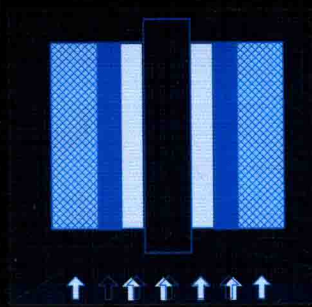
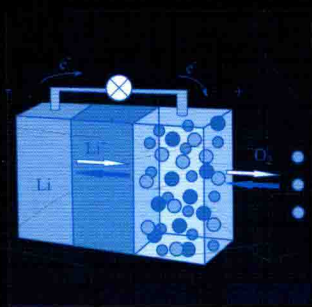
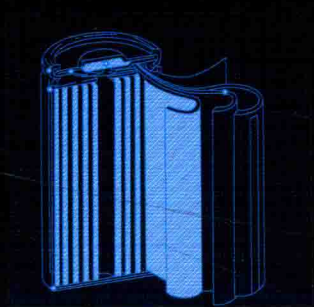


化学电源技术

HUAXUE DIANYUAN
JISHU

蔡克迪 郎笑石 王广进 编



化学工业出版社

化学电源技术

HUAXUE DIANYUAN
JISHU

蔡克迪 郎笑石 王广进 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书针对化学电源的共性,从铅酸蓄电池、锂离子电池、二甲醚燃料电池、超级电容器、锂空气电池、铝空气电池等内容出发,介绍了各种化学电源的工作原理、分类、特点、分析手段以及关键材料的研究进展。对化学电源的理论、技术和测试做了较为详尽的论述。

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。

图书在版编目(CIP)数据

化学电源技术/蔡克迪,郎笑石,王广进编. —北京:
化学工业出版社, 2016. 7
ISBN 978-7-122-27059-7

I. ①化… II. ①蔡…②郎…③王… III. ①化学电
源 IV. ①TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 102398 号

责任编辑:曾照华
责任校对:边涛

文字编辑:李玥
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)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张10 字数170千字 2016年5月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 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

化学电源是一种能将化学能直接转变成电能的装置，它通过化学反应，消耗某种化学物质，输出电能。它在国民经济、科学技术、军事和日常生活方面均获得广泛应用，是人类赖以生存和社会发展的重要物质基础，是国民经济发展的命脉。近年来，由于化石燃料资源短缺和环境污染日趋严重，各国对新型化学电源的研究越来越重视。

在各种化学电源中，燃料电池具有能量转换效率高、污染小、燃料多样化、噪声低、可靠性高及便于维护等优点，是公认的高效、清洁的发电技术。锂离子电池是一种传统的二次电池，它主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。在充、放电过程中，锂离子在两个电极之间往返嵌入和脱嵌：充电时，锂离子从正极脱嵌，经过电解质嵌入负极，负极处于富锂状态；放电时则相反。电池一般采用含有锂元素的材料作为电极，是现代高性能电池的代表。而铅酸蓄电池是可以反复使用、放电后可以充电使活性物质复原、以便重新放电的二次电池。其广泛用于汽车、发电站、火箭等领域。超级电容器是一种新型能量储存装置，与传统二次电池相比，它具有使用寿命长、充电时间短、功率密度大、工作温度范围宽等优势，是一种能源节约型和环境友好型电子器件。

目前现有电源技术中，用金属作阳极、空气作阴极的金属空气电池发展迅速，其中铝空气电池以高纯度铝为负极、氧为正极，以氢氧化钾或氢氧化钠水溶液为电解液。铝摄取空气中的氧，在电池放电时产生化学反应，铝和氧作用转化为氧化铝。有别于常规的金属空气电池体系，锂空气电池是一种全新的金属空气电池，相对于使用水系和类水系电解液的传统空气电池而言，使用有机系电解液或全固态电解质可以获得更高的额定电压（理论值是 $2.9 \sim 3.1 \text{ V}$ ），同时锂空气电池的能量密度也远高于其他金属空气电池，氧气在多孔空气电极表面还原成 O^{2-} 或 O_2^{2-} ，接着与电解液中的 Li^+ 结合生成产物 Li_2O 或 Li_2O_2 。由于两者均不溶解在非水电解液中，因此放电产物只能在有氧负离子或过氧负离子的空气电极上沉积，在阳极过量的情况下，放电的终止是由于放电产物堵塞空气电极孔道所致。按照工作原理的化学反应计算，电池开路电压为 2.9 V ，理论能量密度为 $5200 \text{ W} \cdot \text{h} \cdot \text{kg}^{-1}$ ，高出现有电池体系 $1 \sim 2$ 个数量级，在军用

和民用的高能量密度领域中具有重要的应用前景。

化学电源的研究方兴未艾，各种新型化学电源技术也如雨后春笋般不断出现，关于化学电源的研究也得到了国内外研究者的重视并取得了长足的发展，希望本书的一家之言可以起到抛砖引玉之效，为化学电源技术的发展尽绵薄之力。

本书共分6章，第1章由郎笑石撰写，第2章由王广进撰写，第3章至第6章由蔡克迪撰写，全书由蔡克迪负责统稿和定稿。

由于作者水平和经验有限，书中难免有不妥之处，诚请读者批评指正。

编者

2016年3月

I 目录 I

CONTENTS

第 1 章 铅酸蓄电池	001
1.1 铅酸蓄电池概述	001
1.2 铅酸蓄电池工作原理及其组成	003
1.2.1 铅酸蓄电池组成及成流反应	003
1.2.2 铅酸蓄电池正极	004
1.2.3 铅酸蓄电池负极	004
1.2.4 铅酸蓄电池电解液和隔膜	004
1.3 铅碳 (Pb-C) 超级电池	005
1.3.1 Pb-C 电池负极	006
1.3.2 Pb-C 电池发展与展望	010
1.4 双极性铅酸蓄电池	011
1.4.1 双极性铅酸蓄电池概述	011
1.4.2 双极性铅酸蓄电池工作原理	014
1.4.3 双极性铅酸蓄电池研究现状	015
1.5 铅酸蓄电池其他方面研究	023
1.5.1 其他活性物质添加剂研究	023
1.5.2 电极结构对铅酸蓄电池性能的影响	026
1.6 铅酸蓄电池的商业生产过程	027
参考文献	029
第 2 章 锂离子电池	036
2.1 锂离子电池概论	036
2.1.1 锂离子电池发展史	036
2.1.2 锂离子电池工作原理	037
2.1.3 锂离子电池组成结构	038
2.1.4 锂离子电池特点及应用	039
2.2 正极材料	039
2.2.1 正极材料基本要求	039
2.2.2 正极材料分类	040
2.2.3 正极材料研究新方向	043

2.2.4	正极材料制备方法	044
2.3	负极材料	045
2.3.1	负极材料基本要求	045
2.3.2	负极材料分类	046
2.4	隔膜	049
2.4.1	隔膜基本要求	049
2.4.2	隔膜分类	049
2.4.3	隔膜制造技术	051
2.5	电解液	053
2.5.1	电解液基本要求	053
2.5.2	电解液组成	053
2.5.3	高电压电解液的研究	055
2.6	电池工艺	058
2.6.1	锂离子电池型号分类	058
2.6.2	生产工艺流程	058
2.6.3	电池安全措施	059
	参考文献	059
第3章	二甲醚燃料电池	064
3.1	引言	064
3.2	直接二甲醚燃料电池概述	065
3.2.1	二甲醚物理化学性质	065
3.2.2	二甲醚在燃料电池中的应用	066
3.2.3	直接二甲醚燃料电池工作原理	066
3.2.4	直接二甲醚燃料电池热力学基础	067
3.2.5	直接二甲醚燃料电池优势与不足	067
3.2.6	直接二甲醚燃料电池应用前景	068
3.3	直接二甲醚燃料电池研究	069
3.3.1	二甲醚电氧化机理研究	069
3.3.2	二甲醚电催化剂研究	071
3.3.3	直接二甲醚燃料电池性能研究	072
3.4	膜电极组成	074
3.4.1	电催化剂	075

3.4.2 质子交换膜	076
3.4.3 催化层	077
3.4.4 扩散层	077
3.5 电池组研究	078
参考文献	080
第4章 超级电容器	092
4.1 引言	092
4.2 超级电容器工作原理及分类	093
4.2.1 双电层电容器	093
4.2.2 法拉第准电容器	094
4.2.3 不对称超级电容器	095
4.3 超级电容器电极	096
4.3.1 碳基电极	097
4.3.2 金属氧化物	103
4.3.3 导电聚合物	106
4.3.4 不对称电容器电极	107
4.4 电极材料发展趋势	112
参考文献	112
第5章 锂空气电池	118
5.1 研究背景	118
5.2 锂空气电池工作原理	119
5.3 锂空气电池研究现状	120
5.3.1 锂空气电池阴极	120
5.3.2 锂空气电池阴极催化剂	125
5.3.3 锂空气电池电解质	129
5.3.4 锂空气电池阳极	130
参考文献	131
第6章 铝空气电池	136
6.1 引言	136
6.2 铝空气电池工作原理	137
6.3 铝空气电池的研究	138
6.3.1 铝空气电池发展史	138

6.3.2 阳极研究	138
6.3.3 电解液研究	143
6.3.4 阴极研究	146
参考文献	147

第 1 章

铅酸蓄电池

1.1 铅酸蓄电池概述

科技的迅猛发展，给人类的生活带来很多便捷。但与此同时带来的是化石原料储备的大量减少以及温室气体的大量排放，对环境造成极大的破坏^[1]。发展新能源建设，成为我国乃至全世界关注的焦点。在新能源产业中，储能装置系统得到人们的广泛关注。美国总统奥巴马，宣布拨款 24 亿美元用于新能源建设，在这其中有超过一半的资金用于电源系统的开发与研制^[2]。目前，研究较多的储能装置主要包括：铅酸蓄电池、锂电池（包括锂离子电池和锂-空气电池）、燃料电池、太阳能电池以及超级电容器^[3]。

在储能装置中，铅酸蓄电池的应用领域十分广泛，小到汽车打火装置、小型家用储能装置，大到电厂使用的大型储能设备等^[4~6]。铅酸蓄电池尤其是阀控式铅酸蓄电池的广泛应用，主要归功于其具有成本低、寿命长、安全性能好等特点^[7]，且废旧电池的回收利用率高达 95% 以上。随着研究的不断深入，铅酸蓄电池将向着更大的容量、更好的倍率性能以及更长的循环寿命的方向发展，使其在更多领域得到更广泛的应用^[8]。

铅酸蓄电池具有很长的发展历史。从 1859 年法国科学家 Gaston Planté 发明了铅酸蓄电池至今，已经历了一百多年的历史。而作为其改进产品的阀控式铅酸蓄电池（VRLA）也有几十年的历史^[9]。图 1-1 为 Gaston Planté 发明的铅酸蓄电池。

图 1-1 中的铅酸蓄电池是世界上第一款商业化应用的可充电电池^[10]，由于铅的价格相对较低，且所用到的电解液是化工业非常常见的硫酸溶液，因此铅

酸蓄电池的成本相对较低，再加上其可以反复充放电以及安全性好等特点，使铅酸蓄电池迅速占领电池市场，成为当时最常用的电能储能装置^[11]。

但最初铅酸蓄电池都是开口式的富液式电池，使得电池的放置有一定局限性。而且由于是敞开体系，电解液需要经常进行加水、加酸来维持电池的正常工作。为了使这个问题得到解决，1957 年德国 Sonnenschein 公司对电解液进行了改进，将流动的液体电解液改装成为不移动的胶体电解液；1971 年美国 Gates 公司对铅酸蓄电池的隔板进行了改装，发明了吸液式超细玻璃棉，使铅酸蓄电池的密封问题得到了有效解决。

为了提高铅酸蓄电池的安全性，在上述基础上又发明了阀控式铅酸蓄电池。所谓阀控式铅酸蓄电池（VRLA），就是在铅酸蓄电池上安装一个阀，这可以使电池工作过程中产生的气体在安全范围内顺利地排出，避免电池内部压力超过允许的限度，继而发生安全事故^[12]。VRLA 电池的结构如图 1-2 所示。

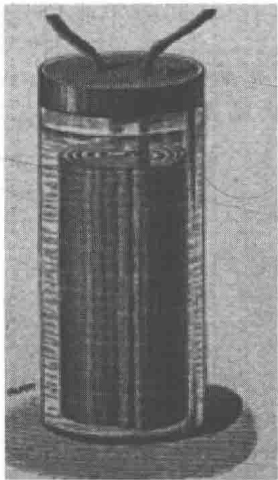


图 1-1 法国科学家 Gaston Planté 发明的铅酸蓄电池

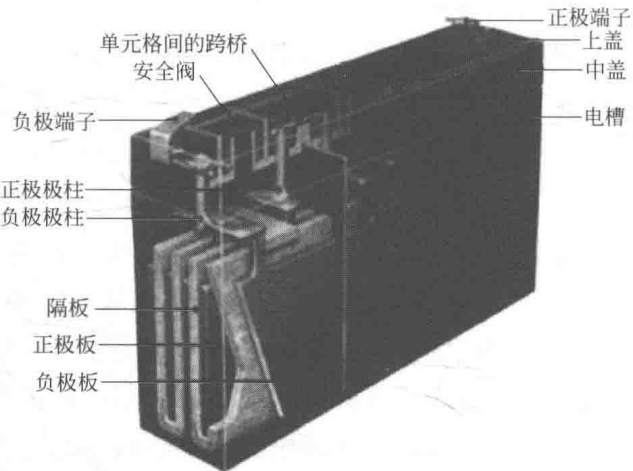


图 1-2 VRLA 电池的结构

随着锂离子电池、燃料电池等新型储能装置的出现，铅酸蓄电池的发展一度受到了威胁。但随着一些新型铅酸蓄电池（如 Pb-C 超级电池、双极性电池等）的出现，铅酸蓄电池的优点又重新显现出来。相信不久的将来，铅酸蓄电池定会在电动汽车的研发过程中发挥重要的作用。

1.2 铅酸蓄电池工作原理及其组成

1.2.1 铅酸蓄电池组成及成流反应

和其他电池一样，铅酸蓄电池主要由三部分组成，即活性物质（这里包括正极活性物质和负极活性物质）、电解液及隔板。铅酸蓄电池的组成相对比较简单，正极主要为 PbO_2 而负极主要为 Pb ，电解液为硫酸溶液，而隔板目前市场上大多采用吸液式超细玻璃棉（AGM）材料。使用吸液式超细玻璃棉作为隔板的好处在于，电解液可以被有效地吸附在材料内部，使电池内部没有流动的电解液。另外，超细玻璃棉的多孔结构为正极材料充电时析出的氧气，提供到负极复合的通道，使得氧的复合循环能够进行，有利于铅酸蓄电池的密封，保证电池的使用寿命。典型的铅酸蓄电池结构如图 1-3 所示。

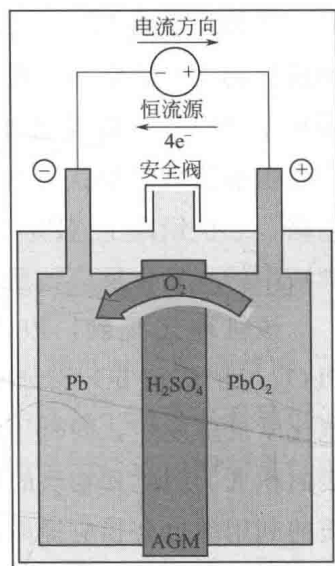
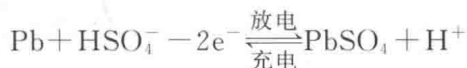


图 1-3 阀控式铅酸蓄电池的结构

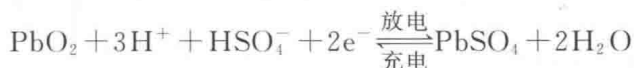
铅酸蓄电池的充放电机理，目前普遍公认的是 Glandstone 和 Tribe 提出的“双极硫酸盐化”理论。

该理论认为，铅酸蓄电池在放电过程中，正极的 PbO_2 和负极金属 Pb 都与电解液中的硫酸发生反应生成 PbSO_4 ；而充电过程正好相反， PbSO_4 在正极被氧化成 PbO_2 ，在负极被还原成金属 Pb 。铅酸蓄电池的成流反应方程式如下。

负极反应：



正极反应：



成流反应：



人们对铅酸蓄电池机理的研究已有一百多年的历史了，铅酸蓄电池是目前技术最为成熟的二次电池^[13]，它已成为电动自行车主要的动力来源。

1.2.2 铅酸蓄电池正极

国内外很多学者,对铅酸蓄电池正极的反应机理进行了较为系统的研究。目前,比较常用的机理是胶体结构机理、液相生成机理以及固相生成机理^[14]。在这三个机理当中,最被认可的是液相生成机理。

该机理认为 PbO_2 在电化学反应过程中是以 Pb^{2+} 作为粒子从而进行氧化还原反应的。在放电的过程中, PbO_2 晶体接受来自外电路的两个电子后,四价铅离子 (Pb^{4+}) 被还原为二价铅离子 (Pb^{2+}), Pb^{2+} 又与溶液中的 SO_4^{2-} 反应产生硫酸铅后沉积在电极表面。与其相反,充电过程中 Pb^{2+} 将电子传递给外电路,二价铅离子 (Pb^{2+}) 被氧化为四价铅离子 (Pb^{4+}),四价铅离子又与电解液中的水发生反应,重新生成了 PbO_2 。

该机理还提到, PbO_2 有两种结晶状态,一种为 $\alpha\text{-PbO}_2$,另一种为 $\beta\text{-PbO}_2$ 。由于 $\beta\text{-PbO}_2$ 相对比较稳定,因此在正极 PbO_2 的充放电过程中,不仅有电化学反应发生,同时还伴随着 $\alpha\text{-PbO}_2$ 向 $\beta\text{-PbO}_2$ 的转变。由于 $\beta\text{-PbO}_2$ 的真实表面积大,因此其物质的利用率相对较高,随着晶体类型的转变,正极活性物质的利用率也会相应提高,容量也会相应增加^[15,16]。

1.2.3 铅酸蓄电池负极

对铅酸蓄电池负极反应机理的研究,目前普遍采用的是溶解沉淀机理。该机理认为,在放电过程中,负极金属铅将两个电子传递给外电路,此时 Pb 被氧化为 Pb^{2+} , Pb^{2+} 溶解于溶液中,与电解液中的 SO_4^{2-} 反应生成硫酸铅。当反应进行到一定程度后,硫酸铅沉积到电极表面。充电过程中,硫酸铅在电极表面溶解为 Pb^{2+} , Pb^{2+} 接受外电路传递来的两个电子后,被还原为金属铅,并沉积于电极表面。

溶解沉淀机理为铅酸蓄电池负极的电化学反应过程提供了利用依据,为以后铅酸蓄电池负极的研究以及 Pb-C 超级电池的产生提供了重要的理论基础。

1.2.4 铅酸蓄电池电解液和隔膜

从铅酸蓄电池的原理可知,铅酸蓄电池的电解液为硫酸溶液。对于硫酸溶液而言,它既为离子传导提供介质,又参与铅酸蓄电池的成流反应。电解液的浓度以及在活性物质中的扩散快慢会直接影响活性物质的利用率、倍率性能及循环寿命,因此电解液也会对电池的性能产生影响。涂膏式铅酸蓄电池的活性

物质的孔隙率可以达到 50% 以上, 这样电解液更加容易扩散到活性物质内部, 有利于活性物质发生电化学反应。而在硫酸溶液中加入硫酸钠或硫酸钾作为辅助电解质, 可以增加离子在硫酸溶液中的扩散速度, 提高电池的倍率性能。而通过之前的研究可知, 在硫酸溶液中加入一定量的磷酸, 可以有效抑制电池的自放电, 提高电池的性能。

在铅酸蓄电池的发展过程中, 隔膜的发展起到至关重要的作用。早先的铅酸蓄电池为富液式电池, 电池的正负极基板浸泡在硫酸溶液中。这样的电池的放置需要严格控制以避免硫酸溶液流出, 而且充电过程中氢气和氧气的析出带出大量的硫酸分子, 造成用电器的腐蚀。

而 AGM 隔膜(超吸收玻璃棉)的出现, 将富液式铅酸蓄电池改装成贫液式, 硫酸溶液可以吸附在隔膜中, 限制了硫酸溶液的流动。且由于超吸收玻璃棉的多孔结构, 使正极析出的氧气可以通过隔膜在负极实现复合, 从而抑制氧气的析出。图 1-4 为铅酸蓄电池氧循环原理。

从图 1-4 中可以知道, 由于过充电, 电解液会发生分解。在正极一侧会有一部分氧气析出, 析出的氧气通过隔膜扩散到负极与金属铅发生反应, 金属铅被氧化生成一氧化铅, 一氧化铅又与硫酸反应生成硫酸铅, 硫酸铅再经过充电生成金属铅。经过这一循环过程, 氧气重新回到电池的体系中。在氧气复合的过程中, 负极生成硫酸铅使负极的过充电现象得到抑制, 负极的析氢反应也会减弱, 从而减少了副反应的发生。

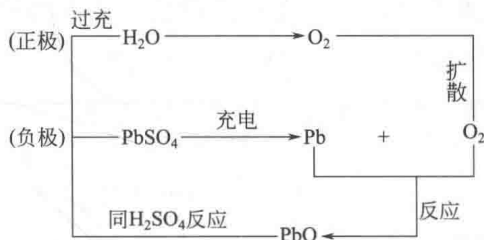


图 1-4 铅酸蓄电池氧循环原理

1.3 铅碳 (Pb-C) 超级电池

电动汽车的迅猛发展使储能材料的研究进入了蓬勃发展阶段, 大倍率储能材料开始越来越得到人们的关注^[17]。但目前的铅酸蓄电池还不能满足长时间、大倍率的放电, 这主要是因为铅酸蓄电池在长时间、大倍率的放电条件下, 铅酸蓄电池负极很容易发生不可逆硫酸盐化, 使得铅酸蓄电池的容量大幅度减少, 循环寿命降低。因此, 需要对目前的铅酸蓄电池, 特别是负极材料进行改进。而目前研究比较广泛的是将 Pb 负极与 C 进行复合, 原理主要是将不对称电容器与铅酸蓄电池相结合, 使其兼具两种储能装置的性能。从而提高铅酸蓄

电池的倍率性能,使铅酸蓄电池在混合电动车上的应用成为可能。由于这种电池可以使铅酸蓄电池的性能大为改观,因此被人们成为“超级电池”,其具体的结构如图 1-5 所示。

从图 1-5 中可以看出, Pb-C 超级电池的负极是碳极板与铅负极并联到一起的一体式电极。在这里,碳负极板起到了超级电容器的作用,为 Pb-C 超级电池提供脉冲动力;而铅负极为普通铅酸蓄电池的负极,其作用是为整个电池提供能量。这种 Pb-C 超级电池将普通铅酸蓄电池的性能进行了改良,从而使铅酸蓄电池可以应对多种复杂的使用条件。

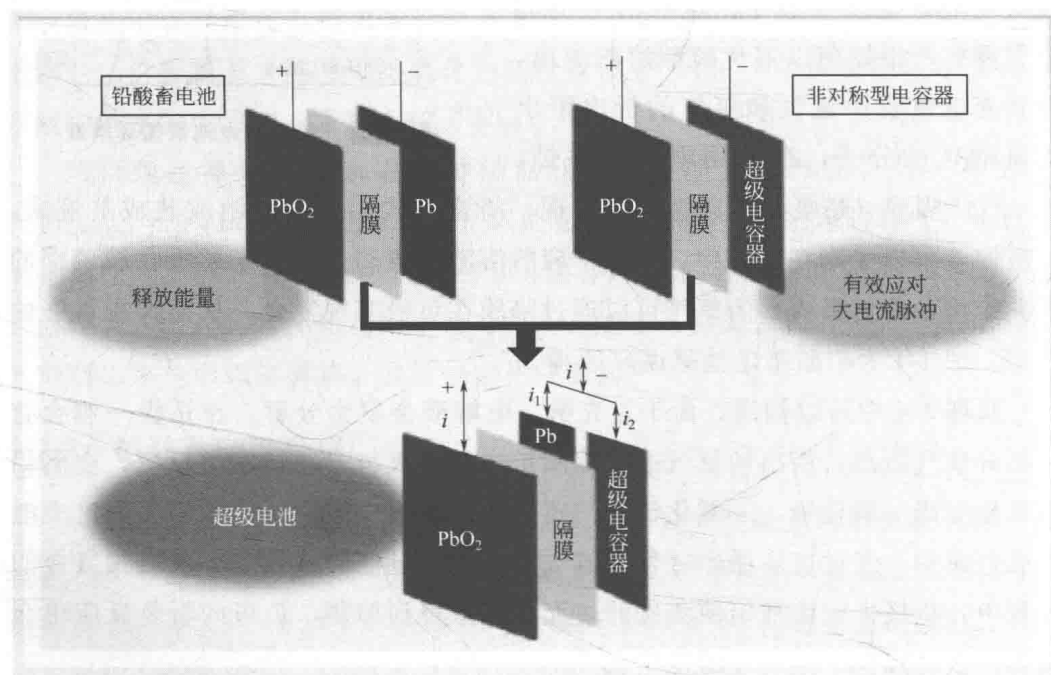


图 1-5 Pb-C 超级电池的结构

由于不对称电容器的引用,使得铅酸蓄电池既具有电池的特性又具有电容器的快速充放电特性。在大倍率充放电过程中, Pb-C 超级电池中的碳负极板可以在充放电过程中分担铅负极上的一部分电流。因此,在大电流放电的过程中,可以有效地抑制铅负极发生硫酸盐化而且还会有效地抑制铅负极板上氢气的析出,从而增加电池容量,提高电池的使用寿命^[18]。

1.3.1 Pb-C 电池负极

与传统铅酸蓄电池相比, Pb-C 电池的正极仍为普通铅酸蓄电池的正极,而负极则是传统铅酸蓄电池负极与碳基超级电容器的结合。Pb-C 电池的不同

点就在于其中的负极,因此负极的研究成为重点。

Pb-C 电池的发展经历了两个主要的阶段。第一个阶段是将铅负极板与碳基板并联,组成内并式 Pb-C 电池,这种电池被称为超级电池 (Ultra Battery)。第二个阶段是将碳材料直接添加到负极铅膏中,碳材料在负极活性物质中既起到电容的作用,又起到去极化的作用。碳材料的加入也可以增加活性物质的表面积,抑制不可逆硫酸盐化的发生,提高高倍率部分荷电状态 (HRPSoc) 下电池的循环寿命,这种电池被称为内混式 Pb-C 电池。

1.3.1.1 内并式 Pb-C 超级电池的碳负极研究

内并式 Pb-C 超级电池在碳负极需要具有较高的电容值并且能跟铅酸蓄电池的工作电位相匹配。Tashima 等人^[19]对碳负极板的导电剂进行了研究,他们用一种名为科琴炭黑 (Ketjen black) 的导电剂代替传统的乙炔黑导电剂,加入到碳负极板中。实验中发现,这种导电剂具有更好的导电效果而且碳负极板的电容量也相比于加入乙炔黑有所提高。在 $-20 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, Ketjen black 导电剂都具有很好的导电效果。Huang 等人^[20]将蔗糖在 800°C 的高温下碳化,得到以蔗糖为前驱体的活性炭材料。实验发现,以蔗糖为前驱体的活性炭作为电化学电容器的碳材料,具有更高的电容值以及更好的充放电性能,使其与铅酸蓄电池能更好地配合。而且由于其前驱体为蔗糖,因此所得到的碳材料不含有重金属元素,对环境没有污染。杨绍斌等人^[21]将膨胀石墨加入到碳负极当中,并用无水乙醇进行和膏,发现由于其加入的膨胀石墨具有优异的导电性和高的表面积,因此加入导电剂的同时,碳负极板的比表面积没有明显的下降,因此其电容值相对较高。但由于膨胀石墨的价格比较高而且其工艺还不是很成熟,膨胀石墨并没有得到广泛的应用。Lota 等人^[22]将市场上销售的活性炭与 KOH 进行混合,在惰性气体保护下,在 850°C 下对其进行烧结,得到了 KOH 改性后的活性炭。实验中发现,经过 KOH 改性后,活性炭的孔隙率有所提高,而且孔径明显增大。这些都会使活性炭的比表面积增大,电容器的电容值有所增加且能量密度也得到了提高。Chen 等人^[23]将碳纳米管在高温下进行烧结后,作为碳负极板的活性物质,探讨了其电容性质。对其进行电化学测试发现,其电容值达到了 160F/g 且相比于其他碳材料其具有更高的工作电位。

上述的研究主要是为了使电容器的电容值得到提高,而 Pb-C 超级电池需要将碳负极板与铅酸蓄电池进行结合。铅酸蓄电池的工作电压在 2V 左右,而并联的碳负极板在这样的电压下会有析氢反应发生。析氢反应会对电池的性能

产生影响,因此需要对碳负极板的析氢问题进行研究。但是目前关于该问题的研究相对比较少,主要集中在活性炭中加入一些高析氢过电位金属元素氧化物,例如氧化铟、氧化铈、氧化铋等。也有人对碳材料进行了改性,将高析氢过电位金属元素化合物负载在碳材料上,使其成为一种复合材料,这样也可对析氢反应起到一定的抑制作用。

目前,还有人对电容器的其他组成进行了探讨。王会勤等人^[24]对碳极板中的胶黏剂进行了研究。研究发现,聚乙烯醇(PVA)和聚四氟乙烯(PTFE)乳液混合胶黏剂的性质最好,且在碳极板中,胶黏剂既可以保持碳极板中活性物质的稳定,又不会对碳极板的性能产生影响。

为了使电容器具有更高的电容量、更好的充放电性质,需要性能优良的电极材料、成熟的制作工艺以及电容器中各组成部分能够更好地结合在一起,使其各组成部分发挥更好的作用。

1.3.1.2 内混式 Pb-C 超级电池的碳负极研究

通过对内并式 Pb-C 超级电池的研究可以知道,“超级电池”可以有效提高电池的大电流放电性能,使得铅酸蓄电池可以在混合电动车上得到应用。而这之后人们发现,如果将碳材料直接添加到负极铅膏中,铅酸蓄电池也具有优异的性质。人们就开始了对内混式 Pb-C 电池的研究,并取得了一定的进展。

最早将碳材料加入到铅酸蓄电池活性物质当中的是 1987 年日本的一些研究人员,他们将 0.1%~2% 的石墨添加到负极活性物质当中,经过实验他们发现,加入碳材料的铅酸蓄电池其放电容量有了显著的增加而且循环寿命也得到了提高。后来研究发现,碳材料直接加入到铅酸蓄电池负极铅膏中不仅可以使得 Pb-C 超级电池具有电容的特性而且还可以抑制铅负极硫酸盐化的发生。Pavlov^[25]认为,碳材料之所以可以改善铅负极板活性物质的导电性,主要原因是在部分荷电状态(HRPSoC)工作时,电极在放电过程中碳粒子可以提供导电的通道,促进电流的流通使得活性物质的导电性增强。Moseley 等人^[26]将碳材料添加到负极活性物质中,并对其导电性进行了考察。经研究发现加入碳材料的铅负极板的导电性有了明显的提高而且电池的循环寿命也得到了延长。

碳材料不仅可以增加负极活性物质的电导率,而且可以抑制大结构硫酸盐晶体的形成。Calabek 等人^[27]将经过多次循环后的加入碳材料的铅负极板进行了扫描电镜测试,如图 1-6 所示。从扫描电镜图中可以观察到,加入碳材料的铅负极板中几乎没有大尺寸的硫酸铅存在,说明碳材料对铅负极硫酸盐化起到了一定的抑制作用。在扫描电镜图中,他们还发现在碳负极板上硫酸铅的分布