



国际制造业先进技术译丛

WILEY

能源存储新方法

ENERGY STORAGE A NEW APPROACH

[美] RALPH ZITO 著
赵冬斌 王革 巩可欣 等译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

国际制造业先进技术译丛

能源存储新方法

Ralph Zito 著

赵冬斌 王 革 巩可欣 等译



机械工业出版社

随着人类能源消耗的日益增加,越来越多的人开始关心能源问题,现在每年在能源研发方面都会投入大量的资金和人力。但是这些研发的重点却主要集中在替代能源上,例如太阳能等,却没有对能源存储问题给予足够的关注。然而,如果想更有效方便地使用现有的主要能源和新型替代能源,我们需要更好地解决能源存储问题。目前常用的铅酸电池和碱金属电池因为成本太高,并不适合大规模使用。所以,我们急需其他更实用、低成本的技术。而本书正提供了这样一种新技术,利用浓差电池来存储能量,它有望在未来成为一项关键的能源技术。

Energy Storage A New Approach (ISBN: 978-0-470-62591-0) by Ralph Zito
Copyright © 2010 by Scrivener Publishing LLC.

All Rights Reserved. This translation published under license. Authorized translation from the English language edition, entitled < Energy Storage A New Approach >, ISBN: 978-0-470-62591-0, by Ralph Zito, Published by John Wiley & Sons. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder.

本书中文简体字版由机械工业出版社出版,未经出版者书面允许,本书的任何部分不得以任何方式复制或抄袭。版权所有,翻印必究。

北京市版权局著作权合同登记图字:01-2011-2068号。

图书在版编目(CIP)数据

能源存储新方法/(美)齐托(Zito, R.)著;赵冬斌等译. —北京:机械工业出版社,2014.6

(国际制造业先进技术译丛)

ISBN 978-7-111-47638-2

I. ①能… II. ①齐…②赵… III. ①能量贮存 IV. ①TK02

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第183634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:孔劲 责任编辑:孔劲 雷云辉 版式设计:霍永明

责任校对:肖琳 封面设计:鞠杨 责任印制:

印刷厂印刷

2014年11月第1版第1次印刷

169mm×239mm·13印张·238千字

0001—册

标准书号:ISBN 978-7-111-47638-2

定价:58.00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

社服务中心:(010) 88361066

教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售一部:(010) 68326294

机工官网:<http://www.cmpbook.com>

销售二部:(010) 88379649

机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线:(010) 88379203

封面无防伪标均为盗版

责任编辑电话:(010) 88379772

译 丛 序 言

一、制造技术长盛永恒

先进制造技术是20世纪80年代提出的，它由机械制造技术发展而来，通常可以认为它是将机械、电子、信息、材料、能源和管理等方面的技术，进行交叉、融合和集成，综合应用于产品全生命周期的制造全过程，包括市场需求、产品设计、工艺设计、加工装配、检测、销售、使用、维修、报废处理、回收利用等，以实现优质、敏捷、高效、低耗、清洁生产，快速响应市场的需求。因此，当前的先进制造技术是以产品为中心，以光机电一体化机械制造技术为主体，以广义制造为手段，具有先进性和时代感。

制造技术是一个永恒的主题，与社会发展密切相关，是设想、概念、科学技术物化的基础和手段，是所有工业的支柱，是国家经济与国防实力的体现，是国家工业化的关键。现代制造技术是当前世界各国研究和发展的主题，特别是在市场经济高度发展的今天，它更占有十分重要的地位。

信息技术的发展并引入到制造技术，使制造技术产生了革命性的变化，出现了制造系统和制造科学。制造系统由物质流、能量流和信息流组成，物质流是本质，能量流是动力，信息流是控制；制造技术与系统论、方法论、信息论、控制论和协同论相结合就形成了新的制造学科。

制造技术的覆盖面极广，涉及机械、电子、计算机、冶金、建筑、水利、电子、运载、农业以及化学、物理学、材料学、管理科学等领域。各个行业都需要制造业的支持，制造技术既有普遍性、基础性的一面，又有特殊性、专业性的一面，制造技术既有共性，又有个性。

我国的制造业涉及以下三方面的领域：

- 机械、电子制造业，包括机床、专用设备、交通运输工具、机械设备、电子通信设备、仪器等。
- 资源加工工业，包括石油化工、化学纤维、橡胶、塑料等。
- 轻纺工业，包括服装、纺织、皮革、印刷等。

目前世界先进制造技术沿着全球化、绿色化、高技术化、信息化、个性化和服务化、集群化六个方向发展，在加工技术上主要有超精密加工技术、纳米加工技术、数控加工技术、极限加工技术、绿色加工技术等，在制造模式上主要有自动化、集成化、柔性化、敏捷化、虚拟化、网络化、智能化、协作化和绿色化等。

二、图书交流源远流长

近年来,国际间的交流与合作对制造业领域的发展、技术进步及重大关键技术的突破起到了积极的促进作用,制造业科技人员需要及时了解国外相关技术领域的最新发展状况、成果取得情况及先进技术应用情况等。

必须看到,我国制造业与工业发达国家相比,仍存在较大差距。因此,必须加强原始创新,在实践中继承和创新,学习国外的先进制造技术和经验、引进消化吸收创新,提高自主创新能力,形成自己的创新体系。

国家、地区间的学术、技术交流已有很长的历史,可以追溯到唐朝甚至更远一些,唐玄奘去印度取经可以说是一次典型的图书交流佳话。图书资料是一种传统、永恒、有效的学术、技术交流方式,早在20世纪初期,我国清代学者严复就翻译了英国学者赫胥黎所著的《天演论》,其后学者周建人翻译了英国学者达尔文所著的《物种起源》,对我国自然科学的发展起到了很大的推动作用。

图书是一种信息载体,图书是一个海洋,虽然现在已有网络、光盘、计算机等信息传输和储存手段,但图书更具有广泛性、适应性、系统性、持久性和经济性,看书总比在计算机上看资料要方便习惯,不同层次的要求可以参考不同层次的图书,不同职业的人员可以参考不同类型的技术图书,同时它具有比较长期的参考价值和收藏价值。当然,技术图书的交流具有时间上的滞后性,不够及时,翻译的质量也是个关键问题,需要及时、快速、高质量的出版工作支持。

机械工业出版社希望能够在先进制造技术的引进、消化、吸收、创新方面为广大读者做出贡献,为我国的制造业科技人员引进、纳新国外先进制造技术的出版资源,翻译出版国际上优秀的制造业先进技术著作,从而能够提升我国制造业的自主创新能力,引导和推进科研与实践水平的不断进步。

三、选译严谨质高面广

1) 精品重点高质 本套丛书作为我社的精品重点书,在内容、编辑、装帧设计等方面追求高质量,力求为读者奉献一套高品质的丛书。

2) 专家选译把关 本套丛书的选书、翻译工作均由国内相关专业的专家、教授、工程技术人员承担,充分保证了内容的先进性、适用性和翻译质量。

3) 引纳地区广泛 主要从制造业比较发达的国家引进一系列先进制造技术图书,组成一套“国际制造业先进技术译丛”。当然其他国家的优秀制造科技图书也在选择之内。

4) 内容先进丰富 在内容上应具有先进性、经典性、广泛性,应能代表相关专业的技术前沿,对生产实践有较强的指导、借鉴作用。本套丛书尽量涵盖制造业各行业,例如机械、材料、能源等,既包括对传统技术的改进,又包括新的设计方法、制造工艺等技术。

5) 读者层次面广 面对的读者对象主要是制造业企业、科研院所的专家、

研究人员和工程技术人员，高等院校的教师和学生，可以按照不同层次和水平要求各取所需。

四、衷心感谢不吝指教

首先要感谢许多积极热心支持出版“国际制造业先进技术译丛”的专家学者，感谢积极推荐国外相关优秀图书，仔细评审外文原版书，推荐评审和翻译的知名专家，特别要感谢承担翻译工作的译者，对各位专家学者所付出的辛勤劳动表示深切敬意，同时要感谢国外各家出版社版权工作人员的热心支持。

本套丛书希望能对广大读者的工作提供切实的帮助，欢迎广大读者不吝指教，提出宝贵意见和建议。

机械工业出版社

译 者 序

随着能源消耗的日益增加，越来越多的人开始关注能源问题。现在很多国家每年在能源研发方面都会投入大量的人力、物力和财力。但是研发的重点却主要集中在替代能源上，例如太阳能等，却没有对能源存储问题给予足够的关注。如果想更有效、更方便地使用现有的主要能源和新型替代能源，我们需要更好地解决能源存储问题。目前常用的铅酸电池和碱金属电池因为成本太高，并不适合大规模使用。所以，我们急需其他更实用、且低成本的技术。本书正是提供了这样一种新技术，利用浓差电势来存储能量，它有望成为未来一项关键的能源技术。

本书作者长期从事浓差电势存储能量的研究，他从基本化学概念开始详细生动地介绍了这项技术。对于能源方面的研究者、工程人员和学生，本书是一本非常好的教材和工具书。希望本书的出版，能够开阔我们的眼界，提升我们在能源方面的研究水平。

参加本书翻译的还有汪海洪、刘广天、陈燕卫、刘明成、齐文芳、齐文军、赵清华、王灵、刘烨、齐文君、王智、王秀、高路、魏秀清、高殿喜，在此特表感谢！

译 者

前言

本书旨在用与众不同的现象学方法来介绍实用的能源存储。贯穿全书的是与发电、传输、转换和能量存储相关的议题，也包括主要从现象学角度来看各种技术。对于新方法的探索其目的在于不断寻找改进的能量产生和能量存储方法。

书中用到了热力学，也大量使用了数学工具，但并非是介绍这些内容的教材。本书假定读者具备初级的经典物理和微积分知识，这样能更容易理解其中的热力学和扩散过程，而浓差电池的工作也都是基于这些的。

本书广泛地总结评述了能源技术，使其他能源存储技术成为上下文的背景来帮助我们认识浓差电池法。我们有必要涵盖这些内容，使未来的介绍更加易懂。当读者顺着论证和评述一直读下去，就会越来越清楚浓差电池法的原理。我们主要的目的是提出并介绍一种替代的能源存储方法，它不同于过去（特别是过去三四十年来）所追寻的方法。

大家都承认，需要有改进的而且更实用的方法来存储大量的能量供以后使用，比如用于公用电力设备的负载均衡。为此，原子能委员会、能源研发局和目前的能源部都已经发起了无数相关的项目。

然而，在本书的漫长写作过程中，许多关于电极表面过程的概念在不停演变，而且是在对电池进行实验后才进一步发展了数学运算。所以，这方面的工作并不完整，仍需要许多解释。记得当我们第一次观测到有非常大微区域电极的对称电池产生非常大的电压时，都很惊奇。

希望本书能激起更多人的兴趣去学习基本的东西，然后去探索其他可能已经被忽略的替代能源存储方法，就像电化学中被称为“电差电池”的这一类电池。现在对于以高效并且容易逆转的方式存储能源有很多需求。因为这种电池利用物质的依数性，所以可以使用很多不同材料的组合。

本书的前五章大体介绍能源问题和指南性信息。

作者在各类氧化还原和浓差电池的项目中收集了数据和运作及构成的细节。大多数的技术信息、性能数据和设计参数是作者在西屋电气（位于匹兹堡的研究中心）、通用电气（位于纽约州斯克内科塔迪的研发中心和位于北卡罗来纳州达勒姆的技术研究中心）工作时获得的。

我们已经很大程度地忽略了这一类现象在物理和电化学方面的实际应用。这一类现象是电动势的来源，它通过在相反电极同种化学离子的浓度差产生。

唯一实际、全面的解决能量存储需求问题的答案，在于应用电化学浓差电池

这类原理。电势是由电池中同一化学元素不同氧化态的浓度差产生的。

存储一直是整个能源问题中最让人关心的。

用这种方式储存能量的功效性和科学合理性在原则上是毫无疑问的，根本不需要担心。真正需要解决的问题是与其他可逆能量储存相比下的实用性和竞争力，以及最终能否实现应有的效率、成本和能量密度。

本书介绍的内容是四十年寻找和实验研究一种可逆的、可靠的、终身的储存能量方式的结果。研究主要集中在近年来电化学中众所周知的氧化还原系统。我们探讨了静态和满流电解液系统。由此产生的系统，如果不是全部也是大部分满足了强制的实际需求，并且未来研发性能似乎受限最少的也是浓差电池——这严重背离了正常的研究路径。

这种存储机制是基于能斯特（Nernst）方程的化学势，由电化学电池中相对电极的相同离子物质的浓度比来决定。

我们计划在这一系列能源存储专著中再写两卷。第一卷书名暂定为《浓差电池：制造工艺和材料》，计划由 Wiley-Scrivener 出版社在 2011 年 9 月出版。第二卷书的目的是给工程师和科学家提供迄今最完整的浓差电池资料，同时也考虑在大规模能源存储中使用浓差电池。

目 录

译丛序言

译者序

前言

第 1 章 简介	1
第 2 章 经典力学点评	4
2.1 力	7
2.2 能量源	11
第 3 章 转换与存储	14
3.1 太阳能的可用性	16
3.2 转换过程	18
3.2.1 光伏转换过程	18
3.2.2 热电效应：泽贝克（Seebeck）效应和佩尔捷（Peltier）效应	18
3.2.3 多个 P-N 电池结构的热流动	19
3.2.4 早期热电偶发电机的例子	20
3.2.5 热电子转换器	20
3.2.6 热电偶转换	21
3.3 存储过程	23
3.3.1 氧化还原满流电解液系统	23
3.3.2 满流和静态电解液系统的比较	24
第 4 章 能量存储的实用目的	28
4.1 存储的需求	28
4.2 对次级能源的需要	30
4.3 我们熟悉的活动的不同能量要求	32
4.4 路上的车辆	35
4.5 与火箭推动所需的能量相比较	36
第 5 章 相互竞争的存储方法	37
5.1 电池的问题	37
5.2 碳水化合物燃料：能量密度数据	39
5.3 电化学电池	41
5.4 金属卤化物和半氧化还原电偶	41
5.5 完全氧化还原电偶	46

5.6 可能的应用	47
第6章 浓差电池	50
6.1 物质的依数性	50
6.2 依数性的电化学应用	51
6.2.1 压缩气体	52
6.2.2 渗透作用	53
6.2.3 静电电容	54
6.2.4 浓差电池: CIR (共同离子氧化还原)	54
6.3 关于基本问题的进一步讨论	58
6.4 吸附和扩散速率的平衡	62
6.5 通过吸附和固体沉积来存储	63
6.6 浓差电池很有意思的一些方面	65
6.7 硫浓差电池的存储机制	67
6.8 物质平衡	69
6.9 电极表面势能	69
6.10 进一步考察浓度比	70
6.11 小实验电池的实验结果	71
6.12 铁/铁浓差电池的性质	74
6.13 电池能量存储的机制	75
6.14 硫化物电池的工作模式	78
6.15 仅存储在大量体积电解液中	79
6.16 更多关于试剂在吸附态的存储	81
6.17 能量密度	83
6.18 电性能的观察	83
6.19 总结评论	85
6.20 典型的运行特性	86
6.21 硫化物/硫半电池平衡	86
6.22 电池的一般属性	87
6.23 电解液信息	87
6.24 浓差电池的机制和相关的数学计算	89
6.25 计算的性能数据	90
6.26 另一个 S/S^{2-} 电池平衡分析法	92
6.27 一个浓差电池的不同例子 Fe^{2+}/Fe^{3+}	93
6.28 以能斯特电势为基础的性能计算	94
6.28.1 恒定电流放电	94

6.28.2 恒定功率放电	95
6.29 实验数据	96
第7章 浓差电池的热力学	98
7.1 热力学背景	98
7.2 CIR 电池	100
第8章 聚硫化物-扩散分析	106
8.1 极化电压和热力学	106
8.2 电极表面的扩散和输送过程	107
8.3 电极表面的性质, 洞和微孔	108
8.4 电(离子)流密度估计	111
8.5 试剂的扩散与补充	112
8.6 电池动力学	114
8.6.1 电极过程分析	114
8.6.2 聚合数变化	114
8.7 电极性能的进一步分析	122
8.8 评估试剂浓度值	128
8.9 求解微分方程	128
8.10 电池和负电极的性能分析	138
8.11 综述	143
第9章 设计考虑	144
9.1 扩散和反应速率的检查以及电池设计	144
9.2 电极	144
9.3 电池设计的物理间隔	145
9.4 碳-聚合物复合材料电极	148
9.4.1 颗粒形状和大小	149
9.4.2 金属和碳之间的电阻	150
9.4.3 电池间距	150
9.5 在测试电池中测量电阻	151
9.6 电解液和膜	152
9.7 能量和功率密度的折衷	153
9.8 电池的过度充电效应	155
9.9 不平衡考量	155
第10章 计算的电池性能数据	156
第11章 单个电池的实验数据	165
11.1 电池的设计与制造及使用的材料	165

11.2 实验数据	168
第 12 章 结论：问题和解决方案	170
12.1 浓差电池的优点和缺点	170
12.2 未来的性能和局限性	171
附录	173
附录 A 电池的历史	173
A1.1 电池的历史	173
A1.2 电动汽车和能源的寻找	174
A1.3 初步检测	175
A1.4 长寿命高能量密度研究途径评述	176
附录 B 帮助和补充材料	184
B1.1 均匀膜的性质	184
B1.2 范德瓦耳斯方程 (van der Waals equation) 及其与浓差电池的相关性	185
B1.3 电解液互联损耗的推导	186
B1.4 效率计算	188
B1.5 一些试剂的电阻率和相对密度	191
参考文献	193

第 1 章 简介

近些年来，技术文献中的讨论和可怕的预测，肯定使我们每个人都意识到了“能源问题”。毫无疑问，我们正面临着这个问题，而这个问题在国内和国际上都很重要。能源的可用性和高效利用性正在迅速成为问题的关键。随着人口的增长，以及人类对舒适度和旅行等更多方面的要求，我们大大增加了对相关能源和材料的需求。这确实造成了更大的压力。所有这些都要求不仅需要增加能源的供应量，而且还要更有效地利用可用的能源。

现在，研发主要集中在开发可替代能源，或是寻找更多现有的主要能源。从现在开始直到找到新一类能源之前，我们非常清楚我们能做什么。我们知道什么样的替代能源有可能成功——“替代”指的是替代石油类产品。然而，除非我们大大地降低标准，否则，它们几乎没有一样适用于便携式或驱动应用。

看起来，地球上的能源非常丰富。然而，很多地区却缺乏能源，或者体积太大，或者无法预测（例如太阳能和风能），或者便携式太危险。如果能找到一个有效存储能源的方法，将大大减少各种问题，也能为每个人提供廉价的能源。与发电相比，好像并没有太多人注意到并且支持能源存储设备的研发。可能这两者的差别在于没有太多有希望的方法能用来到得到好的能源存储设备。本书提供了一种不同的方法，目的是激发更多人去探索，并开发更好的存储设备。

现在在存储设备方面没有太多吸引人的选择，大多数都不是便携式的，或者价格很高。我们不能带着风车到处走——它们太大，也太危险。瀑布是因地形而形成的，也不是到处都有，并且它太大了，而且是间歇式地产生能量和动力。

电池是最不突出，也是最可预测的有限次级能源，但是用它们做大规模首要能源或次级能源都不太现实。如果没有存储设备或靠核发电或煤炭发电运行的公用电网的帮助，风车和光伏发电几乎没有用处。看来能源陷阱只是变成了另外的形式。

在理想的情况下，用核电或化石燃料发的电来为某种高能量和高功率密度“电池”充电是解决人类能源传输不规则性和可用性的好办法。这里“电池”一词指的是某种实际的存储机制。到目前为止，最有前途的很可能是一种电化学方法。压缩空气、金属弹簧、飞轮等，都有着非常严重的缺陷。大多数发电设施都不是便携式的，也没有人愿意住在它们中间。

自然界中多种形式的存储能源对于很多过程和人类的生存都是至关重要的。当我们探索这些过程，以及它们对我们的重要性时，我们可以逐步有所发现，进

而得到一些启发性的结论。

我们的目的之一是排查储能的一般领域，来确定在自然和社会文明中起重要作用的关键机制，然后进一步说明我们为什么需要存储能源，以及如何使用各种机制来满足我们的需要。这本书主要介绍电化学过程，特别是满流电解液电池，也就是常说的氧化还原电池。一般情形下，能量存储只有三个目的：使非便携式电源能够提供便携式能源，存储现有能源以备后用，像飞轮和电容那样改变功率对能量的比率。

能量储存的所有应用可以归入上述其中一个或多个类别。当然，如果想驱动便携式电动工具或者电动汽车，使用水电站是不实际的。然而，如果能把水电站所发的电能中不需要立刻使用的一部分存储到电池里，再用它来驱动电动汽车就很实际了。核能也基本不是小型便携式的。但与非便携式水电站类似，如果能将部分能量存储到电池这样的设备中，也可以用于电动汽车。

在第二个例子中，我们需要在白天存储太阳能，以便在日落后用于电灯照明等。在很多情形中都无法照顾到方便因素——发电的时间和需要用电的时间不一致。

这里必须指出的是，当提到能源，我们指的是经典意义上的“做功能力”，即作用力 $\times$ 距离。这种做功能力被转移存储到另外一个装置，可以以后再使用。

能够把能量存储成另外一两种形式，不只对人类极为重要，对其他任何形式的生命也都极为重要。把能量存储在一种化学物质中，如碳水化合物，可以使生命通过进食生存。

显然，所有的活动和运动都是能量从一种形式转换成另一种形式的表现。自由落体就是势能转换成动能的一个简单例子。极少的能量消耗活动使用的是即时产生的能量。我们甚至可以争辩说，即使太阳向外辐射能量也是在使用宇宙早期演化存储下来的能量。

我们必须在早些时候存储能源，之后才能在需要的时候拿来使用。

这存储了的暂时不用的能量通常与最终需求时的能量形式不同。所以，相应于每一种能量存储设备，都有一种能量转换机制来使用存储的能量。有许多例子可以演示这个简单但却基本的前提。我们在后面的章节中会讲这件事。在生物化学过程中，存储的碳水化合物，例如糖，需要氧化了才能产生生命所需要的热量。

第3章列出了其他我们熟悉的简单储能方式。写这本书的主要目的，就是强调把能源存储当做普遍方法是个新技术观点的重要性，但其中所用的物理法则对任何物质都是基本的。或许一个最好的例子就是气体压缩的机械和热力性能。

本书集中在一类特别的人工能源存储上，就是一般所说的电化学类的能量转换设备。更特别的是，这本书集中于水系统，在很大程度上与周围条件、温度、

压力和化学环境兼容。我们也会提到其他的系统和设备，但只是带过，这样更能看清楚我们为什么把电化学系统当做主要兴趣。随着论据的给出和更多主要应用条件相关的背景性材料的提供，我们这样选择的原因会更清楚。

在接下来的章节中，我会概述能源需求的要求，使我们有更好的背景性资料来更清楚地评估提供给我们的各种存储选项。然而，我们的主要目的是介绍一种新的方法。在科学上，它不是新的，但很少有人注意到它，并把它当做解决能源问题的一种可能性。

本书前三章介绍了电化学存储的背景资料和基本原理，还有更主要的氧化还原系统。这些都基于我们早期对用于负载均衡和备用电源的大规模能量存储尝试研发的第一手资料。我们也要认定把氧化还原系统用于大规模、大容量能源存储的理由。

本书前六章不仅介绍了能源要求的一般背景、比较有竞争力的存储方法和浓差电池运作的基本知识，还提供了足够多的细节信息让我们明白这种与众不同的存储方式以及为什么要使用它。然而，为了充分了解电池工作机制的细节，我们有必要更深入地了解主要的扩散和输送过程。这需要相当冗长和烦琐的数学分析，其主要过程详见第8和第9章。

本书的很大一部分用来解释浓差电池的热力学和操作原理。此外，跟踪物质输送的机制和电压的来源部分可能有些乱。然而，为了能在各个方面与现今的能源技术竞争，我们需要更清楚它的工作原理和基本的物理知识。本书可供想对能源技术有展望性了解的读者阅读，也可供希望掌握足够的知识以进行独立评估节能、化石燃料与太阳能等现代发展趋势的读者参考。

本书旨在激发读者对能源及我们周围世界动态的兴趣。为了在解决问题或是在设计中建立定量的能量关系，在书中必要的地方也使用了数学。其目的是让那些有兴趣，也有技能的人，更深入地理解物理世界中的各种因素和局限性。

关于能源、理论力学和理论物理数学方法有很多优秀的著作。其中一些列在了本书后面所附的参考文献中。

第2章 经典力学点评

能量是一个难以解释的概念，而且也有点儿神秘。能量的概念一直以来一再被重新审视以获得更深的理解。几乎每个人都认为自己对能量的观念或能量的概念有一些了解。有趣的是，我们会用类似的语句提到能量：“烧掉多余的能量”“用了很多能量”“某人有很多能量”，就好像能量是某种燃料似的。如同大多数概念一样，能量一词的频繁使用，表示我们确实对它有所认识，似乎并不为其而感到困扰。

在日常交谈或比较通俗的文学作品中，常将能量这个词与力混淆或互换。这样的混淆可以回溯到许多世纪之前，当人们试图理解周围世界的物理现象时，就开始存在了。甚至在熟知的源于伽利略的科学方法开始运用之后，对于能量的理解仍有许多混淆之处。我将在下面的几页中，来解决“什么是能量”这个问题。

事实上，我们从未能观察到被称为“能量”的这个物理量，但它的效应却是无可置疑的，而且也很容易观察到。可能这也增加了能量的神秘性。林赛（Lindsay）和马根诺（Margenau）在他们1936年出版的《物理学基础》（*Foundations of Physics*）中，提供了有关物理学概念历史的回顾，他们用经典力学和量子力学对物理学基本概念进行了非常全面的描述，这些虽然年日久远却并没有过时。因为我几乎没有看到可与他们相媲美的力学描述，我自己也不想为了要胜过他们而在此苦心孤诣，所以我直接引用了他们那透彻、恰当的陈述。

经典力学所有问题的解决都不需要引入能量的概念。人们马上会有疑问：那么我们为什么要引入能量呢？这正是我们要讨论的。我们首先要说的是，在历史上，能量的观念远比能量的名称出现得早。能量的观念至少可以毫无疑问地回溯到伽利略对机械的观察中，伽利略观察到“在动力上的获益会丧失在速度上”，也就是说，滑轮系统中，虽然提升重物所需要的力和作用力通过的距离这两个因子本身是可以变化的，但它们的乘积是个常数。这里所引入的是功的概念，但因为伽利略对运动定律划时代的发现，此概念的重要性被掩盖了。一直到惠更斯的时代，功在“活力”的概念中显现出其重要性，所谓“活力”，就是质量乘以速度平方的一个变量。直到19世纪，能量与“活力”概念之间的关联才被揭示出来。

能量（energy）一词源于希腊文，意思是活力、活动，或者是做功的能力。在更近些的时候，能量是某种以太形式物质的观念出现并被接受。在量子力学和相对论力学中，能量与质量是可以互换的，例如，在爱因斯坦相对论的著名方程

式 $E = mc^2$ 中。

举例来说，当一个运动的物体因摩擦力而减速时，动能仍保持为动能，只是物体整体的动能分配到组成物体的许多小粒子（分子）上，这些小粒子获得动能后使得物体的温度增加。然而，当物体逆着类似重力的引力场移动时，物体将会减速，这时，动能就被转换为势能。

在更近些的时代，能量是某种物质的观念才被慢慢接受。如果想要获得关于能量和力之类概念的历史知识细节，包括这些概念在过去几个世纪的演化，阅读马克斯·简默（Max Jammer）的《质量的概念和力的概念》（*Concepts of Mass and Concepts of Force*）一书将会有所助益。

就我们所知，能量不能被产生或消灭，这也与实验所观察到的现象一致。在本书中，我们将略去质能相当的过程，也就是质能转化的过程，因为我们生活中的现象并没有发生在原子核的层面。可供做功的能量确实能够变化，但为了适用于实际用途，我们尽可能地使能量只在其两种形式之间转化，例如，在动能与势能之间转化。最终，所有这些转化都将演变为宇宙中熵（无序性）的增加，引起世界温度的提升。当所有一切最后都处于同一温度时，就再没有可用的能量了。

另一个关于能量（动能和势能）、质量和力的早期透彻的分析来自于麦克斯韦，这也是提出电磁辐射理论的麦克斯韦对物理学根本性的深远贡献之一。在《物质和运动》（*Matter and Motion*）一书的前言中，麦克斯韦有这样的陈述。

直到18世纪末，物理科学完全贯注于构建关于自然现象的一个观念，就是这些现象都是物体之间相互作用力的结果。现在，物理科学已经进入下一个发展阶段，就是物质系统的结构和运动被认为是由其能量来决定的，结构、运动和力的概念被推广到其物理定义所能保证的最大范围。（1877）

什么是能量？能量在传统观念中是不可观测的。在过去许多年中，理论物理学家关于能量的可观测性有过无休止的争论，也有过各种各样的定义。首先，我们必须确定或定义何谓“可观测量”。有意思的是，只有很少数的物理量是可以直接观测的，而其余的概念，例如能量、动量等，都是非直接观测量，是借助各种实验推定的。我们所称的动量是计算出来的，是借助改变物体动量所需的力来观测的。

我们是在专业的意义上使用“可观测”这个词，必须将来自直观感受的想法与来自理论探求过程的观念区别开来。力，包括推力或拉力，还有移动物体的速度、压力、体积、长度、温度，甚至热量，都是可直接观测的量。事实上，关于什么是真正可观测量的问题是非常具有争议性的，不仅这个题目在语义上存在疑问，我们还必须区分观测者的熟练度或经验水平，但热力学中像熵和焓这样的

量都是不可直接观测的。

不言而喻，我们可以将能量想成是某种物质或特性，使我们能够克服阻力并按照与阻力相反的方向移动物体。

电场和磁场是不可观测量的例子。我们能够观测到电磁场的效应，却无法直接观察到场本身。就磁场来说，磁铁对铁屑的吸引力是能够直接看到或体验的，但磁场本身却无法观测到。事实上，磁场是物理学家的发现，用来对所观察到的现象构建一个合理有效的解释。类似地，我们无法直接感受电场，但当一个电绝缘体，例如一根玻璃棒或塑料棒，吸聚毛发或纸屑时，电场的效应可以很确定地被观察到或感受到。

我们常常会陷入窘境，就是因为对某些概念和对象耳熟能详，认为自己已经明白了，但遗憾的是，我们并没有真正理解。任何形式能量的观念都是非常复杂微妙的，有时能量被描述为许多不同的形式——化学能和机械能，还有以温度来表征的热能，其实这些都是同一事物的外表彰显。我们需要区分基本观念、概念与那些只涉及表面特性的看法。

遵从不涉及哲学议题的约定，让我们在物理学的范畴里来深入研究可观察量、量纲和测量量。一如既往，伴随着大量物理工具和物理概念发展所带来的益处，我们变得与外面的物理世界越来越缺乏基本的接触。我们倾向于越来越多地运用文字和符号描述，这使得我们愈发难于区分可“直接”感知的实际存在与头脑所产生的物理模型，这些模型被放在许多物理学的讨论和教导中。

回到能量这个题目，比如说，当我们看到像汽车那样一个很大的物体在以 $60\text{mile/h}^\ominus$ （英里每小时）的速度移动时，我们会谈论那辆汽车有很大的动能，如果它与一个坚硬物体碰撞的话，就会发生很严重的损坏。在这里，我们并没有直接观测到它的“能量”，事实上，我们也不可能看到或体验到能量，只能观测到能量转移所带来的影响。

为了能理解观察结果，我们就创造出一些概念，编织出一套理论、假说和诠释架构。借助这样的方式，我们试图不仅更好地“理解”我们周围的世界，而且能够预言我们行动的结果，甚至也许可以运用这些概念来控制结果。

现在我们严谨（以分析的方法）地来看这本书的主题——能量。我们无法直接测量这个难以捉摸的东西，可以观察和测量的是能量的效应或效果。我们不能像抓石头或木棍之类的有形实体那样将能量抓在手中，也无法像看木头、石头或有色光源那样直接看到能量。能量不会发出声音让我们听到，事实上，能量更多的是一个经典物理中的概念，而不是实体材料的物质。能量存在的观念也多用来解释生活中的运动和活动。如果某个人非常活跃、很有力量，我们会说他有很

$\ominus$ $1\text{mile/h} = 0.44704\text{m/s}$ 。

多能量，意味着这人大量拥有某种物质，使之能够较常人更强更快地完成任务。当爆炸发生时，我们会认为有极大量的能量被释放，我们到底指的是什么呢？当爆炸发生时，很大的力量彰显出来，我们看到固体物质四分五裂，许多物质的颗粒从爆炸点高速飞出。因为知道这需要在很短的时间有很强的作用力，我们得到的结论是：大量贮存的能量（势能）释放在动作和运动形态中。

被称为动能的这个物理量，含有运动的意思（英文 kinetic 来自希腊文，意为运动）。动能是与运动物体有关的能量，势能是潜在的做功能力。在力学中，功和能量基本上是同义词。然而，做功就意味着动作。

我们下面会更多地涉及细节、单位，以及测量能量的方法，请记得，我们的量化都基于我们称为能量的转化结果。

2.1 力

推动一个物体使它克服摩擦力，包括重力而移动，这些都是我们每天生活中非常熟悉的事情。我们需要运用自己腿部肌肉的力量来爬楼梯，这也是常见的经历而且很容易理解。

功〔英文“功”（work）这个词也有工作的意思〕可能源于过去需要努力完成某些日常工作来谋生的想法。将重物提升到一定高度所需要的能量也被定义为功。我们可以领会这个专有名词是怎样获得的，以及为什么能量或功被定义为力乘上距离，换句话说，所需要或所产生的能量值，等于力与在此力方向上移动距离的乘积，这可以简单地表示为

$$\text{力} \times \text{距离} = F \times d = \text{能量（功）} \quad (2.1)$$

在上面的方程式中，我们假设所施的力在整个移动距离中为常数。

在开始对能量进行定量方面的讨论之前，需要分析测量量的基本单位。虽然看起来在自然界中有众多的、似乎数不尽的现象和效应，包括电的、机械的、热的、磁的、水力的、引力的，以及其他许多领域的，但分析、测量和计算这些不同的过程，只需要用到有限数量的基本单位。

多数过程的数学描述都可以借助四个基本量，这四个基本量以及相应最常用的单位是：

量纲单位

1. 质量（ m ）——克、斯拉格[⊖]

2. 长度（ L ）——米、英尺[⊖]

⊖ 1 斯拉格（slug）= 14. 5939kg。

⊖ 1 英尺（ft）= 0. 3048m。

3. 时间 (t)——秒

4. 电荷 (q)——库伦

我们来快速讨论一下刚才的陈述所表达的意思，在这本书的后面，当讨论能量转换和利用的题目时，我们会回到量纲的问题。所有物理（力学）的过程都可以用质量、长度和时间来表达。如果我们要在研究中包括电场、磁场、导电性、磁导率、电流等现象，还需要在其中加入第四个量纲，就是电荷。

这些参数的量化必须要有测量的单位，在能量的测量中有许多形式的单位。取决于使用的是英制或公制的体系，我们下面会给出最常用的单位体系。

在式 (2.1) 中，我们将能量或功定义为力与距离的乘积。从力的定义可以发现，力的单位是质量乘以加速度，也就是

$$F = m \times a \quad (2.2)$$

式中， a 是加速度。

加速度是一个物体速度的变化率。既然速度是距离随时间的变化，速度的量纲是 $v = L/t$ 。这样，速度随时间变化率的量纲就是 $v/t = L/t^2$ 。

我们体验到多种形态的力，其中有来自引力的吸引力，电场中电荷的吸力和斥力，还有磁场中的吸力和斥力。在这些作用力的观测和概念的发展过程中，人们决定，所有这些力都使用相同的量纲。为了与数学表征的逻辑保持一致，所有形式的力都具有 mL/t^2 的量纲，这是如何得到的呢？

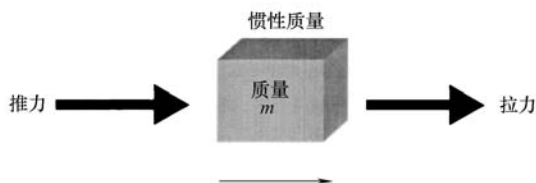


图 2.1 恒定的力来加速一个质量

机械力可能[⊖]是由牛顿在他的《数学原理》(*Principia Mathematica*)中首先提出的。机械力等于质量乘以加速度是其运动定律的一部分。根据这个力的陈述，断言运动中的物体会一直保持运动，而静止的物体会一直保持静止，直到有外力的作用，似乎是合理的，甚至几乎是直觉中的推论。遗憾的是，这个陈述并没有提供测量力的方法，因此它的功用是有限的。为了使任何关于物理相互作用的基本原理发挥功用，我们必须有某种方法使结果量化。在给定足够的信息和数据情况下，能够精确预言以后的结果。

牛顿似乎觉得力的观念是直觉上就可以理解的，并不需要更多的解释。尽管我们多数人走完一生也不会操心去想力的概念，这样的观点并没有遍及整个理论

⊖ 原书中，该处即为“可能”一词。

物理。力和能量的观念仍是具有极大臆测和争论的问题。

物理概念的发展历史并不是这里的主要关注对象，但物理概念演化的一些知识确实可以帮助我们更仔细地审视我们日常所运用的术语，以获得更好的理解。为了确认一个完全凭直觉而来的基础是建立在怎样的基本假设上，我们有时也需要着手理解或发展一套知识体系。也许那只是科学上的不满足，但有时这也是不可避免的。我们也许可以类比平面（欧式）几何的情形，欧式几何的公理中有一条宣称平行线永远不会相交，但平行线在本质上更准确地说出于直觉。

也许最好的定义是，力是改变一个物体运动的原因。

寻找物理学基本参数的适当定义，也就是质量、时间和能量的抽象概念，还有很多问题出现。然而，我们必须学习满足于一些并不令人满意的定义，以至于可以继续建立一个有效的力学体系，使我们能够设计并建造实际装置来达到我们的目的。

一个有趣的能量的定义来自格罗里埃百科全书（*Grolier Encyclopedia*），其中写道：

能量可以借助机械功来测量，但是因为并不是所有形态的能量都能够转化为有用功，所以更精确的说法是：一个系统的能量改变实际上等于施加在这个系统上的净功……在经典物理中，能量像功一样，被认为是标量。能量与功有相同的单位，取决于所使用的单位体系，能量的单位可以是尔格[⊖]、焦耳、瓦小时[⊖]、英尺磅力[⊖]、或者是英尺磅达[⊗]。在现代科学中，能量和线性动量的三个分量被看做是一个四维矢量的不同分量，就像时间被认为是四维连续时空的一个分量……能量有着许多不同的存在形态，运动物体所拥有的能量形态称为动能。当弹簧被压缩时，能量会以势能的形态被储存。化学系统拥有内能，利用各样的装置，内能可以转化为有用功，例如，汽油之类的燃料能够在发动机里燃烧来驱动车辆。当有功作用在系统或系统在做功时，伴随着系统内能的变化，热能可以被吸收或释放。（1933）

作用在带有质量的重物上的重力可表达为

$$\text{质量} \times \text{重力加速度常数} = m \times g \quad (2.3)$$

我们从经验得知，在光滑的、摩擦力很小的表面上，为了使不同物体加速到相同的速度，质量越大的物体需要的外力越大。定义质量和力的逻辑思路有些迂回，因为我们是利用同一个现象来评定每个参量的。在物体质量的定义中，用到了它

⊖ 1 尔格 (erg) = 10^{-7} J。

⊖ 1 瓦小时 (W · h) = 3600J。

⊖ 1 英尺磅力 (ft · lbf) = 1.35582J。

⊗ 1 英尺磅达 (ft · pdl) = 0.042140J。

的重量。因此，物体越重，质量也就越大。物体质量中抵抗被移动或加速的特性被称为惯性，重力作用下一个物体的重量与它的质量成正比。因为在恒定的重力场中，所有物体都具有相同的加速度（伽利略），重力质量和惯性质量被认为是相同一致的。这个等价原理可以解释，为什么当物体在重力作用下没有阻力地自由坠落时，所有物体的加速度都相同，因此它们在相同垂直距离中所获得的速度都相等。

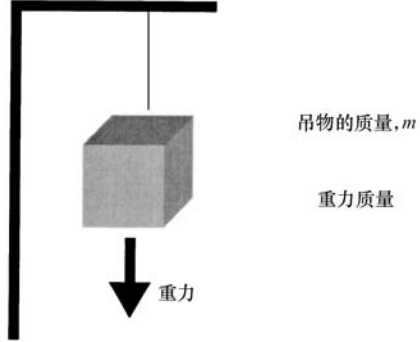


图 2.2 一个质量因被重力吸引所产生的重量

作用在一个重力质量为 m_g 的物体上的重力为

$$F_g = m_g g \quad (2.4)$$

惯性质量 m_i 被某个外力加速，如同在式 (2.2) 中所描述的，可以表示为

$$F = m_i a \quad (2.5)$$

更恰当地，力被定义为与一个物体动量的变化率成正比，也就是

$$F = \frac{d(mv)}{dt} \quad (2.6)$$

借着等价性假设， $m_i = m_g$ ，我们可以获得以定量的方式测量力的方法。1kg 的重量被认为具有 1kg 乘以 9.80m/s^2 ，或 10N 的力。在厘米-克-秒的系统中，1g 的质量在地球表面有 $1\text{dyn}^\ominus$ （达因）的重力作用在其上。重力加速度常数在公制测量系统中为 9.8m/s^2 。

在英制单位系统中，重力加速度 g 等于 $32\text{ft/s}^2^\ominus$ （英尺每二次方秒），在公制系统中， $g = 9.8\text{m/s}^2$ 。借着观察上面的定义，我们看到力的量纲是

$$F = mLt^{-2} \quad (2.7)$$

这个力的单位是否对所有形态的力，包括电力和磁力都适用呢？答案显然是“是的”。伴随着我们对能量讨论的展开，我们将在需要的时候，研究这些形式的力。

再回到主题，我们来看看能量的概念是怎样探究的，以及一个量化可用的定义是怎样产生的。物理学中关系公式的表达都涉及许多数学技巧。某些这类操作甚至可能偶尔像是在运用自我欺骗的手法，来针对所提出的问题得到渴望的答案。

$\ominus$ $1\text{dyn} = 10^{-5}\text{N}$

$\ominus$ $1\text{ft/s}^2 = 0.3048\text{m/s}^2$

例如，我们非常熟悉的动能表达式 $\frac{1}{2}mv^2$ ，其推导就很有意思。质量 m 的运动物体的能量怎么会是速度与动量 mv 的乘积呢？还有，因子 $1/2$ 是从哪里来的？

我们来回顾能量或功的概念是怎样在式 (2.1) 中被定义为力与距离的标量积的。在此，我们不会更多质疑这步大胆的跳跃是否合理，所要做的是使这个概念定量化。

如果力被定义为物体质量与物体因力作用而产生的加速度的乘积，就像在式 (2.2) 所表达的，那么，物体移动一段极小的距离所产生的能量 E 的增值 dE ，可以表示为

$$dE = Fdx = madx = m \frac{d^2x}{dt^2} dx \quad (2.8)$$

式中，加速度 a 是距离对时间的二阶导数。

如果我们接受力乘以距离的前提假设，到目前为止一切都还不错。在常力或变力作用下，物体移动一段距离 x ，会产生一定量值的能量改变，为了获得这个能量的表达式，我们现在需要对距离积分。

$$E = \int Fdx = m \int \frac{d^2x}{dt^2} dx \quad (2.9)$$

因为加速度是速度 v 的一阶导数，我们用 dv/dt 来代替式 (2.8) 中的加速度，得到

$$E = m \int \frac{dv}{dt} dx \quad (2.10)$$

如果将分母 dt 项挪到 dx 的下面，我们可以获得积分号下的另一个速度项，积分后得到

$$E = m \int dv \frac{dx}{dt} = m \int v dv = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.11)$$

这就是被广泛接受的移动物体的瞬时动能表达式。

能量定义的问题是以一种实用主义的方式来处理的。我们知道提起重物需要做我们通常所谓的功，而重物被提起后可以转化为其他形式的有用功，例如转动桨轮，碾磨谷物，驱动木质工具。

2.2 能量源

我们现在所了解的，基本上只有四种“主要”能量源。我们知道，所有其他能量都是从一个源头发展出来的，那个源头就是原子核。这可能是个哲学议题，是个接近原始起因的问题。那个问题也许是无法回答的，而且也与本书的论

题无关。为了满足世界范围内对能量日益增长的需求，在发掘和发展替代能源过程中，通俗文学和大众讨论中存在着一些含糊不清的观念，我们只会对此做些澄清。

事实上，我们对起因和效应都所知甚少，例如，我们不清楚电磁辐射是原子核（亚原子）现象的结果，还是它的起因。不管怎样，我们在地球上全部的宏观获益都来自阳光及其附带收益，以及原子核反应系统。尽管有各种令人欣喜的推测，地球上可用的能量源只能归纳为下面几类：

- 原子核（以辐射的形式来自太阳）
- 原子核（基于地上反应堆的形式来产生蒸汽动力）
- 引力（因月球围绕地球运动而产生的潮汐）

我们使用各类其他的物质和方法作为动力源或能量，例如煤炭、石油、木材、风、水电等。但如果我们简单地追溯它们的本源，那么很显然，它们都是上面所说的三个能量源的不同表现形式。比如说，水电能和风能本质上是太阳能的不同表现形式。因太阳加热，水从海拔低的地方蒸发至海拔高的地方，通过降雨汇聚到水库，产生电力。类似地，因太阳的热量在地面不同区域引起气流，这些气流在水平方向快速流动，形成了风，可以用来驱动风车。

燃烧煤炭或石油使各种热机运转，也只是利用很久以前在地球表面照射了很长一段时间的太阳能。这些能量来源终将会耗尽，尤其是各地的人都在以越来越快的速度来消耗它们。人们所宣传的新能源或替代能源的寻找，需要以更清楚的表达方式来确定。如果所谓的“发现和发展替代能源”实际上是要发现某种不同于太阳能或原子核能的能源，那么这类声称就是误导人的（如果我们不称之为错误的话）。我们依据科学所知道的都是清楚明确的，寻找未被识别的可用能量的供应，几乎就像在寻找人们从来没有看过的颜色，这简直是不可能完成的任务。

寻找新的、未被识别的能量来源，意味着发现一个新的自然界现象。这类的发现其实发生过，但很少是借助于设计好的或系统化的搜寻。新技术的发展只能是在新发现出现之后。19 世纪末，因放在铀盐附近的摄影感光底片显现出曝光的迹象，亨利·贝克勒尔（Henri Becquerel）偶然发现了放射性。在很短一段时间内经过一系列实验，其他研究者，如居里夫人，将放射物从沥青混合物中分离了出来。而几乎同时，伦琴（Roentgen）发现，当阴极射线管的阳极被高速电子撞击时，就会有射线发出，他称之为 X 射线。所有这些都暗示物质具有更为复杂的结构。然后，其他人，例如玻尔（Bohr）和卢瑟福（Rutherford）开始提出假说和模型，来解释这些实验室的新发现。

如果没有这些发现，我们可能就不会有关于核反应过程的知识，也不会懂得如何实际利用原子内部巨大的能量。除非有某个新现象的实验证据，或者至少有

一个切合实际的理论，否则漫无目标地寻找某个可能不存在的东西是没有任何意义的，而且即使它存在，我们也不知道去寻找什么。发展新能源的想法是无意义的，除非我们的意图是设计筹划，使我们已经知道的那些资源能够更方便有效地被利用。同时，在地球上用尽放射性同位素和化石燃料之前，也许会有某些新的东西出现。

在真正的新能源出现之前，我们似乎只能利用现在所知道的能源系统无数变化的形式。

第 3 章 转换与存储

在我们的社会中，能源存储正在成为越来越突出的问题。像石油这样的化石燃料不只在某些地方越来越少，而且越来越难得到，越来越贵。大多数国家都在努力提供尽可能多的化石燃料以外的能源形式。石油制品对西方国家的巨大进步起了很大的作用。从 20 世纪开始，石油制品推动了铁路、飞机、大型越洋轮船和汽车的发展。据我们所知，没有任何其他燃烧类型的燃料可以与石油相比，酒精或许是个例外。然而，我们很快意识到，对于便携式能源不断增加的需求，酒精并不是实际的解决方法。

在这里，我们会简略评述一下很多现有的具有竞争力的次级能源机制的角色和优点，包括从压缩空气、飞轮到电化学电池。看上去电化学电池仍然是最有前途的储能方式，这可能也是它吸引人的原因。长时间使用某种方式而不是另一种方式储能有很多实际需要考虑的因素，在这些因素中，费用或许是最重要的。其他还需要考虑到安全性、可用性、可靠性等。

不幸的是，大自然并没有给我们提供很多不贵的、可靠的、安全的、随时可以用的存储有用能源的选择。

为了更集中注意力，我们把能源分为两类，分别为首要的和次要的。实际上，严格地讲，所有能源都来自于同一种源头。次要能源是把一种或几种主要能源存储起来备用的地方或是装置。

下面的内容会介绍并比较各种由自然提供的储能机制，并利用现代技术使其储能成为可能。之后一部分是电化学系统，我们会集中精力于最有应用前景的氧化还原设备。再之后，我们会详细介绍系统的性能、电化学、制造方法和测试。

首先，为了建立坚实的基础，在对将氧化还原电池作为实用设备进行论证的同时，我已经介绍了物理背景。

本书介绍了特别的一类大型能量存储设备。在这里，大型指的是把超过 $1\text{kW} \cdot \text{h}$ 的能量存储在一个单元或是一组能量单元里。我们主要感兴趣的一类是可逆转的电化学电池。我们在日常生活中熟悉的电池包括碱性电池、锂离子电池和无处不在的铅酸电池，既然都不是好的候选者，我们就不再加以叙述。我们只会讨论那些能用于太阳能、风能、负载均衡和应急电源的次级电池。

在自然界中，以多种形式存储热量对于所有的过程和生命本身都是至关重要的。当我们探索这些索程和它们的重要性时，就会逐渐观测到一些东西，获得启发，并得出一些重要的结论。

不幸的是，自然并不很与我们合作来提供多种我们期望和需要特性的材料，如廉价的、安全的、容易得到的、在水性溶剂中具有好的电化学表现的，以及大的能量和功率密度使存储系统可以简单实用的材料。

所有的储能应用和形式都可以分为一类或是几类。当然，如果我们希望驱动便携式工具或是电动汽车，我们根本用不上一个水电站。然而，如果我们把水电站产生的能源存在一个电池里，这样就很实际了。这个例子说明了能源存储便携性和可移动性的原因。在第二个例子里，我们需要在白天存储太阳能，晚上用来照明等。在很多情况下，方便的因素得不到满足——方便指的是能源产生的时间与需要应用的时间一致。

这里必须指出，当我们提到能量时，我们指的是经典力学的“做功的能力”力×距离。该种能力从一种能源形式被转移至另外一种装置中存储起来。

把能量按某种形式存储起来以便日后使用不只对人类很重要，对其他形式的生命也很重要。把能量存储在化学结构中，如碳水化合物，使生命得以生存。

我们把所熟悉的较简单的能量存储形式列于表 3.1 和表 3.2 中并加以分类，以区分其来源和所涉及的物理过程。

表 3.1 近来和很久以前的“自然”过程累计的能源

能源	形成过程
风能	延迟的太阳能,它是阳光照射热量不均匀造成的
水力能	延迟的太阳能,蒸发、凝结、下雨
照射太阳能	立刻可使用的太阳能,可以转换成热能或是光伏
潮汐	月亮引力,地球和月球的相对运动
地热	地球形成(压缩)的剩余热能
核能	起初物质形成的剩余部分
化石燃料	有机物质沉积的累积转化(延迟的太阳能)
有机燃料	木头、碳水化合物气体(延迟的太阳能)

表 3.2 人造能量存储机制（热量以外的）

金属压力	钢弹簧
塑料变形	橡皮筋
重量升高	撞击器件、时钟
压缩气体	二氧化碳或压缩空气驱动器件
化学反应	火药和爆炸混合物
运动的质量	飞轮、旋转的质量、线性高速撞击
电化学	电池、燃料电池

因为读者通常知道，也熟悉上面的能源，我们不需要为每个过程和机制给出例子。很有趣的是，工业界和商业界消耗的最大部分能量来自于“自然”能源。对于大多数的应用，化石燃料可用的能量密度比其他与其竞争的人造能源要高很多——不包括核能。

我们回到一个不太难懂的领域，下面是介绍的大纲，列举了如下主要的题目：

1) 首要能源——在一个大的宇宙的尺度，首要能源局限于核能和引力能。就我们所知，其他形式的能源都是这两种首要能源的结果。这两种能源人类都没有能力控制。

2) 次级能源——我们很有必要来定义什么是“次级”。通常这种定义包含了一些存储过程，我们也可以控制那些相关的得到过程。

3) 转化过程——这些设备使我们能把一种能量转换成另一种能量。

3.1 太阳能的可用性

这个解释是比较从光伏转换的太阳能和从电厂燃烧可燃燃料（如酒精）转化的太阳能。

在发动机里燃烧 1USgal[⊖]（加仑）的汽油产生大约 36kW·h 的能量。汽车发动机将热能转化为机械能输出的效率最高约为 20%。因此，如果有高效率的电动机来代替发动机，我们每天至少需要 36kW·h/USgal × 5 亿 USgal 的 20% 的能量。这个数字相当于每天从阳光中得到 36 亿 kW·h 的能量。

另外，如果转换效率是 100%，我们需要 5000mile²[⊖]（平方英里）的面积来提供等效的汽油。不幸的是，考虑到转换的损失，我们不得不再乘以 10。这样我们就总共需要 50000mile² 的面积。然而，下面的问题依然存在：我们如何用太阳能驱动汽车却不需要存储？

因为质疑太阳能的局限性，它的实用性和价格是否适合电力工业和居民住宅应用已经成为广泛的考量。我们简单估计一下每单位面积可用的太阳能（尤其是能被收集转换成电力的）就会发现，即使不是大量需求能源的商业方面也要用大量的土地来收集太阳能。

现在人们广泛期待使用太阳能来代替“常规”能源，然而下面的计算将使这一切前景黯淡。不管怎么说，随着未来能源需求的增加，供能的问题将会越来越严重。除了石油和煤炭，现在还没有其他符合实际的答案。核能加上便宜可靠的能量存储设备（如电池）可以成为油电混合动力车辆的选择。这样的车需要合理

⊖ 1USgal = 3.78541 dm³

⊖ 1mile² = 2 589 988.11 m²。

设计, 一次充电后至少可行驶 200mile[⊖] (英里)。

以北美大陆的中部为例, 并且使用简单的近似。在赤道正午无云的时候 (阳光垂直照射), 入射太阳能的表面密度约为 $0.12 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 。因为只有半天的时间有阳光 (大约 10h 的有用时间), 所以能量密度减少至每天 $1.2 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 。

因为地球绕着自转轴旋转, 所以太阳的辐射相对于垂直入射有个角度。因此, 我们简单以一个 50% 的因子来近似。这样, 24h 的能量密度减少至 $0.6 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 。

上面每天每单位面积的能量变为 $0.6 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{cm}^2 = 3.6 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{in}^2$ [⊖] (平方英寸), 或者 $3.6 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{in}^2 = 500 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{ft}^2$ 。因为每英里大约有 5300ft, 从每平方英里可以得到 $5300\text{ft} \times 5300\text{ft} \times 500 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{ft}^2 = 28 \times 10^6 \times 500 \text{ W} \cdot \text{h}$, 或者在赤道的任何一个晴天, 每平方英里有 150 亿 $\text{W} \cdot \text{h}$ 能量。

在美国的中纬度地区, 我们需要除以 2, 使得总共能量等于每天每平方英里 70 亿 $\text{W} \cdot \text{h}$ 。

现在, 让我们再来看看美国国内每天或每年能量需求到底有多少。根据“Globilis”网站的数据, 2002 年, 全年产生和消耗的能量是 4 万亿 $\text{W} \cdot \text{h}$, 折合每天耗能 100 亿 $\text{W} \cdot \text{h}$ 。

如果要产生这么多的能量 (假设太阳能的转换效率为 100%), 需要 1400mile² 的面积。目前, 光伏太阳能的转换效率为 10% ~ 20%。使用这样低效的数据, 我们则需要 7000 ~ 14000mile² 的面积来产生美国现在所需的所有电能。想象这样一个太阳能收集场地需要多少的维护和道路。仅仅为了保持半导体和收集器表面的清洁及维修就需要大量的工作。

现在来考虑汽油的情况。美国每天使用大约 21 兆桶汽油 (2007 年)。炼油厂的成品汽油大约为每桶 20USgal。这意味着每天需要使用 4 亿 USgal 的汽油——一个天文数字。

问题仍然没有解决。另外, 我们还需要把可用的能量存储起来, 使它们成为便携式的, 这样在需求高峰的时候就可以使用它们。

现在, 考虑到玉米是酒精的来源。美国农业部的数据显示, 每英亩[⊖]土地每 6 个月的周期可以生产约 150 蒲式耳[Ⓔ]。一个蒲式耳的玉米能够产生 2.5 ~ 3USgal 的酒精。酒精与汽油比, 只有一半的能量。因此, 每英亩的玉米地, 我们可以得到约 200USgal 的等效汽油。

⊖ 1mile = 1609.344m。

⊖ $1\text{in}^2 = 6.4516 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ 。

⊖ 1 英亩 (acre) = 4046.86m²。

Ⓔ 1 蒲式耳 (指美蒲式耳 bu) = 35.239dm³。

我们再回到上面汽油的消耗量。如果美国每天消耗 4 亿 USgal，乘以 300 天，那么整个国家每年会消耗约 1200 亿 USgal 的汽油。考虑到玉米生产酒精的亩产，我们几乎需要 6 亿英亩的农田。

1mile² 等于 700 英亩。考虑到转换因子，在理想情况下，我们大约需要 90 万 mile² 的农田——这里还没有考虑到道路、房子、肥料和机械等。这一切很难让人鼓舞。

3.2 转换过程

下面是把一种形式的能量转换成另一种形式能量的非机械方法。这是一个简单的用机械发电的例子：在发电机里，将一个电导体移过磁场。这节会概述几种众所周知的把其他形式的能量转换成电能的方法。

3.2.1 光伏转换过程

光伏过程可以通过 p-n 节直接把光能（光子）转换成电能（电压和电流）。电子的动能被大大提升，穿过 p-n 节后即会产生电压，光伏半导体截面如图 3.1 所示。

其转换效率超过 20%，成本大约是每千瓦 1 万美元。薄膜造价虽然低一些，但效率也低。

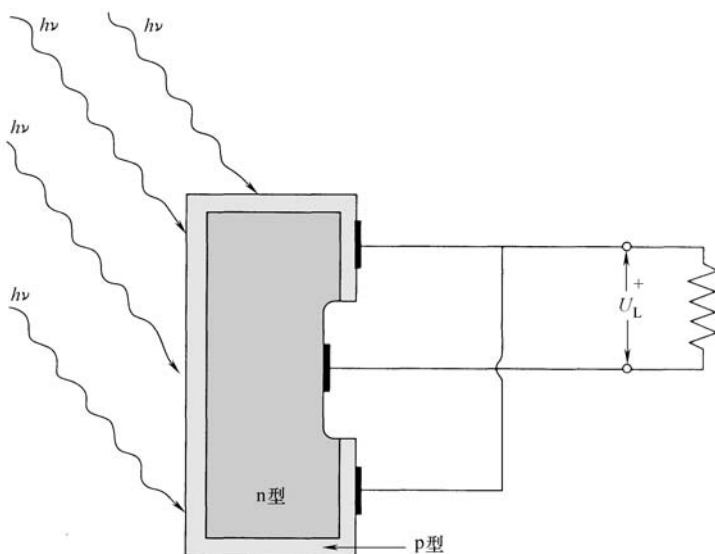


图 3.1 光伏半导体截面

3.2.2 热电效应：泽贝克（Seebeck）效应和佩尔捷（Peltier）效应

我们一直在寻找低热导率、高电导率和高泽贝克系数的材料。像碲化铋这样

的材料如果持续工作在高温下，会保持高的转换效率，因此可被用作热电泵（冷却设备）。但不幸的是，它们的电接触点退化，材料在结构中扩散，融化点都会妨碍它们的应用。

从热结合点到冷结合点传输过程中的热损耗导致转换效率下降。传输路径上的电阻，引起焦耳热，使效率进一步降低。尽管这些器件没有可移动的部分，很吸引人，但除非是一些要求惰性和长寿命的应用场合，否则我们不会使用它们。此外，这类设备受永远存在的卡诺效率局限，这是所有热机都会遇到的问题。从热能到电能的转换效率是 12% ~ 18%。

每单位时间注入或流出热电结合点的热能 Q 可以表达为

$$i\pi = \frac{dQ}{dt} = \text{电流} \times \text{佩尔捷电压}$$

(3.1)

泽贝克效应在很多方面均有所应用，它最常见的用途是在热电偶中测量温度。用于温度测量的金属合金通常根据它们的热电系数和在高温下的稳定性来进行选用。镍铝合金或铁康铜材料电偶非常普遍。泽贝克系数非常依赖于工作温度范围和材料的选择，半导体热电偶示意图如图 3.2 所示。

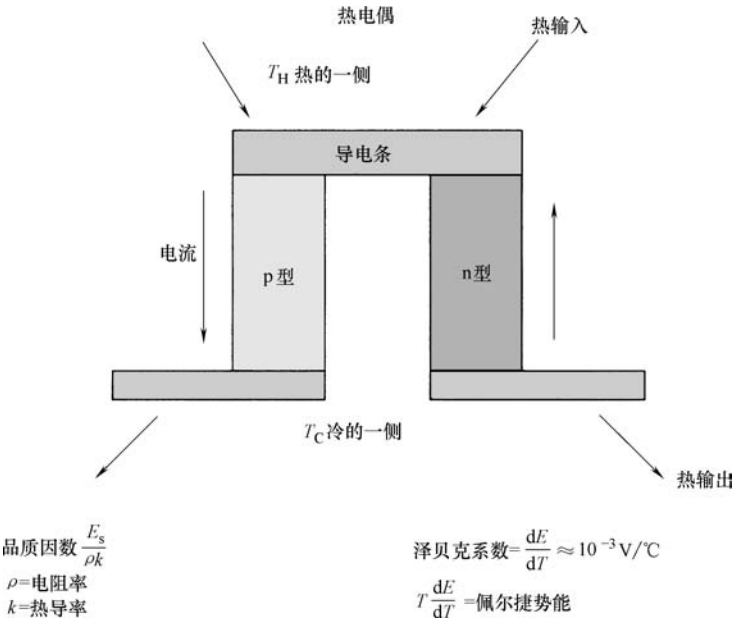


图 3.2 半导体热电偶

3.2.3 多个 P-N 电池结构的热流动

对于一群平行的结合点，我们需要分别把热量传给各热结合点，并且把热量传出冷结合点，同时还要保证电流能够串联流过。有时，这看起来是有些难度的

工程和材料应用问题。

多个热电偶的连接如图 3.3 所示。

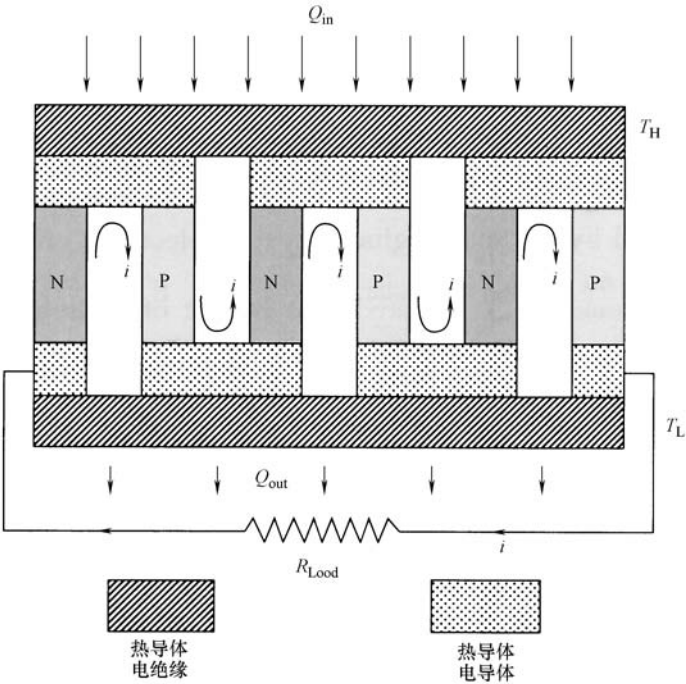


图 3.3 多个热电偶连接——热电堆（源自：Introduction to energy technology, Ann Arbor Science, 1976）

一般来说，我们期望半导体材料有很大的佩尔捷势能、低热导和高电导。不幸的是，因为过程的物理机制，这些性质可能是彼此排斥的。

举例说，当温差为 300℃ 时，每个 p-n 节的输出为 0.05V。

3.2.4 早期热电偶发电机的例子

热能转换系统是 19 世纪中期发明的。当时只有限地用于一些通信系统。有记录表明，爱迪生曾经用非常大的金属合金电线节阵列做过实验，将其包裹在富兰克林暖炉的外面来产生可感受到的电能。在更近些时候，俄罗斯制造了很多类似的器件来广播新闻，并向其没有其他电力来源的偏远地区提供电能，以使得他们能收听广播，如图 3.4 所示。

3.2.5 热电子转换器

热电子转换器理论上的转换效率大约为 75%，实际的效率大约为 15%，发出热电子的温度大约为 1600 ~ 2000℃。

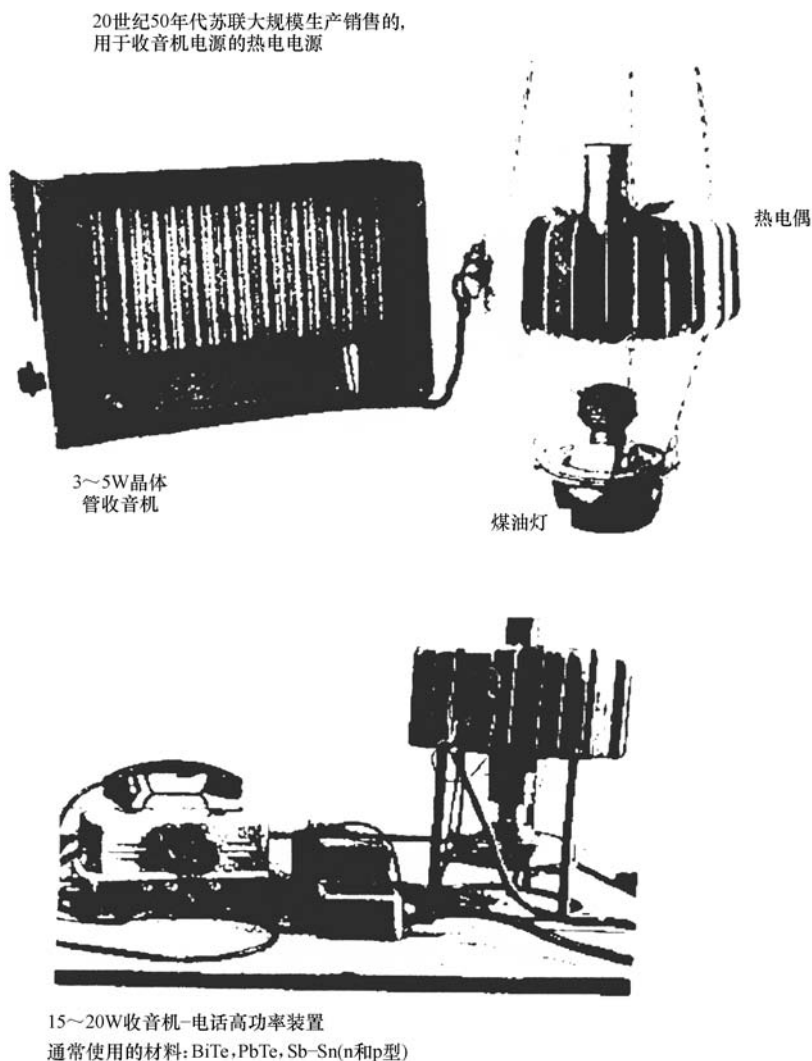


图 3.4 俄罗斯偏远地区用来驱动收音机的电源和煤油灯
(源自: *Semiconductor thermoelements, and cooling*, by A. I. Joffe, USSR, 1956)

这种器件的名字可能会让人产生误解,它是通过将处于真空中的金属表面导电带内的电子“煮沸”,来将热能转换成电能的。这种方法的缺点是它的寿命,特别是发射极的寿命热电子转换器的演示如图 3.5 所示。

3.2.6 热电偶转换

热电偶转换是直接把温度梯度转换成电势梯度的过程。图 3.6 是一个对称电池的例子,它使用了吉布斯-亥姆霍兹 (Gibbs-Helmholz) 关系式。对于热电偶转换, $dE/$

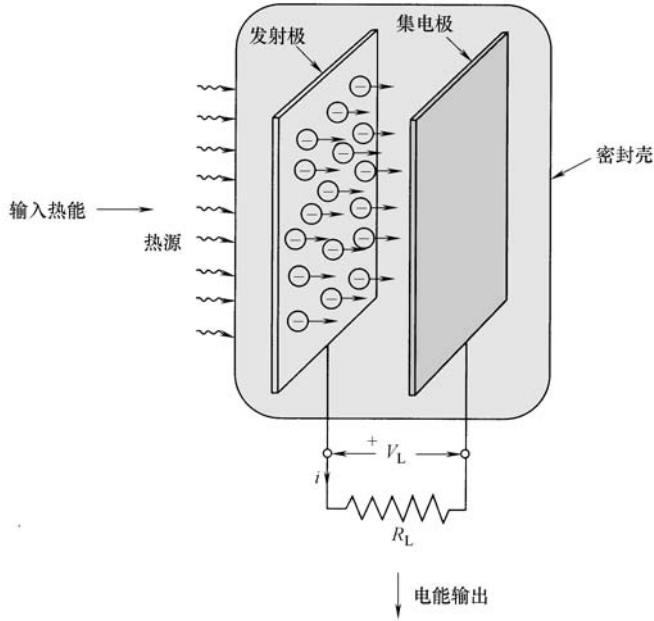


图 3.5 一个热电子转换器的演示

dT 约为 $0.01\text{V}/^\circ\text{C}$ ，效率大约为 15%。温度范围较冷的一侧 140°C ，热的一侧 350°C 。

还有另外一种机制不需要移动任何机械部件，或是增加其他复杂性，就可以把热能直接转换成电能形式。如同热电效应一样，在化学中有一个类似的效应被称为热电偶效应，是由吉布斯-亥姆霍兹方程表达的。第一次看的时候，可能会误认为这是另外一种物质的综合特性。然而，仔细检查后，我们可以看到物质的电势/温度性能定量地依赖于物质材料本身。换句话说，形成的自由能是温度的函数。

表达焓 H 和自由能变化 ΔF 与自由能随着温度变化的关系式是

$$\Delta F = \Delta H + T \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_p \quad (3.2)$$

其中假设压力是常数。自由能的等效可以被放入电压项和电荷量，例如

$$\Delta F = -nF_f E \quad (3.3)$$

式中， E 的单位是 V； F_f 是法拉第常数，等效于 965000C ； n 是离子中的电量。

因此，我们有了下面的方程，来表达电化学电势随温度变化的函数

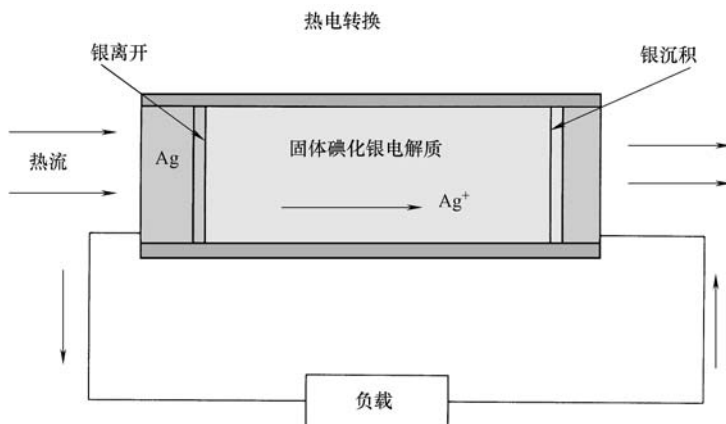
$$nF_f T \frac{\partial E}{\partial T} = \Delta H + nF_f E \quad (3.4)$$

或者

$$\partial E / \partial T = \Delta H / nF_f T + E / T \quad (3.5)$$

把最后的关系式用于图 3.6 所示使用银/碘化银电极的对称“热电偶电池”。在平均温度 300°C ， dE/dT 的值可以从焓的数据估计出来。焓的值可以从 The

Chemical Rubber Publishing Co 出版的 *Handbook of Chemistry and Physics* 中查到。



局限性:

效率低, 约为15%~20%

在极性转换成为必需之前的工作时间短

不规则的银聚集导致周期寿命缩短

与半导体热电偶相比它的优势在于具有非常高的耦合电压

dE/dT 约为 $10^{-2} \text{ V/}^\circ\text{C}$

图 3.6 使用碘化银电解质的热电偶电池

很多年前, 有人尝试用固体碘化银 AgI 做电解质, 制成热电偶电池。因为这种化合物作电解质时, 电离子的阻抗在可用的范围内, 并且电压随温度的变化率也非常高, 所以它的这些特性决定了它可以用在这些应用中。有些数据显示在了图 3.6 中。

3.3 存储过程

3.3.1 氧化还原满流电解液系统

电能按可逆电化学过程, 通过化学形式来存储已经得到广泛应用。目前使用的电化学电偶(电池)的局限性主要在于其在货架上的保存寿命和在工作周期中的使用寿命, 以及它们的能量密度和供能能力。对于固定不动的应用场合, 能量和功率密度不是最重要的, 它们的转换效率、成本和工作寿命更为重要。

这里是在技术上讲解电化学电池, 它储能依靠的是同一种化学物质在不同电极之间的浓度差。它的电势差很低, 避免了在充电时发生电解水现象, 在电极处形成氢气和氧气。因此, 我们可以制造不需要维护的封闭系统。既然电池在化学上是对称的, 它的周期寿命将会无限的长。

我们在能量电池中可以使用的几个基本电化学反应之一，同时又对电极和电池结构材料没有害处的是



我们会介绍这种储能系统，并且与其他的方法进行比较，它们是很多空间应用的候选。

这里关于能量存储的技术展示是为了那些将可靠性和寿命作为主要考虑因素的应用。在那些情况里，主要能源是由太阳能、风能、潮汐能，甚至是内燃机发出的，我们需要把它们存储一段时间。当有需求的时候，再使用这些能源。这里推荐的电化学反应是对称电池，是一个很吸引人的选择。

我们也会简单评述一下更有竞争力系统的性能。我们还会做电池电化学反应、输送过程和电池性能的相关介绍。

3.3.2 满流和静态电解液系统的比较

有两种电解液而且所有试剂都是液体的氧化还原电池可以设计成静态电解液系统，也可以设计成满流电解液系统。在第一种情形中，电解液像在普通电池中一样被分在它们各自的隔箱里（正的和负的由薄膜或是势垒分隔开）。图 3.7 显示了这样一个基本的设计。

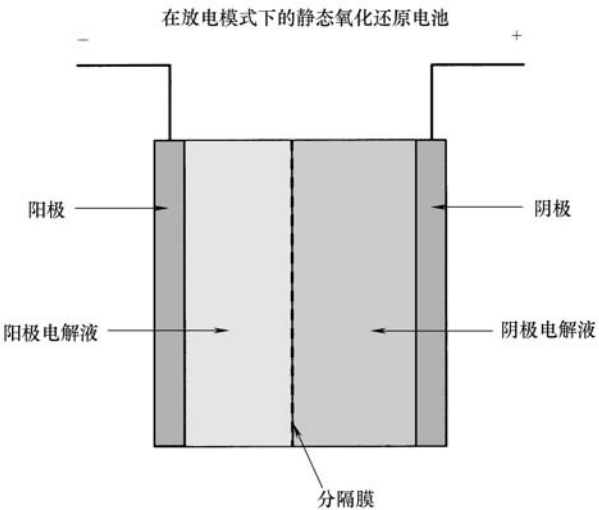


图 3.7 固定电解质氧化还原电池

静态电解液形式的氧化还原电池的优点是设计简单，没有移动的机械部件，并且容易密封。然而，任何一种电池的能量和功率密度设计均要折中，因为电池内电极的距离会影响到库仑容量和电池内阻，还有放电时反应物的可用性。另外，因为离子和分子会扩散穿过分隔膜，电荷保留时间会很短。

在图 3.8 和图 3.9 显示的满流结构中，两种电解液可以通过适当的聚合管和泵从储液箱循环流进流出电池的隔箱。

这种设计的优点如下：

- 无限长的充电保持时间。
- 在大的电池阵列中没有电池不平衡问题。
- 通过排出电解液就可以关闭电系统。
- 在系统设计中，能量储存和功率输送参数可以分开。
- 通过更换电解液可以用化学方法重新充电。
- 可以用一个外接设备为电解液充电。

在一些应用中，满流氧化还原反应的优点也是突出特点，胜过了必须用附加设备的复杂性和机制。

为了实现次级电池的长寿命，一个发展方向就是使用总在溶剂里面的反应物。换句话说，就是在能量存储过程中没有沉积、去除，或是成分变化，或是固体试剂在电极表面的结构变化。我们只有很少几个可选的化学成分具有所有这些必要的特性来实现电化学过程。这些候选的化学成分列于本书第 5 章。事实上，所有的材料加在一起都有一个缺点，那就是在相反的电极要用不同的材料。再者，这些试剂都在溶剂中，不可避免会有阴极材料迁移到阳极区域，反之亦然。在大多数情形下，没有直接的办法把这些不需要的成分从电解液中转移到它原来的地方。

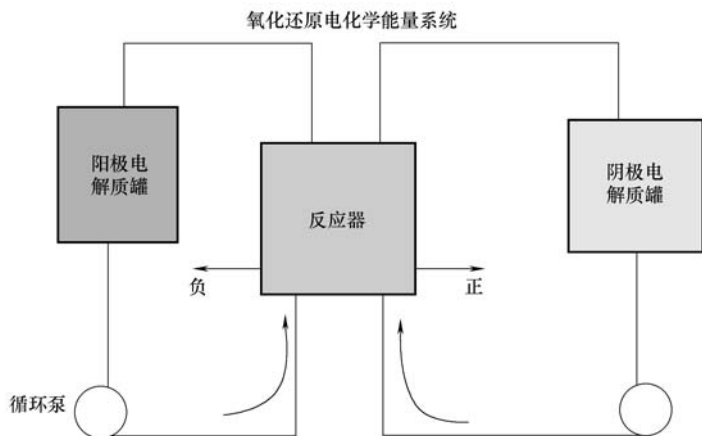


图 3.8 满流电解液氧化还原电池系统

铬/铁电偶就是氧化还原电池的一个例子，其中铬和铁的氯化物分别在阴极和阳极的隔室里。因为参与发电过程的粒子都是带正电的，一旦有铬扩散到电池中铁一侧，就会完全失去。这种离子的转移会使电解液逐渐退化，电池也将会停

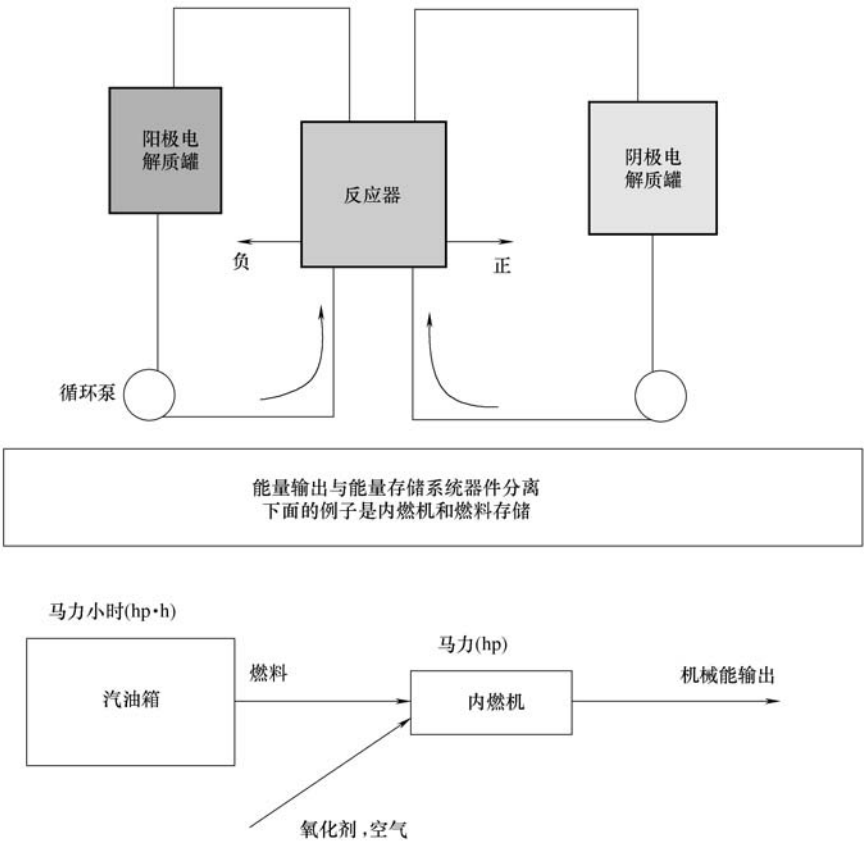


图 3.9 功率/能量分离与内燃机系统的比较

止工作直到有新的电解液从外界引入。

另外一个氧化还原系统的例子使用了硫/溴电偶，最早是 TRL 公司为 National Power PLC 开发的。这也是由不同材料制成的电偶，寿命周期受到有害的硫离子从电池的负侧扩散到溴所在的正侧的影响。使用阳离子膜（通常是 NAFION）来有效地分隔电解质，可以大大延长其寿命。但是，为了保证性能，我们还必须定时用化学方法处理电解质。

目前只有一种氧化还原反应使用同一种化学种类来储能，这就是正在开发的钒离子氧化还原反应（在澳大利亚新那威尔士大学）。为了能在一个工作电池里实现两侧都有同样的化学试剂，在极性溶液，例如水中必须要有至少三种氧化态的阳离子或阴离子。钒是唯一一种各种性能均可以满足要求的元素。图 3.10 所示为现在正在从事的，用于负载均衡的循环电解质设计。

原则上讲，电解质应该有无限长的寿命，因为钒离子在电池的两侧，并且任何不需要的扩散都可以在充电时通过电转移方法来修正。然而，这里有些局限，

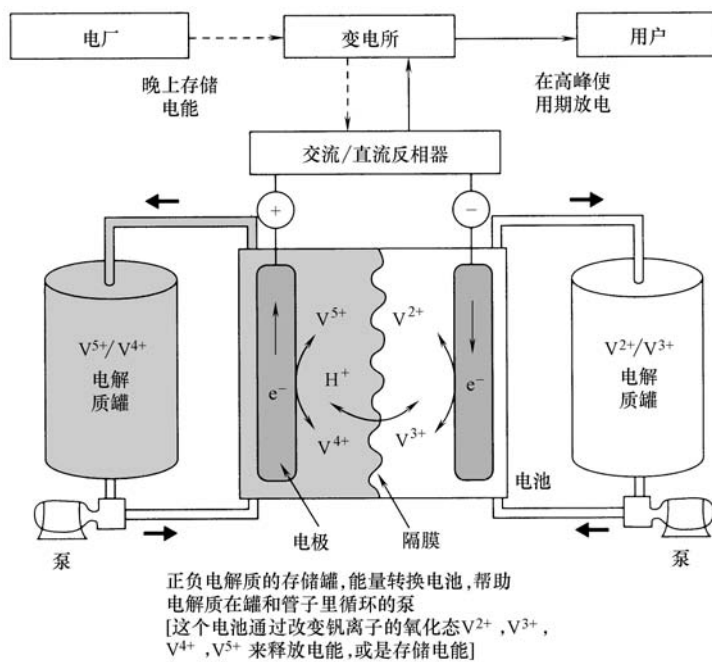


图 3.10 钒离子氧化还原电池示意图

①成本高；②电解质的维护；③氢的演变和失效的密封；④在水中材料的水溶性对能量密度的限制。

第 4 章 能量存储的实用目的

4.1 存储的需求

尽管将电化学电池应用于长期、大容量的场合，甚至是汽车推进动力的结果都让人感到失望，但它们因结构简单，直接以电的形式输出能量而仍然在一些领域受人喜爱，包括从小型汽车到电脑电源。然而，几乎没有一个电化学系统（除了我们熟悉的铅酸电池）被广泛应用于实际。在大多数情况下，它们都处在工程技术原型阶段，或是公共支持计划的演示项目。

在最近几十年，公众把大量注意力和支持都放在了能源上，且主要是在它的来源或生产方面，例如风、太阳能、甲醇燃料等。相对来说，很少的精力被用在能量存储方面。实际上，我们面临的很多问题可以通过有效的能源存储来解决。使用者经常可以得到能源，但却不是在他们需要的时间和地点。

通常，在一种产品显示出具有工业和商业应用前景之前，都不会得到商业企业的支持，因为它们要求在可预测的未来从投资中得到回报。最近一个例外的情況是锂离子技术，或是以聚合物为基础的技术，它们被大量用于便携式设备，如电脑、导航设备、相机等，它们也被用作混合电动车的辅助电源。尽管它的寿命有限，成本也很高，但是它在其他电池不能应用的领域取得了进展。

让我们简单看一下整个能源的情形，目前关于这方面并没有太多科学的讨论，更广泛的观点不只包含存储问题，还包含主要能源的各种问题。实际上，我们没有多少选择的余地。从非常实际的观点来看，只有两种主要的能源，即太阳能和核能。（我们在以后的章节中还会有更多讨论。）

近来，关于环境和能源的主要讨论都支持替代能源，那么什么是替代能源呢？不幸的是，目前我们只知道很少几种宝贵的可替代能源可以来“解决世界的能源问题”。在第 5 章，我们会仔细考察这些选项。目前为止，我们能选择的可以总结为化石燃料（石油产品）过程和核燃料过程。其他的像风能、太阳能光伏、地热和潮汐等，最多也只是补充性能源，因为考虑到我们现在对能源的需求量巨大，而且在全球范围内消耗量还会持续增加。我们已经不像 1900 年以前的西方文明，每个人只使用一个人力或一个马力的水平。现在，每个人要支配有成百上千马力的机器设备。为了支持现在西方国家享受的旅游住宿水平、舒适生活和方便条件，需要有更多可利用的能源。同时，我们的石油储备在减少，因为

它们是有限的（在地球上并没有新的油田产生，来满足现在的使用速率），而需求却在增加。

目前，除太阳热能以外，风能和光伏太阳能只能为用户提供一小部分间歇的，又通常是无法预测的能源。我们也没有大型、实用并且经济的方法来存储大量的能源，使它们的广泛使用成为现实。在大多数情形下，风车和太阳能收集阵列的输出被连接到附近的公用电网上，用连续的形式来“平衡”功率。

我们当然不希望我们的电器只在太阳照射很充足，或是风力足够大的情况下工作。因此，我们必须在能源产出超过我们的需求时，把它们存储起来，或者当风很大的时候，我们把过量的风力电能卖给电网，当我们所在地的风能不能满足我们的家、办公室或是工厂需要时，再买回一些。这种情况不可避免地每件事和输电线连在了一起。这样的限制减少了可以有效使用替代能源的地方。所以，如果没有存储设备，偏远、相对孤立地区的风能或太阳能就不会得到有效利用。

上面所有的作为辅助能源都是不错的，或许可以减少化石燃料的使用和依赖。然而，除非我们大幅度改变在世界更文明富裕部分的生活方式，否则这些措施将不能够解决我们未来对能源的整体需求。到目前为止，普遍适用的只有化石燃料和核燃料两种能源。核能和水能几乎可以满足我们所有非移动设备的需求。然而，便携式核能源只局限于大型的交通工具，如在大洋中的轮船。现在有很多关于开发核能飞机和大型陆地交通工具的猜测。不幸的是，可裂变物质的临界质量、控制、安全、辐射和保护大大限制了它在运输方面的应用。当然，我们不能期待街上的公共汽车和私人汽车也靠这种方式供能。

这样，尽管有广泛使用的核能发电设备，我们仍要面对该如何给各种车辆和工业设备供能的问题。是否应该使用汽油、柴油或是丙烷？或许吧，但也许在不太远的未来，科学可以发现一种新的便携式能源或是一种完全不同的发电方法，就像在1900年之前，核能还是不可想象的。当时对于原子核的认识，以及相关的亚原子粒子物理学，伽玛辐射，相对论和量子力学还都不存在。因此，在那时以前都无法建设性地想到这些事情。同样的，如果我们掌握了关于宇宙自然的新知识，就可以有完全不同的方法来处理能源问题。还有，在我们现有的关于物质、能源、空间、时间的知识以外，也许没有其他可替代的能源。

如果有新的定性的方法来使用新的物理定律产生有用能源，满足我们的需求，而且如果我们能够及时找到，那么有限的化石燃料能够给予我们一些必要的过渡时间，使我们不致在短时间内大幅度地改变现有的生活方式。

然而，有效地存储能源会使所有主要能源可以用于多种应用，包括负载平衡。它使我们能够在不需要电线的情况下把能源从一个地方运送到另外一个地方。另外，电力驱动的汽车也可以变得实用。

把能源存储为可以直接使用的电的形式是最理想的，这区别于压缩空气。电池和一些形式的可再生燃料电池提供了这样的机会。它们能通过改变离子材料的氧化态来存储从一个发电源产生的电能。然后，它们可以在后续阶段将那些电能的主要部分直接以电的形式输出。

实际上，这样把能量从一种形式转化成另外一种形式的复杂性和低效率性都避免了。例如，转换机械组件的能量成为电能，诸如膨胀气体或是旋转飞轮，需要一个发电机和一个稳压器。电化学器件需要很少的辅助设备。尽管在大多数情况下需要电路来控制功率，或许还包括将交流电转换成直流电及再将直流电转换为交流电，但这种系统的简单性还是非常吸引人的。

4.2 对次级能源的需要

在很多情况下，将主要能源存储起来为了以后使用很重要。这对于那些主要能源是不可控，又多变，如透过大气照射到地球表面的太阳能辐射的情况尤为重要。

即使对于那些主要能源是可控的情况，诸如石油燃料驱动的汽轮机这类，我们也需要应付随机的，或是按计划的峰值功率突发增长。同样，在主要能源临时发生故障时，存储能源的能力能够为负载提供持续的电力供应。

图 4.1 演示了能源存储装置在总的能源系统中可以提供的多种功用。存储级可以有以下的作用：

- 提供不间断电力供应。
- 短暂提供超过主要能源的峰值功率。
- 当从电源输送来的功率不是恒定值时，可以起到平稳功率的作用。
- 可作为备用的紧急电源。

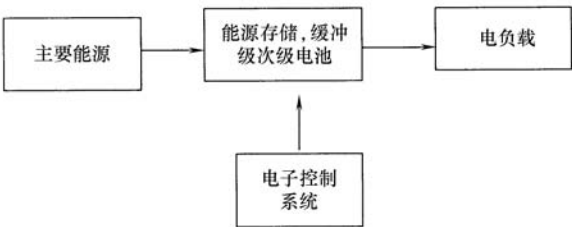


图 4.1 能源存储在一个完整能源系统中的作用

下面介绍能源及能源存储的比较和背景信息。

我们已经使用了，而且现在仍在使用大量的机制，来存储能源，使其成为可以从一个地方到另一个地方的便携式能源，或将其用于峰值和备用目的。

以下列举了最常用的方法，以及它们各自的能量密度和一般的应用领域。

表 4.1 次级能源，能量存储方法

方法	能量密度/(W · h/lb)	应用
弹簧	0.02	悬浮,触发器
超级电容	1	峰值功率
压缩气体	1 ~ 4	推进和起动
飞轮	4 ~ 7	峰值和间歇功率
电池	10 ~ 40	一般目的

当主要能源是电的时候，例如光伏收集器，我们已经证明次级电化学电池最有用，也最实用。也有一些情况，当主要能源是机械能时，飞轮是一种很实用的方法来平稳操作特性，但它的能量密度非常低。

电容也有很低的能量密度，但它们的使用问题是其具有急剧下降的放电曲线。为了获得即使是适度的电容量，也需要在非常高的电压下工作。

也有其他几种储能的方法，如超导磁铁和满流氧化还原电池，但它们无论是构造还是操作看起来都很复杂。到目前为止，这些选项并没有出现比常规系统更好的改进。尽管电化学电池提供了最简单的存储方式，但它们有自己的局限性和问题。它们的寿命比较短，成本高，能量和功率密度有限，这些缺点对于大能量存储广泛应用的影响，令人失望。到目前为止，锂离子电池和钒氧化还原系统处在应用的前沿，分别被用于发动机和负载均衡。

如果要开发替代能源，诸如太阳能和风能，必须要有某种实用的能源存储形式。这些替代能源（非化石能源）通常是不可预测的，并且依赖于天气情况和每天的时间，因此需要存储，或是与非常大的电网连接，以便分享和规划其中的负载和能源。如果没有某种形式的存储方式，单独的太阳能和风能系统都将不实用。

化石燃料给我们提供了主要能源，它代表我们这个社会能够运行的基础。石油衍生物能够提供比其他任何便携式能源高至少 10 倍的能量和功率密度。

在氢氧燃料电池里，主要能源通过产生氢气来存储起来，供电化学电池以后使用。氢气通过使用一种或其他几种主要能源来产生，例如水电、核能、太阳能等。它是一种便携式能源存储方式，可供热力发动机或是电化学燃料电池后续使用。

我们在这里着重强调，目前氧化还原类型的电化学系统可提供最有前景的解决方案，它可以在固定点存储大量的能量。它之所以有成功的前景是因为满流电池与固定电解液试剂电池相比，高度可控。氧化还原使电池不会产生不平衡问题，并且使其具有非常长的寿命成为可能。因为试剂是液体的，在电极上不会有固体的沉积。目前，唯一可能的竞争是将碳“液化”，用于内燃机的燃料。我们可以进一步猜想，有可能在一些主要的能源中心，如核电厂，通过一些过程，把

与有机碳水化合物相似的燃料人工制造出来。然而，即使这些能够投入实用，也好像是在遥远的未来。

4.3 我们熟悉的活动的不同能量要求

考察我们熟悉的一些活动所需要的能量会给我们提供很多有用的信息。这些都是我们每天熟悉的一些活动。以下所强调的我们熟悉活动的例证，可以使我们了解这些常见的工作所需要的能量和功率。

我们最常见的一个活动是扔球。一个硬式垒球的重量大约是 $0.5\text{ lbf}^{\ominus}$ （磅力），当一个有经验的成年人投掷时，其时速可以超过 $50 \sim 60\text{ mile/h}$ ，也有人报道是 80 mile/h 。假设球速为 60 mile/h ，相当于 $88\text{ ft/s}^{\ominus}$ （英尺每秒）。为了计算其动能，我们使用公式 $1/2mv^2$ ， m 也是用寸制单位。

估计投掷球所需能量和功率的练习如下

$$\begin{aligned}\text{动能} &= \frac{1}{2}mv^2 \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{0.5\text{ lbf}}{32\text{ ft/s}^2} \right) (88\text{ ft/s})^2 = 60\text{ ft} \cdot \text{lbf} \quad (4.1)\end{aligned}$$

记住，质量单位要通过重量除以引力加速度来计算。能量等于，例如，将一个一磅重的物体从 60 ft 高度投下来的撞击能。

现在，我们考虑其中需要的功率。你可以回忆，功率是做功，或者是消耗和传导能量的速率。

使用上面的信息，我们可以简单估计一下一个人的胳膊在短时间内可以产生的能量。我们要做几个简单的假设：投掷者的胳膊从投掷开始到球甩出经过了大概 180° ，或是半个圆。投掷者的胳膊长度 R 大概是 2.5 ft 。因此，球从加速开始到出手经过的总距离是

$$\text{弧度距离} = \frac{1}{2}(2R\pi) = 2.5\pi\text{ ft} \approx 8\text{ ft} \quad (4.2)$$

然后，我们假设球在投掷过程中是线性加速的，球在投掷者手中经过整个弧度的平均速度是 44 ft/s 。球加速所花的时间是 $8\text{ ft} \div 44\text{ ft/s} = 0.2\text{ s}$ 。

在这个短暂的时间里，大约 $60\text{ ft} \cdot \text{lbf}$ 的能量加在了球上，这对应着 $300\text{ ft} \cdot \text{lbf/s}$ 的平均做功功率，这就是投掷者的输出功率。将这个数字转换成其他我们熟悉的单位，我们得到

$$300\text{ ft} \cdot \text{lbf/s} = 300\text{ ft} \cdot \text{lbf/s} \div 550\text{ ft} \cdot \text{lbf}/(\text{s} \cdot \text{hp}) = 0.54\text{ hp} \quad (4.3)$$

$\ominus$ $1\text{ lbf} = 4.448\,22\text{ N}$ 。

$\ominus$ $1\text{ ft/s} = 0.304\,8\text{ m/s}$ 。

或者

$$0.54\text{hp} = 0.54\text{hp} \times 746\text{W}/\text{hp} = 400\text{W}$$

(4.4)

因此，看来人类可以产生很大的功率，但只是在很短的时间内。

下面介绍人直接做功的例子

1. 胳膊投掷

一个有经验的棒球运动员可以很容易地把球投出 60mile/h 的速度。从一个典型投掷过程的数据中，我们可以得到以下信息：

- 球重约为 8oz[⊖]（盎司）。
- 投出的速度约为 88ft/s。
- 动能约为 60ft · lbf。
- 0.2s 内的功率输出约为 1/2hp，约为 400W。

2. 用人腿部肌肉驱动的车辆

作为以上内容的补充，我们来考虑一下一个人可以持续通过腿部肌肉产生的有限能量。这可以用骑自行车上坡来演示。我们使用与前面掷球相同的数学方法，可以得到在不同坡度、不同速度条件下骑自行车时，需要的功率。

一个 180lbf 的人，以 3mile/h 的速度骑行一辆 20lbf 的自行车，他在竖直方向的速度为坡度百分比 × 速度。在表 4.2 中最陡的情形下，时速为 5mile/h 相当于 $88 \times 5/60 = 7\text{ft/s}$ 。在 5% 坡度情况下，竖直方向的速度是 $0.05 \times 7 = 0.35\text{ft/s}$ 。以 0.35ft/s 的速率举起 200lbf 的重量需要 70ft · lbf/s 的功率。假设自行车的效率是 100%，路面没有阻力，转换成瓦数后，我们得到的数值接近 100W。

使用类似的算术，我们可以计算出一个骑车者在以不同的速度爬不同坡时的数据。根据已有的经验，在短暂的时间里，或许只有几分钟，而不是几小时，维持这样的功率输出是可能的。

表 4.2 爬坡：180lbf 的人 + 20lbf 的自行车

3% 坡度,3mile/h	约 50W
5% 坡度,3mile/h	约 100W
10% 坡度,5mile/h	约 200W

在脱离通过人的肌肉把一种能量转换成另一种能量的范畴之前，我们要评估一下借助于机械的帮助，使我们能在很短的时间里存储能量，然后在更短的时间里将其释放出来的表现。

使用弹簧类的材料，如有弹性的木材或是钢铁，我们可以比单单用手掷出更远的距离和更快的速度。这样一个经典的例子就是古代和现代的弓箭。存储能量的局限当然是一个弓箭手胳膊和肩膀的强度。

[⊖] 1oz = 28.349 5g。

作为一个计算的例子，让我们假设弓箭手能够使用 100lbf 的力量来拉一个弓弦，将弓弦从静止状态向后拉了整整 2ft。另外，我们假设箭的重量是 4ozf[⊖]（盎司力）（这些数字可能不准确，但是它们足够做演示用），那么，可以做如下计算。

有一个力的正比常数 k ，我们可以假设弓箭上的力可以表示为弓箭上的张力或者弓弦拉伸的函数。在弓的中央， x 是没有拉力时弓弦静止的零点 to 最大拉力点的距离。力的增量 dF 是

$$dF = k dx \quad (4.5)$$

当弓弦从放松状态，被垂直拉到距离 x 时，弓弦上存储的能量是

$$E = \int kx dx \quad (4.6)$$

式中， k 是弓的“弹簧常数”。

如果我们假设 k 在弓弦整个拉伸距离中都是常数，则 $E = 1/2 kx^2$ 。对于有以下性能的弓和箭，我们可以计算得到其能量和射出的速度。

- 满弓拉力约为 100lbf。
- 弓弦总的移动距离约为 2ft。
- 箭的重量约为 4ozf。
- 传递到箭上的能量约为 100ft · lbf。
- 射出的速度约为 112ft/s，约为 76mile/h。
- 在 0.018s 内的功率输出约为 1hp。

箭离开弓箭手弓的时候能量非常高，也远超过了徒手投掷能达到的速度。在过去，它曾经是很可怕的远距离武器，现在仍被用于无声和秘密的行动中。

在本书别的地方也有其他自动推进武器，像子弹被火药射出的射出能量。

在更多常用的便携式能源中，我们可以找到无数的电化学电池，它们几乎到处都是，并且被用在你可以想到的几乎任何应用里。这些应用包括从手电到启动内燃机和驱动电动汽车的大电池。这些都是次级器件，消费者所需的能源主要都是由先前的那些主要能源提供的。

对于绝大多数电池来说，能量是在生产时存储的。对充电电池而言，它们能够被反复充电的能力是在生产时得到的。其他极端的例子是水力发电站，或是大坝。在这里，系统也是次级的，因为在水库中处于可用水位的水是由太阳引起的累积降雨提供的。

这两种次级能源有以下的能量特性：

- 手电筒有两个电池约 0.5 ~ 1W，5 ~ 10h 的间歇使用能力。
- 水力发电（降雨）每分钟从 100ft 高度降下 40USgal 的水约为 1hp（746W）。

⊖ 1ozf = 0.278014N。

以实用为目的的各种能源存储和可利用方式在经济性、寿命和实用性方面会有很大的不同。很快看一下下面这两种能源的成本能让我们更好地了解这个题目的全景。

一个可以使用 6h 的 D-型碱金属电池价格大约是 1 美元，由此向大规模推算可得每千瓦小时的价格约为 160 美元。与此相比，电网的能源价格大约是每千瓦小时 0.10 美元。这就可以解释我们为什么不用电池作为我们的家庭或驱动电动汽车的主要能源。

然而，便携式能源的方便性也使得它值得被少量用来为电灯、电脑和其他电子设备有需要时提供能源——只要我们不大量使用那个价格的能源。

电化学电池的一个缺点是它不能提供高的、短时爆发的输出。我们只能从像爆炸这样的化学反应或是精巧设计的弹射器和大弹簧中才能得到。

4.4 路上的车辆

现在，我们把注意力从人力转向那些能做更多功的设备，诸如轿车的发动机。

我们考虑一下汽车在不同工作模式下所需的驱动能量和功率。保持巡航速度所需的最小功率是多少，加速和爬坡所需的更多的能量又是多少。当然，通过一段上坡路对发动机的功率要求最大。大多数现代汽车的发动机设计都可以满足司机在最坏路况下所要求的性能。这意味着购买者买到的汽车动力装置可以提供远大于慢慢爬坡所需的功率，但或许还不够在 10s 内从 0 加速到 60mile/h。

陆地车辆推进需求总结如下。

我们使用一个载客后重约 3000lbf 的典型或是测试汽车在这里演示。下面表中列举了一些要达到引用性能所需要的能量和功率水平。在 60mile/h 的时速下，汽车的动能是

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}mv^2 &= \frac{1}{2}(3000\text{lbf} \div 31\text{ft/s}) \times (88\text{ft/s})^2 \\ &= 363000\text{ft} \cdot \text{lbf}\end{aligned}\quad (4.7)$$

如果汽车在 10s 从静止加速到 60mile/h，发动机需要的功率是

$$Hp = (3.6 \times 10^5\text{ft} \cdot \text{lbf}/10\text{s}) \div (550\text{ft} \cdot \text{lbf/s/hp}) = 65\text{hp}\quad (4.8)$$

为了保持 25 ~ 30mile/h 的速度，需要 25 ~ 35hp 来克服路上的摩擦力、传动系统损耗和风的阻力。

这些计算显示，发动机爬坡和加速需要的功率是在平地上行驶的两倍，在平地上只要克服机械的摩擦力、风阻力和与地面接触的摩擦力。这里需要注意的是，在爬坡的功率以外，我们还需要加上巡航的功率，因为巡航的阻力仍然

存在。

4.5 与火箭推动所需的能量相比较

对于火箭推动，推力与推进燃料的质量和能量的方程是

$$\text{力} = \frac{d(mv)}{dt} = \frac{\Delta m}{\Delta t} \sqrt{\frac{2\phi m}{m'}} \quad (4.9)$$

式中， ϕ 是燃料能量密度； m 是燃料质量； m' 是总的喷出燃料的质量。

汽油与液态氧混合燃烧，每秒每加仑可提供 12000lbf 的推力。

上面这些便携式能源应用所需的功率和能量密度都远超过了现有和未来的电池容量。

第5章 相互竞争的存储方法

电化学次级电池仍然是我们日常存储能量的主要手段。它们或者无所不在的干电池（包括纽扣电池）或者是我们熟悉的铅电池。它们的使用范围广泛，从小的电子器件到柴油驱动的火车电源和紧急备用电源。尽管它们的作用不可否认，也使大量消费和工业产品成为可能，但它们每一个都存在老化的问题。

不幸的是，不管是按充电/放电的周期算，还是单算寿命，大多数电池的寿命都是有限的。与机械和电子器件相比，电池的老化和退化，更是因为一些我们无法控制的内在因素。这些内在的因素大多数是因为化学变化的特性和它们有限的可逆性。通常，不可逆的和累计退化的原因不只包括化学变化，也包括化学变化导致的物理变化，诸如化学变化降低了材料的机械强度。

电池为什么会坏？是如何变坏的？我们做什么才能避免，或是改进这些局限性呢？我们这里的目的不是详细分析电池故障的各种原因。然而，要简单回顾一下我们熟悉的电化学电池，以帮助我们明白为什么我们一直在寻找可以用于能量存储的改进电化学过程。以下是一些典型的次级电池反应：

- NiCad $\text{Cd} + 2\text{Ni}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{CdO} + \text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{OH})_2$ （出自 Junger）。
- Zinc/Iron cell $\text{Zn} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons 2\text{FeO} + \text{ZnO}$ 。
- Lead-Acid $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ （出自 Plante）。
- Nickel-Iron $\text{Fe} + 2\text{Ni}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{FeO} + 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ （出自 Edison）。
- Ni-MH 右侧充电，左侧放电。
- $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{NiOOH} + \text{MH}$ ，其中金属 MH 通常是充了电的、能吸收氢气的合金，诸如 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}(\text{H}_6)$ 。

- 锂离子（-）正极： $\text{C} + \text{Li}^+ + xe^- \rightleftharpoons \text{Li}_x\text{C}$ 。
- （+）负极： $\text{LiMO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{MO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$ 。

氧化过程在正极发生，还原过程在负极发生。也有其他的锂电池使用固体或者聚合物电解质，例如使用 LiCoO_2 做阴极，石墨做阳极的 Li 离子 SPE 电池。

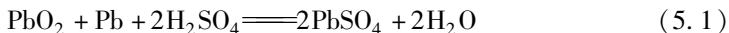
亚硫酸氯锂 Li/SOCl_2 电池在电极端放电产生能量的反应是正极 $\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$ ，负极 $2\text{SOCl}_2 + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{Cl}^- + \text{SO}_2 + \text{S}$ 。

5.1 电池的问题

尽管方便，但电池还是存在一系列的局限性和严重的缺点。当应用在手表、

手机和其他小的电子通信器件上时，只需要很少的电能，每单位量储存电能的价格就不重要了。然而，当应用在驱动或大型储能设备时，这就成了重要的考虑因素。

当考虑大型的能源设备时，除了起初设备（电池）的成本外，其他方面也很重要。安全性、周期性、在线寿命和可靠性都是我们要面对的问题。在所有的电化学电池里，固体材料都是参与能量存储过程的电极结构的一部分。固体材料的结构和组成在电化学反应中发生的变化是不可逆的。因此，每个周期中都有这种不可改变的、有害的变化发生，最终会导致电池的死亡。铅酸电池就是这样一个例子。主要的能量存储反应是



电池所固有的失效机制包括以下几项：

- 负极海绵状铅的缩小。
- 极板的硫酸盐化作用，极板的暴露，或者长时间的放电。
- 晶体结构的改变。
- 活性物质的分裂。
- 长时间过度放电导致栅极腐蚀。

这是电极结构中的固体或电极结构的一部分发生化学反应的所有结果。其他的电池，如爱迪生电池，镍镉电池和锂离子电池等都包含固体材料化学结构的改变。

所有上面提到的能量电池都非常普通，目前也能买到。它们在两极都有固体试剂。在电池持续的充电和放电循环过程中，这些固体也周期性地变化。不幸的是，这样的物理（化学）过程不是完全可逆的。每次电极材料发生化学变化时，其中一部分是不可逆的变化。材料重新均匀地沉积，有些固体会与电极分离，有些会失去均匀性和电容结果。

电化学电池的工作寿命受这些机制限制。除了上面所讲的局限以外，我们也关心如何钝化处理电极材料，以及部分充电周期对电池电容和电性能影响的记忆效应。

因为这些因素和我们开发有更长寿命、更可用工作特性能源系统的需要，我们一直在寻找使用固体或气体储能试剂的电化学电池。这样的系统通常被称为燃料电池或者氧化还原电池。在之前的气态阶段，氧气和氢气这样的试剂被引入反应室，或者是电极隔室，燃料（氢气）的氧化和氧化剂（氧气）的还原发生时，都会通过电流向外部负载释放能量。

在氧化还原电池里，使用的是不同的试剂，但发生着实质相同的过程，唯一的区别是反应产物能够在电池外再生，然后可以在电池中无限次使用。实际上，燃料电池中产生的水也可通过分解成氢气和氧气被重新利用。不管怎样，在氧化

还原系统里，我们的目的是重新使用这些试剂而不是抛弃它们。

显然，电化学电池的能量密度是我们在评估潜在储能可行方法的一个重要性能之一。因为每单位质量电化学电池可得到的能量与其他目前正在使用的能源相比，差距很大，我们在评估时必须使用不同的标准。当电池与化石燃料相比时，能量大不相同。

不同化石燃料的性能比较见表 5.1。这些能源的最显著特征是它们都是方便的液体形式，容易使用，而且它们使用的是我们周围的空气作为氧化剂。因为这些特征，石化产品才迅速上升成为世界通用的统治性能源，用于从发电机到汽车和飞机等移动式的远程驱动的机器。

对于对功率、能量、安全性和“便携式”等要求严格的应用，没有什么能与石油竞争。只有在特殊的情况下，例如海军舰艇需要长距离和长时间无燃料补充地呆在水中，核能才得以胜出。

以下是关于一些常用能源的比较。我们常用的汽油的相关细节也将列举如下。

5.2 碳水化合物燃料：能量密度数据

以下是用于汽车发动机的各种常用碳水化合物燃料的能量密度概要。这其中最常用的石油衍生物是庚烷和辛烷。

表 5.1 一些碳水化合物的燃烧热

私下的名字(术语)	分子式	kW · h/kg	kW · h/lb	kW · h/gal	kW · h/L
乙烷(G)	C ₂ H ₆	14.9	6.78		
<i>n</i> -戊烷(L)	C ₅ H ₁₂	13.45	6.11		
<i>n</i> -己烷(L)	C ₆ H ₁₄	13.35	6.06		
<i>n</i> -庚烷(L)	C ₇ H ₁₆	13.34	6.06		
<i>n</i> -辛烷(L)	C ₈ H ₁₈	13.26	6.02	35.7	9.8
甲醇(L)	CH ₃ OH	6.2	2.8		
乙醇(L)	C ₂ H ₅ OH	8.27	3.76	24.7	6.78

表 5.1 是在 20℃，这些燃料充分燃烧后的总能量。这些燃料的分子式是 C_{*x*}H_{*y*}O_{*z*}。

当完全燃烧时，假设没有生成氮化物，反应的方程是

$$n\text{O}_2 + \text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z \Rightarrow x\text{CO}_2 + \frac{y}{2}\text{H}_2\text{O}$$

(5.2)

其中

$$n = x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2} \quad (5.3)$$

这样的完全燃烧是理想的情形，因为产物中会包含 CO，而且这样的过程不是等温的也是不可避免的。然而，这些数据给出了它们最多可以得到的能量。

汽油的辛烷等级通常指在汽油混合物中辛烷对庚烷的比例。一个 100-辛烷的汽油可能成分都是辛烷。

乙醇燃料的能量密度超过 $8\text{kW} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ，与其他大多数可控的、能用的存储能量过程相比，这个值非常高。然而，当考虑到应用的条件和发动机的特性，检查其他相关因素时，我们发现这个值变得非常小了。

现在看看每加仑辛烷能提供多少机械能来驱动汽车，下面是计算数据

一个调好的发动机匀速运动的最大能量转换效率是 20%。因此，在特定的重力场下，每加仑大约是 6lb，只有每加仑 $35.7\text{kW} \cdot \text{h}$ 的五分之一可以用，也就是 $7\text{kW} \cdot \text{h}$ 。

完全燃烧 1USgal 6lb 的辛烷需要 24lb 的氧气参与反应。这些氧气的体积是 260ft^3 。因为空气成分中只有 20% 是氧气，要燃烧 1USgal 辛烷需要的最小空气体积是 $5 \times 260\text{ft}^3 = 1300\text{ft}^3$ 。

在理想情况下，一辆燃油英里数是 30mile/USgal 的车，在公路上以 60mile/h 的速度行驶时，每小时会消耗 2USgal 的辛烷。为了完全燃烧，这辆汽车的发动机每小时需吸入 2600ft^3 20°C 的空气。空气清洁系统和燃料系统每小时必须能够处理 3000ft^3 ，或是每分钟 50ft^3 的空气。经过了超过一个世纪的开发，我们已经知道该如何用极为可靠的机器来取得这样的成绩。然而，我们还需要考虑两个重要因素：

- 1) 目前的内燃机只能利用很小一部分存储的能源。
- 2) 为了让化石燃料内燃机正常工作，需要周围环境中更有大量的氧气参与反应。

关于能量密度，这里有个很有意思的事实。石油制品一个很吸引人的地方就是它的高能量密度，使这能成为可能的原因是车上不需要携带氧化剂。氧气是由周围的环境提供的，而且可以满足任何速率需求。如果需要在车上带氧化剂，那么这个数字就完全不同了，因为我们需要的是燃料质量四倍的氧气。

因此，如果考虑到实际 20% 的转换效率， $1.2\text{kW} \cdot \text{h}/\text{lb}$ 的燃料效率，如果再加上 4 倍的氧气质量，上面的数字就会变成 $240\text{W} \cdot \text{h}/\text{lb}$ 。

如果现在把空气中氮气的质量也包括进来，我们会得到更低的能量密度值 $40\text{W} \cdot \text{h}/\text{lb}$ ，因为我们不只需要带着燃料，还要带着只有 20% 氧气含量的空气。

之前的这些分析在评估“真正”的碳水化合物能量密度时好像有些不公平，但这是在实际情况中，与其他能量系统竞争时必须考虑的。“不公平”主要是因

为这些化石燃料系统呼吸空气，不需要带重的氧化剂。但这个过程也会产生一个后果，燃烧产生的产物被排到大气中，增加了空气污染。

为了完全消除空气污染，我们有必要设计不向空气中排放水蒸气以外的任何东西的发电系统。这意味着用不燃烧的方法产生热量和能量来代替化石燃料的燃烧。实际上，可燃烧的材料都是碳，或是碳的化合物，所有燃烧的最终产物都有二氧化碳。

当我们在研发有竞争力的高能量密度系统时，如果不只需要带燃料或是还原剂，还要带氧化剂，这将成为很大的阻碍。

5.3 电化学电池

电化学电池不仅受制于反应过程的低能量密度，还需要带着所有化学试剂去参与能量反应。但好处是电池运行时可以独立于周围的环境。这些因素对电化学反应能量密度的影响至少比碳水化合物低一个量级。

能量最大的电化学反应是在金属和卤族元素之间。能量密度最高的是锂和氟，因为它们的相对原子重量轻，而且具有高反应性或高化合自由能。产生固体盐的反应： $\text{Li} + \text{F} \longrightarrow \text{LiF}$ 的自由能是 140kcal/g ，电势超过 6V 。这对应着元素直接电化学反应的能量密度 $3100\text{W} \cdot \text{h/kg}$ 。这项数据很吸引人，甚至可以与化石燃料相媲美。然而，我们却没有实际的办法来操控高反应的元素。金属锂和氟元素都会与水和其他制造电化学电池的材料剧烈反应。因此，为了能用这一对材料制成一个可工作的电池，我们必须找到一些非水性和高极性的溶剂， LiF 盐能溶解在其中，而且该溶剂不会和锂与氟发生反应。

我们有可能用熔盐电解质，但是它们需要高温，且具有困难的工作条件和高危险性。我们在充电电池里把自由氟当做试剂存储时也有问题。这些问题很难解决，现在还没有短期可预见的实际解决方案。

5.4 金属卤化物和半氧化还原电偶

当“氧化还原反应”这个词在近些时候被用于电化学电池时，不是非常明确。燃料（还原剂）被氧化，氧化剂被还原的过程中，能量以希望的可用的方式产生。“氧化还原反应”被用于电化学系统时，指的是一个系统应用还原剂和氧化物通过电池（反应室）来产生电能。之后，反应物在反应电池外部某处再次生成。

在只发生放电过程的主电池中，氧化过程发生在阴极，化学还原发生在阳极。在 LeClanche 型（干）电池中，锌被氧化成氧化锌，二氧化锰被还原。次级，

或是充电电池，具有双向过程电极。在外部电源放电时，还原反应发生在负极，氧化反应发生在正极。

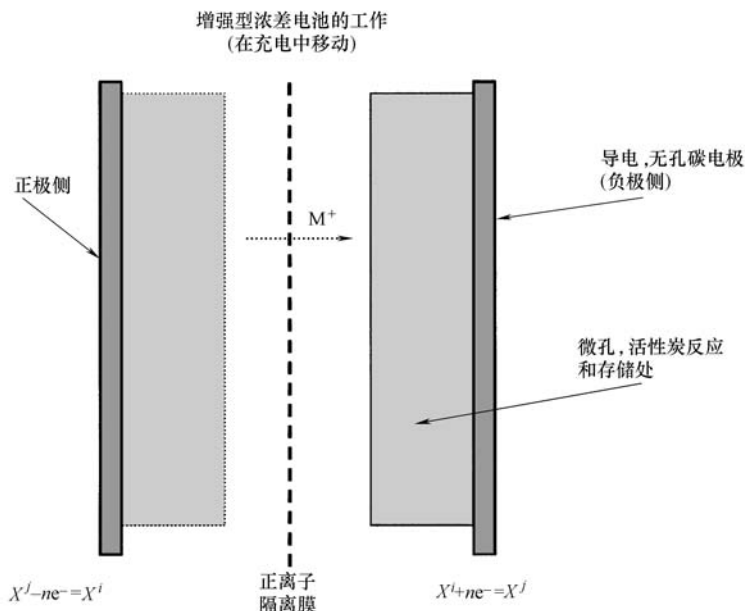


图 5.1 增强型浓差电池的工作

半“氧化还原反应”意味着电池两个电极中的一个在反应过程中包括仍然以液体或气体形式移动的试剂，这样它们就可以被带入，或是移出各自的电极区域。这种反应的普遍方程式是 $M^{n+} + nX^- \longrightarrow MX_n$

金属卤化物属于半氧化还原一类。卤化物在室温下是液体或是气体，在需要的时候，可以在电极表面移动，来维持反应进程，或是带走反应产物。在锌/溴电偶中，如果氧化产物是像 $ZnBr_2$ 这样可以溶于电解液中的盐，那么在充电和放电过程中就不会有固体产物在电极表面产生，或是从电极表面被移走。

原则上讲，既然反应物和反应产物在放电时供给到电极表面，并且可以被移到外面某处再生，那么溴电极可以被称为氧化还原类的试剂。

在这个情形中，氧化还原行为重要的一面主要不是因为反应物有从电池中被移走，来存储或是在别处被重新转化的能力，而是因为它直接与还原剂锌反应，产生盐。再者，它在电极处或在溶液库中的存储是可移动的，也可以均匀分布的。带有可以重新复合试剂的电池有可能具有非常长的寿命。

另外一个电偶很少被人注意，它的性质与半氧化还原电池相似，它有均匀阳离子，即 Fe/Fe^{3+} 电偶。氧化/还原反应是 $Fe^0 + 2Fe^{3+} \longrightarrow 3Fe^{2+}$ 。

图 5.2 所示是一种很有趣，也很独特的性质，就是我们可以使用单种元素铁

的两种氧化态。这个系统的缺点是铁是导电的，电镀性能很差，不只在充电时，在电极 pH 值低的时候也会产生氢气。

然而，如果我们进一步改进，使用非水性的电解质，改善电镀的质量，铁-氧化还原系统就可以用在某些对成本要求高，但对尺寸要求不高的应用中。

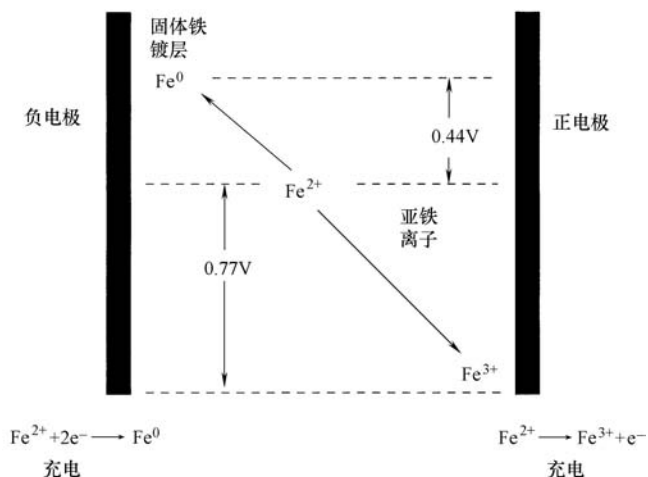


图 5.2 铁氧化还原电池的能级图

在四种卤族元素（氟、氯、溴、碘）中，溴已经被选出作为氧化剂进行认真评估，因为它具有良好的物理和化学性质。举例说，它比碘反应性更强，但成本却很低。作为电池中可存储的成分，它不像氟和氯那样易挥发，表现差。在水中，氯化溴会更快水解，它不像溴那样会形成可逆的化合物。氟是元素形式中最难对付，也是最贵的材料。

近些年来，有很多公司已经在实验室生产出了一些可逆电池的样品，其中氯在锌/氯电池中被存储成包合物（冻的水合物）。考虑到其寿命和有害性，到目前为止，还没有广泛使用的实用次级能源电池。这些因素都导致很难实现上面高能量密度试剂电池的设计。

图 5.3 比较了一系列金属溴化物电偶每千克反应物的自由能。

这些数值都是根据反应的自由能和文献中半电池势能的总和计算的。

完全从能量的角度看，最吸引人的电偶是 Li/Br。但不幸的是，至今还没有什么技术能使我们在水性溶液中电镀锂，或者让锂存在于空气和水中。非水性溶剂有很多问题，不只难密封，而且寿命短，与自由的溴在化学上不同时相配，以及低的电解质电导率。熔盐电解质必须在高温下工作，而且电池还要经历其他从化学稳定性、热膨胀/收缩、机械强度到密封性的问题。看起来，高温的金属/卤化物系统在可预见的将来对任何应用都不实用。

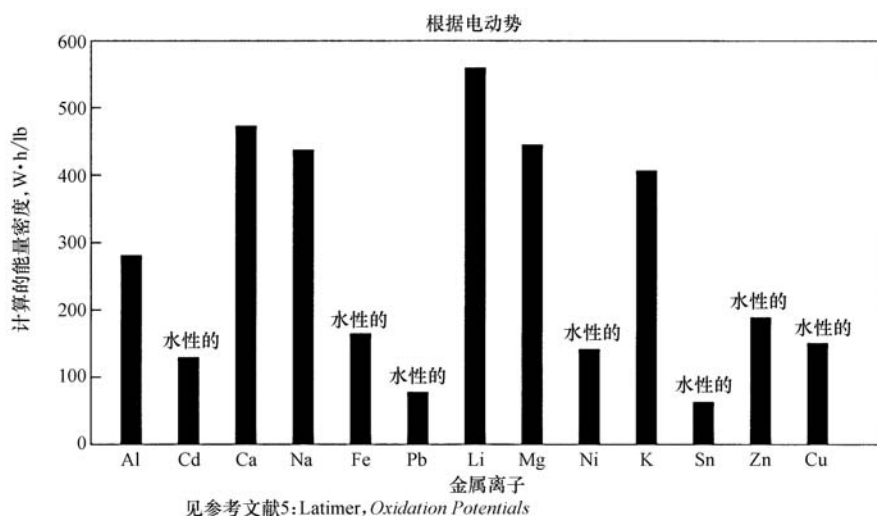


图 5.3 金属溴化物电偶的能量密度

高温的熔盐电池，如 Na/S 系统，已经在某种程度上被成功地制作，但是它们不使用自由卤化物作为氧化剂。

所有使用铝和碱金属的电偶都有较高的能量密度，因为它们是高反应性的化学试剂。这个高的反应性也导致了其他问题，如电池封闭和反应速率的控制。

当我们降到低能量密度区时，电偶工作电池就变得越来越容易管理了。然而，它们作为能源的吸引力也越来越小了。必须找到一个平衡点，期望我们能够找到一个令人高兴的选择：容易管理，性能好，有有用的能量和功率密度。

为了增加一个电偶适用性的可能性，尽可能保持在周围条件中很重要。一个在室温范围内工作的电池与水性环境兼容，也与我们期待用的制作材料兼容。另外，需要有抗化学反应，并且价格便宜的电极和分隔器。

首先，为什么要探索尝试选择一个金属-卤化物电偶呢？以下两个原因可以解释：

1) 这类电化学电池试剂具有非常高的能量密度，也可能具有高的功率密度。

2) 原则上讲，由于电池的完全可逆性，非常长的循环寿命成为可能。

在其他与水性电解液系统和周围环境兼容的电偶中，溴化锌是最吸引人的。作为还原剂，锌是在电动势次序中离氢最远的，可以通过水中的溶剂电镀。溴同样与水兼容，在 25℃ 时，有相对低的蒸汽压。在没有催化剂的情况下，溴水解得很慢。在酸性溶剂中，HBrO 在很低的浓度就可达到平衡。

在放电时，阴极和阳极的反应分别是 $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ （在 0.76V）和

$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Br}^{1-}$ (在 1.07V)。

整个净反应可以简化成 $\text{Zn}^{2+} + 2\text{Br}^{1-} \longrightarrow \text{ZnBr}_2$ (在 1.82V)。

每个电池高的反应势能已经实现了对 1.8V 的超越。如果完全用完而且没有电损失，每磅反应物将会产生 $200\text{W} \cdot \text{h}$ 的功率。铅酸电池能量存储试剂的理论能量密度是 $70 \sim 80\text{W} \cdot \text{h}/\text{lb}$ ，或者约 $200\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 。相比之下， Zn/Br_2 电偶的上限值是 $440\text{W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 。

锌/溴系统有很多非常根本的问题，例如锌的电镀层是海绵状和树枝状的，锌在酸溶液中反应生成氢气，溴被极端氧化，要存储很难，也很贵。

金属-卤化物的第二个特性是它们作为次级电池能够回到初始放电状态的能力。当电偶放电完全后，电池又回到了它刚被生产时的初始化学状态。如果在电池设计中给予机会，其他剩余的试剂会直接反应。假设电极不会退化等，并且系统不丢失成分，原则上，电池不会有永久记忆。显然，如果我们能够“抑制”反应，使它更安全，具有低的成本和长的使用寿命，那么将其用于负载均衡和峰值，甚至是电动汽车，都是可能的。

图 5.4 是一个有趣的 Ragone 图解，用来比较各种各样常见的能源系统。

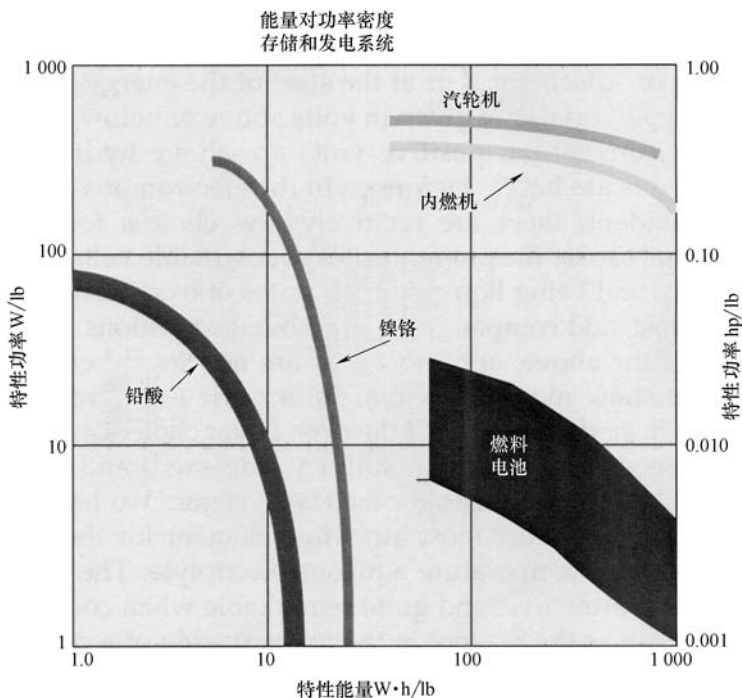


图 5.4 能量对功率密度存储和发电系统

我们可以看到，不管是从能量，还是功率方面进行比较，像涡轮机和内燃机

这样的热机都是优秀出众的。如果对比能量，燃料电池比其他电池和电化学器件都要好，但是在能量密度方面就没有那样的竞争力了。

5.5 完全氧化还原电偶

除了金属/卤化物电偶，还有电偶与水性溶液匹配，并且在特性上完全是氧化还原的。然而，当我们附加上一些常用的条件，包括廉价、对环境友好、性能好、使用寿命长、可用能量和功率密度时，它们就不那么吸引人了。表 5.2 部分列举了电化学电池中能作为还原剂和氧化剂的反应物。

表 5.2 在室温下的氧化还原电池反应物

氧化剂	势能/V	还原剂	势能/V
O ₂	-1.23	SO ₃ ²⁻	0.93
F ₂	-2.87		
Cl ₂	-1.36	Cr ²⁺	0.41
Br ₂	-1.07	S	0.50
I ₂	-0.54		
S ₂ O ₈ ²⁻	-2.01		
Fe ³⁺	-0.77	Fe ²⁺	-0.77
MnO ₄ ¹⁻	-1.51		
V ⁴⁺ / V ⁵⁺	-0.25	V ²⁺ / V ³⁺	1.1

根据它们在电池起初放电，或者在产生能量模式开始时的形态，我们把氧化剂和还原剂（燃料）列成化学元素或是离子（自由基）的形式。以上能量值是高于或者低于氢的势能，其单位是 V。按照惯例，正值是电动势序列中高于氢的，负值是电动势序列中低于氢的。

显而易见，只有极少数的化学试剂满足我们的要求：可接受的电压，化学稳定性，在两个氧化态都是液体的，相对安全，低成本，并且和周围条件兼容。

在以上列举的和没有列举的试剂中，最有前景的氧化剂是铁离子、溴和在酸溶液中的钒离子。在更少的可供选择的还原剂中，硫离子（复合物）和钒看起来最可能制成实际的系统。在室温下，我们选择用硫作水性电解液中最吸引人的还原剂。将其作为电池负极侧的试剂最吸引人，最明显的特性包括如下几项：

- 供应充足。
- 低成本。
- 硫的聚合物在水溶液中具有高溶解性。
- 轻的等效重量。

- 合理的电势。
- 表现良好的电化学性能。
- 低的挥发性。

作为负极材料，我们已经测试过很多氧化剂和硫。溴是最让人感兴趣的，因为它在用于制作完全可逆电池方面很有潜力。

回顾过去这几十年，我们可以看到其他氧化还原电偶也被大量研究过，如 $\text{Cr}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 。美国宇航局的刘易斯实验室对这项研究贡献最多。影响它周期寿命和库伦效率的是如何在溶液中把铬和铁离子分开。在电池隔离室之间有离子交换膜，可以实现不完美的分隔，穿越的扩散会导致电解液退化。因为两种离子都是正离子，在充电时无法把它们分开。这与金属-卤化物不同，卤化物充电时有正离子，也有负离子。在宇航局电池中，低电阻、低成本、氯离子输送数比非常高的负离子膜非常难生产。

目前，因为它一系列有趣的特征，钒氧化还原电偶正在受到很大关注。活性的钒是均匀的，而且钒盐具有足够的水溶性，这两样使得钒系统作为长寿命的能量存储机制非常具有吸引力。然而，不利的一面是钒和它的化合物成本高，试剂的相对分子质量大，电解液需要在非常低的 pH 值下工作，系统需要在满流电解液条件下工作的复杂性。这种系统的潜在市场主要是负载均衡和备用紧急电源。

5.6 可能的应用

选择电化学电偶来研究，抑或是将其制成能工作的系统或是产品，极为重要的一点是我们要记得最后的应用是什么。潜在的应用本身限制成本、寿命、可靠性、能量和功率密度。

下面是满流系统的一些可能应用：

- 发电方和消费方的电力负载均衡。
- 使用者或者消费一方输电线路的峰值。
- 电源发生故障时的紧急能源。
- 为了方便，或是能在偏远地区使用的便携式电源。
- 电动汽车和小船。

在每一个应用领域，都有些特殊的要求来决定它的有用性。例如，在负载均衡中，电池的重量或是能量和功率密度并不是直接重要的因素，因为它们都被固定在了一个位置上。这些参数只有在转换成成本时才有意义。通常，越大的设备（电池）造价越高，因为需要场地和房子这样的支撑结构。因此，造价低、能量密度高的电池更吸引人。如果需要更多的建筑材料，更大建筑面积的厂房来安置能量存储电池系统，那么就需要增加起初的造价。然而，长寿命的系统会抵消起

初的成本。对于低能量密度电池，成本自然会高。

在需求低的时候，存储发电设备输出的能量，以便高峰时使用，可以节约碳水化合物和发电的费用，但这只在电池经济学有利的条件下才成立。在输电线路的消费端存储峰值需要的能源，能源使用者可以节约传输线路和变压器的费用。

在大量电池阵列中，电池不平衡是个严重的问题，特别是对于深度放电周期。我们期望深度放电，是因为它可以减少需要存储有用能量的电池数。然而，因为每个电池在结构和性能上都不同，深度放电不但会使可用的存储能量输出减少，还会永久损害已经被逆转的电池。铅酸电池特别易受反向充电损害。为了补偿周期寿命的局限性，铅酸电池通常不深度放电，这样就需要制造和购买比实际中使用的更多的电池存储容量。

尽管在设计和使用能量系统时，安全性总是一个严重的考虑因素，但是在大容量能量存储时就不那么重要了，因为可以制定很多规定来通过适当的控制和训练有素的人员应付潜在的危险情况。

在消费品领域，如电动汽车，或便携式工具和娱乐用的电源，安全是主要的考虑因素。为了能够明白电池研发的方向，或者是应该的方向，我们找到了下面这些电池的主要特性。

大容量存储器应用：

- 高的能量回收效率。
- 随着电流变化有平的放电电压曲线。
- 很少有或不存在电池不平衡。
- 在寿命周期中，极具竞争力的固定设备分期付款偿还。
- 考虑到成本因素，具有低的维护费用。

便携式或是电动汽车应用：

- 低的设备成本。
- 操作安全。
- 最高可能的能量密度。
- 最高可能的功率密度。
- 尺寸紧凑，质量轻。
- 维护简单。
- 有让人满意的化学重复充电能力。

除了大容量应用中对能量效率的高度敏感性，消费品，特别是电动汽车，有更难满足的应用要求。后者对电池设计有非常难的，超过了大容量能量应用的安全性和紧凑性标准。

铅酸电池已经被大量使用超过一个世纪的时间了，它仍然在工业和消费品应用中占有杰出的地位。尽管在很多情况下，它的能量密度低于我们期待的，但是

因为我们熟悉它，而且它在很大工作范围内的可靠性和可接受的周期寿命，使它可以到处使用。其他大容量竞争者是 Edison 电池（镍-铁）和 Junger 电池（镍-镉）。因为成本和性能因素，它们的应用比铅酸电池要有限得多。

铅酸电池最大能量密度为 $12 \sim 18 \text{ W} \cdot \text{h/lb}$ ，或是 $26 \sim 40 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 。我们在电动汽车应用中对它有很大的期望。铅-交流功率汽车最多一般能行驶 $50 \sim 70 \text{ mile}$ 。如果能将电池的能量密度加倍，那将是非常令人欢迎的改进，但它仍然把汽车两次充电之间能行驶的距离限制在 $100 \sim 150 \text{ mile}$ 。

氧化还原反应电池提供了在化学上重新“加燃料”的可能性。因此，如果在路上有可加化学试剂的燃料站，就可以无限制地延长电动汽车的行驶距离。

在近几十年，已经实验过很多使用空气中的氧气作为氧化剂的电化学反应，并且做过样品。或许最常用的金属-空气电池是碱性的金属-空气电池。最常见的包括镁-空气、铝-空气和锌-空气电池。大多数的可用功率密度都不够用，而且因为中毒污染，空气电极催化剂会退化。并且当这些器件被用作化学充电电池时，清除取代耗尽的金属电极和处理腐蚀性电解液都很复杂，也不方便。因此，在任何消费品或工业领域，它们都很难占有一席之地。

总之，过去这些年在 TRL，金属-卤化物、半氧化还原和氧化还原这三个领域的三种电池，具体为锌/溴、铁-氧化还原和硫/溴电池已经被选择用来研究。我们在这里介绍它们是因为它们的一些固有特性。这些特性包括如下

- 锌/溴电偶——高能量密度，性能良好，完全可逆。
- 二价铁/三价铁的电偶——低成本，长寿命，完全可逆，非常安全。
- 硫/溴电偶——具有低成本、长寿命的潜能，没有电池不平衡，化学上可重新充电。

在上面所有情形中，逆向充电对于电池只有很少或是没有永久性的负面影响。然而，有一些严重的负面因素阻碍着它们的广泛应用。这些因素包括使用溴这样强的氧化剂的安全性，控制金属电镀的困难性，氢气的产生和水的分解，电解液的酸性增加导致气体产生和有卤族元素时对制作材料兼容性的要求。

第6章 浓差电池

或许比实际能量存储更吸引人也更有前景的方法是利用物质的简单粒子特性。这样看问题很吸引人，或许是因为它很简单。换句话说，我们或许可以直接运用经典分子理论中的物质机械性能，这样做，可以避免其他依赖不同物质（分子）特别性质能量系统的很多误区，那些系统中有很多固有的退化机制，因为不可逆转的化学变化，分子会从系统的一个区域扩散到另外一个区域导致过程污染，或者甚至会引起分子和物理结构的改变而产生工作不匹配。

这种方法好像提供了可以绕过寿命受限制情况的途径。一般来说，在存储过程中只有一种化学物质参与，并且过程可以通过适当极性的电输入完全逆转。如果能设计出容忍这样器件的特别电特性，或许我们可以生产一系列实用的、低成本的系统，来解决每天生活中所遇到的更迫切的能源问题。

我们将继续概述物理背景，复习浓差电池作为电化学器件的一般特性。

6.1 物质的依数性

大量物质粒子的各种特性好像只是因其共同的“物理”或是“机械”属性而有的，这经常被称为依数性。

Webster 的完整版字典把依数性定义为“依赖于分子或是原子的数量而不是它们的属性”。这便意味着这类特性与化学物质的种类无关，只与无个性粒子的净效应有关。

这种性质和效应的例子包括如下：

- 降低一种液体的蒸气压。
- 降低一种混合物的凝固温度。
- 升高沸点。
- 溶液的渗透压。
- 同样离子溶液在不同浓度的电压差。

在上面任何一种低溶质浓度情况下，溶质特性的变化会直接正比于溶质粒子数。当溶质的浓度很低时，这尤为正确，因为溶剂的特性还没有被改变，溶质离子间的作用很小。溶液蒸气压的下降 $p_o - p$ 可以表达为

$$\frac{p - p_o}{p_o} = 1 - X_a \quad (6.1)$$

式中, p_0 是纯溶剂的蒸气压; p 是溶液的蒸气压; X_a 是正在讨论的溶质 a 的摩尔分数。

注意, 在这类表达式中, 除了溶剂的蒸气压外, 没有出现某种物质特定的特性。然而, 在这些讨论中, 我们只考虑 $p_0 - p$ 的差, 引入任何溶质都会引起此压差。

把能量系统建立在一套依数性质上很吸引人, 因为我们有可能制作独立于物质特性的器件, 除了器件中同种物质的压力、浓度和温度差外, 都是对称的。因此, 我们可以避免那个器件不同成分物质的转移而导致的性能或是寿命退化。

6.2 依数性的电化应用

以下是浓差电池工作原理初始的技术性描述。我们在这里也把浓差电池称为共同离子氧化还原电池 (CIR), 来作为这类能源存储系统的简称。这类电池有时也被称为对称电池, 因为每个电极侧都是一样的。电极在物理上相同, 导电, 并且不起化学反应。

它利用了物质的依数性, 或者在这种情况下, 利用的是溶液中大量的铁原子和离子。其实, CIR 电池在工作系统中, 利用了组成部分的非物质的、特殊的性质及其物理性质。溶液沸点或是凝固点随着溶质浓度而升高和降低的性质就是依数性, 因为它们事实上独立于物质的成分, 它们主要是液体中溶质分子数量多少的结果。

依数性的另一个例子是气体温度和压力的相互依赖 (在理想气体的范围内)。这些参数独立于特定的气体, 只依赖于分子的数量。

除了机械器件和电化学电偶之外, 在寻找能廉价可靠, 且固有故障机理最少的存储能量方法的过程中, 我们找到了浓差电池, 并且探索它们的特性, 看它们在这些应用中是否有可能成为实用的器件。为了简洁, 我们将把这样的电池称为 CIR 器件 (Common Ion Redox)。

这些器件从本质上讲利用的都是氧化还原作用, 因为这在化学转化上是必要的。在器件进行能量转换时, 化学物质会发生氧化和还原反应。然而, 这样的标签并不意味着这些器件或电池在更换和去除电解液时是满流设计的, 它们也可能是固定的, 或是静态的电解液系统。电池设计和物理构造的细节根据预期的应用而定, 举例说, 如果要求有非常长的电荷保留时间, 那么使用外部的液体存储库和泵等可能会更好。在这些情况下, 附加系统的复杂性和成本是合理的。

这种方法非常像等温压缩气体存储能量备用的过程, 然而, 气体压缩过程中能量的输入和输出是机械式的。我们需要用一个泵来压缩气体, 把空气限制在一个体积内, 同时把产生的热量扩散到外界。输入通常是靠机械活塞泵。为了在高

于环境的压力下，重新从气体中得到存储的能量，我们允许气体通过活塞或是离心泵膨胀到外面，将存储的一部分能量以有用的机械形式还回来。我们也有必要提供一个热交换系统，不仅仅能在压缩时将热能扩散到外面，还能把热能返给膨胀和冷却的气体。

在 CIR 系统中，我们感兴趣的是直接以电形式的能量输入和输出操作的设备。为了达到这个目标，显然需要有电势差，而不是机械压力，这样在器件中就会发生电荷转移，电流也可以流向相关的外部电路。电路会通过电流流经一个外部负载而输出能量。

在浓差电池中，电极间的能量势差是由电极浸在同种物质不同浓度的电解液中产生的。如果在这些电极附近的化学物质以不同的氧化态存在，这个能量的不同就表现为电极间的净电压。电场正比于化学物质浓度比的函数。

这种存储能量的方法很有意思，因为不只是可能，而且可以实际地在 CIR 电池中得到任何水平的电势，并且不依赖于化学物质的属性，除了它们的溶解度、电导率和其他一般的物理性质。再者，电荷的浓度仅仅受限于能把多少化学物质包含或是压缩在电极局部。

CIR 电池不局限于两种化学试剂的电化学势能差。相反，电压范围是连续的，只受通过物理和机械方法可以达到的浓度比限制。已经有了一些设计可能性的建议。

或许介绍和解释浓差电池特性和设计参数最快的方法是给出关于这个题目的附加辅导材料。

6.2.1 压缩气体

我们只需要几步就可以简单解释一些重要的、基本的物理原理。让我们先看一下理想气体定律

$$pV = nRT \tag{6.2}$$

式中， p 是气体压力； V 是气体占有的体积； n 是物质的量（在这个体积中的分子数）， R 是摩尔气体常数； T 是绝对温度。

图 6.1 所示为一个有两个隔室（相同体积）的容器。这两个隔室可以通过一个气泵连接，将气体从一侧抽到另一侧，也可以通过一个阀来连接，允许压缩空气从高压一侧流到（膨胀到）另一侧。每一侧初始的分子数是 n ，如果所有的分子被压缩

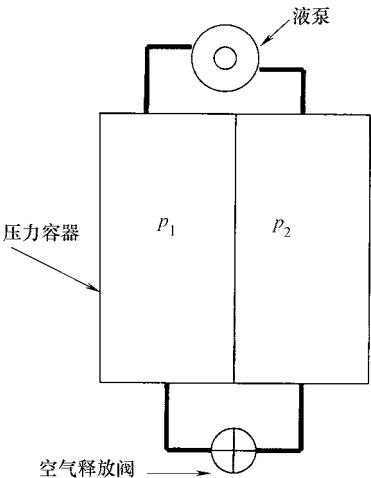


图 6.1 气体压缩的封闭系统

到容器的一侧，压缩气体侧的压力 $p' = 2p$ ，那么存储的能量（等温的）仅仅是 pV 。机械能可以表达为力乘以距离，或者

$$\text{能量}, E = FL$$

$$\text{并且}, F = pA$$

$$\text{或者}, E = pAL \quad (6.3)$$

这种结构的存储能量的方法，其空间体积效率非常低。因此，气体通常从外部无限的供应源被压缩到体积 V 的隔室空间内。这样，在体积 V 中可以存储多少能量仅仅受容器的强度限制，即容器所能承受的外部（1 大气压）和内部的最大压差。

在这里没有显示或是讨论的是大量的温度控制和热交换，它们用来保持接近于等温的过程。在热周期的压缩阶段，能量必须被扩散到系统的外部，在膨胀阶段，热能必须提供给膨胀的气体。

6.2.2 渗透作用

现在，让我们把注意力转向另外补充的过程或是机制，即所谓的渗透作用。我们现在可以转移到一个不同的环境，从自由气体到液态的物质（分子间距更近）。

图 6.2 所示的渗透作用压缩系统有两个隔室。分隔两个隔室的半透膜更容易让溶剂而非溶质（盐或是其他溶解物质）透过。这使得电池存在穿过膜的渗透压力差 π 。这个压力值 π 与前面关系式中的气体压力类似，我们可以找到

$$\pi v = nRT \quad (6.4)$$

在这种情况下， v 是溶液的体积。在工作时，溶质一直保持不变，溶剂在渗析作用下，从稀释的一侧穿过势垒到达浓缩的一侧，直到液体静压力（或是外部提供的压力）达到平衡。

这是一个可逆的过程。外部施加的压力会使溶剂穿过半渗透的分隔器，从而使低压的一侧逐渐被稀释。产生浓度差的能量可以通过渗透压逆转上述情形来部分回收。

不幸的是，这个能量存储的过程不像压缩空气那么实际。在这两种情形中，

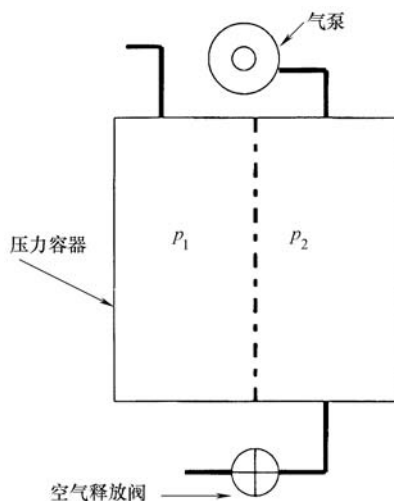


图 6.2 与大气相通的渗透作用压缩系统

过程都是机械的，还需要额外的过程来将其转换成有用形式的能量。

6.2.3 静电电容

电容因外加电势而产生的电荷聚集，就是一个能量转换和存储的例子。图 6.3 所示为平行板电容的简单结构。这是一个广泛实用的方法，可以在电路中短暂存储能量，可用于平稳负载，也可用于在短时间内提供大量能量。

电荷与电压间的关系是

$$CV = Q \quad (6.5)$$

式中， Q 是电荷，单位是 C； V 是电势，单位是 V； C 是电容，单位是 F。

一个简单平行板电容器的电容 C 可以表达为

$$C = \epsilon \frac{A}{4\pi kd} \quad (6.6)$$

式中， A 是平板面积； d 是平板的分离距离； ϵ 是平板间电解质的介电常数； k 为静电力常量。

当平板被连接到电源上时，电荷从电源一直流到平板，直到上面关系式中平板间的电压等于电源电压。存储的能量为

$$\text{能量} = \frac{1}{2} CV^2 \quad (6.7)$$

在平板的内部之间没有真正的电流流动。然而，这里使用了位移电流的概念来保持整个电路的连续性。这也是一个依靠浓度过程存储能量的例子。在这种情况下，运动的存储能量材料不是分子，而是电荷。

电容器提供了一种非常有用而方便的方法来存储能量，可以使其在后续需要时用于大的能量应用。

6.2.4 浓差电池：CIR（共同离子氧化还原）

另一种直接以电的形式存储能量的方法是利用同种材料的浓度差产生的电压，就像在电化学电池中利用不同材料的电偶电压一样。如果同种离子物质的浓度不同，可以在电化学电池电极表面产生电压。这可以由著名的能斯特方程来

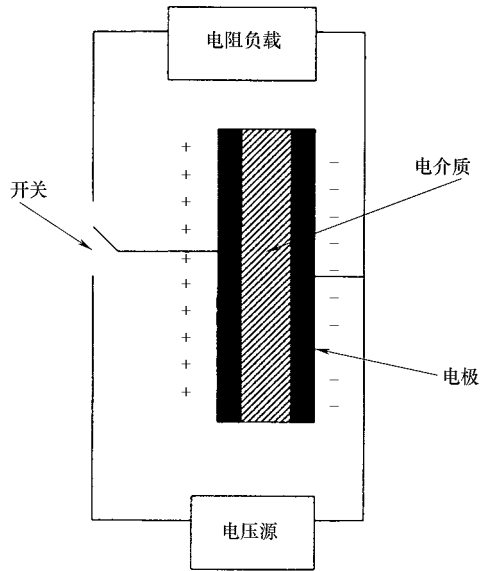


图 6.3 静电电容

表达

$$V = \frac{nRT}{zF} \lg \frac{a_1}{a_2} \quad (6.8)$$

式中, z 是特定离子的电荷; F 是法拉第常数; a_1 是在电极 (1) 的活性; a_2 是在电极 (2) 的活性。

用试剂浓度代替活性可以方便简单地计算出浓差电压值, 但这样所得到的值没有用活性计算得到的那么准, 但即使浓度很低, 也足够有效。然而, 在很大的浓度范围内, 离子在不同浓度的活性系数比变化不大。对于我们这里的目的, 已经足够一致, 可以作为初步估计电池电压的基础。下面的表显示, 活性系数在很大的浓度范围内基本是常数。这对于弱电解液和强电解液都是正确的。

离子或是离子化合物的活性与活性系数 γ 的关系式是

$$\gamma = \frac{a}{c} \quad (6.9)$$

式中, c 是物质的量浓度。

表 6.1 为 25℃ 时的活性系数 γ

表 6.1 25℃ 时的活性系数 γ

物质的量浓度/(mol/L)	HCl	NaCl	NaOH	CaCl ₂
0.005	0.930	0.928	—	0.789
0.01	0.906	0.903	0.89	0.732
0.05	0.833	0.821	0.80	0.584
0.10	0.798	0.778	0.75	0.524
0.50	0.769	0.68	0.68	0.510
1.00	0.811	0.656	0.66	0.725
2.00	1.011	0.670	0.68	1.554

注: 摘自 *Physical chemistry by Alberty & Daniels*, 1955, John Wiley & Sons。

将 HCl 在 0.005mol/L 和 2.00mol/L 时的活性系数分别乘以它们各自的浓度, 当 $c = 0.005\text{mol/L}$ 时, $a = 0.930 \times 0.005 = 0.0047$; 当 $c = 2\text{mol/L}$ 时, $a = 2.00 \times 1.011 = 2.022$, a 值相差很大。

图 6.4 是这种电池的一个简单代表。其中两个电极隔室被微孔或是离子交换膜分隔开。除了溶解度、移动性和在每个电极的浓度外, 具体是什么物质相对来说并不重要。

如果化学物质只是像 NaCl 这样,

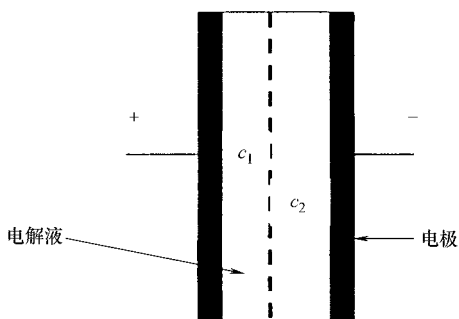


图 6.4 简单的电化学电池

在溶液中（在这个例子中是水）离子化的化合物，即使两个电极处的浓度差很大，也不大可能产生电流。只会形成渗透压差，却没有电势。

为了有离子物质从一个电极迁移到另一个电极，需要在电极处有相反电荷的聚集（像在电容器中发生的一样），还需要有外部的电路来形成封闭回路，使电流可以流到外部电路。前一个条件是不可能的，因为电极间的电解液是导电的，因此，不能保持静态的电荷。而后者只有在电池上有电势时才能实现。

为了让外部电流可以产生，在电极上必须有能吸收电荷，也能释放电荷的机制。改变一种元素或是化合物氧化或还原状态的规模，可以作为一种方法来完成在电极的电荷交换周期。这样，就有了电荷在电解液电池中，电子在外部电路中连续流动的路径。

可以很容易地看到，我们现在有一个压缩的过程（同一种分子物质的浓度差），有助于可逆的过程以电的形式来存储能量。下面一般的交换过程说明了这点，其中的物质 A 有两个氧化态： A^{n+} 和 $A^{(n-1)+}$ 。那么， $A^{n+} + e^- \rightleftharpoons A^{(n-1)+}$ 。

作为演示这个原理的一个简单情况，假设元素或物质是以化合物 A_xB_y 的形式在溶液中存在的，还有另外一种不改变氧化态的物质 B。那么图 6.5 所示的过程将 A 离子通过一个隔离器从一侧迁移到另一侧。此外，电子通过在外电路流动来保持总的电中性。

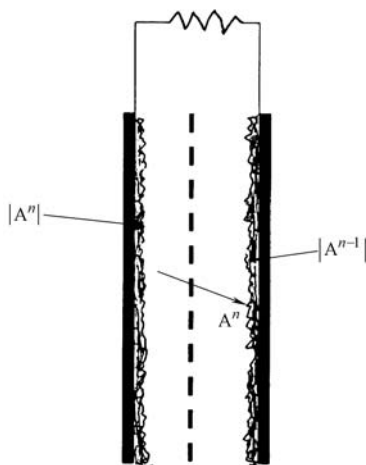


图 6.5 通过表面吸附的电荷存储

定量地检查这个过程，我们会看到在图 6.4 所描述的电池中，溶质的最大浓度受其溶解度限制。在大多数情况下，这类离子物质的溶解度在 $3 \sim 6\text{mol/L}$ 的范围内。如果 A 每个离子带一个电荷，那么对于给定体积的浓度为 4mol/L 的溶液，最大的电荷浓度是每侧每摩尔 $2 \times 25\text{A} \cdot \text{h}$ ，或是每升 $100\text{A} \cdot \text{h}$ 。这个数字减少为电池总体积每升 $50\text{A} \cdot \text{h}$ 。即使是有 4mol/L 的限制，并且每个离子只带一个电荷，电荷的密度仍然是很吸引人的。

然而，我们必须看一下电荷输送到外面负载的电压。对于图 6.4 中的一个简单电池，随着电池被“充电”，电压升高，这意味着离子 A 的浓度在各自的一侧增加和成比例地减少，如表 6.2 所示，电池总体积为 1L 。

我们可以看到存储的能量和可利用的电压随着电池体积内浓度差的减小而迅速减小。

表 6.2 计算的电压对 $A \cdot h$ 输入

$c_1/(\text{mol/L})$	$c_2/(\text{mol/L})$	$A \cdot h$ 输入	末端电压/V	存储的能量/ $W \cdot h$
3.9	0.1	50	0.05	约 1/2(2.5)
3.99	0.01	5	0.10	约 1/2(0.5)
3.999	0.001	0.5	0.15	约 1/2(0.075)

在电极处以非常高的浓度存储试剂是众多的贡献和革新之一。图 6.5 用图解的形式说明了这个效应。试剂是通过“离子注入”和范德瓦耳斯力，以非充电分子结构来存储的。根据需要，这些分子物质在放电中，在电极表面附近以离子形式被逐渐释放到溶液里。

在评估和计算电池的性能和工作电压时，最重要的是要意识到，电池的电势是电极表面附近电解液环境的结果（经常指的是亥姆霍兹层）。大量电解液区域的条件多半与电极电势无关。只有电极在有限的距离内“看到”的才是重要的。

使用上面例子中的活性物质 A，浓差电池的势能可以被表达为

$$V = \frac{0.05}{z} \lg \left[\frac{|A|_2^n |A|_2^{n-1}}{|A|_1^{n-1} |A|_2^n} \right] \quad (6.10)$$

在 TRL 的电池已经在以 1.2 ~ 1.4V 的开路电压下工作。这么高的电压需要 $10^{20} \sim 10^{24}$ 的浓度比，这样才能使以 10 为底的对数足够大，以达到这样的电压。

看起来电池的工作好像违背了一些基本的定律，包括能量守恒或相关的问题。尽管图 6.4 和图 6.5 描述的电池几乎是相同的，因为它们的体积和试剂由于电极结构和存储机制的相同而相同，但是一个却给出非常大的电压。注意充电是在非常高的电压下进行的。因此，能量输入，或是为了把带电离子“压缩”到高分子密度来存储所做的功，是非常大的。就像压缩一个金属弹簧，随着压缩的进行，需要进一步压缩金属弹簧的力会增加，但是“放电”时能得到的能量要减去一些不可逆转的摩擦生热损耗。

这个 CIR 的过程可以类比一个分子弹簧。CIR 方法最重要的是低成本、长寿命和抗滥用。这是激励我们探索浓差电池的主要因素。再者，这种方法在原则上不同于其他所有电池，这个系统仅取决于同一种材料的浓度差。因此，不存在因不可逆扩散和非均匀活性试剂沉积而导致的电池材料和结构的腐蚀。

这种存储能量的方法可以使我们避免不可逆的材料转移问题，给我们机会去探索很多不同的材料组合，我们也有相对无限的可能性来制作非常高电压的电池。

我们对满流和静态电解液进行简单比较后，显然会指出前者的复杂性。满流的问题包括：

- 维持适当均匀地流过许多平行的电池通道。

- 附加的硬件，包括罐、水管、水泵和聚合管。
- 支线管等增加了电池模块的复杂性。
- 水泵需要额外的功率。
- 当有流动空转时，存在自放电损耗。
- 需要建造能承受压力的容器。
- 静态电池方法避免了以上所有这些问题。

6.3 关于基本问题的进一步讨论

下面快速复习一下电化学电池中的浓度电势是从哪里来的。有时，因为电池表面缺少包含反应物的电解液，这些电势也被称为极性电压。我们在这里要用大家熟悉的化学原理来推导浓差电池的性能。

首先，必须定义半电池（half-cell）势能的意义，以便明白依赖于浓度的电压是怎么产生的。

这里我们不讨论动力学、扩散平衡、吸附速率和电场渗透深度，因为这些对于我们的基本理解没有帮助。在存储容量和放电能力之间，我们也需要取舍。然而，对于技术方法和电池结构的理解，这些问题都不是必需的。

我们的主要目的是一步步找到重要的问题，这样才能抓住浓差电池的物理本质。

先检查一下在金属电极和它附近溶液中的离子之间的电势。考虑我们所熟悉的铜板浸在硫酸铜溶液里的情况，有人也许会对图 6.6 所示的铜和它自己离子溶液之间的电势是多少，提出合理的疑问。不幸的是，如果没有第二个电极则无法进行这样的测试。这样的测试早已经被标准化了，或者使用一个银/氯化银，一

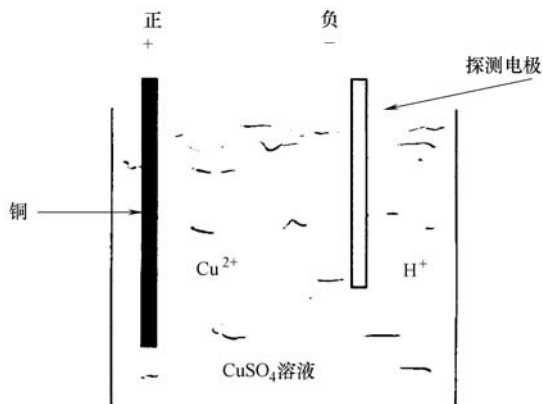
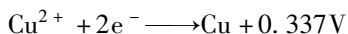


图 6.6 标准参照电极电势

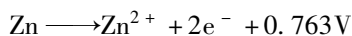
个甘汞电极，或者使用一个氢参考电极。

通常，每当给出各种元素的电势时，它们都是相对于氢电极而言的，氢的参考点被任意设为零。在这种情况下，铜相对于氢的电压是 +0.337V



既然任何电极在电解液中的势能均取决于伴随反应的特定离子的浓度，那么我们知道铜的电势是在标准的电解液（铜离子）浓度下决定的。在大多数情况下，这是相对于活性值等于 1 的浓度标定的。一般在标准温度和压力下，1mol/L 溶液的活性值为 1。标准氢的势能是气态氢在 1 个大气压，并且周围环绕着单位活性氢离子的条件下确定的。

以上是重要的，因为我们必须建立一系列参考，或是标准条件，才能探索任何电池的特性。在经典的丹聂耳（Daniel）电池中，我们有两种金属锌和铜，在其各自的盐溶液里。在图 6.7 中，一个多孔的势垒将两种溶液分隔开来。两个电极间的电势如下



现在，让我们更认真地看一下当电极浸在一定浓度的某种溶质或离子电解液中的情况。图 6.8 是离电极一定距离处的离子浓度和电极电势的标准代表。

以上内容清楚地告诉我们，在导电的电极和分子之间交换电子，必须要有亲密的接触。这都是在很近的距离内发生的。常见的多孔电极在这里不能用，因为它们的距离太大。如果不能保持亲密的接触，那么向外部大量电解液的扩散将严重影响电池的性能。

一个浸在静态电解液（不流动）中的电极只“看到”周围很短的距离。这个距离不超过 Gouy 扩散层的开始。这个层被称为亥姆霍兹层，本质上是一个电双层。电极与其他部分，或是大量电解液之间的电压 $\Delta\phi$ 为

$$\Delta\phi = \phi_m - \phi_s = \Delta\phi_H + \psi \quad (6.13)$$

这里涉及的距离非常小。在大多数情况下，电解液浓度很大，扩散层的量级

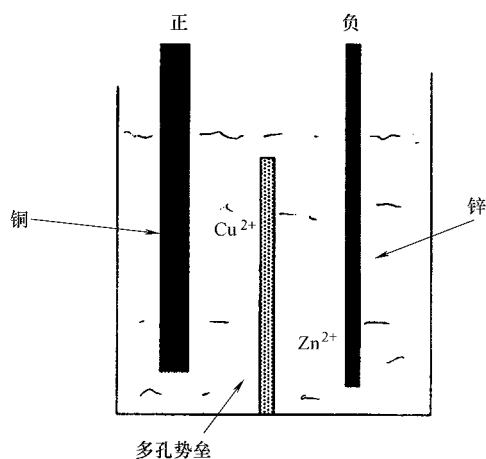


图 6.7 丹聂耳电池

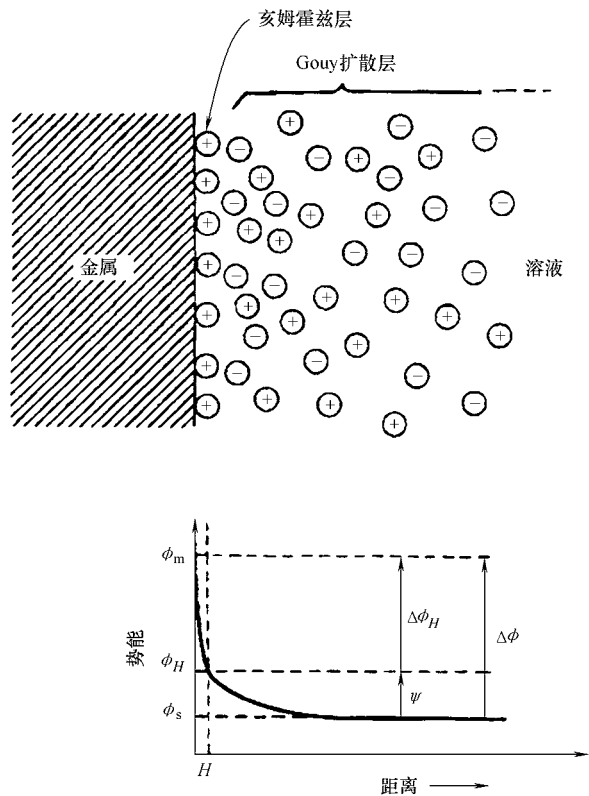


图 6.8 电极表面的电解液区域

是 10^{-7}cm ，或者是几个离子（分子）直径那么厚。

显然，如果在电极表面产生电流，或者在表面区域有很大的流动，上面的电势图也会随之扭曲。

我们现在可以回到电势和浓度条件。下面以我们研究的一个特殊电偶为例。

考虑氢和铂或碳这样的惰性电极之间的电池（见图 6.9）。在电池的一侧是浸在酸溶液（ H^+ 离子）中的氢探头，另一侧是浸在铁和亚铁混合溶液（或许是氯化铁和氯化亚铁）中的碳电极。氯化物阴离子几乎与整个过程没

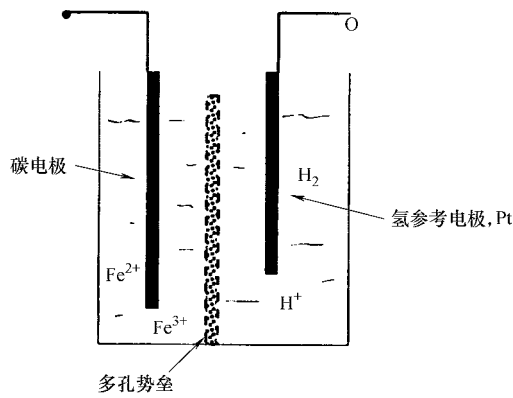
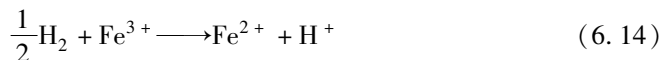


图 6.9 氢参考电极电池

有关系。

电池的反应是



应用能斯特方程，势能正比于活性的对数，电压为

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{H}_2}^{1/2} a_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (6.15)$$

但是既然 $a_{\text{H}^+} = 1$ ，并且 $a_{\text{H}_2} = 1$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}} \quad (6.16)$$

E° 是一个惰性电极相对于标准氢电极的电动势，它被同样活性的铁和亚铁离子包围着。当 $a_{\text{Fe}^{2+}}$ 和 $a_{\text{Fe}^{3+}}$ 相同时，后面的项变成了零。这些活性与浓度有直接关系，在一些情况下（稀释的溶液），作为电池电压的一级近似，有可能用浓度替代活性。

现在，想象一个电池，两个电极都是不发生化学反应的（碳），它们浸在铁和亚铁盐的混合溶液里。电池两侧是对称的，也是相同的，如果没有别的原因，它们之间的净电势显然是零。

这里会发生氧化还原过程，但它完全是为了提供电荷转移的机制。这个氧化还原过程绝没有贡献电池电压或是能量级。你可以从基本热力学方程推导的能斯特关系式中看到，除了特定化学物质的浓度外，看不到它们其他的任何特性。

图 6.10 所示为一个非多孔电极的简单离子浓差电池。

除了铁和亚铁的浓度不同外（不包括离子本身），两侧是相同的。没有显示的是溶液是酸化的，导电主要依靠 H^+ 离子。这里使用了阳离子膜，铁是一种众所周知的迟钝的电荷载体。在聚硫化物的电池里，假设在电池两侧大量的电解液中，所有试剂不管是铁、亚铁或硫化物盐都是均一的溶液。

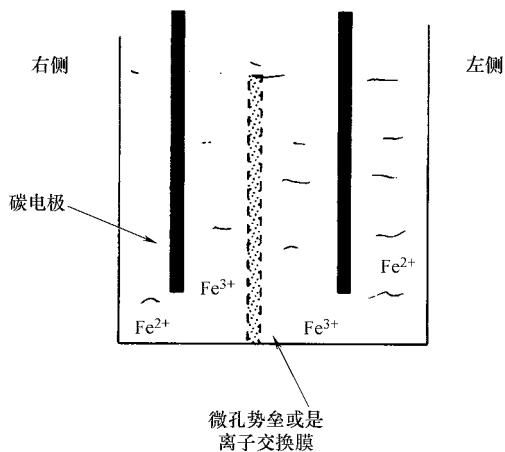


图 6.10 非多孔电极的简单离子浓差电池

真正有实用特性的电池结构没有上面显示的那么简单。为了设计得更实用，它们在电极本身的结构里将试剂以非常浓缩（或是非常稀释）的形式进行存储。

这样的结构在下文中会有非常详细的展示和描述。

6.4 吸附和扩散速率的平衡

以下是我们在研发中装配的一个浓差电池主要方面的介绍，其内部的电荷是“溶液”中的离子。

很少有化学元素和化合物能被很好地用在这样的过程中。我们选择的活性材料是这类器件的代表，它同时使用硫作为氧化剂和还原剂。

除了考虑通过分隔器进入和离开大量存储区域的扩散速率，还必须考虑吸附和去吸附的速率。作为一级近似，我们使用朗缪尔（Langmuir）吸附等温曲线的表达式。这个近视没有考虑到表面区域被更多占有时吸附能力的变化，也没有考虑到在下面恒定关系式中，吸附系数 α_a 和去吸附系数 α_d 比的变化。

$$\text{吸附速率} = \alpha_a (1 - \theta) c$$

$$\text{去吸附速率} = \alpha_d \theta \quad (6.17)$$

式中， c 是吸附或是去吸附的物质浓度； θ 是在任何时刻可以被吸附占有的总位置数。

引入这个新的项不只会改变数学平衡方程，而且会改变存储机制的本质。现在，电极不再只“看到”周围大量电解液中特定离子的浓度，它主要“看到”在电极表面吸附的可用的离子浓度。因此，我们有必要修正我们的模型和我们思考在电池内可能发生了什么的思维方式。

速率如下：

- R_g S^{2-} 离子的产生速率，常在负电极， $R_g = K_g I_0$ 。
- R_s 吸附速率， $R_s = \alpha_a (1 - \theta) c_0$ 。
- R_d 去吸附速率， $R_d = \alpha_d \theta$ 。
- R 穿过膜的净扩散速率， $R = K_m / V (2Q_1 - Q_0)$ 。

用更通用的术语，这可以表达为如下差值的和。

图 6.11 所示为半个有分区特性的电池，“亥姆霍兹”区域本质

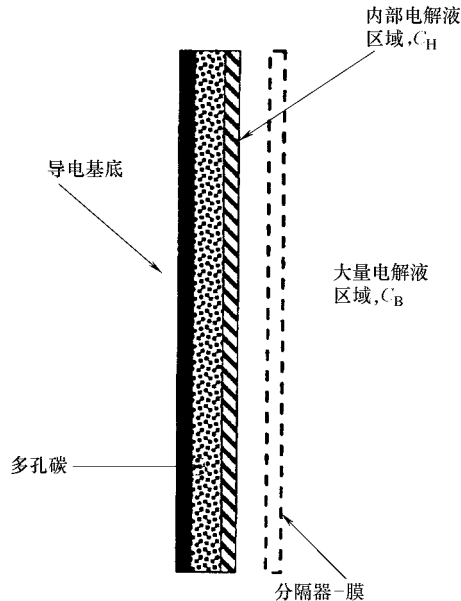


图 6.11 半个有分区特性的电池

上是电极“看到”的，是在动态平衡中的浓缩电解液，其固体形式是在多孔电极的表面。

这个区域内的电解液与电极和分隔膜之间的大量电解质也是保持动态平衡的。横跨分隔膜的大量电解液的浓度差决定了溶质的扩散速率，例如硫与硫化物以及硫离子从电池的一侧到另一侧的速率。

低的溶解度相对高的盐溶解度是很有意思的问题。而且，我们希望盐能很快进入溶液来维持高的电池电流，也为了高保留目的使沉淀析出溶液。

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{net}} = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_i - \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{diff}} - \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{ad}} - \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{ppt}} \quad (6.18)$$

式中， $(dQ/dt)_{\text{net}}$ 是特定离子净增加的速率； $(dQ/dt)_i$ 是充电电流产生离子的速率； $(dQ/dt)_{\text{diff}}$ 是从电极扩散损失的速率； $(dQ/dt)_{\text{ad}}$ 是因吸附而从溶液中损失的速率； $(dQ/dt)_{\text{ppt}}$ 是化合物沉积损失的速率。

因此，在去吸附速率和沉积试剂溶解之间有平衡。在这里指的是 Na_2S 。

吸附和扩散被归类为损耗，因为它们代表从负极的损耗。再者，去吸附和电产生速率被当成增益，或是流向负极的 S^{2-} 离子来源。照这样，我们可以处理接着发生的平衡方程。因此，进入负极的净速率 R 可以表示为

$$R = R_g + R_d - R_s - R_m \quad (6.19)$$

式中， R_g 是电流产生的速率； R_m 是扩散的速率； R_s 是吸附的速率； R_d 是去吸附的速率。

更具体些，上式变为

$$R = K_a I - \alpha_a (1 - \theta) c_1 + \alpha_d \theta - \frac{K_m}{V} (2Q_1 - Q_o) \quad (6.20)$$

6.5 通过吸附和固体沉积来存储

最佳效果电池工作的最重要参数是：①通过增加电极每单位面积的电荷密度来使能量存储容量最大化；②建立高的、可持续的离子成分浓度比，例如，在负极有很大的浓度，在正极有很小的浓度。

一种增加电荷容量同时减少扩散损耗的方法是使用固体沉积物。如果超过了硫化物的溶解度，根据设计，它们就开始从溶液中沉淀出来，并沉淀到电极上。这是额外的试剂供应，而且是以一种可以一直存在于电池正负隔室里的形式。

如果在固体硫和聚硫化物的溶解和分解速率之间规定一种简单的线性关系，可以把这个额外的因子表达如下。

我们把化合物沉积和溶解的速率表达为 R_{p_1} 和 R_{p_2}

$$R_{p_1} = \beta_1 (c_1 - c_s)$$

$$R_{p_2} = P\beta_2 \quad (6.21)$$

式中, β_1 和 β_2 是在给定温度下的常数; c_1 是 S^{2-} 离子在溶液中的浓度; P 是与 Na_2S 固体沉积量有关的常量; c_s 是盐析之前的极限电解液浓度。

最后一项不是常数, 倾向取决于温度和悬浮体的存在等条件。 c_1 略大于 c_s 浓度的趋势, 会驱使物质从溶液中沉淀出来。为了简化起见, 我们可以假设关系是线性的。

因此, 完全的速率方程有以下的形式

$$R = K_a I - \alpha_a (1 - \theta) c_1 + \alpha_d \theta - \frac{K_m}{V} (2Q_1 - Q_o) - (c_1 - c_s) \beta_1 + P\beta_2 \quad (6.22)$$

在充电结束时, 我们感兴趣的量是可以用于放电的 S^{2-} 离子的量。在任何充电电流的动态平衡中, 当输入速率等于输出速率时, 就可以得到最大可以达到的电荷量, 也就是在 $R=0$ 时发生的, 或者在下式成立时达到的。

$$K_a I + \alpha_d \theta + P\beta_2 = \alpha_a (1 - \theta) c_1 + \frac{K_m}{V} (2Q_1 - Q_o) + (c_1 - c_s) \beta_1 \quad (6.23)$$

在上面推导中, 我们主要的兴趣是电极内吸收的物质的量 Q_a 。在这种情形下, 它是电中性化合物硫化钠形式的硫离子 (没有很大的电荷聚集, 离子不能被吸附)。

这样, 我们有必要把 θ 放入物质的量项, 而不是占有位置与总位置的比。这可以很容易做到。

如果我们让 A 等于总的可用的位置 (每单位电极体积), 那么因子 $(1 - \theta)$ 可以用 A 替代

$$\frac{A - Q_a}{A} = 1 - \frac{Q_a}{A} = 1 - \theta$$

则吸附的速率是

$$R_a = c_1 K_a \left[\frac{A - Q_a}{A} \right] \quad (6.24)$$

从我们实验电池得到的对很大电压唯一的解释就是发生了“电吸附”机制或是它的等效。在多孔电极表面要有一小层不动的电解液。这层可以被看做是一层稠密的将要被吸附的浓缩物质 (S^{2-} 离子) 层 δ 。

我们因此修正平衡速率方程来反应这一微层的假设

$$K_a I + \alpha_d \theta + P\beta_2 = \alpha_a (1 - \theta) c_\delta + \frac{K_m}{V} (2Q_1 - Q_o) + (c_\delta - c_s) \beta_1 \quad (6.25)$$

式中, c_δ 是紧临电极和沉积表面区域中的 S^{2-} 浓度。

将 θ 用吸附量的表达式 Q_a 替代, 我们得到

$$K_a I + \alpha_d \frac{Q_a}{A} + P\beta_2 = \alpha_a \left(1 - \frac{Q_a}{A} \right) c_\delta + \frac{K_m}{V} (2Q_1 - Q_o) + (c_\delta - c_s) \beta_1 \quad (6.26)$$

吸附和电流产生及电荷转移之间的时间延迟，主要导致了这个 δ 层的产生，其厚度不超过很多分子的半径，或自由程的厚度。

为了在实际应用中，能够成功使用这样的浓差电池，容量和电荷保存完全或者不主要依赖于膜的特性很重要。否则，我们将持续陷入这种材料的电导率和扩散系数之间的折衷。实际上，我们所做的任何用来减小分隔器电阻的措施都会加大膜的分子扩散。因此，要寻找某种黏合或是延迟过程的机制，这样我们才能收集到很高浓度的分子物质，同时又不会明显减小电池电势或是离子的移动性。膜的主要目的是把两部分的电解液分开。在整个充电的过程中，我们必须为感兴趣的离子物质（在这里是 S^{2-} 离子）确立并保持很高的浓度，这样才能强制离子扩散到碳表面得到吸收。

凝胶电解液能很好地满足这个要求。我们的一些实验结果显示，只使用一种凝胶电解液来固定物质时，工作性能极佳。然而，当使用凝胶时，我们有必要注意电极 δ 层中 S^{2-} 离子能被耗尽的机制，这会导致电阻的增大和电荷转移的减少。使用凝胶电解液的风险在于，总的试剂中，大量处于需要氧化态的部分会陷在离反应处很远的位置很长时间，根本不能用作电子交换。

6.6 浓差电池很有意思的一些方面

1) 使用的所有活性物质都有一定的溶解度，这使得电池循环过程中形成的所有固体都可以回到新的、均衡的位置。

2) 从材料的角度讲，电池是对称的，即活性材料在整个电池中都是相同的。然而，从氧化态数量密度的角度讲，它们不是对称的。

3) 所选的材料只有两个可用的氧化态，因此，在放电条件下是对称的。

4) 离子、能量存储成分存在于电极导电的、大面积的孔中，因此，能够使其具有高的库伦容量。

5) 为了进一步增加库伦容量，活性材料的存储量超过了它们在电解液中的溶解度。这些沉淀的成分都堆积存储在电极的多孔结构中，这样它们随时都可以再溶解，并且随后加入到电解液和产生能量的反应中。

6) 为了获得并保持高的电势，氧化剂和还原剂的浓度都从它们各自成分的沉淀重新得到补充。这样的一个例子就是电池正极的放电模式。当钠离子到达时，存储在电极的硫溶解，与刚到达的钠离子作用，产生硫离子。因此，在临近的亥姆霍兹区域保持高的硫离子浓度，可以为电池电压做出贡献。一个相似但相反的过程发生在负极，在那里，固体硫化物盐从溶液中沉积出来。

7) 所有的活性成分都是不导电的，这样可以防止金属镀层和枝晶生长导致的内部电路短路。

为了简单起见, 让我们分别用左侧和右侧的浓度 R 和 L 来代替活性。现在, 净电池电压 E 的表达式可以写成

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{R_{\text{Fe}^{2+}} L_{\text{Fe}^{3+}}}{R_{\text{Fe}^{3+}} L_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (6.27)$$

仔细检查这个电池我们会发现, 最大可获得的电压和能量密度具有一些严重的局限性。即使有完美的势垒 (分隔器的电阻为零, 也没有不期望的扩散和迁移), 我们仍然有第一个局限性, 那就是铁盐的最大溶解度。在室温下, 它们被限制在 3mol/L 。这意味着在开始的时候, 每侧的限制是 1.5mol 溶液。现在看一下我们期待得到的电压。如果充电后, 左侧的亚铁浓度从 $1.4\text{mol/L}^{\ominus}$ 变到 2.9mol/L , 那么右侧的亚铁浓度会降到 0.1mol/L 。与此对应, 左侧铁离子的浓度会升高到 2.9mol/L , 右侧会降低到 0.1mol/L 。根据电池的体积, 可以计算出总的电荷转移量。

把这些值代入上面的能斯特方程, 我们得到

$$E = 0.06 \lg \frac{2.9 \times 2.9}{0.10 \times 0.10} = 0.06 \lg 840 = 0.15\text{V} \quad (6.28)$$

即使我们能在两侧分别达到 0.01mol/L 和 3mol/L 的浓度, 最高能实现的电压也只有 0.25V 左右。我们现在看看能得到的总电荷。在电池的每侧如果最大物质的量浓度变化是 1.5mol/L , 体积是 1cm^3 , 那么在平均电压 0.15V 的情况下, 最多转移的电荷是 $0.035\text{A} \cdot \text{h}$ 。显然, 这需要改进。以下是得到更高电压和能量密度最大限制的两个主要因素:

- 1) 试剂溶解度的局限性。
- 2) 对浓度差随后的局限。

因此, 如果我们想要得到高的能量密度, 就不能被试剂的溶解度所局限。所以, 我们必须综合其他方法来保持周围存在可用的试剂。在铁电池这个例子中, 试剂是铁和亚铁化合物。如果我们要增加电解液的体密度, 试剂就会沉积出来, 并掉落在底部。然而, 实际的浓差电池没有这样的底部, 因为多孔导电的材料会占据电池中间大多数的空间。

为了克服这些因素, 我们可以依靠在电极结构中使用吸附或是“假固体”的形式存储试剂。这一特性可以使我们很好地超越溶解度的局限性, 也可以加大并且保持浓度比, 以便得到更高的电压。我们很有可能达到这些目的, 因为固体形式的试剂为非金属, 并且不导电。图 6.12 显示了这种方法的原则。

介于电极和分隔器之间的全部空间被表面积非常大而且导电的碳所占据。选

$\ominus$ 原书为 M , M 为克分子浓度, 单位为克分子/L。按 GB 3102.8—1993 规定, M 已废除, 应改名为物质的量浓度 (简称浓度), 单位为 mol/L 。

定这些微米或纳米微孔粒子的依据是它们的导电幅度、孔径大小和孔径分布。

在这里使用的碳每克可以测量的表面积为 $1500 \sim 2500 \text{m}^2$ 。这对应的结构有2到6个原子半径厚。

在碳的结构中，大多数的试剂都是以间隙态存储的。这类数据的估计和实验发现表明，有可能获得等效于 $10 \sim 15 \text{mol}$ 的溶液。

另外，通过这些结构的自我限制和控制电离常数，看起来我们能从每种氧化物质得到的有效浓度比是 $10^{10} \sim 10^{14}$ 。考虑到电压的基本方程，我们可以看到，为了得到电池即使是 1.2V 的电势，电压表达式中的对数项也必须高达20。

一个额外的好处是扩散损耗的减小（电荷保持能力的增加），因为大多数的试剂都存储为间隙固态。这样的电池和电极必须在组装前生产预备好，才能利用它的紧密度。

作为存储和输送释放的过程，在未离解的和离子化的分子铁和亚铁化合物之间有一个平衡。我们对于这个和各种其他过程及能级变化的机制还不是很清楚，但是我们正在进步。

这些电池吸引人的地方是它们的简单性和无限次的可逆性。

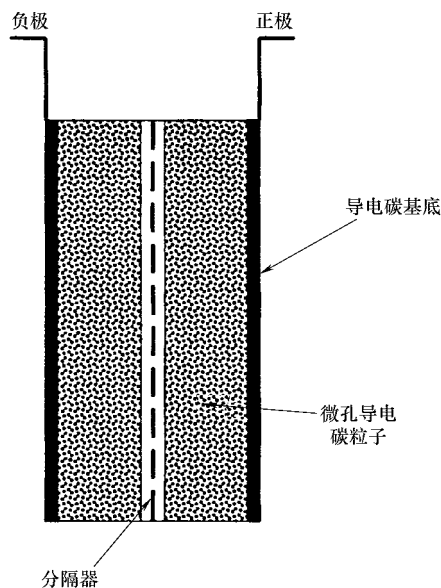


图 6.12 简单不移动式的电解液浓差电池

6.7 硫浓差电池的存储机制

在 CIR 系统中，有必要在电极的表面存储非常浓缩的试剂。试剂可以被存储成溶解化合物的离子或是固体，当充电/放电时可以随时进入溶液。

在电解液中大量存储溶解化合物形式的氧化和还原态离子，能给出非常低的电压和特别的能量存储密度。大多数可用材料的化合物，例如铁、硫、溴、铜等，在标准温度和压力下，限制在约 4mol 。这样的溶解度限制导致了非常低的能量密度。

我们在这里关心的电池被归类为有液体接合处的电池，在接合处转移发生。我们使用硫系统建立了第一个分析模型，来决定在充电周期开始和结束时的材料平衡。如果我们只考虑硫盐的溶解形式，例如钠、钾或是锂化合物，我们可以通过如下计算得到最大的能量密度。

作为一级近似，我们假设没有形成聚硫化物，并且过程严格局限在一硫化钠和硫元素之间。另外，在任何充电周期开始的时候，我们需要电池两侧同种物质的浓度是相同的。

能达到平衡的最低浓度将会是 $2\text{Na}_2\text{S} // 2\text{S}$ （完全充电），其中 $//$ 是电池隔室之间的分隔物，或是电池隔室之间的离子导电分隔器。另外，为了简化，我们假设两个电池隔室的体积是相同的，并且只有钠离子被输送穿过分隔器。

让我们从这步到放电过程。放电的情形是 $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{S} // \text{Na}_2\text{S} + \text{S}$ ，这是一个对称的平衡。在任何一侧， Na_2S 或是 S 的浓度都没有区别。每侧每升净电荷转移是 $50\text{A} \cdot \text{h}$ 。

下一个切实可行的平衡浓度是偶数个摩尔数，或者 $4\text{Na}_2\text{S} // 4\text{S}$ 是完全充电的， $2\text{S} + 2\text{Na}_2\text{S} // 2\text{Na}_2\text{S} + 2\text{S}$ 是放电态。

每侧每升净转移是 $100\text{A} \cdot \text{h}$ 。下一个，当然 $6\text{Na}_2\text{S} // 6\text{S}$ 是充电， $3\text{Na}_2\text{S} + 3\text{S} // 3\text{Na}_2\text{S} + 3\text{S}$ 是放电。

每 2L 总体积净电荷转移是 $150\text{A} \cdot \text{h}$ 。用一般化的形式，如果 n 是任何整数，那么过程将如上继续进行， $2n\text{Na}_2\text{S} + 2n\text{S} // 2n\text{Na}_2\text{S} + 2n\text{S}$ 是充电，每升体积净电荷转移仅仅是 $n \times 50\text{A} \cdot \text{h}$ 。

让我们简单检查一下最后反应物的结构。如果在放电后，形成了最高可能的聚合物，那么它们将是二聚物，或是 Na_2S_2 。

如果电池电极不能有效地（可逆的）存储硫元素，那么我们就需要借助充电态的最大聚硫化物。那看起来是五硫化物 Na_2S_5 。这样，在完全充电时，可能是 $x\text{Na}_2\text{S} // y\text{Na}_2\text{S}_5$ ，因此会受反应物质量的限制，因为硫原子存在的时候需要更高比例的钠离子。

在开始的时候，让电池一侧是五硫化物，相反的一侧是适当物质的量浓度的一硫化物。这样，在放电结束后，我们在每侧就会有同样浓度的同样材料。走向完全放电的步骤如下：

- 1) $x\text{Na}_2\text{S} // \text{Na}_2\text{S}_5$ 。
- 2) $(x-1)\text{Na}_2\text{S} // \text{Na}_2\text{S}_4 + \text{Na}_2\text{S}_5$ 。
- 3) $(x-2)\text{Na}_2\text{S} // \text{Na}_2\text{S}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}_5$ 。
- 4) $(x-3)\text{Na}_2\text{S} // \text{Na}_2\text{S}_2 + 3\text{Na}_2\text{S}_5$ 。
- 5) $(x-4)\text{Na}_2\text{S} // 5\text{Na}_2\text{S}_5$ 。

因此， $x=9$ 的值使在放电末端精确平衡。这 9mol 一硫化物溶液中总的电荷是 $200\text{A} \cdot \text{h}$ ，除了水以外，总的质量是 862g。干燥盐在 1V 的能量密度是 $105\text{W} \cdot \text{h/lb}$ 。

现在，我们要检查一下把材料以它们的两个氧化态形式进行存储的可能机制。我们的目标是建立一个系统，在两个相反的电极可以达到 S^{2-} 和 S 的最大浓

度差。在最长放电部分，或是电荷输送时间段内保持高的电压非常重要。

6.8 物质平衡

目前有三种可能的解释，能描述电池在任何充电状态的情况。首先，我们假设所有的物质一直在溶液里，电池中唯一的电荷载体是 Na^+ 离子。从电池一侧到另一侧没有硫的净移动。竖线 $\parallel$ 包围着溶液。电池的两侧（在分隔器相反的两侧）由两个下标 a 和 b 表明

$$|S_a^0| + |S_b^0| = \text{常数} \quad (6.29)$$

并且

$$|S_a^{2-}| + |S_b^{2-}| = \text{常数} \quad (6.30)$$

以上也是假设硫化钠在碳电极的孔洞里以离子化的分子形式存在。当溶质的浓度为 $2 \sim 3 \text{ mol/L}$ 时，这个假设好像不能满足在实验室测量到的高电池电压。我们会在后文中检验这种结构中的扩散速率和可能的浓度差。

其次，然而似乎更有可能，硫、聚硫化物和一硫化物在多孔的表面一部分是固态，一部分是吸附态。如果是这样，物质平衡可以表达为

$$[S_a^{2-}]_s + [S_b^{2-}]_i + [S_a^0]_s + [S_b^0]_i = \text{常数} \quad (6.31)$$

式中，下标对应着电池的 a 和 b 侧，i 和 s 分别对应着离子态和固态。方括号包含了在电池 a 或 b 侧，离子和原子各自的绝对数量。

也有可能这些物质不是以固体的形式存在，而是以界面态的形式存在（见参考文献 6 的 894 ~ 950 页内容）。

6.9 电极表面势能

考虑电池的结构是否有输送很重要，这样我们才能考虑到补充电极电压的液体接合处的电势。

能斯特关系式是以电池分隔器两侧测量到的大量电解液的浓度差为基础的，只按照它，不能解释在实验室测试电池中得到的非常高的电势。既然没有其他重要的反应发生，电极经历的离子浓度比必然高于大量电解液浓度比的几个量级。

这样我们开始寻找为什么电池没有其他与能量相关的过程发生，而只有同一种化学物质两种氧化态浓度的不同，就能产生这么高的电势，并且能保持这么高的电荷密度。如果没有涉及其他过程，那么我们必须找到其他的机制，使有疑问的化学物质能在电极表面聚集，产生这么高的电压。

目前，我们推测一些特别的离子物质，在这个情况下是铁和亚铁离子，是以非常高的有效浓度，通过电吸附作用注射到微孔碳的多孔区域的。在依据铁化学

的浓差电池里，尽管在室温下，氯化铁和氯化亚铁的最大化合物浓度限制不超过 3mol/L ，但是电极所“看到”的吸附和存储的铁和亚铁离子数量密度等效于非常高的活性。为了能达到这样的效果，在充电过程中，需要比通常所需的更多的能量来将氧化态分开。我们在电池循环周期的伏特-安培输入和输出中已经观察到了这个为了维持能量守恒的状况。

毫无疑问，有很多的过程和机制发生在电极表面，需要我们更好地去理解，并且量化。让我们先列举，然后检查物理和化学活动的可能性。省略那些在电池循环周期里的净化学变化，或是永久化学变化，以下是可能的可逆过程：

- 放电时，在电极处超出盐的溶解度，导致在电极表面得到固体化合物，并伴随着自由能的变化（离子化和溶解的能量）。

- 在硫电池电极表面，产生巨大的 S^{2-} 浓度比；在铁电池电极表面，产生巨大的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子浓度比。它们都远大于在大量电解液中的浓度比，或许它们处于间隙态。

- 在碳多孔的结构中，铁离子和盐化合物的吸附可能是朗缪尔过程，也可能是范德瓦耳斯过程，这取决于它们的吸附依靠的是带电成分，还是中性分子的偶极矩。

6.10 进一步考察浓度比

从实用的观点考察电池，显然大多数无机盐化合物在水中的溶解度只能达到 $2 \sim 4\text{mol/L}$ 。如果我们对从依赖于体积浓度差的单隔室、双隔室浓差电池可以预期的性能进行评估，那么它作为实际存储电池的性能很差。

二价活性物质，例如硫化物，当其浓度比是 $10:1$ 时，电池电势约为 0.03V 。当浓度比是 $100:1$ 时，电势是 0.06V 。从实用的角度看，这些值太低了，而且存储的电荷中，很大一部分都会在比这些低很多的电压下输出。从 3mol/L 到 0.03mol/L 的最大电荷转移，只比从 3mol/L 到 0.3mol/L 大一点儿。

在与这个发明有关的实验中，我们经常能得到并保持 1.0V 和 1.0V 以上的电压。这样的研发给我们提供了能提高浓差电池电压和电荷密度的机制，比只用膜分隔器两侧电解液浓度差得到的电压高一个量级。

我们得到的电压对应的浓度比要远超过 $1000:1$ ，这个研究非常重要的一方面涉及了电极浓度差的收集和存储。这里使用的方法是把电解产生的离子注入到阴极和阳极的微孔里，来产生电势。活性炭，尤其是微孔碳，是存储大多数分子物质最有效的方法，而且很容易得到，并且可逆。

电池试剂是通过范德瓦耳斯力吸附的方法来存储的。即使经过 10000 个周期的充电和放电，碳的结构也没有改变。

活性炭的表面积大概是每克 $1000 \sim 2000\text{m}^2$ ，它也取决于电解液的状况和要

被吸附的溶质的物理性质。假设每克的面积是 10^3 m^2 ，或是 10^7 cm^2 ，硫或者聚硫化物的平均分子面积是 $3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ ，1g 碳的一层表面积能被占有的分子数是 10^{22} mol ，或者 $2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 。对于像硫这样的二价物质，这个数字对应的电荷量是 $0.1 \text{ A} \cdot \text{h}$ 。

我们使用的活性炭的体密度是 0.60 g/cm^3 ，它的空隙空间占大约 60%。因此， 1 cm^3 碳的 60% 的空间会被浓差电池的电解液所充满，电池就使用这样的材料作为主要电极结构。根据前面的估计，在每立方厘米的电极体积中，可以存储 $0.006 \text{ A} \cdot \text{h}$ 的电荷。

电极表面的电势是由紧挨着电极的离子浓度决定，而不是由离电极很远距离的体浓度决定的。回到上面每克碳可以吸附多少摩尔的估计，我们发现在 1 cm^3 碳中的物质的量约为 $2 \times 10^{-2} \text{ mol}$ 。这些量的分子如果溶在 0.6 cm^3 的体积中，将会得到浓度为 40 mol/L 的溶液。实际上，因为物质在界面的特殊存在形式，在电极上的有效浓度要大很多。

在充电的过程中，产生电场梯度，使物质可以直接通过离子迁移进入到活性炭的孔中，这样的必要性可以做如下解释。由浓度梯度引起的分子扩散速率 J （单位为 $\text{USgal} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ）是

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (6.32)$$

式中， D 是扩散系数； c 是溶液中特别分子的物质的量浓度。

一般来说，对于大多数溶解在水中的盐， D 的值大约是 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。溶质能通过热扩散进入到活性炭的孔中，是因为化学物质被吸附出溶液，此吸附速率非常低，形成了浓度梯度。实际上，在上面的表达式中，它只能给出很小的 dc/dx 值。从溶液中吸附分子的速率直接正比于依然剩余的吸附位置的数量和紧挨着碳表面的化学物质的浓度。这可以用我们熟悉的方程来表达

$$\text{吸附速率}, R_a = (1 - \theta)k_a \quad (6.33)$$

式中， θ 是在总的可以被吸附的位置中已经被吸附物所占领的部分； k_a 是测试的实验常数。

如果吸附物质的存储仅依靠热扩散作为驱动力，那么这个过程会很慢，也会被相反方向的扩散所抵消，因为被占有的位置会越来越多。

然而，如果有密度为 0.01 A/cm^2 的电流通过离子化的盐溶液，那么物质迁移的速率会是 10^{16} 个离子/s，或者 $3 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ 。这要比以上估算的热扩散速率大很多。

6.11 小实验电池的实验结果

从单个电池实验得到的电压与简单的表达式 $(RT/nF) \times \ln(c_1/c_2)$ 并不相符。

实验值比预测值要大很多，这是为什么呢？既然电池是对称的，电压保持得很低，除了分隔器两侧的浓度差外没有别的能量来源，它好像是按着简单的浓差电池工作的。

让我们检查一下电池的性能。这样做，需要以下的数据：

- 电解液的容量，每侧约 12cc。
- 每侧电解液的成分和安培小时容量。
- 获得一些测试数据，例如安培小时输入和电压。
- 当假设没有扩散损耗时，实验的电势与浓度关系式吻合。

在溶液中有 2.5mol 的 Na_2S 。在这 2.5mol 的一硫化物溶液中，每 100cc 添加了 100g 的硫。

这使得溶液完全充电时是 $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_4$ 。然而，这并不能使每 1cc 总溶液（包括电池的两侧）有 $0.05\text{A} \cdot \text{h}$ 的容量。单个多孔次级电池的充电/放电实验曲线与浓差电池的数学预测并不符合。一个有 10 个电池的，在多孔电极中没有很多存储的模块，能给出浓差电池数学所预测的性能。

这里有一个重要的问题：范德瓦耳斯力是否能为多孔电极放电提供额外的能量，或者它是否只是提供更高的表面浓度差。

再者，我们有与吸附有关的热动力学问题。当分子落入吸附态时，经常会有热量释放。如果是这样，对能量存储会有什么影响呢？通常，必须用热量来释放吸附态的分子。因此，它对电池的电压没有贡献。如果有，也是间接的贡献，就是以更大的表面密度保持住物质，使浓度看起来更大。在充电进行中，浓度的巨大增加能否解释这个问题呢？让我们假设电解液是电池试剂的一个很大的存储库。充电后，这些物质浓缩在多孔电极表面非常小的体积内，比在对数关系式中使用电解液存储体积的简单方程更浓缩。

一般来说，吸附能非常低，大约为 $10\text{kcal}/\text{吸附摩尔}$ ，这与气体凝结成液体给出的几乎相同。所以，吸附的能量要从浓差得到的电压中减去。

我们要探索单层和多层的吸附，复习 Freundlich 和朗缪尔方程会很有帮助。朗缪尔关系式应用于饱和情形最好。当吸附速率等于去吸附速率时，就会达到平衡。其中一种吸附剂也能是溶剂，占据吸附表面的空间。

现在，我们要讨论电极在这些层中要经历什么样的电化学势能。它是严格的浓差电压，或者是否包含其他的过程呢？

要处理界面态的能量，请参考 Moelwyn 和 Hughes 的书第 922 页。

以下列举的是影响电池性能曲线形状的因素：

1) 在充电后，电流“强迫”离子或是分子变得比没有电流时更浓缩。电流密度越大，离子密度的浓度越大。

2) 当这些离子越接近，范德瓦耳斯力越大，这会使它们更浓缩。

3) 当物质的数量密度增加时, 在多孔电极表面的吸附速率也增加。

4) 至少电极间, “表面上的”浓度差增大了。

5) 我们要把电极“看到”的试剂离子浓度计算成电极附近每单位体积的离子数, 而不是电极任何一侧的总的浓度。

6) 在电池上观察到的电压远超过了简单的宏观计算所预测的电压。这可能是因为在充电过程中, 试剂从电极扩散得很慢, 导致临时的堆积。这样, 电压的保持时间比实验电池观察到的要短很多。

如果以上是准确的, 那么我们必须确定电极的具体体积, 这样才能计算出试剂的浓度。因此, 让我们看是否可以把电池的性能近似为电池的体积很小, 但是物质的量浓度是在 10mol/L 、 20mol/L 到 100mol/L 的范围。

在这类计算中, 一个很好用的有效分子直径数据是 $5 \times 10^{-8}\text{cm}$, 这是从扩散和黏度测量中得到的。然后, 考察建立在吸附速率上的吸附过程, 这个过程是因与多孔电极外表紧密接触的分子热运动而产生的。我们考虑在整个电池电压梯度影响下, 移动是如何改变捕获几率或是吸附速率的。关于平均自由程活化能的其他信息, 请参照 Daniels 和 Alberty 的书的 443 页、448 页和 348 ~ 350 页; 关于简单直接的吸附和捕获几率数学处理, 请参考 523 页。同样, 朗缪尔等温线能示范吸附过程的能量和电势关系式。Koreyta 在他有关电化学的书中的第 226 页、227 页和 246 页, 提供了他关于电极过程和吸附的观点。他还把溶剂当做不全是电介质的一种结构, 离子在其中移动并且相互作用。

现在, 考虑在水这样的溶剂中, 在室温下分子或离子物质扩散的速率。我们可以用经典分子运动论来严格估算, 然后, 看有多少能在单位时间内扩散通过单位面积, 再把这个值与当电压加在同样面积上得到的离子流率相比较。

扩散系数 D 是在关系式 $dq/dt = D(dc/dx)$ 中定义的, 其中的线性浓度梯度方向是与单位面积垂直的。这里在确定净流量, 或是扩散进入多孔碳位置的分子数时的问题是, 并没有给出层的厚度。因此, 或许我们只是看一下在固体表面的去吸附速率 (同时猜测一下表面的体积), 解出与吸附速率和扩散数据相配合的扩散层厚度。举例说, 对于给定的溶液和分子物质, 如果我们绘制出速率 dc/dt , 然后寻找吸附速率和扩散速率的曲线在哪里相交, 它会告诉我们起初的条件是什么。在吸附过程中, 吸附的速率会减小, 因为可吸附位置正在被填满, 去吸附变成了重要的因素, 直到达到最终的平衡。

离子溶液移动边界层数据能使我们更好地洞悉离子的移动性和速度。离子在电压梯度影响下的迁移或是扩散, 遵循着同样的菲克 (Fick) 分子扩散定律的数学形式。

一种简单结构的浓差电池使用的是铁的两个溶解氧化态。在金属材料的情况下, 我们对使用它们的元素态不太感兴趣, 因为可能会因金属晶枝和气体析出导

致短路，特别是在酸性电解液中电极表面的自由金属。

作为一个浓度依赖型的电池，前面讨论的铁/亚铁溶液反应工作很好，但是需要注意在“充电”过程中要保持电压低于氢气析出的水平，通常在酸性电解液中是 1.2V 左右。然而，使用非水性溶剂作为电解液可以避免这个问题。这样的电池使用有机溶剂，通常具有更高的电阻，盐的溶解度也低。如果我们设计的电池工作时不包括电解液中的固体点，有限的溶解度就不一定是严重的问题。

6.12 铁/铁浓差电池的性质

在铁/亚铁电池中，为了发生在任一电极的基本反应，其成分浓度的平衡如下



一个工作的浓差电池任何一侧的成分可以表达如下。放电结束时，电池分隔器两侧试剂的成分必须是相同的。

在放电开始（充电态），条件是 $2\text{FeCl}_2//2\text{FeCl}_3$ 。在放电末端，电池可以表达为 $\text{FeCl}_3 + \text{FeCl}_2//\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3$ ，是对称的。

我们现在可以计算这个过程能得到的最大能量密度。假设在酸性环境的水溶液中，能够保持氢气在析出电压之下的最大电势差是 1V。忽略水后，总的相对分子质量是 $2 \times (56 + 2 \times 35) + 2 \times (56 + 3 \times 35) = 574$ 。

因为只有一种电荷载体，每 $454/574 = 0.79\text{lb}$ 的试剂有 $26.6\text{A} \cdot \text{h}$ 。这能算出 $1\text{V} \times 26.6 \times 0.79 = 21\text{W} \cdot \text{h}/\text{lb}$ ，除以 2 就是平均负载电压，或者 $11\text{W} \cdot \text{h}/\text{lb}$ 干试剂。当考虑到水或者其他溶剂的质量，以及电极和外壳的质量时，实际的数字要小很多。

尽管能量密度低，但是因为这个系统的低成本、高安全性和在固定应用中的可靠性，它可能仍是有用的。

以上的估算假设的电荷载体是氯离子 Cl^{-} 。

这种浓差电池的第二种形式依靠正离子作为电荷载体。或许最好的是氢离子 H^{+} ，因为它在溶液中具有高迁移率和高电导率。在电池中可以使用阳离子交换膜，来实现最好的分离和最低的扩散损耗。然而，微孔膜也可以起到同样的目的。

在完全充电时，电池的成分可能看起来像 $2\text{FeCl}_2 + \text{HCl}/2\text{FeCl}_3$ 。在放电结束时，除了 HCl 已经被转移，或 $\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3//\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ ，分隔器两侧的成分是相同的。

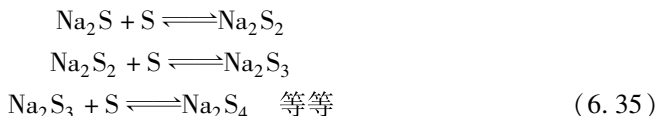
这个过程的能量密度比之前的还要低，因为我们必须考虑反应中 HCl 的额外质量。

6.13 电池能量存储的机制

只有很少的化学元素和化合物能用在这样的过程中。目前倾向于用硫，对于这种材料我们有最多的实验数据。

充电和放电时，在每个电极发生的反应是 $S + 2e^- \rightleftharpoons S^{2-}$ 。

硫和它的碱金属化合物很便宜、储量多、安全，在室温下表现稳定，也有一些很有用的特性，例如很容易形成“聚合物”。这些聚合物仅仅是硫原子附着在如下的硫化物上：



以上聚合物在水和其他极性溶液中都极易溶解。

然而请注意，钠离子与电势产生的机制毫无关系。它只是化合物的阳离子，K 或者 NH_4 也很容易起到同样的作用。

为了在电池内导电，而且在任何一个电极没有电荷聚集，输送机制必须伴随有为了在外电路中交换电子的氧化/还原过程。图 6.13 显示了一个有两个电极，一个离子转移分隔器，两相同体积 (V) 电解液的简单电池。

电池电压正比于电极表面附近浓度比的对数。然而，为了简化数学计算，我们假设电池电势 E 可以表达为

$$E = K \left[\frac{c_1}{c_2} \right] = K \left[\frac{Q_1/V}{Q_2/V} \right] = K \left[\frac{Q_1}{Q_2} \right] \quad (6.36)$$

其中

$$\begin{aligned} Q_1 &= Q_o + \int idt \\ Q_2 &= Q_o - \int idt \end{aligned} \quad (6.37)$$

上面简化的描述方法避免了对于电池工作主要参数几乎毫无贡献的数学计算的复杂性。

在代替最后一个表达式之前，电压相对于电荷是一条直线。

电压随浓度的简单线性依赖关系如图 6.14 所示。

当电池从完全放电态充电时，所有的浓度都等于 Q_o ，更多的硫化物聚集在负极一侧，在另外的正极一侧硫离子被消耗。

然而，如果我们用 idt 代替变量 Q ，则 E 对 Q 的依赖将转变成一个不同形状

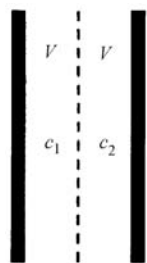


图 6.13 电池示意图

的线性关系。做替代后的近似,可以得到下面 E 的方程

$$E = \left[\frac{Q_0 + \int i dt}{Q_0 - \int i dt} \right] \approx \left[\frac{Q_0 + i \Delta t}{Q_0 - i \Delta t} \right] \quad (6.38)$$

为了进一步简化,我们让 $i \Delta t = x$, 来看看参数是如何相互依赖的。这样,我们得到

$$E = \frac{a + x}{a - x} \quad (6.39)$$

式中, a 也代表 Q_0 。

将上式相对于 x 求导

$$\frac{dE}{dx} = d[(a+x)(a-x)^{-1}] = \frac{1}{a-x} + \frac{a+x}{(a-x)^2} \quad (6.40)$$

E 相对 x 的曲线见图 6.15, 其中的电压随着 x 的增加而迅速增加, 接近于 a 值。这几乎不是线性关系。

显然, 随着 x 增加接近于 a 时, 电压在小的 x 区间变化增大。但是在高电压时, 离子载体的数量密度变得非常小, 这意味着在高电压时, 可利用的电荷越来越少, 直到 $x = a$ 时, 将不能继续导电。

实际上, 在电池里, 我们希望修正这一性能, 因为在高电压时只能输送很少的一部分电荷。这里是这种方法非常重要的部分。首先, 我们希望试剂的浓度从一开始就越高越好, 在这种情况下是 S^{2-} 和 S 。这可以通过起初将一些试剂 Na_2S 和 S 在微孔碳电极中以固体形式储存来部分实现。

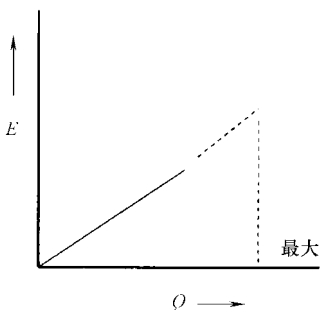


图 6.14 电压随浓度的简单线性依赖关系

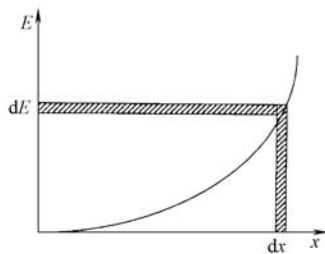


图 6.15 式 (6.39) 函数关系式的形状

记住, 只有硫离子 S^{2-} 在决定电压的公式中算数, 我们希望这样的离子具有高的浓度, 同时每个电极都有硫分子可利用。通常, 因为 Na_2S 盐的溶解度, 这个可用性在任何时候都是有限的。因此, 我们在电极处以固体的形式存储了很多。

起初, 在每个电极, 电池有等量的硫和硫化物。当充电进行时, 硫化物在一个电极产生, 硫在另一个电极产生。当一个电极的硫化物达到最大值后, 持续的

充电导致固体从对应电极上析出，并存储起来用于以后的放电。同样，硫沉淀在相反的电极，用于以后的放电。

当放电开始时，电池电压非常高，这是因为浓度差很大。随着放电，一些硫化物溶解，并补充浓缩一侧硫化物的损耗，因此，能保持很高的电压。放电时，相反一侧钠离子的转移导致硫离子的继续消失和硫的释放。

因此，我们有一个超过了溶解度的离子存储库，可以按一定的速率供电解液/电极界面使用。这个速率是由扩散系数、电子转移的动态和溶解速率决定的。放电电流必须保持足够低，才能跟得上需求，同时保持高电压。

这就是在电极表面有这种结构的电池可以得到非常高的电压的情况。使用没有孔的碳电极，即使经过很长时间的充电，最多也只能产生 $0.03 \sim 0.8\text{V}$ 的电压。平滑的电极能给出由能斯特方程表示的预测性能。热力学当然是正确的，但是实际性能因存储而被很大改变，很可能是通过界面的范德瓦耳斯力而实现的。

我们并不完全明白试剂如何被存储的精确机制：它们到底是在电极附近以固体形式被存储，还是以离子材料形式被吸附的呢？如果我们想分析或是优化参数，差别很大。我们暂时假设硫化物和聚硫化物在溶液中达到饱和后，继续充电导致固体聚集。然后，我们必须考虑溶解和分解发生的速率。让我们进一步假设物质以固体形式被去除，重新变成溶质的速率分别正比于硫化物和硫的浓度 c_a 和 c_b 。这样，硫化物和硫固化的速率 R 可以用下面的函数来表达

$$\begin{aligned} R_a &= f_a(c_1, c_a, i) \\ R_b &= f_b(c_2, c_b, i) \end{aligned} \quad (6.41)$$

显然，硫化物去除的速率直接正比于它在溶液中的浓度，反比于在电极上已经是固体的量，在某种程度也与电流密度有关。通过更多速率机制的模拟，我们可以更好估计上面函数的精确形式。

我们目前从很多实验电池的几百个周期中得到的十足的、可重复一致的实验证据表明，根据能斯特方程，为了能得到 $1.5 \sim 2.0\text{V}$ 的电压，电极“看到”的浓度比要高达 10^{20} 或者更高

$$\text{能斯特电压}, E = 0.059 \lg(c_1/c_2) \quad (6.42)$$

这个系统一个吸引人的方面是它不依赖于任何电偶的电压，像 Zn/Br (1.8V)， Zn/Cu (0.8V) 等。电池两侧的材料是相同的，只是浓度不同。不需要的材料从一侧扩散到另一侧并不会导致电池不可逆转地停止运行。老化机制很少，没有气体产生， pH 值保持恒定。这样的“嘉年华奖”好像值得我们努力去挤出最大的能量密度。

在两个电极得到电输出需要的氧化和还原仅仅是 $\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$ 。在铁电池中，亚铁和铁之间要做同样的事。

离子物质硫离子存储在多孔的电极结构中,有效浓度要比在溶液中能达到的高很多。硫离子的存储是在电极表面。其中一些存储是在紧挨电极表面以硫化钠的形式进行的。当它们回到溶液里时,也可以为那些表面所用。有些存储是以离子吸附的形式发生的。

电荷保持的能力主要是反应物溶解速率和扩散穿过膜势垒速率的函数。对后者的依赖应该被减到最小,否则不可避免会遇到分子扩散和电导之间的权衡。

6.14 硫化物电池的工作模式

我们现在有必要在每个电极,为电池充电和放电模式的过程开发简单的工作模型。当第一次努力去解释在不同阶段的界面和边界发生了什么的时候,我们有必要做一些简化的假设。

试剂只能以三种形式存在于电极附近:① Na_2S_x 和 S 的固体;②在水溶液中为 Na^+ 和 S^{2-} 离子的形式,或是溶解成聚硫化物(未电离的硫附着在 Na_2S 分子上);③以离子或是聚硫化物的形式以吸附态存在于多孔碳电极处。图 6.16 是这种情况的演示,其中为各种量的浓度的命名。这个图严格地讲是个示意图,不一定展示了实际的物理结构和各种成分的相对位置。

为了能进一步分析,我们现在需要做更多的假设。当我们知道在电池里发生了什么,会修正这些假设。可能的话,我们要选择最简化的路径,即 Occam 的 Razor 方法。

作为以分析为目的的第一个模型,让我们假设只有两个没有孔的电极,以及有一个膜来分开两个隔室。这显示在下面图 6.17 中。

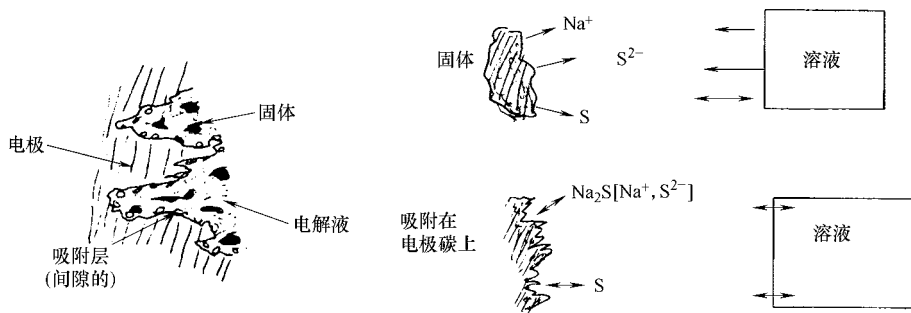


图 6.16 在电极附近的硫物质

图 6.17 存储和流动模型——第一平衡分析

在这第一个模型中,反应物和试剂的存储只是在电解液中以溶解的成分进行的。在这种情况下,活性试剂 Na_2S 的初始浓度 c_0 仅仅是

$$c_0 = \frac{Q_0}{V} \quad (6.43)$$

式中， V 是电池每侧电解液的体积。

如果我们定义 I 是充电穿过电池的电流，那么在电池正极侧，从溶解的硫（聚硫化物）产生硫离子的速率 dQ/dt 如下

$$\begin{aligned}\frac{dQ}{dt} &= k_i I \\ \frac{dC}{dt} &= k_i \frac{I}{V}\end{aligned}\quad (6.44)$$

我们知道电池工作中包括四个主要的机制。充电时，负极的机制如下：

- 正的钠离子向负电极迁移产生硫离子。
- 因为物质的浓度差，离子从电池一侧扩散穿过势垒到另外一侧。
- 分子吸附到多孔碳电极的表面，也会去吸附离开多孔碳电极的表面。
- 当电解液中的溶质浓度升高，一部分会从溶液中沉积出来成为固体。

还有一些与电池工作相关的次要因素，例如电池隔室中的浓度梯度，随着溶质被吸附到电极表面的水分子数，吸附剂是否仍以离子物质或是未离解的分子“外于溶解状态”。然而目前，我们会忽略这些事情，使对工作的解释和描述尽可能简单。

6.15 仅存储在大量体积电解液中

为了更进一步简短明确地说明，让我们把硫/硫化物系统当做问题中的一个。我们从一开始就只考虑电池负极侧的过程。这样，就确定了我们考虑的物质是 S^{2-} 离子和 S 分子。在放电过程中，负极的硫获得两个电子，被还原为硫化物。在正极，硫化物释放两个电子，被氧化成硫。这是一个非常简单对称的电池。

严格地看 S^{2-} 离子的流动平衡，包括在电极产生的以及每单位面积工作电极和垫垒扩散通过势垒的。 $R_a = S^{2-}$ 离子的产生速率 $= K_a I$ ， $R_b =$ 扩散损耗速率（菲克第一定律） $= K_b (c_1 - c_2)$ ，其中 c_1 和 c_2 分别是在负极侧和正极侧的 S^{2-} 离子浓度。

在负极侧， S^{2-} 累积的净速率是

$$R = R_a - R_b \quad (6.45)$$

在上式中放入电流和离子量，我们得到：在任何时刻，负极和正极侧的 S^{2-} 离子量分别是 Q_1 和 Q_2 ，这两个量的和总是 Q_0 。这样

$$R_b = \frac{dQ_1}{dt} = K_b (c_1 - c_2) = \frac{K_b}{V} (Q_1 - Q_2) = \frac{K_b}{V} (2Q_1 - Q_0) \quad (6.46)$$

起初，在一个放了电的电池中 $Q_1 = Q_2$ 。当电池充电时， Q_1 变大，直到它达到一个足够大的值时，充电速率等于 S^{2-} 离子扩散通过势垒的损耗。当 $R_a = R_b$

时, 我们可以得到这个值, 或者

$$K_a I = K_b (c_1 - c_2) = \frac{K_b}{V} (2Q_1 - Q_o) \quad (6.47)$$

在这样一个简单的电池里, 能得到的浓度差受扩散损耗严重限制, 而电池电势则受电极最大浓度限制。在高的电池电势下, 总的可利用的电荷量很少, 这可以通过比较不同电压时的电荷密度计算来证明。

既然电池中硫离子的总数是常数, 我们把它指定为 Q_o 。那么, 结果就是 $Q_1 + Q_2 = Q_o$ 。当 Q_1 接近于 Q_o 时, Q_2 就接近于零。

为了数学上的简化, 如果我们继续让电池电势 E 直接正比于电池的浓度比, 而不是能斯特表达式给出的更具代表性的形式 (在目前动态电池平衡参数建立起来之后, 关系式将是正确的), 那么我们可以做如下陈述

$$E_c = K \left(\frac{c_1}{c_2} \right) = K \left(\frac{Q_1}{Q_2} \right) = K \left(\frac{Q_1}{Q_o - Q_1} \right) \quad (6.48)$$

根据充电或是放电能 Ψ , 我们可以评估两个极限之间的积分, 并且比较能量输入或输出在各自电压范围内的数值结果。

在任何时间或电压间隔中的能量可以简单表达为

$$\Psi = E_c \times Q \quad (6.49)$$

用一种更有用的方法表达, 能量因 $E_c dQ = Q dE_c$ 的递增变化是

$$d\Psi = E dQ_1 = k \left(\frac{Q_1}{Q_o - Q_1} \right) dQ_1 \quad (6.50)$$

这个方程的积分是

$$\int d\Psi = -k [Q_1 + Q_o \ln(Q_o - Q_1)] \quad (6.51)$$

把上面表达式表示成电压, 我们可以得到更方便的形式

$$\begin{aligned} EQ_o &= Q_1 (k + E) \\ Q_1 &= \frac{EQ_o}{(k + E)} \end{aligned} \quad (6.52)$$

假定能量的微分是以下形式

$$d\Psi = Q_o \frac{E}{(k + E)} dE \quad (6.53)$$

将最后一个表达式按 E 积分, 我们得到

$$\Psi = Q_o \int \frac{E}{k + E} dE = Q_o E - Q_o k \ln(E + k) \quad (6.54)$$

现在, 为了证明在高电压值放电的任何区间有更少可用的能量, 我们只需要看一下 Ψ 的导数, 就可以发现当 E 变得非常大时, Ψ 曲线的导数减小, 并且接近于一个常数值 Q_o 。

在后文中，更有代表性的能斯特表达式可以替代电池电压 E ，也就是

$$E = kRT \ln \frac{c_1}{c_2} \quad (6.55)$$

目前，精确形式的电压对于浓度的依赖，对于建立电池动态稳定性的参数不是很重要。

6.16 更多关于试剂在吸附态的存储

在我们先前描述离子流动动态平衡的方法中，我们只考虑了物质通过电流而产生的速率。这个速率被物质通过膜扩散到电池相反侧的损耗所抵消。膜对扩散损耗的阻抗主要被对通过同个分隔器的电导折中所限制。

让我们引进一个附加却是主要的物质存储方法——吸附。这是由附着在两个电极表面的微孔碳实现的。在负极， S^{2-} 离子是按 Na_2S 化合物的形式存储的；在正极， S 是以未电离的 Na_2S 、 Na_2S_x 或是元素 S 的形式存储的。实际上，在整个过程中， S 被存储在两个电极作为试剂库，在充电时是在负极，在放电时是在正极。然而， S 在任何一个电极的存在均没有进入电势的热力学关系式中。

在改进电池设计后，我们能得到更高的有效离子浓度。让我们用下面假想的结构来证明这样改进的必要性。

如图 6.18 所示，如果能够用一个紧挨着每个电极的理想势垒建立一个体积为 δ 的非常小的隔室，我们就能得到巨大浓度的电解液，它的物质是由更大的存储库体积 V 提供的。

从我们先前电势和浓度比的关系式中（我们再多用片刻线性模型，而不是更有代表性的对数模型）可得，电势作为电荷的函数现在变得只与区域 δ 中的浓度有关。在进一步模拟电池之前，有必要更进一步检查在 δ 区域的电极过程（见图 6.19）。

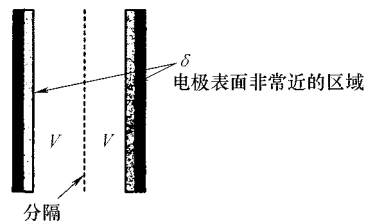


图 6.18 在电极表面假设的隔室

在前面只有平的电极和单个膜的简单情况下，我们假设电解液溶液完美地立刻混合。如果在这个新的模型中我们做同样的假设，则会遇到一些困难。让我们看一下在负极发生了什么（要意识到同样的事情也可以在正极发生）。为了使硫到硫离子的还原过程可以发生，有必要在负极附近持续供应硫。这个供应可以是在电极的固体硫，或者是在溶液里的聚硫化物离子。为了能给负极充电，硫必须先存储在 δ 隔室中，或者它必须从大的 V 存储区中持续流过来以供使用。

为了阻止 S^{2-} 离子在大量溶解中渐渐消散，需要有一种机制来把它们保留在

电极的附近。

后者的解释是以小隔室可以通过分子扩散自由进入整个电解液为基础的。这将和第一种情况描述的“在大量电解液中存储”是一样的。此外，高浓度不能通过混合累积起来。那么，除了充电前存储硫，我们没有可以设想的办法能在 δ 区域保持高浓度来得到高电极电压。

然而，有可能在放电过程中，通过电极的吸附来累积非常高的硫化物浓度。举例说，一种高表面积活性炭每克有高达 2000m^2 的面积。我们通过进行下面立竿见

影的近似来看一一看在分子存储能力方面这意味着什么。因为分子的平均有效直径是在 $(2 \sim 5) \times 10^{-8}\text{cm}$ 的量级，小分子的平均面积是在 10^{-15}cm^2 的量级。活性炭的可用表面积是 $2 \times 10^3\text{m}^2 = 2 \times 10^7\text{cm}^2$ 。这两个值相除，就可给出每克活性（微孔）炭存储的分子或原子数大约为 2×10^{22} 。

这里很有趣的一点是关于多孔碳的壁厚。1g 碳是 1mol 碳原子质量的 $1/12$ 。因为每克等效物质质量的分子数大约是 6×10^{23} （阿伏加德罗常数），那么将有 5×10^{22} 个碳原子参与吸附，或者是每个吸附剂分子大约有 3 个碳原子。如果我们进一步假设与通过范德瓦耳斯力黏合的分子表面朗缪尔模型一致，那么吸附剂是单层的，碳墙结构的平均厚度不超过 2 到 3 个碳原子。

这种活性炭的平均密度在每立方厘米 1g 的范围内。那么，我们看到每立方厘米体积的多孔电极，存储大约 2×10^{22} 个分子，或是离子物质。为了得到这个电极的电荷存储能力（ $\text{A} \cdot \text{h}$ ），我们看一下法拉第提供的关系式。法拉第等效是 96500C ，或者每单个化学价分子大约 10^5C 。因为硫有两个电荷，这个数字变为 $2 \times 10^5\text{C}$ 。

因为存储了 $2 \times 10^{22} / (6 \times 10^{23}) = 0.03$ 阿伏加德罗常数的 S 原子，需要大约 $0.03 \times 2 \times 10^5 = 6 \times 10^3\text{C}$ 来通过电解液输送那些有两个电荷的离子通过电池。那个数字是 $6 \times 10^3\text{A} \cdot \text{s}$ ，或是 $1.7\text{A} \cdot \text{h}$ 电荷（每立方厘米电极）。

对于吸附剂电极，它具有非常高的电荷密度。有很重要的证据显示溶剂中化学物质的吸附会发生在不只一个分子层，我们可以用下面的 Freunlich 方程做更好的描述。

现在，可以返回来考虑速率过程。叠加在前面大量存储的情况上，我们必须考虑吸附/去吸附速率。作为一级近似，再一次让我们使用等温吸附线的朗缪尔表达式。如先前所讨论的，这个近似没有考虑到当表面位置被更多占有时吸附率

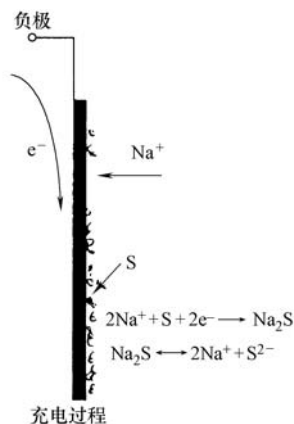
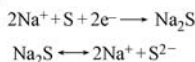


图 6.19 电极表面区域过程的代表



的变化，而且在先前方程的关系式中，吸附系数 α_a 和去吸附系数 α_d 不是常数

$$\text{吸附速率} = \alpha_a (1 - \theta) C$$

$$\text{去吸附速率} = \alpha_d \theta \quad (6.56)$$

如果重新检查式 (6.25) 和式 (6.26)，或许我们可以用吸附的量 Q_a 来代替 S^{2-} 的离子量。我们知道在时间零点，存在下面的条件：

- $Q_a = 0$
- $P = 0$
- $c_1 = c_o$
- $c_\delta = c_1 = c_o$
- $Q_1 = Q_o$

另外，在 $t=0$ 时，变化率或是 Q_a 的增加率是

$$\frac{dQ_a}{dt} = \alpha_a \quad (6.57)$$

我们可以继续得到结论，那就是电池电势可以近似成每个电极吸附物质比的函数，或是

$$E = 0.059 \ln \left[\frac{[Q_a]_-}{[Q_a]_+} \right] \quad (6.58)$$

6.17 能量密度

一个有趣的估计是在 1V 电荷转移中从每立方厘米硫元素中能得到的能量密度。

硫原子的密度大概是 $2\text{g}/\text{cm}^3$ ，相对原子质量是 32。在氧化还原时，每个原子有两个电子转移，那么每克硫到 S^{2-} 的电荷转移大约是 $100000\text{C} \times 1/32 \times 2$ 。然而，因为每立方厘米有 2g，通过数学计算可得到大约每立方厘米 $1.2 \times 10^4\text{C}$ 。

因为 1C 是 $1\text{A} \cdot \text{s}$ ，所以电荷转移大约是 $3\text{A} \cdot \text{h}$ ，对应着 $3\text{W} \cdot \text{h}$ 的能量。因为电池是对称的，在每侧有相同量的物质，这些数需要除以 2。

假设平均电压只有 1V，考虑到电池两侧，可以算出最大能量密度是 $24\text{W} \cdot \text{h}/\text{in}^3$ ，或者 $41\text{kW} \cdot \text{h}/\text{ft}^3$ 。即使忽略了水、电极、外壳等的质量，这也是一个相当大的数字。另外，这些电池有可能工作在更高的电压，因此，能量会成比例地增加。

6.18 电性能的观察

为了对一些典型的充电-放电曲线能有一些概念，下面这些曲线定性地向我

们展示了这些电池是如何工作的。电流和电压的实际数据将在书的后面部分提供。目前，这些曲线展现了电池的性质，也清楚地表明它们并不按照任何线性方式工作。在恒电流、恒负载或是任何其他方式控制下的放电，其放电曲线随时间的变化都不是平的。如果开路电压和充电/放电电压之间的差保持很小，或者像图 6.24 所示的保持恒定，那么充电和放电的效率可以非常高。

为了得到最高的效率，电源和负载的设计应该遵循这些曲线。

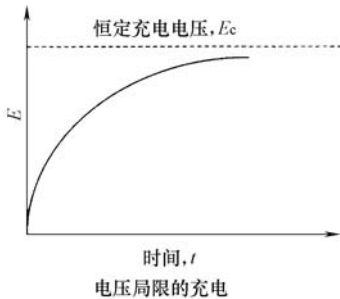


图 6.20 受电压局限的充电

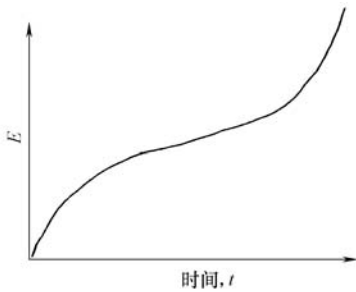


图 6.21 恒定电流充电

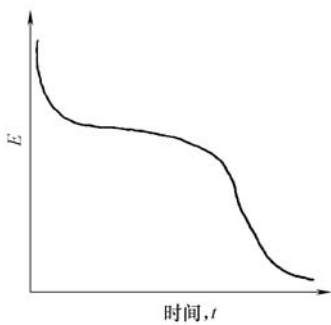


图 6.22 过量充电后对固定负载放电

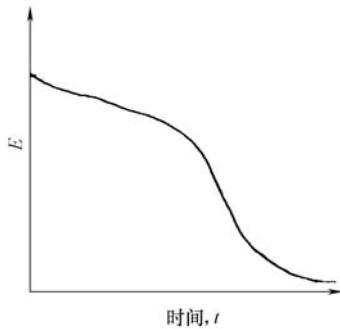


图 6.23 恒定电流放电

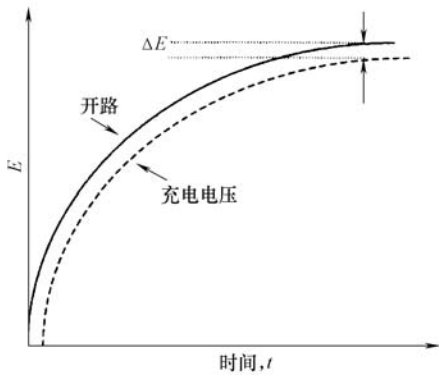


图 6.24 充电电压与开路电压保持恒定的压差

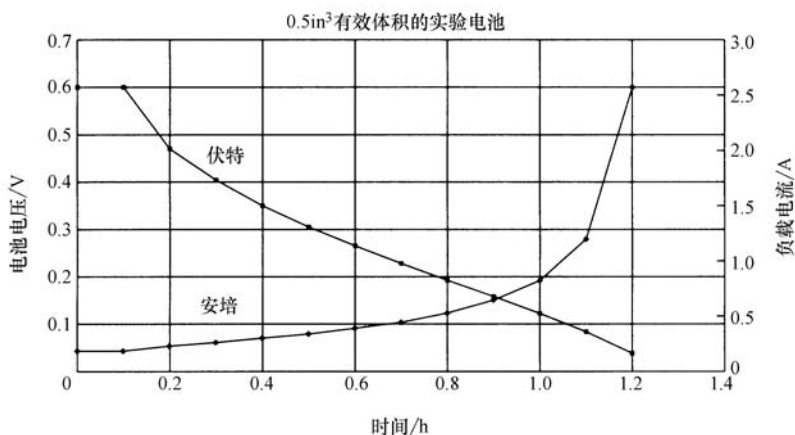


图 6.25 以恒定输出功率放电

6.19 总结评论

以下只是浓差电池开发背后基本原理的概述。这类电池提供了新的不同类的现象，可以将其设计成能量存储的实际器件。尽管上面的讨论集中在硫元素，但也有许多其他的化合物可以用作同样的目的。硫已经在减少，在这里选择它主要因为它在实验上被研究得最多，它的物理和化学特性也更容易通过实验获得。我们不需要应对高氧化速率、毒性和溶解性等问题。铁可以像硫一样被用作相同的目的。铁 Fe^{3+} 和亚铁 Fe^{2+} 的态与 S^{2-} 和 S 元素的态相似。

铁在实验室存在一个不方便的问题，就是它在空气中易于氧化。然而，在开发实际的硬件时，这当然不是问题。

为了能达到超过 2V 的高电压，必须使用非水性的电解液来避免在电池充电时的水分解。重复一下，在一个装备足够好的实验室这并不是问题。我们可以使用很多种稳定并且兼容的非水性溶液，它们都具有很好的导电性。需要注意的是隔绝空气的必要，特别是针对水蒸气，因为大多数这样的溶液都很容易受潮。

在充电模式下，由图表所示，正离子 M^+ 和负离子 X^- 作为电荷载体，带着相反的极性从各自的电极迁移。到达负极后， M^a 离子从外部电路的电源获得电子，被还原成 M^b 形式。在电池的正极侧， X^- 离子与 M^a 离子联合起来，M 的电荷主要形成在表面。

在放电模式过程中，则发生完全相反的过程，以 X^- 和 M^+ 浓度差存储的电能恢复了。

6.20 典型的运行特性

下图是电极面积为 10in^2 的小工程电池的典型测试台实验结果。曲线对应的是在放电模式下以恒定功率输送给负载的情况。在这种情况下，电池总的电荷容量大约为 $0.4\text{A} \cdot \text{h}$ 。

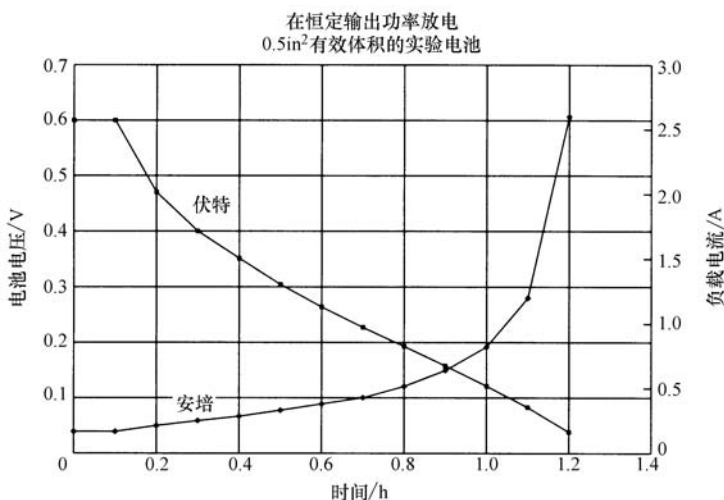


图 6.26 伏特-安培数据

电压和电流要连续变化，以便维持 0.10W 恒定的功率。我们需要使用外部的功率管理电路来达到这类性能。

6.21 硫化物/硫半电池平衡

下面的文字、图形和数学推导中包含的信息涉及到了对称电化学电池的性质，这种电池在两个电极使用的是基本的，也是可逆的反应。电解液是水性的，或是其他适合的溶剂，如酒精或是碱的硫化物溶液 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 Na_2S 或 K_2S 。因为这些硫化盐使硫溶解，所以在电池正常工作时，没有固体存在。

我们在正极和负极之间使用对离子有选择性的微孔膜作为分隔器。在这种情况下， Na^+ 和 S^{2-} 离子向相反的方向移动，这是由电极的极性决定的。离子的这种输送速率是由它们各自在溶液中的移动性所决定的。

在完全放电阶段，聚硫化物 Na_2S_x 是两侧电极共有的态。在每侧，每种化合物在溶液中有 mmol 。当充电开始后，高聚硫化物在正极产生，低聚硫化物在负极产生。如果正电解液和负电解液的体积相同，那么在完全充电时，负极处会有

硫或者 Na_2S_5 最大溶解度的饱和溶液作为电解液；正极会有 Na_2S 最大浓度的电解液。

如果正极侧的浓度或是体积大于负极侧，那么在完全充电时，一些自由的固体硫会沉积在电极表面。这样的结构导致电池能量存储容量的增加，因为有较少的钠，或许电池工作时需要水。

6.22 电池的一般属性

追求这样一种电池的主要原因是它潜在的长寿命和不需要对其进行维护。因为电池的两侧装有同样的化学物质，所以没有可能随着时间或循环周期而发生性能或结构的退化。电池的电势源自一种化学物质的浓度差。在这种情况下是硫/硫化物电偶。起初（电池在“放电态”），电池两侧硫和硫离子的浓度是相同的。两侧是由微孔或是离子交换膜分开的。

电池的属性包括如下：

- 温和的化学环境。
- 不需要维护。
- 无限制的保存期。
- 无限制的周期寿命。
- 无气体产生。
- 为封闭单元或是循环电解液设计的通用系统。
- 非常便宜并且可以大量使用的化学试剂。
- 电池制作简单便宜。

看来无限长的寿命，对超负荷使用的耐受性和低成本可以完全抵消上面的局限性。电池电压对充电态的高度依赖与使用压缩空气，转动质量（飞轮），或是电容存储没有什么区别，因为它们的工作电压同样依赖于在任何时刻存储的能量。

6.23 电解液信息

先前引用的三种盐在水和酒精中具有高的溶解度。下面提供一些数据。

表 6.3 盐数据

盐	相对分子质量	溶解度/(g/L)	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
Na_2S	78	200 ~ 500	4 ~ 8
K_2S	110	> 800	3 ~ 6
$(\text{NH}_4)_2\text{S}$	68	> 1000	6 ~ 10

注：摘自 *Handbook of chemistry & physics*, 1981, CRC Co.

电池内产生的电压取决于电极处的浓度比，并不依赖于溶质的绝对浓度。让电池在高浓度下工作很重要，这样会减少水、电极和电池结构的质量，使能量密度最大化。

考虑到一个所使用的电解液组成近似最佳化的电池，在离子转移过程中所有材料都是平衡的。如果我们希望把所有成分保留在溶液里，那么在放电开始时，电解液如下：负极侧 $\text{Na}_2\text{S}_5//5\text{Na}_2\text{S}$ 正极侧。

随着放电的进行（假设只有 Na^+ 输送），电池每侧的组成成分按着下面的步骤一路逆转总的电荷。表 6.4 显示了随着放电进行，电池电势如何降低，如果进一步使用外部电源，电极性将如何翻转。在这样一个对称的电池中，放电时电子的流动是从负极到外部负载的。当在同样的 S 和 S^{2-} 浓度下达到零电势时，在如下所示“反向充电”中，电子流动是从电源到负极的。

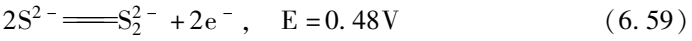
表 6.4 电池电压减小

电 池 电 势/V	负 极 侧	正 极 侧
0.02	Na_2S_5	$5\text{Na}_2\text{S}$
0.09	$\text{Na}_2\text{S}_4 + \text{Na}_2\text{S}$	$3\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2$
放电		
0.00	$\text{Na}_2\text{S}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}$	$\text{Na}_2\text{S}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}$
充电		
-0.09	$\text{Na}_2\text{S}_2 + 3\text{Na}_2\text{S}$	$\text{Na}_2\text{S}_4 + \text{Na}_2\text{S}$
-0.02	$5\text{Na}_2\text{S}$	Na_2S_5

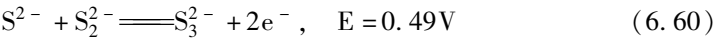
每升每克等效质量有 $26\text{A} \cdot \text{h}$ 的电荷。因此，对于 6mol 的钠离子，有 $156\text{A} \cdot \text{h}$ 的电荷转移。这对应着总的电解液中 $0.156\text{A} \cdot \text{h}/\text{cc}$ ，或是 $9.36\text{A} \cdot \text{min}/\text{cc}$ 。对于一个有 1in^2 电极面积和总间距为 0.020in 的电池，电解液的体积是 $0.020\text{in} = 0.328\text{cc}$ 。那么，这个电池的电荷容量是 $9.36\text{A} \cdot \text{min}/\text{cc} \times 0.328\text{cc} = 3.07\text{A} \cdot \text{min}$ 。

如果硫的聚合作用能继续进行，或者如果游离态的硫可以累积，那么就可以达到更高的容量。

另外，还有少量的额外能量来自聚硫化物的形成能。举例说，以下是 W. M. Latimer 的书 *Oxidation Potentials* 中的一些测量值

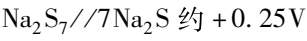


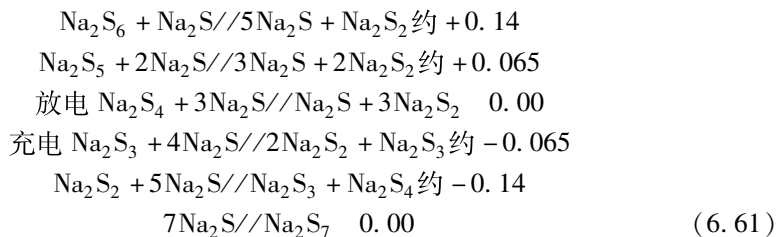
并且



每个聚合作用阶段能给出 0.01V 的差。

如果我们假定硫会聚合到 S_7 态，我们将有如下一系列的浓度和相关氧化交换





然而对于硫，我们不必要依赖大于4或5的聚合作用，因为在电池负极侧的任何硫在放电时最终都会溶解。上一组化学方程中的第一个可以写为



有同样的性能结果。为了方便起见，也为了减少在这些化学平衡方程中的角色，硫全被表达为聚合物的附着物。

实现 $A \cdot h$ 容量增加的方法是在需要的时候渗析出游离态的硫，以及在放电开始的时候，增加聚硫化物的浓度或是量（体积）。我们可以看到，如果在负极有多余的（化学计量的）聚硫化物，那么在充电的时候，游离态的硫可以在正极产生，这将导致那种电解液中的 Na^+ 和 S^{2-} 离子浓度变得非常小。结果横跨分隔器的离子浓度比非常大。然而，这么大的浓度比在放电时会迅速消散，在接下来的方程中就可以看到这一点。

6.24 浓差电池的机制和相关的数学计算

对于任何有以下普通形式的化学反应



小写的字母是大写反应物的数值比。

反应自由能的变化可以表达如下

$$\Delta F = -RT \ln \left| \frac{a_{G^g} a_{H^h}}{a_{A^a} a_{B^b}} \right| + RT \ln \left| \frac{a'_{G^g} a'_{H^h}}{a'_{A^a} a'_{B^b}} \right| \tag{6.64}$$

或者，它可以表达为

$$\Delta F = -RT \ln K + RT \ln Q \tag{6.65}$$

式中， K 代表平衡态的活性平衡常数； Q 代表活性商数，或者是产物与反应物的活性比。

因为如果反应物和产物是单位活性，则 $\ln(Q) = 0$ ， $E = E^\circ$ 。因此， $E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln(Q)$ 。

对于我们感兴趣的大多数情况，表达式变成

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_A}{a_B} \right) \tag{6.66}$$

式中, a_A 和 a_B 分别是离子 A 和 B 的活性系数。

在这些化学电池遇到的情况中, 活性系数的比等于浓度比, 或者在这种情况下是硫化物/聚硫化物浓差电池。

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{c_{1(S^{2-})}}{c_{2(S^{2-})}} \right] \quad (6.67)$$

另外, 我们有因为钠离子浓度差而引起的电势是

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{c_{1(Na^+)}}{c_{2(Na^+)}} \right] \quad (6.68)$$

式中, c_1 和 c_2 分别是电池每侧同一种离子的浓度。

现在, 让我们检查一种特别的电池结构, 用作分析和研究。我们选择一个有效面积是 1in^2 , 在分隔器两侧的电解液厚度是 0.010in 的电池。这个电池总的电解液体积是 $0.020\text{in}^3 \times 16.4\text{cc/in}^3 = 0.328\text{cc}$ 。

初始浓度为 9mol/L 的溶液有 Na_2S 在负极侧, Na_2S_9 聚合物在正极侧。这些在正极的形式可能是未溶解的一硫化物和未溶解的硫。

6.25 计算的性能数据

回到浓差电势的表达式, 我们必须把浓度与电池特定的体积和电流的动力联系起来。一般来说, 浓度 c_1 和 c_2 可以写成 $c_1 = Q_1/V$ 和 $c_2 = Q_2/V$, 其中 V 是膜每一侧的体积。

完全充电后, 在放电的任何时刻 t , 每侧的试剂量为

$$\begin{aligned} Q_{1o} &= Q_{1o} - \int idt \\ Q_{2o} &= Q_{2o} + \int idt \end{aligned} \quad (6.69)$$

对性能模型进行归一化的原因是要把放电速率与容量、电池电阻、电压极性速率和最终扩散局限考虑因素联系起来。

因此, 我们的模型是一个 1in^2 面积的结构, 电解液间距是 0.010in , 体积是 0.328cc 。初始充电溶液在负极侧是 9mol/L 浓度的 Na_2S 。 18mol/L 的 Na^+ 的转移给出总共 $28.1\text{A} \cdot \text{min/cc}$ (总溶液)。正极侧有浓度为 1mol/L 的 2Na^+ 离子, 对应着 $28.1/9 = 3.12\text{A} \cdot \text{min/cc}$ 。如果这确实是电池在放电开始时的初始条件, 那么我们可以设立数学关系式来对放电过程中的电压进行评估。

现在, 有必要设定初始浓度, 然后计算势能随放电时间的变化。

这样, 在 0.328cc 体积电池的 $\text{A} \cdot \text{min}$ 量变为

$$Q_1 = 9.2 - \int idt$$

$$Q_2 = 1.02 + \int idt \quad (6.70)$$

电池在不同放电阶段电势的完全表达式由下式决定

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{9.2 - \int idt}{1.02 + \int idt} \right) = \frac{8.314 \times 298.1}{96500} \ln \left(\frac{9.2 - 0.02\Delta t}{1.02 + 0.02\Delta t} \right) \quad (6.71)$$

式中, 我们用 0.02A 作为恒定放电电流, 钠离子 $n = 1$, 并且工作是在标准温度下。

这个表达式已经用 Lotus 的电子表格编程, 我们用一个顺序的方法来估计放电时的电压、能量和功率输出。因为在 Na^+ 和 S^{2-} 的浓度比和浓度变化时聚硫化物的形成之间的电压来源具有一些不确定性, 我们将看一下用不同假设所能得到的性能。

我们有单个电池在浅循环操作时的实验数据。在充电的早期阶段就能实现非常高的电势暗示着存在多种机制, 而且即使是在很低的电流密度情况下, 在电极的表面也建立起了非常陡的浓度梯度。

表 6.5 充电等效

充 电 态	A · h/L	A · min/cc	A · min/0.328cc
(A) $\text{Na}_2\text{S}_5//5\text{Na}_2\text{S}$	260	15.6	5.12
(B) $\text{NaS}/7\text{NaS}$	364	21.8	7.15
(C) $\text{Na}_2\text{S}_9//9\text{Na}_2\text{S}$	468	28.1	9.2
(D) $\text{Na}_2\text{S}_{11}//11\text{Na}_2\text{S}$	572	34.3	11.3

在通过数学模型来估计性能的努力中, 为了能解释观察到的电压放电曲线的形状和大小, 我们要选择离子物质的量浓度变化的范围, 初始的浓度差 (硫离子稀释的深度) 和一个倍增器是否适用于电压方程。

我们选择三种不同的情形 (A、B 和 C) 来画图。

情形 (A) 是最小能量容量的情况, 其中倍增器数为 1, Na_2S 的浓度为 5mol/L, 初始浓度比是 5:1。

描述电压随放电时间变化的方程是

$$E = 0.0257 \ln \left(\frac{9.2 - 0.02\Delta t}{1.02 + 0.02\Delta t} \right) \quad (6.72)$$

它取决于电池充电超过上面规定化学计量比的程度。

情形 (B) 包括中等能量密度的电池, 其中倍增器数为 5, Na_2S 的浓度 $m = 7\text{mol/L}$, 初始浓度比 = 70:1。

根据实验证据, 好像倍增器值 5 对于整个浓差电势方程是合理的, 也与实验结果一致。除了聚硫化物形成的能量外, 在电池内也产生了硫、硫化物和钠离子的浓度差。

之后的图形是上面所讨论各个因子数值电池值结合的横截面的图示表达。

更一般的电压方程可以给出如下

$$E = m \left\{ 0.0257 \ln \left[\frac{(1.02M + d) - 0.02\Delta t}{(1.02 - d) + 0.02\Delta t} \right] \right\} \quad (6.73)$$

我们得到试剂在正极和负极的初始浓度如下。如果期待的比是 R , d 是加到正极侧的增量, 也是从负极侧减去的减量, 那么

$$R = \frac{1.02M + d}{1.02 - d} \quad (6.74)$$

因此, 如果希望的比率是 70:1 (约为得到的 10 倍), 并且如果浓度分别是 5mol/L 和 1mol/L, 用上面的方程解 d , 可以得到 $70 \times (1.02 - d) = 1.02 \times 7 + d$, 因此 $d = 0.905$ 。电压的新方程是

$$E = 5 \times 0.0257 \ln \left[\frac{8.05 - 0.02\Delta t}{0.115 + 0.02\Delta t} \right] \quad (6.75)$$

情形 (C) 包含一个高容量电池的结构, 倍增器数为 5, (+) 溶液的浓度为 11mol/L, 初始浓度比 = 1100:1。

计算值如下: $1100 \times (1.02 - d) = 1.02 \times 11 + d$, $d = 0.99$, 电压 E 成为

$$E = 5 \times 0.0257 \ln \left[\frac{12.21 - 0.02\Delta t}{0.03 + 0.02\Delta t} \right] \quad (6.76)$$

6.26 另一个 S/S^{2-} 电池平衡分析法

或许另一个更直接简单来显示浓差电池中的物质平衡和估计能量密度的方法是以下所示的硫/硫化物电池。我们可以假设过程不再局限于聚硫化物最多可溶解的硫的量。作为一个理想化的例子, 完全充电的电池初始条件为 $Na_2S//S$, 或者更一般的是 $aNa_2S//bS$, 其中 a 和 b 是整数的物质的量。为了让这个过程在零充电态 (完全放电) 是平衡的, $a = b$, 并且 $a > 1$ 。

我们现在可以计算在这个浓差电池中, 每单位质量反应物最多能存储的电荷。最简单的例子是 $2Na_2S//2S$ 完全充电, $Na_2S + S//Na_2S + S$ 完全放电, 每点摩尔质量反应物转移 $50A \cdot h$ 的电荷。

总计是 $2 \times 78g + 2 \times 32g = 220g$, 转移 $50A \cdot h$ 电荷, 这给出干燥材料的能量密度是 $50A \cdot h / 220g \times 454g/lb = 103A \cdot h/lb$ 。

我们有可能进一步一般化电池过程的分析, 其中硫总是附着在聚硫化钠的分子上。因为很容易知道中间复合阶段的细节, 我们将假设电池电荷转移和放电具有以下步骤: 开始于聚硫化物在一侧, 一硫化物在另一侧。让我们把五硫化物当做最大可以得到的复合物。电池的构造和反应变成下面这些所示的。

它开始于像之前那样的完全充电态, 但是二硫化物在一侧, 一硫化物在另一

侧 $a\text{Na}_2\text{S}/b\text{Na}_2\text{S}_2$ 。

a 的最小值是 3, 因为需要从一硫化物中去除两个 2Na 原子, 才能满足在电池任何一侧没有游离态硫的条件。没有经过一系列的近似, 在放电后, 使电池两侧相同的数值比是 $a = 3, b = 2, 3\text{Na}_2\text{S}/2\text{Na}_2\text{S}_2$ 充电的, $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2/2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2$ 放电的。

两侧总的质量是 $234\text{g} + 220\text{g} = 454\text{g}$, 2Na^+ 离子转移的电荷是 $50\text{A} \cdot \text{h}$ 。干燥盐转移的电荷密度仅仅是 $50\text{A} \cdot \text{h}/454\text{g} \times 454\text{g}/\text{lb} = 50\text{A} \cdot \text{h}/\text{lb}$ 。

如果我们开始用三硫化物, 反应平衡是 $a\text{Na}_2\text{S}/b\text{Na}_2\text{S}_3$ 充电的, $a = 3, b = 1, 3\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_3$ 并且 $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2/\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2$ 。

总的质量是 $3 \times 78\text{g} + 142\text{g} = 376\text{g}$, 电荷密度 $= 50\text{A} \cdot \text{h}/376\text{g} \times 454\text{g}/\text{lb} = 60\text{A} \cdot \text{h}/\text{lb}$ 。

使用下一个初始更高的硫和硫化物聚合物的电池反应如下: $a\text{Na}_2\text{S}/b\text{Na}_2\text{S}_4, a = 5, b = 1, 5\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_4, 3\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2/\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_3, \text{Na}_2\text{S} + 2\text{Na}_2\text{S}_2/2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2$ 。

总的质量是 $390\text{g} + 174\text{g} = 564\text{g}$ 。因为有四个 Na^+ 离子从完全充电转移到放电时的对称分布, 电荷密度是 $100\text{A} \cdot \text{h}/564\text{g} \times 454\text{g}/\text{lb} = 80\text{A} \cdot \text{h}/\text{lb}$ 。

我们拿五硫化物作为最后或是最高的聚合物, 电池参数成为 $a\text{Na}_2\text{S}/b\text{Na}_2\text{S}_5, a = 7, b = 1, 7\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{S}_5, 5\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2/\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_4, 3\text{Na}_2\text{S} + 2\text{Na}_2\text{S}_2/2\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_3, \text{Na}_2\text{S} + 3\text{Na}_2\text{S}_2/3\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S}_2$ 。

现在总的质量是 $546\text{g} + 206\text{g} = 752\text{g}$ 。有三个转移的 2Na^+ 离子, 因此电荷密度现在是 $150\text{A} \cdot \text{h}/752\text{g} \times 454\text{g}/\text{lb} = 90\text{A} \cdot \text{h}/\text{lb}$ 。

如果有可能在实际的电池中使用更高的聚合物, 充电密度仅仅会接近于最大值 $103\text{A} \cdot \text{H}/\text{lb}$ 。为了计算这种电池的能量密度, 有必要将电荷密度乘以适当的电压。因为电池电压太依赖于充电态, 在整个电荷存储的范围内, 电池电压一个合理的值是开路电压 $1.0 \sim 1.2\text{V}$ 的一半, 即 $0.5 \sim 0.6\text{V}$ 。因此, 假设没有水(溶剂)的质量或是其他因素导致低效率, 电池反应物的最大能量密度大约是 $52 \sim 62\text{W} \cdot \text{h}/\text{lb}$ 。

我们故意把开路电压限制在 $1.0 \sim 1.2\text{V}$, 这样可以避免在电极表面产生氢气。氢气的产生使我们不得不定期重新调节电解液的组成和电池的排气, 最终还会导致电极的机械腐蚀。另一个防止在电极产生气体的方法是使用非水性溶液, 例如纯酒精、嘧啶、DMSO 和腈类。

6.27 一个浓差电池的不同例子 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$

浓差电池设计的原理并不局限于使用硫和很多例如钾、铵和锂等的聚硫化

物。实际上，上面浓差电池存储能量的方法可以使用多种其他材料，它们的一些属性使它们适用于安装启用的实际方法和使它们更适合某些应用的不同特性。这些材料包括元素铁、溴、碘和铬。我们熟知它们作为电化学物质的性能，它们也很容易得到。

铁浓差电池的平衡关系式如下。我们使用铁的两个氧化态 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子。它们的溶解度很大，因此在水中可以很容易达到很高的浓度。在充电时，电压必须保持在能形成游离态铁 Fe^0 的电压之下。

在水溶液中，这个电压大约为 1.2V。我们在这里感兴趣的反应是这个形式为 $a\text{FeCl}_2 + b\text{HCl} // c\text{FeCl}_3 + d\text{HCl}$ 的完全充电态。

在这个电池中，电荷载体是氢离子 H^+ 。这个电池使用了阳离子交换膜，或是微孔分隔器。

为了使反应能够进行，并且在隔离器两侧有对称的情形，也就是没有进一步氧化/还原的能量存在，系数 a 、 b 、 c 和 d 的最小值是 2、1、2 和 1。因此，始态和终态是 $2\text{FeCl}_2 + \text{HCl} // 2\text{FeCl}_3$ 和 $\text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3 // \text{FeCl}_2 + \text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ 。

在每一步，只有一种电荷载体。因此，试剂的总质量是 $(252 + 36 + 322) \text{ g} = 910 \text{ g}$ 。电荷密度是 $25 \text{ A} \cdot \text{h} / 910 \text{ g} \times 454 \text{ g/lb} = 13 \text{ A} \cdot \text{h/lb}$ 。

尽管能量密度没有硫化物系统那么吸引人，但它也有一些出众的优点，例如非常低的材料成本和低危害，并且如果电势保持在低于 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^0$ 的对应电压，则不会发生固体的沉积。

6.28 以能斯特电势为基础的性能计算

根据一个基本电池的伏特-安培简化模型，我们绘制出了一系列的计算数据曲线和图表。这样做是为了让我们能初步感受从一个实际的电池能期待得到什么样的性能。我们也同时生产电池，并在实验室测验。这样的计算，再加上电压随电流-时间或电池充电态变化的曲线图，使我们能确定实际的测试电池是否在按着期待的方式工作，或者在实际性能和我们机制的简化理解之间是否存在一些差异。即使数据与计算值在数量上不同，但这类调查中最重要的是看其在质方面是否和预测的一样，或者换句话说，即计算的和测量的两组数据的形状和一般特性是否吻合。

尽管在模拟中缺少很多因素，如扩散和库伦低效率，我们发现两者之间仍相当接近。为了更好地举例说明这些为分析电池性能而做的初始的努力，以下是几个简化的模型。

6.28.1 恒定电流放电

我们现在要看一个电池以恒定电流放电时的性能，其恒定电流是通过在它的终

端使用适当变化的电负载来实现的。电池电压随充电态变化的数学公式给出如下

$$E_n = \ln \left(\frac{a_{n-1}}{b_{n-1}} \right) \quad (6.77)$$

式中，项 a 和 b 是电池相反两侧活性试剂的浓度。

在这种情况下，试剂是硫离子 S^{2-} 。下标 n 和 $n-1$ 表示项的时间顺序。举例说，由 a_n 值的下标 n 显示的任何时刻 t 的电压，可以从发生在同一时刻的 a_n 值中得到。 a_{n-1} 的值发生在前一个时间间隔里。这个近似计算使我们能在 Lotus 或是 Excel 这样的电子表格程序中进行评估。这样的评估能分段进行，可以利用计算的数据进行画图。这里假设电池两侧的体积是相同的，并且归一化地给出了电荷 ($A \cdot h$) 和浓度变化之间 1 对 1 的关系。

为了完成数学描述， a 和 b 项的关系式如下

$$\begin{aligned} a_n &= a - 0.05(t_n - t_{n-1}) \\ b_n &= b_{n-1} + 0.05(t_n - t_{n-1}) \end{aligned} \quad (6.78)$$

我们在这里任意假设在每平方英寸的电极表面有 $0.05A$ 的恒定电流。在表达式 (6.78) 中获得电压读数的时间间隔是 $t_n - t_{n-1}$ 。

在时间间隔 $t_n - t_{n-1}$ 内，从电池移走的电荷量 Q_n 给出如下

$$Q_n = Q_{n-1} - 0.05(t_n - t_{n-1}) \quad (6.79)$$

图 6.27 是这样一个电池的电压 E 随电池内剩余电荷百分比变化的曲线图。浓差电池一个非常明显的缺点是其电压非常依赖于充电态。然而，这个特性可以在很大程度上被克服。像在这一章先前部分和之后的第 8 章所讨论的，我们可以使大部分的试剂（硫离子）在电极以固体形式存在，随着由电极极性而定的充电和放电的进行而使其有控制地溶解。

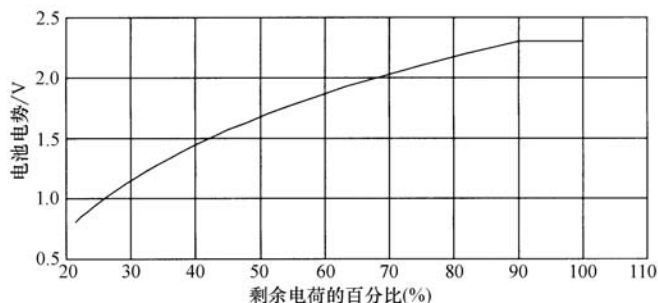


图 6.27 电势随剩余电荷的变化（计算的）

6.28.2 恒定功率放电

另一个显示电池性能的信息图是当放电输出恒定功率时，从下面简单的假设

和关系式中得到的。在这些分析中，曲线主要的形状是对数的，因为电压的基本方程是如前所述的能斯特方程。电压仍旧正比于电池两侧特定离子的浓度比，或者

$$E = \ln\left(\frac{a}{b}\right)_n \quad (6.80)$$

与方程式 (6.78) 和式 (6.79) 类似， a 、 b 和 Q 的表达式现在如下：

$$\begin{aligned} a_n &= a_{n-1} - P(t_n - t_{n-1})/E_{n-1} \\ b_n &= b_{n-1} + P(t_n - t_{n-1})/E_{n-1} \\ Q_n &= Q_{n-1} - P(t_n - t_{n-1})/E_{n-1} \end{aligned} \quad (6.81)$$

在功率恒定时，通过负载的总电荷当然是

$$Q_{\text{总}} = \sum_1^N Q_i \quad (6.82)$$

其中， N 是我们在感兴趣的时间区间内提取的样品总数。

图 6.28 即为这样的—个放电图。电能或是电荷的主要部分是在低电压下输送的，因为 a/b 的比会从完全充电非常迅速地下降。唯一能减慢迅速下降的方法是引入稳定的机制。在电极处的未电离固体试剂中存储大部分的电荷，会保持非常高的 a/b 值。然后通过在各自己的电极控制离子的沉积和溶解，来逐渐消耗离子试剂。

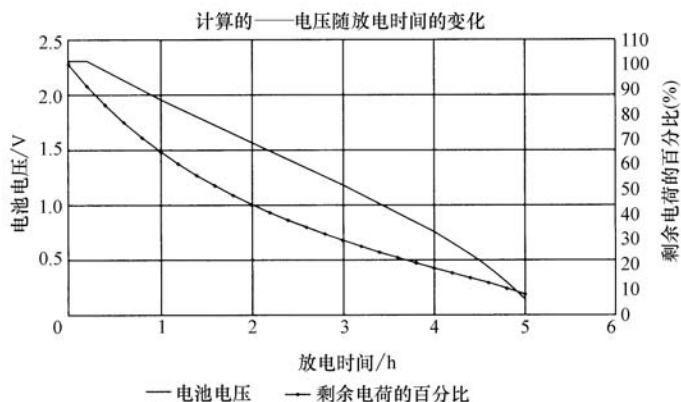


图 6.28 在恒定功率下，电压随放电时间的变化

6.29 实验数据

在过去的 10 年中，我们已经制造了无数的浓差实验电池和阵列。大多数这样的测试电池或者是硫化物，或者是铁/亚铁化学系统。我们也探索了很多其他

的系统，例如溴/溴化物，碘/碘化物和铜/亚铜。正如我们所期待的，电结果与硫化物器件非常相似。然而，这些和其他替代电池遇到了其他的问题，包括化学稳定性（周围材料的腐蚀）、挥发性、成本和与环境的不相容。这种电池的实验结果，或是电性能图显示在图 6.29。这是典型的简单电池，在设计上没有规定扩散限制、试剂固化、或其他任何的性能控制。这些早期的电池显示了我们可以从这类浓差电池中得到的非常基本的特性。

这些曲线是电池通过恒电阻负载放电得到的——并不是高效率或是高性能的最佳安排。然而，它们确实演示了在放电和充电中电压升高和衰退的一般特性。这样长期测试的一个主要目的是为了了解更多关于寿命和周期循环的局限。我们在单电池实验器件上已经收集了超过 5000 个周期的数据，没有观察到任何性能和电解液组成的退化，或是电极的腐蚀。这样，要预测周期寿命非常难，因为没有退化的数据可以用来进行推断。

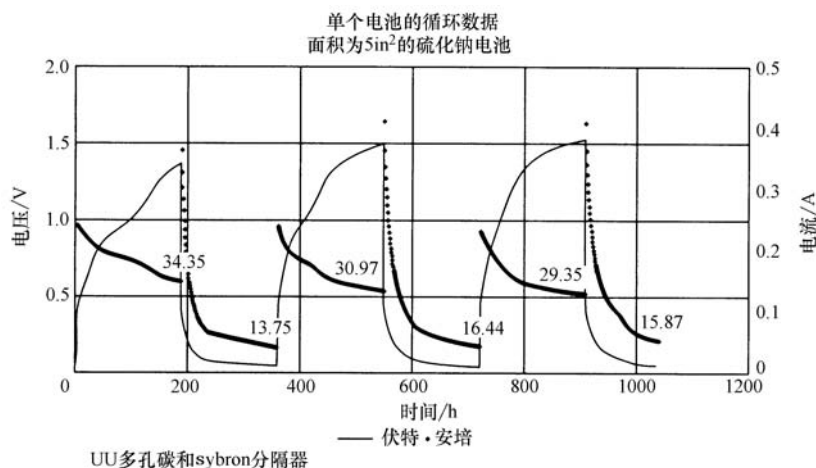


图 6.29 UU 多孔碳，sybron 分隔器，spec. Grav. soln, +1.2

第 7 章 浓差电池的热力学

燃料电池的本质都是“氧化还原反应”，因为在电池中化学试剂必然要发生氧化和还原反应，这样才能转移能量。然而，在这种情形中，氧化还原的标记并不意味着这种电池的设计是可以移走或可以补充电解质的满流电解液设计。它们最好以固定（静态）方式工作。设计和物理配置的细节取决于它们的应用。举例说，高功率密度要求的应用器件需要小的电极间距，但这样也会按比例减小能量密度。

7.1 热力学背景

CIR 系统的基本原理主要建立在下面的热力学考量上。在这里，我们很快复习一下一些重要的、相关的热力学函数。在它们的基础上，我们会分析电池的性能。

为了得到一个 CIR 电池电势的预期计算式，我们用以下理想气体的公式作为开始

$$pV = nRT \quad (7.1)$$

式中， p 和 V 分别是 n mol 气体的压力和体积； T 是绝对温度，单位是 K； R 是摩尔气体常数，使用国际标准 MKS 单位系统，其值是 $8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

为了为电池势能关系式做准备，我们回到一些基本的概念。任何化学系统的吉布斯函数 G 给出如下

$$G = H - TS \quad (7.2)$$

式中， H 是系统的焓； S 是系统的熵。

将 G 全微分，我们得到

$$dG = dH - SdT - TdS \quad (7.3)$$

另外，我们定义焓 H 是 $H = U + PV$ ，其中 U 是系统的内能。

为了代入更多可用的项，我们进行下面的操作，以便获得最终的、更有用的自由能（吉布斯函数）和化学势的表达式。

H 的全微分是

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (7.4)$$

对于附近的可逆过程

$$dU = TdS - pdV \quad (7.5)$$

将式 (7.5) 代入式 (7.4), 我们得到

$$dH = TdS - pdV + pdV + Vdp, \text{或者} \quad (7.6)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (7.7)$$

将式 (7.7) 代入式 (7.3) 得

$$dG = Vdp - SdT \quad (7.8)$$

因为对于等温过程, T 是常数, 自由能的微分成为

$$dG = Vdp \quad (7.9)$$

对式 (7.9) 积分, 我们会得到更熟悉的表达式

$$G = nRT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (7.10)$$

化学势 u 的概念对于研究分析电化学电池至关重要。这里, 我们用下面的形式简单介绍一下化学势。对于一个多成分系统中一个相态的特定成分 k , 其势能 u_k 描述如下

$$u_k = \frac{\partial G}{\partial n_k} \quad (7.11)$$

如果在溶液中只有一种成分, 那么

$$U = dG/dn \quad (7.12)$$

化学势是摩尔吉布斯函数, 也是 T 和 p 的函数, 或者 $u = G/n$, 其中 n 为物质的量。

现在, 针对电化学电池的主题, 让我们把理想气体的压力 p 转换成离子溶液中的等效参数。我们必须引入一些中间项, 才能填补热力学平衡推理连续性的空白。我们已经证明逃逸度 f 和活性 a 是非常重要的。如果 F_m 是部分摩尔能量, 也是逃逸倾向的度量, 例如蒸气从液态逃逸, 那么逃逸度由下面的关系式定义

$$F_m = RT \ln \left(\frac{f}{f_o} \right) + B(T) \quad (7.13)$$

式中, B 是作为参照点的一个常数。

如果 f 指的是某些标准态, 那么

$$F_m = \int_{p_o}^p Vdp = RT \ln \left(\frac{f}{f_o} \right) \quad (7.14)$$

在电解质溶液中, 一个常用的参数是溶液在电极附近的“活性”。这通常表示为 $a = f/f_o$, 也通常与稀溶液的物质的量成正比, 这是因为液体与自由气体的表现非常相似。因此, 我们终于可以得到溶液的自由能, 或是吉布斯函数

$$G = RT \ln a \quad (7.15)$$

在决定与电化学电池化学势能相关的电压 E 时, 我们只要简单地将自由能除以转移到某个特别过程的电荷数。在一个电极处转移 $nmol$ 单电荷离子的情况

下, 假设关系式是下面的形式

$$E = \frac{RT}{zF} \ln(\text{活性值}) \quad (7.16)$$

式中, F 是法拉第常数, 等效于 96500C。

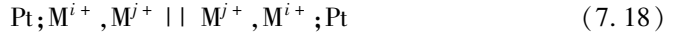
通常, 我们也可以把方程写成以下形式

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\text{氧化形式}}{\text{还原形式}} \right) \quad (7.17)$$

式中, z 是正在讨论的离子电荷差。

7.2 CIR 电池

CIR 电池的配置可能会利用元素或是化合物的两种或三种氧化态。式 (7.18) 概略地代表了一个使用一种金属元素 M 两种氧化态的电池。为了演示, 这里假设氧化态是 M^{i+} 和 M^{j+} 。这样, 我们可以把使用这些试剂的“对称材料”电池表示为



式 (7.18) 显示电池所用为铂电极, 它们只代表电极不反应的特性 (不参与电池的化学反应) 和高电导率。实际上, 实用的电池设计使用的是碳结构, 因为它们的成本低, 而且碳的物理特性更适合优化这些电池的运行。

这个电池具有两个化学性质稳定的惰性电极, 每个都有自己的电解液, 中间由一个多孔板分隔。在这种情况下, 分隔板可能是能阻碍电解液扩散和随之发生混合的微孔膜, 或者它是有选择性 (能选择离子) 的膜。在此情况下, 分隔板是一个正离子分隔膜, 只允许氢离子这样的正离子通过。

电解液是主要包含金属 M 的盐溶液, 一般是酸性的。在这样一个阳离子类型的电池中, 电荷转移主要是通过氢离子。它可以达到非常高的电池电导率。

和每种离子相关的活性都显示在了式 (7.18) 和式 (7.22) 中

在左侧, 活性

$$M^{i+} = a_1, M^{j+} = a_2 \quad (7.19)$$

在右侧, 活性

$$M^{j+} = a_3, M^{i+} = a_4 \quad (7.20)$$

当替代能斯特方程中的活性时, 我们需要注意它们出现的顺序和每一项的算术符号。或许, 计算电池电势最简单的方法就是跟随上面的氧化形式或是还原形式。首先, 为了计算简单, 我们要把它转换成以 10 为底的对数函数。这样, 电压表达式就变成了

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{z} \sum_i^n \lg \left(\frac{a_{\text{氧化的}}}{a_{\text{还原的}}} \right)_i \quad (7.21)$$

考虑上面讲到的电池，它的两侧都有相同的电极和铁离子存在。在这个对称的情形中， E° 是 0。

我们根据隔离膜两侧电解液相关离子的活性，估计了这个对称电池的电压。我们可以如下计算因为离子活性不同而得到的电压

$$E = 0.0257 \left[\ln \left(\frac{a_2}{a_1} \right) - \ln \left(\frac{a_3}{a_4} \right) \right] \quad (7.22)$$

对于离子迁移数，电荷 z 是 1。

开发电池的结果，使上面的表达式得到改进，它将优先存储过程作为电池设计的一部分。我们也改进了电极过程，可以提供非常有选择性的存储，并且活性系数大幅度增加。这样的设计和操作技术可以产生大量电荷存储，比未修改的能斯特方程得到的还要大一个量级。这些可以用能斯特类的表达式来有效代表为

$$E = 0.0257 \left[\ln \left(\frac{a_2}{\alpha a_1} \right) - \ln \left(\frac{\beta a_3}{a_4} \right) \right] \quad (7.23)$$

式中， α 和 β 是活性的乘数，它们是和与离子相关的分子偶极子的多层存储相关联的。

在研发铁/氧化还原系统时，我们学习到了该如何在每个过程中控制每个离子。在浓差电池中，没有金属铁处于它的基本元素态。因此，我们有可能在这些电池中得到非常高的电势差，使它们有可能成为能量存储设备。在电池中，除了惰性的碳电极外，在任何时候都没有导电的固体存在。在任何电池工作条件下产生的固体是可逆可溶的，不会导致可能的短路，或是其他有害的效应。

这种方法包括设计尺寸和惰性制作材料的改进，可以应用于一系列活性材料。它们都会在极性溶液中溶解，并且具有两个或更多可溶氧化态。

尽管结构复杂，而且造价贵一些，满流电解质系统还是有一些明显的优点，包括①可以把能量密度因子与功率密度因子分开；②无限长的充电保持时间；③在原则上完全可逆。

然而，我们在有限的研发计划中的测试显示，CIR 系统不适合满流电解液配置。看上去，为了能更好地受益于高浓度差，最好是把反应物电镀到多孔的电极上，这样就可以充满分隔器和电极之间的空间。如果设计一个允许满流通过电极表面的电池，那么硫离子和硫的聚合物必须以分子形式扩散进入多孔碳的深处。但扩散过程很慢，会导致我们不希望看到的在大量电解液中的高浓度，其结果就是扩散通过分隔器引起的损耗。我们有可能聪明地设计复合材料电极去克服这个缺点，这样才能受益于浓差电池的性能和满流系统的优势。在一些应用中，尽管机械复杂、造价高、尺寸大，也很值得，因为它需要特别的功率密度和能量密度，或者要求很长的电荷保持时间。

自然只从它的一系列元素和化合物中，给这样的氧化还原系统提供了有限的

可以满足所需特性的选择。这些所需要的特性包括室温工作、低危害、有大量的原料供应、良性的表现、最低可能造成操作故障的副作用。在过去,TRL 研发了一系列氧化还原系统,它们都不同程度地获得了成功。这些包括锌/溴、铁/氧化还原和聚硫化物/溴次级电池。除了最后一个系统,它们都是“半氧化还原”电池,因为电化学电偶的两个成分中只有一个一直在溶液里。锌/溴和铁/氧化还原电池都存在固体金属在电极表面沉积和溶解的问题。这些几乎都是不可解决的问题,其中包括树突短路、非均匀性电镀、金属离子坠落、钝化和在酸溶液中产生气体。

这些都是研究了很多年的严重问题。不幸的是,不管我们改进的方法如何成功,性能有多大的提高,这些典型的问题总是存在的。聚硫化物/溴系统提供给了我们所有试剂总是可溶的情况。然而,电解液在分隔器一侧是酸性的,在另一侧是碱性的。如果不加任何辅助过程,就很难维持 pH 的差值。另外,随着周期循环的演变,有些溴和聚硫化物会逐渐地而且不可逆地扩散到电池相反的一侧。TRL 已经针对这些问题,取得了一些成绩。不幸的是,这些有害效应是存在的,也无法改变并且最终导致电池故障。这样,我们需要借助一些复杂的外部方法来恢复运行。

以上这些电池从廉价、安全且简单等方面考虑,最吸引人的是铁/氧化还原电池,其中我们使用铁的三个态 Fe^0 、 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} ,电偶 $\text{Fe}^0/\text{Fe}^{3+}$ 的能量存储反应是



经过很大的努力,作为实用的能量存储系统,这种电偶已经被放在了一边。这不是因为它有限的能量密度(对于干燥的试剂,最大为 $75\text{W} \cdot \text{h/lb}$),而是因为需要的低 pH 电解液中无法控制电镀质量和氢气的产生(水解作用和离子腐蚀)。

有可能用一种非水性的溶剂,使铁盐在其中溶解而且有足够低的电阻率,这样就可以得到实用的功率水平。然而,到目前为止,很少有人致力于搜寻这样的溶液,去解决铁在酸性和水性环境中的问题。

我们都在寻找一种电化学存储方法来完全避免上面的问题,而且有足够的能量密度使它适用于大规模固定应用,例如负载均衡、太阳能和风能。根据过去所有关于氧化还原系统的经验,我们把注意力转向浓差电池。这种电池有非常吸引人的对称性特征。在电池两侧的材料是相同的,却有不同氧化态。

一个“材料对称”的电池例子是钒氧化还原电池。钒氧化还原电池不像这种浓差电池。它是一种电化学电池,使用钒的三四种可溶氧化态做电偶。这些材料有可逆性和高成本的问题,因此限制了它们应用的潜力。

CIR 电池依赖的只是同一种材料或是化合物的两种可溶氧化态,例如 Fe^{2+}

和 Fe^{3+} 。如果我们知道电极表面特定离子的活性，从上面的关系式中就可以很容易计算出电势。回到式 (7.23)，就是能斯特方程，我们可以计算稀释溶液的浓差电压，这里的活性几乎和浓度一样。为了测量浓差造成的电势，要先用一个有参考电极的电池，例如 H^+/H_2 ，它能在电池一端提供一个已知的势能。然而，为了演示，我们只是简单地假设下面的条件。

在一个运行的浓差电池中，我们主要依靠两个主要反应物（铁的氧化态）在它们各自电极的浓度。在这里，指的是 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 分别在负极和正极的浓度。 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 离子的和在所有时候都是常数，这是因为在一个电极产生的 Fe^{2+} 数与在另一个电极被移走的 Fe^{2+} 数相同。因此，这种情形下的电压表达式是

$$E = 0.0257\phi \left[\ln \left(\frac{a_3}{a_1} \right) \right] = 0.0592\phi \left[\ln \left(\frac{c_3}{c_1} \right) \right] \quad (7.25)$$

式中， ϕ 反应出在这个电池中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 浓度的相互依赖性。

检验用浓度代替活性的准确性很重要。当然，在非常稀的溶液中，活性的数值与浓度值非常接近。实际上，对于大多数可溶的材料，活性值随特定化学物质的低浓度值没有非常大的变化。

我们取消了项 c_2 和 c_4 ，用浓度代替了活性。让我们看一下从这样一个浓差电池得到电压的量级。如果 c_3 和 c_1 分别是 1.0 和 0.01 mol/L，那么电势 E 将是一个不实用的、很低的最大值

$$0.0592(\lg 100) = 0.118\text{V} \quad (7.26)$$

继续进一步，我们显然需要在它们各自电极的反应物浓度比是 106:1 或者更高，才能达到开路电压 1.0V。这样关于浓差电池实用性的预测很令人泄气。我们用两三个化学系统的初步实验结果验证了这些数据。

然而，当为一个有厚的多孔结构的电池充电时，可以得到超过 1.2V 的电压。而且，电池能在这样的电压持续向外电路放电。显然，在有两个隔室的电池的电解液里，除了浓度不同外，还有其他事情发生。

有微米孔和纳米孔的碳粒子与电极通过物质和导电亲密地接触。有这样便宜的组件和试剂材料的电池促使我们探索为什么能存储这么出乎意料高的电荷量。在使用硫化物的类似结构中也得到了类似的表现。电池的性能一致，而且可重复。基于硫的电池使用碱金属硫化物，例如钠、钾、氨盐基和聚硫化物。

我们要寻找一个关于为什么能产生这么高的电势而且能维持这么高的电荷密度的合理解释，那就是一个电池除了同一种化学元素的两种氧化态有不同的浓度差外，没有发生其他与能量有关的过程。如果没有牵涉到其他过程，那必须看看那些使我们有疑问的化学物质聚集到电极表面产生这么高电压的机制。

目前，我们怀疑特定的离子种类，在这种电池里是铁和铁离子，直接入射到

了微孔碳的多孔区域，因电吸附过程而达到非常高的有效浓度。尽管铁化合物和氯化亚铁在室温的最高浓度不超过 3mol/L ，吸附的和存储的亚铁和铁物质的高密度等效于电极能“看到”的非常高的活性。为了达到这一点，我们需要更多的，超过充电时分开氧化态的能量。这样的情况是为了遵循能量守恒定律，我们在电池周期的伏特/安培输入和输出中可以观察到。

毫无疑问，在电极表面有很多过程和机制发生，需要我们更好地明白并且定量化。让我们先列举，然后检查可能的物理和化学活动。省略电池电周期中净化学变化或永久化学变化的可能，我们有下面这些可能的可逆过程：

- 充电时，在电极处超过盐溶解度，导致在电极表面形成化合物，伴随着自由能的变化（离子化和溶解的能量）。

- 在电极表面的溶剂里产生巨大的 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 离子浓度比。

- 在碳的多孔结构中，铁离子的吸附，或者可能是盐化合物本身的吸附，可能通过朗缪尔类型的过程，也可能通过范德瓦耳斯类型的过程。这取决于它们是否借助于带电的成分，或者带偶极矩的中性分子。

同时，下面是我们讨论的电池中，所有亚铁和铁氯化盐的溶解或是分解能。这可能有些过于简化了，但我们至少可以象征性地看一看。考虑用 Latimer 的“氧化势能”计算的无限稀释自由能（稀释的总热量，单位为 kcal/mol ）。

- Fe^{2+} （在水溶液中）约为 -20
- Fe^{3+} 约为 -2.53
- Cl^- 约为 -31.35
- FeCl_2 （固体，晶体形式）约为 -72.2
- FeCl_3 约为 -80.4

在充电过程中，负极的铁离子被还原成亚铁离子。如果亚铁盐的产生太快，以致不能留在溶液中，那么伴随 $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$ 这个过程的是氯化亚铁沉淀到多孔的电极里，也就是



此外，还有另一个包括溶液热量的能量交换。当充电时，在正极它的净值是 $\Delta F = (-72 + 20.3 + 2 \times 31.35) \text{kcal/mol} = +7.8 \text{kcal/mol}$ 。同样，我们可以估计在负极的自由能。净反应是



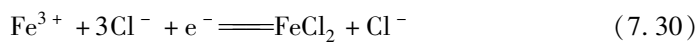
这里， $\Delta F = (-80.4 + 2.53 + 3 \times 31.35) \text{kcal/mol} = -16.8 \text{kcal/mol}$ ，这个结果可以通过下面的关系式与电势联系起来

$$\Delta F(\text{净}) = -nE \times 23060 \quad (7.29)$$

式中， E 是伏特值； n 是离子中的电荷变化数。

在加了自由能变化后，我们看到与溶解相关的电压大约在 0.3V 左右，不是

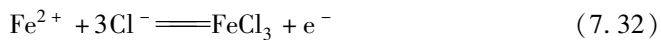
无关紧要的。或者在充电时，我们可以把两个电极的过程表达成



这个还原和分解过程的自由能是

$$\Delta F = (-2.53 - 3 \times 31.35 + 72.2 + 31.35) \text{ kcal/mol} \approx +7 \text{ kcal/mol} \quad (7.31)$$

并且



其中

$$\Delta F = (-20 - 3 \times 31.35 + 80.4 + 31.35) \text{ kcal/mol} \approx -2.3 \text{ kcal/mol} \quad (7.33)$$

另外，检验分子扩散和输送的动力学也很重要。

第 8 章 聚硫化物-扩散分析

下面的分析是因硫电极问题而引起的，当时我们正在为可能的负载均衡应用开发溴/硫次级电池。在大量周期循环时，我们的碳/塑料复合物负电极的寿命受到了严重影响。经过大量的研究和实验，我们解开了电极有限周期寿命之谜。其原因是在有些多孔电极下形成了氢气，使得在复合物结构中的碳粒子被腐蚀。聚合物（塑料）成分很好地粘在整个电极结构上，有连续性，并不像碳成分那么脆弱。经过长期工作，电极产生非常大的界面电阻，不再是正常工作的电极，而是因分离的碳缺少孔洞而产生单硫化物。

当分析实验所观察到的现象时，很重要的一点是我们要考虑到所有可能的过程和机制。我们还要明白，这里关于电池性能的任何解释都是推测——我们还需要通过实证研究来验证。

在这里，我们考虑在电极/电解液界面的分子扩散、离子导电和氧化还原过程动力学，尽量简化和定性化。在浓差电池中，这些考虑在研究材料输送平衡时至关重要。为了能开始并且继续这样的分析，我们必须假设某种工作模型。当我们了解更多，并且努力将理论模型与经验值匹配的时候，需要放弃或是改变某些假设，这样才能更好地演示在电池中究竟发生了什么。

在浓差电池中，为了能正常工作，经常有不带电的分子和离子移向电极或是离开电极，我们需要把很大注意力放在这些输送的机制上。在下面的篇幅里，我们会直接检查在电化学电池中的离子和分子输送过程。我们研究的电池使用硫/聚硫化物在电极表面发生反应。目的是通过探索扩散平衡，使我们更好地评估电池性能和充电能力。这不只是为了硫电池，也是为了基于其他化学反应的浓差电池系统。

下面的部分是对这种电化学电池内部各种机制的讨论。

各种机制会发生在这种电化学电池中，这些机制也给我们提供了多孔电极表面电流密度和试剂扩散的初步分析。这里的初步评论可以为我们能进一步描述负电极表面的动力学提供基础。

8.1 极化电压和热动力学

除了电解质离子电阻和电极电阻外，电池内部的电压损失可以被分为三类：

1) 界面电阻，是由电解液和电极“接触”造成的。

2) 激活能量, 或反应进行的速率, 与能量势垒或激活过电压有关。

3) 浓差超电势是极化电压, 是反应物浓度和反应产物的函数。

这些因素可以推导和表达如下。电极反应的能斯特方程

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \quad (8.1)$$

以概括的形式给出如下

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln W \quad (8.2)$$

式中, R 是摩尔气体常数; F 是法拉第常数; n 是离子的电荷数。

W 被定义为

$$W = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (8.3)$$

式中, a -项是反应物和反应产物的活性。

对于我们感兴趣的负电极在充电模式下的反应 [见式 (8.5)], 式 (8.3) 变成

$$W = \frac{(a_S)^{x-1} (a_{Na^+})^{2x-2}}{(a_{Na_2S})^{2x-2}} \quad (8.4)$$

既然活性取决于浓度, 或是反应物的粒子浓度, 则电极表面的反应物严重缺乏时, 就能产生高的过电压。当以恒定电流的电源对电池充电时, 这种可能性特别大。有些电池的工作条件会导致氢气的产生, 因此会使情况变得更加复杂, 也会导致电极处的额外缺乏。

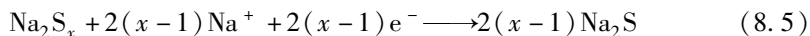
在这时候, 我们主要的兴趣是负极 (硫/硫化物) 的机制, 更具体地说, 是在充电模式下的过程。既然对称浓差电池在“充电”情况下, 正极会精确地发生相反的情况, 则对相反过程的分析也可以给我们提供完全的电池分析。

8.2 电极表面的扩散和输送过程

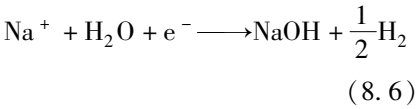
当充电时, 在阴极发生的过程和反应比在放电模式下更复杂。附着在 S 离子上的仅仅是由机械方式, 或是对抗阴极斥力的热扩散供应的。另一方面, 钠离子通过电场的吸引移向负电极。

图 8.1 展示了我们感兴趣的输送过程, 我们还需进一步研究。

阴极的主要能量存储反应如下



在电极表面, 不只必须要有足够的钠离子供应, 这是由充电电流密度决定的, 还要有相应的聚硫化物供应。如果这些条件得不到满足, 就会导致电极表面处的缺乏。如果电压足够高, 水就会被击穿, 氢气就会按着下面的方程产生



如图 8.1 所示，如果产生了一些氢气，情况会变得更复杂，因为必须要把反应处的氢气排除，这样硫的还原才能够发生。总之，各种物质的输送可以被归入下面的类别。

容易接近负电极显然非常必要，这在充电模式下尤为重要，因为只有硫和一硫化物是被电场梯度辅助的，为了得到更高的电流密度，聚硫化物必须由强制流动来提供。

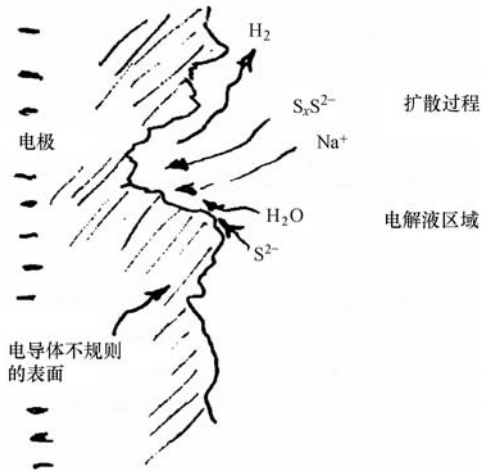


图 8.1 充电模式下的负电极

8.3 电极表面的性质，洞和微孔

为了增强电极正面的电流密度，我们很合理地设想提高整个工作面积，包括使电极表面多孔，或者使表面很不均匀，而不是使用光滑、致密并且无孔的电极。当我们选择了这个方向，电极面积就会增加，那么任何给定正面的有效工作电流密度都会减小。表 8.1 为不同种类的输送。

表 8.1 不同种类的输送

输送机制	向着电极	离开电极
电场辅助	Na ⁺	S ²⁻
中性扩散	H ₂ O	H ₂
电场延迟	S _x S ²⁻	

既然到达电极表面和离开电极（微表面）的试剂需求量减少，那么就会减少缺乏以及高极性电势出现的可能，这看起来更好。然而，我们需要考虑到对于试剂，这样增加的表面积并不像光滑正面那样容易得到，在凹陷处和微孔里的电场强度也会减弱。

以下简单的练习是对增加的电极孔数与其对性能影响的相互关系的初步探讨。

作为研究的第一步，我们先检查一下作为几何函数的电场的形状和强度，以

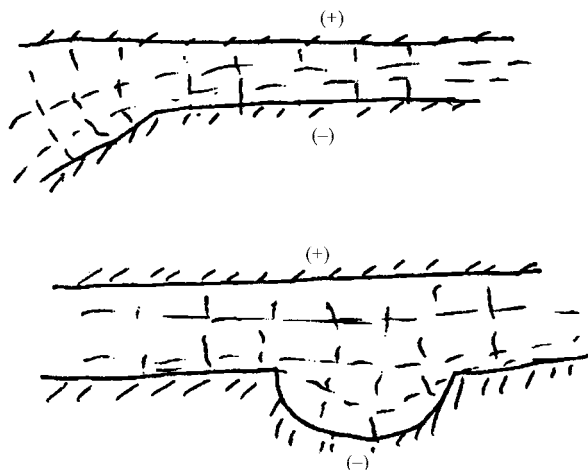


图 8.2 某些形状的电场

及电场梯度。图 8.2 所示为某些形状的电场，显示了一些用于增加平板电极单位正面面积（垂直入射）的更直接的早期的方法。

我们可以看到，或者是在电极上有拐角，或者是有压痕，电极的工作面积都增加了。

我们看电场，可以看到电场梯度也变化了，电流同样也因着改变。这里的问题是性能是否有净增长，增长了多少。

过去已经有很多关于不同几何形状导体电场形状的研究。一本非常好的参考书是 McGraw-Hill 公司在 1950 出版的由 W. R. Smythe 写的 *Static and Dynamic Electricity*。然而不幸的是，即使是非常简单的尺寸也需要很长、很复杂的计算才能得到场的形状。

因此，在电极表面有洞和微孔时，为了能看到结果的趋势，我们选择用一种简单的方法。

Smythe（见参考文献 25，特别是第 1 章和第 5 章）和其他人探讨了 Laplace 方程对于无限延长，或有沟槽的平面导体的解。举例说，一个平的导体在 x 方向有一个 $2a$ 宽的槽，用施瓦茨变换来计算电荷的分布 σ 给出以下表达式

$$\sigma = \frac{\epsilon E}{2} \left[1 \pm \frac{x}{(x^2 - a^2)^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (8.7)$$

导电平面在 x 和 y 方向无限延伸， $2a$ 宽的槽在 y 方向无限延伸。在这种情形中，电场存在于 z 方向，是由在 x 和 y 方向延伸的平行导体施加的。

相对于电极表面的电场强度，我们用以下的近似方法来计算洞和微孔里的电场强度。

图 8.3a 和图 8.3b 所示为平行板导体的结构，可用于几何极限条件。

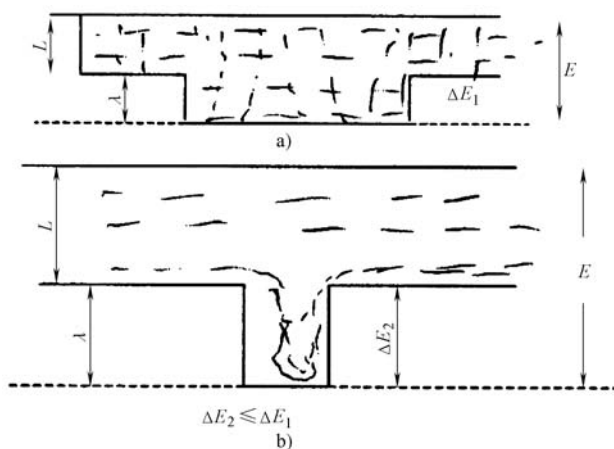


图 8.3 平行板导体的结构

a) 有非常大面积槽的电极 b) 有窄槽的电极

图 8.3a 所示为面积（槽宽）非常大的电极。在这种情形中，电场在槽里非常均匀，电压沿 y 方向随距离线性变化。换言之，在平板表面的槽里，电场强度或是电压梯度 ϕ_y 为

$$\phi_y = \frac{\partial E}{\partial y} = \frac{E}{L + \lambda} \quad (8.8)$$

在图 8.3b 所示的非常小的槽中，电场强度接近于 0。

电场并不会弯入到窄孔里很多。在这种情形下，电压梯度的近似值是

$$\phi_y = \frac{E}{L} \quad (8.9)$$

对于孔内和电极表面都是相同的。

实质上，很深又很窄的槽或是孔里没有电场。

现在考虑介于以上两种槽尺寸极限情况之间的情形，如图 8.4 所示。

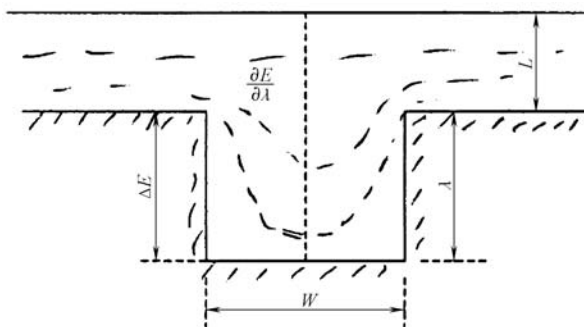


图 8.4 标出尺寸的孔或者槽

在这种更代表实际情况的情形下，从孔上面到孔底下的电势差降 ΔE 可以用数学近似。一种简单的观点是让出现在导电体之间总电场 E 小孔中的部分 ΔE ，可以进一步用参数 β 修正。

$$\Delta E = E \left(\frac{\lambda}{L + \lambda} \right) \beta \quad (8.10)$$

式中， β 是乘数或调整因素，取决于槽或孔的深度与宽度比率。

这种方式的一种切实可行的表达如下（其中电场强度在微孔中随着 w 对 λ 的比率而变化）

$$\beta = 1 - e^{-\frac{w}{\lambda}\alpha} \quad (8.11)$$

一个同样有用的表达式是

$$\beta = \frac{\frac{w}{\lambda}\alpha}{1 + \frac{w}{\lambda}\alpha} \quad (8.12)$$

式中， α 是比例常数。

在式 (8.11) 或式 (8.12) 这两种情形中，当 w/λ 变得非常小时， β 趋近于 0；当 w/λ 变得非常大时， β 趋近于 1。

对于小的微孔，式 (8.12) 可以近似为 $(w/\lambda) \alpha$ 。这样，式 (8.10) 对于微孔的表达式变为

$$\Delta E = E \frac{w}{L + \lambda} \alpha \quad (8.13)$$

假设一个线性电场，在孔中电压的梯度是

$$\frac{\Delta E}{\Delta \lambda} = E \frac{w}{\lambda(L + \lambda)} \alpha = \phi_\lambda \quad (8.14)$$

这样的近似在以下情况不成立：微孔或是电极表面坑槽很浅而且面积很大。因为这样的条件我们不感兴趣，所以我们也没有必要用更复杂的数学来覆盖整个范围。我们就暂时用这种方法。

如果以上是在电极微孔里离子吸引力产生电场的合理一级近似，那么下一步就是检验因表面不规则而造成的电流密度的量级。

8.4 电（离子）流密度估计

离子在 y 方向的活动性 $\mu = (y/t) \cdot (l/\phi)$ ，其中 t 是时间， ϕ 是电场梯度，或者， $\phi = \partial E / \partial y$ 。离子速度是

$$\frac{x}{t} = \frac{\partial x}{\partial t} \quad (8.15)$$

对这个分析更有用的是电解液的电阻率 ρ ，可以表达为

$$\phi = i \frac{\rho}{A} \quad (8.16)$$

其中

$$i = \frac{dq}{dt} = \text{电流} \quad (8.17)$$

而 A 为垂直于电流方向的面积。

应用式 (8.16) 来解在微孔入口处的电流 i ，其中电场梯度是式 (8.14) 描述的 ϕ_λ ，得

$$i = \phi_\lambda \frac{A}{\rho} = E \frac{w}{\lambda(L+\lambda)} \alpha \frac{A}{\rho} \quad (8.18)$$

既然表达式对于垂直于纸面方向 (z 方向) 单位厚度的电极都归一化了，则面积 A 等于 w ，式 (8.18) 变成

$$i = \phi_\lambda \frac{A}{\rho} = E \frac{w^2}{\lambda(L+\lambda)\rho} \alpha \quad (8.19)$$

这可以与平面导体的上平面电流 $Ew/L\rho$ 相比。我们可以看到，当槽的宽度变小，深度变大时，流入微孔中的电流就会减少，流入微孔的电流密度 i/w 也会随之变化

$$\frac{i}{w} = E \frac{w}{\lambda(L+\lambda)\rho} \alpha \quad (8.20)$$

并且在上表面

$$\frac{i}{w} = \frac{E}{L\rho} \quad (8.21)$$

当电极变得更多孔，例如，每单位面积的正面平面有更多内部的表面积，电流密度会随着按比例减小。然而，如果我们继续按另一个一级近似进行假设，在孔中侧壁和底部的电流密度是均匀分布的，那么微孔中的电流密度 σ_p 就是

$$\sigma_p = \frac{i}{2\lambda + w} = \frac{Ew^2\alpha}{\lambda(2\lambda + w)(L + \lambda)\rho} \quad (8.22)$$

我们还应该记住电解液在微孔中的电阻率 ρ 不是常数，因为它会随着充电过程中电荷的消耗而变化。当我们的流过多孔电极表面的电流积分，显然，最大的部分并不是流入微孔中的，而是流过电极最外层表面的电流。

8.5 试剂的扩散与补充

只有通过分子或热扩散或强制对流，才能把游离态的硫供给负极。因为对带负电硫离子的附着能溶解游离态的硫，那么供应的困难因为负极的斥力而变得复

杂。或许，与过电压相关的最大问题就起因于充电时供应硫的困难。

如果我们假设进入一个孔内的场梯度是均匀的，那么为了在向孔中充电时维持稳定的 S_xS^{2-} 供应率 $(dQ/dt)_s$ ，供应率必须等于流入孔面积 w 的充电电流

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_s = I \quad (8.23)$$

图 8.5 所示为碳导体电极的微孔，孔外部和内部的浓度分别是 C_a 和 C_b

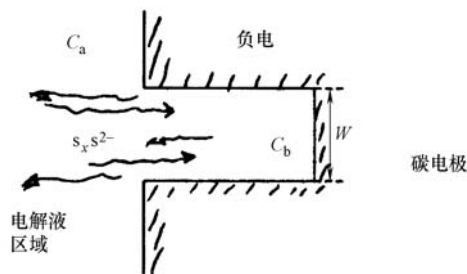


图 8.5 碳导体电极的微孔

依照菲克第一定律，扩散速率直接正比于浓度梯度或是横跨一个边界的浓度差

$$\frac{dQ}{dt} = -KA\Delta C = -KA \frac{dC}{dx} \quad (8.24)$$

应用上面的关系式

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_s = -K_a(C_a - C_b)w = -K_a(C_a - C_a R)w \quad (8.25)$$

式中， $R = C_b/C_a$ 。

事实上，为 S_xS^{2-} 供给的扩散情况比上面所描述的要差。沿着微孔的长度 λ ，事实上都有浓度梯度，随着微孔深度的增加，硫越来越难得到。

现在出现的问题是， R 值是否需要非常小，以保持流入微孔的硫与硫转化成硫离子的速率相匹配；是否会遇到严重的极化，并且产生氢气。

在最好的条件下，速率匹配是

$$\frac{i}{w} = E \frac{w}{\lambda(L + \lambda)\rho} = K_a(C_a - C_a R) = K_a C_a (1 - R) \quad (8.26)$$

这没有考虑到负电极的电排斥力。求解式 (8.26) 中的 R ，得到

$$R = \frac{-Ew}{K_a C_a (L + \lambda) \lambda \rho} + 1 \quad (8.27)$$

既然在微孔中没有失去物质（都镀上了）或是产生物质（脱落了），只发生了转换，则必须移走消耗的产物，也必须提供具有活性的试剂。一硫化物要通过扩散过程，加上电场辅助，从孔中被转移，然而同样的电场却阻止聚硫化物的

供应。

为了描述各种物质的总迁移速率，我们可以设计复合表达式，引入附加的与库仑力相关的因子。

8.6 电池动力学

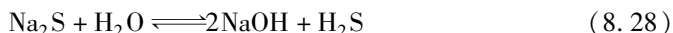
8.6.1 电极过程分析

对于充电反应 $S + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$ ，根据德拜-休克尔理论和能斯特方程，在负极描述半电池电压的一般表达式是式 (8.1) ~ 式 (8.4)。

我们将进一步概述一个解决问题的初始方法，或是解答围绕一个 LS-2 电池充电电压曲线形状的问题。

8.6.2 聚合数变化

我们应该注意，硫/硫化物浓差电池具有碱金属电解液，部分原因是 Na_2S 盐会按下列反应式发生水解：



如果一种盐 AB 溶于水中，它要经过某种程度的水解。这可以简单表达为



这个过程发生的程度通常被测量成水解度。对于弱酸强碱的盐，水解平衡常数 K_h 可以表达为

$$K_h = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-][H_2O]} \quad (8.30)$$

离子化平衡常数 K 通常表达为

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} \quad (8.31)$$

$NaOH$ 的电离常数比 H_2S 要大几个量级，因此得到的溶液碱性非常大。

在硫化物/聚硫化物碱性浓差电池中，硫离子和硫原子在电极附近的表现变得非常重要。充电和放电过程也涉及这些。这里的情形与在电化学电池中正常遇到的很不同，因为氧化剂 S 和还原剂 S^{2-} ，是同一种化学元素。此外，输出的电势也不是通过两种不同元素的化学势差推出来的，而是通过同一种元素的不同浓度差推导出来的。

我们再复习一遍，元素硫 S 是氧化剂。当负极通过外电源充电时，加给硫两个电子，使之还原。在放电模式时，完全相反的过程发生在电极，电子被释放给了负极，然后传导给外部电路负载。

我们现在要更深地研究在多孔电极表面的电流密度分布和试剂扩散。起初的回顾主要是为了打一个基础，以使我们进一步描述在硫化物电解液中的负极表面的动态。这个分析独立于相反的正极所发生的过程，因为我们假设电解液是独立的。假设电解液之间通过阳离子膜的唯一转移是 Na^+ 。

当电池在放电时，电解质初始的形式是 Na_2S_5 ，或者是五硫化物形式，也可以表达为 $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{S}_4$ 。有四个硫原子可以当做游离态的硫原子使用，它们都附着在溶液里的一硫化钠上。

现在，如果我们考虑充电过程中硫脱离盐的各种顺序，似乎有以下的可能。

1) 随机产生各种硫化物 $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{S}_x$ ，其中 x 值可以从 0 变到 4。在这种情况下，我们要假设一些统计分布函数来描述在任何时间点溶液中的分子。

2) 假设在充电时， S_xS^{2-} 每次减少一个硫原子，然后立刻离开紧挨的电极，给下一个 S_xS^{2-} 让路，直到所有的 S_xS^{2-} 都转化成 $\text{S}_{x-1}\text{S}^{2-}$ 。下一个减少硫原子的阶段会一直这样系统地发生，直到在完全充电时电解液变为 Na_2S 。

3) 假设 S_xS^{2-} 经过一系列步骤变为 S^{2-} ，然后离开电极表面。这个假设说明只有一个 S^{2-} 对 S_4S^{2-} 的比率不得不对。

在任何情形下，如果我们让用于还原成硫化物的硫的可用性同样不依赖多种对硫化物的附着因素，那么我们就不用实际地，分析地去关心充电过程中任何时刻硫的精确分布了。

图 8.6 所示为对于目前这个分析我们所感兴趣的扩散速率示意图。图画得很简单，却表示出了半电池各个基本的方面。对于单位阴极面积，图中的体积 V 包括整个负电解液，也包括存在于电池外的电解液库。

当分析不依赖于 x 就可以得到 S （或者 S 的浓度），或者被当作 $|\text{S}|$ 形式的 S_xS^{2-} 中的总的 S 浓度时，我们要在分析中使用上面第 3 种方法来代表一种物质。

现在，在阴极电解液体积 V 中，我们只有两种阴离子（除了 OH^- 和 Br^- 离子是从正极侧移过来的），它们是 S^{2-} 和 S_4S^{2-} 。这样，向着和离开电极表面的扩散可以描述成图 8.7 中的样子。我们应该知道，在电极最表面，没有试剂的存储（在电极表面累积或是消耗试剂。）

我们要使用六种分析方法来描述电极表面的动力学。这些会按着下面的步骤逐一列举出来。

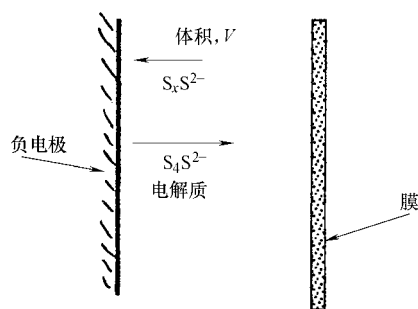


图 8.6 扩散速率示意图

• 情形 1：平的电极表面，没有表面存储区域。在整个体积 V 中，试剂是瞬时完美混合的，没有产生氢气。

• 情形 2：平的电极表面，有些试剂存在于表面，在两个体积内，试剂瞬时混合。体积 V 指的是表面区域存储， V 指的是阴极电解液的体积，没有氢气产生。

• 情形 3：多孔表面电极，有一些存储区域，在两个体积内试剂瞬时混合。没有氢气产生，扩散系数更小。

• 情形 4：平的表面，有一些存储区域，有一些氢气产生，在两个体积内试剂瞬时混合。

• 情形 5：多孔的表面，有一些存储区域，有一些氢气产生，在两个体积内试剂瞬时混合。

• 情形 6：多孔的表面，有一些存储区域，有一些氢气产生，在电极表面体积有试剂浓度梯度，在体积 V 内试剂瞬时混合。

对于完美、瞬时的混合，没有扩散方程。在各种物质的电化学产生过程中，只有浓度的变化。参照图 8.7，我们可以看到描述半个电池的势能 E 是

$$E = E^0 - \frac{RT}{nZ} \ln \left(\frac{\gamma_i | S^{2-} |}{\gamma_s | S |} \right) \quad (8.32)$$

式中， γ_i 是硫化物原子的活性系数， $\gamma_i = a_s^- / | S^{2-} |$ ， γ_s 是“游离态硫”的活性系数， $\gamma_s = a_s / | S |$ 。

这是个特别的有些不现实的情形的最后表达式，其中假设可以完全到达电极表面，而且在电极表面没有电解液滞留区域。

在化学文献里，有相关硫和硫化物活性常数的研究。与此同时，因为我们这里主要感兴趣的是函数关系式，所以我们可以继续分析电极的过程。到目前为止，我们主要的兴趣是在电池工作时，电压的函数依赖关系或是趋势。图 8.8 给出了从 Latimer 氧化势能计算的各种化合物在水溶液（强电解液）中的活性常数（Latimer 1952 年发表）。

在这个特殊情形中，物质的浓度可以进一步定义为

$$| S^{2-} | = \frac{Q_i}{V} \quad (8.33)$$

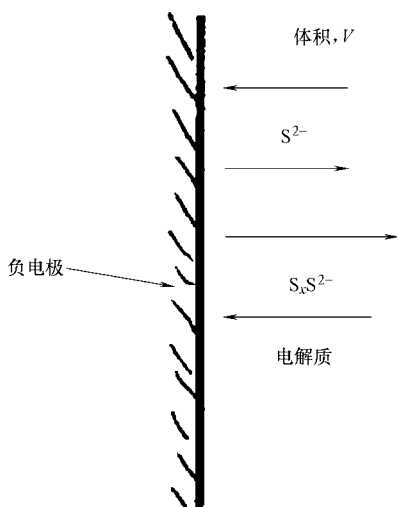


图 8.7 向着和离开电极的扩散

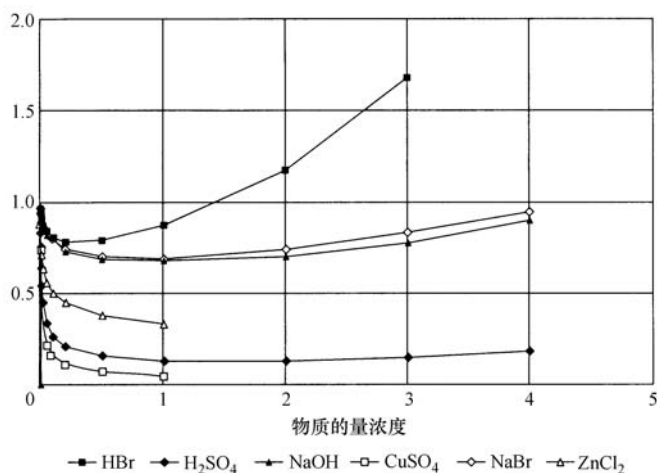


图 8.8 从 Latimer 氧化势能计算的各种化合物在水溶液（强电解质）中的活性常数

$$|S| = \frac{Q_s}{V} \quad (8.34)$$

在 Q_i 和 Q_s 之间有一个有用的关系式。硫离子和硫原子的总数是固定的，因为在充电时，每产生一个硫离子，就要失去一个硫原子。 $Q_i + Q_s$ 等于起初两种物质的总和，即 $Q_i + Q_s = Q_o$ ，而且 $Q_s = 4Q_i$ 。

在之后的任何时刻 t ，假设表达式有如下形式

$$q = Q_o = q_i + q_s \quad (8.35)$$

如果我们归一化到单位电极面积，那么单位面积负极溶液的体积是 V 。现在，有必要处理硫离子在充电时的产生速率。这可以表达为

$$R_g = \alpha \sigma \eta \quad (8.36)$$

式中， α 为比例常数； σ 为电流密度，表示每单位面积的电流； η 为库仑效率。

因此，我们可以把 S^{2-} 离子的产生速率表达为 dq_i/dt

$$R_g = \frac{dq_i}{dt} = \alpha \sigma \eta \quad (8.37)$$

这正好也是可用硫的还原速率。

由上文可知， $Q_i + 4Q_i = Q_o$ ，则

$$Q_i = \frac{Q_o}{5} \quad (8.38)$$

通过对方程 (8.37) 求解积分得 q_i

$$q_i = \alpha \sigma \eta t + k \quad (8.39)$$

⊖原书此处为 $Q_o + 4Q_i = Q_i$ 。

当 $t=0$ 时, 从问题的极限

$$q_i = Q_i = \frac{Q_o}{5} \quad (8.40)$$

最后的表达式变为

$$q_i = \alpha\sigma\eta t + \frac{Q_o}{5} \quad (8.41)$$

现在有可能把 q_i 和 q_s 的值代入式 (8.32) 来解 E 的时间函数
将式 (8.33)、式 (8.34) 和式 (8.40) 代入式 (8.32), 得

$$E = E^o - \frac{RT}{nZ} \ln \left[\frac{\gamma_i \frac{q_i}{V}}{\gamma_s \frac{Q_o - q_i}{V}} \right] \quad (8.42)$$

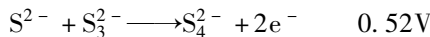
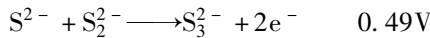
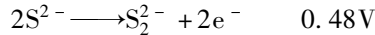
将式 (8.41) 中的 q_i 值代入到式 (8.42) 中, 得

$$E = E^o - \frac{RT}{nZ} \ln \left[\frac{\gamma_i}{\gamma_s} \cdot \frac{\alpha\sigma\eta t + Q_o/5}{4Q_o/5 - \alpha\sigma\eta t} \right] \quad (8.43)$$

这是这种情况的最终表达式, 其中假设可以完全到达电极的表面, 而且在电极表面没有滞留区。

我们还没有在文献中找到硫化物和硫的活性系数。然而, 既然我们主要考虑的是函数关系, 活性系数的具体值可以留到之后再知道, 那时我们就会对知道这些表达式更可靠的定量结果感兴趣, 以便使我们与实验室的实验值相比较。

到目前为止, 我们主要感兴趣的是在电池工作时, 电压函数的依赖性和趋势。看上去, S^{2-} 离子和中性 S 的化学势与它们是否是“聚合的”无关, 有效的反应是 $S + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$ 。虽然这是个近似, 但下面半电池的反应势能非常接近, 因此这也是非常合理的。



既然 pH 值通常很高, 目前可以忽略 $HS^- \rightarrow H^+ + S^{2-}$ 形式的反应和 HS^- 离子的存在。图 8.8 画出了我们一般可以找到的各种化合物在水性溶液中的活性系数 (Latimer1952 发表)。式 (8.43) 所表达的半电池电压随时间的变化曲线是一个有趣的图。为了产生这样的图, 我们需要几个常数的值。它们的值列在下面。除了一些物理常数之外, 我们对一些常数做了假设和简化:

• R = 摩尔气体常数 = $1.99 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.3 \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

• α = 转换常数 = $1 \text{ mol} / 52 \text{ A} \cdot \text{h} = 0.0019 \text{ mol} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} = 5.28 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

- η = 库仑效率 = 1.0。
- $\gamma_i = \gamma_s$, 为过渡的假设。
- V = 每单位面积电极存储的体积 (升)。
- n = 每个事件转移的电子数。
- E_0 = 标准条件下 0.50V 的半电池电压。
- Z = 法拉第常数 = 96500C/mol = 26A · h/mol。

现在,我们要在特定的电流密度下来评估 σ 、 Q_i 和 Q_s 的值。因为大多数在 TRL 做的实验用的都是单个 25in² 的电池和 4~6A 的电流,我们选择 0.03A/cm² 作为电流密度。总的 5h 的充电时间与迄今为止收集到的大多数数据相当。

因此,总电荷 0.15A · h/cm² 与电解液体积 V 的容量相对应。

现在,有 $Q_s = 0.15A \cdot h / (52A \cdot h/mol) = 2.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 可用的 S, 并且 $Q_i = Q_s/4 = 7.2 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 的 S²⁻。

将上面的值代入式 (8.43), 可以得到

$$E = E^0 - 0.013 \ln \left[\frac{7.2 \times 10^{-4} + 1.6 \times 10^{-7} t}{2.9 \times 10^{-3} - 1.6 \times 10^{-7} t} \right] V \quad (8.44)$$

图 8.9 是式 (8.44) 半电池电压随时间的变化曲线。这样,式 (8.44) 有以下形式

$$E = E^0 - 0.013 \ln \left[\frac{7.2 \times 10^{-4} + 5.76 \times 10^{-4} t}{2.9 \times 10^{-3} - 5.76 \times 10^{-4} t} \right] \quad (8.45)$$

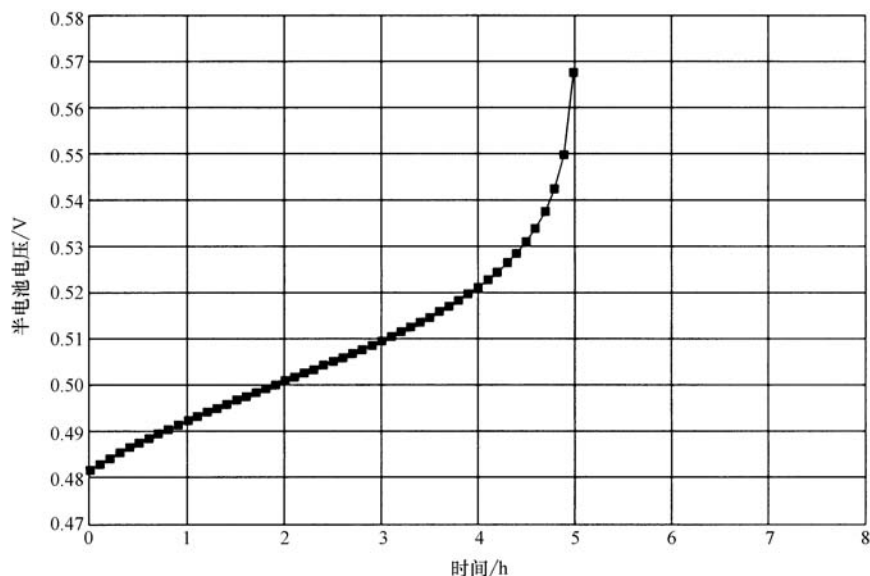


图 8.9 半电池电压随时间的变化

电解液的欧姆电阻和任何界面的电阻都没有被包含在图中。

在图 8.9 中可以看到，刚充电时，电压低于 0.5V，那时与可用的硫相比只有很少的硫化物。当充电继续进行，电压线性地增加，直到硫化物的浓度变得很高，可用的硫大量减少。

理论上讲，如果一直接恒定电流模式进行充电，电池的电压会升到非常高的值。而实际上，当电压升至足够高时，水就开始分解，氢气也随之产生。

影响曲线形状的因素包括：

- γ_i 和 γ_s 的相对值。
- γ_i 和 γ_s 如何随电解液浓度而变化。
- 电流密度。

举例说，如果像上面练习所假设的， γ_i/γ_s 大于或是小于 1，电压随时间的变化曲线的一般形状不会发生改变。当然，如图 8.10 所示，它会沿着纵轴平移。

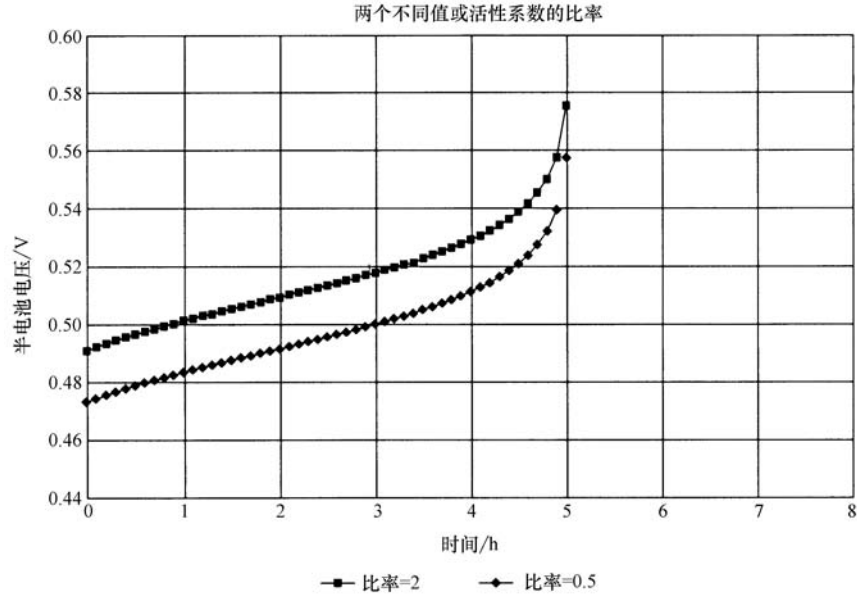
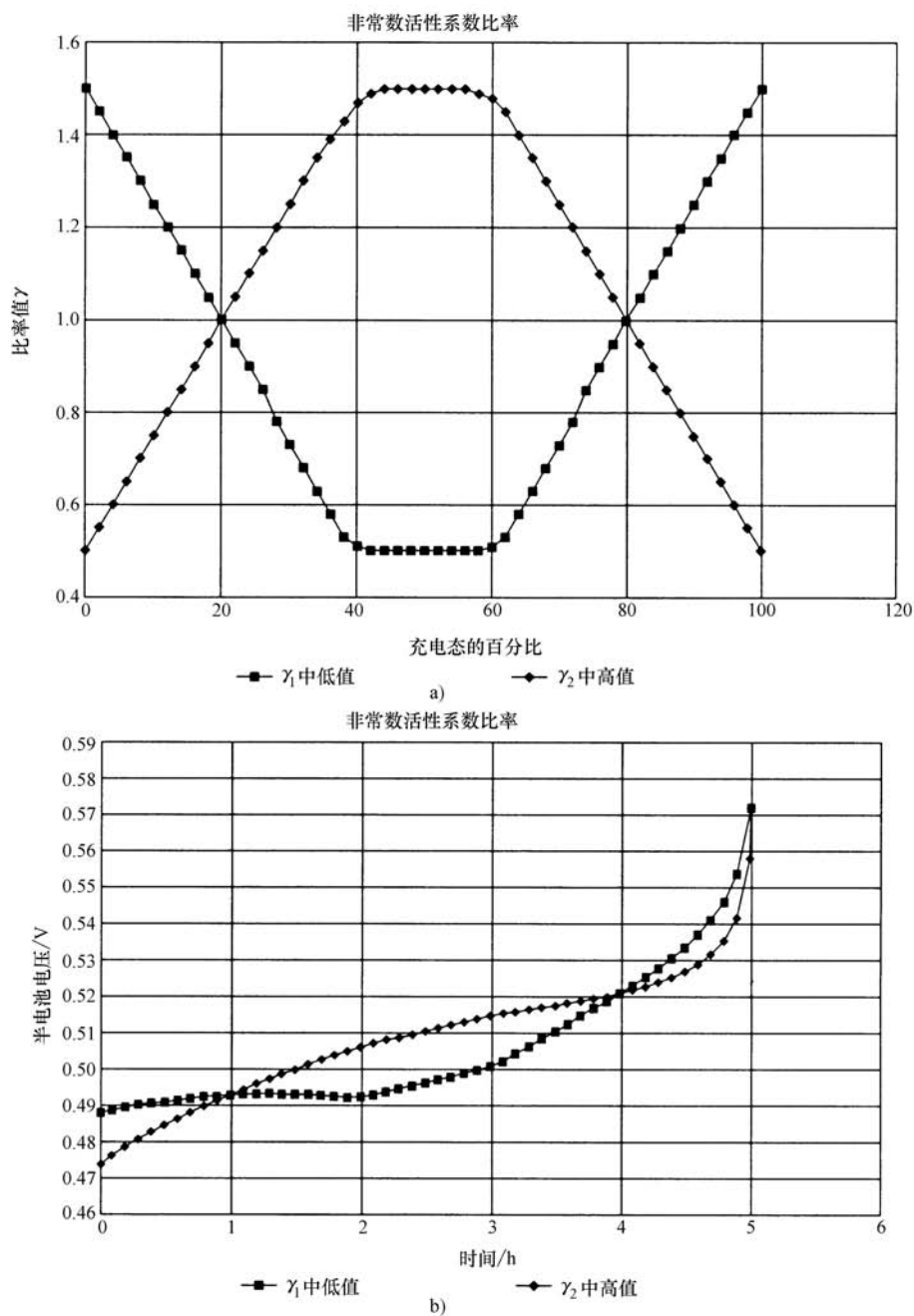


图 8.10 半电池电压随时间的变化

以上计算和绘制的数据是以假设活性系数比率在溶剂整个范围内都是常数为基础的。实际上，它们很可能在非常稀释和非常浓缩两个极端值之间变化。图 8.11a 所示为非常数活性系数比率 $r = \gamma_i/\gamma_s$ 的两个样本函数。

对于中低值，比率 γ_i/γ_s 开始于 1.5，中间降到 0.5，然后在充电的最终回到 1.5。在第二种情形，比率 γ_i/γ_s 开始于 0.5，然后升至 1.5，最后在充电的最终回到 0.5。

图 8.11 非常数活性系数比率 γ 的样本函数及函数的电压曲线

a) 活性系数比率随充电态的变化 b) 半电压随时间的变化

这里的目的是观察大的 γ 变化对半电池充电曲线的影响。

图 8.11b 给出了上面两个 γ 函数的电池电压曲线。

对于分散度如此大的值，曲线的形状变化很大，一个在中浓度时有一个峰值，另一个在中浓度时有一个谷值。

先前的分析是在非常简化的情形 1 下进行的，其中电极上没有临界层，电解液成分很完美地进行了混合。

分析继续到情形 2。在这个研究的下一阶段，我们建立一个更接近于电池实际情形的描述性模型。我们期望这些练习会改进对最小极性损耗电极结构的研究，也会解释那些看起来有些奇怪的电压随时间的变化曲线以及它们在周期循环中的变化。

我们要根据式 (8.43) 画一个半电池电压随时间的变化曲线。为了能够这样做，我们需要一些常数。它们是：

- R = 摩尔气体常数 = $1.99 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.3 \text{ J} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- α = 转换常数 = $1 \text{ mol} / 52 \text{ A} \cdot \text{h} = 0.0019 \text{ mol} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} = 5.28 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{A}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。
- η = 库仑效率 = 1.0。
- $\gamma_i = \gamma_s$ ，为过渡性的假设。
- V 为单位面积电极的存储体积 (升)。
- n 为每个离子的电荷 = $2 \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ C/mol}$ 。
- Z 为法拉第常数 = $96500 \text{ C/mol} = 26 \text{ A} \cdot \text{h/mol}$ 。

把上面的值代入式 (8.43)，可以得到半电池的电压值。

8.7 电极性能的进一步分析

下面介绍有存储特性的平电极。

在前面的分析中我们假设了简化的条件，就是在电极表面没有延迟的边界区域用于试剂存储和立即的溶剂混合。

这个分析和报告的目的是提供一系列的研究，旨在使我们能够明白电池工作的基本过程，特别是在负电极。溴电极相对来说表现很好，没有让人不明白或是不需要的电特征。

我们已经介绍了下一阶段分析的条件。分析的结果很实际，也提供给了我们非常有价值的帮助来明白速率过程平衡。

假设恒定电流充电模式下，库仑效率一直是 100%。实际上，电流效率非常依赖于电流密度和试剂浓度。下面，为了进一步探讨电池的性能，我们会在负电极附近把电流效率当做电流密度和聚硫化物浓度的函数。

我们要考察的条件如下：

• 情形 2: 平的电极, 有些试剂存在于表面, 两个体积中的试剂都是立刻混合, v 指表面区域的存储体积, V 指大量负极电解液的体积, 没有氢气产生。

图 8.12 显示了我们讨论中的区域和在任何时刻这两个区域中试剂的分布。

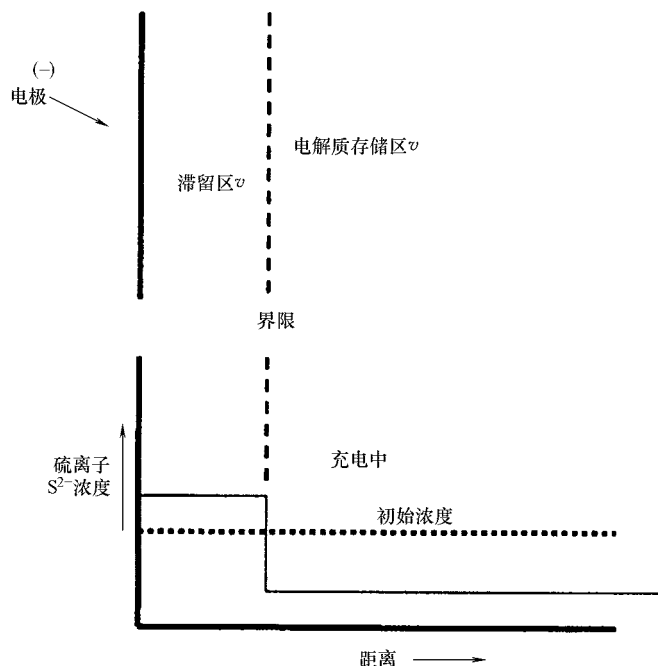


图 8.12 有两个相关存储区域的平电极

在各自的区域中, 假设硫和硫化物的浓度总是均匀的。换句话说, 假设 $S_x S^{2-}$ 的浓度在体积 v 和 V 中分别对于每一个 x 值都是均匀的。图 8.12 说明电池区域每种物质的浓度在所有时间都是恒定的。

图 8.13 所示描述了硫离子和可用硫在两个电池区域中获得和失去的速率过程。

硫离子和可用的硫通过边界扩散进入和离开区 (人为分成两个区域)。另外, 在电极表面, 硫离子通过电解 (还原) 以速率 $R_g(-)$ 产生进入到电极表面的边界层。可用的硫通过同样的电解过程以速率 $R_g(S)$ 流失到这个区域。因此

$$R_g(-) = -R_g(S) = R \quad (8.46)$$

是产生速率。

图 8.14 标明了溶液中的各种物质。为了降低符号的复杂性, 对于在充电过程中任何时刻反应物的量, 两个区域中的离子被标记如下:

- q_{is} ——电极表面边界层的 S^{2-} 离子量。

- q_{sb} —— 电极表面边界层的游离态硫的量。
- q_{ir} —— 存储区的硫化物离子量。
- q_{sr} —— 存储区的硫的量。

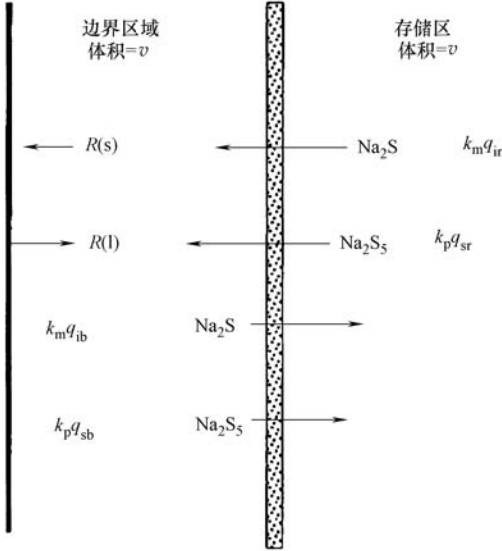


图 8.13 硫离子增加和减少的速率

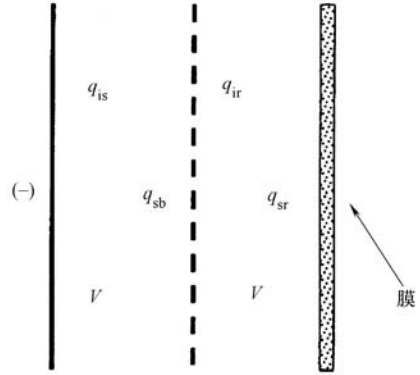


图 8.14 不同离子区域的标记

硫离子通过充电过程的产生速率 $R_g(-)$ 是

$$R_g(-) = \frac{dq_{ib}}{dt} = \alpha \sigma \eta \quad (8.47)$$

游离态的硫还原的速率是

$$R_g(S) = \frac{dq_{sb}}{dt} = \alpha \sigma \eta \quad (8.48)$$

在存储区（体积 V ），因一硫化物或多硫化物离子扩散进入或离开边界区域的硫离子净增长速率 dq_{ir}/dt 是

$$\frac{dq_{ir}}{dt} = \frac{q_{ib}}{v} \frac{k_m}{\lambda_b} - \frac{q_{ir}}{V} \frac{k_m}{\lambda_r} + \frac{q_{sb}}{v} \frac{k_p}{\lambda_b} - \frac{q_{sr}}{V} \frac{k_p}{\lambda_r} \quad (8.49)$$

在存储区，因扩散进入或者离开边界区域的游离态的硫净增加速率 dq_{sr}/dt 是

$$\frac{dq_{sr}}{dt} = \frac{q_{sb}}{v} \frac{k_p}{\lambda_b} - \frac{q_{sr}}{V} \frac{k_p}{\lambda_r} \quad (8.50)$$

式中， λ 是扩散长度。

在体积 v ，或者是边界区，速率平衡方程是

$$\frac{dq_{ib}}{dt} = R + \frac{q_{ir}}{V\lambda_r}k_m + k_p \frac{q_{sr}}{V\lambda_r} - \left(k_m \frac{q_{ib}}{v\lambda_b} + k_p \frac{q_{sb}}{v\lambda_b} \right) \quad (8.51)$$

而且

$$\frac{dq_{sb}}{dt} = -R + \frac{q_{sr}}{V\lambda_r}k_p - \frac{q_{sb}}{v\lambda_b}k_p \quad (8.52)$$

由 k 代表的一硫化钠和五硫化物的扩散系数是不需要加以说明的。在上面 dq_{ib}/dt 的表达式中有 4 个扩散项，这是因为可用的硫化物离子是通过多硫化物和单硫化物两者输送的。

既然假设各种物质在每个区域是即刻混合的，那么这里就不考虑作用在不同离子上的电排斥力了。因此在这个处理中，电极附近的任何离子的不足或过剩可以由称为边界区域的层来解释。

既然现在我们只关心试剂中性分子的扩散，而不是离子化的电荷层，那么不管在边界区域扩散是向着或是离开负极，还是在存储区向任何一个方向漂移，我们都把 Na_2S 的扩散系数 k_m 和 Na_2S_5 的扩散系数 k_p 当做是相同的。

现在，我们有可能解出描述任何充电时刻浓度平衡的联立微分方程组。

有四个变量和四个方程

$$q_{ib} + q_{ir} + q_{sb} + q_{sr} = Q_o \quad (8.53)$$

因为体积 v 远小于 V ，故

$$q_{ib} + q_{sb} \ll q_{ir} + q_{sr} \quad (8.54)$$

在这个分析中可用的变量是 v 和 k 。

为了表达方便，令

$$a = \frac{1}{v}, b = \frac{1}{V} \quad (8.55)$$

为了简化用来代表方程中各种常数和乘数因子的符号，我们使用以下临时简化符号

$$\frac{k_m}{\eta\lambda_b} = ak_{mb} \quad (8.56)$$

$$\frac{k}{v\lambda_b} = bk_{mr} \quad (8.57)$$

$$\frac{k}{v\lambda_r} = bk_{mr} \quad (8.58)$$

$$\frac{k_p}{v\lambda_b} = ak_{pb} \quad (8.59)$$

$$\frac{k_p}{V\lambda_r} = bk_{pr} \quad (8.60)$$

我们用符号 D 代表微分算符。我们假定有一系列下面形式的关系式

$$Dq_{ir} = ak_{mb}q_{ib} - bk_{mr}q_{ir} + ak_{pb}q_{sb} - bk_{pr}q_{sr} \quad (8.49a)$$

$$Dq_{sr} = ak_{pb}q_{sb} - bk_{pr}q_{sr} \quad (8.50a)$$

$$Dq_{ib} = R + bk_{mr}q_{ir} - ak_{mb}q_{ib} + bk_{pr}q_{sr} - ak_{pb}q_{sb} \quad (8.51a)$$

$$Dq_{sb} = -R + bk_{pr}q_{sr} - ak_{pb}q_{sb} \quad (8.52a)$$

我们对求解方程中的 q_{ib} 和 q_{sb} 项特别感兴趣，它们分别代表负电极边界层硫离子和游离态硫的量。

式 (8.49a) 和式 (8.51a) 包含太多 q 项，很容易解。因此，为了求解硫离子和游离态硫在滞留区或边界区的量 q_{ib} ，我们必须先解出式 (8.49a) 和式 (8.50a) 中的 q_{ir} 和 q_{sr} 。使用这些联立的微分关系式来求解，我们可以得到下面的结果。

由式 (8.50a) 和式 (8.52a) 有

$$(D + bk_{pr})q_{sr} = ak_{pb}q_{sb} \quad (8.50b)$$

$$(D + ak_{pb})q_{sb} = bk_{pr}q_{sr} - R \quad (8.52b)$$

既然该模型假设各种物质在存储区完美地混合，而且任何物质的扩散距离可以是边界区域的外缘或是边界内开始，那么扩散分子的平均扩散距离是边界区域厚度的一半。

因此，设 $\lambda_r = \lambda_b$ ，那么方程就变得简化了，因为 $k_{mr} = k_{mb} = k_m$ ，而且 $k_{pr} = k_{pb} = k_p$ 。

式 (8.50b) 乘以 bk_p ，将式 (8.52b) 乘以 $(D + bk_p)$ ，两个方程再加在一起。我们得到的方程给出 q_{sb} 的解

$$bk_p(D + bk_p)q_{sr} = abk_p^2q_{sb} \quad (8.61)$$

$$(D + bk_p)(D + ak_p)q_{sb} = (D + bk_p)bk_pq_{sr} - (D + bk_p)R \quad (8.62)$$

为了进一步简化方程符号，设

$$\begin{aligned} k_p &= K \\ k_m &= \beta \end{aligned} \quad (8.63)$$

将式 (8.61) 和式 (8.62) 相加，得

$$(D + ak)(D + bk)q_{sb} = K^2abq_{sb} - (D + bk)R \quad (8.64)$$

或者

$$(D^2 + akD + bkD)q_{sb} = -(D + bk)R \quad (8.65)$$

或者

$$(D^2 + akD + bKD)q_{sb} = -DR - bkR \quad (8.66)$$

使用线性微分方程的一般求解方法得到

$$u = c_1 + c_2 e^{-K(a+b)t} \quad (8.67)$$

$$v = c_3 t$$

式中, u 是互补函数; v 是特定的积分。

将 v 代入式得,

$$\begin{aligned} 0 + (a+b)c_3 &= -Rb \\ c_3 &= -\frac{Rb}{a+b} \end{aligned} \quad (8.68)$$

因此

$$q_{sb} = c_1 - \frac{Rb}{a+b}t + c_2 e^{-K(a+b)t} \quad (8.69)$$

我们可以用两个边界条件来评估常数 c_1 和 c_2 。当 $t=0$, $q_{sb}(t=0) = Q_s = c_1 + c_2$, 并且在充电开始的速率过程是

$$\frac{dq_{sb}}{dt} = -R - K(bq_{sro} - aq_{sbo}) \quad (8.70)$$

其中在电池内的初始条件是

$$q_{sro} + q_{sbo} = Q_o, \text{ 并且 } q_{sbo} = Q_s \quad (8.71)$$

因此, 在充电初始, 聚硫化物的产生率和去除率不只是电解率的函数, 也是在 $t=0$ 时两个区域试剂初始浓度差的函数

$$\frac{dq_{sb}}{dt}(t=0) = -K[(Q_o - Q_s)b - aQ_s] - R \quad (8.72)$$

将式 (8.69) 微分, 并且令其等于式 (8.72), 有

$$\begin{aligned} \frac{dq_{sb}}{dt} &= -K(a+b)c_2 e^{-K(a+b)t} - \frac{bR}{a+b} \\ &= -K[b(Q_o - Q_s) - aQ_s] - R \end{aligned} \quad (8.73)$$

或者

$$c_2 = \left[\frac{bR}{a+b} - K(Q_s(a+b) + bQ_o) - R \right] \cdot \frac{1}{-K(a+b)} \quad (8.74)$$

而且

$$c_2 = Q_s + \frac{bQ_o}{a+b} - \frac{bR}{K(a+b)^2} + \frac{R}{K(a+b)} \quad (8.75)$$

由于 $c_1 = Q_s - c_2$, 则 q_{sb} 的最后表达式变为

$$\begin{aligned} q_{sb} &= \frac{bR}{K(a+b)^2} - \frac{bQ_o}{a+b} - \frac{R}{K(a+b)} \\ &\quad + \left[Q_s + \frac{bQ_o}{a+b} - \frac{bR}{K(a+b)^2} + \frac{R}{K(a+b)} \right] e^{-K(a+b)t} - \frac{bR}{a+b}t \end{aligned} \quad (8.76)$$

式 (8.75) 是在能斯特方程中需要的两个浓度表达式中的第一个。

8.8 评估试剂浓度值

硫在边界区域的初始量 Q_{sb} 只是两个体积总和的一小部分

$$Q_{sb} = \frac{Q_{st}}{v + V}v \quad (8.77)$$

大写的 Q 指的是溶质的初始值。

同样的，之后方程的其他初始值是

$$Q_{sr} = \frac{Q_{st}}{v + V}V \quad (8.78)$$

$$Q_{ib} = \frac{Q_o}{v + V}v \quad (8.79)$$

并且

$$Q_{ir} = \frac{Q_o}{v + V}V \quad (8.80)$$

在负极区域（负电解液）初始量的关系式是

$$Q_o = Q_{st} + Q_{it} \quad (8.81)$$

其中离子量 Q 包括聚硫化物和一硫化物中的硫离子。既然在充电过程中离子的形成和硫的失去彼此持平， Q_o 在电池操作过程中一直是常数。

如果五硫化物在充电初始的摩尔浓度是 M_p ，而且在负极隔室的总电解液体积是 $v + V$ ，那么初始硫化物的物质的量对于可用的硫是 $(v + V)M_p$ 和 $4(v + V)M_p$ 。因此，

$$\begin{aligned} Q_i &= (v + V)M_p, \text{ 并且} \\ Q_s &= 4(v + V)M_p \end{aligned} \quad (8.82)$$

8.9 求解微分方程

现在，我们必须求解 q_{sr} ，并代入式 (8.49a) 和式 (8.51b) 中，以获得必需项 q_{ib} 和 q_{sb} 的表达式。

正如我们知道任何时刻 q_{sro} 、 q_{sbo} 和 Q_o 之间的关系是什么 [见式 (8.71)]，我们也知道对于恒定速率的电解作用和浓缩的五硫化物初始溶液，其 q_{sr} 、 q_{sb} 和 Q_o 之间在任何时刻的关系。

$$q_{ir} + q_{ib} = \frac{Q_o}{4} + Rt \quad (8.83)$$

参照式 (8.51)，用式 (8.83) 替代聚硫化物项就可以得 q_{ib} 的解

$$\frac{dq_{ib}}{dt} = \beta(bq_{ir} - aq_{ib}) + K(bq_{sr} - aq_{sb}) + R \quad (8.84)$$

替代项给出

$$\begin{aligned} \frac{dq_{ib}}{dt} = & \beta \left[b \left(\frac{Q_o}{4} + Rt - q_{ib} \right) - aq_{ib} \right] \\ & + K [b (Q_o - q_{sb} - Rt) - aq_{sb}] + R \end{aligned} \quad (8.85)$$

转换成一个运算符形式

$$(D + \beta a + \beta b) q_{ib} = \frac{\beta b Q_o}{4} + \beta b R t + K b Q_o - K b R t - q_{sb} (a + b) K \quad (8.86)$$

从前面的计算, q_{sb} 有以下形式

$$q_{sb} = c_1 e^{-K(a+b)t} + c_2 + c_3 t \quad (8.87)$$

方程 (8.86) 的两个解是

$$\begin{aligned} u &= c_4 e^{-\beta(a+b)t} \\ v &= c_5 + c_6 t + c_7 e^{-K(a+b)t} \end{aligned} \quad (8.88)$$

将 v 代入式 (8.86), 可以分开找到常数

$$\begin{aligned} [D + \beta(a+b)] \times [c_5 + c_6 t + c_7 e^{-K(a+b)t}] &= c_6 - c_7 K(a+b) e^{-K(a+b)t} \\ &+ \beta(a+b)c_5 + \beta(a+b)c_6 t + c_7 \beta(a+b) e^{-K(a+b)t} \end{aligned} \quad (8.89)$$

当方程的每个项涉及常数, t 的乘数, 或是指数时, 我们把它它们分开, 就可以找到下面的常数。

$$\begin{aligned} c_7 [K(a+b) + \beta(a+b)] e^{-K(a+b)t} &= -Kc_1 c_7 (a+b) e^{-K(a+b)t}, \text{或者} \\ c_7 [K + \beta] (a+b) &= -K(a+b)c_1 \end{aligned}$$

$$c_7 = \frac{c_1 K}{K - \beta} \quad (8.90)$$

$$\begin{aligned} \beta(a+b)c_6 t &= \beta b R t + K R b t - K(a+b)c_3 t \\ c_6 &= \frac{\beta b R + K R b - K(a+b)c_3}{\beta(a+b)} \end{aligned} \quad (8.91)$$

$$\begin{aligned} c_6 + \beta(a+b)c_5 &= \frac{\beta b Q_o}{4} + K Q_o b - K(a+b)c_2 + R \\ c_5 &= \frac{\frac{\beta b Q_o}{4} + K Q_o b - K(a+b)c_2 + R - c_6}{\beta(a+b)} \end{aligned} \quad (8.92)$$

最后解的形式是

$$q_{ib} = c_4 e^{-\beta(a+b)t} + c_5 + c_6 t + c_7 e^{-K(a+b)t} \quad (8.93)$$

当 $t=0$ 时, 我们可以从限制条件发现系数 c_4 , 而且 q_{ib} 有一些初始值 Q_s , 这样我们有

$$c_4 = Q_s - c_5 - c_7 \quad (8.94)$$

我们现在可以把这些表达式放入数学的电子数据表程序, 把 q_{sb} 和 q_{ib} 当做充电时间和充电状态的函数来定量评估

现在得到以下量 K 、 β 、 v 、 V 、 α 、 σ 、 η 、 Q_s 、 Q_o 、 v 和 V 的值正合适。

各种无机化合物在 1mol/L 水性溶液中的扩散系数见表 8.2。

表 8.2 各种无机化合物的扩散系数

分 子	扩散系数 $D/(\text{cm}^2/\text{s})$	分 子	扩散系数 $D/(\text{cm}^2/\text{s})$
HCl	3.44×10^{-5}	CaCl ₂	1.20
HBr	3.87	KI	2.06
NaCl	1.48	NaI	1.66
KCl	1.89		

通过使用分子形状的球状模型, 菲克定律和斯托克斯定律, 在相对浓缩的水性溶液里, 我们可以估计一硫化物和多硫化物的扩散系数。得到计算扩散系数的公式是

$$k = \frac{RT}{N6\pi\eta} \left(\frac{4\pi N}{3M\bar{v}} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8.95)$$

其中的常数和单位如下

- k ——扩散系数, $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。
- N ——阿伏加德罗常数, $6 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。
- R ——摩尔气体常数, $8.3 \times 10^{-7} \text{erg}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。
- T ——绝对温度, K。
- M ——分子质量, g。
- $\bar{v}$ ——部分比体积, $\text{cm}^3, \text{g}^{-1}$ 。
- η —— $0.00894\text{P} = 0.00894 \text{dyn}^\ominus \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

Na_2S 和 Na_2S_5 的相对分子质量分别是 78 和 206。TRL 在实验室测得的硫化钠溶液的相对密度数据为以下值

- 1mol Na_2S 溶液相对密度 = 1.054。
- 2mol Na_2S_5 溶液相对密度 = 1.233。

无水盐的摩尔质量如下

- $\text{Na}_2\text{S} = 78.04 \text{g/mol}$ 。

$\ominus \quad 1 \text{dyn} = 1 \text{g} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-2} = 10^{-5} \text{N}$

- $\text{Na}_2\text{S}_5 = 206\text{g/mol}$ 。

在 1L Na_2S 摩尔溶液中, 有 $1054 - 78.04 = 976\text{g}$ 的 H_2O 。既然水的相对密度在 298K 时是 0.997, 那么溶液中有 $(1000 - 979)\text{mL} = 21\text{mL}$ 的 78.04g Na_2S 。分开给出一硫化物的部分比体积 $\bar{v}$

$$\bar{v} = 0.269\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \quad (8.96)$$

聚硫化物类似的计算给出

$$\bar{v} = 0.422\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \quad (8.97)$$

现在回到式 (8.95), 替代我们找到的量的值, 可以计算 k_m 和 k_p 的值如下:

$$\begin{aligned} k_p &= \frac{8.3 \times 10^7 \times 298}{6.02 \times 10^{23} \times 6\pi \times 0.00894} \left(\frac{4\pi \times 6.02 \times 10^{23}}{3 \times 78 \times 0.269} \right)^{\frac{1}{3}} \\ &= \frac{2.47 \times 10^{10}}{1.014 \times 10^{23}} \left(\frac{75.6 \times 10^{23}}{3 \times 78 \times 0.269} \right)^{\frac{1}{3}} \\ &= 2.44 \times 10^{-13} \left(\frac{32 \times 10^{21}}{0.269} \right)^{\frac{1}{3}} \\ k_m &= 2.44 \times 10^{-13} (4.92 \times 10^7) \text{cm}^2/\text{s} = 12 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s} \end{aligned} \quad (8.98)$$

通过同样的公式, 我们可以找到了五硫化物的扩散系数

$$\begin{aligned} k_p &= \frac{2.47 \times 10^{10}}{1.014 \times 10^{23}} \left(\frac{75.6 \times 10^{23}}{3 \times 206 \times 0.422} \right)^{\frac{1}{3}} \\ &= 2.44 \times 10^{-13} \left(\frac{75.6 \times 10^{23}}{260.8} \right)^{\frac{1}{3}} \\ k_p &= 2.44 \times 10^{-13} (3.07 \times 10^7) \text{cm}^2/\text{s} = 7.49 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s} \end{aligned} \quad (8.99)$$

尽管分子质量和比体积非常不同, 但是它们出现在立方根下, 对扩散系数的影响不是很大。

根据菲克定律, $dq/dt = k(dC/dx)\text{cm/s}$, 其中 dC/dx 是电池中一种垂直于电极的特别溶液成分的浓度梯度。

Q_0 值是由五硫化物在放电时的初始物质的量浓度和每单位电极面积的设计充电容量决定的。

我们现在可以计算半电池的电压。为了获得不同的边界厚度和电流密度下电势对时间的函数, 对式 (8.87) 和 (8.93) 中 q_{sb} 和 q_{ib} 的两个表达式进行了评估。

$$\begin{aligned} R &= \alpha \eta \sigma, \text{ 其中} \\ \alpha &= 1.92 \times 10^{-2} \text{mol}/(\text{A} \cdot \text{h}) \text{ 或者} \\ &= 5.3 \times 10^{-5} \text{mol}/(\text{A} \cdot \text{s}) \end{aligned} \quad (8.100)$$

为了估计每平方厘米需要的电解液体积，有必要先确定初始物质的量浓度，电流密度和充电到 100% 的时间。在这个项目测试电池时，在恒定电流下，为这样一个存储系统充电的合理时间是 5h，电流密度是在 $0.04 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 范围内， Na_2S_5 初始的物质的量浓度是 0.75 mol/L 。这对应着每平方厘米电极面积总的电解液体积是 1.28 cm^3 (mL)，总的电荷容量是 $0.20 \text{ A} \cdot \text{h}$ ，总的五硫化钠的物质的量是 $9.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$ 。

现在，两个体积 v 和 V 被设成不同的值，是为了观察它们如何影响充电曲线的形状。我们为了方便，制定了一个新参数

$$\Gamma = \frac{v}{v + V} \quad (8.101)$$

充电开始时，在单位面积电池 1.28mL 的体积中，总的可用硫的物质的量是 $4 \times 0.00096 \text{ mol}$ ，起初有 0.00096 mol 的硫离子。充电开始时，在边界区域的试剂物质的量如下

$$Q_{\text{sb}} = 3.85 \times 10^{-3} \Gamma \text{ mol} \quad (8.102)$$

$$Q_{\text{ib}} = 0.96 \times 10^{-3} \Gamma \text{ mol}$$

我们还必须要从扩散系数，区域体积和扩散长度来估计项 a 、 b 和 c 。既然这个模型部分基于滞留区的边界条件和在流动存储区的完美混合，那么我们可以合理地假设试剂的扩散长度如下。

在边界区域内，试剂必须走过的平均长度是 $\lambda_b = 1.28 \Gamma/2$ 。试剂分子必须从外边缘区域到中间的平均距离是 $\lambda_r = 1.28 \Gamma/2$ （假设在流动存储区是完美均匀分布的）。扩散长度是可以论证的，它取决于电极的设计和在距边界区域多远还有电解发生。

考虑以下，既然

$$a = \frac{1}{v} = \frac{1}{1.28 \Gamma} = \frac{0.78}{\Gamma} \quad (8.103)$$

$$b = \frac{1}{V} = \frac{1}{1.28(1 - \Gamma)} = \frac{0.78}{(1 - \Gamma)}$$

而且既然我们已经确定 λ 对于所有物质都是一样的

$$K = \frac{k_p}{\lambda} = 2 \times \frac{7.5 \times 10^{-6}}{1.28 \Gamma} = \frac{11.7 \times 10^{-6}}{\Gamma}, \text{ 而且}$$

$$\beta = \frac{k_m}{\lambda} = 2 \times \frac{12 \times 10^{-6}}{1.28 \Gamma} = \frac{18.75 \times 10^{-6}}{\Gamma} \quad (8.104)$$

二项式项 $(a+b)$ 经常出现在表达式中, 它的值是

$$(a+b) = \frac{1}{1.28\Gamma(1-\Gamma)} = \frac{0.78}{\Gamma(1-\Gamma)} \quad (8.105)$$

然后, 乘数被插入到 q_{sb} 和 q_{ib} 的关系式中, 这样就能得到最后的表达式来进行定量评估, 用以画出随充电过程的状态而变化的, 针对不同的库仑效率, 边界层厚度, 电流密度, 甚至扩散系数的半电池电压图。

参数分析已经被编程并输入了一个 Lotus 的电子数据表格, 数据库提供有方便的手段来检查插入不同的 γ σ 值时充电电压的轮廓形状。这样一些典型的结果显示在附图中。

作为复习和介绍的第一步, 我们先考虑电压/时间曲线是如何依赖边界区域(多孔的或者可接近的电极表面)厚度的。大量的实验数据清楚地表明, 表面光滑无孔的电极相比于多孔的电极(例如嵌入活性炭), 会给出更平缓的形状。

我们应该注意, 因为目前形式的数学不区分正负物质, 而且特别因为库仑效率是常数, 在高的电流密度下, 浓度可能变成“负的”。显然, 任何超过零浓度的预计结果都是无效的, 而超过这些界限的分析也不再有效。

下面这些图清楚地表明, 在非常高的电流密度下, 为了使电解液达到完全充电容量, 电池性能受边界层厚度限制的程度越来越大。

下面一系列 9 个图显示了浓度比 q_{ib}/q_{sb} 的对数是如何依赖于 Γ 和 σ 的。

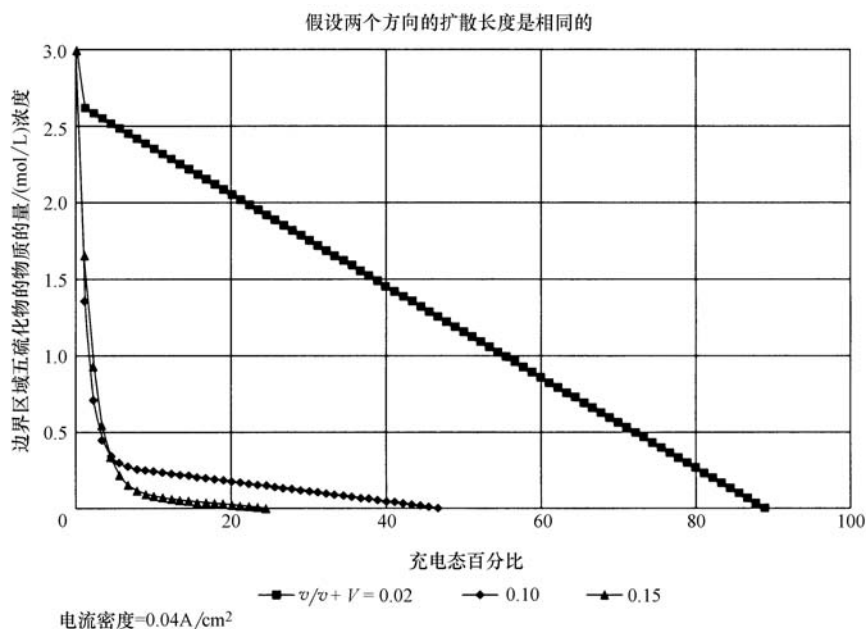


图 8.15 q_{sb} 五硫化物浓度随充电态的变化

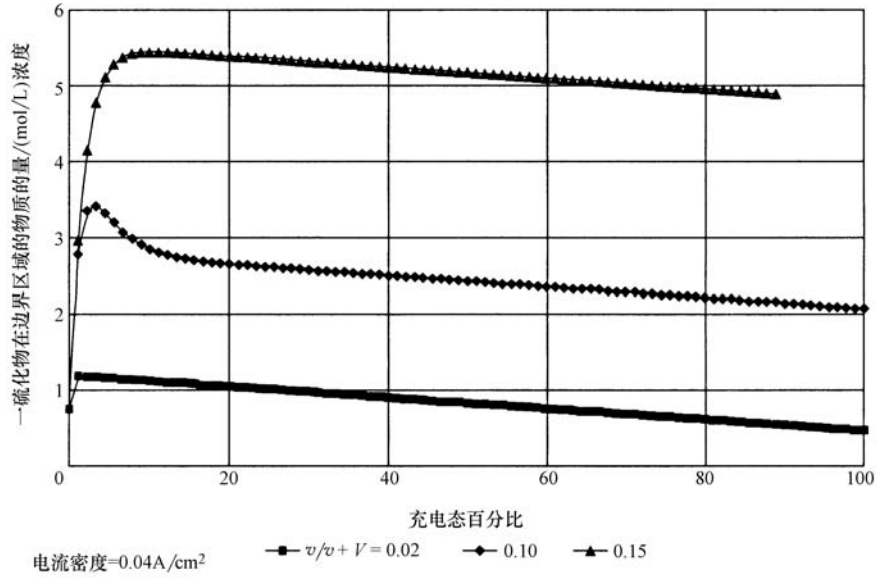


图 8.16 q_{ib} —一硫化物浓度随充电态的变化

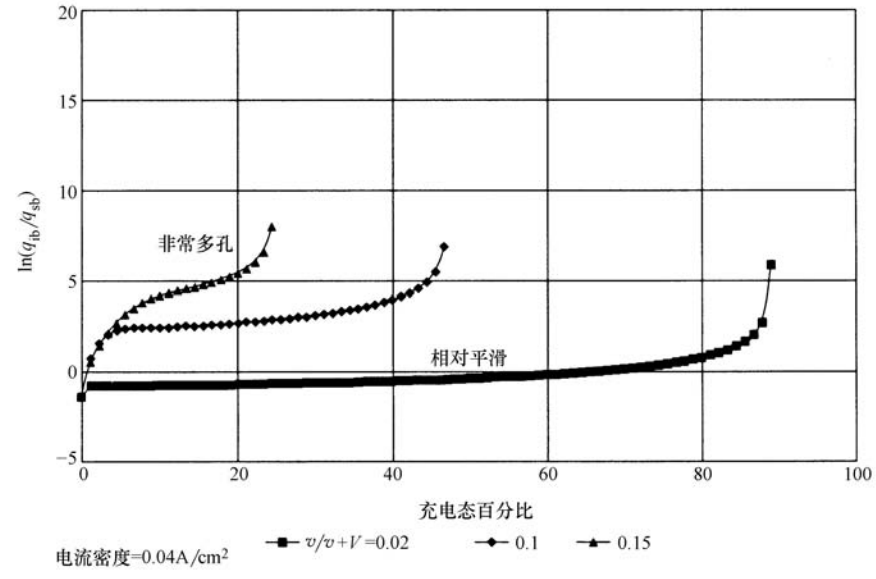
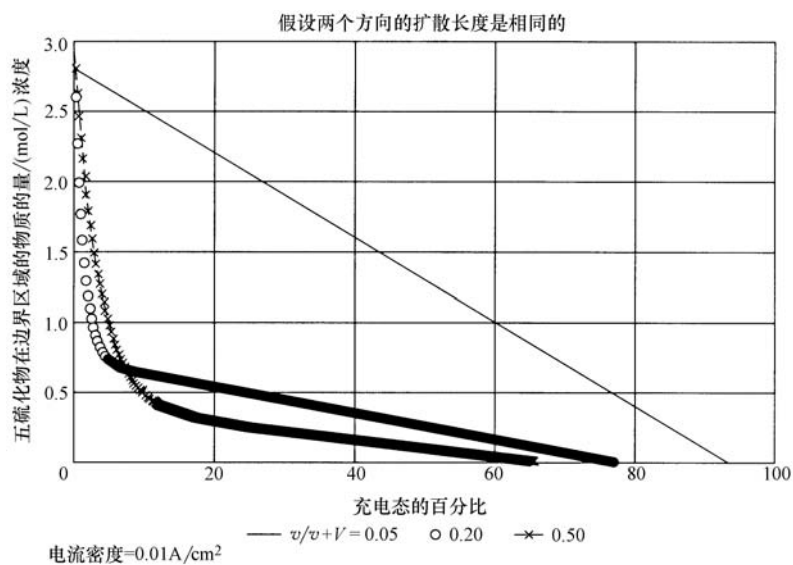
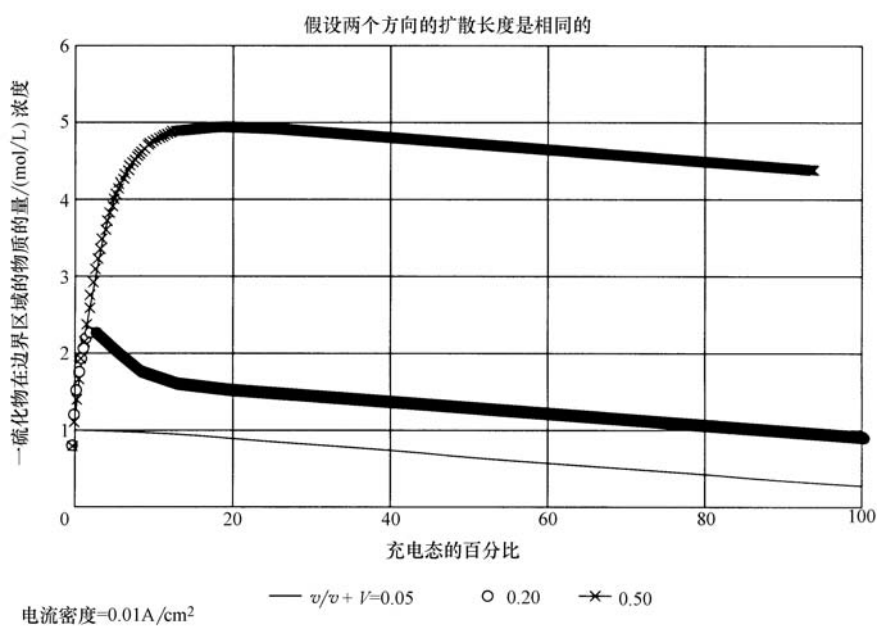


图 8.17 $\ln(q_{ib}/q_{sb})$

图 8.18 q_{sb} 五硫化物浓度随充电态的变化图 8.19 q_{ib} 一硫化物浓度随充电态的变化

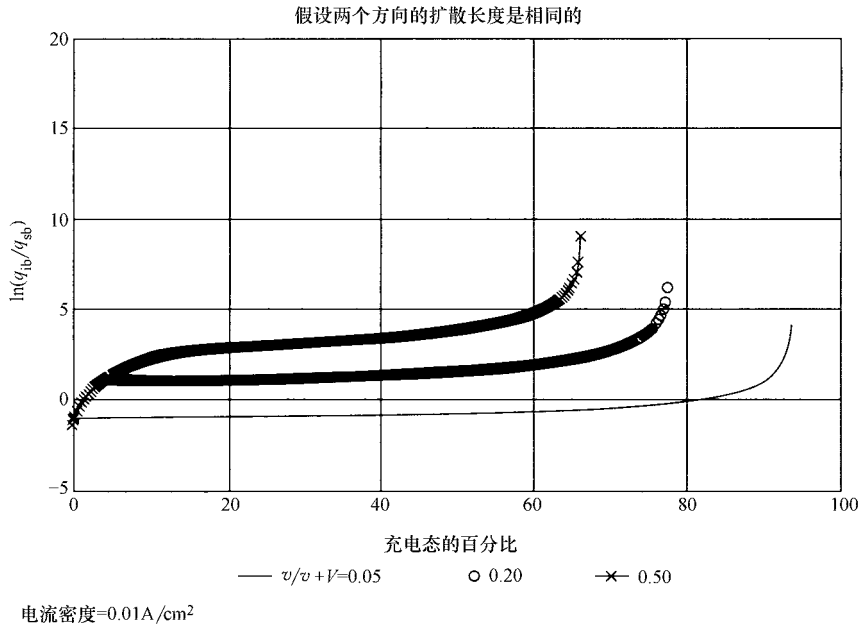


图 8. 20 $\ln(q_{ib}/q_{sb})$

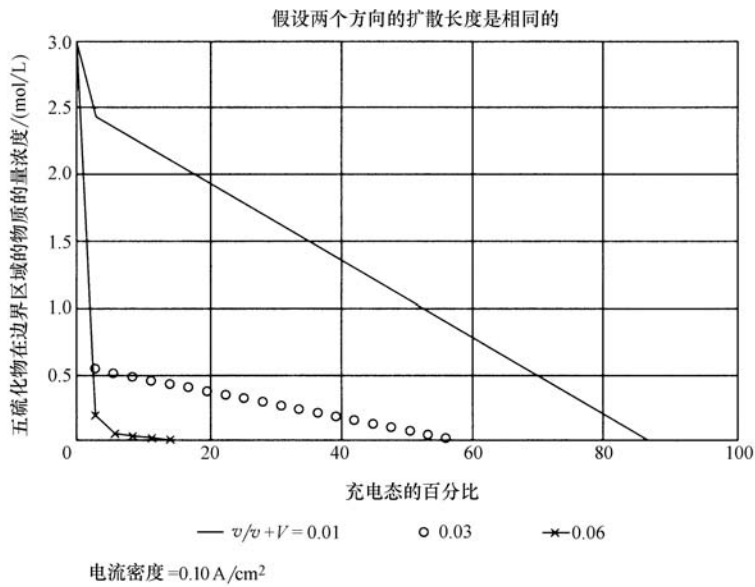
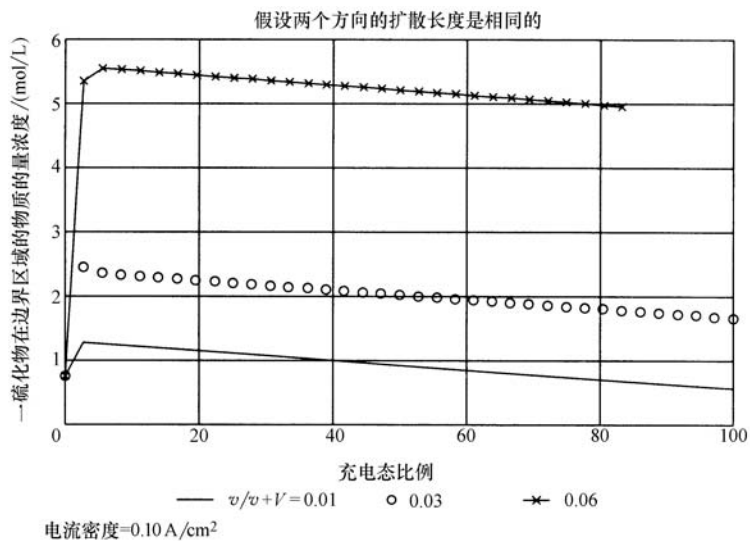
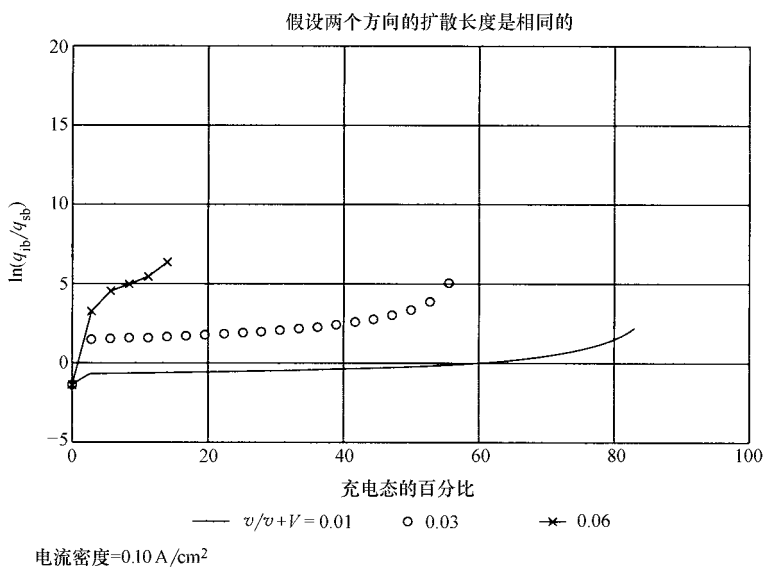


图 8. 21 q_{sb} 五硫化物浓度随充电态的变化

图 8.22 q_{sb} —一硫化物浓度随充电态的变化图 8.23 $\ln(q_{ib}/q_{sb})$ 随充电态的变化

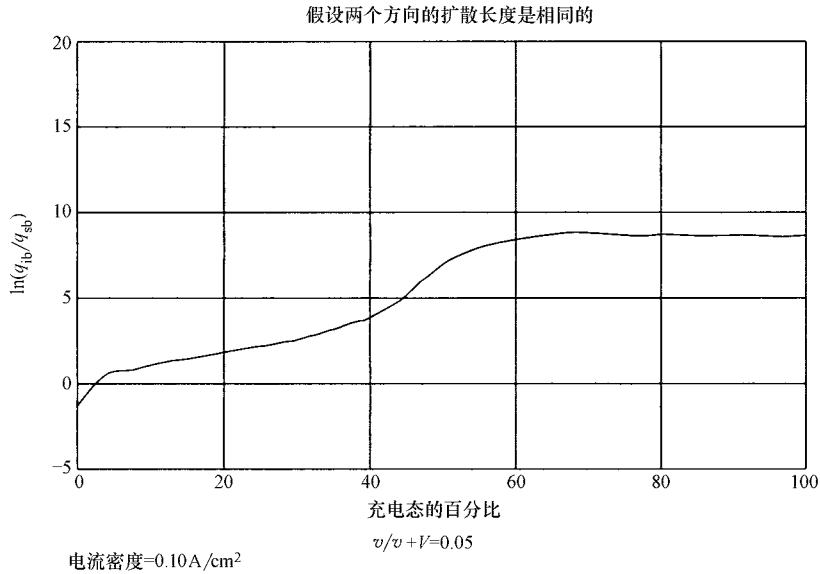


图 8.24 $\ln(q_{ib}/q_{sb})$

8.10 电池和负电极的性能分析

这些研究是为了获得对负电极速率过程机制的更好理解。

在这本书的前面部分，我们介绍了对负极（硫/硫化物反应）扩散速率和反应动力学的初步参数研究。这个研究是为了减少极性损耗，并希望能解释观察到的电池性能退化现象。

在过去三年单电池的研发和测试中，我们持续观察到了电池性能的减弱，包括电压的效率和在高电压（远超过 1.6V）下随周期累积的充电电势形状。这些测试是通过两个半电池的，我们主要兴趣所在的硫/硫化物反应进行的。其他的是可预测、可逆转的半电池，例如溴/溴化物的反应。后者的表现很好，所得到的值也非常一致。

图 8.25 是一个简图，描述了我们观察到的精华。如曲线 A 所示，任何刚组装的电池在第一个周期都有平的充电曲线形状和缓慢的放电斜率。初始的库仑效率也接近于 100%。随着周期的增加，曲线变成了 B 曲线的形状。充电势能的曲线有明显的上升，放电曲线向下滑，库仑效率变低。

我们过去已经把很多注意力放在了电池性能的退化上。为了找出导致这些观察结果的原因，我们做了很多的测试。很明显，如果假设在周期中相反的半电池反应一直保持不变，围绕着电池性能的三个主要因素只有三种可能性：

- 1) 电解液。
- 2) 电极。
- 3) 隔离膜。

通过隔离试验我们确定, 两种电解液的变化都没有引发性能退化。当电池循环很多次并观察到了变化后, 我们就把电解液排光, 再用新鲜的电解液充满。有些电池恢复了起初的性能, 但即使这样也是暂时的。在循环多次后, 我们打开电池更换了隔离膜, 性能也没有什么变化。

这些实验使我们毫无疑问地确认, 电池特性的累积变化是由电极变化造成的。

如果是这种情况, 则下一个问题是关于电极性能变化的机制。关于电极的变化, 也只有有限的几种推测:

- 硫聚集到电极上。
- 电极某种形式的污染或是钝化。
- 结构变化导致更大的极化效应。

基于大量以往对复合电极在盐类溶液中电解的经验, 在三种可能性中, 第三种看来最可能。

在先前类似电极结构的试验中, 我们注意到当电极表面产生气体时, 电极特性就会不可避免地逐渐退化。根据这些经验, 我们来研究确定电极性能的简单数学方法和半电池电势对扩散层的依赖是否支持我们关于电池变化原因的猜测。

在分析中, 证实了电池电势对扩散边界区域的依赖。从那时起, 分析方法变得有些简单了, 而且考虑到了库仑效率是硫浓度的函数。

我们可以用很多分析方法来描述负电极离子和分子的性能。我们已经在附录中探索讨论过了一些, 它将作为随后报告的一部分。然而, 为了方便, 也为了指出解释电极性能的可能机制, 请见下文。

在分析可用硫和硫化物在负极的浓度时, 我们假设库仑效率是恒定的。实际上, 硫还原成硫化物的电流效率至少取决于在电极附近可用硫的浓度。

我们起初用了简化的方法来检验这样的依赖性。其中, 在充电任何时刻的库仑效率依赖性都通过一个修正因子而被考虑到了。实际上, 我们使用如下一个指数的依赖关系:

硫被去除的速率和硫化物产生的速率是 R

$$R = \eta \sigma \alpha \quad (8.106)$$

其中

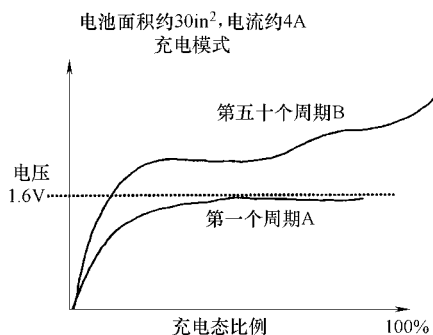


图 8.25 因为氢气的产生而导致的负极退化

$$\alpha = 5.3 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{A} \cdot \text{s}) \quad (8.107)$$

而且

$$\begin{aligned} \eta &= \text{库伦效率} \\ \sigma &= \text{电流密度, A/cm}^2 \end{aligned} \quad (8.108)$$

从边界区域非常高的硫浓度 q_{sb} (摩尔范围) 到非常低的浓度 (0.01mol/L 水平) 满足库伦效率都是 100% 的函数是

$$\eta = e^{-\frac{C}{q_{\text{sb}}}} \quad (8.109)$$

式中, C 是常数。

在这个练习中, 通过当 $q_{\text{sb}} = 0.01 \text{ mol}$ 时, 设 $\eta = 0.99$ 可以估算 C 值。则 C = 0.001 摩尔单位。

图 8.26 显示了浓度比 $q_{\text{ib}}/q_{\text{sb}}$ 随充电状态的变化。

在所有的计算和画图中, 都假设电流密度是 $0.040 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 因为它代表实验室测试的典型值。我们选择了四个不同值的边界厚度来演示曲线的斜率是如何依赖不同边界层的。随着边界变厚, q_{sb} 沿着充电态坐标轴更早接近于小的值。

图 8.27 显示了 q_{ib} 随充电态变化的方式

再一次, 随着边界厚度 $\Gamma = v/(v+V) = r$ 的增加, 在充电模式下, q_{ib} 更早到达最大值。

当然, 随着 Γ 变大, 被 q_{sb} 除后的 q_{ib} 在充电态初期得到了更大的值, 这正如以下图 8.28 所示。

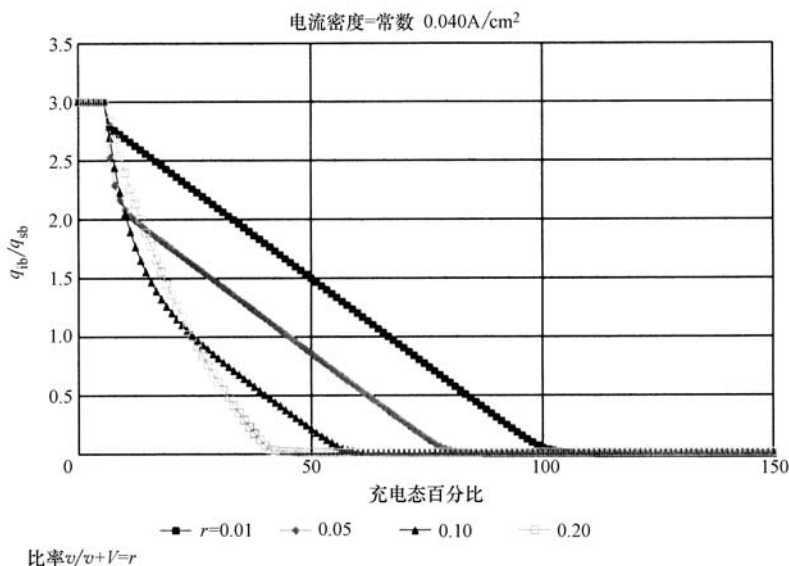


图 8.26 硫化物与硫浓度比随着充电态的变化

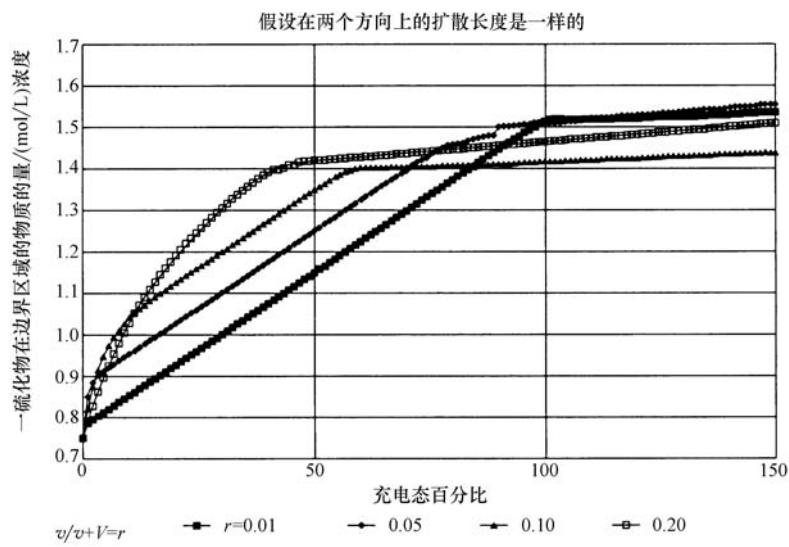


图 8.27 q_{ib} —硫化物浓度随充电态的变化

当评估 q_{ib}/q_{sb} 比值的对数，然后画在图 8.29 中时，我们可以看到当 Γ 变大时，电池电压在充电模式下增加得更高，也增加得更早。

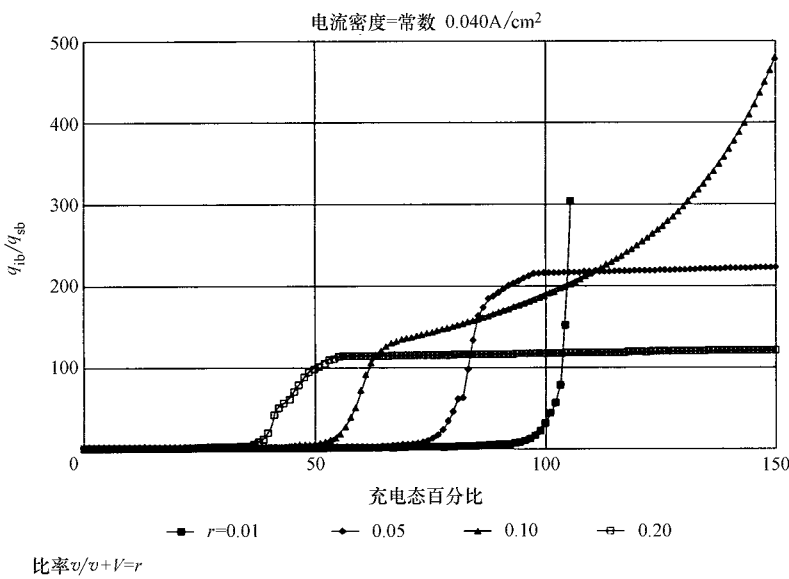


图 8.28 硫化物与硫原子的浓度比

根据能斯特方程，半电池电压可以表达如下

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{\gamma_s q_{sb}}{\gamma_i q_{ib}} \right] \tag{8.110}$$

假设活性系数在我们感兴趣的整个领域都是常数，电池电压将随着浓度比的对数而增加。

这里应该注意，到目前为止，我们几乎没有努力去为这些常数建立准确的，甚至是可靠的近似值。这些常数包括扩散系数、活化系数等。在这时，我们主要关注的是从电池测试观察中找到其中的基本机制。

目前为止，我们的论点是电池充电电压随周期的变化是由电极表面性质的变化而引起的。有关产生诸如氢气和氧气这样的气体的碳复合电极的经验很一致地表明，其他物质的产生导致了库仑效率的下降。

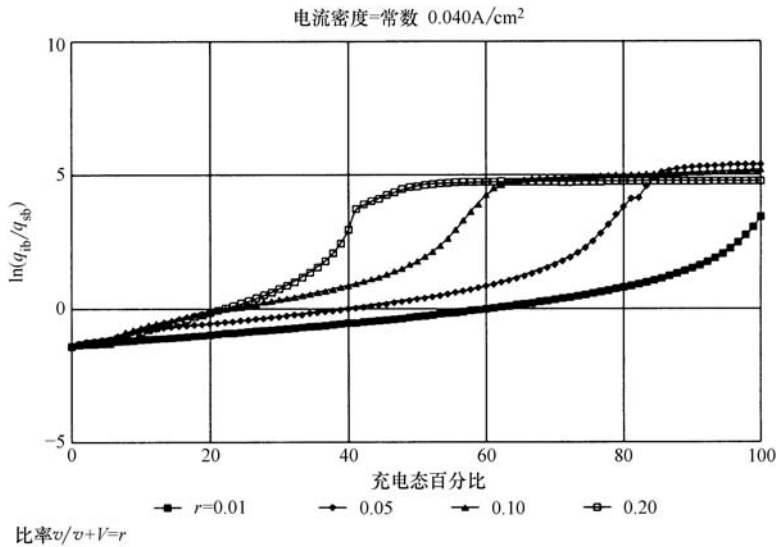


图 8.29 $\ln (q_{ib}/q_{sb})$

碳粒子，不管是活性多孔结构的石墨晶体，或是非常短程“无定形”的碳，均可以通过机械力而破裂，也可以通过封闭气体的产生而被腐蚀掉。

当这些粒子离开电极塑料（聚偏氟乙烯）被腐蚀的表面后，剩下的是聚偏二氯乙烯，因此是不太导电的电极表面。离子物质，例如聚硫化物，必须扩散很大的距离进入电极表面才能发生电解液的还原。通过上面简单模型的数学合成得到的增加边界厚度 Γ ，对应着在被腐蚀的电极里增加的扩散距离。

另外，当这样的电极退化发生时，依附于电极基底表面的多孔碳任何层的电接触（连续性）都会逐渐失去。失去电接触会进一步减小电极的有效性，以至增加扩散长度超过被腐蚀的基底。

随着过程的继续，氢气会在充电模式的更早时段以更高的比例产生，因此，更加加快了电极退化。

也有人推测，在放电的时候，游离态的硫（固体）聚集到了孔里，或是电极的表面。因此提议，充电模式下的电极性能可能与这些因素有关。

8.11 综述

前面推测的有效性可以通过进一步的实验调查来证实或是放弃。我们建议使用以下的步骤来进一步研究这些机制：

- 1) 通过有意把扩散膜放在紧挨负电极处产生模型预测的条件，来测试我们的理论。
- 2) 在电极经历了苛刻的重复周期后，检查电极表面的结构。
- 3) 探讨非腐蚀性电极设计的解决方法。

第9章 设计考虑

9.1 扩散和反应速率的检查以及电池设计

当我们开始一种新的电化学电池设计时，在初始阶段有大量的因素需要考虑。在决定了所要使用的化学反应过程和电解质种类后，或许最重要的评估因素就是电极。我们要使用什么样的电极材料做基本结构，使能量存储的反应发生在其上呢？

在大多数的电化学电池中，电极是直接参与化学反应过程的。这样的例子有铅酸、镍镉、锂离子和金属氢化物电池。对于氧化还原电池，不管它们是满流化学电偶器件，还是静态电解液浓差电池，我们都把电极设计为导电的，但在化学上是稳定的。我们选择这样的特性是为了使系统有相对较长的寿命，因为在化学上其中的反应是可逆的，所以在经历大量的周期循环后，本质上没有任何的化学变化。很少有系统具有这样令人满意的优点。在使用化学反应的几乎所有的能量过程中，总有一些不可逆的过程最终会影响器件的寿命。

浓差电池能够帮助我们绕过很多困扰常规电池的问题。电极是我们在这类电池中最关切的，因为它们是电池工作寿命中最弱的一环。所有其他过程实际上都是可逆的。我们必须选择一种材料，它不仅在化学上是稳定的，而且价格便宜，并且有足够的电导率来保证大电流时的性能。

9.2 电极

在电池的设计和性能中，电极可能是要求最高的因素。唯一能满足这些苛刻条件的实用材料就是碳。碳有很多种形式。导电性能最好的即为人们所熟知的石墨。它是一种晶体，通常由一些薄片状成分有秩序地叠加而成，这取决于其生产方法。一般商业用的石墨是由碳颗粒或是碳氢化合物（有机的）黏结在一起的，黏结用的化合物是石碳酸树脂。我们把加工成形的砖形坯料放在内部空气可控的炉内，然后在高温下烘焙，使坯料分解，赶出其中的氢气和氧气。为了防止碳材料燃烧，这个过程是在惰性气体环境中进行的。最后得到的物质主要是碳成分（大约90%~99%）。如果能更好地控制温度，碳砖会主要变成高电导率的石墨形式。

根据坯料起初是如何压缩成形的，石墨颗粒的排列在某些特定的方向上有所偏重，因此最后的产品无论热导性还是电导性都存在各向异性。之后，这些坯料被切成 1/16in 以上的薄片。尽管这些薄片很脆（易碎），不像铜片和锌片那样好控制，但它们在化学上是稳定的、不活泼的。

还有其他可用的替代品，比如剥落的石墨片材，在商业上称为柔性石墨（Grafoil）。它们很贵，但机械性能很弱，最终会在液体中分开。热解碳太昂贵，对于这种应用来说，其电性能和机械性能也太差。唯一具有令人满意的特性的是贵金属，例如铂和钌，但是它们对于任何工业和商业应用都太昂贵了。钛和钽有非常高的化学阻抗，除非在某种情况下被用作正极才会发生氧化。不幸的是，在有源器件（如电池）中它们的化学阻抗太低，又太昂贵了。

将电镀或者蒸镀有铂或钌的钛作为电极不仅昂贵，而且会存在镀层磨损这样的电池失效机理。因此，对于大规模的、不昂贵的系统，一种形式或是另一种形式的碳是我们唯一的选择。

有另外一种方法来将石墨或是其他基本的碳材料制成电极——模压成型法，或是通过利用合适的聚合物材料，例如高相对分子质量的聚乙烯 PVC 或 PVR，粘合形成石墨电极。这个过程得到的产物是更薄，不那么昂贵，而且机械性能更强的薄片。它们的电阻率不比完全石墨薄片小多少，通常在 $10^{-2} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 的范围内。而像铜和锌这样金属导体的电阻率是在 $10^{-6} \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 的范围，至少要小 100 到 1000 倍。这样的差异对使用石墨电极的浓差电池的物理设计影响非常大。

9.3 电池设计的物理间隔

考虑到石墨电极的电极限，我们需要更多地考虑金属电极，以及它们的大小和形状。

下面介绍电极结构。

电极特性对于任何电化学电池的有效寿命和长寿命性能都是至关重要的。电极是电子导入到电池或是导出到外负载的组件。因此，我们希望电极有最小的电阻抗，并且能与电解液紧密接触。

大多数电化学电池使用的是金属电极。铅酸电池就是一个这样的例子，铅被用来导电，也参加电化学反应。幸运的是，铅不会被硫酸溶液电解液化学腐蚀，因此有足够长的寿命。在这里讲到的氧化还原系统，不能使用金属电极，因为如果不是暴露给电解液，那么也会在充电和放电的周期中发生化学氧化和最终损坏。

如上所述，氧化还原次级电池的最大目标是长寿命。我们已经知道，一定不

能让电极直接参与电化学过程，也就是构成它的材料需可以承受存储机制中任何必要的化学和物理变化。在锌/溴、钒、锌/氯和铁氧化还原系统中，碳是唯一实用的、可以做电极的材料。碳是导电的（尽管没有大多数金属那么好），很容易获得，不贵，在周围环境条件下或是接近周围环境条件下能抵抗大多数物质的化学侵蚀。然而，当我们生产实用电极时，会遇到许多其他问题。

元素形式的碳是一种坚硬、导电的物质，而且具有各种晶体形式，最常见的是煤或是燃烧有机化合物后升华的材料。事实上，固体碳有数不清的形式，因此，很难概括材料的物理形态和性质。举例说，石墨通常有很高的电导率，它的结构包含很长很大的晶体。炭化的多孔有机物质，如桃核和椰子壳，能产生另外一种形式的，有非常大的表面积。如果能很好控制这种材料的炭化过程，那么产物可以是有非常多孔的 100% 的碳。这样的产物通常比具有大晶体结构的石墨有更低的电导率。

因为碳在常温下不起化学反应，所以它是很吸引人的电化学电池电极材料，特别适用于氧化还原类的器件。因为有大量的碳可以利用，所以它并不昂贵。然而，我们要解决把碳生产成需要的几何形状（通常是平板）的问题。

用来制作各种器件的工业和商业用碳通常有各种我们熟悉的形状，如砖状、平板状、棒条状和圆柱体状。通过在可控制烤炉中炭化有机材料，也可以把碳制成布状和片状。烤炉中使用的是惰性气体，例如氮气或是氩气，这样原有材料中大多数的氢气、氧气和其他成分都会被赶出来，并且不会氧化碳，所以可以留下原始的碳骨骼结构。碳电极主要用于电解液电池，它通过黏合剂将石墨颗粒黏合在一起，然后在炉子里烘烤，赶走或是氧化黏合剂，留下原来的碳颗粒彼此连接起来形成平板或是块状。

这种器件的成本主要来自于生产的人工、能源和设备费用。不幸的是，这样生产的薄板非常脆，容易破裂。另外，这样的碳平板电极有很多孔，多到 5% 到 20% 连通的孔。这些孔是生产过程的结果。在烘烤过程中，用作胶的塑性黏合剂（通常是某种类型的树脂）会发生分解，很多会转换成碳。分解的树脂中的气体会逃出孔洞，留下多孔的最终产品。

这种平板电极的另外一个局限性是其相对低的电导率。大多数这样生产的石墨平板的电阻率为 $0.001 \sim 0.01 \Omega \cdot \text{cm}$ 。对应的电导率范围是 $10^2 \sim 10^3 \text{ S/cm}$ ，这和石墨本身没有太大的区别。如果用这样的材料制成面积为 $10\text{cm} \times 20\text{cm}$ ，厚度为 0.11cm 的平板电极，那么从上到下的电阻是

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (9.1)$$

式中， ρ 是电阻率； L 和 A 分别是平板的长度和面积。

如果 ρ 是 $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ ，那么平板从一端到另一端的电阻大约是 $(10^{-3}) \times$

$20/(10 \times 0.11) \Omega$ ，或是 0.02Ω 。

为了评估这在电池中是否有用，我们必须知道电解液的电阻和电池的电阻。像 HCl 和 NaCl 这样的强电解液在 1 mol/L 浓度时的体电阻率分别是 $0.5 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 。我们可以在一个典型的电池里使用这些数据。这个电池的电极间距是 0.10 in ，或是 0.2 cm ，电池电解液电阻大约是 $5 \times 0.2 / (10 \times 20) = 0.005 \Omega$ （对于这个溶液，我们使用平均值 $5 \Omega \cdot \text{cm}$ ）。这样一个电池的主要电阻来自于电极。因为电流沿着长度方向是连续的，如果我们对每个电极平均减小两倍电阻，那么电极对电解液电阻的比将会是 $2:1$ 。

以上情形强烈建议我们在设计电池时使用双极电极。然而，那种设计也有它自身的一系列问题。当然，如果导电是垂直于表面的（先假设电极结构是各向同性的），那么它们对电阻的贡献要小很多。在这样的电池阵列中使用双极电极有四个主要的考虑：

- 1) 电极上的孔。
- 2) 机械强度。
- 3) 成本。
- 4) 电极末端与外部电路的连接设置。

通过在真空中各种蜡和低黏度聚合物的浸润，可以大量减少碳平板的孔洞。然而，我们无法使孔的个数降至零。因此，我们必须与某种程度的多孔性抗争。这样的问题主要表现为电解液穿过电极腐蚀金属连接，导致电阻减小。这样的情形演示在图 9.1 所示的半电池中。

与石墨平板电极建立有效的电接触是另外一个严重的问题。我们有必要使用导电黏合剂，例如含石墨的环氧基树脂，或是含银的树脂。银是最好的黏合剂（电阻最低），但是非常易受腐蚀，尤其是通过电极上的孔扩散暴露在电解液之下时。

不幸的是，如先前所提到的，除了铂、钌、铑、或者还有金，没有其他的金属可以用作电极。这些显然都太昂贵了，而其他金属暴露在电池环境下都会在很短时间内发生化学腐蚀，尤其是被用作电池正极，充电时就会发生氧化。大多数金属有高电导率，能够做成任何需要的形状，有弹性，容易与外电路连接到一起，这些使它们在电池应用中非常吸引人。

我们再回到具有多种形态的碳，现在

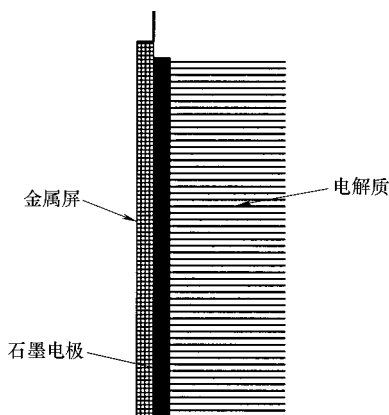


图 9.1 与电极底层的金属接触

界面连接，同时又可以避免高成本，易碎性和难操作性等物理局限。这种方法是使用碳塑料复合材料。现在已经很成功地生产出了这种结构。

9.4 碳-聚合物复合材料电极

通过适当的黏合剂，像石墨片这样的碳颗粒可以被模塑成任何形状。在电化学电池应用中，平板是最常见的几何形状。通过压模法使用热塑料聚合物作为黏合剂来对碳颗粒进行模压成型已经被成功地使用。

一个这样的例子是具有好的电导率，机械强度和可接受孔数的电极。石墨颗粒几乎总是平的、片状的，这是因为这种材料本身的特性就是如此。这些石墨颗粒与塑料黏合剂按着一定的比例混合，就可以模塑成一个平板状的产品，用于在电池中导电。既然颗粒是片状的，最终模压成的产品也是平板状，不论是导电性和热导性，还是机械强度，都具有各向异性。

现在，让我们先仔细考察一下电极的导电机制。当电极具有各向异性时，碳颗粒的大小和形状有一个分布，在数学上非常难处理。当描述通过整个结构不规则的粒子分布的导电时，在数学上更难处理。因此，我们要使用一个非常简化的方法来分析平板的导电性，我们做以下假设：

- 1) 所有石墨粒子都是球形的，并且大小相同。
- 2) 黏合剂是无定形的，完全随着整体形状而变化。
- 3) 碳颗粒分布是随机的。

在这里只探讨一个假设的结构。我们假设所有的碳球都是按竖直方向对齐的，这样，所有的球被压成一个平板后，形成了一系列垂直于平板平面的柱状排列。为了简化作图，使这样的结构更加形象化，我们假设聚合物黏合剂也是球形的，这样就可以得到图 9.2 所示的均匀间隔。事实上，聚合物有一系列不规则的形状。这样一个简化示意图意味着碳和聚合物各占 50%，所有的颗粒都是在空

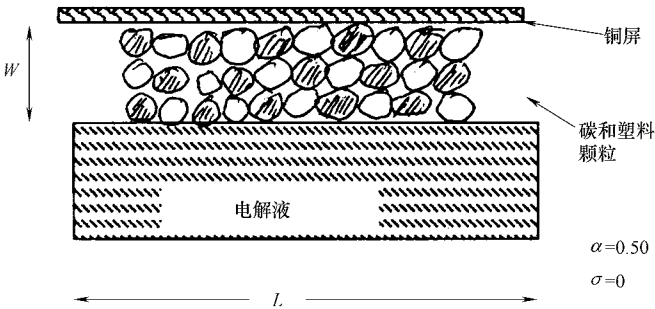


图 9.2 电极的横截面

间均匀分布的。在这里要注意很重要的一点，在模压中，热塑料聚合物不会在碳颗粒周围到处流动。实际上，在所选择的高温下，聚合物黏合剂（刚性塑料）不会像液体那样容易流动。这样的分离性能够防止它完全包围住导电颗粒。模压的过程更像是一个烧结，而不是铸造的过程。

回到图 9.2，假设只有竖直方向正对着的碳颗粒有直接接触，那么就会有一种理想的情况存在，即没有碳颗粒彼此接触，提供从顶层到底层的连续通路。这样电就不能通过这个平板。然而，在这个描述的三层构造中，引入单个的碳颗粒（在中心用“x”标记的颗粒）可以使导电连续，因为对称性被破坏了。如果有四个垂直的层，则至少需要另外两个放好的碳颗粒来保证竖直方向的电连续性。这个模型允许邻近颗粒间，竖直邻近的或接触的碳间接触导电。

图 9.3 是电导率随碳和塑料比例变化的理想曲线。根据这个简化的模型，50% 比例之下的电导率都是 0。然后，随着碳对塑料比例的增加，电导率也慢慢地线性增加。我们可以通过下面的分析来粗略估计这个曲线。

图 9.2 是一个理想情况极为简单的代表，其中假设所有颗粒的形状都是一样的，任何一系列中的碳球和邻近列中的碳球都没有电接触。尽管这是一个不实际的模型，但它提供给我们一个可以做简单分析的结构。如果实用，我们还可以研究更接近于实际情况的，更复杂的结构和条件。

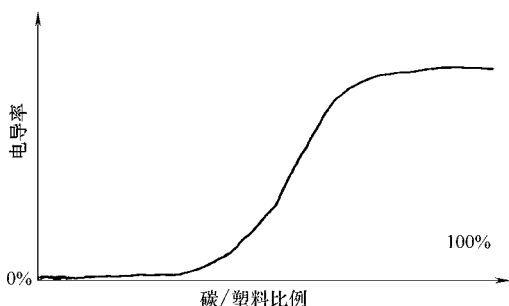


图 9.3 随碳/塑料比例变化的复合材料电导率

为了简化，我们起初假设各向同性。但因方向或压力，球形颗粒应该存在一定的各向异性。如果颗粒是片状，或是其他的形状，那么纵向的电导率可能会大于横向的电导率。

9.4.1 颗粒形状和大小

我们假设黏合剂没有形状，尽管实际的情况并不是这样。我们也假设碳颗粒之间的接触电阻是主要的因素，或者碳的体积电阻率是更大的因素。目前先假设所有的碳颗粒都是球形的，也是同样大小的。为了简化分析，我们进一步假设它们都是按着竖直方向堆放的，所有的碳球都被最大程度地压缩到一起。尽管这几乎不是一个实际的情况，但是这个模型可以作为一个起始点，来发展更复杂的代表结构用于分析。显然，碳颗粒的多孔性远超过黏合剂，特别是当使用大相对分子质量的耐火塑料胶 Saran（polyvinylidenechloride），聚偏氟乙烯 Kynar（poly-vinylidene fluoride），或是三氟氯乙烯 CTFE（monochloro-trifluoro-ethylene）时。我

们普遍知道后面的这些聚合物孔少，而且黏度很高。

9.4.2 金属和碳之间的电阻

为了在碳电极长度方向有可接受的电导率，以便能在双极阵列或是单级阵列中用于末端电池电极，我们有必要沿着这些电极的长度方向，黏合一个金属的导体，例如铜。为了得到低的金属和碳之间的界面或接触电阻，所有的表面都应该是干净平整的，金属也应该是多孔的，或是筛状的，这样可以增加黏合度，有助于和碳颗粒黏结到一起。在这里我们应该留意很有趣的一点，那就是很少有金属会像焊接一样与碳粘在一起。唯一能与碳板粘在一起的方法是机械方法。在用碳颗粒和黏合剂生产碳平板时，碳是被黏合剂捕获的，不能再像粉末一样可以自由移动。但是，它们并没有被黏合得很好，以至于碳颗粒彼此隔离。因此，我们选择在高温和高压时流动性很差的黏合剂。用这种方法，我们可以预防聚合物黏合剂变成黏度低的液体，包住大部分的碳颗粒。

当我们努力把金属屏粘到这样一个电极上时，目的是让黏合剂的聚合物黏结并截留到金属的孔眼中，同时仍然与碳颗粒有好的接触，这样就形成了总电极的大部分。通常，这种技术在工作中表现很好。

9.4.3 电池间距

让我们回到电池组件间距的设计，以及它对总电池电阻的贡献。对总电池电阻 R_T 的贡献如下：

- 电极体积电阻 R_b 。
- 电极和电解液界面电阻 R_i 。
- 电解液电阻 R_e 。
- 膜或是分隔器电阻 R_m 。
- 金属引线和碳电极的接触电阻。

这五个因素是主要的贡献，但也有其他几个，例如因电解液耗尽，不同电解液界面之间的电势而产生的极化效应，这是我们最终不能忽略的。

我们现在可以把电池电阻表达如下

$$R_T = R_b + R_i + R_e + R_m + R_c \quad (9.2)$$

现在，我们可以为这些因素分配一些现实的数值。首先，考虑电极体积电阻的贡献。电极的导电是电子沿着电极板长度方向流动实现的。

如上所述，从一端到另外一端的平板电阻是 $\rho L/A$ 。如果一个电极长 10cm，宽 5cm，厚 0.30cm (1/8in)，我们对碳平板的电阻率设定一个现实的值 $0.005\Omega \cdot \text{cm}$ ，那么总的电阻大概是 0.03Ω 。

现在让我们看一下其他电阻项的经验值。对于用多微孔碳这样具有大的表面

积的可湿性材料处理过的电极，其表面的界面电阻很低，对于一个面积为 50cm^2 的电极，电阻最低可以到 0.005Ω 。把导电材料贴在碳平板的表面会提高它们与水基电解液亲密接触的能力。从电解液电阻率表 9.1 中我们可以看到，由于溶解材料的不同，电阻率在 $1 \sim 10\Omega \cdot \text{cm}$ 之间。如果我们把 $5\Omega \cdot \text{cm}$ 当做碱金属硫化物和铁金属卤化物这些类盐溶液的低平均值，那么对于使用盐溶液作为电解液，每侧间距 0.3in 的电池，整个电解液对电阻 R_e 的贡献值是 0.06Ω 。现在，只剩下接触电阻和膜电阻需要我们确定。膜电阻变化很大，这取决于膜结构是仅为机械性的多孔，还是为离子交换材料。其实，隔离器的电阻是它作为扩散膜的有效性和它在电场影响下允许离子输送能力的折衷。

表 9.1 一些常见的溶质溶于水后的电阻率

溶 质	物质的量浓度/(mol/L)	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
NH_4Cl	5.6	1.9
	3.0	3.8
Cu_2SO_4	0.63	31
HCl	2.7	1.6
	10.8	1.9
KI	0.6	14.7
	2.4	3.2
Na_2CO_3	3.1	3.2
NaOH	3.1	3.1
	6.2	3.0
H_2SO_4	1.0	2.55
	4.0	1.7
ZnCl_2	0.74	13.8
	1.48	11
KOH	2.5	2.7
	10.0	1.9
Na_2S	4	7

注：所有的测量都是在 18°C 下进行的。

9.5 在测试电池中测量电阻

我们可以用下面简单直接的方法来测量不同成分对电池总电阻的贡献。

我们做一个电极间距可控的测试电池。为了定量地确认这个电池电解液的电阻，我们在不同的间距做了一系列的测量，然后如图 9.4 所示，用这些值作图。如图 9.4 所示，如果我们使其他所有因子保持不变，画出来的应该是一条直线，与坐标轴的交点是电池其他电阻的总和，包括界面电阻和电连接的接触电阻，以及电极本身的电阻。从式 (9.1) 可知，电解液的电阻可以通过在两个或多个不同间距下测量而得到。在此情况下，我们用电阻值乘以面积 A 来归一化 ρ 值， ρ

的表达式变为

$$\rho = \frac{R}{L} \tag{9.3}$$

或者在两个不同的间隔 L_1 和 L_2 情况下

$$\rho = \frac{R_1/L_1 + R_2/L_2}{2} \tag{9.4}$$

下一个任务是分开其他因子。电极和电解液之间的界面电阻很容易得到，只需在两个电池电极之间插入一个标准电极。假设电极体积电阻可以忽略，测量到的电池电阻的增加就来自于界面因素。

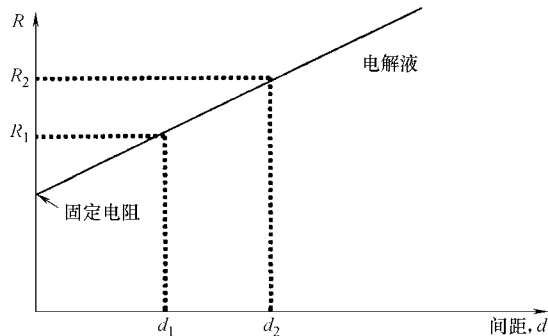


图 9.4 电池电阻随电极间距的变化

同样，只要使用由两个碳平板夹着金属导体的电极，我们也可以确定接触电阻，当然，对两个平板表面进行的处理应该是相同的。这次测量到的电阻与之前测量到的界面电阻之差就是金属与碳平板之间的接触电阻。还有其他的办法可以确定后者的电阻，包括分别测试电极与金属屏粘在一起，以及没有金属屏时的电阻，就可以得出它们的差值。

9.6 电解液和膜

图 9.5 是对室温下各种相对常见的扩散势垒的电阻进行比较的条形图。除了酚醛树脂（一种微孔结构，没有离子选择性）之外，所有其他的都是由离子交换材料制成的阳离子交换膜。与它们的电阻值一起，图 9.5 也给出了电解液和电极的电阻，它们是通过使用 2mol NaCl 溶液作为特殊基准的测量电池获得的。

大多数膜贡献的电阻小于电极和电解液。淡暗色的区域表示每个膜的总电池电阻。

表 9.1 部分列出了一些在类似器件中使用的常见电解液。像我们所期待的，酸有最低的电阻，主要是因为氢离子有非常低的电阻率。再者，重元素混合物的

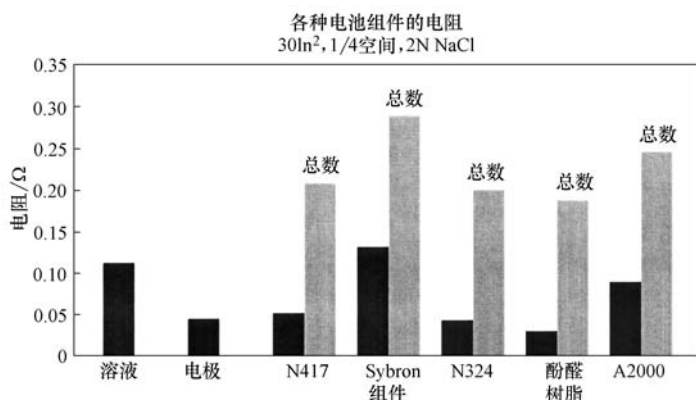


图 9.5 电池不同成分对电阻的贡献

电阻一般则较高。溶质的浓度是按着质量摩尔浓度给出的，而不是常见的物质的量浓度单位。

我们的使用 Na_2S 的样本浓差电池，其电导率处于好的导电溶质范围。

9.7 能量和功率密度的折衷

当然，除了寿命和成本外，任何能源系统最重要的特性是它存储能量的能力和向有用负载高效率释放功率的能力。使用静态电解液的电池设计在这两种特性上都能力有限，因为它为了能为一套特殊应用提供可接受的性能都一定要折衷。除了一些材料的变化和组件选择外，主要的设计范围包括电池的几何形状。特别是电池间距对能量密度 ED 和功率密度 PD 影响最大。

当浓差电池的电极间距增加时，同样电极面积的电池容量会随之增加。实际上，是随着间距线性增加。然而，电池的内阻也随着间距的增加而增加。如果电池是按除电解液之外，所有因素对电阻贡献最小而优化的，那么电池的电阻也随着电极间距的变化而线性增长。

我们很快看一下折衷，它显示功率密度和间距之间是平方的关系。尽管我们很多人熟悉电源电阻和功率输出的效率之间的关系，但还是值得简略回顾一下关于电化学电池这个主题的重要方面。在图 9.6 所示的简化电路中，传输给负载的功率 P_L 是

$$P_L = i^2 R_L$$

$$i = E(Q) / (R_T + R_L) \quad (9.5)$$

式中， $E(Q)$ 是电池在任何时候的电压，但更合适地说应该是电池的剩余电荷 Q ； R_L 是负载电阻； R_T 是电池总内阻。

继续数学计算

$$P_L = \left(\frac{E(Q)}{R_T + R_L} \right)^2 R_L \quad (9.6)$$

如果通过 P_L 相对于 R_L 微分来求解输送给负载最大功率时的负载电压, 我们得到

$$\begin{aligned} \frac{dP_L}{dR_L} &= E(Q)^2 \frac{d}{dR_L} \left[\frac{R_L}{(R_T + R_L)^2} \right] \\ &= E(Q)^2 [(R_T + R_L)^{-2} - 2R_L(R_T + R_L)^{-3}] \end{aligned} \quad (9.7)$$

设这个等于零, 两侧除以 $(R_T + R_L)^{-2}$, 我们得到

$$\frac{2R_L}{(R_T + R_L)} = 1, R_L = R_T \quad (9.8)$$

当然, 以这样的方式操作电池会使一半的能量以热能的形式被无用地消耗掉。因此, 在效率和器件尺寸之间, 功率密度和能量密度之间做好折中很重要。这个折衷是在功率输出能力和能量密度之间的。不幸的是, 所有器件都有些内部的机制导致能量消耗。在这种情况下, 是一个电池所有电阻的总和。随着电极间距的增加, 能量密度增加, 内阻因通过电解液路径长度的增加而增加。让我们给这些参数分配一个比率 $\beta = R_T/R_L$ 。在所有情况下, 我们都希望 β 越小越好。当电池间距增加, β 也增加。当电池设计的间距增加时, 它的能量密度也增加, 因为它的充电容量直接正比于多孔碳层存储区的厚度。如果我们忽略电极的贡献, 使用电阻几乎是零的分隔器, 那么电池电阻与它每单位面积的厚度成比例, 或是

$$R_T = Kw \quad (9.9)$$

式中, K 是一个比例常数; w 是电池的厚度。

现在, 既然每单位面积电池的体积是 w , 体积能量密度 $ED = Q/w$, 类似的, 功率密度也可以在数值上等于电池的厚度。参照式 (9.2), 代入 $R_L = R_T/\beta$, 我们有

$$PD = E(Q)^2 \frac{R_T/\beta}{(R_T + R_T/\beta)^2} = E(Q)^2 \frac{1/\beta}{R_T(1 + 1/\beta)^2} \quad (9.10)$$

式 (9.10) 表明, 当 R_T 变小, β 变大时, 功率密度和能量密度都增加。显然, 当 w 增加时, 功率密度相应地减小, 能量密度相应地增加。我们可以把式 (9.10) 代入 R_T 的值来演示, 或者

$$PD = E(Q)^2 \frac{1/\beta}{Kw(1 + 1/\beta)^2} \quad (9.11)$$

当我们探讨各种参数和它们对电池性能的影响时, 会越来越明显地看到我们为什么使用了其他方法设计电池阵列。因为碳是唯一不起化学反应的材料, 导电, 与其他有适合特性的金属相比价格又便宜, 所以它是非常吸引人的电化学电

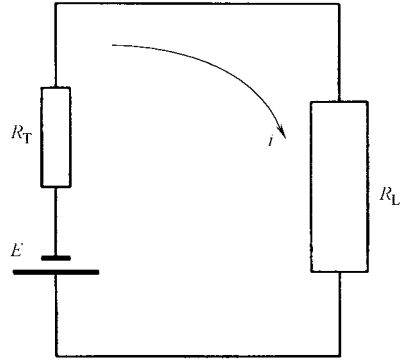


图 9.6 单个电池电路中的电流

池材料，它作为电极不参与能量存储过程。沿着碳电极的长度方向电阻很大。因此，一个明显的替代方法是插入（封入）一个像铜这样的高电导金属材料，它可以有助于沿长度方向的导电，同时允许垂直于碳平板方向有低电阻。这样的策略意味着制造电极更复杂，也更容易出故障。然而，这是解决问题的一种方法。

另一种方法是满流电解液电池（并且电池阵列在一个模块中）。这样的设计更复杂，需要有附加的组件，但是它可以解决电池不平衡的问题，同时又提供了一种可以把功率输送和系统能量容量特性分开的方法。能量不是存在于电池中，而是存在于液体电解液的存储库里。按照这样的设计，一个电池的功率密度和能量密度设计彼此独立，特别是当模块阵列是使用双极电极的堆积电池。然而，我们又遇到了新的困难，例如保持均匀流过所有的电池和防止任何一个电池的电解液耗尽，这是因为电池在电路方面是串联的，在液压方面是并联的，导致了电池间不同的液压阻抗。

如果使用静态电解液的设计用中间串联电池作为双极，以便可以垂直于电极的表面导电，那么末端电极只是沿着电极长度方向导电。这些末端电极可以非常厚，有金属的衬垫用来减少阻抗。在任何一种情况下，这些非常厚的电极产生的费用和重量可以通过一个阵列中大量的双极电极得到补偿。

9.8 电池的过度充电效应

浓差电池本质上是自动调节的。过度充电不应该毁坏电池，也不应该产生任何气体。再次，让我们考虑硫化物的系统。当这些电池充满电时，如果进一步充电，电池将会使充电电流降低，因为内阻会因正电极表面游离态硫的增加而大大增加。这里总有水分解产生氢气的风险，破坏真正的密封。一种解决的办法就是使用无水溶剂，不会产生氢离子。另外的方法就是小心控制充电电压，这样它就不会超过使水发生分解的电势。

9.9 不平衡考量

在串联的阵列中，当电池的数量超过一个时，会有电池不平衡的危险。因为质量控制不允许实际上电池特性的绝对匹配，所以有些电池会在其他电池之前完全充满电。在那种情况下，如果继续充电，有些电池会充电过量。在大多数的电池，例如铅酸电池中，这种情形主要是自动调节的，因为当充满电时，氢气会在负电极产生。一些有毒的效应也会产生，但如果不平衡可以最小化，情况还不是很严重。解决这个问题的方法是使用无水溶液，或是对电池进行并联充电，串联放电，但这需要一些复杂的，或许是不切实际的电路系统。

第 10 章 计算的电池性能数据

下面介绍电性能建模。

在实验室制造和测试单个浓差电池之前，我们尝试为这样的电池建立一般的模型，用来预测测试结果，同时提供评估这些电池电特性的基础。根据电池电压的能斯特方程，我们开发了一个简单的数学模型。

因为这类浓差电池的开路电压没有理论上限，所以它们可能引起一些猜测。尽管在电极的能量存储和化学反应很简单，可以很容易辨认，但是与主反应有关的其他动态过程倾向于变得很复杂，难以定量化，其中包括离子和分子的扩散、浓度梯度、离子分解的程度等。电池的电压是有限的，因为我们要考虑到一些实际的情况，如极化效应，如果使用水性电解液，还要考虑水可能分解产生气体（氢气和氧气）。

作为这样的例子，我们要使用一种简单的分析方法来用参数表达不同条件下电池的放电曲线。任何电池没有损耗储存的安培-小时电荷可以表达为

$$Q = \int i dt \quad (10.1)$$

为了演示浓差电池电压随时间的变化和充电态的一般特性和曲线形状，我们要使用一些简化的假设，它们不会显著地改变实际电池的基本原理和期待的实验结果。

尽管电池电压是电极附近电解液活性的对数函数，但是我们把电池电压当做相关离子成分浓度的函数，这样可以简化数学过程，同时仍然可以表达电池性能的实质。实际上，那是电解液在低浓度（稀释的溶液）下非常准确的表达。因此，两个电极间电势差 ΔE 的一级近似可以表达成以下形式

$$\Delta E = k \ln \frac{C_1}{C_2} \quad (10.2)$$

式中， C_1 是电池一侧的浓度， C_2 是另一侧的浓度。在初始时，对于完全放电的电池

$$C_1 = C_2 \quad (10.3)$$

浓度可以表达为电池溶质反应物每单位体积的量 Q 。因此， $C_1 = Q_1/V_1$ ， $C_2 = Q_2/V_2$ 。在一个对称的电池中， $V_1 = V_2$ 。在充电的任何时刻 t ，在正在经历增加的电池侧隔室 1 里，离子电荷电量可以表达为

$$Q_1(t) = Q_0 + \int_0^t i_c dt \quad (10.4)$$

式中, Q_0 是初始浓度 (两侧都是一样的)。

在另一侧, 离子浓度因放电电流而减小, 充电开始后, 在任何时刻的电荷量 $Q_2(t)$ 可以表达为

$$Q_2(t) = Q_0 - \int_0^t i_c dt \quad (10.5)$$

式中, i_c 是充电电流。

既然在充电的任何时刻电压 $E(t)$ 可以表达为

$$E(t) = k \ln \left[\frac{C_1(t)}{C_2(t)} \right] = k \ln \left[\frac{Q_0 + \int_0^t i_c dt}{Q_0 - \int_0^t i_c dt} \right] \quad (10.6)$$

如果想画一个 $E(t)$ 的图, 这个连续的方程最难处理。因此, 我们可以简单使用分段近似法。在积分里的 Q 值可以这样处理

$$E(t_n) = k \ln \left[\frac{Q_0 + \sum_0^{n-1} i_{n-1} \Delta t}{Q_0 - \sum_0^{n-1} i_{n-1} \Delta t} \right] \quad (10.7)$$

如果区间很小, 那么近似会非常好。我们可以有效使用 Excel 和 Lotus 这样的软件来产生图形, 也可以很容易改变各种参数值, 例如 Q_0 、 i 、功率水平或是能量效率。

这是应用电子表格技术的一个例子, 也有点儿局限于这类的计算。我们提供以下信息作为模型, 用在很多评估上, 让我们可以将简单模型的结果与实际的实验数据作比较。

关系式可以用 LOTUS123 电子表格格式来模拟或者预测一个简单浓差电池的性能, 这个电池被调整为以恒定功率输出放电给电负载。因为软件不能解联立方程, 不管是线性的还是非线性的, 所以我们必须把电压和电流随时间变化的方程变成不同的形式, 按顺序离散二进制来解期待值。因此, 发展出来的总关系式是

$$E_n = k \ln \left(\frac{C_1}{C_2} \right) = k \left[\ln \left((a_{n-1} - i_{n-1} dt) / b_{n-1} + i_{n-1} dt \right) \right]$$

$$i_{n-1} = \frac{P}{E_{n-1}} \quad (10.8)$$

以上的各项定义如下:

- k ——转换常数
- a ——在放电开始 (浓缩的), 在电池负极侧, 以 S^{2-} 离子形式存储的安

培·小时数

- b ——在放电开始（稀释的），再电池正极侧，以 S^{2-} 离子形式存储的安培·小时数
- Q_0 ——放电开始前，两侧的初始 S^{2-} 离子浓度
- i ——电流（随着 P 变化）
- C_1 和 C_2 分别是电池两侧任何时刻的浓度

附加的定义数量的方程如下

$$a_n = a_{n-1} - P(t_n - t_{n-1})/E_{n-1}$$

$$b_n = b_{n-1} + P(t_n - t_{n-1})/E_{n-1}$$

$$Q_n = Q_{n-1} - P(t_n - t_{n-1})/E_{n-1}$$

所有电子表格的列都包含这些参数。第一个是适当的常数，如 a_0 和 b_0 。这一套参数的独特之处是输出功率 P 被设成了常数，或是恒量。在其他固定项，如 Q_0 和 a/b ，在充电开始被设置好后，其他的参数都要随之变化。

同样的程序可以设置在电子表格里，让其他的参数，如电流 i 或是负载电阻 R_L 成为不变量。在上面的情形中，输出功率固定，电流和其他参数作为变量来满足特定的条件。

为了保持一些参数，例如功率和效率等为常数，我们插入了一些电流值。在恒定的功率或是电流下充电和放电是一个这类限制的例子。

这里要再次注意到，只是在两种化学物质间有浓度差（如盐溶解到水中，NaCl 和水），并不会产生有用的实际机制来存储能量。如果在电极没有伴随氧化和还原过程的电荷转移，那么多孔的分隔器只能产生渗透压差，来防止电池内两种液体混合到一起。除非有氧化还原过程，否则不会有电交换过程。在氧化还原过程中，一种化学物质在一个电极获得正的或是负的电荷，另一种物质在另外一个电极获得相反的电荷。与这个相关电荷流动有关的电流是通过外部电路传输的。

在化学物质的名册里，没有多少可选择的物质可以提供适合浓差电池应用的特性。我们选择探讨主要基于铁和硫的化学系统，是因为它们能提供低价、性能好和相当高能量密度的系统。

根据上面的方程，我们有可能用简化的方法来模拟电池的特性。通过固定电池的体积和电解液浓度，指定电阻和功率水平，我们可以用计算出来的数据画出电池电压随时间或充电态变化的曲线。

我们使用如下平板电极电池的设计值。为了能够做一些演示性的计算，我们假设下面的物理参数来预测电池性能：

- 每侧电极与分隔器的间隔——0.25cm
- 电池体积——50cm³

- 电池面积—— 100cm^2
- 电解液电阻—— $10\Omega \cdot \text{cm}$
- 电池电阻——两侧总和是 0.10Ω
- 试剂最大溶解度—— 5mol
- 碳平板电极具有多孔的表面，充满电极间的空间

竖直轴是电池电压，水平轴是充电时间。电池性能是以恒定功率向外部电负载放电时的性能。我们可以看到，随着放电的进行，离子浓度差减小，电压也减小。为了维持恒定的功率（在这种情形中是强制条件），需增加电流来补偿电池电压的减小，这样才能维持有恒定的功率供给负载。

仔细考察图 10.1，显然，电压随时间或是充电态的变化非常陡。

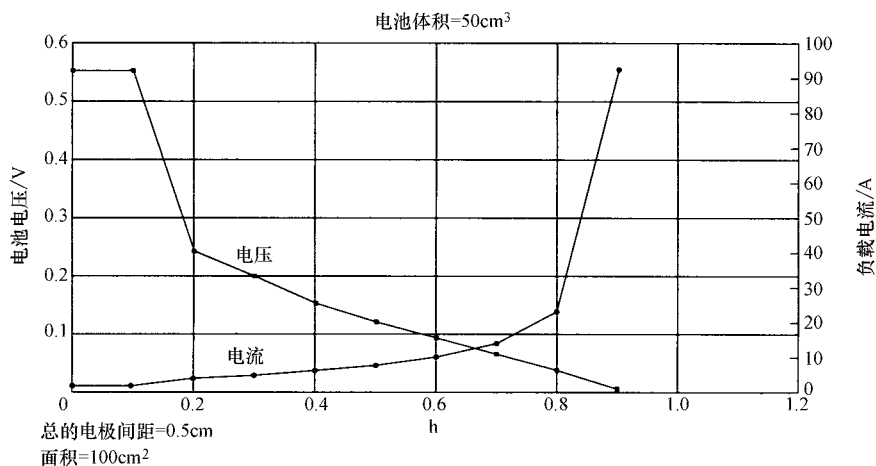


图 10.1 在恒定输出功率下放电

在 0.20h 内，电压迅速从 0.55V 的高值降到 0.25V 的低值。在之后的 0.60h 内，电压继续下降到 0.05V。大多数存储的能量都在很低的电压下释放给了外部负载。为了保持恒定的输出功率，需要迅速地增加电流，来维持电压与电流的乘积是一个常数。

不幸的是，这样的特性是典型的也是不可避免的，任何电压取决于剩余能量的器件都是如此。例如金属弹簧、电容和压缩空气系统都有充电和放电曲线这样的一般形状。有许多方法可以使这些电压随时间变化的曲线变得平滑，但它们都有运作的代价。

在浓差电池的情形中，减少电压随时间的变化，同时增加能量存储容量的最好办法是在电池以固体的形式存储许多的试剂，或许，也可以储存在多孔电极里面。因为任何物质的固态均具有最大的相对密度，所以它可以存储按 $W \cdot h/lb$ 来衡量的最大能量密度的活性材料。

让我们仔细研究一下电池，不只是能量密度，还有能量是如何提供给负载的。我们用一种方法来补偿电池一端试剂的消耗，同时在相反侧，电极聚集离子成分。这种提议的控制方法是在电池内部的。为了保持相对高的电池电势，而且不使用外部控制电路，我们有必要在放电时为离子消耗的电池电极供应新的成分，同时转移走在相反的电极产生的离子。我们将用硫/硫化物系统来介绍在电池中使用固体试剂的过程。如图 10.2 和 10.3 所示，在充电模式下，硫离子在负极产生，硫在正极产生，钠、或是钾、或是锂离子从正极被输送到负极。

在这两个图中，我们假设负极侧存储有不能溶解的硫，以及 Na_2S_x 和 Na_2S 形状的固体硫，它们都超过了在电解液中的溶解度。如果溶解和沉淀的速率与产生和转移走 S^{2-} 离子的速率相同，那么就可以达到一个稳态，离子的浓度就会从充电或放电的初期改变直到各自的固体存储被耗尽。当固体的后备都被用光后，电压随时间的变化曲线会变成之前的形状。

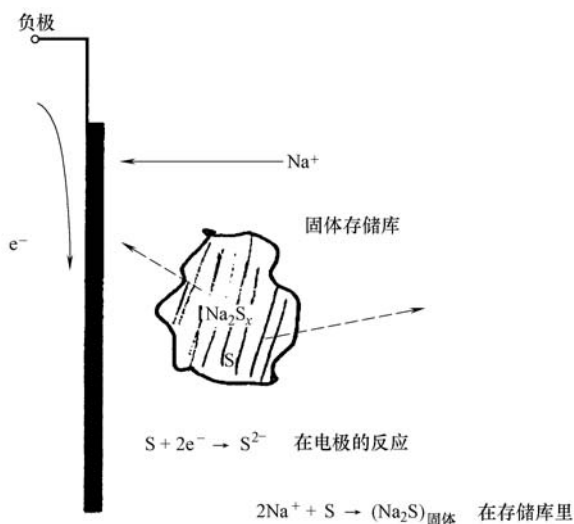


图 10.2 充电模式

让我们通过扩大先前的数学模型来考察一下周期特性。我们要引入一个新的项来代表试剂存储成固体形式的附加过程。很多研究者在 19 和 20 世纪从事于溶解速率的研究。他们建立起了一个基础，都很好地总结在了 Molwyn 和 Hughes 关于物理化学的文字中 (1957, 1174 ~ 1176)。我们因此可以为这样的平衡过程假设一个数学模型 (也见于 A. A. Noyes and Z. Whitby, Physikal Chem., 1897, and Z. Nernst, Physikal Chem., 1904)。

为了考虑硫和硫化物的溶解和沉淀，我们有必要用下面的形式来代表附加项。

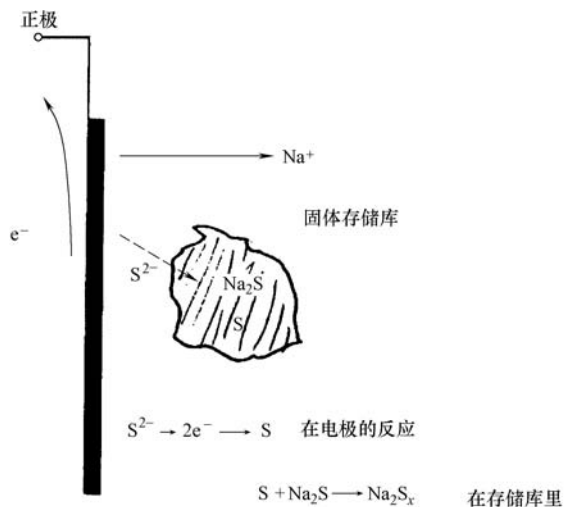


图 10.3 放电模式

如果能够识别标注一些重要的参数，例如 C_s = 在典型条件下某种溶质可以在溶液中达到的最大浓度，那么我们就有可能建立一些简单的表达式来描述溶解和分解。为了得到更高能量密度的电池，同时具有更平滑的充电和放电曲线，我们有必要发明一些方法在充电/放电周期的绝大多数时间里来维持非常恒定的浓度水平。

当浸泡在溶液中时，表面积为 A 的固体材料的溶解（分解）速率是

$$\frac{dN}{dt} = n_o A v - K_s n A \quad (10.9)$$

上面表达式中的各项如下

- A ——表面积。
- n_o ——每单位面积淹没在溶液中的固体分子数。
- v ——逃入到溶液中的几率。
- $K_s n A$ ——分子从溶液中沉积到表面的速率。
- N ——分子在溶液中的浓度。
- n ——液体溶液中溶质的浓度。

在饱和时，最大溶解度 $dN/dt = 0$ ，并且 $n_{\text{sat}} = n_o v K_s$ 。从前面得知，溶解的速率仅简单为常数 K 乘以表面积，再乘以浓度差

$$\frac{dn}{dt} = KA(n_{\text{sat}} - n) \quad (10.10)$$

可以看到，沉淀和分解的速率取决于固体有多少暴露的面积。沉淀速率是溶质浓度的函数，不是饱和与浓度差的函数。

现在回到先前建立的方程来描述电池充电和放电的动态, 让我们简短地探讨一下将试剂存储成固态形式如何出现在充电/放电的数学关系中。我们要引入一个新的项来代表固体存储。在放电时, 硫离子产生在负极侧, 钠离子是从正极侧输送的, 而存储的 Na_2S_x 和游离态的硫被消耗。与此同时, 电池正极侧存储的固体一硫化物消失, 因为它发生了溶解来提供更多的钠离子源。因此, 在所有的时间段, 负极附近有硫和聚硫化物的存储, 正极附近有一硫化物的存储。

看一下电池两侧的沉积和溶解过程, 可以帮助我们更形象化地看出图 10.3 中所示的到底是什么。

随着存储在充电时增加, 在放电时减少, 固体的表面积和离子的浓度会发生改变。这些会用电池两侧的 A_- 和 A_+ 表示。另外, 硫离子的浓度用 $[S]$ 表示。任何时刻硫离子的浓度 C 是

$$C = \frac{1}{V} \left[Q_0 \pm \int_0^t i_t dt \right] \quad (10.11)$$

式中, V 是电池任何一侧电解液的体积; Q_0 是任何一侧 S^{2-} 离子在完全放电下的初始量; $Q = Q(t)$ 是充电或放电任意时刻 t 的量。

式 (10.6) 中, 由于 $C_1(t)$ 和 $C_2(t)$ 的体积是相同的, 故其中的 V 可以消掉, 有

$$E(t) = k \ln \left[\frac{C_1(t)}{C_2(t)} \right] = k \ln \left[\frac{Q_0 + \int_0^t i_c dt}{Q_0 - \int_0^t i_c dt} \right] \quad (10.12)$$

下面考虑充电模式下负极产生硫离子的过程。 S^{2-} 离子在任意时刻的量 Q 的方程变为

$$Q_- = Q_0 + \int i dt - (\text{沉积的 } \text{S}^{2-} \text{ 量 } Q_p) \quad (10.13)$$

在时间 t , 从溶液中沉积出来变成固态存储, 在放电时又会溶解成硫离子 S^{2-} 的量 Q_p 可以表达为

$$Q_p = \int_0^t \left(K_s A_- - \frac{Q}{V} \right) dt \quad (10.14)$$

式中, Q 除以 V 成为浓度因数。

在方程中代入时刻 t 负电解液中总的硫离子量, 我们可以得到下面的复合表达式, 来代表负极侧溶液中的硫离子量

$$Q_- = Q_0 + \int i dt - \int_0^t K_s A_- - \frac{Q}{V} dt \quad (10.15)$$

我们可以看一下电池的正极侧, 并进行类似的分析, Q_+ 就是在正极侧的硫离子量。现在, 关系式成为以下形式

$$Q_+ = Q_0 - \int_0^t i dt + (\text{溶解的硫总量 } Q_s) \quad (10.16)$$

从正极侧硫和硫化物存储, 以 S^{2-} 离子形式带回来的硫总量 Q_s 是

$$Q_s = KA_+ \frac{1}{V} (Q_{\text{sat}} - Q) \quad (10.17)$$

把这一项插入 Q_+ 的总表达式, 我们得到如下的式子

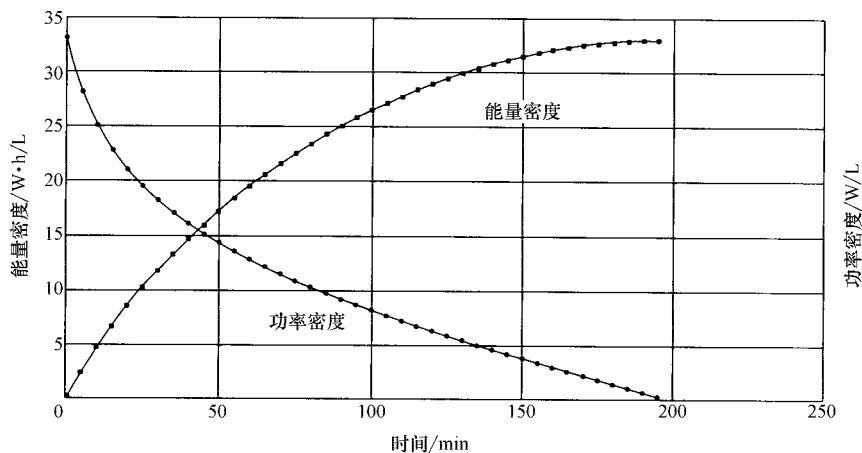
$$Q_+ = Q_0 - \int_0^t i dt + Q_s = Q_+ - \int_0^t i dt + \int KA_+ (Q_{\text{sat}} - Q) \frac{1}{V} dt \quad (10.18)$$

在放电时, 我们可以使用同样的数学方法来评估这些值。实际上, 在放电模式下, 先前描述的过程在电极正好相反, 描述正极和负极的方程正好彼此交换。

因电池中离子和固体存储的补偿, 电压随时间的变化远没有那么陡。放电和充电形状的改变取决于能多好地控制存储的性能, 使其随着循环进行, 向溶液提供和从溶液中移走离子。

我们从单个电池的实验数据外推画出图 10.4, 以此来预测电池在放电的任何时刻可以得到的能量和功率密度的关系。

显然, 当电池剩下的电荷减少时, 能量密度和功率密度都会相应降低。这样的特性对于电化学器件、大多数的电容和气动器件都很常见。



乘数=5, 浓度=7mol, 最大初始比例=70:1

图 10.4 聚硫化物浓差电池: 0.01 间距和 0.02A/in²。

图 10.5 是电池在高放电情况下的结果。我们以能输出的最大功率为标准, 基本上忽略了内部电压降。初始功率水平大约是总数的一半, 例如, 在输出的一小段时间内, 内部损耗的功率约等于外部功率。电池很小, 总体积小于 0.5in³,

初始功率超过 0.7W。

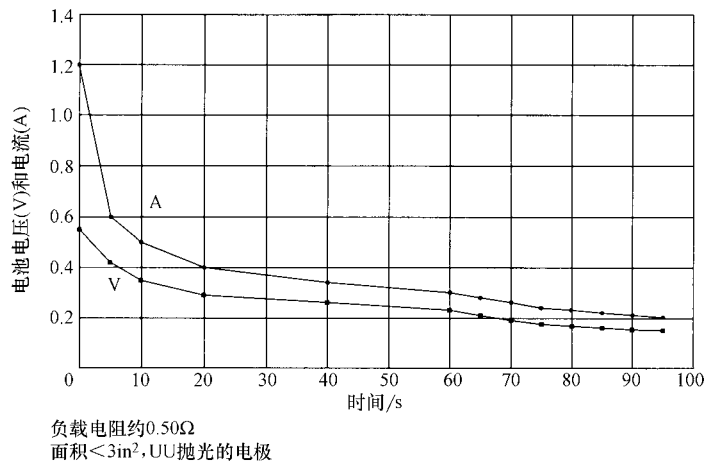


图 10.5 高的放电率实验

第 11 章 单个电池的实验数据

11.1 电池的设计与制造及使用的材料

浓差电池可以有多种设计形式。使用的材料可以被制成多种形状和尺寸。生产具有特别特性的器件没有什么基本的问题。电极容易制成平板材，因为这样的构造可满足大量应用的设计要求。

简单的平板电极设计或许是最容易用画图来描绘的。因为这样的原因，在这里描述的配置将局限于这样的设计。如果我们需要特别的应用，其他电池的形状当然也是可能的。例如，圆柱形比长方形有更多的优点。以下是电池构成的主要配件和材料：

- 碳作为电极。
- 多孔的塑料膜作为分隔器。
- 阳离子交换膜。
- 用来装电池的塑料容器。
- 与外界电路的电接触。
- 具有大表面积的多孔碳。

电极基本上是石墨平板，表面用通常称为活性炭的微孔碳处理过。这层活性炭有很大的面积可以存储反应物，也是发生反应的地方。

图 11.1 是这样一个普通设计电池的侧面图。这个夹层结构在两个电极之间除了一个分隔器外，都被多孔碳所充满。像前面所提到的，分隔器的主要功能是防止电池被碳颗粒短路，也可以防止两个电池分隔室中的电解液发生混合。我们可以使用像聚乙烯或是 PVC 这样不导电，又非常多孔的材料。不幸的是，机械制成的多孔材料不能充分防止电解液的扩散来保证电池高的电荷保持率。因此，在大多数情况下，我们使用非常有效的离子交换材料。虽然电阻增加了，但为了得到的好处也是值得的。随着浓差电池研发的继续，我们有可能不

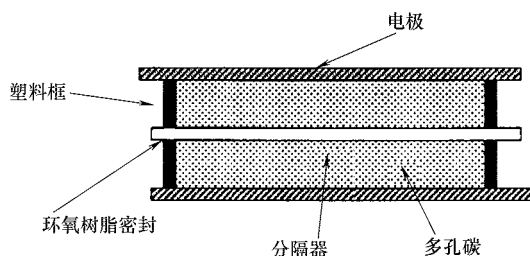


图 11.1 一个组装电池的侧面

再依赖分隔器或是膜来阻止向低浓度侧的扩散（主要是 S^{2-} 离子），而是有可能通过使用更多的反应物吸附态或是固态存储，等到充电和放电时可以溶解。

图 11.2 是这个电池的分解图。图 11.3 是实验室测试电池的典型尺寸。

以上大小的电池是最容易制造的，也是研究基本特性最实用的实验工具。如果顶部是敞开的，那么即使电池在组装后电极间距依然由插入的多孔碳颗粒来决定。电池是按着一系列的步骤，以水平位置的阵列组装的。

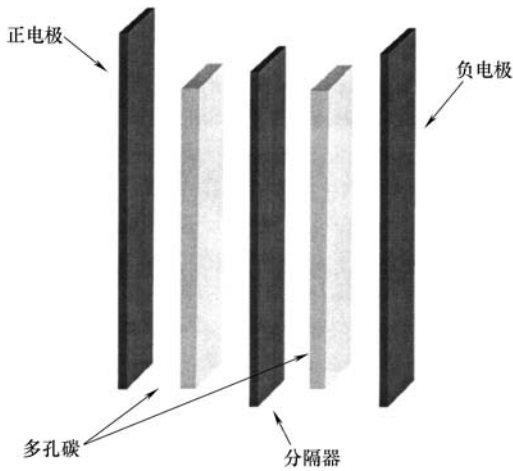


图 11.2 电池组件的分解图

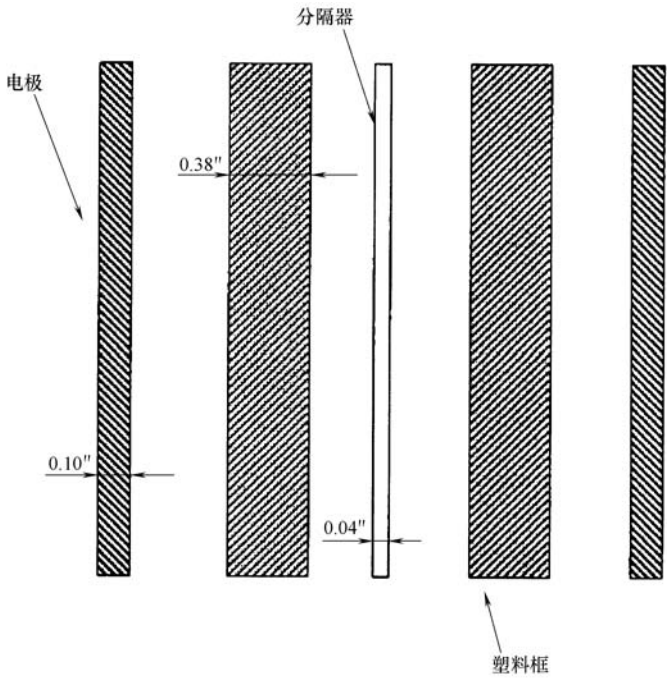


图 11.3 目前电池的典型内部尺寸

第一步是使用环氧树脂或是 RTV 密封剂把一个框粘在石墨平板电极上，这取决于电池是否是一个永久固定的结构或是一个组装后可以拆卸更换组件或是材

料，例如多孔碳或是膜的结构。两种设计都有优点。例如，一个可拆卸的电池能给我们在循环后检查它内部情况的机会。这些不同显示在图 11.4 和 11.5 中。

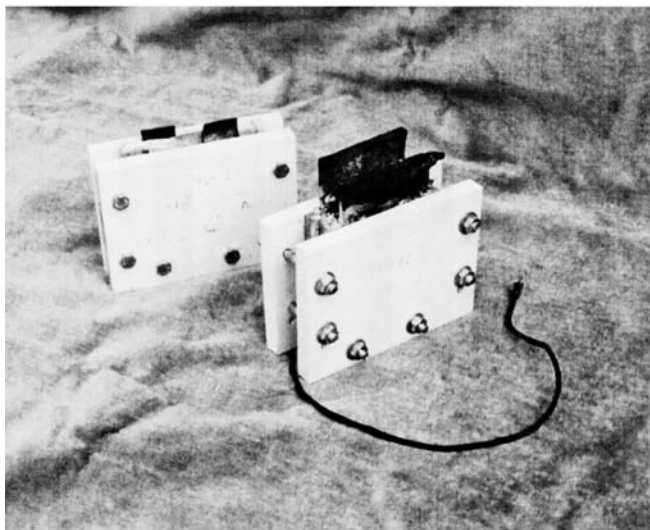


图 11.4 上部打开的可拆卸测试电池

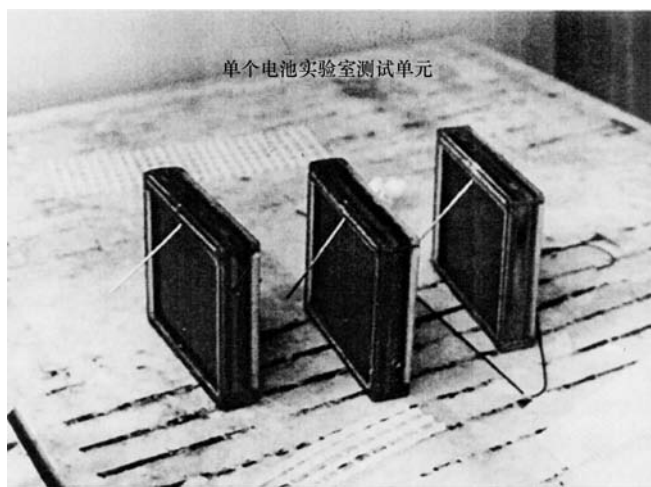


图 11.5 密封的实验室电池

下一步是在框内的空间中充满碳颗粒。然后，把膜或是分隔器贴在框架上。之后，把第二个框架贴在膜上，第二个膜产生的空隙由碳颗粒充满。最后一步是把第二个电极贴在框架上。如果有需要，可以把整个组装件夹紧来保持完整性。在正常工作情况下，电池可以竖立放置。在生产电池的某一刻，我们用金属螺钉通过碳板上钻的洞把电线连在碳板上。

在框的上部有两个洞（竖立时的上部），用于在电循环前加注电解液。在某些情形，特别是初始电解液包含硫化钠和游离态的硫的情形下，我们要把电解液与多孔碳混合起来，在装配前放在框架的空隙中。

11.2 实验数据

在过去的五年里，我们制作了超过 50 个电池。有些电池使用的是上面提到的石墨平板电极，其他的使用的是模压的石墨和硬塑胶黏合剂，例如高密度的聚乙烯、PVC、聚丙烯和 ABS。

为了让读者更好地明白这种浓差电池系统的性能，我们在这里给出了电性能数据。图 11.6 是一个典型的小型实验电池的性能。电池的总体积是 5in^3 ，工作电极的面积是 10in^2 。我们复制了电池电压和电流随时间的充电和放电曲线。在这种情况下，放电是向着一个恒定的电阻，而充电是在几乎恒定的电压下进行的。我们可以观察到，电压下降得非常快，电流成比例地上升。这样的曲线没有放电时保持恒定功率的曲线那么尖锐，因为对电流的需求少很多。

显然，在放电的开始，电池电势迅速下降。这是因为硫离子从浓缩的一侧穿过分隔器迅速地扩散到了稀释的一侧，而且放电电流也可以产生硫化物。在完全充电时，这些浓度不需要变化很多就会导致离子浓度比的巨大变化。当我们开始更加依赖存储库中的固态试剂时，希望这些情况会有很大改进，这也是我们在第 10 章所讨论的。

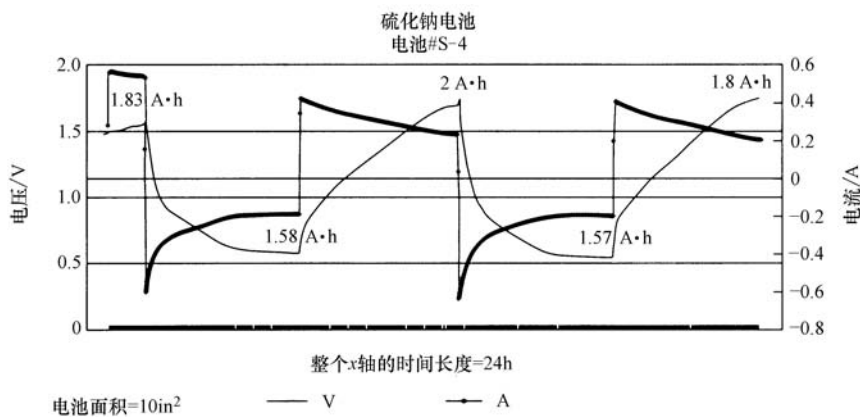


图 11.6 电极面积为 10in^2 的硫化钠电池

图 11.7 显示了在循环周期的不同间隔自动记录的开路电压。在图中可以清楚地看到充电/放电模式。这些数据是在恒定负载条件下采集的，短暂的开路尖峰信号表明存在一点儿极化效应。

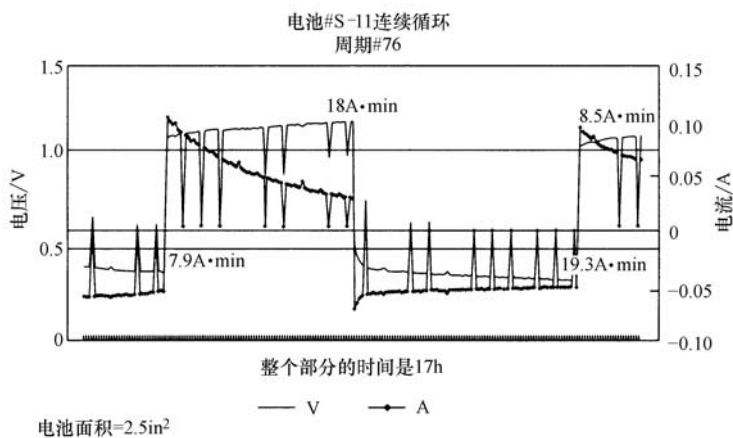


图 11.7 测试电池#S-11 的第 76 个周期

在试剂存储技术发展实用阶段之前，电特性将一直会是一样的。当所有的试剂都是液态（溶解态）时，如果我们只是对电池进行充电，通过在一个电极附近产生非常高的浓度，在另外一个电极产生非常低的浓度，使其达到更大的浓度差，这并不能产生明显的改进。因为低浓度时的电极只有非常小的存储容量，所以分子扩散会很快提高它的浓度。为了达到高的能量存储容量，有必要开发先前提到的非常可靠的固态存储。

第 12 章 结论：问题和解决方案

像本书第 5 章所强调的，电化学提供了最吸引人的存储方法，因为它是最有用和最方便的形式，它也有很高的热力学效率。因为电化学过程不是热力发动机过程，所以就避免了卡诺循环效率的局限性。热力发动机将热能转换成机械能或是电能的效率 η 可以表达如下

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \quad (12.1)$$

式中， T_h 和 T_c 分别是发动机工作时低温和高温热源的温度。

然而像所有情况一样，对任何问题提出的解决方案都有不利的一面。或许电化学电池最大的缺点是它们相对低的能量密度。第二个局限性是它们相对短的有效寿命和因此带来的高成本。

或许浓差电池最吸引人的方面是它至少在基本操作方面非常简单。紧挨着电极，只使用单种元素或是化合物的纯净态或压缩态就可以存储能量令人瞩目。同一种材料只是浓度不同就可以得到电势实在是很有魔力的事实。再者，它不要求通过压力的不同来维持浓度的不同也非常吸引人。最容易明白这个概念的方法是把它与压缩空气存储机械能的方法来比较。

12.1 浓差电池的优缺点

在寻找简单硬件、长工作寿命和低成本的过程中，作者探索用浓差电池以电的形式存储能量，然后再把它还原到同样的形式。或许这类器件最大的吸引力是其非常长的工作寿命和非常高的能量密度。既然这种电池在物理上是完全对称的，材料也是对称的，它提供了一种很有前景的可持续和容易再生的形式。浓差电池沿着一个中心轴的材料是对称的。换句话说，两个电极的构造材料都是相同的，物理尺寸和形状也是相同的。在制造的时候，电解液也是相同的。

周期循环电池只是改变了同一种材料的浓度。一个完全放电的电池在每个电极侧的电解液都是相同的。这些浓度在充电时发生改变，但是当放电后，又回到初始值。我们追求这种方法的主要动机是它独立于特殊材料的特性。原则上，能量密度是没有局限性的，因为存在电压是材料的直接函数的电化学电偶。既然能量是以“压缩的和纯净的”单物质存储的，那么容量限制仅受限于物质材料的存储容量。

第二吸引人的是低成本和容易管理的电解液和电极。电解液通常是铁或是硫的化合物，在化学上很稳定。不同形式的碳被用来做电极材料，在电池工作的温度下，它是完全惰性的。取决于电池设计和使用的材料，有可能在不使用昂贵的，有特别性能的离子交换膜的情况下制造出工作性能良好的电池。

对于不利的一面，我们在设计电池时，必须满足许多特性，才能得到实用的电源器件。或许，最不容易满足的特性是自放电率和非恒定负载电压。电池的电压直接正比于它的充电态。因此，这类随浓度变化的器件会有“斜率电压”，或是随时间变化的电压。这样不好的特性使我们需要使用外部电路来平滑电压随时间的变化，或是电压随充电态变化的曲线，才能使它们与实际的负载和电源供应情况更匹配。

如果我们能够把电池使用的试剂改进为固体形式，像第 10 章和第 8 章所详细描述，那么浓差电池有可能成为大规模能量存储和各种电动汽车的有力竞争者。即使我们想在有限的基础上使任何电动汽车具有实用性，则至少需要 $100\text{W} \cdot \text{h/lb}$ 或是 $200 + \text{W} \cdot \text{h/kg}$ 的能量密度。

12.2 未来的性能和局限性

试剂的能量密度可以通过假设一个电池标准工作电压来估算。我们有必要做这样的假设，因为浓差电池有不同的特别电极材料，所以不像“常规电池”那样有特定的电压。再者，让我们继续按着使用钠做正离子的硫/硫化物电池来预测。

根据硫化学，我们再看一下这种浓差电池的简单形式。我们可以看到，当彻底放完电的时候，两个电解液室的电解液成分必须是相同的。当这样一个电池在放电态时，对称性决定了离子的浓度必须是相同的。因此，当放电后，电池两侧的化学成分是



当完全充电时，电解液形式是



考虑到这是标准的电解液条件，每摩尔充电需要 $52\text{A} \cdot \text{h}$ 。一个 1mol 反应物组成的电池总反应物的质量大约是 220g 。对于这样一个隔离器每侧有 1mol 反应物的电池，我们至少需要充电 $52\text{A} \cdot \text{h}$ 。如果我们假设平均的工作电压是 1.0V ，那么除去水、电池容器和电极的总量，能量密度是每磅试剂 $215\text{W} \cdot \text{h}$ ，这是一个可敬的数字，但还不够让人印象深刻。

用锂代替钠有助于增加能量密度。锂的相对原子质量大约是 7，而钠是 23。

为了能显著增加这些电池的能量密度，有必要采用非水性溶液，这样可以使电池电压远超过最大的 1.2V。如果这样做，能量密度的上限会高很多倍。

不管能量密度能提高多少，浓差电池的低成本、可靠和寿命长等优点足以使得这样的能量存储足够吸引人，使人们在未来继续更多的探索。

附录

附录 A 电池的历史

常常回顾过去是什么样的情况，有利于评估我们是否在重复同样的错误，或者在决定一个新的具有前景的方向。有时，我们忘记了一个特定问题的解决方法会带来附加的问题，因为我们深深陷入目前的困境，所以又回到我们过去因为很充分的理由而放弃的旧方法。

当我们深深陷入目前的情况时，很容易忽略过去的困难。我们个人，或是集体的记忆是短暂的，也是有选择性的，这使得我们常常重复过去的失败，也重复过去的成功。这不只适用于社会和政治问题，也适用于科学和工程问题，因为研究者的记忆在某种程度上很短暂或是缺少研究。很多事件、经验或是事实经常没有被透彻地分析，只是把它们当做了不关联的数据，而不是一个更大描述的一部分。

本书的主要信息是关于使用浓差电池来存储能量的，我们只给出了与之相关的辅助科学很有限的背景。了解相关的历史会对我们很有帮助，这包括如何发现并探索使用浓差电池作为实际存储能源的方法。

A1.1 电池的历史

就在还不是太久之前，我们个人可用并且可控的，方便、舒适、通信和大功率的世界还都不存在。这几乎都不会超过 100 年前。在那个时候，自行推进的汽车、飞机、电子产品和其他所有至关重要的也是被广泛接受的生活用品，例如空调、核能，以及医疗用的核仪器，都是不可想象的工程成就。

在那时几乎不需要考虑存储能源，因为主要的电能都很稀缺。在 19 世纪 70 年代之前，没有实用的，使用煤炭或其他碳水化合物作燃料的旋转机械发电机。因此，不需要像电池这样的次级系统来存储电能。为这样的电池充电也是非常难的问题。Plante 在 1860 年左右发明了铅酸电池。从那时直到现在，它都是非常优秀的电化学电池，可以用非常低廉的成本把能量存储很长时间。不幸的是，在那个时代，这样的器件很少有用武之地。在 19 世纪中期，如果不是因为电磁系统，那就是用主要电池来驱动的电报和其他特别用处的系统，否则大家的主要兴趣还是在主要能源上。实际上，如果不是因内燃机的发展，或者在较小的程度上是因电动汽车的发展，Plante 的发明会沉寂更长的时间。电力起动器的出现（首

先是在 1912 年由 Charles Kettering 装入凯迪拉克作为测试用) 是铅酸电池进入大规模生产的主要动力。它过去是, 现在仍然是相对便宜的电池, 又有足够的能量密度以持续足够长的时间来起动大的内燃机。任何人如果试图开发铅电池的替代存储系统都会很快对这套铅系统肃然起敬。

关于这个题目, 已经发表了很多的论文、杂志文章和书籍。关于早期电化学系统最好的介绍在 George Heise 和 N. Corey Cahoon 的书 *The Primary Battery* 的第一卷。19 世纪的中期和晚期真是充满了激动人心的事件, 很多是关于工程和应用电力的 (在电子管和半导体之前的电子时代)。或许我们最熟悉的主要的电池是 1860 年左右发明的 LeClanche 电池。早期的形式是湿电池, 用锌做还原剂, 二氧化锰做氧化剂 (当初称为去极化剂)。现代的形式是干电池 (碱金属电池), 有非常高的能量密度和长的电荷保持时间, 使它们可以适合很多应用, 从我们熟悉的手电筒到现代的小电器。

随着更高技术需求的出现, 特别是在战争方面和社会增加的能量需求方面, 我们投入了更多的精力来为新出现的机器提供更多的能量, 它们都要求在很短的时间内释放巨大的能量, 例如海军的鱼雷。为了这些目的, 我们开发了像银/锌和锌/重铬酸盐这样强大而昂贵的电池。它们能在若干秒到若干分钟内提供大量的能量, 来驱动鱼雷驶向敌舰。这些电池不只需要小心的操作和训练有素的人员来恰当安全地使用, 它们还非常昂贵。在军用或是空间飞船这样的特别应用中, 费用最多是第二考虑因素, 因为任务的重要性和其他相关设备的费用巨大。在这些情况下, 可靠性与能量和功率密度同样重要。铅酸电池偏偏不能用于这些应用, 所以必须开发其他的系统。不幸的是, 这些电池很少在商业或是消费者市场上有用。尽管消费者市场的要求在增加, 但现有的电池很少有重要的改进。

只有在最近, 锂电池才在工业界有了新的发展。它的主要应用是需要少量存储能量的小型便携式电子设备。像全电动汽车这样的大型系统应用, 还在等待更实用的电池。

A1.2 电动汽车和能源的寻找

我们早期开发的大部分努力都指向寻找新的方法, 或是完善现有将一种能量转换成另一种能量的方法, 主要用于换能器、通信和仪器目的。导弹轨迹的探测和将声音转换成电信号是主要的。随着时间的发展, 核能已经被驯服得可以用于商业和军用, 我们的工作开始转向反应堆系统的控制方法。时间继续向前, 对很多人来说, 显然主要能源的产生和供给对于工业和商业使用已经不是滞后的技术了。反而存储能量为了以后使用, 或是为了便携式的目的是更大的问题, 我们越来越需要面对它。在 20 世纪 60 年代的时候, 能直接把能源存成电形式唯一有商业价值的仍然是铅酸电池。当其他的进步都以惊人的速度发生时, 这样一个古老

的技术在我们日常生活中仍然占据着主导地位，这看起来好像很不和谐。

为了找到一种电化学电偶，能够有高密度存储和长的寿命，我们开始了一个漫长的旅程，不料却发现要想在各方面超越宝贵的铅酸电池非常困难。有两个最大的应用就是汽车供能和紧急备用能源的大量存储。铅电池不能提供解决方案，因为它太昂贵，周期寿命也太短。特别是在汽车市场，它能量密度太小了。

为了驱动典型的家用汽车时速超过 50mile/h，我们至少需要每英里 250 ~ 400W · h 的能量。如果要求汽车充一次电就可以行驶至少 300mile，那么我们需要电池必须能提供 75000 ~ 120000W · h 的能量。乘用车的上限是 1000lb 左右，这意味着电池必须有每磅 75 ~ 120W · h 的能量密度——对于任何短期可预测的技术，这是一个非常大的数字。根据铅电池的放电机制，它的能量密度是 10 ~ 16W · h/lb——与上面要求的数字还差得很远。

我们这里有一些有趣的信息，也是很少有人知道的，那就是在 19 世纪的时候，电动汽车曾经开始过一段短暂的旅行，同行的还有其他竞争的项目，从蒸汽驱动的汽车到压缩空气推动系统。大众汽车公司的 Ferdinand Porsche 在职业生涯的初期设计了非常先进的电动汽车。实际上在 19 世纪 90 年代，他设计了每个轮子都用不同的发动机驱动和再生制动的四轮驱动汽车。

这些古老汽车的性能指标与现代电动汽车能达到的可以匹配，在比较平的地上，可以达到中等的城市速度，从 25 ~ 40mile/h。显然，尽管我们在电动多用途汽车的开发上使用了所有现代电子魔法，但是只有很少真正的进步。毫无疑问，这是因为缺少电力驱动能的进步，尽管我们有光滑轻量的车身设计。

铅电池的困境是成本太高，寿命太短。取决于放电的深度和速率，铅电池的有用寿命是 500 到 1000 个周期。这些数字是有争议的，但重点是它的寿命和成本超出了有用的范围。举例说，一个高尔夫球车的六个牵引电池大约值 400 美元，能够存储大约 3000 ~ 5000W · h 的能量。如果你想阅读关于交通方面的课题，特别是电动汽车的历史，我们高度推荐 M. B. Schiffer 的书 *Taking Charge*，见参考书目 38。

A1.3 初步检测

当想找到替代的电化学过程来提供更高的能量密度和更长的寿命时，我们倾向于搜寻已知的电偶。如果想得到长寿命的系统，那么我们推荐简单可逆的。一种得到长工作寿命的方法是识别那些不只能进行到结束的反应，而且如果它们的试剂混合到一起就会直接反应。换句话说，如果我们把电化学电偶中的试剂放在一边，那么它们最终会相互作用，使电池回到充电前起初的条件。这意味着像金属卤化物这样的金属氧化物电偶，例如金属还原剂和卤化物氧化剂，不只在适当的条件下会发生化学反应，而且在直接接触时也会发生反应。

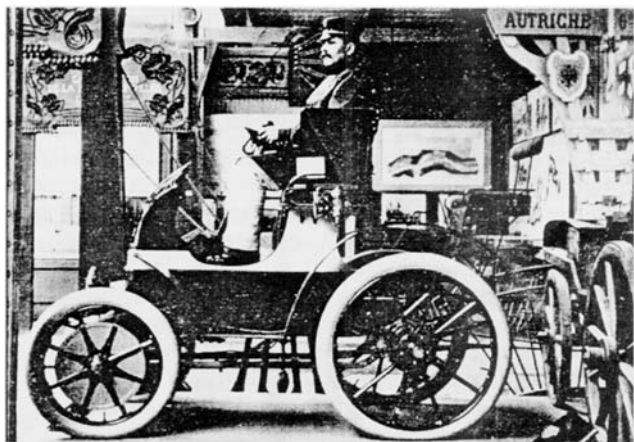


图 A1.1 早期的电动汽车（来自保时捷档案照片）

在四种卤族元素，氟、氯、碘和溴中，因为很多因素，最吸引人的是溴。它相对便宜，而且量多，它在室温下是液态的，它的蒸汽压可以忍受，它与大多数金属都可以发生反应。溴很容易存储，因为溴盐（大多数的溴盐）在水溶剂中有很高的溶解度，活性多孔的材料也很容易吸收它。氯也有很多这样的特性，但是它不容易被吸收，不容易形成复合物，而且有很高的蒸汽压，在水中水解得很快，会产生 HCl 。碘（多数是从海带中提取的）如果不是太贵，相对分子质量太高，也会成为很好的竞争者。另一方面，氟在水溶液里完全不能控制，它反应性太强，很少有材料能忍受它非常强的氧化性。这样我们就没有别的选择了，只有溴是可使用的卤化物。我们再仔细看第 5 章的图 5.3，那里显示了各种金属卤化物的相对能量密度。我们早期的工作为了保持电池简单，与周围条件匹配（空气和潮湿的环境，从结冰到沸腾的水），只选择了那些在我们的环境中可以以自由态存在的金属。尽管锂很吸引人，它每磅有 $1200\text{W} \cdot \text{h}$ 的能量密度，但是我们必须得把干燥盐（溴化锂）和其他碱金属都放在一边，我们要等到未来发展了新的处置它们的方法才能去研究。可能的方法包括非水溶剂（有机的），高温或是熔盐运作。

A1.4 长寿命高能量密度研究途径评述

带水的锌/溴系统每磅干燥盐可以提供 $200\text{W} \cdot \text{h}$ 的能量， 1.8V 的开路电压，还能提供最吸引我们的特性。锌不贵，也很容易得到，溴盐非常容易溶于水中，也有非常高的电导率。很多研究者设计并且广泛测试了这个系统，其中包括作者本人。这个系统也有一些相关的问题：①溴的水解；②当电镀时锌枝晶长大，导致短路并且/或是金属从电极上掉下来；③当水解产生的 HBr 侵蚀锌时，产生氢

气；④水解和分子扩散使溴存储损耗。

锌/溴电池有很多吸引人的地方，包括表现稳定，高效率，非常平的放电特性曲线，当被放在一边很长时间或是完全放电后能回到它起初只是 ZnBr_2 的放电态的能力。

上面列举的问题都很严重，并且随着研发的进展会越来越明显。溴是用很差的机械办法存储的，比如正极的分隔室或是杯子一样的结构，后来又把溴以配离子 Br_3^- 的形式存储在溶液中，但是在静态电解液中扩散很严重，使自放电的可能性很高。如果使用循环电解液系统，这种方法就好用了，其中正电解液主要存在电池外的存储库中。我们显然也必须使用某种膜。

作者还开发了一些其他的技术，例如用一种物质和溴配合来固定试剂，却不影响它化学反应的活性。有很多这样的物质可以完成这样的任务，像烷基卤化氨。我们选取进行大量研究的是各种质量的聚乙二醇。根据溴复合物的相对分子质量，它的结构有液体的也有固体的。尽管这些复合物的扩散速率比自由溴慢很多，但是对于很好地保存电荷，仍然太快。现在已经被证明更好的方法是吸附到电极的活性炭上。在大型多电池模块上实现了 $20 \sim 30 \text{ W} \cdot \text{h/lb}$ 。我们已经深入研究了这样的电化学电偶，而且建造运行了很多非常大尺寸的系统。

到这个时候，对满流电解液配置开始有越来越多的兴趣。探索这类电池系统有很多原因，因为尽管增加了复杂性，但却有了很多优点。以下是一些优点：

- 将能量密度与功率密度分开。
- 有可能重新为电池加燃料，而不只是依靠缓慢的充电过程。
- 因为在闲置时间里试剂是分开的，所以增加了电荷保持的时间。
- 能更好地控制电池的运作，特别是控制热量。
- 原则上讲，为不同的应用提供了更大的设计自由。
- 比静态电池能更好地处理电荷不平衡的问题。

然而，我们必须考虑几个负面的因素，这包括需要有更好的防漏设计来承受电池内部增加的压力，电解液通过共同的存储库连接导致的电流损耗，以及因这样的系统而增加的成本和复杂性。

图 A1.2 到 A1.4 是锌/溴电池系统的例子。第一个是在 1978 年左右为北卡罗来纳州夏洛特的 Duke Power 公司制造的装置。它的容量是 150 kWh ，放电/充电周期是 16h。它几乎能在 8h 内持续提供 20 kW 的电能，它作为一个早期的测试设备工作了大约两年。

也有人设计了小型高放电电池，由离得非常近的电极构成。图 A1.3 所示的单元最长放电周期是 5min，根据时间的长短，能提供 $5 \sim 15 \text{ kW}$ 的功率。随着测试时间的推移，这个系统在容量上经历了很大程度的退化。之后的检查发现溴严重腐蚀了几乎所有不是碳氟化合物的材料，包括像膜这样的化学组件。使用更抗

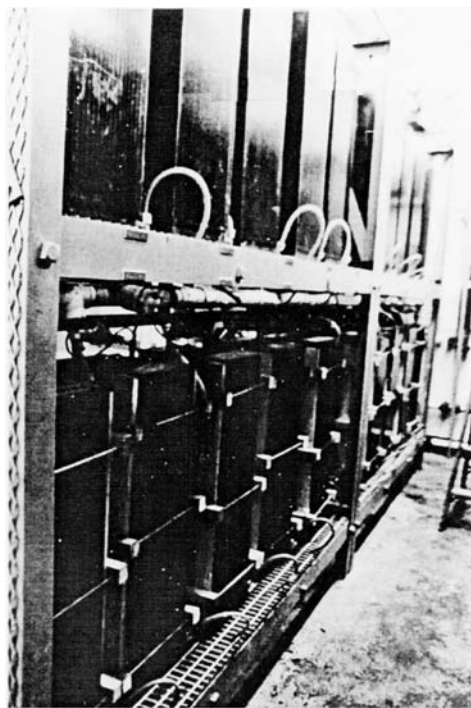


图 A1.2 Duke Power 公司的 $150\text{kW} \cdot \text{h}$ 电池系统

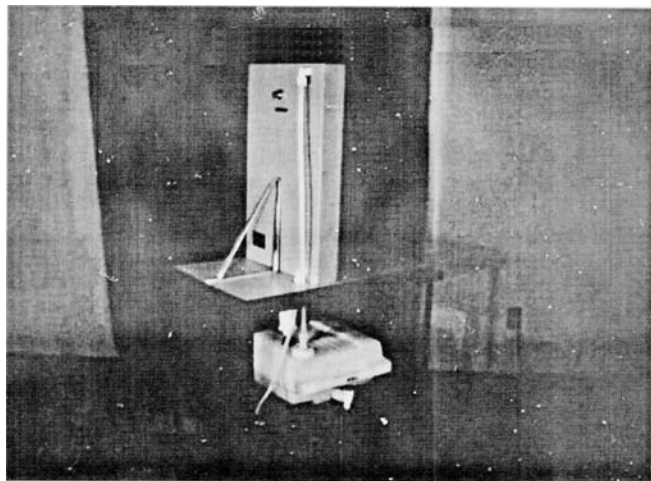


图 A1.3 高输出功率的锌/溴电池，1982 年

溴氧化的材料会解决所有这些问题。

图 A1.6 显示了在 20 世纪 70 年代末期为通用汽车公司 Delco 分部生产的电池，这是一系列的多电池模块之一，用来测试它们是否可以用于电动汽车。但电



图 A1.4 1970 年, Cushman 公司提供给 TRL 的高尔夫球车照片

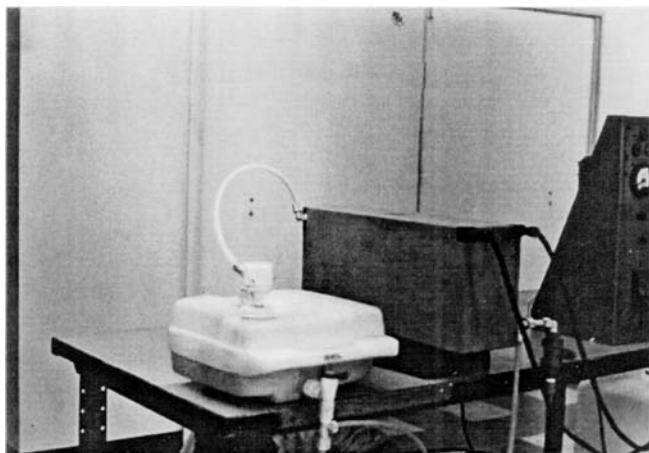


图 A1.5 有存储库的满流电解液模块

动汽车项目的兴趣很快减少了, 因为工业界开始寻求锂离子电池更长期的应用, 那时正在日本开发。

人们探索了锌/溴电池的很多形式和应用, 有静态也有满流电解液的设计。图 A1.4 是 1970 年 Cushman 公司提供给 TRL 的高尔夫球车照片, 它被用作一些早期电池的测试平台。一套六个锌/溴电池驱动小车的行驶距离比同等的铅酸电池能远 40%, 也有更大的加速度。然而, 少量生产这些电池的成本太高, 很不实际。铅电池的低成本主要是因为汽车工业仅仅为了新车的生产就需要上千万的单元, 如果更换市场则需求的量会大出好多倍。因为铅电池在 SLI 系统中表现(起动、照明和点火)太好了, 几乎不需要替代的技术。这变成了“先有鸡还是

先有蛋”的情况：在一个很大的市场建立起来之前，成本会一直很高，而一个大的市场又要求有非常低的成本才能起飞。

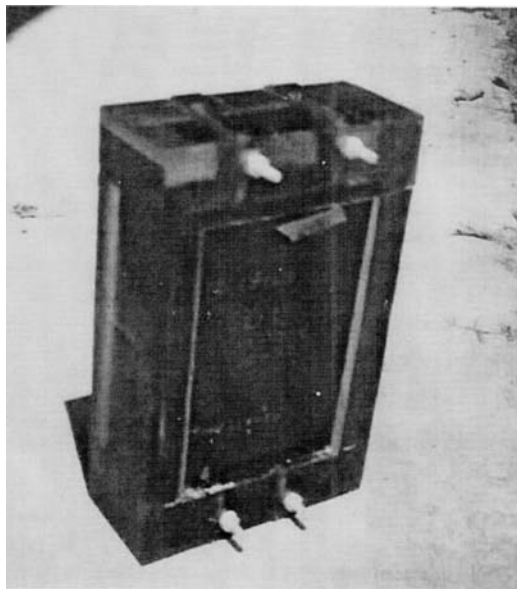
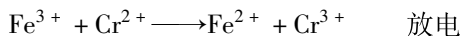


图 A1.6 早期八个电池的模块

所有这些系统都是用满流电解液开发的，但溴是存储在多孔的正电极中。循环电解液的目的是为了在整个电池内保持均衡的温度，防止锌晶枝生长而导致内部短路。尽管这些系统看起来很有趣，但它们却被前面提到的很多技术性问题所困扰。

另外，在顾客方面有严重的也是可以理解的阻力，工业界也不愿意购买有自由溴的产品。这样就只剩下特别工业应用和军用市场了，在那里可以提供适当的训练和防范。

在 20 世纪 60 年代，美国宇航局的 Lewis 赞助计划唤醒了满流电池，开发了一种铁/铬氧化还原电池。与其他氧化还原系统一样，化学反应非常简单，如下



其中的铁离子是氧化剂。

这个系统很辉煌，但也有问题。这样的电池要有效地工作取决于阴离子交换膜能否正常工作。这类膜没有阳离子那么有效，因此，氯离子经常在电池内传输电荷。最终，铁转移到铬，或是相反，导致电池停止工作。高成本和运行的问题使铁/铬电池不实用。

因为溴的危险和侵蚀问题，我们需寻找替代的系统，能不那么危险，而且很少有故障。在 1971 年，TRL 开始了一些铁氧化还原电池的工程工作。这种电池

吸引人的特性包括①材料便宜；②化学安全；③完全可逆转的运作；④合理的能量密度，干燥盐每磅 $80\text{ W} \cdot \text{h}$ ；⑤开路 1.2 V 可以接受的电压。

这类系统遇到的问题是①电解液电导率低；②需要低的 pH 值来将盐保持在溶液里；③电镀质量差；④在低 pH 值下产生氢气，导致电解液 pH 值不可避免地升高。

我们再一次开始了探索性的开发旅程，来看是否存在实际的问题以及我们如何制造实际的器件。从 1971 年开始，断断续续到 1993 年，我们进行了大量的研发工作，来生产有高电导率和少孔的碳-聚合物黏合模压的电极。静态电解液产生的结果很差。亚铁和铁氯化物能扩散穿过几乎任何势垒，使得电池不能有合理的容量和充电保持能力。阳离子交换膜已经证明太昂贵，电阻也太高，使得它不能输出有用的功率。如果电池的 pH 值被维持得太低，离子交换膜会工作得很好，但是电镀的铁会被过多的酸所消耗，氢气产生也会成为严重的问题，还有高的自放电。如果 pH 值允许增加铁盐，那么氯化物和氧气会开始大量沉积，最后致使电池不能工作。

虽然如此，我们仍然继续开发了很多新的方法来处理这个问题，包括辅助的自动 pH 值控制单元，它工作得很好，但是需要一些监管，并且消耗一些存储在电池中的电荷。我们制作了很多单电池和多电池阵列，装在各种仪器中，为了测试和演示的目的。图 A1.6 是早期八个电池的模块，它使用一种方法封装电极、膜和支撑结构，从本质上消除了电解液在电池内部，电池之间和到电池外部的泄漏。在这种形式的结构之前，电池模块和阵列用的都是平板-框架结构，就像大多数典型的燃料电池，电渗析系统和电池，它们有很多泄漏的问题，使它们很不实用，对一般应用也不安全。

本书第 5 章的图 5.2 是铁氧化还原电池的主要能量存储反应。这是一个很特殊的情况，在充电和放电模式下，铁离子既向上，也向下移动。很少元素有类似的特性供实际利用，钒是另外一个。铁系统的成本很低，但它也有自己一系列的问题。

在早期工作用来演示铁氧化还原系统实用性的硬件中，一个小的电源用来在一个高尔夫球车里替代汽油燃料发动机。图 A1.7 所示的形式是在 1973 年装配的，这个有趣的车辆工作了三年。这是一个双满流电解液系统，其中的铁溶液（氯化铁）被存在一个大罐子里，亚铁溶液流过负电极的电镀铁。它使用了一个微孔塑料分隔器（W. R. Grace Co. 为铅酸电池生产的 Daramic）来防止两种溶液太快混合到一起，以至于在电池内部放电。它还使用了一个 12 V 的汽车启动电机来驱动小车。

之后在 1974 年，EPRI 赞助的一个计划开始了，他们在阿肯色州的 Mississippi County Community College 为太阳能收集场开发设计了一个存储系统，来为学院



图 A1.7 早期满流电解液铁氧化还原电池驱动动力演示——高尔夫球车, 大约在 1974 年部分提供不间断的电源。总的能量容量大约是 $20\text{kW} \cdot \text{h}$ 。

图 A1.8 和 A1.9 显示了这个系统的一部分, 它在安装之前, 是在北卡罗来纳州的 Durham 制造和测试的。

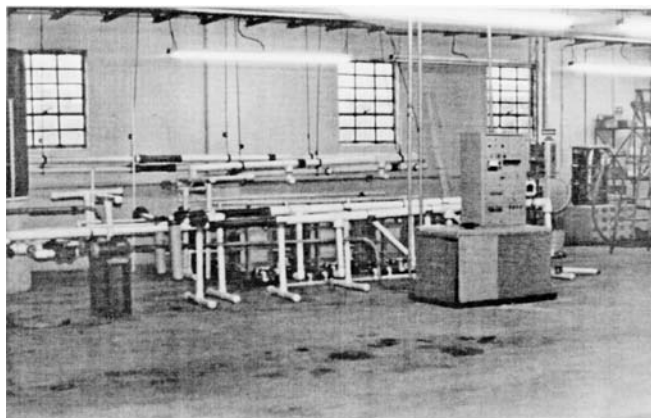
大的罐子用来存储氯化铁, 小的罐子用来存储亚铁溶液。电负载是一连串的电热器浸泡在一个冷却的水槽里。像先前讨论的, 铁系统被一系列严重的问题所困扰, 包括 pH 值向上漂移, 电镀铁从电极表面掉下来。

有可能使用非水性溶液来解决这些问题, 但是还没有收集到足够的数据来证实值得花这么多的钱, 我们还需要获得更多实在的证据。

为了避免所有和把固体电镀到电极表面相关的问题, 我们找到并且把硫化物/溴电偶用在了大规模固定电能存储上。在 1989 年, TRL 继续研究这种可能性, 累积了足够的认识和 $\text{S}^{2-}/\text{Br}_2$ 电偶的实验数据, 他们因此制作测试了大量的实验室单电池。之后, 在 1991 年的英国, National Power, PLC 有了足够的兴趣支持在 TRL 和 National Power 内部进行研究。实验结果一直很有前景, 在电偶上花了超过三年的时间进行了大量的研究与开发工作。

像往常一样, 任何用来解决实际能量存储问题的方法都有一系列的特性和问题。在这个情况中, 我们最关心的问题如下:

- 在高电流密度下, 例如, 每平方英寸有效面积大于 1A , 电极有长寿命。
- 阳离子膜能够承受高浓度的自由溴。DuPont 有一种膜叫 NAFION, 在这种电池中工作得很好, 但是在低电流密度下又太昂贵。
- 当硫化物扩散到高溴浓度的正电解液时, 溴会损失到整个系统中 (在多溴的溶液中, 硫和硫化物会一直氧化成硫酸盐。当这发生时, 没有电的方法可以



功率调节电路和模块阵列

图 A1.8 功率调节电路和模块阵列

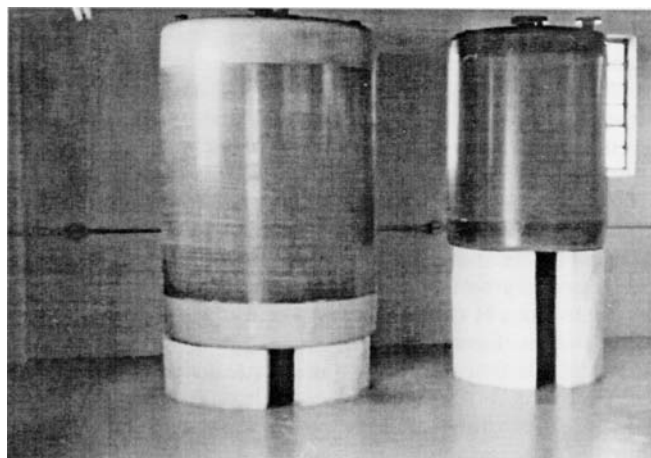
MC3项目电解液罐,900USgal正电解液和
400USgal负电解液
1976-77@peace st。

图 A1.9 正负电解液存储罐

把硫成分恢复成有用的形式送回到负极侧。这使电池有一种不可避免的出故障机制，它可以通过在外部用化学的方法处理电解液来修正）。

再一次，我们有可能克服这些缺点，但只是在投入相当大的资金和测试后。非水性电解液或许真能帮助解答一些问题。

最后，我们找到了浓差电池方法。这种机制完全不同于电化学电偶，好像为其他电化学方法遇到的所有不可逾越的问题都提供了答案。在这本书中详细介绍的浓差电池，是作者与合伙人从2000年开始探索的，我们还在继续研究。

下面是我们乐观的主要原因：

- 1) 没有导电的固体沉积在电极上导致短路和损耗问题。
- 2) 在硫化物系统中, pH 值一直很稳定地保持在相对高的值。
- 3) 反应完全是可逆的。
- 4) 试剂不贵, 在正常使用时也很安全。
- 5) 电压和能量密度都相当高。
- 6) 反应表现很好, 只有少量的副反应。
- 7) 它可以在简单的结构中工作得很好, 不需要电解液循环系统和补偿网络的复杂性。

现在, 希望有其他人进行更多的工作, 来确定这种方法最终是否可能用于工业和商业的实际能量存储。

附录 B 帮助和补充材料

这个附录包含一系列与本书主题有关的材料。它的目的是为这本书的内容提供帮助和补充。我们并没有提供在其他科学书中常见的化学元素周期表、电动序等, 因为它们很容易在其他很多资源中找到。

B1.1 均匀膜的性质

我们用五个离子交换膜样品进行了一系列的实验。我们已经证明, 离子交换膜是减少电池两个隔室之间电解液扩散的最好方法。这些测试要决定在 NaBr 溶液中分子溴的扩散速率。我们也测试了这些膜的相对离子电导率。

下面进行扩散测试。

在每个实验装置中, 都使用了两个 250mL 的有侧管的玻璃烧瓶。我们把膜样品放在烧瓶的平口, 然后用 RTV 密封。再把两个烧瓶连在一起, 口对口, 支管向上。然后将两个烧瓶充满 250mL 2mol NaBr 溶液。再把自由溴引入其中的一个烧瓶, 制成 1/8mol 的 Br₂ 溶液。我们一共做了五个这样的装置, 每个膜一个。

我们记录了测试开始的时间。我们预备了 0.0001mol/L 的硫代硫酸钠滴定溶液, 来定期测量稀释侧的溴。在稀释侧的烧瓶里我们提取了 1mL 的样品, 然后用 0.01mol/L 的硫酸淀粉来稀释, 我们还用碘指示剂来提供很好的结束点指示。

我们测试了以下的膜:

- 1) NAFION N324, 没有处理过, 没有预先加湿。
- 2) NAFION N324, 预先用热水处理过, 阴极侧背向溴。
- 3) NAFION N324, 预先用热水处理过, 阴极侧面对溴。

4) RAI R-4010-5, 千分之六寸厚的特别实验膜。

5) RAI 4010, 标准千分之三寸厚膜。

将背景因素归一化后, 我们在这里给出了每毫升样品所需要的 0.001mol/L 滴定标准液。

表 B1.1 溴穿过各种膜的扩散速率

运行时间/h	膜#1	膜#2	膜#3	膜#4	膜#5
5	0	0	0	0	0
24	0	0	0	0	?
49	0	1.3	1.3	0.7	2.6
93	0.4	5.1	4.8	2.1	7.1

上面的数据显示, 溴扩散通过没有处理过的 NAFION324 膜的速率只有 R4010-5RAI 膜的五分之一。后者是 TRL 提供给 NP 的电池中用的膜。

如果这些数字确定可以准确代表扩散过程, 那么我们现在要考虑它们的重要性。我们用膜#4 (RAI 膜) 的数据, 过了 93h 后, 大约 $2.1 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 的溴扩散穿过了面积 0.8in^2 的膜。因为溶液的体积是 250mL, 或是 $1/4\text{L}$, 所以这对应着大约 $1/4 \times 2.1 \times 10^{-3}\text{g}$ 等效质量的溴。因为每等效质量有 $26\text{A} \cdot \text{h}$, 所以我们在 93h 之中得到 $26 \times 1/4 \times 2.1 \times 10^{-3}\text{A} \cdot \text{h}$ 。或者, 经过 93h, 我们扩散的等效数字是 $0.014\text{A} \cdot \text{h}$ 。如果 Br_2 的浓度差是 $1/8\text{mol/L}$, 那么每平方英寸的膜大约是 0.10mA 。这是非常小的数字。

这意味着, 一个有 2mol 溴溶液的完全充电的电池会以每平方英寸膜面积 16 倍的速率放电, 大约是 1.6mA/in^2 。如果电池正常放电是 200mA/in^2 , 那么自放电速率会小于电流的 1%。

B1.2 范德瓦耳斯方程 (van der Waals equation) 及其与浓差电池的相关性

这类的力经常对于电化学系统发生的过程很重要。每当电化学电池有界面, 例如在电极和电解液之间, 我们就容易遇到某种形式的范德瓦耳斯效应, 或许还有吸附机制。当我们设计在电极内存储很多成分时, 这些物理效应在浓差电池的工作中尤为重要。

除了我们熟悉的经典力学中的宏观力之外, 探索力的主题对于我们很重要, 因为我们正在寻求解释在浓差电池实验中观察到的现象, 包括容量、电和物质的数量密度。

在 19 世纪中期, 当各种气体在不同恒温条件下被压缩时, 人们观察到了一个很有意思的现象。有人努力想出一个简单气体方程的改进形式 (Boyle 定律),

它符合新的实验数据。人们观察到一种气体脱离了理想气体的标准关系式，也就是

$$PV = nRT \quad (\text{B1.1})$$

在低压范围和低温度，好像在某个范围内，在恒定的温度，压力一直是恒定的，体积却变化很大。在 1879 年，范德瓦耳斯提出了以下形式的关系式

$$P = \left(P' + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) \quad (\text{B1.2})$$

与经验的数据似乎配合得很好。如果过程包括了一种气体的吸附，那么描述过程的模型可以用简易的数学和假设。因此，大多数早期的工作都集中在了一种气体被吸附到固体上的情形。处理这种情况比处理固体或是离子被固体吸附剂捕捉到要容易得多。在这种情况下，为了能区别于纯气体，压力或是力的项被 F 代替。显然，这个新的项是凝结气体或是压缩气体到非常小的体积，或许是液态的力。

B1.3 电解液互联损耗的推导

一个多电池满流电解液阵列的工作效率会受电解液损耗的影响，因为所有的电池都是串联着的。除非包括适当的补偿设计，否则这些库伦损耗很重要。这里考虑的多电池阵列是一系列双极电极通过平行的电解液集合管和相关的液压回路连接到一起的。如图 B1.1 所示，在液压的回路中只有一种电解液平行连接。

等效电路代表双电极阵列可以观察到的一半。图 B1.2 演示了一个简单的电路。

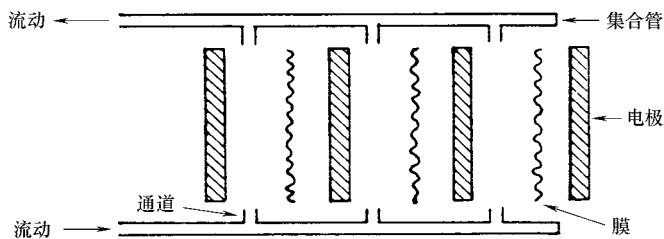


图 B1.1 平行的液压回路

R 等于从聚合管到电池分隔室供水渠道的电阻。因为聚合管的截面积非常大，所以它对以上电路的电阻贡献非常小。以下是分析。

参照图 B1.2 中的电路，对于单环路，

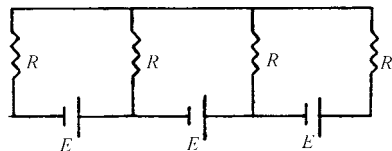


图 B1.2 等效电路

或是单个电池 $N=1$ ，其中 N 是串联电池的个数。这个回路的电流可以在 Kirchoffs 定律中找到。

对于电路 $N=2$ ，我们有

$$i_1 = i_2 = \frac{E}{R} \quad (\text{B1.3})$$

这是下面图 B1.3 所示的。

i_1 和 i_2 是第一和第二环路的电流，它们大小相等。

对于有三个环路的电路，第一环路的解也可以用类似的方法找到，是

$$i_1 = \frac{3E}{2R} \quad (\text{B1.4})$$

其次，如图 B1.4 所示， $i_2 = i_3$ 。

对于四环路的结构（这里没有显示），第一环路的电流是

$$i_1 = \frac{2E}{R} \quad (\text{B1.5})$$

其中 $i_1 = i_4$ ，并且 $i_2 = i_3$ 。

五环路的电流可以如下表达

$$i_1 = \frac{5E}{2R} \quad (\text{B1.6})$$

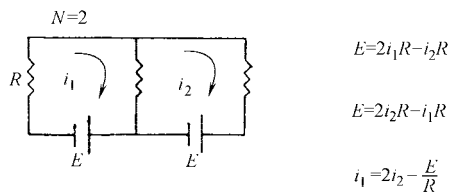
其中， $i_1 = i_5$ ，并且 $i_2 = i_4$ ，其他以此类推。

显然，这里有一个对称的模式。

六回路电流如下

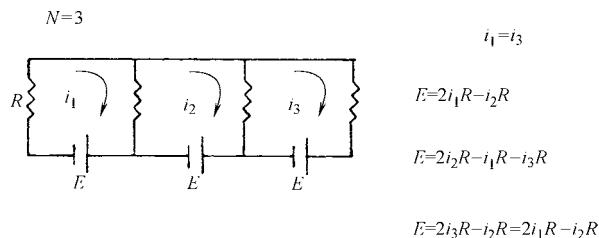
$$i = \frac{3E}{R} \quad (\text{B1.7})$$

其中， $i_1 = i_6$ ， $i_2 = i_5$ ，并且 $i_3 = i_4$ 。



在这种情况下， $i_1 = i_2 = E/R$

图 B1.3 两环路电路



$$2(2i_1 - \frac{E}{R})R - 2i_1R = E, 2i_1 = \frac{3E}{R} \text{ 或 } i_1 = \frac{3E}{2R}$$

图 B1.4 三环路电路

对于一个有 N 个环路的阵列，第一个和最后一个环路的电流一般表达式是

$$i_1 = i_N = \frac{NE}{2R} \quad (\text{B1.8})$$

显然，在任何一个串联耦合的回路里，电流不一定相等，它的值取决于串联的电池数。我们很快检查一下关系式会发现如下重复的对称性。

我们要用 E 、 R 和 i_1 来推导在有 N 个电池的阵列里第 n 个回路的电流表达式。

我们在之前知道，当 $n=2$ 时， $i_2 = 2i_1 - E/R$ ，当 $n=3$ 时， $i_3 = 3i_1 - 3E/R$ 。

与以上相似来执行这些步骤，我们可以看到正在形成一种模式。这里并没有给出中间所需要的一系列步骤，而只是给出了过程的结果。

第 n 个回路的电流 i_n 的一般表达式是

$$i_n = ni_1 - a \frac{E}{R} + b \frac{E}{R} - \frac{E}{R} \quad (n \geq 4) \quad (\text{B1.9})$$

对于有四个和四个以上回路的电路，以上关系式有效。

检查它的重复模式，显示系数 a 和 b 是

$$a = (n-1)(n-2)$$

$$b = \sum_{y=4}^n (y-3) \quad (\text{B1.10})$$

得到的表达式是

$$i_n = ni_1 - \frac{E}{R} \left[(n-1)(n-2) - \sum_{y=4}^n (y-3) + 1 \right] \quad (\text{B1.11})$$

在一个电池阵列中，通过中间电池消耗的电流要大于通过两端电池消耗的电流，因此我们有必要周期性地重新平衡这样的电池，特别是如果它们依赖电沉积或是移走材料，例如在充电和放电中的金属电镀。

将一个阵列中第一个回路也是最后一个回路的电流 [见式 (B1.8)]，并且 $n = N/2$ 代入上面的方程来解，这是最内部也是自放电速率最快的电池，我们可以得到

$$i_{\frac{N}{2}} = \frac{N^2 E}{4R} - \frac{E}{R} \left[\left(\frac{N}{2} - 1 \right) \left(\frac{N}{2} - 2 \right) - \sum_{y=4}^{\frac{N}{2}} (y-3) + 1 \right] \quad (\text{B1.12})$$

在设计模块时，需要考虑到上面的消耗因素。我们需要配置电解液通道或是支流管来得到最大的电隔离，同时也不会不必要地增加电解液流动的液压阻抗，或是增加通路被阻塞的风险。

B1.4 效率计算

当我们评估一个次级电池系统对风能、太阳能和负载平衡的重要性时，它的

总能量效率非常重要。在这些应用中，增加效率和有效性是选择一种存储机制的主要考量。

固定设备和工作成本受总能量效率影响很大。在充电和放电时都会有损耗。以下是电池能量损耗机制的总结。

电压损耗：

- 电解液中的欧姆电压降。
- 在电极界面的极化电压损耗。
- 在紧挨着电极附近的电解液浓度电压。
- 电连接和电极欧姆电阻。

库伦损耗：

- 通过聚合管电解液相连的损耗。
- 反应物扩散离开电极或是进入膜的相反侧。
- 电镀的锌或是铁从电极上掉下来。
- 气体产生。
- 水解作用和不可逆转地形成酸或是碱。
- 电解液泵的功率。

所有以上的损耗和其他一些像循环寄生电流等更较小的损耗会影响氧化还原系统的效率。作为许多能量损耗的例子，让我们考察一下锌/溴系统的情况。表 B1.2 列举了一些更主要的损耗机制，还估计了它们对总损耗贡献的大小。

这些值是以很多大型锌/溴系统的设计和工作数据为基础的。在所有这些情况下，溴是以吸附在微孔碳正极的状态存储的。这样的方法会促进 HBr 的形成，结果因氢气的产生和锌的消耗会导致库伦损耗。

当然，电池系统的能量效率对于估计功率成本极为重要。它也反应在能源的净存储容量上，并且决定着固定资产的成本。

表 B1.2 在金属/卤化物电池中的能量损耗机制

库伦损耗	电流因素
Br_2 扩散 2% ~ 3%	极化 0.05 ~ 0.10V
H_2 产生约 1% ~ 5%	内阻 0.05 ~ 0.10V
锌结晶约 1%	
HBr 形成 2% ~ 3%	
聚合管 < 1%	
泵功率约 1%	

总的能量转换效率 η 定义为电池向电负载输出的能量除以在其他方面消耗的能量与为电池充电的能量和。我们现在定义库伦效率 η_c 和电压效率 η_v 。如果我们定义 i_c 是充电电流, i_d 是放电电流, 那么从电池的库伦输入到输出如下

$$Q_c = \int_0^T i_c dt = \text{库伦输入} \quad (\text{B1. 13})$$

并且

$$Q_d = \int_0^T i_d dt = \text{库伦输出} \quad (\text{B1. 14})$$

于是, 库伦效率简单地是 Q_d/Q_c 。

电压效率因数是另一回事。实际上我们没有直接的方法来测量那个参数, 但很有意思, 我们发明了一个函数, 定义它的方式类似于 η_c 的定义。它可以看成是在两个模式的范围内驱动势能和充电势能的比。除非我们平均电压, 并把它们的商称为电压效率, 或者除非电压是常数, 那么我们可以很容易把物理重要性归于这个项。

然而在实际情况中, 电流和电压在充电和放电过程中都会变化。我们可以定义电压效率项, 也就是

$$\eta_v = \frac{\int_0^T v_d dt}{\int_0^T v_c dt} \quad (\text{B1. 15})$$

这把我们带到了目前的主要问题——电池工作的总效率。

在任何时刻的功率是

$$P = iv \quad (\text{B1. 16})$$

在一段时间 dt 的能量 dE 是

$$dE = ivdt \quad (\text{B1. 17})$$

那么, 总的效率变成了在整个充电和放电时间内, 输出能量除以输入能量的商

$$\eta = \frac{E_d}{E_c} = \frac{\int_0^T i_d v_d dt}{\int_0^T i_c v_c dt} \quad (\text{B1. 18})$$

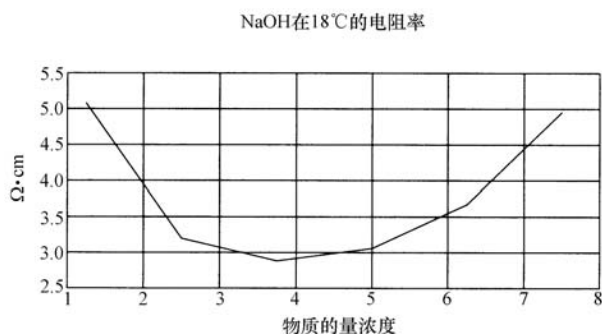
根据模块的设计, 阵列中串联电池的数量, 使用的电解液类型, 充电和放电的速率和许多其他的因素, 我们可以期待 60% ~ 75% 的总转换效率。

在某些应用中, 方便性和在紧急情况下是否能用是主要的应用价值, 效率可能不那么重要。然而, 在负载均衡、太阳能和风能的应用方面, 能量效率非常重

要，或许仅次于成本的考量。

B1.5 一些试剂的电阻率和相对密度

图 B1.5 是 NaOH 电阻率随其在水中浓度的变化曲线。当用这样的信息来控制硫化钠浓差电池的电解液 pH 值时，我们会明白它的重要性。pH 值的控制很重要，因为它会减少在负极放电时氢气的产生，特别是在可用的钠离子最少时。另外，把 NaOH 加到溶液中会增加电解液的电导率。

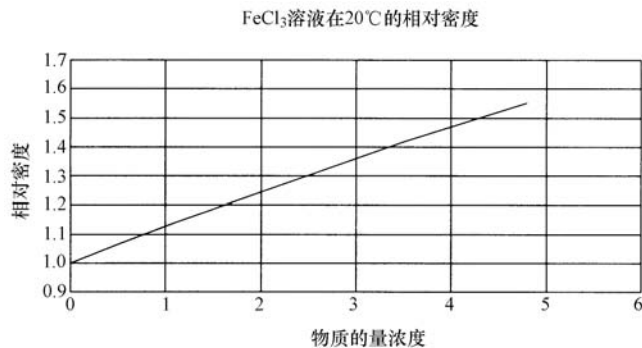


来自化学橡胶手册

图 B1.5 NaOH 溶液的电阻率

在使用铁/亚铁的电池系统中，这些重盐的溶液质量对于决定功率密度和能量密度非常重要。图 B1.6 是比重随浓度变化的曲线。

同样的，我们对图 B1.7 所示的相对密度随 Na_2S 盐在水中浓度变化的曲线很感兴趣。



来自化学橡胶手册

图 B1.6 FeCl_3 溶液的相对密度

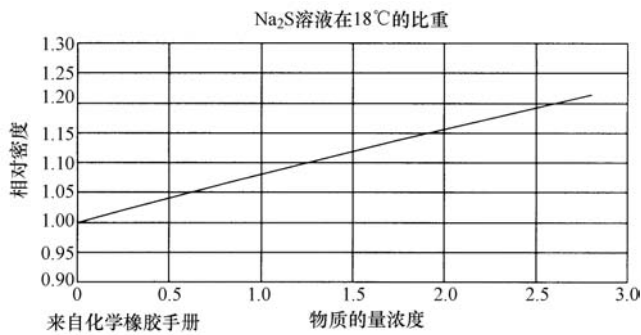


图 B1.7 Na₂S 溶液的相对密度

参 考 文 献

1. Gileadi, *Electrosorption*, New York, Plenum Press, 1967.
2. Champion and Davy, *Properties of Matter*, Blackie and Son, pp. 210-221, 1959.
3. Daniels and Alberty, *Physical Chemistry*, New York, John Wiley & Sons, 1959.
4. Millard, *Physical Chemistry for Colleges*, New York, McGraw-Hill Book Co. , 1946.
5. Latimer, *Oxidation Potentials*, New Jersey, Prentice-Hall, 1959.
6. Moelwyn-Hughes, *Physical Chemistry*, New York, Pergamon Press, 1957.
7. Slater and Frank, *Introduction to Theoretical Physics*, New York, McGraw-Hill Book Co. , 1933.
8. Koryta, Dvorak, and Bohackova, *Electrochemistry*, London, Methuen & Co. Ltd, 1970.
9. Conway, *Electrochemical Data*, Amsterdam, Elsevier Publishing Co. , London, 1952.
10. Slater, *Introduction to Chemical Physics*, New York, McGraw-Hill Book Co. , 1939.
11. Klotz, *Chemical Thermodynamics*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, Inc. , 1960.
12. Shepard, Cocks, Chaddock, and Harman, *Introduction to Energy Technology*, Ann Arbor, Ann Arbor Science, 1977.
13. A. F. IOFFE, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, London, Infosearch Limited, 1957.
14. Francis Weston Sears, *Mechanics Heat and Sound*, Addison-Wesley Press, Inc. , 1944.
15. R. B. Lindsay and H. Margenau, *Foundations of Physics*, John Wiley & Sons, 1936.
16. Max Jammer, *Concepts of Mass*, Dover Publications, 1997.
17. Max Jammer, *Concepts of Force*, Dover Publications, 1999.
18. R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Surfaces*, Marcel Dekker, Inc. ,
19. J. S. Mattson and H. B. Mark Jr. , *Activated Carbon, Surface Chemistry and Desorption from Solution*, Marcel Dekker, Inc. , 1971.
20. W. S. Brey, Jr. , *Principles of Physical Chemistry*, Appleton-Century-Crofts, Inc. , 1958.
21. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley & Sons, 1982.
22. M. Dole, *Experimental and Theoretical Electrochemistry*, New York, McGraw-Hill Book Co. , 1935.
23. F. Walsh, *Electrochemical Engineering*, Portsmouth, The Electrochemical Consultancy, 1993.
24. W. J. Weber, Jr. , *Advances In Chemistry Series*, Washington, D. C. , American Chemical Society, 1968.
25. William D. Smythe, *Static and Dynamic Electricity*, New York, McGraw-Hill Book Co. , 1950.
26. Duncan A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry*, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1939.
27. George W. Heise and N. Corey Cahoon, *The Primary Battery*, Vol. 1, New York, John Wiley & Sons, 1971.
28. W. C. Gardiner, Jr. , *Rates and Mechanisms of Chemical Reactions*, Menlo Park, WA. Benjamin, Inc. , 1969.
29. J. A. G. Drake, ed. , *Electrochemistry and Clean Energy*, Cambridge, Royal Society of Chemis-

- try, 1994.
30. George Wood Vinal, *Storage Batteries*, John Wiley & Sons, 1955.
 31. H. A. Frank & E. T. Seo, eds., "The Twelfth Annual Battery Conference on Applications and Advances," proceedings of the conference at California State University, Long Beach, Institute of Electrical and Electronics Engineers, 1997.
 32. V. Barsukov and F Beck, eds., *New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries*, Boston, Kluwer Academic Publishers, 1996.
 33. Daniel H. Doughty, ed., "Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion: Batteries, Capacitors, and Fuel Cells," San Francisco, Materials Research Society, symposium held April 1995.
 34. S. Srinivasan, D. D. Macdonald, and A. C. Khandkar, "Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy and Conversion," Pennington, Electrochemical Society, 1994.
 35. David Linden, *Handbook of Batteries*, New York, McGraw-Hill Book Co., 1995.
 36. A. R. Landgrebe and Zen-ichiro Takehara, "Proceedings of the Symposium on Batteries and Fuel Cells for Stationary and Electric Vehicle Applications," Electrochemical Society, 1993.
 37. J. Giner, "Screening of Redox Couples and Electrode Materials," NASA-Lewis Research Center, Sept. 1976.
 38. M. B. Schiffer, "Taking Charge, The Electric Automobile in America," Smithsonian Institution Press, Washington & London, 1991.
 39. R. Zito and C. M. Harman, "The Iron-Redox Battery in Large Solar-Photovoltaic Application," Second Annual Battery Development and Electrochemical Technology Conference, 1978.
 40. R. Zito, "Energy Storage (Redox Systems) and Photovoltaic Generation," paper delivered as guest speaker at Princeton University, 1978.
 41. R. Zito, "The Iron-Redox Battery," DOE Battery Conference, 1979.
 42. Joseph Lee, R. Zito, and Vincent D'Agostino, "Ion Exchange Membranes as the Separator for Iron-Redox Battery," Proceedings at the Symposium on Ion Exchange, Transport and Interfacial Properties, The Electrochemical Society, Inc., Vol. 81-2, 1980.
 43. R. Zito, "Thermo-galvanic Energy Conversion," *AIAA Journal*, Vol. 1, No. 2, 1963.

国际视野 科技前沿

- 大尺度能源存储成为可能将解决人类社会的诸多问题。
- 能源存储新方法——一本革命性书籍，为大尺度能源存储问题提供实用的解决方案。
- 本书介绍了便利提供能源的新方法，将为能源存储打开新局面。

Copies of this book sold without
a Wiley sticker on the cover are
unauthorized and illegal.

地址：北京市百万庄大街22号

邮政编码：100037

电话服务

社服中心：010-88381088

销售一部：010-68326294

销售二部：010-88379648

读者购书热线：010-88379203

网络服务

教材网：<http://www.cmpedu.com>

机工官网：<http://www.cmpbook.com>

机工微博：<http://weibo.com/cmp1952>

邮发代号：82-115

WILEY

上架指导 工业技术 能源

ISBN 978-7-111-47638-2

策划编辑：孔劲 / 封面设计：鞠杨



定价：58.00元