

高等学校教材

电 解 质

曹婉真 夏又新 编



西安交通大学出版社

高等学校教材

电 解 质

曹婉真 夏又新 编

内 容 简 介

本书由电子材料与器件教材编审小组审定推荐出版,全面介绍各种电解质。包括上篇液体电解质及下篇固体电解质。上篇主要介绍电解质溶液基本理论、电导、电极与溶液界面现象及液体电解质在电池、电解电容器和双电层电容器中的应用,下篇介绍固体电解质的基本特性及导电机理、三种离子导体材料及其应用。每章后附有复习题。

本书理论结合实际,简明扼要地把电解质的基本理论与应用的基础知识介绍给读者,把电解质的基本原理应用到电池、电解电容器、双电层电容器及定时器等元器件工业上。

本书深入浅出,便于自学。可作为高等学校电子材料与元器件专业高年级教材和有关专业研究生的选修教材,也可作为从事电化学器件专业工厂技术人员的参考书。

高等学校教材

电 解 质

曹婉真 夏又新 编

责任编辑 罗 兰

*

西安交通大学出版社

(邮政编码:710049)

西安交通大学出版社印刷厂印装

陕西省新华书店经售

*

开本 787×1092 1/32 印张 8 字数:164千字

1991年6月第1版 1991年6月第1次印刷

印数:1—1500

ISBN7-5605-0391-8/TN·23

定价:2.10元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定,我部承担了全国高等学校、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力,有关出版社的紧密配合,从1978年至1985年,已编审、出版了两轮教材,正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要,贯彻“努力提高教材质量,逐步实现教材多样化,增加不同品种、不同层次、不同学术观点、不同风格、不同改革试验的教材”的精神,我部所属的七个高等学校教材编审委员会和两个中等专业学校教材编审委员会,在总结前两轮教材工作的基础上,结合教育形势的发展和教学改革的需要,制订了1986—1990年的“七五”(第三轮)教材编审出版规划。列入规划的教材、实验教材、教学参考书等近400种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委会直接组织进行。

这批教材的书稿,是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐,由编审委员会(小组)评选择优产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量,作出了不懈的努力。

限于水平和经验,这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之处,希望使用教材的单位,广大教师和同学积极提出

批评建议,共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

机械电子工业部电子类教材办公室

前 言

本教材系全国工科电子类专业教材,经机械电子工业部电子材料与固态器件教材编审委员会电子材料与器件教材编审小组评选审定,并推荐出版。

本教材由西安交通大学曹婉真副教授担任主编,西安电子科技大学副教授徐毓龙担任主审,他们是根据电子材料与器件教材编审小组审定的编写大纲进行编写和审阅的。

本课程的参考教学时数为 40—45 学时,其主要内容分为两大部分——液体电解质和固体电解质。上篇为液体电解质,介绍液体电解质的基本理论,电解质溶液的电导理论,电极/溶液界面上的现象,液体电解质应用于电池、电解电容器及双电层电容器中等。下篇为固体电解质,介绍固体电解质的基本概念,银、铜离子导体, β - Al_2O_3 基碱金属离子导体及氧离子导体的离子传导机理及其应用。

本教材力图以简明易懂的物理化学概念阐述电解质基本理论及应用,避免使用不必要的繁琐数学推导。本教材不仅可以作为大专院校的教学用书,也可供从事电解质方面的工程技术人员参考。

本教材共分 9 章,上篇 5 章由曹婉真编写,下篇 4 章由夏又新编写,并由曹婉真统稿。全部教材由徐毓龙副教授精心审稿并提出了许多宝贵意见,在编写过程中还得到陈国光教授

的指导和帮助,在此表示诚挚的感谢。由于编者水平有限,书中难免存在一些缺点和错误,殷切希望广大读者批评指正。

编者 1990.2

目 录

上篇 液体电解质

1 电解质溶液的基本理论	(1)
1.1 早期的阿列纽斯电离理论	(1)
1.2 理想电解质溶液模型在应用中的局限性	(3)
1.3 电解质的分类方法	(4)
1.3.1 强电解质与弱电解质分类的牵强性	(5)
1.3.2 真实电解质与可能电解质分类的局限性	(5)
1.3.3 非缔合式电解质和缔合式电解质	(6)
1.4 德拜-尤格尔电离理论	(7)
1.4.1 离子氛的概念	(7)
1.4.2 德拜-尤格尔极限公式	(9)
1.5 活度与活度系数	(10)
1.6 离子的溶剂化作用	(15)
1.6.1 分子间的力	(15)
1.6.2 水的结构	(21)
1.6.3 离子-溶剂之间的相互作用	(23)
1.6.4 离子水化数	(29)
1.6.5 离子对水的介电常数的影响	(31)

1.6.6	溶剂的分类	(35)
1.6.7	溶剂化效应	(37)
	复习题	(40)
2	电解质溶液的电导理论	(43)
2.1	基本概念	(43)
2.1.1	电导率	(44)
2.1.2	摩尔电导	(45)
2.2	德拜- 盎萨格电导理论	(49)
2.3	离子的迁移率与离子迁移数	(51)
2.3.1	离子的迁移率——离子淌度	(51)
2.3.2	离子迁移数	(52)
2.4	电导的测定	(54)
2.5	电导与电解质性质和溶剂本性间的关系	(56)
2.6	浓度、温度和压力对电解 液电导的影响	(57)
2.7	非水电解质溶液的电导	(62)
	复习题	(64)
3	电极/溶液界面上的现象	(66)
3.1	电极/溶液界面模型	(66)
3.2	电极/溶液界面上的吸附现象	(69)
3.2.1	电毛细现象和微分电容	(70)
3.2.2	有机分子的吸附	(72)
3.2.3	无机阴离子的吸附	(75)
3.2.4	表面活性阳离子在电极/溶液界面的 吸附	(76)
3.3	双电层的结构模型	(77)

3.3.1	亥姆霍兹模型	(77)
3.3.2	古义-恰帕门模型	(78)
3.3.3	斯特恩模型	(81)
3.3.4	博克里斯、德瓦拉塞恩和缪勒模型	(82)
	复习题	(85)
4	电池及电解质溶液	(86)
4.1	概述	(86)
4.2	一次电池	(87)
4.2.1	酸性锌锰干电池	(88)
4.2.2	碱性锌锰干电池	(89)
4.3	二次电池(蓄电池)	(90)
4.3.1	铅酸蓄电池	(90)
4.3.2	镉镍蓄电池	(91)
4.3.3	银锌蓄电池	(92)
4.3.4	铁镍蓄电池开发	(93)
4.4	燃料电池	(94)
4.4.1	燃料电池的原理	(94)
4.4.2	燃料电池的类型	(95)
4.5	面向 21 世纪的新电池	(99)
4.5.1	锂二次电池	(100)
4.5.2	有机高分子电池(塑料电池)	(102)
4.5.3	采用氢的二次电池	(105)
4.6	电池用电解液的性能	(108)
4.6.1	一般含水电解液的性能	(108)
4.6.2	有机电解液	(110)
	复习题	(113)

5 大容量电容器中的液体电解质	(115)
5.1 基本概念	(115)
5.1.1 电解电容器	(115)
5.1.2 双电层电容器	(117)
5.2 液体电解质在电解电容器中的应用	(118)
5.2.1 铝箔腐蚀中所用电解质溶液	(118)
5.2.2 铝、钽电解电容器阳极氧化膜 形成用电解液	(119)
5.2.3 电解电容器的工作电解液	(122)
5.3 液体电解质在双电层电容器中的应用	(129)
5.3.1 概述	(129)
5.3.2 基本原理及结构	(130)
5.3.3 液体电解质双电层电容器	(132)
5.3.4 双电层电容器的特点	(133)
5.3.5 双电层电容器的电解液	(134)
复习题	(136)
参考文献	(138)

下篇 固体电解质

6 固体电解质概述	(141)
6.1 固体电解质的种类与基本性能	(141)
6.1.1 固体材料导电性浅说	(141)
6.1.2 固体电解质的分类	(142)
6.1.3 固体电解质的基本特性	(145)
6.1.4 固体电解质的研究方法简介	(151)
6.2 固体电解质的结构分析	(152)

6.2.1	EXAFS 简介	(152)
6.2.2	中子散射介绍	(157)
6.2.3	NMR 技术	(157)
6.3	固体电解质的离子传导机理概述	(160)
6.3.1	快离子导体与正常态离子晶体 中离子传导的区别	(160)
6.3.2	研究快离子导体离子传导的几种 模型	(161)
	复习题	(166)
7	银铜离子导体	(167)
7.1	α -碘化银、 α -碘化铜的结构与传导离子的 分布	(167)
7.2	碘化银基银离子导体的改性	(170)
7.2.1	问题的提出及改性的方法	(170)
7.2.2	改性后的 Ag^+ 导体简介	(171)
7.3	银铜离子导体的导电性能比较	(182)
7.4	Ag^+ 、 Cu^+ 导体的应用	(185)
7.4.1	低能量密度电池	(186)
7.4.2	双电层电容器	(191)
7.4.3	定时器	(193)
	复习题	(194)
8	β-Al_2O_3 基础金属离子导体	(195)
8.1	β - Al_2O_3 固体电解质的物化性质	(195)
8.1.1	化学组成与相分布	(195)
8.1.2	β - Al_2O_3 的结构特征	(198)
8.1.3	β -和 β'' - Al_2O_3 的稳定性	(201)

8.2	β -Al ₂ O ₃ 和 β' -Al ₂ O ₃ 的电导性能	(201)
8.2.1	β -Al ₂ O ₃ 中离子分布与输运环境	(201)
8.2.2	离子传导机理	(207)
8.2.3	电子电导率	(210)
8.3	β -Al ₂ O ₃ 材料应用简介	(211)
8.3.1	钠-硫电池	(211)
8.3.2	钠离子选择电极	(217)
	复习题	(218)
9	氧离子导体	(219)
9.1	结构特点	(219)
9.1.1	萤石型结构	(219)
9.1.2	钙钛矿型结构	(223)
9.2	萤石类氧化物的缺陷与离子传导机理	(225)
9.2.1	缺陷的形成与离子迁移	(225)
9.2.2	外界因素对电导率的影响	(228)
9.3	应用	(231)
9.3.1	高温燃料电池	(231)
9.3.2	测氧计	(239)
9.3.3	高温加热	(240)
9.3.4	氧泵	(240)
	复习题	(241)
	参考文献	(242)

上篇 液体电解质

1 电解质溶液的基本理论

1.1 早期的阿列纽斯电离理论

电解质溶液的第一个定量理论,是阿列纽斯(Arrhenius)在 1883—1887 年间提出的。这个理论是根据下面三个假定:

(1)电解质溶解在适当的溶剂中,譬如水中时,能分解成相反电荷的离子。溶解时,电解质分解成离子的过程叫做电离。因此,阿列纽斯理论叫电离理论。

一种电解质分子电离形成的离子数以及这些离子电荷 Z 的大小和符号都决定于电解质的本性。因此,电解质可分为如下的几种类型:

(i) 二元电解质,电离成两个离子的电解质。如果两个离子都是一价的,例如氯化钠 NaCl 的电离,这种电解质叫做 1-1 型电解质;如果离子是二价的,如硫酸锌 ZnSO_4 ,就叫做 2-2 型电解质等等。由于正负离子的电价数相同,因此二元电解

质是对称电解质。

(ii) 三元电解质, 电离时产生三个离子的电解质。三元电解质包括 1-2 型(如 Na_2SO_4) 和 2-1 型(如 CaCl_2) 电解质。

(iii) 四元电解质, 电离时产生四个离子的电解质。属于这类的是 1-3 型(如 K_3PO_4) 和 3-1 型〔如 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 〕电解质。

三元和四元电解质是非对称电解质。

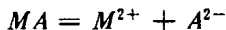
(2) 电解质在溶解时, 并不完全电离成离子。只是被溶解分子中的一部分以离子形式存在, 到达平衡时, 总分子数中电离成离子的分数就是电离度 α 。电离度等于电离成离子的分子数 n 与溶解的分子总数 N 之比 (N 包括电离的分子数 n 和未电离的分子数 n_0):

$$\alpha = \frac{n}{N} = \frac{n}{n + n_0}$$

溶解在给定溶剂中的某种物质的电离度, 取决于该物质的本性和浓度。如果一种物质溶解时不电离成离子, 它就不能称为电解质。如果 α 接近于 1, 这种物质就是强电解质; 当 $0 < \alpha < 1$ 时, $n \ll N$, 这样的物质就是弱电解质。

电离理论把电解质溶液中浓度增大或减小时所观测到的性质上的变化和电离度的变化联系起来, 电离度是电解质溶液的主要定量特征之一。

另一个是电解质的电离常数 K , K 和 α 之间的关系。用二元电解质 MA 为例来确定, 它按如下反应电离:



若电解质总浓度为 c , 未电离分子的浓度为 c_0 , 阳离子的浓度为 c_+ , 阴离子的浓度为 c_- , 则

$$K = \frac{c_+ c_-}{c_0}$$

若给定的浓度 c 的电离度为 α_e , 则 $c_+ = c_- = \alpha_e \cdot c$ 和 $c_e = (1 - \alpha_e) \cdot c$ 因此

$$K = \frac{\alpha_e^2 c}{1 - \alpha_e}$$

电离常数与电离度不同, 它不依赖于浓度而主要是由电解质的本性决定的。当 $\alpha_e \ll 1$ 时, 电离度 α_e 和电离常数 K 有如下关系:

$$\alpha_e = \sqrt{\frac{K}{c}}$$

(3) 离子间不产生相互作用力, 电解质溶液的行为类似理想气体体系。

应用这三个假定, 电离理论成功地解释了一些溶液的性质, 提供了它们的定量特性并说明了许多实验事实和定律。

1.2 理想电解质溶液模型在应用中的局限性

阿列纽斯电离学说在电化学的发展中起过一定的作用, 但由于它没考虑到离子和溶剂之间, 离子和离子之间的相互作用, 因此许多现象用这种理论无法解释。特别是对于强电解质, 它在溶液中全部电离, 根本不存在电离平衡和电离度的问题。因而更不能用阿列纽斯电离理论来解释。根据它的第三个假定“离子间不产生相互作用力”, 也就是说, 离子离得很远, 它们之间没有作用力, 这种溶液行为类似于一种理想的电解质溶液模型。因此, 阿列纽斯电离理论仅能较好地应用于弱电解质。对弱电解质溶液来说, 其电离度小, 溶液中离子的浓

度不大,所以不考虑离子间的相互作用所引起的偏差不会很大;对于强电解质情况就完全不相符合了。我们可以从 X 射线结构分析证明,许多盐类在固体状态时即已呈离子晶格存在,因此当它分散于溶剂中时,一般来说应该是完全离子化的。尽管由于离子的彼此吸引,可能由正、负离子形成“离子对”使行动受到一定的限制,以致所产生的效应类似于不完全电离,但在溶液中显然不会象弱电解质那样存在着共价键的分子与离子间的平衡,而只有离子对与电离了的自由离子间的平衡。

阿列纽斯电离学说能较好地应用于弱电解质。如果应用于强电解质就会得到互相矛盾或与实验不符的结果。如(1)强电解质不服从稀释定律。(2)用不同的方法——电导和凝固点下降法来测定强电解质的“电离度”时,所得数值即使在相当稀的溶液中也彼此不符,其不符程度不可能用实验的误差来解释。(3)经典的电离学说不能解释强电解质溶液的摩尔电导与浓度的关系。

在经典的部分电离学说中也没有考虑到离子的溶剂化作用等。基于以上原因,所以理想电解质溶液模型在实际应用中存在着很大的局限性。

1.3 电解质的分类方法

在溶液中有能力形成可以自由移动的离子的物质,叫做电解质。电解质的分类可以根据溶质电离度的大小将它分为强电解质和弱电解质两类。根据电解质的结构来分,分为真实