

化 学 电 源

梅 天 庆 选 编

南京航空航天大学

1994.12

目 录

绪论	1
第一章 化学电源的基本概念	3
第一节 化学电源的热力学基础	3
一、原电池的电动势	3
二、化学电源中活性物质材料选择的原则	6
第二节 化学电源的组成和工作原理	7
一、化学电源的组成及其作用	7
二、化学电源的工作原理	8
三、化学电源的分类	9
第三节 化学电源的性能	11
一、内阻	11
二、电池的放电电压和充电电压	12
三、容量和比容量	15
四、能量和比能量	17
五、电池的比功率	19
六、电池的自放电和贮存性能	20
七、蓄电池的循环寿命	21
第二章 锌—二氧化锰电池	23
第一节 二氧化锰电极	24
一、二氧化锰阴极还原的初级过程	24
二、二氧化锰阴极还原的次级过程	25
三、二氧化锰阴极还原的控制步骤	27
四、二氧化锰的晶型结构和锰粉的性能	30
第二节 锌电极	31
一、锌电极的阳极过程	31
二、锌电极的自放电	32
第三节 锌—二氧化锰电池的电解液	35
一、电解液的配制	35
二、对电解液的分析	36
第四节 锌—二氧化锰电池的主要电性能	38
一、开路电压	38

二、欧姆内阻	3 8
三、工作电压	3 9
四、容量及其影响因素	3 9
五、贮存性能	4 1
第五节 碱性锌—二氧化锰电池	4 2
一、可充性问题	4 2
二、结构及制造工艺	4 3
三、存在的主要问题	4 3
第三章 铅酸蓄电池	4 5
第一节 铅酸蓄电池的热力学原理	4 6
一、成流反应、电极电位及电动势	4 6
二、铅、硫酸、水体系的电位—PH图	4 8
三、电极衡算	5 0
第二节 正极	5 1
一、活性物质	5 1
二、正极板栅的腐蚀	5 3
三、正极板栅的变形	5 7
第三节 负极	5 7
一、反应机理及阳极钝化	5 8
二、负极的自放电	5 9
第四节 电池的电性能	6 2
第五节 铅酸蓄电池的发展方向	6 6
第四章 镉—镍蓄电池	6 7
一、成流反应	6 7
二、氧化镍电极的工作原理	6 8
三、镉电极的工作原理	7 1
四、镉镍蓄电池的电性能	7 2
五、密封镉镍蓄电池的工作原理	7 6
第五章 锌—氧化银电池	8 1
第一节 锌电极	8 3
一、锌的阳极钝化及两相多孔电极	8 3
二、电沉积锌的阴极过程	9 0
第二节 氧化银电极	9 1
一、充、放电特性	9 1
二、氧化银电极的自放电	9 4
第三节 锌银电池的的电性能和寿命	9 5

第六章 锌—空气(氧)电池	101
第一节 氧的阴极还原反应	102
一、氧电极的特点	102
二、氧电极反应机理	104
三、氧还原过程的电催化作用	106
第二节 气体扩散电极	114
一、气体扩散电极的特点	114
二、气体扩散电极的模型	115
三、气体扩散电极中的物质传递	119
四、气体扩散电极中的电流分布	121
第三节 锌—空气电池的放电性能和贮存特性	124
一、放电性能	124
二、贮存特性	125

绪 论

在现代人类的生活、生产活动中，都离不开电能，特别是工业和科学技术高度发展的今天，人类和电更是不可分割。为了获得电能，人们将各种形式的能源（诸如核燃料、放射性同位素、化学物质、太阳能等）释放的能转换成电能。这些方法可归结为物理转换和化学转换两大类，对应这两类转换的装置，即物理电源和化学电源。

物理电源是利用火力、水力、风力、原子能温差、热离子、磁流体及太阳能来进行能量转换的发电装置。如图 0-1。

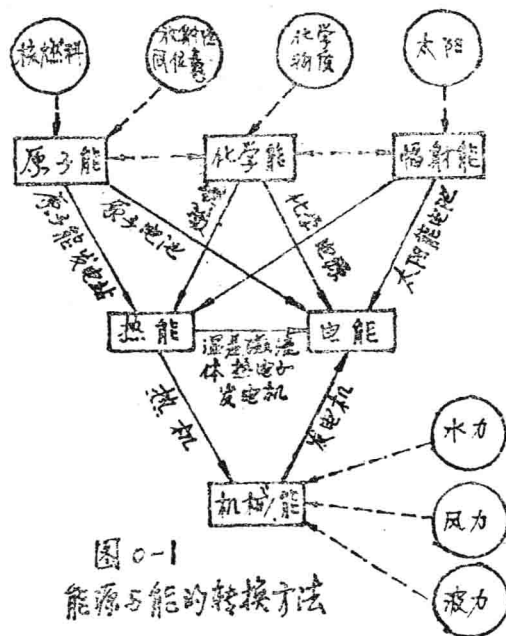
化学电源也是一种能量转换的装置，在这种特殊的装置里，它把化学反应释放出来的化学能直接地转变成电能——直流电。而化学电源工艺学则是研究这种特殊装置的生产及工艺原理的一门课程。

化学电源包括所有的一次、二次电池和燃料电池。一次电池有最常见的锌——二氧化锰干电池及导弹用的锌——氧化银电池。二次电池即蓄电池，常见的有铅酸蓄电池。燃料电池又称为连续电池，常见的有氢——氧燃料电池。

化学电源和其它能源相比有很多特点，携带方便、使用简便；电流、电压、容量可以在相当范围内变动；可以做成任意大小和形状；能在各种条件下随时工作；没有噪音、污染少；能量转换效率较高。此外，化学电源的一个独特的特点是：它是一个很好的储能器，化学电源中的蓄电池可以把天然能源（如风力、太阳能等）转换成的电能储蓄起来作为一种储能装置。

因此，化学电源在国民经济和国防建设中使用极为广泛。不论是在工农业、文教卫生事业，如：航海航空、铁路运输、汽车、拖拉机、医疗、矿山、无线电通讯、遥测、遥控、电报电话以及照明等，都使用着种类繁多的化学电源作备用电源或动力电源。在现代的国防建设和空间研究方面化学电源有着广阔的前途，如发射火箭、导弹、鱼雷等现代化武器需要高度可靠的化学电源；潜艇在水下潜行要用大功率的蓄电池组作动力电源；人造卫星和宇宙飞船需要有化学电源作辅助电源和通讯电源。如阿波罗载人飞船就是用密封镉——镍和锌——银电池组与太阳能电池组成能源系统的。

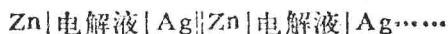
随着社会生产和科学技术的发展，尤其是近年来电子工业、火箭技术、空间研究、航天开发、能源利用等方面的迅速发展，对化学电源提出了越来越高的要求，如高比特性——体积小、重量轻、比能量大；高度可靠性以及电流电压精度；比较长的循环寿命；能承受各种工作条件的考验，如高低温、震动、冲击、失重等；材料来源丰富、价



格低廉。但必须指出，对一种电源，同时满足这些要求是不容易的。它们都存在着这样或那样的不足，如锌——银电池的比能量、比功率较大，但是寿命短、价格贵；镉——镍电池的寿命比较长，但比特性较差；燃料电池是迄今为止，所有能源中转换效率最高的一种装置（理论效率达100%），在节省燃料、提高燃料利用率方面，燃料电池是有广阔前途的，但是它的造价太高，还没有正式投入生产，至今还处于研究阶段。

化学电源的发展概况如下：

1791年，意大利生物学家，伽尔瓦尼（Galvani）首先发现了生物电。1800年，也是意大利科学家伏打（Volta）根据伽尔瓦尼的实验，提出蛙腿的抽动是由于两种金属接触时产生的电流造成的，并根据这个假设，用锌片和银片交替迭起来，中间隔以吸有盐水的皮革或呢子，制成世界上第一个真正的化学电源，又称为伏打电堆：



该电池的发明对以后电磁学的发展起了很大的推动作用，从而加速了其它电源的陆续问世。特别是1859年普兰特（Plante）发明的铅酸蓄电池、1899年雍格纳（Jünger）、1901年爱迪生（Edison）发明碱性镉——镍和铁——镍蓄电池，这三大发明对电池的发展具有非常深远的历史意义，虽然它们已有近百年的历史，而且几经改革，但至今在化学电源中仍占主要地位。

化学电源工业的巨大发展是本世纪四十年代以后的事。由于科学、技术、工业的发展，军需刺激及空间竞争都需要化学电源与之配套，这种客观的需要就促进了化学电源老产品系列的改进和产量增加，以及新产品的不断涌现。如二次大战时发展起来的锌——氧化汞电池和烧结式镉——镍蓄电池；美帝侵越时发展的耐高温高湿的镁——二氧化锰干电池和负极可更换的锌——空气电池；四十年代有供导弹使用的体积、重量比特性都很高的锌——银电池和艇上救生用的镁储备电池；五十年代出现了人造卫星用的密封镉——镍、锌——银和镉——银电池；六十年代则发明了载人宇宙飞船用的氢氧燃料电池（离子交换膜式和培根式）。近20年来，化学电源的发展极为迅速，特别是化学电源理论研究和工艺理论研究的进展，为新型和高能化学电源开拓了新的前景，如近年来出现的锌——空气大功率电池、非水电解质的锂和钠高能电池以及固体电解质电池等。

从上述可见，化学电源的发展是和社会的进步、科学技术的发展分不开的，而化学电源的发展反过来又推动科学和生产的发展。电池的发展史也可以说是如何更简便、更有效、更可靠地使化学能转变成电能的历史。因此，发展和研究高性能、低廉的产品仍然是今后的努力方向。

第一章 化学电源的基本概念

第一节 化学电源的热力学基础

一、原电池的电动势

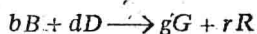
原电池在开路时，即没有电流流过时，电池的电动势就等于正极与负极平衡电极电位之差：

$$E = \varphi_{\text{正}}^+ - \varphi_{\text{负}}^- \quad (1-1)$$

可逆电池的电能来源于化学反应，换言之在原电池中发生化学反应时，自由能的减少 ($-\Delta G$) 转变成了电能，即：

$$-\Delta G = nFE \quad \text{或} \quad E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1-2)$$

若已知恒温、恒压下，某个电池的反应、自由能变化，根据热力学等温方程式，就可以求出电池的电动势。假设电池反应是：



式中：B、D 为反应物；G、R 为生成物；b、d、g、r 为反应系数，用 a_i 表示某个组分的活度，电动势则为：

$$\begin{aligned} E &= -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_G^g \cdot a_R^r}{a_B^b \cdot a_D^d} \\ &= E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b \cdot a_D^d}{a_G^g \cdot a_R^r} \end{aligned} \quad (1-3)$$

式中 E° 为电池的标准电动势，它由参加电池反应的物质标准自由能变化，也就是作用物和产物都处于标准状态时（活度为 1）产物与作用物自由能之差求得：

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{(\sum \Delta G^\circ)_{\text{产}} - (\sum \Delta G^\circ)_{\text{作}}}{nF} \quad (1-4)$$

由 (1-4) 式可看出，原电池的电动势是由电池反应的自由能变化来决定的，但是从另一个角度来看，电动势又是由一系列相界面间电位差组成的，可以用 (1-1) 式表达，这是从不同角度来描述的同一个问题。换句话说，电池的电动势是电池体系在理论上能给出最大能量的量度之一。它的大小取决于参加电池反应物质（包括反应物与生成物）的本性，并与电池反应的条件（活度与温度）有关，但与电池的几何结构及尺寸大小无关。电池的标准电动势见表 1-1。

以上叙述了原电池电动势的热力学含义。它的计算方法很多，常见的是假若已知电极反应和物质的活度，可以应用能斯特 (Nernst) 方程式计算电极的平衡电极电位，然后求出电池的电动势。设正、负极反应是：

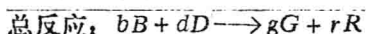
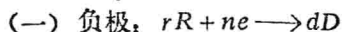
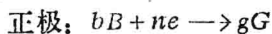


表 1-1 一些电池的标称电动势和比能量

电池名称	电 池 反 应	标 准 电 动 势 (伏)	开 路 电 压 (伏)	$\frac{W_0}{W}$ 瓦时/公斤	$\frac{W}{W_0}$ 瓦时/公斤	$\frac{W_0}{W}$
铅-酸	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$	2.040	约2.0	170.2	10~50	17~3.5
镉-镍	$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightarrow 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	1.329	约1.3	214.3	15~40	14.3~5.4
锌-镍	$Zn + 2NiOOH + H_2O \rightarrow ZnO + 2Ni(OH)_2$	1.765	约1.5			
锌-银	第一阶段 $2AgO + Zn \rightarrow Ag_2O + ZnO$	1.852	1.7			
	第二阶段 $Ag_2O + Zn \rightarrow 2Ag + ZnO$	1.590	1.5			
	总 $2AgO + 2Zn \rightarrow 2Ag + 2ZnO$	平均1.721		487.5	60~160	8.2~3.1
镉-银	第一阶段 $2AgO + Cd + H_2O \rightarrow Ag_2O + Cd(OH)_2$	1.413	1.4			
	第二阶段 $Ag_2O + Cd + H_2O \rightarrow 2Ag + Cd(OH)_2$	1.151	1.1			
	总 $2AgO + 2Cd + 2H_2O \rightarrow 2Ag + 2Cd(OH)_2$	平均1.282	1.25	270.2	40~100	6.8~2.7
锌-汞	$Zn + HgO \rightarrow ZnO + Hg$	1.343	1.3	255.4	30~100	8.5~2.6
锌-锰(碱)	$Zn + 2MnO_2 + H_2O \rightarrow ZnO + 2MnOOH$	1.520	1.5	274.0	30~100	9.1~2.7
锌-锰(干)	$Zn + 2MnO_2 + 2NH_4Cl \rightarrow 2MnOOH + Zn(NH_3)_2Cl_2$	1.623	1.5	251.3	10~50	25.1~5.0
锌-空气	$Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$ (O_2 不计重量)	1.636	1.4~1.5	1350	100~250	13.5~5.4
锌-氧	$Zn + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow ZnO$ (O_2 计重量)	1.646	1.4~1.5	1084		

$$\varphi^+ = \varphi_+^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b}{a_C^c} \quad (1-5)$$

$$\varphi^- = \varphi_-^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R^r}{a_D^d} \quad (1-6)$$

当用还原电位计算平衡电极电位时，则电动势永远是正极的平衡电位减去负极的平衡电位，即 (1-5) 式减 (1-6) 式，可得与 (1-3) 式相同的电动势：

$$\begin{aligned} E &= \varphi_+^{\circ} - \varphi_-^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b}{a_C^c} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_R^r}{a_D^d} \\ &= E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b \cdot a_D^d}{a_C^c \cdot a_R^r} \end{aligned} \quad (1-7)$$

式中标准电动势 $E^{\circ} = \varphi_+^{\circ} - \varphi_-^{\circ}$ ，它等于两个电极的标准电极电位之差。当温度为 25°C ($T = 298^{\circ}\text{K}$)， $F = 96500$ 库仑， $R = 8.314$ 焦耳/度·摩尔，则 (1-7) 式可简化为：

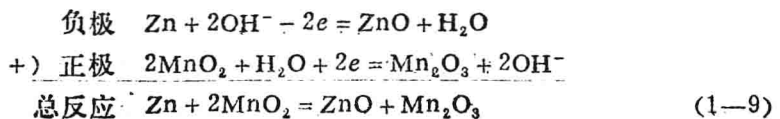
$$\begin{aligned} E &= E^{\circ} + \frac{8.314 \times 298 \times 2.3}{n \times 96500} \lg \frac{a_B^b \cdot a_D^d}{a_C^c \cdot a_R^r} \\ &= E^{\circ} + \frac{0.059}{n} \lg \frac{a_B^b \cdot a_D^d}{a_C^c \cdot a_R^r} \end{aligned} \quad (1-8)$$

实际上，有许多电极体系在水溶液中即使开路时，也达不到热力学的平衡状态。通常，在电极上建立的是稳定电位。例如，锌在酸性溶液中发生自溶解，锌极电位实际上是锌溶解与氢析出这一对共轭体系的稳定电位，而不是热力学平衡电位（由于锌电极交换电流密度的数值不太低，故其稳定电位偏离平衡电位很小）。一般，在外电路没有电流流过时，把实际测量的电压称为开路电压。显然，如果电池的正负极都处于热力学平衡状态，则其开路电压就等于电动势。大多数实用电池在开路时会有一电极或者两个电极都达不到平衡状态，因此开路电压就小于电动势。

例如，锌氧电池的电动势为 1.646 伏，但其开路电压仅 1.4~1.5 伏左右，这主要是因为氧电极达不到平衡状态，其稳定电位远比平衡电极电位要负。所以，电池的开路电压往往低于其标准电动势。又如， $\text{Mg}/\text{MgBr}/\text{MnO}_2$ 电池的标准电动势 E° 为 3.158 伏，而电池的开路电压只有 1.8~2.0 伏，这主要是因为 Mg 电极达不到平衡，因为钝化、腐蚀等原因，其稳定电位比 φ^- 正的多，所以开路电压大大低于其标准电动势。

测量电动势或开路电压的方法很多，通常是按补偿法原理用电位差计测量。在不需要很高的精度时，可以用高内阻的电压表来测量。

根据热力学原理，计算电池的电动势，并与实验数值比较，可判断电池中发生的是什么反应。在化学电源中这种方法是常常应用的。例如，碱性锌——二氧化锰电池的正、负极反应是：



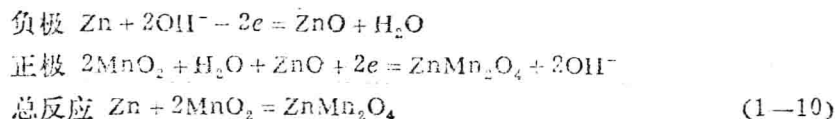
若已知反应 (1—9) 的标准自由能变化 $\Delta G^\circ = -66.5$ 千卡, 则由 (1—4) 式可以算出电池的标准电动势:

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{4.186 \times 10^3 \times (-66.5)}{2 \times 96500} = 1.44 \text{ (伏)}$$

其中: 热功当量 = 4.186 焦耳/卡或 4.186 库仑·伏/卡;

法拉第常数 = 96500 库仑或 23060 卡/伏。

如果, 最终产物不是 ZnO 与 Mn_2O_3 , 而是 ZnMn_2O_4 (黑锌锰矿 Heterolyte), 则有如下的反应:



总反应的标准自由能变化是 $\Delta G^\circ = -72.8$ 千卡,

$$\text{则: } E^\circ = -\frac{10^3 \times (-72.8) \text{ (卡)}}{2 \times 23060 \text{ (卡/伏)}} = 1.58 \text{ 伏}$$

上述计算所用的 ΔG° 是采用 $\beta\text{-MnO}_2$ 的数值。为了确定在采用 $\beta\text{-MnO}_2$ 作正极的碱性锌——二氧化锰电池的反应, 需要实际测定电池的电动势并与上述计算值作比较:

- (1) $\gamma\text{-MnO}_2$ 在 9M KOH 中的电位为 +0.232 伏,
- (2) $\beta\text{-MnO}_2$ 在 9M KOH 中的电位为 +0.115 伏。
- (以上电位值都是相对于 Hg/HgO/9M KOH 参比电极)
- (3) 使用 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的碱性锌——锰电池的电动势为 1.59 伏。

(4) 根据以上三个实验数据推算: 使用 $\beta\text{-MnO}_2$ 的碱性锌——锰电池的电动势为: $1.59 - (0.232 - 0.115) = 1.47$ 伏, 这个数值在上述两个计算值 1.44 伏及 1.58 伏当中, 接近于 1.44 伏, 所以可认为碱性锌——锰电池的反应大概是 (1—9) 式的反应。这是从化学热力学判断电池反应的最普通的方法。

二、化学电源中活性物质材料选择的原则

由上述可知, 电动势的大小是判断一个电池有无作功的能力和作功能力的大小, 而电动势的大小除了与电解液的活度和温度系数有关外, 主要取决于正极和负极中参加成流反应的物质。通常把这些物质称作活性物质。因此, 在研制和设计电池时, 如何考虑选取比能量高、经济、可靠的活性物质则是很重要的问题。

对活性物质的要求, 理论上主要有两方面: 一、是容量因素即电化当量的大小 (后面讲), 二、是强度因素即给出的能量大小或电动势高低。由 (1—7) 式可知, 如果正极的标准平衡电位越正, 负极的标准平衡电位越负, 则电池的标准电动势就越高。在周期表中元素的标准电极电位是有规律性的。表的左面, 第 I、II 主族各元素 (Li、Na、K、Rb、Cs 等) 的标准电极电位最负, 而周期表右边的元素 (第 VI、VII 主族各元素) 的标准电极电位最正, 还有 Au、Ag、Pt 等的标准电极电位也比较正。用它们组成

电池在理论上能给出较高的能量。例如，锂的标准电极电位最负，是 $\varphi_{Li}^{\circ} = -3.03$ 伏，氟的标准电极电位最正，是 $\varphi_{F_2}^{\circ} = +2.866$ 伏。锂氟电池的标准电动势 E° 可达 5.90 伏。这是化学电源标准电动势的最高峰，但是实际构成电池时总会受到一定限制（在工艺上很难做到），因为电位最负的一些碱金属在水溶液中很不稳定，会自发进行反应，只能在非水溶剂电解液中存在，氟是强氧化剂，不易贮藏和控制，因此，锂氟电池在工艺上是很难做到的。又如，用金的化合物做正极材料，钾做负极材料， $E^{\circ} = \varphi_{+}^{\circ} - \varphi_{-}^{\circ} = 1.39 - (-2.923) = 4.31$ （伏），理论上可以组成电动势很高的电池，但是钾和锂一样在水溶液里不稳定，而金是贵金属，用金做电池材料是不现实的。

因此，选择电极活性材料时，标准电极电位数值的高低，只是一个方面，并不是唯一的起决定性作用的条件，电化当量的作用也是如此。实际上活性物质在介质中的稳定性、反应活性、材料来源等多方面的因素必须综合起来考虑。例如，反应活性，即热力学的不稳定性，自发地进行反应的能力越强越好，但是从贮存的角度又要求它要稳定，在工艺上才有实现的可能。所以，稳定性和活性是两个既互相矛盾又互相联系的条件，缺一不可。如果材料在介质中稳定但没有活性或活性很好而不稳定，都是实际生产中不可取的。

一般的化学电源用水溶液作电解液，在电位较负的金属中，以锌、铅、镉等在水溶液中自放电较小，在电位较正的氧化剂中，以二氧化锰、二氧化铅、氧化镍、氧化银等在水溶液中稳定性较好，溶解度也小。而且这些物质来源较广，因此是常用的电池活性物质材料。目前正在探索用氢、锂、钠等作负极材料，用氧、硫、氯、氟等的化合物作正极材料来研制某些新型高能电池。

第二节 化学电源的组成和工作原理

一、化学电源的组成及其作用

化学电源是一种能量转换系统，在实现化学能直接转变成直流电能的过程中，必须具备两个必要的条件：

(1) 必须使化学反应中失去电子的过程（氧化过程）和得到电子的过程（还原过程）分隔在两个区域中进行。

(2) 物质在进行氧化还原的过程中，电子必须通过外线路。

不难看出，前者表明电池中进行的氧化还原反应区别于一般的氧化还原反应，后者表明化学电源与电化学腐蚀的微电池之间的区别。

为了要满足上述条件，任何一个电池都包括四个基本的部分：分别用两种不同材料组成的电极——正极和负极；用以将电极分隔在两个空间的隔膜；电解质和外壳。此外，还有一些零部件如接线柱、导电排、密封帽等。

各部件的主要作用如下。

正极和负极：正极或负极是由活性物质材料和导电材料以及添加剂等组成的。其作

用主要是参与成流反应和起导电的作用（有时只起导电的作用）。它们是电池中决定电性能的主要部件，而正极（或负极）活性物质材料决定了正极（或负极）的电特性，同时也受电极制作工艺的影响，如活性物质的视比重、氧化度、孔隙度等都能影响电极的性能。

电解质：它保证正、负极间的离子导电作用。有的电解质参与成流反应或二次反应，例如：锌——锰电池中的 NH_4Cl 、 ZnCl_2 ，铅酸蓄电池中的 H_2SO_4 ，它们在电池反应过程中逐渐被消耗。在碱性电池如镉——镍、锌——银电池中的 KOH 电解质，只起导电的作用。虽然它们参与反应的中间过程，但总反应不消耗 KOH 。在设计电池时，了解电解质在电极反应中的作用，对确定电解质的用量是个关键。电解质最常用的是水溶液，在新型电源和高能电源中，有机物溶剂电解质溶液、固体电解质、熔融盐电解质等也广泛被采用。

隔膜：或称隔离层，其作用是防止正、负极活性物质直接接触而短路，但要允许离子顺利通过。换句话说，它们是对电子的不良导体和对离子的良导体。对隔膜的要求是很高的，因为它们也影响到电池的性能和寿命。

(1) 要求离子通过隔膜的能力越大越好，也就是说隔膜对电解质离子运动的阻力越小越好。这样，电池内阻就相应减小，电池在大电流放电时能量损耗就小。

(2) 要求它是电子导电的绝缘体，并能阻挡从电极上脱落活性物质微粒和枝晶的成长。

(3) 在电解液中具有化学稳定性，并能耐受电极活性物质的氧化和还原作用。

(4) 材料来源丰富，价格低廉。

常用的隔膜材料有棉纸、微孔橡胶、微孔塑料、水化纤维素、尼龙、石棉等等。

外壳：起容器的作用。现有的化学电源中，除锌——锰电池是锌电极兼作外壳外，其它各类化学电源均不用活性物质作容器使用，而是根据情况选择合适的材料。外壳的材料必须能经受电解质溶液对它的腐蚀。此外，尚须注意在使用中对外壳的特殊机械性能要求，如必须的强度、耐振动、抗冲击和加速度，以及耐高低温等。

电池的这四个主要组成部分对电池质量、电性能起决定性作用的是正极和负极活性物质材料的活性，这是主要矛盾，但不是绝对的。当正负极活性物质及制造工艺确定后，隔膜、电解质溶液以及放电条件等都可能成为影响电性能的关键，这就是矛盾在一定条件下的转变，由次要地位上升到主要地位，例如：在锌——银电池中，由于负极枝晶的产生，穿透隔膜造成短路，那么，隔膜的质量就成为决定电池寿命的关键。

二、化学电源的工作原理

电池放电时，电池两极发生什么反应，电池是如何给出电流的，也就是化学电源的成流过程如何，这是我们研究化学电源时必须弄清楚的。这样，我们才能更好地使用它、改造它，使它按照我们的愿望工作。例如：锌——锰干电池已有一百多年的历史，但它的工作原理逐渐被人们了解清楚还是近几年的事，从而大大促进了干电池的发展。高容量的纸板、薄膜锌——锰干电池的出现以及近年来发展的碱性锌——锰电池都说明了这个问题。

为了讨论方便，我们以锌——铜电池为例来看电池是如何给出电流的。锌——铜电池的电池式为： $(-)\text{Zn}|\text{ZnSO}_4||\text{CuSO}_4|\text{Cu}(+)$ ，如图 1--1，当把锌电极放在硫酸锌溶液中，铜电极放在硫酸铜溶液中，中间放隔膜，此时，电池的电动势为 E 。如果在两极间连接负载组成闭合电路将有电流通过负载，电极的平衡被破坏。此时，在电极电位比较负的锌电极上发生氧化反应，锌负极上的锌离子将从锌负极转入溶液，锌负极上的电子将沿着外线路从锌负极流向铜正极。而正极则发生还原反应，从负极流向正极的电子在铜电极上与溶液中的铜离子(Cu^{2+})结合，还原出金属铜。

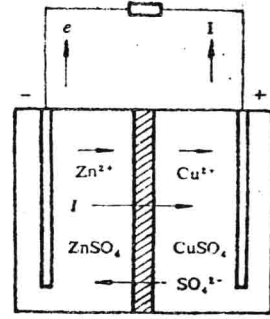
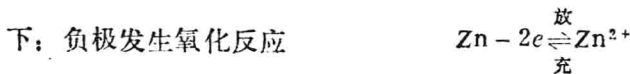


图 1--1

这里需要注意的是，锌离子转入溶液与铜离子的析出是分别在两个电极的界面上进行的。在溶液中靠离子来传递电荷，在外线路中靠电子传递电荷，在两个电极与溶液的界面上靠电化学反应来传递电荷。只有当两个电极与溶液的界面上氧化、还原反应不断进行时，线路中才有电流源源不断流过。电极上进行的电化学反应统称为成流反应，参加成流反应的物质，称为活性物质，当锌——铜电池放电时，其电极反应和成流反应如下：



式中，相反方向的箭头，表示电池充放电时电极和电池的反应。充电时，负极发生还原反应（称为阴极过程），而正极则发生氧化反应（称为阳极过程），这和电解、电镀时的电化学反应情况相同。为了便于理解，我们归纳如下：

电 极	放 电	充 电
负 极	发生氧化反应，称为阳极过程	发生还原反应，称为阴极过程
正 极	发生还原反应，称为阴极过程	发生氧化反应，称为阳极过程

三、化学电源的分类

按电源的工作性质和贮存方式不同，一般分为以下四类：

1. 原电池。电池经过放电后，不能用充电方法使活性物质复原只好抛弃的电池统

称为原电池，又称为一次电池。最常见的就是勒克兰舍电池： $Zn|NH_4Cl \cdot ZnCl_2$
 $|MnO_2(C)$ ，即通常使用的“干电池”。还有：

锌——汞电池 $Zn|KOH|HgO$
镁——锰电池 $Mg|MgBr_2|MnO_2$
镉——汞电池 $Cd|KOH|HgO$
锌——银电池 $Zn|KOH|Ag_2O$ (一次)

以及熔盐热电池等。

2. 蓄电池。又称二次电池，这类电池在放电以后，用充电方法使活性物质复原以后能够再放电，并且充电和放电能够反复多次，循环使用，如：

铅酸蓄电池 $Pb|H_2SO_4|PbO_2$
镉——镍蓄电池 $Cd|KOH|NiOOH$
锌——银蓄电池 $Zn|KOH|AgO$
锌——空气蓄电池 $Zn|KOH|O_2$ (空气)

3. 贮备电池。正负极活性物质和电解质在贮存期不直接接触，使用前临时注入电解液或用其它方法使电池“激活”，也称激活电池。它们的特点是电池在使用前是处于惰性状态下，因此能贮存几年甚至十几年。如：

镁——银电池 $Mg|MgCl_2|AgCl$ (或海水电池)
锌——银电池 $Zn|KOH|AgO$
铅——高氯酸电池 $Pb|HClO_4|PbO_2$
热电池 $Ca|LiCl-KCl|CaCrO_4(Ni)$

4. 燃料电池。又称连续电池，其特点是只要活性物质连续地注入电池，电池就能够长期不断地进行放电。实际上燃料电池就是一个能量转换的装置，靠输进“燃料”，输出电能。常见的有

氢——氧燃料电池 $H_2|KOH|O_2$
肼——空气燃料电池 $N_2H_4|KOH|O_2$ (空气)

需要指出，上述的电池类型和它们的电化学体系并无联系，而某一种电池体系往往可以设计成多种不同类型的电池。例如，碱性溶液中锌和空气电极组成的体系，根据电池的不同用途，可以把它设计成一次的或二次的，也可设计成锌——空气贮备电池以及设计成将锌料连续加入的锌空气燃料电池。再如锌——氧化银电池可以设计成可充的激活电池，用在飞船上，也可设计成一次激活的导弹用的电源。

各种类型、各种规格的化学电源，它们具有不同的特点和性能，各有其优缺点，实际上根据使用对象和具体要求的不同，各类电池被选用在不同的场合，例如民用和一般军事通讯，多选用廉价的锌——锰干电池和铅酸蓄电池；要求大电流短时间放电，多使用一次激活的锌——银电池；要求小电流长时间放电，电压平稳，常选用锌——汞电池；要求低温性能好、长寿命，则选用镉——镍电池。要指出的是，对某一种电池要求它在电性能上或机械性能上满足一定的条件是可能的，而要求它完美无缺是很难做到的。

第三节 化学电源的性能

化学电源的品种很多，性能也各有特点。对一个实用的化学电源有多方面的性能要求，如电性能、贮存性能、力学性能、机械性能、密封性能以及几何形状等。本节讨论的是电性能和贮存性能。电性能主要包括电池的工作电压、内阻、容量、比特性以及循环寿命。贮存性能主要取决于电池的自放电大小。

一、内 阻

电池的内阻 $R_{内}$ 又称全内阻，是指电流通过电池时所受到的阻力，它包括欧姆内阻和电化学反应中电极极化所相当的电阻。由于内阻的存在，电池的工作电压总小于电动势：

$$V = E - IR_{内} = E - I(R_0 + R_f) \quad (1-11)$$

式中： V ——放电电压， I ——放电电流， R_0 ——欧姆内阻， R_f ——极化电阻。

上节我们曾说电动势是电池的重要指标。但是一个电动势很高的电池可能因为工作电压下降很快而没有实用价值，其主要原因取决于电池内阻。因为，电池在工作时，内阻要消耗能量，工作电流越大，消耗的能量也越多。特别是当起动放电时，电池所产生的能量大部分消耗在内阻的发热上，使电池无法继续工作。因此电池内阻是评价电池质量的关键。显然，内阻越小越好。

下面就组成电池全内阻 ($R_{内}$) 的各因素分别讨论。

欧姆内阻 (R_0)。它包括由电解液、电极材料、隔膜等组成的电阻。电解液的欧姆电阻，主要与电解液的组成、浓度、温度有关。一般说来，电池用的电解液浓度大都选用在比电导最大的范围。但是实际上还必须考虑电解液浓度对电极极化、自放电、电池容量和使用寿命等的影响，来选用最佳的电解液浓度。例如碱性电池中使用的 KOH 溶液，浓度在 30% 左右时的比电导最高，但是为了使自放电减小到最小程度，采用稍高一些的浓度，一般不超过 40%。

隔膜电阻是表征隔膜特征的重要参数，也是影响电池低温性能和起动放电性能的主要参数之一。所谓“隔膜电阻”这一名称并不确切，因为化学电源中所采用的有机膜或无机膜是不允许有电子导电的，本身是绝缘材料，例如石棉膜的电阻率是 $10^8 \Omega \cdot cm$ ，赛璐芬为 $2 \times 10^{10} \Omega \cdot cm$ 。当隔膜浸入电解液中后，它的孔隙逐渐被电解液充满，有的膜在电解液中溶胀，产生更多的微孔，电解液的离子在孔隙中的迁移即产生导电作用。所以所谓的“隔膜电阻”实际上表征着隔膜的曲折孔路对离子迁移所造成的阻力，也就是电流通过隔膜时微孔中电解液的电阻，因此，隔膜的欧姆电阻与电解质种类、隔膜的材料、孔率、孔径等因素有关。表 1—2 列出了用直流电方法测得的在 40% KOH 溶液中几种隔膜材料的电阻率 (通过 20、40、60、80mA 直流电)。

此外，电池的欧姆电阻还与电池的尺寸、装配、结构等因素有关。装配越紧凑，电极间尽可能靠近，欧姆内阻就越小。

正极和负极极化所引起的内阻 (R_f) 包括两个部分：电化学极化、浓差极化所相当

表 1—2 碱性化学电源中几种常用膜的电阻率 (40% KOH)

隔膜种类	膜厚 (cm)	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
银—镁盐处理的水化纤维素	0.0042	9.35
夹桑皮石棉膜	0.001	3.92
纯石棉膜	0.0067	1.17
电话纸	0.0079	7.95
Li-(CF) _n 电池用聚丙烯	0.0081	0.98
Zn-HgO 电池用石棉膜	0.008	4.91

的电阻。当然，在不同的条件下各种极化所起的作用不同，因而所占的比重也不同，这主要和电极材料的本性、电极的结构和制造工艺以及使用条件等有关。在“电化学基础”中已经详细讲过，这里不再介绍。如果，用 η_+ 和 η_- 分别表示正极极化和负极极化，总极化则表示为 $\Delta\varphi = \eta_+ + \eta_-$ ，极化电阻 R_f 则为：

$$R_f = \frac{\Delta\varphi}{I} \text{ 或 } \Delta\varphi = IR_f \quad (1-12)$$

极化电阻是可以用电化测量方法测得的，而且能够测量各种极化所占的比重。

二、电池的放电电压和充电电压

1. 放电电压 (工作电压)

电池放电时，电流通过电池内部，必须克服由电极极化和欧姆内阻所造成的阻力，此时，正负极两端的电位差即工作电压 (或放电电压)，它总是低于电动势，如果把 (1-12) 式代入 (1-11) 式，则放电电压就等于：

$$V = E - \eta_+ - \eta_- - IR_\Omega = \varphi_+ - \varphi_- - IR_\Omega \quad (1-13)$$

式中： φ_+ 和 φ_- 分别为电流通过时正、负极的电极电位或极化电位，其中 $\varphi_+ - \varphi_- = E - (\eta_+ + \eta_-)$ 。

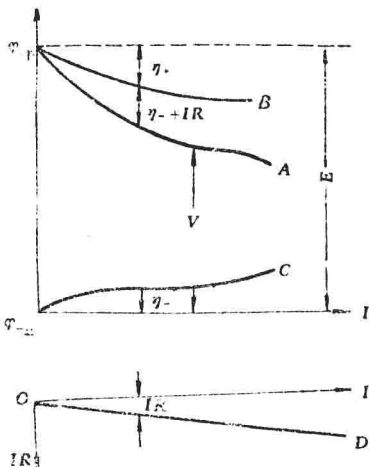


图 1—2 原电池的电压—电流特性和电极极化曲线、欧姆电压降曲线

图1—2表明了式 (1—13) 中的关系，曲线 A 表示电池电压随放电电流的变化关系曲线，B、C 分别表示正、负极的极化曲线，直线 D 为欧姆电压降随放电电流变化的线性关系，显然，随着放电电流的加大，电极极化和欧姆电压降就增加，电池电压随之下降。因而，测量极化曲线是研究电池放电性能的手段之一。

确定化学电源放电制度的主要参数是：放电电流强度 $I_{放}$ 、放电时电池的温度 t 和放电终止电压 $V_{终}$ 。

电池的放电电压受放电制度 ($I_{放}$ 、 t °C) 的影响很大。由于放电过程中，电极活性物质数

量、电极表面状态、电极表面层组成及电解液组成等都在不断地变化，因此正负极的电极电位和电池的工作电压也就随着变化，放电电流越大，这种变化越快。

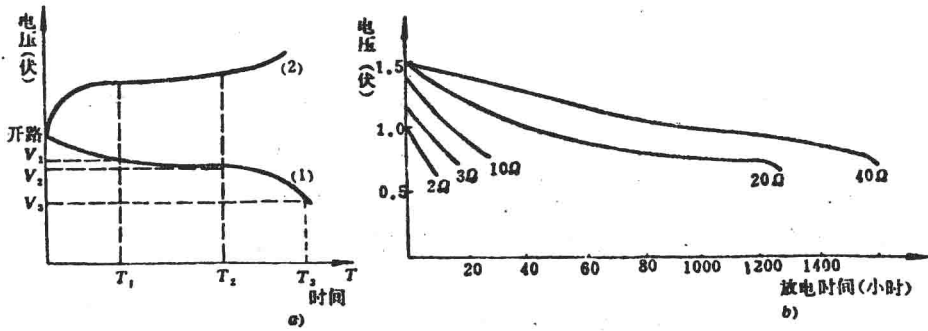


图 1-3 电池的放电曲线
(a) 恒流 $V-T$ 曲线 (b) 恒阻 $V-T$ 曲线

电池的放电方法有两种：恒流放电和恒阻放电，恒流放电是指放电过程中保持放电电流为一定值，恒阻放电是指放电过程中保持负载电阻为一定值。把电池的放电电压随时间的变化作图，便得到电池的放电曲线，习惯上用纵坐标表示电压，横坐标表示放电时间。图1-3(a)表示恒流 $V-T$ 曲线，(b)表示恒阻 $V-T$ 曲线，通常锌—锰干电池常用恒阻放电。

由放电曲线上看到，通常把放电刚开始的瞬时内（约几秒钟）测得的电压称为初始工作电压 $V_{初}$ 。电压下降到不宜再继续放电的最低工作电压称为终止电压。根据不同放电条件和对容量、寿命的要求规定的终止电压数值略有不同，一般原则是：低温或大电流放电的情况下，规定的终止电压可低些，小电流放电则规定的较高。例如镉—镍蓄电池，1小时率*放电终止电压为1.0伏，10小时率放电终止电压为1.1伏。因为当1小时率放电时，放电电流较大，电压下降也较快，活性物质的利用不充分，所以把放电电压适当规定低一些。而10小时率或更小的电流放电时，活性物质利用比较充分，放电终止电压可适当提高一些，这样也可减轻深度放电引起电池寿命下降。表1-3列出几种电池放电时的终止电压。

表 1-3 几种常用电池放电终止电压（常温） 单位：伏

放电制度 终止电压 (伏) 电池名称	10小时率	5小时率	3小时率	1小时率
	$(\frac{C}{10})$	$(\frac{C}{5})$	$(\frac{C}{3})$	(1C)
镉—镍	1.10	1.10	1.00	1.00
铅—酸	1.75	1.75	1.80	1.80
碱性锌—锰	1.20	—	—	—
锌—银	1.2~1.30	1.2~1.30	0.9~1.0	0.9~1.0

* 关于放电率，见本节之三，容量。