

# 储能科学与工程专业

---

## 储能电池技术

授课人：高春晖

Phone: [18229965443](tel:18229965443)

E-mail: [gch266@csust.edu.cn](mailto:gch266@csust.edu.cn)

# 第二讲 储能电池的基础理论

---

- 电极电势与电池电动势
- 电化学过程热力学
- 电极反应过程
- 电极反应动力学
- 多孔电极
- 常用电化学研究方法简介

---

# ■ 电极电势与电池电动势

# 1) 电极/溶液界面结构

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。

## ➤ 双电层的形成

界面电势差（或叫相间电势）的形成原因是电荷在界面分布不均匀，包括：

- 1) 离子双电层电势差，
- 2) 偶极双电层电势差，
- 3) 吸附双电层电势差。

$$E = \varphi_{\text{Cu}/\text{I}_1} + \varphi_{\text{I}_1/\text{I}_2} + \varphi_{\text{I}_2/\text{Zn}} + \varphi_{\text{Zn}/\text{Cu}}$$

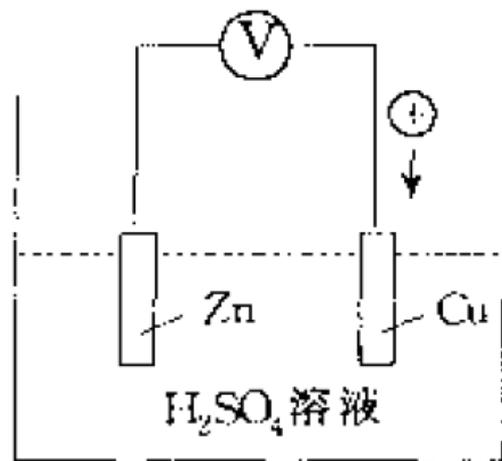


图2-1

## ※双电层的形成:

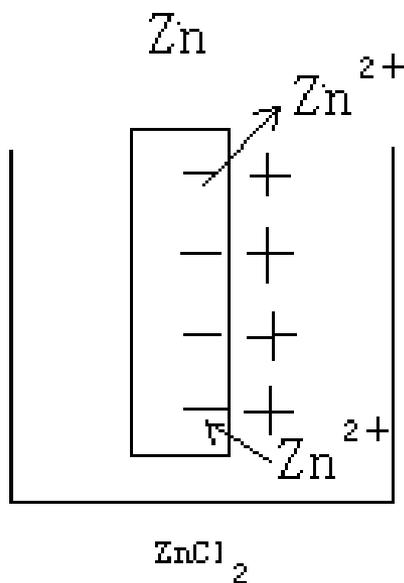
1) 离子双层电势差( $\varphi_q$ ): 带电粒子在两相间转移或外电源使两相中出现剩余电荷, 用 $\varphi_q$ 表示。

$$\mu_{\text{Zn}^{2+}(\text{s})} > \mu_{\text{Zn}^{2+}(\text{l})}$$

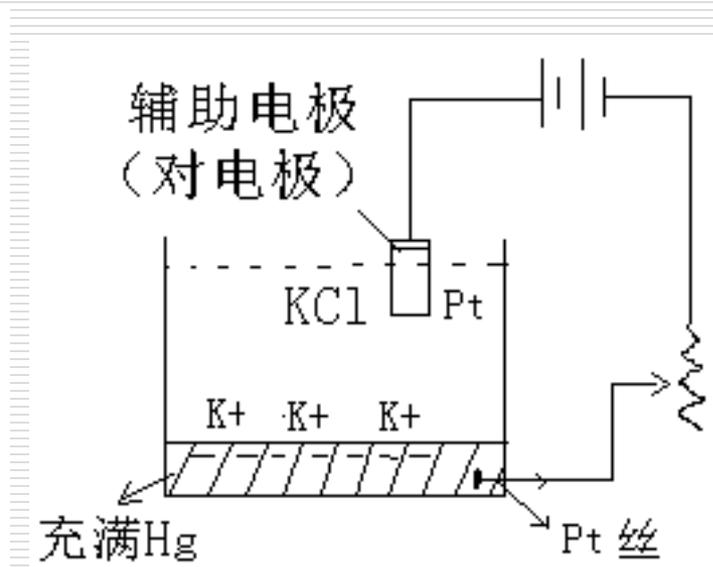
界面处:

锌片一侧富集电子  
(负电荷)

溶液一侧富集 $\text{Zn}^{2+}$   
(正电荷)



自发形成



强制形成

2) 吸附双层电势差 ( $\varphi_{ad}$ ) : 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的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。

3) 偶极双层电势差 ( $\varphi_{dip}$ ) : 偶极子正负电荷分开而形成双电层。

$$\varphi = \varphi_q + \varphi_{ad} + \varphi_{dip}$$

界面电势差 (相间电势)

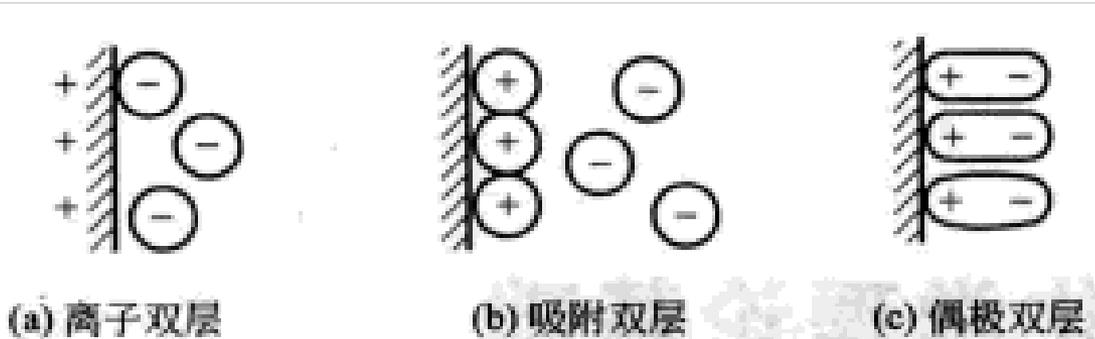


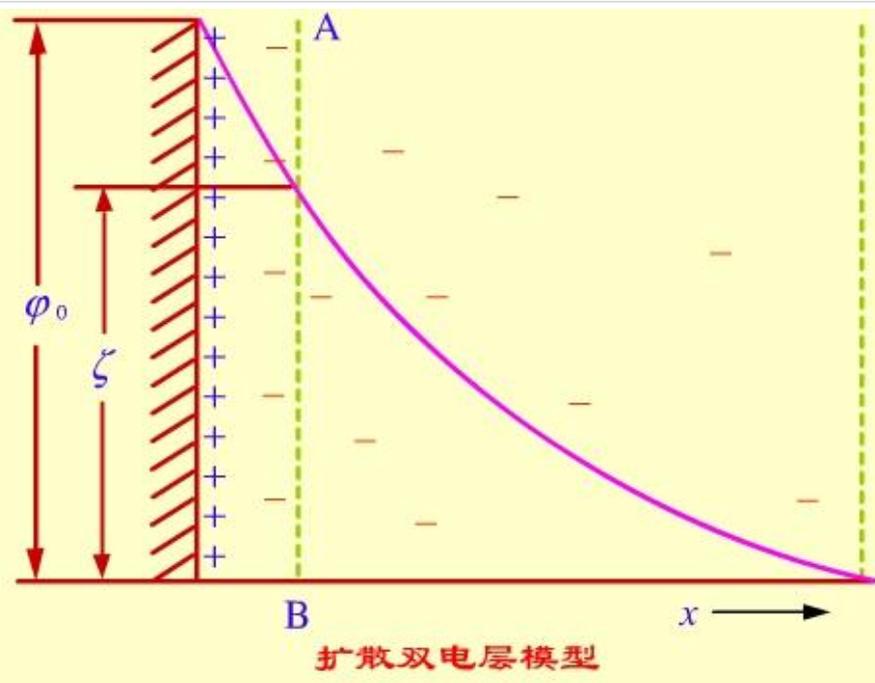
图 1-1 几种双电层示意

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，相距约一、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即为**界面电势差**。

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{紧密层}} + \varepsilon_{\text{扩散层}}$$

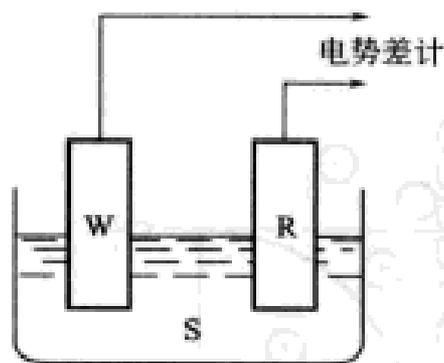
典型：斯特恩模型



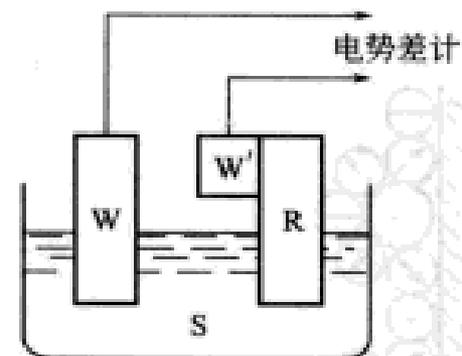
## 2) 绝对电极电势与相对电极电势

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相间电势差（绝对电极电势），其值是不可测的，也是无法通过计算得到的。

人们目前所说的某一电极的电极电势是该电极体系相对于另外一电极体系的相对电极电势 $V(\varphi)$ ，也就是说需要引入一个参比电极RE，如图1-6所示。



(a) 电极电势测量示意



(b) 电极电势测量等效电路

图 1-6 电极电势的测量

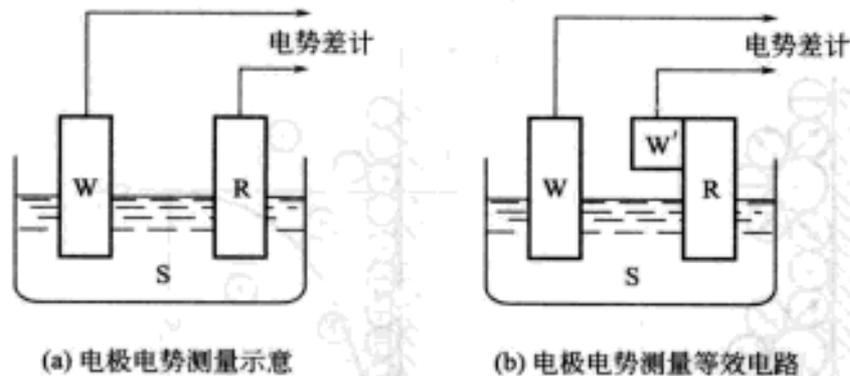


图 1-6 电极电势的测量

**注意：**

$$V = D^{W} j^{S} + D^{S} j^{R} + D^{R} j^{W}$$

相对电极电势  $V(\varphi)$  (**WE的电极电势**) 既不是研究电极与溶液接触产生的界面绝对电势差，也不是  $W|S$  与  $R|S$  两个界面绝对电势差之和，而是  $W|S$ 、 $S|R$ 、 $R|W$  3个界面绝对电势差之和，只是约定俗成地称其为“**某电极相对于某参比电极的电极电势**”。

就是说， $\varphi$ 本质上是一种相对的电极电势(或称相对电势差)，而不是绝对电势差。 $\varphi$ 的物理意义可理解为电子从  $W$  到  $W'$  相转移过程中所做的电功，或电子从  $\mu$  较高的相转到  $\mu$  较低的相所做的电功。

---

$$V = D^W j^S + D^S j^R + D^R j^W$$

参比电极是不极化电极，即R|S界面的电势差是一定值。所以有： $\Delta^S \phi^R = \text{常数}$

而当WE和RE电极材料不变时， $\Delta^R \phi^W = \text{常数}$

从而有： $V = \Delta^W \phi^S + \text{常数}$

当WE发生极化时，电势的改变量，即过电势：

$$\Delta \phi = \Delta(\Delta^W \phi^S)$$

就是说，**相对电势差的改变量**等于研究电极绝对电势差的改变量。显然，绝对电势差不可测，但绝对电势差的改变量是可测的。这一结论对研究界面性质随的变化是十分重要的。

## ➤ 相对电极电势的测定

根据国际理论及应用化学联合会(IUPAC)的规定,用标准氢电极(SHE)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待测电极的相对电极电势,用 $\varphi$ 表示。

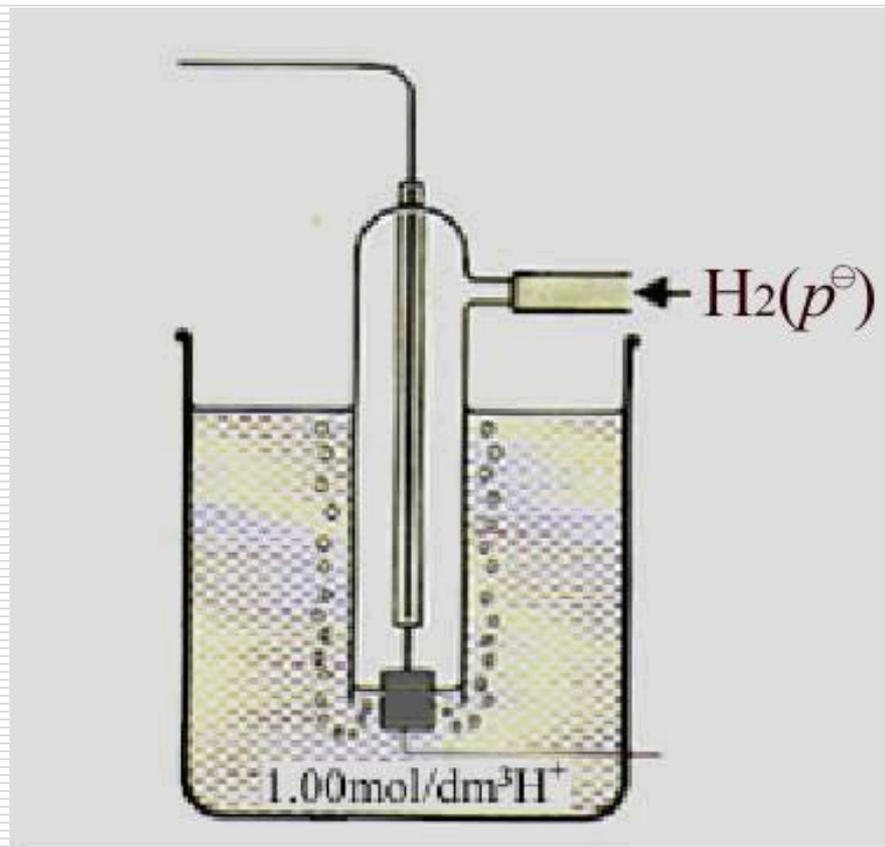
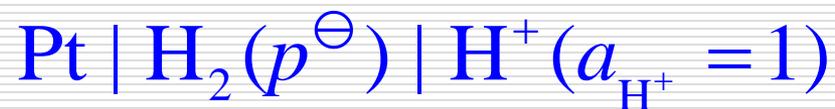


测量该电池的电动势,这个数值和符号就是待测电极的氢标还原电极电势的数值和符号。即:

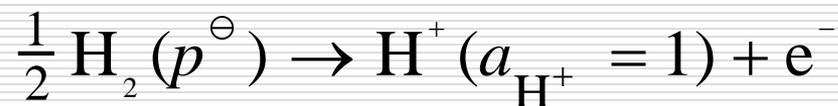
$$\varphi_{\text{待测}} (\text{Ox} | \text{Red}) = E$$

若待测电极处于标准状态(反应物和产物的活度为单位活度)下则称为标准电极电势,用 $\varphi^\theta$ 表示。

## ※标准氢电极

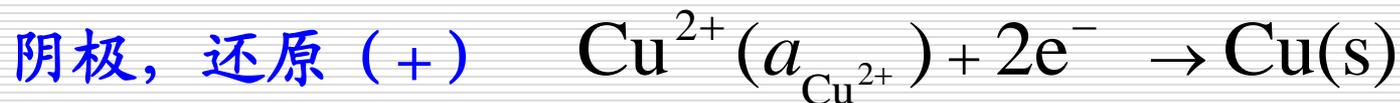
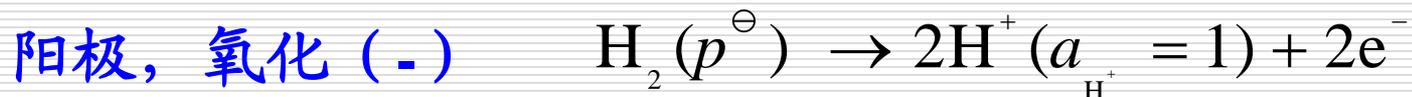
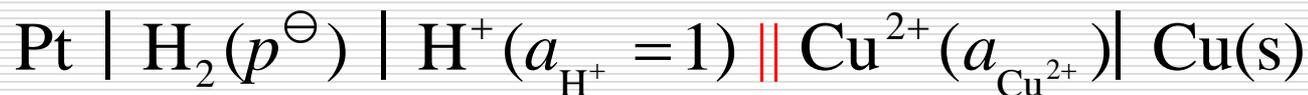


用镀铂黑的金属铂片，浸入  $\text{H}^+$  溶液中，在一定温度下，当氢离子活度等于  $1 \text{ mol/L}$ 、通入溶液的氢气压力为标准压力  $101325 \text{ Pa}$  时，达到平衡状态后的电极。



$$\varphi^\ominus(\text{H}^+ | \text{H}_2) = 0$$

## 氢标还原电极电势 $\varphi_{(\text{Ox}|\text{Red})}$



电池净反应



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

所测电动势即为待测电极的氢标还原电极电势

## ※测试电极相对电势大小的意义

相对电极电势的大小反映了电极上可能发生反应的次序

- 相对电极电势越小，越容易失去电子，越容易被氧化，是较强的还原剂
- 相对电极电势越大，越容易得到电子，越容易被还原，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

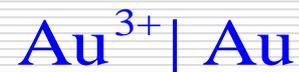
*E*增大



$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} < 0$$



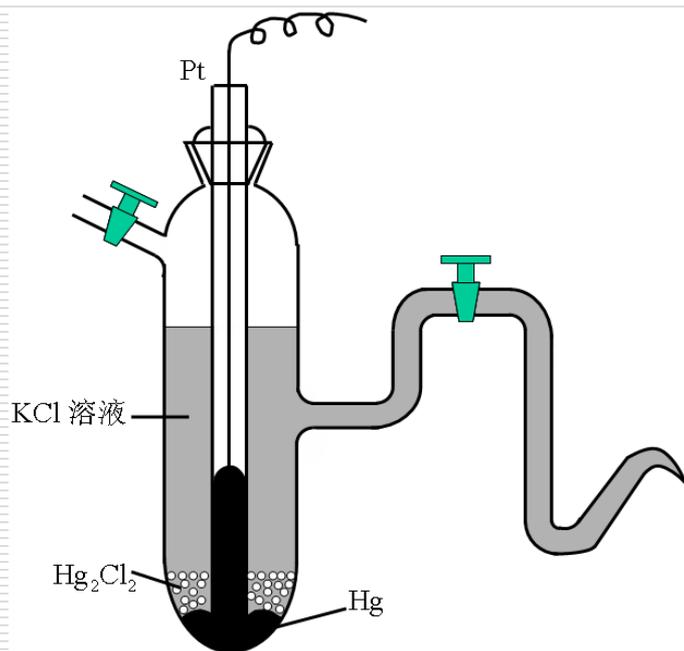
$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} = 0$$



$$\varphi_{\text{Ox} | \text{Red}}^{\ominus} > 0$$

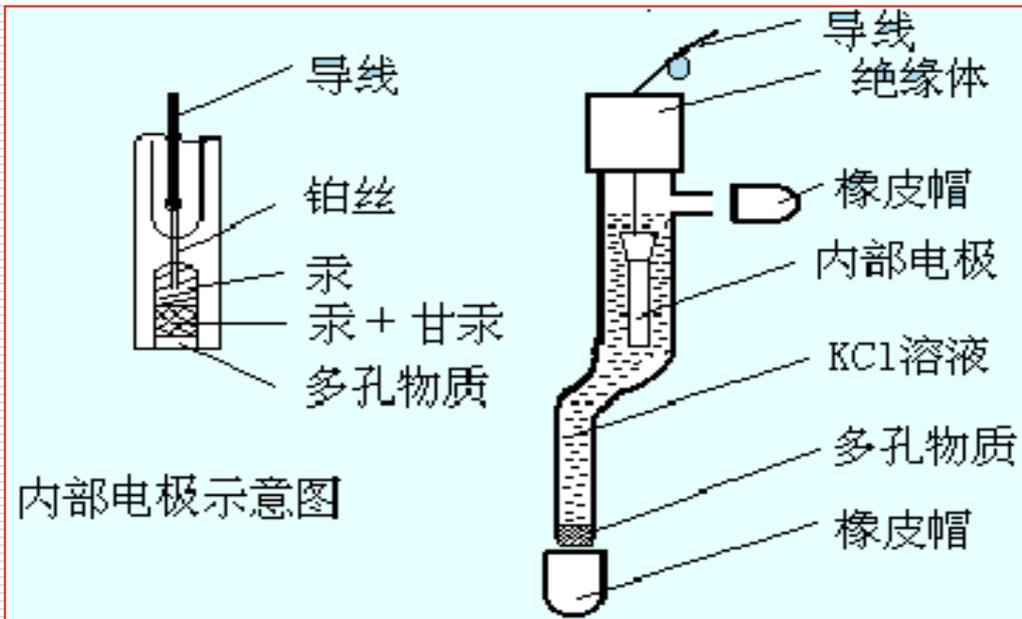
## ※甘汞电极

以氢电极为基准电极测电动势时，**精确度很高**。一般情况下可达 $1 \times 10^{-6} \text{V}$ 。但氢电极的使用条件要求严格，且制备和纯化比较复杂，所以在实际应用中常采用有确定电极电势的**甘汞电极**作二级标准电极。



$$E = \varphi(\text{Cl}^- | \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Hg})$$

**优点：**电极电势稳定，容易制备，使用方便。且饱和KCl溶液可以起到盐桥的作用。



	0.1mol/L 甘汞电极	标准甘汞电极(NCE)	饱和甘汞电极(SCE)
KCl 浓度	0.1 mol / L	1.0 mol / L	饱和溶液
电极电位 (V)	+0.3365	+0.2828	+0.2438

## ※ Ag/AgCl电极

由覆盖着氯化银层的金属银浸在氯化钾或盐酸溶液中组成。常用  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$  表示。一般采用银丝或镀银铂丝在盐酸溶液中阳极氧化法制备。银|氯化银电极的电极电势与溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度和所处温度有关。

非水溶液体系参比电极:  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  (乙腈)

- 在测量时, 参比电极内的溶液和被研究体系的溶液不同, 为降低液接电势, 常选用盐桥。
- 化学电源和电解装置, 辅助电极和参比电极常二合一。

## ※电极电势计算通式

氧化态 +  $ze^-$   $\longrightarrow$  还原态



$$\varphi_{(\text{Ox}|\text{Red})} = \varphi^{\ominus}_{(\text{Ox}|\text{Red})} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}}}$$

这是计算电极还原电极电势的 **Nernst** 方程

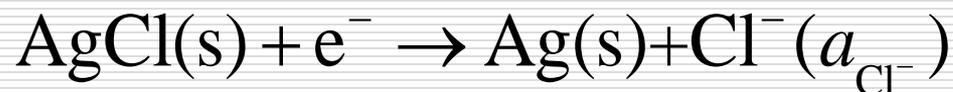
给出了电极的平衡电极电势与氧化态和还原态粒子的活度以及温度的关系

## 计算举例:

如有电极



电极的还原反应为



电极电势的计算式为

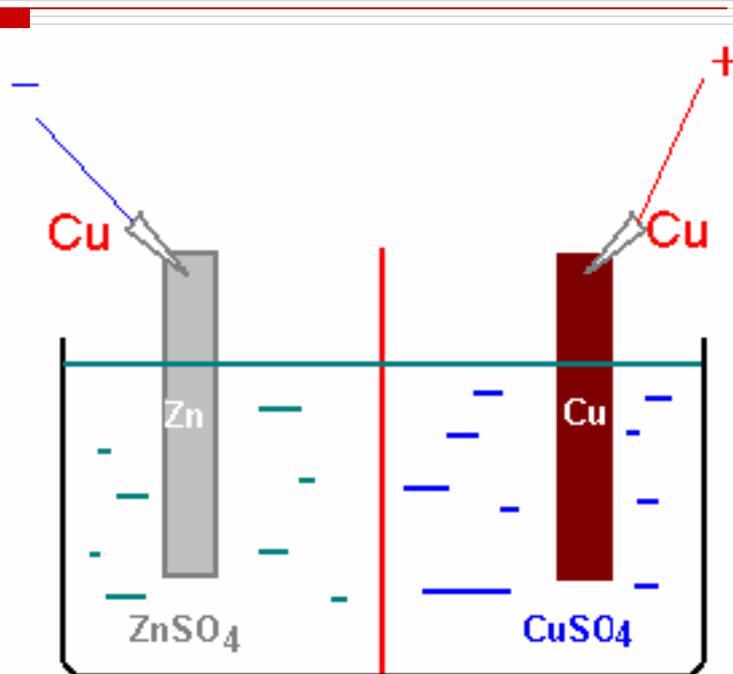
$$\begin{aligned} j_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}} &= j_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{Ag}} a_{\text{Cl}^-}}{a_{\text{AgCl}}} \\ &= j_{\text{Cl}^- | \text{AgCl} | \text{Ag}}^{\ominus} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

## 2) 电池电动势

### ➤ 电池电动势的产生

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。

也就是说，电池的可逆电动势为电流趋近于0时，构成电池各相界面的电势差的代数和。



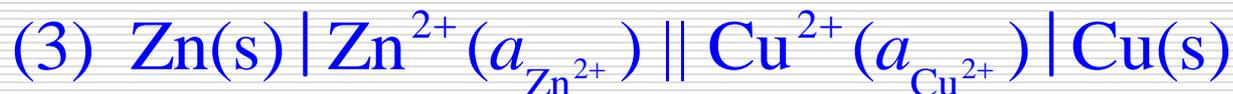
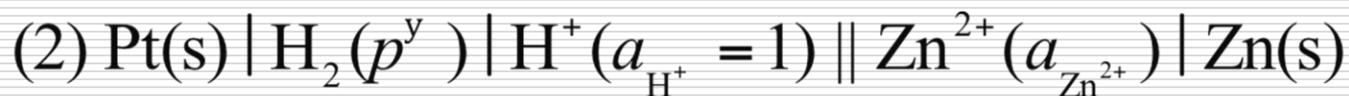
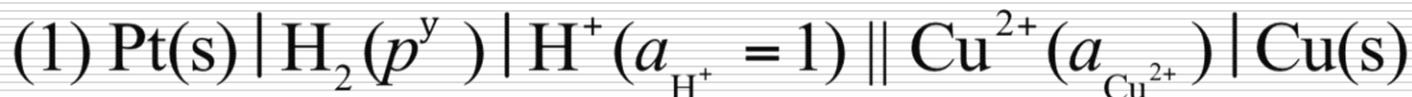
$\varphi_{\text{接触}}$   $\varphi_-$

$\varphi_{\text{扩散}}$   $\varphi_+$

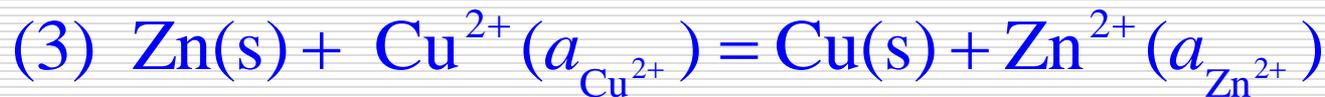
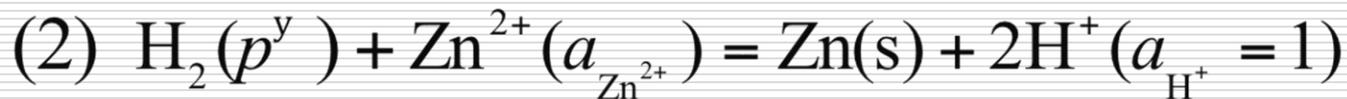
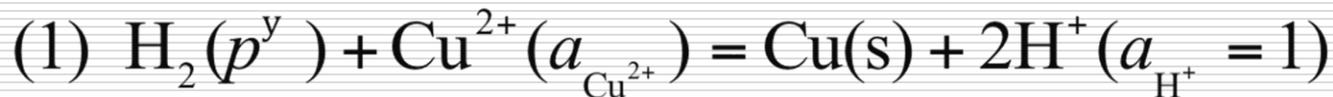
$$E = \varphi_+ + \varphi_- + \varphi_{\text{接触}} + \varphi_{\text{扩散}}$$

## ➤ 电池电动势的计算或测定

### ※ 电池电动势计算通式推导



电池反应分别为



原电池所做的最大电功等于电池反应过程中吉布斯自由能的减少

$$\Delta_r G_m(1) = -2E_1F \quad E_1 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}}$$

$$\Delta_r G_m(2) = -2E_2F \quad E_2 = \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn(s)}}$$

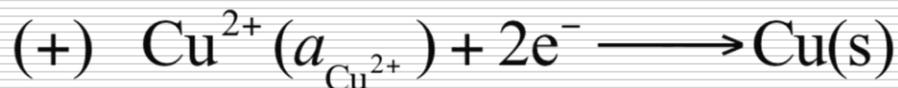
$$\Delta_r G_m(3) = -2E_1F - (-2E_2F) = -2E_3F$$

$$E_3 = E_1 - E_2 = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu(s)}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn(s)}}$$

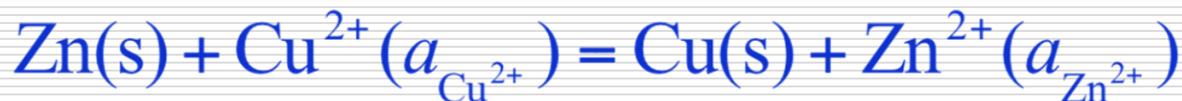
电池电动势计算通式

$$E = j_{\text{Ox}|\text{Red} (+)} - j_{\text{Ox}|\text{Red} (-)}$$

※从电池总反应直接用Nernst方程计算电池电动势:



净反应



$$E = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{\text{B}} a_{\text{B}}^{\nu_{\text{B}}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}}$$

$$E^{\ominus} = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}}^{\ominus} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}^{\ominus}$$

两种方法结果相同

## ※上述公式应用的注意事项:

1. 电极反应和电池反应都必须**物量**和**电荷量**平衡
2. 电极电势都必须用**还原电极电势**，电动势等于正极的还原电极电势减去负极的还原电极电势
3. 要注明**反应温度**，不注明是指298 K
4. 要注明电极的**物态**，气体要注明压力，溶液要注明浓度

## ※对消法测电动势

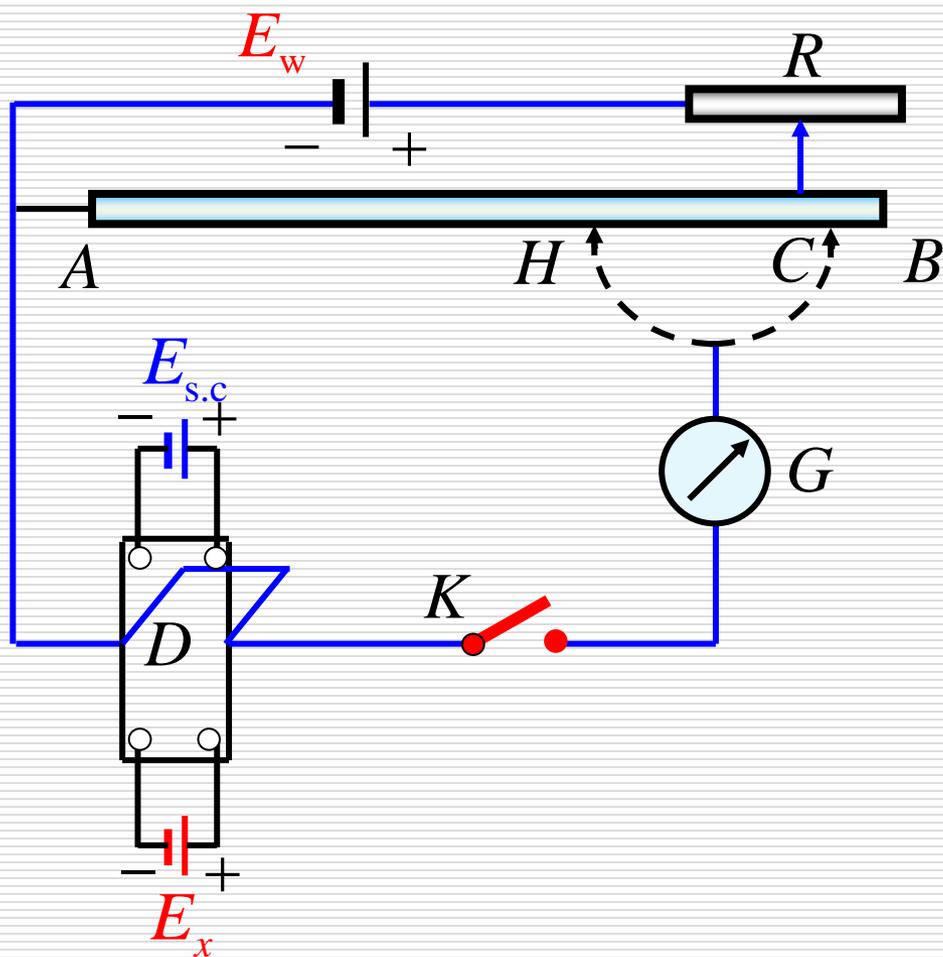
电池电动势是通过原电池电流为零(电池反应达平衡)时的电池电势，用 $E$ 表示，单位为伏特。由于电动势的存在，当外接负载时，原电池就可对外输出电功。

能否用伏特计来测量 $E$ ？

$$E_X = U + IR_{\text{内}} \quad I \rightarrow 0, U \rightarrow E_X$$

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，伏特计所量得的仅是不可逆电池的端电压。因此电池电动势不能直接用伏特表来测定。

对消法工作原理是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。如图所示。



$$\frac{E_x}{E_{s.c.}} = \frac{R_{AC}}{R_{AH}}$$

$$E_x = \frac{E_{s.c.}}{R_{AH}} \times R_{AC}$$

---

# ■ 电极反应过程

# 1) 电极反应过程的描述

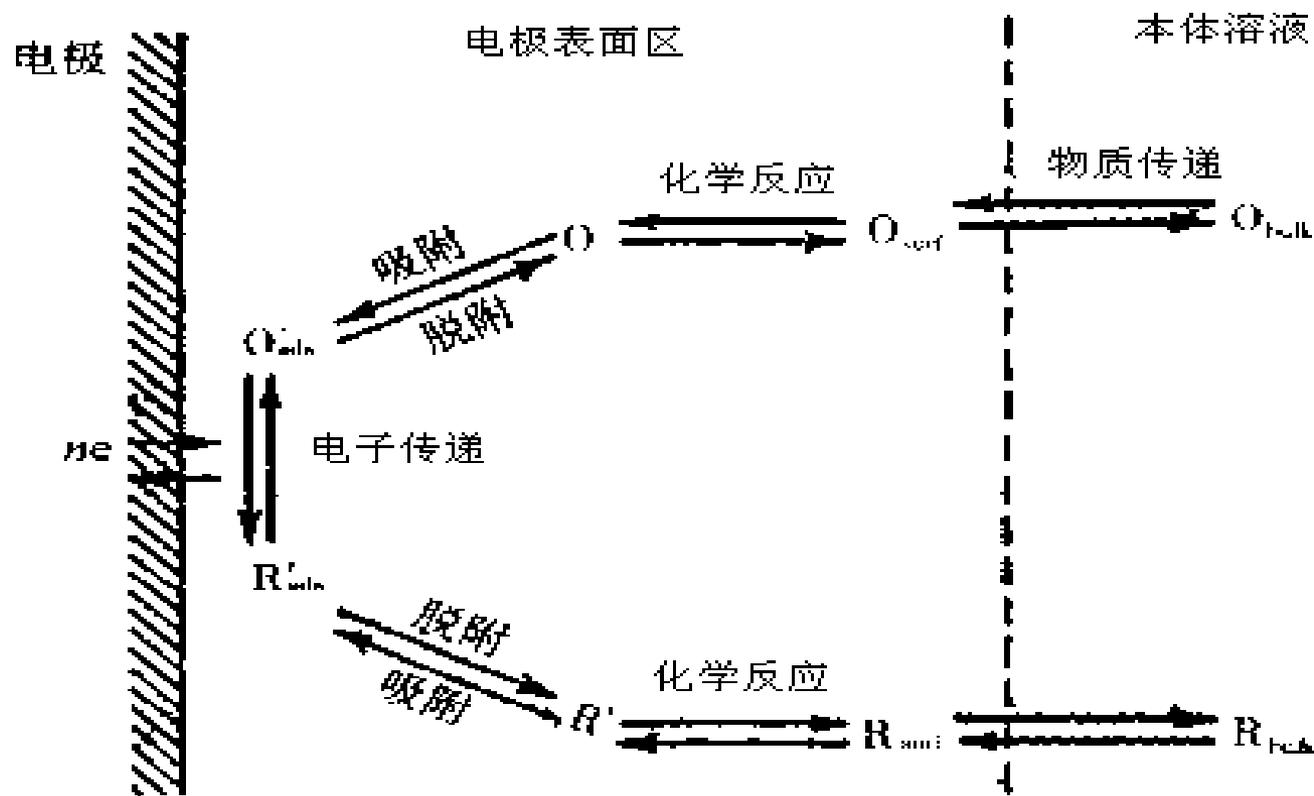
---

总的电极反应是由一系列步骤组成，即可以说电极反应速度由一系列过程所控制

- (1) 反应物(离子、分子等)从溶液本体相传递到电极表面附近双层迁移，称为**液相传质步骤**
- (2) 反应粒子在电极表面或电极表面附近液层中进行电化学反应前的某种转化过程，简称**前置转化**
- (3) 反应粒子在电极 / 溶液界面上得到或失去电子，生成还原反应或氧化反应的产物。这一过程称为**电子转移步骤**或**电化学反应步骤**。
- (4) 反应产物在电极表面或表面附近液层中进行电学反应后的转化过程，简称**随后转化**。
- (5) **反应后的液相传质步骤**
- (6) **吸脱附、电沉积等其他表面反应**

对一个具体的电极过程来说，并不一定包含所有上述五个单元步骤，可能只包含其中的若干个。但是，任何电极过程都必定包括(1)，(3)，(5)三个单元步骤。

电极反应的一般过程



电极过程速度控制步骤:

整个电极过程反应速度的大小取决于其中**反应速度最慢**的一步,反应速度最慢的一步我们称之为**速度控制步骤**.

例如银氰络合离子在阴极还原的过程:

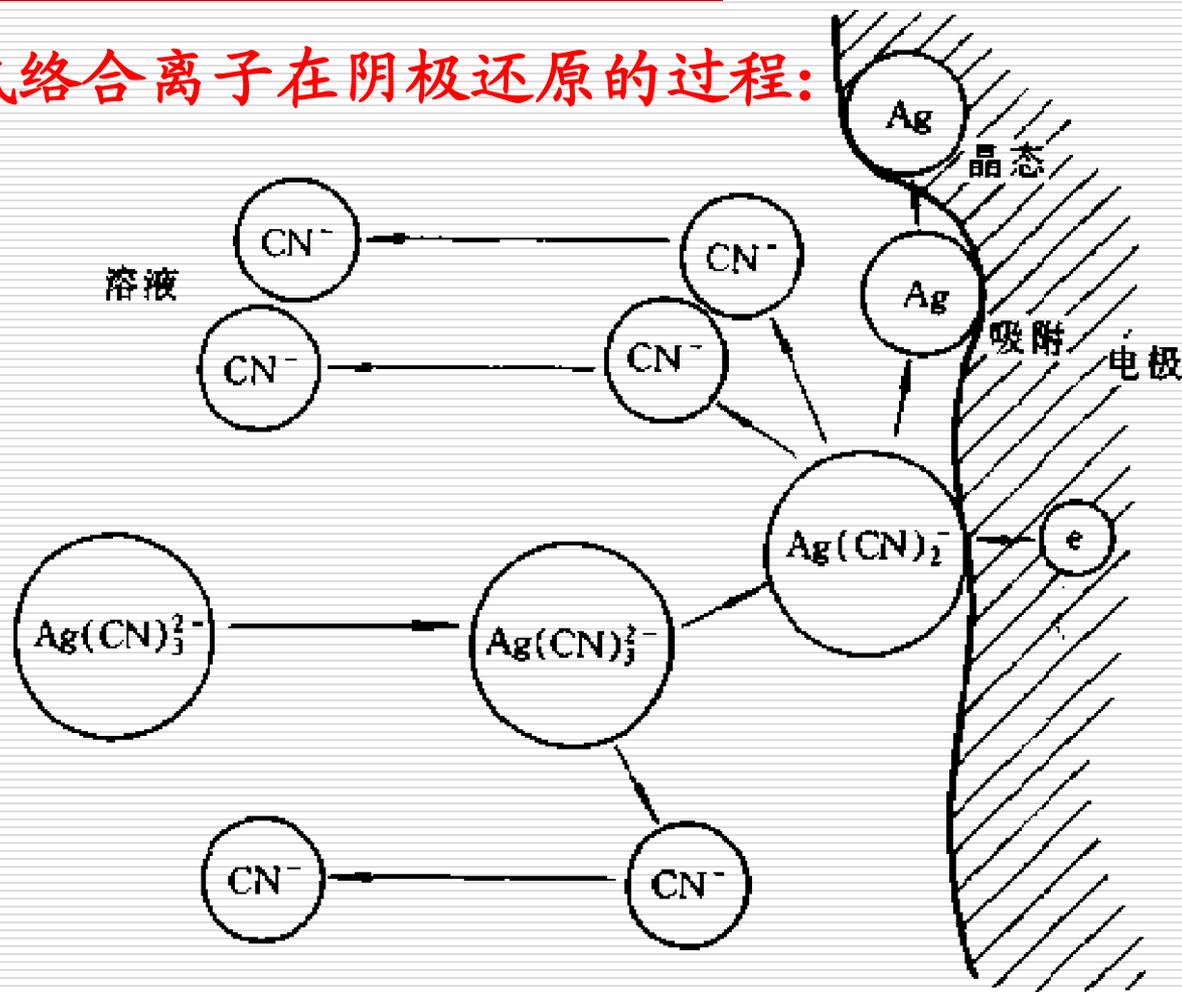
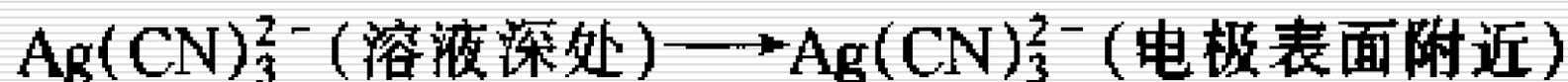


图 4.8 银氰络合离子阴极还原过程示意图

---

(1) 液相传质



(2) 前置转化



(3) 电子转移(电化学反应)



(4) 生成新相或液相传质



## 2) 电极过程的主要特征

- (1) 电极是电子的传递介质，电极表面又是“反应地点”
- (2) 电极表面上存在双电层和表面电场，可以在一定范围内任意地和连续地改变电极表面的电场强度和方向，因而可以在一定范围内改变电极反应的活化能和反应速率。

### ➤ 电极过程的极化现象

电流通过电极时电极电位偏离平衡电位的现象叫做电极的极化。

在电化学体系中，发生电极极化时，阴极的电极电位总是变得比平衡电位更负，阳极电位总变得比平衡电位更正。因此，电极电位偏离平衡电位向负方向移动的称为阴极极化，向正移动的称为阳极极化。

在一定的电流密度下，电极电位与平衡电位的差值称为该电流密度下的过电位或超电势，用符号 $\eta$ 表示。即  $\eta = E - E_{\text{平}}$ ，过电位 $\eta$ 是表征电极极化程度的参数，在电极过程动力学中有重要的意义。习惯上取过电位为正值。因此规定阴极极化 $\eta_{\text{c}} = E_{\text{平}} - E_{\text{c}}$ ；阳极极化时， $\eta_{\text{a}} = E_{\text{a}} - E_{\text{平}}$ 。对于同一电化学体系，通过的电流越大，电极电势偏离平衡值越大

### ※ 电极产生极化的原因：

电极极化现象是极化与去极化两种矛盾作用的综合结果，其实质是电极反应速度跟不上电子运动速度而造成的电荷在界面的积累，即产生电极极化现象的内在原因正是电子运动速度与电极反应速度之间的矛盾。

## ※两类重要的极化:

由于物质传递造成的电极表面浓度对溶液本体浓度的偏离而引起的极化称为**浓差极化**。

由于电子交换过程缓慢而导致的极化称为**电化学极化**。

以阴极还原过程为例，在电流密度较大的情况下，单位时间内供给电极的电荷数量相当多，如果电极反应速度较快，则可在维持平衡电位不变的情况下，使金属离子被还原。相反，如果电极反应速度较慢，离子来不及与电极表面上过剩的电子结合，就将会使电子在电极表面上积聚起来，从而使电极电位变负，这就是**阴极极化**。

不论哪种原因引起的极化，其结果都是使阴极电位变得更负，阳极电位变得更正。

## ※理想极化电极与理想不极化电极

一般情况下，因电子运动速度大于电极反应速度，故通电时，电极总是表现出极化现象。但是，也有两种特殊的极端情况，即理想极化电极与理想不极化电极。所谓**理想极化电极**就是在一定条件下电极上**不发生电极反应**的电极。这种情况下，通电时不存在去极化作用，流入电极的电荷全都在电极表面不断地积累，只起到改变电极电位，即改变双电层结构的作用。

反之，如果电极反应速度很大，以致于去极化与极化作用接近于平衡，有电流通过时电极电位几乎不变化，即电极**不出现极化现象**，这类电极就是**理想不极化电极**。例如常用的饱和甘汞电极等参比电极。

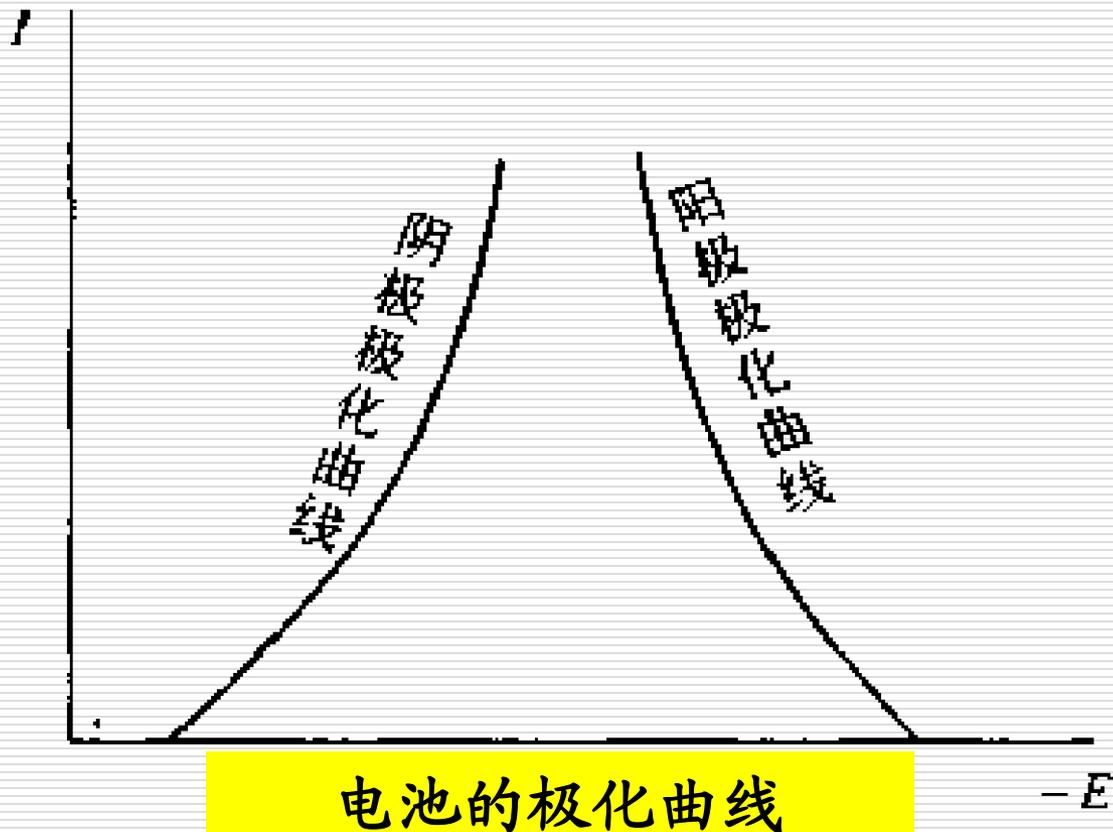
## ※极化曲线及其特点

将电流密度随电位的变化(或反过来)绘成的曲线，这就是极化曲线。

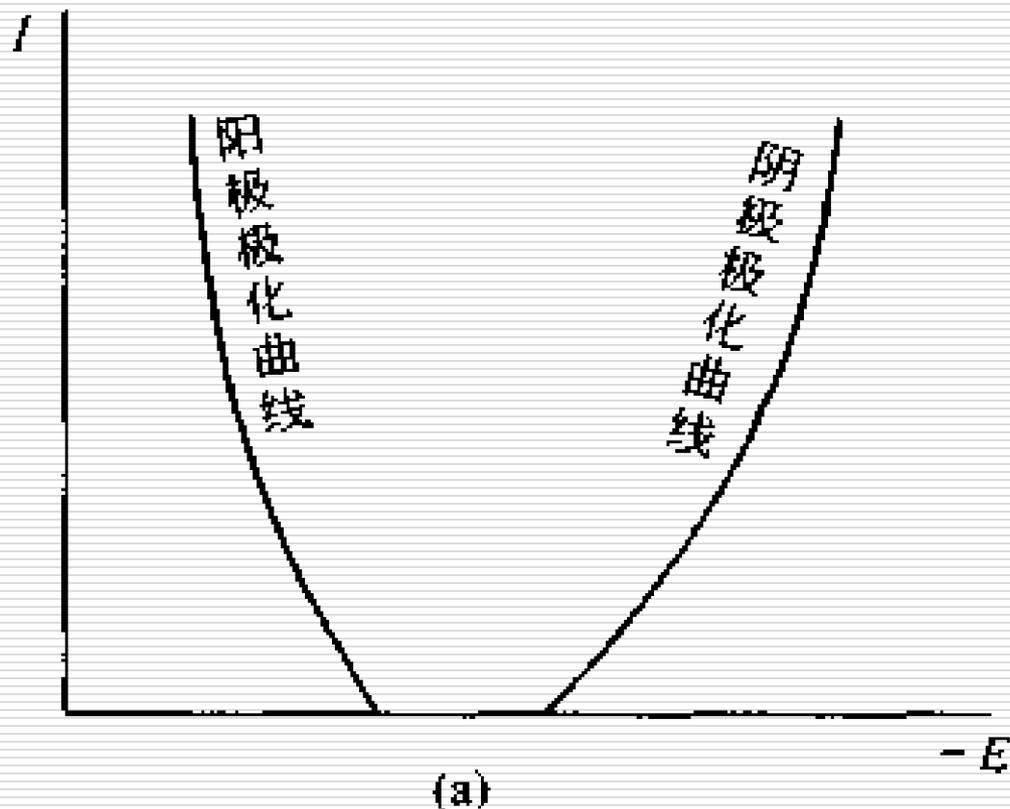
因为电流密度是电极反应速度的一种表达，所以极化曲线直观地显示了电极反应速度与电极电位的关系。

在曲线上某一电流密度下电位的变化率  $\Delta E/\Delta i$  称为极化度。极化度大，电极反应的阻力大；极化度小，电极反应的阻力小。

在同一曲线上，不同的电流密度下极化度可以不同，也就是说，在不同的电流密度下电极反应的阻力不同。



从原电池的极化曲线看，因为阳极的电位比阴极的电位负，所以阳极极化曲线在阴极极化曲线的右边。原电池两电极之间的电位差随着电流的增大而减少，此电位差就是原电池的输出电压；这说明了放电电流越大，原电池能做的电功越小。



## 电解池的极化曲线

从电解池的极化曲线图可见：随着电流的增大，电解池两电极之间的电位差增大，这说明了增加电解电流，就要增大外加电压，即消耗更多的电能。

## ※过电位概念

当电子转移步骤成为速度控制步骤时，相应的极化称为**电化学极化**，这种情况下引起的过电位称为**电化学过电位**

当液相传质步骤成为控制步骤时，相应的极化称为**浓差极化**，相应的过电位称为**浓差过电位**

当前置或者后续化学反应步骤成为控制步骤时，相应的极化成为**化学极化**，相应的过电位成为**化学反应过电位**

**协同效应**

## ※电流与过电位的关系

$$i = i_0 \left\{ \exp\left[-\left(\alpha zF/RT\right)\eta\right] - \exp\left[\left(\beta zF/RT\right)\eta\right] \right\}$$



表明了电流*i*与过电位 $\eta$ 的关系，即过电位对电化学反应速度的影响，同样称为**Butler-Volmer方程**

★当外电流一定时，交换电流越大的电极反应，其过电位越小。而相对于一定的交换电流而言，则外电流越大时，过电位也越大。

★**交换电流**依赖于电极反应本性，反映了电极反应进行难易程度，可看作是决定过电位大小或产生电极极化的**内因**，而**外电流**是决定过电位大小或产生极化的**外因(条件)**。内因和条件中任何一方面的变化都会导致过电位的改变。

# 几种特殊情况下*i-η*方程的近似处理

第一种情况：低过电位时的情况

根据数学知识当x值很小时有  $e^x \approx x + 1$

所以当η很小时，方程  $i = i_0 \exp[-(\alpha zF/RT)\eta] - \exp[(\beta zF/RT)\eta]$

可以简化为  $i = -i_0(zF/RT)\eta$

表示在接近平衡电势的狭小范围内，电极反应的电流与过电位呈线性关系。

$-η/i$ 具有电阻的因次，通常称为电荷传递电阻 $R_{ct}$ 或电化学反应电阻，表示为

$$R_{ct} = RT/zFi_0$$

## 第二种情况：高过电位时的情况

当极化电流远大于交换电流时，通常会出现高的过电位值，即电极的极化程度较高。此时，电极反应的平衡状态遭到明显的破坏。当阴极过电位很大时（此时，电极电势很负，阳极氧化反应可以忽略），有

$$\exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT}\eta\right) \gg \exp\left(\frac{\beta zF}{RT}\eta\right)$$

这时  $i = i_0 \exp\left[-\left(\alpha zF/RT\right)\eta\right] - \exp\left[\left(\beta zF/RT\right)\eta\right]$  可写成

$$i \approx i_0 \left[ \exp\left(-\alpha nF/RT\right)\eta \right]$$

$$\eta = \left(\frac{RT}{\alpha zF}\right) \ln i_0 - \left(\frac{RT}{\alpha zF}\right) \ln i$$

$$\eta = (RT/\alpha zF) \ln i_0 - (RT/\alpha zF) \ln i$$

---

对于一定条件下的指定电极上发生的特定反应，

$(RT/\alpha zF) \ln i_0$  和  $(RT/\alpha zF)$  为一确定的值，

$$\eta = (RT/\alpha zF) \ln i_0 - (RT/\alpha zF) \ln i$$

可简化为  $\eta = a + b \lg i$

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_0$$

阴极极化 Tafel 经验方程

$$b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

同样，对于阳极极化也可做类似推导得到

$$\eta = -(RT/\beta zF) \ln i_0 + (RT/\beta zF) \ln i$$

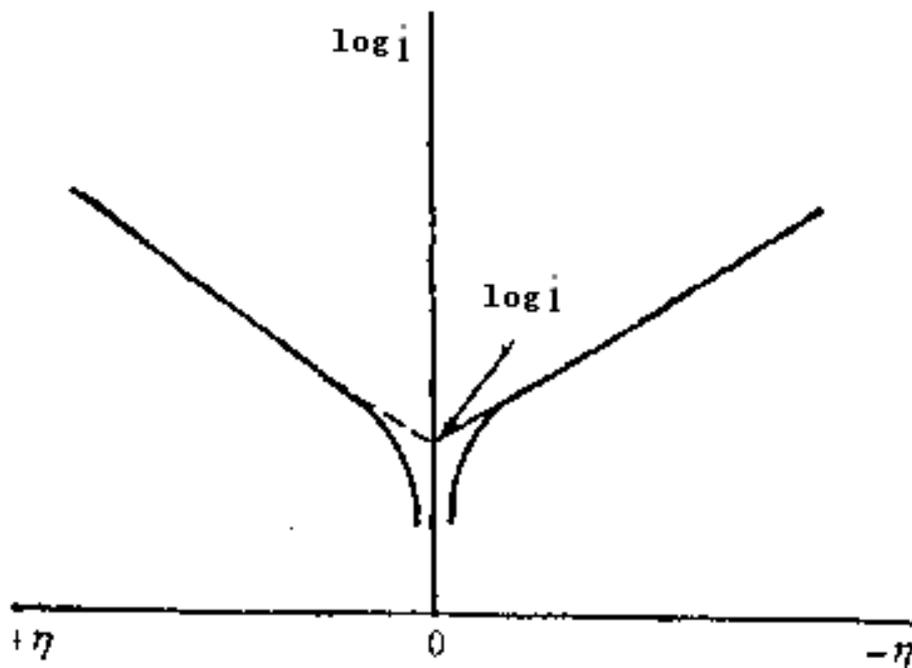
## ※ 关于Tafel方程

$$\eta = a + b \lg i$$

塔菲尔 (Tafel) 在1905年提出的过电位 $\eta$ 和电流 $i$ 之间的经验公式。式中： $a$ 和 $b$ 为两个常数

$a$ ——电流为单位数值 (如1A) 时的过电位值, 它的大小和电极材料的性质、电极表面状态、溶液组成及温度等因素有关。

$b$ ——是一个主要与温度有关的常数, 对大多数金属而言, 常温下 $b$ 的数值在0.12左右。



高过电位下电流密度与过电位的关系曲线

根据图上直线的截距可以求出交换电流 $i_0$ 的值，根据直线的斜率可以求出电荷传递系数 $\alpha$ 和 $\beta$ 的值。

$$\text{斜率} = -\frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

$$\text{截距} = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_0$$

$$\alpha + \beta = 1$$

**Tafel方程只适用于不存在物质传递对电流影响（即极化过电位较大）的情况，Tafel行为是完全不可逆电极过程的标志**

## ※ 电极过程的研究

---

对一个具体的电极过程，可以考虑按照以下四个方面去进行研究：

(1) 弄清电极反应的历程；

(2) 找出电极过程的速度控制步骤。

(3) 测定控制步骤的动力学参数；

(4) 测定非控制步骤的热力学平衡常数或其他有关的热力学数据。

---

# ■ 电化学过程热力学

# 1) 电化学过程热力学研究的意义

---

通过对一个体系的热力学研究能够知道一个反应在指定的条件下可进行的方向和达到的限度。化学能能够转变为电能或者电能转变为化学能，如果一个化学反应设置在电池中进行，通过热力学研究同样能够知道该电池反应对外电路所能提供的最大能量。

可逆电化学过程的热力学

不可逆电化学过程的热力学

---

# ■ 电极反应动力学

# 1) 电极反应动力学简介

## ➤ 电极反应动力学的主要任务

- (1) 确定电极过程各步骤
- (2) 阐明反应机理
- (3) 速度方程

## ➤ 电极反应的特点

- (1) 同一般的化学反应一样，电极反应的速度与温度、压力溶液介质、固体表面状态、传质条件有关。
- (2) 电极反应速度受施加于电极/溶液界面电位的强烈影响。
- (3) 电极反应的速度依赖于电极/电解质溶液界面的双电层结构。

## 化学电源涉及多种反应体系

- ▶ 化学电源体系：固液体系、气液固体系、气固固体系、多孔电极、气体扩散电极、粉末电极
- ▶ 反应过程的复杂性：多种化学/电化学反应交替发生；质量平衡/电荷平衡/热量平衡
- ▶ 所发生的化学反应主要通过电位、电流、电阻等物理参数来体现，因此如何将我们的实验参数和我们所理解的化学反应过程相联系，就需要多重实验手段和研究方法

---

## ■ 多孔电极

## 多孔电极:

用高比表面积 of 粉状活性物质与具有导电性的惰性固体微粒混合, 然后通过压制、烧结等方法制成。

多孔电极结构为研制高比能量和高比功率的电池提供了可行性和现实性。

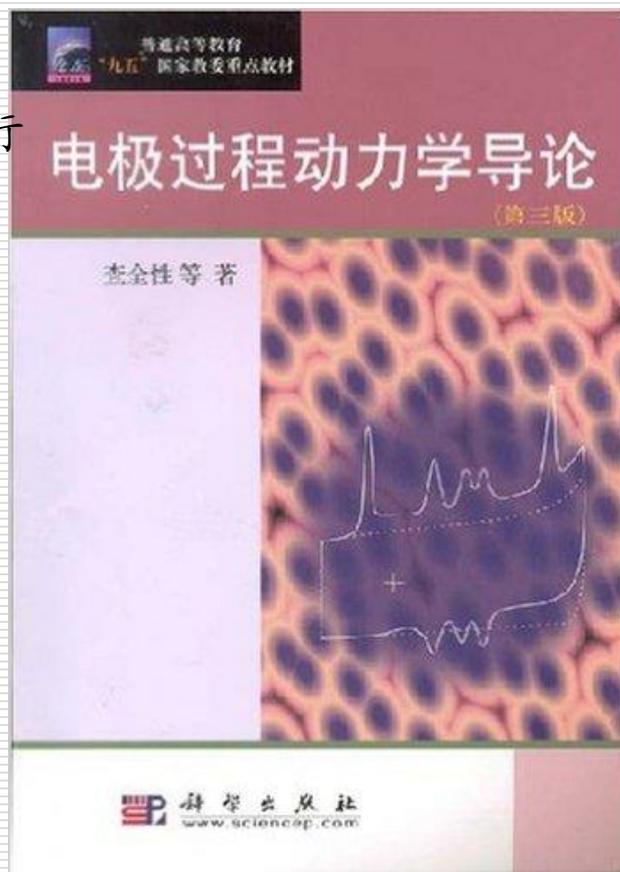
多孔电极的特点:

(1) 大大增加比表面积。采用粗糙化处理的表面, 在表观电流密度上可达到最大增加量, 约为原外观表面的100倍。

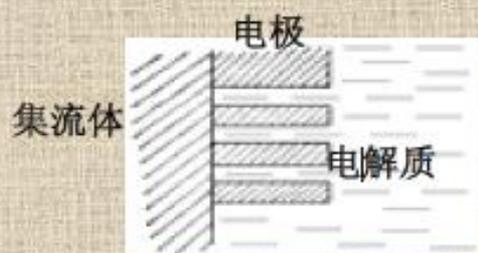
采用多孔性电极, 电极面积可增加1000倍以上, 从而大大减少极化。

(2) 多孔电极减少了因传质过程所引起的限制, 即多孔电极结构可使得传质极限电流显著高于平板电极, 减少浓差极化。例如, 在由多孔电板所构成的气、液、固三相界面微孔中, 其孔内扩散层厚度不到 $1\mu\text{m}$ , 较平板电极的扩散层厚度(约为 $100\mu\text{m}$ 左右)要小得多。

(3) 多孔电极的紧密结构可通过减少电流流动的距离而减少欧姆电位降, 对减少电池不必要的能量损失具有明显的优点。



## ■ 多孔电极的种类:



二相多孔电极体系



三相多孔电极体系

多孔电极最大的贡献实质上就是增大了电极的真实面积，从而降低了电极的极化，提高了活性物质的利用率。

# 1) 稳态与暂态

## ➤ 稳态

### (1) 稳态的条件:

电流、电极电势、电极表面状态和电极表面物种的浓度等，基本上不随时间而改变。对于实际研究的电化学体系，当电极电势和电流稳定不变（实际上是变化速度不超过一定值）时，就可以认为体系已达稳态，可按稳态方法处理。

### (2) 稳态与平衡态:

稳态不等于平衡态，平衡态是稳态的一个特例。平衡态时，净的反应速度为零。

# 1) 稳态与暂态

## ➤ 暂态

(1) 在暂态阶段，电极电势、电极表面的吸附状态以及电极/溶液界面扩散层内的浓度分布等都可能与时间有关，处于变化中。

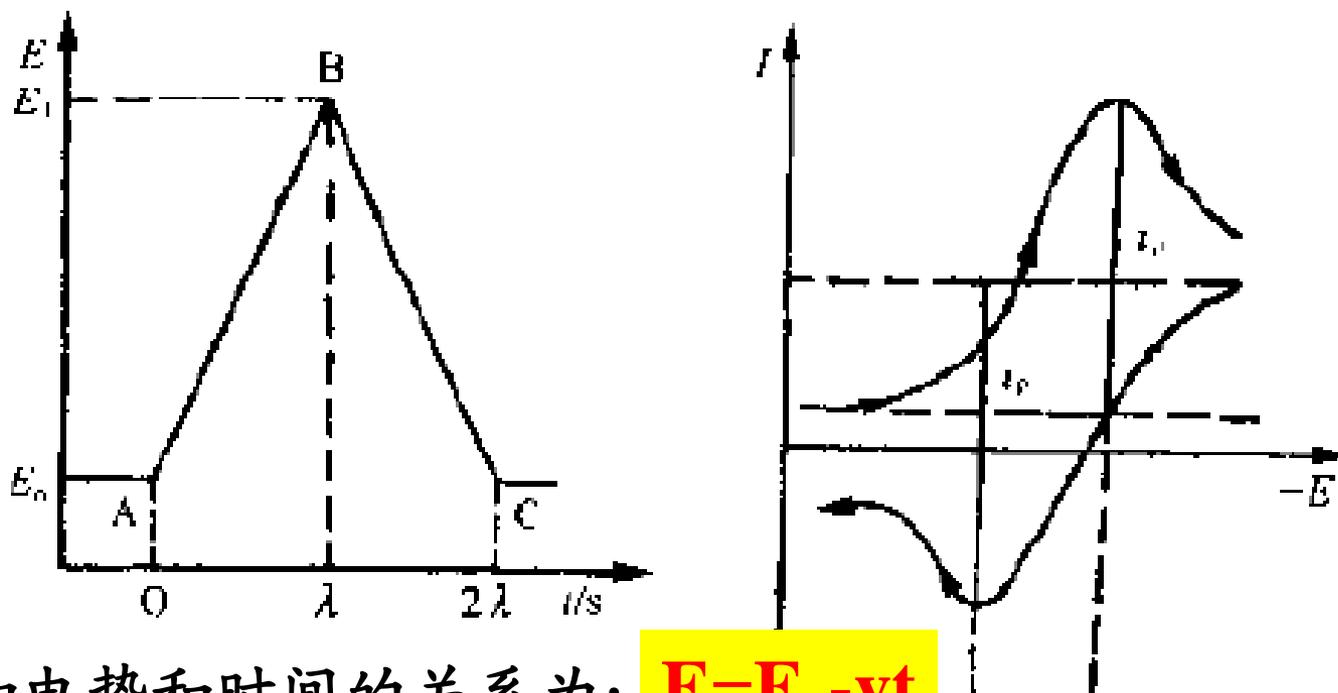
(2) **暂态的电流**：法拉第电流 + 非法拉第电流

在电极反应中，电荷通过电极 - 溶液界面形成的电流，称为法拉第电流。法拉第电流引起的化学反应的量与通过的电量成正比，即遵循法拉第定律，所以称为法拉第电流。

**稳态的电流**：全部是由于电极反应所产生的，它代表着电极反应进行的净速度。

## 2) 电位扫描技术——循环伏安法

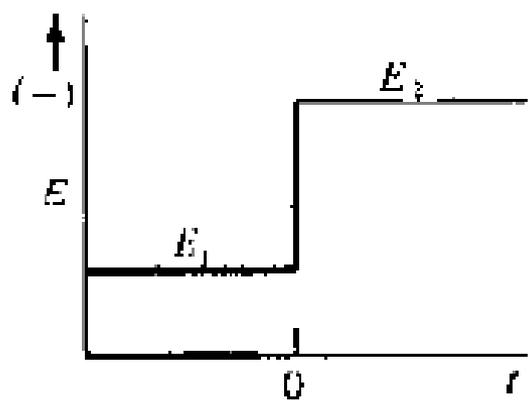
循环伏安法属于电位扫描技术中的一种，是指加在工作电极上的电势从原始电位 $E_0$ 开始，以一定速度 $v$ 扫描到一定电势 $E_1$ ，再将扫描方向反向进行扫描到原始电位 $E_0$ ，然后在 $E_0$ 和 $E_1$ 之间进行循环扫描(循环三角波电压)



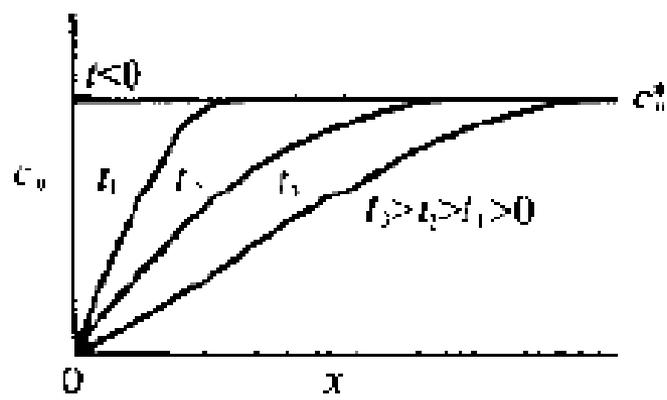
其施加电势和时间的关系为： $E = E_0 - vt$

### 3) 控制电位技术——单电势阶跃法

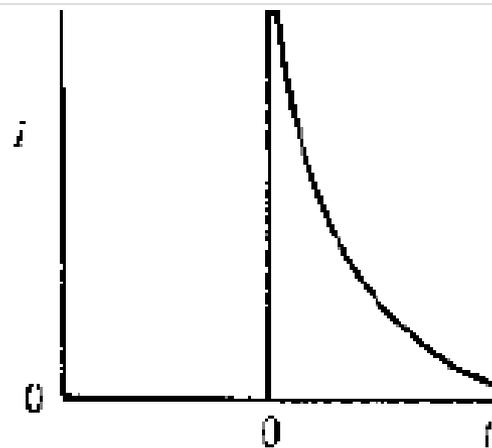
**控制电位法：**按指定规律控制电极电势，同时测量通过的电极电流或电量随时间的变化，进而计算反应过程的有关参数。



(a)



(b)



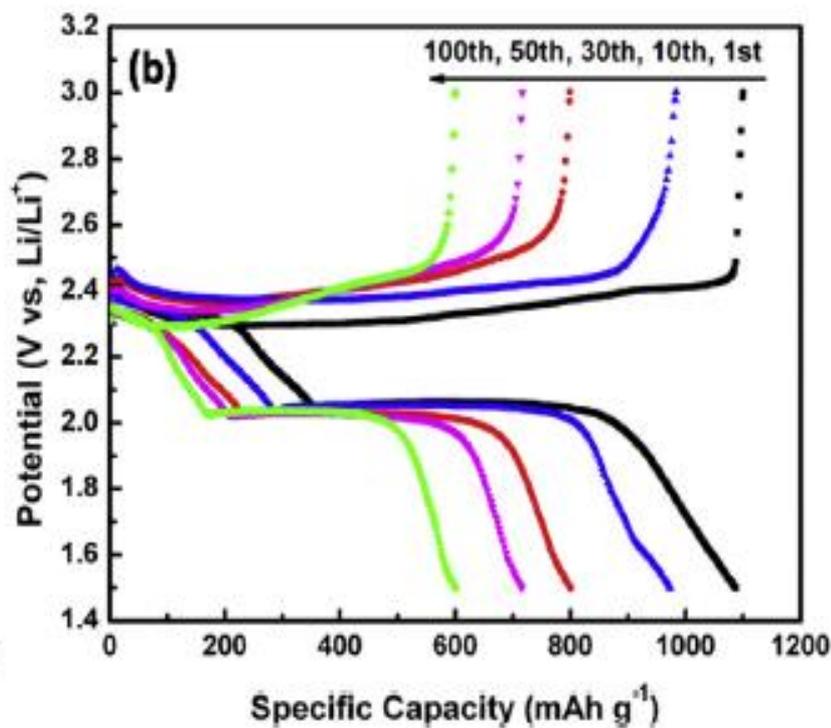
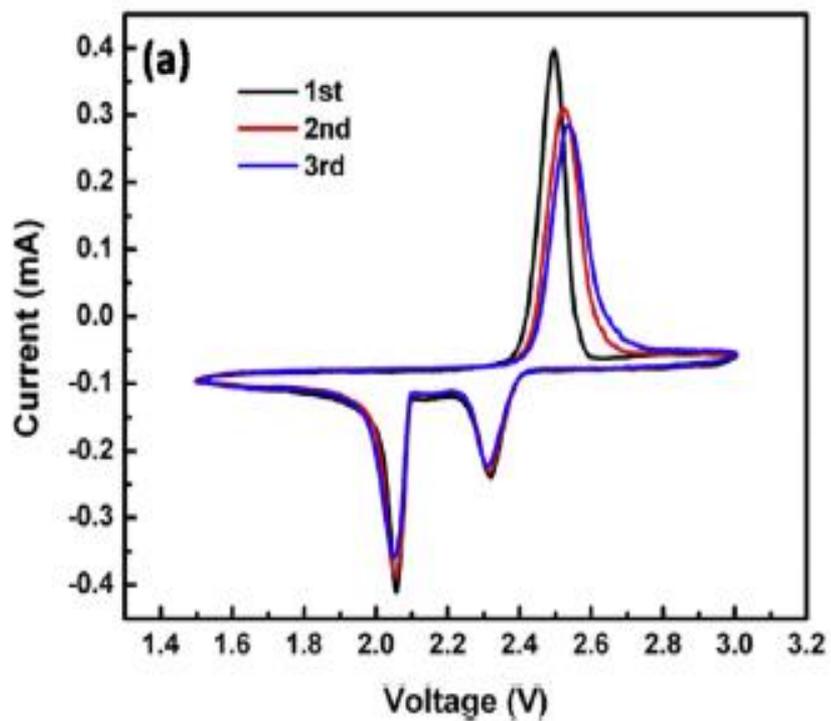
(c)

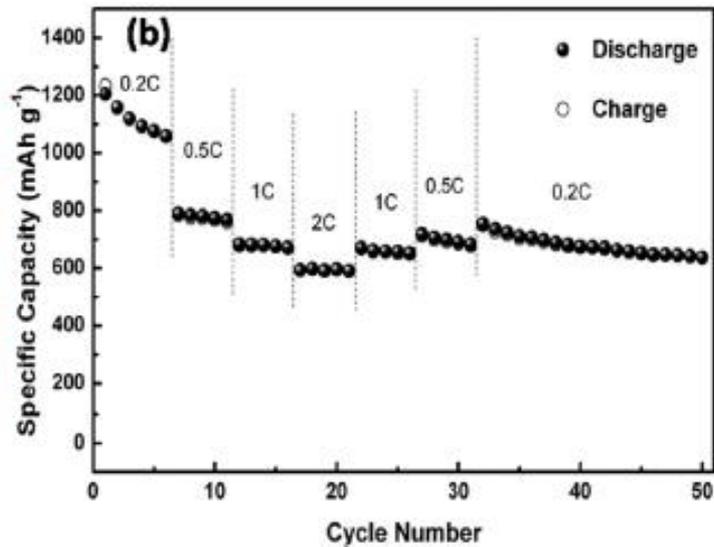
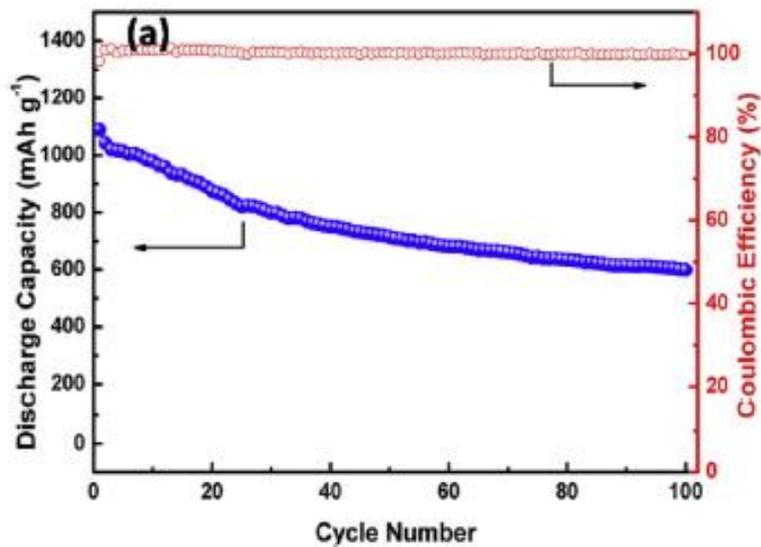
## 4) 控制电流技术——恒流

**控制电流法：**是按指定规律拖前工作电极的电流，同时测定工作电极和参比电极间的电势差随时间的变化（计时电位法）。

**恒电流电解：**是指施加在电极上的氧化or还原电流（恒定值）引起电活性物质以恒定的速度发生氧化或还原反应，导致了电极表面氧化还原物种浓度比随时间变化，进而导致电极电势的改变。

依靠电位、电流等函数进行实验的优点是直接、简单，但其缺点明显：单纯电化学测量不能对反应产物或中间体的鉴定提高直接信息，不能从分子水平上提供界面结构直接证据





(a) Cycling performance and coulombic efficiency of the HCNF-S composite cathode at 1C. (b) Rate performance of the HCNF-S composite cathode.