



第二章

化学电池的原理与应用





➤ 固定电源



火力发电
水力发电
核电
风力发电
太阳能发电
.....

➤ 便携式、可移动电源





上海交通大学
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

便携式移动电源



电池



常见电池



电瓶



电池 (Battery) :

A **battery** is a device consisting of one or more electrochemical cells that **convert stored chemical energy directly into electrical energy**.

[Wikipedia](#) (维基百科全书)

一种将所储存的**化学能**直接转变成**电能**的装置。

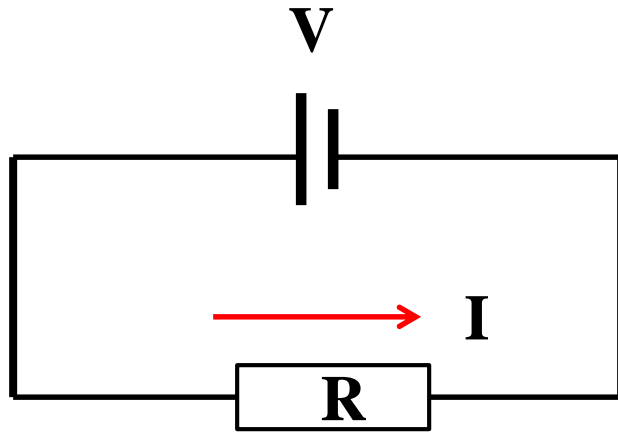
太阳能电池 (Solar Cell)

光伏电池 (Photovoltaic Cell)

太阳能直接转变成**电能**
光物理过程



电流



$$I = V/R$$

e^- ←

电流的本质？

电荷的定向移动

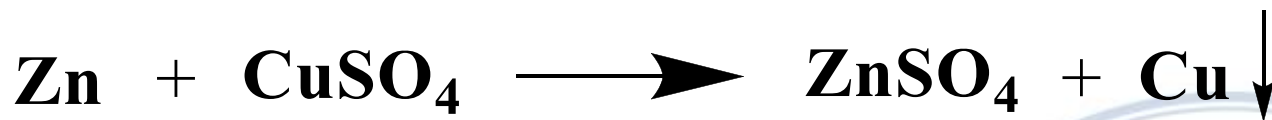
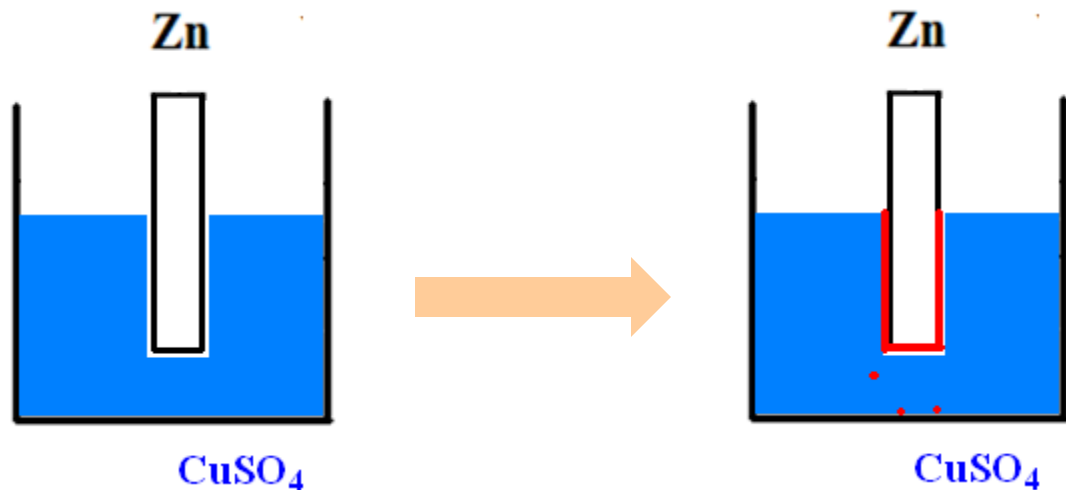
正电荷（阳离子）

负电荷（电子）

大量电荷沿同一方向和同一通道运动

电子转移与化学反应？

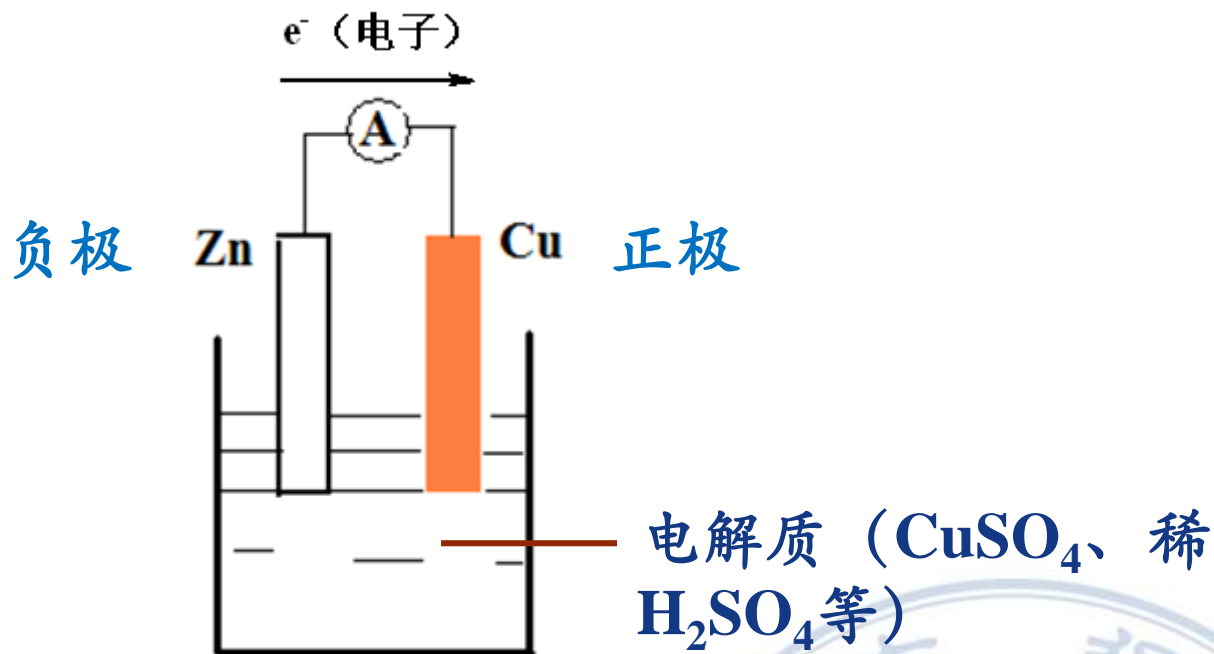
氧化还原反应



电子转移过程散乱，无法被人类利用

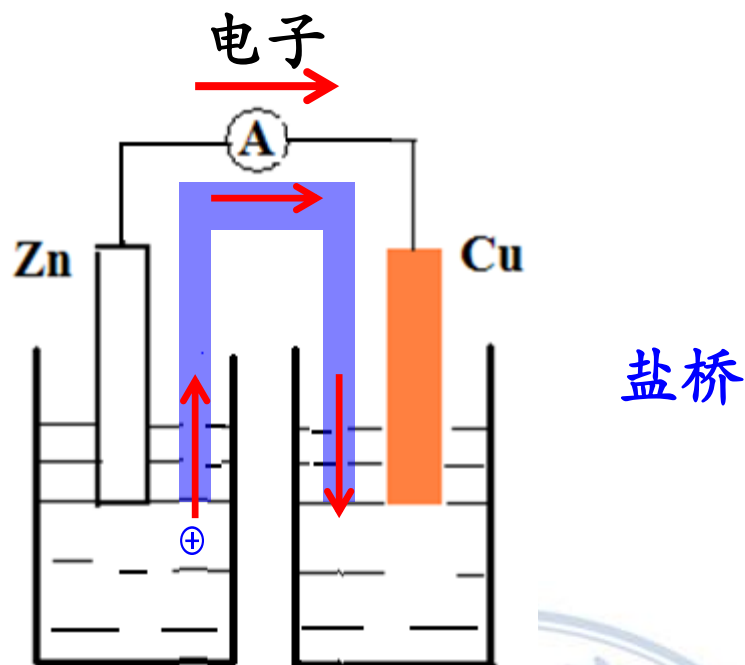
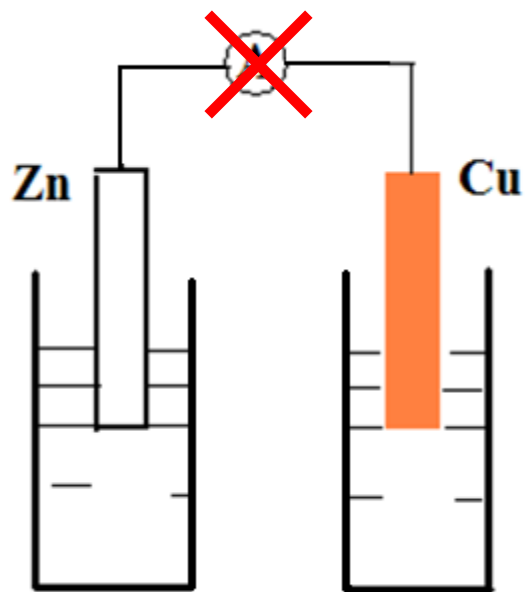
问题：如何实现电子的集中和定向移动？

原电池



原电池基本构造: 正极、负极、电解质

放电: 负极上发生氧化反应, 正极上发生还原反应



电中性

离子传导

电池种类



干电池（锌锰电池）



不可逆电池

铅酸（蓄）电池

锂离子电池

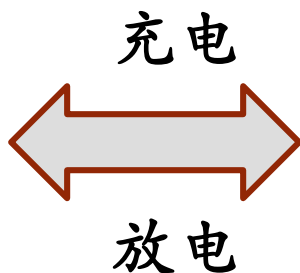
镍镉电池

镍氢电池

液流电池

燃料电池

太阳能电池



可逆电池

无充电过程，燃料由外部供给，
可持续发电

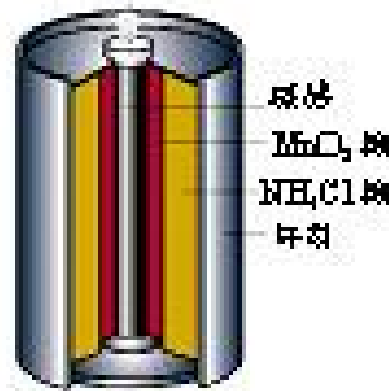


锌锰干电池

负极材料: Zn

正极材料: C (MnO_2)

电解质: NH_4Cl 或 NaOH



✓ NH_4Cl 电解质 (酸性) 大公、牡丹、中华、天鹅、555

负极反应: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}^{2+}$

正极反应: $2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$

总反应: $\text{Zn} + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Mn}_2\text{O}_3$

✓ NaOH 电解质 (碱性) 南孚、双鹿、白象、劲霸

负极反应: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$

正极反应: $2\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{OH}^-$

总反应: $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$



单电池电压: 1.5 V



问题一：为何称“干” 电池？

糊状电解质，不可流动，称为“干”

液态电解质，可流动，称为“湿”

问题二：正极活性物质为 MnO_2 ，但为什么还要用碳？

电子传导率（电导率）

问题三：为什么干电池用完后不能再充电使用？

不可逆电池



- ⦿ 使用寿命：反应物质（负极、正极、电解质）的消耗
- ✓ 电池负极锌的自放电，造成锌负极的腐蚀，电池性能下降，
- ✓ 长时间放置导致电解液干枯，电池出现气胀、冒浆、鼓胀以及铜帽生锈等等。
- ⦿ 电池存储：清洁干燥通风凉爽的环境中，相对湿度不应大于40%、不小于5%，温度不高于30度，但也不要低于-10度！





❶ 废电池回收

废旧电池内含有大量的重金属以及废酸、废碱等电解质溶液。如果随意丢弃，腐败的电池会破坏我们的水源，侵蚀我们赖以生存的庄稼和土地，我们的生存环境将面临着巨大的威胁

❷ 回收利用 (《实验化学》，陈虹锦，科学出版社，p361-364)

- ✓ 提取氯化铵 (NH_4Cl)
- ✓ 提取二氧化锰 (MnO_2)
- ✓ 提取七水和硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)



小结

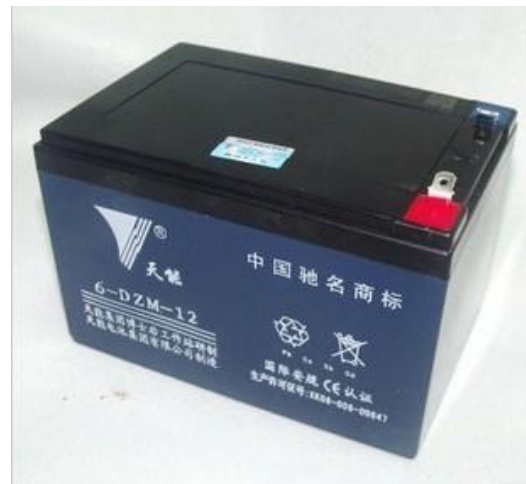


- ① 干电池是一种原电池，在放电过程中其正极、负极、电解质都参与电化学反应，只要其中任何一种物质消耗完，干电池将无法再使用，因此，干电池又称为一次电池。
- ② 根据电解质的不同，干电池可以分为酸性（盐）电池和碱性电池两大类。
- ③ 废旧电池内含有大量的重金属以及废酸、废碱等电解质溶液，不能随意丢弃。





问题：电动自行车使用何种电池？



铅酸蓄电池，俗称电瓶



铅酸电池 (Lead-acid Battery)

负极、正极、电解质

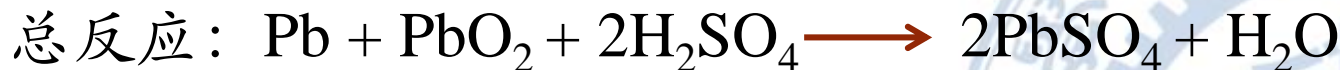
多个**单电池**通过串、并联技术组成
一个**电池组**

负极材料: Pb

正极材料: PbO_2

电解质: H_2SO_4

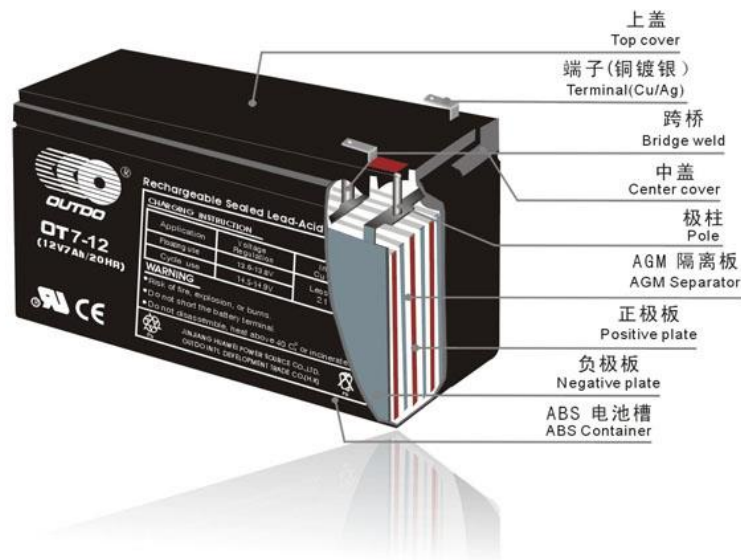
放电过程:



充电过程:

逆反应

单电池电压: **2.1 V**





硫酸：液态电解质

从实际应用的角度看，不能直接使用硫酸液体

多孔隔膜



孔径：10-20 μm , <0.2 μm

硫酸液体充填在隔膜的微孔里

材料：聚乙烯、聚丙烯、尼龙、玻璃纤维、橡胶等



优点:

- ✓ 原材料来源广泛
- ✓ 成本低廉
- ✓ 适用于大电流放电
- ✓ 工作温度范围宽
- ✓ 可靠性高

缺点:

- ✓ 环境污染（生产过程、废弃电池）
- ✓ 强酸性电解质（强腐蚀性）





- 根据铅酸蓄电池结构与用途区别，可分为：
- ① 启动用铅酸蓄电池 (汽车蓄电池)
 - ② 动力用铅酸蓄电池 (包括电动自行车、电动摩托车、电动三轮车等)
 - ③ 固定型阀控密封式铅酸蓄电池；
 - ④ 其它类，包括小型阀控密封式铅酸蓄电池，矿灯用铅酸蓄电池等。





❶ 铅酸电池的老化（硫化）

铅酸蓄电池充放电的过程是电化学反应的过程，充电时，硫酸铅形成氧化铅，放电时氧化铅又还原为硫酸铅。而硫酸铅是一种非常容易结晶的物质，当电池中电解液的硫酸铅浓度过高或静态闲置时间过长时，就会“抱成”团，结成小晶体，这些小晶体再吸引周围的硫酸铅，就象滚雪球一样形成大的惰性结晶，结晶后的硫酸铅充电时不但不能再还原成铅，还会沉淀附着在电极板上，造成了电极板工作面积下降，这一现象叫硫化，也就是常说的老化。





- ① 铅酸电池一种可逆电池（Rechargeable Battery），可以多次充放电循环使用，属于二次电池中的一种。
- ② 铅酸电池的负极为金属铅，正极为 PbO_2 ，电解质为硫酸。
- ③ 铅酸电池成本低廉，应用广泛。但由于其比容量和能量密度低，而且存在严重的环境污染风险，因此，铅酸电池有被其它能量密度高、环境友好的绿色能源技术取代的趋势。



(Lithium-Ion Battery)

A **lithium-ion battery** (sometimes **Li-ion battery** or **LIB**) is a family of rechargeable battery types in which lithium ions move from the negative electrode to the positive electrode during discharge, and back when charging.

[Wikipedia](#)

锂离子电池是一种可逆电池，放电时锂离子由负极向正极迁移，充电时锂离子向反方向迁移。

为什么要发展锂离子电池？

金属**铅** (Pb) 的密度: **11.34 g/cm³**

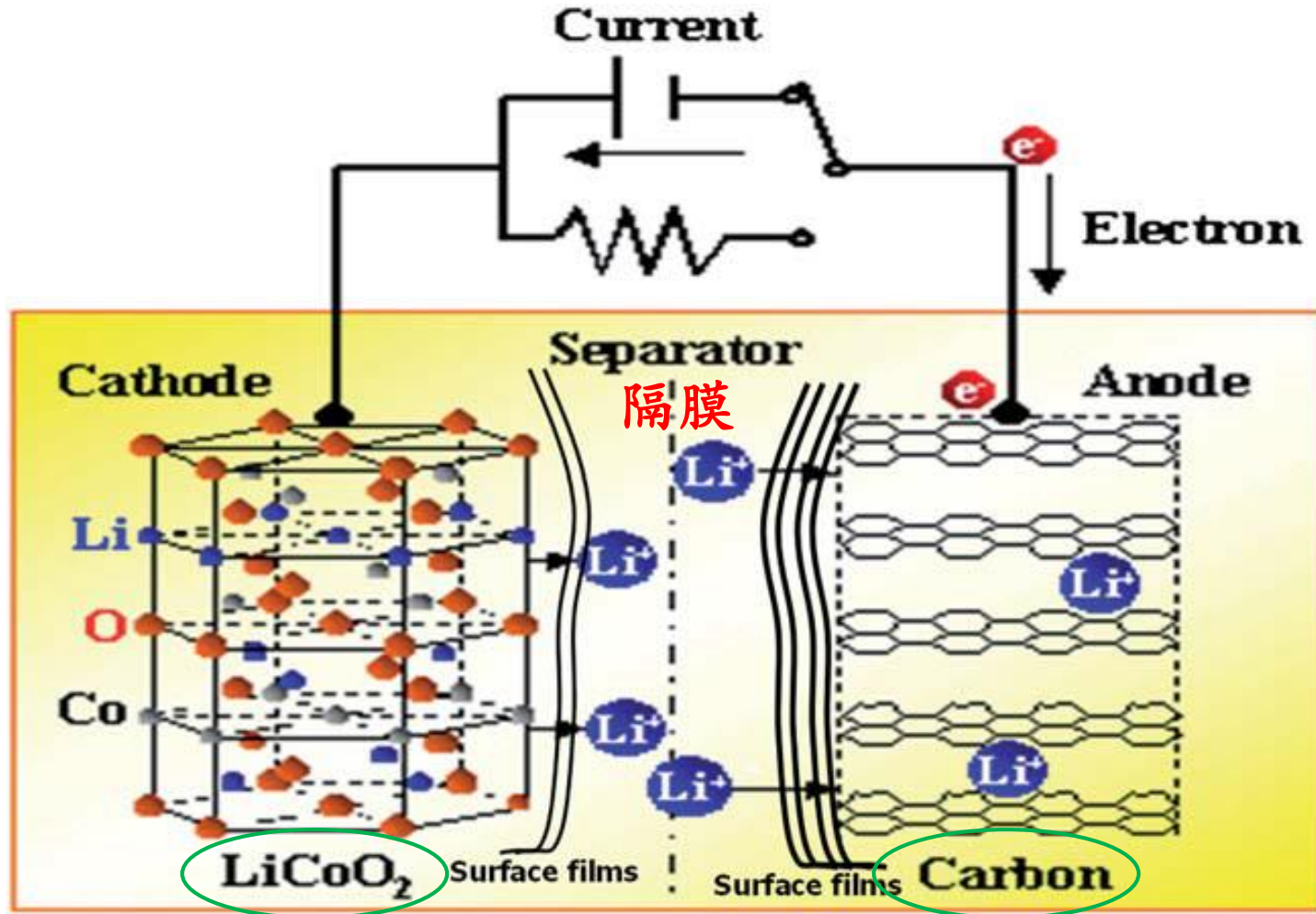
金属**锂** (Li) 的密度: **0.534 g/cm³**

锂是自然界最轻的金属！



正极

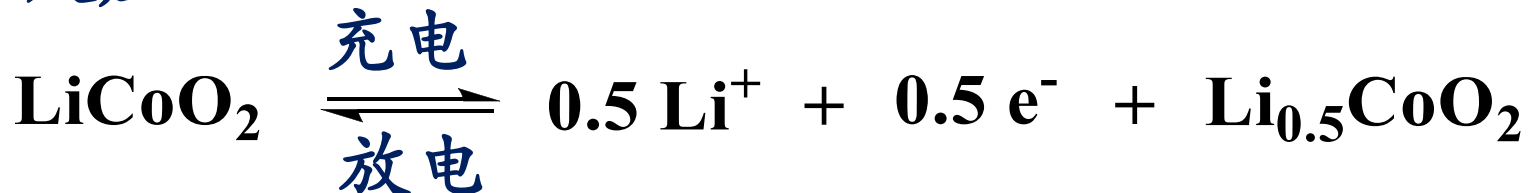
负极



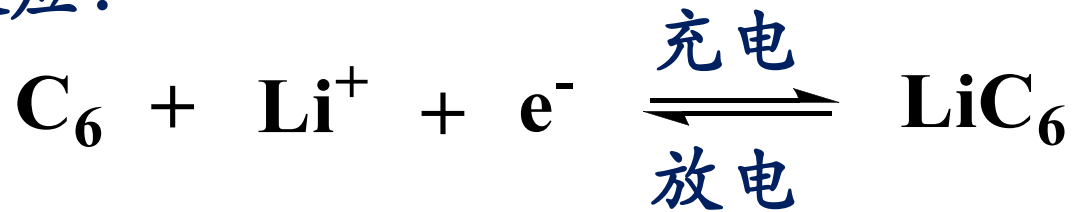
Ref. V. Etacheri, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 3243



正极反应：



负极反应：



总反应：

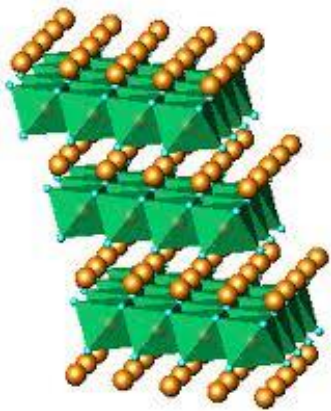


电极反应过程中总是涉及锂离子的嵌入与脱嵌过程。

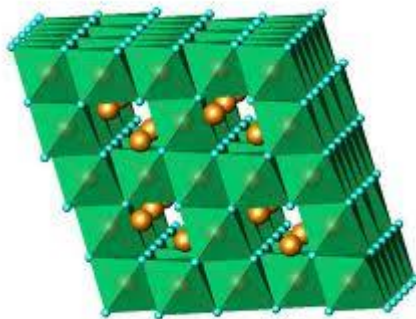
单电池电压：3.2-3.7 V



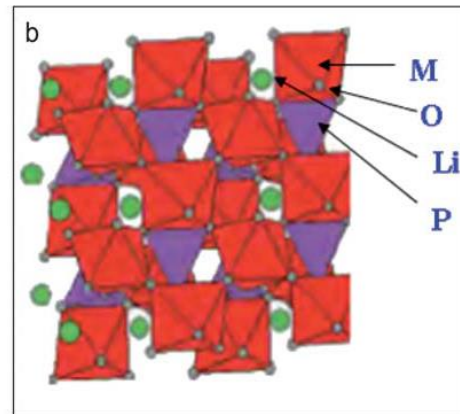
正极材料: LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等



层状结构
(Layered)

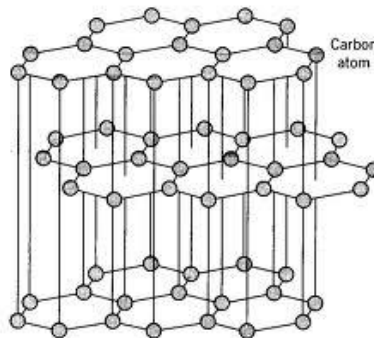


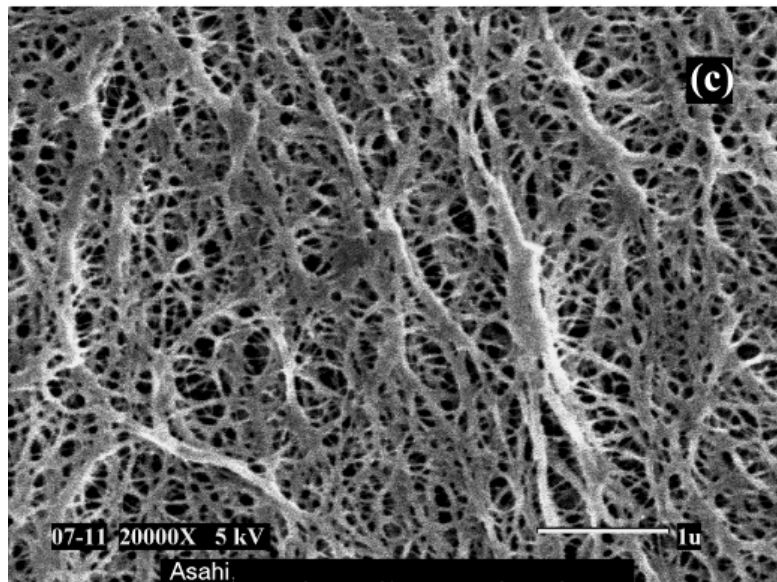
尖晶石结构
(Spinel)



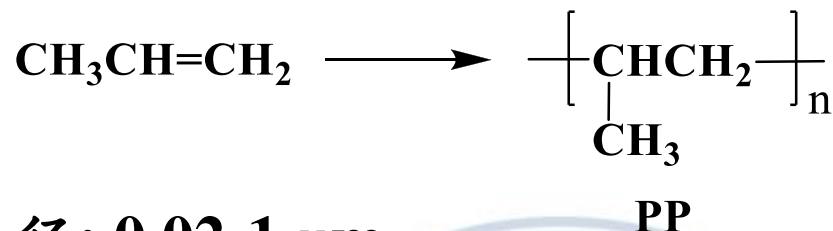
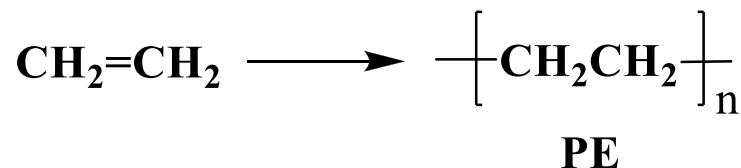
橄榄石结构
(Olivine)

负极材料: 碳 (石墨) 等





材料: 多孔聚丙烯 (PP), 聚乙烯 (PE) 等.

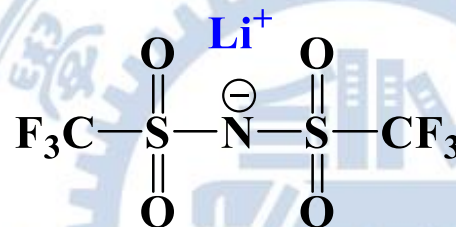


孔径: 0.02-1 μm

孔率: 30-50%

电解质: 锂盐液体 (锂盐+有机溶剂)

Li^+ 传导: 锂盐



多孔隔膜的功能: 分隔正/负极, 提供机械强度, Li^+ 传导



➤ 电子设备:

- ① 手机
- ① 照相机
- ① 笔记本电脑
- ① 剃须刀
- ① 儿童的电动玩具车

小功率（W级）电池

➤ 电动汽车

大功率（KW级）动力电池

➤ 储能电池（智能电网）



电池容量 (Cell Capacity)



电池容量：

在一定的放电条件下可以从电池获得的电量。

理论容量、实际容量和额定容量。

容量单位：

A·h 或 mA·h

电量单位：

库仑 (C)

$$1\text{C} = 1\text{A}\cdot\text{s}$$

一个电子所带负电荷量 $e = 1.6021892 \times 10^{-19}$ 库仑

法拉第常数：96500 C/mol

比容量 (Specific Capacity)



比容量是指单位质量或单位体积电池所给出的容量，称质量比容量或体积比容量。

质量比容量:

$A \cdot h / Kg$ 或 $m A \cdot h / Kg$

体积比容量:

$A \cdot h / L$ 或 $m A \cdot h / L$



正极材料



钴酸锂 LiCoO_2

层状结构

$M = 98$

理论质量比容量: 274 mAh/g

磷酸铁锂 LiFePO_4

橄榄石结构

$M = 158$

理论质量比容量: 170 mAh/g

锰酸锂 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$

尖晶石结构

$M = 188$

理论质量比容量: 143 mAh/g

三元结构 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$





碳（石墨）

层状结构

理论质量比容量：372 mAh/g

研究热点：石墨烯、碳纳米管

硅 理论质量比容量：4200 mAh/g

硅/石墨烯

钛基化合物： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 TiO_2

ZnFe_2O_4





高分子材料

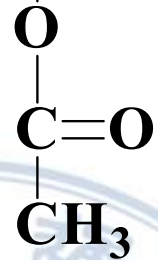
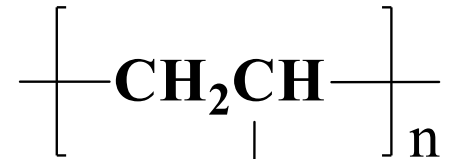
- 机械性能（粘结性）
- 化学和电化学稳定性



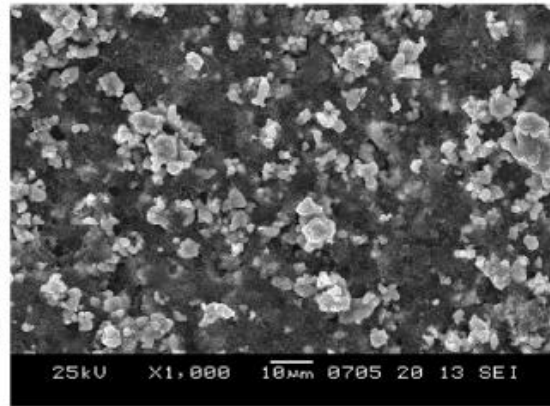
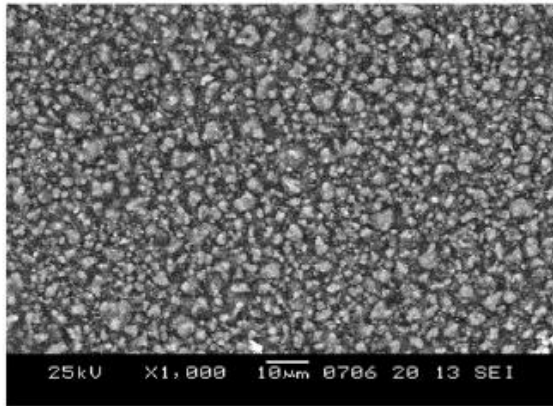
PVdF



PTFE



PVAc



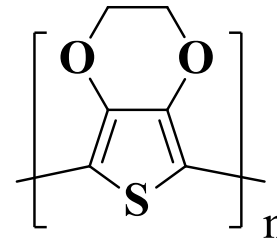
High magnification micrographs of the Teflon-based (left) and PVAc-based (right) electrode surface.

P. P. Prosini et al. *Solid Ionic State* **2015**, 274, 88-93

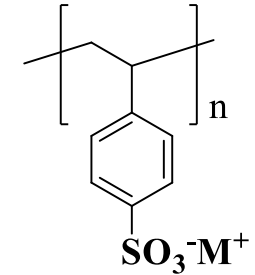
LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 75%
碳黑 10%
粘结剂 15%



- 锂离子传导
- 电子传导

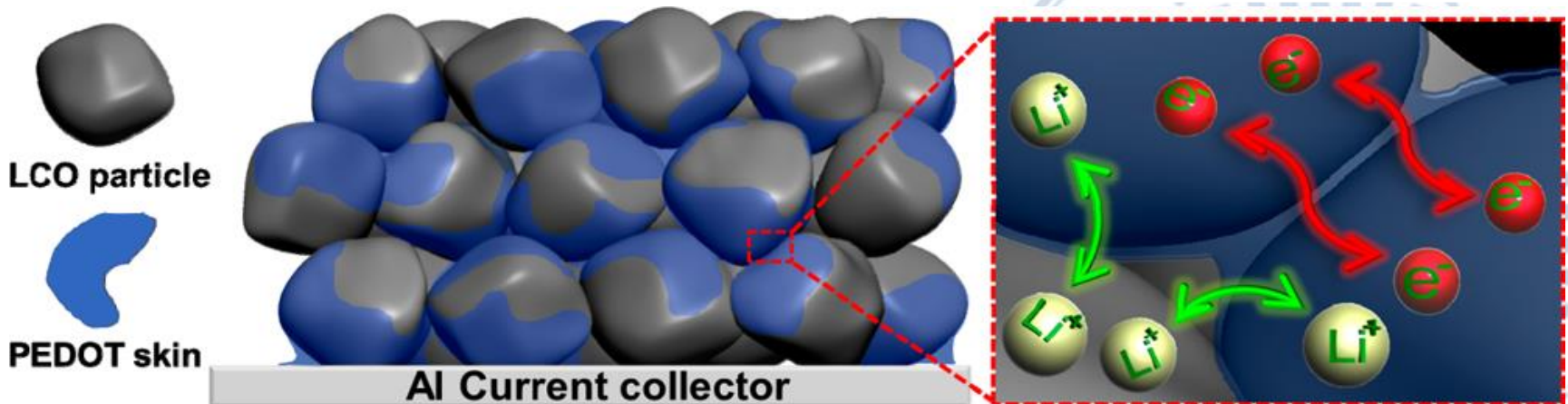
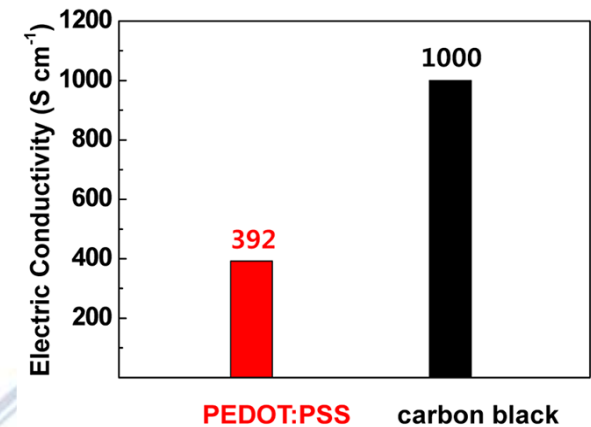


PEDOT



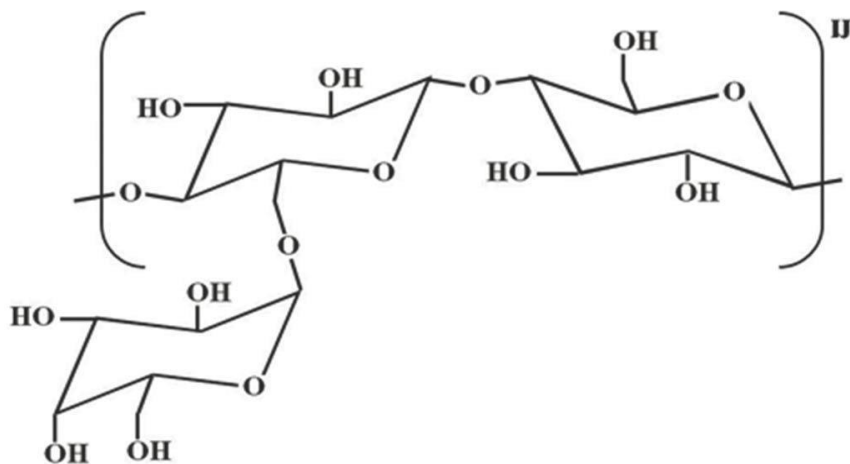
PSS

Ref. J.-M. Kim et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 12789–12797.

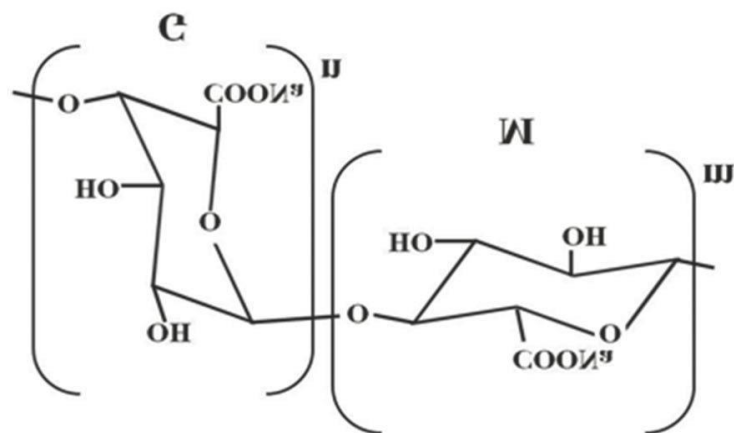




- 环境友好（溶剂）
- 成本低廉



瓜胶
 (Guar gum)



海藻酸钠
 (Sodium alginate)

Shi-Gang Sun group, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25, 3599–3605



➤ 多孔膜 (porous membranes)

- 微孔膜 (microporous membranes)
- 改性微孔膜 (modified microporous membranes)
- 复合膜 (composite membranes)
- 无纺膜 (nonwoven mats)

自身不具有锂离子传导功能，仅起到分隔正/负极和提供机械强度的作用。**锂盐电解液充填在微孔里。**

➤ 电解质膜（无孔膜 nonporous membranes）

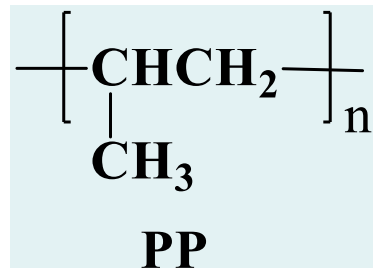
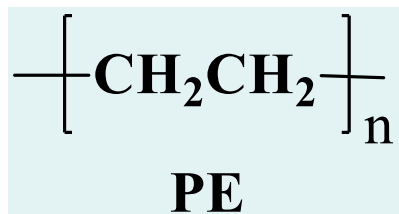
- 固体陶瓷电解质膜
- 固体高分子电解质膜
- 凝胶高分子电解质膜
- 复合电解质膜

隔膜与电解质的集合体，不仅起到分隔正/负极，提供机械强度的作用，而且具有锂离子传导功能。



性能要求:

- 机械强度 (mechanical properties) **$>1000 \text{ Kg/cm}^2$ (98 MPa)**
- 化学和电化学稳定性 (chemical and electrochemical stability)
- 热稳定性 (thermal stability)
- 热收缩率 (thermal shrinkage) **$< 5\%$ (90°C , 1 h)**
- 孔隙率 (porosity) **30-50%**
- 微孔尺寸 (pore size) **$< 1 \mu\text{m}$**
- 浸润性 (wettability)
- 尺寸稳定性 (dimensional stability)
- 厚度 (thickness) **$20\text{-}25 \mu\text{m}$**
- 成本低廉 (cost-effective)



优点:

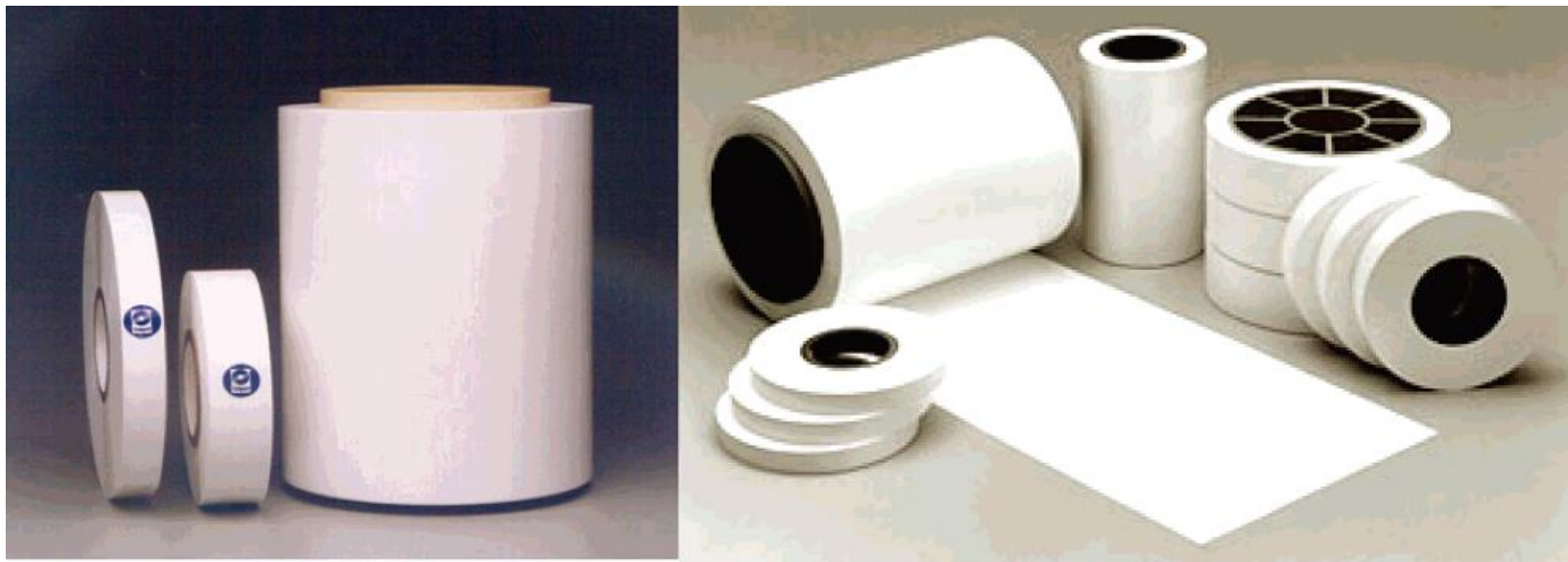
- 价格低廉（聚合物树脂）
- 良好的机械性能（高度结晶性聚合物）
- 优异的化学和电化学稳定性
- 良好的加工性能
- 良好的尺寸稳定性

缺点:

- 热稳定性较差
- 抗刺穿强度较低
- 浸润性较差

$$T_m = 130\text{ }^{\circ}\text{C (PE)}, 165\text{ }^{\circ}\text{C (PP)}$$

$$T_g = -65\text{ }^{\circ}\text{C (PE)}, -10\text{ }^{\circ}\text{C (PP)}$$



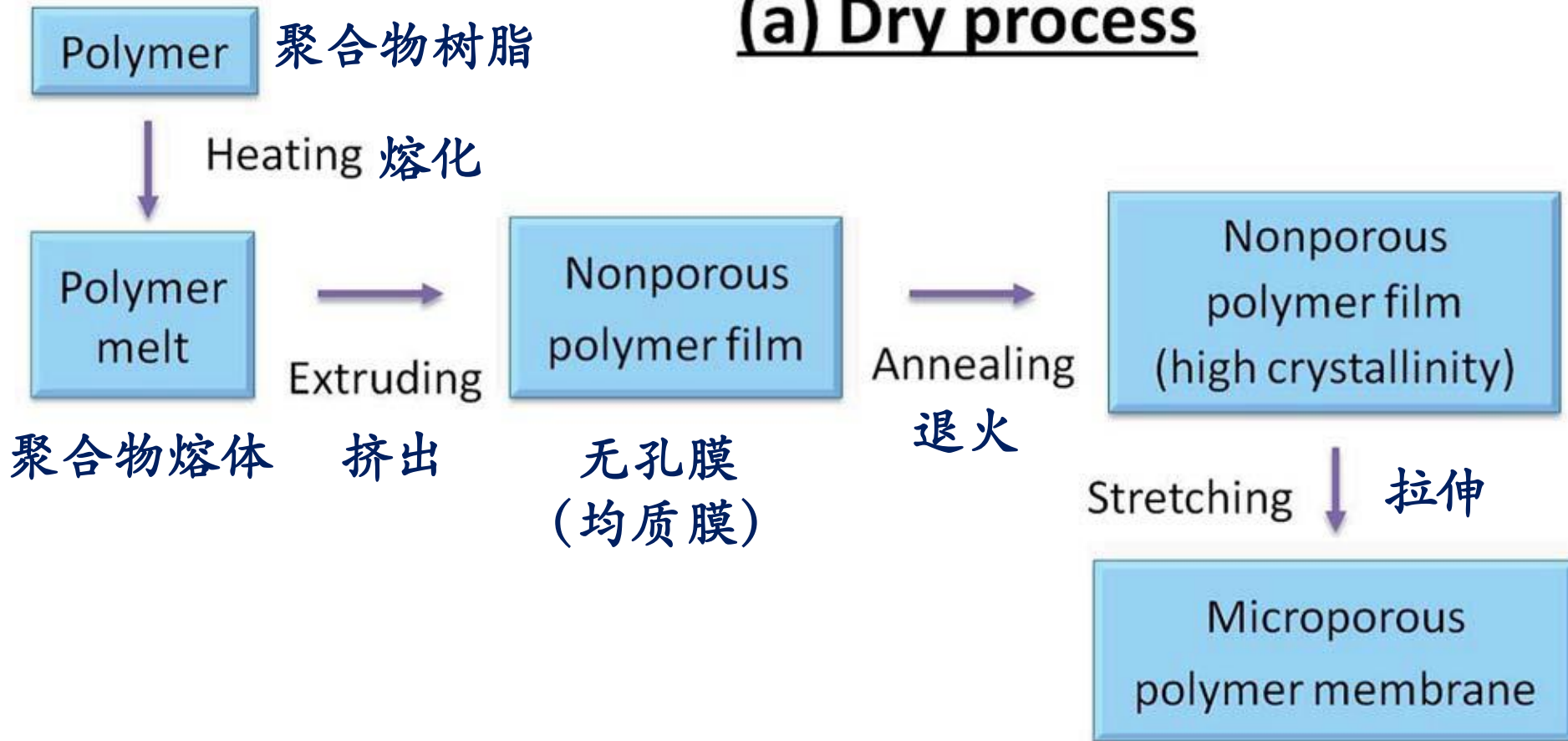
聚烯烃微孔隔膜





➤ 干法拉伸

(a) Dry process



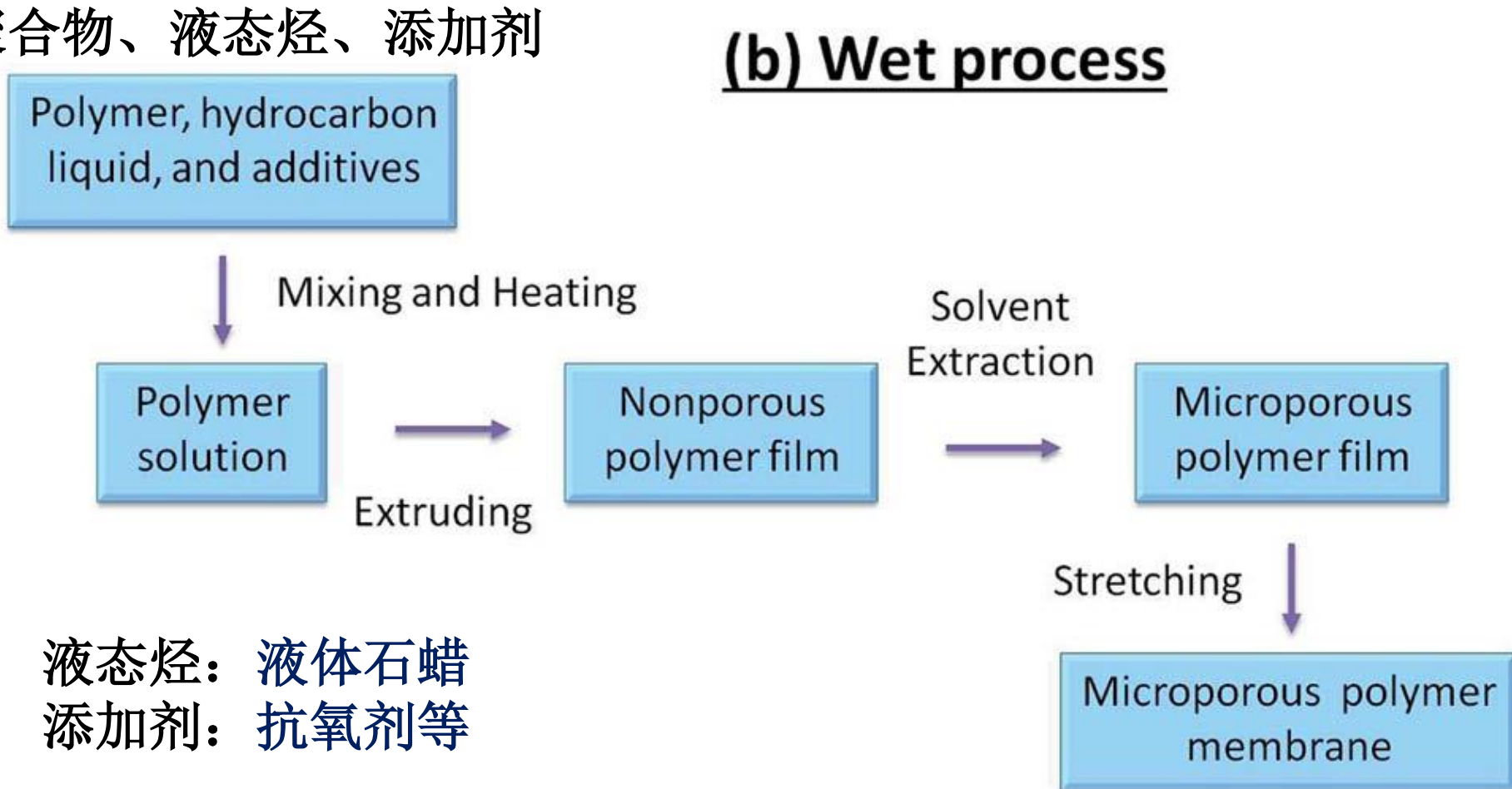


原理：将高聚物树脂通过挤出机加热熔融挤出厚片（300-500 μm ）后，在玻璃化温度以上、熔点以下的适当温度范围内（高弹态下），通过纵拉机与横拉机时，在外力作用下，单向（纵向）或双向（纵向和横向）进行一定倍数（2-5）的拉伸，从而使高聚物的分子链或结晶面在平行于薄膜平面的方向上进行取向而有序排列，然后在拉紧状态下进行热定型使取向的大分子结构固定下来，最后经冷却及后续处理便可制得微孔膜。



➤ 湿法拉伸 (wet process)

(b) Wet process





Polymer composition of samples for separator manufacturing (wet process)

Sample	Sample Blending Conditions				
	HDPE	UHMWPE ($M_w = 2400000$)	UHMWPE ($M_w = 3400000$)	Oil (Teric)	Additive (Irganox 1010)
1	27	3		70	0.15
2	27	1.5	1.5	70	0.15
3	27		3	70	0.15
4	24	2	4	95	0.15

Ref. Journal of Power Sources 109 (2002) 388–393

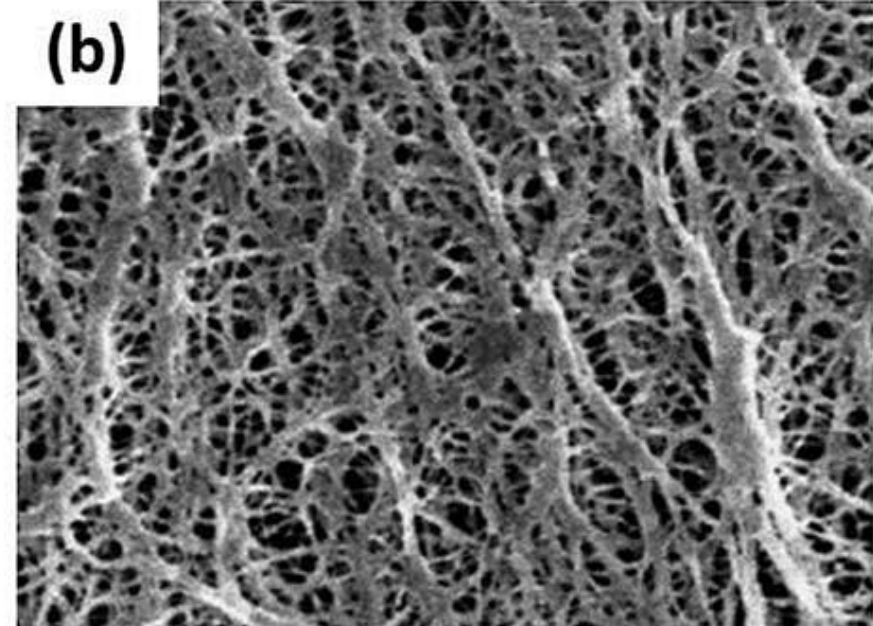
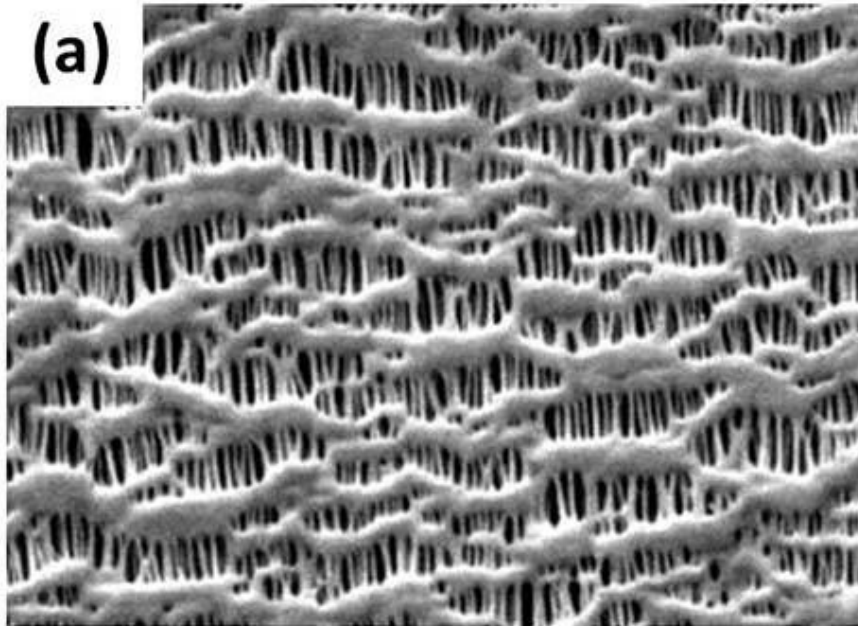


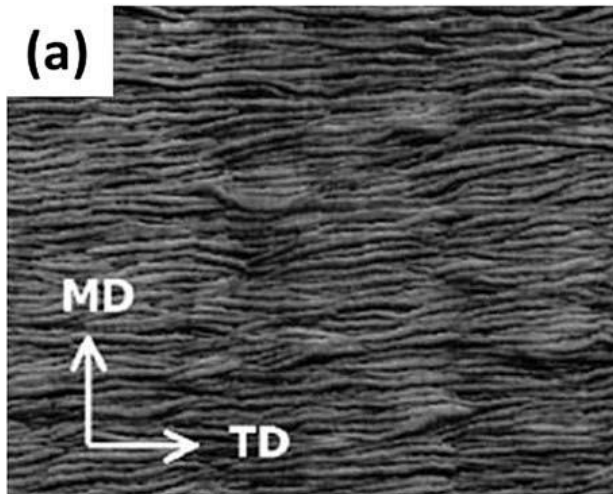
Fig. SEM images of microporous membrane separators prepared by (a) dry process and (b) wet process.



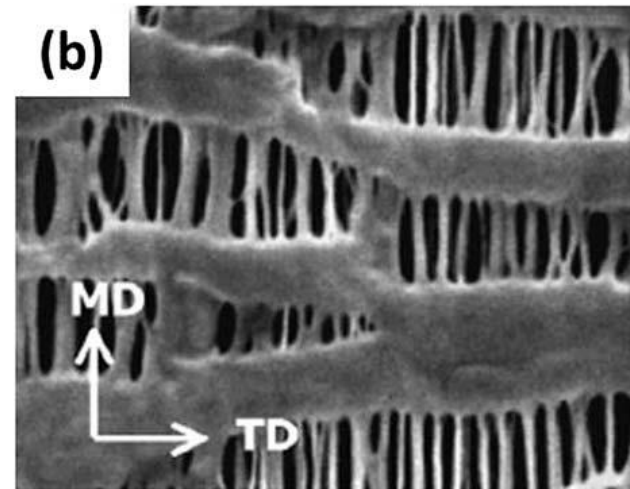


技术关键：拉伸 (stretch)

- 单轴拉伸 (uniaxial stretch)
- 双轴拉伸 (biaxial stretch)
- 冷拉 (cool stretch)
- 热拉 (hot stretch)



层状晶体结构



单拉膜

Fig. SEM images of a polymer film (a) before and (b) after stretching.



➤ 高密度聚乙烯 (High density PE)

0.94-0.96 g/cm³ 由配位聚合制得 (Ziegler-Natta催化剂)

- 分子量: 6-30万
- 结晶度: ~90%
- 熔点: 125-130°C



拉伸强度和模量高, 耐热性能好,
但韧性较差

➤ 超高分子量聚乙烯

(Ultra high molecular weight polyethylene, UHMWPE)

- 分子量: 200-300万
- 熔点: 130-135°C



1, M = Zr, Hf



2, M = Zr, Hf



3, M = Zr, Hf

Metallocene

➤ 低密度聚乙烯 (Low density PE)

0.91-0.93 g/cm³

- 结晶度: 50-65%
- 熔点: 105-110°C

高温、高压下由微量氧引发聚合
制得; 韧性好, 但拉伸强度和模
量较低



- 孔径 $0.02-1\ \mu\text{m}$
- 孔隙率 $30-50\%$ ($40-60\%$)

孔隙率

$$\text{Porosity (\%)} = (1 - \rho_M / \rho_P)$$

ρ_M : 隔膜表观密度

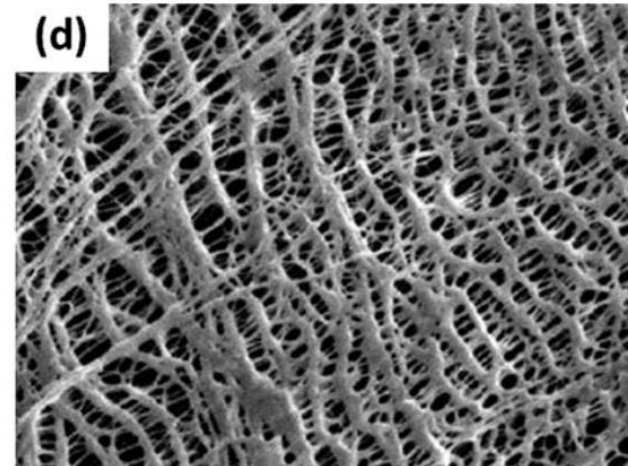
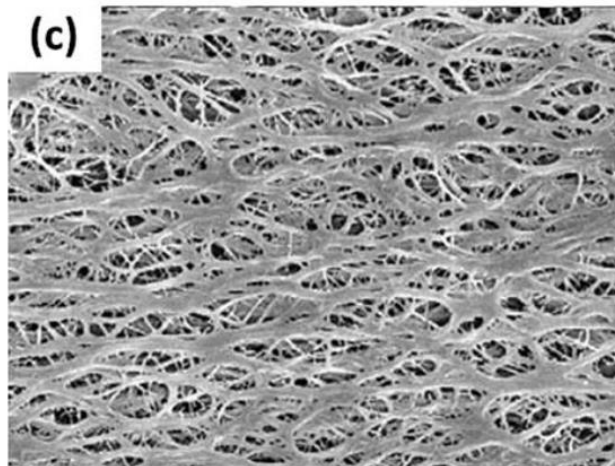
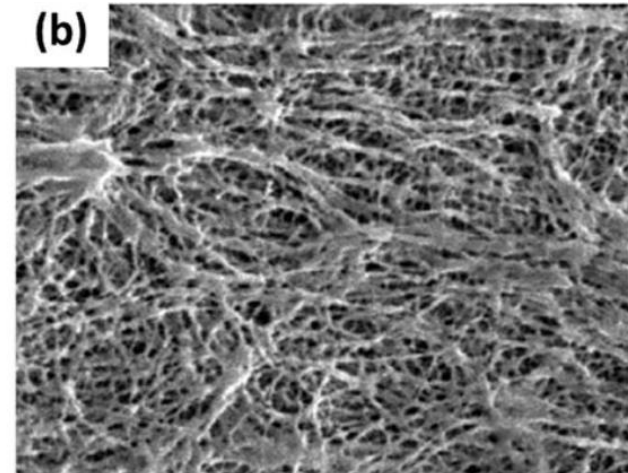
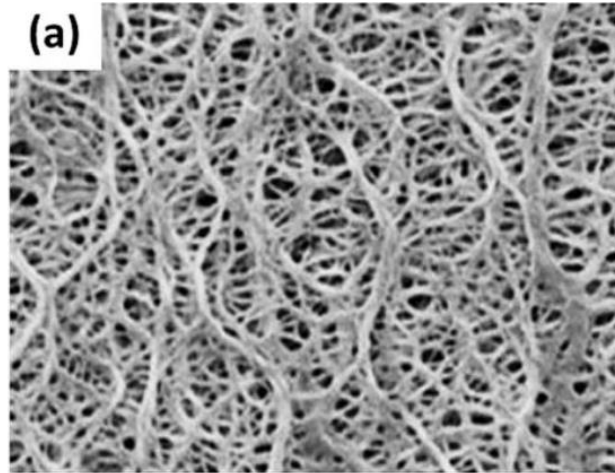
ρ_P : 聚合物密度

- 拉伸强度
- 刺穿强度
- 热稳定性 (热收缩率)
- 透气性



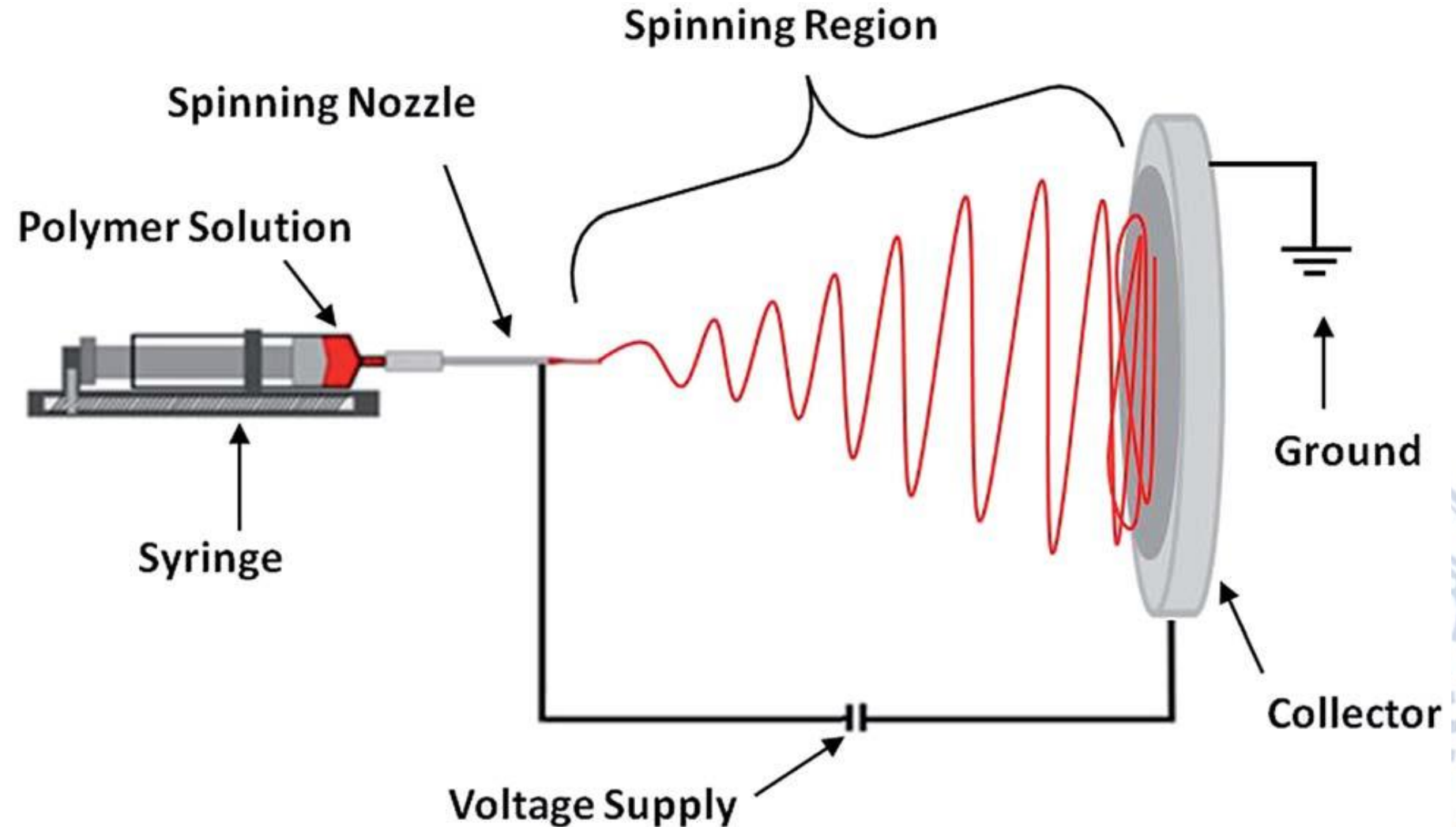


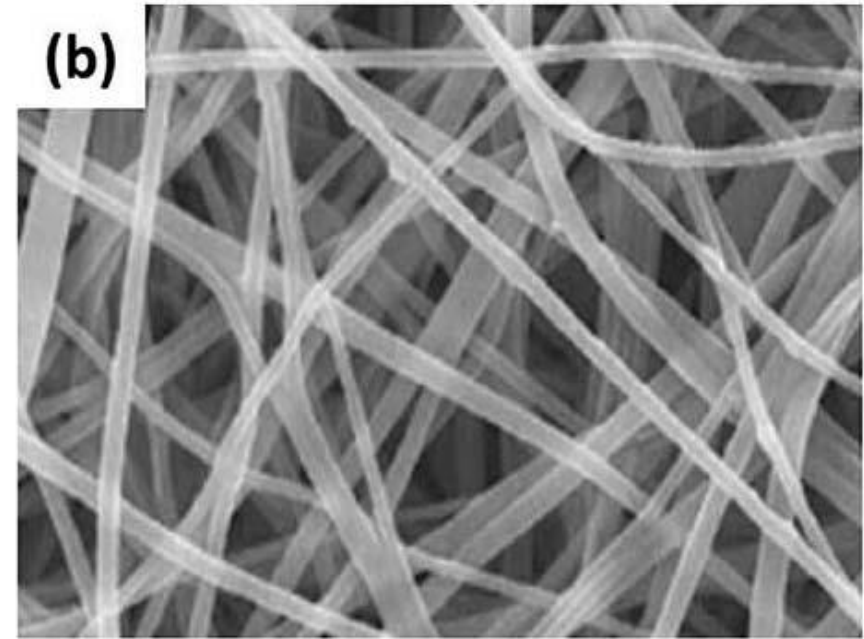
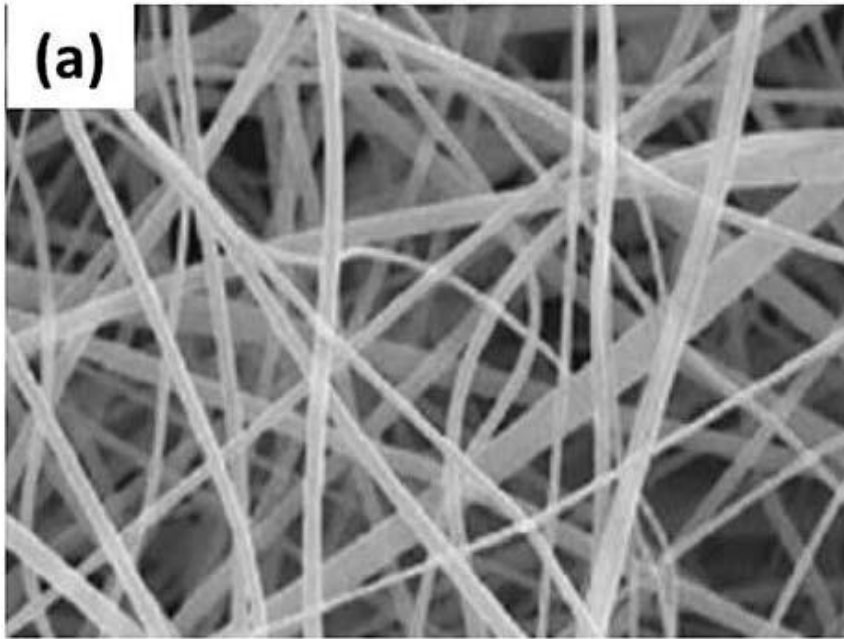
Manufacturer	Structure	Composition	Process	Trade name
Asahi Kasai	single layer	PE	wet	HiPore
Celgard LLC	single layer	PP, PE	dry	Celgard
	multilayer	PP/PE/PP	dry	Celgard
	PVdF coated	PVdF, PP, PE, PP/PE/PP	dry	Celgard
Entek Membranes	single layer	PE	wet	Teklon
Mitsui Chemical	single layer	PE	wet	
Nitto Denko	single layer	PE	wet	
DSM	single layer	PE	wet	Solupur
Tonen	single layer	PE	wet	Setela
Ube Industries	multi layer	PP/PE/PP	dry	U-Pore



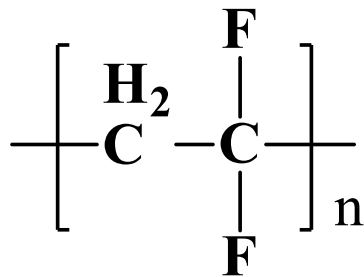
SEM images of microporous membrane separators prepared by a wet process: (a) Celgard, (b) Tonen, (c) Asahi, and (d) Entek.

静电纺丝 (Electrospinning)





SEM images of electrospun PVDF nonwoven mats: (a) before and (b) after absorbing the liquid electrolyte



聚偏氟乙烯

$T_m = 172\text{ }^{\circ}\text{C}$

$T_g = -39\text{ }^{\circ}\text{C}$

结晶度: 65-78%



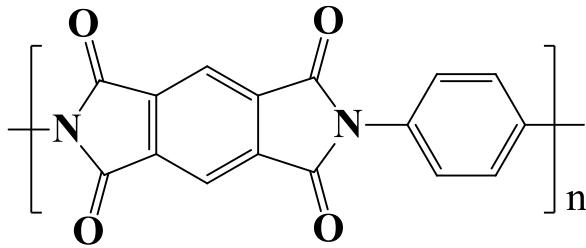
商业化隔膜:

PE 130 °C

PP 170 °C

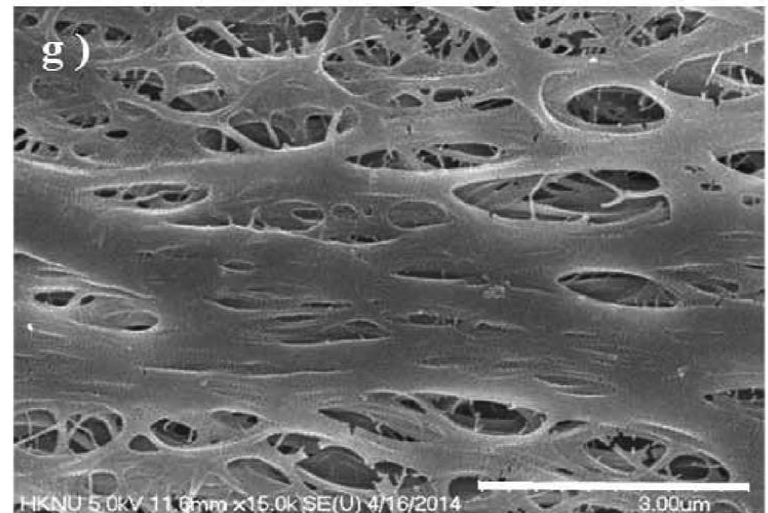
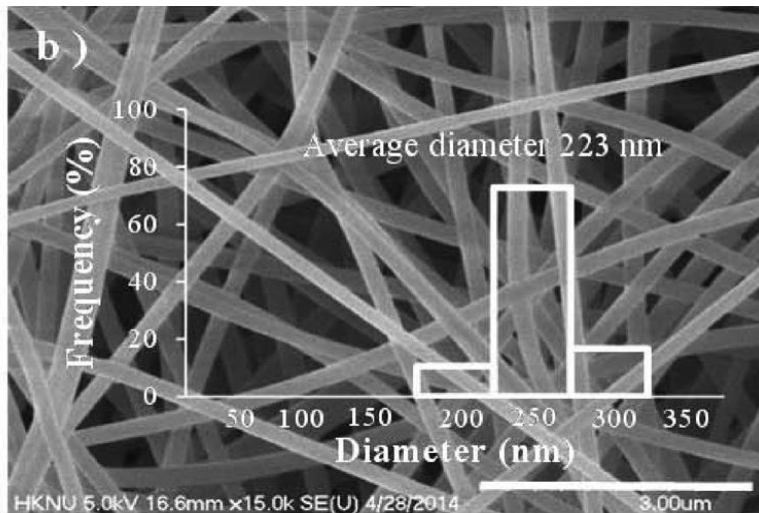


热收缩



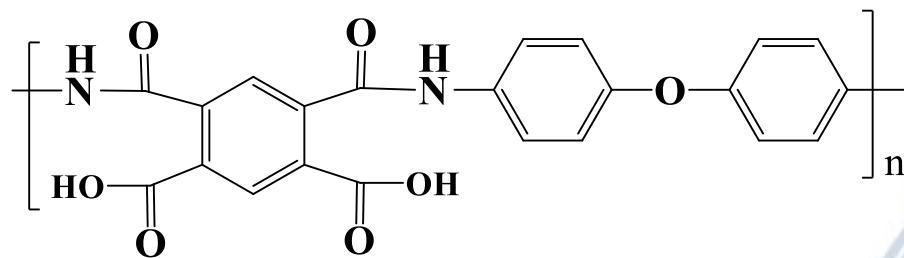
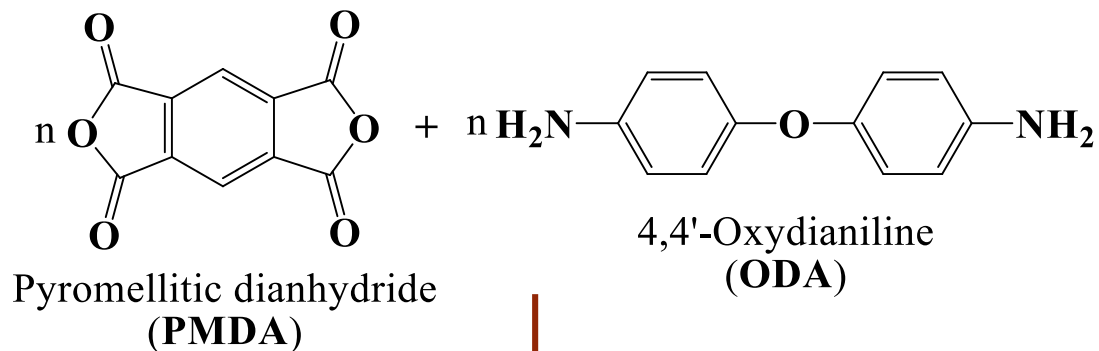
聚酰亚胺

- 优异的耐热性能 ($T_d > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)
- 高强、高模
- 优异的电学性能
- 良好的耐溶剂性能

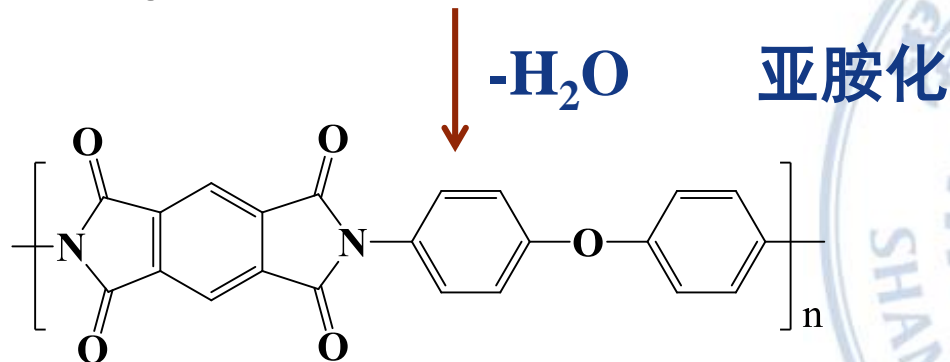




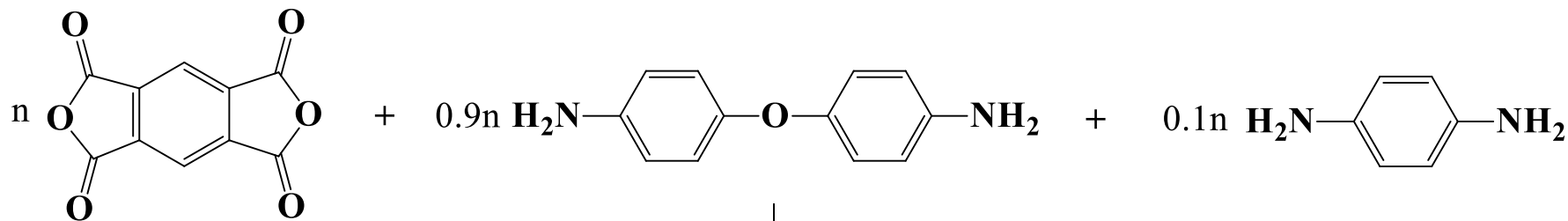
➤ 两步法（二元酸酐 + 二元胺）



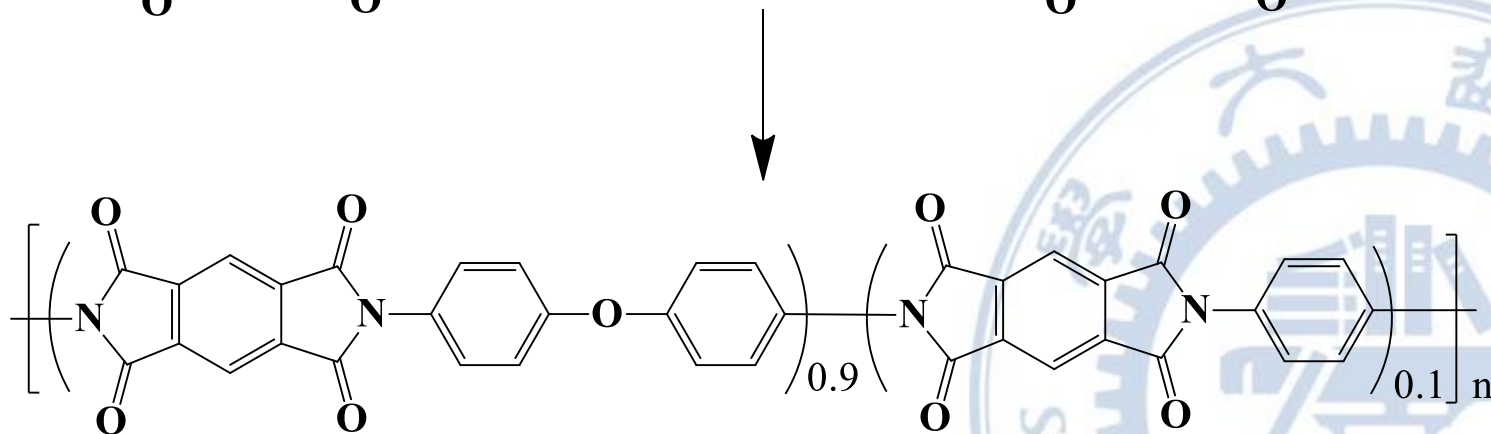
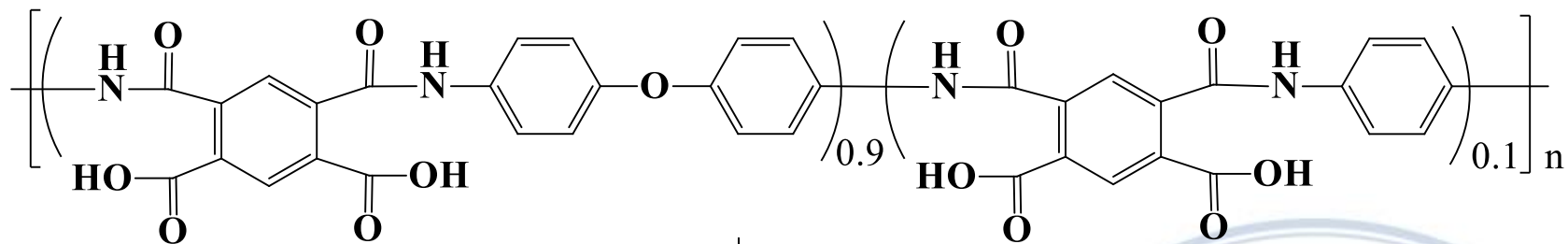
Poly(amic acid)
聚酰胺酸

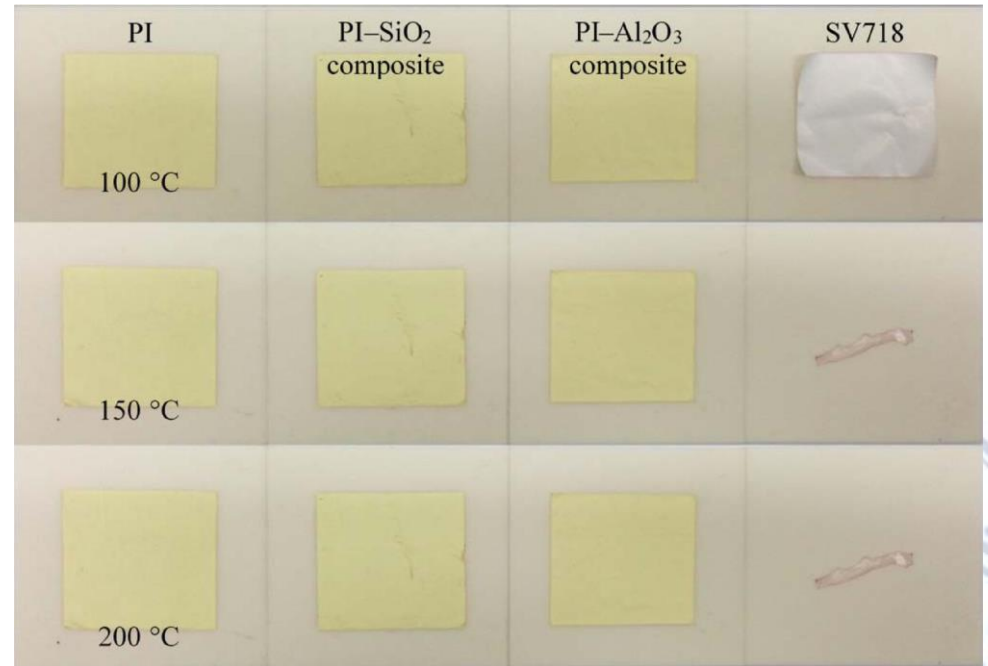
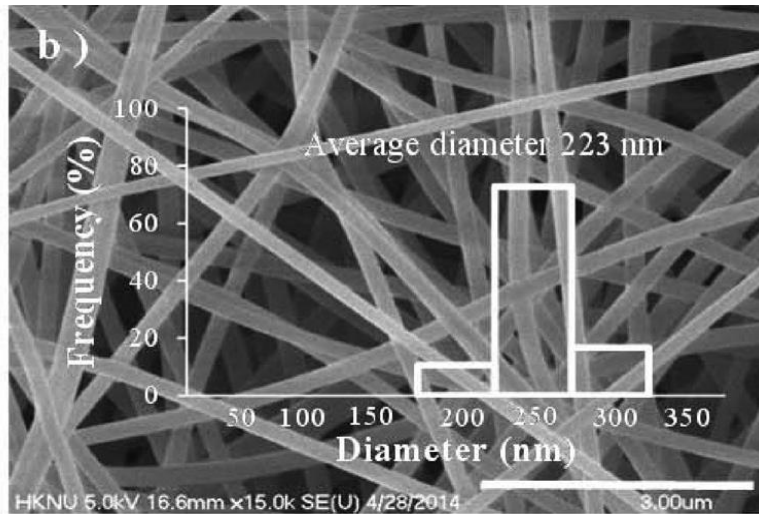
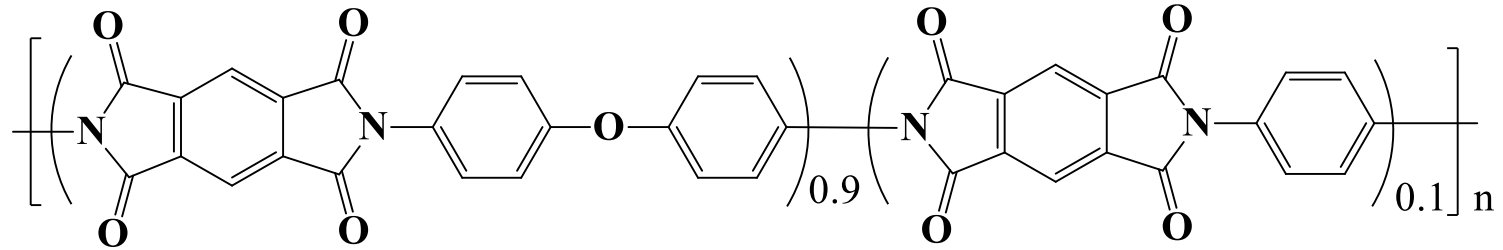


Polyimide
聚酰亚胺



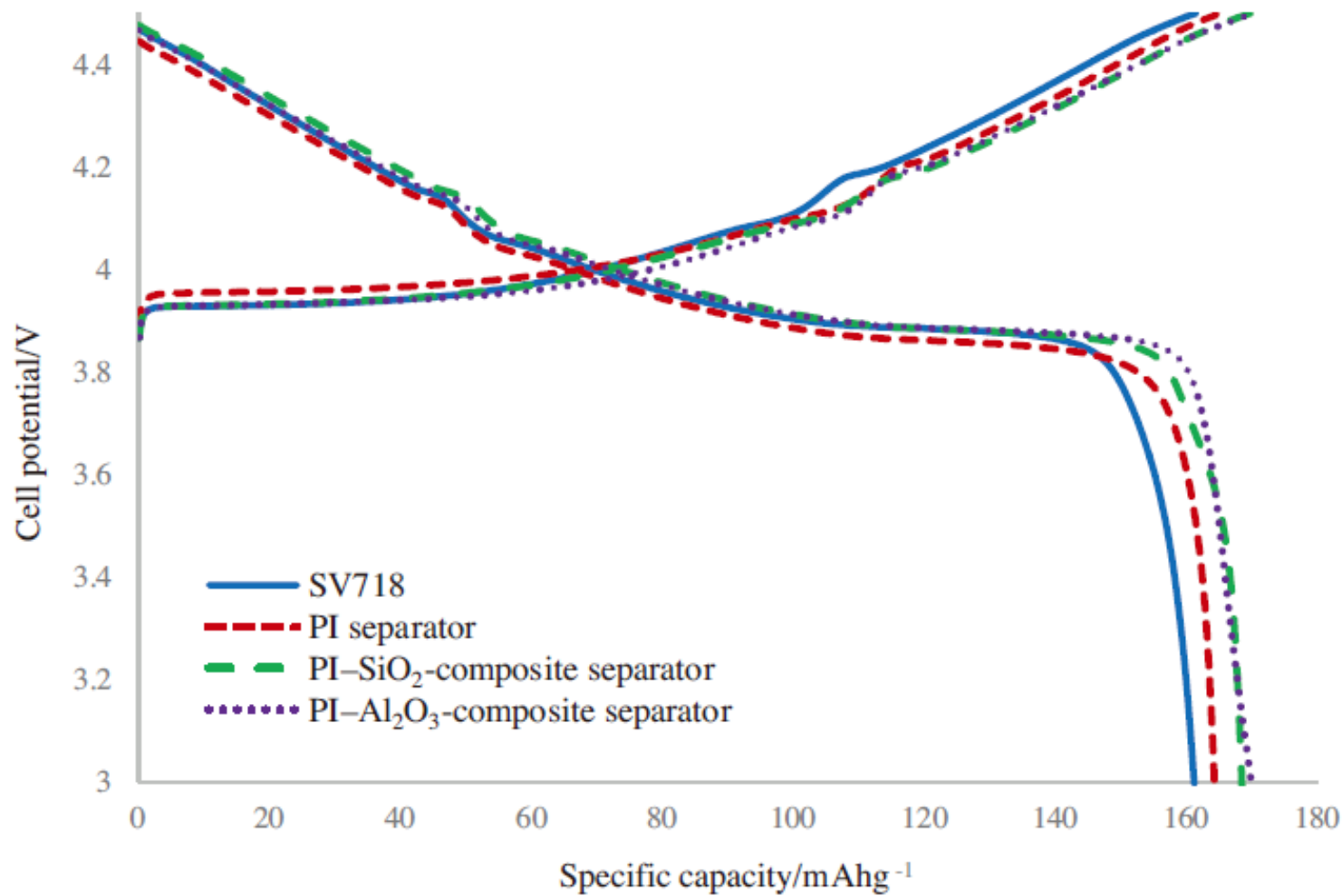
DMAc
 ↓
 r.t.





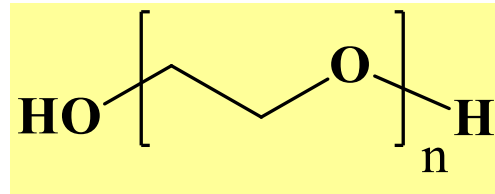
纺丝条件： 0.1-0.3 mL/h, 16.5 kV, 15 cm

J. Shayapat et al. / Electrochimica Acta 170 (2015) 110–121



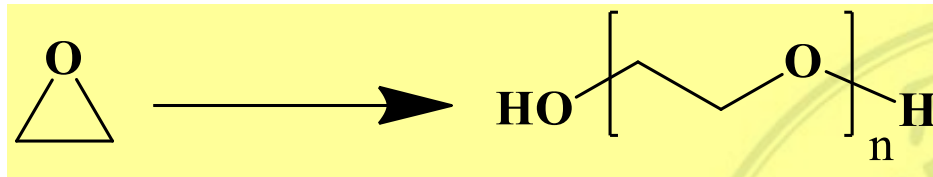


全固态高分子电解质隔膜 (All Solid Polymer Electrolyte Membrane Separators)



Poly(ethylene oxide) 聚氧化乙烯 PEO 高分子量

Poly(ethylene glycol) 聚乙二醇 PEG 低分子量



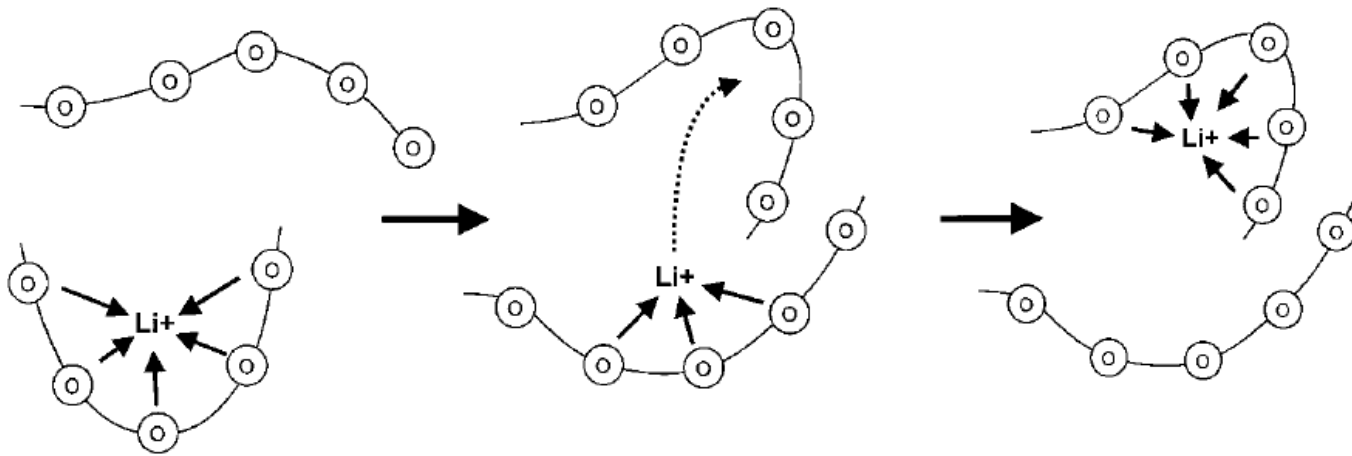
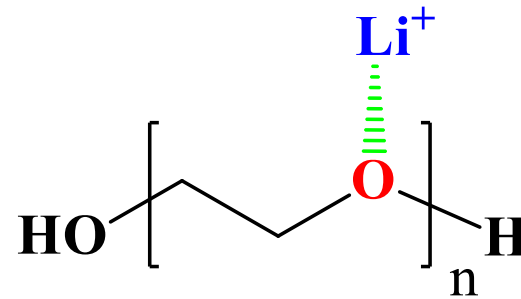
分子量: 300-1,000,000

<600	液体
600-1000	蜡状固体
>1000	固体 (晶体)

$T_g = -65^\circ\text{C}$
 $T_m = 20-140^\circ\text{C}$



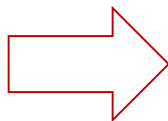
1973年，P. V. Wright 发现了PEO/碱金属离子的离子传导特性





离子传导主要发生在非晶区（无定形区）

PEO：结晶性高分子



锂盐/PEO：锂离子电导率低

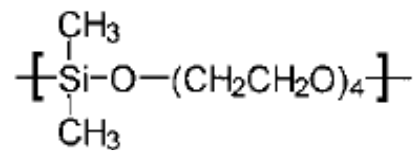
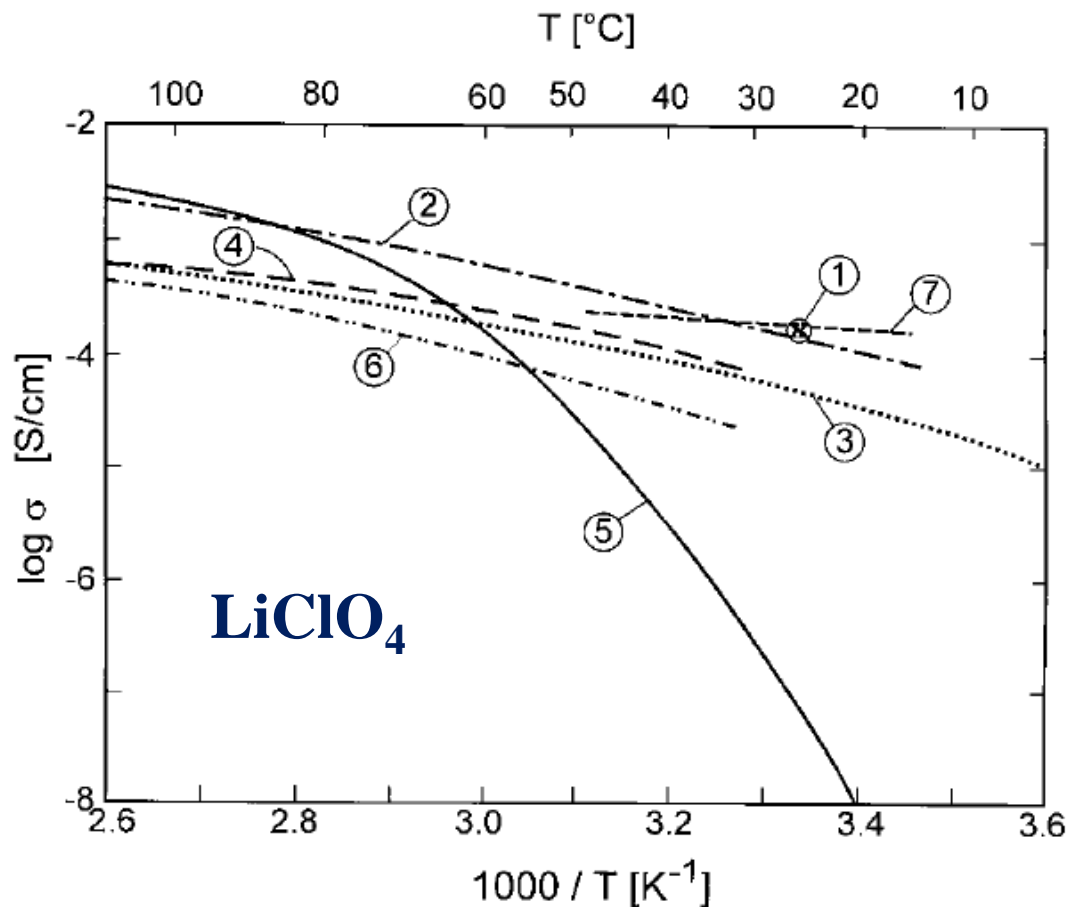
$$T_m = 60^{\circ}\text{C}$$

机械性能差

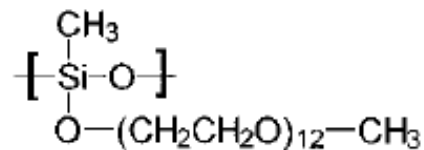
解决方案？

将PEO链段以共价键接在聚合物的主链或侧链上

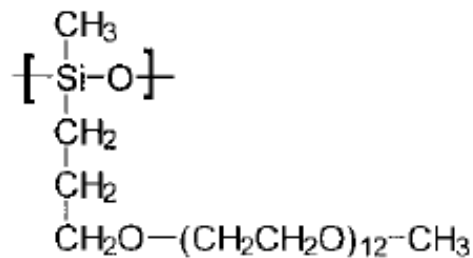




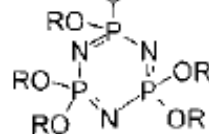
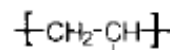
1



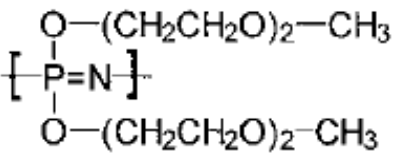
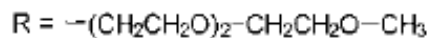
2



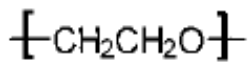
3



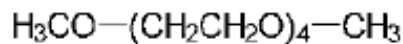
6



4



5



7

Cited from Adv. Mater. 1998, 10, 439-448.



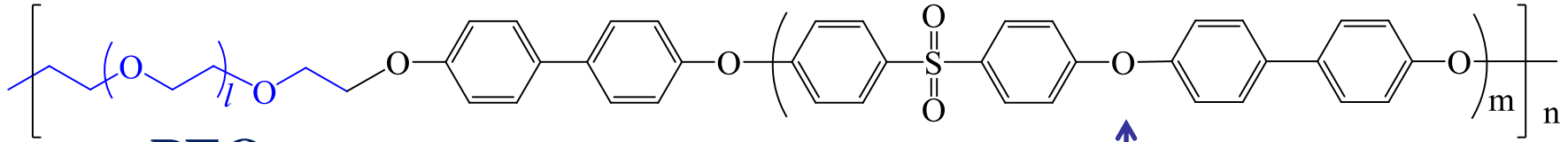
优点:

- ✓ 全固态（无溶剂）
- ✓ 无电解质渗漏风险
- ✓ 安全性高

缺点:

- ✓ 室温下锂离子电导率低 ($\sim 10^{-6}$ S/cm)
- ✓ (高温下) 力学强度差





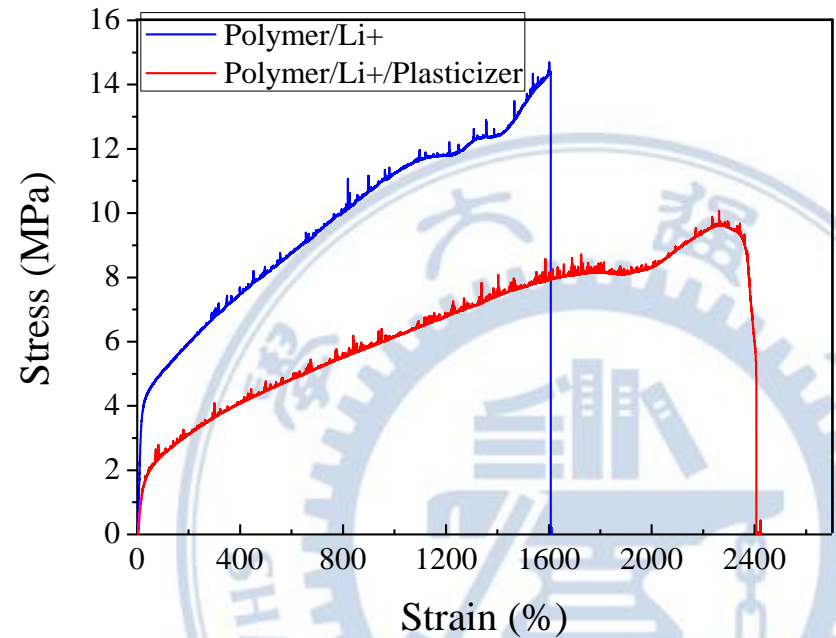
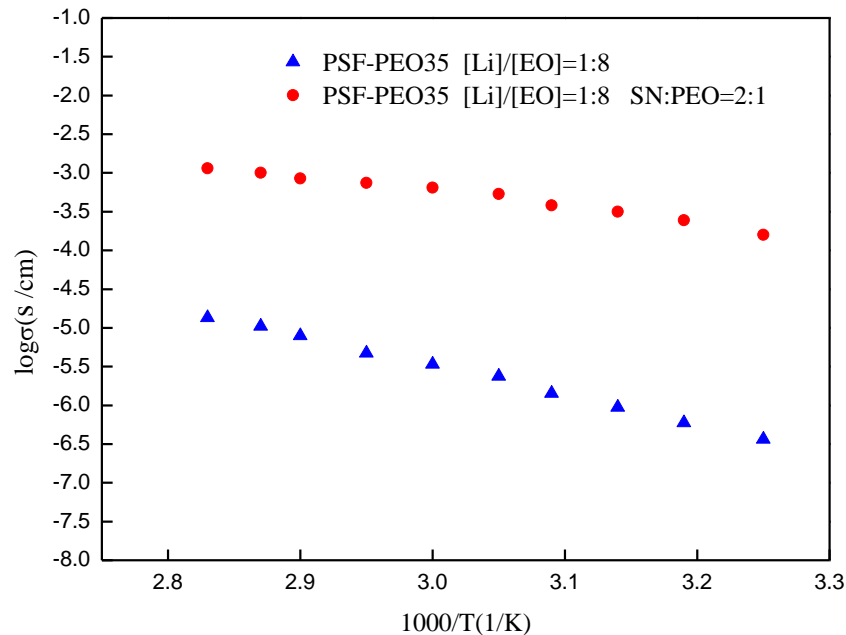
PEO

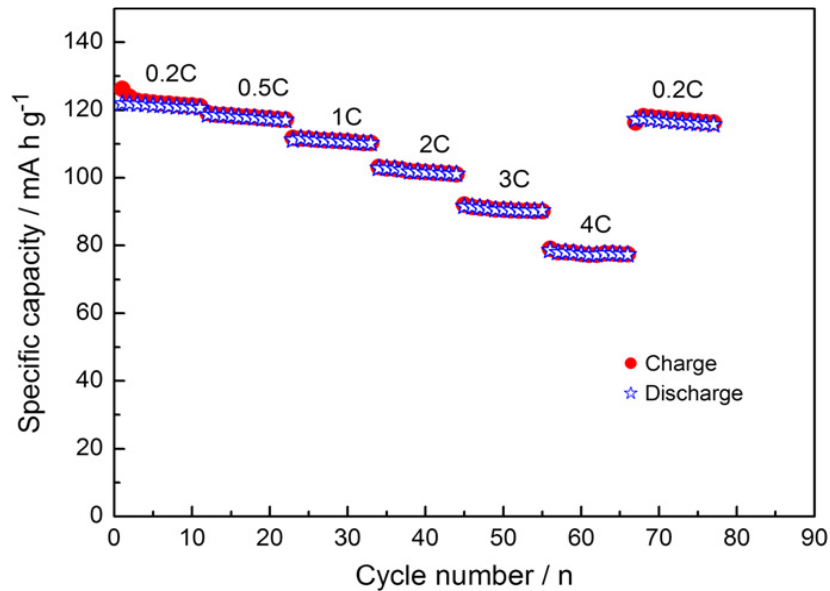
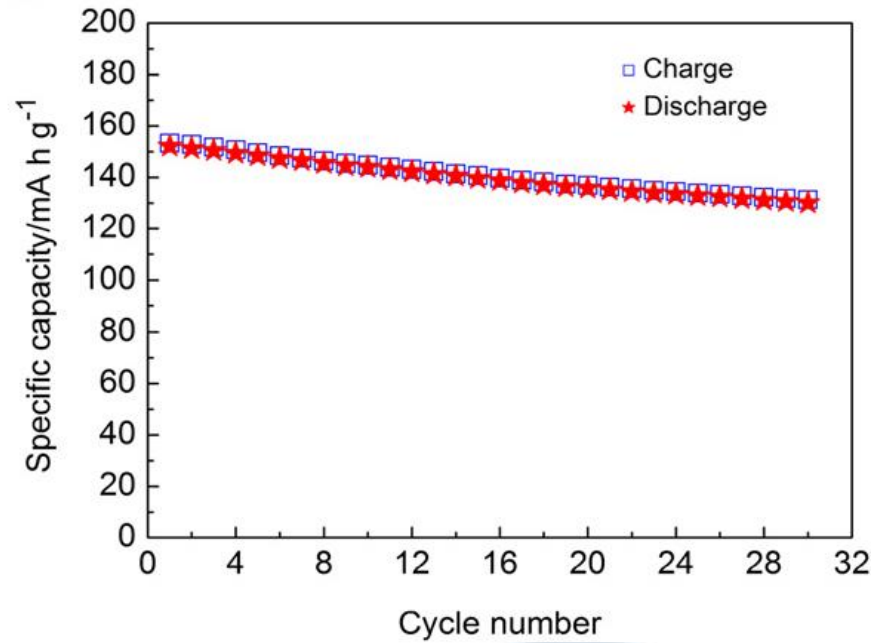
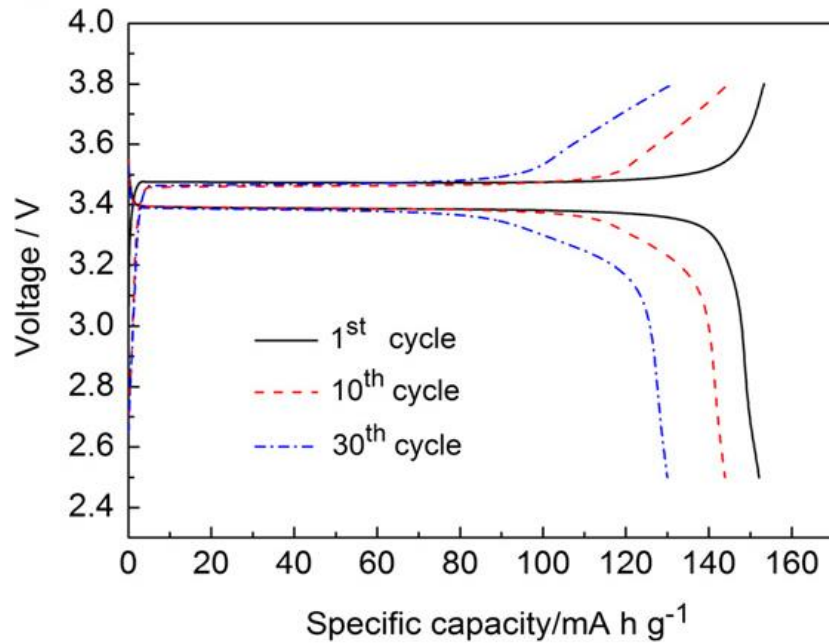
(锂离子传导)

PSF-*co*-PEO

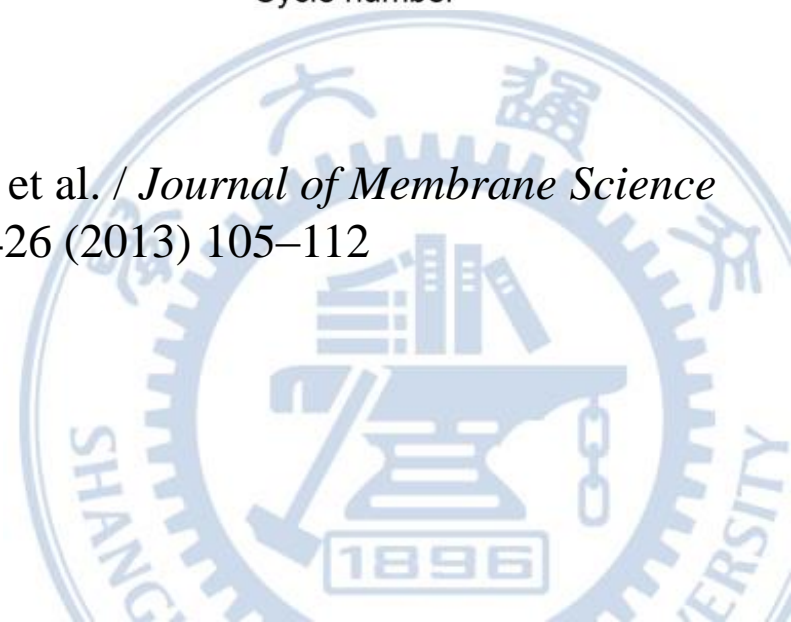
刚性聚醚砜链段赋予薄膜良好的力学强度和模量及热稳定性

Dopant: $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}\cdot\text{Li}^+$





Q. Lu et al. / *Journal of Membrane Science*
 425–426 (2013) 105–112





- ① 锂离子电池是一种可逆电池，其工作原理是锂离子在电极内部的嵌入与脱嵌。
- ② 通常锂离子电池的负极材料为碳，正极材料为 LiCoO_2 、 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 。
- ③ 锂离子电池具有比容量高、寿命长、可大电流充放电、绿色环保等优点。
- ④ 作为动力电池使用时，锂离子电池的安全性依然是一个重要的研究课题。

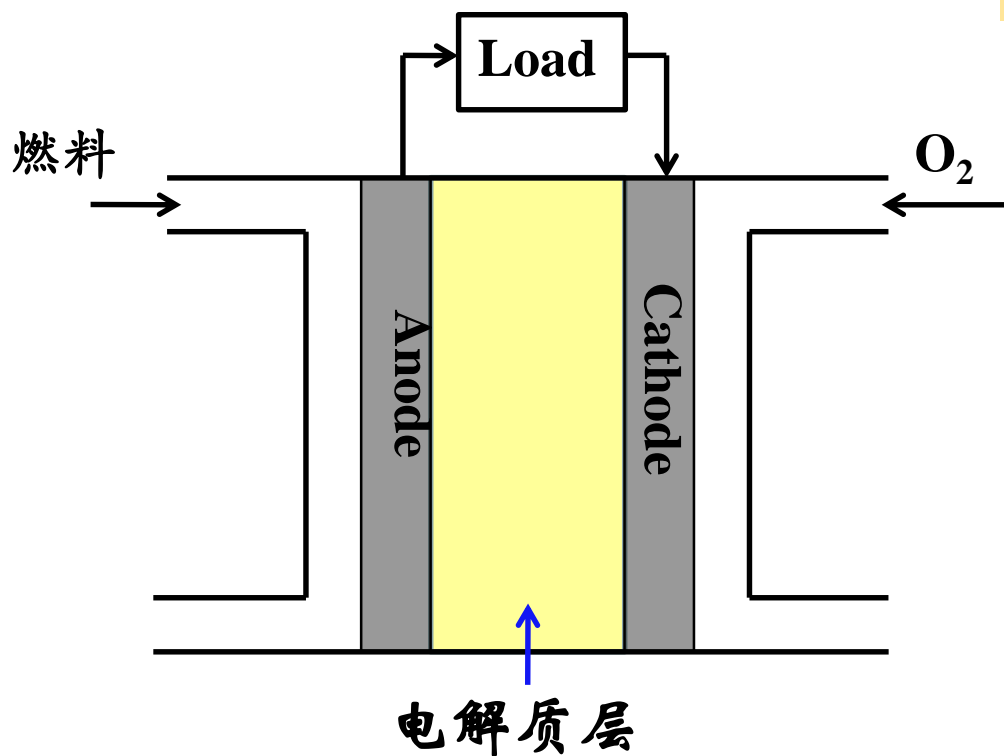


燃料电池 (Fuel Cell)



燃料电池是一种将燃料的化学能**直接**转化成电能的装置。

燃料: H_2 、 CH_4 、 CH_3OH 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 等



电极材料本身不反应

阳极/阴极:

多孔气体扩散电极
电化学催化

电解质层:

- ✓ 分隔阴极/阳极
- ✓ 传导离子
- ✓ 电子绝缘



➤ 电解质隔膜

- ✓ 高分子材料
- ✓ 无机（陶瓷）材料

- ✓ 质子交换膜
- ✓ 氢氧根交换膜
- ✓ （氧）负离子传导膜

➤ 电极催化剂

- ✓ Pt, Pt/Ru
- ✓ Ni, Ag, Sn

➤ 储氢设备/材料

- ✓ 高压罐（~800大气压）
- ✓ MH_x ，有机物





- 燃料电池无充电过程，燃料和氧气由外部供给，可持续发电
- 燃料的化学能直接转变为电能

铅酸（蓄）电池

锂离子电池

镍氢电池

液流电池

先充电，再放电

“蓄电”

干电池 —— 不能充电，不能补充电极材料，
用完即废弃

- 电极材料本身不发生反应，仅起催化作用
- 参与电化学反应的燃料和氧气均为流体（气体或液体）



➤ 能量效率高

H₂-O₂燃料电池:

理论效率: 83%, 实际效率: 50-60%

内燃机: < 30%

✓ 卡诺循环效率: $\eta = 1 - T_2/T_1$ **<< 100%**

✓ 做功时需要克服摩擦力

✓ 燃油燃烧的不充分性

➤ 清洁 (零污染)

➤ 安静

➤ 燃料适用范围广: 氢气, 甲醇等富氢燃料

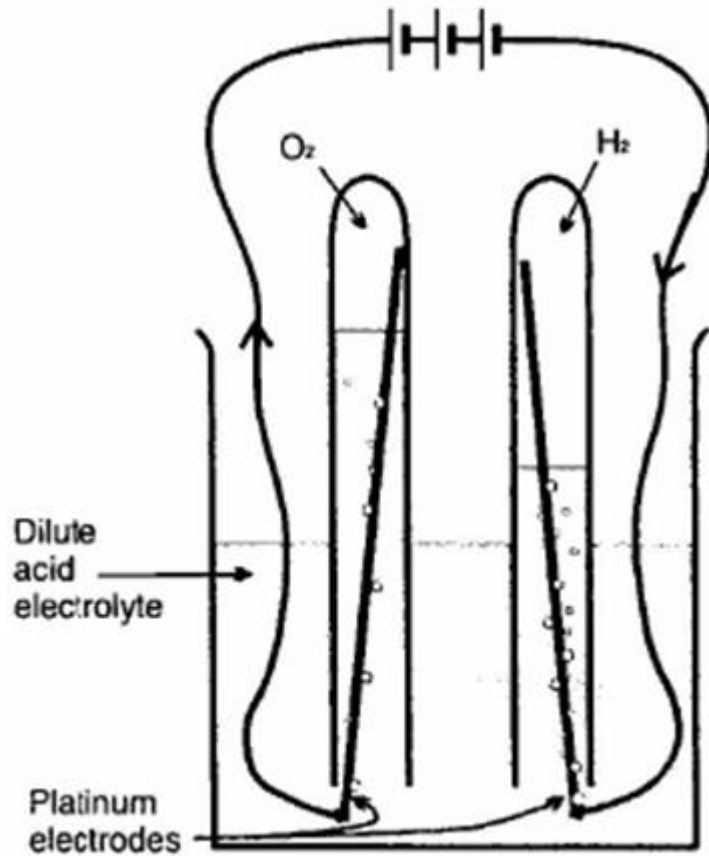
➤ 可以集中供电, 也可分布式供电



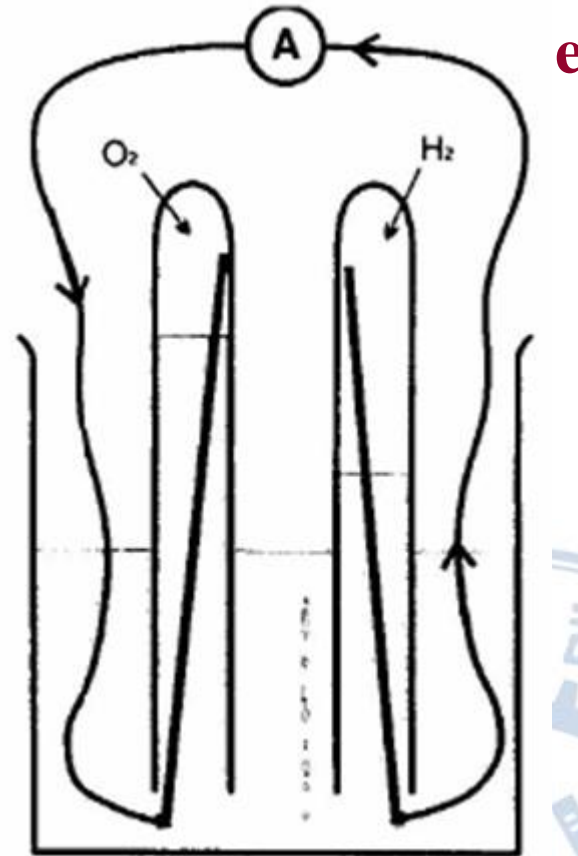




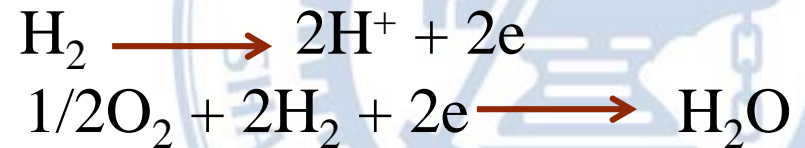
1839年, William Grove



e



e





- ① 1839年英国的Grove发明了氢氧燃料电池并点亮了伦敦讲演厅的照明灯。
- ② 1889年Mood和Langer首先采用了燃料电池这一名称，并获得 $200\text{mA}/\text{m}^2$ 电流密度。（发电机和电极过程动力学的研究未能跟上）
- ③ 20世纪50年代英国 剑桥大学的Bacon用高压氢氧制成了具有实用功率水平的燃料电池。
- ④ 20世纪60年代，成功地应用于阿波罗(Appollo)登月飞船。
- ⑤ 从20世纪60年代开始，氢氧燃料电池广泛应用于宇航领域，同时，兆瓦级的磷酸燃料电池也研制成功。
- ⑥ 从20世纪80年代开始，各种小功率电池在宇航、军事、交通等各个领域中得到应用。



- 上世纪70年代，世界第一次能源（石油）危机引发西方发达国家的经济衰退。



燃料：汽油、柴油

- 上世纪末，人类社会对可持续发展观念的认可与重视

1992年6月，在巴西里约热内卢举行的
“联合国环境与发展大会”

- ✓ 资源利用
- ✓ 环境保护



燃料电池汽车





根据燃料的不同，燃料电池可以分为：

- ① 氢燃料电池 (hydrogen fuel cell, HFC)
- ② 直接甲醇燃料电池 (direct methanol fuel cell, DMFC)
- ③ 其它





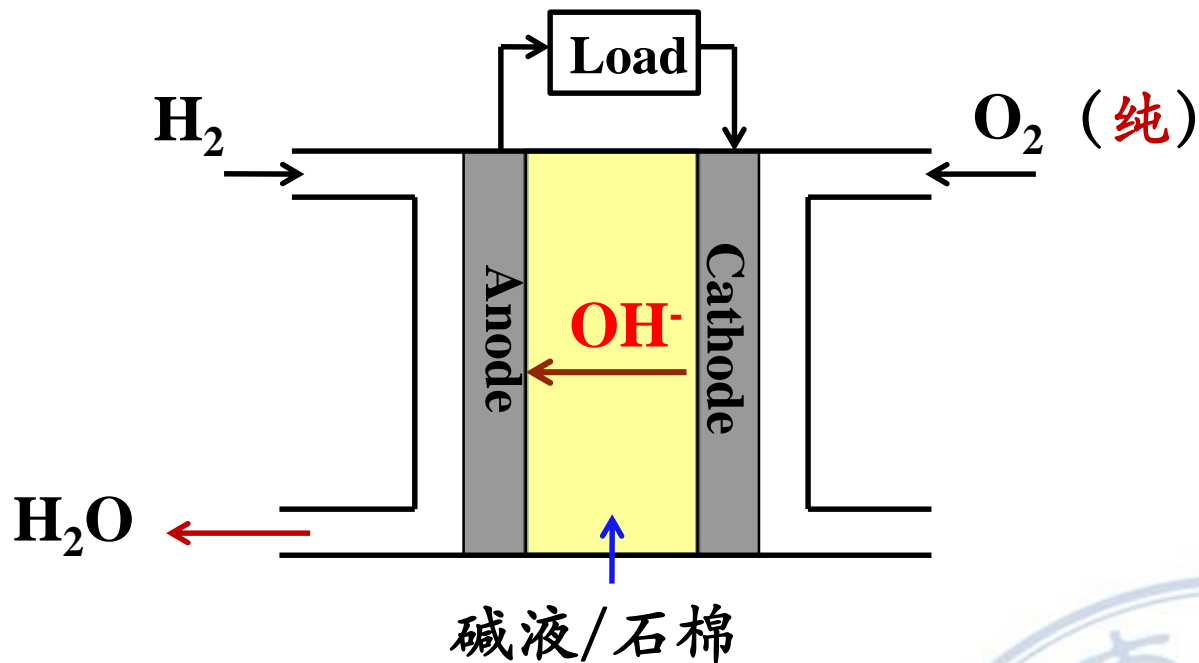
按电解质分：

- 碱性燃料电池 (Alkaline fuel cell, AFC)
- 磷酸型燃料电池 (Phosphoric acid fuel cell, PAFC)
- 熔融碳酸盐燃料电池 (Molten carbonate fuel cell, MCFC)
- 固体氧化物燃料电池 (Solid oxide fuel cell, SOFC)
- 高分子电解质膜燃料电池 (Polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)
- ✓ 质子交换膜燃料电池
- ✓ 碱性阴离子交换膜燃料电池





燃料: **高纯**氢气

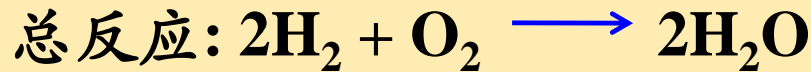
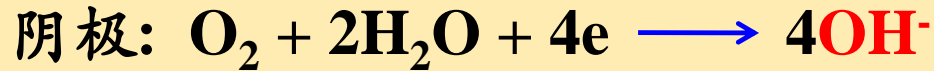


- ⊙ 电解质: **KOH**、**NaOH**溶液等
- ⊙ 阳极材料: **Pt/C**、**Pt-Pd/C**、**Ni**
- ⊙ 阴极材料: **Pt/C**、**Ag**、**Ag-Au**
- ⊙ 工作温度: $\sim 80^\circ\text{C}$

石棉薄膜



电极反应：



$$\Phi_{[\text{H}_2]/[\text{OH}^-]}^0 = -0.828 \text{ V}$$

$$\Phi_{[\text{OH}^-]/[\text{O}_2]}^0 = 0.401 \text{ V}$$

$$E^0 = \Phi_{[\text{OH}^-]/[\text{O}_2]}^0 - \Phi_{[\text{H}_2]/[\text{OH}^-]}^0 = 0.401 - (-0.828) = 1.229 \text{ V}$$

20世纪60-70年代，AFC成功地应用于Apollo登月飞行！
电池组正常输出功率为1.5 kW



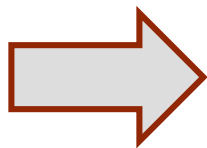


优点:

- **效率高** 氧在碱性介质中的还原反应比其他酸性介质高
- **非铂催化剂** 碱性介质
- **镍双极板** 工作温度低，碱性介质

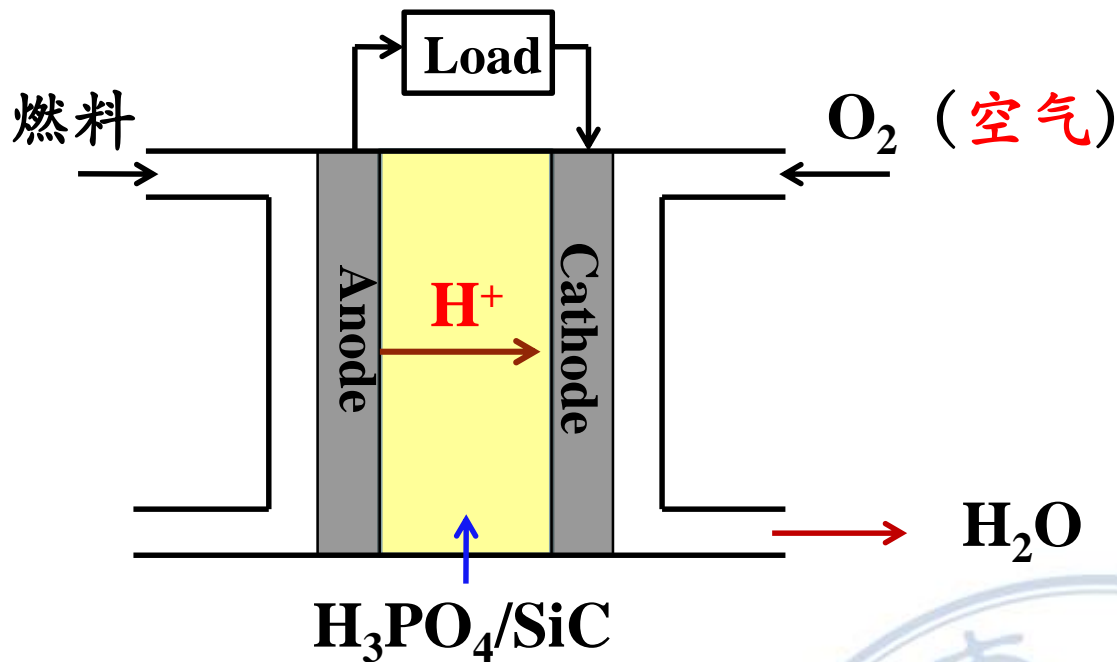
缺点:

- ⊙ 碱性电解质，易与 CO_2 生成 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 沉淀将多孔膜堵住，严重影响电池性能



碱性离子交换膜燃料电池

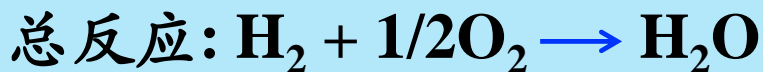
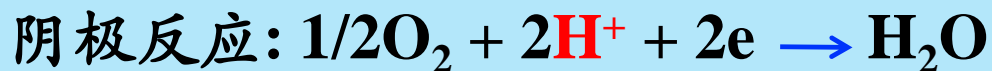




- ⊙ 电解质： H_3PO_4 溶液 ———— SiC 多孔隔膜(PTFE)
- ⊙ 阳极材料：Pt/C (Vulcan XC-72)
- ⊙ 阴极材料：Pt/C (Vulcan XC-72)
- ⊙ 工作温度：~200 °C



电极反应：



$$\Phi_{[\text{H}_2]/[\text{H}^+]}^0 = 0 \text{ V}$$

$$\Phi_{[\text{H}^+]/[\text{O}_2]}^0 = 1.229 \text{ V}$$

$$E^0 = \Phi_{[\text{H}^+]/[\text{O}_2]}^0 - \Phi_{[\text{H}_2]/[\text{H}^+]}^0 = 1.229 - 0 = 1.229 \text{ V}$$

思考：为什么用磷酸作为电解质？

能不能用其它酸如硫酸、盐酸、硝酸？

磷酸燃料电池 (PAFC)



与碱性燃料电池相比，磷酸燃料电池的优/缺点：

➤ 优点：

- ✓ 燃料：无需高纯 H_2 ，可使用其它燃料（甲醇、天然气等）
- ✓ 氧化剂：可以用空气

➤ 缺点：

- ✓ O_2 的还原速率低，必须使用昂贵的Pt催化剂
- ✓ 极强的腐蚀性，必须使用碳作为结构材料
- ✓ 效率较其它燃料电池低，约40%

磷酸型燃料电池 (PAFC) 的应用



➤ 发电厂：

分散型发电厂，容量在10-20MW之间，安装在配电站

中心电站型发电厂，容量在100MW以上，可以作为中等规模热电厂

➤ 公共汽车的动力，不会用于私人车辆

➤ 为医院，学校和小型电站提供动力，发电能力为0.2 – 20 MW



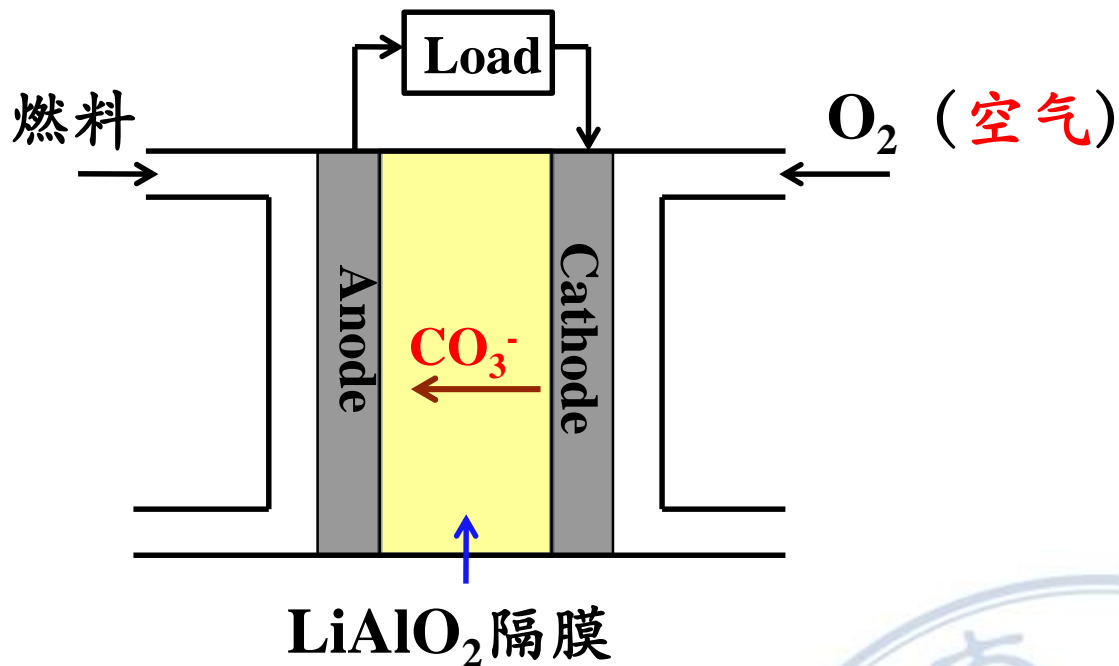


- ① 受1973年世界性石油危机以及美国PAFC研发的影响，日本决定开发各种类型的燃料电池，PAFC作为大型节能发电技术由新能源产业技术开发机构（NEDO）进行开发。
- ② 自1981年起，进行了100kW现场型PAFC发电装置的研究和开发。
- ③ 1986年又开展了200kW现场性发电装置的开发，以适用于边远地区或商业用的PAFC发电装置。
- ④ 富士电机公司是目前日本最大的PAFC电池堆供应商。截至1992年，该公司已向国内外供应了17套PAFC示范装置。
- ⑤ 富士电机在1997年3月完成了分散型5MW设备的运行研究。作为现场用设备已有50kW、100kW及500kW总计88种设备投入使用。



上海交通大学
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

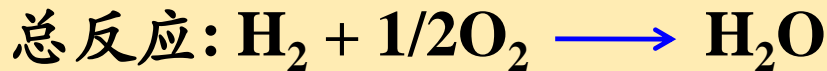
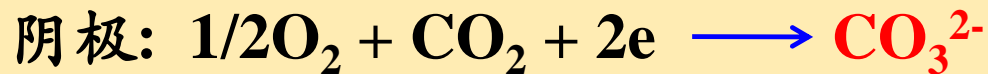
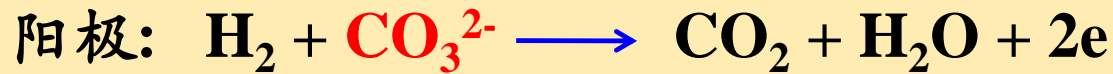
熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC)



- ⊙ 电解质： $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ —— LiAlO_2 多孔隔膜
- ⊙ 阳极材料：Ni
- ⊙ 阴极材料：Ni
- ⊙ 工作温度： $\sim 650^\circ\text{C}$



电极反应：



➤ 优点：

- ✓ 可以使用价格低廉的Ni催化剂
- ✓ 可以使用脱硫煤气或天然气作为燃料

➤ 缺点：

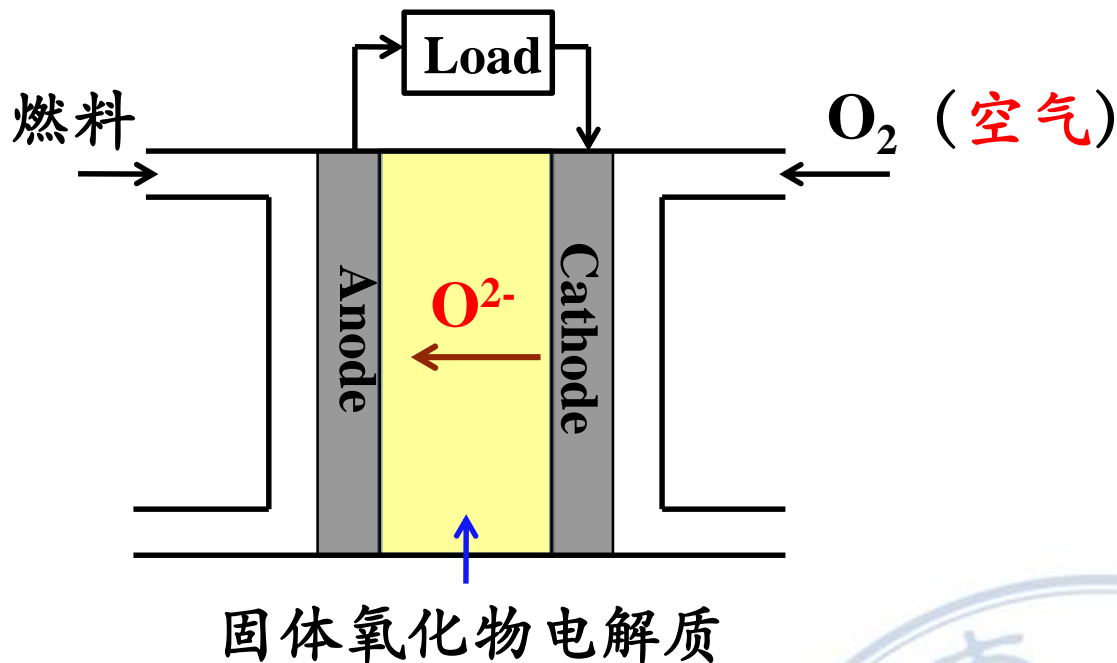
- ✓ 工作温度高 (~600-700 °C)
- ✓ 腐蚀性

主要用途：发电站

1 MW



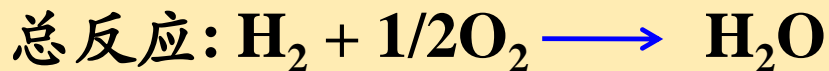
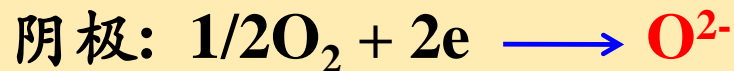
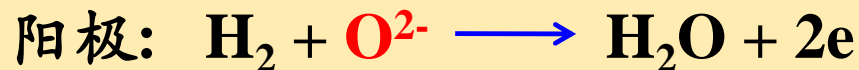
固体氧化物燃料电池 (SOFC)



- ① 电解质： $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-(YSZ)}$ 、 $\text{CeO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 等 致密膜
- ② 阳极材料：金属-陶瓷 (Ni-YSZ等)
- ③ 阴极材料：Sr掺杂的 LaMnO_3 等
- ④ 工作温度：600-1000 °C



电极反应：



主要用途：发电站 1 MW

➤ 优点：

- ✓ 可以使用价格低廉的Ni催化剂
- ✓ 可以使用脱硫煤气、天然气、甲醇等作为燃料
- ✓ 腐蚀性弱
- ✓ 全固态、结构紧凑、无电解质渗漏
- ✓ 余热可充分利用

➤ 缺点：

- ✓ 成本高
- ✓ 高温工作寿命较短、稳定性差

SOFC的特点



- ① 除氢气外，还可直接使用天然气、城市煤气、液化气、甲醇等作燃料
- ② 采用价格低廉的镍金属等为催化剂，不必使用贵金属作催化剂
- ③ 避免了中、低温燃料电池的酸碱电解质或熔盐电解质的腐蚀及封接问题
- ④ 能提供高质余热，实现热电联产，燃料利用率高，能量利用率高达60-80%左右，是一种清洁高效的能源系统
- ⑤ 广泛采用陶瓷材料作电解质、阴极和阳极，具有全固态结构





- ① 固定电站:
 - ✓ 大型集中供电
 - ✓ 中型分电
 - ✓ 小型家用热电联供等
- ② 船舶等交通运输工具的动力电源





上海交通大学
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

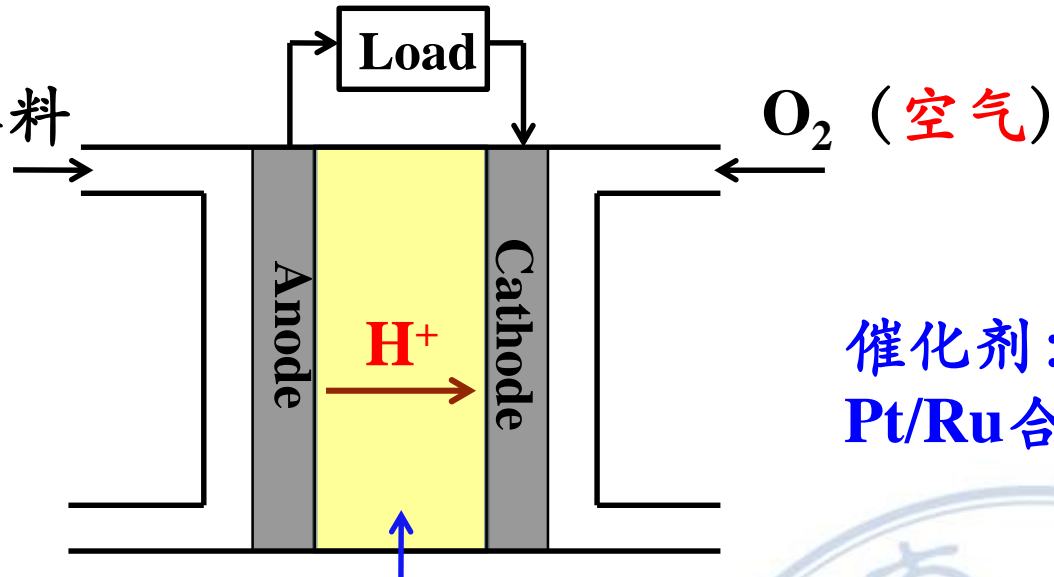
质子交换膜燃料电池 (PEMFC)



$$E^0 = 1.229 \text{ V}$$

H_2 、 CH_3OH

燃料

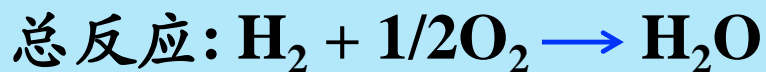
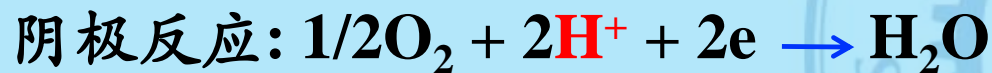
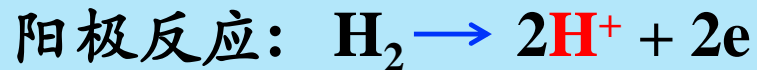


催化剂：Pt或
Pt/Ru合金

质子交换膜

—— 高分子电解质隔膜

电极反应：





与无机隔膜相比，高分子隔膜具有如下优点：

- 优异柔韧性
- 良好成膜性（溶液浇注/流延、熔融压延）
- 易薄膜化（5-200 μm ）
- 低密度
- 易大规模生产

缺点：

热稳定性相对较差（ $< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）

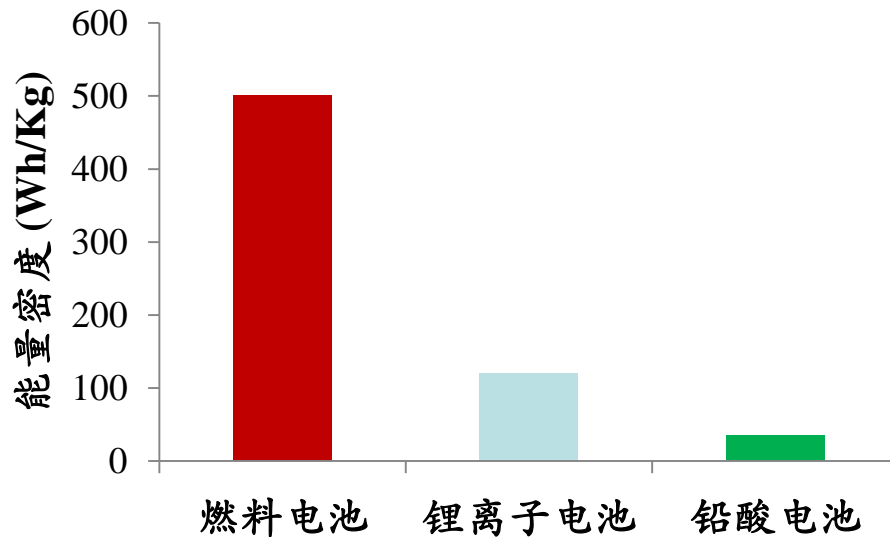


PEMFC的特点



- 室温快速启动
- 无电解液流失
- 比功率与比能量高
- 寿命长

- 能量转换效率高
- 清洁、环境友好
- 安静



获得最为广泛研究的一类燃料电池

是电动汽车、电子设备等的理想电源！



➤ 移动电源:

- ① 汽车
- ② 电动自行车
- ③ 电子设备（手机、手提电脑等）
- ④ 军事（潜水艇、飞艇、无人机、士兵随身电子设备等）

➤ 家庭发电站





- ① 美国政府将其列为对美国经济发展和国家安全至为关键的27个关键技术领域之一
- ② 加拿大政府将燃料电池产业作为国家知识经济的支柱产业之一加以发展
- ③ 美国三大汽车公司（GM, Ford, Chrysler）、德国的Daimler-Benz、日本的Toyota等汽车公司均投入巨资开发PEMFC汽车
- ④ 处于领先地位的加拿大Ballard公司已经开始出售商业化的各种功率系列的PEMFC装置。



- ① 中国科学院大连化学物理研究所、清华大学、上海空间电源研究所、上海神力、同济大学等
- ② 阻碍其大规模商业化的主要原因：
 - ① 价格高；目前PEMFC成本约为汽油、柴油发动机成本（50\$/kW）的10~20倍
 - ② 寿命短
- ③ 影响成本因素：
 - ① 是材料价格昂贵；使用铂为催化剂；昂贵的质子交换膜及石墨双极板加工成本
 - ② 组装工艺没有突破





- ❶ 燃料电池是一种将燃料的化学能**直接**转化成电能的装置，没有充电过程，燃料由外部供给，可持续发电。
- ❷ 电解质隔膜和电极催化剂是燃料电池的两大核心材料，直接决定了燃料电池的性能。
- ❸ 燃料电池具有能量效率高、清洁（环境友好）、安静等突出优点，有着十分广阔的应用前景。
- ❹ 质子交换膜燃料电池是电动汽车的理想电源，质子交换膜是其最核心的部件，也是目前的技术发展的瓶颈。



1. 请分别解释干电池、铅酸电池和锂离子电池的工作原理
2. 请说明锂离子电池隔膜的种类、性能要求及其制备方法





1. 燃料电池可以分为哪几类？请分别说明其工作原理。
2. 以锂离子电池驱动的电动汽车、燃料电池汽车和传统内燃机汽车那种更环保？请详细说明理由。





- 铅酸电池在中国的生产和应用情况
- 锂离子电池的关键技术及其发展趋势（关键材料、电池设计、公共政策等）
- 锂离子电池的安全性问题及其对策
- 以三星**Note7**手机电池爆炸事件为例，从技术的角度进行事故原因分析
- 燃料电池的关键技术与挑战（电解质膜、电极材料、电池设计等）
- 燃料电池汽车、纯电动汽车、混合动力汽车之比较
- 生物质能技术的现状和研究热点
- 自主选题





注意事项:

- 1) 全体署名、联系方式 (**email**、手机号)
- 2) 各人具体贡献 (**ppt**末尾)
- 3) 提交**ppt**

评分依据:

- 1) 内容充实程度
- 2) 分析、讨论的深度
- 3) 有无自己独到的见解
- 4) **ppt**制作的质量
- 5) 参与讨论的期情况 (提问及回答问题)

