

锌空气(氧)电池进展

清华大学锌空气电池研究组 编译

内 容 简 介

锌空气(氧)电池是近年来在燃料电池和银锌电池的基础上发展起来的一种新型高能电池。本书收集了国外在这方面的一些有关资料。第一、二、三部分叙述电池的总体和性能;第四、五部分分别叙述电池正负两极的制备方法;第六部分讲充电问题;第七部分举了一些电池结构的例子;第八部分介绍了几种有关的测试方法。

本书可供从事化学电源研究和生产的人员使用,也可供有关使用部门参考。

锌空气(氧)电池进展

清华大学锌空气电池研究组 编译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1975 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1975 年 6 月第一次印刷 印张: 13

印数: 0001—6,200 字数: 298,000

统一书号: 13031·333

本社书号: 509·13—4

定 价: 1.35 元

目 录

编译者序	i
------------	---

一、 锌空气电池组

锌空气电池组	1
电力车辆用的锌空气电池	6
替换锌极的无线电通讯用的电池组	18
锌空气电池组标准系列	25
锌空气电池组美国陆军标准系列	35
可弃式锌空气电池	44
车辆用的可以替换阳极的锌空气试验电池组	49
金属空气电池	59

二、 锌氧电池组

锌氧电池组	66
高能量密度的锌氧电池组	73
高效锌氧电池组	78
海洋学用锌氧一次电池组	95

三、 电解液循环的锌空气电池组

电力车辆驱动系统用的一种新型能量贮存装置的展望	103
电力车辆用的新型能量贮存装置	105
作为车辆动力用的可充电的锌空气电池组	109
电力车辆用的实验锌氧电池组的制造和初步试验	114

四、空 气 极

碳化聚偏二氯乙烯制成的燃料电池电极	127
燃料电池电极	130
改进的燃料电池电极的制造过程	139
用疏水聚合物制造电极的方法	143
制造电极的方法	147
多孔电极的制备方法	150
氢氧(空气)电池的薄组合电极	153
多孔性碳极的制备及其物理性质	159
防漏电极	168
最少有两层的多孔电极	170
最少有一个不消耗电极的电化学电池	177
含有一层均匀分散的催化金属颗粒和聚合物的催化层 与一层多孔金属层的电极	184
用金属催化剂的炭黑燃料电池电极及其制造	189
用银作催化剂的燃料电池电极	194

五、 锌 极

电解还原制造多孔性金属板 ——在控制压力下电解还原金属化合物	197
电解还原制造多孔性金属板 ——涂膏电极	206
直接从金属粉末制造电极	214
高电流电池电极	233
二次电池	246
NASA 在高能密度电化学能源方面的工作	249
二次电池的锌极	252
二次电池的锌极	257
锌电极	262
电池的锌极	269
锌极及其制造	275

六、充 电

可充电的燃料电池	278
在电池外面充电的方法	281
用氢气使空气电池进行化学再生	287
可充电的锌氧动力系统的发展	291
利用三种电极的电化学电池	338

七、电 池 组 装

锌空气(氧)电池的组装	344
替换阳极的固紧	350
电池间的金属隔板	351
复合电池	353
电池的线路和组装压紧装置	355
电解液贮存槽	358
备用锌板的贮运	360

八、测 试 方 法

多孔性材料的孔径分布	
——压力孔径计和大尺寸孔径分布的测定	363
某些典型多孔材料的大尺寸孔径分布	378
正弦波脉动电流电池试验仪	391
电极表面积的测定	399

一、锌空气电池组

锌空气电池组¹⁾

所有新创的电池系统中,虽然能量密度方面有显著优点,但多数有下列一种或几种实用上的缺点:需用稀有的或性质危险的材料;在高温条件下操作;需用复杂的辅助设备;或只能在低功率情况下使用。而锌空气电池则没有这类缺点。

一般电池中的能量是贮藏在它的两个电极材料内的。锌空气电池则不同,只有阳极(锌)贮藏能量,其阴极与其说是贮藏能量的工具,还不如说是转换能量的工具,利用它吸取空气中氧气的能量²⁾。所以这种新型电池既是贮能工具,又是一个燃料电池。

Leesona 锌空气系统的显著特点是,既可以作为一次电池用(用完后可以丢掉),又可以作为二次或再行充电的电池用。再者,假如它原来是一次电池,则简单地用新的阳极(锌板)替换耗完的阳极,就可以达到“机械充电”的目的。它的优点是:

1) 能量密度高。根据不同用途,作为一次电池时可以达到 150 (瓦·时/磅);作为二次电池时可以达到 50—80 (瓦·时/磅)。以体积为基础的能量密度也比较高。

2) 原材料易于找到。使用时无特殊困难和危险。

1) 电池组也通称电瓶,如电瓶车,铅酸电瓶等。本书将两者并用。

2) 在锌空气电池中,阳极是锌做的,也称锌极;阴极吸取空气中的氧气,也称空气极。

3) 放电时在较大温度范围内都有较好的性能。常温下操作,需用的辅助设备少。成本低廉。

基本设计

基本设计如图 1 所示。它的中间有一片多孔的锌制阳极,两边各有一片薄的阴极板(亦称空气极)。这些空气极是获得高参数能量的关键,它们是用疏水性材料、导电网和催化剂制成的,催化剂的作用就是促进空气中的氧气还原。因为

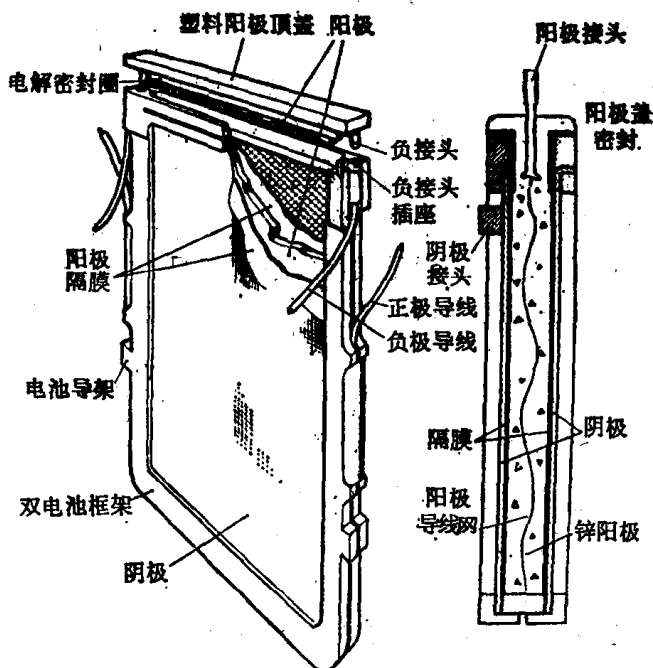


图 1 典型锌空气单元电池

这种疏水性材料允许空气进入电池,但阻止电解质溶液渗出,所以它也能同时当做电池容器的外壁。电解质为氢氧化钾的水溶液。阳极用多孔的隔膜材料包裹着,再塞进由阴极所构

成的电池容器里面。当加满了电解质后,就构成一个锌空气单元电池。

放电时,阴极在反应中是不变的,但阳极锌变成氧化锌。在我们所使用的电解质里,反应产物并不使阳极表面钝化。这个系统每个电池的开路电压约为 1.4 伏。在常温下,甚至于 -40°F 它的放电效率都很好,可参看图 2 至图 4 所示性能曲线。它的另一特点是贮存特性好。

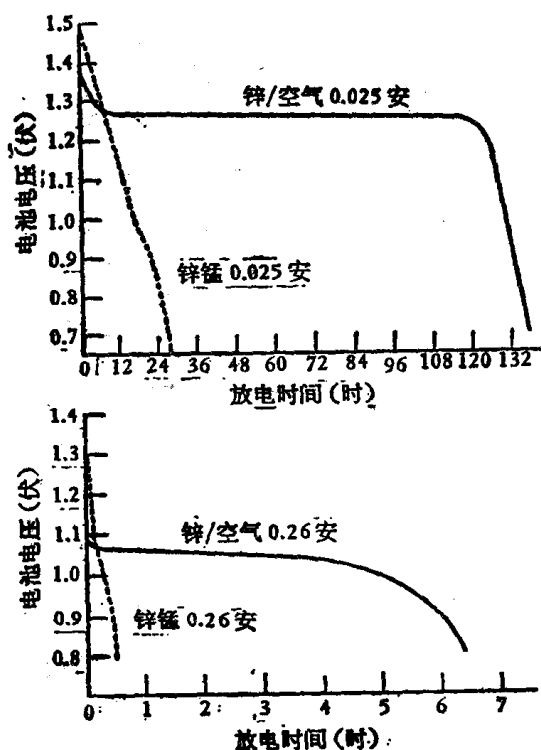


图 2 手电筒电池

电池可以串联起来以给出要求的电压,只要它们的空间排列容许足够的空气到达阴极表面就行。一般说来,空气对流就足够了,但当电池在其电流密度达到最高限度放电时,电

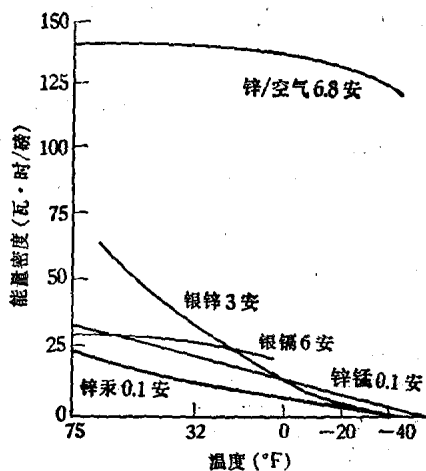


图 3 性能与温度的关系

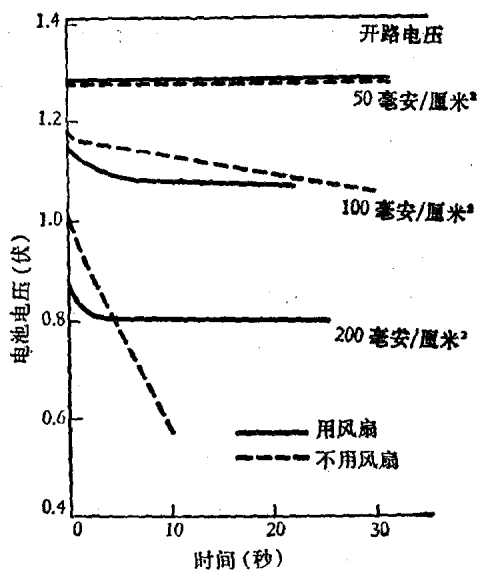


图 4 过流载荷性能

池组的箱内需要装一个小风扇。这种电池的重要特点是在机械充电时,阳极含有全部的干态电解质,所以要加水才能完成充电过程。

电池的材料比较便宜,用来当作一次电池(即耗完后丢掉)也是可行的。开始这种类型的小电池将作为手电筒电池和其他类型用途投入生产。对于手电筒电池而言,空气极的基本原则相同,但阳极是膏状锌粉,电解质是胶状体。锌空气电池比原有电池有很大改进,可以在很大的放电速度下使用。

因为能用来充电的锌空气电池组仍在发展中,所以详细的报道还很少。但基本上和上述的一次电池十分类似。充电时阳极上的氧化锌又再次变成锌,而在空气阴极上放出氧气。虽然充电能在一小时内完成,但如果用八小时或整晚的时间充电,估计可获得较长的寿命。试验证明:电极电流密度很容易达到 250 (毫安/厘米²)。

研制过程中出现一个重要问题,就是二氧化碳的堵塞。由于氢氧化钾类型的电解质会吸收二氧化碳,因此就使电池在使用约 400 小时后性能开始下降。虽然,这已经代表了较大的行车里程,但仍需要研制清洁电极或采取减少二氧化碳的措施。人们曾用许多其它金属作为电极来研究其运行特性,但结果证明锌是最满意的,特别是对于它所需要的电解质更是这样。

对于电瓶车而言,铅酸电瓶每磅给出约 12 (瓦·时)的电能,而同样重量的锌空气电瓶却给出 60—80 (瓦·时)。到现在为止,电瓶车的最大缺点是它的行程太小。锌空气电瓶比铅酸电瓶的能量高得多,这就有可能将电瓶车从行程太小的限制中解放出来。我们曾经估计,重量为 2000—2500 磅的电瓶车,行程可达 120—250 哩,车速约为 50 (哩/时)。这里的行程当然还可以用机械充电来进一步增加。根据 2000 磅的

车,用 590 磅重的电瓶估算,有表 1 所列运行特性。

表 1 铅酸电瓶车和锌空气电瓶车的运行特性比较

	铅酸电瓶	锌空气电瓶
在 40 (哩/时)速度下的行程	25 哩	280 哩
在城市内典型情况下运行时间	0.95 时	10.4 时
从 0—30 (哩/时)的加速过程中最大加速度 (哩/时/秒)	1.7	5.5

英国汽车公司和 Crompton Parkinson 公司合作设计了一辆主要用于城市的电力驱动小座车,为此研制了一种 150—300 (安·时)的锌空气电瓶。

译自《Automobile Engineer》, 1967 年 12 月号, 500—502 页

电力车辆用的锌空气电池

Nigel I. Palmer

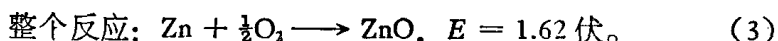
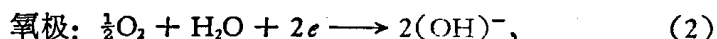
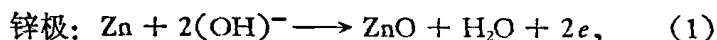
引 言

最近对于电车的兴趣主要来源于两方面: 1) 寻找解决空气污染的方法; 2) 最近贮能技术的新发展。由于新能源有很高的能量密度, 这样就可能使电车的性能接近于一般汽车的性能。对电车能源有两种要求: 1) 为了加速, 要有快速放电的能力; 2) 为了满足里程的要求, 能量容量必须高。虽然, 象燃料电池等电能转换系统的能量是贮于外边的, 不存在容量问题, 但是在目前不仅笨重, 而且昂贵; 大多数蓄电池, 虽能快速放电, 但容量不足。本文所述的锌空气电池, 却可以同时满足电力车辆对于快速放电和容量两方面的要求。

锌空气电池是混合型的燃料电池和蓄电池。其电化学偶

的一半是锌,它贮存在电池内部;另一半是氧,是从周围空气中取得,它通过不消耗的电极催化还原。

在氢氧化钾溶液中的基本电极反应是



锌空气和锌氧一次电池已在 1966 年由 Chodos, Katsoulis, Rosansky 描述过^[1,2]。简言之,电池单元有一个多孔锌极,它用氢氧化钾电解质浸透,用多孔隔膜包着,放在并联而又平行的两片疏水空气阴极之间(见前文图 1)。理论上,这种电池的电压为 1.62 伏、能量密度为 600 (瓦·时/磅),这是只根据锌的重量计算的;若包括非锌部分的重量等,对于一次电池而言,只有 150 (瓦·时/磅)。

二次锌空气电池

如果把一种电池用作车辆的动力,则此电池必须有很长寿命和能够充电的性能。在 Leeson 实验室中,我们基本上保持了一次电池的形状,但进行了修正,使其能够满足上述要求。本文针对这些问题简要说明可能的解决办法。

1. 循环寿命

二次电池和一次电池的不同点就在于循环寿命。和循环寿命有关的因素,有的可以在设计中解决,有的则要求彻底的解决。决定寿命的最重要的因素,可能是放电深度。电池研究的经验指出,放电深度越低,循环次数就越多,这是可以理解的。电池贮藏电荷的能力在于充电时有多少氧化锌完全还原为锌,更为重要的是完全还原成下次放电时可以放电的锌。放电时锌氧化成氧化锌的比例越大,充电时所得到的锌中适合于放电的锌的比重就越少。目前要得到高的循环寿命,放

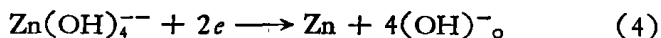
电深度最多约 50%。当然,这是指锌极;对于空气极而言,在循环中却毫无变化。

2. 放电速度(放电率)

显然,放电率越大,锌空气电池的循环寿命就越差。从城市车辆的运行分析来看,在加速时的最高载荷下,每平方厘米的平均放电电流是 25—35 毫安。这种放电率是比较低的,循环寿命却比较好。

3. 充电过程

根据目前的研究来看,充电速度对电池的循环寿命也有很大影响。在充电过程中,重要的是控制锌枝的产生。这种锌枝结晶的形成,容易导致电极之间短路,而使电池突然破坏。减少这种灾害的一个办法是选用最好的隔膜。现在不仅陶瓷隔膜,而且改进了的聚合物隔膜,都很有发展前途。充电率、充电方法、阳极厚度、电解质的多少,都对锌枝的成长和电池的循环寿命有关。一般说来,充电率越低,充电过程就越完全。充电中,关键的一步是把在电解质中溶解了的锌酸盐还原成锌:



Leesona 实验室的工作证明,充电中锌沉积的结晶性质,决定于这种沉积过程是活性控制或是扩散控制^[1]。在低充电率的条件下,活性控制的锌沉积成藓苔状的密集结晶;在高充电率的条件下,扩散控制的锌沉积成结晶更多、密度更小的锌枝。这种过程和锌酸盐的浓度有关,所以也和电解质溶液的体积有关。在这点上,银锌电池和锌空气电池有显著的差别。在锌空气电池中,阴极(即空气极)之间占用空间很小,所以电解质溶液的体积也不大。这样就比较容易产生活性控制过程,从而易于产生锌的藓苔状结晶。

除了从技术上考虑充电过程外,更重要的是从汽车使用

的角度来决定最好的充电率。最好和汽车加油一样，只用几分钟的功夫充电。对于不少军用和空间项目的应用，都要求有很快的充电速度（10 分钟到一小时）。虽然这样快的速度并非不可能，但对循环寿命就有严重影响。对于车辆动力而言，设想整晚充电还是合理的。这种设想，对于只在日间使用的车辆尤其适合。从下面的分析中可看出，这对锌空气电池是适用的。

4. 系统因素

除了电池本身还有一些系统因素必须考虑：空气流动、导热、水的控制、二氧化碳的毒化等。由于每一因素都明显地影响着其它因素，所以作为汽车动力能源的电池要求进行有系统的工程上的研究。根据整个锌空气过程的热含量计算，所得的热中性电压是 1.8 伏。在比这低的电压下工作，就会产生热量。若是低放电率，这个热量是有益的，它造成了空气的对流，加速供应氧气。但在高放电率下，热量放得太多了。并且，如果只靠空气对流来供应氧气就不够了。因此就必须用鼓风设备加速强迫对流。图 1 是这种电池组的设计。风扇的重量很轻，对电池来说只增加了很小的功率负荷。

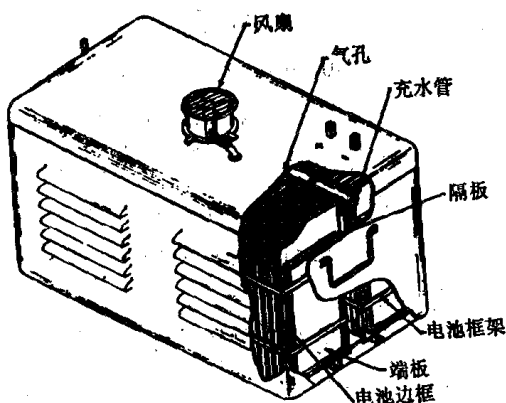


图 1 一个 120 伏锌空气电瓶——10 (千瓦·时) 容量

在运行中,水蒸汽被空气流带走了。它和燃料电池不同,燃料电池在运行中产生水。这里的过程并不产生水,所以一定要设法防止水分损失,或给予补偿。在高电流放电时,除了用气流导热外,用水分蒸发来吸热也是有用的。因此,设计中我们使用了加水管直接由阳极顶盖上加水。

最后,还必须考虑碱性电解质从空气中吸收二氧化碳的问题。在实用中,锌空气电池工作 400 小时以后并没有发生二氧化碳毒害问题。但是,作为电车的动力长期运行,考虑排除二氧化碳还是必要的。我们正在研究用苏打石灰洗涤法来处理空气。周期性换电解质的办法也能解决这个问题(但使用费增加了)。

电车电瓶的设计

若根据分析现有客车的最大功率和能量来决定电车所需电瓶的大小,其结果不一定合乎实际。电车设计应考虑现有电瓶的特性和如何使用的方法。目前城市要求使用电车,我们将根据城市行驶条件来设计车辆和它的动力能源。在当前汽车设计中,通过减轻车重、改进设计和轮胎选型的办法,能显著地减低阻力和行驶所需的能量。本文的目标是设计出包括乘客在内的总重为 2000 磅的小型交通车辆。

在决定功率和能量要求时,设计的根据使用了“加利福尼亚州城市行驶循环分析”的结果。这种典型分析,在防污染的研究中是广泛使用的,它给出了加速、巡行、减速和怠速等各种行驶状态的比例。在这种车辆行驶循环中,平均每行驶一小时的里程为 22 哩。

这种电车的能量消耗(即车轮上的消耗),除了克服巡行中的道路阻力和空气阻力外,还有加速所耗的能量。电池的耗能比这个能量要高,因为还要考虑电机、控制、传动的消耗。

把这些加在一起,总的效率可认为是 78%。估计在城市中行驶一小时所需的能量是 2.9 (瓩·时); 如果巡行速度达到 50 (哩/时), 则行驶一小时所需能量增加到 8.4 (瓩·时)。这种城市车辆所需的最大功率, 是在从静止加速到 30 (哩/时) 速度时所应用的。如果从 0—30 (哩/时) 的速度只用 10 秒钟加速 [即加速度为 4.4 (呎/秒²)], 则 2000 磅的车辆估计要 20 千瓦的功率。如果加速只用 6 秒钟, 就要用 33 千瓦的功率。

电 瓶 规 格

本文以端电压为 100 伏作为参考进行分析。我们首先用已有的锌空气一次电池来研究, 它相当二次电池的最大极限。为了方便, 我们选择典型的 Leeson 12 伏、100 (安·时) 的电池组作为基本设计的单位。这个电池组有 10 个双电池, 每个双电池的极板面积为 278 厘米²。在电池规格中, 放电率的限制反映了电池的电流电压特性, 而某一尺寸电池的容量, 是由阳极厚度和锌的利用率来控制的。

图 2 是电流电压特性曲线。虽然在一般自然对流的条件下, 低电流密度的放电电压是稳定的, 但在高电流密度 [即 70 (毫安/厘米²)] 时。为了得到稳定的放电电压, 必须要用强迫对流。图 3 表示电流密度一直到 250 (毫安/厘米²) 情况下的放电电压和放电时间的曲线。若时间在 1—5 秒之间, 用自然对流, 电压比较高。

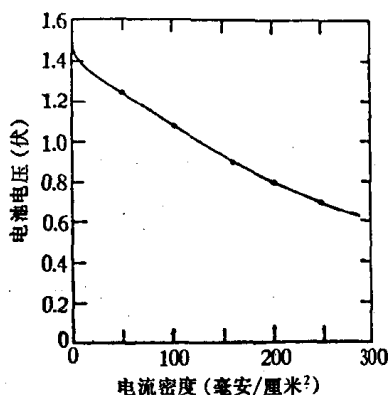


图 2 锌空气电池在风扇下的放电曲线

如果选用电流密度为 200 (毫安/厘米²) 作为最高载荷,

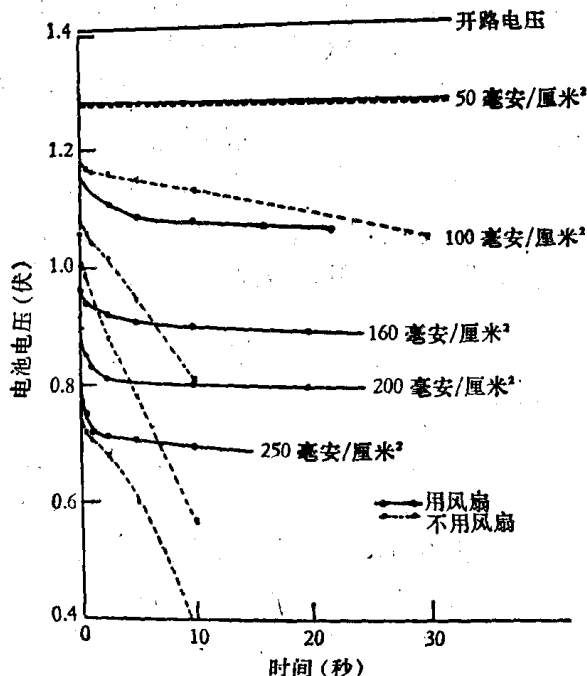


图3 锌空气电池的过渡载荷特性

就要求有 50 个电瓶,其中 5 个并联, 10 个串联。这就给出总容量为 58 (千瓦·时),相当于在城市行驶 11 小时,电能量密度为 150 (瓦·时/磅)。

在研究可充电的锌空气电瓶的可能规格时,一定要考虑前面提到的许多因素。为了要得到满意的循环寿命,放电深度应减少,锌极的多孔性要增加,而这两者都能减少能量密度。为了控制水的水平,导热和移走二氧化碳,还要增加重量和体积,表 1 是这类电瓶根据最近估计的规格。第一列是根据现有 Leeson 锌空气一次电瓶规格而计算的。第二列是根据现有实验室水平和实验结果所估计的二次锌空气电瓶的规格。这些估计是根据 0.2 吋厚的阳极、80% 的多孔度和 50%