

化学电源

—— 电池原理及制造技术

郭炳焜 李新海 杨松青 编著



中南大学出版社
www.csupress.com.cn

化学电源

——电池原理及制造技术

郭炳焜 李新海 杨松青 编著

中南大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

化学电源——电池原理及制造技术/郭炳焜等编. —长沙:中南大学出版社,2009. 10

ISBN 978-7-81105-988-5

I. 化... II. 郭... III. 化学电源 - 制造 IV. TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 190716 号

化学电源

——电池原理及制造技术

郭炳焜 李新海 杨松青 编著

责任编辑 刘 辉

责任印制 文桂武

出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

印 装 长沙市华中印刷厂

开 本 880 × 1230 1/32 印张 24 字数 574 千字

版 次 2009 年 12 月第 1 版 2009 年 12 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-81105-988-5

定 价 52.00 元

图书出现印装问题,请与出版社调换

前 言

化学电源，是一种将化学能转化为电能的装置。自 1859 年普兰特 (R. G. Plante) 试制成功铅酸电池、1868 年法国勒克朗谢 (G. Leclance) 制成锌锰干电池以来，化学电源经历了 100 多年的发展历史，现已形成独立完整的科技与工业体系。全世界已有 1000 多种不同系列和型号规格的电池产品。化学电源已成为人们生活中应用极为广泛的方便能源。今天，人造卫星、宇宙飞船、火车、汽车、潜艇、鱼雷、军用导弹、火箭、飞机，哪一样都离不开电源技术的发展。电源技术的进步，大大加速了现代移动通讯、家用电器乃至儿童玩具的发展速度。随着高新技术的发展和为了保护人类生存的环境，对新型化学电源又提出了更高的要求。可以预言，产量大、价格低、应用范围广的锌-锰电池、铅酸蓄电池仍将占有世界上电池的大部分市场，而性能优越的锂离子电池、金属氢化物-镍电池、可充无汞碱性锌-锰电池、燃料电池将是 21 世纪最受欢迎的绿色电池并挤占电池市场。随着人们生活水平的提高和电池技术的发展，以电池为能源的电动汽车将逐步取代部分燃油汽车，新型化学电源的时代已经到来。

本书在阐明化学电源的基本理论和基本概念的基础上，系统地叙述了锌-锰电池、铅酸蓄电池、镉-镍电池、氢-镍电池、锂电池、固体电解质电池、燃料电池的电化学原理和制造技术，反映了新型高能金属氢化物-镍电池、锂离子电池、可充无汞碱性锌-锰电池、燃料电池的最新技术成果。

全书共分 12 章，李新海撰写第 6 章和第 12 章，杨松青撰写

了第2章和第10章，其余各章及附录由郭炳焜撰写并负责全书统稿。王志兴参加了第6章，彭文杰、郭华军参加了第12章的部分撰写工作。

本书是作者在多年的教学和从事新型化学电源的研究开发的基础上写成的。在编写本书过程中，作者参考了国内外有关专著、近10年电池刊物的文献和电池生产厂家的技术资料，引用了参考文献中的部分内容、图表和数据，在此特向书刊的作者表示诚挚的谢意。

本书是在中南大学出版社的大力支持和帮助下出版的。作者对他们的关心和辛勤劳动，表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，书中难免会出现一些错误和不妥之处，敬请广大读者批评指正。

编著者
2000年4月

第 2 版前言

《化学电源——电池原理及制造技术》第 1 版自 2000 年出版后，深受读者的欢迎和厚爱，已前后四次重印。

从本书第 1 版出版至今的 10 年时间当中，国内外电池行业又经历了一个大发展时期，传统电池的技术不断完善，新型高能环保型电池技术突飞猛进，并开始走向产业化、商品化。

为了满足读者的要求，本书第 2 版及时总结了化学电源的最新理论和技术成果，在第 1 版的基础上，第 6 章氢-镍电池增加了新的内容，第 8 章锂离子电池新增了多元复合正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (8.3.3 节) 和新型正极材料 LiFePO_4 (8.3.4 节)，新增了第 12 章氧化还原液流电池，第 13 章电化学电容器。

本书第 2 版共 14 章，杨松青撰写第 2 章和第 10 章，彭文杰、郭华军撰写第 14 章，王先友撰写了第 6 章的 6.3.9 节，其余各章及附录由郭炳焜撰写并负责全书统稿和加工修改。

本书是作者多年从事化学电源的教学和科研的总结，在编写本书第 2 版过程中，作者参考了 2000 年以来国内外有关文献和专著，书中引用了参考文献中的部分内容、图表和数据，特向书刊的作者表示诚挚的谢意。

本书第 2 版是在中南大学出版社的鼓励 and 帮助下出版的。在编写本书过程中，得到了许多专家、学者的支持和帮助，陈白珍教授对新增的章、节进行了认真的审阅，陈亚博士协助收集专题资料和参加书稿校对，对他们的关心和付出的辛勤劳动表示衷心的感谢。

由于作者水平有限，特别是对新型电池的生产实践经验不足，书中难免会出现错误和不妥之处，敬请广大读者批评指正。

编著者

2009年11月

内容简介

本书在阐明化学电源基本理论和基本概念的基础上,全面系统地叙述了锌-锰电池、铅酸蓄电池的原理和制造技术,全面地叙述了各类新型化学电源的结构、性能和制造工艺,是一本理论性较强,又密切结合电池生产实践的专著,既适合作高等学校教材,又是一本从事电池研究开发和生产的工程技术人员使用的参考书。

全书共分14章,内容包括概论、化学电源的理论基础、一次电池、铅酸蓄电池、镉-镍电池、氢-镍电池、锂电池、锂离子电池、激活电池、固体电解质电池、燃料电池、氧化还原液流电池、电化学电容器、电池检测技术和电池设计。

本书可作为高等学校“电化学工程”专业本科生教材,也可作为化工、有色冶金、应用化学、材料化学专业的参考书。同时,可供从事化学电源的工程技术人员和科研人员参考。

目 录

第 1 章 化学电源概论	(1)
1.1 化学电源的组成	(1)
1.1.1 电极类型及结构	(2)
1.1.2 电极粘结剂	(4)
1.1.3 化学电源用隔膜	(4)
1.1.4 封口剂	(12)
1.1.5 电池组	(13)
1.2 化学电源的分类	(14)
1.3 化学电源的工作原理	(15)
1.3.1 一次电池工作原理	(16)
1.3.2 高能电池原理	(16)
1.4 化学电源的性能	(24)
1.4.1 原电池电动势	(24)
1.4.2 电池内阻	(24)
1.4.3 开路电压和工作电压	(25)
1.4.4 电池的容量与比容量	(28)
1.4.5 电池的能量和比能量	(30)
1.4.6 电池的功率和比功率	(31)
1.4.7 贮存性能和自放电	(33)
1.4.8 电池寿命	(34)
1.5 化学电源的应用	(34)

第2章 化学电源的理论基础	(36)
2.1 电池电动势	(36)
2.2 可逆电池和可逆电极	(37)
2.2.1 可逆电池	(37)
2.2.2 可逆电极	(39)
2.2.3 可逆电池热力学	(41)
2.3 浓差电池	(43)
2.3.1 离子浓差电池	(43)
2.3.2 电极浓差电池	(44)
2.4 电极过程	(45)
2.4.1 极化作用	(46)
2.4.2 过电位	(46)
2.4.3 电化学步骤的基本动力学方程式	(47)
2.5 气体电极过程	(54)
2.5.1 氢电极过程	(54)
2.5.2 氧电极过程	(65)
2.5.3 电催化作用	(68)
2.5.4 气体扩散电极	(71)
2.6 半导体电化学	(74)
2.6.1 半导体-溶液界面反应	(76)
2.6.2 半导体空间电荷层	(78)
2.6.3 光电化学电池	(79)
第3章 一次化学电源	(82)
3.1 概述	(82)
3.2 锌-锰电池	(84)
3.2.1 锌-锰电池的分类	(84)

3.2.2	锌-锰电池的工作原理	(86)
3.2.3	锌-锰电池材料	(102)
3.2.4	锌-锰电池制造工艺	(109)
3.2.5	锌-锰电池的主要性能	(114)
3.2.6	可充碱性锌-锰电池的充电制度	(121)
3.3	锌-氧化汞电池	(122)
3.3.1	锌-氧化汞电池的工作原理	(122)
3.3.2	锌-氧化汞电池结构和制造工艺	(123)
3.3.3	锌-氧化汞电池的性能	(124)
3.4	锌-银电池	(125)
3.4.1	概述	(125)
3.4.2	锌-银电池的工作原理	(125)
3.4.3	锌-银电池制造工艺	(130)
3.4.4	锌-银扣式电池的制造	(136)
3.4.5	锌-银电池的性能	(137)
3.5	锌-空气电池	(138)
3.5.1	概述	(138)
3.5.2	锌-空气电池的工作原理	(138)
3.5.3	锌-空气电池的结构及制造工艺	(140)
3.5.4	锌-空气电池的性能	(144)
第4章	铅酸蓄电池	(147)
4.1	概 述	(147)
4.1.1	铅酸蓄电池分类及型号	(147)
4.1.2	铅酸蓄电池的结构	(149)
4.2	铅酸蓄电池的化学原理	(149)
4.2.1	电池反应	(150)
4.2.2	Pb-H ₂ SO ₄ -H ₂ O 系电位 φ -pH 图	(153)

4.3	二氧化铅电极	(156)
4.3.1	PbO ₂ 的物理化学性质	(156)
4.3.2	正极充放电反应机理	(158)
4.4	负极活性物质	(164)
4.4.1	铅负极的充放电机理	(164)
4.4.2	铅负极添加剂及其作用机理	(166)
4.4.3	铅负极的不可逆硫酸盐化及消除方法	(168)
4.4.4	铅负极自放电	(169)
4.5	板栅合金	(172)
4.5.1	板栅的作用及性能	(172)
4.5.2	板栅腐蚀	(172)
4.5.3	板栅合金分类及特性	(176)
4.6	隔板	(184)
4.6.1	微孔硬橡胶隔板	(184)
4.6.2	聚氯乙烯(PVC)塑料隔板	(185)
4.6.3	聚烯烃树脂微孔隔板	(185)
4.6.4	玻璃棉纸浆复合隔板	(185)
4.6.5	玻璃丝隔板及套管	(186)
4.7	电解液	(186)
4.8	铅酸蓄电池的制造工艺	(186)
4.8.1	板栅制造	(187)
4.8.2	生极板制造	(191)
4.8.3	极板化成	(196)
4.8.4	电池化成	(201)
4.8.5	铅酸蓄电池装配	(202)
4.9	铅酸蓄电池的性能	(203)
4.9.1	电性能	(203)
4.9.2	充放电特性	(203)

4.9.3	电池容量	(204)
4.9.4	电池贮存性能	(205)
4.10	铅酸蓄电池的使用与维护	(206)
4.10.1	初充电	(207)
4.10.2	电池在使用过程的充电方法	(207)
4.10.3	铅酸蓄电池维护	(208)
4.11	密封式免维护铅酸蓄电池	(208)
4.11.1	密封式免维护铅酸蓄电池工作原理	(209)
4.11.2	密封铅酸蓄电池制造工艺特点	(209)
4.11.3	密封铅酸蓄电池装配	(210)
4.11.4	密封铅酸蓄电池性能	(211)
第5章	镉-镍电池	(213)
5.1	概 述	(213)
5.1.1	镉-镍电池分类	(213)
5.1.2	镉-镍电池型号和标志	(214)
5.2	镉-镍电池的工作原理	(216)
5.2.1	氧化镍电极工作原理	(218)
5.2.2	镉电极的反应机理	(223)
5.2.3	密封镉-镍电池工作原理	(224)
5.3	电极材料及电极的制造	(228)
5.3.1	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正极材料	(228)
5.3.2	负极活性物质的制造	(250)
5.3.3	电极制造技术	(250)
5.4	镉-镍电池的结构和制造	(269)
5.4.1	有极板盒式镉-镍电池	(270)
5.4.2	烧结式镉-镍电池	(271)
5.4.3	密封式镉-镍电池	(273)

5.5	镉-镍电池的性能	(276)
5.5.1	镉-镍电池的充、放电特性	(276)
5.5.2	镉-镍电池的活性物质利用率	(280)
5.5.3	自放电特性	(281)
5.5.4	电池寿命	(281)
5.5.5	耐过充、过放能力	(282)
5.5.6	电池内阻	(282)
5.5.7	温度特性	(284)
5.5.8	电池记忆效应	(284)
5.6	镉-镍电池的使用和维护	(284)
5.6.1	电池的充放电制度	(285)
5.6.2	电池活化	(285)
5.6.3	电解液更换	(287)
5.7	镉-镍电池技术进展	(288)
5.7.1	发泡式镉-镍电池	(288)
5.7.2	镍纤维式镍电极镉-镍电池	(289)
5.7.3	粘结式镉-镍电池	(290)
5.7.4	快充式镉-镍电池	(291)
第6章	氢-镍电池	(292)
6.1	概述	(292)
6.2	高压氢-镍电池	(294)
6.2.1	高压氢-镍电池的化学原理	(294)
6.2.2	高压氢-镍电池制造工艺分析	(296)
6.2.3	高压氢-镍电池的性能	(299)
6.3	金属氢化物-镍(MH-Ni)电池	(302)
6.3.1	MH-Ni 电池的工作原理	(303)
6.3.2	金属氢化物(MH)	(306)

6.3.3	贮氢合金负极材料	(333)
6.3.4	贮氢合金的制造技术	(367)
6.3.5	贮氢合金的发展	(377)
6.3.6	贮氢合金电极的制造	(379)
6.3.7	MH-Ni 电池的结构和制造工艺	(381)
6.3.8	MH-Ni 电池的性能	(385)
6.3.9	MH-Ni 动力电池及其应用	(398)
6.3.10	MH-Ni 电池的使用和维护	(413)
6.3.11	MH-Ni 电池的发展前景	(417)
第7章	锂电池	(418)
7.1	概 述	(418)
7.1.1	锂电池的特性	(418)
7.1.2	锂电池命名方法(GB10077 标准)	(421)
7.1.3	锂电池分类	(423)
7.2	锂电池的工作原理	(427)
7.3	锂电池的组成	(427)
7.3.1	锂负极	(427)
7.3.2	正极物质	(429)
7.3.3	电解液	(429)
7.4	锂有机电解质电池	(429)
7.4.1	Li-MnO ₂ 电池	(431)
7.4.2	Li-SO ₂ 电池	(436)
7.4.3	Li-(CF _x) _n 电池	(439)
7.5	锂无机电解质电池	(441)
7.5.1	Li-SOCl ₂ 电池的组成和结构	(442)
7.5.2	Li-SOCl ₂ 电池的性能	(442)

第 8 章 锂离子电池	(446)
8.1 概 述	(446)
8.2 锂离子电池的化学原理	(448)
8.2.1 锂离子电池的工作原理	(448)
8.2.2 锂离子电池电压	(449)
8.3 锂离子电池材料	(453)
8.3.1 正极材料	(453)
8.3.2 多元复合正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$...	(463)
8.3.3 新型正极材料 LiFePO_4 (磷酸亚铁锂)	(474)
8.3.4 碳负极材料	(489)
8.3.5 锂离子电池电解液	(493)
8.3.6 隔膜	(502)
8.4 锂离子电池的结构和制造工艺	(504)
8.4.1 正极活性物质制造	(505)
8.4.2 碳负极材料的制造	(508)
8.4.3 正、负极制造	(508)
8.4.4 组装	(508)
8.5 锂离子聚合物电池	(509)
8.5.1 锂离子聚合物电池特性	(509)
8.5.2 聚合物电解质	(510)
8.5.3 锂离子聚合物电池制造工艺	(511)
8.6 锂离子电池的性能	(511)
8.7 锂离子电池的应用前景	(514)
8.7.1 电池成本	(514)
8.7.2 电动汽车用锂离子电池	(515)

第 9 章 激活电池	(517)
9.1 热激活电池	(517)
9.1.1 热激活电池的特性和用途	(517)
9.1.2 热电池的工作原理	(518)
9.1.3 热电池的结构和激活方法	(518)
9.1.4 热电池的制造工艺	(520)
9.1.5 锂系热电池	(523)
9.2 水激活电池	(525)
9.2.1 概述	(525)
9.2.2 水激活电池的工作原理	(526)
9.2.3 水激活电池的制造	(527)
第 10 章 固体电解质电池	(530)
10.1 概 述	(530)
10.2 固体电解质的导电机理与一般特征	(531)
10.3 生成型电池	(540)
10.4 浓差电池	(543)
10.4.1 测氧浓差电池	(544)
10.4.2 测氧浓差电池热力学和动力学	(546)
10.4.3 测氧浓差电池的电子导电与渗氧	(551)
10.4.4 电子导电对电动势测定的影响	(553)
10.4.5 氧化锆固体电解质的特性和电极结构	(554)
10.4.6 氧化锆固体电解质定氧技术在钢铁工业中的 应用	(555)
10.5 锂-碘电池	(558)
10.5.1 电化学反应生成 LiI 层的固体电解质电池	(558)