

目 录

第1章 电化学基础 30-1	5.4 燃料电池.....30-49
1.1 电化学体系和电化学..... 30-1	5.5 物理电池.....30-50
1.2 电化学体系的平衡理论..... 30-1	第6章 金属的腐蚀、防腐30-51
1.3 在电极上的反应速度..... 30-4	6.1 腐蚀反应的必要条件.....30-51
1.4 电解质的导电..... 30-8	6.2 平均腐蚀速度.....30-52
1.5 电解质溶液的活度和强电解质理论... 30-9	6.3 腐蚀现象的电化学.....30-52
第2章 电化学反应器30-10	6.4 决定腐蚀速度的因素.....30-53
2.1 电化学反应器和电化学转换器.....30-10	6.5 钝态.....30-54
2.2 电化学反应器的电气特性.....30-10	6.6 防腐技术.....30-55
2.3 电化学反应器的能量效率.....30-11	第7章 电化学表面处理、镀层、尺寸
2.4 电化学反应器的分类.....30-13	加工.....30-56
第3章 电化学转换器30-14	7.1 电化学表面处理.....30-56
3.1 电化学体系的阐述.....30-14	7.2 功能镀层.....30-57
3.2 化学量的转换器.....30-15	7.3 尺寸加工.....30-61
3.3 物理量的转换器.....30-17	第8章 等离子体化学及放电化学30-62
3.4 电化学元件.....30-18	8.1 等离子体化学与放电化学.....30-62
第4章 工业电解工艺30-18	8.2 冷等离子体的应用.....30-63
4.1 工业电解工艺和电解槽.....30-18	8.3 热等离子体的应用.....30-65
4.2 水电解.....30-19	第9章 电热冶炼和电热化学工业30-66
4.3 食盐电解.....30-21	9.1 电炉的特征.....30-66
4.4 电解氧化还原.....30-22	9.2 电热冶金.....30-66
4.5 金属的电解精炼、电解提取.....30-23	9.3 电热化学工业.....30-68
4.6 熔化盐电解.....30-25	第10章 电化学工业概述30-70
4.7 应用界面电化学.....30-27	10.1 电化学工业的种类.....30-70
第5章 电池30-29	10.2 电化学工业和电力.....30-71
5.1 概述.....30-29	10.3 电化学工业和公害.....30-72
5.2 一次电池.....30-30	参考文献.....30-72
5.3 二次电池.....30-40	

第1章 电 化 学 基 础

1.1 电化学体系和电化学

1.1.1 电化学体系 电化学把进行电子传导的金属及某种半导体和进行离子传导的电解质溶液及熔化盐那样的离子性融体或者固体电解质相接触的界面称为电极系,最近,也将这种电子导体和离子导体的接合称为e-i接合。其他的接合观察不到这种界面的特点,输送电荷的载体由在进行电子传导的电极相的电子到在电解质相的离子,其界面不是连续变化的。因为电子和正电流流动的方向是相反的,如电流由界面的电极相流向电解质相,则在界面发生失电子(de-electronation),反之,由界面的电解质相流向电极相,则在界面发生得电子(electronation)。这种失电子和得电子的电子授受是在界面电极相的金属原子,电解质相的离子及溶媒的中性分子间进行的。若将此电子得失视为化学反应时,由于失电子是氧化,得电子是还原,所以当电流通过e-i接合的界面时,除了有关进行氧化或还原(依通过的方向而定)的化学反应外,没有别的功能因素。若从能量理论去看,则在界面消耗或产生的电能是氧化还原的化学能和进行的能量转换。含有这种特殊功能的e-i接合具有做成各种各样装置的可能。然而,为现实地应用这种功能因素,可把外部端子作为电子导体以便将两个e-i接合元件的组合装配成为e-i-e的形式。这种装配形式称为电池或电化学体系。e-i接合(电极系)是以通过电流的方向决定的氧化和还原功能为中心来命名的。由e相到i相方向的氧化反应产生的电流称为阳极电流,其相反方向的还原反应产生的电流则称为阴极电流,将流着阳极电流的e-i接合称为阳极,而将流着阴极电流的那一个称为阴极。另外,作为e-i-e体系的两个e-i接合中电位高的称为正极,低的称为负极。

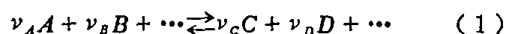
1.1.2 电化学 研究电化学体系的科学称为电化学(electrochemistry, electrochemical-science),这可分为研究电化学体系的i相的电解质溶液理论,由离子性融体理论及固体电解质理论所

组成的电解质理论(离子学)和作为体系的功能中心的e-i结合的科学电极理论(电极学)。因为电解质水溶液理论是经典物理化学的主要组成部分,所以可视为电化学的中心,但不过是其中的一部分而已。

1.1.3 电化学体系的应用 很早以来电池、电解、电镀等的科学解释是领先的,并在广泛领域的生产技术上应用。以e-i-e表示的电化学体系在有电流通过时,一个e-i接合是阳极,另一个是阴极,因此在体系中发生氧化和还原两种反应。存在于该体系的化学粒子,如组成自发地进行这种氧化还原反应时,在这种自发进行的化学反应中释放的化学能在e-i接合处转换成电能,可以在体系外加以利用(self-driving)。这就是一次电池或燃料电池。反之,不能得到自发进行的氧化还原反应时,也可以由外部向体系注入电能使其进行(driving),这就是电解。这类氧化还原反应在e-i接合界面的不均匀相表面反应的情况则与电镀等的表面处理和电解加工的应用有关。

1.2 电化学体系的平衡理论

1.2.1 能量转换的平衡理论 如化学粒子A、B……反应生成C、D……时,若各个化学量的理论系数分别为 $\nu_A, \nu_B, \dots, \nu_C, \nu_D, \dots$,则用反应式表示为



如用dn表示在反应进行中变化的摩尔数,则反应进行的程度dξ为

$$\begin{aligned} d\xi &= -dn_A/\nu_A = -dn_B/\nu_B = +dn_C/\nu_C \\ &= +dn_D/\nu_D \end{aligned} \quad (2)$$

如用μ表示化学粒子的化学位,伴随着反应的进行,反应体系的自由焓(Gibbs的自由能)的变化dG为

$$\begin{aligned} dG &= \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D + \dots \\ &= (-\nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B - \dots + \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D + \dots) d\xi \\ &= \sum \nu_i \mu_i \cdot d\xi \end{aligned} \quad (3)$$

将电化学体系的阳极和阴极所进行的氧化和还原反

应相加而得的全反应，消去电子的得失并用式(1)表示，化学体系的 dG 的减少，便是电体系得到的电能 dW_{elec} ，所以

-dG = +dW_{elec} (4)

电能是强度变数的电压 E_r 和量的变数的电量 Q 的乘积，所以

-Σν_iμ_i·dξ = E_r·dQ (5)

式(1)的氧化还原反应如果每反应1摩尔进行 nF 电量的电子授受，则

dQ = nFdξ (6)

通过电化学体系进行氧化还原反应得到电能的量的变数即电量，是由反应进行的程度而决定的，即法拉第定律。由此强度变数的电压为

E_r = -Σν_iμ_i/nF = -ΔG/nF (7)

如 G 、 $μ$ 的单位为 J ，法拉第常数 F 为 $96487 C/$ 摩尔电子，用 cal 单位时，则为 $23060 cal/V \cdot$ 摩尔电子。

如果决定了在电化学体系的两极发生的氧化还原反应，则由该反应的 $ΔG = -Σν_iμ_i$ 的值决定体系、电池的平衡电动势 E_r 。电动势 E_r 为正时， $ΔG < 0$ ，是这种氧化还原反应自发地进行 (self-driving) 的电池的情况，发生还原反应的阴极是正极，发生氧化反应的阳极是负极。电动势为负时， $ΔG > 0$ ，是由外界注入电能进行氧化还原反应 (driving) 的电解，则阳极是正极，阴极是负

极。

通常，化学粒子 i 的化学位 $μ_i$ ，在标准状态的值为 $μ_i^0$ ，如果与该标准状态相对应的活度为 a_i ，则表示为

μ_i(T) = μ_i⁰(T) + $RT \log_e a_i$ (8)

所以对应于反应式(1)的电动势式(7)为

E_r = -(-ν_Aμ_A⁰ - ν_Bμ_B⁰ + ν_Cμ_C⁰ + ν_Dμ_D⁰)/nF
- (RT/nF) log_e(a_C^{ν_C}·a_D^{ν_D}/a_A^{ν_A}·a_B^{ν_B})
= E_r⁰ - (RT/nF) log_e(a_C^{ν_C}·a_D^{ν_D}/a_A^{ν_A}·a_B^{ν_B}) (9)

E_r^0 称为标准电动势，是在所有的活度为1的标准状态时或活度比的一项为1时的电动势。

1.2.2 生成电池的电动势 由金属 M 与氟、氯、氧之类阴性元素 X_2 生成金属化合物 MX_n 时的反应 $M + (n/2)X_2 \longrightarrow MX_n$ ，是金属的氧化反应 $M - ne \rightarrow M^{n+}$ 和 $(n/2)X_2$ 的还原反应 $(n/2)X_2 + ne \rightarrow nX^-$ 的反应的组合，表1示出了 W. J. Hamer 用电化学体系 (生成电池) 进行组合时计算出的标准电动势 E_r^0 的极大部分⁽¹⁾。该值也是电解这些化合物的理论分解电压。 M 随着温度而为纯粹的固体或液体， X_2 是1个大气压的气体，化合物 MX_n 是纯粹的并随着温度而为固体或熔化盐。化合物 MX_n 的活度是 a_{MX_n} 时的电动势 E_r 为

E_r = E_r⁰ - (RT/nF) log_e a_{MX_n} (10)

如果可以将表1所示的生成电池的标准电动势按 M 的氧化和 X_2 的还原部分分开时，由这样的 n

表1 氟化物、氯化物、氧化物生成电池的标准电动势

电 动 势		E_r^0 (V)							
化合物	t (°C)	25°	100°	300°	400°	600°	800°	1000°	1500°
LiF		6.054	5.981	5.775	5.669	5.461	5.259	5.071	4.495
LiCl		4.011	3.955	3.800	3.722	3.571	3.457	3.352	3.122
Li ₂ O		2.903	2.857	2.406	2.277	2.019	1.752	1.489	1.689
NaF		5.607	5.534	5.325	5.221	5.017	4.818	4.529	3.781
NaCl		3.980	3.910	3.712	3.615	3.423	3.240	3.019	2.366
Na ₂ O		1.951	1.904	1.957	1.680	1.549	1.422	1.256	0.743
MgF ₂		5.438	5.369	5.188	5.100	4.926	4.746	4.567	3.994
MgCl ₂		3.070	3.006	2.840	2.760	2.602	2.460	2.346	1.974
MgO		2.952	2.910	2.798	2.742	2.631	2.508	2.366	1.905
ZnF ₂		3.591	3.535	3.397	3.332	3.198	3.068	2.912	2.439
ZnCl ₂		1.914	1.854	1.706	1.655	1.552	1.476		
ZnO		1.649	1.610	1.507	1.456	1.348	1.239		
AgF		1.917	1.871	1.762	1.711	1.646	1.597	1.551	1.509
AgCl		1.137	1.093	0.984	0.935	0.870	0.826	0.784	0.665
Ag ₂ O		0.057	-0.097						

表2 水溶液体系的标准单电极电位 E_{eq}^0 (V) 和其温度系数 (25°C) ⁽²⁾

电 极 反 应	E_{eq}^0 (V)	dE/dT (mV/deg)	电 极 反 应	E_{eq}^0 (V)	dE/dT (mV/deg)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3.045	-0.534	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+0.2676	-0.317
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2.925	-1.080	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0.337	+0.008
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ba}$	-2.906	-0.395	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.36	—
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2.714	-0.772	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$	+0.401	-1.68
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2.363	+0.103	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	+0.52	-0.625
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- = \text{Al} + 3\text{OH}^-$	-2.30	-0.63	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	+0.521	-0.058
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1.662	+0.504	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- = 3\text{I}^-$	+0.536	-0.214
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.215	—	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0.564	—
$\text{PbS} + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	-0.93	0.90	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0.771	+1.188
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0.877	-1.06	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0.7991	-1.000
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828	-0.834	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	+0.920	—
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0.7628	+0.091	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	+0.987	—
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0.744	+0.468	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	约+1.2	—
$\text{PbCO}_3 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	-0.509	-1.294	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+1.229	-0.846
$\text{S} + 2\text{e}^- = \text{S}^{2-}$	-0.447	-0.63	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+1.3595	-1.260
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0.4402	+0.052	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.455	-0.238
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- = \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3588	-1.015	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+1.498	—
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0.277	+0.06	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- = \text{Ce}^{3+}$	+1.61	—
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0.250	+0.06	$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- = 1/2 \cdot \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.63	-0.14
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0.126	-0.451	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.682	+0.326
$\text{AgCN} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017	+0.121	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.01	-1.26
$2\text{D}^+ + 2\text{e}^- = \text{D}_2$	-0.0034	—	$\text{O}_3(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	+2.07	-0.483
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	± 0.000	± 0.000	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- = 2\text{F}^-$	+2.87	-1.830
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$	+0.15	—	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{HF}(\text{aq})$	+3.06	-0.60
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.222	-0.058			

个单电极的资料可以有效地求出 $n(n-1)$ 个生成电池的电动势。然而,不能由表那样明显的呈现出这样的加成性,所以不能分离成单电极。这是因为构成固体电解质和熔化盐的离子之间具有强烈的相互作用的缘故。

1.2.3 单电极电位 像水溶液中的离子那样的溶媒和离子,特别在稀溶液中,因与离子对的种类无关,可以分成单电极。可用于水溶液、非水溶液体系,特别是用于水溶液体系的表2所示的一部

分标准单电极电位 E_{eq}^0 是就467个电极反应决定的,由此可以算出20万以上体系的电动势⁽²⁾。这个水溶液体系的单电极电位是用 $2\text{H}^+(\text{aq}, a_{\text{H}^+}=1) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}, 1\text{atm})$ 表示的标准状态的水和氢离子与标准状态的氢气的氧化还原反应对应的单电极电位,在各种温度以基准的 $\pm 0.000\text{V}$ 来定义并决定的。这称为标准氢电极(NHE, SHE)。此电位的高低在国际上规定采用以氧化物(Ox)的还原反应的驱动力来表示的还原电位(表2)。此时的单电极

电位是对溶液的电极电位的相对值,在正而大时称为高电位,小时(负而大时)称为低电位。但有必要注意到在有用的 Latimer⁽³⁾的著作等中也有使用氧化电位的。最简单的氧化还原反应 $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$, 如作为 $\text{Ox}(\text{aq}) + \text{ne}^- \rightleftharpoons \text{Red}(\text{aq})$ 的一般表示形式则其单电极电位 E_{eq} 为

$$E_{\text{eq}} = E_{\text{eq}}^0 + (RT/nF) \log_e (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) \quad (11)$$

此式称为奈恩斯特(Nernst)公式。根据氧化电位的规定

$$E_{\text{eq}} = (-E_{\text{eq}}^0) - (RT/nF) \times \log_e (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) \quad (12)$$

不仅标准单电极电位的符号相反,活度项的符号也相反。

水溶液体系共同的配位体 OH^- , 对氧化物和还原物的配位数一般是不相同的,通常氧化物方面比较大。从而,其氧化还原反应为 $x \text{Ox} + \text{ne}^- \rightleftharpoons y \text{Red} + m \text{OH}^-$, 一般 $m \geq 0$ 。表示水溶液体系的 OH^- 状态的活度 a_{OH^-} , 为了便于测定可用与 $(a_{\text{H}^+} + a_{\text{OH}^-}/a_{\text{H}_2\text{O}}) = K_w$ 有关的 $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$ 表示, 所以成为 $-x \text{Ox} + m \text{H}^+ + \text{ne}^- \rightleftharpoons y \text{Red} + z \text{H}_2\text{O}$, 其单电极电位 E 在 25°C 并以 V 为单位时,

$$\begin{aligned} E_{\text{eq}} &= E_{\text{eq}}^0 - (m/n)(2.303RT/F) \text{pH} \\ &\quad + (2.303RT/nF) \log_{10} (a_{\text{ox}})^x / (a_{\text{red}})^y \\ &= E_{\text{eq}}^0 - 0.0591(m/n) \text{pH} \\ &\quad + (0.0591/n) \log_{10} (a_{\text{ox}})^x / (a_{\text{red}})^y \quad (13) \end{aligned}$$

当 $m \neq 0$ 时, 表示单电极电位与 pH 有关, 用线图表示即电位- pH 图, 也称为 Pourbaix 图⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

1.2.4 参比电极 测定水溶液的单电极电位, 可将该单电极与标准氢电极组合成电池, 测定其电动势即可, 但如有可以正确地测量其相对于标准氢电极的电位的并且重复性好而容易操作的电极, 作为二次基准电极使用是很方便的。这种代替氢电极的基准电极, 称为参比电极、对照电极或比较电极, 其电位示于表 3。

1.2.5 液间电动势 同一种电解液浓度不同时, 或在两种不同的电解液接触时在界面发生的电位差, 称为液间电动势。前一种情况的液间电动势 E_l 为:

$$E_l = (l_+ - l_-) / (l_+ + l_-) (RT/F) \log_e (a_{\pm 1} / a_{\pm 2}) \quad (14)$$

式中 l : 离子的当量电导; $a_{\pm}$: 平均活度。

后一种情况若浓度相同, 则用 Henderson 公

表 3 参比电极和其单电极电位 (25°C)

电 极 的 种 类	单电极电位(V)
甘汞电极	
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /0.1N KCl	0.334
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /1N KCl	0.281
Hg/Hg ₂ Cl ₂ /饱和 KCl*	0.241
银, 氯化银电极	
Ag/AgCl/Cl ⁻ ($a_{\text{Cl}^-} = 1$)	0.222
氧化汞电极	
Hg/HgO/1N NaOH	0.1135
硫酸低汞电极	
Hg/Hg ₂ SO ₄ /1NH ₂ SO ₄	0.6740

* 饱和甘汞电极 (简称为 SCE)

① 原书为 a_{Cl^-} , 应系 a_{Cl^-} 之误。——译者注

式, 当如 HCl/KCl 具有共同离子的 1-1 价的电解质溶液时:

$$E_l = (RT/F) \log_e (A_1/A_2) \quad (15)$$

A 是电解质的当量电导。

1.2.6 膜电位 对离子的通过具有选择性的膜的两侧存在两种溶液时, 生成的电位差称为膜电位。在 1-1 型的电解质时, 设 t_+ , t_- 为阳离子和阴离子的迁移数, a_+ , a_- 为阳离子和阴离子的活度, 则膜电位 E_M 为:

$$\begin{aligned} E_M &= t_+(RT/F) \log_e (a_{+,1}/a_{+,2}) \\ &\quad - t_-(RT/F) \log_e (a_{-,1}/a_{-,2}) \quad (16) \end{aligned}$$

若用具有充分的离子选择性的膜, 可由膜电位求出当 $t_+ = 1$ 的阳离子的活度比, $t_- = 1$ 的阴离子的活度比。

1.3 在电极上的反应速度

1.3.1 电化学体系的电流和电压的关系 通过电化学体系(电池)的电流 I 和体系的端电压(电池电压) E 的关系, 一般如图 1。 $I = 0$ 时的电压 E_r 是式(7)的平衡电动势, 在电流为 I 时的电池电压 E 为:

$$E = E_r + IR = E_r + I(R_p + R_{\text{sol}}) \quad (17)$$

R 是电池的总内阻, 在电解或电池充电时, $I > 0$, $E \geq E_r$, 而在电池放电时, $I < 0$, $E \leq E_r$ 。 $R = R_p + R_{\text{sol}}$ 的值若为与 I 无关的常数时, 则 $E-I$ 特性为线性, 但是电流通过两电极间电解质的电阻 R_{sol} 是由电解质的电导率 κ 和两电极间的几何因数 l/s (l : 两电极间距离, s : 截面积)的乘积决定, 是与 I 无关的线性型, 而基于两极界面的反应电阻

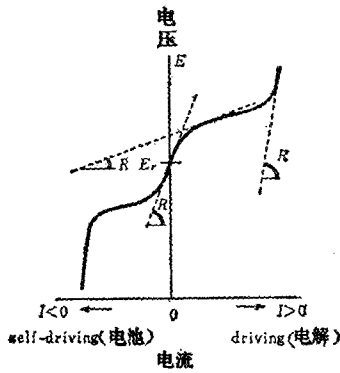


图1 电化学体系的电流-电压特性

的极化电阻 R_p 却是随 I 值变化的非线性型，所以为这些电阻之和的电池总内阻 R 为非线性的。

1.3.2 电流效率和能量效率 将电化学体系用某电量 dQ 来电解，若发生式(1)的反应时，如果注意在阳极的氧化反应或在阴极的还原反应所生成的化学粒子 i ，其生成量 dn_i 为 $dn_i = \nu_i d\xi$ ，由式(6)得：

$$dQ = (n/\nu_i) F dn_i = Z_i F dn_i \quad (18)$$

用 $1F$ 的电量可生成 $(1/Z_i)$ 摩尔，即生成 1 库仑当量。用 $1C$ 的电量生成的物质的质量称为该化学粒子的电化学当量。电解质如果表示为完全没有电子传导的离子传导时，则通过电极面的电量与所有的氧化还原反应有关。但是，实际上又有着所注意的 i 粒子以外的氧化还原的消耗，又有生成的 i 粒子因副反应而消失或者不能完全采集到等等，有时需要比得到 1 摩尔 i 粒子的理论值 $Q = Z_i F$ 大的电量 Q' ，此时的：

$$\varepsilon_F = Q/Q' \quad (19)$$

称为电流效率。另外，此时的电池的端电压如为 E ，则生成 1 摩尔 i 粒子所必需的电能为 $W' = EQ'$ 。由于其理论值是 $W = E_e Q$ ，所以：

$$\begin{aligned} \varepsilon_w &= W/W' = (E_e Q/EQ') \\ &= (E_e/E)(Q/Q') = \varepsilon_F \varepsilon_F \end{aligned} \quad (20)$$

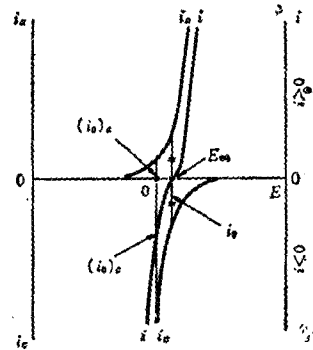
ε_w 称为能量效率。它是电流效率 ε_F 和用 (E_e/E) 表示的电压效率 ε_v 的乘积。

1.3.3 电极反应的速度 在电化学体系中当流过电流 I 并引起式(1)的氧化还原反应时的反应速度，可由式(6)得出：

$$d\xi/dt = (1/nF)(dQ/dt) = (1/nF)I \quad (21)$$

$$dn_i/dt = (\nu_i/nF)(dQ/dt) = (1/Z_i F)I \quad (22)$$

此氧化还原反应是在阳极生成的电极界面的氧化反应和在阴极的还原反应的组合，并因为在各个电极界面发生不均匀相的表面反应，所以反应速度不是 dn_i/dt 的摩尔 $\cdot s^{-1}$ ，设电极表面积为 S ，则每单位表面积的速度是 $(1/S)(dn_i/dt)$ 摩尔 $\cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$ ，电流密度 $i = I/S A \cdot cm^{-2}$ 是反应速度。若电极表面发生的氧化还原反应用最简单的溶液体系 $O_x(aq) + ne \rightleftharpoons Red(aq)$ 表示，并设 n 为电子数，则向右还原反应和向左氧化反应的反应速度分别用阴极电流密度 i_c 和阳极电流密度 i_a 表示。若电流密度 $i = i_a - i_c$ ，则当在平衡状态 $i_a = i_c$ ， $i = 0$ ；当 $i > 0$ ， $i_a > i_c$ 时在阳极发生着净氧化反应；当 $i < 0$ ， $i_a < i_c$ 时在阴极发生着净还原反应；有效电流 $I = Si$ 是由外部回路测得的电流。这个影响在电极界面的电极反应速度的因素是与反应有关的化学粒子的在电极表面的浓度 C_{Ox} 和 C_R ，温度 T 以及电极电位 E ，就是 $i = f(C_{Ox}, C_R, T, E)$ 。 $i = 0$ 时的表面浓度等于在离电极表面较远的本体溶液的均匀的溶液浓度 C^0 ，但当 $i > 0$ ，在表面生成 O_x ，消耗 Red ，因此 $C_{Ox} > C_{Ox}^0$ ， $C_R < C_R^0$ ，当 $i < 0$ 则与此相反。

图2 电极电位 E 和阳极电流密度 i_a 、阴极电流密度 i_c 及有效电流密度 i 的关系

如图2所示电流密度（反应速度） i 随电极电位 E 按指数函数变化的情况早就被 Tafel 等由实验发现，若电极电位遵循还原电位的规则，则因阳极电流密度 i_a 随 E 的增大而呈指数函数增大；阴极电流密度 i_c 则相反地减少，所以可用：

$$i_a = (i_a)_0 \exp(+anFE/RT) \quad (23)$$

$$i_c = (i_c)_0 \exp(-\beta nFE/RT) \quad (24)$$

表示。故其净电流密度 i 为

$$i = (i_a)_0 \exp(+anFE/RT)$$

$$-(i_0)_c \exp(-\beta nFE/RT) \quad (25)$$

由 $(i_0)_a$ 和 $(i_0)_c$ 以及 α 和 β 4个参数表达 i 与 E 的关系。当电极电位是平衡电位 $E = E_{eq}$ 而 $i_a = i_c$, 它被用 i_0 表示并称为交换电流密度。通常 $\alpha + \beta = 1$, 所以可以用 i_0 的值决定反应速度, 由 α 值决定其与该电位 E 的依赖关系来表达 i 和 E 的关系。此时的电极电位可用 $E - E_{eq}$ 来标定, 式(25)变为:

$$\begin{aligned} i &= i_0 [\exp\{+anF(E - E_{eq})/RT\} \\ &\quad - \exp\{-(1 - \alpha)nF(E - E_{eq})/RT\}] \\ &= i_0 [\exp(+anF\eta/RT) \\ &\quad - \exp\{-(1 - \alpha)nF\eta/RT\}] \quad (26) \end{aligned}$$

$\eta \equiv E - E_{eq}$ 并称为过电位。将右边第二项 i_c 的过电位用 $\eta \equiv E_{eq} - E$ 的定义来表示, 则此时成为 $\exp\{+(1 - \alpha)nF\eta/RT\}$ 。

按照式(26), 有效(外部)电流密度 i 是由交换电流密度 i_0 和称为转移系数的 α 的两个参数来表示对电极电位偏离平衡电位的过电位的依赖关系。另外对于 i_0 对 Ox 和 Red 的浓度 C_{ox} 和 C_R 的依赖关系可以给出为:

$$\begin{aligned} i_0 &= (i_0)_c (C_{ox})^\alpha (C_R)^{1-\alpha} \\ &= nFk_s (C_{ox})^\alpha (C_R)^{1-\alpha} \quad (27) \end{aligned}$$

当 C_{ox} 和 C_R 分别为1浓度单位(摩尔/1), 若将标准单极电位 $E_{eq} = E_{eq}^0$ 时的 i_0 作为标准交换电流密度 $(i_0)_s$, 将 k_s 称为标准速度常数, 平衡电位对浓度的依赖关系就标准化了。

将均匀不变的溶液(本体)浓度用 C^0 表示, 如电极表面的浓度用 C 表示, 则当平衡状态 $i_0 = 0$ 时, $C^0 = C$; 当 $i \neq 0$ 时, $C^0 \neq C$ 。在式(26)的 $i_0 = (i_0)_s C_{ox}^\alpha C_R^{1-\alpha}$ 时将有 $E_{eq} = E_{eq}^0 + (RT/nF) \log_e C_{ox}/C_R$, 但在 i 值将电极电位对以不变的本体浓度为基准的平衡电位 $E_{eq}^* = E_{eq}^0 + (RT/nF) \log_e C_{ox}^0/C_R^0$ 的偏移 $\eta^* = E - E_{eq}^*$ 定义为过电位时, 因为 $E - E_{eq} = \eta^* - (RT/nF) \log_e (C_{ox}/C_{ox}^0)/(C_R/C_R^0)$, 所以式(26)成为:

$$\begin{aligned} i &= (i_0)_s C_{ox}^\alpha C_R^{1-\alpha} [\exp(+anF/RT) \\ &\quad \times \{\eta^* - (RT/nF) \log_e (C_{ox}/C_{ox}^0)/(C_R/C_R^0)\} \\ &\quad - \exp\{-(1 - \alpha)nF/RT\} \{\eta^* \\ &\quad - (RT/nF) \times \log_e (C_{ox}/C_{ox}^0)/(C_R/C_R^0)\}] \\ &= (i_0)_s (C_{ox}^0)^\alpha C_R^0 (C_R^0)^{-\alpha} \exp(+anF\eta^*/RT) \\ &\quad - (i_0)_s C_{ox} (C_{ox}^0)^{-(1-\alpha)} (C_R^0)^{1-\alpha} \\ &\quad \times \exp\{-(1 - \alpha)nF\eta^*/RT\} \\ &= (i_0)_s (C_{ox}^0)^\alpha (C_R^0)^{1-\alpha} [(C_R/C_R^0) \exp \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &(+anF\eta^*/RT) - (C_{ox}/C_{ox}^0) \exp\{-(1 \\ &\quad - \alpha)nF\eta^*/RT\}] \\ &= i_0^* [(C_R/C_R^0) \exp(+anF\eta^*/RT) \\ &\quad - (C_{ox}/C_{ox}^0) \exp\{-(1 \\ &\quad - \alpha)nF\eta^*/RT\}] \quad (28) \end{aligned}$$

实际处理时, 则全部以本体浓度 C_{ox}^0 和 C_R^0 作为基准的交换电流密度为 i_0^* 和过电位为 η^* , 而 (C_R/C_R^0) 及 (C_{ox}/C_{ox}^0) 为电流密度 i 的函数。

若通过 $i > 0$ 的电流, 其氧化反应速度需要向平衡电极表面补充还原物和对本体溶液清除生成的氧化物。在电极表面有电流流不过的薄层分界膜(扩散层), 在这部分的物质移动将浓度梯度作为扩散的驱动力, 因此当 $i \neq 0$ 时, (C_R/C_R^0) 和 (C_{ox}/C_{ox}^0) 将偏离1。扩散沿 x 方向的通量是 $(J_d)_x = -D(\partial c/\partial x)$ 摩尔 $\cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}$; 扩散常数 D 是 $cm^2 \cdot s^{-1}$, 对溶液或液体是 10^{-5} 数量级; 浓度梯度的单位是摩尔 $\cdot cm^{-4}$ 。电极反应速度可用以电流密度表示的来对比, 对扩散速度也可乘以 nF 用电流密度 i_d 表示并称为扩散电流, 但带有电荷的离子扩散是正、负离子一面保持电的中性条件, 一面扩散, 所以不是电流。通过两电极间溶液的电流是由离子的游动引起的, 所以如 Ox 和 R 是带有电荷的离子, 将按照迁移率 t 分配而游动转移。从而, 就物质转移而言就成为 $i = i_d \pm it$, 在游动有助于扩散方向时为 $+it$ 。在 Cl^- 的氧化反应时是 $+it_{Cl^-}$, 但在 Fe^{2+} 的氧化时则是 $-it_{Fe^{2+}}$, 而在 Fe^{3+} 的还原时是 $+it_{Fe^{3+}}$, 在 ClO^- 的还原时则是 $-it_{ClO^-}$ 。另外, 存在与 Ox 和 R 的浓度相比浓度高的无关的电解质时, 因 t_{ox} 和 t_R 都接近于0, 所以 $i = i_d$ 。

为了讲清电极表面的浓度梯度和本体及表面的浓度差的关系, 由于 $-(\partial c/\partial x) = (C^0 - C)/\delta$, 引入了扩散层厚度 δ , 它在流动条件下在 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ cm内变化。因而:

$$\begin{aligned} i &= i_{d,R} = (nFD_R/\delta)(C_R^0 - C_R) \\ &= (nFD_R/\delta)C_R^0(1 - C_R/C_R^0) \quad (29) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} i &= -i_{d,ox} = -(nFD_{ox}/\delta)(C_{ox}^0 - C_{ox}) \\ &= -(nFD_{ox}/\delta)C_{ox}^0(1 - C_{ox}/C_{ox}^0) \quad (30) \end{aligned}$$

设 $(i_{d,R})_l = (nFD_R/\delta)C_R^0 = i_{l,+}$, $-(i_{d,ox})_l = -(nFD_{ox}/\delta)C_{ox}^0 = i_{l,-}$, 则这些是用 D 及 δ 和本体浓度 C^0 值决定的扩散电流的最大值并称为极限扩散电流密度。这是在电极表面浓度 C_R , C_{ox} 为0时引起的。以后在式(28)中必要的 (C_R/C_R^0) 和 (C_{ox}/C_{ox}^0)

将以 $i_{l,+}$ 和 $i_{l,-}$ 来表示,

$$(C_R/C_R^0) = 1 - (i/i_{l,+}) \quad (31)$$

$$(C_{Ox}/C_{Ox}^0) = 1 - (i/i_{l,-}) \quad (32)$$

也可用 $\eta_{m,+}$ 和 $\eta_{m,-}$ 来表示

$$\begin{aligned} \eta_{m,+} &= -(RT/\alpha nF) \log_e (C_R/C_R^0) \\ &= (RT/\alpha nF) \log_e \{i_{l,+}/(i_{l,+} - i)\} \end{aligned} \quad (33)$$

$$\begin{aligned} \eta_{m,-} &= -\{RT/(1-\alpha)nF\} \log_e (C_{Ox}/C_{Ox}^0) \\ &= \{RT/(1-\alpha)nF\} \log_e \{i_{l,-}/(i_{l,-} - i)\} \end{aligned} \quad (34)$$

因而, 实际的校正如以可能的本体浓度为基准的式(28)去掉记号 * 来表示则:

$$\begin{aligned} i &= i_0 [(C_R/C_R^0) \exp(+\alpha nF/RT) \eta \\ &\quad - (C_{Ox}/C_{Ox}^0) \exp\{-(1-\alpha)nF/RT\} \eta] \\ &= i_0 [1 - (i/i_{l,+}) \exp(+\alpha nF/RT) \eta \\ &\quad - \{1 - (i/i_{l,-})\} \exp\{-(1-\alpha)nF/RT\} \eta] \\ &= i_0 [\exp(+\alpha nF/RT) (\eta - \eta_{m,+}) \\ &\quad - \exp\{-(1-\alpha)nF/RT\} (\eta - \eta_{m,-})] \end{aligned} \quad (35)$$

i 和过电位 η 的关系除了 i_0 和 α 以外是以电极表面浓度 C 或扩散极限电流密度 i_l 为参数的。 η 大时 i 的极限是 $i_{l,+}$, 小时是 $i_{l,-}$ 。即使加上作为推进电极反应的推动力的偏离平衡电位的过电位 η , 由于作为扩散层中物质转移的驱动力的表面浓度要有变化, 所以 η 对阳极方向是 $\eta - \eta_{m,+}$, 对阴极方向是 $\eta - \eta_{m,-}$, 这种分别只减弱 $\eta_{m,+}$ 和 $\eta_{m,-}$ 的情况由式(35)表示。 $\eta_a = \eta - \eta_{m,+}$ 中的 η_a 为活化过电位, η_m 为浓度过电位, 若总过电位 η 容易分开, 则总过电位为 $\eta = \eta_a + \eta_m$, 是活化过电位和浓度过电位之和。作为浓度过电位 η_m 的部分根据式(33)与按照电极反应速度的本体溶液和表面的浓度化的奈恩斯特 (Nernst) 电位差 (浓差电池的电动势) $-(RT/nF) \log C/C^0$ 相似但含有转移系数 α 。

i_0 值大的快的反应体系, 如 i 小时, $i/i_0 \approx 0$, 所以 $\eta = (RT/nF) \log_e (C_{Ox}/C_{Ox}^0)$, 作为过电位必须是由于本体溶液和表面的浓度不同而产生的奈恩斯特电位差。另外, 在 $i/i_0 \approx 0$ 的条件下, $i = (i_{l,+} + i_{l,-})/2$ 的电流流过的过电位为 $\eta_{1/2}$, 如其电极电位为 $E_{1/2}$, 则由式(35)

$$\eta_{1/2} = (RT/nF) \log_e (i_{l,+}/i_{l,-}) \quad (36)$$

如 $D_R \approx D_{Ox}$, 则

$$\eta_{1/2} = (RT/nF) \log_e (C_R^0/C_{Ox}^0) = E_{1/2} - E_{eq}$$

$$= E_{1/2} - \{E_{eq}^0 + (RT/nF) \log_e C_{Ox}^0/C_R^0\}$$

从而, $E_{1/2} = E_{eq}^0$, 所以 $E_{1/2}$ 称为半波电位, 与标准电极电位 E_{eq}^0 一致。

另外, 在式(35)当电极电位从平衡电位偏离很小时, $|\eta| \approx 0$, $e^x \approx 1 + x$, 所以

$$\begin{aligned} i &= i_0 [(1 - i/i_{l,+}) \{1 + (\alpha nF/RT) \eta\} \\ &\quad - (1 - i/i_{l,-}) \{1 - (1 - \alpha) (nF/RT) \eta\}] \\ &= i_0 (nF/RT) \eta - i_0 (i/i_{l,+} - i/i_{l,-}) \end{aligned} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \eta &= (RT/nF) \{(1/i_0) + (1/i_{l,+}) \\ &\quad + (1/|i_{l,-}|)\} i \\ &= \{(R_p)_a + (R_p)_m\} i \end{aligned} \quad (38)$$

在 $|\eta| \approx 0$ 的条件下, 由 $(RT/nF)/i_0$ 的活化过电位的极化电阻 $(R_p)_a$ 和 $(RT/nF) (1/i_{l,+} + 1/|i_{l,-}|)$ 的物质转移的极化电阻 $(R_p)_m$ 串联的极化电阻决定的电流-电位关系是线性的。

当 $\eta \gg 0$, 式(35)右边第二项可以忽略, $\eta \ll 0$ 时, 第一项可以忽略, 所以

$$\begin{aligned} \eta \gg 0: i &= i_0 \{1 - (i/i_{l,+})\} \exp(+\alpha nF/RT) \eta \\ &= i_0 \exp(+\alpha nF/RT) (\eta - \eta_{m,+}) \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \eta \ll 0: i &= -i_0 \{1 - (i/i_{l,-})\} \\ &\quad \times \exp\{-(1-\alpha)nF/RT\} \eta \\ &= -i_0 \exp\{-(1-\alpha)nF/RT\} (\eta - \eta_{m,-}) \end{aligned} \quad (40)$$

$$\begin{aligned} \eta \gg 0: \eta &= (RT/\alpha nF) \log_e (i/i_0) \\ &\quad + (RT/\alpha nF) \log_e \{i_{l,+}/(i_{l,+} - i)\} = \eta_a + \eta_{m,+} \end{aligned} \quad (41)$$

$$\begin{aligned} \eta \ll 0: |\eta| &= \{RT/(1-\alpha)nF\} \log_e (|i|/i_0) \\ &\quad + \{RT/(1-\alpha)nF\} \log_e \{|i_{l,-}| \\ &\quad / (|i_{l,-}| - |i|)\} = \eta_a + \eta_{m,-} \end{aligned} \quad (42)$$

η 和 i 的关系是非线性的, 在 $i \ll i_l$ 的条件下, $\eta = (RT/\alpha nF) \log_e (i/i_0)$, $i = i_0 \exp(+\alpha nF/RT) \eta$ 的过电位是电流的对数, 电流是依过电位按指数函数变化的。这是 Tafel 的关系, 将 $\eta = \{-(RT/\alpha nF) \log_e i_0\} + (RT/\alpha nF) \log_e i$ 的 $\eta \sim \log_e i$ 直线称为 Tafel 线。

1.3.4 电极反应的各种现象

(a) 氧化还原反应 (Redox 反应) 典型的 $Fe^{3+}(aq)/Fe^{2+}(aq)$ 体系在 pt 电极上, 当 $1.5 \times 10^{-2} M$ 时 $i_0 = 5 \times 10^{-3} A/cm^2$, $\alpha = 0.54$ 并用式(35)记述。用 $Ox(aq) + ne \rightleftharpoons Red(aq)$ 表示并用式(35)记述的不过是决定着水溶液体系的标准电极

电位的 467 个体系之中的 21 个, 此外, 由于进行电子得失的氧化物和还原物中有各种配位因子参与而成为 $x \text{Ox}(aq, s) + A + ne \rightleftharpoons y \text{Red}(aq, s) + B$, 所以式 (35) 要按照反应进行修正。

(b) 氢电极反应、氧电极反应 $2\text{H}^+(aq) + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2(g)$, $1/2\text{O}_2(g) + 2\text{H}^+(aq) + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$

(l) 作为在水溶液中关于共同的溶媒是水的氧化还原反应是重要的。 i_0 因电极材料及其表面状态而变化很大, 对于 H_2 电极反应, 由小到 Hg 的 10^{-13}A/cm^2 到大到 Pt 的 10^{-3}A/cm^2 , 相差有 10^{10} 倍。一般说来 i_0 小的过电位大, i_0 大的过电位小。氢过电位的顺序为 $\text{Pt} < \text{Au} < \text{Fe} < \text{Ni} < \text{Pb} < \text{Hg}$ 。对氧电极反应的 i_0 , 在碱性溶液中由 Pt 的 10^{-12}A/cm^2 到 Fe 的 10^{-5}A/cm^2 , 相差有 10^7 倍, 氧过电位的顺序为 $\text{Fe} < \text{Cu} < \text{Ni} < \text{Pb} < \text{Pt}$ 。

(c) 卤素电极反应 对于氯电极反应, Pt 的 i_0 是 10^{-3}A/cm^2 , 但是因表面氧化层的变化将由这种活性向 i_0 小的不活性的状态变化。

(d) 金属的溶解析出反应 Cu 和 Zn 的 i_0 是 10^{-5}A/cm^2 , 但是过渡金属的 Fe 和 Ni 的 i_0 小到 10^{-8}A/cm^2 。

1.4 电解质的导电

1.4.1 离子的迁移 离子 i 是向其电化学位 μ_i 减少的方向迁移。设 μ_i 为化学位, a_i 为离子的活度, $n_i F$ 为每摩尔包含符号在内的离子的电荷, 则 $\tilde{\mu}_i = \mu_i + n_i F \phi = (\mu_i^0 + RT \log_e a_i) + n_i F \phi$, ϕ 是电场强度。设 $(V_i)_x (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$ 为 i 向 x 方向的迁移速度, 则电化学位的梯度成为驱动力

$$(V_i)_x = -B_i (\partial \tilde{\mu}_i / \partial x) = -B_i (\partial \mu_i / \partial x) - B_i n_i F (\partial \phi / \partial x) \quad (43)$$

B_i 是速度常数, 若化学位用 J 为单位, 则其单位应为 $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot J^{-1} \cdot \text{mol}$ 。 $(V_i)_{\text{diff}} = -B_i (\partial \mu_i / \partial x)$ 是浓度梯度扩散引起的转移速度, $(V_i)_{\text{mig}} = -B_i n_i F (\partial \phi / \partial x)$ 是电位梯度游动引起的转移速度。设离子的容积浓度为 $C_i (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$, 则离子的迁移通量为 $(J_i) = C_i (V_i) (\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$, 因为每 1 摩尔离子转移 $n_i F$ 的电荷, 所以若离子的迁移是电流, 则 $(I_i) = C_i n_i F (V_i)$ 。 $(V_i)_{\text{diff}}$ 是正、负离子在保持电中性的条件下向浓度减少的方向的转移, 所以不是电流。电解质的导电是由电位梯度的游动所引起的, 所以:

$$(I_i)_{\text{mig}} = -B_i C_i n_i^2 F^2 (\partial \phi / \partial x) \quad (Cs^{-1} \text{cm}^2 = A \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (44)$$

在 $(\partial \phi / \partial x) = 1 \text{V} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时设 $(I_i) \equiv |\kappa_i|$ 则

$$\begin{aligned} \kappa_i &= |-B_i C_i n_i^2 F^2| A \text{cm}^{-2} (\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})^{-1} \\ &= |-B_i C_i n_i^2 F^2| A \text{V}^{-1} \text{cm}^{-1} \\ &= |-B_i C_i n_i^2 F| \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \ominus \end{aligned} \quad (45)$$

并为电解质、离子的电导率。在 $C_i = 1 \text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时的电导率为摩尔电导率 $\mu_i = |-B_i n_i^2 F^2| \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1}$, 在 $C_i n_i = 1$ 当量 cm^{-3} 时, 当量电导率 $l_i = |-B_i n_i F^2|$ 。当 $(\partial \phi / \partial x) = 1 \text{V} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时的离子的迁移速度 $(V_i)_{\text{mig}}$ 在移动度 $U_i = |-B_i n_i F| \text{cm} \cdot \text{s}^{-1} (\text{V} \cdot \text{cm}^{-1})^{-1}$ 时为 (l_i / F) , 水溶液中的离子是 $10^{-3} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的数量级。速度常数 B_i 和扩散常数 D_i 有 $D_i = RT B_i$ 的关系。

由于各种离子的游动, 进行导电时的离子粒子 i 的分配, 用迁移率 t_i 来表示, 由式 (44) 得

$$\begin{aligned} t_i &= |-B_i C_i n_i^2 F^2| / \sum_i |-B_i C_i n_i^2 F^2| \\ &= C_i |n_i| l_i / \sum_i C_i |n_i| l_i \end{aligned}$$

在 KCl 水溶液中 $l_{\text{K}^+} \cong l_{\text{Cl}^-}$, 当 $t_{\text{K}^+} = 0.49$ 时, $t_{\text{K}^+} \cong t_{\text{Cl}^-}$, 而在 HCl 水溶液中 $l_{\text{H}^+} > l_{\text{Cl}^-}$, 当 $t_{\text{H}^+} = 0.83$ 时, $t_{\text{H}^+} > t_{\text{Cl}^-}$ 。

1.4.2 固体电解质 固体的离子结晶由于溶媒的作用而成为离子性溶液, 由于热能而成为离子性熔体, 并变成流体的离子。固体 KCl 的电导率在 300°C 时为 $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 如此小的电导是由于晶格的缺陷。如为这种 KCl 的用水为溶媒的 1M 溶液, 在 25°C 时将显示出 $0.1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电导率, 在 800°C 的热运动能时如为熔化盐则将显示出 $2.2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 的电导率。这样的固体电解质是电荷的载体, 因其离子的体积浓度大而迁移度非常小, 一般电导率非常小。为增大固体离子的迁移度, 可选择导电离子在晶体中等价位置多的结构。 AgI 在常温是 $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Ag^+ 的移动形成合适的结晶构造, 在 150°C 仍为固体时就有 $1 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 $\text{Rb Ag}_4\text{I}_5$ 在常温是 $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 由 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ 代表的 β -氧化铝, 在 300°C 时显示出 $0.3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电导率。氧化锆 ZrO_2 的 Zr^{4+} 格子质点用 Ca^{2+} 或 Y^{3+} 置换时将生成 O^{2-} 的空格子质点并增大导电离子 O^{2-} 的迁移度, 在 1000°C 时表示出 $10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 的电导率并成为氧离子的迁移率为 1 的固体电解质。固体电解质是和电解质溶液或熔化盐不同,

⊖ 原书式 (45) 似有错漏, 现改正如上式。——译者注

为电子导电,有时要考虑电子迁移率。

1.4.3 熔化盐 其电导率根据盐的种类和温度而在 $0.1 \sim 5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 之间。如果构成熔化盐的离子的当量电导率为 l_+ , l_- 而熔化盐的当量电导为 $A = l_+ + l_-$, 则在熔点的 NaCl 的 A 是 $150 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (g 当量 cm^{-3}) $^{-1}$, MgCl_2 的是 35, AlCl_3 是 15, SiCl_4 是 0, 对应于由离子键向共价键移动。混合熔化盐的当量电导 A , 如果盐 1 和盐 2 的当量电导率为 A_1 和 A_2 , 在混合盐中各自的当量分率分别为 f_1 , f_2 , 则成立 $A = f_1 A_1 + f_2 A_2$ 的加成性的单纯混合时, 往往有偏离的情况, 在偏离时, 是 1 和 2 混合并形成络离子等的特定配位的情况。

1.4.4 电解质溶液 在像水一样的介电常数大的溶媒的作用下可以构成离子性溶液。在溶媒中, 溶媒本身将进行质子 H^+ 的得失而有分解的质子溶媒和不是那样的非质子溶媒。前者代表水 (介电常数 78.5) 和甲醇 (32.6), 氨 (22) 和介电常数大的甲酰胺 (109.5), 后者是乙腈 (37.5), 丙酮 (20.7), 二氧化离子 (12.4), 介电常数大的乙酰胺 (60.3) 等。

水溶液电导率大的有 5M HCl 的 $0.75 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 海水是 5.2×10^{-2} , 5% 的醋酸是 10^{-3} 。设在无限稀释溶液的离子当量电导为 l_+^∞ , l_-^∞ , 则在无限稀释溶液的电解质的当量电导为 $A_\infty = l_+^\infty + l_-^\infty$, 这个加成规律称为克尔劳希 (Kohlraush) 的独立运动定律。对当量电导的对浓度 C 的依赖性, 在弱电解质是 $A = A_\infty - bc$, 在强电解质是 $A = A_\infty - b'\sqrt{c}$, 并称为克尔劳希 (Kohlraush) 的平方根定律。对于弱电解质 $\alpha = A/A_\infty$ 为分解度。离子当量电导, 在 25°C 时阳离子是 $50 \sim 70 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (g 当量 cm^{-3}) $^{-1}$ ($\text{Ag}^+ 61.92$; $\text{Ca}^{2+} 59.50$; $\text{Cu}^{2+} 56.6$; $\text{Fe}^{2+} 53.5$; $\text{Fe}^{3+} 68$; $\text{NH}_4^+ 73.4$; $\text{Na}^+ 50.15$; $\text{K}^+ 73.50$), 阴离子也是这样程度 ($\text{Cl}^- 76.35$; $\text{F}^- 55.4$; $\text{ClO}_3^- 64.58$; $\text{NO}_3^- 71.44$; $\text{SO}_4^{2-} 80.0$; $\text{CH}_3\text{COO}^- 40.9$)。但是 H^+ 的 349.85 和 OH^- 的 197.6 则是例外。当量电导为 $l_i = |-B_i n_i F^2|$, 球形离子的游动为 $B_i = 1/6\pi r_i \eta$, r_i 是溶媒和离子的半径, η 是溶液的粘度。 l_i 与 η 成反比例, $l_i \eta = \text{恒定值}$, 这称为瓦尔登 (Walden) 定律, 这样的游动产生的导电称为斯托克斯 (Stokes) 导电。 l_{H^+} 和 l_{OH^-} 的非常大的数值是由质子通过水分子迁移的格罗休斯 (Grotthus) 导电所引起的。如果只限于斯托克斯 (Stokes) 导电则将是 $l_{\text{H}^+} \approx 90$, $l_{\text{OH}^-} \approx 55$ 的原因。

1.5 电解质溶液的活度和强电解质理论

溶液中的电解质及其对离子的浓度的依赖性, 为了离子之间及离子和溶媒之间的相互作用, 用热力学校正了的活度 a 表示浓度 m , $a = \gamma m$ 的校正系数 γ 称为活度系数。1 摩尔强电解质 B 在溶液中生成 ν_1 摩尔的 Z_1 价的阳离子和 ν_2 摩尔的 Z_2 价的阴离子时, 由于电中性条件, $\nu_1 |Z_1| = \nu_2 |Z_2|$, 电解质的化学位 μ_B 和离子的电化学位 $\tilde{\mu}_1$, $\tilde{\mu}_2$ 的关系为 $\mu_B = \nu_1 \tilde{\mu}_1 + \nu_2 \tilde{\mu}_2$ 。因为 $\mu_B = \mu + RT \log_e a_B = (\nu_1 \tilde{\mu}_1 + \nu_2 \tilde{\mu}_2) + RT \log_e a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}$, 所以标准化学位为 $\mu_B = \nu_1 \mu_1 + \nu_2 \mu_2$, 活度为 $a_B = a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2}$, $\gamma_B m_B = (\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2}) (m_1^{\nu_1} m_2^{\nu_2})$ 。将 $a_\pm = (a_1^{\nu_1} a_2^{\nu_2})^{1/\nu}$ 称为电解质的平均活度, $\gamma_\pm = (\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2})^{1/\nu}$ 称为平均离子活度系数, $m_\pm = (m_1^{\nu_1} m_2^{\nu_2})^{1/\nu}$ 称为平均离子浓度, 并且 $\nu = \nu_1 + \nu_2$ 。这样, $a_B = (a_\pm)^\nu$, $m_B = (m_\pm)^\nu$, $\gamma_B = (\gamma_\pm)^\nu$ 。在为理想溶液的无限稀释的溶液 ($m \rightarrow 0$) 中活度系数 γ 为 1。在稀溶液中如果表示溶液的电荷密度的离子强度等于 $I = (1/2) \sum_i Z_i^2 m_i$ 时, 若为同类型

电解质将表示出与离子粒子无关的相等的活度系数, 则 $\log_{10} \gamma_i = -A \sqrt{I}$, 对 1 价-1 价类型, 可由经验得出 $A = 0.5$, 并称为路易斯 (Lewis) 的离子强度定律。至于浓溶液的表示式在 Z_1 价- Z_2 价类型时为:

$$\log_{10} \gamma_\pm = \left\{ -A |Z_1 Z_2| \sqrt{I} / (1 + B a \sqrt{I}) \right\} + b I \quad (46)$$

式中 A, B : 包括溶媒的介电常数和绝对温度在内的常数; a : 与离子最近距离有关的半经验的参数; b : 为经验参数。

因此, 在稀溶液中, 若 $I \rightarrow 0$ 则 $\gamma_\pm \rightarrow 1$, 如 I 增大, 则 $\gamma_\pm$ 的对数与 $\sqrt{I}$ 成比例减少, 但第 1 项的分母的减少是缓慢的, 在更浓时, 由于第二项起作用而使 $\gamma_\pm$ 比 1 大得多。在 10^{-3}M 时 HCl 的 $\gamma_\pm = 0.965$; 10^{-2}M 时 $\gamma_\pm = 0.904$; 10^{-1}M 时 $\gamma_\pm = 0.796$; 在 0.4M 时最低 $\gamma_\pm = 0.755$; 到 1M 时 $\gamma_\pm$ 增加到 0.809 ; 5M 时 $\gamma_\pm = 2.38$; 10M 时 $\gamma_\pm = 10.44$; 16M 时 $\gamma_\pm = 42.4$ 。

1923 年 Debye 和 Hückel 用 Poisson 的方程式和统计力学的分布律来计算中心离子周围以外的离子分布所产生的静电位。他们引入了离子氛的概念和离子氛半径参数, 并按照路易斯发现的事实导出了活度系数的理论。

第2章 电化学反应器

2.1 电化学反应器和电化学转换器

电流通过时与氧化或还原化学反应有联系的 e-i 接合, 其 e-i-e 的组合就是电化学体系。这是通过氧化还原反应进行化学能和电能直接转换而此外没有其他功能的体系。为实现应用电化学体系进行化学能和电能互相转换的装置可分类为电化学反应器和电化学转换器。将被看作电解加工或作为能源的电池的装置称为电化学反应器, 将以与化学能有关的化学测量量变为电压或电流、电量等电气测量量为目的测量装置称为转换器。前者是将大量的物质和电量以高速转换为目的, 后者则是将少量的以比较慢的速度, 有时在平衡状态下变换并以准确度为目的。

2.2 电化学反应器的电气特性

如 1.2 节所示, 在反应器发生的氧化及还原反应的速度, 根据 $(de/dt) = (I/nF)$ 的关系, 对应于通过反应器的电流。反应器的端电压 E , 可用 $E = E_r + I(R_p + R_{s,01})$ 的关系来表示, 呈图 1 所示的非线性的电流-电压特性, $I > 0$ 的右侧表示外电源驱动反应器的电解的情况, $I < 0$ 的左侧表示自发进行反应的电池的情况。 R_p 是阳极及阴极界面的极化电阻之和。阳极及阴极每单位面积的极化电阻分别用 $(R_p)_A$ 和 $(R_p)_C$ 表示, 单位为 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 阳极及阴极的面积用 S_A , S_C 表示, 如单位为 cm^2 , 则反应器的端电压 (电池电压) E (V), 在通过 I (A) 时为

$$E = E_r + (I/S_A)(R_p)_A + (I/S_C)(R_p)_C + IR_{s,01} \\ = E_r + \eta_A + |\eta_C| + IR_{s,01} \quad (47)$$

$i_A = (I/S_A)$ 和 $i_C = (I/S_C)$ 分别是阳极和阴极的电流密度。 η_A 和 η_C 是由式 (35) 表示的正极为阳极及负极为阴极的过电位, 在电流密度 i_A , i_C 小时用式 (38), 在电流密度大的 Tafel 范围内用式 (41) 及 (42) 表示。电化学反应器的电流容量和生产速度的电流密度很大, 一般在 Tafel 范围内。从而, 用 $\eta = (RT/anF) \log_e(i/i_0) + (RT/anF) \log_e\{i/$

$(i_l - i)\}$ 表示。对此, 作为 $i_l \gg i$ 的范围, 更近似地用

$$\eta = (RT/a'nF) \log_e(i/i_0) \\ = a + b \log_{10} i \quad (48)$$

表示。 $a = -b \log_{10} i_0$, 在 $i_l \gg i$ 的条件下, $b = (2.303 RT/anF)$ 。 $R_{s,01}$ 是溶液 (电解质) 的电阻率 ρ (Ω , cm), 如阳极和阴极电极间距离为 l (cm) 时, 则:

$$R_{s,01} = \rho (l/S) \quad (49)$$

S 是反应器的等价截面积 (cm^2), 由电池的几何形状和电流分布等决定, 当等面积的阳极和阴极相互平行时, $S = S_A = S_C$ 。

用式 (47) 表示的电池电压 E 和电流 I 或者对任一电极的电流密度 $i_A = (I/S_A)$, $i_C = (I/S_C)$ 的关系, 因为有按电流的对数成比例变化的电压项, 在图 1 呈非线性。如按式 (48), 则电池电压 E 为:

$$E = E_r + a_A + b_A \log_{10}(I/S_A) + a_C \\ + b_C \log_{10}(I/S_C) + IR_{s,01} \\ = E_r + (a_A + a_C) - (b_A \log_{10} S_A + b_C \log_{10} S_C) \\ + b_A \log_{10} I + b_C \log_{10} I + IR_{s,01} \\ = E_r + a - b' \log S + b \log I + IR_{s,01} \quad (50)$$

由反应器和过程决定的操作电流密度的变化范围在 $\pm 50\%$ 左右, 不怎么大, 所以作为中心的代表值 $I^* = S_A i_A^* = S_C i_C^*$ 附近的特性可以近似地作为直线。当 $I = I^*$ 的电池电压 $E = E^*$, 若于 I^* 的斜率取 $(\partial E / \partial I)_{I=I^*}$, 则电池电压和电流的关系近似为直线, 从

$$E = E_{I=I^*} + (\partial E / \partial I)_{I=I^*} \cdot (I - I^*) \quad (51)$$

$$E_{I=I^*} = E_r + a - b' \log_{10} S + b \log_{10} I^* \\ + I^* R_{s,01} \quad (52)$$

$$(\partial E / \partial I)_{I=I^*} = (b/2.303 \cdot I^*) + R_{s,01} \quad (53)$$

的关系, 为

$$E = E_r + a - b' \log_{10} S + b \log_{10} I^* + I^* R_{s,01} \\ + (b/2.303 I^*) (I - I^*) + R_{s,01} (I - I^*) \\ = E_r + (a - b/2.303 - b_A \log_{10} S_A \\ - b_C \log_{10} S_C) + (b_A \log_{10} I^* + b_C \log_{10} I^*)$$

表 4 工业电解过程和电化学反应器的特性

特 性 值	过 程	铝电解提炼	碱 电 解 (隔膜法)	铜电解精炼	锌电解提取
理论电解电量 Q (KA·h/t)		2.980	755/Cl ₂ t	844	820
理论电解电压 E_r (V)		1.17	2.3	0.1mV	2.0
理论电解电力 W (kW·h/t)		3.490	1.740	0.084	1.640
单位耗电量 Q' (kA·h/t)		3.330	794	898	910
槽电压 E (V)		4.2	3.5	0.3	3.5
单位耗电功率 $W' = F(Q/\varepsilon_F)$ (kW·h/t)		14000	2780	269	3190
电流效率 $\varepsilon_F = Q/Q'$		0.89	0.95	0.94	0.91
电压效率 $\varepsilon_V = E_r/E$		0.27	0.65	3.3×10^{-4}	0.57
能量效率 $\varepsilon_W = \varepsilon_V \cdot \varepsilon_F$		0.24	0.62	3.1×10^{-4}	0.51
槽电压特性 $E = \alpha + \beta i_A$ (V)		$1.6 + 3.7i_A$	$2.6 + 5.0i_A$	$0 + 12i_A$	$2.7 + 17i_A$
阳极电流密度 i_A (A/cm ²)		0.7	0.2	0.025	0.045
α (V)		1.6	2.6	0	2.7
$\alpha' = \alpha - E_r$ (V)		0.43	0.3	0	0.7
β ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		3.7	5.0	11	17
$\beta_A + \beta_C$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		0.2	0.5	2	2
$\beta_{sol} + \beta_{ohm}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		3.5	4.5	10	15
电极间距离 l (cm)		4	1	3	3
电解液的电阻率 ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)		0.5(950℃)	2(85℃)	1.4(60℃)	2.5(40℃)

$$+ [\{ (b_A + b_C) / 2.303 I^* \} + R_{sol}] I$$
$$= E_r + \alpha' + (\beta'_A + \beta'_C + \beta_{sol}') I \tag{54}$$

电流密度 i_A, i_c 的关系用

$$E = E_r + \alpha' + (\beta_A + \beta_C + \beta_{sol}) i_A$$
$$= \alpha + \beta i_A \tag{55}$$

表示。

$$\beta = \beta_A + \beta_C + \beta_{sol}$$
$$= S_A (b_A / 2.303 S_A i_A^*) + S_A (b_C / 2.303 S_C i_c^*)$$
$$+ S_A \cdot R_{sol} \tag{56}$$

当 $S_A = S_C$ 时

$$\beta = (b_A / 2.303 i^*) + (b_C / 2.303 i^*) + \rho l \tag{57}$$

电压斜率 β 随 i^* 值而变化, 但因实际的反应器如表 4 所示 $(b_A + b_C) / 2.303 i^* < \rho l$, 所以非线性的 $\beta_A + \beta_C$ 部分是线性的 $\beta_{sol} + \beta_{ohm}$ (β_{ohm} 是电极导体的电阻和接触电阻等) 的十分之一以下。从而对于电流的小范围的变化 $E \sim I$ (或 i_A, i_c) 成为直线关系。

2.3 电化学反应器的能量效率

2.3.1 驱动 (driving) 电池 (电解, 充电)

此种情况的能量效率 ε_W 用式 (20) 表示, 为式 (19) 的电流效率 ε_F 和电压效率 ε_V 的乘积。单位耗电量为 W' (kW·h/t), 如取理论电压和理论电量分别为 E_r (V) 及 Q (kA·h/t), 则为

$$W' = E (Q / \varepsilon_F) = (E_r / \varepsilon_V) (Q / \varepsilon_F)$$
$$= (E_r + \alpha' + \beta i) (Q / \varepsilon_F) \tag{58}$$

提高能量效率, 可使 ε_V 和 ε_F 接近于 1, 关于 ε_V 则可将 α' 和 β 以及 i 减小。将电流密度降低可节省能量, 但会使每单位规模的装置的生产速度减小, 反之每单位生产速度所需的装置要变大而使固定费用增大, 招致装置建设所必需的物资和能量的增大而带来不利。从而, 用考虑了这两方面的最经济电流密度 (i_{opt}) 操作时的生产成本最低。此 i_{opt} 因建设费、利息的增大以及偿还年限的缩短而增大, 电

力单价和 β 的平方根成比例地下降。如能不使建设费用增大而使 β 降低则生产成本就会降低。

表4示出有关铝的电解提炼、碱电解(隔膜法)、铜的电解精炼和锌的电解提取的代表性电解过程所用的电化学反应器现状的代表值。电流效率都在0.9以上而接近于极限,没有多大的提高余地,但电压效率在0.27~0.65,因其能量效率为0.2~0.6的低值,似乎留有提高的余地。最近,为适应能量成本的上升,对改善单位耗电功率的要求逐年加强。这除提高电压效率(压低槽电压)外别无他法。在压低槽电压方面,即使牺牲生产率,也是降低某种程度的操作电流密度的消极办法,积极的有改进反应器以压低 α 和 β 的办法。与电解过程的本质有关的 α 和 $(\beta_A + \beta_C)$ 的软技术部分由于过去的改进已没有进一步压低的余地,反而仅向反应器输入或输出电解电流的硬技术部分 $(\beta_{sol} + \beta_{ohm})$ 占有全 β 的主要部分而留有余地,所以重视这部分的改进而得到了最近的进展。 β 最小的反应器是水银法的碱电解槽(见3.12节),由于研究试制及应用即使在 $\beta = 0.8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 将电极间距离 l 缩短到0.3 cm的极限,也具有可以用 1 A/cm^2 以上的高电流密度进行稳定操作的功能的新的阳极材料所得到的结果,在 1.2 A/cm^2 高的生产速度时能量效率达到0.75。

关于在电化学体系中进行的氧化还原反应带来的能量变化如1.2节所示,根据每单位量的受注意的化学粒子(对电解是产品,电池是活性物质,燃料电池是燃料)所进行的反应,如 ΔG 自由焓有变化,这便是电能的转换。当 $\Delta G > 0$ 时,为只由外部注入电能进行反应的电解,当 $\Delta G < 0$ 时,为只向外部输出电能的电池。在这些情况中,反应进行所引起的全部能量的变化为有

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (59)$$

的关系的焓 ΔH 。 ΔS 是反应前后熵的增加,如反应前后气相化学粒子的摩尔数增加时则 $\Delta S > 0$,如减少时则 $\Delta S < 0$ 。因为铝电解有 CO_2 发生(见3.3节),碱电解有 Cl_2 发生(见3.1.2节),锌电解有 O_2 发生,所以 $\Delta S > 0$ 。另外,因氢-氧燃料电池(见5.4节)气体的摩尔数减少,所以 $\Delta S < 0$ 。 $T\Delta S$ 项是表示电化学体系中随着进行 ΔG 的化学能向电能转换的反应所放出或吸收的热量的, $T\Delta S > 0$ 表示由外界吸热, $T\Delta S < 0$ 表示向外界放

热。上述的铝、碱及锌的电解反应,都随着反应的进行从外界吸收热能。这个吸热量 $T\Delta S$ 随 ΔS 愈大、温度 T 愈高而愈大。

作为在高温时的熔化盐电解过程的铝的提炼在 $(1/2) \text{Al}_2\text{O}_3(s) + (3/4) \text{C}(s) \rightarrow \text{Al}(l) + (3/4) \text{CO}_2(g)$ 时增加 $\Delta S^\circ = 40 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1}$ 的熵,所以式(59)每摩尔铝如用每kcal和吨表示,则

ΔH°	131 kcal/摩尔	
	5,630 kW·h/t	
	$1.89 \text{ V} \times 2,980 \text{ kA} \cdot \text{h}$	

$= \Delta G^\circ$	81 kcal/摩尔	
	3,490 kW·h/t	
	$1.17 \text{ V} \times 2,980 \text{ kA} \cdot \text{h}$	

$+ T\Delta S^\circ$	50 kcal/摩尔	
	2,140 kW·h/t	
	$0.72 \text{ V} \times 2,980 \text{ kA} \cdot \text{h}$	

(60)

在进行反应所必需的总能量 ΔH° 之中相当于 ΔG° 的部分,相当于表4所示的理论电解电力 W ,它是理论电解电压 E 和理论电解电量 Q 的乘积。此外在 $T\Delta S^\circ$ 为正而吸热时,要供给相当于它的热能。电解铝时,如式(60)所示,与 ΔG° 相当的 W 是3490 kW·h/t,但另外仅需要与 $T\Delta S^\circ$ 相当的1250 K的热能2,140 kW·h/t。像现在的铝电解炉那样在其反应器的结构上,在不能由外部供给热能时为内热方式,可以用本来相当于这个 $T\Delta S^\circ$ 的热能,也有局部由在电解炉中的焦耳发热的电能进行加热的。像这样的内热式电解炉中进行电解所必需的最小理论电能,不与 ΔG° 相当,而是相当于 $T\Delta S^\circ$ 加上 ΔH° 的电能。这是比3490 kW·h/t大2140 kW·h/t的5630 kW·h/t,电解炉在内热方式时所必需的最低电能为工程上的理论值。与 ΔG° 相当的 理论电解电力3490 kW·h/t相反与 ΔH° 相当的5630 kW·h/t称为理论工作电力,与1.17 V的理论电解电压相反1.89 V称为理论工作电压。再者,电解铝的原料氧化铝和阳极的碳在常温提供,加热到1250 K所需要的热能为690 kW·h/t,在内热式这也是电能。因而,连原料加热也考虑到的内热式铝

电解炉的工程上的最小电能为加上了相当于 ΔH° 的 $690 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ 的 $6320 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$, 与此相当的理论工作电压为 2.12 V 。将这些作为理论值的工程效率, 在表 4 中的 $14000 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$ 时, 能量效率将为 0.45 , 电压效率将为 0.50 。

2.3.2 自驱动 (Self-driving) 电池 (电池放电) 在电池放电时的能量效率 ε_w , 用由一定量 (kg) 的活性物质或燃料取得的电能 W' ($\text{kW} \cdot \text{h/kg}$) 与其理论能量 W 的比表示, 成为

$$\varepsilon_w = W'/W = (EQ')/(E_r Q) = (E'/E_r)(Q'/Q) = \varepsilon_v \cdot \varepsilon_f \quad (61)$$

的关系。 Q' 是由一定量的活性物质取得的电量 ($\text{kA} \cdot \text{h/kg}$), Q 是其理论值。 E 是电池的输出电压 (V), E_r 是理论电压。式 (20) 中表示的电解、电池充电的情况和这里的电池放电的情况是相反的。对于电解 (充电), 用每单位电能生成物质的量表示效率, 对于电池的放电, 用每单位活性物质产生的电能的量表示效率。

用电流 I 放电的电池的端电压 E , 与电解时的式 (47) 相反, 为

$$E = E_r - \eta_A - |\eta_c| - IR_{s,01} \quad (62)$$

E_r 是式 (7)、(9) 的电池平衡电动势, η_A 是发生阳极反应的负极的过电位, η_c 是发生阴极反应的正极的过电位, $R_{s,01}$ 是电池内两极间的电解质的电阻。

对应于电解的式 (50) 的公式为

$$E = E_r - a + b' \log_{10} S - b \log_{10} I - IR_{s,01} \quad (63)$$

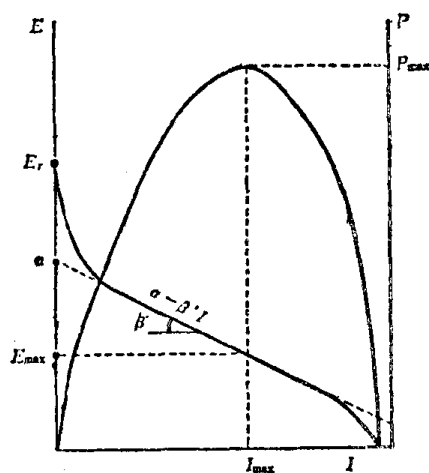


图3 电池放电电流 (I) 与端电压 (E) 和输出 (P) 的关系

在电流的狭小范围内成为直线的近似公式的对应于式 (55) 的公式为

$$E = E_r - \alpha' - (\beta_A + \beta_c + \beta_{s,01}) i_A \quad (64)$$

如用放电电流 $I = S_A i_A$ 表示则如下式

$$\begin{aligned} E &= E_r - \alpha' - (\beta'_A + \beta'_c + \beta_{s,01}') I \\ &= E_r - \alpha' - \beta' I \\ &= \alpha - \beta' I \end{aligned} \quad (65)$$

为提高与电池的能量效率 ε_w 直接有关的电压效率 ε_v 而不使放电电流降低, 可将 α' 和 β' 压低。

为了在外部利用电池的能量, 设与电池连接的外电阻为 R_e , 此时的放电电流为 I , 则 E 作为端电压为 $E = IR_e$, 由 $E = \alpha - \beta' I$,

$$I = \alpha / (\beta' + R_e) \quad (66)$$

输出功率 P 为

$$\begin{aligned} P &= I \cdot E = I (\alpha - \beta' I) \\ &= I^2 R_e = \alpha^2 R_e / (\beta' + R_e)^2 \end{aligned} \quad (67)$$

决定电池的 α 和 β' 时的最大输入功率 $P_{\max}$, 该时放电电流 $I_{\max}$ 、端电压 $E_{\max}$ 以及外部必须连接的电阻 $(R_e)_{\max}$, 可由 $dP/dI = \alpha - 2\beta' I_{\max} = 0$ 得到

$$I_{\max} = \alpha / 2\beta' \quad (68)$$

$$P_{\max} = \alpha^2 / 4\beta' \quad (69)$$

$$E_{\max} = \alpha - \beta' (\alpha / 2\beta') = \alpha / 2 \quad (70)$$

$$(R_e)_{\max} = \beta' \quad (71)$$

式 (65) 的放电电流和端电压及式 (67) 的输出功率的关系示于图 3。

2.4 电化学反应器的分类

(a) 工作模式 (i) driving (电解, 电池充电); (ii) Selfdriving (电池放电, 燃料电池); (iii) 可逆 (二次电池)。

(b) 电极方式 (i) 单极式; (ii) 复极式 (1 块电极的两面分别为阳极和阴极); (iii) 单极、复极的组合。

(c) 阳极形式 (i) 消耗性; (ii) 可溶性 (固体、液体); (iii) 不溶性 (固体、多孔体、填充粒子、流动粒子)。

(d) 阴极形式 (i) 金属 (刚体); (ii) 多孔体; (iii) 填充粒子; (iv) 流动粒子; (v) 液体金属。

(e) 电解质形式 (i) 水溶液; (ii) 非水溶液 (有机、无机); (iii) 水、非水的均匀溶液;

(iv) 不均匀相乳剂; (v) 熔化盐; (vi) 固体电解质 (两侧为液体/液体, 气体/气体)。

(f) 隔离形式 (i) 无隔离; (ii) 部分隔离 (屏壁式、档板式、栅式); (iii) 用液体金属隔离; (iv) 槽隔膜 (多孔性刚体, 可塑性的多孔体); (v) 离子选择透过性膜 (有机物、固体电解质)。

(g) 在电极上的状态变化 (i) 不变化(电

解液中溶存生成物); (ii) 产生气体; (iii) 生成液体 (比电解液重、轻); (iv) 生成固相 (紧密析出、非紧密析出)。

(h) 按功能分类 (i) 电极生成物 = 目标生成物; (ii) 在离开电极表面处的二次化学反应的生成物 = 目标生成物。

第3章 电化学转换器

3.1 电化学体系的阐述

如已在本篇第一章叙述过的那样, 电化学体系如图4所示由电子导体和离子导体结合而成。阐述这样的体系的动态要有以下10个参数。

(i) 电化学槽的几何结构和大小 用 L 表示。

(ii) 电解质为液体时的流动状态 用 v 表示。

(iii) 电解质的组成 在电化学槽中此参数未必固定, 如图4所示, 往往有用隔膜隔开的数个成分的电解质接触。有 i 个成分的电解质存在时用 C_i 表示。

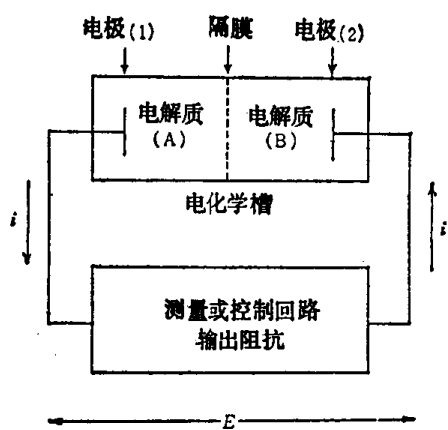


图4 电化学体系

(iv) 电极的材料 最少要有两个电极, 但也有用复合电极的。用 j 个材料复合时, 用 M_j 表示。

(v) 温度 多数情况电化学槽能保持均匀的温度, 但有时也有不均匀的温度分布。用 T 表示温度条件。

(vi) 压力 用 P 表示。

(vii) 流过体系的电流 用 i 表示。

(viii) 电化学槽电压 用 E 表示。

(ix) 测量或控制回路的视在阻抗 不一定独立于 E 、 i , 用 Z 表示。

(x) 时间 用 t 表示。

电化学体系的动态为这些参数的函数, 由

$$f(L, v, C_i, M_j, T, P, i, E, Z, t) = 0 \quad (72)$$

给出。由这个关系可知, 各个参数相互依赖。适当抽出这些参数间的关系, 进行有目的的信息变换的就是电化学转换器。现在正在使用着的转换器大致分为以下三类:

(a) 化学量的转换器 将 L 、 v 、 T 、 P 固定, 而以 C_i 、 M_j 作为独立参数来研究 i 、 E 、 Z 、 t 之间的关系。它们依赖于 C_i 或 M_j 。由这种关系得到像 C_i 或 M_j 那样的化学量的信息的就是化学量的转换器。

(b) 物理量的转换器 将 C_i 、 M_j 固定, 而以 L 、 v 、 T 或 P 作为独立参数来研究 i 、 E 、 Z 、 t 之间的关系。他们依赖于 L 、 v 、 P 或 T 。由这种关系得到像 L 、 v 、 P 、 T 那样的物理量的信息的就是物理量的转换器。

(c) 电化学元件 根据将电的输入信号作为一次化学信息或物理信息进行一定的演算后再次由电化学转换成电信号并输出的元件称为电化学元件。在 L 、 v 、 C_i 、 M_j 、 T 、 P 中适当选择, 可以得到多种的电气元件。这样的元件总称为电化学元件。

这里是转换器的输出经常使用电信号的情况,

相反地也可以将电信号转换成化学量或物理量。这种转换将在其他章节中处理。再按转换的方式分类时, 与其他的物理转换器一样, 有主动转换和被动转换。前者是被转换的能量的一部分作为输出量的转换方式, 而后者则是把外部输入能量作为被变换量控制并输出的转换方式。还有, 研究被转换量和转换后的输出的对应时, 有输出量与被转换量是1对1的情况, 和与被转换量的微分值是1对1的情况。研究物理转换器时, 前者称为位移型变换, 后者则称为速度型变换。

3.2 化学量的转换器

如前所述, 将 L , v , T , P 固定, 化学量 C_i 和 M_j 是按以下两种基本操作转换为电讯号的。

$$E = f_1(C_i, M_j, i, Z, t) \quad (73)$$

$$i = f_2(C_i, M_j, E, Z, t) \quad (74)$$

式(73)的转换称为电位分析法, 式(74)的转换称为电流分析法。再者, 在 i 或 E 在某一值 i_{av} , E_{av} , 附近微小变化时测定电化学槽的动态阻抗 z , 也是得到关于 C_i , M_j 的信息的方法。

$$\begin{aligned} z &= \partial E / \partial i = f_3(C_i, M_j, i_{av}, Z, t) \\ &= f_4(C_i, M_j, E_{av}, Z, t) \end{aligned} \quad (75)$$

这是使用阻抗测定法、交流极谱法等时的不同的名称。

3.2.1 电位分析法 一般说来电位分析法是在 $z = \infty$, $i = 0$ 的条件下从测定的电压得到 C_i , M_j 信息的方法。由于在此条件下, 不能由外部回路向电化学槽注入能量, 所以 C_i , M_j 的信息对 E 为主动变换。发生电压的地点大致有两处。第一是在电极和电解质的界面, 是由于电极学的机理。第二是在不同成分的电解质通过隔膜的接界处, 是由于离子学的机理。

(a) 电极学的电位分析法 在图4中的电解质 A, B 之间如不发生电位差, 则 E 是由于电极(1)和电解质(A)及电极(2)和电解质(B)的接触电位差得到的,

$$E = E(1-A) - E(2-B) \quad (76)$$

电解质和电极间的接触电位差不可能知道, 但通常可以制造有一定电位的电极系, 将其称为参比电极。一方的电极系[例如电极(2)和电解质(B)] $\ominus$ 的组合]选择为参比电极, E 只是另一方电极系[电极(1)和电解质(A)的组合]的电位的

对应。 E 的值在电极(1)和电解质(A)的组合在电化学得到平衡时提供如下的信息。

(1) M_j 是纯金属 M 并在电解质中的 M^{n+} 得到平衡时 E 不依赖于 M^{n+} 以外的化学粒子的浓度, 在 $C_{M^{n+}}$ 不太大时, 服从

$$E = E_0 + (RT/nF) \log_e C_{M^{n+}} \quad (77)$$

E_0 是由在第一章中所述的标准电极电位与对参比电极 SHE 的电位所决定的常数。如根据实验预先求出 E 和 $C_{M^{n+}}$ 的校正曲线可以决定 E_0 的实验值。

(2) M_j 是不溶性金属并在电解质中存在的氧化还原体系得到平衡时 在电解液中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 共存, 并与白金电极接触的为其例子。通常将 C_{ox} 作为氧化还原体系的氧化态化学粒子的浓度, C_r 作为还原态的化学粒子的浓度, 在有(氧化态) + $ne \rightleftharpoons$ (还原态) 的反应时 E 大体可用

$$E = E_0 + (RT/nF) \log_e (C_{ox}/C_r) \quad (78)$$

给出。用氧化还原体系的氧化态的化学粒子或还原态的化学粒子以外的强的还原剂或氧化剂滴定时, 则在滴定终点 C_{ox} 或 C_r 为零。因为 E 在滴定终点附近变化大, 由其变化可求得滴定的终点。这称为电位滴定。

(3) M_j 为纯金属而电解质是难溶性的并由该金属的盐饱和时 在含 Cl^- 的电解质中 $AgCl$ 饱和并接触时为其一例。在该情况下, E 是依赖于组成不溶性化合物的阴离子的浓度。 $Ag/AgCl/Cl^-$ 体系的电位是

$$E = E_0 - (RT/F) \log_e C_{Cl^-} \quad (79)$$

可以求出阴离子的浓度。

(4) M_j 是合金而且合金中某成分 M_m 和其离子 M_m^{n+} 平衡时 以 $[M_m]$ 作为合金中 M_m 的浓度, 则 E 为:

$$E = E_0 + (RT/nF) \log_e \gamma (C_{M_m^{n+}}/[M_m]) \quad (80)$$

γ 为校正系数, 是 $[M_m]$ 和 $C_{M_m^{n+}}$ 的函数。将 $C_{M_m^{n+}}$ 固定, 如先作出 $[M_m]$ 和 E 的校正曲线, 可以求出 $[M_m]$ 。

如以上所述, 在电极系得到平衡时, 用测定 E 可以得到有关各种浓度的信息。与此相反不平衡电极系的电位称为混合电位, 其解释非常困难。在电解质中受到腐蚀反应的金属的电位就是其一例。 E 也含有浓度等以外的有关反应速度的信息。如给定

$\ominus$ 原文误为电解质(3)。——译者注

合适的测定条件,有时也可推断反应速度的大概数值。

(b) 离子学的电位分析法 通常在不同成分的电解质接触,它们的相分别为 I、II 相时,则发生

$$E = \frac{RT}{F} \sum_i \int_I^{II} \frac{t_i}{n_i} d \log_e (\gamma_i C_i) \quad (81)$$

的电位差。这里 t_i , n_i , γ_i 分别为离子粒子 i 的迁移率,电荷数,活度系数。这称为液体接界电位。在实用上很有兴趣的是如图 5 所示只限于 $i = s$ 的离子粒子通过分离 (I) 室和 (II) 室的膜的情况。存在于两室内的离子粒子 s 的浓度如果很小时,当 $\gamma_s = 1$,再考虑在膜中 $t_s = 1$, $t_{i \neq s} = 0$,则

$$E = \frac{RT}{n_s F} \log_e \frac{(C_s)_I}{(C_s)_II} \quad (82)$$

此电位差称为膜电位。膜电位如图 5 所示,对于电解质,经常可以采用接入具有相同电位的同样的参比电极来测定。应用玻璃电极的 pH 仪就是利用这种原理的。即某种玻璃膜只透过氢离子 H^+ 。因此用那样的玻璃膜作成相当于图 5 中 S 的膜,在 (I) 室加入已知 pH 的缓冲溶液,在 (II) 加入准备测定 pH 的溶液。将 (I) 室的 pH 作为 pH_{std} , (II) 室的 pH 作为 pH_x ,因 $n_s = 1$,可得到如下的关系

$$E = \frac{2.3 RT}{F} \log \frac{(C_{H^+})_I}{(C_{H^+})_{II}} = \frac{2.3 RT}{F} (pH_x - pH_{std}) \quad (83)$$

如预先用标准溶液并求取 E 和 pH_x 的关系,其他参数可以认为是实验常数来处理。将 (I) 室的参比电极和缓冲溶液及玻璃膜做成整体的称为玻璃电极。近来,这样的有选择透过性的膜不仅是氢离子,而且对各种离子都可以制成。代表的有 Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , I^- , S^{2-} , CN^- 等的选择性透过膜。目前可以说几乎对所有实用的离子都做成了选择性透过膜。

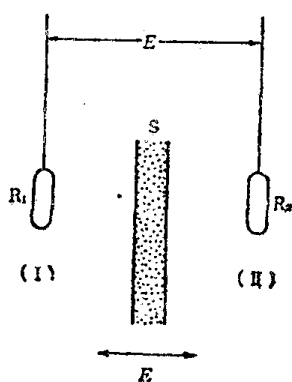


图 5 膜电位

S: 只让一种离子通过的膜
R₁, R₂: 相同的参比电极

在图 5 中,如膜 S 应用这些离子的选择性透过膜,则对应离子的浓度可用和 pH 仪相同的原理读出来。在理论上电压 E 是不响应选择透过的离子以外的离子的。读出像这样的特定离子的浓度的装置称为离子计。另外,象 pH 仪那样将参比电极、含有已知浓度的溶液及选择性透过膜做成整体的称为离子电极或离子选择性电极。

3.2.2 时间电位分析法 在式 (73) 中, $i = i_0 u(t)$, $z = \infty$ 时,由 E 和 t 的关系得到有关 C_i , M_i 的信息的时间电位计。此处 i_0 是常数 (A/cm^2), $u(t)$ 是单位阶跃函数。进行这种测定时可用如图 6 那样的系统。这个测定回路本质上和图 4 相同,但附加了可不影响相对电极上发生的过电位而读取受注意的发生反应的电极(指示电极)的电位变化的回路。像这样的系统称为采用三电极法的测定法。现在,在指示电极上氧化态的化学粒子 Ox ,还原态的化学粒子 Red 将发生 $Ox + ne \rightarrow Red$ 的反应。在反应中 M_i 的成分不变时, E_{ref} 随着时间像图 7 那样变化。 E_{ref} 急速变化的时间 τ 称为迁

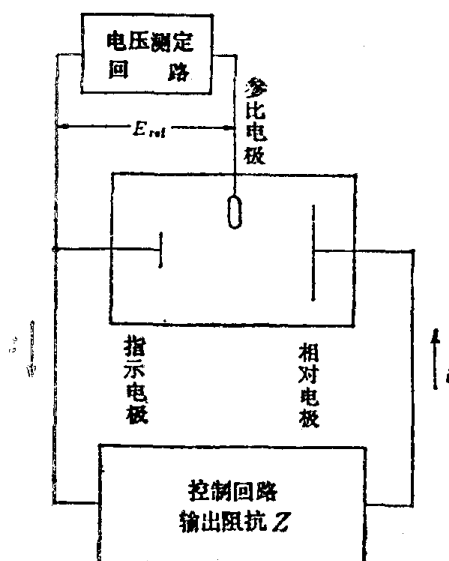


图 6 三电极法测定

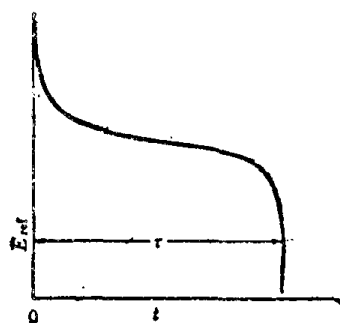


图 7 时间电位图