

锂离子电池系统 检测与评估

吴江出入境检验检疫局 编著

清华大学出版社



锂离子电池系统 检测与评估

吴江出入境检验检疫局 编著

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

近十年来,电池产品进出口量快速增长,同时进出口电池检验不合格数量也在高速增长。在频发的电池安全事件中,锂离子电池安全事故数量多、危害大,是检验检疫部门重点检验监管的产品。但目前进出口电池检验监管还面临标准少、技术难度大等困难。因此,我局电池产品检测实验室立足多年实践检测经验,结合国内外锂离子电池发展现状,编写了本书。

本书共分8章节,分别从锂离子电池的材料、管理系统、检测技术、运输安全、风险评估与失效分析和环境影响这8个方面全面考量了锂离子电池的生命周期,为锂离子电池安全风险的评估提供了有效的技术参考。

本书可适用于锂离子电池生产、使用和运输企业及研究和评估机构进行技术研究,也能对高等学校和科研单位的研究人员的科研工作提供技术参考,同时也能为检验检疫部门进一步完善电池监管检验规范提供必要的指导。

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签,无标签者不得销售。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池系统检测与评估/吴江出入境检验检疫局编著.--北京:清华大学出版社,2014
ISBN 978-7-302-34043-0

I. ①锂… II. ①吴… III. ①锂离子电池—检测 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 234293 号

责任编辑:梁 颖

封面设计:傅瑞学

责任校对:李建庄

责任印制:沈 露

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编:100084

社总机:010-62770175 邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

课 件 下 载: <http://www.tup.com.cn>, 010-62795954

印 装 者:三河市李旗庄少明印装厂

经 销:全国新华书店

开 本:170mm×240mm 印 张:23.75 字 数:464 千字

版 次:2014 年 1 月第 1 版 印 次:2014 年 1 月第 1 次印刷

印 数:1~2800

定 价:45.00 元

产品编号:053959-01

编审委员会

主 任：王瑞元

副 主 任：钱玉明 朱小卫 王小峰 肖荣堂

主 编：宋 杨

副 主 编：魏洪兵 王彩娟

编写人员：吕媛媛 李 雷 席安静 金 挺

前言

据统计,2003年全世界电池产品市场总值近300亿美元,且每年以10%的速度增长;2012年,中国大陆进出口电池检验达33万批,货值203亿美元,同比增长11.2%和14.4%。同时,2012年进出口电池检验不合格588批,货值1104万美元,同比增长193%和356%,还不包括进出口产品中的配送和配载电池。

锂离子电池是20世纪90年代发展起来的一种新型化学电源。经过几十年的发展,从便携式设备用能量型电池到车用大功率电池,锂离子电池的应用日趋广泛,在人们的日常生活和现代工业建设中起着越来越大的作用。

锂离子电池具有安全风险高、应用范围广、民生影响大、生产技术发展快、与其他产品关联大等特点,是检验检疫部门重点检验监管的产品。

近些年已相继出版了许多锂离子电池方面的书籍,其中大部分书籍重点关注了锂离子电池材料性能的基础研究,但专门针对锂离子电池及其系统检测与评估技术的书籍却不多见。在各方的鼓励和支持下,吴江出入境检验检疫局电池产品检测实验室在多年检测实践和科研工作的基础上编写了本书。

本书以锂离子电池系统的生命周期为编写主线,一方面从锂离子电池材料、电池管理系统、便携式和车辆用以及运输方面,介绍了相关检测与评估技术;另一方面,本书还重点编写了锂离子电池系统的风险评估和失效分析技术;最后评估了锂离子电池系统在其生命周期内对环境的影响。

希望本书能为从事锂离子电池生产、使用和运输的相关企业及锂离子电池研究和评估机构提供参考和指导,也能对高等学校和科研单位的研究人员有所裨益。更希望本书的出版能为检验检疫部门深入制定电池监管检验规范提供重要的技术参考,为国门安全筑起一道新防线。

在编写过程中,清华大学张剑波教授和田光宇教授给予了热情的鼓励和帮助,在本书出版之际,对他们表示衷心的感谢。

限于编者的学识和水平,对于本书存在的缺点和错误,恳请读者批评指正。

编者

2013年11月

目 录

第 1 章 电池基础 1

- 1.1 基本概念 1
 - 1.1.1 电池及其发展史 1
 - 1.1.2 电池体系 2
 - 1.1.3 术语和定义 3
- 1.2 电池电化学 6
 - 1.2.1 电池的一般操作机理 6
 - 1.2.2 电池热力学 7
 - 1.2.3 电池动力学 9
 - 1.2.4 电池特征 11
- 1.3 锂离子电池系统 16
 - 1.3.1 锂离子电池的诞生与发展 16
 - 1.3.2 锂离子电池结构 16
 - 1.3.3 锂离子电池化学 18
 - 1.3.4 锂离子电池的生产过程 21
 - 1.3.5 锂离子电池电控单元 23
 - 1.3.6 锂离子电池的应用 24
 - 1.3.7 锂离子电池的安全 26

第 2 章 锂离子电池材料检测评估技术 28

- 2.1 锂离子电池 28
 - 2.1.1 正极材料 28
 - 2.1.2 碳负极材料 33
 - 2.1.3 隔膜与粘结剂 36
 - 2.1.4 锂离子电池的电解液 42
 - 2.1.5 集流体 46
- 2.2 锂离子电池材料评估 46
 - 2.2.1 材料结构测试技术与评估 46
 - 2.2.2 电化学测试技术与评估 50
- 2.3 锂离子电池材料检测标准 54



2.3.1	正极材料	54
2.3.2	负极材料检测标准	56
2.3.3	隔膜检测标准(UL 2591-2009)	59
2.3.4	电解液检测标准	60
2.4	锂离子电池材料的安全和滥用响应	61
2.4.1	锂离子电池正极材料	61
2.4.2	锂离子电池负极材料	63
2.4.3	隔膜的稳定性	64
2.4.4	电解液	65
2.4.5	气体的生成	67
2.4.6	SOC 对热稳定性的影响	68
2.4.7	老化和循环对热稳定性的影响	69
第3章	锂离子电池管理系统检测评估	73
3.1	锂离子电池管理系统概述	73
3.1.1	锂离子电池管理系统的发展历程——智能锂离子电池	73
3.1.2	几种常见的锂离子电池管理系统	77
3.1.3	常见芯片组	80
3.2	锂离子电池管理系统的检测与评估	84
3.2.1	普通电池充放电检测设备工作原理	84
3.2.2	智能型锂离子电池充放电测试系统	85
第4章	便携式设备用锂离子电池检测技术	97
4.1	便携式设备用锂离子电池概述	97
4.2	便携式设备用锂离子电池标准体系	98
4.2.1	IEC 标准体系	99
4.2.2	中国标准体系	107
4.2.3	欧盟标准体系	112
4.2.4	美国标准体系	113
4.2.5	日本标准体系	135
4.2.6	便携式设备用锂离子电池标准比较	144
4.2.7	典型案例	144
4.3	便携式设备用锂离子电池认证	152
4.3.1	ISO 9000 认证	152
4.3.2	ISO 14000	153



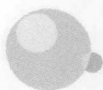
4.3.3	IECEE CB 体系	154
4.3.4	我国的电池认证	157
4.3.5	美国的电池认证	158
4.3.6	欧盟的电池认证	160
4.3.7	日本的电池认证	161
4.3.8	韩国的电池认证	162
4.3.9	俄罗斯 GOST 证书和 PCT 标志	162
4.3.10	澳大利亚 C-tick 认证	163
4.3.11	新加坡 PSB 认证	164

第 5 章 电动车辆用锂离子电池检测技术 167

5.1	国际标准——ISO 与 IEC 电动道路车辆用锂离子 电池测试标准体系	168
5.1.1	ISO 6469 系列	170
5.1.2	ISO 12405 系列	171
5.1.3	IEC 62660 系列	187
5.2	中国标准	199
5.2.1	电动汽车用锂离子蓄电池(QC/T 743-2006)	200
5.2.2	锂离子蓄电池总成标准体系	202
5.3	美国标准	203
5.3.1	SAE 电动车锂离子电池测试标准体系	203
5.3.2	UL 电动车电池测试标准体系	207
5.4	其他组织标准	218
5.4.1	Freedom CAR	218
5.4.2	USABC	220
5.4.3	BATSO	220
5.4.4	德国标准	222
5.5	标准比较分析	224

第 6 章 锂离子电池的运输 236

6.1	法规概述	236
6.2	UN 规则	237
6.2.1	危险货物一览表(锂电池相关)	237
6.2.2	特殊规定	239
6.2.3	包装要求	241



6.3	IATA DGR	242
6.3.1	锂电池危险性识别	242
6.3.2	特殊规定	244
6.3.3	包装要求	245
6.3.4	旅客规定	261
6.4	IMDG	263
6.5	ADR	263
6.5.1	锂电池危险性识别	263
6.5.2	特殊规定	263
6.5.3	包装要求	267
6.6	USA	267
6.6.1	锂电池运输要求	267
6.6.2	包装要求	268
6.7	中国相关法规	269
6.7.1	法规	269
6.7.2	危包电池报关出口流程	270
6.8	运输法规	272
6.8.1	运输法规小结	272
6.8.2	运输法规比较	274
6.8.3	申请运输的流程	275
6.9	UN 38.3 测试	277
第7章	锂离子电池风险评估与失效分析	280
7.1	电池和电池组失效模式	281
7.1.1	非能量失效	282
7.1.2	能量失效: 热失控	282
7.2	锂离子电池失效原因	283
7.2.1	锂离子电池失效内因	283
7.2.2	锂离子电池失效外因	284
7.3	锂离子电池失效的反应机理	288
7.3.1	锂离子电池的基本反应	288
7.3.2	SEI 膜形成膜机理及影响因素	290
7.4	锂离子电池管理系统失效评估	292
7.4.1	评估方法	293
7.4.2	笔记本电脑用锂离子电池组电路分析	294



7.4.3	测试	295
7.5	锂离子电池的失效分析与表征	297
7.5.1	锂离子电池的失效树分析	297
7.5.2	非拆解性失效分析表征	298
7.5.3	拆解性失效分析表征	300
7.5.4	锂离子电池拆解安全性考虑	303
7.6	锂离子电池失效的改善与提高措施	305
7.6.1	锂离子电池测试标准	305
7.6.2	锂离子电池材料研发	312
7.6.3	锂离子电池的安全设计	313
7.6.4	锂离子电池的生产制造	314
7.7	失效分析的例子	314
7.7.1	电性能失效案例	315
7.7.2	环境性能失效案例	315
7.7.3	机械性能失效案例	318
第 8 章	锂离子电池的环境影响评估	323
8.1	锂离子电池的危害性分析	323
8.1.1	有毒有害物质的环境影响评估	324
8.1.2	事故危害及急救措施	325
8.2	相关法规和指令	327
8.2.1	欧盟电池指令	327
8.2.2	《限制在电子电气设备中使用某些有害物质》(RoHS)	330
8.2.3	化学品的管理制度	330
8.2.4	美国电池法案	331
8.2.5	中国电池法规	333
8.2.6	日本电池法规	334
8.2.7	其他地区电池法规介绍	336
附录 A	推荐标准信息参考网址	339
附录 B	电池召回事件	342
附录 C	电池检测实验室安全标准	359

第 1 章 电池基础

电池一般分为化学电池、物理电池(如太阳能电池、热电池等)和生物电池(如酶电池、微生物电池)三大类。本书中所说的电池为化学电池。

1.1 基本概念

本节详细介绍了电池的基本工作原理及电池的发展历程、电池体系,以及与检测与评估相关的术语。

1.1.1 电池及其发展史

化学电池(以下简称电池)是通过电化学氧化还原反应将活性材料内储存的化学能直接转换成电能的装置,也称为伽伐尼电池,如图 1-1 所示。对于可充电电池体系而言,电池通过放电过程的反向来充电(也称为电解池)。这一反应包含电子通过电路从一种电极材料转移到另一种电极材料^[1]。

电池的发展史经历了 1800 年伏打发明电堆、1836 年丹尼尔电池的诞生、1859 年铅酸电池的发明、1883 年发明氧化银电池、1888 年实现了电池商品化、1899 年发明镍-镉电池、1901 年发明镍-铁电池的早期过程,进入 20 世纪后,电池理论和技术一度处于停滞时期。但在第二次世界大战之后,电池技术又进入快速发展时期。首先是为了适应重负荷用途的需要,发展了碱性锌锰电池;1951 年实现了镍-镉电池的密封化;

1958 年 Harris 提出了采用有机电解液作为锂一次电池的电解质,20 世纪 70 年代初期便实现了军用和民用。随后基于环保考虑,研究重点转向蓄电池,镍-镉电池在 20 世纪初实现商品化以后,在 20 世纪 80 年代得到迅速发展;1990 年前后锂离子电池发明。1991 年实现商品化;1995 年聚合物锂离子电池发明,采用凝胶聚合物电解质为隔膜和电解质,1999 年开始商品化。现代社会电池的使

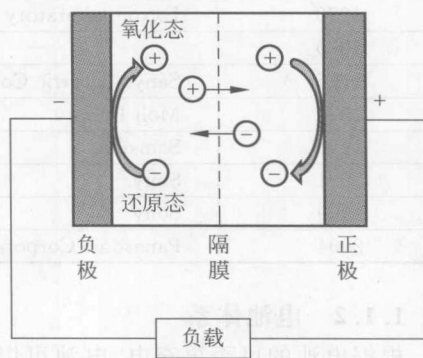


图 1-1 伽伐尼电池示意图

用范围已经由 20 世纪 40 年代的手电筒、收音机、汽车和摩托车的启动电源发展到现在的 40~50 种用途,小到电子手表、CD 唱机、移动电话、MP3、MP4、照相机、摄像机、各种遥控器、手枪钻、儿童玩具等;大到医院、宾馆、超市、电话交换机等场合的应急电源,电动工具、拖船、拖车、铲车、轮椅车、高尔夫球运动车、电动自行车、电动汽车、风力发电站用电池,导弹、潜艇和鱼雷等军用电池;还有可以满足各种特殊要求的专用电池等。电池已经成为人类社会必不可少的便捷能源。表 1-1 描述了电池的发展历史。

表 1-1 电池的发展历史

年 份	发 明 人	电 池 类 型
1800	Alessandro Volta	伏打电池
1836	John Frederic Daniel	丹尼尔电池
1844	William Robert Grove	Grove 电池
1859	Raymond Gaston Planté	Planté 铅酸电池
1860	Callaud	Gravity 电池
1866	Georges-Lionel Leclanché	Leclanché 电池
1881	Camille Alphonse Faure	改进的铅酸电池
1888	Carl Gassner	锌-碳电池
1899	WaldmarJungner	镍-镉电池
1899	WaldmarJungner	镍-铁电池
1946	Union Carbide Company	碱锰蓄电池
1955	Lewis Urry	碱性电池
1970	Exxon laboratory	锂-二硫化钛电池
1970	—	锌-空气电池
1975	Sanyo Electric Co	锂-二氧化锰电池
1980	Moli Energy	锂-二硫化钼电池
1990	Samsung	镍-金属氢化物电池
1991	Sony	锂离子电池
1999	Sony	锂聚合物电池
2004	Panasonic Corporation	氢氧电池

1.1.2 电池体系

根据电池的可否再充电,电池可以分为原电池(一次电池)和蓄电池(二次电池或可充电电池),如图 1-2 所示。

1. 原电池(一次电池)

原电池为不可充电电池,放电一次即废弃。采用吸收剂或隔膜吸收电解质(不存在自由电解质)的原电池常被称为“干电池”,如锌-碳电池(也称为锌-二氧化锰电池, Zn-MnO_2)、碱性锌-二氧化锰原电池(也称为碱性电池)、锌-空气原电池、锌-氧化银电池和锂原电池,常用于便携式电子装置和电气装置、照明、玩具、记忆存储器等领域。

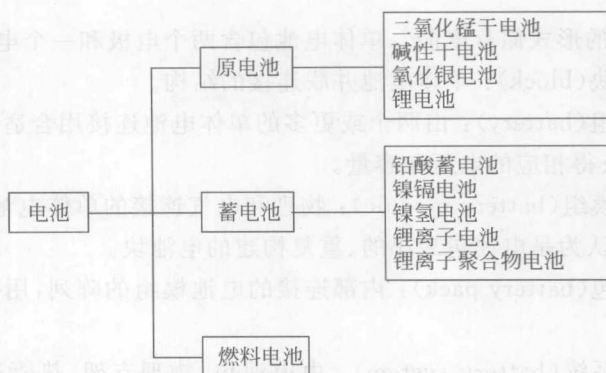


图 1-2 电池体系示意图

2. 蓄电池(二次电池)

蓄电池在放电之后可以用与放电电流方向相反的电流通过电池,使电池再充电恢复到原状态。蓄电池是一种电能储存装置,因而又称为“储能电池”或可充电电池,如铅酸蓄电池、镍镉电池、镍金属氢化物电池、锂离子电池、锂离子聚合物电池、锂金属电池、锌-空气电池、碱性锌-二氧化锰电池。

注:有些电池体系既可以作为不可充电应用又可以作为可充电应用。

蓄电池的应用可以分为两类:

(1) 蓄电池作为能量储存装置,通常将它与主电源连接,并充电,一旦需要,电池将输出其储存的能量。如汽车和宇航系统,应急系统和备用电源,混合动力汽车及电力系统负荷调节所用固定式能量储存系统。

(2) 蓄电池作为设备电源,多次进行充电和放电使用。在便携式设备、电动工具和电动车辆中经常使用。

3. 燃料电池

燃料电池是一种不受热机卡诺循环限制将化学能直接转换成电能的原电池,它的工作原理和电池一致,只是活性材料不是像电池中构成电池的一部分,而是按功率要求从外部供应。只要反应物质能够从外部源源不断供应,内部电极及其他成分不发生变化,电池就能连续供电。

燃料电池按照技术分类如下:

(1) 直接燃料电池,其中燃料如氢气、甲醇和水合肼等直接参与反应。

(2) 间接燃料电池,首先将通过重整将天然气或其他化石燃料转换成富氢气体,然后提供给燃料电池。

1.1.3 术语和定义

在许多检测标准和技术评估手册中经常使用一些规定的术语用来表征不同电池体系的特点。

1. 一般定义

(1) 单体电池(cell): 基本的电化学单元,能够从储存的化学能中产生电能

或者用化学能的形式储存电能。单体电池包含两个电极和一个电解液。

(2) 电池块(block): 单体电池并联连接的结构。

(3) 电池组(battery): 由两个或更多的单体电池连接用合适的串联或并联方式组成, 以获得相应的电压和容量。

(4) 电池模组(battery module): 物理和电气连接的单体电池的最小分组, 电池模组可以认为是电池包最小的、重复构建的电池块。

(5) 电池包(battery pack): 内部连接的电池模组的阵列, 用作能量存储等应用。

(6) 电池系统(battery system): 由电池包、物理支架、热管理和电子控制构成的完整功能的能量储存系统。

2. 容量相关的定义

(1) 能量密度(energy density): 能量密度是能量除以电池的总容积, 通常表示为 Wh/L。该数值与组分的密度以及不同材料如何设计其界面的连接有关。

(2) 比能量(specific energy): 即比能量密度(Wh/kg), 是能量除以电池的质量(或有时除以电极活性材料的单位质量)。它是在一个完全放电循环中, 比容量与工作电压的乘积(比容量是指单位体积或单位质量的容量, 其单位一般为 $A \cdot h/g$ 或 $A \cdot h/cm^3$)。由于电池主要为能量储备装置, 所以比能量的数值是电池的重要特性。

(3) 功率密度(power density): 功率密度是功率除以电池的总容积(W/L)。能量比较曲线很好地表示了功率密度和能量密度的关系。

(4) 比功率(specific power): 即比功率密度(W/kg), 是功率除以电池的质量(或有时除以电极活性材料的单位质量)。

(5) 能量比较曲线(Ragone curve): 体现电池放电时的能量密度和功率密度关系的曲线。

(6) 额定容量(rated capacity): 在设计规定的条件(如温度、放电率、终止电压等)下, 电池应能放出的最低容量, 单位为 Ah(安·小时), 以符号 C 表示。容量受放电率(定义见 C 倍率)的影响较大, 所以常在字母 C 的右下角以阿拉伯数字标明放电率, 如 $C_{20} = 50Ah$, 表明在 20 小时倍率放电得到的容量为 50Ah。电池的理论容量可根据电池反应式中电极活性物质的用量和按法拉第定律计算的活性物质的电化学当量精确求出。由于电池中可能发生的副反应以及设计时的特殊需要, 电池的实际的放电容量往往低于理论容量。

3. 设计相关的定义

(1) 电极(electrode): 包含活性物质的导体。

(2) 负极(或阳极)(anode): 将电子传给外电路, 自身则通过电化学反应被氧化。

(3) 正极(或阴极)(cathode): 从外电路接受电子,通过电化学反应被还原。

(4) 电解质(electrolyte): 其为离子导体,在电池内正负极之间通过离子的传输,实现电荷的转移。

(5) 隔膜(separator): 将电池内正负极绝缘隔离开,防止内部短路,并允许电解质通过。

4. 应用相关的定义

(1) 额定电压(rated voltage): 电池在常温下的典型工作电压,又称标称电压。它是选用不同种类电池时的参考,电池的实际工作电压随不同使用条件而异。电池电压本质上是直流电压,但在某些特殊条件下,电极反应所引起的金属晶体或某些成相膜的相变会造成电压的微小波动,这种现象称为噪声。波动的幅度很小但频率范围很宽,故可与电路中自激噪声相区别。

(2) 开路电压(open voltage): 电池在开路状态下的端电压称为开路电压。电池的开路电压等于电池在断路时(即没有电流通过两极时)电池的正极与负极的电极电势之差,它只与电极活性物质的种类有关,而活性物质的数量无关。电池的开路电压用 $V_{\text{开}}$ 表示,即 $V_{\text{开}} = \Phi_+ - \Phi_-$,其中 Φ_+ 、 Φ_- 分别为电池的正负极电极电位。电池的开路电压,一般均小于它的电动势。这是因为电池的两极在电解液溶液中所建立的电极电位,通常并非平衡电极电位,而是稳定电极电位。一般可近似认为电池的开路电压就是电池的电动势。

(3) 内阻(internal resistance): 电池的内阻是指电流通过电池内部时受到的阻力。它包括欧姆内阻和极化内阻,极化内阻又包括电化学极化内阻和浓差极化内阻。由于内阻的存在,电池的工作电压总是小于电池的电动势或开路电压。电池的内阻不是常数,在充放电过程中随时间不断变化(逐渐变大),这是因为活性物质的组成、电解液的浓度和温度都在不断的改变。欧姆内阻遵守欧姆定律,极化内阻随电流密度增加而增大,但不是线性关系。在研究电池内阻时常采用等效电路来描述其电化学过程。内阻是决定电池性能的一个重要指标,它直接影响电池的工作电压、工作电流、输出的能量和功率,对于电池来说,其内阻越小越好。

(4) C 倍率(C-rate): 电池放电时的电流,电流一般用 A(安培)表示,但此处通常以电池的倍率容量表示, C_i/X , i 为标称容量的小时倍率, X 是时间,通常以 h(小时)表示。例如 $C_5=500\text{Ah}$ 的电池(以 5h 放电倍率放电的标称值)的 10h 放电倍率值可以表述为

标称容量/放电时间 $= 500\text{Ah}/10\text{h} = 50\text{A} = C_5/10$ 倍率

相应的,同样的电池在 3h 放电倍率的容量可能是 $C_3=450\text{Ah}$,则其 10h 放电倍率值为

$450\text{Ah}/10\text{h} = 45\text{A} = C_3/10$ 倍率

(5) 循环寿命(cycle life): 循环寿命是蓄电池在满足规定条件下所能达到的最大充放电循环次数。在规定循环寿命时必须同时规定充放电循环试验的制度,包括充放电速率、放电深度和环境温度范围等。

(6) 截止电压(cut off voltage): 充电或放电结束时的电池的电压。

(7) 自放电(self-discharge): 电池在存放过程中电容量自行损失的速率。用单位储存时间内自放电损失的容量占储存前容量的百分数表示。普通可充电电池的典型自放电速率如下:

铅酸电池每个月损失容量的 4%~6%;

镍镉电池每个月损失容量的 15%~20%;

镍氢电池每个月损失容量的 30%;

锂离子电池每个月损失容量的 2%~3%。

储存环境温度对自放电速率也有显著的影响。

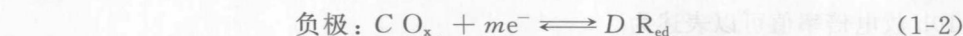
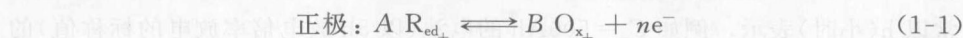
1.2 电池电化学

电池是一个电化学对组成的化学体系,本节主要介绍了电池的电化学热力学和动力学等方面的内容。

1.2.1 电池的一般操作机理

电池是一个将化学能转换成电能的装置。化学能被储存在电池内部两个电极上的活性物质中,这种转换通过电化学氧化还原反应或电荷转移反应来实现。这些反应涉及通过外部电路连接到电池上两个电极内的活性物质间的电子交换,这些反应发生在电极/电解质界面上。当电流流过电池时,氧化反应在正极发生,同时还原反应在负极发生。氧化反应将产生电子输出到外部电路中,而还原反应将通过外电路获得这些电子。电解液作为一个电极间的介质,提供离子的迁移。因此,电流通过电极内的电子和电解液中的离子而产生。外部电流由通过充电器或负载中的电子产生。

电池的充电和放电如图 1-3 所示。负极在左面,正极在右面。图表明充电时氧化反应出现在正极,而还原反应出现在负极。在放电时发生相反的反应。在正极和负极发生的电荷转移反应可用以下方程式表示。



这里 O_{x} 和 R_{ed} 代表氧化物物质和还原物质。在每一个电极内,氧化物物质和还原物质同时存在,构成了氧化-还原电对。方程式(1-1)和式(1-2)是一个简化的写法。其他的物质也可能参与反应,从而使得反应更为复杂。在电池充电时,正极中的 A 摩尔还原物质 R_{ed_+} 转换成 B 摩尔的氧化物物质 O_{x_+} ,产生 n 摩尔电子。

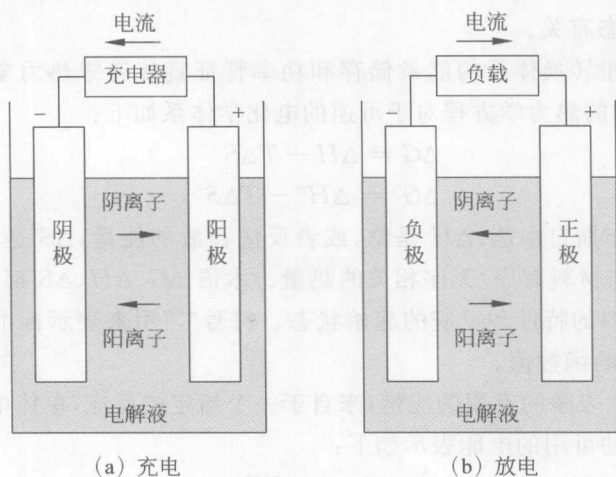
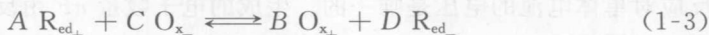


图 1-3 电池的充电和放电

同时,在负极,C摩尔的氧化物质 O_{x-} 获得 m 摩尔电子后转换成 D 摩尔的还原物质 R_{ed-} 。当 $m=n$ 时,净的反应可以表示为:



1.2.2 电池热力学

当外部电流为零,方程式(1-1)和式(1-2)中的电极反应向左和向右的反应速率常数相等,同时电池处于平衡状态。每个电极的平衡电位可由能斯特方式获得:

$$\text{对于正极反应: } E_{eq+} = E_0^+ + RT/nF \ln(a_{O_{x+}})^B / (a_{R_{ed+}})^A \quad (1-4)$$

$$\text{对于负极反应: } E_{eq-} = E_0^- + RT/mF \ln(a_{O_{x-}})^C / (a_{R_{ed-}})^D \quad (1-5)$$

这里, E_0 是电极的标准氧化还原电位,用 V 表示; R 是气体常数(8.314J/(mol·K)); T 是温度,用 K 表示; n 和 m 代表电荷转移反应涉及的电子数; F 是法拉第常数(96485C/mol); a 是物质的活度,用 mol/m³ 表示。

活度 a 与物质的浓度及摩尔数呈线性关系:

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i = \gamma_i \cdot m_i / \text{Volume} \quad (1-6)$$

这里, γ 是活度系数; c 是物质的浓度,用 mol/m³ 表示; m 是物质的摩尔数,用 mol 表示; Volume 是体积,用 m³ 表示。从方程式(1-4)和式(1-5),假设 $m=n$, 可以得出整个电池的平衡电位。

$$\begin{aligned} E_{bat} &= E_{eq+} - E_{eq-} \\ &= E_0^+ - E_0^- + RT/nF \ln(a_{O_{x+}})^B (a_{R_{ed-}})^D / (a_{R_{ed+}})^A (a_{O_{x-}})^C \end{aligned} \quad (1-7)$$

从方程式(1-7)可以看出,电池的平衡电位值与两个电极中氧化物质和还原物