

二次电池：电池放电后，可以用充电方法使活性物质恢复到放电状态，从而能够再次放电的一类电池，充放电过程可以反复进行。

储备电池：在储存期间，电解质和电极活性物质分离或电解质处于惰性状态，使用前注入电解质或通过其他方式使电池激活，电池立即开始工作。

燃料电池：电池中的电极材料是惰性的，是活性物质进行电化学反应的场所，而燃料及活性物质分别储存在电池体外，当活性物质连续不断的注入电池时，电池就能不断的输出电能。

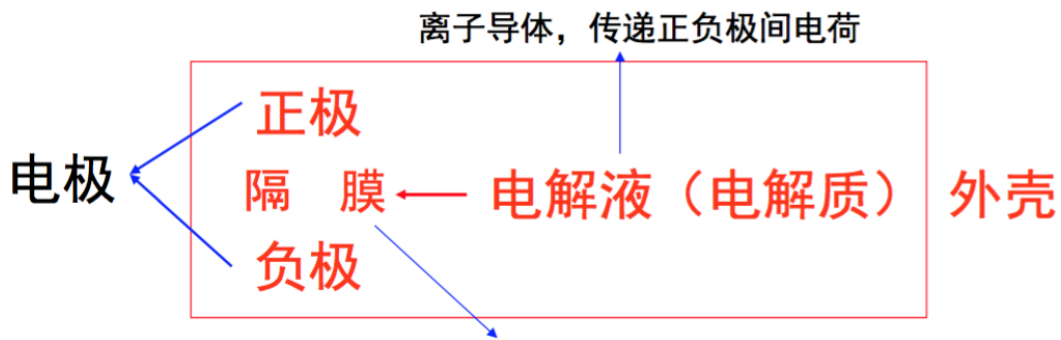
1.3 化学电源的工作原理

化学电源是化学能直接转换成电能的装置。

两个必要条件：氧化还原反应、电子经过外线路

成流反应：电池工作是，电极上发生的产生电能的电化学反应

活性物质：电极上能够参加电化学反应、释放电能的物质



防止正负极活性物质接触造成内部短路，对离子运动阻力小，电子绝缘体

(1) 电极：电池的核心

活性物质：电极中参加成流反应、产生电能的物质

导电骨架：传导电子，使电流分布均匀；支撑活性物质

活性物质：电化学活性高、组成电池电动势高(正极活性物质电势尽可能正、负极负)、质量比容量大和体积比容量大(电化当量，密度)、在电解液中化学稳定性好、电子导电性好、资源丰富、环境友好。正极常用金属氧化物、氯化物、氟化物、硫化物

(MnO_2 、 PbO_2 、 O_2 、 Ag_2O 、 $NiOOH$)。负极一般为电位较低的金属(Zn Pb H_2 Li Cd)

集流体/导电骨架：导电性好、机械强度高、加工性好、化学稳定性和电化学稳定性好、成本资源环保。 Pb 、 Ni 、钢、 Al 、 Cu 、 Ag

(2) 电解质：正负极间传递电荷，溶液导电；参加电极反应

电解质要求：电导率高，溶液欧姆压降小；对固体电解质，离子导电性好，电子绝缘；化学性质稳定，不与活性物质发生反应；电化学稳定窗口范围宽；沸点高、冰点低，使用温度范围宽；无毒无污染、成本低

电解质分类：按形态：液态(水溶液、非水溶液)、固态、胶态电解质

(3) 隔离物：隔膜、隔板(防止电池正负极接触，内部短路，同时吸蓄电解液)

要求：孔径、孔隙率、孔隙的均匀分布；电解质粒子运动阻力小；电子的

良好绝缘体；良好的机械强度和抗弯曲能力（抗拉、阻止电极上脱落的活性物质微粒；阻止枝晶的生长穿透）；化学稳定性好（耐电解液腐蚀，耐氧化，耐还原）；涨缩率

- (4) 外壳要求：机械强度高、耐振动冲击腐蚀温差（只有锌锰干电池是锌电极兼做外壳）
- (5) 封口剂（环氧树脂、沥青、松香）

1.5 化学电源的电性能

1.5.1 电池的电动势：电池在开路条件下，正、负两极间的平衡电极电位之差

- 吉布斯-亥姆霍兹方程式：电池电动势与反应焓变的关系：

$$E = -\frac{\Delta H}{nF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

- 结合 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ， $\Delta G = -nFE$ ，可以得到电动势温度系数：

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta S}{nF} \quad \text{mV/}^\circ\text{C}$$

- 等温条件下，可逆反应的热效应为：

$$Q_R = T\Delta S = nFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P$$

- 温度系数：铅酸电池+0.3 mV/°C，镉镍电池-0.5 mV/°C

1.5.2 电池的开路电压：电池的开路电压是两极所联接的外线路处于开路时，两极间的电极电势之差

开路电压与电动势区别：平衡电极电势 1、与外界没有电子交换、2 电极上氧化反应和还原反应是可逆的，反应速率相等

1.5.3 标称电压：用以表示或识别一种电池或一个电化学体系的适当的电压近似值；电池的特征值，也叫额定电压

1.5.4 电池的内阻：电池的内阻 $R_{内}$ 又称全内阻，是指电流流过电池时所受到的阻力。

- 欧姆内阻 (ohmic resistance)
- 极化电阻 (polarization resistance)

$$R_{内} = R_{\Omega} + R_f$$

电池欧姆内阻：包括电极本身的电阻，电解质溶液的电阻和隔膜电阻（离子通过隔膜微孔时多收到的阻力）；欧姆电阻造成的电压损失与通过电池的电流强度成正比，符合欧姆定律的关系

影响因素：物质特性、电极物料组成、电极结构、电解液、隔膜、电池结构、制造工艺、荷电状态、温度

极化电阻：电化学反应中电极极化所相当的电阻，包括电化学极化和浓差

极化所引起的电阻；一个电极的极化电阻随通过该电极的电流密度的增加而增加，并不遵守欧姆定律；极化内阻不是常数，既随放电时间的变化而变化，也随放电制度的变化而变化；在同样电流密度下，不同电极的极化值可以有很大的差别，这取决于电极的特性、电极结构，而且与温度，电解液温度、电极结构等多种因素有关。

电池内阻的测量方法：锌锰电池内阻表示方法（短路电流法）国家标准中规定的电池内阻测量方法

1. 交流法：对电池施加 1kHz 左右的交流电流时间 1s~5s，测量此时间内的交流电压 U_a ，则 $R_{ac}=U_a/I_a$
2. 直流法：电池以电流 I_1 恒流放电，测量放电至 10s 末时的负载电压 U_1 。然后将放电电流增加电流 I_2 ，测量和记录放电至 3s 末时的负载电压 U_2 。电池的直流内阻 R_{dc} 按下式计算： $R_{dc}=(U_1-U_2)/(I_2-I_1)$

1.5.5 电池的工作电压

电池的工作电压又称负载电压、放电电压。是指有电流流过外电路时，电池两极之间的电势差

放电制度：1. 放电方式：恒电阻放电、恒电流放电、恒功率放电

2. 放电电流（放电率，放电速率）

时率 t ：以一定的放电电流，放完额定容量所需的小时，

$t=C/I$ ；以放电时间的长短来表示电池的放电速度；放电时率越大，放电电流越小。

倍率 x ：指电池放电电流的数值为额定容量数值的倍数；放电倍率越大，放电电流越大

时率与倍率的关系： $x=1/t$

3. 终止电压：电压下降到不宜再继续放电的最低工作电压称为终止电压

规定值：考虑电池充分利用，考虑用电设备需求，并且根据放电温度、放电电流而变化。

4. 放电温度：温度越低，工作电压下降越快。原因：温度降低，离子运动速度越慢，欧姆电阻增加，同时温度降低，电化极化和浓差极化也将增大，所以放电曲线下降变化较快。

1.5.6 电池容量与比容量

电池的容量：在一定放电条件下可以从电池获得的电量，单位用安培小时 Ah 表示

必须指明放电制度：电流、终止电压、温度

法拉第定律：电极上参加反应的物质的质量与通过的电量成正比。

电化当量：每放出 1Ah 电量所需要的活性物质质量，电化当量 K

$$K = \frac{M}{26.8n} \quad (\text{g/Ah})$$

；电极的理论容量与活性物质的质量成正比

比，与该物质的电化当量成反比

实际容量：电池的实际容量是指在一定放电制度下，电池实际输出的电量

$$\text{恒电流放电时 } C_{\text{实}} = I t$$

活性物质利用率的影响因素：**物质形态、电极物料组成、电极结构、电池结构、电解液、隔膜、制造工艺、放电制度**

比容量：单位质量或单位体积电池所给出的容量称为**质量比容量或体积比容量**（质量比容量： $C_m=C/m$ (Ah/Kg)、体积比容量： $C_v=C/V$ (Ah/L)）

1.5.7 电池的能量与比能量

能量：电池在一定的放电制度下，对外做功所输出的能量，用 W 表示，单位 Wh

理论能量：假设电池在放电过程中始终处于平衡状态，其放电电压始终保持其电动势的数值。电池活性物质的利用率为 100%，则此时电池应该给出的能量为理论能量 W_0

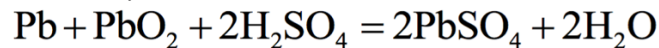
实际能量：电池在一定的放电条件下所实际给出的电能量；在数值上它等于实际容量和平均工作电压的乘积 $W = C \cdot U_{平}$

比能量：单位质量或单位体积的电池所放出的能量

体积比能量：单位体积电池所给出的电能量 Wh/L

质量比能量：单位质量电池所给出的电能量 Wh/kg

理论比能量： $W_0 = C_0 E / G_0$



• **电化当量**： $3.866 + 4.463 + 3.659 = 11.988$ g/Ah

• **电池的标准电动势** $E = 2.044V$

$$W_{质量}^0 = \frac{1000}{11.988} \times 2.044 = 170.5 \text{ Wh/kg}$$

实际质量比能量： $W_{实际} = C \cdot U_{平均} / G$ （实际比能量远小于理论比能量）

$$W_{实} = K_E \cdot K_C \cdot K_m \cdot W_{理}$$

$$\text{电压效率：} K_E = \frac{V}{E} \times 100\%$$

$$\text{容量效率：} K_C = \frac{C_{实}}{C_{理}} \times 100\% \quad (\text{活性物质利用率})$$

$$\text{质量效率：} K_m = \frac{m}{G} \times 100\%$$

1.5.8 电池的功率与比功率

电池的功率：在一定放电制度下，单位时间内电池所输出的能量，单位 W 或 Kw

比功率：单位质量或体积输出的功率

$$P_{\text{理}} = \frac{W_{\text{理}}}{t} = \frac{C_{\text{理}} \cdot E}{t} = \frac{It \cdot E}{t} = I \cdot E$$

$$P_{\text{实}} = \frac{W}{t} = \frac{I \cdot t \cdot U}{t} = I \cdot U$$

- **实际功率：P= IU = I(E - IR_内) = IE - I²R_内**
- **对I微分： dP/dI=E - 2IR_内= 0**
- **并令dP/dI=0**
- **E = I(R_内 + R_外)**
- **当R_内=R_外时，电池输出功率最大。**

1.5.9 电池的储存性能与自放电

储存性能：电池开路时，在一定的条件下储存时容量自行降低的性能。也称**自放电**。容量下降率越低，储存性能越好

自放电速率：单位时间容量降低的百分数 $x\% = (C_{\text{前}} - C_{\text{后}}) / (C_{\text{前}} \cdot t) \cdot 100\%$

搁置（储存）寿命：电池搁置到容量降低至某规定容量的时间

降低电池自放电的措施：采用高纯度原材料；在负极中加入高氢过电位金属；在电极或电解液中加入缓蚀剂，减少自放电反应发生；低温储存

1.5.10 二次电池的循环寿命：蓄电池经历一次充电和放电，称一个循环；在一定的放电制度下，电池容量降至规定值之前，电池所经受的循环次数，称为**循环寿命**

2.1 电极电势与电池电动势

2.1.1 电极/溶液界面的结构

电极/溶液界面是电化学反应发生的场所，它的结构和性质对电极反应速度和反应机理有显著的影响。

2.1.1.1 双电层的形成与结构

阶层电势差（相间电势）的形成原因是电荷在界面分布不均匀，包括离子双层电势差、偶极双层电势差、西服双层电势差

双电层的形成：1) **离子双层电势差：**带电粒子在两相间转移或外电源使两相中出现剩余电荷，用 ϕ_q 表示

2) **吸附双层电势差：**溶液中某种离子有可能被吸附在电极与溶液界面上，形成一层电荷。这层电荷又靠静电作用吸引溶液中同等数量带相反电荷的离子而形成双电层，这样的双电层称为吸附双层 ϕ_{ad}

3) **偶极双层电势差：**偶极子正负电荷分开而形成双电层 ϕ_{dip}

双电层扩散理论：溶液一侧的剩余电荷是一部分排在电极表面形成**紧密层**，其余部分按照玻尔兹曼分布规律分散于表面附近一定距离的液层中形成**分散层**。

双电层结构：在金属与溶液的界面上，由于正、负离子**静电吸引**和**热运动**两种效应的结果，溶液中的反离子只有一部分紧密地排在固体表面附近，相聚约一、二个离子厚度（0.1nm 左右）称为**紧密层**。另一部分离子按一定的浓度梯度扩散到本体溶液中，称为**扩散层**。紧密层和扩散层构成了**双电层**。**金属表面与溶液本体之间的电势差**既为**界面电势差**

2.1.1.2 有关紧密层问题

外紧密层：由于**水化**自由能较高（水分子缔合强度较大），大多数阳离子不易脱出水化球并冲破水分子层。**水化的正离子最终并不是与电极直接接触**，两者之间存在着一层定向排布的水分子，这样形成的紧密层， d 直比较大，称为**外紧密层**

内紧密层：当电极表面荷正电，溶液一侧剩余电荷为水化阴离子时，阴离子与水的缔合强度较小，**靠近电极表面时很容易脱掉部分 H₂O**，甚至排挤开电极表面的水分子层直接靠在电极表面，这样形成的紧密层， d 值较小，称为**内紧密层**

超载吸附：如果阴离子是可以与电极发生短程相互作用的，那么这时“短程”这一前提具备，就可以发生**特性吸附**了。**超载吸附只能改变紧密层和分散层电势差的大小或符号，改变电势分布，但不能改变整个相间**

电势差

2.1.1.3 影响双电层结构的因素

静电作用与热运动决定双电层结构

- 1) 浓度影响：溶液浓度越大，双电层紧密排布的趋势就越大，紧密层电势在 ω 中所占比重将越大
- 2) 温度影响：温度升高，离子热运动加剧，导致双电层趋于分散排布；温度较低时，热运动则较平缓，这时稍有静电力就可以将离子吸引到电极表面，双电层趋于紧密排布
- 3) 电极电势的影响：电极电势远离零电荷电势时，电极表面与溶液中离子之间的静电作用增强，使双电层趋向紧密排布；电极电势在零电荷电势附近时，静电作用较小，双电层趋于分散排布。零电荷电势指电极表面剩余电荷为零时的电极电势，用 ω_0 表示
- 4) 溶液组分与电极间相互作用影响：如果溶液中含有可以在电极表面特性吸附的离子，则该离子易于和电极紧密结合，甚至脱掉水化膜，并穿透电极表面的水化层，直接靠在电极上，形成内紧密层

2.1.2 绝对电势与相对电极电势

绝对电极电势：由于电荷在电极/溶液界面分布不均匀而形成的界层电势差（相间电势差）

相对电极电势（WE 的电极电势）只是约定俗成的称其为“某电极相对于某参比电极的电极电势”

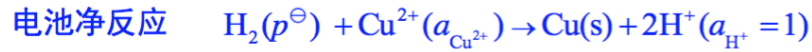
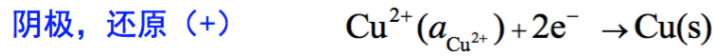
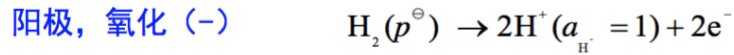
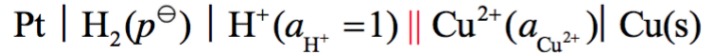
2.1.3 电极电势和电池电动势

当通过一个可逆电池中的电流为零时，电池两端的电势差称为电池的电动势，用 E 表示

$$\Delta_r G_m^\theta = -nFE^\theta$$

G 吉布斯自由能的变化；n 电子转移数；E 电池电动势

用标准氢电极作为负极与待测电极作为正极组成电池，这一电池电动势就是带车带年纪的相对电极电势。



$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$$

电极电势的大小

电极电势越小，越容易失去电子，越容易氧化，是较强的还原剂

电极电势越大，越容易得到电子，越容易还原，是较强的氧化剂

利用标准电动序，在原电池中，可以判断哪个做正极，哪个为负极。

电势小者氧化为负极

在电解池中，可以判断电极上发生反应的次序，阳极上小者先氧化，阴极上大者先还原

标准氢电极 给定电极	E增大
K ⁺ K(s)	
Ca ²⁺ Ca(s)	
Al ³⁺ Al(s)	$\varphi_{\text{Ox} \text{Red}}^\ominus < 0$
Zn ²⁺ Zn(s)	(非自发电池)
Pb ²⁺ Pb(s)	
Pt H ₂ (p [⊖]) H ⁺ (a _{H⁺} = 1) H ₂ (p [⊖]) Pt	$\varphi_{\text{Ox} \text{Red}}^\ominus = 0$
Cu ²⁺ Cu(s)	
Hg ²⁺ Hg(l)	$\varphi_{\text{Ox} \text{Red}}^\ominus > 0$
Ag ⁺ Ag(s)	(自发电池)
Au ³⁺ Au	

对消法测电动势

电池电动势：通过原电池电流为零（电池反应达平衡）时的电池电势，用 E 表示，单位伏特。由于电动势的存在，当外接负载时，原电池就可对外输出电功。电池与伏特计接通后有电流通过，在电池两极上会发生极化现象，使电极偏离平衡状态。另外电池本身有内阻，伏特计所量的仅是不可逆电池的端电压。因此电池电动势不能直接用福特表来测量。

利用**电位差计**可在电池盒无电流（或极小电流）通过时测得其两极间的电势差，即为该电池的平衡电动势。

对消法工作原理：在待测电池上并联一个大小相等，方向相反的外加电势，

这样待测电池中就没有电流通过，外加电势差的大小就等于待测电池的电动势。

2.1.4 电池电动势与温度和压力的关系

由热力学基本方程 $dG = -SdT + Vdp$ 知

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S \quad \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = -\Delta V$$
$$\Delta G = -nFE \quad \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{nF} \quad \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{nF}$$

$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ —— 原电池电动势的**温度系数**

大多数电池电动势的温度系数是**负值**

若电池反应中无气体参与，则电池电动势的温度系数一般是很小的，由此得到电池电压与温度的关系式为

$$E = E_{298K} + \frac{(T - 298)\Delta S}{nF}$$

对于无气体参与的电池反应，电池的电动势基本上与压力无关。但当电池反应中气体的物质的量发生变化，则不能忽略压力的影响

$$E = E_{p^\theta} - \frac{1}{nF} \int_{p^\theta}^p \Delta V dp$$

2.2 电化学反应的特点及研究方法

定义：电化学是研究第一类导体与第二类导体的界面及界面上所发生的一切变化的科学

分类	第一类导体 电子导体	第二类导体 离子导体
导电机理	自由电子定向运动	正负离子定向迁移
特点	通电后无化学反应	通电后两极有化学反应
	除发热外无变化	体系组成发生变化
	T↑,导电能力↓	T↑,导电能力↑
实例	金属、石墨	电解质溶液
	某些金属化合物等	熔融的电解质等

2.2.1 电化学反应的特点

- 1) **电化学反应是一种特殊的氧化还原反应。**特殊性在于氧化、还原两反应在不同的位置上进行，即在不同的界面上发生的，在空间上是分开的。
- 2) **电化学反应是一种特殊的异相催化反应。**电化学反应发生在两类导体的界面，固相为电极，电极具备催化性质，但催化性质与电极电势有关。在有些情况下，但电极电势变化 1~2V 时，电极反应速度可变化 10 个数量级。并且电极电势连续可变，所以催化性质也是连续可变的
- 3) **氧化反应和还原反应是等当量进行的，即得电子数与失电子数相同**
- 4) **氧化反应和还原反应互相制约，又各具独特性。**制约性体现在两个反应同时进行，且电子得失数相同。独立性体现在两个反应分别在不同位置进行。

2.2.2 电化学基本概念

正极，电势高；负极，电势低

阳极，发生氧化作用的电极，阴离子向阳极迁移；阴极，发生还原反应的电极，阳离子向阴极迁移

	阳极	阴极
原电池	负极	正极
电解池	正极	负极

电极的极化：有电流通过电极时，电极电势偏离可逆（平衡）电势值的现象称为**电极的极化**

超电势：在某一电流密度下，实际发生电解的电极电势与可逆（平衡）电极电势之间的差值称为**超电势**

阳极：由于极化使电极电势变大

阴极：由于极化使电极电势变小

极化的原因：当有电流流过电极时，在电极上发生一系列的过程，并以一定的速率进行，而每一步都或多或少地**存在阻力（或势垒）**，要克服这些阻力，相应地各需要一定的推动力，表现在电极电势上就出现这样那样的偏离。

根据极化产生的不同原因，通常把极化大致分为三类：**浓差极化、电化学极化、**

- (1) **浓差极化：**在电流通过时，**由于电极反应的反应物或生成物迁向或迁离电极表面的缓慢**，而引起**电极附近溶液浓度和本体溶液浓度有差别**，使电极电势对其可逆值发生偏离
阴极浓差极化：阴极电极电势比可逆时变小
阳极浓差极化：阳极电极电势比可逆时变大
- (2) **电化学极化：**电极反应总是分若干步进行，**若其中一步反应速率较慢，需要较高的活化能**，为了使电极反应顺利进行所额外施加的电压称为**电化学超电势**（亦称为活化超电势），这种现象称为电化学极化。简而言之，在电解过程中，电化学极化是由于电极反应进行缓慢，而引起的电极电势偏离平衡电极电势的现象
- (3) **电阻极化：**电解过程中，电极表面上会**生成一层氧化物的薄膜或其他物质**，从而对电流的通过产生阻力，称为电阻极化。若以 R_e 表示电极表面上的电阻， I 代表通过的电流，则由于氧化膜的电阻所需额外增加的电压，在数字上就等于 $I R_e$ 。**金属钝化时，电阻极化很明显**。但是这种情况不具有普遍意义。

2.2.3 极化曲线及其测量方法

极化曲线：超电势或**电极电势与电流密度之间的关系曲线**，极化曲线的形状和变化规律反映了**电化学过程的动力学特征**。

恒电势法：控制电极电势按一定规律变化，同时记录各电势下对应的电流值

恒电流法：控制电极上通过的电流按一定规律变化，同时记录各电流下对应的电势值

三电极：工作电极 WE 辅助电极 CE 参比电极 RE

两回路：WE 和 CE 构成极化回路 WE 和 RE 构成测量回路

原电池与电解池极化的差别：对一个电池体系，当电池中无电流通过时，两极间电势差理论上应为他们平衡电势之差

当电池放电时，两电极间的电势差应该由两部分组成，两个电极电势之差和溶液欧姆电势降

$$U_{\text{工作}} = \phi^+ - \phi^- - IR$$

$$U = (\phi^+ - \eta) - (\phi^- - \eta) - IR = E - \eta - \eta - IR$$

当电池充电时，与放电情况相反

$$U_{\text{工作}} = \phi^+ - \phi^- + IR$$

$$U = (\phi^+ + \eta) - (\phi^- - \eta) - IR = E + \eta + \eta + IR$$

2.2.4 电极过程特征及研究方法

电极过程是一种有电子参加的异相氧化还原反应

电极过程服从异相催化反应的动力学规律

- 1) 电极反应的速度与界面性质和面积有关
 - 2) 反应速度与反应物或产物在电极表面附近液层中的传质过程有关
 - 3) 反应速度与新相生成（金属电结晶、气泡生成）的动力学有密切关系
- 界面电场对电极过程速度有重大作用

- 1) 界面电位差的影响
- 2) 双电层结构的影响

电极过程是由一系列性质不同的单元步骤串联组成的复杂过程，存在速度控制步骤

电极过程的一般步骤

- 1) 反应物粒子向电极表面附近迁移——液相传至步骤
 - 2) 前置表面转化步骤
 - 3) 电荷转移步骤或电化学步骤
 - 4) 随后的表面转化步骤或后置的表面转化步骤
 - 5) 产物粒子自电极表面向溶液内部或液态电极内部疏散的单元步骤——液相传至步骤
- 或 反应物生成新相如生成气相、固相沉积层等——新相生成步骤

首先确定反应由哪些基本步骤组成，然后找出速度控制步骤，最后用动力学方法研究影响速度控制步骤的因素

两种影响电极反应速度的方式：

- 1) 按照热力学电势公式，通过改变电极电势来改变某些粒子的表面浓度。
- 2) 改变电极电势，就直接改变了电化学步骤和整个电极反应的进行速度。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/868034054072006056>