一周期。在保证输出一定容量的前提下,蓄电池所能经历的循环次数,亦称蓄电池的使用寿命。

第2章 原 电 池

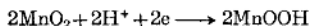
原电池有锌-锰干电池、碱性锌-锰、锌-汞、碱性锌-空气、空气干电池、空气湿电池及镁-锰、镁-氯化银电池等。它们具有使用方便,性能可靠,便于携带等优点。几种常见的原电池的组成和性能见表18-2-1。

1 锌-锰干电池

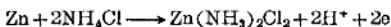
1.1 电化学反应

锌-锰干电池的正极为二氧化锰,负极为锌,电解液是氯化铵、氯化锌的水溶液,电池放电时的电化学反应如下:

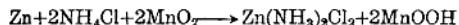
正极



负极



放电总反应:



由放电反应看出,正极二氧化锰放电时,发生还原反应,使溶液中的 H^+ 浓度减小,所以电解液的 pH 值增高,碱性增大,使二氧化锰电极电位向负的方向移动,负极锌放电时,发生氧化反应,锌电极的浓差极化使锌电极电位向正的方向移动。因此放电时,电池电压下降。

锌-锰干电池的放电曲线如图 18-2-1 所示。曲线 1 是连续放电时,电池电压随时间的变化。曲线 2 是间歇放电时(即每天放 30 分钟,连放 6 天,间歇 1 天)的电池电压随时间的变化。

由图 18-2-1 看出,放电时,电池电压不够平稳,下降较快,这主要是由于正极(电芯)的固相浓差极化引起的。因为放电时,二氧化锰电极还原生成固体 MnOOH (水锰石)。其放电过程可用图 18-2-2 表示。

当 MnO_2 晶粒与电解液接触时,由于溶液中的 H^+ 转移,在电极/溶液界面上形成双电层。放电时, H^+ 通过双电层转移到 MnO_2 晶格中去,则进行反

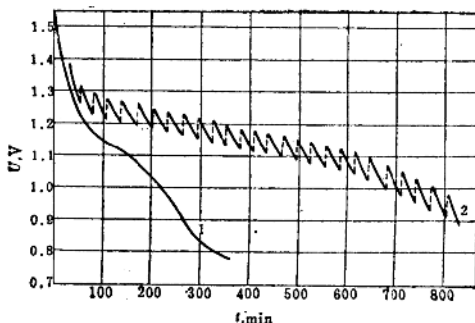


图 18-2-1 锌-锰干电池的放电曲线

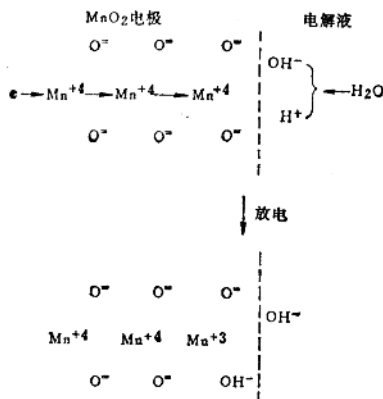


图 18-2-2 MnO_2 电极的放电过程示意图

应, $\text{H}^+ + \text{O}^{2-} \longrightarrow \text{OH}^-$, 同时 Mn^{4+} 还原成 Mn^{3+} , $\text{Mn}^{4+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{3+}$ 。随反应深入进行, MnO_2 晶粒表面的 O^{2-} 不断变成 OH^- , 使表面 O^{2-} 的浓度小于晶格内 O^{2-} 的浓度, 因而产生了浓差极化, 也称为固相浓差极化。为了使放电反应正常进行, H^+ 必须由表面向晶格内部扩散。但 H^+ 在固相中的扩散速度比在溶液中的扩散速度慢, 因此, MnO_2 电极的固相浓差极化是锌-锰干电池电压下降的主要原因。其次是在放电过程中, 在电芯孔隙中及锌极表面上生成了 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$, 增加了电池内阻, 因而使欧姆过电位增大, 以及锌电极浓差极化引起的电池电压下降。