

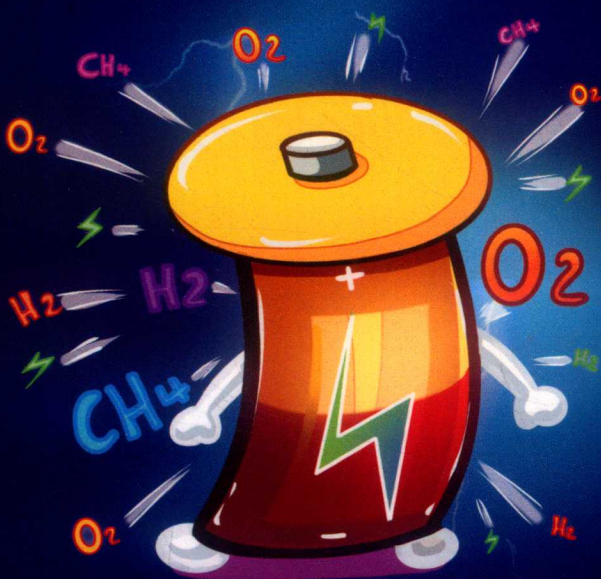


图解

化学电池

TUJIE
HUAXUE
DIANCHI

田民波 编著



没见过电池的请举手!

跨越千年的“电池”谁见过?
请举手!

离不开的手机、离不开的电池、离不开的锂离子……

跑不停的汽车，用不完的氢……



化学工业出版社



图解

化学电池

TUJIE
HUAXUE
DIANCHI

田民波 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《图解化学电池》是“名师讲科技前沿系列”中的一册，内容包括化学电池原理和简史，一次电池和二次电池等6章，着重介绍了锂离子二次电池和燃料电池等内容。

针对化学电池的入门者、制作者、应用者、研究开发者、决策者等多方面的需求，本书图文并茂，全面且简明扼要地介绍化学电池的工作原理、相关材料、制作工艺、新进展、新应用及发展前景等。采用每章之下“节节清”的论述方式，图文对照，并给出“本节重点”。力求做到深入浅出，通俗易懂；层次分明，思路清晰；内容丰富，重点突出；选材新颖，强调应用。

本书可作为化学、材料、化工、能源及动力、机械、微电子、显示器、物理、计算机、精密仪器等相关领域的科技、工程技术人员参考书籍。

图书在版编目(CIP)数据

图解化学电池 / 田民波编著. —北京：化学工业出版社，2019.2

(名师讲科技前沿系列)

ISBN 978-7-122-33676-7

I. ①图… II. ①田… III. ①化学电池—图解 IV. ①0646.21-64

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第005851号

责任编辑：邢涛

文字编辑：陈雨

责任校对：张雨彤

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）

印装：北京新华印刷有限公司

880mm×1230mm 1/32 印张8 字数224千字 2019年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询：010-64518888 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：49.00元

版权所有 违者必究

前 言

化学电池是靠内部的化学反应产生电力，并将该电能取出的电源的总称。化学电池包括一次电池、二次电池、燃料电池以及特殊电池四大类。

在人类文明发展史上，先后经历了生物质能源，煤炭、石油和天然气等化石能源时代，由于不可再生能源的枯竭引发的环境污染、全球气候变暖等问题日益严重，人们对可再生能源产生了越来越浓厚的兴趣。

在诸多储能器件中，电池因其出色的性能而备受关注。其中，锂离子电池具有较大的体积能量密度和质量能量密度，较长的寿命，最高的标称电压，较低的自放电率以及较好的稳定性等。另外，由于锂离子电池中不含铅、镉等有害元素，更符合绿色能源的要求。

在商用锂离子电池中，液态电解质作为供锂离子在正负极之间穿梭的媒介，难以避免出现挥发、泄漏甚至着火爆炸等问题，使用不慎会带来非常严重的安全隐患，尤其是在飞机、电动汽车等锂离子电池大规模应用的场合。

将液态电解质替换为固体电解质，从而制备全固态电池是解决上述安全问题最有效途径之一。此外，全固态电池还具有不受液态电解质 $-20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 使用温度的限制，可以在高温或超低温的环境下服役；可以避免在电极材料与电解液界面处生成 SEI 膜对锂元素的消耗，从而有效降低不可逆容量的损失；固体电解质可以有效抑制锂枝晶的生长，从而使锂金属可以作为负极来使用；部分固体电解质的使用电压区间超过 5V，这为高电压正极等新型正极材料的使用提供了有力支持。全固态锂电池凭借上述优势，有望成为锂电池发展的必然趋势。

一方面，早晚有一天，人类会进入不可避免的倒数 20 年石油枯竭（20 年之后彻底枯竭）的时代，另一方面，地球温暖化问题越来越严重。现在看来，能对可持续发展做出贡献的新的能源中氢是最有希望的。由于燃料电池是通过氢和氧的反应产生电力，几乎不排放污染环境的产物，而且其理论能量转换效率极高，可达 82.9%，所以从航天用到民用都在积极开发氢能源。但是，如果没有媒介，氢并不能作为能源。以氢为媒介的新的系统必不可少。燃料电池就是其中的代表。用化学方式替代发电的即为燃料电池。

化学电池涉及化学、材料、电子、设计、制作、封装、测试、应用等各个方面。由于多学科交叉，即使某一学科的专家，也难

以做到“一专百通”。面对涉及面广、发展快、内容新，而又相当深奥的化学电池专门技术，迫切需要深入浅出，通俗易懂，内容广泛，既针对现实又照顾到发展前景的科普读物。

考虑到方方面面的需求，本书兼顾以下四个层次的读者加以论述。

(1) 面向化学电池的入门者。化学电池的入门，包括名词术语解释，电池反应及特征，各种电池的比较，如何选择电池等。

(2) 面向化学电池的使用者。针对应用目的选择合适的电池，使用中的注意事项，安全措施等。

(3) 面向化学电池的制作、开发者。为开发新电池，了解正极材料、负极材料、隔膜材料、电解液、固体电解质等。

(4) 面向化学电池的开发、决策者。介绍每类电池的发展动向，特别是全固体电解质锂离子二次电池和燃料电池。

本书既不是海阔天空的漫谈，也不是基础理论的压缩。在内容上避免深、难、偏、窄、玄，强调浅、宽、新、活、鲜。针对化学电池的入门者、制作者、研究开发者、决策者等多方面的需求，力求做到深入浅出，通俗易懂；层次分明，思路清晰；内容丰富，重点突出；选材新颖，强调应用。

本书得到清华大学本科教材立项资助并受到清华大学材料学院的全力支持。在此致谢。

限于编者水平及时间有限，书中不妥或疏漏之处在所难免，恳请读者批评指正。

田民波

2019年3月

目 录

第 1 章 化学电池的发展史

1.1 电池的种类及现状	2
1.1.1 化学电池	2
1.1.2 物理电池和生物电池	4
1.1.3 实用电池应具备的条件及常用电池的特性	6
1.1.4 一次电池和二次电池的主要用途	8
1.2 电池的发展简史①——从巴格达电池到伏打电池	10
1.2.1 世界最早的电池——制作于陶罐中的巴格达电池	10
1.2.2 利用青蛙腿制作电池? ——伽伐尼的实验	12
1.2.3 电池的发明——干电池起始于湿式	14
1.3 电池的发展简史②——从伏打电池到丹聂耳电池	16
1.3.1 伏打电池的起电原理	16
1.3.2 伏打电池的缺点——正极析氢	18
1.3.3 克服伏打电池缺点的丹聂耳电池 ——无隔断的情况分析	20
1.3.4 克服伏打电池缺点的丹聂耳电池 ——采用无孔隙的完全隔断的情况分析	22
1.4 电池的发展简史③ ——从丹聂耳电池到勒克朗谢电池	24
1.4.1 丹聂耳电池的关键——素烧瓷隔断中的微孔	24
1.4.2 丹聂耳电池的缺点——离子化倾向	26

1.4.3	从勒克朗谢(湿)电池到干电池	28
1.4.4	干电池的代表	30
1.4.5	常用干电池的分类	32
1.5	电池的三个基本参量和构成电池的四要素	34
1.5.1	用储水罐说明电池的三个基本参量	34
1.5.2	电池的容量——可取出电(荷)的量	36
1.5.3	电池的电压——起电力	38
1.5.4	电池的电能——电池电压与电荷量的乘积	40
1.5.5	构成电池的四要素	42

书角茶桌

	从氧化还原反应认识化学电池用电极材料	44
--	--------------------	----

第2章 一次电池和二次电池

2.1	常用一次电池	46
2.1.1	不断进步的干电池	46
2.1.2	锰干电池的标准放电曲线	48
2.1.3	锂一次电池的结构	50
2.1.4	锰氧化物简介	52
2.1.5	锰氧化物的各种晶体结构	54
2.2	常用二次电池	56
2.2.1	二次电池简介	56
2.2.2	二次电池的早期代表——铅-酸蓄电池	58
2.2.3	铅-酸蓄电池已历逾一个半世纪	60
2.2.4	铅-酸蓄电池的充放电反应	62

2.2.5	镍—镉电池	64
2.2.6	镍—氢电池	66
2.2.7	镍—锌电池	68
2.3	二次电池的特性	70
2.3.1	二次电池的特性对比	70
2.3.2	不同应用领域对二次电池的性能要求	72
2.3.3	不同二次电池的放电特性比较	74
2.3.4	二次电池应用于不同领域的发展势态	76
2.4	二次电池的产业化现状	78
2.4.1	电动汽车的关键技术	78
2.4.2	二次电池与电动汽车	80
2.4.3	二次电池的普及	82
2.4.4	二次电池能量密度和功率密度的比较	84
2.4.5	美国的“电池曼哈顿计划”	86

书角茶桌

二次电池中为什么讲正极和负极而不讲 阳极和阴极?	88
-----------------------------	----

第3章 锂离子电池

3.1	锂离子电池的工作原理	90
3.1.1	锂离子电池的发展经历	90
3.1.2	锂离子电池的工作原理	92
3.1.3	锂离子电池的应用——以移动电子产品为例	94
3.1.4	锂离子电池的充放电过程	96

3.1.5	锂离子电池的充放电反应	98
3.1.6	锂离子电池的结构和组装	100
3.1.7	锂离子电池用的四大关键材料	102
3.2	锂离子电池的正极材料	104
3.2.1	正极材料的选取原则	104
3.2.2	锂离子电池各种正极材料的比较	106
3.2.3	层状结构氧化物正极材料	108
3.2.4	尖晶石结构正极材料	110
3.2.5	橄榄石结构正极材料	112
3.3	锂离子电池的负极材料	114
3.3.1	负极材料储锂机理及负极材料的分类	114
3.3.2	负极材料的进展	116
3.3.3	碳负极材料	118
3.3.4	合金化负极材料	120
3.4	导电添加剂和石墨烯	122
3.4.1	导电添加剂在锂离子电池中的作用	122
3.4.2	炭黑和碳纳米管导电添加剂	124
3.4.3	石墨烯简介	126
3.4.4	石墨烯“自上而下”和“自下而上”的生长方式	128

书角茶桌

二次电池缘何相中了锂离子?	130
---------------	-----

第4章 研发中的新型二次电池

4.1 从有机电解液到固体电解质	132
------------------	-----

4.1.1	锂离子电池的安全隐患	132
4.1.2	各种电解质的比较	134
4.1.3	锂-聚合物二次电池	136
4.1.4	开发中的固体电解质	138
4.1.5	全固态二次电池的优势	140
4.1.6	全固态二次电池的开发	142
4.1.7	全固态二次电池的开发目标和发展前景	144
4.2	开发中的锂二次电池	146
4.2.1	锂-二氧化锰电池	146
4.2.2	锂-硫电池	148
4.2.3	锂-硫化铁电池	150
4.2.4	钠-硫电池	152
4.3	锂-空气二次电池和超级电容器	154
4.3.1	锂-空气二次电池	154
4.3.2	锂-铜二次电池	156
4.3.3	氧化还原液流电池和全钒液流电池	158
4.3.4	超级电容器	160
4.3.5	超级电容器的应用	162

书角茶桌

新材料延长锂金属电池寿命， 增加汽车机动性	164
--------------------------	-----

第5章 燃料电池原理及基本要素

5.1 燃料电池发展概述	166
--------------	-----

5.1.1	燃料电池的发展简史及应用概况	166
5.1.2	燃料电池与普通化学电池（一次、二次电池）的基本差异	168
5.1.3	Bauru 和 Toplex 燃料电池的原理	170
5.1.4	Beacon 燃料电池的诞生	172
5.2	燃料电池的发电原理	174
5.2.1	燃料电池由氢、氧反应发电	174
5.2.2	燃料电池直接将燃料变成电	176
5.2.3	燃料电池与火力发电的比较	178
5.2.4	人类身体与燃料电池非常相似	180
5.3	燃料电池基本要素	182
5.3.1	氢-氧燃料电池发电过程	182
5.3.2	燃料电池的理论效率	184
5.3.3	实例一——碱型燃料电池	186
5.3.4	实例二——直接甲醇燃料型和 高分子电解质型 燃料电池	188
5.4	燃料电池的种类	190
5.4.1	燃料电池分类方法及一般构造	190
5.4.2	电解质与燃料电池的种类	192

书角茶桌

享受更多蓝天，清洁能源要领跑	194
----------------	-----

第6章 常用燃料电池的原理与结构

6.1	磷酸型燃料电池 (PAFC)	196
-----	----------------	-----

6.1.1	磷酸型燃料电池的工作原理	196
6.1.2	已实现长寿命的磷酸型燃料电池	198
6.1.3	磷酸型燃料电池的改进	200
6.2	熔融碳酸盐型燃料电池 (MCFC)	202
6.2.1	熔融碳酸盐型燃料电池的工作原理	202
6.2.2	单电池的构成和发电原理	204
6.2.3	MCFC 燃料电池的构成材料	206
6.2.4	MCFC 燃料电池长寿命化的措施	208
6.2.5	熔融碳酸盐型燃料电池的重整方式	210
6.3	高温固体电解质型燃料电池 (SOFC)	212
6.3.1	高温固体电解质型燃料电池的工作原理	212
6.3.2	高温固体电解质型燃料电池的单电池 (cell) 构造	214
6.3.3	目标为大规模发电和小型电源的固体氧化物型 燃料电池	216
6.3.4	高温固体电解质型燃料电池的特性	218
6.4	高分子电解质型燃料电池 (PEFC)	220
6.4.1	高分子电解质型燃料电池的工作原理	220
6.4.2	高分子电解质型燃料电池的改进	222
6.4.3	各种各样的汽车用燃料电池系统	224
6.4.4	直接使用氢气型汽车用燃料电池	226
6.5	储氢技术与储氢材料	228
6.5.1	氢的安全容器——储氢合金	228
6.5.2	吸氢合金——以比液氢更小的体积储氢	230

6.5.3 无机氢化物储氢材料	232
6.6 几种有可能实现的燃料电池	234
6.6.1 工作温度可降低的 SOFC	234
6.6.2 可利用煤炭的燃料电池	236
6.6.3 可利用废弃物的燃料电池	238
书角茶桌	
清洁能源, 越走越近	240
参考文献	241
作者简介	242

第 1 章

化学电池的发展史

- 1.1 电池的种类及现状
- 1.2 电池的发展简史①
——从巴格达电池到伏打电池
- 1.3 电池的发展简史②
——从伏打电池到丹聂耳电池
- 1.4 电池的发展简史③
——从丹聂耳电池到勒克朗谢电池
- 1.5 电池的三个基本参量和构成电池的四要素

书角茶桌

从氧化还原反应认识化学电池
用电极材料

1.1 电池的种类及现状

1.1.1 化学电池

目前，市场上的电池种类繁多，形状各异，为适应不同用途，性能也各不相同。但如果做大的分类，可分为化学电池、物理电池、生物电池三大类，若细分，大约有40多种；再细分，则有4000余类。

化学电池是依靠其内部的化学反应产生电力，并将该电能取出的电源的总称。化学电池可分为一次电池、二次电池（蓄电池）、燃料电池以及特殊电池这四大类别。一提到“电池”，人们自然联想到日常生活不可缺少的干电池和充电电池，这些大都属于化学电池。

（1）一次电池

一次电池是离我们生活最近的电池。根据电解质的形态，一次电池可分为干电池、湿电池和注液电池。根据电解液种类，一次电池可分为水溶液系电解液电池和非水系（有机、无机溶质）电解液电池。根据负极的活性物质，可分为铅系电池、锂系电池等。根据正极活性物质，又可以分成多种电池。将这些因素排列组合可以得到一亿种以上的电池。现在，这些电池中被广泛应用的有锰干电池、碱性干电池、银电池、空气电池和锂·二氧化锰有机电池等。一次电池具有下述特征：

① 只能用而不能充电，用尽之后就废弃：“一次”并非指只能使用一次，而是指不能重生再用。

② 不经充电就能方便灵活使用，遇到灾害时或在电网覆盖不到及不能充电的地区（海岛、高山、沙漠等）大有用武之地。

③ 种类繁多，形式多样。既有锰（Mn）干电池及碱性电池（alkali）干电池，又有适用于需要大电流的镍（Ni）一次电池（羟基氧化镍干电池）及在精密机器等中使用的纽扣（button）电池等。

（2）二次电池

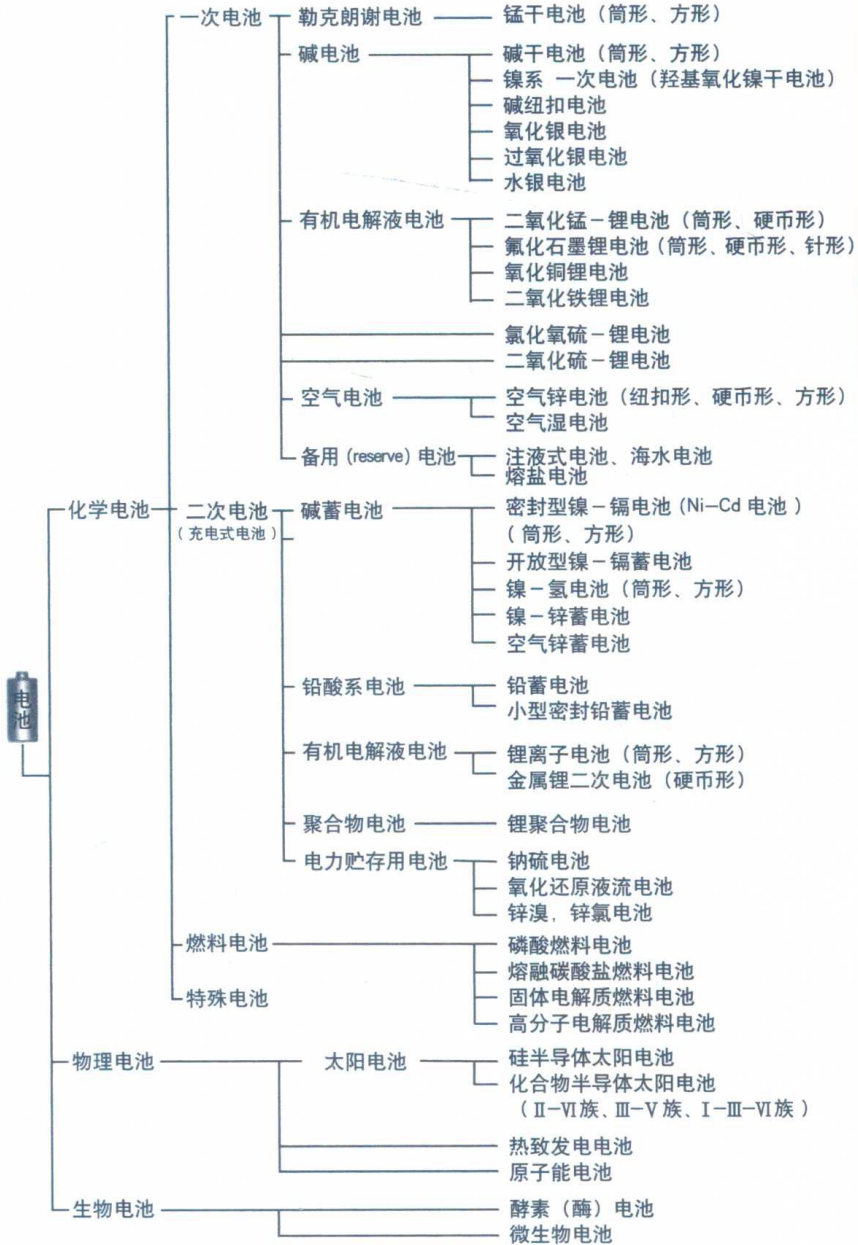
二次电池具有下述特征。

① 可以反复进行充放电，即一旦蓄积的电能耗尽（放电结束），可借由外部电源使其流过与放电方向相反的电流（称该过程为充电），使电池重新（即所谓“二次”）回到放电前的状态，从而可反复使用。一般称其为“蓄电池”。

② 应用范围极广，既有汽车等使用的传统铅—酸蓄电池，又有信息通信设备及AV设备等小型电子设备中使用的镍—镉电池、镍—氢电池、锂离子电池等。

- （1）了解电池系统图。
- （2）何谓一次电池和二次电池？
- （3）二次电池具有哪些特征？

电池的系统



③随着大容量、小型化及长寿命化的进展，二次电池在当代社会中所起的作用越来越大。

④作为动力（用于电动汽车等）、电力贮存（用于太阳能发电系统等）等用途，大容量、大电流二次电池有待进一步开发，但其发展前景广阔。

（3）燃料电池

燃料电池具有下述特征：

①采用与水的电致分解相反的过程，使氢和氧结合，从而产生水和电能。

②同火力发电等比较，燃料电池的能量转换效率高，不排放污染大气的物质，可以大大减轻对地球环境的影响。

③燃料电池动力马达可替代传统的石油引擎等。而且，燃料电池作为便携式电子设备用也备受青睐。

④若按电解质的类型来区分，燃料电池可分为碱性氢氧燃料电池（AFC）、磷酸型燃料电池（PAFC）、质子交换膜燃料电池（PEMFC）、熔融碳酸盐型燃料电池（MCFC）、固体氧化物燃料电池（SOFC）等。

1.1.2 物理电池和生物电池

与一次电池、二次电池、燃料电池等利用金属等的化学反应取出电能的化学电池相对，不是靠化学反应等，而是利用光能、热能以及力学能等的物理变化来取出电能的电池称为物理电池。目前广泛应用于计算器、手表、居民住宅发电等领域的太阳电池，用于宇宙中的观测装置以及用于医疗设备等及作为电源使用的原子能电池等，都属于物理电池。

尽管风力发电、水力发电、潮汐发电、海洋温差发电、核发电等不归于电池之列，但是由于是采用物理的能量进行发电，排放的二氧化碳少，作为清洁能源越来越受到重视。

太阳光等取之不尽，用之不竭。以太阳光作能源的太阳电池具有耗费能源少、寿命长、无公害等许多优点，作为替代型能源，正引起人们的关注。

生物电池是借由生物催化剂〔酵素（酶）及叶绿素等〕及微生物等引发的生物化学变化而产生电能的装置，包括生物太阳能电池和生物燃料电池等。目前仍处于研究阶段，期望今后进一步取得进展。

本节重点

- （1）何谓物理电池？给出物理电池的实例。
- （2）不属于电池之列，而采用物理的能量进行发电的方式有哪些？
- （3）何谓生物电池？介绍生物电池的发展前景。