

# 中国电子学会 第一次化学与物理电源专业 学术会议论文选集

中国电子学会化学与物理电源专业委员会编

(内部资料·注意保存)



科学出版社

73.417  
144

# 中国电子学会 第一次化学与物理电源专业 学术会議論文选集

中国电子学会  
化学与物理电源专业委员会編

(内部資料·注意保存)

科学出版社

## 内 容 简 介

本选集共选入论文 19 篇,内容分四个部分,第一部分为综述部分,第二部分为理论研究,第三部分为工艺研究,第四部分为测试方法。

本选集可供从事化学与物理电源研究和生产的工程技术人员及高等院校师生参考。

## 中国电子学会 第一次化学与物理电源专业 学术会 議 論 文 选 集

中国电子学会化学与物理电源专业委员会编

\*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 117 号

北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行

\*

1965 年 10 月 第 一 版 开本: 787 × 1092 1/16

1965 年 10 月 第一次印刷 印张: 7 1/4

印数: 0001—1,200 字数: 163,000

统一书号: 15031 · 217

本社书号: 3356 · 15—7

定 价: 1.20 元

## 前 言

1963年10月在天津召开了中国电子学会化学与物理电源专业委员会第一届会议,在会上宣读了学术论文,交流了生产、工艺和理论研究等方面的经验。为了使这些先进经验进一步推广,根据各委员及同志们的要求,决定会后出版论文选集。专业会议共收到论文摘要30篇、参加学术报告的论文21篇,而本文集中选编了19篇。

专业会议自去年10月召开以来到现在已经半年多了,论文选集之所以迟迟不能和广大读者见面,是由于我们工作经验不足。在这当中经过了两次大的反复,走了不少弯路,最后的一次整理工作还是在最近(5月中旬)才完成的。文章内容(技术部分)完全按作者的原稿,只是在编排顺序、文字、图表绘制等方面按照出版的要求进行了一些修饰与整理。由于水平所限,一定会存在很多错误和不当之处,希望作者和广大读者多加批评、指正。

本论文选集的出版是与作者的支持分不开的,此外参加校对和整理工作的有周崇志、蒋仁志、孙犀林、谭逸雄等同志,特此表示谢意。

編 者

# 目 录

前言..... ( v )

## 第一部分 综 述

化学与物理电源的发展动态与未来展望.....潘福莹 魏彦章 ( 1 )  
硅太阳能电池的研究现状和发展.....魏彦章 ( 2 )

## 第二部分 理论 研究

不对称交流充电对微孔银电极放电特性的影响.....杨文治 王 魁 邱瑞珍 ( 9 )  
银电极大电流充放电的某些行为.....田昭武 陈衍珍 ( 14 )  
铅钙合金在硫酸溶液中的阳极腐蚀.....郭建华 ( 22 )  
光亮 Pt、Pd、Ni 电极作为氢电极在部分浸渍条件下的阳极极化性能.....  
.....毕道治 郑德普 ( 28 )  
碱性溶液中锌汞齐电极上氢过电位的研究.....毕道治 魏若周 黄延年 ( 35 )

## 第三部分 工 艺 研 究

影响水化纤维素薄膜质量的主要因素探讨.....  
.....潘挺芝 张淑玲 刘玉琴 殷晋勋 ( 40 )  
聚乙烯醇及其衍生物隔膜——人工激活锌银二次电池的隔膜.....  
.....夏楚生 胡 笳 李永蓁 ( 51 )  
关于镉镍蓄电池寿命的试验.....缪敬秋等 ( 57 )  
双层孔径镍电极氢-氧燃料电池的研究.....毕道治 杨承智 ( 64 )  
喷涂导电膜的试制.....李士法 冯炳华 蒋增雨 ( 69 )  
人工激活锌银二次电池试制报告.....杨小安 钱积云 张婉彬 陈文惠 ( 75 )  
钮扣式锌汞电池爆炸原因的研究.....毕道治 杨兴善 ( 79 )  
铅酸蓄电池产生氢气的原因及其消除方法.....宁维勋 ( 80 )

## 第四部分 测 试 方 法

直流充电法测定电极实际面积.....林祖贻 林连进 田昭武 ( 85 )  
熔融态加铈法快速测定铅-钙合金中钙含量.....刘远业 翟永安 ( 90 )  
硅太阳能电池光电转换效率的测量.....王景霄 周耀峯 ( 96 )  
镉电极吸氧能力的测定.....王薰芳 陶家葆 ( 102 )

# 第一部分 綜 述

---

## 化学与物理电源的发展动态与未来展望

潘 福 瑩    魏 彦 章

### 提      要

本文扼要叙述了化学电源中原电池、蓄电池、储备电池及燃料电池的发展动态,同时叙述了物理电源中光电池、温差电池及原子电池的目前状况与动态。

最后对发展我国电源事业的展望提出个人的看法。

(本文从略。请参看:化学与物理电源,电子学报增刊,中国电子学会编,科学出版社出版,1965年3月。——编者注。)

# 硅太阳能电池的研究现状和发展

魏彦章

## 提 要

本文综述硅太阳能电池的国际研究和发展的状况,包括从1954年起至最近期间的情况。简述了可能作为太阳能电池用的几种半导体材料及硫化镉和砷化镓电池的概况;较详细的叙述了硅太阳能电池的类别、性能、结构、工艺及十年来上述方面的研究改进;提出有关提高效率 and 单位面积上输出的功率、降低成本、抵抗高能质子的辐射、测定效率等方面的最近研究结果及未来研究途径。最后简述了各国的生产概况及其应用情况。

自1954年发明硅太阳能电池、1958年苏联及美国相继用于人造卫星作为辅助能源以来,迄今已将近十年。此十年中电池制造技术不断提高,性能不断改进,生产成本不断降低,用途不断扩大,并成为现在已发射的卫星中唯一大量使用的可靠辅助能源。前二年由于其他非常规能源,尤其是温差发电机及核电池研究工作的进展,有人预言硅太阳能电池在宇宙飞船上的应用将受到限制,甚至几年内将被淘汰;最近由于它的研究工作的发展,此种论调已经改变,并认为它仍然是永久重要的,在毫瓦级到千瓦级的功率供应系统上仍是不可缺少的<sup>[1]</sup>。

利用半导体及p-n结使日光光能变为电能的过程简述如下:

每一种半导体有其特有的禁带宽度( $\Delta E_0$ )。光能 $hf \geq \Delta E_0$ 的光波被半导体吸收后始能产生电子空穴对( $h$ ——普朗克常数, $f$ ——光波的频率);而光能小于 $\Delta E_0$ 的光波则不足以在半导体中产生电子空穴对。因此不是所有波长的光波都能被一种半导体所利用,而仅有频率 $f \geq \Delta E_0/h$ 或波长 $\leq hc/\Delta E_0$ ( $c$ ——光速)的光波才能被利用。这个极限的波长称为红限。半导体光电池均有与表面平行的p-n结。当波长小于红限的光波被半导体吸收并在体内产生电子空穴对后,对即向p-n结扩散,在结处受结电场作用而分离,电子被扫向n区而空穴被扫向p区,就生成光生电动势。如将p区及n区以外电路连接则产生光生电流。这就是光能被半导体的p-n结转变为电能的简单过程。光生电能与入射光能之比称为电池的光电转换效率,它是光电池的一项最重要的指标。它自然和太阳光谱的辐射分布及半导体材料的特性有关。

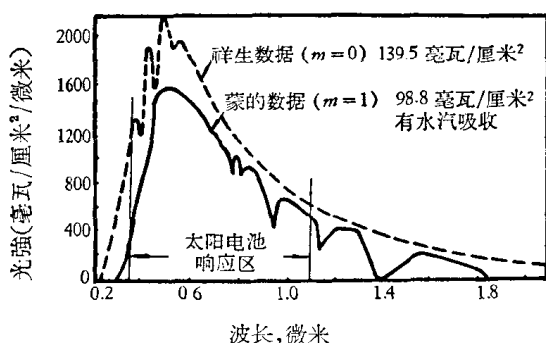


图1 空气质量为0及1时太阳光谱的辐射分布图

根据祥生(F. S. Johnson)及蒙(P. Moon)发表的数据,在地球外层空间及地球表面上太阳光谱的辐射分布如图1所示<sup>[2,3]</sup>。

由图可见日光光能绝大部分集中在波长0.3微米至1.7微米范围内,而以0.4微米至

0.6 微米范围内光能最强。故理想的半导体禁带宽度以在 1.35 电子伏特左右为宜，并对蓝光响应要比较灵敏。现在研究结果认为表 1 内所列各项材料较为适用<sup>[4]</sup>。

表 1 适合于太阳能电池用半导体材料

材 料	Si	In P	GaAs	CdTe	Se	AlSb	CdSe	Ga P	Cd S
禁带宽度(电子伏特)	1.1	1.25	1.35	1.45	1.5	1.55	1.7	2.3	2.4
红限(微米)	1.1	0.97	0.9	0.84	0.81	0.78	0.72	0.53	0.5
吸收总日光能 (%)	76	69	65	61	58	57	51	28	24

其中以硅的研究与发展最为完善。硫化镉及砷化镓研究也较多。其余则因单晶制备尚不完善，未进行大量研究。硫化镉单晶面积仅 1.0 厘米<sup>2</sup>，光电转换效率 4—6%<sup>[4]</sup>，也有报导达 9% 者。砷化镓电池近年有新发展并能少量供应 1 × 2 厘米的单晶电池，一般效率 9—11%，最高达 14.7%<sup>[5]</sup>。本文仅对硅太阳能电池作较详叙述。

硅太阳能电池仅对波长为 0.4 微米至 1.1 微米的光波灵敏。长于 1.1 微米及短于 0.4 微米的光波均不能被利用。前者系红限，后者系高能的光，它们在近表层处被吸收后产生的电子空穴对易于表面复合。这二部分光能各占日光总光能 24% 及 11%，故硅太阳能电池至多能利用日光总光能的 65%，这是理论上的最高限度。1955 年估计它的最高转换效率为 21.7%<sup>[6]</sup>。1960 年从热力学原理计算极限效率为 40%，如减少非辐射复合，使全部复合为辐射复合则估计效率可高至 30%<sup>[7]</sup>。实际电池的效率在 1954 年发明时为 6%<sup>[8]</sup>，现在最高为 14.5%，大宗产品则为 8—14%。

硅太阳能电池系用厚约 0.5 毫米的硅单晶片制成，尺寸视单晶大小而定，现用标准尺寸为 0.5 × 1、1 × 1、1 × 1.5、1 × 2、1 × 3、2 × 2 厘米的矩形或直径 2.2、2.8 厘米的圆形，而以 1 × 2 厘米者为最通用，美国卫星上均装此型。所取晶向为 [100]。单晶等级系第 IV 级(太阳能电池级)，价较其他级者为低，但第 I 级硅制成的电池也不优越。硅的电阻率约在 1 欧姆·厘米左右(相当于 10<sup>15</sup>—10<sup>16</sup> 杂质原子/毫升)<sup>[9]</sup>。低至 0.1，高至 10 甚至 80 欧姆·厘米时也可制成良好电池。

p 及 n 型单晶硅片上均可制成 p-n 结，美国称前者为 n<sup>+</sup>/p 电池，后者为 p<sup>+</sup>/n 电池。薄层(n<sup>+</sup> 或 p<sup>+</sup>层)厚约 2 微米以下，此为硅太阳能电池的二大类。

美国 1954 年发明的电池为 p<sup>+</sup>/n 电池，卫星上多用此类。它系用掺砷或磷的 n 型硅在含硼化物(三氯化硼或氧化硼)的环境中在 1100°C 左右高温时，使硼扩散入硅表层生成薄的 p<sup>+</sup> 层。早期制法用 BCl<sub>3</sub> 作扩散剂，层厚约 2 微米，表面生成蓝黑色膜能减少表面反射。近来制法用 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或硼酸作扩散剂，层厚约 1 微米以下。认为 p<sup>+</sup> 层薄时对日光的短波光谱响应较好(称为蓝光电池)，与 n<sup>+</sup>/p 电池类似。

n<sup>+</sup>/p 电池在 1958 年苏联第三个人造卫星上首先使用，美国在 1959—1960 年开始研究及制造也已用于间谍卫星上<sup>[10]</sup>。它系用 p 型硅(含硼)在含磷或磷化物(一般为 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)的气氛中当 900—1000°C 左右温度时使磷扩散入表层生成薄的(小于 1 微米) n<sup>+</sup> 层。苏联早期产品上也有自然透光膜能减少反射损失<sup>[11]</sup>。

已制成 p-n 结的电池经镀镍、焊引线及加涂复层等手续后便可分类组合成组合电池。苏联一般用 8 片组合，美国则用 5 片组合。然后按卫星能源所需的电压和电流数量组成不同的串联及并联组合电池板。

硅太阳能电池系光敏元件，它的电性能随光强及光谱分布而变化，一般系在光强为



100 毫瓦/厘米<sup>2</sup>的日光或钨灯灯光下测量,但钨光的红光部分较强,故常用水层过滤,滤去一部分红光。兹举 p<sup>+</sup>/n 及 n<sup>+</sup>/p 电池的典型电特性如下:

图 2 表示在 100 毫瓦/厘米<sup>2</sup>的日光中, p<sup>+</sup>/n 电池的伏安特性曲线。表 2 为在 100 毫瓦/厘米<sup>2</sup>的钨丝灯灯光下经过 3 厘米水层的 n<sup>+</sup>/p 电池的典型数据:

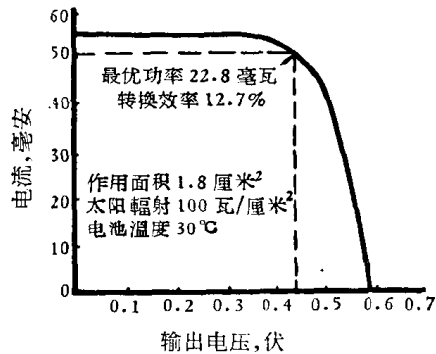


图 2 p<sup>+</sup>/n 电池的伏安特性<sup>[12]</sup>

表 2 1×2 厘米 n<sup>+</sup>/p 电池的典型特性<sup>[13]</sup>

特 性	平均值	范 围	
		低	高
25°C 时断路电压(伏)	0.572	0.560	0.590
25°C 时短路电流(毫安)	48.0	41.8	52.5
电压的温度系数(伏/°C)	-0.00252	-0.00246	-0.00253
输出功率的温度系数(毫瓦/°C)	-0.098	-0.084	-0.113
效率的温度系数(%/°C)	-0.56	-0.53	-0.60

最好电池的串联电阻为 1 欧甚至 0.5 欧并有良好的二极管特性。电池的工作期限理论上为无限长,并能在恶劣环境中工作,实际则受结构材料影响而有巨大差别。在卫星上实际使用已五年半,能在真空及极冷环境中工作,装有玻璃薄片保护层时并能耐隕星及电离层中高能粒子轰击。据美国报导,电池在 -190°C 至 +500°C 温度范围内工作,均能保持峰值转换效率<sup>[14]</sup>。日本商品电池能在 -20°C 至 +80°C 及 -50°C 至 +170°C 范围内工作<sup>[15]</sup>。苏联报导电池在 +130°C 至 +150°C 用二倍及三倍于日光强度的光照连续照射三年,电池效率迄未降低<sup>[16]</sup>。电池能在任何大气压力及真空下工作,能在任何一方向承受 25g 力的加速并能耐受 100 g 力的加速 0.003 秒,能在任一平面内耐受每秒 10 至 60 次及 127 厘米双振幅的振动<sup>[17]</sup>。

硅太阳能电池在 10 年中的研究及改进计有如下几方面:

### 1. 工艺及结构的改进

制造电池的主要工艺是 p-n 结的制备,触头及引线的制造,表面涂层的涂复或覆盖层的选择,单体电池的组合及组合电池的连接安装等。这些工艺已基本选定故能使硅电池能大量生产甚至能流水生产,分述如下:

p-n 结的制备主要是采用高温扩散法,在 850—1100°C 范围内用气体携带法,涂层法或密封箱法使杂质扩散入单晶硅的表层中。扩散条件(温度、时间、升温及降温方式、气氛及环境条件等)对 p-n 结的深度、表层电阻及表面杂质浓度有影响,而后三者又影响到电池的性能。扩散条件对这些性能参数的影响经过多方面研究业已确定。高温扩散法已在生产中应用。其他扩散法则在研究中。

触头一般采用镀金属(电镀镍、铑、钯或化学镀镍)或真空蒸镀金属(铝,钛)后焊接或贴压金属引线。触头做成欧姆接触。接触电阻已能小到 0.1 欧姆。现在趋向于采用 p-n 结深小于 1 微米的薄层结构,引起了薄层电阻的增大,为了减少串联电阻,故研究采用栅线电极;即在表层上增加三至五条宽度为 0.012 至 0.025 毫米的线条,使薄层电阻减小至原值 1/10 以下,并使电池效率提高 1.5%。美国认为这是 1960 年的一项重大改进<sup>[17]</sup>。为使电池能耐高温,则采用高温焊锡及贴金技术,但 300°C 以上的高温尚在试验中。

表面覆盖目的有三:

- (1) 减少可见光的反射,使尽量多的光能被吸收;

(2) 控制电池温度使输出增加;

(3) 防止电离层中高能电子及质子或隕星对电池的伤害。

在早期,美国用  $\text{BCl}_3$  作扩散剂的  $p^+/n$  电池表层生成一层自然蓝黑色膜,能使总反射系数由 30—35% 减少至 5%<sup>[9]</sup>。苏联用磷扩散的  $n^+/p$  电池也有同样情况,总反射系数降至 12—15%<sup>[11]</sup>。以后进一步的研究表明:如加入人工透光膜,如  $\text{MgF}_2$  膜,  $\text{Si}_2\text{O}_3$  膜,  $\text{TiO}_2$  膜或有机塑料膜等可使反射系数降至 2—5%,而短路电流增加 15—20%。美国卫星上所用硅太阳能电池则均盖有厚约 0.075 至 0.15 毫米的薄片玻璃、熔融石英或蓝宝石,并用有机树脂粘到硅片上。为防止有机树脂受紫外线照射变质,则在玻璃片内部涂有反射紫外线的多层涂层<sup>[12]</sup>。它既保护电池免受电离层中高能粒子的伤害,还可降低电池在受日光照射时的温度。实际先驱者卫星上电池表层最高温度是  $75^\circ\text{C}$ <sup>[13]</sup>,太罗斯卫星上最高温度为  $60\text{—}80^\circ\text{C}$ 。

电池的组合及安装包括按最优负荷时电压或电流相等或相近的标准对单体电池进行分类及组合,采用高强度及热膨胀系数和硅相配的轻合金(铝或镁合金)作为基架并选用高强度及耐温度变化的粘合剂,线路的设计及散热的设计,可靠性的测试和环境条件(高温、低温、真空、振动冲击、加速等)的性能测试等。因为太阳能电池必需和蓄电池并用,使卫星在不受日光照射时能由蓄电池供电,故必须对蓄电池及线路进行设计。太阳能电池系低阻器件,为防止蓄电池经过太阳能电池放电,还需要有保护设备(一般用二极管)。

## 2. 转换效率及单位面积上输出功率的提高

前已述及美国 1954 年发明硅太阳能电池时效率仅 6%,1955 年实验室产品提高至 11%(一般 8%,最好 11%)<sup>[14]</sup>,以后逐年有所提高,1957 年即发表最高达 15%<sup>[15]</sup>,以后各年发表的数字未超过此数,而 1962 年美国航空及宇宙飞行局认为在日光下看到的带栅线及光学涂层最好的  $1 \times 2^2$  厘米电池(军用标准电池)效率为 14.5%,此数或为美国产品的最高水平。太阳能电池的光电转换效率受入射光的强度,光谱分布及电池温度的影响很大。早期发表的数字因所用光源及温度不同尚难确切比较,但大体在 1960 年即达到 15% 的水平,以后未见有所继续提高。大宗产品分商用及军用二种,商用者价低而效率亦低(1958 年国际整流器公司产品分 4,6,8% 三级,霍夫曼公司产品效率 5—8.5%),军用(亦即卫星用)者效率较高,一般为 8%,1959 年以后提高至 9—10%,并宣称能制成效率 13% 的产品<sup>[21]</sup>,1960 年加引栅线后效率提高至 14.5%,一般达 9—14%<sup>[17]</sup>。苏联 1961 年发表产品效率 8%<sup>[22]</sup>。日本 1962 年宣称已达 10—11%<sup>[23]</sup>。提高效率的研究工作早在 1955 年起即详细进行,迄今仍在继续中。

现在认为影响效率的因素有如下几方面:

(1) 光能损失约 30%,包括光反射损失,吸收的光子在体内不生成载流子的损失及光透过至后电极的损失。

(2) 电流损失(约 25%)及电压损失(约 30%)包括生成的电子空穴对在表面,体内及  $p-n$  结附近的复合或不完全收集,分路电阻小(表面漏电或晶体缺陷)及串联电阻大(接触电阻大或薄层分布电阻大)造成的损失。

初期着重解决分路电阻及串联电阻问题。前者已基本解决,即使操作细致,减少机械损伤,避免沾污并选择良好晶体使每厘米<sup>2</sup> 表面的分路电阻提高至 2500 欧以上。后者陆续有改进,改善镀触头焊引线等工艺以减少接触电阻。选择最合适的电池尺寸及电极形

状,采用栅线结构减少薄层分布电阻,使串联电阻降至1甚至0.5欧/厘米<sup>2</sup>。现仍在继续研究改进中。以后研究着重于减少反射损失,同时研究散热问题,研究各种有机物或无机物涂层,并发表多层涂层(41及58层)的试验,但工艺及控制均过于复杂。实际在太罗斯卫星上采用15层透光层。复合及收集问题尚不断在理论方面探讨。对p-n结位置的选择现已确定为采用1微米以下的线结同时改善电池的短波响应并提高输出10—15%。但从减少复合中心,提高少数载流子寿命等方面的考虑则仍处于探索阶段。

由于硅单晶价高而切削损失大,故近来着重研究提高单位面积上的功率输出,途径有三:

(1)采用集光器;(2)采用特种表面结构;(3)利用禁带宽度不同的材料更充分地利用日光光谱。

集光器研究较多并已有所应用,由于已能制成廉价的铝平面集光器故可提高电池功率输出3—4倍,每瓦造价可降低2.5倍<sup>[24]</sup>。但采用集光器后电池温度升高,故应在设计上考虑降温措施。其他形式的集光器也有研究。

改用特种表面结构如猫眼式结构,球形硅结构,虽能制出效率达10%的电池,但由于工艺复杂、造价过高,不能大量采用。利用禁带宽度不同的材料如CdSe与Si或正体复合的材料如GaAs-GaP做成电池,理论上是可能的,实际尚在试验中。效率及成本都是要研究解决的问题。

### 3. 增大面积、减轻重量及降低成本

大面积太阳能电池的研究在近年有所发展,途径是拉制大单晶,碾压硅片,做成单晶薄膜(Si, CdS, Se等)。现已能拉制直径大于2.5厘米及长于10厘米的硅单晶,故已能制成面积为15厘米<sup>2</sup>(2×7.5)、效率12%的电池,还可进一步制成2×10厘米的电池,但成本仍高<sup>[25]</sup>。碾压硅片已能压至65厘米<sup>2</sup>的面积,厚0.5或1毫米,但所制电池性能很差。用蒸发法或枝晶生长法制单晶硅膜,已能生成宽1厘米,长9米的单晶带并制成长15厘米,面积6—8厘米<sup>2</sup>的p/n电池<sup>[4]</sup>,性能不详,但估计尚远不完善。但薄膜硅既薄又无大量切削损失,既可增大面积又可减轻重量,如能研究成功简便的制p/n结法则可达到降低成本的目的,因此这一途径是有希望的途径之一。

降低成本的另一种尝试是采用多晶硅。苏联报导试验结果采用密栅电极可获得4—7%的转换效率,每瓦成本比单晶降低2—3倍<sup>[26]</sup>。

### 4. 提高耐高能电子及质子辐射的能力

由于卫星要经过环绕地球周围的电离层带,其中存在的高能电子及质子对硅太阳能电池表面有很大影响,因此1958年以后有不少关于电池耐辐射性能及保护电池免受辐射损害的研究。电离层带内层在距地面600公里至10,000公里高处,其中含有能量为20千电子伏至1兆电子伏的电子,通量强度约 $10^{10}$ 电子/厘米<sup>2</sup>·秒,及能量至1000兆电子伏的质子,通量强度 $2 \times 10^4$ 质子/厘米<sup>2</sup>·秒。电离带外层在距地面15,000公里至70,000公里处含能量50至5,000千电子伏的电子(能量大于20千电子伏的电子通量强度约 $10^{11}$ 电子/厘米<sup>2</sup>·秒),及少量能量小于1兆电子伏的质子<sup>[27]</sup>。实验室针对这些条件以不同能量及剂量的电子和质子对硅电池进行轰击试验;同时在卫星上安装无保护层及有不同厚度保护层的电池进行试验。结果表明n<sup>+</sup>/p电池比p<sup>+</sup>/n电池有较大的耐辐射能力:如170千电子伏的电子已能使p<sup>+</sup>/n电池损伤,而使n<sup>+</sup>/p电池损伤则需有250千电子伏的

电子。使  $n^+/p$  电池功率输出减少 25% 所需 1 兆电子伏的电子剂量比使  $p^+/n$  电池输出减少 25% 所需者约大 10—20 倍。用 19 兆电子伏的质子轰击至同样情况所需剂量约大 3—5 倍<sup>[4,13,27]</sup>。解释是基体  $p$ -Si 的电子寿命比基体  $n$ -Si 的空穴寿命约长 3 倍及  $p$ -Si 中生成缺陷所需能量比  $n$ -Si 中生成缺陷所需能量大，而辐射主要是对基体产生较大影响，对薄层影响则较小。最近研究认为高阻的或无氧的基体材料（区域提纯）耐辐射性能较好，有人认为在工艺上如采用低温扩散也有利于耐辐射能力<sup>[27]</sup>。探险者 XII 卫星上实测结果，无玻璃保护层的硅电池在卫星飞行一圈后即损失输出 35%，二圈后损失 50%，至 112 天时损失 71%。盖有 75 微米的玻璃盖片时 112 天后仅损失 6%。盖以 0.5 毫米及 1.5 毫米的熔融石英片时则 112 天无任何损失。故卫星上的硅太阳能电池一般均安装保护层。

### 5. 效率测定的方法

太阳能电池的效率随入射光的光谱分布不同而有变化，故难于准确测定。大气中的太阳光强和光谱随大气层情况、季节情况及地区情况而不同，同一电池在不同时间测定时可能差别至  $\pm 10\%$ <sup>[17]</sup>。实验室中经常用钨光光源，重现性可达  $\pm 2\%$ ，但它与日光光谱比较，红外光部分较多，故常用 3 厘米厚的水层滤去 1.3 微米以上的红外光，但仍与日光光谱不同。因此近年对光源的选样有不少研究，制造光谱与日光近似的光源称为“日光类似器”。美国在 1959 年末提出日光类似器的初步规范<sup>[28]</sup>，并已试制成功一些类似器如用二种光源（色温 2800°K 的钨灯供给红光及氙弧灯供给蓝光）<sup>[29]</sup>即其一例。

硅太阳能电池经过十年的研究虽已获得不少成就，但仍存在生产成本过高的重大问题。美国估计价格是  $1 \times 2^2$  厘米效率 8—9% 的电池，每个价约 5 元美元，则每瓦价为 310—350 美元。（1958 年为 500 元/瓦，1960 年 275 元/瓦，1961 年 175 元/瓦）。日本估计每瓦价 1961 年为 5—6 万日元，1963 年为 2.5—3 万日元。所以降低成本也就成为推广应用的严重问题。因此目前的应用范围是有限的，主要用途在宇宙飞船上。美国计划到 1965 年各种飞船上及研究用的标准尺寸的电池每年共约 100 万片。目前生产厂家仅 4 个。日本 1961 年耗用于制电池的单晶硅计 74 公斤，占硅的总用量 5.9%。据报导苏联已建成班产 5 米<sup>2</sup>（合标准片 25,000 片）的生产线。除用于飞船外，日本在 1961 年发表已建成用硅太阳能电池供电的无人中继站（功率 30 瓦及 70 瓦）3 个及无人灯塔 8 个（10 瓦及 30 瓦）<sup>[30]</sup>并在 1962 年着手建 100 瓦的太阳能电池无人中继站。至于试验性的应用如号称“太阳王”的 100 瓦的电池动力车，工厂启门设备甚至 500 瓦的电池组则仅属尝试及宣传性质。小型应用如作为农村电话站电源，自动化设备上的光电元件，半导体收音机电源，公路信号灯电源等也在试探中。

降低生产成本主要在两个方面：

(1) 降低硅单晶的成本；(2) 减少加工损失及降低加工处理用各种材料的费用。

研究工作的主要方向除上述工艺性研究外应从大面积薄膜材料方面着手。半导体的理论、材料、工艺及器件均在不断发展。从理论上探讨提高光电转换效率的途径，从材料及工艺上改进性能参数并在薄膜材料（如硅，CdS，有机半导体等）上努力始能较大幅度的降低现在的成本，而使太阳能电池获得更广泛的应用。

### 参 考 文 献

[1] Scott, W. C. & Schulman, F., Space Electrical Power, *Astronautics & Aerospace Engineering* 1, 4,

- 48 (1963).
- [2] Johnson, F. S., The Solar Constant, *J. Meteorology*, **11**, 431 (1954).
- [3] Moon, P., Proposed Standard Solar Radiation Curves for Engineering Use, *J. Franklin Inst.*, **230**, 583 (1940).
- [4] Cherry, W. R., Photovoltaic State-of-the-art-1962, *AIEE Proc. Pacific Energy Conversion Conf.*, 7—1 (1962).
- [5] Gobat, A. R. etc., Characteristics of High-conversion Efficiency Gallium-Arsenide Solar Cells, *IRE Transactions on Military Electronics*, **MIL-6**, 1, 20 (1962).
- [6] Prince, M. B., Silicon Solar Energy Converter, *J. App. Phys.*, **26**, 5, 534 (1955).
- [7a] Queisser, H. J. etc., Some Theoretical Aspects of the Physics of Solar Cells, *ARS. Rept.*, 1293—60 (1960).
- [7b] Shockley, W., etc., Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *J. App. Phys.*, **32**, 3, 510 (1961).
- [8] Chapin, D. M. etc., A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *J. App. Phys.*, **25**, 5, 576 (1954).
- [9] Iles, P. A., The Present Status of Silicon Solar Cells, *IRE Transactions on Military Electronics*, **MIL-6**, 1, 5 (1962).
- [10a] Mandelkorn, J. etc., Comparison of p-n & n-p Silicon Solar Cells, *Proc. 14-th Annual Power Source Conference (PSC)*, 42 (1960).
- [10b] Mandelkorn, J. etc., Behavior of Modified Radiant-Resistant Solar Cells, *Proc. 15-th Annual PSC*, 102 (1961).
- [10c] Mandelkorn, J. etc., Fabrication & Characteristics of Phosphorus-Diffused Silicon Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 4, 313 (1962).
- [11] Вавилов, В. С. 等, Исследование кремниевых фотоэлементов как преобразователей энергии солнечного излучения, Фотоэлектрические и оптические явления в полупроводниках, 345 (1959).
- [12] Escoffery, C. A. etc., Silicon Photocells to Utilize Solar Energy, *Automation Progress*, **10**, 5, 332 (1960).
- [13] Cherry, W. R., Solar Cells & the Applications Engineer, *Astronautics & Aerospace Engineering* **1**, 4, 54 (1963).
- [14] Rugged Solar Cells for Missiles, *Electronic Industries*, 138 (1958).
- [15] ヤユニツク商事株式会社硅太阳電池特性, 电子技术, **4**, 5, 112 (1962).
- [16] Ландсман, А. Л. 等, Солнечные батареи, Новое в технике и производстве источников тока, 59 (1960).
- [17] Wolf, M., The Present State-of-the-Art of Photovoltaic Solar Energy Conversion, *Solar Energy*, **5**, 3, 83 (1961).
- [18a] Zahl, H. A. etc., Power Sources for Satellites & Space Vehicles, *Solar Energy*, **4**, 1, 32 (1960).
- [18b] Ziegler, H. K., Solar Power Sources for Satellite Applications, *Annals of IGY*, **6**, 1—5, 300 (1958).
- [19] Efficiency of Bell Solar Battery Almost Doubled, *Bell Lab. Rec.*, **33**, 5, 166 (1955).
- [20] Kalman, J., Silicon Solar Cells, *Electronics*, **32**, 5, 59 (1959).
- [21] Missile & Rockets 1959年11月30日, 25頁.
- [22] Далецкий, Г. С. 等, Конструкции и электрические характеристики батарей из кремниевых фото-преобразователей, Теплоэнергетика, 3册, 137 (1961).
- [23] 今中义一, 太阳電池, 电子技术, **5**, 6, 167 (1963).
- [24] Herchakowski, A. etc., Design Considerations for a Photovoltaic Conversion System Using Concentrators, *Proc. 15-th Annual PSC*, 120 (1961).
- [25] Wolf, M., Advances in Silicon Solar Cell Development; ARS Rep. 1289—60 (1960).
- [26a] Глеберман, А. Я. 等, Фотоэлектрические преобразователи из поликристаллического кремния; Физ. твердого тела., **2**, 8, 1751 (1960).
- [26b] Глеберман, А. Я. 等, Исследование возможности использования поликристаллического кремния для изготовления фотоэлектрических преобразователи, Теплоэнергетика, 3册, 116 (1961).
- [27] Cherry, W. R. etc., Radiation Resistant Solar Cells, A Panel Discussion, *Proc. 16-th Annual PSC*, 85 (1962).
- [28] Hanulton, R. C., Solar Power Systems, *ARS Rep.*, 2168—61 (1961).
- [29] Bickler, D., The Simulation of Solar Radiation, *Solar Energy*, **6**, 2, 64 (1962).
- [30] 林一雄, 太阳電池の応用と信頼性, NEC トランジスタ特集第2号, 50, 81 (1961).

## 第二部分 理論研究

### 不对称交流充电对微孔银电极放电特性的影响

楊文治 王 魁 邱瑞珍

#### 提 要

本文采用了不同直交流比例(1:5、1:7和1:10)的不对称交流电(市电50赫)对微孔银电极进行充电,在KOH电液中搁置不同时间后用恒定直流放电,并与直流充电的银电极放电特性作了对比。证实了以上的不对称交流充电都能抑制银电极放电高阶;但抑制的程度与在电液中搁置时间的长短有密切关系。搁置时间愈长,抑制愈多。又银电极放电高阶的长短与放电的电流密度也有很大关系,电流密度愈大,高阶愈短。文中还就上述现象对不对称交流电抑制放电高阶的机理进行了讨论。

由于氧化银的阴极特性,锌银蓄电池恒流放电时有两个电压阶段,某些场合下使用不便。Романов<sup>[1]</sup>曾用不对称交流充电的方法来减少放电高阶,有一定成效,但是没有给出具体条件。本文的目的在于了解不对称交流充电影响微孔银电极放电特性的条件,探索其作用机理,以供实用参考。

实验所用微孔银电极是由银粉压制而成,银粉用热还原法自制,含氯0.65%;其成分和性能与一般电池用银粉相似,平均利用率在65%左右。极片尺寸为 $20 \times 30 \times 0.54$ 毫米,每片用银粉1.4克。集电体是由三股 $\phi 0.3$ 毫米的银丝(6根)所编成的网格。模制压力500公斤/厘米<sup>2</sup>。烧结温度400°C,烧结时间15分钟。电液为40% KOH(C.P,不加氧化锌)。参考电极为40% KOH电液的Hg|HgO|KOH电极,辅助电极为一对大面积微孔银电极。实验都在室温下一般电解池中进行。本文所用电极电势或电压数值都是对40% KOH电液的Hg|HgO|KOH电极而言。

不对称交流电源(50赫市电)与Романов所用大致相似(图1)。实验是这样进行的:选取并维持直流毫安表( $A_1$ )为140毫安,作为直流基数;然后调节 $R_2$ ,分别控制交流安培表( $A_2$ )为0.7, 0.98, 或1.4安,使构成(1:5)、(1:7)或(1:10)的不对称交流电,进行充电,然后在同一电解池中搁置不同时间后用400毫安直流放电(即反充)。实验结果发现,不同的不对称交流比例都能抑制放电高阶,但作用的大小与在电解液中搁置时间的长短有很大关系。充电后立即放电,高阶下降不多,不同不对称交流成分的作用为(1:5) < (1:7) < (1:10)。充电后搁置时间较长,高阶下降较显著,各种不同不对称交流成分的作用趋于相似(图2—6)。但是所有不对称交流充电

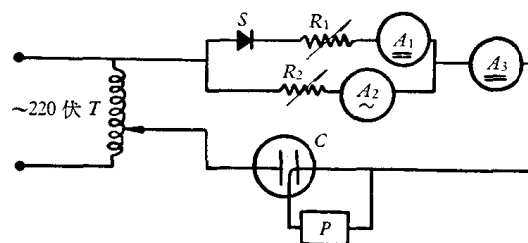


图1 不对称交流充电线路图  
T——自耦变压器;  $A_1, A_2$ ——直流毫安表;  $A_3$ ——交流安培表; C——电解池; P——电位差计或真空管伏特计; S——闸刀开关。

极片的容量增加并不很显 ( $<10\%$ ); 同一电极在连续使用不对称交流电充电后改用直流充电时, 也无容量明显下降现象。

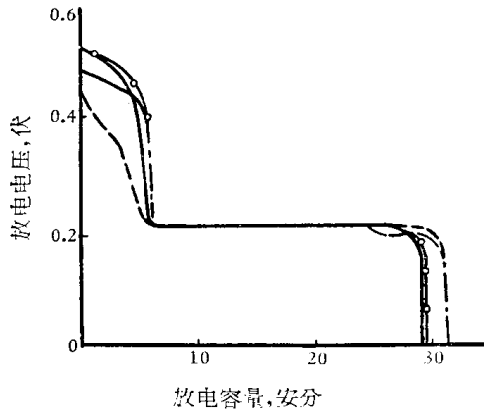


图2 直流 140 毫安充电后不同搁置时间的放电曲线 (400 毫安)

—○— 充电后立即放电    — 搁置 20 分钟后放电  
- - - 搁置 80 小时后放电    - - - 搁置 67 小时后放电

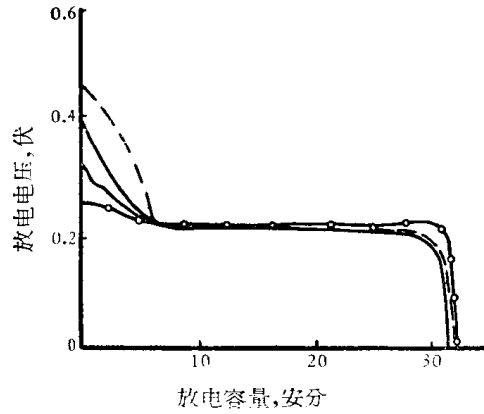


图3 直流 140 毫安, (交流 0.98 毫安) 1:7 充电后不同搁置时间的 400 毫安放电曲线

--- 充电后立即放电    — 搁置 20 分钟后放电  
- - - 搁置 8 小时后放电    -○-○- 搁置 67 小时后放电

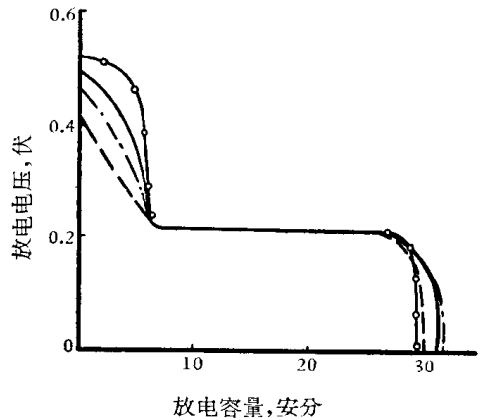


图4 直流和不同比例不对称交流充电 400 毫安立即放电曲线

—○— 直流    — 1:5    - - - 1:7    - - - 1:9

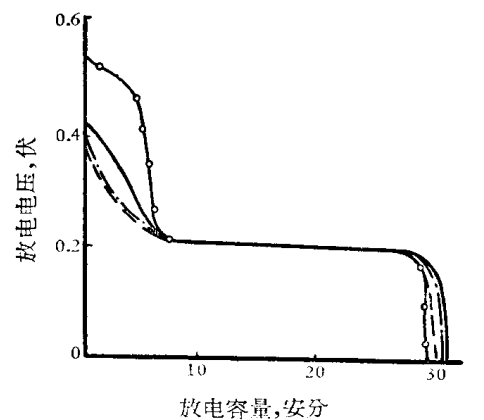


图5 直流和不同比例不对称交流充电, 搁置 20 分钟后, 400 毫安放电曲线

-○-○- 直流    — 1:5    - - - 1:7    - - - 1:9

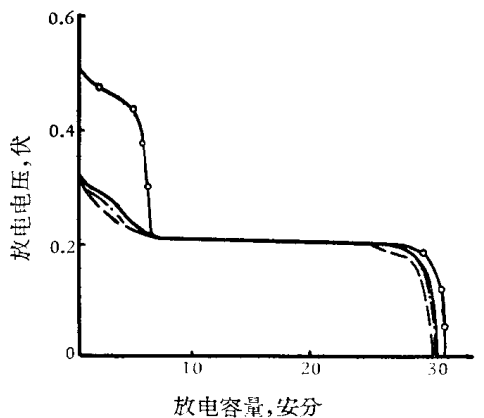


图6 直流和不同比例不对称交流充电搁置 8 小时后 400 毫安放电曲线

-○-○- 直流    — 1:5    - - - 1:7    - - - 1:9

另外我们曾用同样(1:7)(即直流 140 毫安, 交流 0.98 安)的不对称交流充电, 在电解液中搁置 20 分钟后分别用 50, 400, 1000 和 2000 毫安的直流电放电(2000 毫安相当于 165 毫安/厘米<sup>2</sup>的表观电流密度)。发现放电电流愈大, 高阶愈短, 电压下降也愈多, 但不对称交流较直流充电更为显著。(图 7—8)

我们也曾把活性较小的电解银粉(含氮  $<0.1\%$ , 平均利用率 40%)压成极片, 以(1:7)的不对称交流电充电, 400 毫安放电作为对比, 发现效果与热还原银粉相似, 但高阶下降稍少, 容量增加则较显著(约 20%)。

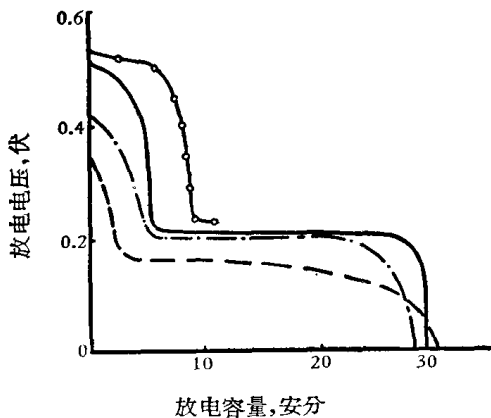


图7 直流 140 毫安充电, 搁置 20 分钟后不同电流放电曲线

-○-○-50 毫安放电    ——400 毫安放电  
 -·-·-1000 毫安放电    - - - -2000 毫安放电

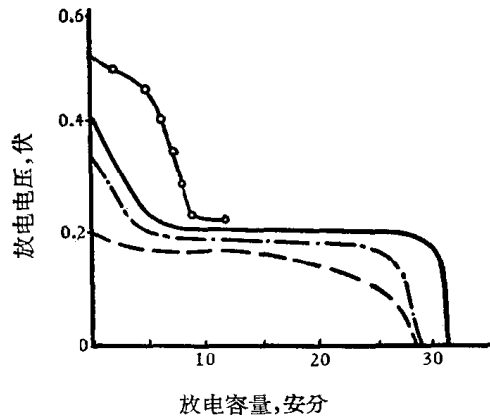


图8 直流 40 毫安 } (1:7) 不对称交流充电, 搁置 20 分钟  
 交流 0.98 安 } 后, 不同电流的放电曲线

-○-○-50 毫安放电    ——400 毫安放电  
 -·-·-1000 毫安放电    - - - -2000 毫安放电

为了弄清楚交流成分的作用, 我们分别在充电的低阶或高阶使用不对称交流电。如只在充电低阶加入交流成分, 放电高阶并不下降; 反之, 如只在充电高阶加入交流成分, 其效果与全部充电都用不对称交流一样, 由此可见, 交流成分只在充电高阶发生作用。

典型的不对称交流充电曲线 (1:5) 和 (1:10) 与直流 (140 毫安) 充电曲线的对比, 见图 9。不对称交流充电所需充电时间略长。

关于不对称交流充电降低放电高阶的作用机理, Романов<sup>[1]</sup> 曾有解释。他认为不对称交流充电改变了电极内活性物质的分布, 使 AgO 进入电极全部深处, 而直流充电时 AgO 聚集在电极表面, 在正极表面 AgO 之减少导致了放电初始电压的下降, 以及放电曲线高阶之缩短。根据此说, 则放电高阶的长短决定于电极表面 AgO 的含量。但是在同

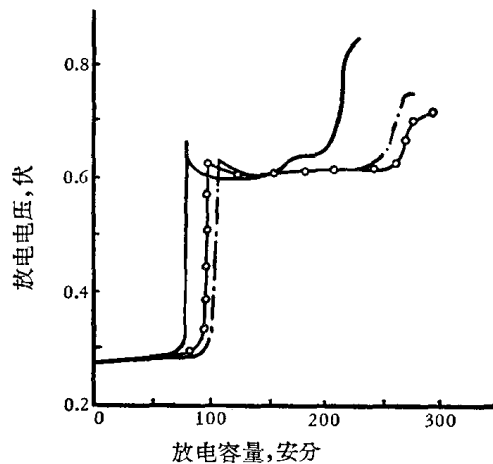


图9 直流 140 毫安与不同比例不对称交流充电曲线的比较

——直流    - - - -1:5    -○-○-1:10

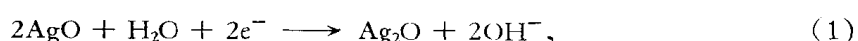
一年內 Романов<sup>[2]</sup> 所发表的另一篇关于银电极结构的文章中又认为直流充电使 AgO 集中在电极内部集电体近傍, 放电高阶的长短决定于这个近傍区中 AgO 的含量, 而不决定于整个电极中 AgO 的含量, 故一般来说, 放电高阶的长度不及放电全长的一半。两说似有矛盾。

我们认为在考虑微孔电极充放电机理时简单地把电极分为内部和外部不易说明问题真相。这里有两个因素必须注意: 一是电流在电极内的通道问题<sup>[3]</sup>, 二是电液在电极内的扩散问题。在微孔电极内, 电流必须从“电阻”最小的通道流过。这个“电阻”应包括电极内固体的电阻、界面的极化和溶液的电阻三个部分。如果把部分放电的微孔银电极从电液中取出, 我们将会发现, 电极表面集电体的周围已经变成白色 (金属银), 但远离集电体处仍是黑色 (氧化银), 形成美丽的图案。这说明电极放电是先从集电体附近开始的 (即开始时这里电流密度最大), 因为这里离电解液本体最近, “电阻”最小, 然后随着电极内部



电化学反应和扩散过程的进行,扩展至其他部分。极片的电压应该由电流通道中电流密度最大部分的电阻和极化的总和来决定,而不由电流密度较小、或尚未起电化学反应、和已停止电化学反应的部分来决定。故银电极放电时开始电压下降较少。当集电体周围银颗粒上的 AgO 消耗较多, Ag<sub>2</sub>O 的生成使集电体近傍的电流通道中固体部分的电阻增加,促使离集电体较远部分的 AgO 也开始以较大电流密度放电,此时通道较长,故电极电压下降较多。当整个电极极化到 0.25 伏以下时,金属银有可能生成;电极固体电阻部分迅速下降,故电极电压能较平稳地维持在低阶,直至结束。由于 Ag<sub>2</sub>O 的电阻较 AgO 大 10<sup>6</sup>—10<sup>9</sup> 倍<sup>[4]</sup>,微孔银电极也与实体银极相似,固体部分强烈的电阻极化使其放电高压阶段下降较快,往往不可能达到放电总容量的一半。

在用大电流密度(表观)放电时,电液浓差扩散的作用(第二个因素)将愈益显著。由于下列电极反应:



大电流密度(表观)放电使电极微孔中电液迅速失水,反应进行困难,电流必须通过较远通道在电极表面进行(这里电液中有充分的水),使电压迅速极化到低阶。以上的解释可以说明一般微孔银电极直流放电时高阶所占比例较少,及表观电流密度愈大,放电高阶愈短的现象(图 7)。

整个不对称交流充电过程实际上相当于每秒 50 循环的大量充放电过程,但每次充入较多,放出较少。根据上述电流通道的看法,每次放电必须在集电体近傍放出较多,故

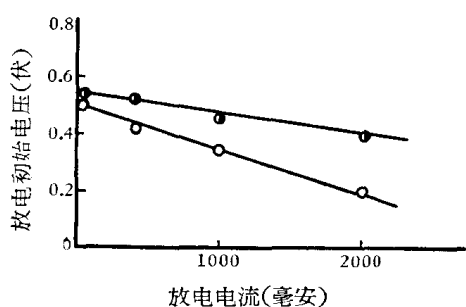


图 10 不同电流放电的初始电压与放电电流的关系曲线  
● 直流充电 ○ (1:7) 不对称交流充电

AgO 在远离集电体处将会逐步积累,而集电体近傍的 Ag<sub>2</sub>O 含量将较直流充电时为多。这使集电体近傍的电阻较大,放电时电流通道较远,故不对称交流充电极片的初始电压总较直流充电极片为低,并使整个放电高阶电压下降。

如果我们把不同电流放电的初始电压对放电电流作图(图 10),近似的直线图形也说明放电开始时,电阻极化可能是主要的。

但是为何不对称交流充电后,电极在电液中短期搁置即能使放电初始电压迅速下降(远较直流充电极片为快,图 2—5)呢?我们的解释为不对称交流充电使银电极内集电体近傍的银颗粒不可能全部为 AgO 所盖满。因为在整个充电高阶,每个瞬时的充电随即有瞬时的部分放电,使部分 AgO 转变成 Ag<sub>2</sub>O(相反,直流充电时极片的集电体近傍 AgO 覆盖较多)。这就导致 AgO 与金属 Ag 在电解液存在的条件下迅速自放电:



Ag<sub>2</sub>O 的增加和金属银的减少(总容量不减少)使电极电阻增加,降低了放电初始电压和放电高阶电压。

关于 AgO 在电解液存在的条件下与金属自放电的情况,在我们实验室中曾经注意到以下的事实<sup>[5]</sup>

当我们把棒状实体银电极恒流充电,并在过高峯 a 后不久(如 b)停电(图 11),电极电势在降到 Ag<sub>2</sub>O/AgO 的稳定电势(0.50V)后将很快衰退到 Ag/Ag<sub>2</sub>O 的稳定电势(0.25V)