



国际电气工程先进技术译丛

ELSEVIER

大中型储能电池的研究进展

Advances in Batteries for Medium-and Large-scale Energy Storage

[澳大利亚] 克里斯·莫尼卡塔斯 (Chris Menictas)

[澳大利亚] 玛利亚·斯卡拉斯-哈萨克斯 (Maria Skyllas-Kazacos)

主编

[新加坡] 突蒂·玛丽亚娜·里姆 (Tuti Mariana Lim)

段喜春 译



 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



国际电气工程先进技术译丛

大中型储能电池的研究进展

[澳大利亚] 克里斯·莫尼卡塔斯 (Chris Menictas)

[澳大利亚] 玛丽亚·斯卡拉斯-哈萨克斯 (Maria Skyllas-Kazacos) 主编

[新加坡] 突蒂·玛丽亚娜·里姆 (Tuti Mariana Lim)

段喜春 译

常州大学图书馆
藏书章

机械工业出版社

Advances in Batteries for Medium – and Large – scale Energy Storage

Chris Menictas, Maria Skyllas – Kazacos and Tuti Mariana Lim

ISBN: 978 – 1 – 78242 – 013 – 2

Copyright © 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Authorized Simplified Chinese translation edition published by the Proprietor.

Copyright © 2017 by Elsevier (Singapore) Pte Ltd. and China Machine Press.

All rights reserved.

Published in China by China Machine Press under special arrangement with Elsevier (Singapore) Pte Ltd. This edition is authorized for sale in China only, excluding Hong Kong, Macao and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violation of the Copyright Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal Penalties.

本书简体中文版由 Elsevier (Singapore) Pte Ltd. 授予机械工业出版社在中国大陆地区 (不包括香港、澳门特别行政区以及台湾地区) 出版与发行。未经许可之出口, 视为违反著作权法, 将受法律之制裁。

本书封底贴有 Elsevier 防伪标签, 无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记 图字: 01 – 2016 – 0497 号。

图书在版编目 (CIP) 数据

大中型储能电池的研究进展/(澳) 克里斯·莫尼卡塔斯 (Chris Menictas) 等主编; 段喜春译. —北京: 机械工业出版社, 2017. 11

(国际电气工程先进技术译丛)

书名原文: Advances in Batteries for Medium – and Large – scale Energy Storage
ISBN 978-7-111-58237-3

I. ①大… II. ①克…②段… III. ①储能 – 电池 – 研究 IV. ①TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 245551 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 徐明煜 责任编辑: 徐明煜 朱 林

责任校对: 刘秀芝 封面设计: 马精明

责任印制: 张 博

三河市宏达印刷有限公司印刷

2018 年 1 月第 1 版第 1 次印刷

169mm × 239mm · 35 印张 · 674 千字

0 001 – 2000 册

标准书号: ISBN 978 - 7 - 111 - 58237 - 3

定价: 200.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换
电话服务

网络服务

服务咨询热线: 010 – 88361066

机工官网: www.cmpbook.com

读者购书热线: 010 – 68326294

机工官博: weibo.com/cmp1952

010 – 88379203

金 书 网: www.golden – book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网: www.cmpedu.com

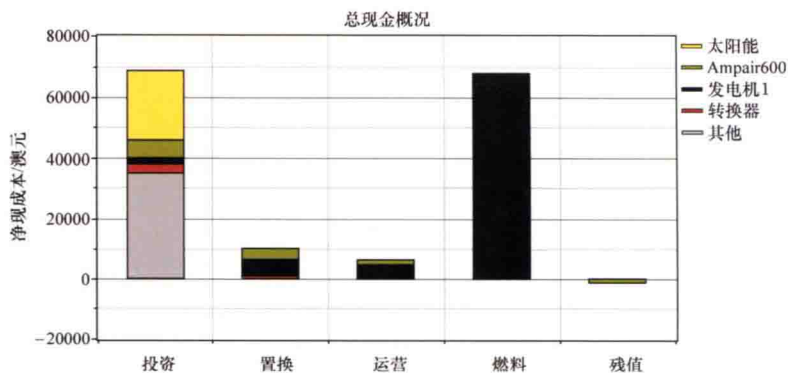


图 2.8

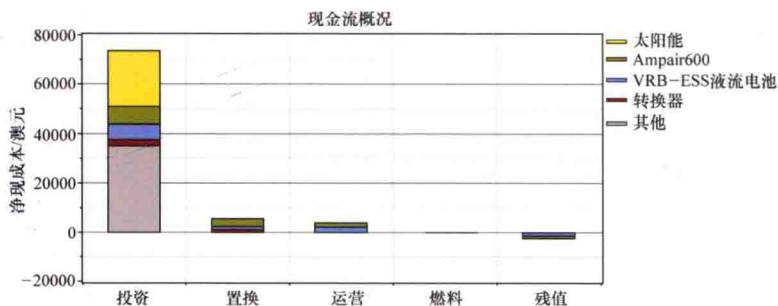


图 2.9

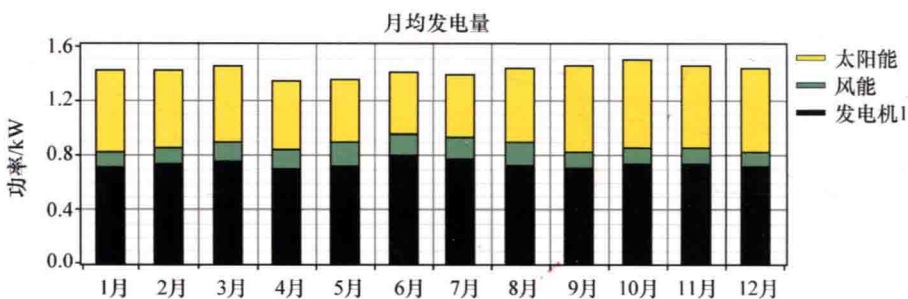


图 2.10

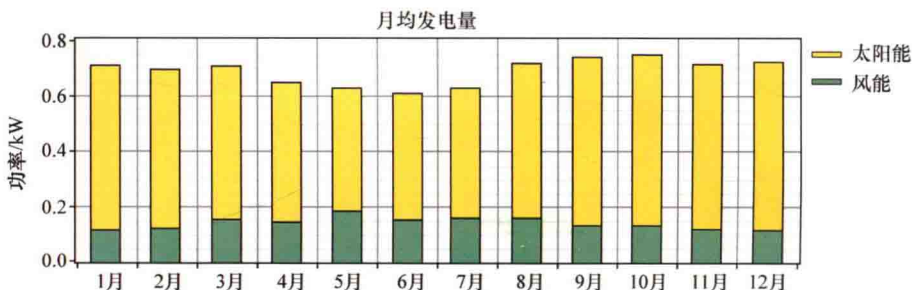


图 2.11

随着可再生能源发电量的增多，储能技术对于电网稳定运行的作用也日益引起关注。本书详尽介绍了大中型储能电池的研究进展及其应用情况。

全书分为四个部分。第1部分介绍储能电池的基本原理和经济性；第2部分介绍铅、镍、钠和锂基电池的发展；第3部分介绍液流电池等其他新兴电池技术；第4部分探讨了上述技术在设计 and 实际应用方面的问题。

本书收录了许多国际学者发表的专业知识，是储能行业研发人员以及汽车行业研发经理的一本有价值的参考书。

Advances in Batteries for Medium – and Large – scale Energy Storage
Chris Menictas, Maria Skyllas – Kazacos and Tuti Mariana Lim
ISBN: 978 – 1 – 78242 – 013 – 2
Copyright © 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

This translation of *Advances in Batteries for Medium – and Large – scale Energy Storage*, 1st edition by Chris Menictas was undertaken by China Machine Press and is published by arrangement with Elsevier (Singapore) Pte Ltd.

Advances in Batteries for Medium – and Large – scale Energy Storage, 1st edition by Chris Menictas 由机械工业出版社进行翻译，并根据机械工业出版社与爱思唯尔（新加坡）私人有限公司的协议约定出版。

《大中型储能电池的研究进展》（段喜春 译）

ISBN: 978 – 7 – 111 – 58237 – 3

Copyright © 2017 by Elsevier (Singapore) Pte Ltd. and China Machine Press. All rights reserved.

No part of this publication may be reproduced or transmitted in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying, recording, or any information storage and retrieval system, without permission in writing from Elsevier (Singapore) Pte Ltd. Details on how to seek permission, further information about the Elsevier's permissions policies and arrangements with organizations such as the Copyright Clearance Center and the Copyright Licensing Agency, can be found at our website: www.elsevier.com/permissions.

This book and the individual contributions contained in it are protected under copyright by Elsevier (Singapore) Pte Ltd. and China Machine Press (other than as may be noted herein).

This edition is printed in China by China Machine Press under special arrangement with Elsevier (Singapore) Pte Ltd. This edition is authorized for sale in the People's Republic of China only, excluding Hong Kong SAR, Macau SAR and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violation of the contract.

本书简体中文版由 Elsevier (Singapore) Pte Ltd. 授权机械工业出版社在中国大陆地区（不包括香港、澳门特别行政区以及台湾地区）出版与发行。未经许可之出口，视为违反著作权法，将受民事和刑事法律之制裁。

本书封底贴有 Elsevier 防伪标签，无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记 图字：01 – 2016 – 0497 号。

注意

本书涉及领域的知识和实践标准在不断变化。新的研究和经验拓展我们的理解，因此须对研究方法、专业实践或医疗方法作出调整。从业者和研究人员必须始终依靠自身经验和知识来评估和使用本书中提到的所有信息、方法、化合物或本书中描述的实验。在使用这些信息或方法时，他们应注意自身和他人的安全，包括注意他们负有专业责任的当事人的安全。在法律允许的最大范围内，爱思唯尔、译文的原文作者、原文编辑及原文内容提供者均不对因产品责任、疏忽或其他人身或财产伤害及/或损失承担责任，亦不对由于使用或操作文中提到的方法、产品、说明或思想而导致的人身或财产伤害及/或损失承担责任。

译者序

当今，石化能源的安全和环保问题日益突出，风能、太阳能等可再生能源发电量越来越多，稳定的储能技术也变得越来越重要。另一方面，在国家“十三五”规划和相关产业政策的支持下，分布式储能、电动汽车等也得到快速发展。在此背景下，我国储能技术面临前所未有的迫切需求和发展契机。

本书由澳大利亚新南威尔士大学的 Chris Menictas 博士、Maria Skyllas-Kazacos 教授和新加坡南洋理工大学的 Tuti Mariana Lim 教授担任主编。书中较为全面地介绍了储能电池的技术进展及其在大中型储能应用领域的进展。第1部分介绍储能电池的基本原理和经济性；第2部分介绍铅、镍、钠和锂基电池的发展；第3部分介绍液流电池等其他新兴电池技术；第4部分探讨了上述技术在设计和实际应用方面的问题。

本书面向致力于先进储能电池技术的研究生和电化学工程师、研发经理，也适于电力行业（特别是可再生能源和配电）的研发经理以及对储能感兴趣的汽车行业从业人员阅读。通过本书，读者可了解当今不同类型储能电池的最新技术进展情况及其适用领域。本书各章后面均列出了大量参考文献和网站资源，可供读者进一步查阅。

机械工业出版社引进本书之际，正是储能电池成为国内学术界和产业界的研究热点和投资热点之时。感谢机械工业出版社为本书的出版所做的工作。

鉴于译者水平有限，错误之处在所难免，恳请读者不吝指正。

段喜春

目 录

译者序

第1部分 简介

第1章 大中型储能电化学电池：基本原理	1
1.1 引言	1
1.2 电化学电池的电势和容量	2
1.3 实际电化学电池的电化学基本原理	11
参考文献	21
第2章 大中型储能电池的经济性	24
2.1 引言	24
2.2 小型项目	29
2.3 大型项目	38
2.4 结论	44
参考文献	44

第2部分 铅、镍、钠和锂基电池

第3章 大中型储能型铅酸蓄电池	47
3.1 引言	47
3.2 铅酸蓄电池的电化学	48
3.3 铅酸蓄电池设计	49
3.4 老化效应和失效机理	51
3.5 先进铅酸蓄电池	51
3.6 铅酸蓄电池在中长期储能领域的应用	55
3.7 总结和未来趋势	57
参考文献	57
第4章 大中型储能型镍基蓄电池	60
4.1 引言	60
4.2 基本的电池化学	61

4.3 电池的发展与应用	64
4.4 未来趋势	72
4.5 更多信息源和相关建议	74
参考文献	74
第5章 大中型储能型熔盐电池	76
5.1 引言	76
5.2 钠- β -氧化铝电池	76
5.3 挑战和未来趋势	98
参考文献	101
第6章 大中型储能型锂离子电池：目前的电池材料和部件	106
6.1 引言	106
6.2 锂离子电池的化学原理：阳极	108
6.3 锂离子电池的化学原理：阴极	115
6.4 锂离子电池的化学原理：电解质	122
6.5 锂离子电池的化学原理：惰性成分	129
6.6 锂-铝/铁-硫化物 ($\text{LiAl}-\text{FeS}_2$) 电池	131
6.7 更多信息源和相关建议	132
参考文献	134
第7章 大中型储能型锂离子电池：新兴电池材料及其构成	191
7.1 引言	191
7.2 阳极	191
7.3 阴极	195
7.4 电解液	204
7.5 惰性成分	207
7.6 更多信息源和相关建议	209
参考文献	211

第3部分 其他类型的电池

第8章 大中型储能型锌基液流电池	269
8.1 引言	269
8.2 锌-溴液流电池	270
8.3 锌-铈液流电池	273
8.4 锌-空气液流电池	279
8.5 其他锌基液流电池	284

VI 大中型储能电池的研究进展

参考文献	286
第9章 大中型储能型多硫化物-溴液流电池	291
9.1 引言	291
9.2 PBB: 工作原理及技术发展	291
9.3 电解液及其化学成分	293
9.4 电极材料	295
9.5 PBB 使用的离子传导隔膜	296
9.6 PBB 的应用及性能	298
9.7 总结及未来趋势	298
参考文献	299
第10章 大中型储能型钒氧化还原液流电池	301
10.1 引言	301
10.2 电池反应、电池特性及工作原理	302
10.3 电池材料	306
10.4 电解液制备及优化	311
10.5 电池及电池性能	314
10.6 荷电状态监控及流速控制	319
10.7 实际测试、示范项目及商业化	321
10.8 其他 VRB 化学电源	328
10.9 建模与仿真	338
10.10 成本因素	341
10.11 结论	344
参考文献	345
第11章 大中型储能型锂-空气电池	354
11.1 引言	354
11.2 锂离子电池	354
11.3 锂-氧气电池	356
11.4 Li-SES 阳极	361
11.5 LiPON 薄膜及其在锂电池中的应用	367
11.6 作为 Li-O ₂ 电池阴极的碳材料	377
11.7 作为锂-氧气电池添加剂的氟化醚	383
11.8 总结	394
参考文献	394
第12章 锌-空气电池及其他金属-空气电池	404
12.1 引言	404

12.2 锌-空气电池化学反应研究	406
12.3 锌-空气电池的进展	410
12.4 锌-空气电池的未来趋势	416
12.5 其他金属-空气电池	417
参考文献	420

第 13 章 大中型储能型铝离子电池

13.1 引言	422
13.2 铝离子电池的化学成分	424
13.3 结论	430
参考文献	430

第 4 部分 设计问题和应用领域

第 14 章 大中型储能型氧化还原液流电池隔膜及电池堆设计的研究进展

14.1 引言	433
14.2 用于氧化还原液流电池的隔膜	437
14.3 钒氧化还原液流电池用隔膜研究	444
14.4 氧化还原液流电池用隔膜的研究与开发	445
14.5 隔膜的化学稳定性	453
14.6 结论	455
参考文献	456

第 15 章 大中型储能型电池的设计建模

15.1 引言	461
15.2 锂离子电池的主要部件	462
15.3 DFT 在分析 LIB 材料中的应用	465
15.4 电极材料的结构-特性关系	467
15.5 LIB 中使用的聚阴离子化合物的结构-特性关系	471
15.6 LIB 材料领域的电子密度分析和结构修改	474
15.7 LIB 有机电极材料的结构-特性关系	477
15.8 建模比功率和倍率性能: 离子电导率和电子电导率	480
15.9 模拟 LIB 材料中的嵌入或转换反应	484
15.10 固体-电解质界面 (SEI) 的建模	486
15.11 模拟 LIB 材料的显微结构特性	487
15.12 模拟 LIB 材料的热机械应力	490
15.13 LIB 性能的多尺度建模	493
15.14 新兴电池技术的建模: 锂-空气电池 (LAB)、固态锂离子电池和	

氧化还原液流电池	497
15.15 结论	502
参考文献	504
第 16 章 偏远地区电力供应系统用电池	510
16.1 引言	510
16.2 RAPS 系统的构成	512
16.3 当前 RAPS 用电池系统	514
16.4 对于未来发展的考虑	525
16.5 总结	527
参考文献	528
第 17 章 电网储能用电池的应用	531
17.1 引言	531
17.2 储能和电网	531
17.3 储能需求	534
17.4 蓄电池技术	538
17.5 电池储能系统对电网系统的影响	543
17.6 储能系统的分布	545
17.7 法律和经济问题	546
17.8 更多信息源和相关建议	547
参考文献	548

第 1 部分 简介

第 1 章 大中型储能电化学电池：基本原理

W. Wang, X. Wei, D. Choi, X. Lu, G. Yang, C. Sun

1.1 引言

电池是通过电池壳内的活性物质之间发生电化学氧化还原反应，从而实现化学能与电能相互转化的一种装置。通常，电池可分为两大类：一次电池和二次电池。这种分类基于电池的电能是否可以复原（再充电）。一次电池不能再充电，其能量转化是不可逆的，其活性反应物中的电能消耗完之后，电池通常被丢弃。与之不同的是，二次（可充电）电池放电之后可以进行再充电，对其施加反向电流，电池正负电极发生反向的电化学氧化还原反应，电池恢复原始状态。由于电能可以转化为化学能存储在电池中，因此，二次电池也广泛用于储能领域。在过去的十年中，个人消费品、电动汽车（Electric Vehicle, EV）以及电力系统对二次（可充电）电池的需求空前增长，使其成为首要研发的电池。因此本章主要讨论二次（可充电）电池。

现在的电池有许多不同形状、配置和尺寸，从电子手表使用的小型纽扣电池到为电网供电的建筑物大小的大型电池都可以见到。然而，无论电池的尺寸或形状如何，它们的一个基本单元通常都称为电化学单体电池，或者简单称为单体电池。电化学电池的基本特征是形成了通路，两个电极发生电化学反应而产生/接收电荷的载体可以迁移。电池放电期间，阳极发生氧化反应，释放出的电子经外部负载流向阴极，通过还原反应与阴极结合。充电时，在外部电压的作用下，电子被迫反向移动，将电能转化为化学能。电池放电期间的驱动力是阴极与阳极之间的化学电势差，使电荷载体移动。因此，电子流动形成电流，从而平衡电池内部的离子流。电池释放的电流等于电池内部的离子流。

电化学电池通常由以下三个主要部分组成：电极、电解液和隔膜/隔板。大多数固态二次电池含有两个固体电极，一个阳极和一个阴极，这两个电极分别发

生氧化还原反应，从而释放或吸收电子。电解液是离子导体，电子绝缘材料用来分隔电池的两个电极。电解液通常为溶解了盐或酸的液体。某些电池使用固体电解液；而一些高温电池采用熔融盐作为电解液。对于现代电池，电解液的离子导电率和电化学稳定性通常是两个关键参数。对于大多数固态电池，能量通常限制在固体电极物质中，两个电极的活性物质通常是不流动的；因此隔膜/隔板只是机械隔离两个电极，防止发生短路。对于基于流体的电池，活性物质是流动的，能量存储在流动的电解液中，隔膜/隔板的作用变得重要得多。在这种情况下，隔膜/隔板承担了对正极电解液和负极电解液进行物理和电子隔离的关键作用，防止具有自放电能力的相关反应物质穿越，而使带电粒子得以传导和循环。

以上介绍简要说明了现代电池由许多不同成分组成。实际上，电池技术的研发是一项多学科的工作，包括很多科研课题，例如固体电极材料的相位转换和晶相变化，电解液的溶解化学，以及薄膜材料中的传质过程。不过，本章我们仅对电化学电池的电化学基本原理和表征电池性能的基本参数进行论述。在本章后半部分，将以几种实际使用的电池体系为例进行论述。

1.2 电化学电池的电势和容量

1.2.1 理论电势

通常，电化学电池的总反应由描述两电极所发生的化学变化的两个独立半反应组成。不同于一般的只包括化学物质转移的化学反应，电化学反应也涉及带电体（电子或离子）在电极和电解液之间的转移过程。电极反应复杂，通常发生在电极—电解液的界面。通常电极反应同时包括法拉第反应和非法拉第反应。在法拉第反应中，电荷转移通过界面，引起氧化还原反应。在非法拉第反应中，不发生电荷转移，但是带电体发生吸附和脱附，引起正负电荷在界面上分布不均（见图 1.1）。如图 1.1 所示，正电荷聚集在界面一侧，而负电荷则聚集在界面另一侧，在电解液—电极界面附近形成了双电层（Electrical Double Layer, EDL）。双电层很薄，其内部电场可能非常强，从一个导电物相到另一个导电物相，通常电势变化很大。由于所有发生氧化还原反应的粒子必须穿过双电层才能完成电极反应，因此，该界面电势通常是电极反应中控制电荷转移方向和速率的关键。界面电势是电荷转移的驱动力，因而显著影响电极反应进程。电池电势以伏特（V）表示，是电化学电池中所有界面电势的算术和，是电化学中最基本的术语。

阴极电势和阳极电势之差等于电池电势。电池电势与电池内部的自由能变化密切相关，其理论值由电化学热力学决定。通常，热力学只用于平衡体系，所以，电化学电池内的反应必须是可逆的。首先，电池反应必须是化学可逆的，这

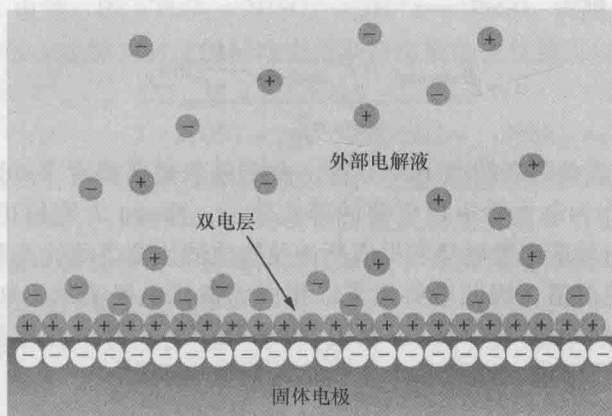


图 1.1 双电层 (剑桥大学, 2014)

意味着电流反向之后只是使电池反应反向, 不会引发新的反应。其次, 电池反应必须是热力学可逆的, 即电池反应以无穷小的反应速率进行。尽管实际电池反应总是形成电流, 当电流小至期望值时, 也认为电池接近平衡状态。在这种条件下, 电化学电池减少的吉布斯自由能 (G) 等于电池能够提供的最大电能。方程式 (1.1) 列出了这种热力学关系。

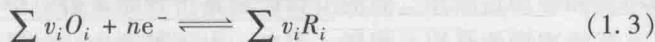
$$\Delta G = -nFE \quad (1.1)$$

式中, n 是电池反应转移的电子数; F 是法拉第常数, $F = 96485 \text{ C/mol}$ 或 26.8 Ah/mol ; E 是电池的电动势 (ElectroMotive Force, EMF), 即没有电流通过电池时的平衡电势或开路电压。

当电池反应的所有反应物和反应产物具有相同活度时, 单个电极反应 (半反应) 的电极电势和吉布斯自由能变化量之间的关系也符合方程。

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (1.2)$$

式中, E° 是电池的标准电势, 其大小与标准吉布斯自由能的变化量 ΔG° 有关, 符合方程式 (1.2)。现在来看如下电极反应:



式中, v_i 是每种元素的化学计量系数。

根据基本热力学, 电极反应的吉布斯自由能的变化关系如方程式 (1.4) 所示, 即

$$\Delta G_{\text{electrode}} = \Delta G^\circ_{\text{electrode}} + RT \ln K_{\text{electrode}} = \Delta G^\circ_{\text{electrode}} + RT \ln \frac{a_{R_i}^{v_i}}{a_{O_i}^{v_i}} \quad (1.4)$$

式中, $K_{\text{electrode}}$ 是电极反应的平衡常数; a 是每种物质的活度; T 是绝对温度; R 是气体常数, $R = 8.31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ 。因为 $\Delta G_{\text{electrode}} = -nFE_{\text{electrode}}$, $\Delta G^\circ_{\text{electrode}} =$

$-nFE^{\circ}_{\text{electrode}}$ ，则有

$$E_{\text{electrode}} = E^{\circ}_{\text{electrode}} - \frac{RT}{nF} \ln a_{O_i}^{v_i} \quad (1.5)$$

式(1.5)就是著名的 Nernst 方程，由诺贝尔奖获得者 Walther H. Nernst 于 1920 年建立。作为电化学中最重要的等式之一，Nernst 方程给出了电极反应的平衡电极电势与标准电极电势和反应所涉及物质的活度之间的关系。由于不能测量电极电势的绝对值，因此电势通常以相同的参比电极表示，如标准氢电极或银-氯化银电极 (Ag/AgCl)、汞电极 ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) 等。在室温 (25°C) 下， RT/F 可被认为是常数，则采用以 10 为底的对数表示为

$$E_{\text{electrode}} = E^{\circ}_{\text{electrode}} - \frac{0.059}{n} \lg a_{O_i}^{v_i} \quad (1.6)$$

电池的电动势 E 表示阴极和阳极反应的电极电势之差，而阴极电势和阳极电势可以由 Nernst 方程得出。

$$E = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} \quad (1.7)$$

由于离子之间的相互作用，对于一定浓度的溶液，其中物质的活度和浓度并不相等。活度和浓度之间的关系可定义为

$$a = \gamma c \quad (1.8)$$

式中， γ 是活度系数，随溶液浓度不同而不同，对于非常稀的溶液， $\gamma \approx 1$ 。

实际应用 Nernst 方程时，由于活度系数几乎无法测定，因而很难使用活度系数来计算电极电势。如果以浓度替代活度，则 Nernst 方程可写成以下形式：

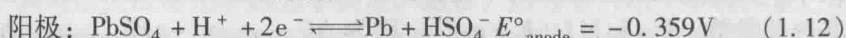
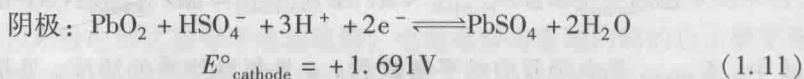
$$E_{\text{electrode}} = E^{\circ'}_{\text{electrode}} - \frac{RT}{nF} \ln c_{O_i}^{v_i} \quad (1.9)$$

式中， $E^{\circ'}_{\text{electrode}}$ 是表观电势，与标准电极电势有关：

$$E^{\circ'}_{\text{electrode}} = E^{\circ}_{\text{electrode}} - \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{O_i}^{v_i} \quad (1.10)$$

表观电势由试验测得。通过测量不同浓度的表观电势和推算浓度为零时的电势，可以计算得出标准电极电势值。

现在，我们以铅酸蓄电池的电池化学反应为例，进一步阐明 Nernst 方程。这种电池的电极反应和电池反应如下：





该电池的标准电势和对应的标准吉布斯自由能的变化量可以计算如下:

$$E^\circ = E^\circ_{\text{cathode}} - E^\circ_{\text{anode}} = +1.691\text{V} - (-0.359\text{V}) = +2.05\text{V} \quad (1.14)$$

$$\Delta G^\circ = -2 \times 2.05\text{V} \times 96,500\text{C/mol} = -396\text{kJ/mol} \quad (1.15)$$

正的 E° 和负的 ΔG° 表示在相同活度下, 电池反应以上述反应方向同时进行。不溶物 $\text{Pb}(\text{s})$ 、 $\text{PbO}_2(\text{s})$ 和 $\text{PbSO}_4(\text{s})$ 的活度在反应前后基本不变, 因此按相同考虑。由于铅酸蓄电池通常含有较高浓度的硫酸, 水的活度不能取 1, 根据 Nernst 方程, 阴极电势的计算公式如下:

$$E_{\text{cathode}} = 1.691 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{HSO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}^2} \right) \quad (1.16)$$

阳极电势为

$$E_{\text{anode}} = -0.359 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{HSO}_4^-} \quad (1.17)$$

$$a_{\text{H}^+}$$

电池电动势为

$$E = 2.05 - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{HSO}_4^-} \cdot a_{\text{H}^+}} \right) \quad (1.18)$$

1.2.2 实际电池电势

以上有关电势的论述都是基于平衡态的电化学电池。然而, 现实中电化学电池的电极反应通常以一定速率进行, 某些情况下, 要求电极反应高速进行。例如, 对于现代电动汽车使用的电池, 快速充放电是最重要的要求之一, 这要求电池反应具有非常大的反应电流。这类工况势必引起电池体系偏离平衡状态, 其实际电池电势 E 偏离平衡电势 E° 。这种现象称为极化, 并因此产生过电势 η , 可表示为

$$\eta = E - E^\circ \quad (1.19)$$

电化学电池的电流—电压关系曲线也被称为极化曲线。电池过电势的大小取决于电池的结构、形状及尺寸、电解液组成、浓度、温度, 以及电流密度等。

现在我们讨论过电势的起因。电极反应发生在电极和电解液之间的界面处。通常, 电极反应包括以下部分或全部基本电化学反应过程:

- 1) 传质过程, 比如反应物由外部电解液传输至电极表面。
- 2) 电子转移前的表面转化, 包括反应物分子的重新排列, 电极表面的吸附, 化学反应 (如质子化或复杂的分解反应) 等。
- 3) 电极表面的电子转移。
- 4) 电子转移后的表面转化, 包括电极表面的化学反应、脱附反应、金属阳

离子嵌入晶格等。

5) 传质过程, 比如反应产物由电极表面传输至外部电解液。

其中最慢的, 或起决定作用的反应步骤, 决定了整个电极的反应速率。实际上, 每个反应速率极其缓慢的步骤都可能引起过电势。过电势主要分为三类: 欧姆过电势 (η_o)、活化过电势 (η_a) 和浓差过电势 (η_c)。电化学电池的过电势是这三种过电势之和:

$$\eta = \eta_o + \eta_a + \eta_c \quad (1.20)$$

1.2.2.1 欧姆过电势

每个电化学电池都有欧姆内阻 (R), 包括电极、电解液、隔板、集流体和接触面的电阻之和。欧姆过电势遵循欧姆定律。当电流 i 通过电池时, $\eta_o = iR$; 也就是说, 欧姆压降随着加载的电流大小而呈线性变化。早期认为离子电阻通常高于电子电阻, 主要决定欧姆过电势。然而, 对于半导体材料或者电极表面覆有一层钝化膜的情况, 电子电阻可能更大。

1.2.2.2 活化过电势

活化过电势也称为表面过电势, 是用来克服电池反应活化能而产生一定电流所需的大于平衡电势的那部分电势。该电势与上述步骤 2) ~ 4) 的反应密切相关。这可能起源于电极表面的电子汇集, 产生了能量屏障。然而, 后续或下列表面转化反应, 例如催化剂的分解或再结晶, 可能也很缓慢, 这也引起电极电势偏离平衡电势。现在考虑排在第一位的电极反应:



如果传质过程不是限制反应速率的反应, 则电流 i 和活化过电势 η_a 遵循 Butler - Volmer 方程:

$$i = i_0 \left[e^{-\frac{\alpha n F \eta_a}{RT}} - e^{\frac{(1-\alpha) n F \eta_a}{RT}} \right] \quad (1.22)$$

式中, i_0 是平衡状态下阳极或阴极的交换电流密度; α 是转化系数。方程式 (1.22) 中的第一项是阳极方向的反应速率, 而第二项是阴极方向的反应速率。交换电流密度反映了电极反应的电子转移的固有速率; 交换电流密度越高, 电极反应越快。电荷转化系数决定能垒大小, 表明在某一电势作用下, 电极反应是倾向于阳极方向还是向阴极方向。

在足够小的活化过电势下, 对方程式 (1.22) 进行指数函数的泰勒级数展开后, 大约为

$$i = \frac{i_0 n F \eta_a}{RT} \quad (1.23)$$

这表明, 当电势处于接近平衡电势的小范围电势区间内, 电流与活化过电势具有线性关系。线性图的斜率也被称为电荷转化内阻 R_{ct} :