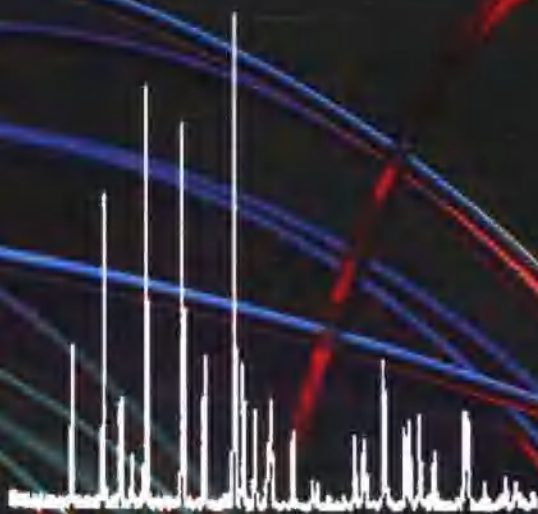


化学电源技术丛书

化学电源测试 原理与技术

杨军 解晶莹 王久林 主编



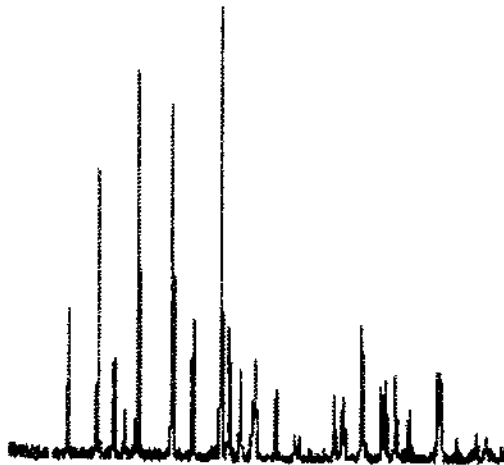
化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

化学电源技术丛书

化学电源测试 原理与技术

杨军 解晶莹 王久林 主编



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北京·

本书是《化学电源技术丛书》分册之一。高性能化学电源的研究与制备离不开先进和可靠的测试技术。本书全面地叙述了化学电源的测试原理和方法,即针对化学电源的组成和结构共性,系统地介绍了电极材料、电解质体系以及电极与电解质界面特性的测试与评估方法,尤其对锂电池的性能测试做了重点介绍。此外,书中还结合实际,具体阐述了电池的安全性能和生产过程中的质量控制与检测。

本书适于从事各类化学电源研究、生产与应用的科技工作者阅读;也可作为高等学校和科研院所相关专业的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学电源测试原理与技术/杨军,解晶莹,王久林主编. —北京:化学工业出版社,2006.4

(化学电源技术丛书)

ISBN 7-5025-8558-3

I. 化… II. ①杨…②解…③王… III. 化学电源-测试 IV. TM911

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第037175号

化学电源技术丛书

化学电源测试原理与技术

杨军 解晶莹 王久林 主编

责任编辑:成荣霞 梁虹

责任校对:李林

封面设计:九九设计工作室

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询:(010)64982530

(010)64918013

购书传真:(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限公司装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 22½ 字数 388千字

2006年6月第1版 2006年6月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-8558-3

定价:48.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

《化学电源技术丛书》编委会

(按姓氏汉语拼音排序)

名誉主任：陈立泉

主任：黄可龙

副主任：江志裕 马紫峰

委员：付延鲍 郭炳焜 郭自强 何建平 黄可龙

江志裕 李文良 马紫峰 唐有根 王久林

王力臻 王先友 解晶莹 轩小鹏 小泽昭弥

袁国辉 杨 军 杨 立 张虎成 郑洪河

序

化学电源又称电化学电池，是一种直接把化学能转变成低压直流电能的装置。太极图是各种化学电源很好的示意图（见图 1），最外的圆圈是电池壳；阴阳鱼是两个电极，白色是阳极，黑色是阴极；它们之间的“S”是电解质隔膜；阴阳鱼头上的两个圆点是电极引线。用导线将电极引线和外电路联结起来，就有电流通过（放电），从而获得电能。放电到一定程度后，有的电池可用充电的方法使活性物质恢复，从而得到再生，又可反复使用，称为蓄电池（或二次电池）；有的电池不能充电复原，则称为原电池（或一次电池）。化学电源具有使用方便，性能可靠，便于携带，容量、电流和电压可在相当大的范围内任意组合等许多优点。在通讯、计算机、家用电器和电动工具等方面以及军用和民用等各个领域都得到了广泛的应用。

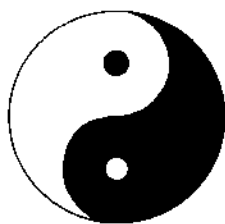


图 1 电池示意图（太极图）

到了 21 世纪，化学电源与能源的关系越来越密切。能源与人类社会生存和发展密切相关。持续发展是全人类的共同愿望与奋斗目标。矿物能源会很快枯竭，这是大家的共识。我国是能源短缺的国家，石油储量不足世界的 2%，仅够再用 40 余年；即使是占我国目前能源构成 70% 的煤，也只够用 100 余年。我国的能源形势十分严峻，能源安全将面临严重挑战。矿物燃料燃烧时，要放出 SO_2 、 CO 、 CO_2 、 NO_x 等对环境有害物质，随着能源消耗量的增长， CO_2 释放在快速增加，是地球气候变暖的重要原因，对生态环境造成严重的破坏，危及人类的生存。21 世纪，解决日趋短缺的能源问题和日益严重的环境污染，是对科学技术界的挑战，也是对电化学的挑战，各种高能电池和燃料电池在未来的人类社会中将发挥它应有的作用。为了以电代替石油，并降低城市污染，发展电动车是当务之急，而电动车的关键是电池。现有的可充电电池有铅酸电池、镉镍电池（ Cd/Ni ）、金属氢化物镍电池（ MH/Ni ）和锂离子电池四种。储能电池有两方面的意义，一是更有效

地利用现有能源；另一方面是开发利用新能源，电网的负载有高峰和低谷之分，有效储存和利用低谷电，对于能源短缺的中国，太重要了。储存低谷电有多种方案，用电池储能是最可取的。当前正大力发展太阳能和风能等新能源，由于太阳能和风能都是间隙能源，有风（有太阳）才有电，对于广大农村和社区，用电池来储能，构建分散能源，是最好的解决方案。

正因为化学电源在国民经济中起着越来越重要的作用，我国化学电源工业发展十分迅速。目前，国内每年生产各种型号的化学电源约 120 亿只，占世界电池产量的 1/3，为世界电池生产第一大国。我国已经成为世界上电池的主要出口国，锌锰电池绝大部分出口；镍氢电池一半以上出口；铅酸电池，特别是小型铅酸电池出口量增长很大；锂离子电池的世界市场已呈日、中、韩三足鼎立之势。

我国是电池生产大国，但不是电池研究开发强国。化学电源面临难得的大发展机遇和严峻挑战，走创新之路是唯一选择。但是，目前国内图书市场上尚缺乏系统论述各类化学电源技术和应用方面的书籍，这套《化学电源技术丛书》（以下简称为《丛书》）就是在这种形势下编辑出版的。《丛书》从化学电源发展趋势和国家持续发展的需求出发，选择了一些近年来发展迅速且备受广大科研工作者和工程技术人员广泛关注的重要研究领域，力求突出的学术意义和实用价值。既介绍这些电池的共性原理和技术，也对各类电池的原理、现状和发展趋势进行了专题论述；既对相关材料的研究开发情况有详细叙述，也对化学电源的测试原理和方法有详细介绍。《丛书》共有 9 个分册，分别为《化学电源设计》、《化学电源概论》、《锂离子电池原理与应用》、《锂离子电池电解质》、《电化学电容器》、《锌锰电池》、《镍氢电池》、《长寿命铅酸电池》、《化学电源测试原理与技术》。相信《丛书》的出版将对科研单位研究人员、高校相关专业的师生、电池应用人员、企业技术人员有所裨益。更希望《丛书》的出版，能够推动和促进我国化学电源的研究、开发以及化学电源工业的快速发展。

中国科学院物理研究所研究员

陈立泉

中国科学院院士

2006 年 6 月

前 言

化学电源是将化学能转变成电能的装置。从智能卡用薄膜电池、医用微型电池，到用于电动车的大功率动力电池，化学电源的用途已经越来越广泛，在日常生活和国防建设中的重要性也越来越大。常用的化学电源有锌锰原电池、铅酸电池、锂离子电池、镍氢电池等，燃料电池的开发也趋于成熟，应用前景看好。目前，有关这些化学电源的书籍资料已经较多，而专门针对化学电源测试原理和测试技术的书籍鲜为人见。在众多同行的鼓励下，我们尝试编写了本书。一方面，本书针对化学电源的共性，从其基本组件——电极和电解质出发，介绍一般的测试原理和分析手段，进而对电极和电解质界面的研究提供了较丰富的原位和非原位测试技术；另一方面，本书重点编写了目前广泛研究和应用的高性能化学电源（如锂离子电池）的测试与评估技术，并介绍了实际生产过程中的质量控制和性能检测方法。我们希望本书不仅可以作为高等学校和科研单位教师、研究人员和学生的参考用书，也能为相关企业的电池研究和评估提供一定的参考和指导。

参加本书资料收集和部分撰写的人员有努丽燕娜、原鲜霞、杨勇、王可、冯毅、程琥，在此向这些为本书的撰写做出贡献的人员表示衷心的感谢！

化学工业出版社对本书的出版提供了大力支持和帮助，在此一并表示衷心感谢！

编者

2006年3月

目 录

| | |
|-----------------------------------|----|
| 第 1 章 化学电源测试技术的发展和内容 | 1 |
| 1.1 化学电源的简介与分类 | 1 |
| 1.1.1 一次电池 | 1 |
| 1.1.2 二次电池 | 2 |
| 1.1.3 燃料电池 | 4 |
| 1.1.4 激活电池 | 6 |
| 1.1.5 电化学电容器 | 6 |
| 1.2 相关术语 | 6 |
| 1.2.1 电池电动势 | 7 |
| 1.2.2 电压 | 7 |
| 1.2.3 电池内阻 | 7 |
| 1.2.4 放电方法 | 8 |
| 1.2.5 放电速率 | 8 |
| 1.2.6 放电深度 | 8 |
| 1.2.7 容量与比容量 | 9 |
| 1.2.8 库仑效率 | 9 |
| 1.2.9 能量和比能量 | 10 |
| 1.2.10 功率和功率密度 | 10 |
| 1.2.11 储存性能和自放电 | 11 |
| 1.2.12 电池寿命 | 11 |
| 1.2.13 电池的安全性能 | 11 |
| 1.2.14 电池的力学性能 | 11 |
| 1.3 化学电源测试技术的发展历程和未来趋势 | 11 |
| 1.3.1 测试技术发展历程 | 12 |
| 1.3.2 未来趋势 | 13 |
| 参考文献 | 15 |
| 第 2 章 电极材料的分析测试与评估 | 16 |
| 2.1 电化学活性材料的结构测试技术 | 16 |
| 2.1.1 X 射线衍射法 (XRD) | 16 |
| 2.1.2 X 射线光电子能谱法 (XPS) | 18 |
| 2.1.3 红外光谱和拉曼光谱 | 19 |
| 2.1.4 核磁共振法 | 26 |
| 2.1.5 电镜法 | 28 |

| | | |
|-------------------------|-----------------------|-----------|
| 2.1.6 | 热分析 | 39 |
| 2.1.7 | 比表面积测量 | 44 |
| 2.1.8 | 中子衍射法 | 44 |
| 2.2 | 电化学活性材料的电化学测试与评估 | 45 |
| 2.2.1 | 充放电测试 | 46 |
| 2.2.2 | 循环伏安法 | 46 |
| 2.2.3 | 交流阻抗法 | 49 |
| 2.2.4 | 电位阶跃法 | 54 |
| 2.2.5 | 电化学石英晶体微量天平 | 54 |
| 2.3 | 集流体 | 58 |
| 2.3.1 | 化学与电化学稳定性 | 58 |
| 2.3.2 | 与活性材料的相容性 | 59 |
| 2.3.3 | 导电性 | 59 |
| 2.4 | 黏结剂 | 60 |
| 2.4.1 | 黏结剂结构与性能的关系 | 61 |
| 2.4.2 | 黏结剂性能的基本测试方法 | 62 |
| | 参考文献 | 63 |
| 第3章 电解质体系测试与研究方法 | | 64 |
| 3.1 | 液体电解质 | 65 |
| 3.1.1 | 有机溶剂的物理性能 | 66 |
| 3.1.2 | 电解质盐的基本性质要求 | 67 |
| 3.1.3 | 电解质的稳定性 | 68 |
| 3.1.4 | 离子迁移数 | 70 |
| 3.1.5 | 电导率 | 73 |
| 3.1.6 | 溶液黏度 | 77 |
| 3.1.7 | 使用温度与热稳定性 | 81 |
| 3.1.8 | 水含量的分析测定方法 | 82 |
| 3.1.9 | 对电解液各组分相互作用及分解机理的表征分析 | 83 |
| 3.2 | 固体电解质 | 85 |
| 3.2.1 | 无机固体电解质 | 85 |
| 3.2.2 | 聚合物电解质 | 87 |
| 3.2.3 | 凝胶聚合物电解质 | 102 |
| 3.3 | 离子液体 | 108 |
| 3.3.1 | 离子存在形式 | 109 |
| 3.3.2 | 极性 | 109 |
| 3.3.3 | 溶解性 | 109 |
| 3.3.4 | 熔点 | 109 |

| | | |
|-------------------------------|-----------------------|------------|
| 3.3.5 | 热稳定性 | 109 |
| 3.3.6 | 密度 | 110 |
| 3.3.7 | 酸碱性 | 110 |
| 3.3.8 | 黏度 | 110 |
| 3.3.9 | 导电性 | 111 |
| 3.3.10 | 电化学稳定电位窗口 | 111 |
| 3.4 | 隔膜 | 111 |
| 3.4.1 | 厚度 | 112 |
| 3.4.2 | 透气率 | 113 |
| 3.4.3 | 电性能 | 113 |
| 3.4.4 | 孔结构和孔径分布 | 113 |
| 3.4.5 | 吸液率 | 115 |
| 3.4.6 | 离子电导率 | 116 |
| 3.4.7 | 热及自动关闭性能 | 116 |
| 3.4.8 | 力学性能 | 117 |
| 3.4.9 | 电流切断特性的检测方法 | 117 |
| 3.5 | 质子交换膜 | 118 |
| 3.5.1 | Nafion 膜 | 119 |
| 3.5.2 | 存在问题 | 119 |
| 3.5.3 | 模型 | 120 |
| 3.5.4 | 研究方法 | 120 |
| 3.5.5 | Nafion 膜中离子、水、其它溶剂的特征 | 122 |
| 3.5.6 | 机械性能 | 123 |
| 3.5.7 | 小结 | 123 |
| | 参考文献 | 124 |
| 第 4 章 检测技术在电化学界面研究中的应用 | | 127 |
| 4.1 | 界面测试技术简介 | 128 |
| 4.1.1 | 显微技术 | 129 |
| 4.1.2 | 谱学技术 | 132 |
| 4.1.3 | 电化学测试技术 | 132 |
| 4.2 | 金属锂电极/电解质界面 | 133 |
| 4.2.1 | 金属锂沉积层的形貌 | 134 |
| 4.2.2 | 金属锂/电解质界面结构与成分 | 141 |
| 4.2.3 | 金属锂/电解质界面电化学特性 | 148 |
| 4.2.4 | 界面反应 | 151 |
| 4.3 | 碳材料/电解质界面 | 153 |
| 4.3.1 | 碳电极上 SEI 膜的形貌 | 154 |

| | | |
|--------------|----------------------------------|------------|
| 4.3.2 | 碳电极上 SEI 膜的结构与成分 | 162 |
| 4.3.3 | SEI 膜的电化学特性 | 173 |
| 4.3.4 | 碳电极上界面反应以及 SEI 膜形成机理 | 179 |
| 4.4 | 过渡金属氧化物正极材料/电解质界面 | 183 |
| 4.5 | 金属镁/电解质界面 | 189 |
| 4.6 | 储氢合金/电解质界面 | 195 |
| | 参考文献 | 200 |
| 第 5 章 | 化学电源研究中的原位测试技术 | 202 |
| 5.1 | 原位 SEM 技术 | 203 |
| 5.2 | 电化学原子力显微术 | 204 |
| 5.2.1 | Pb 电极上 PbSO_4 的生成 | 205 |
| 5.2.2 | 极栅中添加剂 Sb 的影响 | 208 |
| 5.2.3 | 添加剂木质素的影响 | 210 |
| 5.3 | 原位 XRD 技术 | 213 |
| 5.3.1 | 反射模式中的电化学反应池 | 213 |
| 5.3.2 | 透射模式中的电化学反应池 | 214 |
| 5.3.3 | 锂离子电池正极材料 | 216 |
| 5.3.4 | 锂离子电池负极材料 | 221 |
| 5.3.5 | 储氢合金 | 223 |
| 5.4 | 原位 XAS 技术 | 225 |
| 5.4.1 | PEMFC 催化剂 | 226 |
| 5.4.2 | 可充 Zn-MnO_2 电池 | 231 |
| 5.5 | 原位 DEMS | 233 |
| 5.6 | 原位红外和拉曼光谱 | 238 |
| 5.6.1 | 电化学原位红外光谱简介 | 238 |
| 5.6.2 | 电化学原位拉曼光谱简介 | 240 |
| 5.6.3 | 正极材料 | 242 |
| 5.6.4 | 负极材料 | 247 |
| 5.6.5 | 锂离子电池用电解液添加剂 | 249 |
| 5.6.6 | 电极/电解质界面 | 251 |
| 5.7 | 电化学核磁共振测试技术 | 256 |
| | 参考文献 | 257 |
| 第 6 章 | 化学电源综合性能测试与评估 | 260 |
| 6.1 | 化学电源的设计 | 260 |
| 6.1.1 | 电极活性物质 | 261 |
| 6.1.2 | 电解液 | 262 |
| 6.1.3 | 隔膜 | 263 |

| | | |
|--------------------------|------------------------------------|------------|
| 6.1.4 | 电极制备工艺 | 263 |
| 6.1.5 | 化学电源的结构与装配 | 264 |
| 6.1.6 | 化学电源设计的基本步骤 | 264 |
| 6.2 | 化学电源的电化学性能测试 | 267 |
| 6.2.1 | 充电性能测试 | 268 |
| 6.2.2 | 放电性能测试 | 270 |
| 6.2.3 | 放电容量及倍率性能测试 | 272 |
| 6.2.4 | 高低温性能测试 | 272 |
| 6.2.5 | 能量和比能量测试 | 274 |
| 6.2.6 | 功率和比功率测试 | 275 |
| 6.2.7 | 储存性能及自放电测试 | 276 |
| 6.2.8 | 寿命测试 | 278 |
| 6.2.9 | 内阻测试 | 279 |
| 6.2.10 | 内压测试 | 280 |
| 6.3 | 电池的安全性能 | 282 |
| 6.3.1 | 锂离子电池安全性的含义与实质 | 283 |
| 6.3.2 | 锂离子蓄电池安全性研究方法 | 285 |
| 6.3.3 | 化学电源的安全性测试项目 | 288 |
| 6.4 | 生产过程中的质量控制 | 291 |
| 6.4.1 | 电极的制作 | 292 |
| 6.4.2 | 电池的组装 | 294 |
| 6.4.3 | 电池的化成 | 295 |
| 6.4.4 | 质量控制与管理技术 SPC 简介 | 297 |
| 6.4.5 | 锂离子电池过程控制示例 | 301 |
| 6.5 | 部分电池的安全检测标准简介 | 304 |
| 6.5.1 | 蜂窝电话用锂离子电池总规范 (GB/T 18287—2000) | 304 |
| 6.5.2 | 锂离子蓄电池组通用规范 (GJB 4477—2002) | 304 |
| 6.5.3 | 一次锂电池的安全测试 (GB 8897.4—2002) | 304 |
| 6.5.4 | 蜂窝电话用金属氢化物镍电池总规范 (GB/T 18288—2000) | 305 |
| | 参考文献 | 305 |
| 第7章 动力电池测试技术与研究方法 | | 307 |
| 7.1 | 准备工作 | 310 |
| 7.2 | 电池组性能检测项目 | 312 |
| 7.2.1 | 静态容量检测 | 312 |
| 7.2.2 | 充电保持检测 | 313 |
| 7.2.3 | 充电接受检测 | 313 |
| 7.2.4 | 峰值功率能力检测 | 314 |

| | | |
|--------|----------------|-----|
| 7.2.5 | 动态容量检测 | 315 |
| 7.2.6 | 部分放电 | 317 |
| 7.2.7 | 静置实验 | 318 |
| 7.2.8 | 持续爬坡功率测试 | 318 |
| 7.2.9 | 热性能 | 319 |
| 7.2.10 | 振动实验 | 319 |
| 7.2.11 | 充电最优化 | 321 |
| 7.2.12 | 快速充电实验 | 321 |
| 7.2.13 | 循环寿命测试 | 322 |
| 7.3 | 欧洲正规化委员会的电动车标准 | 324 |
| 7.3.1 | 道路操控性 | 324 |
| 7.3.2 | 能源以及污染 | 325 |
| 7.3.3 | 充电方面 | 325 |
| 7.3.4 | 安全相关规定 | 325 |
| 7.3.5 | 其它 | 326 |
| 7.4 | 中国目前执行的电动车标准简介 | 326 |
| 7.4.1 | 电动车辆整车标准体系 | 326 |
| 7.4.2 | 电机及控制系统标准体系 | 326 |
| 7.4.3 | 蓄电池系统标准体系 | 326 |
| 7.4.4 | 充电系统标准体系 | 341 |
| 7.5 | 电动自行车用铅酸电池 | 341 |
| 7.5.1 | 铅酸电池的构造和原理 | 342 |
| 7.5.2 | 电动自行车用铅酸电池的检测 | 343 |
| | 参考文献 | 346 |

第1章 化学电源测试技术的发展和内容

1.1 化学电源的简介与分类

自从1800年伏打电堆发明以来,化学电源已经走过了200多年的发展历程。目前,化学电源已经在能源、通信、军事、航天等领域得到了广泛的应用。随着通信和可再生能源技术的发展,化学电源在未来的便携式器件、动力电源、大型储能以及能源转换领域将扮演越来越重要的角色。一般地说,化学电源是指可将化学能转变成电能的装置,主要由电极、电解质、隔膜和外壳四部分组成。按工作性质和储备方式电池可分成一次电池、二次电池、燃料电池、激活电池、电化学电容器五大类。

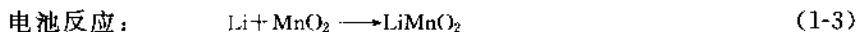
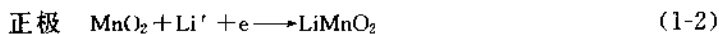
1.1.1 一次电池

一次电池也叫原电池。一次电池的电化学反应具有不可逆性或很差的可逆性,电池放完电后不能再充电循环使用,常见的一次电池有如下几种。

- ① 普通干电池(锌-锰电池): $(-)\text{Zn}|\text{NH}_4\text{Cl}+\text{ZnCl}_2|\text{MnO}_2(\text{c})|(+)$
- ② 碱性锌-锰电池: $(-)\text{Zn}|\text{KOH}|\text{MnO}_2(\text{c})|(+)$
- ③ 锌-汞电池: $(-)\text{Zn}|\text{KOH}|\text{HgO}(+)$
- ④ 镉-汞电池: $(-)\text{Cd}|\text{KOH}|\text{HgO}(+)$
- ⑤ 锌-银电池: $(-)\text{Zn}|\text{KOH}|\text{Ag}_2\text{O}(+)$
- ⑥ 碱性锌-空气电池: $(-)\text{Zn}|\text{KOH}|\text{O}_2(\text{c})|(+)$
- ⑦ 海水电池(铝-空气电池): $(-)\text{Al}|\text{NaCl}|\text{O}_2(\text{c})|(+)$
- ⑧ 心脏起搏电池(锂碘电池): $(-)\text{Li}|\text{LiI}|\text{I}(+)$
- ⑨ Li-MnO₂ 电池: $(-)\text{Li}|\text{PC}+1,2\text{-DME}-\text{LiClO}_4|\text{MnO}_2(+)$
- ⑩ Li-(FC₇)_n 电池: $(-)\text{Li}|\text{PC}-\text{LiClO}_4|(\text{FC}_7)_n(+)$
- ⑪ Li-SOCl₂ 电池: $(-)\text{Li}|\text{SOCl}_2-\text{LiAlCl}_4|\text{SOCl}_2(+)$

以Li-MnO₂ 电池为例说明一次电池的工作原理和相关性能。负极用金属锂;正极活性物质用热处理后的电解MnO₂(electrolytic dioxide manganese, EDM);溶剂用碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)和乙二醇二甲醚(1,2-dimethoxyethane, 1,2-DME)为1:1的混合物;导电盐为1mol/L的LiClO₄。电池放电反应的结果是锂离子嵌入到层状MnO₂的晶格

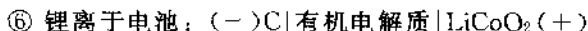
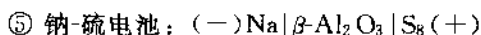
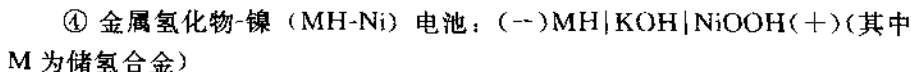
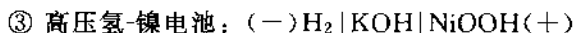
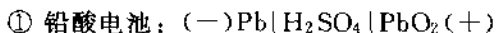
中, Mn^{4+} 被还原成 Mn^{3+} , 形成 $LiMnO_2$ 。



Li-MnO₂ 电池的开路电压、工作电压和终止电压分别为 3.5V、2.9V 和 2.0V, 比能量可达 200W·h/kg 或 400W·h/L。工作温度为 -40~60℃, 储存性能好。中、小型的扣式或圆柱形 Li-MnO₂ 电池已经广泛地应用于 LED 手电筒、智能卡表、医疗器械、无线通讯、救生仪、石油钻探、科研仪器、照相机等多种电子仪器; 大电池用于军事及航天领域。目前正在研究开发大容量的矩形电池, 如日本汤浅公司的矩形电池容量达到 1000A·h。

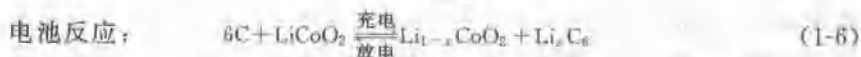
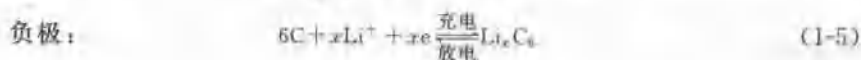
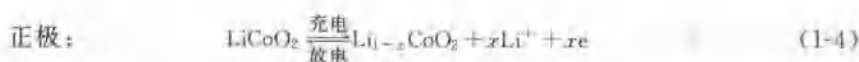
1.1.2 二次电池

二次电池也叫可充电电池或蓄电池, 该类电池可反复充放电, 实现电能和化学能之间的可逆转换, 达到能量的储存和释放的目的。具有代表性的二次电池有如下几种。



上述几种二次电池在许多领域里得到了大规模广泛应用, 尤其是近二十几年才研究开发的锂离子于电池, 发展势头十分迅猛。锂离子于电池是指以锂离子嵌入化合物为正、负极材料的电池的总称。电池在充放电过程中, 锂离子在正、负极材料之间往返嵌入-脱嵌 (针对负极) 和插入-脱插 (针对正极), 故被形象地称为“摇椅电池” (Rocking Chair Batteries)。常用的正极镍离子嵌入化合物为过渡金属氧化物, 如 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 、 $LiFePO_4$ 等。研究中的负极材料包括碳插层化合物 Li_xC_6 、Sn 合金、Si 合金、 $LiTi_4O_{10}$ 等, 其中中间相碳微球 (meso-carbon microBeads, MCMB 或 CMS) 和改性石墨微粒应用最成功, 在充电过程中, 锂离子插入到石墨的层状结构中, 放电时从其中脱插。

在目前商业化的锂离子于电池中普遍采用 $LiCoO_2$ 和石墨分别作电池的正、负极。充放电过程中电化学反应为:



在充电过程中，锂离子从正极脱嵌，而在负极中插入，即锂离子从高浓度正极迁移到低浓度的负极中；放电时，情况正好相反。可见，锂离子电池实际是一种锂离子浓差电池。锂离子电池的充放电示意图 1-1。

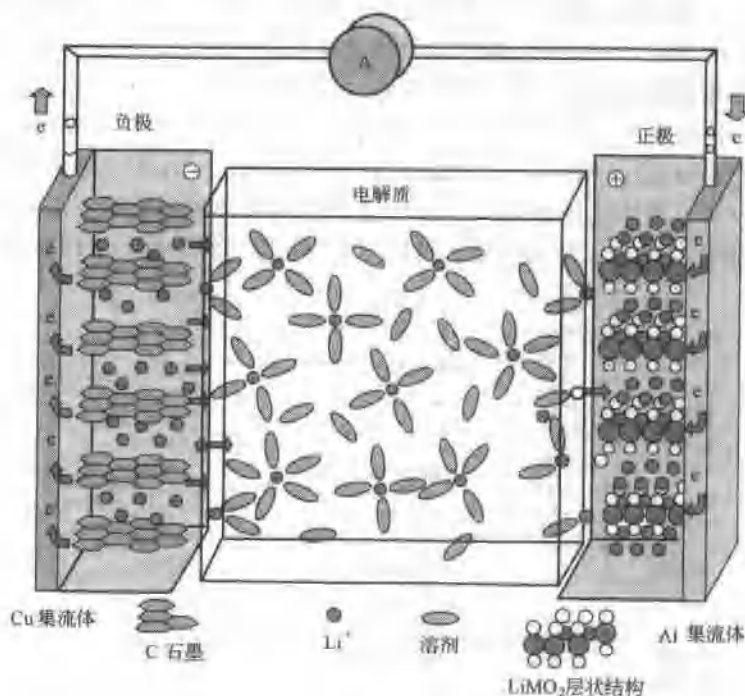


图 1-1 锂离子电池的结构示意图^[1]

锂离子电池是 20 世纪 80 年代开始研究，90 年代迅速发展和应用的二次电池。在锂离子电池研究开发方面，日本处于领先地位。生产方面，目前日本的 SANYO 全球产量第一，国内比亚迪 BYD 次之。与其它二次电池相比，锂离子电池具有优异的性能，广泛应用于电子产品，如手机、笔记本电脑、掌上电脑、摄像机、IC 卡、电子翻译器和汽车电话等。另外，在交通工具、军事和储能方面也有较大的应用潜力。

1.1.3 燃料电池

该类电池又称“连续电池”，即将电化学活性物质连续注入电池，使其连续放电的电池。它不同于一般的原电池和蓄电池，所需的化学原料（燃料和氧化剂）全部由电池外部连续供给，反应产物（水和二氧化碳）和未反应的活性物质不断排出电池体系，是一种将化学能转变为电能的特殊装置。燃料电池至今已经有了 160 多年的历史。比较成功的例子是美国分别于 1965 年和 1966 年将培根氢氧燃料电池应用于“双子星座”和“阿波罗”飞船上，为其提供动力。20 世纪 80 年代，美国、加拿大、日本和欧洲等发达国家和地区投入大量的财力研究开发燃料电池，并在 20 世纪 90 年代燃料电池实现了技术上的突破，目前燃料电池方面的工作重点在于开发实际应用，潜在的应用领域包括微器件用电源、辅助电源、运输系统电源、固定电站以及中心电站等。按照电解质种类，燃料电池分为 5 种，即碱性 FC、PEMFC（质子交换膜燃料电池）、MCFC（熔融碳酸盐燃料电池）、PAFC（磷酸盐燃料电池）、SOFC（固体氧化物燃料电池）。各种燃料电池的电化学反应特征见图 1-2。下面以技术上比较成熟的 PEMFC 为例介绍燃料电池的工作原理。

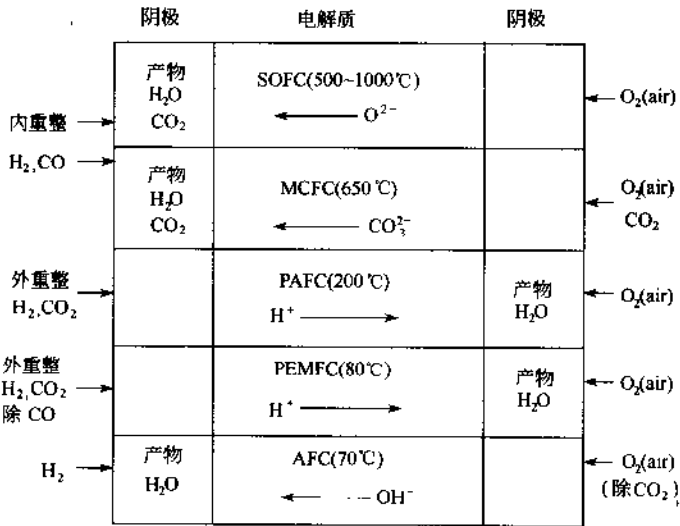


图 1-2 几种燃料电池的电化学反应特征示意图^[2]

质子交换膜燃料电池（proton exchange membrane fuel cell, PEMFC），如图 1-3 所示，其以全氟磺酸固体聚合物为电解质隔膜；碳载铂或铂-钌作为电催化剂；纯氢或重整气为燃料；空气或纯氧为氧化剂；带有气体流动通道的石墨或表面改性的金属板为双极板。电池放电工作时，阳极催化层中的