

新型化学电源

徐国宪 章庆权 编

国防工业出版社

新型化学电源

徐国宪
章庆权 编

国防工业出版社

内 容 简 介

本书介绍了近年来各种新型化学电源的研制进展。涉及电化学体系的反应机理、电极行为以及电池结构、制造工艺、研制中的设想、模型等。编者搜集了较多的试验数据、工艺参数和图表,对各种电池进行了评述讨论,使读者对新型化学电源的现状和发展趋势有概观的了解。本书可供化学电源的科研单位、工厂的技术人员阅读,对从事电化学的研究人员及大专院校的师生也有参考价值。

新 型 化 学 电 源

徐国宪 编
章庆权

*

国防工业出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印装

*

850×1168¹/₃₂ 印张 13¹/₄ 351 千字

1984年3月第一版 1984年3月第一次印刷 印数: 0,001—4,700册

统一书号: 15034·2603 定价: 1.65元

序 言

在生产实际、科学技术以及日常生活中，化学电源已经得到了广泛的应用。随着科学技术的发展，人们对化学电源的性能提出了新的要求。经过化学电源工作者的努力，一方面，原有化学电源的性能得到了某些改进；另一方面，开展了新型化学电源的研制。新型化学电源的研制涉及到新的电化学体系的反应机理、电极行为以及电池的结构、制造工艺等。国外的研究工作相当活跃，近年来我国一些研究单位、工厂和高等学校也开展了这方面的工作。为了介绍国外的研究成果，我们收集整理了国外的文献资料，并加以分析评述，俾使读者能对新型化学电源的现状和发展趋势有概观的了解，在自己的研究工作中加以参考。

本书初稿是在卢国琦、潘福莹同志的鼓励下写成的；其后，潘福莹同志详细审阅了全稿并提出了一些修改意见；山东大学化学系电化学教研室的同志们担任了书稿的缮写工作；山东大学化学系吴小娟同志精心绘制了本书的全部插图；中国船舶工业总公司李培昌同志对书稿的文字作了校订，编者在此一并表示感谢。

由于编者水平所限，本书一定存在不少缺点错误，敬请广大读者批评指正。

编 者

37799

目 录

绪论	1
第一部分 高能电池	9
第一章 高能电池的原理	9
第二章 镁干电池	26
第三章 金属-空气电池	43
第四章 锂-非水电解质溶液电池	52
第五章 钠-硫电池	100
第六章 锂高温电池	122
第七章 锌-卤素电池	148
第八章 钠-水电池和锂-水电池	158
第九章 氢-镍电池和氢-银电池	174
第二部分 长贮存期电池	193
第十章 固体电解质电池	193
第十一章 热电池	225
第十二章 储备电池	264
第三部分 燃料电池	287
第十三章 氢-氧 (空气) 电池	287
第十四章 氢电极和氧电极的电极反应	328
第十五章 以含碳化合物为燃料的电池	358
第十六章 高温燃料电池	393
参考文献	411

绪 论

(一) 新型化学电源

化学电源(简称电池)是将化学能转变成直流电能的装置。它在国民经济、科学技术以及日常生活中已经得到了广泛的应用。随着生产力与科学技术的迅速发展,人们对化学电源的性能提出了更高的要求。提高化学电源的性能,不外乎两种途径:改善现有生产产品的性能与研制新型化学电源。改善现有的产品,固然能提高一些性能,但由于这些电池的电化学体系已经确定,性能的提高受到电化学体系的限制,所以人们把相当的精力放在研制新的化学电源上面。现举数例说明如下:

(1) 车辆的动力电源是目前许多国家积极开展的一个研究课题。用电池驱动车辆可以合理使用能源资源,没有环境污染;但是这种电池应有较高的比能量和比功率(以单位重量或体积计算,电池所能提供的电能和功率)指标。现有的电池是无法达到这些指标的,所以目前一些国家竞相研制钠-硫电池和锂铝合金-硫化铁电池等具有高比能量和高比功率的新型化学电源。

(2) 移动型的通信电源、测试仪器电源(用于军事和科学探测)要尽量减少重量与体积,目前正在研制的锂-非水电解质溶液电池同这种需要有密切联系。心脏起搏器的电源应制成小型或微型,又要有效可靠地长时间工作,目前采用锂-固体电解质电池或锂-非水电解质电池。

(3) 为了提高导弹和炮弹的命中率,弹上应有“寻的”装置,这就需要有长贮存寿命的高比能电池作为电源。使用的电池是热电池,它的电解质在贮存时是固态,因此可以贮存二十年左右。发射时电解质激活成熔盐,可以大电流放电。这类电池已应用了多年,目前热电池激活后的工作寿命可达六十分钟以上,

可以扩及到更多的新用途。

(4) 燃料电池也是一种新型化学电源,它在连续供给燃料的情况下能持续放电,无污染,转换效率高,发电时噪声很小,因而适宜于多方面的应用。早期用于宇宙飞船上取得成功。近年正探索用于大中型发电站,可能与现在通用的火力等发电方式匹敌。

从上述几个例子可以看出,研制新型化学电源是当前生产力和科学技术发展的需要。新型化学电源的应用范围相当宽广,所涉及的学科知识较多,是化学电源的一个重要方面。所以对它的研制近况进行评述与总结很有必要,这对化学电源工作者乃至整个电化科技工作者是颇有意义的。

本书就是评述介绍新型化学电源的一种尝试。在评介的同时,不可避免地要涉及一些电化学原理。例如,固体电解质(或称快离子导体)的导电原理、氢气与氧气的电极反应原理等等,本书作了浅显通俗的分析。书末附有近期的文献资料,读者可根据本书的介绍和文献资料,作更深入的探索和研究。

本书对各种新型化学电源的分类是基于这样一个原则:正极活性物质、负极活性物质和电解质溶液这三者决定一个化学电源体系的本质。因为一般说来,这三者决定了该化学电源体系的反应;三者之一有了变动,就构成另一种化学电源体系,一个化学电源体系就代表了一种电池。因新型化学电源都是研制中的电池,我们并不能谈论它的型号和系列(象目前已投入工业生产的电池那样),只能讨论电池体系的反应与性能。所以,本书按正负极活性物质及电解质溶液划分各种新型化学电源,并把相近类型的新型化学电源合成各个章节,各章又合成高能电池、长贮存期电池和燃料电池三大部分。

(二) 新型化学电源的研制发展方向

第一,车辆动力电池及储能电池。这两类电池的性能指标(即要求目标)有相类似之处,就是对比能量及寿命都有较高的要求。这些指标列于表1。用电池驱动车辆的一个直接效果是防止大气污染。据估计,美国每年向大气输送的汽车尾气(以烃类计算)

表1 储能电池和车辆动力电池的性能指标

	储能电池	车辆动力电池
比能量(瓦时/公斤)	80~150	120~160
比功率(瓦/公斤)		
峰值(15秒)	—	150~200
持续放电时	10~30	60~80
能量效率(%)	>70	>50
充放循环寿命		
充放情况	每天10小时放, 5~7小时充	2~4小时放, 1~6小时充
充放周期(次)	3000	1000
工作寿命		
总寿命	12年	8~10年
每年工作情况	1250~2000小时	行驶16万公里

超过一千万吨。许多人认为,由于化学燃料储量有限,应当把它用于化工生产作原料;而核能、太阳能、风能、地热能、潮汐能等非化学燃料能源的利用要逐步增长,车辆的动力能源应由这些非化学燃料能源所产生的剩余电能将动力电池充电,继而开动车辆,这是合理使用能源的理想方案。然而,由于车辆动力电池的研制遇到困难,迟迟不能突破,所以人们又在寻找其他方案。例如采用“催化器”消除目前汽车尾气中的有害成分以防止大气污染,采用氢气燃烧产生的能量驱动车辆等等。所以,使用动力电池来开动车辆至今还是一种设想,还有争议;但一旦车辆动力电池研制成功,那末对整个汽车工业、交通运输乃至国民经济将有所改观,化学电源的生产与研制将开拓十分广阔的前景。可以说,在这方面目前人们对化学电源与电化学科研工作者寄托着殷切的期望。

储能电池是目前各大型发电厂为取得电能供需平衡所迫切要求的电池。就是说,把夜间和低负荷时的剩余电能充入电池储存起来,到峰值供电时再由电池放出电能补充到输电线路中,这样可使发电机装备容量保持在最佳设计,提高发电效率,达到节能

目的。由于大型发电厂的电能、电功率的量值很大，所以对储能电池的比能量、比功率、寿命等要求很高。从目前研制进展来看，锂高温电池和锌-卤素电池是颇有希望的。

第二，在大、中型发电站的建造方面，燃料电池与火力发电相比，突出的优点是减少大气污染，如表 2 所示。燃料电池的广

表 2 火力发电与燃料电池的大气污染
情况比较（单位：公斤/百万千瓦小时）

污染成分	天然气火力发电	重油火力发电	煤火力发电	试验型燃料电池
SO ₂	2.5~230	4550	8200	0~0.12
NO _x	1800	3200	3200	63~107
烃	20~1270	135~5000	30~10000	14~102
尘末	0~90	45~320	365~680	0~0.014

泛使用，又是目前世界各国正在议论的氢能源问题的有力支柱。就是说，利用大型发电厂的剩余电能电解产生氢气贮存起来，用管道输送到各地，通过氢氧燃料电池重新发电。在氢气的管道输送上，能量耗损（由氢气漏泄折算）比之用电线长距离输电要少得多，燃料电池的能量转换效率又很高，所以总的节能效果很好。

但是，燃料电池目前的主要缺点是采用昂贵的催化剂。一旦这个问题有所突破，采用廉价催化剂，那末燃料电池的应用将会出现飞跃的进展。

第三，新型化学电源在军事上的应用。现代军事装备对化学电源有更多更高的需求。核武器的引信和遥测，导弹运载工具的点火和轨道的修正，鱼雷的推进和引信，炮弹的弹道控制和引信，坦克的启动，背负收发报机的电源等等都需要高性能的化学电源。常规潜艇的水下航行需要更好的动力电源，以确保较高的巡航速度和较长的续航能力。此外，探照灯、强力照明灯、军服的加热或冷却等等也要求有较高性能的化学电源。军用电源是多方面的，其要求也是各有不同的，但在许多应用上，主要的性能要求是高比能量、长贮存期和高可靠性。这些性能往往不是现有

化学电源所能满足的，要求发展新的化学电源。因此军事用途给新型化学电源的发展开拓了一个广阔的领域。

第四，空间探索和海洋开发是近代科学技术的两个尖端领域，都需要新型化学电源作为辅助电源。空间飞行器虽然主要依靠太阳能电池，但在启动、回收和在地球阴影期间仍需要化学电源。海底没有阳光，所以海洋探测器对电源的要求更为苛刻。以海水为电解质溶液的储备电池，很适合于海洋环境。这两种用途中，燃料电池对1~2个月左右的工作期是很适宜的。图1与图2比较了燃料电池与其它电源的适宜性。

第五，小型及微型电池的应用。由于集成电路的发展，携带式仪器趋向于小型化，因而要求发展小型及微型电池。新型化学电源在这个领域也大有作为。根据用途的不同，负荷的要求也不一样。目前，携带式计算机、电视机、录音机、测量仪器等约

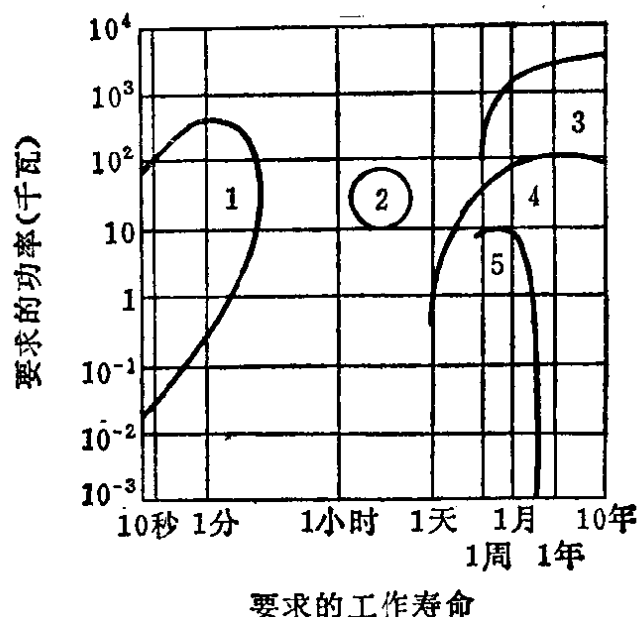


图1 航天用途的功率要求
1—运载火箭；2—返地滑翔；3—星际航行；4—地球卫星；5—月球飞行。

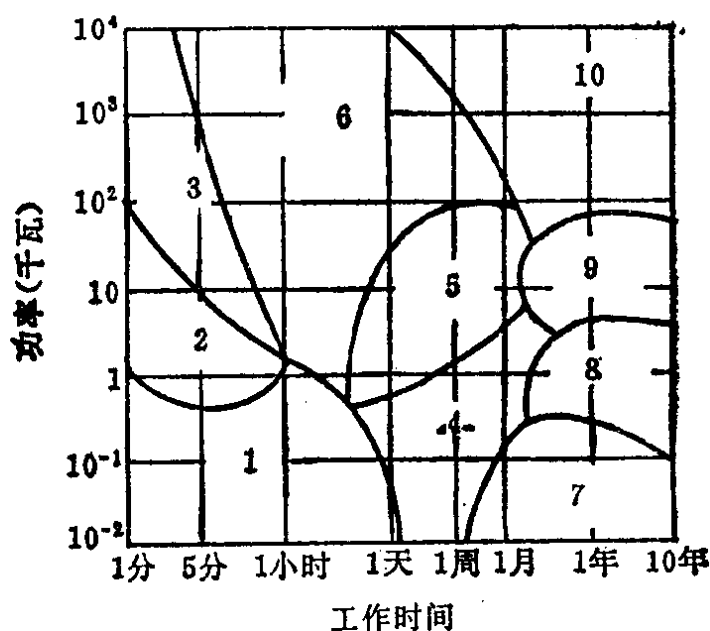


图2 各类电源的功率与工作时间
1—化学电源；2—涡轮发电机、高能电池；3—涡轮发电机；4—燃料电池；5—液氢液氧发电机及燃料电池；6—液氢液氧发电机；7—蓄电池及原子电池或太阳能电池；8—太阳能电池；9—核动力及太阳能电池；10—核动力。

表 3 目前生产电池的主要性能

电池种类	平均工作电压(伏) (开路电压)	比 能 量		放电电流密度 (毫安/厘米 ²)	比功率 (瓦/公斤)	贮存性	使用寿命 (循环次数)	耐过充电	价格
		瓦时/公斤	瓦分/毫升						
铅蓄电池	2.0 (2.1~2.2)	10~50	2.4~5	约5	5~50	1个月容量下降30% 6个月容量下降25~40%	3~10年 (200~400次) 2~25年 (1000~2000次)	差	便宜
镉-镍蓄电池	1.0 (1.3)	15~40	1.2~5	约10	5~30	1个月容量下降40%	7~25年 (2000~4000次)	极好	高价, 目前镍来源是问题
铁-镍蓄电池	1.0 (1.37)	10~25	3.6~5.4	约10	5~30	1个月容量下降40%	0.5~2年 (10~150次)	极好	价格较高, 镍来源
锌-银蓄电池	1.4 (1.5)	60~160	6~17	约50	30~400	6个月容量下降15~25%	2~3年 (300~700次)	差	很贵
镉-银蓄电池	1.0 (1.16)	40~100	3~11	约40	20~160	6个月容量下降10~15%	—	差~好	最贵
锌-锰干电池	1.0 (1.6)	10~50	1.8~2.5	约5	1~10	1~2年	—	—	最廉
锌锰碱性电池	1.0 (1.5)	20~100	3~7	约7	2~10	0.5~1年	(50次)	好	较便宜
空气湿电池	0.9 (1.4)	30~115	4~9	约1	0.1~1	0.5~2年	—	—	便宜
锌-汞电池	1.0 (1.3)	30~100	18~24	约10	5~20	0.5~2年	—	—	贵
锌空气电池	1.1	130~250	—	约几十~几百	20~80	—	机械再充, 第三电极充电, 直接充电。	—	较便宜
镁-氯化银储备电池	1.3 (1.7)	40~100	12~24	约10~100	30~800	长期贮存	注水后 0.5~10小时	—	贵
锌-铅储备电池	1.7~2.2 (2.4)	30~60	—	约10~200	20~200	同上	注液后 0.5~5小时	—	便宜

需几百毫安左右的电流。晶体管收音机则需要几十毫安的中等负荷。电手表、助听器等只需微安级电流。前述的人体植入电池在医学上的应用，给新型化学电源开辟一个新的应用领域。目前，固体电解质电池的单电池体积，已经小到 0.05~0.001 毫升。

以上五个方面，即是新型化学电源目前的发展方向。

(三) 目前生产的化学电源的性能

为了和新型化学电源的性能（研制中的性能）作比较，我们将目前生产的化学电源（包括一次和二次电池）的性能列在表 3 与表 4。实际上，电池的性能和电池工作条件有密切关系，所以，图 3 和图 4 画出比能量及容量对放电率的关系。

表 4 目前生产的电池的低温性能

电 池 种 类	20℃容量的%	
	-20℃	-40℃
Cd/NiOOH		
敞口烧结式	85	70
敞口极板盒式	85	65
密封烧结式	80	20
密封极板盒式	60	—
Cd/AgO 敞口	85	45
Zn/AgO 敞口	55	20
密封	55	—
Fe/NiOOH	10	—
Pb/H ₂ SO ₄ /PbO ₂	50	25

使用寿命包括充放寿命（指二次电池的充放周期次数）和使用寿命（指电池从开始工作到不能使用的时间）。贮存性能包括干贮性能（即不加电解质溶液时）和湿贮性能（即加有电解质溶液时）。贮存性能是指电池容量或电池性能不降低到额定指标以下的贮存时间。

电池的重要性能还包括可靠性及是否需要维护的性能。可靠性主要是指工作时不发生故障，经长期贮存或长期不工作后仍能正常工作，串联电池组中不出现坏电池等。

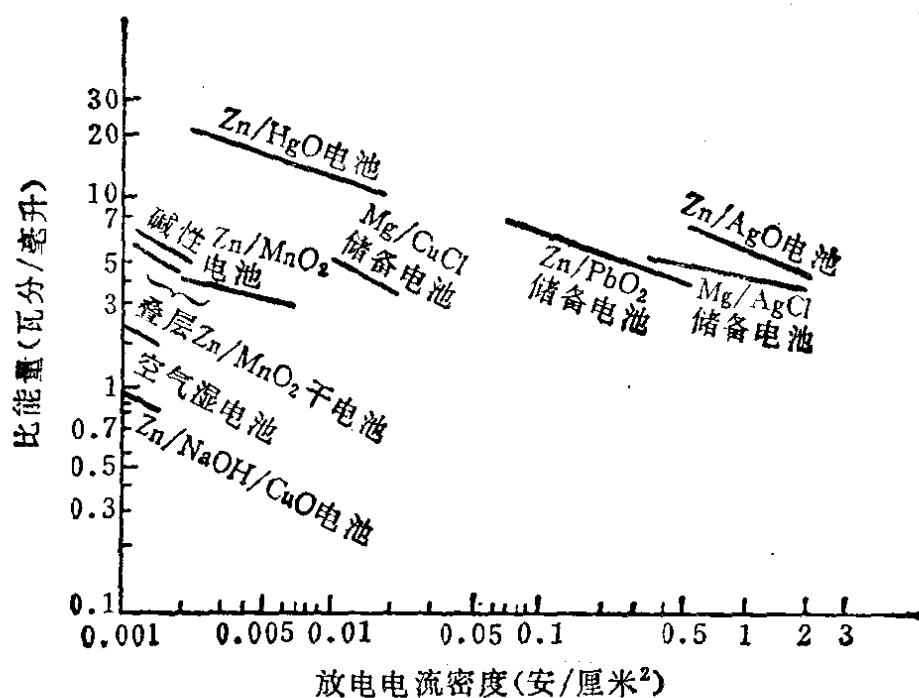


图3 目前生产的电池的比能量
与放电率（放电电流）的关系

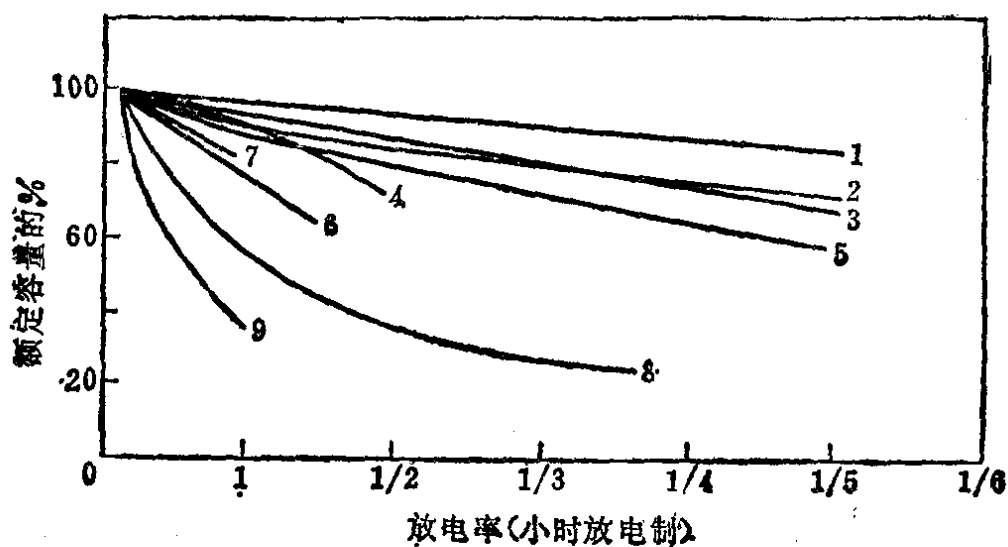


图4 目前生产的电池的容量与放电率（放电电流）的关系

1—烧结式镉-镍电池；2—密封烧结式镉-镍电池；3—锌-银电池；
4—镉-银电池；5—极板盒式镉-镍电池；6—密封极板盒式镉-镍电
池；7—铁-镍电池；8—涂膏式铅酸电池；9—管式铅酸电池。

第一部分 高能电池

第一章 高能电池的原理

§ 1 理论比能量

在电池反应中，1 公斤反应物所产生的电能称为电池的理论比能量。以铅蓄电池为例，电池反应为：



$$\text{电池标准电动势 } E_f^0 = 2.044 \text{ 伏} \ominus \quad (1-1)$$

反应物的电化当量 (克/安时)之和为 $3.866(\text{Pb}) + 4.463(\text{PbO}_2) + 3.659(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 12$ 克，这些物质全部反应后产生 1 安时电量。因此，1 公斤物质产生 $\frac{1000}{12} \approx 83.4$ 安时的电量。电量与电动势的乘积等于电能，所以 1 公斤反应物产生的电能，即理论比能量为 $83.4 \times 2.044 \approx 170.5$ 瓦时/公斤。

在上述计算中的主要假设有：

反应物全部按电池反应进行，即无副反应；

放电过程中，电池电压等于电动势，电池内部无电位降；

没有计算电池电解质、溶剂及其它部件的重量，即认为它们

● 电池标准电动势是标准状态下电池的电动势，是正负极标准电极电势之差 $E_+^0 - E_-^0$ ，用 E_f^0 表示。通常条件下电池的电动势 E_f 与该电池的标准电动势 E_f^0 相差不大，有时可以通用。

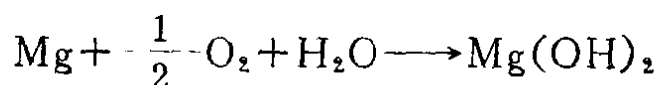
的重量可以减少到零。

上述这些假设条件，实际上是不能完全满足的，因此理论比能量只说明理想的情况，是实际比能量的极限值。在研制新型化学电源时，理论比能量可以作为选择电池体系的依据，并且表明实际比能量还能提高多少，所以它对研制工作有较大的参考价值和指导作用。

以上是按电池反应来计算理论比能量的，有些文献在计算理论比能量时，只考虑正、负极活性物质，而不考虑电解质溶液。后者的计算结果比前者高。例如，铅蓄电池的理论比能量为：根据电池反应算得为 170.5 瓦时/公斤；根据正负极活性物质算得为

$$\frac{2.044 \times 1000}{3.866 + 4.463} \approx 245 \text{ 瓦时/公斤。}$$

对于镁-氧电池，也有各种算法。电池反应是：



摩尔量 24.31 16 18.02 58.33

电池标准电动势为 3.09 伏。

1 摩尔镁产生 2 法拉第电量，即 53.6 安时。

根据以上数据，用各种方法算得的理论比能量如下：

(1) 按电池反应计算：

$$\text{理论比能量为 } \frac{1000 \times 53.6 \times 3.09}{58.33} \approx 2840 \text{ 瓦时/公斤}$$

如果用空气代替氧气，则空气重量可以不算在电池重量之内：

$$\text{理论比能量为 } \frac{1000 \times 53.6 \times 3.09}{42.33} \approx 3913 \text{ 瓦时/公斤}$$

(2) 只考虑电极活性物质：

$$\text{理论比能量为 } \frac{1000 \times 53.6 \times 3.09}{40.31} \approx 4110 \text{ 瓦时/公斤}$$

如果用空气代替氧气，则

$$\text{理论比能量为 } \frac{1000 \times 53.6 \times 3.09}{24.31} \approx 6814 \text{ 瓦时/公斤}$$

一般说来，文献中所用的电动势值，略有出入，所以算得的

理论比能量也有所不同，但差别不大。有时查得同一电池的比能量值差别较大，这是由于计算方法不同所致。

分析放电产物，可以大致推断电池放电的主要反应，因此，就能按电池反应计算理论比能量。本书采用的理论比能量数据，都是按电池反应计算得到的。

目前投入工业生产的电池的比能量数据列于表 1-1。

表1-1 一些电池的理论比能量

电池体系	电 池 反 应	电动势(伏)	理论比能量(瓦时/公斤)
铅 酸	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$2.044(E_f^0)$ ①	170.5
镉-镍	$\text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Cd(OH)}_2$	$1.326(E_f^0)$	214.3
铁-镍	$\text{Fe} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Ni(OH)}_2 + \text{Fe(OH)}_2$	$1.399(E_f^0)$	272.5
锌-镍	$\text{Zn} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ZnO} + 2\text{Ni(OH)}_2$	$1.765(E_f^0)$	354.6
锌-银	第一阶段 $2\text{AgO} + \text{Zn} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{ZnO}$	$1.852(E_f^0)$	487.5
	第二阶段 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Zn} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{ZnO}$	$1.590(E_f^0)$	
	$2\text{AgO} + 2\text{Zn} \longrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{ZnO}$	平均1.721	
镉-银	第一阶段 $2\text{AgO} + \text{Cd} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{O} + \text{Cd(OH)}_2$	$1.413(E_f^0)$	270.2
	第二阶段 $\text{Ag}_2\text{O} + \text{Cd} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{Cd(OH)}_2$	$1.151(E_f^0)$	
	$2\text{AgO} + 2\text{Cd} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{Cd(OH)}_2$	平均1.282	
锌-汞	$\text{Zn} + \text{HgO} \longrightarrow \text{ZnO} + \text{Hg}$	$1.343(E_f^0)$	255.4
锌-锰 (碱性)	$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{ZnO} + 2\text{MnOOH}$	1.52 ②	274.0
锌-锰 (干电池)	$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \longrightarrow$ $\longrightarrow 2\text{MnOOH} + \text{Zn(NH}_3)_2\text{Cl}_2$	1.623 ②	251.3
	$\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$	1.623 ②	363.7
锌-空气	$\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{ZnO}$ (O_2 不计算在内)	$1.646(E_f^0)$	1350
锌-氧	$\text{Zn} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{ZnO}$ (O_2 计算在内)	$1.646(E_f^0)$	1084

① E_f^0 是电池的标准电动势，即正负极的标准电极电势之差，

② 开路电压。

从表 1-1 可以看出：

(1) 铅酸二次电池和镉-镍二次电池的理论比能量比一次电

池更低，是目前生产的电池中最低的两种；

(2) 目前生产的电池的理论比能量都比较低，但锌-空气电池及锌-氧电池的理论比能量较高，研制中的一些电池的实际比能量已达 200 瓦时/公斤以上。

§ 2 高能电池的原理

什么条件下，电池的理论比能量和实际比能量都较高呢？现在作几方面的分析说明。

(一) 实际比能量与理论比能量的比值

从表 1-2 可以看出，理论比能量对实际比能量的比值的

表1-2 实际比能量与理论比能量的比值

电池体系	实际比能量(A) (瓦时/公斤)	理论比能量(B) (瓦时/公斤)	B/A
铅酸	10~50	170.4	17.0~ 3.4
镉-镍	15~40	214.3	14.3~ 5.4
铁-镍	10~25	272.5	27.3~10.9
锌-银	60~160	487.5	8.2~ 3.1
镉-银	40~100	270.2	6.8~ 2.7
锌-汞	30~100	255.4	8.5~ 2.6
锌-锰 (干电池)	10~50	251.3	25.1~ 5.0
锌-锰 (碱性)	30~100	274.0	9.1~ 2.7
锌-空气	100~250	1350	13.5~ 5.4
镁-氯化银 (储备电池)	40~100	446	11.3~ 4.5

低限大致在 3~5 之间(铁-镍电池除外)。如果这个比值能够反映近期电池研制的水平，那么对所要求的比能量，应当选择理论比能量为这个数值的 3~5 倍以上的新型化学电源作为研究对象。所以，在探索新的高能电池时，如果要求比能量为 100 瓦时/公斤，则电池的理论比能量应大于 300~500 瓦时/公斤。如果要求比能量为