

管从胜 杜爱玲 杨玉国 编著

高能化学电源



Chemical Industry Press



化学工业出版社
工业装备与信息工程出版中心

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

高能化学电源/管从胜, 杜爱玲, 杨玉国编著. —北京:
化学工业出版社, 2005. 2
ISBN 7-5025-6476-4

I. 高… II. ①管…②杜…③杨… III. 化学电
源 IV. TM911

中国版本图书馆CIP数据核字 (2004) 第 136133 号

高能化学电源

管从胜 杜爱玲 杨玉国 编著

责任编辑: 段志兵

文字编辑: 刘志茹

责任校对: 郑捷

封面设计: 于兵

*

化学工业出版社 出版发行
工业装备与信息工程出版中心
(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)
发行电话: (010) 64982530
<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
三河市延风装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 36 $\frac{3}{4}$ 字数 614 千字

2005年3月第1版 2005年3月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-6476-4/TK·19

定 价: 65.00 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

前 言

化学电源是将化学能直接转变为电能的装置，从电极反应过程机理、电极材料制备和电池组装到电池性能检测等涉及化学、材料和机械等多个学科，属于典型的交叉学科。自从 1859 年普兰特研制成功铅-酸电池和 1868 年勒克朗谢发明锌-锰干电池至今，化学电源经历了 100 多年的发展历史，形成了比较独立完整的科技体系，目前各种系列和型号的化学电源已经超过 1000 种，应用范围遍及国民生产各个领域和人们的日常生活中。

化学电源的理论研究成果，为研究开发高性能和新型化学电源以及改善和提高传统电池的性能提供了理论依据；材料科学的发展、各种新材料的研究成功和制造技术水平的提高，为高能 and 新型化学电源的研究开发提供了技术保障；尖端技术的发展，不仅拓宽了化学电源的应用领域，而且为化学电源的发展提出了更高要求；随着人们对环境保护意识的增强，污染严重的传统化学电源将逐步被淘汰，而各种绿色环保型化学电源将受到重视；电动汽车的发展为高能化学电源提供了广阔的市场。总之，高能化学电源的大发展时代已经到来，锂离子电池、金属氢化物-镍电池、可充电无汞碱性锌-锰电池、质子交换膜燃料电池和中高温燃料电池等高能 and 绿色环保化学电源将是本世纪的主流。

目前，有关化学电源的书籍很多，主要分为化学电源和燃料电池两大类，虽然各有特色，但是读者在选择时很茫然。总的来看，专业性太强的书籍，缺乏基础理论知识的叙述，通用性欠缺，只适合于从事相关研究人员参考；科普性的书籍，虽然面面俱到，但是又太简单，读者群体有限；大多数化学电源书籍，虽然对化学电源理论知识进行了介绍，但是缺乏系统性，而且燃料电池内容偏少，尚缺少一本满足大多数从事化学电源研究和生产人员的书籍。

作者查阅和参考了大量有关电化学理论和化学电源的科技文献资料，特别是《电极过程动力学导论》（查全性）、《电化学原理》（李荻等）、《金属腐蚀原理及应用》（魏宝明等）、《化学电源》（吕鸣祥等）、《化学电源——电池原理及制造技术》（郭炳焜等）、《锂离子二次电池》（吴宇平等）、《Fuel Cell System Explained》（James Larminie, [英]）、《燃料电池系统》（林维明

等)、《燃料电池——原理·技术·应用》(衣宝廉)和《质子交换膜燃料电池的研究开发与应用》(黄倬等),结合作者多年从事腐蚀电化学和耐蚀材料教学以及化学电源科研工作的经验,考虑到目前读者的需求,编写了本书。在编写过程中引用了参考文献中的部分内容、图表和数据,在此特向参考文献的作者们表示衷心的感谢。

根据化学电源所需理论知识和各种化学电源的特点、共性、应用现状与研究开发动向,本书将内容分为6篇和13章。本书突出了化学电源的“高性能”,强调了化学电源的理论知识,特别是电解质溶液理论、电极过程动力学和金属的腐蚀与防护等。

第1篇为化学电源基础,包括化学电源概述和化学电源理论基础两章,在编写中力求基本概念清晰,理论知识系统、完整和通俗易懂。

第2篇为常用化学电源,包括铅-酸电池和锌-锰电池两章,虽然这两种电池不属于高能量电池,但是从技术水平和应用角度看,在今后很长时间内仍具有不可替代的作用,产量最大和应用最广,本书仍将其作为主要内容之一加以介绍,重点介绍可充电无汞碱性锌-锰电池和全密封铅-酸电池的发展方向。

第3篇为镍系化学电源,包括镉-镍电池和氢-镍电池两章,根据这两种电池正极和电解质溶液相同的特点而作为一篇内容介绍。

第4篇为锂系电池,包括锂电池和锂离子电池两章,在本篇中重点介绍了锂离子电池。

第5篇为燃料电池,包括燃料电池基本知识、质子交换膜燃料电池、碱性燃料电池和中高温燃料电池四章。虽然燃料电池是化学电源的一种,但是与普通一次和二次电源有所不同,因此在化学电源的基础上,重点介绍了催化电极、燃料的催化氧化、氧化剂的催化还原、燃料与重整等。质子交换膜燃料电池是近年来发展最快的一种燃料电池,因此用一章篇幅作了重点介绍。磷酸型、熔融碳酸盐和固体电解质燃料电池可以实现热电联供,具有一定的共性,在中高温燃料电池一章中作了详细介绍。碱性燃料电池虽然最早被应用,但是近年来没有大的发展,所以仅作了简单介绍。

第6篇为安全、环保与综合利用。在化学电源制造、应用和回收过程中,会遇到具有腐蚀性和污染性的物质。随着人们对环境保护意识的加强,化学电源的污染越来越受到重视,在本篇中介绍了化学电源生产过程中的防护措施和废旧电池回收利用现状和经济价值。

本书第1章和第2章由山东大学管从胜和杜爱玲撰写,第5章和第6章

由管从胜和北京交通大学杨玉国撰写，其余由管从胜撰写。管从胜负责全书统稿。

化学工业出版社对本书的出版给予了大力支持和帮助，在此对他们的工作表示深深的谢意。

由于作者水平有限，书中缺点和错误在所难免，敬请广大读者和同仁批评指正。

编著者

2004年8月于济南

缩写符号

- AC, alternating current, 交流电
- AFC, alkaline (electrolyte) fuel cell, 碱性燃料电池
- AN, acetonitrile, 乙腈
- BC, butyl carbonate, 碳酸丁烯酯
- BL, butyrolactone, 丁内酯
- CHP, combined heat and power, 热电联供
- CMC, carboxyl methyl cellulose, 羧甲基纤维素
- CPC, cyclopropyl carbinol, 环丙基甲醇
- DC, direct current, 直流电
- DEC, decahydronaphthalene, 萘烷
- DM, dioxane methanol, 二氧杂环己烷-甲醇
- DMA, dimethyl acetamide, 二甲基乙酰胺
- DMC, dimethyl carbonate, 碳酸二甲酯
- DME, dimethoxyethane, 二甲氧基乙烷
- DMF, dimethyl formamide, 二甲基甲酰胺
- DMFC, direct methanol fuel cell, 直接甲醇燃料电池
- DMSO, dimethyl polysiloxane, 二甲基亚砷
- DOL, dioxolane, 二氧戊环或二氧环戊烷
- EC, ethylene carbonate, 碳酸乙烯酯
- EMC, ethyl-methyl carbonate, 碳酸甲乙酯
- EMF, electromotive force, 电池电动势
- EV, equivalent weight, 电化学当量
- IEC, International Electrochemical Commission, 国际电化学委员会
- IEC, International Electrotechnical Commission, 国际电工技术委员会
- IEC, ion exchange capacity, 离子交换容量
- IEMFC, ion exchange membrane fuel cell, 离子交换膜燃料电池 (与 PEMFC 相同)
- HHV, high heating value, 高热值
- LHV, lower heating value, 低热值
- MA, methyl acetate, 醋酸甲酯
- MC, methyl cellulose, 甲基纤维素
- MCFC, molten carbonate (electrolyte) fuel cell, 熔融碳酸盐燃料电池
- MEA, membrane electrode assembly, 膜电极组合体

MF, methyl formate, 甲酸甲酯
MH, metal hydride, 金属氢化物
MMA, methylmethacrylate, 甲基丙烯酸甲酯
MP, methyl propionate, 丙酸甲酯
NM, nitromethane, 硝基甲烷
OCV, open circuit voltage, 开路电压
PAAM, polyacrylamide, 聚甲基丙烯酸酯
PMMA, polymethylmethacrylate, 聚丙烯酰胺
PC, propylene carbonate, 碳酸丙烯酯
PE, polyethylene, 聚乙烯
PEM, proton exchange membrane, 质子交换膜
PEMFC, proton exchange membrane fuel cell, 质子交换膜燃料电池
PEO, polyethylene oxide, 聚氧化乙烯
PP, polypropylene, 聚丙烯
ppm, parts per million, 百万分之一
PTFE, polytetrafluoroethylene, 聚四氟乙烯
PVA, polyvinyl chloride, 聚乙烯醇
PVDF, polyvinylidene fluoride, 聚偏氟乙烯
RCB, rocking chair batteries, 摇椅电池
SCE, standard calomel electrode, 标准甘汞电极
SHE, standard hydrogen electrode, 标准氢电极
SOFC, solid oxide (electrolyte) fuel cell, 固体氧化物燃料电池
SPFC, solid polymer fuel cell, 固体聚合物燃料电池 (与 PEMFC 相同)
THF, tetrahydrofuran, 四氢呋喃
YSZ, yttrium-stabilized zirconia, 钇稳定化锆

内 容 提 要

本书在介绍化学电源基本理论知识之上，重点叙及各种化学电源的特点、共性、应用现状与研究开发动向，共分6篇13章。主要内容包括：化学电源基础、常用化学电源（含锌-锰电池和铅-酸电池）、镍系电池（含镉-镍电池和氢-镉电池）、锂系电池（含钾电池和锂离子电池）、燃料电池（含质子交换膜燃料电池、碱性燃料电池和中高温燃料电池）及安全、环保与综合利用等。书中对各种电池的原理、材料选择与制备、电池组装与应用、电池性能等进行了阐述。

本书不仅可作为从事化学电源研究、生产、应用和废旧化学电源回收工作者的参考书，也可作为高等学校电化学工程、应用电化学、金属腐蚀与防护等专业师生的参考书。

目 录

第 1 篇 化学电源基础

第 1 章 化学电源概述	3
1.1 化学电源的发展历史	3
1.2 化学电源的组成	4
1.2.1 电极	5
1.2.2 电解质	9
1.2.3 隔膜	14
1.2.4 电池壳体	16
1.2.5 电池组装	16
1.3 化学电源的工作原理	17
1.3.1 一次电池	17
1.3.2 二次电池	18
1.3.3 燃料电池	19
1.4 化学电源的分类	19
1.5 化学电源的主要参数	20
1.5.1 原电池电动势	20
1.5.2 电池内阻	21
1.5.3 开路电压和工作电压	22
1.5.4 容量和比容量	24
1.5.5 能量和比能量	26
1.5.6 功率和比功率	32
1.5.7 电池的储存性能	34
1.5.8 电池寿命	35
1.6 化学电源设计与检测简介	36
1.6.1 化学电源设计	36
1.6.2 化学电源检测	38
1.6.3 电极活性物质性能检测	45
1.7 化学电源的应用与研究开发	46
1.7.1 化学电源的应用	46

1.7.2 高能化学电源的研究开发	47
参考文献	50
第2章 化学电源理论基础	51
2.1 电极/溶液界面双电层和电位差	51
2.1.1 界面与相际	51
2.1.2 最简单的双电层和电位差	52
2.1.3 电极/溶液界面双电层的形成与电位差	54
2.1.4 零电荷电位	56
2.1.5 电极/溶液界面的等效电路	57
2.1.6 电极/溶液界面双电层结构模型	58
2.1.7 电极电位	60
2.2 电池的电动势	60
2.2.1 电化学体系的分类	60
2.2.2 电池的可逆性	61
2.2.3 电池的电动势	62
2.2.4 电池电动势的测量	63
2.2.5 电池电动势的热力学计算	65
2.3 平衡电极电位	65
2.3.1 电极的可逆性	65
2.3.2 可逆电极的电位	66
2.3.3 可逆电极的类型	67
2.3.4 标准电极电位和电位序	70
2.4 电极过程动力学	73
2.4.1 电极的极化现象	73
2.4.2 极化的原因和类型	74
2.4.3 电化学极化	76
2.4.4 浓差极化	84
2.4.5 电阻极化	93
2.4.6 阴极极化与阳极极化	93
2.5 多孔电极过程	94
2.5.1 两相多孔电极过程	95
2.5.2 三相多孔电极过程	99
2.5.3 气体扩散电极中的物质传递	106
2.5.4 气体扩散电极中的电流分布	107
2.6 析氢电极过程动力学	109
2.6.1 氢离子的阴极还原过程	109

2.6.2 析氢反应的电极过程机理	113
2.6.3 不同电极上析氢反应本质	119
2.7 析氧电极过程	121
2.7.1 研究氧电极过程的意义和存在的困难	121
2.7.2 氧电极的阳极过程	123
参考文献	126

第 2 篇 常用化学电源

第 3 章 锌-锰电池	129
3.1 概述	129
3.1.1 勒克朗谢电池	130
3.1.2 纸板电池	131
3.1.3 碱性锌-锰电池	131
3.1.4 无汞碱性锌-锰电池	131
3.2 锌电极	132
3.2.1 锌电极的类型	132
3.2.2 锌电极的析氢腐蚀与抑制措施	134
3.2.3 锌电极的制备	141
3.3 二氧化锰电极	142
3.3.1 二氧化锰电极的阴极还原	142
3.3.2 二氧化锰的物理化学性能	144
3.3.3 二氧化锰电极的放电性能	147
3.3.4 可充碱性锌-二氧化锰电池	149
3.3.5 二氧化锰正极的组成	152
3.3.6 二氧化锰电极的制备	153
3.4 其他电池材料	153
3.4.1 电解质溶液	153
3.4.2 隔膜	155
3.4.3 电池壳体	156
3.4.4 石墨(炭黑)	156
3.4.5 密封剂	156
3.4.6 集流体	157
3.5 锌-锰电池制备及性能	157
3.5.1 电池的制备工艺和结构	157
3.5.2 锌-锰电池的性能	160
参考文献	164

第4章 铅-酸电池	166
4.1 概述	166
4.1.1 铅-酸电池的分类	166
4.1.2 铅-酸电池的产品规格型号	168
4.1.3 铅-酸电池的结构	169
4.2 铅-酸电池的工作原理	170
4.2.1 电池反应	170
4.2.2 铅-酸电池体系电位-pH图	171
4.3 二氧化铅电极	172
4.3.1 二氧化铅的物理性质	172
4.3.2 二氧化铅电极的放电机理与影响因素	174
4.3.3 二氧化铅的充电机理	178
4.3.4 二氧化铅电极的自放电	179
4.3.5 二氧化铅电极的添加剂	179
4.4 铅电极	182
4.4.1 铅电极的充放电机理	182
4.4.2 铅电极的钝化	182
4.4.3 铅电极添加剂	183
4.4.4 铅电极的硫酸盐化及消除	185
4.4.5 铅电极的自放电	187
4.4.6 极板厚度对铅电极活性材料利用率的影响	188
4.4.7 铅电极的组成	188
4.5 合金板栅	189
4.5.1 板栅的作用	189
4.5.2 板栅材料的性能要求	190
4.5.3 合金板栅的分类	190
4.5.4 铅锑合金板栅	191
4.5.5 铅钙合金板栅	194
4.5.6 其他板栅	197
4.5.7 板栅的腐蚀	198
4.6 电解质溶液	199
4.6.1 添加剂及作用	199
4.6.2 胶体电解质	200
4.7 隔板	202
4.7.1 微孔硬橡胶隔板	202
4.7.2 聚氯乙烯塑料隔板	203

4.7.3	聚烯烃树脂微孔隔板	203
4.7.4	玻璃纸浆复合隔板	203
4.7.5	玻璃丝隔板及套管	203
4.8	铅-酸电池的制造工艺	204
4.8.1	板栅	205
4.8.2	生极板制造	205
4.8.3	极板的化成	207
4.8.4	铅-酸电池的组装	210
4.9	铅-酸电池的性能	211
4.9.1	电池内阻	211
4.9.2	充放电特性	211
4.9.3	电池容量	212
4.9.4	电池储存性能	212
4.10	电池的使用与维护	213
4.10.1	初充电	213
4.10.2	使用过程中的充电方法	213
4.10.3	铅-酸电池的维护	214
4.11	密封式免维护铅-酸电池	214
4.11.1	电池工作原理	214
4.11.2	电池制造	215
4.11.3	密封铅-酸蓄电池的性能	215
4.11.4	密封式铅-酸电池的发展方向	216
	参考文献	218

第3篇 镍系电池

第5章	镉-镍电池	223
5.1	概述	223
5.1.1	镉-镍电池特点	223
5.1.2	镉-镍电池反应	224
5.1.3	镉-镍电池分类	224
5.1.4	镉-镍电池型号和标志	225
5.1.5	密封镉-镍电池	225
5.1.6	镉-镍电池的发展	226
5.2	氧化镍正极	228
5.2.1	氧化镍正极的电极过程	228
5.2.2	氧化镍正极材料的制备	230

5.2.3	氧化镍正极添加剂及作用	231
5.2.4	氧化镍正极活性物质的组成	232
5.3	镉负极	233
5.3.1	镉负极的电极过程机理	233
5.3.2	镉负极添加剂及作用	233
5.3.3	镉负极活性物质	234
5.4	镉-镍电池电极制造	234
5.4.1	袋式电极	235
5.4.2	烧结式电极	236
5.4.3	黏结式电极	239
5.4.4	泡沫镍电极	240
5.4.5	电沉积式电极	242
5.4.6	纤维式电极	244
5.5	镉-镍电池	245
5.5.1	有极板盒式镉-镍电池	245
5.5.2	烧结式镉-镍电池	246
5.5.3	密封式镉-镍电池	247
5.5.4	快充式镉-镍电池	249
5.6	镉-镍电池的性能	251
5.6.1	镉-镍电池的充放电性能	253
5.6.2	活性物质的利用率	253
5.6.3	自放电性能	254
5.6.4	电池寿命	254
5.6.5	耐过充和过放电能力	255
5.6.6	电池内阻	255
5.6.7	温度特性	255
5.6.8	记忆效应	255
5.7	镉-镍电池的使用与维护	256
5.7.1	充放电制度	256
5.7.2	电池活化	257
5.7.3	电解液更换	257
	参考文献	257
第6章	氢-镍电池	259
6.1	概述	259
6.1.1	高压氢-镍电池	259
6.1.2	低压氢-镍电池	260

6.2 高压氢-镍电池	261
6.2.1 高压氢-镍电池的工作原理	261
6.2.2 高压氢-镍电池的结构	263
6.2.3 高压氢-镍电池的性能	268
6.3 金属氢化物-镍电池	270
6.3.1 金属氢化物-镍电池的工作原理	270
6.3.2 金属氢化物-镍电池的结构和制备	273
6.3.3 金属氢化物-镍电池的性能	276
6.4 储氢合金	279
6.4.1 储氢合金分类	280
6.4.2 负极用储氢合金	281
6.4.3 典型储氢合金	281
6.4.4 金属氢化物的储氢与放氢原理	285
6.4.5 储氢合金的结构和性能	287
6.4.6 储氢合金制备	290
6.4.7 储氢合金的表面改性	293
6.4.8 储氢合金的研究现状及方向	294
6.5 金属氢化物-镍电池的研究现状与开发方向	297
6.5.1 研究现状	297
6.5.2 开发方向	298
6.5.3 MH-Ni 电池技术	299
参考文献	300

第 4 篇 锂系电池

第 7 章 锂电池	303
7.1 概述	303
7.1.1 锂电池的分类和特点	303
7.1.2 锂电池的命名方法	305
7.1.3 锂电池的电极反应	306
7.1.4 锂电池的组成	306
7.2 有机电解质锂电池	307
7.2.1 锂-二氧化锰电池	308
7.2.2 锂-二氧化硫电池	311
7.2.3 锂-聚氟化碳电池	313
7.3 无机电解质锂电池	314
7.3.1 Li-SOCl ₂ 电池组成和电池反应	315

7.3.2	Li-SOCl ₂ 电池的特性	316
7.4	熔盐锂电池	317
7.4.1	负极材料	317
7.4.2	正极材料	319
7.4.3	电解质	323
7.4.4	电池辅助材料	324
7.4.5	熔盐锂电池的结构和特性	325
7.5	热电池	328
7.5.1	热电池的特点	328
7.5.2	负极材料	329
7.5.3	正极材料	329
7.5.4	电解质	330
7.5.5	热电池的性能	330
	参考文献	331
第8章	锂离子电池	332
8.1	概述	332
8.1.1	锂离子电池	332
8.1.2	锂离子电池的特点	333
8.1.3	锂离子电池的工作原理	334
8.1.4	锂离子电池的发展历史	335
8.2	正极材料	336
8.2.1	正极材料的性能	336
8.2.2	氧化钴锂	340
8.2.3	氧化镍锂	342
8.2.4	氧化锰锂	344
8.2.5	氧化钒锂	347
8.2.6	影响正极活性物质电化学性能的因素	348
8.3	负极材料	349
8.3.1	碳素材料	350
8.3.2	石墨化碳素材料	352
8.3.3	无定形碳	354
8.3.4	碳素材料的改性	355
8.3.5	插锂机理简介	357
8.3.6	其他负极材料简介	358
8.4	电解质	360
8.4.1	有机电解质溶液	360

8.4.2	聚合物电解质	364
8.4.3	无机电解质	369
8.5	其他材料	370
8.5.1	隔膜材料	370
8.5.2	胶黏剂	371
8.5.3	集流体	371
8.5.4	导电剂	371
8.5.5	正温度系数端子	371
8.6	锂离子电池的组装	372
8.6.1	正极活性物质制备	372
8.6.2	负极活性物质制备	374
8.6.3	正、负极制备	374
8.6.4	电池组装	374
8.7	锂离子电池的性能	374
8.8	锂离子电池的开发与应用	376
8.8.1	在电子产品方面的应用	376
8.8.2	在交通工具方面的应用	377
8.8.3	在军事上的应用	378
8.8.4	在储能方面的应用	378
	参考文献	379

第 5 篇 燃料电池

第 9 章	燃料电池基本知识	383
9.1	燃料电池的发展历史	383
9.2	燃料电池的工作原理	384
9.2.1	燃料电池的组成	384
9.2.2	燃料电池的电极反应和电池电动势	385
9.2.3	燃料电池的效率	386
9.2.4	气体压力对燃料电池电动势的影响	389
9.2.5	燃料电池的工作电压	389
9.3	燃料电池的分类、系统和特点	390
9.3.1	燃料电池的分类	390
9.3.2	燃料电池系统	392
9.3.3	燃料电池的特点	394
9.4	燃料电池中的催化电极	395
9.4.1	催化电极	395