

中国电池工业经营全书

中国电池工业协会主编



JIANGSU YUANHANG

江苏省宜兴远航集团



品质赢得信赖！

服务至上
追求卓越



江苏省宜兴远航集团地处沪、宁、杭三角中心的太湖之滨，数十年来，企业生产经多种合金产品，规模日益壮大。到2004年，集团拥有资产两亿多元，占地面积5万平方米，年销售额超过3亿元。

远航集团主要生产镍合金、镍铬银合金、高硅硅堆焊片、新型金属塑胶复合材料系列产品。产品广泛用于手机、笔记本电脑、电池、电子、电动工具、侦察通讯、仪器仪表、高档家用电器等高新技术信息行业，其中主要生产的精密镍合金带、箔及其冲压件、异型件等系列产品在国内外行业中，生产技术及产品质量都处于先进地位，达到了国际水平。年产各种规格的镍合金产品能力达到1000多吨，国内市场占有率达到80%。并与国际知名大公司、大企业建立了稳固的业务合作关系，生产规模近三年来连年翻番。目前，集团又投资近亿元建立一条设备技术在国际上处于领先地位的新的生产线，预计2006年年初投产后，企业生产经营规模将更上一个新的台阶。

远航合金，追求卓越，在技术上追求卓越，在品质上追求卓越，在服务上追求卓越，不断促进自身的发展，并且希望能够与各位合作伙伴共襄繁荣。

<http://www.yuan-hang.com>



二零一二年一月

航空工业出版社

中国电池工业经营全书

中国电池工业协会 主编

航空工业出版社

内 容 提 要

本书共分五部分,涉及了电池行业综述、电池的生产、电池市场分析、我国电池行业企业和相关政策法规五方面的内容,全书系统、全面地介绍了电池行业知识,并结合市场现状探讨了电池行业的发展方向及趋势。全书文字简练、内容丰富、条理清晰、通俗易懂,具有很强的技术性、实效性和实用性,可供电池从业人员阅读。

图书在版编目(CIP)数据

中国电池工业经营全书/中国电池工业协会主编.
北京:航空工业出版社,2006.1
ISBN 7-80183-699-5

I. 中... II. 中... III. 电池—电气工业—工业经济—中国 IV. F426.61

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 160039 号

中国电池工业经营全书

Zhongguo Dianchi Gongye Jingying Quanshu

航空工业出版社出版发行

(北京市安定门外小关东里 14 号 100029)

发行电话:010-64978486 010-64919539

廊坊市蓝菱印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经售

2006 年 1 月第 1 版

2006 年 1 月第 1 次印刷

开本:889×1194mm¹/16

印张:30.625

字数:882 千字

印数:1~3000 册

定价:390.00 元

目 录

一、电池行业综述	(1)
(一)电池及其分类	(1)
1. 按工作性质分类	(2)
2. 按电解质性质分类	(2)
3. 按活性物质保存方式分类	(2)
(二)电池工业发展概况	(2)
1. 锌锰电池	(3)
2. 铅酸蓄电池	(4)
3. 镍镉电池	(6)
4. 锂电池	(6)
5. 银锌电池	(7)
6. 其他电池	(8)
(三)电池工业在国民经济中的地位和作用	(9)
二、电池的生产	(10)
(一)概述	(10)
1. 电池行业经济运行的特点	(10)
2. 电池行业市场特征	(10)
3. 国内各种电池的生产情况	(10)
(二)产品	(11)
1. 原电池	(11)
2. 燃料电池	(49)
3. 质子交换膜燃料电池	(52)
4. 碱性燃料电池	(103)
5. 磷酸型燃料电池	(108)
6. 直接醇类燃料电池	(120)
7. 熔融碳酸盐燃料电池	(133)
8. 固体氧化物燃料电池	(145)
9. 蓄电池	(178)

三、电池市场分析	(278)
(一)电池销售	(278)
1. 我国电池行业销售现状	(278)
2. 销售渠道	(279)
3. 营销策略	(280)
(二)国内电池市场	(281)
1. 电池市场整体分析	(281)
2. 电池市场发展趋势	(281)
3. 电池原材料市场分析	(285)
(三)国际电池市场	(289)
1. 国际电池市场概况	(289)
2. 世界电池市场分析	(289)
3. 世界主要国家电池市场发展现状与趋势	(291)
(四)我国电池进出口概况	(293)
1. 我国电池进出口现状与发展趋势	(293)
2. 加入 WTO 后电池关税的变化	(294)
3. 贸易壁垒	(294)
(五)有关产品安全认证	(303)
1. 产品认证	(303)
2. 质量体系认证	(313)
四、我国电池行业企业	(321)
(一)我国电池企业发展现状	(321)
(二)企业发展战略	(322)
1. 什么是企业发展	(322)
2. 企业发展战略本质	(323)
3. 竞争战略与发展战略	(324)
4. 企业多元化战略	(325)
5. 如何设计企业发展战略	(329)
6. 国内企业面对激烈竞争必须学会应变	(330)
(三)电池行业重点企业介绍	(333)
1. 厦门三圈日化有限公司	(333)
2. 光宇国际集团科技有限公司	(333)
3. 江苏双登集团有限公司	(334)
4. 福建南平南孚电池有限公司	(334)
5. 深圳市比克电池有限公司	(334)

6. 天津力神电池股份有限公司	(335)
7. 金霸王(中国)有限公司	(335)
8. 上海白象天鹅电池有限公司	(335)
9. 浙江野马电池有限公司	(336)
10. 宁波豹王电池有限公司	(336)
11. 重庆电池总厂	(337)
12. 德赛能源科技有限公司	(337)
13. 常州达立电池有限公司	(338)
14. 云南999电池股份有限公司	(338)
15. 广州市虎头电池集团有限公司	(339)
16. 中银(宁波)电池有限公司	(339)
17. 比亚迪股份有限公司	(339)
(四)典型电池案例介绍	(340)
1. 3A 能源公司战略规划设计与实施案例	(340)
2. 中国电池企业胜诉美国337条款调查案	(345)
3. TCL 金能电池公关案例	(346)
4. 南孚电池集团网守服务器系统规划案例	(348)
(五)加入WTO对我国电池行业企业的影响	(352)
1. 基本现实	(352)
2. 面临的机遇	(353)
3. 挑战	(353)
4. 对策	(353)
五、政策法规	(355)
废电池污染防治技术政策	(355)
2001年开始限制含汞电池	(359)
对贯彻执行《关于限制电池产品汞含量的规定》解释说明的函	(360)
关于转发国家轻工业局《对贯彻执行<关于限制电池产品汞含量的规定>解释说明的函》及有关问题的通知	(361)
进出口电池产品汞含量检验监管办法	(362)
《当前优先发展的高技术产业化重点领域指南》——电池部分	(365)
应对入世企业亟需加强反倾销应诉意识	(366)
我国将修改反倾销等3大条例	(367)
关于组织实施可再生能源和新能源公告	(368)
中华人民共和国可再生能源法	(370)
中华人民共和国合同法	(374)
中华人民共和国商标法	(402)

中华人民共和国专利法	(409)
中华人民共和国反不正当竞争法.....	(416)
中华人民共和国仲裁法	(420)
中华人民共和国广告法	(426)
驰名商标认定和管理暂行规定(修正)	(431)
中华人民共和国企业法人登记管理条例	(433)
中华人民共和国企业法人登记管理条例施行细则.....	(438)
中华人民共和国消费者权益保护法	(448)
中华人民共和国产品质量法	(453)
中华人民共和国海关法	(460)
附录 I 中国电池行业部分企业.....	(470)
附录 II 2004 年中国名牌电池	(475)
附录 III 2004 年中国电池行业销售排名	(476)
附录 IV 2004 年电池制造业效益十佳企业	(478)
附录 V 中国电池工业“十一五”发展规划	(479)

一、电池行业综述

(一) 电池及其分类

电池是一种将其他形式能量直接转换成直流电能的装置。按照转换能量的形式可分为物理电池和化学电池两大类。

从 1800 年发明简易电池装置始，在这 200 多年人类文明发展过程中电池技术得到了突飞猛进的发展，电池的种类各种各样，已与人类的生活结下了不解之缘。电池的应用领域无处不在，大到航天飞行器，小到电动玩具，到处可见到电池的身影。可以说，电池技术的发展促进了人类科技的发展。

尽管电池的种类很多，但电池的基本组成是相似的。一般而言，电池由正负极、电解质、隔膜和外壳四个部分组成。正负极的作用是参与成流电极反应和导电。电解质的作用是保证两电极之间处于液相的离子能够导电，有时电解质中的离子或溶剂还参加电极反应或副反应。隔膜的作用是防止正负极因接触而短路。外壳主要是起容器的作用，有的电池如锌锰干电池，其负极本身既是容器又是活性物质。

电池的不同部分所起的作用不同，对相应材料的性能要求也不同。正负极和电解质是电池中最为关键的材料。

负极活性物质通常是还原电极电位较低的物质，如氢、锂、钠、镁、锌、镉、铅等，它们本身是还原剂，在参加成流电极反应中被氧化。正极活性物质通常是金属氧化物、硫化物以及一些无机盐，如 MnO_2 、 AgO 、 PbO_2 、 $NiOOH$ 、 HgO 、 TiS_2 、 $AgCl$ 、 Ag_2CrO_4 等，它们本身是氧化剂，在电极成流反应中被还原。电池之所以能将物质在化学反应时释放出来的化学能转变成电能，主要是依靠参加电极成流反应的两个电极的活性物质及其电解质溶液所构成的半电池体系的工作。由正负极活性物质组成的电极是电池最关键的部分，它决定着电池所能够输出能量的大小。选择电极(半电池)物质体系的一般原则是：构成电池后，电动势应尽可能高，即正极的还原电极电位要尽可能高，负极的还原电极电位要尽可能低；电化当量小，保证电池在放出同样电量时有较轻的质量；电化学活性高。由于粉状物质制成电极后有较大的比表面积，电极反应时的放电电流大，因此电极活性物质在条件许可时应该尽量粉末化；在电解质中要有较高的稳定性，其自溶速度应尽可能小；对环境无污染；活性物质制成的电极对电子导电的电阻小；来源丰富、价格便宜。一个电极物质体系要完全满足上述要求是很难的，实际工作中一般根据目的和需求，综合考虑，有所侧重。

电解质一般采用导电能力很强的酸、碱、盐的水溶液，同时兼顾电极材料在其中的稳定性。不同电池所用电解质不同，铅酸蓄电池的电解质采用硫酸水溶液，银锌电池采用氢氧化钾水溶液，锌锰干电池采用氯化铵与氯化锌的水溶液。当锂、镁等很活泼的金属作电池的负极时，不能采用水溶液，而应该采用有机溶剂，如锂-二氧化锰电池的电解质溶液是 $LiClO_4$ 溶于碳酸丙烯酯和乙二醇二甲醚构成的混合有机溶剂中得到的溶液。

电池的分类方法很多，常用的分类标准有：电池的工作性质、电池中电解质的性质以及电池中活

性物质的保存方式等。

1. 按工作性质分类

(1) 原电池

原电池(又称一次电池)是指电池放电后不能用简单的充电方法使活性物质复原而继续使用的电池。锌锰干电池、锂-锰电池、锌-空气电池、一次银锌电池等都属于原电池。

(2) 蓄电池

蓄电池(又称二次电池)是指电池在放电后可通过充电的方法使活性物质复原而继续使用的电池。不同的蓄电池的充放电次数不同,从数十次到上千次不等。铅酸蓄电池、镍氢蓄电池和银锌蓄电池等都属于二次电池。

(3) 贮备电池

贮备电池(又称激活电池)是指电池的正负极与电解质在贮存期间不直接接触,使用前注入电液或者使用其他方法使电液与正负极接触(激活),电池进入待放电状态,故这类电池又称为激活电池。它的特点是电池在激活前处于惰性状态,能长期贮存,当需要电池工作时,经过激活使之进入放电状态。镁-氯化银电池、镁-氯化铜电池、银锌电池等都属于激活电池。此外,热电池也属于激活电池,其电解质为固态,虽然热电池正负极在贮存期间相互接触,但处于惰性状态,当电池加热时,固态电解质熔融,电池即处于待放电状态,加热过程即为“激活”过程,激活前可长期贮存。

(4) 燃料电池

燃料电池(又称连续电池)是指参加反应的活性物质从电池外部连续不断地输入电池,使电池能够连续不断地提供电能的供电装置。实际上燃料电池相当于一个连续工作的换能装置,只要输入“燃料”,就有电能输出。氢-氧燃料电池、磷酸盐燃料电池、肼燃料电池等都是燃料电池。

2. 按电解质性质分类

根据电解质的酸碱性以及其他性质的不同,可以将电池分为酸性电池、碱性电池、中性电池、有机电解质电池、非水无机电解质电池和固体电解质电池等不同类型。

3. 按活性物质保存方式分类

电池中的活性物质有多种保存方式。据此可以将电池分为两大类型:一是活性物质保存在电极上面的一次电池和二次电池;二是活性物质保存在电池之外,使用时插入电极的非再生型燃料电池和再生型燃料电池。

此外,也可以根据电池的容量、密封性等特性,将电池分成高容量电池、密封电池、免维护电池、防爆电池等多种类型。

(二) 电池工业发展概况

我国电池工业的发展稍滞后于世界电池工业,但基本同步。因此可从我国电池工业的发展历程来了解整个电池工业的发展概况。我国第一家电池厂——交通部电池厂于1911年在上海诞生,第一家专业铅酸蓄电池厂——上海蓄电池厂于1921年建立。1941年延安军委三局所属电信材料厂开始生产锌锰干电池和修理铅酸蓄电池,1957年组建原机电部电材局化学电源研究室,1958年成立我国第一个专业研究所——第一机械工业部化学电源研究所,1960年我国第一家碱性蓄电池厂——风云器材厂在河南省新乡正式验收投产。新中国成立前,我国只能生产很少规格的糊式锌锰干电池和铅酸蓄电池,年最高产量锌锰干电池5000万只,铅酸蓄电池耗铅量400t左右。20世纪50年代研制成锌

锰迭层电池、中性锌空气电池、坦克铅酸蓄电池、航空铅酸蓄电池、有极板盒式镍镉和铁镍蓄电池、密封烧结式镍镉蓄电池、银锌蓄电池等。20世纪60年代研制成镁-氯化银电池、锌汞电池、防酸隔爆铅酸蓄电池、胶体铅酸蓄电池、激活式铅硅氯酸电池、半烧结式圆柱液密镍镉蓄电池、航空银锌蓄电池、人工激活式银锌电池、自动激活银锌电池、密封一次银锌电池、自由电解质氢氧燃料电池、热电池、硅光电池等。20世纪70年代研制成圆筒锌锰纸板干电池、大单元锌锰迭层电池、碱性锌空气电池(包括可更换锌极及圆筒电池)、扣式碱性锌锰一次电池、圆筒形镁锰电池、镁银电池、消氯铅酸蓄电池、扣式镍镉蓄电池、航空用烧结式镍镉蓄电池、全密封镍镉蓄电池、扣式银锌一次电池、培根型氢氧燃料电池、石棉膜氢氧燃料电池、离子交换膜氢氧燃料电池、肼燃料电池、锂氧化汞电池、锂氟化碳电池、锂二氧化锰电池、锂亚硫酰氯电池、锂碘电池、硅光电池组合板、空间用硅光电池系统、气体温差发电器等。20世纪80年代至20世纪90年代期间研制成可充式圆筒碱性锌锰电池、镁锰迭层电池、扣式锌空气电池、铝空气电池、固定型阀控式密封铅酸蓄电池、免维护和少维护汽车铅酸蓄电池、金属氢化物镍电池、镍氢电池、锂二氧化硫电池、非晶硅光电池等。根据不完全统计,目前我国电池生产厂家超过千家,其中蓄电池厂有近800个,锌锰干电池厂200多个。电池工业已经成为我国工业体系中重要的分支。

下面就常用的锌锰干电池、扣式银锌电池、锂电池、碱性蓄电池、铅酸蓄电池和发展前景很好的硅光电池等的现状和发展进行简要介绍。

1. 锌锰电池

锌-二氧化锰电池简称锌锰电池,俗称干电池,又称为勒克朗谢电池。它是指以锌为负极,二氧化锰为正极,采用中性(实际是微酸性的)氯化铵、氯化锌溶液或碱性的氢氧化钾溶液作为电解质溶液的一大类电极。为了区别,我们把中性锌锰电池称为干电池,而采用碱性电解质的锌锰电池称为碱性锌锰电池。

锌锰电池具有携带方便、成本低廉、结构简单、原料丰富等优点,已被广泛用作信号装置、仪器仪表、通信、计算器、照相闪光灯、收音机、录放机、手机、寻呼机、电动玩具以及钟表、照明等各种电器的直流电源。随着民用小型电器的开发和人们物质文化水平的提高,锌锰电池的应用范围将越来越广,使用量将越来越大。在近50年的时间内,锌锰电池发展迅速,品种规格越来越多。目前产销量较大的品种有:中性锌锰电池,主要有糊式干电池(普通型)、纸板电池(高容量)、薄膜电池(高容量);碱性电池,主要有一次碱性锌锰电池和二次碱性锌锰电池。锌锰干电池是电池家族中生产和消费数量最多的品种。我国是世界锌锰干电池第一生产和消费大国,1988年产量已超过50亿只,1994年超过100亿只,2003年已经超过200亿只,占全世界产销量的一半左右。

锌锰电池的发展经历了漫长的历史演变过程。1868年,法国工程师乔治·勒克兰社用二氧化锰和炭的粉末作正极材料,将它压入多孔陶瓷圆筒中,并插上一根炭棒作正极,用一根锌棒部分插入20%的氯化铵水溶液中作负极,用玻璃瓶作电池的容器,制作了世界上第一个锌锰湿电池。1886年盖斯将氯化铵水溶液改为用氯化铵、氯化锌、石膏和水混合的糊状物,并将锌片改为圆筒形并作电池的容器,同时用石膏封口,得到了锌锰干电池的雏形。不久,他又将面粉和淀粉作为电解质溶液的凝胶剂,为锌锰干电池的产业化奠定了基础。因为将电池中流动的电解液改为不流动的糊状物,可使锌锰电池的可移动性大大提高。这种电池于1890年左右先后在世界各地投入工业化生产。

对锌锰干电池的发展作出较大贡献的事例还有:1870年前后采用的锌汞齐阳极技术,减轻了锌极的自放电现象;1877年对炭棒采用浸蜡处理技术,可以防止炭棒爬液,减轻了对金属集流体的腐蚀;1923年采用乙炔黑代替石墨粉,由于乙炔黑具有良好的吸湿性和保液性,使电池的容量提高40%~50%;1945年电解二氧化锰在电池中得到应用,部分或全部取代了天然二氧化锰,使锌锰电池的放电性能进一步得到了较大提高,电解二氧化锰掺入正极所制备的锌锰干电池,使电池的放电时间大幅度增加,特别适用于终止电压要求高、需要连续工作的用电器使用。

碱性锌锰电池于 1950 年前后研制成功。由于它采用了导电能力很高的氢氧化钾溶液，同时使用电解二氧化锰，使电池性能得到了成倍地提高。它不是严格意义上的干电池，而是湿电池，不仅容量高，而且适合于较大电流的连续放电。20世纪 60 年代采用纸板浆层和有机材料复合薄膜代替了传统的锌-锰干电池中的浆糊层，不仅使隔离层的厚度降为原来的 1/10 左右，而且有利于降低欧姆电阻，同时正极粉料填加量的增加，使电池性能明显提高，形成了纸板式锌锰干电池和薄膜式锌锰干电池。20世纪 70 年代氯化锌电池问世并投入生产，使锌锰干电池的连续放电性能得到很大的改善。20世纪 80 年代碱性锌锰可充电电池研制成功，使锌锰一次电池成为可充二次电池，可充放循环数达 30~50 次，具有重大的节约资源意义。

锌锰电池的发展趋势是小型化、高功率化、高能化、无汞化。美国的碱性锌锰电池占美国干电池总量的 75% 以上，日本的氯化锌和氯化铵纸板电池占日本干电池总量的 75%；我国的碱性锌锰电池生产和消费量正在逐年增加，但普通糊式锌锰干电池仍占 70% 以上，市场以手电、石英钟、照相机、收录机、收音机、寻呼机、电动刮胡刀、电动玩具等为主，无汞化程度较低。我国锌锰电池的主要生产厂家有广州虎头电池集团有限公司、南孚电池有限公司、中银（宁波）电池有限公司、广州高力电池有限公司、江门电池厂、上海白象天鹅电池有限公司等。

2. 铅酸蓄电池

铅酸蓄电池是化学电源的一种，是一种实现化学能直接转变成直流电能的能量转换装置。铅酸蓄电池的发展已有一百多年的历史，早在 1859 年法国工程师普兰特发明了铅酸蓄电池。他用两片铅条，中间隔以橡皮，卷成螺旋形作电极，浸在 10% 的硫酸溶液中，它可以反复充电和放电，这就是世界上第一个铅酸蓄电池。这种电池放电电流很大，远远超过当时的原电池。由于当时没有其他电源可供充电，加上电池本身尚存在的缺点，所以当时没有获得工业上的应用。后来又经过不断的研究、改进，以及直流发电机的发明与应用，促进了铅酸蓄电池的发展。在此期间值得提出的是 1880 年富尔用铅的氧化物和硫酸水溶液混合制成膏剂，涂在铅板上，这种电极不需很长的化成时间（化成是指将活性物质反复充放电，使之成为待放电状态），简化了生产，节约了电能，但也存在缺点，即活性物质易从铅板上脱落。在 1881 年末斯丸提出了栅格极板，即将整体铸板改成多孔的，将活性物质的膏剂充塞在小孔中，这种极板对防止活性物质的脱落起到一定的作用。由于铅本身很软，强度不高，1882 年塞龙提出用铅锑合金作板栅，在 1888 年又改进了板栅筋条的形状，改为三角形断面，这就更好地防止了活性物质的脱落，提高了铅酸蓄电池的使用寿命，这种将铅膏涂于板栅的方法至今一直都在使用。在 20 世纪中为了解决正极使用期短的缺点，又出现了管状电极。它是由玻璃丝编织的软管经固化后，把活性物质装入其中，防止了活性物质的脱落，大大延长了蓄电池的循环寿命，采用管状电极后，使循环寿命延长到 1000 次以上。

在 1880 年~1890 年间，铅酸蓄电池的应用取决于发电站的发展，固定型铅酸蓄电池首先在工业上获得应用，是作为早期发电站的备用电源。后来又出现了牵引用的蓄电池，用于电动汽车辆中。1898 年第一组铅酸蓄电池组安装到潜水艇中，继后又用作铁路照明、信号和电器仪表、无线电接收和传输装置的电源。

铅酸蓄电池的飞速发展是随着汽车工业的发展而到来的，其中，启动型铅酸蓄电池作为启动电源而被广泛地应用。

近年来随着新材料、新技术的出现，铅酸蓄电池的制造技术也不断提高。新材料的不断应用，除了研究延长循环寿命及提高放电性能外，还在电池结构、制造过程的机械化、自动化方面以及防尘防腐等方面取得飞速进展。目前铅酸蓄电池大量应用于以下三个方面。

第一，汽车启动用铅酸蓄电池，作为汽车启动时点火及照明用电源。汽车在启动点火时要求蓄电池在短时间内能提供较大电流，即使在 -20℃ 时也能保证正常工作。

第二，固定型铅酸蓄电池，要求这种电池容量大，可达数千安·时，且要求寿命长，多用于发电厂、

变电所的开关操作电源和公共设施的备用电源及通讯用电源。

第三,车用蓄电池,多用于码头、车站、工厂的搬运叉车的动力源。此外,铅酸蓄电池还广泛用于铁路、矿井、拖拉机、飞机、坦克、潜艇等作为照明、应急或动力源。近几年来,又开发利用电动自行车、电动汽车,特别是小容量密封型铅酸蓄电池的研制成功,为铅酸蓄电池的应用开拓了广泛的领域。

铅酸蓄电池的广泛应用与其本身具有的特点是密不可分的,铅酸蓄电池的主要特点是:可以大电流放电;具有广泛的适用性,该电池可在很宽的温度范围内提供较大或较小的电流;有较高的可逆性,一般铅酸蓄电池可进行几百个充放电循环;电池的电动势较高;原材料来源丰富,制造工艺简便,价格便宜。

由于铅酸蓄电池应用广泛,种类繁多,其分类方法各不相同,常用的分类依据有铅酸蓄电池极板的形成方式、电解液和充电维护情况、铅酸蓄电池的用途等。

(1)按铅酸蓄电池极板的形成方式分类

1)涂膏式 将铅的氧化物用硫酸的水溶液和水调成糊状铅膏,然后将铅膏涂在用铅合金铸成的板栅上,经表面干燥、固化、化成形成活性物质,这种极板称为涂膏式极板。

2)管式 用铅合金制成不同于涂膏式板栅的导骨架,在骨架外套以编织的纤维管,管中装入活性物质,它克服了涂膏式极板活性物质易脱落的缺点。通常管式极板做正极,与涂膏式负极板配合使用。

3)形成式 极板由纯铅铸成,其活性物质是铅本身在化成液中经反复充电、放电形成的多孔薄层,一般这种极板做正极使用。

(2)按电解液和充电维护情况分类

1)干放电蓄电池 极板处于放电状态,且是干燥的,电池内无电解质溶液贮存。使用时应先灌入电解质溶液并进行初充电。

2)干荷电蓄电池 电池内无电解质溶液贮存,极板处于干燥的充电态。灌入电解质溶液并放置短时间后即可使用。我国生产的大部分是干荷电蓄电池。

3)湿荷电蓄电池 电池内存有少量电解质溶液,其大部分吸附于极板和隔板内,极板处于充电状态,在一定贮存期内灌入电解质溶液不需充电即可使用。

4)带液充电蓄电池 电池内贮有足够的电解质溶液,极板处于充电态,随时可用。

5)免维护、少维护蓄电池 它也是带液充电式蓄电池,但在规定的寿命期内和保证正常运行条件下,不需加水或极少次加水维护,在长时间搁置状态下,自放电极少。

(3)根据铅酸蓄电池的用途分类

可分为启动型、牵引型、固定型、便携式等类型。根据铅酸蓄电池盖和排气结构可分为开口式、排气式、防酸隔爆式及防酸消氢式。

铅酸蓄电池一般根据用途、极板工艺和结构命名,再冠以其他特点,如胶体、密封性、免维护等。

铅酸蓄电池的用途非常广泛,可以用于汽车、摩托车、飞机和船舶等启动,搬运和电动车等动力,交换台、UPS 等备用电源,以及潜艇、应急照明、便携式仪器、微型收录机等。铅酸蓄电池是目前世界上产量最大、用途最广的一种蓄电池,销售额占全球电池销售额的 30% 以上,其所消耗的铅量占世界总耗铅量的 82%。近十多年来,世界铅酸蓄电池工业在板栅等材料、工艺与装备的革新以及生产自动化方面进展很快,部分企业的一些生产工序已实现无人操作。由于竞争激烈,近年欧、美洲铅酸蓄电池厂合并趋势加强,世界范围的合资企业急剧增加,厂商越来越集中。我国铅酸蓄电池生产厂家数量在我国电池行业中最多,生产技术、规模、质量和污染程度差异很大,从手工作坊式到机械化、密闭无污染、自动化方式应有尽有。1979 年~1990 年引进蓄电池制造的关键设备近 650 台,其中启动用蓄电池制造设备 425 台,工业蓄电池设备 68 台,另有蓄电池隔板生产线 7 条及蓄电池测验设备 136 台。国内相应的设备制造技术和能力也有了很大的提高。“八五”期间,又有十几个厂进行技术改造,主要是免维护和小型密闭蓄电池,使生产能力分别达到 $2 \times 10^5 \text{ kV} \cdot \text{h}$ 及 $4 \times 10^5 \text{ kV} \cdot \text{h}$ 。经过这些技术改

造,我国一些主要铅酸蓄电池厂技术水平和产品质量已经达到 20 世纪 80 年代末或 20 世纪 90 年代初的国际水平,目前我国铅酸蓄电池年产量近 $3 \times 10^7 \text{ kW} \cdot \text{h}$,而且还在逐年快速递增。

3. 镍镉电池

镍镉电池是以金属镉(Cd)为负极,(羟基)氧化镍为正极,氢氧化钾或氢氧化钠水溶液为电解质溶液。因为电解质溶液为碱性,所以它属于碱性电池。

镍镉蓄电池是在 20 世纪初期出现的,尽管它的历史不如前面所讲的两种电池长,但由于具有独特的优点,因此发展得很快。在 20 世纪 50 年代以前,主要是有极板盒式电池,也称为袋式或盒式电池。它是把正极和负极活性物质分别装在由穿孔的镀镍钢带做成的扁盒子里。这种电池有很多优点,如可防止活性物质脱落,可延长使用寿命等。但由于活性物质是装在盒子里,不可避免地存在一些缺点,如内阻较大,不适合大电流放电等。20 世纪 50 年代到 20 世纪 60 年代,研制出了烧结式电池,也称为无极板盒式电池。它是用镍粉加发孔剂压制成型,然后烧结成基板(骨架),再用浸渍的方法把活性物质渗入基板。它克服了有极板盒式电池的缺点。目前无极板盒式基板不仅有烧结式的,还发展了压成式、粘接式、发泡式等。

随着科学技术及生产的发展,人们对电池提出了新的要求。20 世纪 60 年代研制出了密封镍镉蓄电池,它是最先研制成为密封蓄电池的电化学体系。由于密封,它可以以任意位置工作,不需维护,这就大大扩大了镍镉蓄电池的应用范围。

镍镉蓄电池最突出的特点是使用寿命长,视放电深度及放电率不同,循环次数可达几千甚至上万次,总的使用寿命可达 8~25 年,密封镍镉蓄电池循环寿命可达 500 次以上。另外,镍镉蓄电池自放电小,温度范围广,耐过充过放,放电电压平稳,机械性能好。因此密封镍镉蓄电池作为便携式电源应用于各个领域,如被用于铁路列车的照明、信号灯电源、矿灯及一些部门的储备及应急电源,还广泛应用于现代军事武器、航海、航空及航天事业。镍镉蓄电池不足之处是输出效率低,活性物质利用率低,成本较高,烧结式电池有记忆效应,负极镉有毒。

4. 锂电池

锂是自然界里最轻的金属元素,密度仅及水的 $1/2$ 。同时,又具有最低的电负性,标准电极电位是 -3.045V (以标准氢电极为标准)。所以选择适当的材料作正极,与锂相匹配,可以获得较高的电动势。锂电池是以锂为负极的电池,具有很高的比能量。正是基于这种考虑,世界上在 20 世纪 60 年代初期就着手锂电池的研究和开发。由于金属锂遇水会发生剧烈的反应,所以当时一般电解质溶液都选用非水电解液,正极材料多选用 CuF_2 等。但是这些正极材料在电解质溶液中很容易溶解。另外,初期电池结构材料在电解质溶液中也不能很好地承受长期腐蚀,所以没有真正形成商品锂电池。1970 年以后,日本松下电器公司研制成功了 $\text{Li}/(\text{CF}_3)$ 电池。这种电池首次解决了上述缺陷,真正得到了应用,并于 1971 年被誉为全日本的十大新产品之一。1976 年,日本的三洋电器公司相继推出了 Li/MnO_2 电池,首先在计算器等领域得到了广泛的应用。从 20 世纪 70 年代初最早发展起来的 $\text{Li}/(\text{CF}_3)_x$ 电池开始,到 20 世纪 80 年代初期,日本的锂电池产量得到大幅度的增长,1988 年产量已超过了 2.3 亿只,一跃成为世界上推广应用锂电池最好的国家。

与此同时,1970 年美国建立了动力转换有限公司专门从事 Li/SO_2 电池的研究。并于 1971 年后正式投入商品生产,商标名称为 Eternacell。主要用于军事用途,被称为当时最有前途的一种锂电池。

法国 SAFT 公司在 20 世纪 60 年代开始锂电池的研究。该公司 Gabane 博士在 1970 年第一个获得 Li/SOCl_2 电池的专利权。1973 年美国 GTE 公司、以色列塔迪朗工业有限公司相继正式生产 Li/SOCl_2 电池。以色列塔迪朗工业有限公司与特拉维夫大学合作,在 1975 年建成了一个工厂。该厂于 1977 年重新设计,建成大规模生产设备并投入生产,1978 年开始在全世界出售 Li/SOCl_2 电池。

几乎与锂原电池同步,世界各国都开展了锂二次电池的研究。最初工作集中在金属卤化物、金属

氧化物和其他可溶正极材料上。但做成的电池自放电率大,不能令人满意。20世纪80年代中期真正开发成功的锂二次电池仅有加拿大MOLI公司的Li/MoS₂电池。但是这种电池到20世纪90年代初由于安全等方面的考虑,还没有真正进入到千家万户。20世纪90年代,许多科学家都将目光瞄准到锂离子可充电电池身上。可以说,锂二次电池的研究开发至今还处于研究阶段。

锂电池由于具有最高的比能量,放电电压平坦,使用温度范围宽广,搁置寿命长等诸多优点,已在军事工业和日常生活中得到大量应用。锂一次电池和锂二次电池的应用,大致可分为一般消费、工业及医学上应用和军事上应用三个类型。消费型应用,大约可分为三大类,即家庭用品类、手提型产品类和汽车用品类。家庭用品中最常用的是作为电唱机、电话、闹钟、手表、照相机、汽车收音机等的电源。工业及医学上的应用可分成四种,即安全用、高温测试用、测量用和其他方面。主要应用于防盗设备、大百货公司和工厂的电路控制、打字机、油井钻探设备、心脏起搏器等。军事上的用途主要为存储器后备电池、电源供应等。

锂电池是整个化学电源中的一个重要分支。锂电池有许多种类。从可否充电来分,有一次锂电池和二次锂电池。由于金属锂与水能发生剧烈的化学反应,所以一般锂电池的电解液均采用非水溶剂。如这种溶剂是有机溶剂,构成的锂电池称为有机电解质锂电池。如是无机溶剂,构成的锂电池称为无机电解质锂电池。

有机溶剂有许多种。最常用的是碳酸丙烯酯(PC)、γ-丁内酯(γ-BL)、四氢呋喃(THF)、乙腈(AN)、二甲氨基乙烷(DME)、二氯戊环(1,3-D)等。溶质最常用的是高氯酸锂(LiClO₄)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)等。最近见一次锂电池电解质电池是Li/LiClO₄:PC+DME/MnO₂和Li/LiClO₄:1,3D/CuO、Li/LiBF₄:PC+DME/(CF₃)等。

无机溶剂也有许多种。如亚硫酰氯(SOCl₂)、硫酰氯(SO₂Cl₂)等。最常见的电池有Li/LiAlCl₄:SOCl₂/C和Li/LiAlCl₄:SO₂Cl₂/C等。

根据电解液和正极物质的类型,锂电池又可分为可溶正极锂电池、固体正极锂电池和固体电解质锂电池。可溶正极锂电池大多采用液体或气体正极材料,这些正极物质溶于电解液或者作为电解液溶剂。典型的如Li/SO₂、Li/SOCl₂电池等。这类电池相对于其他锂电池而言,其输出功率都比较大。固体正极物质锂电池是指采用固体物质作为正极的锂电池。由于正极物质是固体,这类电池往往不产生内压,所以电池密封要求比可溶正极锂电池低,但其功率输出能力不及前者。目前大量生产的扣式或圆柱形Li/MnO₂、Li/(CF₃)电池均属于这一种。固体电解质锂电池的电解质均为固体,所以它的贮存寿命特别长,甚至超过20年。但是其功率输出都较小,其电流密度往往只能是微安级。典型的如Li/L₂(P₂VP)电池,在心脏起搏器上得到应用。这三类锂电池目前均有商品生产,从几个毫安·时到2万安·时均有,放电电流从微安到几十安培。

美国和日本是世界锂电池的生产大国,美国锂电池以军用为重点,日本以民用为重点,几乎垄断了世界民用锂电池市场。我国有丰富的锂矿资源,具有发展锂电池工业的优势,但国内锂电池市场不大,主要原因在于使用锂电池的电子整机品种和数量很少,进口整机所需锂电池一般随整机配套,且使用期长。我国锂电池主要生产厂家有原电子工业部长江电源厂、常州电池厂、天津电源研究所、石家庄市燕华电池厂等。

目前市场上销售的锂蓄电池的主要品种是有机电解质锂电池。1990年日本索尼公司推出了锂离子蓄电池,1992年得到了商品化。由于锂离子电池在安全性、使用寿命、可快速充电等方面均优于金属锂电池,所以发展速度很快,主要用于摄录一体机、小型移动电话、便携式计算机等。此后,日本松下、东芝、三洋、日本电池、AT电池、富士电气、法国SAFT、加拿大MOLI以及美、德等国家公司纷纷加入到开发和生产锂离子蓄电池的行列,市场前景很大。我国已研制成个别系统的锂蓄电池,尚未真正得到商品化,锂离子蓄电池的研制工作正在进行之中。

5. 银锌电池

银锌电池的表达式为:



负极为金属锌(多孔锌),正极为银的氧化物(一价和二价).电解质溶液为 KOH 或 NaOH 的水溶液。银锌电池也是碱性电池,可以做成一次电池,也可以做成可充的蓄电池。

银锌电池最初作为一次电池于 1800 年诞生,19 世纪 80 年代尤格尔发明了二次银锌电池,但寿命短,成本高。由于银锌电池有着许多吸引人的优点,使人们对此一直很感兴趣。在其后的几十年间,人们做了大量的研究工作,但是都没有大的突破。主要原因有两点:一是氧化银微溶于碱,并由正极向负极迁移;二是整体锌电极易发生钝化,不能大电流放电。1941 年,法国的亨利·安德列解决了这个关键问题。他用赛璐珞半透膜作为银锌电池的隔膜,来延缓氧化银的迁移,同时也防止锌枝晶的形成。采用多孔锌电极,防止锌的钝化,使银锌电池可以大电流放电。这就使得银锌电池具有了实用价值,促使银锌电池迅速发展。

银锌蓄电池的质量比能量和体积比能量很高,是目前批量生产的蓄电池中最高的,质量比能量可达 $100 \sim 300 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$,体积比能量可达 $180 \sim 200 \text{ W} \cdot \text{h/L}$,是铅酸蓄电池的 2~4 倍;它的比功率很高,可以高速率放电,且在大电流放电时,容量下降不多。另外,银锌电池放电电压十分平稳,自放电较小,并具有良好的机械强度。但是成本高,寿命短。

银锌电池(蓄电池)主要应用在对电池性能有特殊要求,但又不计较成本的场合,如军事和宇航技术方面。银锌电池可应用于水下鱼雷发射及水雷、特殊试验艇、深潜救护艇等;在宇航技术中,它应用于火箭、导弹、人造卫星、宇宙飞船等上的电源,在直升飞机、喷气式飞机上用银锌电池作为启动和应急电源。银锌电池还应用于便携式通信机、电视摄影仪、雷达以及助听器、电子手表等。

银锌电池的分类方法有多种。按工作方式可以分为一次电池和二次电池,按结构可以分为密封式电池和开口式(即排气式)电池,按外形可以分为矩形电池和扣式电池,按激活方式可以分为人工激活电池和自动激活电池,按放电量可以分为高倍率、中倍率和低倍率电池。

扣式锌银电池广泛地用于电子钟表、计算器、助听器等,以其体积小、质量轻和使用时间长而深受人们的喜爱。我国研制和生产锌银扣式电池的高潮期是 20 世纪 70 年代至 20 世纪 80 年代,在电池密封、瞬间大电流、延长贮存期、改进生产工艺和设备方面取得了重要进展。这主要是由于我国的电子手表、电子钟和计算器工业的飞速发展,以及这些电器配套出口和内销的锌银扣式电池需求量逐年上升。

6. 其他电池

除了上面提到的各类电池以外,随着需求和科技的发展,电池的种类不断增加。各类碱性蓄电池和硅光电池等电池新品不断出现,给人类增加了新的选择机会,同时也给废电池回收增加了新的任务。碱性蓄电池目前主要包括镍镉、铁镍、镍氢、银锌等系列电池,主要用于卫星、飞机、有线制导、火炮、电站、车载和移动电台、火车、搬运车、UPS 电子仪器、办公设备、摄像机、计算机、家用电器、电动工具、电动玩具、移动电话等系统和电器的供电。尤其值得一提的是我国移动电话的产销量已经跃居世界第一位,对碱性蓄电池的需求量很大。

硅光电池是太阳能电池中惟一可工业化生产的产品,包括单晶硅、多晶硅和非晶硅电池。但需组合成方阵并与铅酸蓄电池或镍镉蓄电池组成电源系统才能使用。预计世界太阳能电池的年增长率将保持在 20% 左右。我国近几年的硅光电池年产量在 1MW,发展速度取决于如何降低成本、售价以及产品的宣传推广工作等。我国空间用硅光电池系统在技术水平、可靠性和寿命等方面已经接近国际先进水平,所有卫星硅光电源系统都可以由国内自行配套。硅光电池产品还用于航标灯、铁路信号灯、管道保护、光电水泵、微波站、无人气象站、20W 户用系统以及高原 10kW 阳光电站等。阳光计划已经被联合国及许多国家所推广,联合国已经将澳大利亚珀斯市定为联合国太阳能利用中心,美、日、欧盟、澳、印尼等都制订了开发硅光电池的计划。我国也已经开始在西藏和甘肃等一些地区做相应的试点工作。硅光电池的大量开发和使用,有助于充分利用电池的便捷特性,同时又不对环境造成污

染,是电池行业发展的一大趋势。

(三) 电池工业在国民经济中的地位和作用

电池具有携带方便、价格便宜、原材料易得的特点,广泛地应用于工业、农业、通信、医疗卫生、新闻、电影电视、国防军事、航空航天和人民日常生活等各个领域。随着电子工业的飞速发展和人民生活水平的不断提高,电池的应用领域日渐扩大,需求量不断增加。

中国电池工业已有 90 多年的历史。1949 年中华人民共和国成立以前,电池工业的生产技术很落后,除少数企业稍具近代工业水平外,绝大多数为作坊式企业,以手工操作为主,品种单一,产品质量低下,1949 年以后,在中国共产党和人民政府的领导下,电池工业得到较快的发展,产品质量逐步提高,产量不断增加。1980 年,全国电池总产量超过美国居世界第一位。电池工业逐步形成了具有一定先进技术水平,原材料、零配件、机械装备、科研开发协调配套的独立、完整的工业体系。中共十一届三中全会决定实行改革开放以来,电池工业的发展更为迅速,不仅基本满足国内各个领域的需求,而且出口创汇逐年以较快速度增长,1991 年起,出口创汇超过 1 亿美元,成为轻工业系统中出口创汇的重要产品之一。

轻工业在国民经济中有着重要地位,它对社会主义现代化建设和不断提高人民生活质量起着重要作用。建国 50 多年来,轻工业有着空前的发展,行业门类已经齐全;传统行业经过不断的技术革新和技术改造,技术水平大为提高;新兴行业陆续诞生,并具有一定的国际竞争能力;一些主要产品的总量已位居世界前列;市场供应由较长时期的短缺状况得到了根本转变,由卖方市场转向了买方市场。目前,轻工业产值约占全国工业总产值的三分之一,轻工业集体经济约占全国城镇集体工业经济的三分之一,轻工业出口创汇额约占全国出口总额的三分之一,轻工业实现税利约占全国工业实现税利总额的三分之一。总之,电池轻工业在国民经济中有着重要的地位和作用。

二、电池的生产

(一) 概述

随着国内电池行业的迅速发展和全球产业布局的调整,我国已成为世界最大的电池生产国。近年在电池出口量剧增的同时,国内电池消费市场也迅速增长,从而进一步加快了国产电池产业的发展步伐。

2004年电池行业实现总产值:635亿元,电池产量为280亿只,2000年电池产量为177亿只,2004年比2000年电池产量增加了58.2%,其中,一次电池产量255.6亿只,比2000年170亿只增加了50.4%。小型二次电池24.4亿只,比2000年7.05亿只增加了244.7%,铅酸电池4513万千瓦时,比2000年2756万千瓦时增加了63.8%。

1. 电池行业经济运行的特点

行业投资活跃,厂商数量进一步增加;市场资源向优势大企业集中;从地域上讲,生产进一步向华东和华南地区集中;行业的各项经济指标例如盈利能力、成长性、营运能力和偿债能力比上一年都有较大幅度的提高;在两大类电池产品中,二次电池的产量和金额增长幅度都高于一次电池,我国电池生产大国的地位进一步得到巩固。

2. 电池行业市场特征

电池新材料市场快速增长,市场结构有待改善;锂电池产业链相对完整;材料配套方面占有一定优势,太阳能电池市场发展迅速,硅材料需求增加。

龙头企业经营效益大幅度提高。比亚迪镍电池产品与2004年的市场需求稳定增长,销售额超过15亿元人民币,比上一年增长23.8%,实现利润比上年增长15.6%;保定风帆蓄电池有限公司2004年共实现营业收入9.99亿元,同比增长45.7%,利润6018万元,利润与去年大体持平。

2005年我国硅材料生产能力可能达到500吨,硅材料产量达到200吨国产晶体硅太阳能电池及系统价格下降到25元/Wp;其他类型新型电池的产量和需求也都会出现一定幅度的上升。

3. 国内各种电池的生产情况

目前,国内每年生产各种型号的化学电池约280亿只。已超过世界电池产量的一半,为世界电池生产第一大国。国内现生产的电池主要有如下系列:

(1) 铅酸蓄电池

铅酸电池是世界上产量最大,用途最广的电池。国内产量为4513万千瓦时,主要厂家有哈尔滨光宇集团、保定风帆蓄电池公司、深圳华达电源系统公司、浙江天能集团有限公司、江苏双登集团有限公司、威海文隆电池有限公司、天津统一企业有限公司等。

预计今后几年民用汽车用蓄电池、通讯设备用蓄电池需求量将有较大的增长。