

# 先进电池材料

李景虹 编著



化学工业出版社  
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

# 前 言

新型电池技术是面向 21 世纪具有战略意义的军民两用技术，被公认为应优先发展的技术，在电子信息、新能源及环境保护等重大技术领域发展中具有举足轻重的地位和作用。因此，结合中国的国情加速发展新型电池技术及其相应产业已是刻不容缓的任务。

目前，我国无论是政府的政策倾斜和资金支持、高等学府和科研机构的基础研究的深入，还是企业的研发与投入，都形成了一个良好的环境，新型先进电池产业作为一个蓬勃向上的朝阳产业已初步形成。其发展重点放于镍/氢电池、无汞碱锰电池、锂离子电池、聚合物电池、高性能的可充碱锰电池和燃料电池等先进电池。然而，我国生产的电池性能不高和质量不稳的问题还比较突出，与国际上的先进水平相比还有很大差距，制约其发展的瓶颈在于电池材料开发的滞后，质量难以保证。结果许多电池材料仰仗进口，难以形成价格和成本的优势。

可以说，电池材料的发展是电池工业进步的源泉与动力，它的研究开发与生产技术水平决定和制约着一个国家的电池工业水平。鉴此，我国迫切需要一本有关电池材料的专著，以满足电池生产企业、高等教育和科学研究的需求。本书以 20 世纪 90 年代以来的文献为主，试图架起电池材料的基础研究与实际应用的桥梁，内容包括目前广泛生产和销售的传统电池（如铅酸电池和碱锰电池）和近年来迅速发展起来的先进电池（如镍/氢电池、锂离子电池和锂聚合物电池），还有高温电池材料等。包括水溶液电池和非水溶液电池、一次电池和二次电池。对电池材料各重要组成部分阴极材料、阳极材料、电解液和隔离膜等进行了分别论述。作者力图对各类电池材料发展进行深入浅出的阐述，使读者通过学习本书既能了解世界电池和中国电池的发展状况，又能掌握电池工业未来的发展趋势。希望本书的出版能对我国电池工业的发展起到积极的促进作用。

本书是在国家自然科学基金委、教育部留学回国人员科研启动基金和中国科学院知识创新工程的支持下完成的，在此表示衷心的感谢。在编写过程中，我实验小组的部分研究生，特别是刘洪涛、李志英、何平、张袁健、沈燕飞、徐修冬、孙春燕、周立恒和薛乃存等同志给予很大帮助，付出了辛勤劳动，在此表示感谢。在本书的编写过程中，作者参考了国内外有关电池专著和近年来电池期刊和材料期刊中的文献，引用了参考文献中的部分内容、图表和数据，在此特向他们表示诚挚的谢意。

南开大学陈军教授、周作祥教授对本书提出了不少修改意见，作者在此对他们的辛勤劳动表示衷心的感谢。

由于作者的水平有限，谬误和疏漏在所难免，敬请读者批评指正。

# 目 录

<b>第 1 章 概述</b> .....	1
1.1 锌电池 .....	1
1.2 铅电池 .....	5
1.3 碱性二次电池 .....	6
1.4 锂电池 .....	8
1.4.1 锂一次电池 .....	8
1.4.2 锂二次电池 .....	9
1.5 其他新型电池.....	11
参考文献 .....	14
<b>第 2 章 化学电源的基本原理</b> .....	15
2.1 化学电源及其基本单元.....	15
2.2 化学电源的分类.....	17
2.3 化学电源的特征和主要性能标准.....	18
2.3.1 原电池电动势和终端电压.....	18
2.3.2 半电池的超电势和内阻.....	19
2.3.3 可逆电池和可逆电极.....	23
2.3.4 浓差电池.....	23
2.3.5 电池的容量与比容量.....	24
2.3.6 电池的能量与比能量.....	25
2.3.7 电池的功率与比功率.....	26
2.3.8 极化曲线和充放电特性曲线.....	26
2.3.9 库仑效率和能量效率.....	28
2.3.10 自放电 .....	28
2.3.11 电池寿命 .....	29
2.4 电极过程动力学简介.....	29
2.4.1 电极反应的实质.....	30
2.4.2 平衡条件和交换电流.....	31
2.4.3 电流-超电势方程 .....	32
参考文献 .....	34
<b>第 3 章 金属负极材料</b> .....	35
3.1 锌.....	35
3.1.1 酸性(中性)一次电池用锌电极.....	36
3.1.2 碱性一次电池用锌电极.....	36
3.1.3 低成本碱性再生电池用锌电极.....	37
3.1.4 碱性二次电池用锌电极.....	38

3.1.5 锌流体电池的锌电极	39
3.2 镁	39
3.3 铝	41
3.4 锂	42
3.5 铅	43
3.6 镉	45
3.7 铁	46
3.8 钠	47
参考文献	48
<b>第4章 氧化锰电极材料</b>	<b>52</b>
4.1 氧化锰的结构化学	52
4.1.1 隧道结构的氧化锰	53
4.1.2 层状结构	62
4.1.3 氧化锰的还原形式	69
4.2 氧化锰的电化学	72
4.2.1 简介	72
4.2.2 EMD的物理性质和化学组成	73
4.2.3 EMD的电化学性质	78
参考文献	87
<b>第5章 镍电极材料</b>	<b>90</b>
5.1 简介	90
5.2 镍氢氧化物电极	90
5.2.1 镍电极的发展	90
5.2.2 氧化镍电极工作原理	91
5.2.3 添加剂对镍电极性能的影响	94
5.3 镍氢氧化物的固态化学	98
5.3.1 $\beta$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	98
5.3.2 $\alpha$ -Ni(OH) <sub>2</sub>	102
5.3.3 $\beta$ -NiOOH	103
5.3.4 $\gamma$ -NiOOH	104
5.3.5 鳞镁铁矿型氢氧化镍	104
5.4 镍电极材料的电化学反应	105
5.4.1 Ni(OH) <sub>2</sub> /NiOOH电对及热力学	105
5.4.2 Ni(OH) <sub>2</sub> /NiOOH的反应实质	106
5.4.3 镍的氧化态	107
5.4.4 氧的析出	107
5.4.5 氢的氧化	108
5.5 Ni(OH) <sub>2</sub> 正极材料小结	108
参考文献	109
<b>第6章 金属氢化物电极</b>	<b>112</b>

6.1	金属氢化物的热力学性质 .....	112
6.2	金属氢化物/镍电池 .....	115
6.3	贮氢金属和合金的电化学性质 .....	116
6.3.1	电极反应 .....	116
6.3.2	M/MH 反应中的热力学和动力学 .....	117
6.4	AB <sub>5</sub> 电极 .....	120
6.4.1	AB <sub>5</sub> 氢化物的化学性能 .....	121
6.4.2	温度的影响 .....	123
6.4.3	电极腐蚀与贮存容量 .....	123
6.4.4	腐蚀与组成的关系 .....	124
6.5	AB 型、A <sub>2</sub> B 型、AB/AB <sub>2</sub> 型和 AB <sub>2</sub> 型合金 .....	129
6.6	用于电池的合金的选择 .....	131
6.7	其他新型大容量贮氢电极合金 .....	134
6.7.1	Mg-Ni 系非晶合金 .....	134
6.7.2	V 基固熔体型合金 .....	135
6.7.3	钛基电极合金 .....	138
6.7.4	纳米贮氢电极材料 .....	140
6.7.5	碳材料在贮氢中的应用 .....	141
6.8	合金的制备 .....	142
6.8.1	电弧炉熔炼法 .....	142
6.8.2	中频感应炉熔炼法 .....	143
6.8.3	快速冷凝气流雾化法 .....	143
6.8.4	其他制备方法 .....	144
6.9	贮氢电极常用的表面改性方法 .....	145
6.9.1	化学处理法 .....	145
6.9.2	微包覆处理法 .....	146
6.9.3	表面活性剂处理法 .....	146
6.10	氢化物电极的研究方法 .....	146
6.10.1	电化学研究方法 .....	146
6.10.2	谱学研究方法 .....	147
	参考文献 .....	148
<b>第 7 章</b>	<b>铅氧化物</b> .....	<b>152</b>
7.1	简介 .....	152
7.2	铅/氧化合物 .....	152
7.2.1	PbO .....	152
7.2.2	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	153
7.2.3	PbO <sub>2</sub> .....	153
7.2.4	非化学计量的 PbO <sub>x</sub> .....	153
7.2.5	碱式硫酸盐 .....	154
7.2.6	物理化学性质 .....	154

7.3	铅酸电池热力学 .....	154
7.3.1	水分解反应 .....	155
7.3.2	铅的氧化物 .....	156
7.4	铅酸电池电极反应 .....	157
7.4.1	正极充放电反应机理 .....	157
7.4.2	铅负极的充放电机理 .....	161
7.5	铅酸电池中的 $\text{PbO}_2$ 活性材料 .....	161
7.5.1	Planté 板栅 .....	162
7.5.2	涂膏式极板 .....	163
7.5.3	管状板栅 .....	165
7.6	铅酸电池添加剂 .....	165
7.6.1	正极添加剂 .....	165
7.6.2	电解液添加剂 .....	169
7.6.3	负极添加剂 .....	170
7.7	密封式免维护铅酸蓄电池 .....	172
7.7.1	VRLA 简介 .....	172
7.7.2	VRLA 电池的电化学系统 .....	174
7.7.3	阀控系列 .....	175
7.7.4	VRLA 的新技术 .....	176
7.7.5	将来的应用领域 .....	177
	参考文献 .....	178
<b>第 8 章</b>	<b>碳材料</b> .....	<b>179</b>
8.1	简介 .....	179
8.2	碳材料的分类 .....	180
8.3	碳材料的物理性能 .....	181
8.4	碳材料的化学性能 .....	184
8.5	碳材料的电化学反应 .....	185
8.5.1	电位 .....	185
8.5.2	电化学性质 .....	186
8.5.3	导电基质 .....	186
8.5.4	电化学氧化 .....	188
8.5.5	电催化 .....	188
8.5.6	嵌入作用 .....	190
8.6	碳材料在贮氢方面的应用 .....	192
8.7	电池的碳负极材料 .....	193
	参考文献 .....	195
<b>第 9 章</b>	<b>隔膜材料</b> .....	<b>197</b>
9.1	简介 .....	197
9.2	隔膜的基本性能 .....	198
9.2.1	孔隙率、孔的尺寸和孔的形状 .....	198

9.2.2	膜电阻 .....	199
9.3	铅酸蓄电池的隔膜 .....	200
9.3.1	启动型蓄电池隔膜 .....	201
9.3.2	工业电池隔膜 .....	202
9.4	碱性电池隔膜 .....	204
9.4.1	镍/镉电池隔膜 .....	205
9.4.2	镍/金属氢化物电池隔膜 .....	205
9.4.3	锌电极电池隔膜 .....	206
9.4.4	碱性电池隔膜材料 .....	209
9.5	锂离子电池隔膜 .....	210
9.5.1	多微孔隔膜材料 .....	211
9.5.2	凝胶电解质隔膜 .....	213
9.5.3	隔膜的特性表征 .....	214
9.5.4	隔膜的数学模型 .....	216
	参考文献 .....	217
<b>第 10 章</b>	<b>锂电池和锂离子电池负极材料 .....</b>	<b>219</b>
10.1	简介 .....	219
10.2	金属锂负极材料 .....	220
10.2.1	金属锂箔片的表面 .....	220
10.2.2	锂负极的电化学行为 .....	221
10.3	锂电池的安全性 .....	222
10.4	锂离子电池负极材料 .....	223
10.4.1	碳负极材料 .....	223
10.4.2	锂在碳材料中的嵌入机理 .....	227
10.4.3	碳材料改性 .....	234
10.4.4	其他新型负极材料 .....	242
10.4.5	新型合金 .....	248
10.4.6	其他负极材料 .....	250
10.5	结语 .....	251
	参考文献 .....	251
<b>第 11 章</b>	<b>锂离子电池正极材料 .....</b>	<b>255</b>
11.1	简介 .....	255
11.2	锂钴氧化物 .....	257
11.3	锂镍氧化物 .....	262
11.4	锂锰氧化物 .....	265
11.4.1	尖晶石型 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ .....	266
11.4.2	层状 $\text{LiMnO}_2$ .....	269
11.4.3	其他锂锰氧化物 .....	271
11.5	锂钒氧化物 .....	272
11.5.1	$\text{V}_2\text{O}_5$ .....	272

11.5.2	$V_6O_{13}$ .....	273
11.5.3	$Li_{1+x}V_3O_8$ .....	275
11.5.4	$V_2O_5$ 凝胶 .....	277
11.5.5	其他钒类化合物 .....	279
11.6	金属氧化物共混电极 .....	280
11.6.1	部分取代镍共混电极 .....	280
11.6.2	部分取代锰共混电极 .....	284
11.7	嵌锂磷酸盐正极材料 .....	288
11.8	其他锂离子正极材料 .....	289
	参考文献 .....	291
<b>第 12 章</b>	<b>锂离子电池的电解液</b> .....	<b>298</b>
12.1	简介 .....	298
12.2	有机溶剂 .....	299
12.2.1	有机溶剂的分类 .....	301
12.2.2	常用有机溶剂 .....	302
12.2.3	常用有机溶剂的制备 .....	304
12.3	电解质 .....	306
12.3.1	无机阴离子盐及其制备 .....	306
12.3.2	有机阴离子盐及其制备 .....	311
12.4	电解液 .....	312
12.4.1	电解液的电导率 .....	312
12.4.2	电解液的添加剂 .....	319
12.4.3	电解液对电极性能的影响 .....	323
	参考文献 .....	329
<b>第 13 章</b>	<b>聚合物电解质</b> .....	<b>331</b>
13.1	简介 .....	331
13.2	离子运动模型 .....	332
13.2.1	Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 方程 .....	332
13.2.2	动态键渗透模型 (DBPM) .....	332
13.2.3	Meyer-Nelded (MN) 法则 .....	333
13.2.4	有效介质理论 .....	333
13.3	聚合物电解质的表征方法 .....	333
13.3.1	电化学稳定窗口 .....	333
13.3.2	离子电导率 .....	334
13.3.3	离子迁移数 .....	336
13.4	聚合物电解质的分类 .....	337
13.4.1	固体聚合物电解质 .....	337
13.4.2	凝胶聚合物电解质 .....	339
13.5	常用聚合物电解质 .....	341
13.5.1	聚氧化乙烯 (PEO) 系聚合物电解质 .....	342



13.5.2	聚丙烯腈 (PAN) 系聚合物电解质	347
13.5.3	聚甲基丙烯酸酯 (PMMA)	349
13.5.4	聚偏氟乙烯 (PVdF) 系凝胶聚合物电解质	350
13.5.5	其他类型聚合物电解质	351
13.6	聚合物电解质的制备	353
13.6.1	固体聚合物电解质的制备	353
13.6.2	凝胶聚合物电解质的制备	353
13.7	导电聚合物电解质的应用	357
13.7.1	扣式锂聚合物电池	357
13.7.2	聚(1,1-二氟乙烯)类凝胶电解质锂电池	359
	参考文献	360
<b>第14章</b>	<b>高温电池材料</b>	<b>362</b>
14.1	简介	362
14.2	ZEBRA 电池材料	363
14.2.1	ZEBRA 电池	363
14.2.2	ZEBRA 的电池性能	364
14.2.3	ZEBRA 电池的内阻	367
14.2.4	ZEBRA 电池组	368
14.3	钠/硫电池材料	369
14.3.1	Na/S 体系	369
14.3.2	Na/S 电池	370
14.3.3	Na/S 电池组	372
14.3.4	Na/S 电池的耐蚀材料	373
14.3.5	锂铝/硫化铁电池	374
14.4	高温电池的组件	376
14.4.1	陶瓷电解质 $\beta'$ -氧化铝	376
14.4.2	第二类电解质 NaAlCl <sub>4</sub> 及 NaCl-AlCl <sub>3</sub> 体系	381
14.4.3	氯化镍 (NiCl <sub>2</sub> ) 及 NiCl <sub>2</sub> -NaCl 体系	384
14.4.4	Li 离子导体	385
14.4.5	热绝缘材料	387
14.4.6	电池材料的数据	389
	参考文献	390
	<b>附录一</b>	<b>392</b>
	<b>附录二</b>	<b>402</b>
	<b>附录三</b>	<b>417</b>

# 第 1 章 概 述

1800 年伏打电堆的发明标志着电源装置——电池的诞生。该电池由铜片和锌片交叠而成，中间由浸透盐水的毛毡隔开。1859 年，普朗特（Planté）发明了铅酸电池。不久，在 1865 年，勒克朗谢（Leclanche）发明了锌/二氧化锰湿电池。1868 年，勒克朗谢对电池做了改进，取代了氯化铵水溶液，制成了密封电池，就是锌/锰干电池的最初形式，称为勒克朗谢电池。1899 年和 1901 年，Ni/Cd 和 Ni/Fe 碱性蓄电池也相继发明。至此，3 大类电池都已诞生，并逐步得到广泛应用。图 1.1 是电池的发展简史<sup>[1]</sup>。

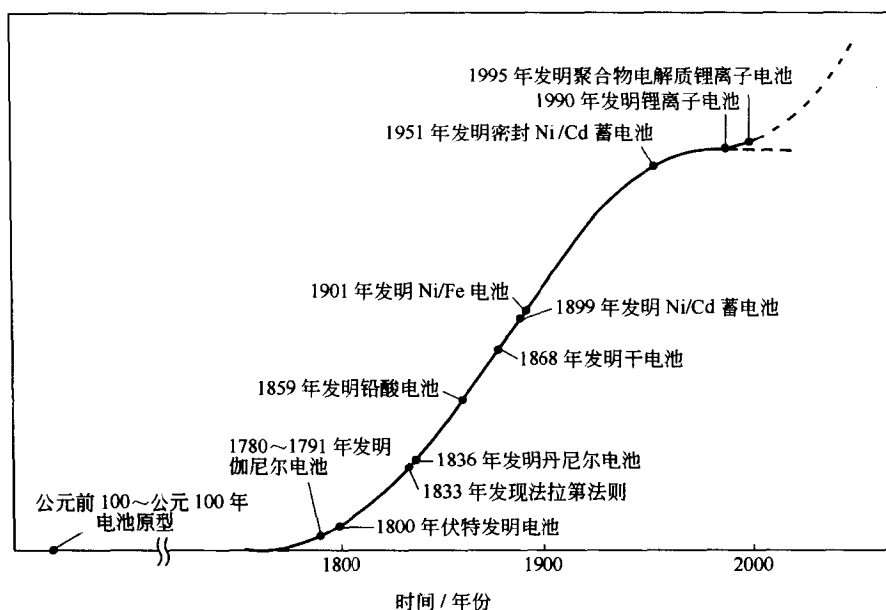


图 1.1 电池的发展简史

在第二次世界大战期间，由于军事需求和新材料的产生，锌/锰干电池以乙炔黑代替石墨，以电解锰粉代替天然锰粉，电池性能大大提高。随着工业科技的不断发展，种类繁多的电池也相继推陈出新、性能明显优化。尤其进入 20 世纪 80 年代后，随着电子信息技术的蓬勃兴起，各种智能卡、电子表、计算器、移动电话、便携式 CD 机和手提电脑等的应用，以及人们对于生态意识的提高，新一代安全、绿色、高效的一次和二次电池相继研发并应用。图 1.2 为几种典型电池的放电性能对比<sup>[2]</sup>。

## 1.1 锌电池

锌/锰干电池，即勒克朗谢电池<sup>[3]</sup>（图 1.3），较适宜于低倍率、间歇式放电。使用适当（及时去极化），可以用 1~2 年。家用闪光灯电池就是一个很好的例子。因为勒克朗谢电池不可充电，因此在实际应用中，需要周期性更换电池。

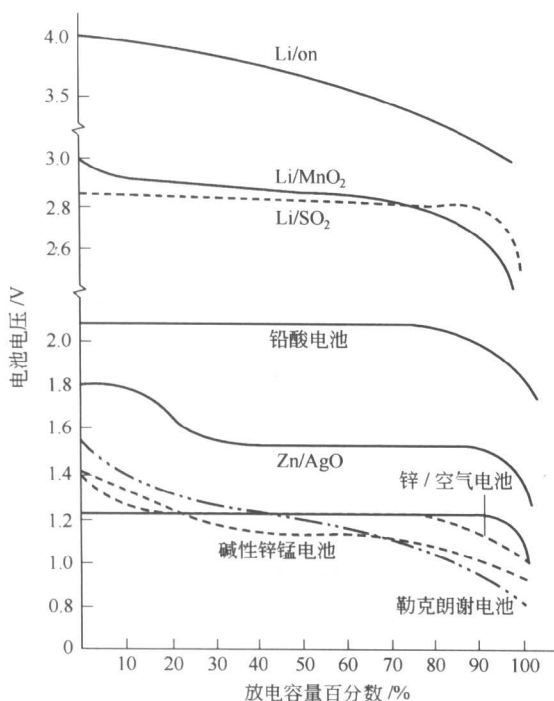


图 1.2 几种典型电池的放电性能对比

- ① 不适用于高功率放电的设备（如电动车）。随着放电速率的增大，电极的极化变得非常严重，电池容量迅速下降。
- ② 贮存和使用寿命不是太长。
- ③ 最佳的工作温度范围是 20~40℃。在这个温度范围之外性能下降很大。

用氯化锌取代氯化铵使电池中的许多问题得以解决，其化学原理更简单，降低了电极被固体产物阻塞的可能，允许更快的扩散和更高速率的放电。

应用电解  $\text{MnO}_2$  (EMD) 及更大比表面的炭黑有利于阴极反应的进行。从性能和价格方面考虑，氯化锌电池介于勒克朗谢电池和碱锰电池之间。特别是在低温应用时（-20℃），它们比勒克朗谢电池更适合低放电的设备。

碱锰电池目前已基本代替了勒克朗谢电池和氯化锌电池。它是锌/锰电池中应用最广，性能最好的电池。与前两种锌/锰电池相比，最大的不同就是使用了 30% 的 KOH 做电解质，使大电流放电性能明显提高。

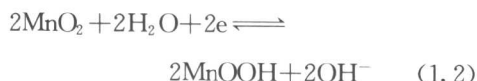
碱锰电池结构如图 1.4 所示<sup>[4]</sup>。钢壳既装着二氧化锰和石墨的阴极材料又用做二氧化锰电极的集流体。锌粉与电解液和胶黏剂一起挤压在隔膜内腔，阳极集流体嵌入到锌粉中。整个电池严格密封，有很长的贮存寿命，一般可保存 3~7 年。

图 1.5 是碱锰电池与勒克朗谢电池放电特征的比较<sup>[4]</sup>。可以看出，碱锰电池的容量是勒克朗谢电池的 3 倍。

勒克朗谢电池的电化学工作原理表面上看来很简单。在负极，金属锌被氧化成  $\text{Zn}^{2+}$ 。



在正极，二氧化锰被还原成三价锰产物。



同时溶液的 pH 值也升高。

实际上电池反应远比这复杂。随着中间溶解性产物如  $\text{Zn}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$  和  $\text{ZnCl}_2 \cdot 4(\text{OH})_2$  的生成，在高速率放电时，这些物质会严重阻碍活性离子的扩散。极化作用导致析氢，Zn 阳极附近的 pH 值相应地下降，化学腐蚀增大。电池的内压由于氢气的生成而升高，迫使电解液由密封开口流到电池壳外。

锌/锰干电池尽管易于制造，但它存在着诸多局限，使用率正在下降。

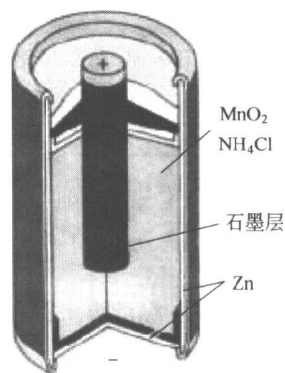


图 1.3 勒克朗谢电池结构剖面

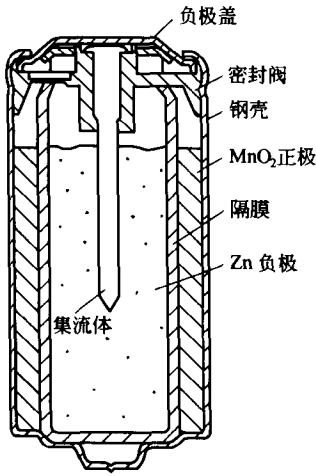


图 1.4 碱锰电池的结构示意

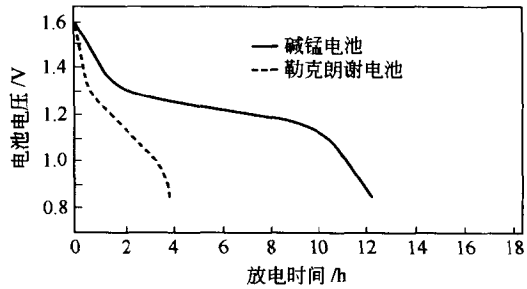


图 1.5 碱性锌/锰电池和勒克朗谢电池放电性能的比较

放电条件：负载，7.5 Ω；温度，20 °C

含汞锌合金粉曾被用做阳极材料，目的是阻止锌的腐蚀和钝化。由于环保的要求，无汞碱锰电池得到了迅速发展和应用。一般可在锌粉中加铟、铋和其他添加剂来实现无汞化。其中，在锌粉中添加铟是改善电池放电性能最有效的途径之一。图 1.6 表明了电池内阻与添加剂含量的关系<sup>[4]</sup>。

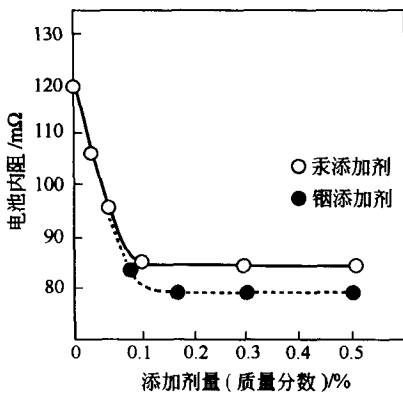


图 1.6 碱性锌/锰电池的内阻与添加剂含量的关系曲线

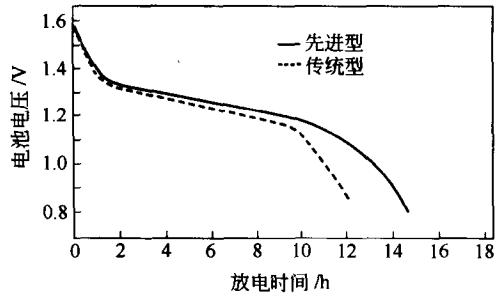


图 1.7 先进碱性锌/锰电池和传统碱性锌/锰电池放电特性的比较

放电条件：负荷，7.5 Ω；温度，20 °C

碱锰电池的性能提高很快，最新发展的先进碱锰电池容量已达到传统碱锰电池的 1.5 倍<sup>[4]</sup>（图 1.7），并且已经能够基本适应较大电流的需求。

传统上，锌/锰电池总是被看做一次电池。随着材料和充放电控制设备的发展可充碱锰电池（RAM）孕育而生。AA 型 RAM 电池的容量为 2~3 A·h，与常用碱性 AA 型 Ni/Cd 电池（0.5~1.0 A·h）和 Ni/MH 电池（1.5~2 A·h）相比极具吸引力。

100%深度放电（DOD）后再充电，RAM 电池至少能提供单个碱性电池 10 倍的使用时

间。如果放电深度限制在 20%，使用时间会更长。在慢速的 DOD 循环中，从 2.5 A·h RAM 电池得到的积累电量接近 200 A·h，并且 RAM 电池比其他碱性电池更便宜，不会出现记忆效应或有毒 Cd 的再循环利用问题。因此，即使 RAM 电池循环寿命还不能与 Ni/Cd 电池相比，但仍具有市场竞争力。

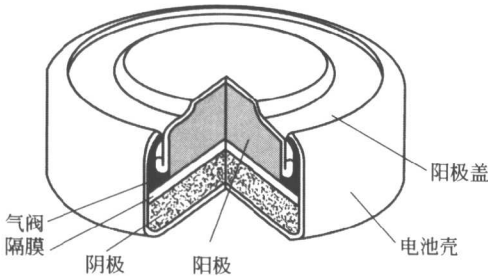


图 1.8 Zn/Ag<sub>2</sub>O 扣式电池的切面示意

扣式和币式电池以及微型电池近 30 年所取得的主要进步是用于闹钟、手表、听力辅助设备、汽车警报等方面。20 世纪 40 年代出现的第一个扣式电池是 Zn/HgO 电池，后来在 20 世纪 60 年代，Zn/Ag<sub>2</sub>O 电池（图 1.8）<sup>[5]</sup> 被发展起来用以满足电子手表的市场。这两种电池均采用碱性电解质，它们的体积能量密度为 500~550 mW·h/cm<sup>3</sup>。在低电流（μA~mA）持续放电下，放电曲线非常平缓。在电池设计方面必须提供腐蚀生成的氢气的

排气口。这些以 Zn 为主的扣式电池特别适合于需要恒压放电的设备，但由于环境和价格问题正逐渐被锂电池所取代。

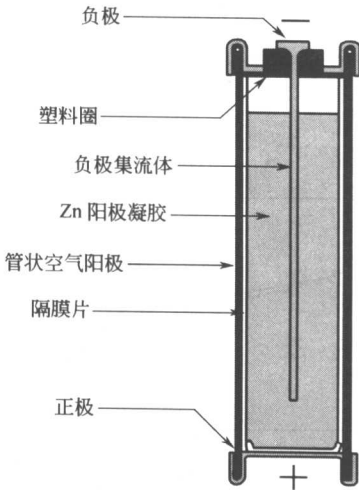


图 1.9 Zn/空气一次电池结构示意图

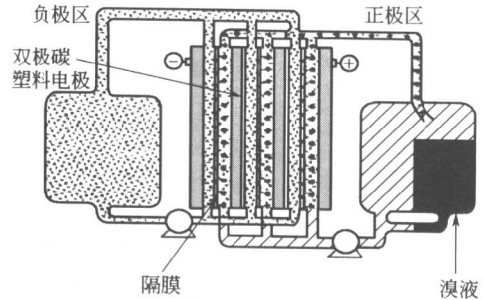


图 1.10 Zn/Br<sub>2</sub> 流动电池示意

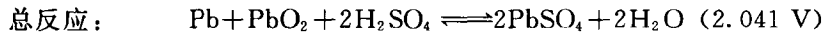
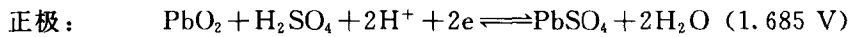
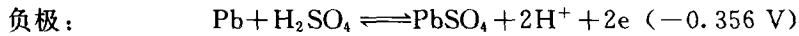
Zn/空气一次电池<sup>[6]</sup>（图 1.9）的主要特点在于电池的体积能量密度高（约 650 mW·h/cm<sup>3</sup>）。对于要发生的电极反应来说，必须确保空气、KOH 电解质和固体电极 3 相之间的良好接触。为了保证氧的充分还原，可以采用孔状镍或碳基体。在电池的贮存期内，为了防止电解质吸收 CO<sub>2</sub>，空气入口必须密封，在使用前才将封口打开。

Zn/Br<sub>2</sub> 电池是一种流动型电池（图 1.10）<sup>[5]</sup>。溴贮存到电池堆的外面，使用时再流过电池堆。Zn/Br<sub>2</sub> 电池的电压为 1.82 V，所用电解质是浓缩的酸性（pH=3）溴化锌溶液。尽管由于溴的反应活性而在材料方面存在许多问题，但电池堆的构造和承装都较为简单。在一些国家 Zn/Br<sub>2</sub> 电池取得了很大成功，已经建造了 22 kW·h 的装置，并用做电动车的能量。组装的 108 V 电池组比能量为 65~70 W·h/kg，峰功率密度达 100 W/kg。

## 1.2 铅电池

尽管铅酸电池是在 100 多年前发明的，但在二次电池的市场份额仍占绝对优势。在 20 世纪，铅酸电池在材料、设计和生产上继续取得进步，而且这种趋势将会持续下去。

铅酸电池中的电解质也要参与电池的充放电反应（正反应为放电过程，逆反应为充电过程）。



可以看到，放电期间消耗硫酸，充电期间释放硫酸。因此可以通过测量溶液的相对密度来确定充放电状态。

铅酸电池的理论比能量为  $170 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$ ，但在实际过程中，大多数电池只能释放  $30 \sim 50 \text{ W} \cdot \text{h}/\text{kg}$  的能量。这种差异部分是由惰性成分（电池壳、板栅、集电体棒、隔膜、终端等）的质量引起的，部分是由活性物质利用率较低引起的，而后者与反应活性物质扩散过程缓慢和放电产物（ $\text{PbSO}_4$ ）的电导率低有关。 $\text{PbSO}_4$  覆盖在电极的表面，使电极趋于绝缘。

传统的板栅合金中锑的含量很高，在电池充电期间，锑从正极板栅上大量地溶解（腐蚀），并穿过电解质沉积在负极表面，降低了析氢过电位（这是由于锑的析氢过电位要比负极铅板小很多），这使得电池的维护更加频繁。为了克服这个毛病，发展了一系列低锑合金，早期尝试的低锑合金在铸造时会发生断裂。通过加入颗粒提纯剂 As、Cu、Se、S 和 Te 等可提高板栅合金的硬度、抗张强度和抗腐蚀的能力，从而基本上克服了这种缺陷。加入 0.1% 的 Sn，极板的可铸造性就会大大改善，同时增大铅合金的流动性。许多自动电池都属于免维护系列，板栅一般由 Pb-Ca 合金（Ca 的质量分数大约是 0.1%）组成，有时也加入 Sn 或 Sr。许多研究已经开始优化板栅设计以期用最小的质量和最低的价格，得到最大的电导率和最高的强度。计算机辅助设计也已经被广泛地运用以发展优质板栅。板栅材料的发展主要有 3 个方向：①快速冷却合金，使各金属元素更均匀，耐蚀性能提高；②轻型板栅，用铝或铜网做基体，表面涂铅，或采用玻璃纤维丝，在表面热挤压，包覆合金，再编织成铅布作为板栅；③担网板栅，采用冷挤压成型，金属丝网细密，板栅可减薄，提高了效率。

铅酸电池的隔膜过去通常由叶状的木板或纸等天然材料制成。为防止叶状隔膜边缘出现枝晶生长，运用信封隔膜包覆电极。合适的隔膜应满足以下要求。

- ① 均一的微孔结构（孔率  $>60\%$ ，孔尺寸  $<1 \mu\text{m}$ ）。
- ② 强度和柔韧性大。
- ③ 在硫酸浓度变化时化学稳定性好。
- ④ 在最大工作温度时，抗氧化性强。
- ⑤ 较低的电阻率。
- ⑥ 材料的纯度高。

现代的隔膜主要由微孔聚合物（如聚乙烯或聚氯乙烯等）或玻璃微纤维制成，有时加入无机填充物。这些隔膜的使用在很大程度上推进了铅酸电池的发展。

除了低维护或免维护外，密封铅酸电池存在的一个主要问题就是如何消除放电时产生的气体。多年来人们曾多次试图将  $\text{H}_2/\text{O}_2$  转化装置密封在电池顶部来发展密封铅酸电池，用沉积在高比表面铝基体上的铂或钯作催化剂。结果发现此法并不可行，因为基体的小孔容易被电解

质所淹没，使催化剂被隔离，产生的气体依然会使内压不断升高。这个问题可以用电化学的方法解决。充电时氧在正极释放，然后转移到负极，这样同时也抑制了负极的析氢。正极的氧要到达负极，在富液电池中很难实现，但可以通过贫液模式来解决。酸液吸附到隔膜的空隙中，留下足够的空间保证氧顺利通过隔膜到达负极板。

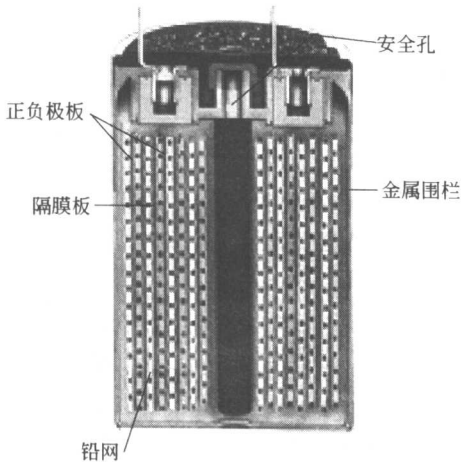


图 1.11 VRLA 电池的截面示意

阀控铅酸 (VRLA) 电池 (图 1.11)<sup>[7]</sup> 主要使用两种类型的隔膜：吸附型玻璃纤维 (AGM) 和凝胶型纤维。AGM 新材料中复合纤维隔膜极具发展前景，它是在玻璃纤维中掺入一定比例的有机纤维，以改善隔膜的比表面积、强度、弹性和保压能力，延长蓄电池的使用寿命。据最近报道，可采用的有机纤维有塑料纤维、有机玻璃纤维和聚乙烯纤维。

阀控式密封铅酸蓄电池和传统的敞开型电池相比，具有以下的特点。

① 密封程度高，电解液像凝胶一样被吸收在高孔率的隔离板内，不会轻易流动，所以电池可以横放。

- ② 阀控式密封铅酸蓄电池的极板栅采用无铋铅合金，电池的自放电系数很小。
- ③ 电池的正负极板完全被隔离板包围，有效物质不易脱落，使用寿命长。
- ④ 阀控式密封铅酸蓄电池的体积比老式电池小，而容量却比老式敞开型电池高。
- ⑤ 电池在长期运行中无需补充任何液体，同时在使用过程中不会产生酸雾、气体，维护工作量极小。
- ⑥ 电池的内阻较小，大电流放电的特性好。

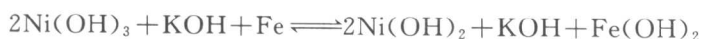
正是由于上述优点，所以阀控式密封铅酸蓄电池被称之为免维护电池。近几年来在电力系统各个专业部门中得到了广泛应用。

最早的 VRLA 电池是 20 世纪 70 年代美国的 Gates 公司制造的。目前的开发研究主要以提高比能量和循环寿命为目的，并向新的应用领域（如电动车、混合电动车等）扩展。对于 VRLA 电池准确的工作原理和失效模式仍存在相当多的争议和讨论。但 VRLA 技术的出现推动了铅酸蓄电池的发展，使铅酸蓄电池进入了一个相对繁荣的时期。

### 1.3 碱性二次电池

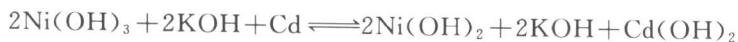
碱性二次电池最早是由 19 世纪末瑞典的 Jungner 和美国的 Edison 发明的，以氧化镍为正极，Fe 或 Cd 为负极，KOH 为电解质，构成了众所周知的 Ni/Fe 和 Ni/Cd 电池。这两类电池都早已商业化，多年来是平行研究和发展的。

Ni/Fe 电池的正极板是 Ni(OH)<sub>3</sub>，负极板是海绵状 Fe，电解液是纯净的氢氧化钾溶液。化学反应方程式是：



这种电池的特点是使用中要定期加水，价格高，其比能量为 60 W·h/kg，比功率为 100 W/kg，循环寿命达 1500 次。

Ni/Cd 电池的正极板为  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ ，负极板为 Cd，电解液是氢氧化钾或氢氧化钠溶液。化学反应方程式是：



继铅酸电池之后，Ni/Cd 电池（图 1.12）<sup>[4]</sup> 是应用最广的二次电池。其工作电压（1.20 V）略低于 Ni/Fe 电池（1.25 V），但由于 Cd 的质量比 Fe 高，Ni/Cd 电池的比能量（30~40 W·h/kg）更接近于铅酸电池的比能量。Ni/Cd 电池最明显的特征是放电平稳、循环寿命长（约为 2000 次）、可连续抗过充放电、低维护、性能可靠等。Ni/Cd 电池的主要缺点是材料中的 Cd 有毒，对环境造成污染。

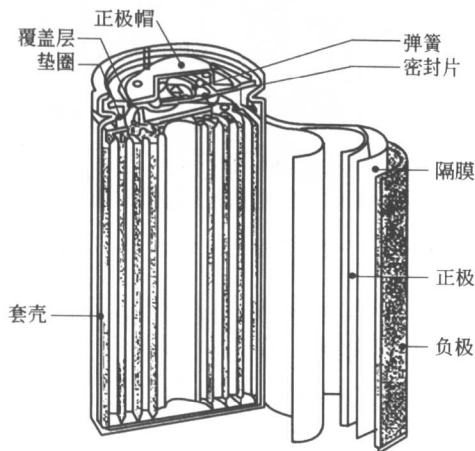


图 1.12 Ni/Cd 电池结构示意图

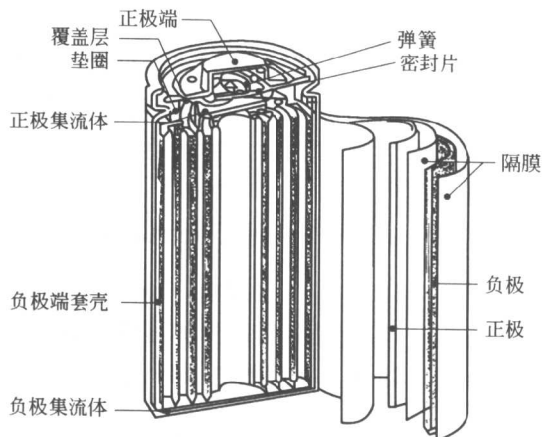


图 1.13 Ni/MH 电池的结构示意图

在过去的 50 年里，小型密封 Ni/Cd 电池（容量范围：0.01~15 A·h）被用在各个领域，根据需要做成各种形状。尽管在通讯、卫星和飞船等特殊领域也有应用，但密封 Ni/Cd 电池主要用于消费产品上。随着 Ni/MH 电池的发展，它将会逐渐被取代。

Ni/MH 电池（图 1.13）<sup>[4]</sup> 以金属氢化物为电池的负极，正极是标准氧化镍电极。在 20 世纪 70 年代，主要以  $\text{LaNi}_5$  作为贮氢负极，室温下可逆地吸附氢形成  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.5}$ 。后来随着商品化的发展，焦点主要集中在  $\text{AB}_5$  和  $\text{AB}_2$  型两类贮氢合金。后者被认为贮氢能力更高、更耐氧化、耐腐蚀。

Ni/MH 电池的负极材料为贮氢合金 MH，正极材料为  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ，电解质为 KOH 水溶液。材料中不含 Pb、Cd 等有毒重金属，因而为绿色电池。电池反应为（正反应为充电过程，逆反应为放电过程）：



Ni/MH 电池的工作电压与 Ni/Cd 电池（1.2~1.3 V）几乎相等。Ni/MH 电池的放电性能如图 1.14 所示<sup>[4]</sup>，其高容量电池的放电容量接近标准 Ni/Cd 电池的 2 倍。Ni/MH 电池的比能量（60~70 W·h/kg）比 Ni/Cd 电池高 1.5~2 倍，其比功率可达 250 W/kg，电池过充或过放电后仍能恢复，可在 -30~+45 °C 之间工作。Ni/MH 电池的进展取决于正极材料、氢化物负极材料以及添加剂和加工工艺等的发展。

Ni/MH 电池的突出特性归纳如下。

① 放电容量高，放电平稳。



- ② 低内阻，可进行高倍率放电。
- ③ 长的充放电寿命，可超过 1000 次。
- ④ 电池材料对环境友好，无污染。

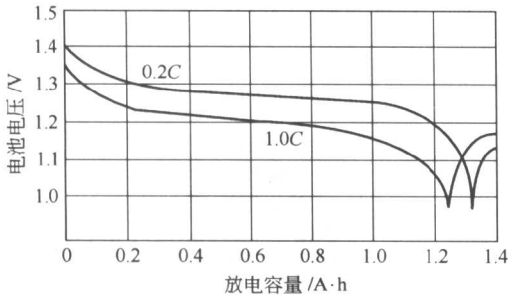


图 1.14 Ni/MH 电池的放电特性曲线

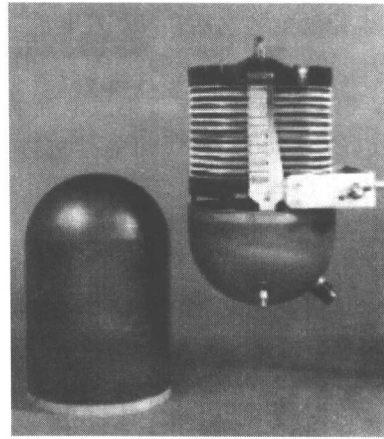


图 1.15 用在卫星上的 40 A·h Ni/H<sub>2</sub> 电池

在 Ni/MH 电池出现以前，Ni/H<sub>2</sub> 电池已经代替 Ni/Cd 电池应用于太空中。太空 Ni/H<sub>2</sub> 电池（图 1.15）<sup>[5]</sup> 是相当昂贵的高级产品，其正极为沉积氧化镍，负极为 Pt/H<sub>2</sub>，组成的电池电压为 1.25 V。深度放电循环仍具有高的比能量（50 W·h/kg）和长的使用寿命。

## 1.4 锂电池

### 1.4.1 锂一次电池

锂的相对原子质量小（6.94），比容量高（3.86 A·h/g），电化学还原电位负（-3.045 V），所有这些使锂电池具有很高的比能量。

锂一次电池通常用金属锂片做负极，化合物如 CuO、CuS、CF<sub>x</sub>、MnO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 等均可用做正极。从商业上看，采用最广的正极材料是 CF<sub>x</sub> 和 MnO<sub>2</sub>。电解质是溶于有机溶剂的锂盐，大多数锂电池生产厂家有自己的锂盐溶液。

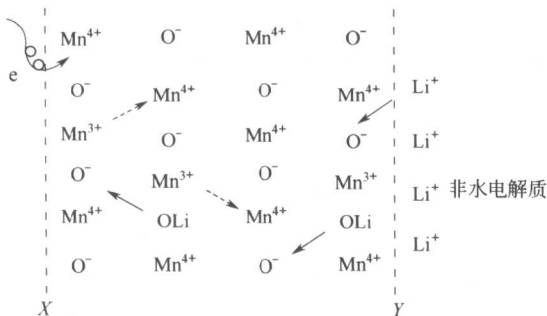


图 1.16 MnO<sub>2</sub> 放电过程中的固相变化示意

---> 锂离子运动方向；-> 电子运动方向 X—MnO<sub>2</sub> 与电子导体的分界面；Y—MnO<sub>2</sub> 与溶液的分界面

1975 年三洋电力公司确定了 Li 与 MnO<sub>2</sub> 间的新反应，成功地开发了 Li/MnO<sub>2</sub> 电池。他们还在全世界范围内许可电池生产商使用他们的制造技术。MnO<sub>2</sub> 晶格在放电过程中的固相变化示意如图 1.16 所示<sup>[4]</sup>，在这里 4 价锰被还原为 3 价锰。

虽然非水电池对阴极材料的无水要求十分苛刻，但在实际应用 MnO<sub>2</sub> 时，水的存在却是不可避免的。一般认为，这些痕量水是束缚在晶体结构中的，它并不影响电池的存贮特性。