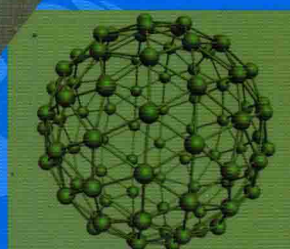
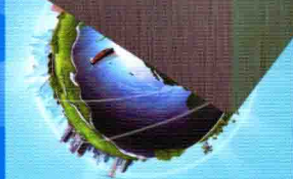


铅炭电池与 起停电池

Lead Carbon Battery and Intelligent Start/Stop Battery

马国正 张全春 李中奇 陈红雨 编著

郑圣泉 审



化学工业出版社

铅炭电池● 起停电池

Lead Carbon Battery and Intelligent Start/Stop Battery

马国正 张全春 李中奇 陈红雨 编著

郑圣泉 审



化学工业出版社

· 北京 ·

这是一本较全面地反映当今铅炭电池与起停电池方面的技术参考书。书中从碳的结构和性能出发,论述了炭添加剂对铅酸电池性能的影响及炭材料的检测技术,重点论述了炭添加剂对铅酸电池正负极性能的影响以及铅炭电池在高倍率部分荷电模式下循环使用的基本过程,同时也对新型的炭板栅技术做了有益的探讨,综述了当前铅炭电池的发展前沿;介绍了铅炭电池主要用作微混车的起停电池,比较了阀控式、富液式和铅炭电池用作汽车起停电池的优缺点,还探讨了铅炭电池的作用机理。最后还附上了电动汽车用高能胶体铅炭动力电池使用维护保养手册。

本书可供铅酸电池企业的工程技术人员、质检人员、生产人员以及管理人员阅读参考,也可提供给相关专业的学生作为教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

铅炭电池与起停电池/马国正等编著. —北京:化学工业出版社, 2015.8

ISBN 978-7-122-24358-4

I. ①铅… II. ①马… III. ①铅蓄电池 IV. ①TM912.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 135705 号

责任编辑:成荣霞

文字编辑:李锦侠

责任校对:边涛

装帧设计:王晓宇

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)

印刷:北京市永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张8 字数152千字 2015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:39.00元

版权所有 违者必究

I 前言 I | FOREWORD |

自 1859 年普兰特 (G. Plante) 发明铅酸蓄电池开始, 铅酸蓄电池作为最古老的化学电源, 经久不衰。被广泛用于汽车、船舶、摩托车、坦克、拖拉机、柴油机等作为起动电源, 电信移动、发电厂、计算机系统及自动化控制系统等作为备用电源, 太阳能、风能等独立发电系统作为储能电源, 潜艇、电动自行车、电动三轮车、电动汽车、电动叉车及高尔夫车等作为动力电源。

21 世纪初 (2009 年), 美国进行了“下一代电池与电动车”项目的研发, 投入巨资用于电池及其材料的开发与生产, 特别关注新型铅酸电池的研发。将其中具有“铅炭”电极 (Lead- Carbon Electrode) 的铅酸电池以及超级电池 (Ultra Battery) 摆在显著位置。

铅炭电池作为新一代的铅酸蓄电池, 在保持传统电池安全可靠、性能稳定、价格低廉、回收利用率高和技术工艺路线成熟的基础上, 通过添加不同炭品种和不同量的炭添加剂, 可以大大提高电池在高倍率部分荷电状态下的循环寿命, 通过使用不同类型的新型炭板栅, 充分地提高铅炭电池的比能量, 使铅酸电池的各项性能指标得以完善, 能够满足新一代动力电池和储能电池的需要。

近年来, 由于温室效应和全球变暖的影响, 很多国家都选择通过专门立法来严格限制 CO_2 的排放, 同时, 由于石油燃料费用不断上涨, 全球面临着严重的能源危机。持续增长的汽车市场在 2009 年后突然萎缩, 电动汽车的生产使得人们开始越来越注重混合动力电动汽车及纯电动汽车这种“绿色”产业。可以对传统的点火、起动、照明 (SLI) 铅酸电池安装一个起停系统, 这就要求电池有极高的充电接受能力与较高的比能量, 而且, 在“微混”、“中混”乃至“全混”电动车的使用中, 起停电池需要具备能在部分荷电工况下使用和能接受车辆刹车功回用等功能。从这一基本要求出发, 起停电池要比传统的 SLI 电池有更多更高的要求需要满足: 比如在高倍率充/放电模式下要求充电时间短, 放电电流大, 要尽量避免负极由于硫酸盐化而引起的容量早衰与寿命缩短, 要有高的动态充电接受等。传统铅酸电池不论是深循环使用还是用在电动汽车上, 电池负极上很快就会蓄积 PbSO_4 而使电池失效。而新一代铅炭电池可以用作汽车的起停电池, 可以肯定的是: 铅酸电池性能正在稳定提高, 许多新设计都能满足需要最优化挑战的现代使用要求, 对新一代先进铅酸电池的进一步研究, 将仍然保证铅酸电池是最畅销的化学电源。

本书共分 4 章, 第 1 章导论, 主要综述了发展铅炭电池的必要性和重要性; 第 2 章炭与碳, 主要从碳的结构和性能出发, 论述炭的添加剂对铅酸电池的影响及炭材料的检测技术; 第 3 章铅炭电池, 重点论述炭添加剂对铅酸电池正负极性能的影响以及铅炭电池在高倍率部分荷电模式下循环使用的基本过程, 同时, 也对新型的炭板栅技术做了有益的探讨, 综述了当前铅炭电池的发展前沿; 第 4 章起停电池, 铅炭电池主要用作微混车的起停电池, 比较了阀控式、富液式和铅炭

电池用作汽车起停电池的优缺点，同时，探讨了铅炭电池的作用机理，列举了起停电池的实途运行情况，并对中国的起停电池现状做了概述。另外，附录提供了电动汽车用高能胶体铅炭动力电池的使用维护保养手册。

本书由陈红雨教授构思并提供原始文献，主要包括世界最新的研究成果，如2014年欧洲铅蓄电池会议(14 ELBC)和2014年国际铅酸电池会议(9 ICLAB)资料等，李中奇教授执笔，张全春总工核校。全书由马国正副教授统一修改和定稿。此书的出版得到了化学工业出版社的大力支持，在文字和图表整理过程中得到了龙群英硕士的帮助，再次深表感谢。

限于编者的水平，书中难免存在疏漏及欠妥之处，希望读者批评指正，以便再版时得以更正。

编者

2015年3月

I 目 录 I | CONTENTS |

第1章 导论	1
1.1 铅炭电池与超级电池	1
1.2 炭添加剂改善铅酸电池性能	2
1.3 炭添加在负极中对氢与氧的反应	5
1.4 电渗析泵现象	5
第2章 炭与碳	7
2.1 概述	7
2.2 自然界中的含碳化合物及碳单质	8
2.3 碳原子的结构及其共价键	9
2.4 碳的同素异形体	11
2.5 碳纳米管	13
2.6 炭黑——铅酸电池极板中古老的添加剂	15
2.7 石墨——铅酸电池正极常用的添加剂及铅炭电池负极中炭添 加剂的组成部分之一	18
2.8 有关石墨及炭材料的检测技术	21
第3章 铅炭电池	34
3.1 概述	34
3.2 添加炭对铅酸电池正负极的影响	36
3.2.1 概述	36
3.2.2 碳基材料对电池正极行为的影响	39
3.2.3 碳基材料对电池负极行为的影响	40
3.3 铅炭电池在循环中的基本过程	44
3.3.1 概述	44
3.3.2 炭添加试验的总体设计	45
3.3.3 炭添加试验结果	45
3.3.4 总结	55
3.4 炭板栅技术	55
3.4.1 概述	55
3.4.2 泡沫炭板栅技术	57
3.4.3 蜂窝状炭板栅技术	60
3.4.4 网格化玻璃态化炭板栅技术	64

3.4.5 沥青基泡沫炭板栅技术	66
3.5 铅炭电池的最新进展	68
3.5.1 机械化学活化法添加炭	68
3.5.2 深放电用铅酸电池的炭添加剂是当前研究的重要方向	69
3.5.3 高性能混合炭材料的介绍	72
3.5.4 高容量的铅炭电池 (CLAB) ——关于炭板栅电池	74
3.5.5 新型的铅/炭材料及其在铅酸电池上的应用	74
第4章 起停电池	77
4.1 概述	77
4.2 混合动力电动汽车用起停电池	78
4.2.1 微混车与起停电池概述	78
4.2.2 富液式起停电池	83
4.2.3 阀控式起停电池	89
4.2.4 铅炭起停电池	91
4.3 起停电池的实途运行情况	102
4.3.1 汉诺威 (Hanover) 环行 JC1 试验	103
4.3.2 丰田 (TOYOTA) “YARIS” 和马自达 (MAZDA) “2” ISS 车辆的起停试验	105
4.3.3 本田 (Honda) 车的起停试验情况	106
4.4 中国的起停用铅酸电池	106
4.4.1 发展简史	106
4.4.2 中国的现状	107
4.4.3 发展趋势	107
4.4.4 起停电池的要求与标准	108
附录 电动汽车用高能胶体铅炭动力电池使用维护保养手册	110
参考文献	120

第1章

导论

1.1 铅炭电池与超级电池

21 世纪初（2009 年）美国进行了“下一代电池与电动车”项目的研发，投入巨资用于电池及其材料的开发与生产，特别关注新型铅酸电池的研发。将其中具有“铅炭”电极（Lead-Carbon Electrode）的铅酸电池以及超级电池（Ultra Battery）摆在显著位置。

“铅炭”电极是指铅负极掺（镀）入高表面积炭材料（比如有活性炭、活性类纤维、纳米碳管等），这样就可以提高铅负极活物质的利用率，还能抑制硫酸铅晶粒在负极上的蓄积（或长大），可以缓解电池因硫酸盐化而失效。此外，由于含有高比表面积的炭材料，使其具有高导电性和对铅基活物质的分散性，因而提高了电池的输出功率。铅负极含有大量高表面积炭材料，能和电池中的正极（ PbO_2 ）构成一个非对称性电容器，在高功率充/放电或脉冲放电时，提供双电层电容，从而减轻大电流充/放电对负极的冲击（或损害）。铅炭电极内部具有很丰富的孔隙结构，有益于电液离子的快速迁移，对高功率充/放电极有利。具有铅炭电极的铅酸电池一般称为铅炭电池。

超级电池可以看作是超级电容器与铅酸电池并联使用。并联有外部并联（外并），是指依靠外电路（带有控制线路）实现两者并联。随后又进化至内部并联（内并）（lead-acid battery with a carbon Supercapacitor Combination）。“内并”是将双电层电容器并联在铅酸电池槽内部，从而优化了外部电路的复杂控制线路，大大简化了装置。降低了总成本，更主要的是高比功、长寿命的双电层电容器融合在高比能的铅酸电池内，还保持“外并”的优点，构成一个整体的混合储能装置系统（hybrid energy storage system, HESS），这要比通常的铅酸电池有高得多的综合性能，可以说这一技术是逼近铅酸电池性能终极的一次重大技术突破。不难看出，铅炭电池与超级电池将在下一代电动汽车上得到应用。

1.2 炭添加剂改善铅酸电池性能

无论铅炭电池还是超级电池,取得性能突破,都是由于添加高比表面积炭材料或炭电极融合在铅酸电池内获得的,两种器件的关键技术有相似之处,都是适合在硫酸电解液中的高性能电容炭材料的应用。

炭材料在铅酸电池中用作添加剂由来已久,有几十年的历史。但对炭的作用机理,迄今仍未弄清,也没有一个统一的认识。

多少年来,在铅酸电池负极活物质里有一种添加剂叫做炭。相对而言是许多添加剂中最受宠的一种。尽管这并非所有人都认同,但现实是应用炭能改善电池性能,这已是不争的事实。特别在近年,电动汽车的开发,阀控式密封铅酸蓄电池(Valve-Regulated Lead Acid Battery, VRLA)在高倍率部分荷电状态下(HRPSoC)使用,或在其他一些不同领域内使用,都很明显地看出炭有极突出的影响(或作用)。尤其是增加确定形式的炭量,能够阻止(或缓解)负极的硫酸盐化进程,这一进程是 HRPSoC 工作方式使用的铅酸电池寿命终结的最主要原因。

从文献报道中得知,正极活性物质中添加确定形式的炭,也能使电池容量得以提升,以及改善电池的寿命。从负极硫酸盐化的进程看或从化学以及物理的视角看,不同形式的炭所表现出来的行为(现象)有极大的差异,即使从“应用发生”的观点分析,都认为炭的添加剂是为电池提供优异性能的主要源泉。

VRLA 负极中添加的炭量增多,负极上硫酸铅的蓄积就会减少。这一情况从电动汽车模拟运行中得出循环寿命延长以及作为光伏储能电池使用时性能大幅度改善都可得到验证。还发现炭的添加可以改善电池的可充性与微过充情况下的循环寿命,这些改善都源自炭在放电后的负极上硫酸铅粒子间形成的导电网络。

通常负极的充电效率比正极高,这是由于负极有较高的氢过电位,然而,当负极放电后又未能及时充电而搁置时,硫酸铅就很难充电成为铅。特别对于内部氧循环的贫液式 VRLA 而言,过充电的电流用于荷电铅上的氧还原,并未用来使硫酸铅还原为铅。

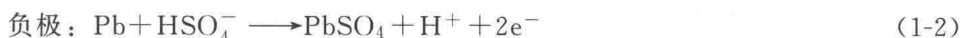
负极上硫酸铅的形成或聚积因何而起,归纳起来,大致有下列因素。①负极上活物质粒子粗大。若随着电池进行充/放电,或放电后未及时充电而又长期存放,硫酸铅的重结晶过程会使硫酸铅粒子变得更粗,增粗的硫酸铅粒子表面积骤减,这时的硫酸铅就很难充电还原。②吸附了有机添加剂后,妨碍负极的充电接收。③已经发生的硫酸铅部分,导电性很差(通常称为“硫酸盐化”),这一情况特别在高温存放时会有更严重的后果。当负极上硫酸铅形成后,再充电性变差,硫酸铅积聚越发严重,最终导致电池失效。为此,在负极中添加炭,硫酸盐化现象会得到延缓。

硫酸盐化现象是部分荷电状态下工作的电池最常见的失效模式。硫酸盐化现象是指电池在负极上形成硫酸铅及其蓄积，最终导致电池失效。

关于硫酸铅蓄积的机理有这样的说法：铅酸电池正极当完全充电后，正极板栅上的物质主要是二氧化铅（ PbO_2 ），当放电时会发生下列反应：



铅酸电池负极完全充电后，负极板栅覆盖的大部分是海绵状铅。当放电时则发生如下反应：



电池中的电解液（ H_2SO_4 ）渗透在极板与隔板的孔隙内，电解液中的离子（ HSO_4^- ）参与式（1-1）和式（1-2）的反应。 HSO_4^- 参与正极、负极的放电反应，且可以在紧靠极板的部位离开，参加负极放电反应会产生质子（ H^+ ）而且在正极上放电时消耗。这时便形成一个质子流，在放电时从负极通过电解液流向正极，外电路上便有电流通过。

上述放电反应若是高率（大电流）进行，对于传统铅酸电池因极板相对较小的界面，扩散会很困难，且又发生在极板上部，这样会相对于板栅截面产生的电势不均匀分布，使其上部硫酸铅增多，因而使其性能变差。

若电池使用方式是在部分荷电状态下，在极板内界面往往有放电产物 PbSO_4 存在。通常负极仅有约 25% 金属铅被利用。若在 50% 的荷电状态下，大概有 12.5% 的 PbSO_4 存在于负极活物质中，加之放电产物（ PbSO_4 ）的非均匀性分布，将影响到随后的再充电过程，再放电受到影响，充电电流又引起氢的析出。这又将更剧烈地加速 PbSO_4 的蓄积，因 PbSO_4 蓄积增多，电池终将很快失效。

铅酸电池正极，由于活物质表面积大，不会蓄积 PbSO_4 或很少聚积 PbSO_4 。

负极上 PbSO_4 积聚，不论是贫液式还是富液式的电池，通常不管何种使用方式〔循环使用、固定（浮动）使用或部分荷电状态下使用〕都将会在负极上产生 PbSO_4 。因此，硫酸盐化现象一般是指在负极上 PbSO_4 积聚的现象。

通过对电池放电后的负极上 PbSO_4 晶体的考察，发现 PbSO_4 结晶液并没有太大差异。 PbSO_4 晶体（粒子）大小，可通过扫描电镜分析（SEM）得出，如图 1-1 所示。

PbSO_4 粒子大小与 PbSO_4 在负极上的积累并无直接关系，只是有的 PbSO_4 粒子细而分布密，有的 PbSO_4 粒子粗而分布稀松。

硫酸铅晶体导电性很差，充电时， PbSO_4 还原为 Pb 的反应非常缓慢。当充入电量的相对理论容量的 400% 时， PbSO_4 极化仅有 35% 为 Pb ，而且这一还原反应只沿板栅-活物质界面进行，离开板栅较远处的活物质，只有少部分 PbSO_4 能接受充电，且极化相当缓慢。

当负极活物质里存在炭时，情况就不一样了，炭粒子介入 PbSO_4 晶体粒子

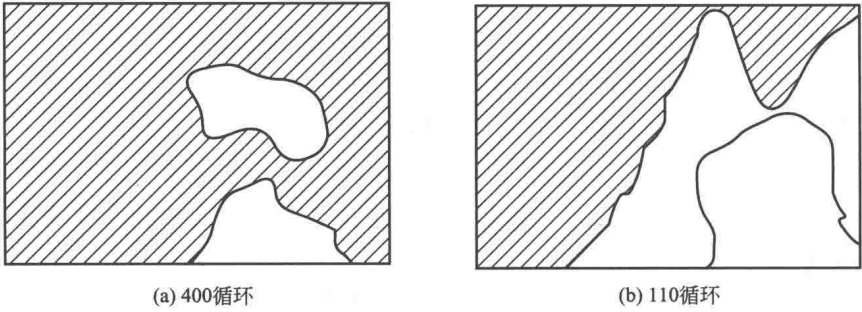


图 1-1 PbSO_4 晶体的扫描电镜示意图

之间，就能形成一个导电网络，伴生在 PbSO_4 晶体内，导致负极板充电性能大大改善。

炭的添加改善了 PbSO_4 的还原，炭粒子越小， PbSO_4 的还原作用就进行得越顺利。不论炭离子的粗与细，都存在炭粒子与 PbSO_4 粒子间的体积接触，这样就能阻止 PbSO_4 累积。这些炭的积极作用都是因为在 PbSO_4 粒子上形成一个导电网（图 1-2）。

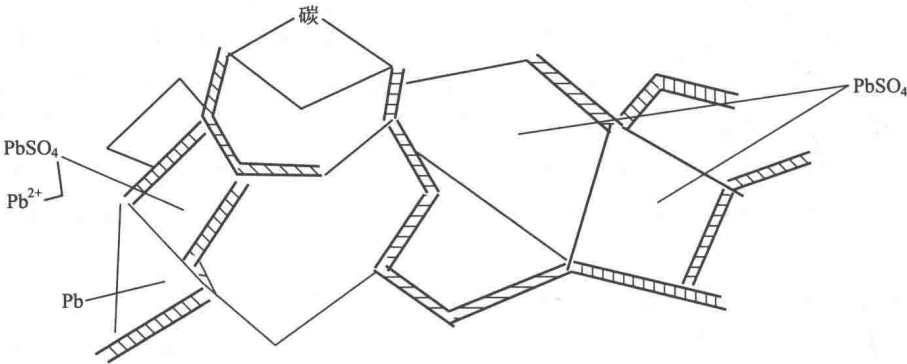


图 1-2 放电后负极上形成的炭的导电网示意图

炭分布在 PbSO_4 晶体之间，并与 PbSO_4 粒子有体积接触。导电炭粒子介入 PbSO_4 晶体之间，既增加导电性，又将保持最大表面积。因此炭粒子的存在对 PbSO_4 晶体逐渐长大造成障碍，使 PbSO_4 晶体长大受到束缚。这一可能的机理，是借助于 TiO_2 （二氧化钛）粒子代替炭粒子所提供的相同性能的结果，炭粒子与二氧化钛粒子有相同的效应，因为它们都以相同的方式制约 PbSO_4 晶体的生长。

铅酸电池制作过程有严格的工艺要求，正负极活物质中的添加剂用量，几乎都有各自的规定。在负极活物质中通常添加 0.2%~0.9% 的 BaSO_4 。硫酸钡这种物质能为 PbSO_4 结晶提供大量的成核中心，并使其晶体长大。 BaSO_4 与 PbSO_4 有相同的晶型，成核中心多，晶体形成量也多，这样可以增大放电产物

(PbSO_4) 的表面积, 从而在再充电时, 有助于充电接收的改善。 BaSO_4 的这一成核中心作用是肯定无疑的, 炭粒子或许也有此类作用。不过却很少被人们接受, 因为炭没有任何类似 BaSO_4 的结构, 同时也没有外延生长的过程。或许, 炭是通过一条完全不同的途径实现成核作用的。

1.3 炭添加在负极中对氢与氧的反应

负极上 PbSO_4 蓄积会加重氧在正极的析出 (发生), 正极上析出的氧, 会在负极上进行内部氧循环, 使 $\text{Pb} \rightarrow \text{PbO} \rightarrow \text{PbSO}_4$ 。即有如下反应:



电池内炭氧化反应机理可以理解为抑制氧。根据这一机理会加大 PbSO_4 的形成概率。炭氧化反应应当包括炭向正极的迁移, 在反应初期, 当电池开路时, 负极上炭是稳定的, 迁移至正极, 当电池工作时, 正是炭电位分布区间, 炭的氧化会进行, 炭也在不断地被消耗。不过这一机理令人置疑, 如何解释炭的积极影响能维持那么长时间, 正如超级电池中炭可以保持几年之久, 尚无定论。

氢会进入石墨 (炭) 结构的层间, 若添加在负极活物质中的炭是石墨形成的炭, 这很可能会发生层间反应或提高层间反应的概率。一般认为, 氢会插在石墨层状结构的层间; 石墨保持一个正电位和 PbSO_4 溶液接触, 当有两种离子 (H^+ 、 HSO_4^-) 与分子 (H_2SO_4) 都可能与石墨发生层间反应, 嵌插进入石墨层间时, 通过石墨网状物上正电荷氧化进行离子荷电平衡。正如锂离子电池中石墨负极里层间嵌插锂离子一样, 其层间化合物是 LiC_6 。这两类层间反应, 都会增加电极的导电性。

曾有文献报道称: 氢能在石墨中进行电化学储存。但是很少有报道关于石墨中容纳氢的文献资料, 会有一种类似于 LiC_6 的物质——氢质子局部储存在石墨层间, 并分布其中, 能为材料提供较高的导电性。考虑到质子氢要比锂离子半径小, 然而迄今未能发现真正有类似 LiC_6 的该类混合物存在。

1.4 电渗析泵现象

在铅酸电池正极中若存在石墨形式的炭, 当有电液参与时, 就有“电渗析泵”现象发生, 而在负极没有电渗析泵的概念。

通常液体在电场作用下和物质接触, 会承受一个适当的 Zeta 电位, 就会在电液里产生移动, 这就是“电渗析流”。电渗析是液体在电场作用下相对于带电表面的流动行为。正极中的石墨可能嵌入 HSO_4^- , 这就会增强 Zeta 电位 (指一个固-液界面固体与液体之间的电位)。这种电渗析增强了电液对极板的浸润。

电渗析流与所加电压、液体的 pH 值、溶液的导电性成正比, 还与是否产生

表面电荷的通道壁的物质有关。

在正极活物质中添加石墨，还有一些积极的影响。比如，电解液能迅速浸润（进入）正极活物质，这类现象皆因电渗析泵的作用产生。

这种电渗析泵现象，正好在正极与负极之间形成的电场作用下，电解液就能满足电渗析的条件，会带来电解液的移动（流动），因有电渗析泵而变得非常顺畅。这里必须指出，电渗析现象还有待于深入研究，才能把电渗析机制与炭材料添加剂所带来的一些可能的作用区分开来。

几十年前炭作添加剂进入铅酸电池行业，只有在近年来炭材料在铅酸电池中的应用才有了长足进展。炭在铅酸电池中的应用，已经大量用作电动车电源（电动自行车、电动摩托车）并在电动汽车上有了应用前景，特别是将超级电容器与铅酸电池相结合，取得了一些新进展，对炭材料的应用也有了一些肯定的结论。我们及时地介绍这些最新的进展，将有助于国内铅炭电池与超级电池的发展，早日实现铅酸电池在电动车方面的大规模应用。我们还将根据近年来炭材料在铅酸电池中的应用进展，对炭材料作全面介绍，并对炭材料的作用机理作全面阐述，鼓励铅酸电池行业很快接受或采纳铅炭技术，提升现代铅酸电池工艺水平，期待铅酸电池历久弥新，重放异彩。

第 2 章

炭与碳

2.1 概述

碳作为化学元素，广泛存在于浩瀚宇宙与地球上。碳的生成可追溯到宇宙起源与地球的形成。根据宇宙大爆炸（Big Bang）学说，最初在宇宙间是充满高能量的光，大约在 150 亿年前，这个巨大的能量块发生爆炸。后来温度下降，光开始转化为物质，最初生成基本粒子，其基本粒子又形成氢（H）与氦（He），三个氦原子结合就生成了碳，元素符号为 C。

根据原子核物理与化学的知识，原子的光谱与化学性质几乎完全取决于原子序数（Z），碳元素的原子序数是 6，即碳原子核电荷数是 6。因此，碳原子核内的质子数为 6，或者说中性碳原子的核外电子数也为 6，碳原子的价数为 2 价、3 价或 4 价。

关于碳与炭的区别，具体如下。

“碳”与“炭”这两个词，在有关食品、药品、电池工业等的文章中经常出现，如碳水化合物，活性炭等。“碳”与“炭”有时混用，意思表达不清，有时会导致误解。实际上，“碳”是化学元素 C 的中文名称，左偏旁“石”字表明碳是一种非金属元素，碳代表原子序数为 6 的一类原子。由碳元素组成的单质有非晶态炭、石墨、金刚石等同素异形体。由碳元素组成的化合物则为数极多，最简单的如一氧化碳、二氧化碳等无机化合物，而有机化合物则都含碳元素。所以，“碳”是一个与化学的“元素”密切相关的概念，是 20 世纪初西方近代化学传入我国创造出来并流行的。而“炭”是概括的工业性名词，我国用“炭”这个字已有两千多年的历史，如木炭、煤炭和焦炭等。炭是化学成分不纯，随着原料及制备工艺和条件不同而形成的无恒定组成及性质的含碳物质。木炭随所用木料及烧制工艺和条件的不同，其化学组成和性质也不同，煤炭有不同种类，其成分及性质也有所不同。焦炭由于配煤及工艺的不同，所含杂质和性质也经常变化，与化学元素有关的名词均用“碳”。例如：碳水化合物、碳酸、碳源、碳酸盐、碳化、渗碳、脱碳、碳素钢、碳链、碳环、碳化物、二十碳酸、二十碳五烯酸等。“炭”

则都是物质的名称，而所指的物质是混合物。除上述木炭等外，还可举出骨炭、血炭、动物炭、木质炭、活性炭、炭黑、炭砖、炭精电极、炭精棒等。以上虽然就“碳”和“炭”两个词的关系和区别进行了基本说明，但事物是复杂的，有时在区分上可能存在不同的认识。在此情况下，宜以全国科学技术名词审定委员会公布的名词为准。

2.2 自然界中的含碳化合物及碳单质

从陨石分析的星、云等光谱分析，得出结论，部分元素在宇宙中的存在丰度见表 2-1，碳元素占第五位。

表 2-1 部分元素在宇宙中的存在（丰度）度^①

顺位	元素	存在度	顺位	元素	存在度
1	H	3200×10^2	6	N	3.65×10^2
2	He	3100×10^2	7	Mg	1.05×10^2
3	O	28×10^2	8	Si	1.0×10^2
4	Ne	15.9×10^2	9	Fe	0.89×10^2
5	C	12.3×10^2	10	S	0.5×10^2

^① 存在度是相对丰度，表示在天体中或天体中某一部分中的各个元素的分布，具体为以 Si 原子 1.0×10^2 为基准的各个元素的原子数量。

地球是一个较重的天体，从列出的克拉克数（见表 2-2）即各元素在地壳中含量的百分数，可看出碳占第 13 位，含有 0.08%。

表 2-2 部分元素的克拉克数 单位：%

顺位	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13		14	...
元素	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	Ti	Cl	Mn	P	C	S	...
克拉克数	49.5	25.8	7.56	4.7	3.39	2.63	2.40	1.93	0.87	0.46	0.19	0.09	0.08		0.03	...

碳以单质与化合物的形式广泛分布在自然界，石墨与金刚石以游离态的形式存在于自然界，但含量极少。

碳主要以化合物的形式存在于自然界。碳是一种独特元素，几乎可以与所有元素形成无限数量的化合物，碳与氢构成有机物世界。碳与碳原子往往可以相互联结。

碳的化合物在大气中有 CO_2 ， CO_2 还可溶于天然水中，在岩石中有碳酸钙、碳酸镁；地壳内还有所谓的埋藏资源——以碳氢化合物形式存在的煤、石油、天然气。

煤主要是碳的化合物，煤炭的含碳量为 60%~90%，石油与沥青的含碳量

高达 80%~90%，木材的含碳在 50% 左右。这些有机化合物主要是 C、H、N、S 等元素的复杂化合物，目前已知的碳化物大约有 50 万种之多。

有机化合物是以碳、氢两种元素为主的碳氢化合物。“有机”的含义是生机，与生命相关联，与人类生存息息相关，碳以有机物和二氧化碳的形式在人类生活环境中形成不断的生生不息的循环，如图 2-1 所示。

人类在地球上碳的循环中生存，要尽量减少 CO_2 排放， CO_2 会影响气候，也会给人类生活带来不便。

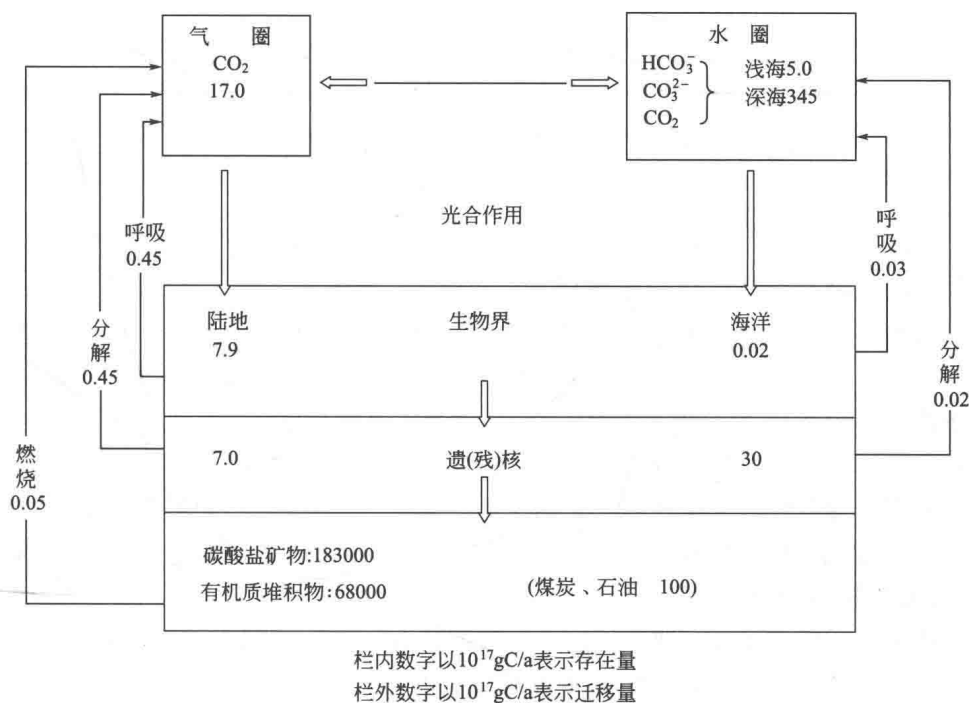


图 2-1 地球上碳的循环

碳以单质存在的形式有：无定形碳、石墨、金刚石以及富勒烯系列碳。所谓无定形碳是碳原子不规则排列的非晶物质。石墨、金刚石以及 C_{60} 都是碳原子规则排列的晶型物质。

从无定形到完全规整的石墨晶体结构，其间又存在许多中间结构，其结构相当复杂，迄今人们尚未完全明白。

2.3 碳原子的结构及其共价键

碳元素在元素周期表内处于第ⅣA族，与它同处这一主族的还有硅、锗、锡、铅，这些元素都与铅酸电池有着千丝万缕的关联。比如硅可作为极板活物质

的添加剂，锆的有机金属化合物是正极活物质的有效活化剂与强固剂，锡是板栅合金特别是免维电池铅钙合金中不可或缺的一种添加剂，铅则是铅酸电池的基材。理解这一族元素在铅酸电池中的作用，深入了解其原子结构与成键特征，将有助于对炭材料有目的地应用。

碳元素的原子序数为 6，基态时，碳原子的电子层结构是： $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ，外层价电子构型为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ （见图 2-2）。

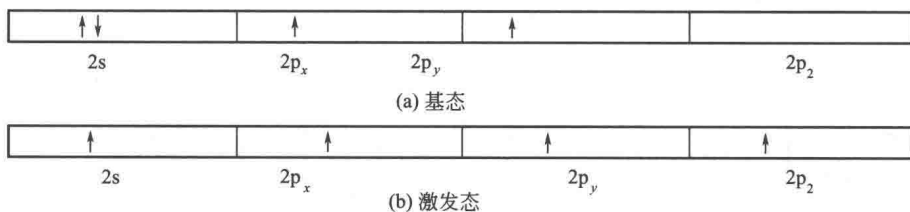


图 2-2 碳原子价电子示意图

如图 2-2 所示，其中 2s 层只有一个轨道，可容纳两个电子，正如有两电子成对，所以没有成键能力。2p 次层有三个轨道，而碳原子的 2p 次层只有两个轨道上各有一个未成对的价电子，对外只能形成两个共价键（ σ 键）。因此，基态碳原子是 2 价，由于 2s 和 2p 同处一个电子壳层，它的能级差异很小，当碳原子处于激发态时，一个 2s 电子跃迁到 2p 轨道上，这时的电子结构如图 2-2（b）所示：变为 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，形成四个未充满的不成对的价电子，可为 4 价。

碳原子拥有的六个核外电子，两个电子填在 1s 轨道上，余下四个电子可按 sp^3 、 sp^2 或 sp 杂化轨道，形成金刚石、石墨、富勒烯、纳米碳管、石墨烯等成键结构的同素异形体。

碳原子与碳原子之间通过 sp 杂化轨道结合，并形成线型结构的碳。其中，一个 2s 电子与一个 2p 电子作 sp 杂化成 σ 键。

碳原子以四个 sp^3 杂化轨道与四个氢原子的 1s 组成，组成四个共价键（ σ 键），成为正四面体结构（甲烷分子）。碳原子以 sp^3 杂化轨道互相成键，生成金刚石，每个碳原子与四个相邻碳原子形成四个共价键，从而构成一系列连续的三维刚性的正四面体键。金刚石的共价键是饱和的，且有极强的方向性，因而使得金刚石具有极高的硬度。

碳原子以一个 2s 电子与两个 2p 电子杂化时，组成 sp^2 杂化态，即形成 sp^2 杂化轨道，这三个键中，每个键 2s 成分占 1/3，2p 成分占 2/3。这三个键的电子轨道形状相同，分布在 xy 平面坐标上互成 120° 角。碳原子的第四个电子（ $2p_z$ ）又叫 π 电子，它那哑铃形对称的电子云，直指直角坐标的 z 方向，称为 π 键， π 键与三个 σ 键平面垂直；由于 π 键的吸引力作用，C—C 键会变短，形成所谓的三角形键。这种键的碳原子普遍存在于不饱和有机化合物中，以及芳香族化合物中，乃至石墨之中。由于分子构型不同， π 键不完全等同， π 电子共有