

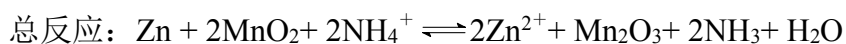
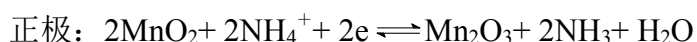
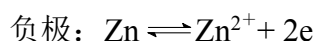
## 化学电源

化学电源即化学电池，统称电池，是一种通过化学反应将化学能直接转变成电能的装置。人类第一个公认的电源装置发明于 1800 年，沃特(Volta)利用不同金属与电解质接触，构成了“Volta 堆”，产生电流。但电池技术真正获得实质性进展是从 1860 年法国人普兰特(Plante)发明铅蓄电池开始的。铅蓄电池自 1882 年实现商品化以来，至今仍是蓄电池的主导产品之一。1868 年，法国工程师雷克兰士(Gleclanche)发明了锌锰电池，并于 1888 年商品化，成为当今使用最广泛的电池。19 世纪末至 20 世纪初，镍镉、铁镍等碱性蓄电池相继问世。20 世纪 90 年代，金属氢化物镍电池、锂离子电池等新型电池不断商品化，同时锌空气电池，锌镍电池，燃料电池等系列也取得了突破性进展，新的电池系列越来越多。常见化学电源大致可以分为以下几类。

### 1. 一次电池

一次电池也称干电池，即电池中的反应物质在进行一次电化学反应放电之后就不能再次使用了。常用的一次电池有锌锰干电池、锌汞电池、镁锰干电池等。

锌锰干电池是日常生活中最常用的干电池，其正极材料一般由  $\text{MnO}_2$  和石墨棒组成，负极材料为锌片，电解质为  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{ZnCl}_2$  及淀粉糊状物，其结构如图 6.3 所示。电极反应如下：



锌锰干电池的电动势为 1.5V。在工作过程中，由于正极产生的  $\text{NH}_3$  易被石墨吸附，电池电动势下降较快。用高导电的糊状  $\text{KOH}$  代替  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ，钢筒代替石墨， $\text{MnO}_2$  层紧靠钢筒，就构成碱性锌锰干电池（图 6.4）。此类电池因没有气体产生，内电阻较低，电动势仍为 1.5V，比较稳定。

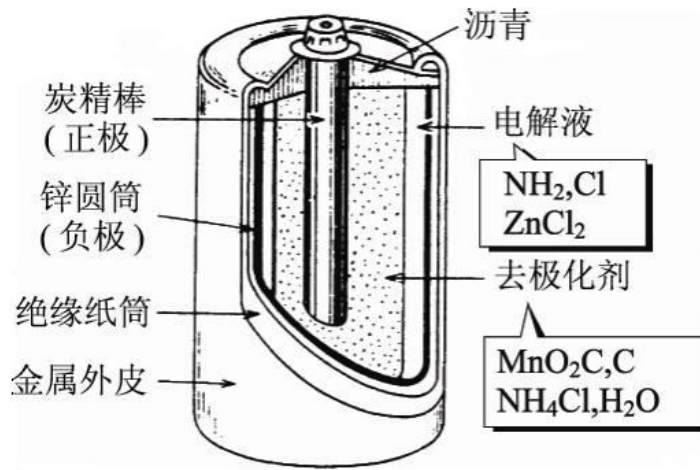


图 6.3 锌锰干电池的结构图



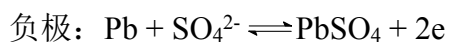
图 6.4 高能碱性电池的结构图

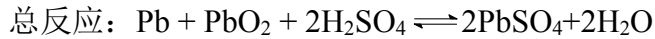
## 2. 二次电池

二次电池是可以反复使用，放电后可以再充电使活性物质复原，以便再重新放电的电池，也称蓄电池，其广泛用于汽车、发电站、火箭等部门。根据所用电解质的酸碱性质不同，蓄电池分为酸性蓄电池和碱性蓄电池。

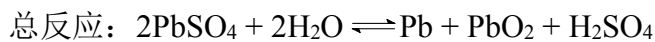
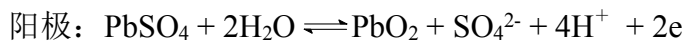
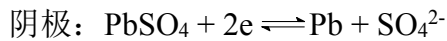
### (1) 酸性铅蓄电池

酸性铅蓄电池由一组充满海绵状金属铅的铅锑合金格板做负极，由另一组充满二氧化铅的铅锑合金格板做正极，两组格板相间浸泡在电解质稀硫酸中，其内部结构如图 6.5 所示。放电时，电极反应为：





放电后，正负极板上都沉积有一层  $\text{PbSO}_4$ ，放电到一定程度之后又必须进行充电，充电时用一个电压略高于蓄电池电压的直流电源与蓄电池相接，将负极上的  $\text{PbSO}_4$  还原成  $\text{Pb}$ ，而将正极上的  $\text{PbSO}_4$  氧化成  $\text{PbO}_2$ ，充电时发生放电时的逆反应。



正常情况下，铅蓄电池的电动势为 2.1V。铅蓄电池具有充放电可逆性好、放电电流大、稳定可靠、价格便宜等优点，缺点是笨重，常用作汽车和柴油机车的启动电源，坑道、矿山和潜艇的动力电源，以及变电站的备用电源等。

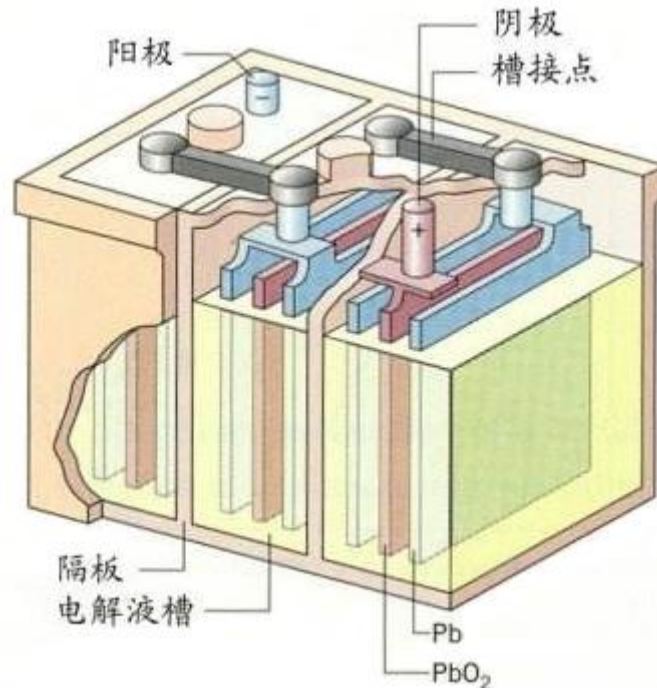
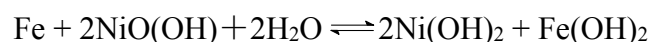
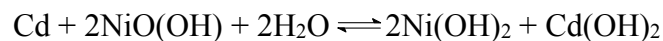


图 6.5 铅蓄电池的结构图

## (2) 碱性蓄电池

碱性蓄电池是指电解液为碱性溶液的一种蓄电池。日常生活中用的充电电池就属于这类。商品电池中有镍—镉(Ni—Cd)和镍—铁(Ni—Fe)两类，图 6.6 为碱性蓄电池的内部结构图，它们的电池反应为：



碱性蓄电池具有体积小，机械强度高、工作电压平稳、能大电流放电、使用寿命长和宜于携带等优点，但价格比较贵。一般用于通信、电子计算机、小功率电子仪器作直流电源；也适用于变、配电所继电保护、断路器分合闸和信号回路的直流电源。

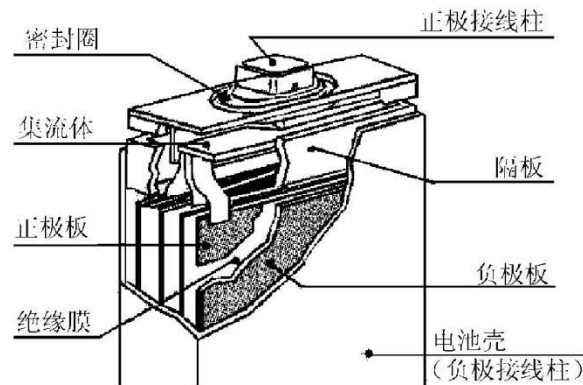
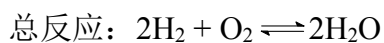


图 6.6 碱性蓄电池的结构图

### 3. 燃料电池

燃料电池是直接将燃烧反应的化学能转化为电能的装置，它与前两类电池的主要差别在于：它不是把还原剂、氧化剂物质全部贮藏在电池内，而是在工作时不断从外界输入氧化剂和还原剂，同时将电极反应产物不断排出电池。燃料电池通常由形成离子导电体的电解质板和其两侧配置的燃料极（阳极）和空气极（阴极）、及两侧气体流路构成，如图 6.7 所示，气体流路的作用是使燃料气体和空气（氧化剂气体）能在流路中通过。以碱性氢氧燃料电池为例，它的燃料极常用多孔性金属镍，用来吸附氢气。空气极常用多孔性金属银，用来吸附空气。电解质则由浸有 KOH 溶液的多孔性塑料制成，其电池反应如下：



当向燃料极供给氢气时，氢气被吸附并与催化剂作用，放出电子而生成  $\text{H}^+$ ，而电子经过外电路流向空气极，在空气极使氧还原为  $\text{OH}^-$ ， $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  在电解质溶液中结合成  $\text{H}_2\text{O}$ 。

燃料电池具有节约燃料、污染小的特点。氢氧燃料电池的标准电动势为 1.229V，目前已应用于航天、军事通讯、电视中继站等领域。随着成本的下降和技术的提高，可望得到进一步的商业化作用。

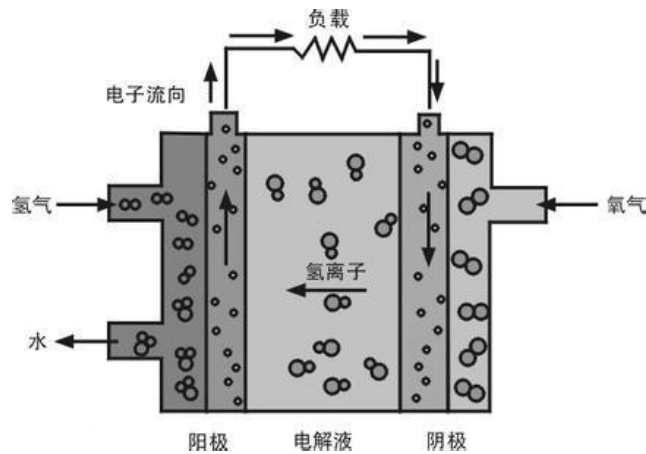
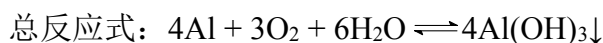
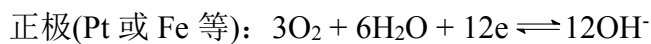
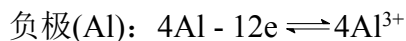


图 6.7 燃料电池的工作原理图

#### 4. 海洋电池

1991 年，我国首创以铝—空气—海水为能源的新型电池，称之为海洋电池。它是一种无污染、长效、稳定可靠的电源。海洋电池是以铝合金为电池负极，金属（Pt、Fe）网为正极，用取之不尽的海水为电解质溶液，靠海水中的溶解氧与铝反应产生电能。我们知道，海水中只含有 0.5% 的溶解氧，为获得这部分氧，科学家把正极制成仿鱼鳃的网状结构，以增大表面积，吸收海水中的微量溶解氧。这些氧在海水电解液作用下与铝反应，源源不断地产生电能。电极反应为：



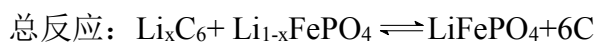
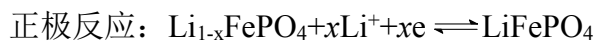
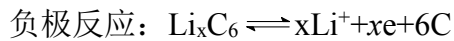
海洋电池本身不含电解质溶液和正极活性物质，不放入海洋时，铝极就不会在空气 中被氧化，可以长期储存。用时，把电池放入海水中，便可供电，其能量比干电池高 20~50 倍。电池设计使用周期可长达一年以上，避免了经常交换电池的麻烦。即使更换，也只是换一块铝板。铝板的大小，可根据实际需要而定。海洋电池没有怕压部件，在海洋下任何深度都可以正常工作。海洋电池以海水为电解质溶液，不存在污染，是海洋用电设施的能源新秀。

#### 5. 高能电池

具有高“比能量”和高“比功率”的电池称为高能电池。所谓“比能量”、“比功率”是指电池的单位质量或单位体积下电池所能提供的电能和功率。高能电池发展快、种类多。

##### (1) 锂电池

锂电池一般分为锂金属电池和锂离子电池两大类，目前应用广泛的是锂离子电池。顾名思义，锂离子电池并不含有金属锂。可充电锂离子电池是目前手机、笔记本电脑等现代数码产品中应用最广泛的电池。目前商品化锂离子电池以石墨化碳材料为负极，正极中较成熟的是正交橄榄石结构的磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)，以 LiPF<sub>6</sub>-EC(碳酸乙烯酯)-DEC(碳酸二乙酯)非水电解质作为支持电解质，其工作原理见图 6.8 所示。



该种电池的电动势可达 3.2V，理论比容量为 170mAh/g，实际商业化产品的比容量可达 140 mAh/g，循环次数在 2000 次以上。此种电池有着极高的安全性，不含对人体有害的重金属元素，且相应元素在地球的丰度高，原料价格低，整体成本相对低廉。目前国内电动汽车电池制造商普遍使用的就是该类电池体系。但是该电池体系也有一些性能上的缺点，比如振实密度比较低，导致成品的能量密度不高，放电持久性受到影响。著名的电动汽车制造商-特斯拉采用了新型的三元锂离子电池。所谓三元锂离子电池，主要是指正极采用了三元材料（即镍钴铝），该类材料能量密度大，尺寸相对较小，电池工作持久性好。但也有明显的缺点，首先是因为含贵金属钴，成本较高，大规模应用不成熟；其次安全性有待提高，目前特斯拉通过有效的电池管理系统较好的控制了该类电池的安全风险。

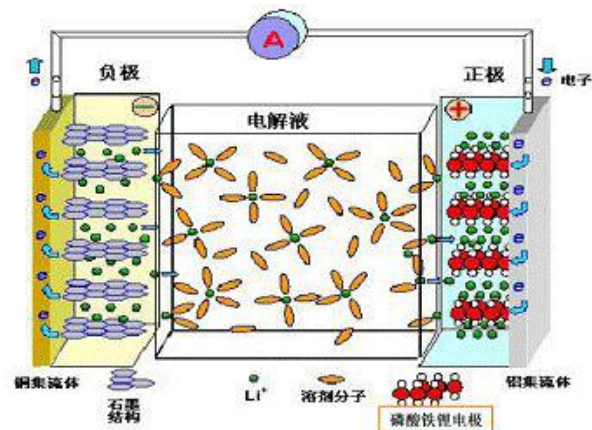


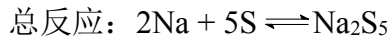
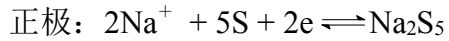
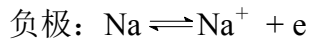
图 6.8 锂离子电池的工作原理

## (2) 钠-硫电池

钠-硫电池以熔融的钠作电池的负极，熔融的多硫化钠和硫作正极，正极物质填充在多孔的碳中，两极之间用陶瓷管隔开，陶瓷管只允许 Na<sup>+</sup>通过，其工作原理见图 6.9

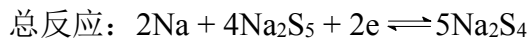
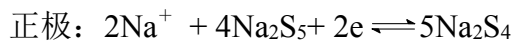
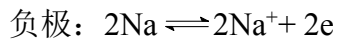
所示。电池放电分几步进行。

### 第一步放电



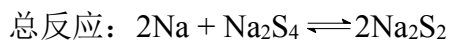
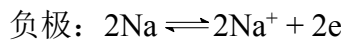
负极上生成的  $\text{Na}^+$  通过陶瓷管进入正极与硫进行作用，生成  $\text{Na}_2\text{S}_5$ ，使正极成为 S 和  $\text{Na}_2\text{S}_5$  的混合物，直到将其全部转化成  $\text{Na}_2\text{S}_5$  为止，当正极的硫被消耗完之后转为第二步放电反应。

### 第二步放电



当  $\text{Na}_2\text{S}_5$  作用完后，电池放电转入后期工作。

### 第三步放电



钠-硫电池的电动势为 2.08V，可作为机动车辆的动力电池。为使金属钠和多硫化钠保持液态，放电过程应维持在 300°C 左右。

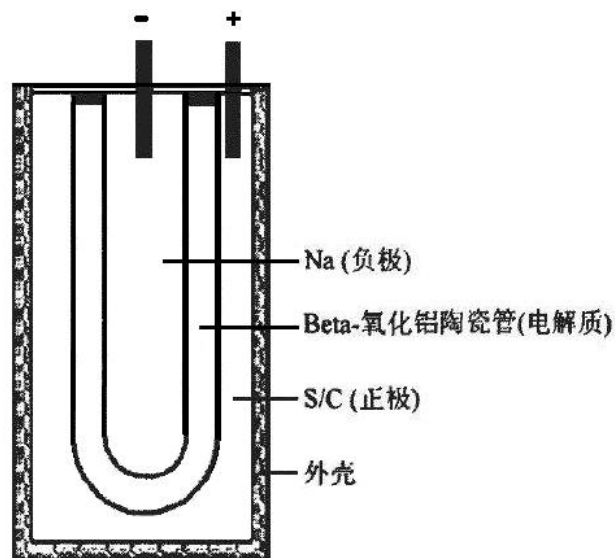


图 6.9 钠硫电池的工作原理