

PO-903

思考题 3

Q1: 请分别解释干电池、铅酸电池和锂离子电池的工作原理。

干电池

干电池（Dry Cell）是一种以糊状电解液来产生直流电的化学电池。

最常见的干电池「碳锌电池」（Dry Leclanché Cell）在一个锌罐中存放 NH_4Cl 和 ZnCl_2 混合糊状液体，通过一层纸及粉末状的碳及 MnO_2 隔开。

此时， NH_4^+ 离子提供了整体环境中的 H^+ 离子；

在阳极， Zn 被氧化产生 Zn^{2+} ，同时产生两个电子；

同时在阴极，二氧化锰和 NH_4^+ 产生的氢离子得到电子，被还原成 Mn_2O_3 。

阳极反应： $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

阴极反应： $2\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

整个反应中， Zn 被氧化为正二价；而 MnO_2 中的正四价的 Mn 则被还原为 Mn_2O_3 中的正三价。

同时产生的 NH_3 和 Zn^{2+} 离子还会发生一个副反应：

$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NH}_3(\text{aq}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{s})$

碳锌电池的电动势大约是 1.54V 。电动势的不确定是由于阴极反应十分复杂，相比来说，阳极反应（锌端）则有一个已知的电势。

而副反应及活性反应物的消耗直接导致电池的内阻增加，电池电动势降低。

铅酸电池

铅酸蓄电池，又称铅蓄电池，是蓄电池的一种，电极主要由铅制成，电解液是硫酸溶液的一种蓄电池。

和上面提到的碳锌干电池不同，铅酸电池是可充电电池，因此分充电和放电两部分进行分析。

放电时

整个环境中存在着硫酸电离出的高浓度的 H^+ 离子和 SO_4^{2-} 离子。

负极上的 Pb 单质被氧化，和 SO_4^{2-} 离子生成固体 PbSO_4 ，同时失去两个电子。

正极上的 PbO_2 固体被还原，和 H^+ 离子和 SO_4^{2-} 离子一同生成固体 PbSO_4 ，同时得到两个电子。

化学方程式写作：

负极反应： $\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$

正极反应： $\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{PbSO}_4$

总反应可以写作： $\text{PbO}_{2(\text{s})} + \text{Pb}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})} \rightarrow 2\text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

充电时

充电时的反应基本是放电时反应的逆反应。硫酸铅和水转化为二氧化铅、海绵状铅与稀硫酸。

总反应为 $2\text{PbSO}_{4(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{PbO}_{2(\text{s})} + \text{Pb}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ 。

应用

铅酸电池寿命大约 2 到 4 年，不过长期处于低电量的铅酸电池寿命会缩短。

铅酸电池最常见故障是硫酸铅结晶过多。

锂离子电池

锂离子电池（Lithium-ion battery）是一种充电电池，它主要依靠锂离子在正极和负极之间移动来工作。

和铅酸电池一样，这也是一种可充电式电池。

正极上发生的反应为 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{LiCoO}_2$ 。

负极上发生的反应为 $x\text{LiC}_6 \rightleftharpoons x\text{Li}^+ + x\text{e}^- + x\text{C}_6$ 。

现实中由于过度放电时产生的锂钴氧化物和 Li^+ 产生的 CoO ，电池会产生一些不可逆的损耗。

化学式为： $\text{Li}^+ + \text{e}^- + \text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{CoO}$ 。

Q2: 请说明锂离子电池隔膜的种类、性能要求及其制备方法。

性能要求

隔膜（Separator）的主要意义是将两个电极分开，仅仅让需要进行交换的粒子穿过，而不让他们直接接触，防止他们产生类似于「短路」的事故。

由于目前的锂离子电池中，电解液多为有机溶剂体系，因而需要有耐有机溶剂的隔膜材料。实际生产中一般采用高强度薄膜化的聚烯烃多孔膜。

主要的要求包括：

1. 电子绝缘，否则会产生直接短路；
2. 良好的 Li^+ 透过率；
3. 耐电解质腐蚀。

另外，对于移动电子设备而言，安全性也很重要。目前大部分的隔膜可以实现「shutdown separator」，即在设备温度过高时，直接关闭离子通道以保证设备安全。

种类及制备方法

根据不同的物理、化学特性，锂电池隔膜材料可以分为：

- 织造膜
- 非织造膜（无纺布）
- 微孔膜
- 复合膜
- 隔膜纸
- 碾压膜

聚烯烃材料具有优异的力学性能、化学稳定性和相对廉价的特点，因此聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃微孔膜在锂电池研究开发初期便被用作锂电池隔膜。

也有用其他材料制备锂电池隔膜的研究，如 1999 年 F. Boudin 等采用相转化法以聚偏氟乙烯（PVDF）为本体聚合物制备锂电池隔膜；Kuribayash Isao 等研究纤维素复合膜作为锂电池隔膜材料。

然而，至今商品化锂电池隔膜材料仍主要采用聚乙烯、聚丙烯微孔膜。