

久考不衰的燃料电池

深圳市新安中学高中部 518101 兰建祥

随着新型电池尤其是燃料电池的日益广泛应用,高考对新型电池的关注和考查也是经久不衰,其中电极反应式的书写是考生最重要的失分点。本文根据电解质的不同,归类分析了如何书写常见燃料电池的电极反应式,借此突破教学难点。

一、燃料电池的类型

燃料电池按燃料状态可分为液体型(如甲醇、乙醇、甲苯、汽油、柴油等)和气体型(如氢气、

天然气、乙烷、丙烯、丁烷、肼等),按工作温度可分为低温型(低于 200℃)、中温型(200℃ ~ 750℃)和高温型(高于 750℃);按电解质类型可分为碱性燃料电池(AFC)、磷酸燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)等五种。

常见各种燃料电池列于表 1。

表 1

类型	碱性燃料电池	磷酸燃料电池	熔融碳酸盐燃料电池	固体氧化物燃料电池	质子交换膜燃料电池
电解质	KOH	H ₃ PO ₄	碳酸盐	质子交换膜	复合氧化物 (ZrO ₂ - Y ₂ O ₃)
传导离子	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	H ⁺	O ²⁻
电极	阳极	多孔质石墨 (Pt 作催化剂)	多孔质镍	多孔质石墨或镍 (Pt 作催化剂)	Co - ZrO ₂ 或 Ni - ZrO ₂
	阴极	银	多孔质石墨 (Pt 作催化剂)	多孔 NiO(掺锂) (Pt 作催化剂)	添加 Sr 的 LaMnO ₃
工作温度/℃	50 ~ 250	180 ~ 210	620 ~ 660	800 ~ 1000	25 ~ 100
燃料	纯氢	煤气、天然气、 甲醇、氢气等	煤气、天然气、 甲醇、氢气等等	煤气、天然气、 甲醇、氢气等	氢气、重整氢、 甲醇等
氧化剂	纯氧	空气	空气	空气	纯氧或空气
发电效率	70%	高于 40%	60% ~ 85%	60% ~ 85%	32% ~ 37%

二、电极反应式的书写规律

燃料电池虽然种类多样,但其基本结构类似:电极材料一般是惰性电极,具有很强的催化能力,如铂电极、活性炭电极等;还原剂(燃料)在负极反应,氧化剂(氧气或空气)在正极反应,其组成可表示为:(-)燃料 | 电解质 | O₂(+)。燃料电池的氧化剂和燃料不是全部储藏在电池内,而是在工作时不断从外界输入,同时将电极反应产物不断排出,从而使电池能连续不断地提供电能。

燃料电池虽是一种不经过燃烧而转化电能的装置,但其在放电时发生的总反应和燃料燃烧时的总反应本质相同,只是需要考虑生成物与电解液能否继续反应。燃料电池的工作原理基本上都是相似的,即可燃物为还原剂,氧气为氧化剂,根据燃料电池的这一特点可知,正极上均发生反应 O₂ + 4e⁻ = 2O²⁻,只是 O²⁻ 的存在形式与燃料电池的电解质的状态、电解质溶液的酸碱性密切相关,其正极反应有所不同(如表 2 所示)。

根据“一池多变”的思维模式,通过分类可突破书写电极反应式的难点。

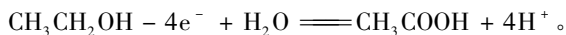
表 2

介质环境	介质特点	正极反应式
水溶液型电解质	酸性环境	传导 H ⁺ O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ = 2H ₂ O
	碱性环境	传导 OH ⁻ O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ = 4OH ⁻
熔融盐型电解质	高温下能传导 CO ₃ ²⁻	O ₂ + 2CO ₂ + 4e ⁻ = 2CO ₃ ²⁻
固体型电解质	在高温下能传导 O ²⁻	O ₂ + 4e ⁻ = 2O ²⁻
质子交换膜型电解质	传导 H ⁺	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ = 2H ₂ O

1. 水溶液型电解质

O²⁻ 不能存在于水溶液中,酸性环境中结合 H⁺ 生成 H₂O,碱性或中性环境中结合 H₂O 生成 OH⁻。

例 1 (2012 年四川理综)一种基于酸性燃料电池原理设计的酒精检测仪,负极上的反应为



下列有关说法正确的是()。

- A. 检测时,电解质溶液中的 H^+ 向负极移动
- B. 若有 0.4 mol 电子转移,则在标准状况下消耗 4.48 L 氧气
- C. 电池反应的化学方程式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
- D. 正极上发生的反应为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

解析 在原电池中,阳离子向正极移动,A 错;因电解质溶液是酸性的,则正极的反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$,转移 0.4 mol 电子时消耗 2.24 L O_2 ,B、D 错;电池反应式即正负极反应式之和,将两极的反应式相加可知 C 正确。选 C。

2. 熔融盐型电解质

通常是熔融碳酸盐如熔融 K_2CO_3 或 Li_2CO_3 或 $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{CO}_3$,高温下能传导 CO_3^{2-} ; O^{2-} 在熔融碳酸盐中也不能单独存在,需结合 CO_2 生成 CO_3^{2-} ,故正极除通入 O_2 外还需要通入辅助气体 CO_2 。

例 2 (2013 年安徽理综)热激活电池可用作火箭、导弹的工作电源。一种热激活电池的基本结构如图 1 所示,其中作为电解质的无水 $\text{LiCl} - \text{KCl}$ 混合物

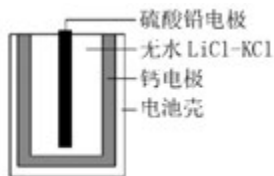


图 1

受热熔融后,电池即可瞬间输出电能。该电池总反应为 $\text{PbSO}_4 + 2\text{LiCl} + \text{Ca} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{Pb}$ 。下列有关说法正确的是()。

- A. 正极反应式: $\text{Ca} + 2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CaCl}_2$
- B. 放电过程中, Li^+ 向负极移动
- C. 每转移 0.1 mol 电子,理论上生成 20.7 g Pb
- D. 常温时,在正负极间接上电流表或检流计,指针不偏转

解析 正极得电子发生还原反应,A 错误;放电时为原电池,阳离子移向正极,B 错误;每转移 0.1 mol 电子,根据电子守恒,应生成 0.05 mol Pb,质量为 10.35 g,C 错误;常温下,电解质不能熔融形成自由移动的离子,所以不能导电,故指针不偏转,D 正确。选 D。

3. 固体型电解质

固体电解质又称快离子导体,主要有钠离子导体、锂离子导体、氧离子导体、质子导体等,应用最广泛的固体电解质是氧离子导体,它以氧化锆为基体,掺杂以 7% ~ 20% 的二价或三价氧化物(如 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 和其他稀土氧化物)烧结制成固体陶瓷电解质。掺杂 Y_2O_3 的 ZrO_2 固体作电解质,在高温下能传导正极生成的 O^{2-} 。

例 3 (2005 年广东)一种新燃料电池,一极通入空气,另一极通入丁烷气体;电解质是掺杂氧化钇(Y_2O_3)的氧化锆(ZrO_2)晶体,在熔融状态下能传导 O^{2-} 。下列对该燃料说法正确的是()。

- A. 在熔融电解质中, O^{2-} 由负极移向正极
- B. 电池的总反应是: $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$
- C. 通入空气的一极是正极,电极反应为: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$
- D. 通入丁烷的一极是正极,电极反应为: $\text{C}_4\text{H}_{10} + 26\text{e}^- + 13\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$

解析 在熔融的电解质中, O^{2-} 应由正极移向负极,A 错误;由丁烷的燃烧反应及电解质的特性可知电池的总反应是: $2\text{C}_4\text{H}_{10} + 13\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$,B 正确;电解质能传导 O^{2-} ,正极反应为: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{O}^{2-}$,C 正确;通入丁烷的一极是负极,D 错误。选 BC。

4. 质子交换膜型电解质

质子交换膜燃料电池(又称固体聚合物电解质膜燃料电池)是以磺酸型质子交换膜为固体电解质,是一种固体有机膜,在增湿情况下,只传导质子。质子交换膜燃料电池无电解质腐蚀问题,能量转换效率高,无污染,可室温快速启动。

例 4 (2009 年江苏)以葡萄糖为燃料的微生物燃料电池结构示意图如图 2 所示。关于该电池的叙述正确的是()。

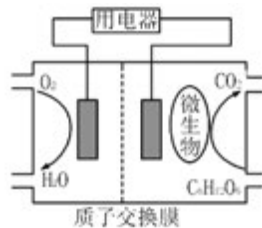


图 2

- A. 该电池能够在高温下工作
- B. 电池的负极反应为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 +$

化学实验题答题的规范表述

浙江省宁波市北仑明港高级中学 315800 傅孟儿

化学是一门以实验为基础的学科,在高考试题中也充分体现了这一特征。在以往的高考中,实验题一直作为各省市高考的必考试题,虽然侧重点有所不同,但是实验题的比重有增无减,特别是新课程改革以来,进入了对学生能力的培养和科学素养的提高有更深层次要求的时代,实验的地位越来越高,它能充分考察学生对实验基础知识和基本操作的掌握、实验综合分析和应用能力。

纵观近几年的各省市高考试题,重点考查内容相近,基本以物质的制备、分离与提纯、性质的探究、定性和定量分析等为主,以简答题、选择题的考查形式出现。如近三年的浙江省理综卷中的第28题(见表1)。

表1 2012年~2014年浙江省高考理综卷第28题(实验题)的考查内容

	2012年	2013年	2014年
(1)	装置名称和用途	装置名称	仪器选择和使用、试剂的替代与优化
(2)	实验条件控制	实验操作流程	流程试剂作用
(3)	原料混合要求	实验流程设计目的	分离条件控制
(4)	实验流程目的、萃取剂的选择要求	实验操作原理	实验流程设计目的
(5)	仪器的规范操作	定量计算和溶液配制的仪器选择	洗涤剂的选择
(6)	实验操作的基本原理	实验误差分析	

分析这三年实验题,均以物质制备实验为载体



C. 放电过程中, H^+ 从正极区向负极区迁移

D. 在电池反应中,每消耗 1 mol 氧气,理论上能生成标准状况下 CO_2 气体 22.4/6 L

解析 高温条件下微生物会变性, A 错误; 负极是葡萄糖失电子生成 CO_2 , 电极反应为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O} - 24\text{e}^- = 6\text{CO}_2 \uparrow + 24\text{H}^+$, B 正确; 原电池内部阳离子应向正极移动, C 错误; 正极反应式为 $\text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+ = 2\text{H}_2\text{O}$, 消耗 1 mol O_2 生成 1 mol CO_2 , 标准状况下体积是 22.4 L, D 错误。选 B。

【巩固练习】

1. (2013年江苏) $\text{Mg} - \text{H}_2\text{O}_2$ 电池可用于驱动无人驾驶的潜航器。该电池以海水为电解质溶液,示意图如图3。该电池工作时,下列说法正确的是()。

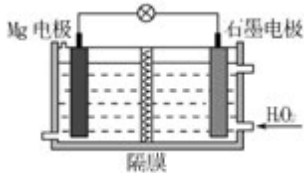


图3

- A. Mg 电极是该电池的正极
- B. H_2O_2 在石墨电极上发生氧化反应
- C. 石墨电极附近溶液的 pH 增大

D. 溶液中 Cl^- 向正极移动

2. (2013年新课标全国卷II) “ZEBRA” 蓄电池的结构如图4所示,电极材料

多孔 Ni/NiCl_2 和金属钠之间由钠离子导体制作的陶瓷管相隔。下列关于该电池的叙述错误的是()。

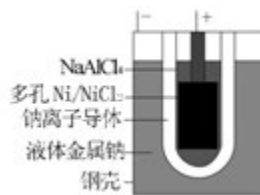


图4

A. 电池反应中有 NaCl 生成

B. 电池的总反应是金属钠还原三价铝离子

C. 正极反应为 $\text{NiCl}_2 + 2\text{e}^- = \text{Ni} + 2\text{Cl}^-$

D. 钠离子通过钠离子导体在两电极间移动

3. (2013年北京理综)

通过 NO_x 传感器可监测 NO_x 的含量,其工作原理示意图如图5: ①Pt 电极上发生的是____反应(填“氧化”或“还原”); ②写出 NiO 电极的电极反应式:_____。

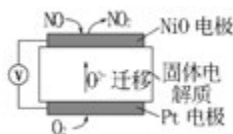


图5

参考答案: 1. C 2. B

3. ①还原 ② $\text{NO} + \text{O}^{2-} - 2\text{e}^- = \text{NO}_2$

(收稿日期: 2015-05-15)