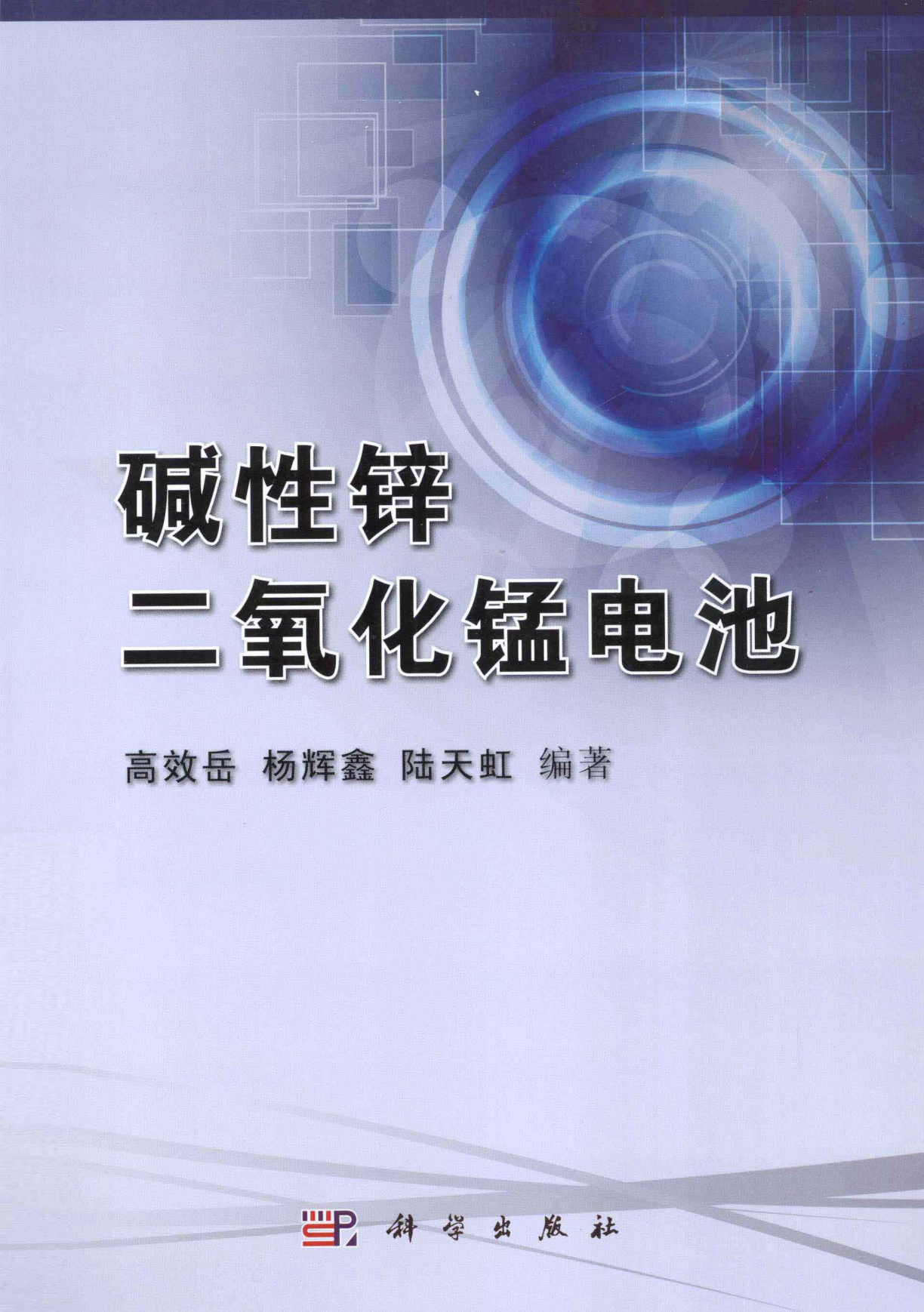


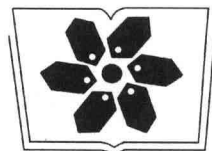


碱性锌 二氧化锰电池

高效岳 杨辉鑫 陆天虹 编著



科学出版社



中国科学院科学出版基金资助出版

碱性锌/二氧化锰电池

高效岳 杨辉鑫 陆天虹 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以碱性锌锰电池为例,主要阐述电池由化学能直接转变为电能的四大要素;转换过程中遇到的三种阻力和如何测试、分辨、减少这三种阻力;如何按电化学原理来提高电池的比能量、比功率和防漏防爆的性能;并且阐述碱锰电池的反应机理、控制步骤及其与工艺的关系;介绍如何设计和制造产品,其中包括材料和零部件的性能、技术要求、检验方法,工艺流程和工艺管理,如何按工艺要求选择设备和设计模具。本书还特别介绍二次碱锰电池的现状和提高可充性的途径。

本书可作为高等院校电化学相关专业教材,也可供电池行业技术、生产、销售等相关从业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

碱性锌/二氧化锰电池/高效岳, 杨辉鑫, 陆天虹编著. —北京: 科学出版社, 2013.6

ISBN 978-7-03-037620-6

I. ①碱… II. ①高… ②杨… ③陆… III. ①碱性锌/二氧化锰电池
IV. ①TM911.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 115157 号

责任编辑: 顾晋飴 黄 海/责任校对: 宣 慧

责任印制: 赵德静/封面设计: 许 瑞

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 6 月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2013 年 6 月第一次印刷 印张: 10 1/2

字数: 212000

定价: 49.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

一次电池自 1862 年问世,经历了 150 余年的发展,至今仍然是日新月异。由于一次电池自放电量小、使用方便等特点,所以一次电池的产量仍然是最高的,它的产值和效益与二次电池相当,而且随着小型电器的普及和品种的增加,一次电池的产量、产值越来越大。

一次电池的电化学体系有:以锌为负极的系列,如锌/氯化铵、氯化锌/二氧化锰系列简称炭锌电池,锌/氢氧化钾/二氧化锰系列简称碱锰电池,锌/氢氧化钾/羟基氧化镍系列简称锌镍电池,锌/氢氧化钾/氧化银系列简称锌银电池,锌/氢氧化钾/空气系列简称锌空电池,以及正极活性物质混合使用的电池系列等,这些都是以水溶液为电解液。以有机溶液为电解液,以金属锂为负极的统称为锂一次电池系列:开路电压 $\geq 3.0\text{V}$ 为高压锂一次电池,包括锂/二氧化锰电池系列、锂/二氧化硫电池系列、锂/亚硫酸氯电池系列、锂/氟化碳电池系列等;低于 3.0V 为低压锂一次电池,有锂/氧化铜电池系列、锂/二硫化铁电池系列等。

虽然碱锰电池成为产品的时间比炭锌电池要晚得多,但其容量、功率性能比炭锌电池优越。表 0-1 表明:同样是 5 号电池,碱锰电池的容量比炭锌电池在一般电流放电时大 7 倍多,在较大电流放电时大 10 倍。由于其优越的性价比,更能适应小型电器的迅猛发展,尤其到 20 世纪 90 年代初,它又发展成为符合环保要求的无汞、无镉、无铅的绿色电池,而直到目前为止部分炭锌电池还含有汞。从资源的利用方面,碱锰电池也有独特的优点。碱锰电池正极使用电解二氧化锰(EMD),不用天然二氧化锰矿。目前世界上,尤其是我国二氧化锰含量高的锰矿矿藏量不大,而制备 EMD 可使用二氧化锰含量低的锰矿和含碳酸锰的锰矿作为原料,极大地增加了锰矿的资源利用率。碱锰电池负极锌的利用率为炭锌电池的 7~10 倍,见表 0-1。

其他一次电池无论从数量和规模都难与碱锰电池相比。金属锂电池价格高、安全性差,用于特殊场合较适宜。锌空电池价格便宜,但受使用环境影响很大而无法普遍使用。

总之,碱锰电池或正极包含二氧化锰活性物质组成的碱锰电池现在和今后相当一段时间内都为一次电池的主导产品,现在已形成每年产量百亿只并能持续发展的独立行业,将来还会取得更大的发展。碱锰电池取代炭锌电池的比例称为碱性化率,这已成为衡量各国电池工业发展水平的标志。表 0-2 表示 2003 年各国的

表 0-1 不同放电制度下 5 号电池放电性能与锌的利用率^①

放电制度		LR6	R6P	R6	LR6/R6
10 Ω 连续放电 终止电压 0.9V	时间/h	19.7	6	2.6	7.6
	容量/(Ah)	2.3	0.7	0.3	7.7
	利用率/%	67.6	20	9	7.5
3.9 Ω 连续放电 终止电压 0.9V	时间/min	390	95	40	9.8
	容量/Ah	1.9	0.47	0.20	9.5
	利用率/%	56	13	6	9.3
1.8 Ω , 15s/min 24h/d, 终止 电压 0.9V	时间/次	670	170	70	9.6
	容量/Ah	1.7	0.42	0.16	10.6
	利用率/%	50	12	4.8	10.4

注：LR6 表示 5 号大小的碱锰电池；R6 或 R6P 表示 5 号大小的炭锌电池

表 0-2 2003 年世界主要国家锌锰电池市场碱性化率^①

国家	美国	澳大利亚	欧洲	日本	韩国	中国	欠发达国家
碱性化率/%	92	90	76	72	75	20	5

碱性化率。到 2011 年我国的碱性化率已达约 35%，虽有进展但与发达国家相比还有相当一段距离。

已有着相当规模化，并有着很强生命力的产品应有一部专著，改变以往仅在电池书中占几页、仅是常识性介绍的局面，希望本书的面世能推动电池产业的发展并能有助于电池产品质量的提高。

电池从形状来分有三大类：圆筒型、扁平型和纽扣型。虽然各类型的正负极活性物质和电解液都相同，但由于形状不同、内部结构不同，正、负极及集电体的形状、互相之间的接触也完全不同，使它们的制作方式、设备、性能千差万别。虽然从性能、生产、市场角度是同一电化学体系，但完全是不同类别的电池。碱锰电池中以圆筒型的数量和产值最高，纽扣型(简称扣式电池)数量很多，但因价格低而产值不高。扁平型电池绝大多数电压为 9V，由六个扁平型的单元电池叠加串联而成，多数为六个圆筒型的电池串联放在扁平型的壳中，主要还是属于圆筒型的制造范畴。本书主要介绍圆筒型电池，再介绍扣式电池的结构特点。

一次电池主要用于收音机、遥控器、电子钟、照明、玩具、MP3、存储器、步话机、手表等场合，除照明和有些玩具外其他场合使用的电流都比较小。21 世纪电子器件和便携式通信装置朝着多功能组合的方向发展，要求电池能输出较大的电流，也要求电池能在较高的电压下工作而体积更小。表 0-3 列出几种近期发展的电器工作电流范围。

^① 徐平国. 中国国际电池学术交流会论文集(CBIA). 2005, A97.

表 0-3 几种电器的工作电流范围^①

电器	工作电流/mA	电器	工作电流/mA
手提电视	400~700	数码相机	500~2000
掌上型计算机	400~800	摄像机	700~100
手机	300~800	笔记本电脑	500~1500
剃须刀	300~500	膝上型计算机	800~1000
照相机闪光	800~1600	荧光灯	700~1000

一般碱锰电池最适宜的工作电流约为 120mA(10 Ω 负载放电)。3.9 Ω 放电平均电流大约是 300mA。表 0-3 列出的几种电器工作电流在 300~2000mA。还有些电器要求恒功率放电,而电池在放电过程中电压下降,要功率恒定就要增加电流,要求电池在使用过程中电流越来越大。如何适应电器的发展,提高碱锰电池在 $\geq 1000\text{mA}$ 放电时的容量是研发的主要任务之一。本书介绍了提高其比能量和比功率的途径和办法。

不管哪种电池均属于电化学学科,但结构和制造方法千差万别。碱锰电池的反应机理已有加拿大的 Kordesch 教授和日本的 Kozawa 教授等研究,基本已确定其反应机理和控制步骤,如何根据电化学原理和电池反应机理来研发、设计和制造电池是本书的主要内容。

如果是模拟电池则电池的三要素是正极、负极和隔膜,从实际电池出发则电池就应是四要素,多一项密封。电池密封不仅是机械问题,内部气体产生使内压升高等均属于电化学范畴。本书有专门的章节介绍电池漏液和爆裂的原因及解决的办法。本书不但介绍了材料、配方对电池性能的影响,还介绍了电极结构和电池结构对电池性能的影响。

有了工艺技术再加上工艺管理才能成为生产技术。现在生产速度最高为 900 节/分,最低也有 60 节/分,如何保证电池质量的均匀性和高的正品率,不但要有好的工艺技术也必须要好的工艺管理。本书比较多地介绍了材料、生产过程、半成品和成品的检测,并介绍了如何正确地理解和执行工艺技术,也局部地涉及成本的考虑。

为更充分地利用资源,从一次碱锰电池发展成二次碱锰电池是人们的期望,也是碱锰电池主要发展方向之一。本书有专门一章介绍二次碱锰电池的现状和发展的途径。

虽然各系列电池制备方法差别很大,但如何按电化学原理并结合实际研发、设计、制造电池和如何很好地实行工艺管理有着共同性,本书可作为电化专业学习的参考书,也可为其他电池工作者提供一些参考。

^① 夏熙. 中国国际电池学术交流会论文集(CBIA). 2005, A26.

我们三位作者均是电化学专业，而作为产品生产涉及化工、机械、电子、高分子等多种学科，虽然我们曾到生产厂工作过，但实际经验不多，知识面较窄，本书难免有错误之处，望读者指正。

目 录

前言

第 1 章 电池性能与表征	1
1.1 电池四要素	1
1.2 理论容量和理论能量	4
1.3 实际容量、实际能量、利用率	5
1.4 功率、比功率	8
1.5 电压、极化	9
1.6 电池内阻抗	11
1.6.1 欧姆内阻(R_{Ω})	12
1.6.2 电化学阻抗(R_f)	13
1.6.3 扩散阻抗(R_w)	13
1.7 测量	15
1.7.1 内阻抗的测量	15
1.7.2 电压的测量	18
1.8 极化与放电电流、温度的关系	18
1.8.1 极化与放电电流的关系	18
1.8.2 极化与温度的关系	19
1.9 自放电	19
1.10 电池表征	20
1.10.1 标准	20
1.10.2 电池表征	21
参考文献	24
第 2 章 电池结构与总反应	25
2.1 结构	25
2.1.1 圆柱型结构	25
2.1.2 扣式结构	27
2.2 反应机理及对工艺的指导	28
2.3 电动势、开路电压与工艺关系	30

参考文献	33
第3章 正极	34
3.1 正极反应与控制步骤	34
3.1.1 反应机理与电极电位	34
3.1.2 控制步骤	36
3.1.3 第二个电子反应	36
3.2 正极材料	39
3.2.1 二氧化锰	39
3.2.2 石墨	50
3.2.3 添加剂	54
3.3 正极配方与成型	57
3.3.1 配方	57
3.3.2 成型	58
3.3.3 正极集电体——钢筒	60
参考文献	61
第4章 负极	63
4.1 负极反应与控制步骤	63
4.1.1 负极反应机理	63
4.1.2 锌在碱性溶液中的电极电位	64
4.1.3 控制步骤	65
4.2 负极反应与工艺的关系	65
4.3 锌的腐蚀与防治	66
4.3.1 锌腐蚀原因	66
4.3.2 锌腐蚀的防治	69
4.4 锌的钝化	74
4.4.1 锌电极钝化的原因	74
4.4.2 防止钝化的方法	75
4.5 氧化锌的作用	76
4.6 负极材料	76
4.6.1 锌粉	76
4.6.2 凝胶剂	83
4.6.3 负极添加剂	88
4.6.4 负极集电体	89
4.7 锌膏配比与配制工艺	90

4.7.1 配比	90
4.7.2 配制工艺	91
参考文献	91
第 5 章 隔膜与电解液	93
5.1 隔膜	93
5.1.1 隔膜的性能和技术要求	93
5.1.2 隔膜管的制作	94
5.1.3 隔膜纸技术指标和检测	96
5.1.4 隔膜管的技术指标和检测	97
5.1.5 隔膜的改进	98
5.2 电解液	98
5.2.1 电解液的性质	98
5.2.2 材料要求	100
5.2.3 电解液的配制	102
5.2.4 电解液在电池中的分布	104
参考文献	105
第 6 章 防泄漏与防爆	106
6.1 泄漏与爆裂的原因	106
6.1.1 电池内的气体	106
6.1.2 爬碱	107
6.1.3 放电后的漏液	108
6.2 漏液的防治	109
6.2.1 机械封口结构	109
6.2.2 零部件的制备与检验	117
6.2.3 密封胶	120
6.3 扣式电池的防漏和零部件	123
6.3.1 零部件	123
6.3.2 密封结构	123
参考文献	125
第 7 章 装配工艺	126
7.1 圆柱型电池	126
7.1.1 工艺流程	126
7.1.2 设计	129
7.1.3 工艺技术与对设备要求	130

7.1.4 工艺管理	137
7.2 扣式电池	139
7.2.1 装配工艺	139
7.2.2 成品检测	142
参考文献	143
第 8 章 可充碱性锌锰电池	144
8.1 概况	144
8.2 RAM 电池性能	145
8.2.1 容量	145
8.2.2 循环寿命	145
8.2.3 搁置性能	146
8.3 可充性差的原因	146
8.3.1 正极可充性差的原因	147
8.3.2 负极可充性差的原因	148
8.4 提高可充性的方法	149
8.4.1 正极的改进	150
8.4.2 负极的改进	154
8.4.3 电解液和隔膜的改进	155
8.4.4 充电方式	156
参考文献	157

第 1 章 电池性能与表征

人们将化学能直接转换成电能的装置称为电池。火力发电是利用煤或油燃烧的化学能，但它不能直接转换成电能，而是化学能先转换成热能，再转换成机械能，最后转换成电能。至今，电池是化学能转换成电能的诸多方式中转换率最高、化学能利用最好的一种形式。使用一次不能再充电的称一次电池，可再充电使用多次的称二次电池。

本章主要介绍电池是如何把化学能直接转换成电能的以及用什么来表示电池的性能。

1.1 电池四要素

电子在电场力(电压 V)的作用下，按一定的方向流动(电流 I)，一定时间内流过的电子数量($I \times h$)称为电能(Q)，得

$$Q = V \times I \times h \quad (1-1)$$

电场力(即电压)如何形成？当金属或固体氧化物放入含有酸、碱或盐的水溶液中，在固体与溶液界面处会形成一个电压差称为电极电位。如果有两种金属或固体氧化物分开放入溶液中，则分别在两个界面处形成两个电极电位，两个电极电位之差称为电动势，即形成了电场力。当接通外电路时，形成的电动势可使电子流动，像水位差那样，有了水位差再接通管道就可使水从高处向低处流。两个电极分别发生电化学反应，维持着这个电场力使电子通过外电路的负载从一个电极不断地流到另一个电极，这样就不断地输出电能，对外电路负载做电功。气体与固体一样与溶液接触形成界面，在界面形成电极电位，水溶液改成有机溶液也在界面形成电极电位，总之只要有界面就会形成电极电位。当然，两个电极不能直接接触(内短路)，不然在界面处，电化学反应产生的电场力使电子从一个电极直接从内部(走捷径)就流动到另一个电极，而不沿外电路流动，也就不会对外电路的负载做电功，化学反应产生的能量不能转换成电能，而是在两个电极内转换成了热能。

举例说明：当锌金属放入溶液中，固液界面锌表面的锌离子(Zn^{2+})由于自身的布朗运动及溶液的吸引力而进入固液界面的溶液层，余下的电子仍留在界面的固

体层,形成了如图 1-1 所示的双电层。 Zn^{2+} 的扩散使双电层形成紧密层和扩散层。紧密双电层的厚度为埃($\text{\AA}$)数量级。由于正负相吸,界面固体层的电子把界面溶液层中的一些 Zn^{2+} 又吸引回界面固体层。又由于溶液层 OH^- 的吸引,使另一些 Zn^{2+} 又进入溶液层。经一定时间,进入溶液层的 Zn^{2+} 数和回到固体层的 Zn^{2+} 数相等,溶液层的 Zn^{2+} 数不再增多,固体层的电子数同样也不再增多,达到了动态平衡,此时的双层界面就形成了一个固定电位值,称为平衡电极电位,用 ϕ 来表示。 ϕ 代数值的大小取决于固体材料和溶液的性质。由于材料、温度等条件的不同,固液界面的反应多种多样,有兴趣者可参考有关电化学理论的文献[1, 2]。

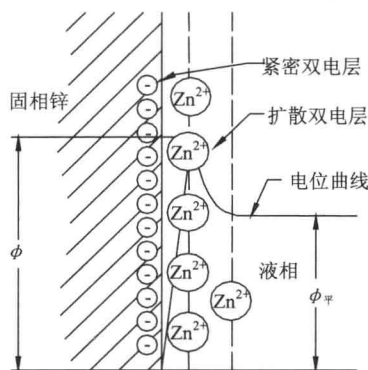


图 1-1 固液界面状态

同样,固体氧化物如二氧化锰(MnO_2)放入溶液中,虽然界面两边的物质不同,但也形成如图 1-1 那样的双电层,只不过固体一面带正电(H^+),液体一面带负电(OH^-)。过一定时间,也达到了动态平衡,形成了一个平衡的电极电位值。

如果把锌和二氧化锰分别放入同一氢氧化钾(KOH)溶液中,则组成一个模拟电池。两个电极电位构成了电池的电压。当达到动态平衡时,称此电压为电动势 E_0 ,由式(1-2)定义:

$$E_0 = \phi_{\text{平}}^+ - \phi_{\text{平}}^- \quad (1-2)$$

式中: $\phi_{\text{平}}^+$ 为正极(MnO_2)的平衡电极电位; $\phi_{\text{平}}^-$ 为负极(Zn)的平衡电极电位。

电动势表示具有了电的势能(也称位能),虽有势能还处在未做功的状态。正如有了水位,但水龙头关闭或还未有管道连接,水还不能流动。只有打开水龙头或接上水管,水才会从高处不断地向低处流,直到水位差为零。如果模拟电池通过外电路加一负载把两个电极连接起来,则 Zn 电极上的电子沿着外电路不断地流向 MnO_2 电极,就有电流流动对外负载做功,电池就输出电量。由于电子的流走, Zn 电极偏离平衡状态, Zn 就会再形成 Zn^{2+} 进入溶液,电子留在界面固体层,继续给外负载提供电子。固液界面发生如下的电化学反应:



Zn 发生的是失去电子的反应称为氧化反应，发生氧化反应的电极称为**阳极**。Zn 为阳极活性物质。发生下述三种情况之一时，式(1-3)反应就会终止：①金属锌已消耗殆尽；②外电路断开，无处需要电子，电子流不走，界面又处动态平衡状态；③在溶液层的 Zn^{2+} 扩散不走，这样溶液层的 Zn^{2+} 排斥固体层 Zn^{2+} 的进入，即 Zn^{2+} 进入的数量不再增加，根据电荷平衡的原理电子数也不会再增加。

电子从外电路流入 MnO_2 电极。 MnO_2 吸收电子，形成羟基氧化锰(MnOOH)，发生如下电化学反应：



MnO_2 不断地吸收电子，锰从 4 价被还原为 3 价，发生还原反应，并不断地吸收质子 H^+ ，形成羟基氧化锰。发生还原反应的电极称为**阴极**， MnO_2 为阴极活性物质。

KOH 在水中电离成 K^+ 和 OH^- ，KOH 称为电解质，水称为溶剂，KOH 溶液称为电解液。

人为地规定：电流流动的方向与电子流动的方向相反。电流流动的方向为：从 MnO_2 电极通过外电路流向 Zn 电极。按习惯， MnO_2 电极为正极，Zn 电极为负极。特别要注意的是：一次电池的正极为阴极、负极为阳极。二次电池放电时正极为阴极，负极为阳极；充电时正好相反，正极为阳极，负极为阴极。

只有在闭合回路中才会发生电流的流动，电流在电池外部从正极流向负极，在电池内部就必然要从负极流向正极，这样才能构成回路。电流在电极固体部分的流动是电子的流动，在溶液部分就靠 Zn^{2+} 和 OH^- 的移动。 Zn^{2+} 向阴极方向移动， OH^- 向阳极方向移动，两者相遇生成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。电流在电池内部的流动方式较为复杂，在固体中是电子流动，到界面发生电化学反应形成离子，在溶液中就是离子带电荷运动。电流流动方式是：电子流动→离子流动→电子流动。电子流动称第一类导体，离子流动称第二类导体。电化学学科就是研究从第一类导体转换到第二类导体在界面发生的反应、变化及其遇到的阻力。

如果在电池内部电流的流动没有或部分没有通过离子的传递，而是全部或部分地由电子从一个电极传递到另一个电极，则全部或部分的电子不能输出，也就无电量或只有部分电量的输出。化学能在电池内部变成热能。极端的情况是把正极和负极的活性物质混合，再加些电解液，则在同一处同时发生氧化还原反应，无电子输出即无电能输出，化学能直接转换成热能。为了能有足够的电能输出，必须把两个电极严格地隔开，使在电池内部两个电极间无电子导电，只有离子导

电。两个电极间使用只允许离子导电不允许电子导电的吸收电解液的隔膜隔开,隔膜吸收电解液后使两个电极各自发生的氧化、还原反应分别在各自分开的区域内进行。电池内两电极间只能由离子导电,这样才能使电池向外负载输出电能。

综上所述,按电化学原理要使化学能直接转换成电能必须具备三个要素:正极、负极和吸收电解液的隔膜。

要制成实际真正能使用的电池还需增加一个要素:密封。我国把化学电源简称为“电池”,可以通俗地理解为可输出电能的“池”,这很形象。池必有水,确实电池中如果没有电解液(不管是水溶液还是有机溶液)就不可能有固液或气液界面,就不可能发生电化学反应,无离子导体,也就不可能有电能输出。一次电池又俗称干电池,“干”者不是电池内没有电解液,而是电解液或形成胶状如糨糊,或被隔膜吸收不能自由流动,或两者兼而有之(如纸板电池)。这样的电池就可随身携带,既便于运输又很实用。可是在很多情况下,看来“干”的电池很易流出电解液,或腐蚀电器或腐蚀人皮肤,被使用者抱怨。电池能够在正常条件下储存、使用及使用后都不漏液就成为有市场价值的实用电池必不可少的因素。

发展固体电解质使电池内真正“干”是人们一直追求的理想,聚合物固体电解质的出现使理想成为现实^[3]。固体电解质就是不需要溶剂,电解质在固体中能电离成离子,并在固体中离子能流动而导电。这样的电池就不必担心会有液体流出,对封口的要求就很低,但电池在储存和使用过程中为避免环境的影响(如水分和空气)还是需要把电池密封,使其与外界隔开,只不过密封较为简单。可惜目前这种全固态电解质的电池离民用还较远,目前所说的固体电解质实际上在状态上与干电池中的胶状电解质相似。

如果电池密封得很好,而电池内部存在缺陷,在储存或使用过程中可能会产生热量和大量气体,从而使电池发生爆炸。虽然爆炸的概率极小,但这是必须严格防止的。制作电池首先要考虑安全性,使电池在储存和使用过程甚至使用完之后都不会有泄漏和爆炸的可能。当电池容量高、输出电流大、所处环境恶劣,泄漏和爆炸的可能性就大。电池的封口结构除考虑防漏性能外还必须考虑防爆性能,要成为实用的电池,密封是不可缺少的因素。密封得好坏除好的机械结构外还与电池内部发生的电化学反应密切相关。所以作为实用的电池必须具备四大要素,缺一不可:正极、负极、吸收电解液的隔膜和密封。在研究和生产电池时必须同时考虑这四大要素,并应密切关注这四要素之间的关系,尤其是研究电池时如不关注密封和防爆,则再好的研究成果往往也不能转变为电池产品。

1.2 理论容量和理论能量

电池放出的电量称容量,用 C 表示, $C = \text{安培(A)} \times \text{小时(h)}$ 。一定量的活性

物质经化学反应从理论上到底能输出多少容量呢？化学能转换成电能之间的理论定量关系称法拉第定律，其含义是：电极中发生电化学反应的活性物质的质量与输出的电量成正比。1 摩尔(mol)物质就是与原子质量(或分子质量)数值相同克数的该物质，无论何种物质其量为 1 mol，则都是由 6.022×10^{23} 个原子(或分子、或离子)组成。每个原子(或分子)在发生电化学反应时，能放出或接受一个或多个电子，每个电子的电量为 $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ 。1 mol 的任何物质除以电化学反应时发生的电子数，此物质的质量称为 1 克当量。1 克当量任何物质发生电化学反应理论上能输出的电量为 $6.022 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{C} = 9.648 \times 10^4 \text{C}$ ，再除以 3600 秒(s)得 26.8Ah 时，称此数值为 1 法拉第(F)。用 26.8Ah 去除某活性物质的 1 克当量就得到该物质的电化当量。例如 Zn 的相对原子质量为 65，发生氧化反应时放出 2 个电子，其 1 克当量为 $65/2 = 32.5 \text{ g}$ (g)，理论上 Zn 的电化当量为 $32.5 \text{ g} / 26.8 \text{ Ah} = 1.21 \text{ g} / \text{Ah}$ ，即理论上放出 1 Ah 的电量只需锌 1.21 g。同样可求得 MnO_2 的电化当量： MnO_2 的相对分子质量为 87，若发生还原反应得到一个电子，其电化当量 $87/26.8 = 3.25 \text{ g} / \text{Ah}$ ，即理论上放出 1 Ah 电量需 MnO_2 3.25 g；若发生还原反应得到两个电子，其电化当量为 $87/26.8 \times 2 = 1.623 \text{ g} / \text{Ah}$ 。电池中活性物质按法拉第定律应放出的容量称理论容量(C_0)。

假定电池在放电过程中电压不下降，均保持为电池的电动势，而放出的容量又假定为理论容量，在此条件下放出的能量称理论能量(Q_0)。

$$Q_0 = E_0 \times C_0 \text{ (VAh = Wh)} \quad (1-5)$$

电池大小不同、活性物质的量不同等因素使同体系的电池放出的能量也不同，为比较不同体系电池和同一体系大小不同的电池性能好坏引出了比能量概念：单位质量或单位体积电池所放出的能量称质量比能量或体积比能量，比能量又称能量密度，常用瓦时/千克(Wh/kg)或瓦时/升(Wh/L)表示。理论质量比能量(Q_0)用式(1-6)表示：

$$Q'_0 = 1000 E_0 / (K_+ + K_- + K_{\text{电解}}) = 1000 E_0 / \sum K \quad (1-6)$$

式中： K_+ 为正极活性物质的电化当量； K_- 为负极活性物质的电化当量； $K_{\text{电解}}$ 为电解质或电解液的理论用量； E_0 为电动势。

1.3 实际容量、实际能量、利用率

电池按标准放电有三种方式。

(1) 恒电流放电 电池以恒定电流放电，放电电压随时间下降，下降至某一规定的电压值(称终止电压)时统计放电时间，此放电时间乘以放电电流即为电池

放出的实际容量。

(2) 恒电阻放电 电池通过恒定电阻放电，放电电压随时间下降，放电电流不断减小，电压随时间下降至终止电压时统计放电时间，实际容量按式(1-7)计算：

$$C = \int_0^t I dt = \int_0^t \frac{V}{R} dt = \frac{1}{R} \int_0^t V dt \quad (1-7)$$

当放电电流变化时，电流对放电时间段积分才是放出的容量，式(1-7)从电流对时间的积分换算为电压对时间的积分。由于电压与时间之间无一定的关系方程式，式(1-7)的积分无法解，无法用算式来求得。精确计算积分值有如下两种办法：

①用计算机进行积分。间隔很短时间如 1ms 就取一个电压值，直至放电结束。把所有的电压值加和再乘 1ms，再除以固定电阻 R 即得容量值，可设计程序直接显示容量值。②作图法。以放电电压 V 与放电时间 t 作图， V 为纵坐标， t 为横坐标，统计 V 相对 t 曲线下面的面积，再除以电阻 R 求得电池的实际容量。简单近似的计算方法是先估算放电电压的近似平均值然后按式(1-8)求得容量：

$$C = V_{\text{平}} \times t / R \quad (1-8)$$

(3) 恒功率放电 放电过程中电压与电流的乘积不变称恒功率放电。放电过程中电压总会下降，升高电流来保持乘积不变。实际容量按式(1-9)计算：

$$C = \int_0^t I dt = \int_0^t \frac{W}{V} dt = W \int_0^t \frac{1}{V} dt \quad (1-9)$$

此积分也只能采用计算机积分的办法来计算容量。上面几个公式中 t 均为放电终止时间。

举例计算碱锰电池放出的实际容量：为了模拟电器实际使用情况，一次电池采用恒电阻放电较多，一节 LR6(5 号)电池通过 10Ω (欧姆)定电阻连续放电至 0.90V，记录的时间为 20h，设平均电压为 1.15V，简单地根据式(1-8)近似计算，此电池的容量 $C = 1.15 \times 20 / 10 = 2.3\text{Ah}$ 。LR6 电池放出的实际能量为 $Q = 2.3 \times 1.15 = 2.645\text{VAh}$ 。设一节 LR6 电池质量为 24g，外径为 $\phi 14.0\text{mm}$ (毫米)，高度为 50mm，则其体积为 $\pi \times 1.40^2 \times 5.0(4 \times 1000) = 0.0077\text{L}$ (升)。计算得其实际体积比能量为 $2.645 / 0.0077 = 343\text{VAh/L}$ 。质量比能量为 $2.645 \times 1000 / 24 = 110\text{VAh/kg}$ 。

表 1-1 列出了小型电池主要体系的能量特征，从表可以得知碱锰电池与炭锌电池理论能量密度相近，而实际能量密度比炭锌电池高得多，还可看到碱锰电池实际电池的理论能量密度仅比金属锂电池和锂离子电池低，但实际质量能量密度和体积能量密度与锂离子电池相当。同样大小的电池一次电池虽不能充电，但在较小输出电流的情况下可输出较大的容量，自放电又小，拿来就能用，不用维护，