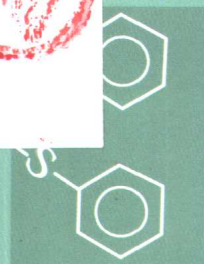
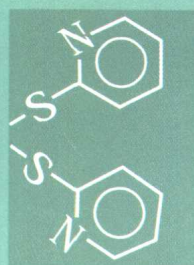
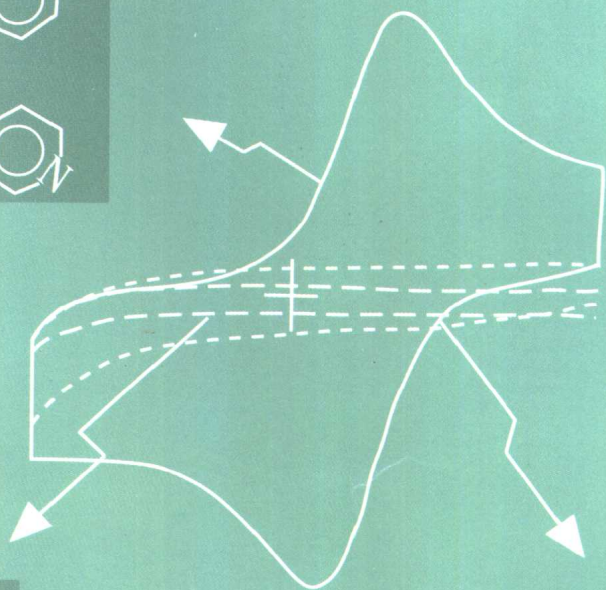
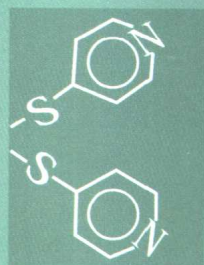


应用电化学

Applied Electrochemistry

杨绮琴 方北龙 童叶翔 编著



中山大学出版社

Applied Electrochemistry

00126853

Applied Electrochemistry

应用电化学

杨绮琴 方北龙 童叶翔 编著

中山大学出版社

内 容 简 介

本书内容包括:电化学基本原理和方法,电化学工程简介,无机物电解制备,有机电合成和电活性聚合物,电池,金属腐蚀与防护,电化学表面处理和加工,电解冶金和功能材料,电化学在环境保护、生物、医学中的应用,共十二章。本书既有基本理论,又有实际应用,并以应用为主;对每一实际应用领域,也介绍与之有关的原理及其新进展。书中附有习题和答案,以及上述内容的参考书刊。本书可作为高等院校电化学专业的教学用书,或供相关专业的学生选读,也可供从事与电化学有关工作的科技人员参考。

版权所有 翻印必究

图书在版编目(CIP)数据

应用电化学/杨绮琴,方北龙,童叶翔编著. —广州:中山大学出版社,2001.1

ISBN 7-306-01710-1

I. 应… II. ①杨… ②方… ③童… III. 电化学-应用 IV. O646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 49981 号

中山大学出版社出版发行

(地址:广州市新港西路 135 号 邮编:510275)

电话:020-84111998,84037215)

广东新华发行集团股份有限公司经销

广东从化市印刷厂印刷

(地址:广东从化市街口新村路 15 号 邮编:510900 电话:020-87916882)

787 毫米×1092 毫米 16 开本 20.125 印张 458 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月第 1 次印刷

定价:29.80 元

如发现因印装质量问题影响阅读,请与承印厂联系调换

前 言

电化学应用范围很广,涉及民用、工农医、国防,以及尖端科学技术。电化学与固体物理、电子学、生物学等学科有密切的联系,形成了许多分支学科。我们在多年教学和科研工作中,不断地认识到:不仅在化学各学科中需要用到电化学的理论知识和研究方法,而且电化学也应用到物理、金属、生物、医学、地理等多个学科中去;从事电池、电解、电子、电工、化工、冶金、原子能、医药、卫生、材料保护、环境保护等与电化学有关工作的科技人员需要应用电化学的知识。因此,深感编写《应用电化学》的必要。国内外出版过这类书籍,但为数不多,而且缺乏生物电化学和环境保护方面的内容,满足不了日益增长的社会需要。我们编写此书,供与电化学专业有关的学生和从事与电化学有关工作的科技人员阅读。本书可作为高等学校教材和参考书。

全书共分为十二章。第一章到第三章叙述电化学基本原理,包括电解质溶液的物理化学性质、电化学热力学、电极过程动力学,以及有关的测量方法;第四章简介电化学工程基础;以后各章为应用部分,包括电池和能源、金属腐蚀与防护、表面处理、电解冶金、无机物电解制备、有机物电合成、电活性聚合物、电化学方法在环境、生物和医药上的应用。

书中附有习题、标准电极电位表、原子量表,供计算和查阅。参考书刊按内容分类列在全书之后,引用了参考资料的某些内容、数据和图表,在此向有关作者致谢。

由于作者水平有限,书中错漏之处在所难免,恳请批评指正。

编 者

2000年3月

目 录

绪 言	(1)
第一章 电解质溶液的物理化学性质	(3)
第一节 离子导体	(3)
一、电解质水溶液	(3)
二、熔融电解质	(4)
三、固体电解质	(5)
第二节 电解质的活度和活度系数	(5)
一、活度和活度系数	(5)
二、德拜-休克尔方程	(6)
第三节 电导和迁移数	(7)
一、迁移数和离子淌度	(7)
二、电导率和摩尔电导率	(8)
第四节 扩散系数及其与淌度、粘度的关系	(10)
第五节 电导测定及其应用	(12)
第二章 电化学反应热力学	(15)
第一节 电化学体系	(15)
一、两类电化学装置	(15)
二、电化学体系的界面电位差	(16)
第二节 电化学位和电极电位	(17)
一、内电位、外电位和电化学位	(17)
二、电极电位和能斯特方程式	(19)
第三节 电动势和理论分解电压	(21)
第四节 电位-pH图	(23)
第五节 电动势的测定及其应用	(26)
一、电动势的测定	(26)
二、参比电极	(27)
三、有关物理化学数据的求算	(29)
四、电动势测定在分析化学上的应用	(31)
第三章 电极过程动力学及有关电化学测量方法	(33)
第一节 双电层及其结构	(33)

一、双电层的类型及结构模型	(33)
二、双电层电容	(34)
三、电毛细曲线与零电荷电位	(36)
第二节 极化和电极过程	(37)
一、极化和稳态极化曲线的测量	(37)
二、电极过程和控制步骤	(39)
第三节 稳态扩散和浓差极化方程式	(40)
一、液相传质及电极表面附近浓度的分布	(40)
二、稳态扩散的电流和电位的关系	(42)
第四节 非稳态扩散	(44)
一、平面电极的非稳态扩散和暂态电化学方法	(44)
二、球状电极的非稳态扩散和极谱方法	(48)
第五节 对流扩散与旋转圆盘电极	(51)
第六节 电荷转移反应动力学	(53)
一、电极电位对活化能和电极反应速度的影响	(53)
二、交换电流密度和电极反应速度常数	(55)
第七节 电流密度和过电位的关系	(56)
一、稳态极化时电流密度和过电位的关系	(56)
二、浓差极化、分散层电位对电流密度和过电位关系的影响	(58)
第八节 电极界面的交流阻抗	(59)
一、电解池等效电路及法拉第阻抗	(59)
二、交流阻抗的测定	(62)
第四章 电化学工程概要	(64)
第一节 物料衡算	(64)
第二节 电压衡算与能量衡算	(66)
一、电压衡算	(66)
二、能量衡算	(67)
第三节 电解生产的经济技术指标	(69)
一、转化率和选择性	(69)
二、电流效率	(69)
三、电能消耗和电能效率	(70)
四、空时产率	(70)
第四节 电化学反应器	(71)
一、电化学反应器的分类	(71)
二、电化学反应器的设计	(72)
三、电解槽结构材料及电极材料的选择	(75)
第五章 无机物的电合成及有关电化学	(79)

第一节 概述	(79)
一、电极过程的类型及无机物电解反应的分类	(79)
二、电合成的特点	(80)
三、无机物电合成简介	(81)
第二节 气体电极过程	(81)
一、氢电极过程	(81)
二、氧电极过程	(83)
三、氯电极过程	(84)
第三节 电催化	(85)
第四节 电解水和重水的制取	(87)
一、电解水工业	(87)
二、重水的制造	(90)
第五节 电解制取氯碱	(91)
一、电解条件及某些技术进展	(91)
二、电解槽及工艺	(93)
第六节 某些无机物的电合成	(95)
一、次氯酸钠与氯酸钠	(95)
二、过氧酸、过氧酸盐和过氧化氢	(96)
三、高锰酸钾和二氧化锰	(97)
四、重铬酸钾与铬酸	(98)
五、赤血盐和高铁酸盐	(99)
六、同时制取铬酸铅和氢氧化钠	(100)
七、氟和臭氧	(100)
第六章 电化学能量转换和贮存	(103)
第一节 化学电源的基本知识	(103)
一、化学电源的分类和组成	(103)
二、化学电源的原理和性能	(104)
三、电池的命名和型号	(107)
第二节 用锌作负极的电池	(108)
一、锌锰干电池	(108)
二、碱性锌锰电池	(109)
三、锌汞电池和锌银电池	(111)
四、锌空气电池	(111)
第三节 蓄电池	(112)
一、铅酸蓄电池	(112)
二、镉镍电池	(116)
三、金属氢化物镍电池	(116)
第四节 锂电池和锂离子電池	(118)

一、锂电池	(118)
二、锂离子电池	(120)
第五节 燃料电池	(121)
一、燃料电池的特征、结构和分类	(121)
二、各类燃料电池	(122)
第六节 其他化学电源	(124)
一、钠硫电池	(124)
二、固体电解质电池	(125)
三、热电池	(126)
第七节 太阳能电池	(127)
一、硅太阳能电池	(127)
二、液结太阳能电池	(128)
第八节 电化学与氢能开发	(129)
第七章 金属腐蚀与防护	(131)
第一节 腐蚀的分类和腐蚀速度的表示	(131)
第二节 金属腐蚀的倾向和电化学腐蚀的条件	(133)
一、金属腐蚀的倾向	(133)
二、腐蚀电池	(134)
三、金属表面上水膜的形成	(136)
第三节 电化学腐蚀动力学	(137)
一、伊文思图	(137)
二、析氢腐蚀动力学	(137)
三、吸氧腐蚀动力学	(139)
第四节 金属的钝化	(140)
第五节 金属腐蚀速度的电化学测量方法及有关测量技术	(142)
一、极化曲线外延法	(142)
二、线性极化法	(143)
三、三点法	(144)
四、金属表面微区电位和电流密度分布的测量	(145)
第六节 金属的防护	(146)
一、金属防护措施及耐腐蚀金属材料的选择	(146)
二、缓蚀剂保护	(147)
三、电化学保护	(149)
第八章 电解冶金及有关功能材料的制取	(152)
第一节 电解制取金属及合金材料的重要意义和电解冶金的分类	(152)
第二节 金属的电结晶	(154)
一、金属电结晶过程	(154)

二、结晶过电位	(154)
三、影响电极金属结晶生长的因素	(156)
第三节 水溶液电解提取	(157)
一、水溶液中金属电沉积的基本原则	(157)
二、锌和铜的电解提取	(159)
第四节 水溶液电解精炼及电解制取金属粉末	(160)
一、水溶液电解精炼	(160)
二、电解法制取金属粉末	(163)
第五节 熔盐电解制取轻金属及稀有金属	(164)
一、熔盐中的电极电位	(164)
二、影响熔盐电解的因素	(164)
三、电解制取轻金属	(166)
四、电解制取稀土金属	(168)
五、熔盐电解制取高熔点金属	(169)
第六节 熔盐电解制取合金和半导体	(170)
一、熔盐电解制取稀土合金的电极过程及合金化机理	(170)
二、钎铁合金的制取	(172)
三、半导体和硼化钛的电沉积	(172)
第九章 电化学表面处理与加工	(175)
第一节 概述	(175)
第二节 电镀液的组成和主要金属离子还原的电极过程	(177)
一、电镀液的组成及其作用	(177)
二、主盐金属离子还原的电极过程	(177)
第三节 阴极上的电流分布和金属分布	(179)
一、初次电流分布、二次电流分布和金属分布	(179)
二、镀液的分散能力和赫尔槽试验	(181)
三、微观分散能力和整平作用	(182)
第四节 常用的电镀层	(184)
第五节 各种电镀技术	(187)
一、合金电镀和复合电镀	(187)
二、化学镀与塑料电镀	(189)
三、脉冲电镀、电刷镀和激光电镀	(191)
第六节 化学转化膜	(194)
一、铝及其合金的阳极氧化	(194)
二、铝及其合金的电解着色和氧化铝膜的封闭	(196)
三、磷酸盐膜	(198)
第七节 电泳涂漆	(199)
一、电泳涂漆的原理	(199)

二、阳极电泳涂漆	(200)
三、阴极电泳涂漆	(201)
第八节 电解抛光和电化学加工方法	(202)
一、电解抛光	(202)
二、电解加工	(203)
三、电铸	(203)
第十章 有机电合成和电活性聚合物	(205)
第一节 有机电化学反应的特点和分类	(205)
一、有机电化学反应的特点	(205)
二、有机电化学反应的分类	(206)
第二节 有机电解液的溶剂、支持电解质和参比电极	(207)
一、溶剂	(207)
二、支持电解质	(208)
三、参比电极	(209)
第三节 有机化合物的阳极氧化	(210)
一、脂肪烃、烯烃的阳极氧化	(210)
二、醇、醚、羰基化合物的阳极氧化	(211)
三、有机物电化学卤化	(212)
四、含氮化合物、含硫化合物的阳极氧化	(213)
五、芳香化合物的阳极官能化	(214)
六、杂环化合物的阳极氧化	(215)
七、间接电氧化	(216)
第四节 有机化合物的阴极还原	(216)
一、含 C=C 双键化合物的阴极还原	(216)
二、有机卤代物的阴极还原	(217)
三、羰基化合物的阴极还原	(217)
四、含氮化合物的阴极还原	(219)
五、含硫化合物的阴极还原	(220)
第五节 有机电合成的电解槽和电解工业	(221)
一、有机电合成的电解槽、电极和隔膜	(221)
二、有机电合成的工业生产和中间试验简介	(223)
三、电合成己二腈、四乙基铅和电化学氟化	(224)
第六节 导电聚合物	(225)
一、概述	(225)
二、导电聚合物在电池中的应用	(226)
三、化学修饰电极和聚合物修饰电极	(227)
第七节 有机电致显色材料	(230)
一、电致显色器简介	(230)

二、氧化还原型、金属有机螯合物电致显色材料·····	(230)
三、导电聚合物电致显色材料·····	(231)
第八节 有机电合成的某些专题·····	(232)
一、CO ₂ 的电化学还原·····	(232)
二、SPE 法有机电合成·····	(233)
三、消耗阳极法进行有机电合成·····	(234)
四、有机声电合成·····	(235)
第十一章 环境保护与电化学 ·····	(236)
第一节 电化学方法在环境保护中的应用·····	(236)
第二节 电解法处理污染物·····	(238)
一、电解氧化和电解还原除污染物·····	(238)
二、电浮离和电凝聚·····	(241)
第三节 电渗析·····	(243)
一、原理和应用·····	(243)
二、电渗析膜的分类和性能·····	(244)
第四节 离子选择电极·····	(245)
一、离子选择电极的分类及原理·····	(245)
二、离子选择电极在环境分析方面的应用·····	(247)
第五节 溶出伏安法及其应用·····	(248)
一、电积与溶出·····	(248)
二、溶出电流及其影响因素·····	(250)
三、溶出伏安法在环境保护中的应用·····	(251)
第十二章 电化学在生物和医学中的应用 ·····	(253)
第一节 生物体的电现象·····	(253)
一、脑波、心电和筋电·····	(253)
二、细胞膜电位和刺激传递·····	(254)
第二节 伏安法在生物和医学中的应用·····	(256)
一、伏安法研究生物体物质的电极反应·····	(256)
二、溶出伏安法在医学中的应用·····	(258)
三、溶出伏安法在食品中的应用·····	(258)
第三节 生物电化学传感器·····	(259)
一、电化学传感器简介·····	(259)
二、生物电化学传感器的原理和器件·····	(260)
三、酶传感器、微生物传感器、组织传感器和免疫传感器·····	(262)
第四节 应用电化学方法诊断和治疗的器件·····	(265)
一、生物燃料电池·····	(265)
二、FET 生物传感器和 DNA 生物传感器·····	(266)

三、利用电刺激传导的治疗方法	(268)
四、人工肾脏中的电化学系统	(268)
习题及答案	(270)
附录 1 原子量四位数表	(287)
附录 2 25℃ 水溶液的标准电极电位/V*	(288)
附录 3 25℃ 在某些非水溶液的标准电极电位/V	(294)
附录 4 电化学 (原理和应用) 名词术语中英对照*	(295)
参考文献	(303)

绪 言

电化学是从研究电能与化学能的相互转换开始形成的。1799年伏特(Volta)发明了第一个原电池,即“伏特电堆”(把锌片和铜片叠起来,中间用浸有硫酸的毛呢隔开)。1807年戴维(Davy)用电解方法得到钠和钾。1837年雅可比(Якоби)发明了电铸技术,随后应用于精炼铜。1849年柯尔贝(Kolbe)电解戊酸水溶液得到辛烷。1859年普兰特(Planét)发明了铅酸电池。在1870年发明了发电机后,电解才获得实际的应用,从此相继出现电解制备铝,电解制造氯气和氢氧化钠,电解水制取氢气和氧气。

大量的生产实践和科学实验知识的积累,推动了电化学理论工作的开展,并进一步以理论指导新的实践。在伏特电堆出现后对电流通过导体时发生的现象进行了两方面的研究:从物理方面的研究得到欧姆定律(Ohm, 1826年);从化学方面的研究得到法拉第定律(Faraday, 1833年)。1887年阿累尼乌斯(Arrhenius)提出了电离学说。1889年能斯特(Nernst)提出了电极电位公式,对电化学热力学作出了重大的贡献。19世纪70年代赫姆荷兹(Helmholtz)首次提出了双电层的概念。1905年塔菲尔(Tafel)找到了过电位与电流密度的关系式。20世纪50年代前后弗鲁姆金(Фрумкин)、博克里斯(Бокрис)等做了大量研究工作,发展了电极过程动力学,使之成为现代电化学的主体。60年代以后电化学的实验技术有了突破性的进展,同时将量子力学引进了电化学领域,电化学有了新的发展。现今电化学的研究已深入到探讨电化学界面的原子-分子世界。

电化学是一门重要的边沿科学,它与化学领域中其他学科、电子学、固体物理学、生物学等学科有密切的联系,出现了电分析化学、有机电化学、催化电化学、熔盐电化学、固体电解质、量子电化学、半导体电化学、腐蚀电化学、生物电化学等分支。这些学科涉及能源、交通、材料、生命以及环境等重大问题的研究,推动着国民经济和尖端科学技术的发展。

电化学应用范围很广,远远超出化学领域,在国民经济很多部门发挥了巨大的作用。电化学的实际应用大致分为:

- (1) 电合成无机物和有机物,例如氯气、氢氧化钠、高锰酸钾、己二腈、四烷基铅;
- (2) 金属的提取与精炼,例如熔盐电解制取铝、湿法电冶锌、电解精炼铜;
- (3) 电池,例如锌锰电池、铅酸电池、镉镍电池、锂电池、燃料电池、太阳能电池;
- (4) 金属腐蚀和防护的研究,采取有效的保护措施,例如电化学保护、缓蚀剂;
- (5) 表面精饰,包括电镀、阳极氧化、电泳涂漆等;
- (6) 电解加工,包括电成型(电铸)、电切削、电抛磨;
- (7) 电化学分离技术,例如电渗析、电凝聚、电浮离等应用于工业生产或废水处理;
- (8) 电分析方法在工农业、环境保护、医药卫生等方面的应用。

上述无机物、有机物和金属的电解制备统称为电解工业,电解和电池是两个规模庞大的电化学工业体系。

随着社会需求的不断增长,电化学工业在国民经济中的地位将日益提高。虽然目前世界能源较紧张,较难全面地、大规模地发展电化学工业生产,但是随着核能和太阳能的广泛开发和利用,许多传统的化工过程和冶金过程可望由电化学过程所替代。电化学应用前景将越来越宽广。

第一章 电解质溶液的物理化学性质

第一节 离子导体

一、电解质水溶液

根据电荷载体不同,可将导体分为第一类导体和第二类导体。由电子担负导电任务的导体叫第一类导体,例如金属、石墨、某些金属氧化物(如 PbO_2 、 Fe_3O_4)和碳化物(如 WC)等。第二类导体依靠离子移动来导电,又称之为离子导体,包括电解质水溶液、有机电解质溶液、熔融盐和固体电解质,其中最常见的是电解质水溶液。从电离程度来看,过去曾把电解质分为强电解质和弱电解质两类。这种分类不能解释同一物质在不同溶剂中表现为弱电解质或强电解质的行为,因而不能作为物质属性的一种分类。现代观点主张把电解质分为非缔合式和缔合式两种。前者在水中形成阳离子和阴离子,没有未离解的分子,也没有形成离子对,卤化碱、碱土卤化物、过氯酸盐和过渡金属卤化物等属于这一类。后者在溶液中存在共价键形成的未离解的分子。全部的酸,包括卤酸和过氯酸,它们通过静电吸引而使阳离子、阴离子形成离子对。

溶剂化作用对电解质的性质有很重要的作用。作为溶剂的水,其结构对电解质的性质影响很大,因此必须了解水的性质和作用。水是一种缔合式的液体。分析水蒸气中分子结构,得知两个氢原子以 104.5° 夹角排在氧原子的两边,如图 1.1 所示。液体水在短程范围内和短时间内具有和冰相似的结构,如图 1.2 所示。这个四面体是通过氢键形成的。液体状态的水一般是网状结构,水分子通过静电作用聚集在一起,而热运动不断将其破坏,因此处在动态平衡之中,但也有一些游离的水分子。

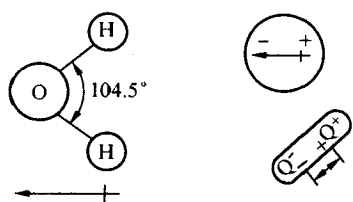


图 1.1 单独水分子的结构

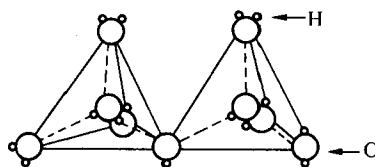
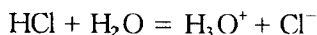


图 1.2 水的基本单元结构

水是偶极分子,其正负电荷中心不集中在一点上(见图 1.1)。因此,水分子受离子静电的作用而定向在离子周围形成水化壳,这是水的第一种溶剂化作用——离子水化。水分子还可使在纯态时由不导电的电解质变成可导电的,这是第二种溶剂化作用;在酸碱理论中,叫质子转移或酸碱反应,例如



水化离子对电解质溶液的性质产生两种重要的影响:① 减少溶液中自由分子的数量,增加离子的体积,起到均化作用,使离子的扩散系数接近相同。离子水化也改变了电解质的活度系数和电导等静态和动态性质。② 破坏了附近水层的四面体结构。由于水分子的偶极对离子的定向,而使离子邻近水分子的介电常数发生变化。这种情况严重影响双电层的结构,对电极过程、金属电沉积都有不可忽视的影响。

在水溶液中除了水化作用外,也存在缔合作用。缔合在电镀上可以起到良好的辅助作用,例如无氰镀银时,加入一些络合剂实际上是起缔合作用的。含咪唑银络离子的镀银液的稳定性和电镀性能欠佳,但加入磺基水杨酸能提高该络离子溶解的 pH 范围,增加镀液的稳定性,改进了镀层的性能。磺基水杨酸是咪唑银络离子的缔合剂,由于它的强亲水性,与咪唑银络离子缔合后,形成一个强亲水性的负离子,使本来在高 pH 下会水解的咪唑银络离子保持水溶状态。

二、熔融电解质

熔融电解质一般指熔融状态的盐类,即熔盐。常温下盐类是晶体,盐熔化后(离熔点不远时),其结构仍然和晶体有类似之处。大多数盐熔化后,体积相对增加不大,例如 KCl 为 17.3%, KNO_3 为 3.3%, CaCl_2 为 0.9%。盐类的热容只比固体的热容稍大一些,例如 KCl,两者只差 0.8 cal。这些数据表明熔盐中粒子间的平均距离与固态盐中粒子间的平均距离相近,盐熔化时各质点间的结合力只受到不大的削弱,熔盐中粒子的热运动性质仍然保持着固态粒子热运动的性质。根据 X 射线分析,在离结晶温度很近时的液态和其结晶态结构性质相近。

虽然现在对熔盐结构仍未弄清,但是一般认为熔盐是完全离解的离子液体。对于碱金属卤化物,这是切实的。其他如银离子的卤化物或多或少有共价键,给理论处理带来困难。由于熔盐的电离度大,而且温度高使离子运动速度增加,故其电导率一般比水溶液大得多。

熔盐发展至今已不限于无机盐熔体,还包括氧化物熔体及熔融有机物,例如等摩尔的 $\text{NaCl}-\text{KCl}$ ($\text{mp}=663\text{ }^\circ\text{C}$); $\text{NaF}(11.5\text{ mol}\%)-\text{KF}(42.0\text{ mol}\%)-\text{LiF}(46.5\text{ mol}\%)$ ($\text{mp}=454\text{ }^\circ\text{C}$); $\text{La}_2\text{O}_3(10\text{ mol}\%)-\text{CuO}(90\text{ mol}\%)$ ($\text{mp}=1050\text{ }^\circ\text{C}$); $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(59.1\text{ mol}\%)-\text{NH}_4\text{NO}_3(40.9\text{ mol}\%)$ ($\text{mp}=45.5\text{ }^\circ\text{C}$)。前三者要在高于 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下使用,称为高温熔盐;后者可在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的温度下使用,称为低温熔盐。 $\text{AlCl}_3(33\text{ mol}\%)-\text{MEIC}$ (即 MEI^+Cl^- , $\text{MEI}:1\text{-甲基-3-乙基咪唑}$)体系的熔点为 $-75\text{ }^\circ\text{C}$,可在常温下使用; AlCl_3-BPC (即 BP^+Cl^- , BP :正四丁基吡啶)也可在常温下使用,故这些体系被称为常温熔盐体系。熔盐应用范围很广,大致有如下几方面:① 电解冶金及材料科学,包括金属及其合金的电解制取与精炼、合成新材料、表面处理;② 能源技术,如核能、能源贮存、电池;③ 固态电化学技术,如单晶生长、熔盐半导体、固体电解质;④ 环境技术,如净化大气、处理废物、无硫金属提取;⑤ 化学工业,主要用作化学反应的介质。此外在冶金工业中用于热处理和焊接。

由于低温熔盐没有高温熔盐腐蚀设备、耗能及易发生歧化反应的弊端,也不像有机溶剂(第十章介绍)溶解盐类能力低和导电性差,因此,近年来开发研究了低温熔盐电沉积活

活泼金属及其合金。例如在 $\text{AlCl}_3 - \text{NaCl}$ 熔盐中电沉积铝, 在 $\text{GaCl}_3 - \text{MEIC}$ 熔盐中电沉积镓, 在 $\text{SnCl}_2 - \text{NbCl}_3 - \text{BPC}$ 熔盐中电沉积锡铌合金, 在尿素-碱金属溴化物- RECl_3 (RE: 稀土) - MCl_2 (M: 铁族金属) 熔盐中电沉积稀土-铁族合金。

常温熔盐是目前熔盐研究的热点课题。最近开发了一类对空气稳定的常温熔盐, 它是由二烷基咪唑阳离子(例如 EMI^+) 与 PF_6^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 组成的盐, 在常温下是离子液体。这类溶剂在光伏电源、均相催化和电化学研究等方面, 应用前景宽广。

三、固体电解质

固体电解质是一种离子导体。人们早就发现某些离子晶体能导电, 但是电导率很小。20 世纪 60 年代中期发现了快离子导体(例如 RbAg_4I_5), 固体电解质才得到较广泛的应用。可用固体电解质制作微型电池、燃料电池、定时器、记忆元件和测氧分压探头等等。

目前已知的固体电解质有数百种, 一般按照传导离子的类型来分类。传导离子大都是质量较轻, 体积较小, 带一个电荷的居多, 例如 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Li^+ 、 O^{2-} 、 F^- 等。银离子导体如 AgX (X 为卤素)、 Ag_2S 、 RbAg_4I_5 、 $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{NI} - \text{AgI}$ 等。铜离子导体如 CuI 、 Cu_2HgI_4 、 Cu_2Se 。碱金属离子导体主要是锂离子导体和钠离子导体, 其中 β -氧化铝 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$, n 从 5 到 11) 具有特殊重要性, 应用于高能电池。大多数氧离子导体以第四族副族的金属或四价稀有金属的氧化物(如 ZrO_2 、 ThO_2) 为主, 掺杂一些价数较低的金属氧化物(如 Y_2O_3 、 CaO) 才有实用价值, 如测定氧的分压。研究较多的氟离子导体有 β - PbF_2 、 CaF_2 、 CdF_2 , 添加一价及三价金属的氟化物, 如 NaF 、 AlF_3 与之形成固溶体, 产生 F^- 空位及晶格间 F^- 。

第二节 电解质的活度和活度系数

一、活度和活度系数

对于理想溶液某组分 i 的化学位 μ_i 与质量摩尔浓度 m_i 的关系为

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln m_i \quad (1.1)$$

此式近似地可用于无限稀溶液。对于非理想溶液, 若用活度 a 代替 m , 则有

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (1.2)$$

$$a_i = \gamma_i m_i$$

a/m 的比值表示真实溶液与理想溶液性质上的偏差, 称为活度系数 γ 。(1.2) 式可用于理想或非理想溶液。如采用体积摩尔浓度或摩尔分数, 则 $a = \gamma_c$ 或 $a = \gamma_x$ 。

电解质溶液比非电解质溶液复杂一些, 因电解质会电离为阴阳离子。对于 1:1 价电解质, 它们的化学位表示为:

$$\text{阳离子:} \quad \mu_+ = \mu_+^0 + RT \ln \gamma_+ m_+ \quad (1.3)$$

$$\text{阴离子:} \quad \mu_- = \mu_-^0 + RT \ln \gamma_- m_- \quad (1.4)$$

任何溶液都是电中性的, 如果改变其中一种离子的浓度, 则电荷符号相反的另一一种离子的浓度也必然跟着变化。因此不可能测定单种离子的活度系数。但是采用平均活度和平均