

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/376798468>

# Preprint

Preprint · December 2023

DOI: 10.13140/RG.2.2.26357.35041

CITATIONS

0

READS

3,984

1 author:



Ruihe Li

Imperial College London

27 PUBLICATIONS 2,831 CITATIONS

SEE PROFILE

# 从零开始推导锂离子电池的 P2D 模型的液相方程

Ruihe Li (黎瑞和)

PhD student in Imperial College London (帝国理工学院博士在读).

[r.li20@imperial.ac.uk](mailto:r.li20@imperial.ac.uk); [lrhkml@foxmail.com](mailto:lrhkml@foxmail.com)

## 引言:

P2D 模型, 或者叫 DFN 模型, 是锂离子电池仿真的重要工具之一, 以其为基础的论文数不胜数, 然而, 绝大多数论文仅将其作为非常成熟的理论, 直接将公式写出。但是, 不同文献有时候会给出形式略有差别的公式, 会令初学者感到非常迷惑。经本人查阅该模型“最初”的论文, 即 Doyle, M.; Fuller, T. F.; Newman, J. Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell. Journal of The Electrochemical Society 1993, 140 (6), 发现该论文并没有完整的推导, 很多公式必须不断往前深挖, 一直挖到 John Newman 在 1975 年的一些论文 [1], 而且这些早期论文的公式符号等也与近年论文差异较大, 即使是 Newman 的教科书《Electrochemical System》[3]中也没有较为详细的推导。查阅发现在 Gregory Plett 的《Battery management systems, Volume I: Battery modelling》[4]反而有更详细的推导, 但是本人认为该书中推导的很多步骤也比较难懂。因此, 本人从一个非电化学科班的博士生角度出发, 结合不同文献总结了尽可能详细的推导步骤, 希望能为其他电池仿真相关领域的人, 尤其是初学者, 提供一点参考。本人水平有限, 如有错漏, 欢迎拍砖。

## P2D 模型的表达式(“现代版”)

下表来自本人论文 Li, R. H.; O'Kane, S.; Marinescu, M.; Offer, G. J. Modelling Solvent Consumption from SEI Layer Growth in Lithium-Ion Batteries. Journal of the Electrochemical Society 2022, 169 (6), 14, Article. DOI: 10.1149/1945-7111/ac6f84.

Description	Equation	Boundary condition
Electrode		
Mass conservation	$\frac{\partial c_{s,k}}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D_{s,k} \frac{\partial c_{s,k}}{\partial r})$	$\begin{aligned} \frac{\partial c_{s,k}}{\partial r} \Big _{r=0} &= 0, -D_{s,k} \frac{\partial c_{s,k}}{\partial r} \Big _{r=R_k} \\ &= \frac{j_k^{\text{tot}}}{a_k F} \\ &\quad - \sigma_{s,n} \frac{\partial \phi_{s,n}}{\partial x} \Big _{x=0} \end{aligned}$
Charge conservation	$\frac{\partial}{\partial x} \left( \sigma_{s,k} \frac{\partial \phi_{s,k}}{\partial x} \right) = j_k^{\text{tot}}$	$\begin{aligned} -\sigma_{s,p} \frac{\partial \phi_{s,p}}{\partial x} \Big _{x=L} &= i_{\text{app}} \\ &\quad - \sigma_{s,n} \frac{\partial \phi_{s,n}}{\partial x} \Big _{x=L_n} \\ &\quad - \sigma_{s,p} \frac{\partial \phi_{s,p}}{\partial x} \Big _{x=L-L_p} = 0 \end{aligned}$
Electrolyte		

	$\frac{\partial \varepsilon_k c_{e,k}}{\partial t}$	
Mass conservation	$= \begin{cases} \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_k^b D_e \frac{\partial c_{e,k}}{\partial x} \right) + (1 - t^+) \frac{j_k^{\text{tot}}}{F}, k = n, p \\ \frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_k^b D_e \frac{\partial c_{e,k}}{\partial x} \right), k = s \end{cases}$	$\frac{\partial c_{e,n}}{\partial x} \Big _{x=0} = \frac{\partial c_{e,p}}{\partial x} \Big _{x=L} = 0$
Charge conservation	$\frac{\partial}{\partial x} \left( \varepsilon_k^b \sigma_e \left( \frac{\partial \phi_{e,k}}{\partial x} - \frac{2(1 - t^+) RT}{F} \frac{\partial \log c_{e,k}}{\partial x} \right) \right) = -j_k^{\text{tot}}$	$\frac{\partial \phi_{e,n}}{\partial x} \Big _{x=0} = \frac{\partial \phi_{e,p}}{\partial x} \Big _{x=L} = 0$
Reaction kinetics		
Butler-Volmer	$j_k^{\text{int}} = \begin{cases} a_k j_{0,k}^{\text{int}} \sinh \left( \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \eta_k^{\text{int}} \right), k \in \{n, p\}, \\ 0, k = s. \end{cases}$	
Exchange current	$j_{0,k}^{\text{int}} = k_k \sqrt{c_{e,k} c_{s,k}(r) (c_{s,k}^{\text{max}} - c_{s,k}(r))} \Big _{r=R_k}$	
Overpotential	$\eta_k^{\text{int}} = \begin{cases} \phi_{s,n} - \phi_{e,n} - U_{e,n}(c_{s,n} _{r=R_n}) - \eta_{\text{SEI}}, k = n, \\ \phi_{s,p} - \phi_{e,p} - U_{e,p}(c_{s,p} _{r=R_p}), k = p. \end{cases}$	
Initial conditions		
Initial conditions	$c_{s,k} = c_{k0} (k = n, p), c_{e,k} = c_{e0} (k = n, s, p)$	
Terminal voltage		
Terminal voltage	$V = \phi_{s,p} \Big _{x=L} - \phi_{s,n} \Big _{x=0}$	

该模型主要包括 5 个方程，分别是液相的质量守恒，电荷守恒，固相的质量守恒和电荷守恒，以及界面上的 BV 方程。粗略理解就是，围绕界面反应，固相需要一定的物质运输，液相也需要一定的物质运输，才能使得反应能够进行下去（参考《电化学原理》电化学反应的条件）。固相的两个方程，其实比较好理解，一个是菲克定律，因为是非多孔；电荷守恒其实应该叫欧姆定律，或者电压-电流关系。界面也比较好理解，就是一个 BV 方程，是比较成熟的理论。因此，下文主要针对液相的两个方程进行推导。

### 关键变量/概念的定义：

这里的内容主要参考 Ref. [1].

首先还是要放一张老图，电极切开长下面这样：

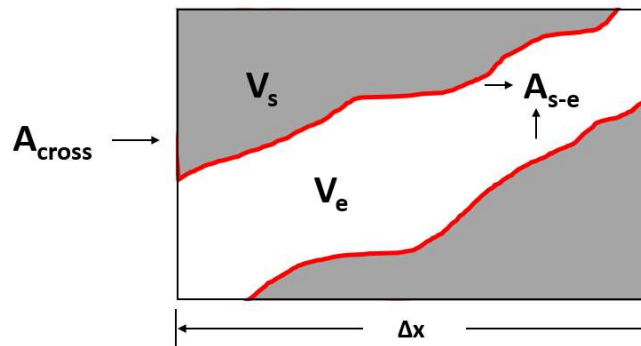


图 1. P2D 模型单点截面示意图

上图中,  $A_{s-e}$ : 固液相接触面积;  $V_s$ : matrix/solid phase 体积;  $V_e$ : 孔隙中电解液的体积; 二者相加为该微元体总体积(electrode volume);  $A_{cross}$  为截面面积(单侧),  $\Delta x$  为微元体长度。

- **固相(solid phase, matrix, 相关下标一般取 s):** 指活性电极材料, 准确来说不应该包括不存储锂的粘结剂或导电剂, 但是为简化需要先忽略那些部分, 在公式中出现固相体积分数的时, 取纯活性物质体积分数, 而不取包含粘结剂或导电剂的那部分。
- **液相(solution, liquid phase, pores, electrolyte, 相关下标一般取 e):** 指孔隙中的电解液, 是溶剂(EC, DEC, DMC 等)和溶质(LiPF<sub>6</sub> 等)的混合物。
- **混合相/固液相(electrode, bulk):** 指整个电极。
- **二元电解液:** 只含有 1 种阳离子, 1 种阴离子和 1 种中性溶剂分子的电解液。阳离子和阴离子通常由一种盐电离而成。对锂离子而言, 阳离子一般为 Li<sup>+</sup>, 阴离子是 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, 中性溶剂分子一般是 EC, EMC 等。但是实际电解液多会使用多种溶剂, 甚至多种盐, 所以这个假设其实是比较粗糙的。如果电解液中由多种溶剂但是模型中假设只有 1 种, 那么其实就是假设了这些不同溶剂总是作为整体一起运动。
- **带电荷数  $z_i$ , 电离数  $v_i$ .** 这几个量经常在文献中被混淆。但公式中其实很重要。带电荷数的英文名是 valency (charge number) of the species, 对锂离子 Li<sup>+</sup> 来说是  $z_+ = 1$ ; 对 PF<sub>6</sub><sup>-</sup> 来说是  $z_- = -1$ 。电离数则是盐电离过程中离子的个数, 注意电离数没有正负号之分。如:  $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$  那么电离数  $v_{Na^+} = 2$ ,  $v_{SO_4^{2-}} = 1$ ;  $z_{Na^+} = 1$ ,  $z_{SO_4^{2-}} = -2$ ; 还有一个经常被使用的是总电离数  $v = v_+ + v_-$ 。
- **电化学反应物质质量的比  $s_i$ :** 这个数是基于将多孔电极反应写成这个形式  $s_1 M_1^{z_1} + s_2 M_2^{z_2} + s_3 M_3^{z_3} + \dots \rightarrow n e^-$ , 对脱嵌锂反应就是  $Li - Li^+ \rightarrow e^-$ , 所以  $s_+ = -1$  and  $n=1$ 。
- **下标 i:** 物质代称, 一般用 e 代表液相中的锂离子, s 代表固相中的锂离子。当然对其他物质也应该是适用一些基本定律的, 比如 EC 分子等。
- **i** 不做下标的时候, 并且加粗, 就可以代表电流密度向量
- **浓度:**
  - **c<sub>i</sub>:** 本文定义为 solution-phase concentration, 即液相中某种物质(可以是锂离子, 也可以是电解液分子等)的量除以孔隙(中的电解液)的体积。一般是这个量才能和与浓度相关的电解液输运参数挂钩, 比如电解液的电导率, 离子导率等
  - **εc<sub>i</sub>:** 本文定义为 superficial concentration, 也有的叫 bulk concentration, 分子还是上面那个分子, 分母变成了混合相的体积, 所以需要乘以孔隙率 ε。
- **比表面积 a:** 对于模型中的某个点(也就是既含固相又含液相)的基本单元体, 其固液相接触面积与混合相总体积之比, 量纲为长度的倒数(1/m)
- **物质流量(mol/s/m<sup>2</sup> 或者 m<sup>3</sup>):**
  1.  $j_{i,n}$ : 本文定义这个为孔壁物质流量(不是电流), 即单位时间(s)内, 穿过单位面积(m<sup>2</sup>)的物质的量(mol), 这里放在分母的面积是固液相接触面积(mol/m<sup>2</sup>/s)  
其与电流密度的关系为:  $aF \sum_i z_i j_{in} = a i_n$ , 其中
  2. 结合 1 的定义和 a 的定义, 当考虑“单位体积”的孔壁流量时, 就需要用  $j_{i,n}$  先乘以面积, 再除以体积, 也就是  $a j_{i,n}$  (mol/m<sup>3</sup>/s)。
  3.  $N_i$ : flux, 流量。物质 i 的量(mol), 除以时间(s), 除以电极截面积(m<sup>2</sup>); 这里的分母是 电极截面面积, 切开后既会露出固相截面, 也会露出液相截面。
- **电流密度**

- 单位：C/s/m<sup>2</sup> 或者 C/s/m<sup>3</sup>，或者 A/m<sup>2</sup> 或者 m<sup>3</sup>，用 C 更直白，因为通过法拉第常数 F 直接与 mol 建立联系
- 液相 superficial 电流密度  $i_2$ -（面密度）本文叫 superficial current density in the pore phase: 顾名思义这里的微元体是混合相。从定义来看，这样的电流是由于液相所有带电离子移动产生的，因此与上面的  $N_i$  直接挂钩，就有了式 1：

$$i_2 = F \sum_i z_i N_i \quad (1)$$

上式中  $z_i$  是粒子  $i$  所带的电荷数。

- 类似地，固相 superficial 电流密度  $i_1$ （面密度），其对应的微元体也是混合相。

评价：牢记和注意上面的定义对于看相关论文非常重要，因为很多近年的论文把 P2D 模型都看作一个很成熟的模型，所以其公式往往照抄前面随便一篇论文的公式，而往往没有引用最初的论文。一个比较令人迷惑的变量是  $j$ ，这到底是孔壁流量还是电流密度，如果是电流密度，那么应该是面密度还是体密度。很多论文只是给出了公式却没有具体说单位和定义。

### 物质守恒在多孔电极的一般形式

针对图 1 对应的微元体，由质量守恒，在时间  $\Delta t = t_2 - t_1$  内，在该微元体内的质量  $m$  (或物质的量  $n$ ) 的增加变化，等于从其边界进入的质量，加上在内部产生的质量：

$$\Delta n_{increase}^{tot} = \Delta n_{flux}^{boundary} + \Delta n_{generate}^{tot} \quad (2)$$

式中三个量单位都是 mol，上式对时间求导得到：

$$\Delta \dot{n}_{increase}^{tot} = \Delta \dot{n}_{flux}^{boundary} + \Delta \dot{n}_{generate}^{tot} \quad (3)$$

式(3)就是后续化简的目标之一。

下面引入通量  $F$  的概念。按照维基百科：“Flux is defined as the rate of flow of a property per unit area, which has the dimensions [quantity]·[time]<sup>-1</sup>·[area]<sup>-1</sup>。”按照百度百科的定义：“在流体运动中，单位时间内流经某单位面积的某属性量，是表示某属性量输送强度的物理量。在大气科学中，包含动量通量、热通量、物质通量和水通量。”因此这里我们使用摩尔通量  $N_i$ ，单位为 mol/m<sup>2</sup>/s。

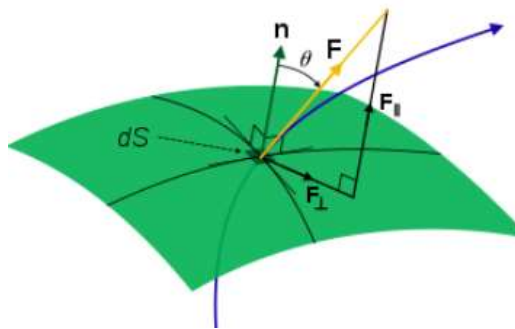


图 2. 理解通量

则式(3)中右边第 1 项，考虑到  $N_i$  定义一般是流出的所以取负号。

$$\Delta \dot{n}_{flux}^{boundary} = \iint \vec{N}_i \cdot \vec{n} dS \quad \text{for open surface} \quad (4)$$

$$\Delta \dot{n}_{flux}^{boundary} = - \oint_S \vec{N}_i \cdot \vec{n} dS \quad \text{for close surface} \quad (5)$$

对于式(3)中右边第 2 项，需要考虑物质  $i$  是如何产生的。对于多孔电极这一研究对象，认为会在固液接触面  $A_{s-e}$  上发生电化学反应而产生或消耗物质  $i$ ，并通过面积  $A_{s-e}$  进入微元体，计其通量为  $j_{i,n}$  (pore flux, 孔壁流量):

$$\Delta \dot{n}_{generate}^{tot} = \iint_{A_{s-e}} \vec{j}_{in} \cdot \vec{n} dA_{s-e} \quad (6)$$

将式(5)和(6)代入(3)并除以微元体体积  $\Delta V = V_s + V_e$ .

$$\frac{\Delta \dot{n}_{increase}^{tot}}{\Delta V} = - \frac{1}{\Delta V} \oint_S \vec{N}_i \cdot \vec{n} dS + \frac{1}{\Delta V} \iint_{A_{s-e}} \vec{j}_{in} \cdot \vec{n} dA_{s-e} \quad (7)$$

式(7)中，左边由液相浓度和孔隙率(或更准确说是液相体积分数)的定义可知为  $\epsilon c_i$ 。右边第一项按照微元体梯度的定义可将其化为梯度表达。右边第二项，由于梯度要求的面积分域必须是包围该微元体的，但是这个  $A_{s-e}$  显然不是，因此认为大家都先取法向投影，在没有方向纠纷的情况下把积分积出来(这里似乎不是很严谨...)或者说假设  $j_{i,n}$  是一个沿着与  $A_{s-e}$  垂直方向流出的标量，并由于微元体很小，姑且认为图中各点的孔壁流量处处相同，因此右边第二项变为

$$\frac{1}{\Delta V} \iint_{A_{s-e}} \vec{j}_{in} \cdot \vec{n} dA_{s-e} = \frac{j_{in} \cdot A_{s-e}}{\Delta V} = a j_{in} \quad (8)$$

上式中最后一个等号利用了比表面积  $a$  的定义

因此式(7)可化简为

$$\frac{\partial \epsilon c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{N}_i + a j_{in} \quad (9)$$

现在来看一下式(9)，已知我们建立微分方程最终想要的基本变量是物质  $i$  的液相浓度  $c_i$ ，左边已经达到目的，右边还需要对  $N_i$  和  $j_{i,n}$  与其他更基本的变量建立联系。首先看  $j_{i,n}$ ，这与电流有关，将其化为电流的关键在于理解多孔电极反应的物质量之间的比例关系:



上式是把反应物和生成物都挪到了左边。参与反应的各物质量的比例则为 其前面所带的数值，即每  $s_i$  mol 的物质  $i$  参与反应，就对应  $n$  mol 的电子。现物质  $i$  和电子都取相对电极(混合相)的平均值(mol/m<sup>3</sup>/s)，则由前面可知分别为  $a j_{i,n}$  和  $\nabla \cdot \vec{i}_2 / F$ 。并考虑到物质  $i$  假设带正电，电子带负电，所以:

$$\frac{\nabla \cdot \vec{i}_2}{nF} = - \frac{a j_{in}}{s_i} \quad (11)$$

式(11)也是 Ref. [1]中的式(7).

将式(11)代入式(9)可得:

$$\frac{\partial \varepsilon c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{N}_i - \frac{s_i \nabla \cdot \vec{l}_2}{nF} \quad (12)$$

式(12)也是 Ref. [1]中的式(8). 但要想进一步化简为文献中常见的形式, 还需要进一步对 $\vec{N}_i$ 进行解析。

这里的式(9)也是 Ref [1]中的式(2); 式(10)~(12)对应 Ref. [1]中的式(6)~(8).

## 液相流量的表达式

下面主要讨论液相中流量的表达式 $\vec{N}_i$ , 这个在之前的几篇中其实已经讨论过了, 但是我后来在 Bizeray, Howey and Monroe [2]中看到了更加简洁得多的推导, 因此再把该论文的推导展示一下。顺嘴一提, 论文[2]主要做的是讨论了两个不同的理论, 分别是 Nernst–Planck (NP) and Onsager–Stefan–Maxwell (OSM) MacInnes equations, 对液相中浓差电势定义的细微差别, 进而导致了在液相欧姆定律中一个系数的微小差别( $1 - 2t_+$  vs  $2(1 - t_+)$ ), 这篇论文看懂了大部分, 笔记躺在文件夹, 有缘可以整理发表 (或许明年圣诞节)。

在正式推导之前还需要补充一些二元电解液相关的式(具体见上一节关于关键变量和概念的定义)。论文[2]把下面这个关系叫做 Guggenheim relation:

$$z_+ v_+ + z_- v_- = 0 \quad (13)$$

假设被仿真的微元体的尺寸大于 Debye screening length (wiki: a measure of a charge carrier's net electrostatic effect in a solution and how far its electrostatic effect persists), 则二元电解液中局部浓度满足电中性假设:

$$z_+ c_+ + z_- c_- = 0 \quad (14)$$

一般还把盐浓度(neutral-salt formula units)记为  $c$ , 则根据式(13),(14)有:

$$c = \frac{c_+}{v_+} = \frac{c_-}{v_-} \quad (15)$$

说到这里论文[2]还小小吐槽了一下 “Note that Newman uses relationships 1-3 freely in his manipulation of transport equations, usually without specific mention.”。原文的 relationships 1-3 就是这里的式(13)-(15)。

下面开始正式推导。我们以 OSM 理论为出发点。根据 Newman 的教科书《Electrochemical Systems》第 12 章:

$$c_i \nabla \mu_i = \sum_j K_{ij} (\vec{v}_j - \vec{v}_i) = RT \sum_j \frac{c_i c_j}{c_T \mathfrak{D}_{ij}} (\vec{v}_j - \vec{v}_i) \quad (16)$$

式(16)是针对多物质系统中某一个物质  $i$  所受的力平衡, 左边是由于电势 $\mu_i$ 引起的驱动力, 右边是其他物质  $j$  对其(i)施加的阻力。这个公式的物理含义在于, 物质  $i$  在运动的时候, 需要排开其他所有物质  $j \rightarrow$  可能是撞开, 因此当考虑其他物质的时候, 就会表现为  $i$  拽着  $j$  在一起跑。这里的  $K_{ij}$  就代表了类似摩擦系数的概念。

论文[2]将公式(16)直接应用于二元电解液，下标 i 只能是阳离子(+),阴离子(-)或者 0，这里 0 代表中性溶剂分子。对二元电解液，总浓度为 $c_T = c_0 + c_+ + c_-$ ，利用 Onsager reciprocal relation 有 $\mathfrak{D}_{ij} = \mathfrak{D}_{ji}$ ，因此 $\mathfrak{D}_{+0} = \mathfrak{D}_{0+}$ ，液相流量的一般表达式为 $\vec{N}_i = c_i \vec{v}_i$ 。则式(13)针对二元电解液中的阳离子和中性溶剂变为：

$$-c_0 \vec{\nabla} \mu_0 = \frac{RT}{c_T} \left( \frac{c_+ \vec{N}_0 - c_0 \vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{c_- \vec{N}_0 - c_0 \vec{N}_-}{\mathfrak{D}_{0-}} \right) \quad (17)$$

$$-c_+ \vec{\nabla} \mu_+ = \frac{RT}{c_T} \left( \frac{c_+ \vec{N}_+ - c_+ \vec{N}_0}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{c_- \vec{N}_+ - c_+ \vec{N}_-}{\mathfrak{D}_{+-}} \right) \quad (18)$$

对式(17)进一步运算：

$$-c_0 \vec{\nabla} \mu_0 = \frac{RT}{c_T} \left( \frac{c_+ \vec{N}_0 - c_0 \vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{c_- \vec{N}_0 - c_0 \vec{N}_-}{\mathfrak{D}_{0-}} \right) \quad \text{推导 1-(1)}$$

$$-\frac{c_T}{RT} \vec{\nabla} \mu_0 = \frac{c_+ \vec{N}_0 - c_0 \vec{N}_+}{c_0 \mathfrak{D}_{0+}} + \frac{c_- \vec{N}_0 - c_0 \vec{N}_-}{c_0 \mathfrak{D}_{0-}} \quad \text{推导 1-(2)}$$

$$-\frac{c_T}{RT} \vec{\nabla} \mu_0 = \frac{c v_+ \vec{v}_0 - \vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{c v_- \vec{v}_0 - \vec{N}_-}{\mathfrak{D}_{0-}} = -\frac{\vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0+}} - \frac{\vec{N}_-}{\mathfrak{D}_{0-}} + \left( \frac{v_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{v_-}{\mathfrak{D}_{0-}} \right) c \vec{v}_0 \quad \text{推导 1-(3)}$$

$$-\frac{c_T}{RT} \vec{\nabla} \mu_0 = -\frac{\vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0+}} - \frac{\vec{N}_-}{\mathfrak{D}_{0-}} + \left( \frac{v_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{v_-}{\mathfrak{D}_{0-}} \right) c \vec{v}_0 \quad (19)$$

注：推导 1-(2)到推导 1-(3)利用了式 (15)。

式(19)中的阴离子流量 $\vec{N}_-$ 可以通过式 (1)来消去：

$$\vec{i} = F(z_+ \vec{N}_+ + z_- \vec{N}_-) \quad \text{推导 2-(1)}$$

$$\frac{\vec{i}}{F} - z_+ \vec{N}_+ = z_- \vec{N}_- \quad \text{推导 2-(2)}$$

$$\begin{aligned} \frac{c_T}{RT} \vec{\nabla} \mu_0 &= -\frac{\vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0+}} - \frac{\frac{\vec{i}}{F} - z_+ \vec{N}_+}{z_- \mathfrak{D}_{0-}} + \left( \frac{v_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{v_-}{\mathfrak{D}_{0-}} \right) c \vec{v}_0 \\ &= -\frac{\vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0+}} - \frac{\vec{i}}{z_- F \mathfrak{D}_{0-}} + \frac{z_+ \vec{N}_+}{z_- \mathfrak{D}_{0-}} + \left( \frac{v_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{v_-}{\mathfrak{D}_{0-}} \right) c \vec{v}_0 \end{aligned} \quad \text{推导 2-(3)}$$

$$\frac{z_+}{z_-} = -\frac{v_-}{v_+}, \quad -\frac{v_+}{z_-} = \frac{v_-}{z_+} \quad \text{推导 2-(4)}$$

$$\begin{aligned} -\frac{c_T}{RT} \vec{\nabla} \mu_0 &= -\frac{\vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0+}} - \frac{\vec{i}}{z_- F \mathfrak{D}_{0-}} + \left( \frac{v_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{v_-}{\mathfrak{D}_{0-}} \right) c \vec{v}_0 \\ &= -\frac{\vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0+}} - \frac{\vec{i}}{z_- F \mathfrak{D}_{0-}} - \frac{v_-}{v_+} \cdot \frac{\vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0-}} + \left( \frac{v_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{v_-}{\mathfrak{D}_{0-}} \right) c \vec{v}_0 \end{aligned} \quad \text{推导 2-(5)}$$



$$\begin{aligned}
\frac{c_T}{RT} \vec{\nabla} \mu_0 &= \frac{\vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{\vec{t}}{z_- F \mathfrak{D}_{0-}} + \frac{v_-}{v_+} \cdot \frac{\vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0-}} - \left( \frac{v_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{v_-}{\mathfrak{D}_{0-}} \right) c \vec{V}_0 \\
&= \frac{\vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{v_-}{v_+} \cdot \frac{\vec{N}_+}{\mathfrak{D}_{0-}} + \frac{\vec{t}}{z_- F \mathfrak{D}_{0-}} - \left( \frac{v_+}{\mathfrak{D}_{0+}} + \frac{v_-}{\mathfrak{D}_{0-}} \right) c \vec{V}_0 \\
&= \frac{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + \mathfrak{D}_{0+} v_-}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}} \vec{N}_+ + \frac{\vec{t}}{z_- F \mathfrak{D}_{0-}} - \frac{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + \mathfrak{D}_{0+} v_-}{\mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}} \cdot c \vec{V}_0
\end{aligned} \tag{推导 2-(6)}$$

$$\frac{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + \mathfrak{D}_{0+} v_-}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}} \vec{N}_+ = \frac{c_T}{RT} \vec{\nabla} \mu_0 - \frac{\vec{t}}{z_- F \mathfrak{D}_{0-}} + \frac{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + \mathfrak{D}_{0+} v_-}{\mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}} \cdot c \vec{V}_0 \tag{推导 2-(7)}$$

$$\begin{aligned}
\vec{N}_+ &= \frac{v_+ c_T}{RT} \cdot \left( \frac{\mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + \mathfrak{D}_{0+} v_-} \right) \vec{\nabla} \mu_0 - \frac{v_+ \mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + \mathfrak{D}_{0+} v_-} \cdot \frac{\vec{t}}{z_- F \mathfrak{D}_{0-}} \\
&\quad + \frac{v_+ \mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + \mathfrak{D}_{0+} v_-} \cdot \frac{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + \mathfrak{D}_{0+} v_-}{\mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}} \cdot c \vec{V}_0 \\
&= \frac{v_+ c_T}{RT} \cdot \left( \frac{\mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + \mathfrak{D}_{0+} v_-} \right) \vec{\nabla} \mu_0 + \left( \frac{v_- \mathfrak{D}_{0+}}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + \mathfrak{D}_{0+} v_-} \right) \cdot \frac{\vec{t}}{z_+ F} \\
&\quad + v_+ c \vec{V}_0
\end{aligned} \tag{推导 2-(8)}$$

$$\vec{N}_+ = \frac{v_+ c_T}{RT} \cdot \left( \frac{\mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + v_- \mathfrak{D}_{0+}} \right) \vec{\nabla} \mu_0 + \left( \frac{v_- \mathfrak{D}_{0+}}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + v_- \mathfrak{D}_{0+}} \right) \cdot \frac{\vec{t}}{z_+ F} + v_+ c \vec{V}_0 \tag{20}$$

与推导 2 类似，可以获得阴离子流量表达式：

$$\vec{N}_- = \frac{v_- c_T}{RT} \cdot \left( \frac{\mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + \mathfrak{D}_{0+} v_-} \right) \vec{\nabla} \mu_0 + \left( \frac{v_+ \mathfrak{D}_{0-}}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + v_- \mathfrak{D}_{0+}} \right) \cdot \frac{\vec{t}}{z_- F} + v_- c \vec{V}_0 \tag{21}$$

定义两个量，一个是热力学扩散系数(thermodynamic diffusivity)， $\mathfrak{D}$ ，这是基于电化学势的驱动力，而不是基于浓差的驱动力，其表达式为：

$$\mathfrak{D} = \frac{v \mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + v_- \mathfrak{D}_{0+}} = \frac{(z_+ - z_-) \mathfrak{D}_{0-} \mathfrak{D}_{0+}}{z_+ \mathfrak{D}_{0+} - z_- \mathfrak{D}_{0-}} \tag{22}$$

另一个是基于溶剂速度的阳离子转移系数  $t_+^0$  (cation transference number relative to the solvent velocity)：

$$t_+^0 = \frac{v_- \mathfrak{D}_{0+}}{v_+ \mathfrak{D}_{0-} + v_- \mathfrak{D}_{0+}} = \frac{z_+ \mathfrak{D}_{0+}}{z_+ \mathfrak{D}_{0+} - z_- \mathfrak{D}_{0-}} \tag{23}$$

引入这两个量后，公式(17)-(18)变成：

$$\vec{N}_+ = \frac{v_+ c_T}{RT} \cdot \left( \frac{\mathfrak{D}}{v} \right) \vec{\nabla} \mu_0 + t_+^0 \cdot \frac{\vec{t}}{z_+ F} + v_+ c \vec{V}_0 \tag{24}$$

$$\vec{N}_- = \frac{v_- c_T}{RT} \cdot \left( \frac{\mathfrak{D}}{v} \right) \vec{\nabla} \mu_0 + (1 - t_+^0) \cdot \frac{\vec{t}}{z_- F} + v_- c \vec{V}_0 \tag{25}$$

然而，上面两个公式里面的电化学势用的是中性溶剂分子的，我们希望换成中性盐的。[这就需要介绍 Gibbs– Duhem equation](#)。该方程描述了热力学系统中各组分(电)化学势之间的相互关系，其完整形式见其他教科书。在等温等压二元电解液系统中其表达式为：

$$c_+ \vec{\nabla} \mu_+ + c_- \vec{\nabla} \mu_- + c_0 \vec{\nabla} \mu_0 = \vec{0} \tag{26}$$

到这里又要进一步引入电化学势的一些概念和公式(参考《Electrochemical System》第 2 章), 即假设有盐 $M_{v+}X_{v-}$ ,其电离为:



记该中性盐的化学势为 $\mu_{M_{v+}X_{v-}}^\alpha$ , 则:

$$\mu_{M_{v+}X_{v-}}^\alpha = v_+^A \mu_{M^{Z+}}^\alpha + v_-^A \mu_{X^{Z-}}^\alpha \quad (28)$$

式(28)出自《Electrochemical System》第 2 章的公式(2.3), 其中 A 代表中性盐,  $\alpha$ 强调了相(固相, 液相等)。公式(28)成立的条件之一是, 各(电)化学势必须是在同一个相定义的。要将不相的(电)化学势联系起来就涉及电化学反应了。

公式(28)对二元电解液而言是:

$$\mu_e = v_+\mu_+ + v_-\mu_- \quad (29)$$

下面利用公式(15), (29)来简化(26):

$$c v_+ \vec{\nabla} \mu_+ + c v_- \vec{\nabla} \mu_- + c_0 \vec{\nabla} \mu_0 = \vec{0} \quad \text{推导 3-(1)}$$

$$c \vec{\nabla} \mu_e + c_0 \vec{\nabla} \mu_0 = \vec{0} \quad \text{推导 3-(2)}$$

$$c_0 \vec{\nabla} \mu_0 = -c \vec{\nabla} \mu_e \quad (30)$$

利用公式(30)替换 $\vec{N}_+$ 和 $\vec{N}_-$ 表达式中的 $\vec{\nabla} \mu_0$ :

$$\vec{N}_+ = \frac{v_+ c_T}{RT} \cdot \left( \frac{\mathfrak{D}}{v} \right) \cdot \left( -\frac{c}{c_0} \vec{\nabla} \mu_e \right) + t_+^0 \cdot \frac{\vec{l}}{z_+ F} + v_+ c \vec{\nabla} \mu_0 \quad (31)$$

$$\vec{N}_- = \frac{v_- c_T}{RT} \cdot \left( \frac{\mathfrak{D}}{v} \right) \cdot \left( -\frac{c}{c_0} \vec{\nabla} \mu_e \right) + (1 - t_+^0) \cdot \frac{\vec{l}}{z_- F} + v_- c \vec{\nabla} \mu_0 \quad (32)$$

这就是液相流量的一般表达式。

在 Newman 的众多文章, 有 3 种不同的扩散系数, 分别叫 OSM 扩散系数( $\mathfrak{D}_{ij}$ ), 热力学扩散系数( $\mathfrak{D}$ ), 菲克扩散系数(Fickian diffusivity), 他们会出现在不同的公式里, 其对应的驱动力也有所不同:

Driving force	Type of diffusivity	Equation
Electrochemical potential gradient	Onsager–Stefan–Maxwell (OSM) diffusivity $\mathfrak{D}_{ij}$	$c_i \nabla \mu_i = \sum_j K_{ij} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i) = RT \sum_j \frac{c_i c_j}{c_T \mathfrak{D}_{ij}} (\mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i), \quad (12.1)$
Chemical potential gradient	Thermodynamic diffusivity $\mathfrak{D}$	$\mathbf{N}_+ = c_+ \mathbf{v}_+ = -\frac{v_+ \mathfrak{D} c_T}{v RT c_0} c \nabla \mu_e + \frac{\mathbf{i}_+^0}{z_+ F} + c_+ \mathbf{v}_0, \quad (12.8)$
Concentration gradient	Fickian diffusivity D	$\mathbf{N}_i = -z_i \mu_i F c_i \nabla \Phi - D_i \nabla c_i + c_i \mathbf{v}_e \quad (11.1)$ flux migration diffusion convection

How the three types of diffusivities can be transferred? → Newman book Section 12.2 (binary) and 12.6 (multicomponent)

$c_+ \nabla \mu_+ = K_{0+} (\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_+) + K_{+-} (\mathbf{v}_- - \mathbf{v}_+), \quad (12.6)$	$\mu_e = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- = v RT \ln (c f_{+-} a_{+-}^\theta).$	$\mathbf{N}_+ = c_+ \mathbf{v}_+ = -\frac{v_+ \mathfrak{D} c_T}{v RT c_0} c \nabla \mu_e + \frac{\mathbf{i}_+^0}{z_+ F} + c_+ \mathbf{v}_0, \quad (12.8)$
$c_- \nabla \mu_- = K_{0-} (\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_-) + K_{-+} (\mathbf{v}_+ - \mathbf{v}_-). \quad (12.7)$	$\mathbf{v} = \mathbf{v}_+ + \mathbf{v}_-$	$\mathbf{N}_- = c_- \mathbf{v}_- = -\frac{v_- \mathfrak{D} c_T}{v RT c_0} c \nabla \mu_e + \frac{\mathbf{i}_-^0}{z_- F} + c_- \mathbf{v}_0, \quad (12.9)$

另外，读者可能注意到我在前面描述中经常说“(电)化势”，这也是与一些热力学概念相关的。根据《Electrochemical System》第2章的描述，中性物质就只有化学势，带电物质才会说电化学势。

## 目标回顾

现在我们来回顾一下，我们的目标是从基本理论出发推导液相质量守恒方程：

$$\frac{\partial \varepsilon_e c}{\partial t} + \nabla \cdot (\varepsilon_e c \vec{v}_0) = \nabla \cdot \left( \varepsilon_e D \left( 1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c} \right) \nabla c \right) - \frac{\vec{i}_2 \cdot \nabla t_+^0}{F} + (1 - t_+^0) a j_{+n} \quad (33)$$

现在我们有了公式(12)和(31)：

$$\frac{\partial \varepsilon c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{N}_i - \frac{s_i \nabla \cdot \vec{i}_2}{nF} \quad (12)$$

$$\vec{N}_+ = \frac{v_+ c_T}{RT} \cdot \left( \frac{\mathcal{D}}{v} \right) \cdot \left( -\frac{c}{c_0} \vec{\nabla} \mu_e \right) + t_+^0 \cdot \frac{\vec{i}}{z_+ F} + v_+ c \vec{v}_0 \quad (31)$$

看起来只需要把(31)代入(12)就能获得很接近的形式了，然而(31)中的“驱动力”是化学势，(33)中的“驱动力”是浓差，之前就卡在了这个转换，直到把《Electrochemical System》第2章的至少前3小节读完。

## 《Electrochemical System》第2章前3小节

下面将以比较原始的方式介绍该章节——按我的笔记复制粘贴。注意下面所有公式编号按原书编号。

整体逻辑：首先认识到本章所属的领域属于 thermodynamics。其次，讨论 thermodynamics 的工具和立足点是电化学势和相平衡

热力学→相平衡→电化学势→活度是为了电化学势制表提出的；→应用这些知识来解决一些常见电池的电压/电势测量问题→由于端电压受内部各组分的本身性质，浓差等的影响而且是唯一可测的，因此就把这些性质和电压建立联系→进一步，如果电极比较标准，就可以通过电池电势来确定电解液活度或者一些其他参数。

总得来说，本章在于建立电池中的各性质和过程和可观测的电压之间的联系。

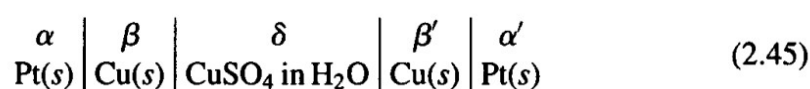
### 本章总体结构：

2.1 介绍相平衡的概念，引入化学势

2.2 介绍化学式和电化学势的概念

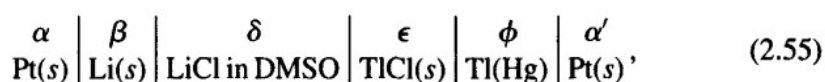
2.3 介绍活度，相对活度等。这些的定义后面都是为了更好的对电池的电势进行测量的制表。

2.4 介绍第一类电池：浓度均匀的电池



特点：浓度均匀，电池净反应与电解液无关(in the sense that, 两边电极的反应加起来，就只是一边的金属铜转移到了另一边). 因此，电池电压只与电极本身的性质有关。这样的电池可用于测量电极材料的热力学参数

the electrolyte is uniform, and the net cell reaction does not involve the electrolyte. The potential of this cell will **depend** on the electrochemical potentials of the components of the electrodes but will be **independent** of the nature or concentration of the electrolyte. Such a cell can be used to obtain thermodynamic data on the electrode materials.



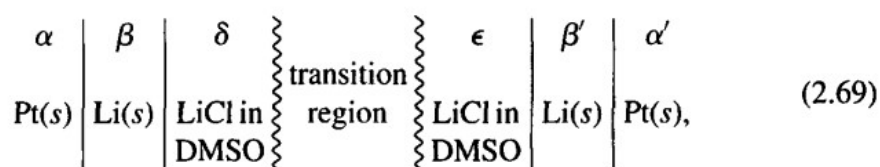
这类电池的用途：在电极材料的热力学参数已知(比如被第一类测出来)的情况下，可用于测量电解液中盐的化学性质。如果在电解液中还加入了其他不参与电极反应的盐或溶剂，则该电池可以测量反应盐的活度如何随这些添加剂(浓度)的变化而变化

there is still a uniform electrolyte (assuming the TiCl to be insoluble) but in which the overall cell reaction does involve the electrolyte. For example, for the case of cell 2.55,  $\text{Li}^+$  reacts at the left electrode, whereas  $\text{Cl}^-$  reacts at the right electrode. The potential of this cell will depend on the electrochemical potentials both of the electrode materials and of the components of the electrolytic solution. If the thermodynamic properties of the electrode materials are already known, then a cell of this type can be used to measure the chemical potential of the salt in the electrolyte. If nonreactive salts or solvents are mixed into the electrolyte, then this cell can be used to see how the activity coefficient of the reacting salt depends on the presence of other additives in solution

## 2.5 介绍 junction 中的输运过程

## 2.6 介绍第二类电池：电池中有一种电解液，其浓度随位置变

Confusing：这在 2.9 的总结中被成为第三类电池，也叫 concentration cell



特点：两边电极相同，电解液中只有一种盐和一种溶剂，浓度随位置变；该电池的电势与电极本身无关，仅取决于 电解液中盐的电化学势，以及 transference number。对 binary electrolyte, 电池电势与浓度的 profile 无关。如果活度已知，则该电池可用于确定/测量 transference number。或者，如果 transference number 已知，则浓差电池可用于测量活度→这在稀溶液中尤其有用，因为稀溶液的 transference number 比较 well known 而且相对浓度较为独立-不太受浓度影响

## 2.7 介绍第三类电池，电池中有两种电解液，其中一种浓度近似均匀

## 2.8 介绍第四种电池，电池中有两种电解液，两种浓度都不均匀

Confusing：这在 2.9 的总结中被成为第四类电池。这种电池比较少用于确定热力学参数。

## 2.9 标准电池电压与活度系数

- 先介绍不同类型电池的用途
- 再介绍标准电池电势
- 再介绍(一般)电池电势的计算
- 再介绍算出一些电池的电势之后能进有干啥：算一些常数
- 最后介绍多种自发反应和 pourbaix diagrams (不懂)

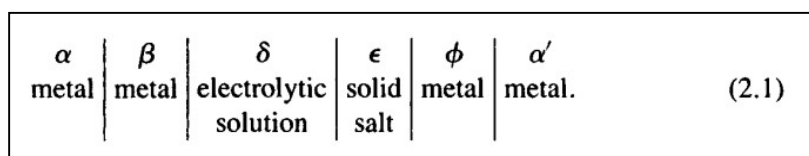
前面都是比较理想情况下的，不考虑压力和温度的有影响。因此在章节最后稍微扩展一点比较不常见的情况。

## 2.10 压力对活度系数的影响

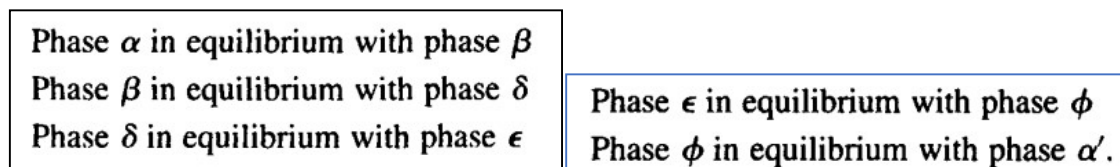
## 2.11 温度对电池电势的影响

## 2.1 相平衡

首先看最简单的电池，式(2.1)，该电池也叫没有迁移的电池，也没有浓度梯度



竖线代表相分离，上式中的相平衡有：



相  $\alpha$  和  $\alpha'$  含有相同种类的金属，但是不一定处于平衡，因为他们的电势不一定相等。

如果两相平衡，并且有一电中性物质 A 出现在这两相中，那么 A 在这两相中的**化学势**就是相同的：

$$\mu_A^\delta = \mu_A^\epsilon \quad (2.2)$$

上式中下标 A 代表某种物质，上标代表某个相(不是幂)。其实，上式对于每一个在相邻两相中都存在的物质来说肯定都是要满足的，即使在这两相平衡之前。

当两相温度相同但不处于平衡状态时，在接触时，物质就会穿过相界，直到达到方程 2.2 所描述的条件。因此，相对于那些可以在相之间运输的物质来说，处于平衡状态的每一个相都可以被认为是开放（可以被输运）的。应该指出的是，这里使用的相平衡并不要求所有的物质都存在于每一相中，或者每一种物质在每一相中具有相同的化学势。例如， $\alpha$  相为铂， $\beta$  相为钾汞齐，则  $\beta$  相中不存在铂， $\alpha$  相中也不存在钾和汞，这两相之间是电子处于平衡状态。同样地，我们认为溶液  $\delta$  中不存在电子。如果所有的物质都存在于所有的相中并且是平衡的，那么  $\alpha$  相和  $\alpha'$  相就会处于平衡状态，它们之间就没有电位差。再次强调，相平衡是一种热力学状态，其中方程 2.2 适用于同时存在于两个相邻相中的物质。

除了上述的电中性物质，电化学系统中也存在离子和带电物质的平衡。假设 1mol 的物质 A 在溶液中电离出  $\nu_+^A$  mol 的阳离子和  $\nu_-^A$  mol 的阴离子，那么 A 的化学势(确定不是电化学势吗？-后面解释对中性物质都是说化学势，带电物质才说电化学势)就可以表示为：

$$\mu_A^\alpha = \nu_+^A \mu_+^\alpha + \nu_-^A \mu_-^\alpha \quad (2.3)$$

再次强调上式中的  $\alpha$  代表相

上式中  $\mu_+$  和  $\mu_-$  分别是带电物质的电化学势，这取决于温度，压强以及电化学成分，还有所在相的 electrical state，我们会在后续中回顾该公式

由于物质 A 是电中性的，因此其电离数必须满足：

$$\sum_i z_i \nu_i^A = 0 \quad (2.4)$$

上式中  $z_i$  是带电物质 i 的 charge number

particular neutral species. For example, phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) is made up of  $\text{H}^+$  ions and  $\text{PO}_4^{3-}$  ions, for which  $\nu_+ = 3$ ,  $\nu_- = 1$ ,  $z_+ = 1$ , and  $z_- = -3$ . Copper metal

公式(2.2)表示了中性物质的相平衡条件，对于带电物质 i， $\alpha$  与  $\beta$  之间的相平衡的对应条件为

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2.5)$$

如果每一相中有好几种离子，那么公式(2.5)对每种离子必须成立。

每一个相都必须满足电中性，因此含有 n 种带电物质的相的组分只需要该相中的 n-1 种物质的成分就可以，最后一种成分可以由电中性条件得到。

对于一个 general 的电极反应，可以一次性表示该电极反应的平衡条件（这里有点跳跃，前面一直在说电极，相的平衡，对象是一个实体的相，现在突然又说电极反应的平衡，对象变成一个抽象的反应了）

加入电极反应平衡的意义：建立电子电化学势与其他物质电化学势之间的联系，因为可观测的电势最终由电压表获得，而电压表测量的是正负极的导线之间的电子电化学势的差再除以法拉第系数



该条件为：

$$\sum_i s_i \mu_i = n \mu_{e^-} \quad (2.7)$$

这里的  $s_i$  是物质 i 的反应计量数， $M_i$  是物质 i 的化学式，上式中某个物质在哪个相的要加上对应的上标。（也就是说式(2.7)中的各种物质是在不同的相的）——这也是“相平衡”和电极平衡的区别，相平衡，也就是公式(2.2)或者(2.5)，必须是相同物质在不同相的平衡，而电极平衡则是多种物质在不同相的平衡。

## 2.2 化学势与电势

电池电势就是连通正负极的导线之间的电子电化学势的差再除以法拉第系数 (The potential of a cell is the difference in electrochemical potential of electrons between the leads connected to the positive and negative electrodes, divided by Faraday's constant.)

但是, 电势是什么呢? 首先, 电势专门用于带电粒子, 中性物质在溶液中只能拥有化学势。其次, 电势与温度压力组分和 electrical state 都有关。

电势是物质能量的一种度量。热力学从宏观上描述一种物质的自由能如何依赖于温度、压力、成分和 electrical state。量子力学为描述物质的能量提供了另一个框架, 即基于电子轨道和能级。在量子力学术语中, 电势被定义为物质中电子轨道的能级, 其占有概率为 50%。

“施加电势”改变能级, 也就是电势, 使其向上或向下。量子力学的观点将在第 23 章中以半导体为背景重新讨论。与热力学和量子力学相反, 静电场忽略了化学相互作用, 描述了一个理想化的“电势”, 这是理想化的电荷从一个地方移动到另一个地方的结果, 忽略了电子所经历的化学环境。当人们试图考虑不同化学成分的介质之间的电势差异时, 这种理想化就不存在了。例如, 考虑一块铜中的电子和一块铝中的电子之间的电势差。即使两种金属都不带电, 由于铜和铝的化学环境不同, 也会产生电势差。那么, 铝和铜之间电子的电势 (electric potential) 差是多少? 它不能与化学势差分开来测量。因此, 合理的测量是在相同的温度、压力和成分下, 两个相同的电极之间的电势差, 一个电极连接到铜金属片, 另一个电极连接到铝金属片(最后一句话没听懂→其实还是为了测量铝铜之间的电势差)

然而, 当考虑给定金属内的电势时, 静电理想化并不是一个坏的方法(下面的例子只能说明对讨论金属的时候很有用!)。考虑在两个质量为 38 g 的铜球之间施加电势差的过程(这个例子在 3.1 节中重新讨论)。根据球体之间的介质, 从一个球体向另一个球体转移约  $1 \times 10^{-9}$  mol 电荷会产生库仑力, 导致约  $2 \times 10^8$  V 的电势差。然而,  $10^{-9}$  摩尔对铜的化学成分的影响可以忽略不计。此外, 所有的电荷都将驻留在电子导体的表面。因此, 金属的体积在化学上是不变的, 但金属中电子的电势已经被添加到金属表面的电荷引起的电场大大地改变了。因此电势的理想化可以很有成效地用来描述如何通过添加或移除电子来对金属施加电势, 而忽略电子浓度的微小变化所产生的化学效应, 几乎不会损失精度。

在介绍  $\mu_i$  之前首先介绍一下  $\mu_A$  的热力学定义:

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B, B \neq A} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_A} \right)_{T, V, n_B, B \neq A} = \left( \frac{\partial U}{\partial n_A} \right)_{S, V, n_B, B \neq A} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_A} \right)_{S, p, n_B, B \neq A}, \quad (2.8)$$

其中  $G$  是吉布斯自由能,  $A$  是亥姆霍兹自由能,  $U$  是内能,  $H$  是焓,  $S$  是熵,  $V$  是体积,  $T$  是温度,  $n_{B, B \neq A}$  是除  $A$  外所有物质的摩尔数,  $p$  是压强。在测量时, 人们总是确定不同热力学状态的化学势的差值, 而从不确定某一特定状态的绝对值。然而, 在数据制表时, 给每个热力学状态赋值是很方便的。我们可以任意分配某个状态下的化学势值, 并通过与参考状态的比较来确定其他状态下的化学势值。例如, 纯元素在  $25^\circ\text{C}$  和  $1 \text{ bar}$  时的化学势可以取为零。一旦明确规定了参考状态, 并将其他状态下的化学势值列成表格, 就可以很容易地再现实验结果。这一点在处理电化学电池的数据时将再次提到。



在热力学中发展起来的化学势的一个特征是，将一种物质从一点转移到另一点的可逆功与这两点之间的化学势差成正比。古根海姆(Guggenheim)用这个概念来定义一个离子的电化学电位，使得它在两相的值之差被定义为在恒定温度和恒定体积下，从一相可逆地转移到另一相所做的功。它是温度、压力、化学成分和相电状态的函数。仍然有必要确定这些单独定义的变量的好坏，下面考虑这些离子转移的例子：

(1) 当  $\alpha$  相和  $\beta$  相的化学成分相同，且温度和压力恒定时，两相之间唯一的区别就是电性。

a. 将 1mol 的物质 i 从  $\beta$  相转移到  $\alpha$  相，转移所需的功为：

$$w = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = z_i F (\Phi^\alpha - \Phi^\beta), \quad (2.9)$$

上式中，两相之间的电性差异(electrical state)可以通过其电势差(electrical potential)来表征

b. 对于  $\nu_1$  mol 的物质 1 和  $\nu_2$  mol 的物质 2 的转移，只要满足：

$$\sum_i z_i \nu_i = 0 \quad (2.10)$$

那么总的转移功就是 0.离子在电性上的中和与相的 electrical state 无关，因此我们可以利用这一点来验证式(2.9)的电势差

$$w = 0 = \nu_1 (\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta) + \nu_2 (\mu_2^\alpha - \mu_2^\beta) \quad (2.11)$$

结合上式可得：

$$\begin{aligned} \mu_2^\alpha - \mu_2^\beta &= -\frac{\nu_1}{\nu_2} (\mu_1^\alpha - \mu_1^\beta) = -\frac{z_1 \nu_1}{\nu_2} F (\Phi^\alpha - \Phi^\beta) \\ &= z_2 F (\Phi^\alpha - \Phi^\beta). \end{aligned} \quad (2.12)$$

上式表明式(2.9)中定义的电势差  $\Phi^\alpha - \Phi^\beta$  与使用哪个离子（1或2）无关，因此电势（electrical potential）这个概念/定义是 well defined 的

(2) 如果两相的化学成分不同，但是温度压力相同，那么物质 i 从  $\beta$  相转移到  $\alpha$  相，转移所需的功为依然是：

$$w = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta, \quad (2.13)$$

但此时式(2.13)就不能拥有式(2.9)的第二个等号了，因为物质 i 所处的化学环境已经发生变化。同时即使转移的多种物质满足电中性-式(2.10)，转移的总功也不是 0

个人理解：电化学势是化学势+电势。电势与化学环境无关，也就是与化学成分无关，化学势取决于化学成分！

值得注意的是，当两相的化学成分不同时，还没有人能够定量地表征或测量两相的电势(electrical state)差异。定义这样的电势变量是可能的(甚至对计算的某些目的是有利的)，但这涉及到一个不可避免的任意性因素，对于所涉及的热力学现象的处理不是必要的。第三章讨论了几种可能的方法。我们希望避免对电化学势  $\mu_i$  的任意分解（略带随机）变成电势和化学势，而尽量都用电化学电位来表达。



## 2.3 一些热力学函数的定义(最重要的一节)

在前一节中我们已经看到，电池电位是由与电极和电解液组分处于平衡状态的**电子的电化学电位**决定的。在 2.4 节中，我们将 $\mu_e$ 与电池部件的电化学电位联系起来。这些电化学电位是温度、压力、浓度和电状态的函数。在本节中，我们讨论描述电化学电位与浓度和电态（electrical state）的关系。

在深入研究电解液的电化学电位之前，读者应该已经熟悉纯元素和化合物的化学势的概念以及它们对温度和压力的依赖，正如热力学课本中所述。热力学告诉我们，化学势没有绝对值。确切地说，任何数值都只是相对于某些任意的数据。对于纯元素和化合物，这种任意的基准称为**主要参考状态(primary reference state)**。一般习惯的主要参考状态是纯元素在 298.15K 和 1 bar 时的化学势为零，尽管其他的主要参考状态，如在临界点或三相点设置化学势为零，有时也被使用。

混合物中某一种物质的化学势取决于混合物的成分。为了描述这种依赖关系，习惯上定义 $\mu_i$ 是**非常理想**地依赖与组分(一个简单组合或者只依赖于组分)。然后定义一个称为**活度系数**的参数来描述实际 $\mu_i$ 与理想值之间的偏差。对理想 $\mu_i$ 与组分(浓度)之间关系的选择，创建第二个任意基准，对应于活度系数定义为 1 的状态。这种状态称为**辅助参考状态(secondary reference state)**。正如将在本节中描述的，习惯上会对液体，气体，固体混合物使用不同的**辅助参考状态**。

主参考状态：纯物质；辅：理想地随浓度变化。

下面我们会定义**绝对活度**，**活度系数**，**平均活度系数**，以及**渗透系数**(absolute activity, activity coefficient, mean activity coefficient, and osmotic coefficient). 最后两个参数对于电解液中的随组分变化的热力学参数的制表很有用，但是在处理电池电压的时候会显得很繁琐(cumbersome)

一个**离子或中性粒子**的绝对活度 $\lambda_i$ 的定义式为（被古根海姆(Guggenheim)广泛使用）：

$$\mu_i = RT \ln \lambda_i \quad (2.14)$$

绝对活度的优点在于：

- a) 在某物质不存在的时候其值为 $\lambda_i = 0$ ，那么其化学势就是负无穷大(想来是因为化学势经常出现在  $\exp$  上，因此只有负无穷大的时候这项  $\exp$  才是 0)
- b)  $\lambda_i$ 是无量纲的
- c) 可以像传统的活度一样(什么叫传统的活度?)被处理-数学上，但是又与辅助参考状态无关

对于溶液中的溶质(solute – 和上面的**离子或中性粒子有很严格的差异吗?**)， $\lambda_i$ 可以进一步分解为

$$\lambda_i = m_i \gamma_i \lambda_i^\theta \quad (2.15)$$

上式中 $m_i$ 是 **molality**，用溶质(solute)的量(mol)除以溶剂(solvent)的质量。 $\gamma_i$ 是摩尔活度系数 (**molal activity coefficient**，无量纲)， $\lambda_i^\theta$ 是一个比例常数，与组分和电势无关，但是与溶质分子和溶剂都有关，并取决于温度和压力。

有时候也会使用另外的 concentration scale (浓度量度, 这里应该指 molality 和 molarity)但是对应的活度系数和常数也得相应地变化, 以保持 $\lambda_i$ 的一致。比如当使用 **molarity**, 也就是浓度 $c_i$ , 用溶质(solute)的量(mol)除以溶液(solution) 的体积时, 绝对活度表示为:

$$\lambda_i = c_i f_i a_i^\theta \quad (2.16)$$

上式中 $f_i$ 是 **molar** activity coefficient (也是个摩尔活度系数但是和 $\gamma_i$ 差了一个字母!)  $a_i^\theta$ 是一个比例系数, 与 $\lambda_i^\theta$ 类似。

**Molality** 和 **molarity** 之间的关系为:

$$m_i = \frac{c_i}{\rho - \sum_{j \neq 0} c_j M_j} = \frac{c_i}{c_0 M_0} \quad (2.17)$$

$\rho$ 是溶液(solution)的密度(g/cm<sup>3</sup>),  $M_j$ 是物质 j 的摩尔质量(g/mol). 上式中的求和不包括 solvent, solvent 对应下标为 0, 所以说  $j \neq 0$

式(2.17)中的各种单位的一致可以是:  $m_i$  in mol/g;  $c_i$  in mol/cm<sup>3</sup>.

上式第一个等号乘以溶液(solution)的体积就会变得很容易理解

下面对 **molality** 和 **Molarity** 的优缺点进行讨论:

- **molality** 可能在溶液物理化学的实验者中很流行, 因为它可以直接从溶液中组分的质量计算出来, 而无需单独确定密度。
- **Molarity** 则在研究溶液中的物质输运时很方便
- 如果只有纯的熔融盐没有溶剂, 那么 **molality** 就是无穷大
- **Molarity** 在多物质系统的 Gibbs-Duhem 方程中很不方便(为啥?) → 此时可以考虑使用摩尔分数(不同物质之间 mol 数的比, 但是这时候需要纠结如何处理一个电离的电解液-会电离出 mol 数不同的两种离子); 而质量分数的好处在于只与各组分的质量有关, 与 scale of atomic weights (原子量尺度)无关。而原子量尺度是会改变的, 但... (后面概念越来越多了不想看了。。。)
- 这些浓度量度中, molar concentration (**Molarity**) 是唯一一个当溶液被加热时会改变的量 (大概率因为温度变了体积也变了?)

要定义两个比例系数 $\lambda_i^\theta$ 和 $a_i^\theta$ , 就必须先定义辅助参考状态。辅助参考状态被定义为在无限稀溶液中, 活度系数的特定组合需要接近统一(接近 1?), 也就是: (下面两个也只能是定义式了)

	$\prod_i (\gamma_i)^{v_i} \rightarrow 1 \quad \text{as} \quad \sum_{i \neq 0} m_i \rightarrow 0 \quad (2.18)$
and	
	$\prod_i (f_i)^{v_i} \rightarrow 1 \quad \text{as} \quad \sum_{i \neq 0} c_i \rightarrow 0 \quad (2.19)$

→可以理解为越稀越接近理想状态?

其实都和定义有关。可以考虑 NaCl-水溶液, 定义纯水的“盐度”为 1

特别地，对于任意中性，不电离的粒子，其活度系数接近 1，因为此时所有溶质的浓度接近 0。如果我们认为活度系数 $\gamma_i$ 和 $f_i$ 无量纲，加上绝对活度也无量纲，那么两个比例系数 $\lambda_i^\theta$ ， $a_i^\theta$ 的两个量纲就分别是 $m_i$ 和 $c_i$ 的量纲的倒数。根据式(2.18)和(2.19),我们可以知道两个比例系数之间的关系：

$$\lambda_i^\theta = \rho_0 a_i^\theta \quad (2.20)$$

上式中 $\rho_0$ 是纯溶剂的密度。——因为 $\rho_0 = c_0 M_0$ ，其实就是 $\frac{\lambda_i^\theta}{a_i^\theta} = \frac{c_i}{m_i} = \rho_0$

对于某个离子来说，其绝对活度 $\lambda_i$ 取决于所在相的电势(回顾式(2.14)，与电化学势有关所以与电势有关)，但是 $m_i$ ， $\lambda_i^\theta$ 又与电势无关，所以只能是 $\gamma_i$ 与电势有关。[额这个描述...好不牵强]相应地，另一个活度系数 $f_i$ 也与电势有关。但相反地，Guggenheim 认为 $\gamma_i$ 与电势无关但是 $\lambda_i^\theta$ 与电势有关。这使得我们不得不承认 $\gamma_i$ 在恒电势的条件下与组分有关。但是，再次重申，对于含有不同组分的溶液，未定义过一个恒定的电势状态。

为了对这些活度系数进行进一步的讨论，我们讨论溶液中只有一种溶质 A，其电离为正负离子：

$$m = \frac{m_+}{\nu_+} = \frac{m_-}{\nu_-} \quad \text{or} \quad c = \frac{c_+}{\nu_+} = \frac{c_-}{\nu_-} \quad (2.21)$$

根据式(2.3),A 的化学势(注意中性物质说化学势，因为没有电势)为：

$$\mu_A = \mu_+ \nu_+ + \mu_- \nu_- = \nu_+ RT \ln(m_+ \gamma_+ \lambda_+^\theta) + \nu_- RT \ln(m_- \gamma_- \lambda_-^\theta) \quad (2.22)$$

$$\mu_A = RT \ln[(m_+ \gamma_+ \lambda_+^\theta)^{\nu_+} (m_- \gamma_- \lambda_-^\theta)^{\nu_-}] \quad (2.23)$$

(再次强调上标 $\theta$ 在这里不代表幂次！)

由于 A 是中性的，因此式(2.18)要求当  $m \rightarrow 0$  时(应该是 $m_A$ )活度系数需要满足 $\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-} \rightarrow 1$ 。这样的参考状态使得我们在特定情况下可以确定比例系数的组合：

$$(\lambda_+^\theta)^{\nu_+} (\lambda_-^\theta)^{\nu_-} = \lim_{m \rightarrow 0} \frac{e^{\mu_A/RT}}{m_+^{\nu_+} m_-^{\nu_-}} \quad (2.24)$$

这也可以使得我们在  $m$  不接近 0 的时候通过式(2.23)确定 $\gamma_+^{\nu_+} \gamma_-^{\nu_-}$

上述推导进一步一般化，我们可以得到以下结论，即下面的形式：

$$\prod_i (\lambda_i^\theta)^{\nu_i} \gamma_i^{\nu_i}$$

可以被明确地确定，只要其幂次参数满足 Guggenheim 关系：

$$\sum_i z_i \nu_i = 0$$

辅助参考状态的选择，如式(2.18)确定了一个辅助参考状态（或者叫辅助基准更容易理解），使得我们可以进一步分开确定：

$$\prod_i (\lambda_i^\theta)^{v_i} \text{ 和 } \prod_i \gamma_i^{v_i}$$

就像式（2.24）一样。

这些结论基于这样的事实：对那些中性混合(neutral combinations of ions)的离子而言，其电化学势和绝对活度的组合与电势无关：

$$\prod_i v_i \mu_i \text{ 和 } \prod_i \gamma_i^{v_i}$$

但是另一方面，不同相之间的电化学势之差，以及不同相中 $\lambda_i$ 的比例是 well defined 的(从公式 2.14 出发，电化学势之差也就会转换为绝对活度之比)，但是取决于相的电势。在单相中的绝对值(姑且认为是电化学势的绝对值)，并未被定义，因为主要参考状态(基准)与参考电势无关。相应地，辅助参考状态只涉及 neutral combinations of species. (2.18,2.19, 所有粒子活度系数累乘接近 1) → 因此，从上面的“被明确地确定”的讨论可以看出，从现在的理论框架中，其实我们并不能确定任意单一物质 i 的比例系数 $\lambda_i^\theta$ 。→ 当然这个困境可以通过：在特定温度下指定一个 $\lambda_i^\theta$ 数值。但是，在任何应用中，方程应该被 arranged 成只有累乘(可被确定的)这一项是需要的。

与 molal（分母为溶剂）相关的平均活度系数的定义为： $\gamma_i^{v_i}$

$$\gamma_\pm^v = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \quad (2.25)$$

上式中：

$$v = v_+ + v_- \quad (2.26)$$

上式表明平均活度系数定义很明确，并且与电势无关。这个平均活度系数，才是在 single electrolyte 中被测量和制表的(其实 $\gamma_+$ 和 $\gamma_-$ 是无法单独测量的？)。除此以外被制表的化学热动力学性质还有离子的电化学势 $\mu_i^\theta = RT \ln \lambda_i^\theta$  以及 A 的化学势(这又是一个定义式)：

$$\mu_A^\theta = RT \ln \lambda_A^\theta = v_+ RT \ln \lambda_+^\theta + v_- RT \ln \lambda_-^\theta \quad (2.27)$$

对比(2.27)和(2.22),  $m_+ \gamma_+$  去哪儿了？ $\lambda_+^\theta$ 是绝对活度还是相对活度？相对活度 → 这其实是一个新定义的变量 $\mu_A^\theta$ ，暂时并没有对其进行任何物理上的定义，只是方便后面对 $\mu_A$ 进行分解

把 (2.22)整理以下考虑分离出(2.25)和(2.27)可得：

$$\mu_A = \mu_+ v_+ + \mu_- v_- = v_+ RT \ln(m_+ \gamma_+ \lambda_+^\theta) + v_- RT \ln(m_- \gamma_- \lambda_-^\theta) \quad (2.22)$$

$$\mu_A = v_+ RT \ln(m_+ \gamma_+) + v_+ RT \ln(\lambda_+^\theta) + v_- RT \ln(\lambda_-^\theta) + v_- RT \ln(m_- \gamma_-) \quad \text{推导 1-(1)}$$

$$\mu_A = \mu_A^\theta + v_+ RT \ln(m_+ \gamma_+) + v_- RT \ln(m_- \gamma_-) \quad \text{推导 1-(2)}$$

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^\theta + v_+ RT \ln(mv_+ \gamma_+) + v_- RT \ln(mv_- \gamma_-) \\ &= \mu_A^\theta + v_+ RT \ln(m) + v_- RT \ln(m) + v_+ RT \ln(\gamma_+) + v_- RT \ln(\gamma_-) \\ &\quad + v_+ RT \ln(v_+) + v_- RT \ln(v_-)\end{aligned}\quad \text{推导 1-(3)}$$

$$\mu_A = \mu_A^\theta + v RT \ln(m) + RT \ln \gamma_\pm^v + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-}) \quad \text{推导 1-(4)}$$

$$\mu_A = \mu_A^\theta + v RT \ln(m \gamma_\pm) + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-}) \quad (2.28)$$

划重点，后面 (2.118) 的分解中要考：当然，可以用非电化学方法研究单一电解质溶液的热力学性质，而无需详细考虑其电离成离子的状态。例如，对蒸气压或凝固点的研究就会得到化学势  $\mu_A$  随浓度的变化。事实上，热力学的美妙之处在于，它提供了一个框架来记录一个系统的宏观性质，而并不需要知道其分子层面的状态，只要分子层面上互相之间快速相互平衡。

例如我们把式(2.15)应用于溶质 A，而不去考虑其电离，那么：

$$\mu_A = RT \ln(m \gamma_A \lambda_A^\theta) \quad (2.29)$$

显然，公式(2.28)和(2.29)很不一样，，主要在于没有  $v$ 。另外， $\gamma_A$  和  $\gamma_\pm$  也是不一样的，两者关系可以通过上面一堆公式推出来：

$$\begin{aligned}\mu_A &= \mu_A^\theta + v RT \ln(m \gamma_\pm) + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-}) \\ &= RT \ln \lambda_A^\theta + v RT \ln(m \gamma_\pm) + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-})\end{aligned}\quad \text{推导 2-(1)}$$

由(2.29):

$$\mu_A = RT \ln(m \gamma_A \lambda_A^\theta) = RT \ln(m \gamma_A) + RT \ln \lambda_A^\theta \quad \text{推导 2-(2)}$$

对比删去  $RT \ln \lambda_A^\theta$ ，得到：

$$v RT \ln(m \gamma_\pm) + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-}) = RT \ln(m \gamma_A) \quad \text{推导 2-(3)}$$

所以：

$$RT \ln(m \gamma_\pm)^v + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-}) = RT \ln(m \gamma_A) \quad \text{推导 2-(4)}$$

$$(m \gamma_\pm)^v \cdot (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) = m \gamma_A \quad \text{推导 2-(5)}$$

$$\gamma_A = m^{v-1} \gamma_\pm^v (v_+^{v_+} v_-^{v_-}) \quad (2.30)$$

上面讨论了与 molal（分母为溶剂）相关的平均活度系数，相应地我们也可以定义与 molar（分母为溶液）有关的平均活度系数：

$$f_\pm^v = f_+^{v_+} f_-^{v_-} \quad (2.31)$$

与(2.28)类似的也可以表示  $\mu_A$  为：(下式第二个等号需要利用(2.20))

$$\begin{aligned}
\mu_A &= \mu_+ v_+ + \mu_- v_- = v_+ RT \ln(c_+ f_+ a_+^\theta) + v_- RT \ln(c_- f_- a_-^\theta) \\
&= v_+ RT \ln(c_+ f_+ \lambda_+^\theta / \rho_0) + v_- RT \ln(c_- f_- \lambda_-^\theta / \rho_0) \\
&= v_+ RT \ln(\lambda_+^\theta) + v_- RT \ln(\lambda_-^\theta) + v_+ RT \ln(c v_+ f_+ / \rho_0) \\
&\quad + v_- RT \ln(c v_- f_- / \rho_0) \\
&= \mu_A^\theta + v_+ RT \ln(c f_+ / \rho_0) + v_- RT \ln(c f_- / \rho_0) + v_+ RT \ln v_+ \\
&\quad + v_- RT \ln v_- = \mu_A^\theta + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-}) + RT \ln \left[ \left( \frac{c f_+}{\rho_0} \right)^{v_+} \cdot \left( \frac{c f_-}{\rho_0} \right)^{v_-} \right] = \\
&= \mu_A^\theta + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-}) + RT \ln \left( \frac{c f_\pm}{\rho_0} \right)^v
\end{aligned} \tag{推导 3-(1)}$$

$$\begin{aligned}
\mu_A &= RT \ln c f_A a_A^\theta = RT \ln \lambda_A^\theta + v RT \ln(c f_\pm / \rho_0) + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-}) \\
&= \mu_A^\theta + v RT \ln(c f_\pm / \rho_0) + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-})
\end{aligned} \tag{2.32}$$

这两个平均活度系数之间的关系为：

$$m \gamma_\pm = c f_\pm / \rho_0 \tag{推导 4-(1)}$$

$$\frac{c}{c_0 M_0} \gamma_\pm = c f_\pm / \rho_0 \tag{推导 4-(2)}$$

$$f_\pm = \frac{\rho_0 \gamma_\pm}{c_0 M_0} \tag{2.33}$$

$\rho_0$  is the density of the pure solvent.

## 盐化学电势梯度( $\nabla \mu_e$ )与浓度梯度( $\nabla c$ )的关系

有了上一节众多公式的铺垫，我们可以开始一些推导，下面的公式编号承接上上节。在恒温恒压的条件下，可以假设盐(对锂离子电池而言为LiPF<sub>6</sub>)的电化学势仅仅是浓度  $c$  的函数，因此：

$$\nabla \mu_e = \frac{\partial \mu_e}{\partial c} \nabla c \tag{34}$$

下面求解  $\frac{\partial \mu_e}{\partial c}$  的表达式。根据链式法则：

$$\frac{\partial \mu_e}{\partial c} = \frac{\partial \mu_e}{\partial \ln m} \cdot \frac{\partial \ln m}{\partial c} \tag{35}$$

其中的  $m$  是质量摩尔浓度，见上节定义。

由上节的式(2.27), (2.28)可知：

$$\mu_e = RT \ln \lambda_e^\theta + v RT \ln(m \gamma_\pm) + RT \ln(v_+^{v_+} v_-^{v_-}) \tag{36}$$

上式中  $\gamma_\pm$  是与质量摩尔浓度  $m$  对应的平均活度系数。 $\lambda_e^\theta$  只是一个比例系数，与  $m$  无关；而电离数  $v_+$  和  $v_-$  也和  $m$  无关，因此：

$$\frac{\partial \mu_e}{\partial \ln m} = \frac{\partial v RT (\ln m + \ln \gamma_\pm)}{\partial \ln m} = v RT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_\pm}{\partial \ln m} \right) \tag{37}$$

下面我们关注公式(35)中的  $\frac{\partial \ln m}{\partial c}$ 。根据公式(2.17)：

$$m_i = \frac{c_i}{\rho - \sum_{j \neq 0} c_j M_j} = \frac{c_i}{c_0 M_0} \quad (38)$$

因此:

$$m = \frac{m_+}{v_+} = \frac{c_+}{v_+ c_0 M_0} = \frac{c}{c_0 M_0} \quad (39)$$

$$\ln m = \ln c - \ln c_0 - \ln M_0 \quad (40)$$

$$\frac{\partial \ln m}{\partial c} = \frac{1}{c} - \frac{\partial \ln c_0}{\partial c} = \frac{1}{c} \left( 1 - \frac{\partial \ln c_0}{\frac{1}{c} \cdot \partial c} \right) = \frac{1}{c} \left( 1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) \quad (41)$$

将式(37), (41)代入式(35):

$$\frac{\partial \mu_e}{\partial c} = vRT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m} \right) \frac{1}{c} \left( 1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) \quad (42)$$

再代入式(34):

$$\nabla \mu_e = \frac{vRT}{c} \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m} \right) \left( 1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) \nabla c \quad (43)$$

此外, 上节提到了两个活度系数, 分别是与质量摩尔浓度 $m$ 对应的 $\gamma_{\pm}$ 和与摩尔浓度 $c$ 对应的 $f_{\pm}$ , 因此式(43)也能用 $f_{\pm}$ 替换 $\gamma_{\pm}$ , 根据式(2.32):

$$f_{\pm} = \frac{\rho_0 \gamma_{\pm}}{c_0 M_0} \quad (44)$$

各参数定义参考上节。因此:

$$\ln f_{\pm} = \ln \rho_0 + \ln \gamma_{\pm} - \ln c_0 - \ln M_0 \quad (45)$$

$$\frac{\partial \ln m}{\partial \ln c} = 1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} 1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c} &= 1 + \frac{\partial (\ln \gamma_{\pm} - \ln c_0)}{\partial \ln c} = 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln c} - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \\ &= 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m} \cdot \frac{\partial \ln m}{\partial \ln c} - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} = \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m} \left( 1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) + 1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \\ &= \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m} \right) \cdot \left( 1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) \end{aligned} \quad (47)$$

有了式(43)之后, 我们回头写一下式(31):

$$\vec{N}_+ = \frac{v_+ c_T}{RT} \cdot \left( \frac{\mathfrak{D}}{v} \right) \cdot \left( -\frac{c}{c_0} \vec{\nabla} \mu_e \right) + t_+^0 \cdot \frac{\vec{l}}{z_+ F} + v_+ c \vec{\nabla}_0 \quad (31)$$

将式(43)代入(31):

$$\begin{aligned}
\vec{N}_+ &= -\frac{v_+}{vRT} \cdot \frac{cc_T}{c_0} \mathfrak{D} \cdot \frac{vRT}{c} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m}\right) \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c}\right) \nabla c + t_+^0 \cdot \frac{\vec{i}}{z_+ F} \\
&\quad + v_+ c \vec{\nabla}_0 = \\
&= -v_+ \cdot \frac{c_T}{c_0} \mathfrak{D} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m}\right) \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c}\right) \nabla c + t_+^0 \cdot \frac{\vec{i}}{z_+ F} \\
&\quad + v_+ c \vec{\nabla}_0
\end{aligned} \tag{48}$$

我们定义 Fickian 扩散系数为：

$$D = \mathfrak{D} \frac{c_T}{c_0} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_{\pm}}{\partial \ln m}\right) \tag{49}$$

则式(48)变为：

$$\vec{N}_+ = -v_+ \cdot D \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c}\right) \nabla c + t_+^0 \cdot \frac{\vec{i}}{z_+ F} + v_+ c \vec{\nabla}_0 \tag{50}$$

上式(49)对应《Electrochemical System》书中的公式(12.12)，式(43)和式(49)结合可以得到书中公式(12.13)：

$$\frac{\mathfrak{D}}{vRT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e = D \left(1 - \frac{d \ln c_0}{d \ln c}\right) \nabla c \tag{51}$$

最后，我们还需要注意式(50)是针对均匀材料的，要在多孔电极中使用还需要加上孔隙率的影响：

$$\vec{N}_+ = -v_+ \cdot \varepsilon D \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c}\right) \nabla c + t_+^0 \cdot \frac{\vec{i}}{z_+ F} + v_+ c \vec{\nabla}_0 \tag{52}$$

### 液相质量守恒方程的推导

经过上述推导我们现在已经拥有了以下公式(先不考虑固相电流，将液相电流 $\vec{i}_2$ 记为 $\vec{i}$ )：

$$\frac{\partial \varepsilon c_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{N}_i - \frac{s_i \nabla \cdot \vec{i}}{nF} \tag{12}$$

$$\vec{N}_+ = -v_+ \cdot \varepsilon D \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c}\right) \nabla c + t_+^0 \cdot \frac{\vec{i}}{z_+ F} + v_+ c \vec{\nabla}_0 \tag{52}$$

将式(52)代入(12)：

$$\frac{\partial \varepsilon c_+}{\partial t} = -\nabla \cdot \left( -v_+ \cdot \varepsilon D \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c}\right) \nabla c + t_+^0 \cdot \frac{\vec{i}}{z_+ F} + v_+ c \vec{\nabla}_0 \right) - \frac{s_i \nabla \cdot \vec{i}}{nF} \tag{推导 5-(1)}$$

$$\frac{\partial v_+ \varepsilon c}{\partial t} + \nabla \cdot (v_+ c \vec{\nabla}_0) = \nabla \cdot \left( \varepsilon v_+ D \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c}\right) \nabla c \right) - \nabla \cdot \left( \frac{\vec{i} t_+^0}{z_+ F} \right) - \frac{s_i \nabla \cdot \vec{i}}{nF} \tag{推导 5-(2)}$$

$$\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t} + \nabla \cdot (c \vec{\nabla}_0) = \nabla \cdot \left( \varepsilon D \left(1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c}\right) \nabla c \right) - \nabla \cdot \left( \frac{\vec{i} t_+^0}{z_+ v_+ F} \right) - \frac{s_i \nabla \cdot \vec{i}}{n v_+ F} \tag{推导 5-(3)}$$

Among which:



$$\nabla \cdot \left( \frac{\vec{l}t_+^0}{z_+v_+F} \right) = \frac{\nabla \cdot \vec{l}}{z_+v_+F} t_+^0 + \frac{\vec{l} \cdot \nabla t_+^0}{z_+v_+F} \quad \text{推导 5-(4)}$$

$$\begin{aligned} -\nabla \cdot \left( \frac{\vec{l}t_+^0}{z_+v_+F} \right) - \frac{s_i \nabla \cdot \vec{l}}{nv_+F} &= -\frac{\nabla \cdot \vec{l}}{z_+v_+F} t_+^0 - \frac{\vec{l} \cdot \nabla t_+^0}{z_+v_+F} - \frac{s_i \nabla \cdot \vec{l}}{nv_+F} \\ &= -\frac{\vec{l} \cdot \nabla t_+^0}{z_+v_+F} - \left( \frac{s_+}{n} + \frac{t_+^0}{z_+} \right) \frac{\nabla \cdot \vec{l}}{v_+F} \end{aligned} \quad \text{推导 5-(5)}$$

根据公式(11):

$$-\frac{naj_{+n}}{s_+v_+} = \frac{\nabla \cdot \vec{l}}{v_+F} \quad \text{推导 5-(6)}$$

代入推导 5-(5):

$$\begin{aligned} -\nabla \cdot \left( \frac{\vec{l}t_+^0}{z_+v_+F} \right) - \frac{s_i \nabla \cdot \vec{l}}{nv_+F} &= -\frac{\nabla \cdot \vec{l}}{z_+v_+F} t_+^0 - \frac{\vec{l} \cdot \nabla t_+^0}{z_+v_+F} - \frac{s_i \nabla \cdot \vec{l}}{nv_+F} \\ &= -\frac{\vec{l} \cdot \nabla t_+^0}{z_+v_+F} + \left( 1 + \frac{n}{s_+} \frac{t_+^0}{z_+} \right) \frac{aj_{+n}}{v_+} \end{aligned} \quad \text{推导 5-(7)}$$

进一步代入推导 5-(3)

$$\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t} + \nabla \cdot (c \vec{v}_0) = \nabla \cdot \left( \varepsilon D \left( 1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) \nabla c \right) - \frac{\vec{l} \cdot \nabla t_+^0}{z_+v_+F} + \left( 1 + \frac{n}{s_+} \frac{t_+^0}{z_+} \right) \frac{aj_{+n}}{v_+} \quad (53)$$

式(53)已经比较接近常见文献中的形式了，其适用于多孔电极，浓溶液，二元电解液，有源的情况。下面可以对其进行进一步简化，如针对锂离子电池的嵌锂反应，将 $s_+ = -1$ ;  $n = 1$ ;  $z_+ = 1$ ;  $v_+ = 1$ 代入得到:

$$\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t} + \nabla \cdot (c \vec{v}_0) = \nabla \cdot \left( \varepsilon D \left( 1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) \nabla c \right) - \frac{\vec{l} \cdot \nabla t_+^0}{F} + (1 - t_+^0)aj_{+n} \quad (54)$$

加入阳离子迁移数为常数，并且忽略对流项，则:

$$\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t} = \nabla \cdot \left( \varepsilon D \left( 1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \right) \nabla c \right) + (1 - t_+^0)aj_{+n} \quad (55)$$

公式(55)就是现在比较常见的表达式了，如果进一步放宽到稀溶液，那么盐浓度  $c$  相对溶剂浓度  $c_0$  就很小，则  $1 - \frac{\partial \ln c_0}{\partial \ln c} \approx 1$ ，则还可以进一步简化为:

$$\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla c) + (1 - t_+^0)aj_{+n} \quad (56)$$

再次强调，上式中的 $j_{+n}$ 是锂离子的孔壁流量，单位是  $\text{mol/m}^2/\text{s}$ ，然而现在很多论文喜欢用  $j$  代表电流密度( $\text{A/m}^2/\text{s}$ )，此时则需要除以  $F$ :

$$\frac{\partial \varepsilon c}{\partial t} = \nabla \cdot (\varepsilon D \nabla c) + \frac{(1 - t_+^0)aj}{F} \quad (57)$$

## 液相电流电压关系的推导

很多论文，包括前文，都把下面这个方程叫做电荷守恒方程，其实并不是特别准确，电荷守恒的含义应该长 $\nabla \cdot \vec{i} = 0$ ，因此论文[2]将其称作 MacInnes equation，也有叫 modified Ohmic's law.

在正式推导之前需要再次强调一下电解液中电压 $\phi$ 的定义， $\phi$ 在 Newman 的书中有叫 electrostatic potential，似乎与前面提到的电解液中各种电势，化学势有点格格不入。为了保证引入的电势能够被测量，让我们首先使用溶液中某一点上一个合适的参比电极的电势 $\phi$ ，相对于溶液中固定点上一个相似的参比电极。这里我们指的是一个实际的电极，而不是一个参比半电池，通过一个充满电解液的毛细管连接到问题的点。当然，电极平衡必须包括阴离子或阳离子，可能还包括溶剂。由于该参比电极是可以假设的，对锂离子电池而言如果假设为锂电极，那么该参比电极与脱嵌锂反应的电极反应形式就是一样的。

注意，下面的推导很大程度上借鉴了 Plett 的书《Battery management systems, Volume I: Battery modeling》[4].

为了保证一定的一般性，我们先从二元电解液的下述电极反应出发：



上式对应 Newman 书中的式(12.20)。

上述反应中由于电子的 Gibbs 自由能必须等于反应物的 Gibbs 自由能，则：

$$s_- \nabla \bar{\mu}_- + s_+ \nabla \bar{\mu}_+ + s_0 \nabla \bar{\mu}_0 = -n F \nabla \phi \quad (59)$$

上式对应 Newman 书中的式(12.20)。由 Gibbs-Duhem 方程，在恒温恒压下：

$$c_- \nabla \bar{\mu}_- + c_+ \nabla \bar{\mu}_+ + c_0 \nabla \bar{\mu}_0 = 0 \quad (60)$$

基于反应中的电荷平衡：

$$s_- z_- + s_+ z_+ = -n \quad (61)$$

基于公式(60)消去(59)中的 $\bar{\mu}_0$ ：

$$\nabla \bar{\mu}_0 = -\frac{1}{c_0} (c_- \nabla \bar{\mu}_- + c_+ \nabla \bar{\mu}_+) = -\frac{c}{c_0} (v_- \nabla \bar{\mu}_- + v_+ \nabla \bar{\mu}_+) = -\frac{c}{c_0} \nabla \mu_e \quad (62)$$

$$s_- \nabla \bar{\mu}_- + s_+ \nabla \bar{\mu}_+ - s_0 \frac{c}{c_0} \nabla \mu_e = -n F \nabla \phi \quad (63)$$

Based on (61), further eliminate  $\bar{\mu}_+$  (change to use  $\mu_e$ ) in (59):

$$s_- = \frac{-n - s_+ z_+}{z_-} = -\frac{n}{z_-} - \frac{s_+ z_+}{z_-} = -\frac{n}{z_-} + \frac{s_+}{v_+} v_- \quad (64)$$

$$\begin{aligned} s_- \nabla \bar{\mu}_- + s_+ \nabla \bar{\mu}_+ &= \left( -\frac{n}{z_-} + \frac{s_+}{v_+} v_- \right) \nabla \bar{\mu}_- + s_+ \nabla \bar{\mu}_+ \\ &= \frac{s_+}{v_+} v_- \nabla \bar{\mu}_- + s_+ \nabla \bar{\mu}_+ - \frac{n}{z_-} \nabla \bar{\mu}_- \\ &= \frac{s_+}{v_+} (v_- \nabla \bar{\mu}_- + v_+ \nabla \bar{\mu}_+) - \frac{n}{z_-} \nabla \bar{\mu}_- = \frac{s_+}{v_+} \nabla \mu_e - \frac{n}{z_-} \nabla \bar{\mu}_- \end{aligned} \quad (65)$$

$$\frac{s_+}{v_+} \nabla \mu_e - \frac{n}{z_-} \nabla \bar{\mu}_- - s_0 \frac{c}{c_0} \nabla \mu_e = \left( \frac{s_+}{n v_+} - \frac{s_0 c}{n c_0} \right) \nabla \mu_e - \frac{1}{z_-} \nabla \bar{\mu}_- = -n F \nabla \phi \quad (66)$$

进一步的目标就是消除表达式中的 $\frac{1}{z_-} \nabla \bar{\mu}_-$

根据公式(16)和(31)有：

$$\vec{N}_+ = c_+ \vec{v}_+ = -\frac{v_+ \mathfrak{D}}{vRT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e + \frac{\vec{t}_+^0}{z_+ F} + c_+ \vec{v}_0 \quad (67)$$

$$\vec{N}_- = c_- \vec{v}_- = -\frac{v_- \mathfrak{D}}{vRT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e + \frac{\vec{t}_-^0}{z_- F} + c_- \vec{v}_0 \quad (68)$$

$$c_i \nabla \mu_i = \sum_j K_{ij} (\vec{v}_j - \vec{v}_i) = RT \sum_j \frac{c_i c_j}{c_T \mathfrak{D}_{ij}} (\vec{v}_j - \vec{v}_i) \quad (69)$$

其中  $t_+^0 + t_-^0 = 1$ .

公式(69)对阴离子：

$$c_- \nabla \bar{\mu}_- = RT \sum_j \frac{c_- c_j}{c_T \mathfrak{D}_{-j}} (\vec{v}_j - \vec{v}_-) = RT \left( \frac{c_- c_0}{c_T \mathfrak{D}_{-0}} (\vec{v}_0 - \vec{v}_-) + \frac{c_- c_+}{c_T \mathfrak{D}_{-+}} (\vec{v}_+ - \vec{v}_-) \right) \quad (70)$$

根据式(67),(68)：

$$\vec{v}_+ - \vec{v}_0 = -\frac{v_+ \mathfrak{D}}{vRT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e / c_+ + \frac{\vec{t}_+^0}{z_+ c_+ F} \quad (71)$$

$$\vec{v}_- - \vec{v}_0 = -\frac{v_- \mathfrak{D}}{vRT} \frac{c_T}{c_0} c \nabla \mu_e / c_- + \frac{\vec{t}_-^0}{z_- c_- F} \quad (72)$$

式(71),(72)右侧第一项是相同的，因此两式相减得到：

$$\vec{v}_+ - \vec{v}_- = \frac{\vec{t}}{F} \left( \frac{t_+^0}{z_+ c_+} - \frac{t_-^0}{z_- c_-} \right) = \frac{\vec{t}}{F} \left( \frac{t_+^0}{z_+ c_+} + \frac{t_-^0}{z_+ c_+} \right) = \frac{\vec{t}}{z_+ c_+ F} \quad (73)$$

将式(73)和(72)代入式(70)：

$$\begin{aligned} \frac{1}{z_-} \nabla \bar{\mu}_- &= \frac{1}{z_- c_-} c_- \nabla \bar{\mu}_- = \frac{RT}{z_- c_-} \left( \frac{c_- c_0}{c_T \mathfrak{D}_{-0}} (\vec{v}_0 - \vec{v}_-) + \frac{c_- c_+}{c_T \mathfrak{D}_{-+}} (\vec{v}_+ - \vec{v}_-) \right) \\ &= \frac{RT}{z_- c_-} \cdot \frac{c_- c_0}{c_T \mathfrak{D}_{-0}} \left( \frac{\mathfrak{D}}{vRT} \frac{c_T}{c_0} \nabla \mu_e - \frac{\vec{t}_-^0}{z_- c_- F} \right) + \frac{RT}{z_- c_-} \cdot \frac{c_- c_+}{c_T \mathfrak{D}_{-+}} \left( \frac{\vec{t}}{z_+ c_+ F} \right) \\ &= \frac{1}{z_- \mathfrak{D}_{0-}} \cdot \frac{\mathfrak{D}}{v} \nabla \mu_e + \frac{RT}{z_-} \cdot \frac{1}{c_T \mathfrak{D}_{-+}} \left( \frac{\vec{t}}{z_+ F} \right) - \frac{RT}{z_- c_-} \cdot \frac{c_0}{c_T \mathfrak{D}_{-0}} \cdot \frac{\vec{t}_-^0}{z_- F} \\ &= \frac{1}{z_- \mathfrak{D}_{0-}} \cdot \frac{\mathfrak{D}}{v} \nabla \mu_e + \frac{RT}{z_-} \cdot \frac{1}{c_T \mathfrak{D}_{-+}} \left( \frac{\vec{t}}{z_+ F} \right) + \frac{RT}{z_+ c_+} \cdot \frac{c_0}{c_T \mathfrak{D}_{-0}} \cdot \frac{\vec{t}_-^0}{z_- F} \\ &= \frac{1}{z_- \mathfrak{D}_{0-}} \cdot \frac{\mathfrak{D}}{v} \nabla \mu_e + \frac{RT}{c_T z_+ z_- F} \cdot \frac{1}{\mathfrak{D}_{-+}} \vec{t} + \frac{RT}{c_T z_+ z_- F} \cdot \frac{c_0 t_-^0}{c_+ \mathfrak{D}_{-0}} \cdot \vec{t} \\ &= \frac{1}{z_- \mathfrak{D}_{0-}} \cdot \frac{\mathfrak{D}}{v} \nabla \mu_e + \frac{-RT}{c_T z_- z_+ F^2} \left( \frac{1}{\mathfrak{D}_{+-}} + \frac{c_0 t_-^0}{c_+ \mathfrak{D}_{0-}} \right) \cdot (-F \vec{t}) \\ &= \frac{1}{z_- \mathfrak{D}_{0-}} \cdot \frac{\mathfrak{D}}{v} \nabla \mu_e - \frac{F}{\kappa} \vec{t} \end{aligned} \quad (74)$$

定义电导率 $\kappa$ 为：

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{-RT}{c_T z_- z_+ F^2} \left( \frac{1}{\mathfrak{D}_{+-}} + \frac{c_0 t_-^0}{c_+ \mathfrak{D}_{0-}} \right) \quad (75)$$

由于(这一步有点强凑出来的意思)：

$$\begin{aligned}
\frac{1}{z_- \mathfrak{D}_{0-}} \cdot \frac{\mathfrak{D}}{v} &= \frac{1}{z_- \mathfrak{D}_{0-}} \cdot \frac{1}{v_+ + v_-} \cdot \frac{\mathfrak{D}_{0+} \mathfrak{D}_{0-} (z_+ - z_-)}{z_+ \mathfrak{D}_{0+} - z_- \mathfrak{D}_{0-}} = \frac{1}{z_-} \cdot \frac{1}{v_+ + v_-} \cdot \frac{\mathfrak{D}_{0+} (z_+ - z_-)}{z_+ \mathfrak{D}_{0+} - z_- \mathfrak{D}_{0-}} \\
&= \frac{1}{z_- v_+ + z_- v_-} \cdot \frac{\mathfrak{D}_{0+} (z_+ - z_-)}{z_+ \mathfrak{D}_{0+} - z_- \mathfrak{D}_{0-}} \\
&= \frac{1}{z_- v_+ - z_+ v_+} \cdot \frac{\mathfrak{D}_{0+} (z_+ - z_-)}{z_+ \mathfrak{D}_{0+} - z_- \mathfrak{D}_{0-}} = - \frac{\mathfrak{D}_{0+}}{z_+ \mathfrak{D}_{0+} - z_- \mathfrak{D}_{0-}} \frac{1}{v_+} \\
&= - \frac{z_+ \mathfrak{D}_{0+}}{z_+ \mathfrak{D}_{0+} - z_- \mathfrak{D}_{0-}} \cdot \frac{1}{v_+ z_+} = - \frac{t_+^0}{v_+ z_+}
\end{aligned} \tag{76}$$

将(76)代入(74)得到:

$$\frac{1}{z_-} \nabla \bar{\mu}_- = - \frac{t_+^0}{v_+ z_+} \nabla \mu_e - \frac{F}{\kappa} \vec{i} \tag{77}$$

式(77)对应 Newman 书中的(12.22)。将式(77)代入式(66):

$$\left( \frac{s_+}{n v_+} + \frac{t_+^0}{v_+ z_+} - \frac{s_0 c}{n c_0} \right) \nabla \mu_e + \frac{F}{\kappa} \vec{i} = -F \nabla \phi \tag{78}$$

$$\frac{\kappa}{F} \left( \frac{s_+}{n v_+} + \frac{t_+^0}{v_+ z_+} - \frac{s_0 c}{n c_0} \right) \nabla \mu_e + \vec{i} = -\kappa \nabla \phi \tag{79}$$

$$\vec{i} = -\kappa \nabla \phi - \frac{\kappa}{F} \left( \frac{s_+}{n v_+} + \frac{t_+^0}{v_+ z_+} - \frac{s_0 c}{n c_0} \right) \nabla \mu_e \tag{80}$$

式(80)对应 Newman 书中的(12.27)。

利用公式(51)有:

$$\frac{1}{vRT} c \nabla \mu_e = \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c} \right) \nabla c \tag{81}$$

$$\nabla \mu_e = vRT \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c} \right) \nabla \ln c \tag{82}$$

将式(82)代入(80):

$$\vec{i} = -\kappa \nabla \phi - \frac{\kappa vRT}{F} \left( \frac{s_+}{n v_+} + \frac{t_+^0}{v_+ z_+} - \frac{s_0 c}{n c_0} \right) \cdot \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c} \right) \cdot \nabla \ln c \tag{83}$$

针对锂离子电池有:  $s_+ = -1, s_- = 0, s_0 = 0, n=1, v_+ = v_- = 1 \rightarrow v = v_+ + v_- = 2$

因此:

$$\nabla \cdot \vec{i} = \nabla \cdot \left( -\kappa \nabla \phi - \frac{2\kappa RT}{F} (t_+^0 - 1) \cdot \left( 1 + \frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c} \right) \cdot \nabla \ln c \right) = 0 \tag{84}$$

进一步, 如果假设稀溶液, 则  $\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c} = 0$ , 进一步简化为:

$$\nabla \cdot \vec{i} = \nabla \cdot \left( -\kappa \nabla \phi - \frac{2\kappa RT}{F} (t_+^0 - 1) \cdot \nabla \ln c \right) = 0 \tag{85}$$

这个表达式就和现在很多文献中的一样了。

## 参考文献

[1] Newman, W. Tiedemann, Porous-electrode theory with battery applications, AIChE J. 21 (1975) 25 - 41.

[2] Bizeray, A. M.; Howey, D. A.; Monroe, C. W. Resolving a Discrepancy in Diffusion Potentials, with a Case Study for Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 2016, 163 (8), E223-E229, Article. DOI: 10.1149/2.0451608jes.

[3] Newman, John, and Nitash P. Balsara. *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons, 2021.

[4] Plett, Gregory L. *Battery management systems, Volume I: Battery modeling*. Vol. 1. Artech House, 2015.