



普通高等教育“十二五”规划教材

PUTONG GAODENG JIAOYU "12·5" GUIHUA JIAOCAI

新能源导论

王明华 李在元 代克化 编著

XINNENGYUAN DAOLUN



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press



普通高等教育“十二五”规划教材

新 能 源 导 论

王明华 李在元 代克化 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2014

内 容 提 要

目前全世界正在出现能源紧缺局面,在这种情况下发展二次能源并改善其使用性能尤为重要。国内很多院校和科研院所成立了能源专业,本书正是在此背景下并依据东北大学“十二五”规划教材的要求撰写的。

本书分两部分,第一部分阐述了化学电源的一般知识以及常规化学电源的组成、结构、性能和最新的生产工艺;第二部分介绍了一些新兴能源,如太阳能、海洋能、生物质能、地热能、风能和核能的利用方法和生产工艺。

本书除可作高等院校能源与动力工程专业教材外还可供从事与能源相关的材料生产、科研、应用等方面的专业技术人员参考阅读。

图书在版编目(CIP)数据

新能源导论/王明华,李在元,代克化编著. —北京:冶金工业出版社,2014.5

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5024-6555-1

I. ①新… II. ①王… ②李… ③代… III. ①新能源
—高等学校—教材 V. TK01

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第083204号

出 版 人 谭学余

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷39号,邮编100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 yjcs@cnmip.com.cn

责任编辑 杨盈园 贾怡雯 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 王永欣 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6555-1

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;北京百善印刷厂印刷

2014年5月第1版,2014年5月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16;21.5印张;517千字;333页

46.00元

冶金工业出版社投稿电话:(010)64027932 投稿邮箱:tougao@cnmip.com.cn

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街46号(100010) 电话:(010)65289081(兼传真)

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

人类社会的经济发展在很大程度上依赖于对能源的利用程度,但随着经济的迅猛发展,可利用的能源正日益减少,有些能源的利用还带来了环境污染。为此,科学地利用已开发的能源并开发清洁的新能源已成为全世界相关科技工作者的共同任务。本书正是在这种背景下,为了满足教学需求而编写的。

本书分两部分共 15 章。化学电源部分包括化学电源的基础知识、锌锰干电池、金属-空气电池、锌银电池、镍氢电池、镍镉电池、铅酸电池、燃料电池以及锂离子电池;在铅酸电池中增加了水平铅酸电池和减轻环境污染的铅酸电池回收工艺,在燃料电池中增加了直接碳燃料电池。物理能源部分包括太阳能电池、海洋能、生物质能、地热能、风能和核能。本书在编写过程中力求展示最新的研究进展,结合实际应用,突出科学性和技术性。

本书的第 1 章至第 8 章、第 10 章由东北大学王明华编写;第 9 章由代克化编写;第 11 章至第 15 章由李在元编写。在此对本书编写过程中提供了大量帮助的研究生宫振宇、王凤栾、倪剑文、韩志佳和吴连凤,以及本书中参考文献的作译者,表示衷心感谢。本书的出版得到了东北大学的资助,在此也深表谢意。

由于科学知识发展日新月异,编者时间仓促,书中难免有不妥之处,恳请读者给予批评指正。

编 者

2013 年 9 月

目 录

1 化学电源的基础知识	1
1.1 化学电源定义、组成和表示方法	1
1.2 化学电源的分类	2
1.3 化学电源的发展	3
1.4 化学电源的主要性能	3
复习思考题	6
2 锌锰干电池	7
2.1 概述	7
2.2 锌锰干电池的主要原材料	8
2.3 锌锰干电池的主要性能	10
2.4 锌锰干电池的生产工艺	12
2.5 锌锰干电池可能出现的问题	13
2.6 纸板电池简介	15
2.7 锌锰干电池的型号和命名方法	16
复习思考题	16
3 金属-空气电池	17
3.1 概述	17
3.2 锌-空气电池	18
3.3 锌-氧电池	30
3.4 镁-空气电池	31
复习思考题	34
4 锌银电池	35
4.1 概述	35
4.2 锌银电池的反应原理	36
4.3 锌银电池的制造工艺	38
4.4 锌银电池的性能	43
复习思考题	45
5 镍氢电池	46
5.1 概述	46

5.2 镍氢电池的结构与原理	46
5.3 典型产品的技术参数	58
5.4 镍氢电池的密封措施	58
5.5 镍氢电池的使用和维护	59
5.6 镍氢电池发展趋势	60
复习思考题	60
6 镍镉电池	61
6.1 概述	61
6.2 平衡或开路电压	62
6.3 可逆热效应和热电压	62
6.4 次要反应	63
6.5 镍镉电池的密封	63
6.6 镍镉电池的优点	64
复习思考题	65
7 铅酸电池	66
7.1 铅酸电池的发展	66
7.2 铅酸蓄电池的种类及命名	67
7.3 铅酸电池的结构和充放电原理	69
7.4 铅酸电池的生产	82
7.5 阀控铅酸电池	100
7.6 水平铅酸电池	111
7.7 铅酸电池生产的污染及治理	114
7.8 铅蓄电池的维护	119
复习思考题	120
8 燃料电池	121
8.1 概述	121
8.2 燃料电池的工作原理及分类	122
8.3 燃料电池的热力学	125
8.4 燃料电池的动力学	128
8.5 燃料电池工作体系	130
8.6 燃料电池的种类、结构和性能	133
复习思考题	153
9 锂离子电池	154
9.1 锂离子电池发展的社会背景	154
9.2 锂离子电池的过去、现在和未来	156

9.3 锂离子电池的原理、结构和应用	156
9.4 锂离子电池的常用概念和术语	160
9.5 锂离子电池正极材料	162
9.6 锂离子电池负极材料	175
9.7 锂离子电池电解质	176
9.8 锂离子电池隔膜	177
9.9 锂离子电池的生产流程	177
9.10 锂离子电池的安全性问题	178
复习思考题	180
10 太阳能电池	181
10.1 太阳光的辐射	181
10.2 半导体和 P-N 结	189
10.3 光电池的行为	193
10.4 电池性能和设计	199
10.5 PV(光伏)电池的连接和模块的组装	206
10.6 独立支撑的光伏系统组件	214
10.7 设计独立的光伏系统	223
10.8 光伏应用的特殊用途	227
复习思考题	236
11 海洋能	237
11.1 概述	237
11.2 海洋能利用	240
11.3 海洋能发电的趋势	253
11.4 海洋能利用实例——大官坂潮汐电站	254
复习思考题	257
12 生物质能	258
12.1 概述	258
12.2 生物质资源	261
12.3 生物质能利用技术	263
复习思考题	274
13 地热能	275
13.1 概述	275
13.2 地热发电	278
13.3 地热供暖	285
13.4 地热务农	285

13.5 地热行医	286
复习思考题	286
14 风能	287
14.1 概述	287
14.2 风能资源	295
14.3 风能利用	297
14.4 风能利用中的问题	305
复习思考题	306
15 核能	307
15.1 概述	307
15.2 原子核物理基础	313
15.3 核反应堆	321
15.4 核电站	325
复习思考题	332
参考文献	333

1 化学电源的基础知识

1.1 化学电源定义、组成和表示方法

化学电源是一种直接把化学能转化为电能的装置，习惯上将其称为电池。化学电源把氧化反应（嵌入过程）与还原反应（脱嵌过程）分隔在不同的区域进行，发生氧化-还原反应的电池，电子在外电路做功。

化学电源的组成包含五个部分：正极、负极、电解质（液）、隔膜（隔板）和容器。其中最重要的是正、负极和电解质三个部分，它们是一个电池的基本组成。图 1-1 为锌锰干电池的结构。

电池符号的书写方式为负极在前，正极在后。例如，锌锰干电池可表示为： $(-)\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}-\text{ZnCl}_2|\text{MnO}_2(\text{C})|(+)$

铅酸蓄电池可表示为： $(-)\text{Pb}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{PbO}_2(+)$

锌银电池可表示为： $(-)\text{Zn}|\text{KOH}|\text{AgO}(+)$

电极是由活性物质、导电骨架和添加剂组成。活性物质是在化学电源中发生化学变化产生电能的物质，如锌锰干电

池中的 MnO_2 和 Zn ，铅酸蓄电池中的 PbO_2 和 Pb ，银锌电池中的 $\text{AgO}(\text{Ag}_2\text{O})$ 和 Zn ，氢氧燃料电池中的 H_2 和 O_2 。对活性物质的要求如下：（1）正极活性物质越正，负极活性物质越负，电池电动势越高；（2）活性物质电化学活性越高，反应速度越快，放电电流密度越大，一般制成多孔电极使真实表面积增大，降低电化学极化；（3）活性物质的电化当量（指在电化学过程中电极上通过单位电量时，电极反应形成产物的理论重量）低，电池质量就小；（4）活性物质在电解液中的稳定性好，自溶速度小；（5）活性物质的自身导电性好，电池内阻小；（6）资源丰富，价格低廉，便于制造。

电解质（液）也是决定电池性能的重要因素，一般由溶质、溶剂和添加剂或由这些物质固化成的固体组成。电解质（液）的作用：（1）在活性物质接触面形成双电层，建立电极电位；（2）保证正负极间的离子导电作用；（3）参与电池反应。有的电解液参与电池反应被消耗掉，有的不参与电池反应。

对电解质（液）的要求如下：（1）电导率高，电导率高可以降低电池内阻，提高放电率；（2）化学成分稳定，挥发性好，可长期贮存；（3）正负极活性物质在电解液中能长期保持稳定；（4）使用方便。

隔膜的组成有单一材料也有复合材料，有单层也有多层，根据不同类型的电池来决定。隔膜的作用如下：（1）隔膜通过离子的能力越大越好，这样离子的导通性好，电池的内阻就小；（2）隔膜应是电子导电的绝缘体，并能阻挡从电极上脱落下来的活性物质颗粒

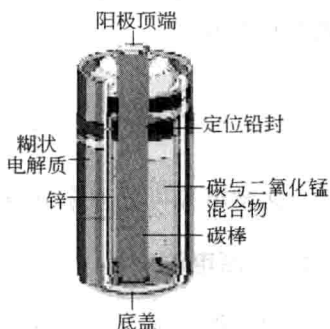
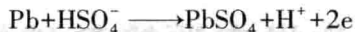


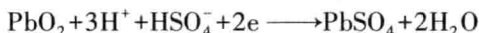
图 1-1 锌锰干电池的结构

或枝晶的生长；(3) 能抗电解液腐蚀，在电解液中有化学稳定性，并能耐电极活性物质的氧化还原作用；(4) 具有一定的机械强度和抗弯曲的能力；(5) 价格低廉，资源丰富。

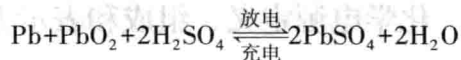
电池反应不一定是氧化还原反应，在铅酸蓄电池中，放电时，负极发生氧化反应：



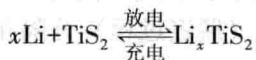
正极发生还原反应：



充放电时的总反应为：



而锂二硫化钛电池充放电时发生的反应可表示为：



锂二硫化钛电池充放电时的反应是以“嵌入-脱嵌”的方式进行，锂离子嵌入时放电，脱嵌时充电。

1.2 化学电源的分类

化学电源可分为原电池、蓄电池、贮备电池和燃料电池等。

1.2.1 原电池

原电池又称一次电池，是指放电后不能用充电方法使其复原的一类电池，如锌锰干电池。

1.2.2 蓄电池

蓄电池又称二次电池，凡可用充电方法使活性物质复原后再放电，并能多次充电和放电的电池称为蓄电池。如铅蓄电池、镉镍电池、锌银电池等。这类电池实际上是一个电化学能量储存装置。

1.2.3 贮备电池

贮备电池是为长期保存而设计的，一般以干燥状态保存，在工作时采取适当措施将其“激活”进入工作状态。如：镁-氯化银电池，在用海水或淡水激活后，进入工作状态，发生下列反应：



1.2.4 燃料电池

燃料电池一般指用天然燃料或易于从天然燃料得到的物质，如氢、甲醇、煤气等作为负极活性物质，以空气中的氧或纯氧作为正极活性物质的化学电源。只要不断输入正、负极活性物质，电池就可能较长时间地工作下去，所以又称为连续电池，其中比较典型的是氢氧燃料电池。

1.2.5 其他分类方法

(1) 按照电池中电解液的酸碱性可以分为酸性电池、碱性电池和中性电池。(2) 按照电池的某些特征可分为高容量电池、高功率电池、免维护电池、圆柱形电池、纽扣电池、一次电池和二次电池。(3) 按照转化电能的能量形式分类可分为化学电池、太阳能电池和温差电池。常见的化学电池包括：伏打电池、干电池、碱性电池、铅蓄电池、银锌纽扣电池、锂电池和燃料电池等。

1.3 化学电源的发展

(1) 一次电池。一次电池是指不能进行充电的电池。一次电池的发展经历了三个阶段：第一阶段是糊式电池；第二阶段是纸板电池；第三阶段是碱性电池。

(2) 二次电池。二次电池是指能反复充电的电池。二次电池的发展也经历了三个阶段：第一阶段是镉镍电池，由于镉镍电池有毒性，第二阶段又发展了镍氢电池，之后在第三阶段发展了高容量的锂离子电池及燃料电池。

化学电源的应用广泛，小到日常的生活，如手机、钟表，大到电动汽车、航天（“神六”）、海底潜艇技术。未来的电池将朝着环保、体积小、重量轻、容量大、可反复充放电的方向发展。

1.4 化学电源的主要性能

化学电池的主要性能包括电性能和储存性能。这两方面的性能是电池设计者、制造者和使用者在设计、制造和选择电池时都要重点考虑的。

1.4.1 电性能

1.4.1.1 电池的电压

(1) 开路电压。开路电压是指没有电流通过时电池电极之间的电位差，取决于正负极材料的本性、电解质和温度，而与电池的几何结构和尺寸大小无关，一般用高内阻的电压表来测量。一般电池标有额定电压，额定电压又称公称电压，是指电池开路电压的最低值（保证值）。如锌锰干电池的额定电压为 1.5V，就是说保证它的开路电压不小于 1.5V。

(2) 中点电压。中点电压又称中心电压，是指电池放电期间的平均电压。

(3) 终止电压。终止电压是指低于此电压，电池实际已经放不出电的电压，其大小视负载的使用要求不同而定。大电流的情况下，可降低终止电压；小电流的情况下，可提高终止电压。

(4) 充电电压。充电电压是仅对二次电池而言的，指电池充电时的端电压。恒流充电，充电电压随充电时间延长而逐渐增大；恒压充电，充电电压随充电时间延长而逐渐减小。

1.4.1.2 电池的容量

电池的容量简称容量，是指在一定的放电条件下，即在一定温度和放电电流下，它

所能放出的电量。在恒电流放电情况下, 容量(Q)=工作电流(I) $\times$ 工作时间(t), 常用安培小时表示 ($A \cdot h$ 或 $mA \cdot h$)。

在恒电阻放电的条件下, 电容量常以电池从开始放电到终止电压所能维持的时间来表示。影响容量的因素主要是正负极上活性物质的数量及其电化学当量、电池的制造工艺、放电条件(放电电流的大小, 放电温度的高低等)。额定容量是工厂里电池产品的指标, 指在规定的工作条件(一定的放电电流和温度等)下, 该电池所能保证放出的电容量。电池的实际电容量要比额定容量大 10%~20%。

放电率是指电池放电电流的大小。放电率(h)=额定容量($A \cdot h$)/放电电流(A), 即规定了某一电池的放电率, 也就规定了它的放电电流。 $C/10$ 表示额定容量为 $10A \cdot h$ 的电池, 如以 $10h$ 的放电率放电, 其放电电流为 $1A$; 如以 $5h$ 放电率的电流放电, 则其放电电流为 $2A$ 。放电率表示的时间越短, 所用的放电电流越大; 反之, 越长, 所用的放电电流越小。 $C/5$ 为低倍率, $C/5 \sim 1C$ 为中倍率, $1C \sim 22C$ 为高倍率。

还有一种方式用 xIt 表示放电电流, 其中 x 表示百分数, It 表示电池容量, 单位为 A 。

1.4.1.3 电池的内阻

电池的内阻指电流通过电池时所受到的阻力, 包括欧姆内阻和极化内阻两部分。

欧姆内阻包括电解液的电阻、隔膜的电阻和电极材料的电阻等。欧姆内阻除了与电解液的性质、浓度、温度, 隔膜材料的性质、厚度、孔率、孔径, 电极材料及其结构有关外, 还与电池的尺寸、装配和结构有关。降低欧姆内阻的措施包括缩短正负极间的距离, 增加隔膜离子导电能力, 使用高导电率的电解液, 提高活性物质的导电性, 保持两电极间的电流均匀分布。

电池的极化是指在有电流通过时, 电极电位偏离它在外电流为零时的电极电位的现象。降低极化内阻的措施包括制造工艺上使用多孔电极, 降低真实的电流密度(提高电极表面积)和尽量选择具有高交换电流密度的活性物质。

电池内阻的测量有两种方法: 交流法和直流法。交流法是充电态的电池在 $1.0kHz$ 时, 测量 $1 \sim 5s$ 内的电压有效值 V_a 和电流有效值 I_a , 交流内阻值为: $R_{ac} = V_a / I_a (\Omega)$ 。直流法是充电态的电池, 以 $0.5ItA$ (I_1) 恒流持续放电, 在放电至 $10s$ 末时, 记录负载下电压 V_1 , 然后立即转变电流以 $10ItA$ (I_2) 电流、并在负载下恒流持续放电, 在放电至 $3s$ 末时, 记录测量电压 V_2 。电池的直流内阻 $R_{dc} = (V_1 - V_2) / (I_2 - I_1) (\Omega)$ 。

由于存在内阻, 电池的工作电压总是小于电池的开路电压。

大电流放电的电池, 要求其内阻很小; 小电流放电的电池, 内阻大一点也可以。

1.4.1.4 电池的放电曲线

放电曲线就是电池的工作电压随放电时间发生变化的曲线。工作电压为纵坐标, 放电时间为横坐标。由放电曲线可以确定放电的终止电压和平均工作电压, 可以计算出电池的容量、电能量和电功率, 进一步测出电池的质量和体积后, 就可算出电池的比能量和比功率。放电曲线反映了放电过程中电池工作电压的变化情况, 曲线平稳, 表示放电过程中工作电压的变化较小, 电池性能较好。

由图 1-2 可见, 同一个电池在不同的放电电流下所得出的额定容量不同。假设电池的容量是 $10A \cdot h$, 以 $0.6C$ 倍率也就是 $6A$ 放电时, 只能持续 $1h$, 能够放出的电量仅为 $6A \times$

$1\text{h}=6\text{A}\cdot\text{h}$ 。而以 0.05C 倍率也就是 0.5A 放电时,能持续 20h ,放出电量 $0.5\text{A}\times 20\text{h}=10\text{A}\cdot\text{h}$ 。

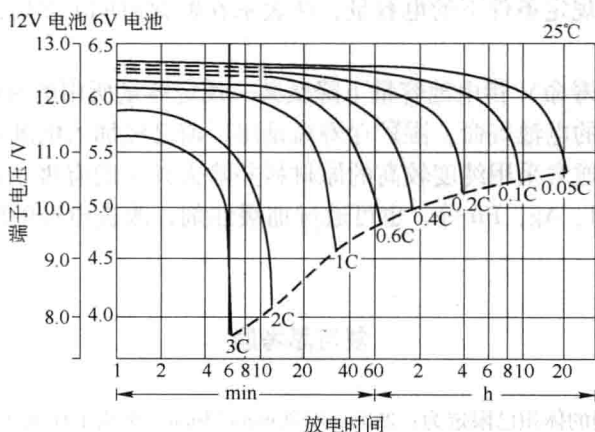


图 1-2 某蓄电池的放电曲线

1.4.1.5 电池的比能量和比功率

比能量是电池单位质量或单位体积时所能输出的电能。质量比能量的单位为 $\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$, 体积比能量的单位为 $\text{W}\cdot\text{h}/\text{dm}^3$ 。电池的比能量和平均工作电压与放电条件有关。

电池的功率是指在一定的放电条件下,电池在单位时间内所能输出的能量。电池单位质量或单位体积时的功率称为比功率。如果一个电池的比功率较大,则表示在单位时间内,单位质量或单位体积放出的能量较多,即表示该电池可以用较大的电流放电。

1.4.1.6 蓄电池的充、放电寿命

蓄电池的好坏通过比功率、比能量和使用寿命来表征。使用寿命是在一定的放电条件下,能经受多少次充电与放电,电容量降至某一规定值。

周期指经受一次充电和放电称的时间。周期越长,表示电池充放寿命越长,电池的充放电性能越好。放电深度是指电池放出的容量占额定容量的百分数。使用周期与放电深度、温度和充放电率有关,减小放电深度,蓄电池的使用周期可以明显延长。

影响循环寿命的主要原因:(1) 电极活性物质的表面积随充放电次数增加而减小,工作电流密度上升,极化增大,引起温升,容量就降低;(2) 电极上活性物质脱落或转移影响放电容量并导致短路;(3) 电极材料随充放电次数增加,腐蚀和钝化也增加,影响放电容量;(4) 电池内部产生枝晶引起短路;(5) 活性物质随充放电次数增加,晶型改变导致活性降低;(6) 隔膜破坏。

1.4.2 化学电源的贮存性能

电池的自放电是指在贮存期间,电池没有与外界相连接,虽然没有放出电能,但是在电池内部却不断地进行自发反应,使电容量逐渐下降,这种现象通常称之为电池的自放电。自放电用单位时间内容量减少的百分数来表示。

$$\text{自放电} = \frac{Q_0 - Q_t}{Q_0 t} \times 100\%$$

Q_0 是指新制的电池在规定条件下的电容量; Q_t 表示在贮存时间 t 以后,在同样的放电条件下的电容量。

搁置寿命(贮存寿命)指电池容量下降至某一规定容量所用的时间。干贮存寿命是在使用时才加入电解液的电池寿命,湿贮存寿命是出厂前已经加入电解液的电池寿命。

减小电池自放电通常采用纯度较高的原材料并除去其中的有害杂质,在负极中加入氢过电位高的金属如Cd、Ag、Pb等,也可通过加缓蚀剂,改进电池的隔膜,降低贮存温度等措施来减小。

复习思考题

1-1 某仪器上的电源使用的体积已限定为:260mm×120mm×15mm,平均工作电压为12.00V,最大工作电流为400mA,并要求能连续工作10h,问何种电池能满足这个指标(必须查阅相关资料)?

1-2 某仪器上使用的电源要求平均电压为20V,工作电流为30A,工作时间为10天。已知锌银电池组的质量比能量可达80W·h/kg,如果使用锌银电池组,则其质量有多大?

2 锌锰干电池

2.1 概 述

1868 年法国工程师乔治-勒克兰社制作了第一个锌锰湿电池，从此锌锰电池开始迅速被开发并商业化应用，至今已有 145 年的历史。锌锰电池发展经过了漫长的演变，开始时使用电解液，后来发展成水溶液—糊状物，现在使用的是纸板浆层/有机材料复合膜。导电材料也由开始的石墨粉发展成为乙炔黑，乙炔黑是由乙炔分解而成，比石墨粉具有更高的电导率和纯度，能防止由于杂质引起的电池自放电。

锌锰干电池的电池符号如下：



正极是用二氧化锰、石墨粉、乙炔黑、氯化铵和氯化锌等混合物压制而成。负极用锌板，电解质以氯化铵、氯化锌为主要成分。

电池结构有圆筒式（需要放电电流较大或工作电压不太高，见图 2-1）和叠层式（需要较高的工作电压而工作电流较小，见图 2-2）两种类型，叠层式电池是为了提高电池体积比容量并避免圆筒式电池串联组合的麻烦而发展起来的一种锌锰干电池的改型，其原材料、工作原理和电性能与圆筒式电池相同。

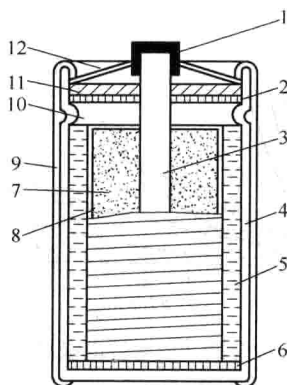


图 2-1 圆筒式锌锰干电池

- 1—铜帽；2—垫圈；3—炭棒；4—锌筒；
5—电解液+淀粉；6—垫片；7—正极炭包；8—棉纸；
9—硬纸壳；10—空气室；11—封口剂；12—胶纸盖

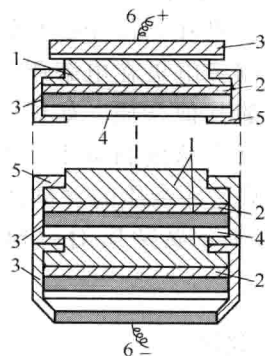


图 2-2 叠层式锌锰干电池

- 1—炭饼；2—浆层纸；3—锌片；4—导电膜；
5—塑料套；6—导线

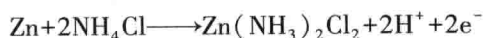
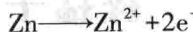
锌锰干电池的开路电压随正极二氧化锰的不同（天然二氧化锰，电解二氧化锰）以及贮存时间的长短而改变，一般在 1.50~1.80V 之间。

正极反应： $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \longrightarrow \text{MnO}(\text{OH}) + \text{OH}^-$

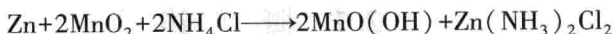
副反应的结果产生 NH_3 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$:



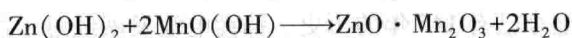
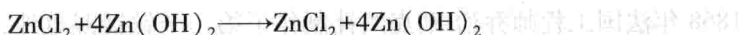
锌负极的放电反应:



锌锰干电池放电时总的反应:



放电过程中的副反应:



圆筒式电池采用纸板浆层隔膜代替电糊层隔膜后,不仅可以节省大量的面粉和淀粉,并且由于纸板浆层隔膜较薄(0.10~0.20mm),而浆糊层厚(2.5~3.5mm),因而在体积相同的电池内正极电芯的体积可以增加,活性物质用量增多,电池容量随之提高。

2.2 锌锰干电池的主要原材料

2.2.1 锌皮

锌是电池的负极材料,在圆筒式电池中,锌还兼做电池的容器和负极的引电体。在锌皮中含有少量的镉(0.2%~0.3%)能提高其强度;含有少量的铅(0.3%~0.5%)则能改善其延展性。铅和镉均能提高锌电极上的氢过电位,抑制锌电极在电解质上的自放电反应。锌皮中的其他杂质,如镍、铁和铜等能显著地促进锌负极的自放电,使电池内不断产生氢气,故这些杂质的含量必须严格控制,图2-3为各种金属杂质对锌电极自放电的影响。

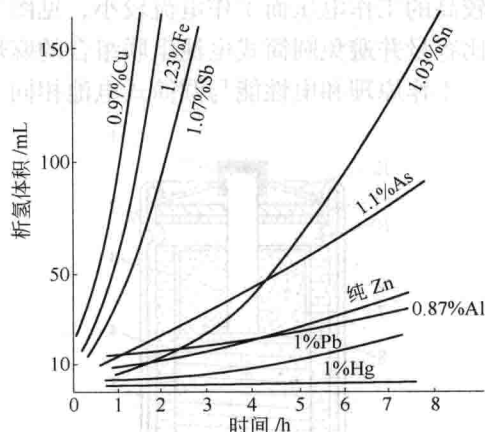


图 2-3 各种金属杂质对锌电极自放电的影响

2.2.2 二氧化锰

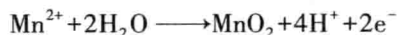
二氧化锰的类型有4种,分别为天然锰粉、电解锰粉、活化锰粉和化学锰粉。表2-1为不同来源的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的物理性能。

表 2-1 不同来源的 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的物理性能

类 别	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	松装密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	杂 质
天然 MnO_2	7~22	4.2~4.7	1.3~1.8	20%左右
化学 MnO_2	30~90	2.8~3.2	0.8~1.3	含少量碱金属
电解 MnO_2	28~43	4.8	1.7~1.8	很少

鉴定锰粉除了采用 X 射线分析晶型, 化学分析二氧化锰的含量, 还应做成电池试样进行放电试验。

电解二氧化锰是由电解硫酸锰溶液制得, 二价锰离子在阳极上氧化生成二氧化锰。



电解锰粉的优点是纯度高, 有害杂质少, 电化学活性好, 采用电解锰粉是提高锌锰干电池容量的有效方法。

活化锰粉是将含二氧化锰较低的锰粉, 通过化学处理提高其二氧化锰含量及化学活性, 使之适合于电池生产的要求。化学锰粉是使用化学方法制得的二氧化锰, 纯度高, 性能与电解二氧化锰接近。

2.2.3 氯化铵

氯化铵是白色结晶体, 易溶于水, 溶解过程中要吸收热量, 浓度为 18.7% 时, 其水溶液有最低冰点为 -16°C 。选择氯化铵作为电解质是因为其水溶液具有良好的导电性, 其比电导最高。氯化铵也容易制成纯品, 价格还很便宜。氯化铵水解产生氢离子。正极电芯中有了氯化铵, 可使正极区的 pH 值在放电过程中的变化减小, 使电极电位的下降减慢。

2.2.4 氯化锌

添加氯化锌的作用有以下几点: (1) 加速电糊的凝固; (2) 氯化锌具有吸水性, 可以防止电池内水分的挥发和电糊的干涸; (3) 水解产生氢离子, 调节正极电芯中的酸度, 减缓放电过程中正极电位的下降速度; (4) 减轻氯化铵沿筒壁的上爬和防止电糊的腐烂变质; (5) 在电解液中, 可以降低电解液的冰点, 改善电池的低温性能, 提高锌离子浓度, 能减缓贮存期内锌皮的腐蚀。

2.2.5 氯化汞

氯化汞又名升汞, 容易升华, 白色针状结晶, 剧毒。加入氯化汞是为了抑制锌皮的腐蚀。升汞在水中的溶解度较小。电解液加入升汞后, Hg^{2+} 被锌置换出来, 在锌皮表面形成一薄层锌汞齐, 而氢气在锌汞齐上析出的过电位较高, 所以, 汞齐能抑制锌皮的腐蚀。某些金属杂质, 如铁和铬, 它们在汞中的溶解度极小, 即使采取了汞齐化措施也无明显效果。

氯化汞还能防止电糊的发霉。目前在电解液中加升汞的量一般不超过 0.3%, 用量过多会使锌皮变脆。锌锰干电池是使用最多的民用电池, 我国每年用于生产锌锰干电池消耗的升汞有几十吨之多, 对环境的危害严重, 研究代汞缓蚀剂已经刻不容缓了。

我国规定大气中汞蒸气浓度不能大于 $10^{-7} \text{g}/\text{cm}^3$, 车间标准为不大于 $10^{-5} \text{g}/\text{cm}^3$, 一些发达国家已不允许再生产含汞锌锰干电池了。

2.2.6 石墨粉和乙炔黑

石墨粉和乙炔黑都是组成电池正极的重要原料。石墨粉具有良好的导电性, 它不直接参加电极反应, 但容易黏附在二氧化锰的表面上, 使其具有导电性, 有助于二氧化锰进行电化学反应。乙炔黑是由乙炔气热分解制得。离子非常小, 约在 $0.05 \sim 0.30 \mu\text{m}$ 之间。除