

2011-05-28

Introduction for Professor ZHA Quan-xing, Wuhan University, Members of CAS

Laboratory Electrochemistry

Recommended Citation

Laboratory Electrochemistry. Introduction for Professor ZHA Quan-xing, Wuhan University, Members of CAS[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2011 , 17(2): 119-122.

DOI: 10.61558/2993-074X.2081

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol17/iss2/1>

This Preface is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

开拓进取 厚德博知 ——记中国科学院院士查全性

武汉大学化学与分子科学学院电化学研究室

编者按: 查全性(1925~),安徽泾县人,电化学家,武汉大学教授。1980年当选为中国科学院学部委员(后称院士)。1950年毕业于武汉大学化学系,主要从事电极过程动力学的教学和研究工作,是新中国成立后这一学科发展的主要奠基人之一。先后从事过的主要研究领域包括:各类表面活性物质在不同“金属/电解质”界面上的吸附行为和吸附规律的比较研究,防水型和离子交换膜型气体燃料电极工作机理和电化学催化剂的研究,锌-空气电池与氨-空气燃料电池系统的研究,二次电池中阴、阳极之间相互作用的研究,高性能一次和二次电池材料和安全性研究,光电化学和生物医学电化学传感器等。由于这些成果,查全性等人在1987年获得国家自然科学三等奖。他所撰写的《电极过程动力学导论》一书于1976年出版发行,此后30余年间曾两次再版,7次印刷,合计发行量已逾15000册,一直是我国研究生用主要电化学教材之一。此外,查全性1977年夏还曾在科学教育座谈会上率先向邓小平同志建议当年恢复高校招生考试,并得到小平同志的采纳决定执行。当年以自愿报名投考和择优录取的方式从上山下乡及社会知识青年和应届中学毕业生中招收了近三十万大学生。这一措施对打倒四人帮后高等教育战线的拨乱反正起了一定推动作用。



一. 成长经历

查全性1925年出身于江苏南京。祖父查秉钧为清末光绪年间(1898)二甲进士,经朝考选为翰林。父亲查谦为中央大学物理系教授(后转入武汉大学及华中工学院工作)。然而,即使在这样一个“书香之家”,民族灾难仍然深重。抗日战争年代查全性的祖父及伯父均惨死于日军轰炸;叔父亦在逃难中身亡。查全性幼年即深感民族忧患,曾梦想成为飞行员;后因结核病休学数年,仍然不免右目失明,使成为飞行员的愿望成了泡影。在大病后,他曾一度热衷于航空模型制作等,梦想攻读航空工程,却始终未有机会,遂进入上海大同大学化学系,有意改为攻读药物化学。但是,他在1947年夏又由于参加反内战学生运动,被当局除名(“勒令转学”)。经重新参加高考,查全性以全场第一

名的成绩转入武汉大学化学系,并于1950年毕业留校执教。参加工作后,他虽身在化学系,却对数理、机电的兴趣仍然不减,终于在学习和工作中选定“物理化学/电化学”为主攻方向,开始对这一学科逾50年的学术追求。

参加工作初期他主要在分析化学实验室创建电化学分析实验,1951年夏曾去长春应用化学所,在志方益三和章咏华的实验室学习极谱技术。

20世纪40年代后期,正是“电极过程动力学”快速发展的年代。1952年苏联A. H. 弗鲁姆金院士等人出版了全球第1本《电极过程动力学》专著,并很快被朱荣昭先生译成中文引入我国。查全性立即组织一些年轻教师系统学习这本专著,并着手试制电化学电极和电化学仪表,开展了粗浅的研究工作。这些活动曾得到应用化学所朱荣昭先生的鼓励。1957年初,查全性得到被派往苏联进修的机会。到达莫斯科后,他立即根据自己对当时

苏联电化学科学发展情况的了解,主动请求变更进修计划,改派至弗鲁姆金院士主持的莫斯科大学化学系电化学教研室研修.这一请求由于很快得到当时使馆教育处负责同志和莫斯科大学的首肯而实现,使查全性得以在一个处于科学发展前沿的高水平学术集体中得到较长时间(二年余)的熏陶,这无疑对他的成长有重要影响.回想起来,他能主动争取和掌握机遇,又与他长时间孜孜不倦的准备工作有关.“机遇偏爱有准备的头脑”,这句话看来还是有一定道理的.

可能还值得一提的是:查全性 1938 年随家人避难入川,因途中时间延误未赶上秋季入学,家中就请了一位老夫子作家庭教师,教导查全性兄弟 3 人用大半年时间学习和背诵了一遍《论语》和《孟子》.这一经历虽未能使查全性因此步入国学殿堂,但也使他初步领略了中华文化的博大精深,对于此后他的“为人”到“治学”,还是起了积极作用的.

1959 年查全性从苏联回国后,即主要在武汉大学从事有关电化学的教学和研究工作,并建立了在全国有一定影响的电化学研究室和电化学人才培养基地,较详细的情况见于下节中.

二. 主要学术成就和特色

早年查全性在莫斯科大学电化学教研室的工作主要集中在卤素离子和有机阳离子型表面活性物质在汞电极上的吸附和联合吸附规律,其主要成果发表在苏联科学院报告(ДАН)的几篇论文中,并曾在苏联和西欧出版的一些专著和教材中一再被引用.这些工作的主要内容在于用理论和实验阐明:于表面活性正(或负)离子在电极上优先吸附的电势区域内,加入具异号电荷的表面活性离子可以促进前一种表面活性离子的吸附,并加强前一种离子对发生在电极上的电化学反应(例如氢析出反应)动力学参数的影响,反之亦然.在这类情况下,界面“双电层”具有较复杂的“三层”结构.查全性用动力学参数曲线(极化曲线)与界面电荷曲线(微分电容曲线)之间近乎完美地对应吻合,从实验上证明了这一效应,并从理论上分析了界面电荷结构变化的可能形式,以及对电极反应动力学参数的可能影响机理.这项工作的实际意义在于为在电化学实践中联合使用不同类型的添加剂来控制电极反应速度提供了一定理论基

础.1959 年查全性回国后还曾继续从事这方面的工作,并扩展了所采用的表面活性离子的类型.

查全性回国后最初几年的主要工作集中在试图建立各类表面活性物质在电极/溶液界面上吸附以及它们联合作用的基本规律,特别是各种金属的零电荷电势值对各类表面活性物质吸附电势区间位置的影响,以及是否可以由此建立在各种金属表面上选用各种“添加剂”(如金属“缓蚀剂”,电镀“光亮剂”等)的指导性原则.换言之,如果均以金属电极的零电荷电势作为电极电势标的零点(即采用所谓“合理化电势标”),则同一表面活性物质在不同金属电极表面上的吸附电势区间是否基本相同?显然,这一推测只有在金属表面与表面活性粒子之间不存在化学作用时才有可能符合实际.为此,查全性等人在铅、镉、汞电极上用“载波扫描法”系统测定了多种类型表面活性物质的吸附电势(或“起始吸附电势”、“脱附电势”).实验结果明确表明:各种与电极表面无显著化学作用的表面活性粒子在几种金属电极表面上的吸附电势区间在“合理化”电势标上的位置基本相同.查全性等人所提出的原则曾集中发表在“有关电镀中应用表面活性物质的若干问题”(科学技术报告:无氰电镀专集.科学技术文献出版社)和“典型有机表面活性物质在汞、铅和镉电极上吸附行为的比较”(化学学报,39:581)中(后一篇因文革而延至 15 年后才发表),并在电池防蚀剂、碱性电镀添加剂等领域中得到成功的实际应用.此后,他们又采用类似方法研究了各种类型含全氟憎水链的新系列表面活性物质在汞和铂电极上的吸附行为.

通过这些研究,也使查全性的研究工作逐渐形成自己的风格.这一风格可表达为:“在研究重大应用性课题的同时,力图加深对研究对象的理性认识”.上世纪 70 年代“四人帮”疯狂否定基础研究,对我国的科学研究工作危害极大.为此周恩来总理曾力挽狂澜,提出:“要在广泛实践的基础上,把科学研究往高里提”.周总理的这些话更加坚定了查全性及其同事们对建立这种研究风格的信心与决心.因此,在上世纪 70 年代初期开始的“无人值守微波通讯中继站用燃料电池系统”研究项目中,他们更自觉地发展了这种研究风格.

燃料电池系统已经过大半个世纪的研究,但至今仍然因材料(主要是贵金属催化剂和聚合物

电解质膜)太贵,氢源(产生和储存)不畅及寿命欠佳而未能达到大规模生产和应用.然而,约在40年前,查全性及其同事们却曾“打破常规,突发奇想”,研制出“200瓦间接氨-空气燃料电池系统”.该系统中不用任何贵金属催化剂和离子交换膜,而采用常见、价廉的液氨裂解制氢,在200瓦小系统中热效率达到25%以上,且设计了一套功耗极低而简单可靠的奇巧自控系统,使工作寿命达到几千小时.在唐山大地震时,正好有一套电池在京津之间的杨村站试运行.地震后主力电网受损,这套“小东西”曾一度成为维持京津间微波通讯的主要电源.

为什么能用“土办法”取得较好的成果?关键在于查全性及其同事们在研制燃料电池系统的同时,对系统中涉及的一系列关键问题进行了目的在于提高理性认识的“理论研究”,包括防水型气体扩散电极因“冒盐”和“冒汗”而失效的机理研究,高效含银和含镍催化剂制备和失效机理的研究,低功耗和无功耗排水和控温方案,以及防水型气体扩散电极的极化理论等等.例如,对于防水型气体扩散电极的漏液问题(“冒汗”现象),在明确反应机理前,不少人往往倾向于采取增强电极防水性的方法来解决.然而事与愿违,“愈堵愈漏”.通过理论分析和机理性实验研究发现,引起“冒汗”的动力并非静液压,而是氧还原反应产物增大了催化层中碱浓度而引起的渗透压.因此,为了防止“冒汗”现象需要适当增强电极的亲水性和水在电极内的迁移速度,籍以减少电极表层与内层中碱液的浓度差异.弄清机理后,指导思想由“防范”转为“疏导”,问题也就解决了.又如当采用非铂催化剂时,在催化剂的制备与使用过程中均可能出现催化活性与催化剂稳定性之间的矛盾,只有弄清反应机理的细节,才有可能兼顾二者(这些工作均曾于70年代中期在《武汉大学学报》上以集体名义和系列论文形式发表).

打倒“四人帮”后,查全性1978年首次去西欧参加学术会议,在POWER-SOURCES 7上有关这一燃料电池系统的论文由于引起大家的兴趣临时被列为大会报告,并进行了较深入的讨论.事后听到与会人士议论,认为“中国人一点也不比别人差”.

但是也要说明,由于通讯卫星上天而不再需要地面无人值守微波中继站,以及这一系统仍然

存在的一些问题,这套燃料电池系统并未得到实际应用.

1978年改革开放后,高等教育及科学研究得到较快的发展,武汉大学化学系电化学研究室的师资力量也得到较大的充实.查全性从1978年起开始担任系行政工作及“世界银行中国大学发展计划(UNDP)”的顾问工作,不再全面负责研究室的工作,而是集中精力从事有关电化学能源发展的一些基本问题的思考与研究,其中包括两方面:

1. 对能源发展形势及氢能与电化学能源在能源发展中的可能地位,以及高性能电化学能源的发展方向作了较深入的分析与思考,包括阐明氢能在整个能源体系的位置,“锂-轻元素电池”与“多电子反应”在探索高性能体系中的重要性等等,并在各种会议上(包括在中国科学院学部大会上)及在“试论高比能电池进展”(物理,27:592)和《化学电源选论》(武汉大学出版社,2005)中详细阐述自己的观点.

2. 对于将若干高比能电化学体系用于制造高性能电池的可能性,以及若干高比能电池的安全性,进行了目的在于阐明基本反应原理的实验研究,例如下列一些有代表性的工作:

a. Li-SOCl₂ 电池的安全性研究;b. 二次电池中阴、阳极材料之间的相互作用与容量匹配对电池充放电安全性的影响;c. 探索利用多电子反应构成高比容量电池的可能性,如发现TiB₂和VB₂可分别实现6电子和11电子氧化,BH₄⁻离子在适当的电催化表面上可在比平衡氢电极更负的电势区间内实现8电子氧化等;d. 聚合物电解质膜(PEM)燃料电池中“固体/水”界面在成流反应中扮演的角色等等.

设计和发展具特殊性能的实验电极,一直是电化学实验研究的重要内容,如滴汞电极,旋转圆盘电极和环盘电极,以及微盘电极等.在进行以上研究的同时,查全性及其同事们还创建和发展了一种特别有利于用来研究粉状材料电化学性能的实验电极——“粉末微电极”.这种实验电极同时具有薄层多孔电极与微电极的优点,不仅制造简便和只需几微克样品,而且兼具电极端面外侧液相中传质速度高和内侧粉层比表面大且极化均匀的特点,可用于模拟实际电池中粉末电极的电化学行为(包括高倍率放电及快速电势扫描时的响应).这一电极体系还被用于设计生物电化学传感

器,能有效地消除测量血和尿等样品时各种生物分子之间的相互干扰.

在回顾过去近半个世纪的工作历程与成果时,查全性不遗憾地认为:过去三五十年中电化学能源的重要性,特别是电化学电池对解决“交通能源”的重要性,日益受到重视.然而,能全面取代燃油车的新能源车迄今未现身.自己为了探索高性能电池新体系奋斗了几十年,也只是解决了若干局部问题,而解决这一“世纪难题”的成功与否,将在一定程度上决定中国科技崛起可能达到的高度.因此,查全性希望大家十分努力,十分实事求是,齐心协力,众志成城,早日攻克新能源车这一“科技高地”.

然而,查全性也认为:过去几百年的经验教训已清楚地告诉我们,地球上资源和环境的承受能力是有限的,不能指望只靠科技发展就能解决一切问题,而必需同时兼顾“科学技术发展”与“改变生活方式以适应客观形势”,才能长治久安.中国电动车的发展可能也必须与人类生活方式的改变结合起来考虑才会有令人满意的答案.

注:本文根据查全性自传撰写.

查全性主要论著:

- [1] Тза Чюан-синь, З. А. Иофа, 1959, О Совместном Действии Органических Катионов и Галоидных Анионов на Выделение Водорода на Ртутного Электроде, ДАН, 125, 1065.
- [2] Тза Чюан-синь, З. А. Иофа, 1959, К Вопросу о Влиянии Адсорбированных Анионов на Перенапряжение Водорода, ДАН, 126, 1308.
- [3] Тза Чюан-синь, З. А. Иофа, 1960, Исследование Адсорбции Поверхностно - активных Ионов на Цинковом Электроде Методом Измерения Дифференциальной Емкости, ДАН, 131, 137.
- [4] 查全性,周运鸿,邹津耘,陆君涛,1965, The Simultaneous Adsorption of Tetraalkyl-ammonium Cations and β -Naphthalene Sulphonic Acid Anions on Mercury Elec-

trode, 中国科学(英文版), 14, 63.

- [5] 查全性,1974,有关电镀中应用表面活性物质的若干问题,科学技术报告:无氰电镀专集,科学技术文献出版社.
- [6] 储荣邦,查全性,1981,典型有机表面活性物质在汞、铅和镉电极上吸附行为的比较,化学学报,39,581.
- [7] Cha C S, Zu Y B, 1998, Behavior of Perfluorinated Surfactants at the Electrode/Solution Interfaces, Langmuir, 14, 6280.
- [8] Cha C S, Wang Z D, Chu Y C, Lo C T, 1978, An Indirect Ammonia-air Fuel-cell System, "Power Sources 7", p. 769.
- [9] 查全性,1998,试论高比能电池进展,物理,27,592.
- [10] 查全性,2005,化学电源选论,武汉大学出版社.
- [11] Cha C S, Yang H X, 1993, Recent Advances in Experimental Methods Applied to Lithium Battery Researches, Proc. 6th IMLB, p. 145.
- [12] Cha C S, Yu J X, Zhang J X, 2004, Comparative Experimental Study of Gas Evolution and Gas Consumption in Sealed Cells, JPS, 129, 347.
- [13] Yang H X, Wang Y D, Ai X P, Cha C S, 2004, Metal Borides, Competitive High Capacity Anode Materials for Aqueous Primary Batteries, Electrochem. Solid-state Lett, 7, A212.
- [14] Wang K L, Jiang K, Lu J T, Zhuang L, Cha C S, Hu X H, Chen G Z, 2008, Eight-electron Oxidation of Borohydride at Potential Negative to RHE, JPS, 185, 892.
- [15] Wang Q, Cha C S, Lu J T, Zhuang L, 2009, The Electrochemistry of "Solid/ water" Interfaces Involved in PEM-H₂O reactors, Pt. 1, PCCP, 11, 679.
- [16] Tu W Y, Liu W J, Cha C S, Wu B L, 1998, Study of the Powder/membrane Interface by Using the Powder Microelectrode Technique, Electrochim Acta, 43, 3731.
- [17] Cha C S, Li C M, Yang H X, Liu P F, 1994, Powder Microelectrodes, J Electroanal Chem, 368, 47.
- [18] Xiao L F, Chen J, Cha C S, 2000, Elimination of Influence of Ascorbic Acid in the Amperometric Detection of Biomolecules in Body Fluid Samples, J. Electro-anal Chem, 495, 27.