



清洁能源科技丛书

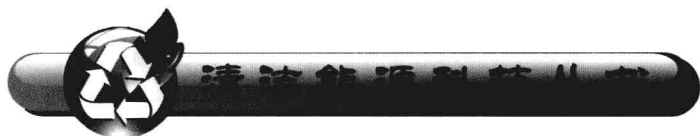
大规模 化学储能技术

Large-scale Chemical Energy Storage Technologies

肖 钢 林茂财 编著



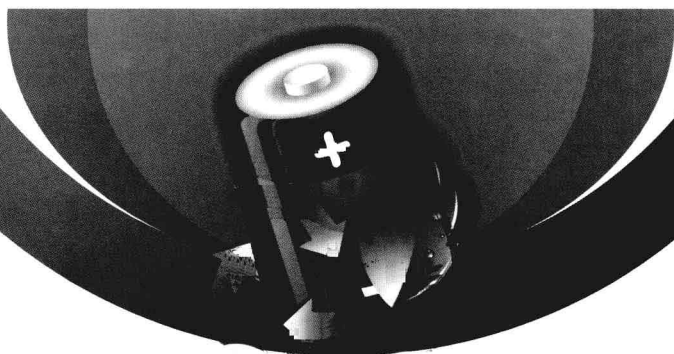
武汉理工大学出版社
WUTP Wuhan University of Technology Press



大规模 化学储能技术

Large-scale Chemical Energy Storage Technologies

肖 钢 林茂财 编著



武汉理工大学出版社

WUTP Wuhan University of Technology Press

内容简介

本书作为一本科普读物,介绍了大规模化学储能技术的原理与应用。内容包括:绪论、液流电池、钠系高温电池、镍氢电池、锂离子电池和金属空气电池,共六章。本书首先阐明了化学储能的基本原理,然后着重从原理、结构和应用等方面分别介绍了9种大规模化学储能技术,包括全钒液流电池、多硫化钠/溴液流电池、锌溴液流电池、钠/多硫化钠电池、钠/氯化镍电池、镍氢电池、锂离子电池、锌空电池和铝空电池等。本书既有基础理论,又有实际应用,以理论为主;对每一种大规模化学储能技术,还介绍了其最新的应用进展。

本书通俗易懂,适合于一般读者阅读,也可作为入门书籍,供关心大规模储能领域的科技人员、管理人员及大专院校学生参考。

图书在版编目(CIP)数据

大规模化学储能技术/肖钢,林茂财编著. —武汉:武汉理工大学出版社, 2011.6

ISBN 978-7-5629-3404-2

I. ①大… II. ①肖… ②林… III. ①化学电池 IV. ①TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 101422 号

项目负责人:孙 丽(027-87395053)

责任编辑:孙 丽

责任校对:段争鸣

装帧设计:吴 极

出版发行:武汉理工大学出版社

网 址:<http://www.techbook.com.cn>

地 址:武汉市洪山区珞狮路 122 号

邮 编:430070

印 刷:武汉理工大印刷厂

经 销:各地新华书店

开 本:787×960 1/16

印 张:8

插 页:1

字 数:148 千

版 次:2011 年 6 月第 1 版

印 次:2011 年 6 月第 1 次印刷

印 数:1—1500 册

定 价:29.00 元

本社购书热线电话:027-87394412 87384729 87397097(传真)

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页等印装质量问题,请向出版社发行部调换。

· 版权所有 盗版必究 ·

序(中文译文)

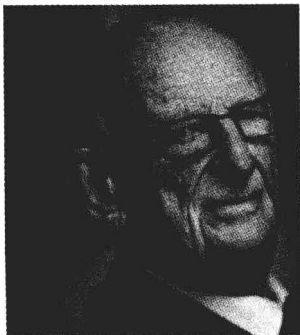
清洁能源对当今世界的重要性正在得到人们的普遍认同。作为世界工业催化行业的领军企业,哈尔杜·托普索公司也认为我们的世界正面临着一个清晰而紧迫的需求——能源的新型、清洁和高效的利用方式。

我已经 98 岁,比肖钢博士年长 48 岁,我们一直是难得的忘年交。大约 20 年前,年轻的肖钢博士在托普索公司开始他的职业生涯时,托普索家族就了解他并彼此成为好朋友了。从一开始结识他,他的才干以及他对多学科知识的驾驭能力便给我留下了深刻印象。我非常享受与他见面的时光,每一次与他见面都是一个让我了解更多能源系统与大千世界的绝妙机会。时光飞逝,现在肖钢博士已经成为一名世界级的领军科学家。他的科学技术知识面非常宽,横跨无机化学、有机化学、电化学、物理化学和地球科学。他的热情,包括做事时巨大的激情,以及他独特的人格魅力给人印象深刻。

上次见到钢的时候,他向我介绍了他正在为中国读者编写的一套清洁能源科技丛书。我非常高兴为这套丛书作序,并借此机会向所有对清洁能源的进步感兴趣的同仁推荐肖钢博士的作品。

哈尔杜·托普索

哈尔杜·托普索先生简介



哈尔杜·托普索,1936年毕业于丹麦技术大学(DTU),1940年创立哈尔杜·托普索公司。公司成立70多年来,一直秉持着只有通过应用基础研究才能建立和保持独一无二的催化市场地位的理念,是世界工业催化领域家喻户晓的领军企业。由于成绩斐然、对社会的贡献巨大,哈尔杜·托普索先生曾被授予诸多国际荣誉,包括丹麦皇室授予的皇家大爵士勋章。

Foreword

It is widely recognized that clean energy is an area of increasing importance to our world. As one of the leading companies in the catalysis industry, Haldor Topsoe fully shares the view that this world has a clear and compelling need to use our energy resources in new, clean and efficient ways.

I am now 98 years old. With an age difference of 48 years, I have enjoyed a friendship with Dr. Gang Xiao between generations. The Topsoe family has known Dr. Gang Xiao for almost 20 years, since he as a young man began his career with the company many years ago. Right from the beginning I was impressed by his talents and multidiscipline approach and I have always enjoyed his presence, and every time we are together I use the opportunity to learn more about energy systems and the wider world. Since our early encounters Dr. Xiao has developed into a world leading scientist with active knowledge across a broad spectrum of science and technology, including inorganic and organic chemistry, electrochemistry, physical chemistry, and geosciences. His enthusiasm, tremendous passion, and his unique appealing personality have always impressed me very much.

The last time I met him, Gang told me that he had finished writing a series of books on clean energy technologies to the Chinese readers. I am delighted to recommend Dr. Gang Xiao's books to all those interested in the progress and possibilities in the field of clean energy.



前 言

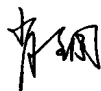
化学储能技术是指利用装置实现化学能与电能之间的相互转换,从而达到使用电能的目的。其中的装置即是人们所熟悉的电池。从1799年伏打电堆的发明算起,人类利用电池已有超过200年的历史。然而,日常生活中所使用的电池大多是小容量电池,一般用作电子产品的电源。如果电池储存的电能可以大到一定的规模,将会发挥更大的作用,为社会发展做出更大的贡献。

随着化石资源的日益减少,人们对能源高效利用越来越重视,在这种情形下,发展储能技术的呼声日益高涨。相比其他储能方式,化学储能具有效率高、投资少、使用安全、应用灵活等特点,因而备受青睐。大规模化学储能技术的发展始于20世纪60年代,在几十年的发展过程中,已在多个领域成功示范运行。大规模化学储能技术具有很广阔的应用前景,可以用来调平电网负荷、改善新能源电源发电质量、作为电动汽车电源和智能电网组成部分等。目前,大规模化学储能技术还未完全商业化,但由于它是解决多种能源利用技术瓶颈的途径,因而日益得到重视,发展越来越快。

作者在新能源领域有多年的研究与开发经历,曾在丹麦技术大学与哈尔杜·托普索公司工作过,目前已发表论文数十篇,作为主要发明人的国际及中国授权和受理的专利达180余项。多年的能源领域从业经验,使作者深感储能技术对能源高效利用的重要性。然而,大规模化学储能目前还是一项新兴技术,相关的书籍也比较少,正是由于这个原因,作者萌生了编写一本介绍大规模化学储能技术科普图书的想法。书籍编写的初衷是想帮助读者认识大规模化学储能这一项新兴技术,如果读者能够从书中得到哪怕一点点的启发或益处,作者将感到不胜荣幸。

本书首先阐明了化学储能的基本原理,然后着重从原理、结构和应用等方面分别介绍了9种大规模化学储能技术,包括全钒离子液流电池、多硫化钠/溴液流电池、锌溴液流电池、钠/多硫化钠电池、钠/氯化镍电池、镍氢电池、锂离子电池、锌空电池和铝空电池等。本书既有基础理论,又有实际应用,以理论为主;对每一种大规模化学储能技术,还介绍了其最新的应用进展。

由于作者水平有限,同时,大规模化学储能技术尚处于发展阶段,技术进步很快,因此,书中难免会出现错误和疏漏之处,恳请广大读者批评指正。



2010年9月

目 录

1 绪论	(1)
1.1 化学储能技术的基础理论	(1)
1.2 大规模化学储能技术的发展	(15)
1.3 大规模化学储能技术的应用领域	(17)
2 液流电池	(24)
2.1 概述	(24)
2.2 全钒离子液流电池	(26)
2.3 多硫化钠/溴液流电池	(38)
2.4 锌溴液流电池	(43)
3 钠系高温电池	(50)
3.1 概述	(50)
3.2 钠/多硫化钠电池	(51)
3.3 钠/氯化镍电池	(65)
4 镍氢电池	(77)
4.1 镍氢电池的原理与结构	(77)
4.2 电池的制作与使用	(85)
4.3 大容量电池及电池组	(89)
4.4 镍氢电池在电动汽车上的应用	(91)
5 锂离子电池	(93)
5.1 电池的工作原理	(93)
5.2 电池的组成	(95)
5.3 聚合物锂离子电池	(101)
5.4 大容量锂离子电池	(103)
5.5 大容量锂离子电池的应用	(105)

6 金属空气电池 (109)

 6.1 概述 (109)

 6.2 锌空电池 (110)

 6.3 铝空电池 (117)

参考文献 (121)

1 绪 论

1.1 化学储能技术的基础理论

1.1.1 电的发现与产生

电,如今已是人类生活中不可或缺的一部分。客厅里播放精彩节目的电视机,工厂里日夜运转的设备,天空中翱翔的飞机,铁轨上奔驰的火车,街边竖起的路灯,兜里装着的手机……它们的工作都离不开电。2008年,我国用掉的电就达到3.4万亿度^[1],全世界的用电量更是高达18万亿度。

电,似乎是人尽皆知,但是电到底是什么?人类是如何发现电,又是如何生产电的?有关电的记载可追溯到公元前6世纪,公元前585年,希腊哲学家泰勒斯就记载了用木块摩擦过的琥珀能够吸引碎草等轻小物体,英文中的“电”也就来源于希腊文“琥珀”一词。后来又有人发现摩擦过的煤玉也具有吸引轻小物体的能力。在中国,西汉末年已有“玳瑁吸屑”的记载;晋朝时有关于摩擦起电引起放电现象的记载:“今人梳头,解著衣时,有随梳解结,有光者,亦有咤声”。

然而,人类真正研究并利用电是从18世纪开始。1729年,英国人格雷在研究琥珀的电效应是否可传递给其他物体时发现导体和绝缘体的区别:金属可导电,丝绸不导电。格雷的实验引起法国人迪费的注意。1733年迪费发现被绝缘起来的金属也可摩擦起电,因此他得出所有物体都可摩擦起电的结论。1747年美国发明家富兰克林(图1.1)根据实验提出:摩擦可以使电从一物体转移到另一物体,但不能创造电;并首先定义用丝绸摩擦过的玻璃棒带的电荷为正电荷;用毛皮摩擦过的橡胶棒带的电荷为负电荷。

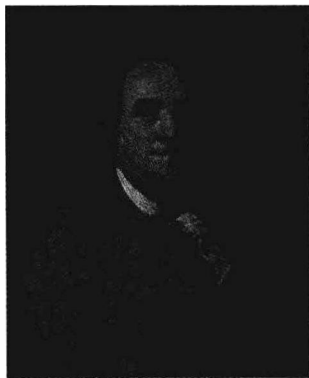


图 1.1 美国发明家富兰克林

人类是从摩擦中发现电的,最早也是从摩擦中获得电的。最早的“发电

机”叫做摩擦起电机,是靠人力或其他动力克服静电力以获得静电的机械。1663年,德国人格里克发明了第一台摩擦起电机(图1.2)。这个发电机是将一个巨大的硫黄球放入玻璃球中,并固定在一根轴上,通过摇动曲轴来转动球体,当衬垫与转动的球发生摩擦的时候就会产生静电火花。这种机器可以产生较高的电压,但是产生的电流很小,一般不超过几毫安。如果需要用电就必须不停地摇动,很麻烦。于是,人们就思考如何把电储存起来,等到需要的时候再释放出来。1745年,荷兰莱顿的穆申布鲁克发明了能保存电的莱顿瓶。莱顿瓶是一个玻璃瓶,瓶里瓶外分别贴有锡箔,瓶里的锡箔通过金属链跟金属棒连接,棒的上端是一个金属球。这是第一个用来储存电能的装置,但在今天看来,它其实是一个电容器。

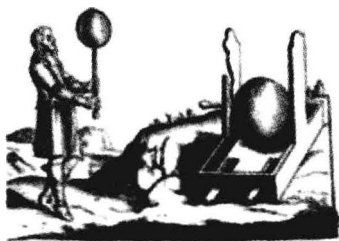


图 1.2 格里克和摩擦起电机

摩擦起电机和莱顿瓶实现了人们获取和利用电的梦想,然而通过它们得到的小的不稳定电流满足不了当时人们的实际需求。这一局限终于在1799年被打破,意大利人伏打在实验中发现:把一块锌板和一块银板浸在盐水里,连接两块金属的导线中有电流通过。而且他发现当金属浸入某些液体时,也会有同样的效应。他根据这一发现,将铜板、浸泡过盐水的布和锌板依次叠加,组成一个堆,制作出了第一个能够产生持续电流的装置,人们将之称为伏打电堆。当时的法国皇帝拿破仑也饶有兴致地参观了这一发明(图1.3)。至此,人类终于发现了获取电能最重要的方法之一——化学反应。伏打电堆的发明使得电的获取变得非常方便,开启了电学研究的新纪元。现在电气所带来的文明中,伏打电堆是一个重要的起步。

1
绪
论

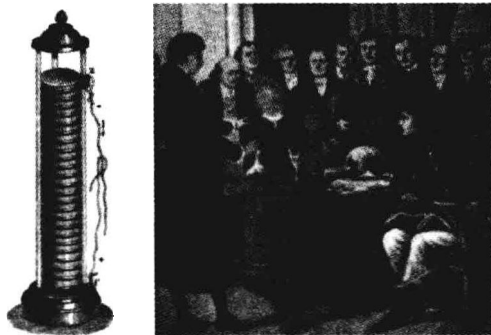


图 1.3 伏打电堆的结构和拿破仑参观时的情景

伏打电堆在发明之后便成了人们获取电能的主要途径。直到19世纪中

后期,随着电磁学的发展,人们发现利用变化的磁场也可以获得电能。先是1831年英国人法拉第发现了电磁感应定律,之后,根据这一原理德国人西门子在1867年发明了第一台实用化的直流发电机,阿特涅则在1873年发明了交流发电机。发电机的发明引发了第二次产业革命,并带领人类进入了电气文明时代。直到今日,化学反应和电磁感应仍然是人类社会生产电能的最重要的方法。

不管是利用化学反应产生电能,还是利用电磁感应产生电能,电流都是由电荷在导体中定向运动所产生的。在摩擦起电的年代,人们认为电流是存在于物质内部的特定物体,就像流体一样,摩擦之后可以从一个物体移向另一物体。今天我们知道电流是由于电子或者带电荷的离子在导体中移动产生的。比如电子在导线中定向移动时可以产生电流,同样,正负离子在溶液中定向移动时也可以产生电流。其中,电子更为特殊,电子的质量为 $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$,所带电量为 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ^①。电荷的产生实际上是电子在不同物质间发生转移,即使是在溶液中产生电流的正负离子,也是因为分子间发生电子转移才带有电荷的。所以,电子是构成电荷的最小单元,也就是任何物质所带的电量都是电子电量的整数倍。电子是1897年由英国物理学家汤姆生在研究阴极射线时发现的,电子所带电荷为负电荷。

既然电流是由电荷运动产生的,那么,只需要让电子移动就可以产生电流了。但是,电子不会无缘无故地“跑动”,需要对导体施加特殊的作用才会使其得到或者失去电子。古老的摩擦起电机就是对物体施以机械摩擦后才使电荷在互相摩擦的物体间转移,我们将这种靠摩擦产生的电荷推动力称为静电力。显然,静电力可以使电子发生转移,但是静电力难以控制,并且很难收集起来产生可以利用的电流。要“制造”电流只能靠其他的力量来推动电子运动了,我们统称这些“力量”为非静电力。由于化学反应和电磁感应是产生电流最重要的途径,那么与这两种途径相关的静电力显然最重要。一种是化学势差,像伏打电堆一样的化学电源就是利用电极的化学势差来产生电流;另一种是变化的磁场,基于电磁感应原理的直流或者交流发电机,就是靠变化的磁场来产生电流的。

电流是由电荷运动产生的。以电子为例,电子在导线中运动产生电流,但是电子并不是从导线的一头跑到另一头,而是靠接力的方式从一端传到另一端。这里我们要提到另一个概念——电场。电场是电荷及变化磁场周围空间

^① C(库仑)是电量单位,是为纪念法国物理学家查利·奥古斯丁·库仑而设定的。 $1\text{C}=1\text{A}\cdot\text{s}$ 。若导线中流有1A的稳恒电流,则在1s内通过导线横截面的电量为1C。

里存在的一种特殊物质。这种物质与通常的实物不同,它不是由分子或原子所组成,但却是客观存在的。电场对放入其中的电荷有作用力,这种力称为电场力,是电荷运动的直接推动力。以电子为例,电流的产生过程是这样的:非静电力在导体中各个位置产生电场,电场推动各处的电子产生运动。电子的接力运动使得电荷从导线的一头传向另一头,进而产生电流。实际上,电子在导线中移动的宏观速度只有几米每秒,而电场在导线中的传播速度却可以接近光速,所以远处发电厂发出来的电一瞬间就可以传到用户家中。电场对带电离子的作用也类似。

为了描述电场的强弱,科学家引入了电势 E 这个概念。由于电场对电荷有作用力,处于电场中的电荷就具有能量。在电场中,某个点电荷的电势能 F 跟它所带的电荷量 q 之比,叫做该点的电势。

$$E = \frac{F}{q}$$

和地势一样,电势具有相对意义,且只有大小,没有方向。在国际单位制中,电势的单位是伏特(V)。电势是一个相对量,其参考点是可以任意选取的。由于地球本身是一个大导体,电容量很大,在这样的大导体上增减一些电荷,对它的电势改变影响不大,其电势非常稳定,所以,一般情况下选地球为零电势参考点。电场中两点之间电势的差值,叫做电势差,也叫电压 U 。1C 电荷从电场中的一点移动到另一点,如果电场力做了 1J 的功,这两点间的电势差就是 1V。

总而言之,电流的产生不管是利用化学反应还是利用电磁感应,都是利用外加的非静电力在导体中产生电场,电场再推动电荷定向运动而形成的。

1.1.2 化学储能原理

1.1.2.1 电池的基本原理

所谓化学储能就是利用化学反应储存电能,或者说将化学能与电能相互转化以实现储存电能的目的。这显然与前文所述利用化学反应产生电能的方法有关。化学储能装置通俗地讲就是可充放电池,或者是二次电池。伏打电堆严格来讲是一次电池,它只实现了化学能到电能的转换。

电荷的运动一定要在电场作用下才能发生。电池的正负极间能够产生电流,那么两极间一定存在电场。只有电荷及变化的磁场周围才能产生电场,这里讲的电池显然与磁场无关,那么正负极间必定存在电荷差异才会产生电场。为什么正负极间会存在电荷差异呢?这主要是由电极上发生的电化学反应所引起的。下面以铅酸电池为例进行说明。

铅酸电池采用氧化铅和铅作为正负极活性物质,正负极间的电解液为稀硫酸,电池中的重要组成部分是正负极电极和隔膜,如图 1.4 所示。

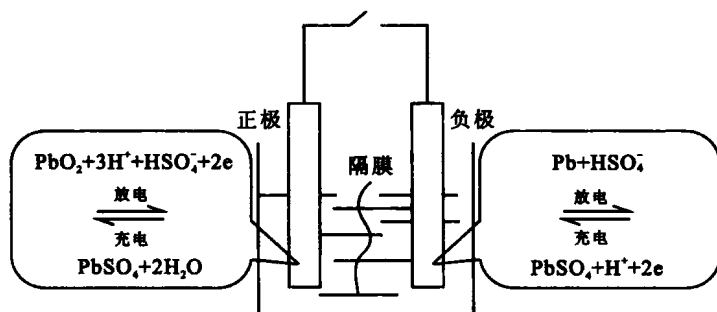
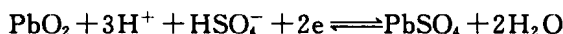


图 1.4 铅酸电池充放电原理示意图

放电时,正极上的电化学反应为:



此反应既可向左进行,也可向右进行,但最终向右进行的反应占优势,总体结果是 PbO_2 从电极处得到电子,而使电极带正电荷。

负极上的电化学反应为:

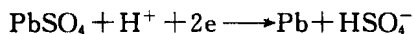


同样,此反应也可朝两边进行,但最终向右进行的方向占优, Pb 失去电子并将电子转移至电极,从而使电极带负电荷。这样一来,正负两个电极一个带正电荷,一个带负电荷,电场因此产生。当用导线接通正负极后,电子便会在电场作用下由负极移向正极产生电流。至于为什么正极反应最终会往得电子方向进行,而负极反应往失电子方向进行,这就与电极反应中各种反应物的化学势大小有关系了。热力学观点认为,化学平衡倾向于由反应物化学势总和大的方向往化学势总和小的方向进行。对于正极反应而言,得电子反应是化学势总和减小的方向;对负极而言,失电子反应是化学势总和减小的方向。所以才会在这两极间产生相应的电化学反应,进而产生电场。

对电池进行充电时,原理刚好相反。充电的目的就是使电池恢复到可以放电的状态,正负极需要发生放电时的逆反应。显然,逆反应不会自发进行,需要在正负极间外加一定的电势差才会迫使逆反应发生。仍以铅酸电池为例,在两极间加上电压后,正极反应仍为可向两边进行的反应:



在外加电场的作用下,失电子反应成为化学势总和减小的方向,电极反应最终生成 PbO_2 。负极反应为:



得电子反应成为化学势总和小的方向,电极反应最终生成铅。结果就使电池发生逆反应,恢复到可放电状态。

电子的得失是电极上的化学反应引起的,只要反应进行就可以在外电路上产生电流,这一切好像与电池内部的隔膜无关。那么隔膜能不能省略呢?答案是不能。电池内部隔膜的作用主要有两点。首先,隔膜可以避免正负极活性物质直接接触而反应。正负极活性物质如果直接接触,就会发生氧化还原反应,电子在正负极活性物质间直接交换,而不是通过电极传给外电路。显然,这样就不能在外电路产生可以利用的电流,电池就会发生所谓的内部短路。其次,隔膜还用来导通电池内部的离子电流,维持反应进行。电池充电时,正极活性物质失去电子,带正电荷,负极活性物质则得到电子,带负电荷。如果正负极积累的电荷越来越多,会阻碍电化学反应的进行。有了隔膜后,因为隔膜是允许某种离子通过的,充电时正负极间产生电场,正离子会从正极通过隔膜迁移至负极,从而使用两边的活性物质维持电中性,反应可以持续进行。在正负极间迁移的离子起到了平衡电中性的作用,它在隔膜内部的迁移形成了离子电流。整个电池循环中,外部电路产生的是电子电流,而电池内部产生的则是离子电流。

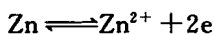
1
绪
论

电池放电的原理可以总结为:由电极活性物质的化学势差异引起电化学反应。电化学反应可以从电极处得到电子或者转移电子给电极,从而使正负电极间产生电场,电场再驱动电子通过外电路产生可以利用的电流。充电时则是通过外加电压,改变电池活性物质的化学势大小,迫使电极的平衡方向发生改变,使非自发的逆反应得以进行。总而言之,不管充电反应还是放电反应,电极反应得以进行的最终原因都是活性物质化学势的差异,所以前文才将化学势差列为两大非静电力之一。

1.1.2.2 电极反应电势

电场的概念比较抽象,而电势差则比较直观,更适合用来描述电极的性质。科学家对电池的深入研究也是从电极电势差产生的原因入手的。虽然伏打第一个发明了电池,但是他并没有找到电池发电的根本原因,他认为电池发电是由于金属接触的机械原因所导致的。在很长一段时间内,人们并不知道电池为什么会放电,也不知道如何解释电池放电能力的差异。

直到 1897 年,德国人亥姆霍兹才开创性地以电极-溶液界面的双电层模型来阐明电池的原理。设想将一根金属锌棒插入水中,由于溶液中 Zn^{2+} 的化学势比金属中 Zn^{2+} 的化学势小,金属离子进入溶液中,多余的电子使锌电极带负电,相当于发生电化学反应:



进入水中的 Zn^{2+} 聚集在电极表面。如此一来,在金属电极表面存在过剩的负电荷,而电极与溶液界面则存在过剩的正电荷,从而在电极与溶液之间形成一个双电层(图 1.5)。此双电层会阻止 Zn^{2+} 进一步溶解,并最终达到平稳,使得电极与溶液间存在稳定的电势差,我们将这个由过剩电荷产生的电势差称为电极反应的外电势。外电势是构成电极反应电势的主要部分(电极电势还包括表面电势)。电化学反应是电极反应电势产生的根本原因。

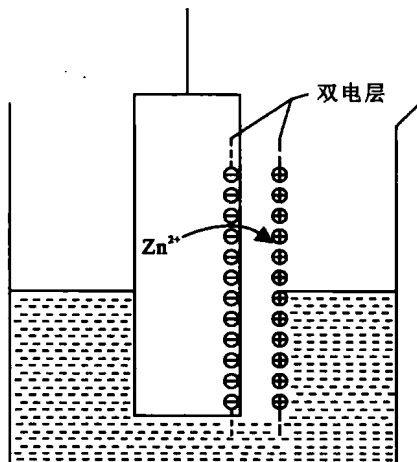


图 1.5 电极表面双电层示意图

(\oplus 表示 Zn^{2+} , \ominus 表示电子)

电池中,正负极电极反应电势的差异是形成电池电动势的主要原因。如图 1.6 所示,电池开路时,电动势为正负电极之间的电势差

$$E = E_1 - E_4 = (E_1 - E_2) + (E_2 - E_3) + (E_3 - E_4)$$

其中, $E_2 - E_3$ 为正负极溶液间的液接电势差。由于有支持电解质的存在,液接电势相对于电极电势来说很小,可以忽略,则

$$E = E_1 - E_4 = (E_1 - E_2) + (E_3 - E_4)$$

按照习惯,电极反应电势的计算由电极电势减去溶液电势,则电池电动势就为正极反应电势减去负极反应电势

$$E = E_1 - E_4 = (E_1 - E_2) - (E_4 - E_3)$$

由此可知,只要获得正负极反应电势,就可计算电池的电压。以铅酸电池为例,放电时,正极的电极反应电势约为 1.690V,负极为 -0.356V,所以铅酸电池的电动势

$$E = 1.690 - (-0.356) = 2.046(\text{V})$$

实际使用中,每个铅酸电池的输出电压都在 2V 左右。

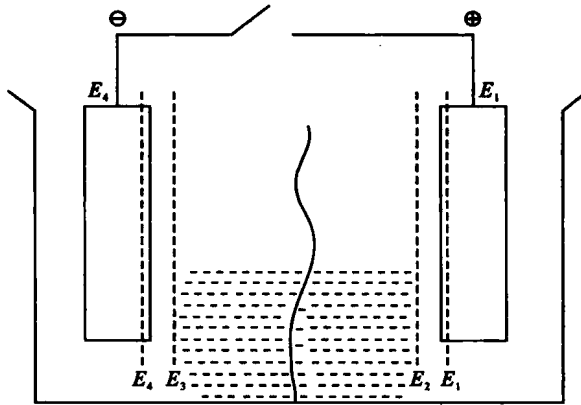


图 1.6 电池电动势与电极电势

电极电势对于研究电池性能非常重要。构成电极电势的要素包括电极、反应物质和反应条件等。当电极种类、反应物性质或者反应条件发生变化时，电极电势也会发生变化，所以规定电极电势时必须指明电极的性质以及反应物的性质和反应条件。另外，和地势高低一样，电势的大小是相对的，在研究时需要有一个公共的参考值。实际研究中，人们将标准氢电极作为参考电极，规定其电极反应电势为 0。标准氢电极由镀铂黑的铂片浸在酸溶液中构成，使用时往溶液中通入纯氢不断地冲击铂片，氢气或者氢离子会在铂片上发生反应，产生电极反应电势，所通氢气的压力为 0.1MPa，溶液中氢离子活度为 1（本文电势如无特殊说明均以标准氢电极为参照）。

在计算未知电极的反应电势时，一般是将标准状态下^①的电极作为正极，标准氢电极作为负极，构成原电池，所测得的电池电动势即为未知电极的标准电极反应电势 E^\ominus 。常用电极的标准电极反应电势如表 1.1 所示。

表 1.1 各种电极的标准电极反应电势

电极反应	E^\ominus / V
$\text{Li}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{Li}(\text{s}^*)$	-3.0401
$\text{K}^+ + \text{e} \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.931
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.912
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.868

① 对于纯固体、液体和气体，以及纯水，处于标准状态时，其压力为 0.1MPa；对于离子，处于标准状态时，其浓度为 1mol/L。

续表 1.1

电极反应	E^\ominus / V
$\text{Na}^+ + e \longrightarrow \text{Na(s)}$	-2.71
$\text{Mg}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Mg(s)}$	-2.372
$\text{Al}^{3+} + 3e \longrightarrow \text{Al(s)}$	-1.66
$\text{Mn}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Mn(s)}$	-1.029
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$	-0.8277
$\text{Zn}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Zn(s)}$	-0.7618
$\text{Fe}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Fe(s)}$	-0.44
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2e \longrightarrow \text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3588
$\text{V}^{3+} + e \longrightarrow \text{V}^{2+}$	-0.255
$\text{Pb}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Pb(s)}$	-0.1264
$2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{C(s)} + 4\text{H}^+ + 4e \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g})$	0.13
$\text{S(s)} + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{H}_2\text{S(g)}$	0.14
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e \longrightarrow 2\text{Hg(l)} + 2\text{Cl}^-$	0.268
$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^+ + e \longrightarrow \text{V}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	0.34
$\text{Cu}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Cu(s)}$	0.342
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \longrightarrow 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{Fe}^{3+} + e \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{Hg}_2^{2+} + 2e \longrightarrow 2\text{Hg(l)}$	0.797
$\text{Pd}^{2+} + 2e \longrightarrow \text{Pd(s)}$	0.915
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + e \longrightarrow \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	1.004
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e \longrightarrow 2\text{Br}^-$	1.07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4e \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$2\text{HClO(l)} + 2\text{H}^+ + 2e \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{Co}^{3+} + e \longrightarrow \text{Co}^{2+}$	1.82
$\text{F}_2(\text{g}) + 2e \longrightarrow 2\text{F}^-$	2.87

注: g、s 和 l 表示物质的状态, 分别代表气态、固态和液态。

当电极条件发生改变时, 可利用能斯特方程由标准反应电势计算其实际反应电势。例如, 对于电极反应