

高等教育规划教材

卓越工程师教育培养计划系列教材

卓越

ZHUOYUE GONGCHENGSHI  
JIAOYU PEIYANG JIHUA XILIE JIAOCAI

# 现代化学电源

孙克宁 王振华 孙旺◎等编

XIANDAI HUAXUE DIANYUAN



化学工业出版社

高等教育规划教材

卓越 工程师教育培养计划系列教材

# 现代化学电源

孙克宁 王振华 孙旺◎等编



化学工业出版社

·北京·

化学电源又称电池,是一种把化学能直接转化成电能的装置,是现代社会发展和人类生活的必需品。《现代化学电源》主要从现代应用和发展速度较快的化学电源来分类介绍电池的组成、工作原理、材料发展及应用领域等。涉及化学电源的定义、组成、基本概念、性能参数和发展简史,并按照组成化学电源的元素分类分别介绍了锌电池、镍氢电池、铅酸电池、锂电池、锂离子电池和液流电池,还讲解了燃料电池,包括碱性燃料电池、直接醇类燃料电池和固体氧化物燃料电池等,对各类燃料电池基本原理、关键部件和应用领域分别进行了介绍。本书内容多取自国内外的最近报道和作者研究组的最新研究成果,实效性强,对于推动我国现代化学电源领域人才的培养、开展相关领域的研究工作具有很好的指导作用。

《现代化学电源》可作为高等院校能源化学工程、化学工程与工艺、应用化学及其相关专业的教材,也可作为电化学、电池材料、新能源等领域科技人员的学习参考用书。

# 现代化学电源

孙克宁 王振华 孙旺等编

## 图书在版编目(CIP)数据

现代化学电源/孙克宁,王振华,孙旺等编. —北京:化学工业出版社,2017.9

高等教育规划教材

卓越工程师教育培养计划系列教材

ISBN 978-7-122-30066-9

I. ①现… II. ①孙…②王…③孙… III. ①化学电源-高等学校-教材 IV. ①TM911

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第154138号

责任编辑:杜进祥 徐雅妮

责任校对:吴静

文字编辑:孙凤英

装帧设计:关飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张17 $\frac{1}{4}$  字数434千字 2017年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址:<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:45.00元

版权所有 违者必究

# 前言

能源化学工程 (Energy Chemical Engineering) 是教育部批准的 2011 年新增专业。北京理工大学是全国首批建立的 10 个能源化学工程专业的高校之一, 2011 年秋季学期开始招收首届本科生。能源化学工程专业培养目标是掌握能源化学工程、电化学工程及催化技术等方面的基础理论和基础知识; 掌握新能源、能量储存与转换的理论基础和化石能源的清洁利用技术, 以及燃料电池系统与氢能利用、电化学功能材料与能源储存转换技术; 了解可再生能源 (太阳能、风能、生物质能、海洋能等) 利用途径; 培养出在新能源的利用和转化领域内专业的经营管理和科研开发的高级技术人才。

本专业主要学习化学电源与物理电源 (燃料电池、锂电池、Ni-H 电池、太阳能电池、生物电池等) 的利用技术; 学习能源材料与能源转换材料 (储能材料、电极材料、光电转换材料等) 的合成和设计; 燃料化学与工程中催化剂、添加剂、高能碳氢燃料等新型燃料或能提高燃料利用效率的技术。《现代化学电源》是多家高校开设的本专业核心课程之一。

化学电源又称电池, 是一种能将化学能直接转变成电能的装置, 它通过化学反应, 消耗某种化学物质, 输出电能。常见的电池大多是化学电源。它在国民经济、科学技术、军事和日常生活方面均获得广泛应用。化学电源在 21 世纪发展迅速, 许多新技术、新方法、新成果不断涌现, 化学电源正逐渐成为推动现代社会发展重要的技术力量和手段。为了及时跟进化学电源的最近进展, 全面介绍现代化学电源的新技术和新成果, 北京理工大学在《现代化学电源工艺学》课程讲义的基础上组织编写了《现代化学电源》教材。本教材资料丰富、内容生动, 配以大量图表和实例, 形象有趣地介绍了电化学电源工艺学的基础知识和应用, 涵盖了其基本概念、实验技能以及应用实例。

本教材是作者团队多年来从事现代化学电源研究工作的总结, 主要从现代应用和发展速度较快的化学电源来分类介绍电池的组成、工作原理、材料发展及应用领域等。本书涉及化学电源的定义、组成、基本概念、性能参数和发展简史, 并按照组成化学电源的元素分类分别介绍了锌电池、镍氢电池、铅酸电池、锂电池、锂离子电池和液流电池, 还讲解了燃料电池, 包括碱性燃料电池、直接醇类燃料电池和固体氧化物燃料电池等, 对各类燃料电池基本原理、关键部件和应用领域分别进行了介绍。本书内容多取自国内外的最近报道, 实效性强, 对于推动我国现代化学电源领域人才的培养、开展相关领域的研究工作具有很好的指导作用。

本教材解决了以前教材要么偏重于基础理论，要么偏重于工程技术的弊端，既完整地介绍电化学的发展脉络及其重要基础知识，同时根据电化学在实际科学研究和工业生产中的应用，把科学基础问题和解决实际问题联系起来，做到基础知识和实际应用，科学研究和工程技术的紧密结合。通过这种编写思路上的改进，本教材可望实现对学生创新能力的提升，把基础教育、科研实践和工程应用集中到讲堂上，提高学生的学习兴趣，激发学生的学习热情，推动学生从被动型输入学习到主动型积极探索的转变。同时也可供科研人员和工程技术人员参考。本书是作者多年来从事现代化学电源研究工作的总结，并对各种化学电源的基本原理、关键材料和最新的发展现状及未来发展方向进行了详细的介绍。

本教材由北京理工大学、哈尔滨工业大学联合编写完成，孙克宁、乔金硕编写第1章，朱晓东编写第2章，乔金硕编写第3章，王振华编写第4章，赵光宇编写第5章，张乃庆编写第6章，孙旺、乐士儒、王芳编写第7章，樊铨编写第8章。孙克宁教授负责全书筹划、编写以及全书统稿。在本教材编写过程中，重庆大学魏子栋教授、华中科技大学王鸣魁教授提供了大力帮助，在此表示衷心感谢！

由于编者水平所限，教材中可能还存在各种疏漏，恳请读者和同仁批评指正！

编者

2017年4月

# 目 录

<b>第1章 现代化学电源概论</b> .....	1
1.1 概述 .....	1
1.1.1 化学电源的产生 .....	1
1.1.2 化学电源的发展 .....	2
1.2 化学电源组成 .....	4
1.2.1 电极类型及构成 .....	5
1.2.2 电解质 .....	6
1.2.3 隔膜 .....	7
1.2.4 外壳和集流体 .....	8
1.3 化学电源类型及应用 .....	8
1.4 化学电源基本概念 .....	9
1.4.1 电池电动势 .....	9
1.4.2 电极电势 .....	11
1.4.3 可逆电池与实际电池 .....	13
1.4.4 电极极化与过电势 .....	14
1.4.5 交换电流密度 .....	16
1.5 化学电源的性能参数 .....	17
1.5.1 电池内阻 .....	17
1.5.2 电池电压 .....	18
1.5.3 容量和比容量 .....	19
1.5.4 能量和比能量 .....	21
1.5.5 功率和比功率 .....	24
1.5.6 自放电 .....	24
1.5.7 使用寿命 .....	25
1.6 多孔电极 .....	26
1.6.1 特点及基本参数 .....	26
1.6.2 气体扩散电极 .....	27
1.7 小结 .....	30
思考题 .....	31

参考文献 .....	31
<b>第2章 锌电池</b> .....	32
2.1 概述 .....	32
2.2 锌-锰干电池 .....	32
2.2.1 概述 .....	32
2.2.2 工作原理 .....	33
2.2.3 电池结构 .....	35
2.2.4 电池组成 .....	36
2.2.5 电池特性 .....	41
2.3 锌-锰碱性电池 .....	45
2.3.1 概述 .....	45
2.3.2 工作原理 .....	45
2.3.3 电池结构 .....	47
2.3.4 电池组成 .....	48
2.3.5 电池特性 .....	50
2.4 锌-银电池 .....	52
2.4.1 概述 .....	52
2.4.2 工作原理 .....	54
2.4.3 电池结构 .....	56
2.4.4 电池组成 .....	56
2.4.5 电池特性 .....	62
2.4.6 自动激活电池 .....	62
2.4.7 新型结构的锌-银电池 .....	64
2.5 锌-空气电池 .....	66
2.5.1 概述 .....	66
2.5.2 工作原理 .....	66
2.5.3 电池组成 .....	67
2.5.4 电池分类、结构与特性 .....	68
2.6 小结 .....	74
思考题 .....	74



参考文献	74	成理论	126
<b>第3章 镍-氢电池</b>	<b>77</b>	4.4.3 正极活性物质反应机理	127
3.1 概述	77	4.5 铅负极	128
3.2 储氢合金材料	77	4.5.1 铅负极的反应机理	128
3.2.1 储氢合金的性质	77	4.5.2 铅负极的钝化	130
3.2.2 储氢合金的分类	78	4.5.3 负极活性物质的收缩与添 加剂	131
3.2.3 储氢合金的制备技术	79	4.6 铅酸蓄电池的电性能	132
3.3 镍-氢电池	80	4.6.1 电动势	132
3.3.1 概述	80	4.6.2 容量	132
3.3.2 工作原理	80	4.6.3 内阻	132
3.3.3 电池结构及特点	82	4.6.4 能量	132
3.3.4 氧化镍电极	84	4.6.5 比能量	132
3.3.5 储氢合金电极	92	4.6.6 寿命	132
3.3.6 电池特性	96	4.6.7 电压与充放电特性	132
3.3.7 MH-Ni 电池的制造工艺	100	4.6.8 容量及其影响因素	133
3.3.8 MH-电池的应用	107	4.6.9 失效模式和循环寿命	135
3.4 高压镍-氢电池	108	4.7 铅酸蓄电池制造工艺原理	137
3.4.1 概述	108	4.7.1 合金制备	137
3.4.2 工作原理	108	4.7.2 板栅的制造	138
3.4.3 电池结构及类型	109	4.7.3 铅粉制造	138
3.4.4 电池性能及应用	111	4.7.4 铅膏的制造	139
3.5 小结	113	4.7.5 生极板制造	139
思考题	114	4.7.6 化成	140
参考文献	114	4.7.7 电池的装配	142
<b>第4章 铅酸电池</b>	<b>116</b>	4.8 小结	143
4.1 概述	116	思考题	143
4.1.1 工作原理	117	参考文献	143
4.1.2 组成	117	<b>第5章 锂电池</b>	<b>145</b>
4.1.3 用途及分类	119	5.1 概述	145
4.1.4 优缺点	119	5.2 锂-碘电池	146
4.2 热力学基础	120	5.3 锂-二氧化锰电池	147
4.3 板栅合金	120	5.3.1 锂-二氧化锰电池简介	147
4.3.1 铅酸蓄电池板栅的作用	120	5.3.2 锂-二氧化锰电池的国内外研究 现状及发展趋势	148
4.3.2 对板栅材料的要求	121	5.3.3 电池结构	148
4.3.3 铅酸蓄电池板栅合金的研究 现状	122	5.4 锂-亚硫酸氯电池	151
4.3.4 铅板栅的腐蚀	125	5.4.1 锂-亚硫酸氯电池简介	151
4.4 二氧化铅正极	126	5.4.2 电池结构	152
4.4.1 二氧化铅的多晶现象	126	5.4.3 锂-亚硫酸氯电池的应用	153
4.4.2 二氧化铅颗粒的凝胶-晶体形		5.5 锂-硫电池	154

5.5.1 锂-硫二次电池简介 .....	154	7.1 概述 .....	202
5.5.2 锂-硫二次电池的飞梭效应及容量衰减机理 .....	155	7.1.1 工作原理 .....	202
5.5.3 锂-硫二次电池研究进展 .....	157	7.1.2 分类及特点 .....	203
5.6 锂-空气电池 .....	159	7.1.3 发展简史 .....	204
5.6.1 锂-空气电池的工作原理 .....	160	7.2 碱性燃料电池 .....	205
5.6.2 锂-空气电池目前所面临的问题 .....	162	7.2.1 工作原理 .....	205
5.6.3 锂-空气电池的研究进展 .....	163	7.2.2 结构和材料 .....	206
5.6.4 锂-空气电池自支撑正极 .....	166	7.2.3 电池特性与应用 .....	208
5.7 锂基热储备电池 .....	169	7.3 磷酸燃料电池 .....	209
5.8 小结 .....	171	7.3.1 工作原理 .....	209
思考题 .....	172	7.3.2 结构和材料 .....	210
参考文献 .....	172	7.3.3 电池特性与应用 .....	212
<b>第6章 锂离子电池</b> .....	<b>174</b>	7.4 熔融碳酸盐燃料电池 .....	213
6.1 锂离子电池简介 .....	174	7.4.1 工作原理 .....	213
6.1.1 锂离子电池的发展历程 .....	174	7.4.2 结构和材料 .....	214
6.1.2 锂离子电池的工作原理 .....	174	7.4.3 电池特性及应用 .....	217
6.1.3 锂离子电池的特点及分类 .....	175	7.5 质子交换膜燃料电池 .....	218
6.1.4 新一代锂离子电池的发展需求 .....	176	7.5.1 工作原理 .....	218
6.2 锂离子电池材料 .....	177	7.5.2 结构和材料 .....	219
6.2.1 正极材料 .....	177	7.5.3 应用 .....	223
6.2.2 负极材料 .....	182	7.6 直接醇类燃料电池 .....	226
6.2.3 隔膜材料 .....	189	7.6.1 工作原理 .....	227
6.2.4 电解液 .....	189	7.6.2 结构和材料 .....	227
6.2.5 固体电解质 .....	190	7.6.3 应用 .....	234
6.3 锂离子电池的结构和设计 .....	191	7.7 固体氧化物燃料电池 .....	235
6.3.1 锂离子电池的结构 .....	191	7.7.1 工作原理 .....	235
6.3.2 锂离子电池的设计 .....	193	7.7.2 结构和材料 .....	236
6.3.3 锂离子电池的安全性 .....	197	7.7.3 电池特性和应用 .....	245
6.4 锂离子电池的开发方向 .....	199	7.8 小结 .....	246
6.4.1 提高锂离子电池的均匀性 .....	199	思考题 .....	247
6.4.2 确保电池产品的安全性 .....	199	参考文献 .....	247
6.4.3 降低价格 .....	200	<b>第8章 液流电池</b> .....	<b>250</b>
6.4.4 开发新的电极材料 .....	200	8.1 概述 .....	250
6.5 本章小结 .....	200	8.1.1 液流电池的工作原理 .....	250
思考题 .....	200	8.1.2 液流电池的结构 .....	251
参考文献 .....	200	8.1.3 液流电池的类型 .....	252
<b>第7章 燃料电池</b> .....	<b>202</b>	8.2 钒液流电池的工作原理 .....	254
		8.2.1 全钒液流电池 .....	254
		8.2.2 钒-溴液流电池 .....	256
		8.3 全钒液流电池的结构 .....	256
		8.3.1 单体电池的结构 .....	257





## 现代化学电源概论

化学电源又称电池，是一种把化学能直接转化成电能的装置，是现代社会发展 and 人类生活的必需品。本书主要从现代应用和发展速度较快的化学电源来分类介绍电池的组成、工作原理、材料发展及应用领域等。

### 1.1 概述

#### 1.1.1 化学电源的产生

1932年，德国考古学者 Konig 在伊拉克巴格达 (Baghdad) 的东部掘出了一种以 Cu 圆筒为正极、铁棒为负极的圆筒形电池，并将电池命名为巴格达电池。根据科学家们的分析推测，这种电池是 2000 年前的古人用来对装饰品电镀金或银。但是化学电源真正进入科学发展史是从 18 世纪末意大利的生理学者伽伐尼 (Galvani) 发现生物电开始。

1780 年伽伐尼在做青蛙解剖时，两手分别拿着不同的金属器械，无意中同时碰在青蛙的大腿上，青蛙腿部的肌肉立刻抽搐了一下，仿佛受到电流的刺激。而只用一种金属器械去触动青蛙，并无此种反应，如图 1-1 所示。伽伐尼认为，出现这种现象是因为动物躯体内部产生的一种电，他称之为“生物电”。伽伐尼经过十多年的实验研究，于 1791 年发表了《论肌肉活动时的电力》。此论文的发表引起了学术界众多物理学家的兴趣。

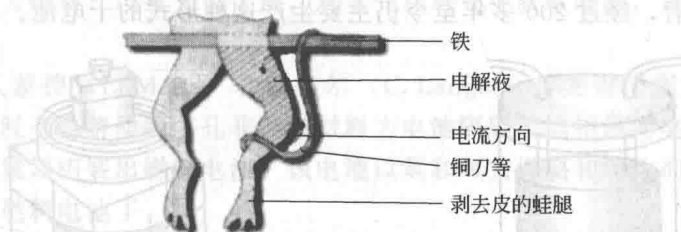


图 1-1 伽伐尼发现青蛙肌肉收缩现象

意大利物理学家伏特在多次实验后认为：伽伐尼的“生物电”之说并不正确，青蛙的肌肉之所以能产生电流，大概是肌肉中某种液体在起作用。伏特在试验中的注意点不在青蛙的神经上，而在两个金属上。1799 年，伏特把一块锌板和一块银板浸在盐水里，发现连接两块金属的导线中有电流通过。于是，他就把许多锌片与银片之间垫上浸透盐水的绒布或纸

片，平叠起来。用手触摸两端时，会感到强烈的电流刺激。伏特用这种方法，以 Cu 为正极、Zn 为负极，用稀硫酸类的电解液成功地制成了世界上第一个电池——“伏特电池”，如图 1-2 所示。该电池的原理与巴格达电池的原理相同，称为伏打电池，或伽伐尼电池，是科技史上最早出现的化学电源，也成为早期电学实验和电报机的电力来源。从此人类真正进入了电的时代。

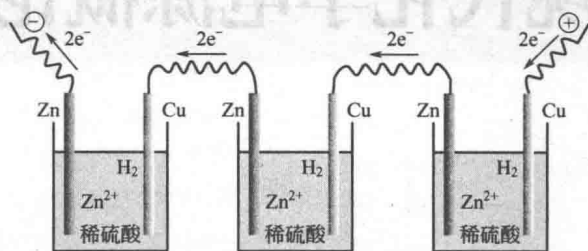


图 1-2 伏特电池

### 1.1.2 化学电源的发展

在伏打电池中，氢在正极的铜表面上析出后，逸散速度较为缓慢，当从外部取得电流时，正极的极化增大，电池的电压也逐渐下降，无法长期使用。1836 年英国的丹尼尔 (Daniel) 对伏打电池进行了改良，设计出了丹尼尔电池。该电池用硫酸酸化的硫酸锌溶液与硫酸铜水溶液替代稀硫酸溶液，以硫酸铜作正极的去极化剂，在其间加一个多孔性隔板以避免正极与负极的接触，改善了正极大化，减少自放电。丹尼尔电池是最早的能进行长时间工作的实用电池。

伏打电池发明后，人们开始研究能反复使用的二次电池。1854 年 Sinsteden 将两块铅板浸入稀硫酸中，通以直流电，发现该电池能二次发电。法国的普兰特 (Plante) 对此进行了进一步实验，于 1859 年成功地制出了实用的铅酸蓄电池。当时的蓄电池如图 1-3 所示。由于当时的电池需要在两个金属板之间装入液体，搬运不便，这就促使人们寻求新的材料和结构。法国的勒克朗谢 (Leclanché) 于 1868 年以锌为负极活性物质、二氧化锰为正极活性物质、氯化铵水溶液为电解质拌以细砂或木屑做成糊状，制出锌-二氧化锰电池，并得到了应用。以发明者的名字命名为勒克朗谢电池，其结构如图 1-4 所示，与今天的干电池的构造相同。1888 年加斯纳 (Gassner) 作进一步的改进，制出了携带方便的锌-二氧化锰干电池，其用途更加广泛。此后，经过 200 多年至今仍主要生产这种形式的干电池。

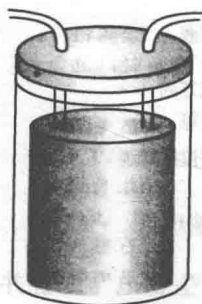


图 1-3 普兰特铅酸蓄电池

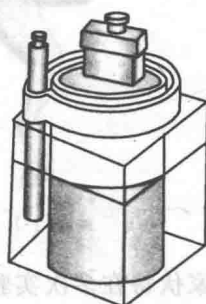


图 1-4 勒克朗谢干电池结构示意图

在以碱性水溶液作电解液的二次电池方面，爱迪生 (Thomas Edison) 于 1890 年发明

了铁-镍蓄电池，负极是铁粉，正极是氢氧化氧镍 ( $\text{NiOOH}$ )。1899年，琼格 (Jungner) 发明了镉-镍蓄电池 (Jungner) 电池，其负极是镉，正极也是氢氧化氧镍。与铅酸蓄电池相比，它即使处于放完电的状态，只要一经充电就会恢复电池的机能，且自放电小。在蓄电池中，Jungner 电池的生产量仅次于铅酸蓄电池。这些电池在第二次世界大战之前曾被广泛地使用。

进入 20 世纪后，电池技术又进入快速发展时期。首先是为了适应重负荷用途的需要，发展了碱性锌-锰电池。1951 年实现了镉-镍电池的密闭化。1958 年 Harris 提出了采用有机电解液作为锂一次电池的电解质，20 世纪 70 年代初期便实现了军用和民用。随后基于环保考虑，研究重点转向蓄电池。铁-镍蓄电池于 20 世纪初进行了商业化，然而由于铁电极易腐蚀，放置时自放电快，再加上充放电效率低，氢的析出过电势低，在充电时易放出氢气，因此后来基本上没有成为商品，最近因其优良的环保效果，经过改进又出现商品。镉-镍电池在 20 世纪初实现商业化以后，在 20 世纪 80 年代得到迅速发展。由于镉的毒性和镉-镍电池的记忆效应，被随之发展起来的金属氢化物-镍 (MH-Ni) 电池部分取代。

锂电池是一类以金属锂或含锂物质作为负极材料的化学电源的总称，包括一次电池和金属锂、锂离子二次电池。锂电池的研制开始于 20 世纪 60 年代，最先提出锂电池研究计划的目的是发展高比能量的锂蓄电池，然而当时选择的高电势正极活性物质，诸如  $\text{CuF}_2$ 、 $\text{NiF}_2$  和  $\text{AgCl}$  等无机物在有机电解质中发生溶解，无法构成有长储存寿命和长循环寿命的实用化电池体系。1970 年前后，随着对嵌入化合物的研究，发现锂离子可在  $\text{TiS}_2$  和  $\text{MoS}_2$  等嵌入化合物的晶格中嵌入或脱嵌。到 1971 年，日本松下电器公司的福田雅太郎首先发明了锂氟化碳电池并获得应用。从此，锂电池逐渐脱离预研阶段，走向实用化和商品化。

1990 年前后发明了锂离子蓄电池，1991 年锂离子电池实现商品化。1995 年发明了聚合物锂离子电池 (采用凝胶聚合物电解质为隔膜和电解质)，1999 年开始商业化，付诸于实用。其中日本索尼能源技术公司发明并推出的高比能量、长寿命锂离子蓄电池，正逐渐取代常用的镉-镍电池和金属氢化物-镍电池。被誉为下一代锂离子电池的聚合物锂离子电池 (PLIB) 自实现产业化以来，发展迅速，未来聚合物锂离子电池将继续保持快速增长势头。

直接利用燃料的燃烧反应以取得电能，一直就是人类的梦想，其开发的历史相当悠久，甚至比我们心目中的许多古老的化学电源模式更为久远。1802 年，H. Davy 试验了碳氧电池，以碳和氧为燃料和氧化剂，硝酸为电解质，指出了制造燃料电池的可能性。1839 年，英国人格罗夫 (W. Grove) 通过将水的电解过程逆转而发现了燃料电池的原理，用铂黑作电极催化剂，以氢为燃料，以氧为氧化剂，从氢气和氧气中获取电能，自此拉开了燃料电池发展的帷幕。

1889 年英国人蒙德 (L. Mond) 和朗格尔 (C. Langer) 首先提出燃料电池 (fuel cell) 这个名称，并采用浸有电解质的多孔非传导材料为电池隔膜，以铂黑为电催化剂，以多孔的铂或金片为电流收集器组装出燃料电池。该电池以氢和氧为燃料和氧化剂，他们研制的电池结构已接近现代的燃料电池了。

20 世纪 50 年代，培根 (F. T. Bacon) 成功开发了多孔镍电极，并制备了 5kW 碱性燃料电池系统，这是第一个实用性燃料电池。培根的成就奠定了现代燃料电池的技术思想，正是在此基础上，20 世纪 60 年代普拉特-惠特尼 (Pratt & Whitney) 公司研制成功阿波罗 (Apollo) 登月飞船上作为主电源的燃料电池系统，为人类首次登上月球做出了贡献。

20 世纪 70 年代，中东战争后出现了能源危机，迫使人们必须考虑能源的节约和采用替代能源的问题。燃料电池的优势在电力系统中体现得淋漓尽致，使人们更加看好燃料电池发

电技术，美、日等国纷纷制定了发展燃料电池的长期计划。1977年，美国首先建成了民用兆瓦级磷酸燃料电池试验电站，开始为工业和民用提供电力。同时，美、日等国亦重点研究采用净化煤气和天然气作为燃料的高温燃料电池，现在已有上百台酸性燃料电池的发电站在世界各地运行。自此以后，熔融碳酸盐（MCFC）和固体氧化物（SOFC）燃料电池也都有了较大进展。尤其是在20世纪90年代，质子交换膜燃料电池（PEMFC）采用立体化电极和薄的质子交换膜之后，电池技术取得一系列突破性进展，极大地加快了燃料电池的实用化进程。

由于信息产业和汽车工业的迫切需求，燃料电池出现了向小型便携和动力型方面发展的趋势。燃料电池具有大功率、高比能量和循环寿命长的特点，开发“无污染绿色环保汽车”，质子交换膜燃料电池被认为是电动车的理想电源。

钒系的氧化还原电池是在1985年由澳大利亚新南威尔士大学的 Marria Kacos 提出，经过二十多年的研发，钒电池技术已经趋近成熟，具有能量效率高（75%~80%）、启动速度快（0.02s）、安全性高等显著的优点，在风力发电市场、光伏电池、电网调峰、电动汽车电源、不间断电源和应急电源（如办公大楼、剧院、医院等应急照明场所、海岛或偏远山区等供电系统领域）具有广泛的应用。在日本，大功率的钒电池储能系统已投入实用，并实现了商业化。

## 1.2 化学电源组成

化学电源一般由电极、电解质、隔膜及外壳组成，其核心由正极、负极和电解质构成，表1-1为目前常用化学电源的核心构成。正极活性物质和负极活性物质是物质化学能储存的场所，电池工作过程中，正负极上发生将活性物质的化学能转化成电能电的化学反应，使电池向外界释放电能。

表 1-1 目前常用化学电源的构成

电池名称	电池构成		
	正极活性物质	电解质	负极活性物质
锂离子电池	锂化合物如 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$	$\text{LiPF}_6$	$\text{Li}_x\text{C}_6$
铅酸蓄电池	二氧化铅	硫酸	铅
铁-镍蓄电池	氧化镍	氢氧化钾	铁
镉-镍蓄电池	氧化镍	氢氧化钾	镉
锌-银蓄电池	氧化银	氢氧化钾	锌
镉-银蓄电池	氧化银	氢氧化钾	镉
锌-锰干电池	二氧化锰	氯化铵	锌
碱性锌-锰干电池	二氧化锰	氢氧化钾	锌
氯化银电池	氯化银	海水	镁
空气湿电池	氧气(空气)	氢氧化钾	锌

① 正极，又称阴极，为氧化电极，从外电路接受电子通过电化学反应被还原。

② 电解质，为离子导体，在电池内正负极之间通过离子移动实现电荷转移，电解质的



类型包括酸、碱、盐的水溶液或有机溶液体系，也包括固体电解质即在固体条件下传到带电荷的离子，起到导电媒介的作用。

③ 负极，又称阳极，为还原电极，自身通过电化学反应被氧化，同时将电子传给外电路。制备电池选择正负极及电解质材料一般遵循重量轻、电压高、比容量高的原则，但是，考虑电池其他组分的影响或成本问题等，电池材料选择根据实际的应用和发展来确定。

## 1.2.1 电极类型及构成

### 1.2.1.1 电极类型

电极是电池发生电化学反应的场所，电极活性物质参与电化学反应释放或接受电子，为外电路提供电源。根据电极反应的性质不同，可以将电极分为第一类电极、第二类电极、氧化还原电极、气体电极和特殊类型的电极。

(1) 第一类电极 由金属或非金属浸入其相应的离子溶液中构成，金属电极，如： $Zn^{2+}/Zn$ ，电极反应为  $Zn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Zn$ ，电极电势见式(1-1)；非金属电极，如： $Se/Se^{2-}$ ，电极反应为  $Se + 2e^{-} \longrightarrow Se^{2-}$ ，电极电势见式(1-2)所示，纯固体在给定温度下是常数，等于1。因此，此类电极电势只与相应离子的活度有关。

$$\varphi = \varphi_{(Zn^{2+}/Zn)}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}, a_{Zn} = 1 \quad (1-1)$$

$$\varphi = \varphi_{(Se/Se^{2-})}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Se}}{a_{Se^{2-}}}, a_{Se} = 1 \quad (1-2)$$

式中  $\varphi$ ——电极电势；

$\varphi^{\ominus}$ ——标准电极电势；

$R$ ——常数，8.314J/(K·mol)；

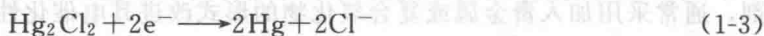
$T$ ——热力学温度，K；

$z$ ——转移电子数；

$F$ ——法拉第常数，96500C/mol；

$a$ ——活度。

(2) 第二类电极 指一层金属难溶化合物如盐类、氧化物或氢氧化物等覆盖于该金属上，并浸在含有该难溶化合物相同阴离子的溶液中所构成。如电化学测量技术中常用作参比电极的甘汞电极，其电极反应如式(1-3)，电极电势见式(1-4)所示。



$$\varphi = \varphi_{Hg_2Cl_2/Hg}^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln a_{Cl^{-}} \quad (1-4)$$

另外，将表面覆盖了一层该金属氧化物的同类金属浸于含有  $H^{+}$  或  $OH^{-}$  的溶液中构成的金属/难溶金属氧化物电极亦属于第二类电极，如  $OH^{-} | Ag + Ag_2O$  和  $H^{+} | Ag + Ag_2O$ 。由式(1-4)可以看出，这类电极的电极电势与金属难溶盐的阴离子的活度相关，即通过改变负离子的活度，相应的电极电势也随之改变。同时这类电极的电极电势稳定，易于重现，因此常代替氢电极作为参比电极使用。

(3) 氧化还原电极 氧化还原电极，由惰性金属如 Pt 片等插入含有某种离子的不同氧化态的溶液中构成电极，又称第三类电极。这类电极只起导电作用，氧化还原反应在溶液中进行，例如， $Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$ ，其电极反应的电势表达式为式(1-5)，该类电极的电极电势



与该离子氧化态的活度有关。

$$\varphi = \varphi_{(\text{氧化/还原})}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{氧化态}}}{a_{\text{还原态}}} \quad (1-5)$$

(4) 气体电极 气体电极是指由气体和含有其离子的溶液构成的电极。这类电极由于气体本身不导电,需要多孔类物质为催化剂载体,对电极反应起着催化剂的作用,如多孔碳、镍、铂等为气体和溶液间的接触提供接触点,但催化剂载体本身不参与电极反应。如燃料电池中氢电极和氧电极、金属空气电池中的空气电极等。以氧电极为例,其电极反应和电极电势表达式如式(1-6)和式(1-7)所示。



$$\varphi_{\text{O}_2} = \varphi_{(\text{O}_2/\text{OH}^-)}^{\ominus} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{p_{\text{O}_2}}{a_{\text{OH}^-}^4} \quad (1-7)$$

由式(1-6)和式(1-7)可知,这类电极的电势不仅与其离子活度有关,还依赖于气体的压力。同时,如果选用的电极载体不具备优良的催化性能,则实际的气体电极可能达不到它的平衡电极电势值。尤其是氧电极,因此选择氧电极的催化剂十分重要。燃料电池的正极即为氧电极,其催化剂载体的选择是目前各研究者关注热点。这四类电极基本涵盖了现代化学电源所涉及各类电极。

### 1.2.1.2 电极构成

电极作为电化学反应的场所,主要包括参加电极反应的活性物质,除此之外还包括导电骨架、添加剂等辅助成分,这是构成一个理想的电极结构所必需的。

活性物质是指正负极中实际参加成流反应的物质,它决定了化学电源的本质特征。理想的化学电源对活性物质的要求是:具有较高的电化活性,组成电池的电动势高,自发反应能力强,质量比容量和体积比容量大,电子导电性好;同时要求活性物质具有很好的化学稳定性,与电解质、隔膜、外壳等无不良化学反应发生;另外,价格便宜、资源丰富是其可以广泛应用的基础。

导电骨架作为电极活性物质的支撑体是构成电极不可或缺的,同时兼做电极集流体,收集并导出电流。导电骨架根据电极结构及使用条件不同,有网状、板栅、多孔管状等。添加剂是为了起到特定作用而加入的少量物质,如阻化剂、电催化剂、黏结剂等。在负极中加入阻化剂可以提高析氢过电位,减少电池自放电。黏结剂可以使电极材料之间、电极与电池隔膜之间的接触更紧密,电催化剂起促进电极反应、减少极化的作用,如气体电极的载体催化剂,通常采用加入贵金属或复合氧化物的形式改进其电催化性能。

## 1.2.2 电解质

电解质在电池内部正负极之间,具有传递电荷的作用,应选择离子电导率较高的物质。电解质可以参与电极反应,也可以不参与电极反应,针对不同电池类型,其电解质的性能要求不同。电极过程对电解质的基本要求:高比电导、低欧姆压降;强稳定性,减少电池存放期间的自放电。对于固体电解质来说,要求其具有高的离子导电性、低的电子导电性。

目前电解质类型包括水溶液电解质、非水溶液电解质、固体电解质及熔融盐电解质。不同的电解质具有不同的优缺点和应用范围。表1-2为不同类型电解质的典型代表及其主要的优缺点。

表 1-2 不同类型电解质的典型代表及其主要的优缺点

电解质类型	典型代表	优点	缺点	应用范围
水溶液电解质	硫酸、KOH	电导率高、对电池无污染、成本低	室温至 100℃ 工作, 限制其工作环境及电极材料的选择	铅酸、碱性蓄电池
非水溶液电解质	LiPF <sub>6</sub> 、LiAlCl <sub>4</sub>	活性物质选择范围拓宽、可制高电池电动势	溶液黏度高、电导率低、调节电导率的能力弱	锂离子电池、锂硫电池
熔融盐电解质	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 、LiCl-KCl	可高温工作、电导率高、电池电动势大、能量密度高	对电极材料有腐蚀作用, 制备条件、使用条件较复杂	燃料电池、热电池
固体电解质	RbAg <sub>4</sub> I <sub>5</sub> 、(ZrO <sub>2</sub> ) <sub>0.91</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>0.09</sub>	全固态、可微型化、无漏液问题、兼做隔膜	离子电导率低	银碘电池、燃料电池

固体电解质本身可作为隔膜, 防止两极活性物质的混合, 其主要问题是固体中离子的电导率比较低。近年来, 随着离子选择透过性能好的固体电解质的发现, 以及进一步研究其在高温下的利用, 使得气体和液体可直接用作活性物质, 也可开发出直接使用强氧化剂和强还原剂作活性物质的新型化学电源。这类化学电源的输出功率和能量密度都非常高, 如锂空气电池。

### 1.2.3 隔膜

隔膜置于正负极之间, 防止正负极接触造成电池内部短路, 同时保持正负极间最小距离, 减少电池的内阻损失。根据电池结构不同, 隔膜形状有薄膜、板材、棒材等。现代化学电源用隔膜具有以下要求:

- (1) 良好的化学稳定性, 与电解液和电极之间无不良化学反应;
- (2) 一定的机械强度, 能耐受电极活性物质的氧化还原循环;
- (3) 足够的孔隙率和吸收电解质溶液的能力, 保证离子通过率, 减小电池内阻;
- (4) 电子的良好绝缘体, 防止正负极间的电子传递;
- (5) 阻挡从电极上脱落的活性物质微粒和枝晶的生长;
- (6) 材料来源丰富, 价格低廉。

化学电源隔膜, 根据材料不同分为有机高分子隔膜(如聚乙烯、聚乙烯醇膜)和无机隔膜(如陶瓷隔膜、石棉纸), 根据隔膜孔结构不同分为微孔膜(10μm)和半透膜(5~100nm)。根据电池系列的不同要求而选取不同材质、不同孔隙结构的电池隔膜。表 1-3 为现代化学电源常用隔膜。

表 1-3 现代化学电源常用隔膜

电池类型	隔膜种类
小型密封铅酸电池	超细玻璃纤维纸
碱性锌-锰电池	耐碱棉纸
锌-银电池	水化纤维素膜、玻璃纸、棉纸等
锂电池	超细玻璃纤维、聚乙烯或聚丙烯微孔膜
热电池	烧结陶瓷隔板
钠硫电池	烧结陶瓷(氧化铝)管
燃料电池	石棉膜、聚四氟乙烯隔膜、陶瓷隔膜、离子交换膜等

## 1.2.4 外壳和集流体

电池核心部件无法直接暴露于空气进行放电，需要壳体保护以及集流体将电流引出。对碱性锌锰电池来说，其不锈钢的外壳兼做集流体功能，电池外壳的选择根据实际需要进行，总体要求是：具有良好的机械强度、抗震动、耐冲击、耐腐蚀等。对集流体要求是有良好的导电性、化学稳定性和良好的加工性能，便于加工成需要的形状。实际的电池除了电极、电解质、隔膜、外壳、集流体外，还需要端子、封口剂等零件。同时为保证电池的输出功率和实际工作需要，通常将数个单体电池串联或并联成电池组，外壳即为整个电池组的外壳。

## 1.3 化学电源类型及应用

传统化学电源最常用的分类方法是根据工作性质和使用特征分类，可分为一次电池、二次电池、储备电池和燃料电池。一次电池指随着化学变化，体系自由能减少，并把这些减少的自由能直接转化成电能的化学电源。二次电池又称蓄电池或储能电池，是电能循环储存装置，电极反应可逆，可用充电的方式使两极活性物质恢复到初始状态；充电和放电可以反复多次，循环利用。储备电池是特殊的一次电池，正负极活性物质和电解质在储存期间不直接接触，直到使用时才借助动力源作用于电解质，使电池激活，因此也称激活电池。在现代化学电源如锌-银电池可以制作成一次电池，也可以制作成二次电池；如铅酸电池有常见的铅酸蓄电池（二次电池），也有特殊场合使用的储备铅酸电池。燃料电池是直接将燃料的化学能转化为电能的一种电化学转化装置，而非储能电源。将各类电池按电极组成分类，可以分为锌电池、镍-氢电池、铅酸电池、锂电池、锂离子电池、燃料电池、液流电池等。

锌电池是指以金属锌为负极的化学电源的统称。金属锌作为电池负极具有自身的特点和优势。金属锌电极电势较负，电池工作中电极极化较小，电极反应过程可逆。锌电极的电化当量小，即同等质量的电极材料可以具有较高的电池容量，具有较高的比能量和比功率。锌资源丰富、成本低、无毒性。锌电池类型包括锌-锰电池、锌-银电池及锌-空气电池。锌-锰干电池中锌电极为锌筒，在其他碱性锌电池中锌负极均以多孔锌粉，具有较大的比表面积，因此电池具有良好的电化学性能。碱性锌-锰电池和一次锌-银电池广泛应用于便携式电器、电子仪器仪表、照相机、手表、计算器、无线电话、电动玩具等。锌空电池因为具有很高的瞬间输出功率和稳定的放电电压，最常用于助听器、航标灯、无线电中继站等。

镍-氢电池是  $\text{NiOOH}$  为正极活性物质和氢为负极活性物质的一类电池，根据氢在负极的压力不同分为低压镍-氢电池和高压镍-氢电池。低压镍-氢电池以具有储氢和脱氢能力的金属氢化物为负极，工作中氢以原子形式在正负极之间运动，电池工作压力为常压。高压镍-氢电池中负极为高压氢气，参与电极反应的为氢分子，氢气压力随充放电的进行不断发生变化。

铅酸电池是氧化铅为正极、铅为负极的酸性蓄电池，也是最早出现的蓄电池，具有广泛的应用，如家用电器、办公设备、计算机、电动玩具、电子仪器以及备用电源、储能电源和动力电源（电动车）等。铅酸电池在水溶液电解质体系中具有最高的开路电压，为 2.0V。

锂电池是指以金属锂为负极的化学电源。锂是质量最轻的金属，电化当量小、能量密度高，在金属元素中具有最负的电极电势。因此锂电池具有电压高、比能量大、比功率大等优