



# 新型化学电源技术概论

XINXING HUAXUE DIANYUAN JISHU GAILUN

李国欣 主编



001 S-1 ; 煤甲  
示 00 .28 ; 付宝

上海科学技术出版社

## 内容提要

《新型化学电源技术概论》是一本密切结合当前新型化学电源研究、设计、制造和应用的著作，对新型化学电源的理论、技术和用途作了较详尽的论述。

全书分 14 章。内容有：概述、理论基础、锌银电池、镉镍电池、氢镍电池、热激活电池、锂电池、锂离子电池、水激活电池、锌空电池、钠硫电池、燃料电池、电化学电容器和氧化还原液流电池。

本书可供从事电化学专业领域研究、设计、生产和应用的工程技术人员、大专院校师生和管理干部阅读，也可作为高等院校有关专业本科高年级学生和研究生的选修课教材或参考书。

自 1860 年普兰特(R. G. Plante)发明世界上第一个实用的二次电池——铅酸电池、1866 年勒克朗谢(G. Leclanche)制造出世界上第一个实用的一次电池——锌锰干电池以来,历史已前进了近一个半世纪。

在这约 150 年中,尤其是自第二次世界大战以来的 60 年间,化学电源有了长足的进步。第二次世界大战开始时,锌锰干电池、铅酸电池和铁镍电池占绝对优势,可使用的其他电池系列为数极少。而且,它主要限于汽车、信号和无线电方面的应用。现在,化学电源的面貌发生了天翻地覆的变化。在太空遨游的人造卫星、宇宙飞船和空间站;在天空飞翔的导弹、火箭和飞机;在地面生机蓬勃的工厂、医院、学校和机场、车站、码头、港口;在地下推进的矿藏采掘、石油勘探;在水上作业的海洋养殖、海运和捕鱼船队;在水上游弋的潜艇和鱼雷……这一件件科学技术成就、这一桩桩国计民生的大事,哪一样能离开化学电源技术的发展! 锌锰干电池和铅酸电池,由于其价廉和实用,至今还没有被任何其他电化学体系所代替,在世界上还占有很大的市场。但是,随着当前高新技术领域迅猛发展的需要,新型化学电源的重要性越来越突出。锌银电池卓越的大电流放电性能、镉镍电池的充放电循环寿命长、热激活电池和水激活电池的贮存寿命长、锂电池的比能量高等等,越来越深入人心,受到人们的喜爱和欢迎。

近 10 年来,特别是进入 21 世纪后,世界上能源供应形势有了很大的变化。国际上油价日升月涨,不断创出新高。因此,新能源,特别是绿色环保能源的开发和利用,正越来越引起各国政府和广大民众的重视! 锂离子电池异军突起,已广泛用作移动电话、笔记本电脑、照相机、摄像机等的电源,并已在航空、航天、航海、小型医疗仪器

和军用通讯设备领域得到应用,大有全面取代传统电池之势。由低压氢镍电池、燃料电池、锂离子电池和电化学电容器作为能源在纯电动车、电电混合电动车、油电混合电动车上的应用,是当前最有吸引力的应用方向之一。在国外,燃料电池的 MW 级电站已投入试验运行;钠硫电池和氧化还原液流电池作为大型城市电网储能系统已进行示范运行,对电网供电进行削波和调峰。在国内,高压氢镍电池在卫星上连续取得圆满成功,锂离子电池作为卫星的贮能电源即将飞上蓝天……新型化学电源叱咤风云的时代已经到来。

《新型化学电源技术概论》向读者介绍的正是除锌锰干电池和铅酸电池外当前正在蓬勃发展的新型化学电源的崭新面貌。它较详尽地叙述了化学电源的概念及理论基础,以及锌银电池、镉镍电池、氢镍电池、热激活电池、锂电池、锂离子电池、水激活电池、锌空电池、钠硫电池、燃料电池、电化学电容器和氧化还原液流电池等新型化学电源的性能特征、化学原理、结构组成、制造技术、使用维护、广阔用途和发展前景,是从事和关心电化学专业领域研究、设计、生产、应用和管理的工程技术人员、大专院校师生和管理干部的一本很好的参考书。

愿《新型化学电源技术概论》给阅读本书的同行和读者带来新的启迪。

吴浩青

于上海复旦大学  
2006年10月1日

化学电源,简称“电池”,是一种将化学能直接转变为电能的装置。

化学电源在国民经济中的地位十分重要。在世界上几次工业革命浪潮的推动下,化学电源也相应得到了较大的发展。特别是当前高新技术领域(如电子计算机、航空航天、信息工程等)迅猛发展的需要,对化学电源的长寿命、高可靠和低成本提出了更高的要求。与人类日常生活十分密切的锌锰干电池和铅酸电池尽管至今还在市场上显露头角,长盛不衰,但早已不能满足世界上新技术革命的需要。正因为如此,新型化学电源不断地顺应时代的潮流脱颖而出,发展面貌日新月异。

本书共分 14 章。内容有:概述、理论基础、锌银电池、镉镍电池、氢镍电池、热激活电池、锂电池、锂离子电池、水激活电池、锌空电池、钠硫电池、燃料电池、电化学电容器和氧化还原液流电池。本书对理论仅作简单的叙述,给出了必要的公式、图表和数据,强调实用性。本书各章之间有较大的独立性。读者可根据自己的需要选读有关章节。

在本书编写过程中,作者参考了不少国内外已发表的文献资料和专业书刊,也概括了一些从事新型化学电源研究和制造过程中积累的实践工作经验和体会。

本书由李国欣主编。第一章和第二章由李国欣撰写,第三章由张富利、李国欣撰写,第四章由费君生、王根荣、李国欣撰写,第五章由马丽萍、刘同昶撰写,第六章由高俊丽、黄伦撰写,第七章由雷刚、贺永和撰写,第八章由潘延林撰写,第九章由蒋立、费君生撰写,第十章由王涛、季元身撰写,第十一章由曹佳弟(中国科学院上海硅酸盐研究所)撰写,第十二章由王东、钱鸣撰写,第十三章由刘同昶撰写,

第十四章由孟凡明(中国工程物理研究院电子工程研究所)撰写。

在本书编写过程中,始终得到了上海空间电源研究所(中国航天科技集团公司第八研究院第811研究所)各级领导的关心和支持,得到了同事的帮助和鼓励。在该版初稿完成之后,上海空间电源研究所科技委还专门邀请所内外专家对初稿进行了认真的评审,提出了许多宝贵的意见和建议。中国科学院院士、复旦大学化学系吴浩青教授为本书写了序。在此,作者一并表示诚挚的谢意。

本书是在上海科学技术出版社的鼓励 and 帮助下出版的。此外,姜文正参加了全书结构调整工作。王琛、杨晨、杨广、金晓萍等参与了文字打印和校阅工作。对于他们的辛勤劳动,作者表示由衷的感谢!

限于作者水平有限,本书肯定会有一些不足之处,甚至还有个别错误,望广大读者批评指正。

编著者

2006年12月1日

<b>第 1 章 概述</b> .....	1
1.1 化学电源的定义和组成 .....	1
1.1.1 定义 .....	1
1.1.2 组成 .....	1
1.1.3 表示法 .....	3
1.2 化学电源的分类 .....	3
1.3 化学电源的性能 .....	5
1.3.1 电动势 .....	5
1.3.2 开路电压 .....	6
1.3.3 工作电压和内阻 .....	7
1.3.4 充电电压 .....	8
1.3.5 电容量及其影响因素 .....	9
1.3.6 比能量和比功率 .....	13
1.3.7 贮存性能和自放电 .....	14
1.3.8 寿命 .....	15
1.4 化学电源的选择和应用 .....	16
1.4.1 选择 .....	16
1.4.2 应用 .....	17
<b>第 2 章 理论基础</b> .....	18
2.1 引言 .....	18
2.2 界面双电层和电位的生成 .....	19
2.3 伽伐尼电池的热力学 .....	21
2.3.1 体系能量变换 .....	21
2.3.2 电极电位 .....	22
2.3.3 $E$ 与浓度的关系 .....	23
2.3.4 $E$ 与温度和压力的关系 .....	24
2.4 电极过程 .....	25
2.4.1 电流和反应速率 .....	25

2.4.2	极化损失 .....	27
2.4.3	欧姆电位降 .....	27
2.4.4	电极过程动力学和电极极化损失 .....	28
2.4.5	电荷迁移动力学 .....	29
2.4.6	浓差过电位 .....	34
<b>第3章</b>	<b>锌银电池 .....</b>	<b>37</b>
3.1	概述 .....	37
3.1.1	发展简史 .....	37
3.1.2	分类 .....	37
3.1.3	性能 .....	38
3.1.4	特点 .....	43
3.1.5	用途 .....	44
3.2	化学原理 .....	45
3.2.1	锌负极 .....	45
3.2.2	氧化银正极 .....	48
3.2.3	电池反应 .....	51
3.2.4	电池热力学 .....	52
3.3	锌银电池的设计 .....	54
3.3.1	电性能设计 .....	54
3.3.2	低温性能的提高 .....	64
3.4	锌银电池结构和制造 .....	66
3.4.1	电池结构 .....	66
3.4.2	电池制造 .....	66
3.5	锌银扣式电池 .....	78
3.6	人工激活锌银二次电池组 .....	79
3.6.1	结构和组成 .....	79
3.6.2	寿命 .....	80
3.7	自动激活锌银一次电池组 .....	82
3.7.1	特性和用途 .....	82
3.7.2	电加热自动激活锌银一次电池组 .....	83
3.7.3	化学加热自动激活锌银一次电池组 .....	88
3.8	锌银电池的使用与维护 .....	91
3.8.1	锌银二次电池的注液激活和使用维护 .....	91
3.8.2	自动激活式锌银一次电池组的激活和使用 .....	92
3.8.3	电池的贮存和运输 .....	93
3.9	发展前景 .....	94



<b>第 4 章 镉镍电池</b> .....	<b>95</b>
4.1 概述 .....	95
4.1.1 发展简史 .....	95
4.1.2 分类 .....	96
4.1.3 性能特点 .....	98
4.1.4 用途 .....	102
4.2 化学原理 .....	103
4.2.1 成流反应 .....	103
4.2.2 电极电位和电动势 .....	103
4.2.3 氧化镍电极的工作原理 .....	104
4.2.4 镉电极的工作原理 .....	107
4.2.5 密封镉镍电池工作原理 .....	108
4.3 矩形开口式镉镍电池 .....	111
4.3.1 有极板盒式镉镍电池 .....	111
4.3.2 全烧结镉镍电池 .....	115
4.3.3 半烧结镉镍电池 .....	124
4.3.4 典型电池设计 .....	126
4.4 圆柱形密封镉镍电池 .....	129
4.4.1 电池结构 .....	129
4.4.2 电池制造 .....	131
4.4.3 电池性能 .....	133
4.4.4 电池型号和尺寸 .....	136
4.5 全密封镉镍电池 .....	137
4.5.1 电池结构 .....	138
4.5.2 电池制造 .....	139
4.5.3 电池性能 .....	143
4.5.4 电池组设计 .....	150
4.5.5 航天应用 .....	156
4.6 使用维护 .....	158
4.6.1 注意事项 .....	158
4.6.2 使用前检查与准备 .....	159
4.6.3 充电电源的选择 .....	159
4.6.4 充电 .....	159
4.6.5 放电 .....	160
4.6.6 电池活化 .....	160
4.6.7 电解液更换 .....	161
4.6.8 贮存 .....	162
4.6.9 常见故障及处理方法 .....	162
4.6.10 电池的失效 .....	163

4.6.11	航天用镉镍电池的使用与维护 .....	166
4.7	技术发展 .....	167
4.7.1	黏结电极镉镍电池 .....	167
4.7.2	电沉积电极镉镍电池 .....	168
4.7.3	纤维式镍电极镉镍电池 .....	168
4.7.4	泡沫电极镉镍电池 .....	168
4.7.5	超级镉镍电池 .....	168
<b>第5章</b>	<b>氢镍电池 .....</b>	<b>172</b>
5.1	概述 .....	172
5.1.1	发展简史 .....	174
5.1.2	分类 .....	179
5.2	化学原理 .....	181
5.2.1	正常充电和放电 .....	183
5.2.2	过充电 .....	183
5.2.3	过放电 .....	183
5.2.4	自放电 .....	183
5.3	性能特点 .....	184
5.3.1	电压 .....	184
5.3.2	容量 .....	185
5.3.3	充电和放电过程中的温度变化 .....	186
5.3.4	气体压力 .....	187
5.3.5	自放电 .....	188
5.3.6	工作寿命 .....	188
5.4	单体电池的结构和制造 .....	189
5.4.1	基本组成和结构 .....	189
5.4.2	IPV氢镍电池的结构与制造 .....	195
5.4.3	CPV氢镍电池的结构与制造 .....	196
5.4.4	单体电池设计中需要考虑的几个问题 .....	197
5.5	电池组结构与制造 .....	197
5.5.1	IPV、CPV氢镍电池组的结构与制造 .....	198
5.5.2	SPV氢镍电池组的结构与制造 .....	199
5.5.3	DPV氢镍电池组的结构与制造 .....	201
5.5.4	单体电池实例分析 .....	202
5.5.5	电池组实例分析 .....	205
5.6	低压氢镍电池 .....	207
5.6.1	发展简史 .....	208
5.6.2	特性和用途 .....	208
5.6.3	化学原理 .....	209

5.6.4	结构与制造	211
5.6.5	应用分析	213
5.7	使用维护	215
5.7.1	注意事项	215
5.7.2	活化	215
5.7.3	贮存	216
5.8	发展前景	216
<b>第6章</b>	<b>热激活电池</b>	<b>219</b>
6.1	特性和用途	219
6.1.1	发展简史	219
6.1.2	性能特点	220
6.1.3	用途	220
6.2	化学原理	220
6.3	电池结构和激活方法	221
6.3.1	杯型结构	221
6.3.2	片型结构	221
6.3.3	电池组结构	222
6.3.4	激活方式	222
6.4	钙系热电池	224
6.4.1	Ca - PbSO <sub>4</sub> 杯型热电池	224
6.4.2	Ca - CaCrO <sub>4</sub> 热电池	228
6.4.3	缓冲片、加热片、保温材料的性能及制造	231
6.4.4	热电池制造所需设备和仪器	237
6.5	锂系热电池	240
6.5.1	Li(Al) - FeS <sub>2</sub> 热电池	241
6.5.2	Li(Si) - FeS <sub>2</sub> 热电池	244
6.5.3	Li(B) - FeS <sub>2</sub> 热电池	250
6.5.4	锂系热电池新材料及新技术	252
6.6	质量控制和可靠性、安全性	257
6.7	使用维护	258
6.8	发展前景	259
<b>第7章</b>	<b>锂电池</b>	<b>260</b>
7.1	概述	260
7.1.1	发展简史	260
7.1.2	分类	261
7.1.3	特性	263
7.1.4	用途	268

7.2	结构组成	270
7.2.1	锂负极	270
7.2.2	正极物质	271
7.2.3	电解液	272
7.3	Li-MnO <sub>2</sub> 电池	274
7.3.1	电池反应	274
7.3.2	结构	274
7.3.3	性能	275
7.3.4	用途	278
7.4	Li-(CF <sub>x</sub> ) <sub>n</sub> 电池	278
7.4.1	电池反应	278
7.4.2	结构	278
7.4.3	性能	279
7.4.4	用途	280
7.5	Li-CuO 电池	280
7.6	Li-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 、Li-Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 、Li-Bi <sub>2</sub> Pb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 电池	284
7.7	Li-Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> 电池	287
7.8	Li-SO <sub>2</sub> 电池	288
7.9	Li-SOCl <sub>2</sub> 、Li-SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 电池	291
7.9.1	主要特性	291
7.9.2	电压滞后和安全问题	299
7.9.3	制造方法	307
7.9.4	应用	308
7.10	Li-I <sub>2</sub> 电池	308
7.11	Li-FeS <sub>2</sub> 电池	310
7.12	Li-MoS <sub>2</sub> 电池	312
7.13	锂贮备电池	313
7.14	锂水电池	315
7.15	发展前景	316

## 第 8 章 锂离子电池 320

8.1	特性和用途	320
8.1.1	发展简史	320
8.1.2	分类与命名方法	321
8.1.3	性能特点	322
8.2	化学原理	323
8.2.1	成流反应	323
8.2.2	电极电位和电动势	324
8.3	正极材料	325

8.3.1	锂离子电池正极材料的常规制备方法 .....	327
8.3.2	LiCoO <sub>2</sub> 正极材料 .....	327
8.3.3	Li-Ni-O 系正极材料 .....	328
8.3.4	Li-Mn-O 系正极材料 .....	330
8.3.5	Li-Ni-Co-Mn-O 系正极材料 .....	331
8.3.6	聚阴离子体系正极材料 .....	332
8.3.7	硫化物体系正极材料 .....	333
8.3.8	锂离子电池正极材料的发展方向 .....	334
8.4	负极材料 .....	334
8.4.1	锂离子嵌入碳材料的机理 .....	335
8.4.2	碳材料存在的问题及解决方法 .....	335
8.4.3	碳材料 .....	338
8.5	电解液 .....	345
8.5.1	电解质锂盐 .....	346
8.5.2	有机溶剂 .....	346
8.5.3	添加剂 .....	348
8.5.4	常用的有机电解液类型 .....	349
8.6	隔膜 .....	350
8.7	锂离子电池的制造 .....	351
8.7.1	正极的制造 .....	351
8.7.2	负极的制造 .....	353
8.7.3	电池装配 .....	353
8.7.4	电池的化成和分选 .....	354
8.8	聚合物锂离子电池 .....	355
8.9	锂离子电池设计 .....	356
8.9.1	锂离子电池设计 .....	356
8.10	锂离子电池性能检测 .....	359
8.10.1	锂离子电池安全性检测 .....	359
8.10.2	电性能检测 .....	362
8.11	使用和维护 .....	364
8.12	应用前景 .....	369
8.12.1	航天领域 .....	369
8.12.2	电动汽车 .....	371

## 第9章 水激活电池 .....

9.1	特性和用途 .....	374
9.2	化学原理 .....	375
9.3	电池结构 .....	378
9.3.1	浸没型 .....	378

9.3.2	浸润型 .....	379
9.3.3	自流型 .....	379
9.3.4	控流型 .....	380
9.3.5	隙漏电流和抑制 .....	381
9.4	电池制造和性能 .....	381
9.4.1	负极 .....	382
9.4.2	正极 .....	386
9.4.3	电池组 .....	388
9.5	发展前景 .....	398
<b>第 10 章</b>	<b>锌空电池 .....</b>	<b>400</b>
10.1	概述 .....	400
10.1.1	发展简史 .....	400
10.1.2	分类 .....	401
10.1.3	电池特性 .....	402
10.1.4	用途 .....	403
10.2	化学原理 .....	403
10.2.1	电池反应 .....	403
10.2.2	电池电动势 .....	403
10.2.3	氧电极 .....	404
10.2.4	锌电极 .....	407
10.3	电池结构 .....	408
10.3.1	Edison Carbonaire 电池 .....	408
10.3.2	锌空电池 .....	410
10.3.3	扣式锌空电池 .....	411
10.3.4	密封锌氧二次电池 .....	416
10.4	电池制造 .....	418
10.4.1	多孔锌电极 .....	418
10.4.2	气体扩散电极 .....	419
10.5	使用维护 .....	423
10.6	发展前景 .....	423
<b>第 11 章</b>	<b>钠硫电池 .....</b>	<b>427</b>
11.1	概述 .....	427
11.2	Beta 氧化铝固体电解质 .....	429
11.3	电池结构 .....	430
11.3.1	片状电池 .....	430
11.3.2	管状电池 .....	430
11.4	固体电解质和电池制造 .....	432

11.4.1	Beta 氧化铝管制造	432
11.4.2	单体电池制造	432
11.5	电池性能	434
11.5.1	电池内阻	434
11.5.2	电池充放电特性	435
11.5.3	电池寿命及其影响因素	436
11.6	电池组性能	437
11.6.1	电动车电池组	437
11.6.2	储能电池组	439
11.6.3	空间飞行用电池组	440
11.7	发展前景	441

## 第 12 章 燃料电池 447

12.1	概述	447
12.1.1	发展简史	447
12.1.2	特性	449
12.1.3	用途	451
12.2	化学原理和分类原则	452
12.2.1	化学原理	452
12.2.2	燃料电池热、动力学性能	453
12.2.3	分类与组合	458
12.3	碱性燃料电池	459
12.3.1	碱性燃料电池工作原理	460
12.3.2	碱性培根型氢氧燃料电池	460
12.3.3	碱性石棉膜氢氧燃料电池	469
12.4	质子交换膜燃料电池	472
12.4.1	质子交换膜燃料电池工作原理和基本结构	472
12.4.2	质子交换膜燃料电池研究历史	473
12.4.3	质子交换膜燃料电池关键部件与材料	474
12.4.4	质子交换膜燃料电池组关键技术	488
12.4.5	质子交换膜燃料电池系统的构成与技术要求	491
12.4.6	直接甲醇燃料电池(DMFC)	492
12.4.7	质子交换膜燃料电池的应用前景	495
12.5	磷酸燃料电池	496
12.5.1	磷酸燃料电池的结构与原理	496
12.5.2	磷酸燃料电池电站技术发展概况	499
12.5.3	磷酸燃料电池商业化	500
12.6	熔融碳酸盐燃料电池	501
12.6.1	熔融碳酸盐电池的结构与原理	501

12.6.2	熔融碳酸盐燃料电池技术发展概况 .....	503
12.7	固体氧化物燃料电池 .....	504
12.7.1	高温固体氧化物燃料电池 .....	505
12.7.2	低温固体氧化物燃料电池 .....	507
12.8	燃料电池发展前景 .....	511
<b>第 13 章</b>	<b>电化学电容器 .....</b>	<b>517</b>
13.1	概述 .....	517
13.1.1	发展简史 .....	517
13.1.2	特性 .....	518
13.2	原理 .....	520
13.2.1	贮能机理 .....	520
13.2.2	电化学电容器工作原理 .....	522
13.3	组成和结构 .....	523
13.3.1	电化学电容器单体 .....	523
13.3.2	电化学电容器组 .....	526
13.4	分类 .....	528
13.5	电极 .....	529
13.5.1	碳电极 .....	530
13.5.2	$\text{RuO}_2$ 电极 .....	531
13.5.3	其他金属化合物电极 .....	535
13.5.4	导电聚合物电极 .....	536
13.6	性能参数 .....	536
13.6.1	电容量 .....	536
13.6.2	额定电压 .....	536
13.6.3	浪涌电压 .....	537
13.6.4	额定电流 .....	537
13.6.5	最大脉冲电流 .....	537
13.6.6	最大贮能 .....	537
13.6.7	比能量 .....	537
13.6.8	比功率 .....	537
13.6.9	内阻 .....	538
13.6.10	漏电流 .....	539
13.6.11	工作温度范围 .....	539
13.6.12	循环寿命 .....	539
13.6.13	自放电 .....	539
13.7	技术水平 .....	541
13.8	应用 .....	546
13.9	发展前景 .....	550



<b>第 14 章 氧化还原液流电池</b> .....	<b>555</b>
14.1 概述 .....	555
14.1.1 发展简史 .....	555
14.1.2 特性与用途 .....	556
14.2 工作原理 .....	557
14.2.1 电化学原理 .....	557
14.2.2 工作原理 .....	558
14.3 结构和制造 .....	558
14.3.1 电堆 .....	558
14.3.2 电解液 .....	560
14.3.3 循环泵 .....	563
14.4 发展前景 .....	563
<b>附录 化学电源常用名词术语中英文对照</b> .....	<b>568</b>