

先进电池

——电化学电源导论

(第2版)

Modern Batteries

——An introduction to electrochemical power sources

(Second Edition)

COLIN A. VINCENT & BRUNO SCROSATI

屠海令 吴伯荣 朱磊 译



冶金工业出版社

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

先进电池

——电化学电源导论

(第2版)

[英] Colin A. Vincent 著

[意] Bruno Scrosati

屠海令 吴伯荣 朱 磊 译

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2006

北京市版权局著作权合同登记号 图字: 01-2005-5520 号
Copyright © 1997, C. A. Vincent and B. Scrosati.
All rights reserved.

Colin A. Vincent 和 Bruno Scrosati 所撰写的《先进电池(第2版)》由 Elsevier 有限公司 (The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, OX5 1GB, England) 组织出版, 并授权北京有色金属研究总院组织翻译, 冶金工业出版社出版发行中文版。

图书在版编目(CIP)数据

先进电池: 电化学电源导论(第2版)/[英]文森特(Vincent, C. A.), [意]斯科罗沙廷(Scrosati, B.)著; 屠海令等译. —北京: 冶金工业出版社, 2006. 5

书名原文: Modern Batteries: An Introduction to Electrochemical Power Sources(Second Edition)

ISBN 7-5024-3831-9

I. 先… II. ①文… ②斯… ③屠… III. 电化学—化学电源 IV. TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 107043 号

出版人 曹胜利 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 刘小峰 美术编辑 李心

责任校对 王永欣 李文彦 责任印制 牛晓波

北京兴华印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2006 年 5 月第 1 版, 2006 年 5 月第 1 次印刷

850mm × 1168mm 1/32; 12 印张; 319 千字; 370 页; 1-2000 册

39.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010)64044283 传真: (010)64027893

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号(100711) 电话: (010)65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

译者的话

近年来，随着电子消费品、电动工具的普及使用以及电动车的发展，市场对电池的需求不断增长，为我国电池行业的科技进步和产业发展带来了新的契机。

北京有色金属研究总院是我国最早从事各类先进电池研究与开发的单位之一，在研发过程中，通过查阅相关电池文献专著，我们发现 C. Vincent 和 B. Scrosati 合著的“Modern Batteries”一书，系统介绍了多种电池体系的特征以及研究成果和发展趋势，具有较高的学术水平和较强的应用价值。翻译本书有助于我们加深对各类先进电池的理解，中译本的出版可为从事电池研发技术人员提供一本实用的参考书，同时本书对相关专业的师生也不失为一本有价值的教学参考书。

本书的翻译出版可以说是“好事多磨”，在与原书出版商联系版权事宜的过程中，由于外方人员变动，版权转让合同的签订延长了近一年的时间，直到 2005 年 6 月才通过冶金工业出版社正式签订了三方合同，至此中译本的出版工作方可顺利开展。

在此，我们要感谢对本书翻译出版给予帮助的众多朋友。北京有色金属研究总院的简旭宇女士、李志强先生参与了本书部分章节的翻译工作。我们还要感谢北京有色金属研究总院外事办的黄倬先生和肖芳女士，他们与外方积极联系，为得到版权授权做了大量工作，使得本书得以顺利出版。我们

特别感谢冶金工业出版社的编辑，他们对本书的大量细致工作，保证了本书的顺利出版。

诚然，由于译者水平所限，书中难免存在着诸多疏漏和不足之处，希望广大读者批评指正。

译者

2006年2月

第2版序言

自15年前为第1版作序以来，电池领域发生了巨大变化，其中一些进展已在意料之中，而有一些则不然。促使电池领域复兴和电池需求增长的最重要的因素是：微电子产品和使用具有高能量密度、良好的电荷保持力及其他电性能的二次电池的高档消费品的快速发展。所谓的“3Cs”（即移动电话、手提电脑和摄像机）是电池应用的典型。

就电池体系而言，这一时期最显著的商业化成就之一是镍氢电池，目前镍氢电池已广泛用于各类消费品，并正在对它用作动力（牵引）用电池进行评估。镉的消除（以及一次锌电池中汞的消除）被认为是对环保的一个非常重要的贡献。最近，可充电碱性锌电池工业化发展迅速，有望在今后10年内占领大部分现有一次电池市场。但是，最重要的进展是可充电锂电池领域。“锂离子电池”商品化已有6年，1997年的月产量约为1千万只。聚合物锂电池开发至工业化水平所花费的时间更长，预计它将在这个10年的末期成为市场的重要组成部分。同时，较传统的水溶液体系电池并没有停滞不前，密封和阀控铅酸电池（VRLA）的进展是有目共睹的。电池可充当电动车的能源，这早在预料之中，不过它实现的进程很缓慢。但是，在加利福尼亚及美国其他州的立法和大量投资，以及欧洲、日本的巨大投资，推进了动力电池的商业化。水溶液电池体系和先进电池体系正在不断地发展，而Zebra钠—氯化镍电池和许多锂基电池处于激烈竞争之中。

时光飞逝，岁月催人，我们怀着无比沉痛的心情获悉本书的合著者之一、我们亲密的朋友 Mario Lazzari 于1986年英年早逝。其他合作伙伴，如 Franco Bonino，已不能参与本版

的工作。但是令我们感到高兴的是，Kathryn Bullock (AT&T 贝尔实验室) 同意修订铅酸电池章节，而 Jim Sudworth (Beta 研究开发有限公司) 表示要重写高温体系相关章节。我们还邀请了另一位同事 Sid Megahed 博士帮助编著可充电碱性电池部分，但令人遗憾的是，他却也突然英年早逝。我们特别感谢碱性电池领域的老前辈 Technical University Gratz 的 Karl Kordesch 教授在该领域的慷慨相助，并对这部分内容提出了宝贵的建设性意见。与 1982 年一样，我们应再次感谢企业界、研究实验室的许多朋友在本书撰写过程中给予的帮助，同时感谢各电池公司慷慨为本书提供技术信息、照片和图片。最后，我们要感谢 Gladys MacArthur (St. Andrews 大学) 排版打印手稿并参与了全部工作。

我们的目的是为非专业人员提供一本简明全面的参考书。除了前两章，本书大部分经重新改写和编排以切主题。我们希望本书不仅对电化学专家，还对所有对于化学、材料和电气工程技术感兴趣的人，都有一定的参考价值。

于 St. Andrews
1997 年 3 月

第1版序言

电化学电源种类很多，包括从贮能低于 $0.1\text{W}\cdot\text{h}$ 的小型电池到 $10\text{MW}\cdot\text{h}$ 以上的规划负载水平电池组。所有这些体系都可利用自发的化学反应所放出的能量直接产生电能，且所有体系工作都依赖同样的基本物理过程。今天，商品电池的生产已有一个多世纪，但直到最近，电池工业的研究和开发还主要集中在对现有可靠电池体系（特别是工程设计和生产）的改进上。尽管如此，电化学和材料科学的最新进展已经为电性能及其他特性得到极大改善的全新电源的发展开辟了道路。

本书的目的是提供一本简明而全面的参考资料，适合那些具有化学和物理基本知识并且想要了解电池工作原理及这一新奇科技领域主要进展的读者阅读，希望读者在阅读本书时能感到有所收获且读起来有兴趣。本书中，我们一直在努力兼顾既介绍传统电池，又阐述有可能会带来商业价值的电池技术的进展。由于已有一些优秀专业教材详细描述了主要商业电池的发展进程，所以我们已经把重点放在讨论近年来的成果和发展趋势上。

因为本书是为那些非专业读者而编著的，所以在对各类有竞争性的电池体系从特征和性能方面进行全面比较之前，我们详细阐述了电池基本工艺理论背景知识。由于近来已经出版了许多有关论述燃料电池这个紧密相关领域的文献书籍，所以本书没有涉及燃料电池。我们主要就目前具有商业价值或理论意义的传统和新型一次电池和二次电池体系进行描述和讨论。在电动车成为主要交通工具，而电化学储能成为用于大规模负载水平的有力竞争体系之前，新型电源的研究在

短期内就可能带来关键技术的重大突破。我们希望本书的出版可以使电化学能源得到更广泛的应用，并让大家看到其良好的发展前景。

我们在此要感谢工业界及研究实验室的许多朋友，他们对本书的撰写给予了很多帮助。我们还要特别感谢审阅全稿的 J. Thompson 博士 (Royal Aircraft Establishment (MOD), Farnborough)，以及提供了很多宝贵意见的同事：P. Bruni 博士 (Superpila)、W. G. Bugden 博士 (British Rail)、Ing. G. Clerici 博士 (Magneti Marelli)、M. D. Ingram 博士 (University of Aberdeen)、R. Marassi 博士 (University of Camerino)、B. B. Owens 博士 (Medtronic) 和 B. Rivolta 博士 (Polytechnic of Milan)。我们也要感谢世界各地的电池公司为本书慷慨提供各种技术信息、照片和图表。最后，我们感谢 St. Andrews 大学的 Ann Hughes 女士所做的耐心细致排版校对打印手稿工作。

此外，我们还应该提及苏格兰—意大利的合作项目，正是这项合作促成了本书的编撰工作。该合作始于 1965 年，当时我们中的两人 (BS 和 CAV) (即 B. Scrosati 和 C. A. Vincent——译者注) 都在伊利诺斯大学的 H. A. Laitinen 实验室工作，后来当 10 年前的一合作研究项目启动时，米兰电极过程国家研究中心的研究人员也加入了进来。我们还要衷心感谢英国科学与工程研究委员会、意大利国家研究委员会、北大西洋公约组织以及英国国会提供了资金资助，而使得这一大胆合作得以持续多年。

于 St. Andrews
1982 年 6 月

目 录

1 绪论(Colin A. Vincent)	1
1.1 电化学电源	1
1.2 专业术语	2
1.3 电池发展的契机	3
1.4 常用电池类型及其用途	5
1.5 结论	17
2 基础理论(Colin A. Vincent)	19
2.1 引言	19
2.2 界面双电层和电势的形成	21
2.3 原电池(伽伐尼电池)热力学	25
2.4 电化学电池的电流	39
2.5 电池性能指标	60
3 一次水溶液电解质电池(Mario Lazzari & Colin A. Vincent)	69
3.1 引言	69
3.2 Leclanché 电池	70
3.3 氯化锌电池	88
3.4 碱锰电池	90
3.5 铝基和镁基 Leclanché 电池	95
3.6 Zn-HgO、Cd-HgO、Zn-Ag ₂ O 及相关体系电池	97
3.7 金属-空气电池	104
3.8 镁储备电池	110

4	一次锂电池 (Colin A. Vincent)	113
4.1	引言	113
4.2	电解质	116
4.3	一次电池中的锂阳极	120
4.4	阴极材料和锂一次电池	124
5	二次铅酸电池 (Kathryn R. Bullock & Colin A. Vincent)	151
5.1	引言	151
5.2	铅酸电池概述	151
5.3	正极	153
5.4	负极	157
5.5	电池构成	158
5.6	性能和应用	161
6	二次碱性电池 (Franco Bonino (部分) & Colin A. Vincent)	170
6.1	引言	170
6.2	镉—氧化镍电池	170
6.3	金属氢化物—氧化镍电池	185
6.4	Zn-MnO ₂ 电池	189
6.5	铁—氧化镍电池	196
6.6	锌—氧化镍电池	199
6.7	锌—氧化银及相关电池	202
7	可充电的锂电池 (Bruno Scrosati)	207
7.1	引言	207
7.2	负极	210
7.3	正极	216

7.4 电解质	227
7.5 有机溶剂基实用电池	231
7.6 聚合物基实用电池——锂聚合物电池(LPB)	241
7.7 塑性锂离子(PLI)电池	250
8 高温电池(J. L. Sudworth)	253
8.1 引言	253
8.2 负极	254
8.3 电解质	258
8.4 高温锂电池	263
8.5 高温钠电池	271
9 其他类型电池 (Bruno Scrosati)	286
9.1 固态电池	286
9.2 二次混合型电池	302
9.3 氧化还原电池	312
9.4 热电池	314
9.5 超级电容器	317
附 录	324
附录1 二次电池的工作模式与充电技术	324
附录2 小型电池及电池组的命名和标准化	329
附录3 废电池处理及回收利用	330
附录4 电学量纲、物理常数及单位换算	335
术 语	338
索 引	346
参考文献	362

1 绪 论

Colin A. Vincent

1.1 电化学电源

电化学电源（电池）是一种将化学能直接转化为电能的装置。电池有两种主要用途，第一种同时也是最重要的应用是作为便携式电源，从电子表中的纽扣式电池，到内燃发动机车辆中作为启动、照明、点火动力的铅酸电池，都属于此；第二种用途是可以将外部提供的电能储存起来，用于驱动电动汽车，作为应急电源，也可作为主供电系统的组成部分，起到满足瞬时峰值功率需求（负载水平）或连接可再生能源（如太阳能、潮汐能、风能）的作用，这种用途在今后的 20 年将很可能会变得越来越重要。

1800 年，意大利 Pavia 大学的自然哲学（物理学）伏打（Alessandro Volta）教授在给英国皇家协会的一封信中，第一次准确地描述了电化学电池，为如图 1.1 所示的一种原始伏打堆。伏打的重要发现，加深了人们对化学与物理的理解，立即引起各国科学家关注。然而，直到 19 世纪 30 年代，日益重要的电报系统的出现，才

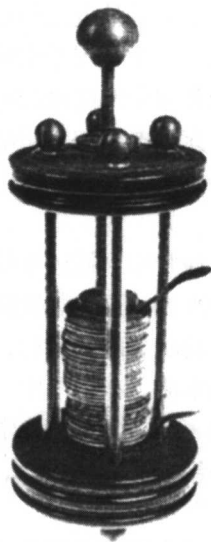


图 1.1 伏打堆

促进了可靠商业化电池的发展，这类电池可在电池电压不会过度损失的情况下持续提供电流。

第一个大电流电镀电池出现于 1840 年，此后的 20 年间电镀技术、电铸技术以及开发实用电动马达逐步广泛起来。19 世纪 70 年代，由于家庭、办公室及旅馆中电铃的使用，产生了一个更大的电池消费群。大约在爱迪生发明白炽灯 20 年之后的世纪之交，手电筒开始应用，当时仅美国的电池年产量就超过 200 万只。

从 1870 年开始，热机驱动的蒸汽直流发电机和电磁发电机的大规模引进，促进了世界范围工业和家庭对电源的使用，其影响直到一个世纪后的今天。虽然汽车工业的发展需求促进了二次电池领域的发展，但电池的可备用性是促进其发展的主要原因。

20 世纪 20 年代，家用收音机的出现进一步推动了商用电池的发展。过去的 30 年间，微电子设备的开发同样也促进了电池的发展。现在，据估计在发达国家电池的年人均产量为 8 ~ 15 只。

全球各种电池的市场销售总额现在已超过 1000 亿英镑，其中超过一半是用于车辆启动、照明、点火 (SLI) 动力及工业牵引和备用电源的铅酸电池，大约三分之一为一次电池，其余是碱性可充电电池和专用电池。

1.2 专业术语

通常用来概述电化学装置的术语中，人们对其有一些混淆。一般来说，这些装置随时间的推移将会发生变化，但仍然保持着其最初状态时的名称，换句话说，一些术语并不能清晰地定义装置的本质。在本书中，我们按习惯用法，“cell”和“battery”在描述一个封闭的电化学电源上是通用的。术语“battery”最初是指一组串联的“cell”，但是现在可被理解为单体“cell”或一组“cell”。

还有两个术语是“primary (一次性的)”和“secondary (二次性的)”电池，无法从字面理解其含义。所谓一次性体系就是

一旦电池放电至反应物被耗尽，其使用寿命随即终止的体系。而二次性体系的反应物被耗尽时可再次充电，即通以与放电方向相反的反向电流（充电）使自发的电化学反应逆向进行，故二次电池可被认为是电化学储能单元。需要注意的是，储存在二次电池中的能量是以化学能形式存在的，而不是像电容器中以电能的形式存在。另外，还有其他的一些术语来描述此体系，如：蓄电池（accumulator）（由 Davy 与术语“cell”和“circuit”一起提出）、储能电池（storage battery）、可充电式电池（rechargeable battery）等。

在储备电池被激活之前，其中一组分（通常是电解液）是与其他组分相分离的或保持非活化状态。由于此类蓄电池的自放电及其他化学过程被降至最低程度，它可作为恶劣条件下的长时间储能装置，所以可被应用于救生衣和救生筏的信号系统、导弹武器系统等。

在本书中我们不涉及燃料电池，燃料电池的正负极反应物通常为气体，它们可在电池体外储存起来，连续不断地供给电池。最近已出版了许多关于燃料电池的专著。在本书中所说的混合电池是指其中一种活性物质为气体，例如空气中的氧气。这里所提的“混合”与混合电动车的含义是不同的，混合电动车的“混合”是指电动车的动力源不止一种，本书将要对其做有关叙述。

文献中与电池相关的大量科技术语，常用的可参考术语表，描述电池性能的电参数参考 2.5 节和附录 4。

电化学电池的习惯表示法是将负极放在左边，正极放在右边。电池的命名也类似，如钠硫电池，就是用活性钠作为负极，硫作为正极。在一般命名规则之外还有三类较特殊的习惯用法：铅—氧化铅电池称为铅酸电池，镉—氧化镍电池称为镍镉电池，锌—二氧化锰电池称为 Leclanché 电池。

1.3 电池发展的契机

迄今为止，采用固态电极和液态电解液的常规电池，被证明

可满足大部分应用。传统的一次性体系已经很大程度上满足了便携式电装置的需求，例如锌锰电池和碱性锰电池。铅酸和镍镉充电电池的系统充当小型能源存储单元（例如应用于乡村地区、铁路和通讯系统等）和地面、空中及海上运输的辅助电源已经很长时间。多年来，电池工业的研究和发展一直致力于现有的体系，尤其在电池的工艺设计和装配方面。

然而在过去的 25 年间，这种情况变化较大。首先，半导体技术的发展已经使人们能生产出数量可观的大型集成电路产品（LSI、VLSI、ULSI），引起了电子工业的革命。微电子产品价格低廉，已被广泛应用于袖珍计算器、电子表等同类设备中。1990 年全世界电子表的产量为 4 亿块。大规模集成电路电子产品的发展需要小型电源的支持，这种小型电源与传统电池相比，要求单位体积可提供更高的能量和具有更优越的放电性能。

其次，20 世纪 60 年代末，工业发达国家不断增长的能源需求，世界原油供应的日益紧缩，促使人类研制新的电池系统来满足需要，这可能是更重要的因素。这就要求人类能更有效地利用剩余的矿物燃料资源，并逐步转向开发清洁可再生性替代能源。不连续能源（例如太阳能、风能和潮汐能）的利用和常规发电站的有效运行的关键，在于提供合适的能量储备系统。虽然能量储备方式有许多，例如泵水蓄电、压缩空气存储等，但电化学存储式的电池是大多数情况下的首选方式，而且易于运输，尺寸灵活，同时无噪声、无污染。在该应用中，电池要具有可承受高效率多次深度放电循环及无物质降解的能力。

由于大量石油被消耗在交通工具上，而这又是一种特别低效的利用能源方式，同时会引起城市地区的环境污染，所以用电池替代内燃发动机作为交通工具动力的可能性正在受到重视。目前许多国家正在研制开发这种用途的先进电池。用做电动车动力源的电池同时也是车辆载重的一部分，这就要求它要有高功率质量比和高循环性能。

1.4 常用电池类型及其用途

电池的总有效能量（通常以 $W \cdot h$ 表示）是衡量其能提供多少电能的尺度，同时与单元电池的尺寸直接相关。表 1.1 给出了常用的商品电池按电池尺寸分类的一种方法。电池能量的范围可扩展到 15 个能量级以上。在这些种类之中，较小的是一种总能量刚刚超过 $1 \times 10^{-6} W \cdot h$ 的 0.1cm^2 实验型电池，它采用的是 PbF_2 固态电解液。最小的商品纽扣式电池大约有 $100 \text{mW} \cdot h$ 的能量，而常用的“D 尺寸”圆柱形电池体积为 45cm^3 ，能量约为 $2 \sim 15 W \cdot h$ 。应用于电动工具和无线电设备的蓄电池一般可提供 $20 \sim 100 W \cdot h$ 的能量。重约 200t 的潜水艇所用铅酸电池的能量居电池能量范围之首，据估计可提供 $3 \text{MW} \cdot h$ 的能量，但目前 $40 \text{MW} \cdot h$ 的负载水平电池现也已研制成功。

表 1.1 基于尺寸的电池分类

种 类	能 量	用 途
小型电池	$100 \text{mW} \cdot h \sim 2 W \cdot h$	电子表，计算器，植入式医用装置
便携式装备用电池	$2 W \cdot h \sim 100 W \cdot h$	手电筒，玩具，电动工具，便携式收音机和电视机，手提电话，便携式摄像机，手提电脑
SLI 电池（启动、照明、点火）	$100 W \cdot h \sim 600 W \cdot h$	小型汽车，卡车，公共汽车，拖拉机，割草机
车辆驱动用电池	$20 \text{kW} \cdot h \sim 630 \text{kW} \cdot h$ ($3 \text{MW} \cdot h$)	升降叉车，液位浮标，火车机车头（潜水艇）
固定式电池	$250 W \cdot h \sim 5 \text{MW} \cdot h$	应急动力供应，局部能源储备，远程中继站
负载水平电池	$5 \text{MW} \cdot h \sim 100 \text{MW} \cdot h$	自运转储存，调峰，负载水平