

沪新登字 205 号

内 容 简 介

本书对化学电源作了较系统的论述。主要包括：化学电源的基本知识，以锌为负极的某些原电池（锌锰干电池、碱性锌锰电池、锌汞电池和锌空气（氧）电池）、铅蓄电池、碱性蓄电池（镉镍电池、氢镍电池、锌银电池和镉银电池）、锂电池、燃料电池等。

本书可作为高等院校应用电化学专业化学电源课程的教材，也可供从事化学电源生产、设计、研究及使用的工程技术人员参考。

化学电源导论

出 版：上海交通大学出版社

（淮海中路 1984 弄 19 号）

发 行：新华书店上海发行所

印 刷：常熟市印刷二厂

开 本：787×1032(毫米)1/16

印 张：15.25

字 数：376000

版 次：1992年8月 第1版

印 次：1992年8月 第1次

印 数：1—1480

科 目：276-315

ISBN 7-313-01076-1/TQ·15

定 价：4.30元

目 录

第1章 化学电源的基本知识	1
1.1 化学电源的组成和表示方法	1
1.2 化学电源的分类	2
1.3 化学电源的主要性能	2
1.4 电池和电解池中电极的命名习惯	7
第2章 以锌为负极的某些原电池	10
2.1 锌锰干电池	10
2.2 碱性锌锰电池	23
2.3 锌汞电池	31
2.4 锌空气(氧)电池	36
第3章 铅蓄电池	45
3.1 铅蓄电池的基本结构	45
3.2 铅蓄电池的分类及其产品型号的含义	47
3.3 铅蓄电池的电池反应	49
3.4 铅蓄电池的电动势及其温度系数	49
3.5 $\text{Pb-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的电位—pH 图及其应用	53
3.6 铅蓄电池的正极	57
3.7 铅蓄电池的负极	62
3.8 铅蓄电池的生产工艺	68
3.9 铅蓄电池设计计算示例	93
3.10 铅蓄电池的隔板和电池槽	96
3.11 铅蓄电池的使用与维护	100
3.12 免维护铅蓄电池	105
第4章 碱性蓄电池	108
4.1 镉镍电池	108
4.2 氢镍电池	123
4.3 锌银电池	131
4.4 镉银电池	144
第5章 锂电池	148
5.1 概述	148
5.2 非水电解质溶液	151
5.3 锂电池的结构	156
5.4 各种锂原电池的性能	156
5.5 锂原电池的安全问题	184
5.6 常温锂蓄电池	185

第 6 章 燃料电池	192
6.1 引言	192
6.2 燃料电池的特征	192
6.3 燃料电池及其发电系统的组成	193
6.4 燃料电池的分类	195
6.5 燃料电池的工作原理	196
6.6 电催化作用及气体扩散电极	207
6.7 燃料电池发电系统的燃料处理方法	215
6.8 空间用燃料电池	217
6.9 地面用燃料电池	229

化学电源的基本知识

1.1 化学电源的组成和表示方法

化学电源是一种直接把化学能转变为电能的装置，在习惯上常将化学电源称作电池。

当我们解剖任何一种电池时，可以观察到它们都是由正极、负极、电解质、隔膜（或隔板）和容器五个部分组成。其中最主要的是正极、负极和电解质三个部分，这三者代表了一个电池的基本组成。为了简明地表示各种电池，习惯上采用下列的书写方式来表示一个电池的 electrochemical system:

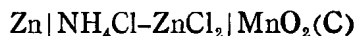
负极 | 电解质 | 正极

其中电解质两侧的直线不仅表示电极与电解质的接触界面，而且还有正、负极之间必须隔开的意思。

例如：铅酸蓄电池可表示为：



锌锰干电池可表示为：



二氧化锰后面括号内的 C，表示正极的导电体为炭棒。

银锌电池可表示为：



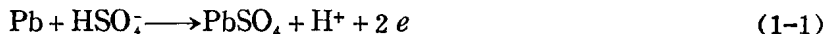
氢氧燃料电池可表示为：



任何电池均可写成类似形式，这里无需一一列举。

锌锰干电池中的 MnO_2 和 Zn ，铅酸蓄电池中的 PbO_2 和 Pb ，银锌电池中的 $\text{AgO}(\text{Ag}_2\text{O})$ 和 Zn ，氢氧燃料电池中的 H_2 和 O_2 ，这些称之为电池中的活性物质。简言之，在化学电源中，起化学变化产生电能的物质，称为活性物质。

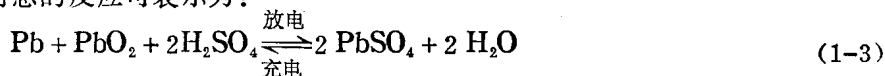
电池放电时，负极上总是发生氧化反应，并放出电子；而正极上总是获得电子，发生还原反应。以铅酸蓄电池为例，在放电时，负极上发生下列的氧化反应：



在正极上则发生下列还原反应：



该电池在充放电时总的反应可表示为：



但有些电池的反应，并不都按氧化还原反应进行。而是以“嵌入—脱嵌”的方式进行。例如，锂二硫化钛电池充放电时发生的反应可表示为：



化学电源的命名,目前统一的规定是负极放在前面,正极放在后面,如锌锰干电池、锌汞电池、氢氧燃料电池、锌银电池、镉镍电池等。我们应遵从统一的规定。

1.2 化学电源的分类

化学电源发展至今,种类繁多。但将其分类,也不外下列四种:

(1) 原电池。又称一次电池,凡是放电后,不能用充电方法使它复原的这类电池称为原电池,例如,锌锰干电池。

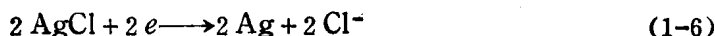
(2) 蓄电池。又称二次电池。凡可用充电方法使它复原,再能放电,并能多次充电和放电的电池称为蓄电池。例如,铅蓄电池、镉镍电池、锌银电池等。

(3) 贮备电池。这类电池是为长期保存而设计的,一般是以干燥状态保存。在使用前采取适当的措施使之“激活”进入工作状态。例如:镁-氯化银电池,在用海水(或淡水)激活后,进入工作状态,发生下列的反应:

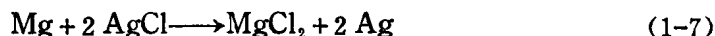
负极:



正极:



总的反应:



又如热电池,这类电池中的电解质,在常温下是不导电的固体,激活时将它加热,使固体熔化,变成导体,这时电池便进入工作状态,输出电流。

(4) 燃料电池。一般指用天然燃料或易于从天然燃料得到的物质,如氢、甲醇、煤气等作为负极活性物质,以空气中的氧或纯氧作为正极活性物质的化学电源称为燃料电池。对于燃料电池,只要不断地输入正、负极活性物质,电池就可能较长时间地工作下去,所以又称之为连续电池如氢氧燃料电池。

1.3 化学电源的主要性能

化学电源的主要性能包括电性能和贮存性能。这两方面性能是电池设计者、制造者和使用者都要考虑到的。下面就这两方面性能作一简要介绍。

一、化学电源的电性能

1. 电池的开路电压

电池的开路电压是指电池在几乎没有电流通过时,电池两极之间的电位差。

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (1-8)$$

电池的开路电压取决于正、负极材料的本性,电解质和温度。与电池的几何结构与尺寸大小无关。众所周知,不论锌锰干电池的大小尺寸如何,其开路电压是一致的。

电池的开路电压一般要用高内阻电压表来测量。如果电压表的内阻不大,譬如说只有 $1000 \Omega/\text{V}$,这表示电压表上若有 1 V 的读数,就有约 1 mA 的电流通过被测量的电池,这对于

微小电池来说,足以引起电极的极化,影响测量结果,在实验中可以观察到电压表上的读数在逐渐下降,因此得不到正确的结果。

电池的额定电压或公称电压,是指某电池开路电压的最低值(保证值)。如锌锰干电池的额定电压为 1.5 V,就是说保证它的开路电压不小于 1.5 V。我们知道锌锰干电池的开路电压实际上总是大于 1.5 V,具体的数值视正极二氧化锰(天然锰粉、电解锰粉)而异。

2. 电池的容量

电池的容量常简称容量。是指在一定的放电条件下,即在一定的温度和一定的放电电流下,它所能放出的电量。在恒电流放电情况下,容量等于工作电流与工作时间之乘积,可用公式表示如下:

$$\text{容量}(Q) = \text{工作电流}(I) \times \text{工作时间}(T) \quad (1-9)$$

对于容量较大的电池,容量的单位常用安培小时(或用符号 Ah)表示;对于容量较小的电池,容量的单位常用毫安小时(mAh), $1\text{Ah} = 1000\text{mAh}$ 。

在恒电阻放电情况下,容量常以电池从开始放电到终止电压所能维持的时间来表示。所谓终止电压,即低于此电压时,电池实际已放不出电了。常用的锌锰干电池,一般是以恒电阻放电到终止电压所能维持的时间来表示其容量的大小。例如,一号电池(R20)在 $21 \pm 2^\circ\text{C}$ 时,以外负载为 $5\ \Omega$ 电阻,放电至终止电压 0.75 V 所能维持的时间(分)来表示其容量。

电池容量的大小除了与正、负极上活性物质的数量及其电化学当量以及电极的制造工艺有关外,还与电池的放电条件(放电电流的大小、放电温度的高低等)有密切的关系。因此,在说明某一电池容量时,一定要指明放电条件。

工厂里的电池产品,常有一个称作“额定容量”的指标,它是在规定的工作条件(放电电流、温度等)下,该电池能保证放出的容量。电池的实际容量通常要比额定容量大 10~20%。

电池放电电流的大小常用“放电率”来表示。其含义为:

$$\text{放电率}(h) = \frac{\text{额定容量}(Ah)}{\text{放电电流}(A)} \quad (1-10)$$

由此可知,放电率是以时间(小时、分)为单位,如 10 小时放电率,5 小时放电率、20 分钟放电率等。上式表明,规定了某一电池的放电率,也就规定了它的放电电流,后者等于额定容量(Ah)除以放电率(h)。

例如,额定容量为 10 Ah 的电池,如以 10 小时放电率的电流放电,其放电电流为 $10\text{Ah}/10\text{h} = 1\text{A}$;如以 5 小时放电率的电流放电,则其放电电流为 $10\text{Ah}/5\text{h} = 2\text{A}$ 。如果额定容量用 C 表示,则前者的放电电流为 $C/10$,后者为 $C/5$ 。

又如,某产品说明书上规定,在常温时以 5 小时率电流放电,其额定容量为 30 Ah,意即以 $30\text{Ah}/5\text{h} = 6\text{A}$ 电流放电。在常温下能保证放出 30 Ah 容量。换言之,以 6 A 电流放电,至少能放 5 小时。

由以上讨论可知,放电率所表示的时间越短,所用的放电电流越大;放电率所表示的时间越长,所用的放电电流越小。按国际上规定:放电率在 $\frac{C}{5}$ 以下称低倍率; $\frac{C}{5} \sim 1C$ 称中倍率, $1C \sim 22C$ 则称高倍率。

3. 电池的内阻

电池的内阻是指电流通过电池时所受到的阻力。它包括欧姆内阻和极化内阻两部分。由

于电池存在着内阻,致使电池的工作电压总是小于电池开路电压。

$$V_{\text{工作}} = E_{\text{开路}} - IR - (\Delta\varphi_+ + \Delta\varphi_-) \quad (1-11)$$

式中 R 为欧姆内阻, $\Delta\varphi_+$ 、 $\Delta\varphi_-$ 分别表示正极、负极极化所引起的电位变化,所谓电极的极化,是指在有电流通过时,电极电位偏离它在外电流为零(即不通电)时的电极电位的现象。

欧姆内阻包括电解液的电阻、隔膜的电阻以及电极材料的电阻等,欧姆内阻除了与电解液的性质、浓度,隔膜材料的性质、厚度、孔率、孔径,电极材料及其结构等有关外,还与电池的尺寸、装配和结构有关。

电极的极化决定于通过电极的电流密度,电流密度增大,电极的极化增加,为了减小电极的极化,必须提高电极的活性和降低真实电流密度,而降低真实电流密度可以通过增加电极面积来实现。所以,绝大多数电池中的电极是采用多孔电极,它的真实面积比表观面积可能大几十倍、几百倍,甚至更多。

电池的内阻在电池工作时要消耗能量。放电电流越大消耗的能量越多。因此,要求大电流放电的电池,其内阻必须很小。而供小电流放电使用的电池,则其内阻稍大一些也无关紧要。例如,供战略或战术武器使用的电池,因其放电电流都是较大的,一般其内阻越小越好,而供电子手表里用的电池,因工作电流不大于 $10 \mu\text{A}$,其欧姆内阻大到几十欧姆也无关紧要。

4. 电池的放电曲线

一个电池的电性能常常通过放电试验来了解。在放电试验中,包括测量电池的 开路电压、放电过程中的工作电压、放电的终止电压和放电时间等项目,并且,我们还要把这些测量结果进行整理和处理,才能对电池的性能有较深的认识。这里需要作出电池的放电曲线,所谓放电曲线就是电池的工作电压随放电时间发生变化的曲线。用工作电压作纵坐标,放电时间为横坐标,把放电过程中不同时间测量的工作电压描绘在图上,就得到电池的放电曲线。从放电曲线定出放电的终止电压和平均工作电压后,就可计算出电池的容量、电能量、电功率。在进一步测量了电池的质量和体积后,就可算得电池的比能量和比功率。

电池的放电曲线反映了放电过程中电池工作电压的变化情况。显然,放电曲线平稳,表示放电过程中工作电压的变化较小,电池性能较好。

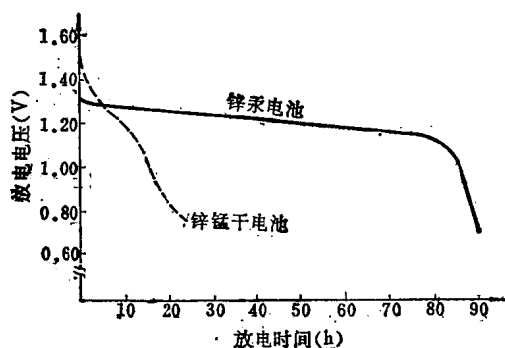


图 1-1 R6 锌锰干电池与相同尺寸的锌汞电池放电曲线的比较(通过 50Ω 电阻连续放电的情况)

图 1-1 为 R 6 锌锰干电池和相同尺寸的锌汞电池通过 $50\ \Omega$ 电阻连续放电得到的放电曲线。此图表明, 锌汞电池的放电曲线十分平坦, 工作电压的变化很小; 而锌锰干电池在放电过程中工作电压的变化比较明显。所以, 从放电曲线可得出锌汞电池适用于电压变化要求较小的场合, 而锌锰干电池只能在较大的电压变化无显著影响的情况下使用。

有时为了便于在图上比较同一型号的电池以不同的放电电流或是在不同的温度下放电时的电性能, 常将放电曲线的横坐标换成电容量, 而其纵坐标仍为工作电压。在图 1-2 中画出了室温下同一型号的锌银电池以不同的放电电流密度放电时得到的放电曲线。图 1-2 表明, 锌银电池在以小电流密度(如 4 mA/cm^2) 放电时, 它的工作电压有两个波段, 高波段的电压在 1.7 V 左右, 低平段的电压在 1.5 V 左右。而在放电电流密度大于 40 mA/cm^2 时, 从放电曲线上可以看出, 它的工作电压只有一个平段了。因此, 对于同一种电池, 可以根据放电曲线确定电池工作电压稳定的放电电流(或电流密度)值; 同时也可知道放电电流密度对电池容量的影响。

5. 电池的比能量和比功率

电池所作的电功等于通过的电量
和电压的乘积。用数学式可表示为:

$$E = Q \times V \quad (1-12)$$

因为 $Q = I \times T$, 故 $E = IVT$, 式中 I 为
电流强度, 单位为安培, V 为电压, 单位
是伏特, 时间 T 的单位是秒。这时电功
的单位就是焦耳。

$$1\text{ 焦耳} = 1\text{ 安培} \times 1\text{ 伏特} \times 1\text{ 秒}$$

$$(1-13)$$

在实用上, $1\text{ 安培} \times 1\text{ 伏特} = 1\text{ 瓦特}$
(简称瓦, 常用符号 W 表示)。所以, 1
焦耳 $= 1\text{ 瓦特} \times \text{秒}$, 如果时间的单位取小时, 则电功的单位称瓦特·小时(或简称瓦·时, 用符号
 Wh 表示)。

电池输出的能量就是电池所能作出的电功。它应该等于电池的放电容量和电池平均工作电压的乘积。

电池的比能量有两种, 一种叫质量比能量, 常用瓦·时/公斤(或 Wh/kg) 来表示; 另一种叫
体积比能量, 常以瓦·时/升(或 Wh/dm^3) 表示。比能量的物理意义是电池在单位质量或单位
体积时所能输出的电能。

从图 1-2 可知, 电池的容量和平均工作电压均与放电条件有关。因此, 电池的比能量也
因放电条件的不同而改变。并且, 还需要指出, 单体电池(一只电池)的比能量和组合电池的比
能量是不同的。由于电池组合时总要有连接导线(或称跨极片)以及存放电池组的容器等, 所
以组合电池的比能量总是小于单体电池的比能量。

有比较才有鉴别, 比能量指标是比较各种电池性能优劣的重要依据。在表 1-1 中列出了
常见的一些电池的比能量数据。由表 1-1 可知, 在常见的一些电池中, 锌银电池、碱性锌空气
电池和锌汞电池具有较高的质量比能量。而锌汞电池和锌银电池还具有较高的体积比能量。

下面, 我们通过一些具体例子, 说明电池的比能量指标的实际应用。

例 1. 某仪器上使用的电源体积已限定为: $130\text{ mm} \times 60\text{ mm} \times 8\text{ mm}$, 平均工作电压为 13 V ,

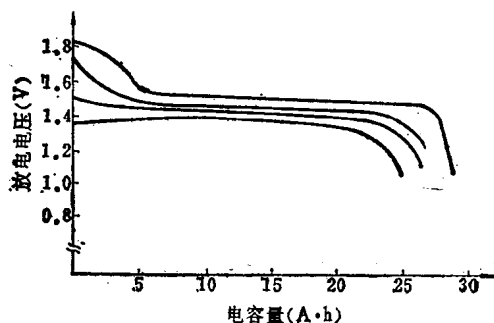


图 1-2 室温下 25 Ah 锌银电池的放电曲线。曲线 1 为放
电电流 2 A (4 mA/cm^2); 曲线 2 为放电电流 10 A (20 mA/cm^2); 曲线 3 为放电电流 20 A (40 mA/cm^2); 曲线 4 为放
电电流 50 A (100 mA/cm^2)

最大工作电流为 250 mA,并要求能工作四小时,问用何种电池能满足这个指标?

表 1-1 常见的一些电池的比能量

电池名称	质量比能量(Wh/kg)		体积比能量(Wh/dm³)		说 明
	单体电池	组合电池	单体电池	组合电池	
铅蓄电池	19~30		40~90		管式电极 涂膏式电极 形成式电极
铅蓄电池		10~30		40~60	
铅蓄电池	~10		~30		
锌锰干电池	44~88		98~195		
锌银电池	65~130	40~105	106~275	70~220	
镉镍电池	20~37	18~30	40~75	25~65	烧结电极,开放式
镉镍电池	16~36	10~29	45~110	25~65	烧结电极,密封式
镉镍电池	16~27	15~25	25~60	20~35	盒式电极,开放式
镉镍电池	16~27	15~25	30~80	20~65	盒式电极,密封式
锌汞电池	95~112		396~457		
碱性锌空气电 池	~150		~150		

解: 根据所给条件,我们先算出电池的体积比能量。

$$\text{电能} = I \cdot V \cdot T = 0.25 \text{ A} \times 13 \text{ V} \times 4 \text{ h} = 13 \text{ Wh}$$

$$\text{电池组体积} = 13 \times 6 \times 0.8 = 62.4 (\text{cm}^3) = 0.0624 \text{ dm}^3$$

$$\text{电池组的体积比能量} = \frac{13 \text{ Wh}}{0.0624 \text{ dm}^3} = 208 \text{ Wh/dm}^3$$

从体积比能量来看,在常见的一些电池中,只有锌汞电池和锌银电池能达到这一要求。

例 2. 某仪器上使用的电源要求平均电压为 27 V,工作电流为 20 A,工作时间 15 天。并已知锌银电池组的质量比能量可达 80 Wh/kg,问如果使用锌银电池组,则其质量有多大?

解: 电池组输出的总能量 = $27 \text{ V} \times 20 \text{ A} \times 15 \times 24 \text{ h} = 194400 \text{ Wh}$

$$\text{电池组的质量} = \frac{194400 \text{ Wh}}{80 \text{ Wh/kg}} = 2430 \text{ kg}$$

即锌银电池组的质量为 2430 kg。

从上面的讨论,我们可以认为,电池的比能量不仅是选择电池的重要依据,而且还是估计所使用的电池或电池组的质量(或体积)的依据。

现在,我们来讨论电池的比功率。

在一定的放电条件下,电池在单位时间内所能输出的能量称为电池的功率。功率的单位是瓦(或千瓦)。电池在单位质量或单位体积时的功率称为比功率。它的单位是瓦/公斤(或表示为 W/kg)和瓦/升(或表示为 W/dm³)。如果一个电池的比功率较大,则表示在单位时间内,单位质量或单位体积能放出的能量较多,即表示该电池可以用较大的电流放电。因此,电池的比功率也是评价电池性能的一个重要指标。

6. 蓄电池的充、放寿命

对于蓄电池的好坏,除了要看它的比能量、比功率等指标外,还要看它的使用寿命,也就是在一定的放电条件下,能经受多少次充电与放电,电容量降至某一规定值。经受一次充电和放电称之为一个周期(或循环)周期越长。表示电池充、放寿命越长,电池的充放电性能越好。各

种蓄电池的使用周期均与充电和放电条件有关。但是,各种蓄电池使用寿命的终止原因各不相同。这些我们将在后续的章节中加以讨论。一般地说,在目前常用的蓄电池中以镉镍电池的充、放寿命最长,铅蓄电池的充、放寿命次之,而锌银电池的充、放寿命较前二者短得多。蓄电池的使用周期与放电深度、温度、充放电率等有关,所谓放电深度是指电池放出的容量占额定容量的百分数。减小放电深度,蓄电池的使用周期可以明显地延长。

二、化学电源的贮存性能

化学电源的性能,不仅要看它在刚制成后的放电性能,还要看它的贮存性能。

日常生活中,大家都有这样的经验,买来的电池搁置时间久了,再用时就感到它的放电性能不如新买时好,搁置越久,电池的性能越差。如果把经过不同时间贮存的电池,拿来做放电试验,就会发现,贮存时间越长,容量下降就越大,甚至放不出电了。在贮存期间,虽然电池没有放出电能,但是在电池内部却不断地进行着反应,使电容量逐渐下降,这种现象通常称之为电池的自放电。电池自放电的大小,一般用单位时间内容量减少的百分数来表示。即:

$$\text{自放电} = \frac{Q_0 - Q_T}{Q_0 T} \times 100\% \quad (1-14)$$

式中 Q_0 表示新制的电池在规定条件下的电容量;

Q_T 表示在贮存 T 时间(天数、月数、年数)以后,在同样的放电条件下的电容量。

自放电的大小有时还用电池容量下降至某一规定容量所经过的时间来表示。并称其为搁置寿命(或贮存寿命)。换句话说,在电池搁置寿命的时间范围内,电池的放电性能(电容量,工作电压等)保证能达到规定的指标。贮存寿命有两种,干贮存寿命和湿贮存寿命。对于在使用时才加入电解液的电池寿命,习惯上称为干贮存寿命。干贮存寿命一般都较长。对于出厂前已经加入电解液的电池寿命习惯上称为湿搁置寿命。

减小电池自放电的措施,一般是采用纯度较高的原材料或除去其中的有害杂质,在负极中加入氢过电位高的金属,如汞、铅等,也有的在电解液里加缓蚀剂,目的都是抑制氢气的析出,减小负极自放电反应的速率,还有是改进电池的隔膜、降低贮存温度等措施。

1.4 电池和电解池中电极的命名习惯

在这里我们首先要明确电池和电解池(电解槽)是两个不同的电化学装置。凡是藉外电源使电极上发生电化学反应的装置称为电解池。电镀槽也属此类装置。相反,凡是由于电极上的物质发生电化学反应而对外电路作电功的装置称为电池。也就是说,前者是一种将电能变为化学能的装置,后者则是一种直接将化学能转变为电能的装置。

无论在电解池或电池中都有两个电极。但是,关于电极命名的方法存在着两种不同的习惯,它们很容易混淆。第一种命名电极的习惯是以电流方向为依据的,按电学中的规定,电流是从高电位流向低电位。因此,从两个电极的电位相对高低来看,电位高的为正极,电位低的为负极,这样电流总是从正极流向负极。另一种命名电极的习惯是以电极反应的性质来定电极的名称。凡是在电极上发生氧化反应而放出电子(失去电子)的称为阳极;凡是在电极上获得电子(吸收电子)而发生还原反应的称为阴极。我们认为,在电池中宜用正负极的名称;而在电解池和电镀槽中宜用阴、阳极的名称。此外,在讨论电极过程或金属腐蚀时往往与电极反应相

表 1-2 电池、电解池中电极的名称和电极反应

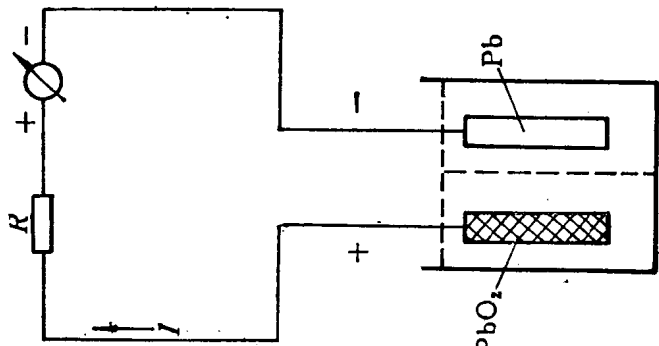
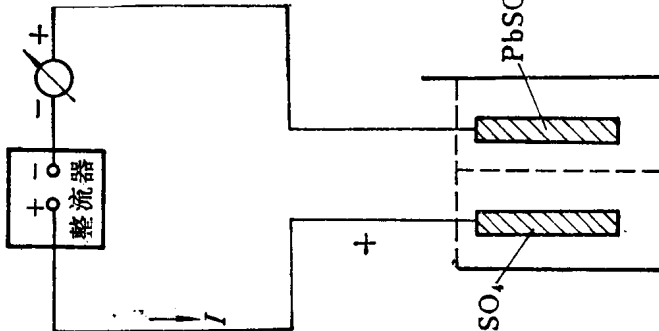
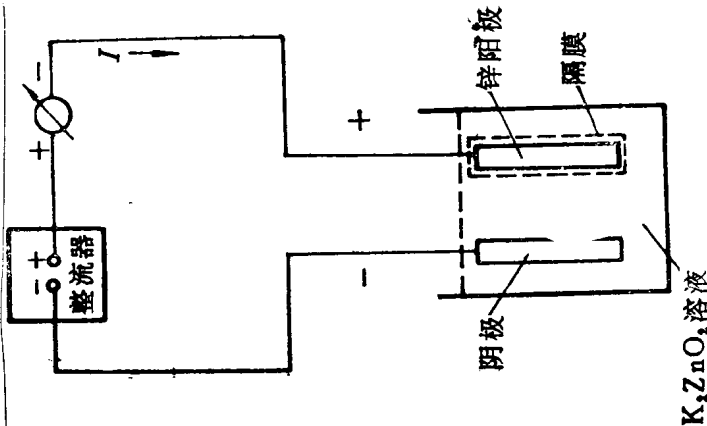
电极名称	电池(放电)			电池(充电)			电解池、(电镀槽)		
	正 极	负 极		正 极	负 极		阴 极	阳 极	
	获得电子	失去电子		失去电子	获得电子		获得电子	失去电子	
	还原反应	氧化反应		氧化反应	还原反应		还原反应	氧化反应	
例 子	$\text{PbO}_2 + 3\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- + 2e^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Pb} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{PbSO}_4 + 2e^-$		$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow \text{PbO}_2 + 3\text{H}^+ + \text{HSO}_4^- + 2e^-$	$\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Pb} + \text{HSO}_4^-$		$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	$\text{Zn} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^-$	
铅蓄电池放电			铅蓄电池充电			电解法制锌粉			
									

图 示

图 示

联系着,也应采用阴、阳极的名称。

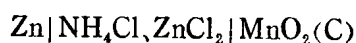
在表 1-2 中列出了电池、电解池、电镀槽中电极的名称和电极反应的性质,在这里我们可以清楚地看出,电池放电时,负极上总是发生氧化反应放出电子,正极上总是吸收电子而发生还原反应。因此,在某些资料上,特别是在某些翻译资料上,常把电池的负极说成阳极,正极说成阴极。电池充电时,正负极上发生的反应刚好与放电时的情况相反,在正极上发生氧化反应而放出电子;在负极上吸收电子发生还原反应。在某些蓄电池生产厂里,把正极板叫阳极板,而把负极板叫阴极板,这实际上是对电池极板充电时的情况来说的,不可误以为蓄电池的负极就是阴极,正极就是阳极。在蓄电池充电时,要特别注意电池的正负极性。

以锌为负极的某些原电池

2.1 锌 锰 干 电 池

一、引 言

锌—二氧化锰干电池，常简称锌锰干电池。它的负极是锌；正极是用二氧化锰、石墨粉、乙炔黑、氯化铵和氯化锌等的混合物压制成的。电解质以氯化铵、氯化锌为主要成分。其电化学体系可表示如下：



锌锰干电池以其原料丰富、价格便宜、制造工艺比较简单、比能量较高（质量比能量 40~80 Wh/kg，体积比能量 90~190 Wh/dm³），有较好的贮存性能，便于携带等特点，到目前为止，仍是生产量最大，使用最广泛的一种原电池。这种电池的缺点是比功率较小，不适宜于大电流连续放电，而且放电电压不平稳。

目前常用的锌锰干电池有两种结构，即圆筒式和叠层式两种类型（如图 2-1 和图 2-2）。在需要放电电流较大或工作电压不太高时，一般用圆筒式电池，在需要较高的工作电压而工作电流较小的情况下，则用叠层式电池。叠层式电池是在圆筒式电池的基础上，为了提高电池体积比容量和避免圆筒式电池串联组合的麻烦而发展起来的一种锌锰干电池的改型。其主要原材料、工作原理和电性能基本上与圆筒式电池相同。

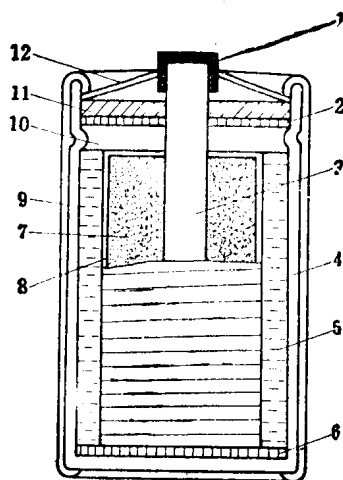


图 2-1 圆筒式锌锰干电池

1—铜帽，2—垫圈，3—炭棒，4—锌筒，5—电解液+淀粉，6—垫片，7—正极炭包，8—棉纸，9—硬纸壳，10—空气室，11—封口剂，12—胶纸盖

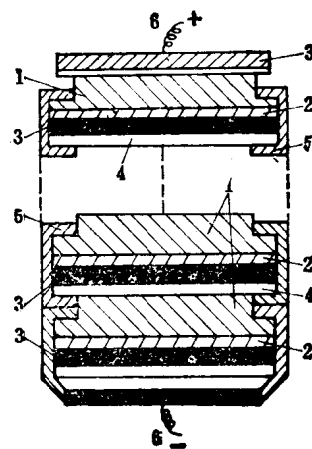


图 2-2 叠层式锌锰干电池

1—炭饼，2—浆层纸，3—锌片，4—导电膜，5—塑料套，6—导线

锌锰干电池的开路电压随正极二氧化锰的不同（天然二氧化锰、电解二氧化锰等）以及贮存时间的长短而改变，一般在 1.50~1.80 V 之间。电池放电时，正、负极上发生的反应是十

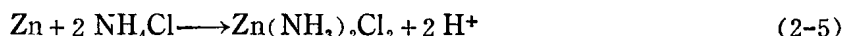
分复杂的，迄今尚未研究清楚。放电后解剖正极电芯时，发现正极部分的 pH 值是升高的，并且能觉察到氨气的臭味。一般将放电时的正极反应写成如下方程式：



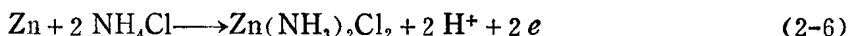
副反应的结果产生 NH_3 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ：



因锌负极处于弱酸性的电解质中(电糊的 pH 值约在 5.0 左右)，而放电后锌负极表面附近的 pH 值是降低的，即酸性是增强的。故一般将锌负极的放电反应写成如下形式：



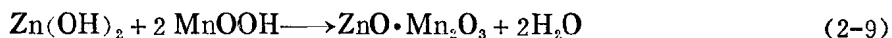
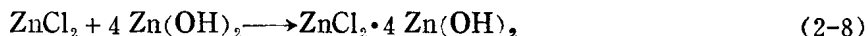
负极总的放电反应式为：



从上面的讨论，我们可以把锌锰干电池放电时总的反应用下列方程式表示：



因放电条件的不同，在放电过程中，还发生其他的副反应，例如：



据资料报道，锌锰石($\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$)的存在已由 X 射线衍射结构分析得到证实。

近年来，圆筒型电池有了新的发展。一是采用“纸板浆层隔膜”代替电糊层隔膜，采用“纸板浆层隔膜”后，不仅可以节省大量的面粉和淀粉，而且由于纸板浆层隔膜较薄，只有 0.10~0.20 mm 厚，而浆糊层厚 2.5~3.5 mm，因而在相同的电池体积内正极电芯的体积可以增加，活性物质用量增多，电池电容量随之提高。二是电解二氧化锰的用量愈来愈多，由于电解二氧化锰的利用率比天然二氧化锰的利用率高，因此电池的电容量有较大的提高。

二、锌锰干电池的主要原材料

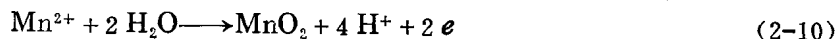
1. 锌皮

锌是电池的负极材料，在圆筒形电池中，还兼作电池的容器和负极的引电体。在锌皮中含有少量的镉(0.2~0.3%)能提高其强度；含有少量的铅(0.3~0.5%)则能改善其延展性。铅和镉均能提高锌电极上的氢过电位，抑制锌电极在电解质中的自放电反应。锌皮中的其他杂质，如镍、铁和铜等能显著地促进锌负极的自放电，使电池内部不断产生氢气，故这些杂质的含量必须严格控制。

2. 二氧化锰

MnO_2 为正极活性物质，是决定电池性能的主要原材料之一。电池工业上所用的 MnO_2 (常称锰粉)有四种，即天然锰粉(天然软锰矿)、电解锰粉、活化锰粉和化学锰粉。鉴定锰粉时，除了用 X 射线分析晶型和化学分析二氧化锰的含量外，还应做成电池实样进行放电试验，才能判断其优劣。

电解二氧化锰由电解硫酸锰溶液制得，二价锰离子在阳极上氧化生成二氧化锰：



电解锰粉纯度高，有害杂质少，电化学活性好，采用电解锰粉是提高锌锰干电池电容量的

有效方法。在表 2-1 中,列出了 R 20 电池中,掺以不同量的电解锰粉后,其放电容量的对比数据。

表 2-1 含不同量电解锰粉的 R20 电池的放电数据

电解 MnO_2 的掺用量(%)	0	15	20	30	40	100
新电池的开路电压(V)	1.66	1.71	1.73	1.73	1.78	1.84
短 路 电 流(A)	8.38	9.02	9.18	9.58	9.50	9.08
放 电 时 间(min)*	961	1018	1057	1153	1238	1767

* 在 21℃,通过 5 Ω 电阻连续放电至 0.75 V。

活化锰粉是将一般含 MnO_2 较低的锰粉,通过化学处理提高其 MnO_2 含量及电化学活性,使之适合于电池生产的要求,但目前我国电池工业上应用不多。

化学锰粉是用化学方法制得的二氧化锰,纯度高,其性能与电解二氧化锰接近。

3. 氯化铵

白色结晶体,易溶于水,溶解过程中要吸收热量。浓度为 18.7% 时,其水溶液有最低冰点为 -16℃。选择氯化铵作为电解质是因其水溶液具有较好的导电性。表 2-2 列出了几种常见氯化物的比电导,从中可以看出氯化铵溶液的导电性最好。另外,氯化铵也容易制得纯品,且价格比较便宜。

表 2-2 几种常见氯化物水溶液的比电导

各种氯化物 20% 水溶液	NH_4Cl	KCl	NaCl	MgCl_2	CaCl_2	ZnCl_2
18℃ 的比电导($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)	0.337	0.268	0.196	0.140	0.173	0.031

氯化铵溶液的导电性随其浓度增加而增大(表 2-3),但浓度过高,容易析出晶体,一般选择比电阻较小,又不会析出结晶的浓度,以 15~20% 为宜。

表 2-3 氯化铵溶液的密度、粘度和比电阻

$\text{NH}_4\text{Cl}\%$	密度(g/cm^3)	25℃ 粘度($\times 10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$)	18℃ 电阻率($\Omega\cdot\text{cm}$)
5	1.0138	8.87	10.89
10	1.0286	8.84	5.63
15	1.0429	8.91	3.86
20	1.0567	9.06	2.97
25	1.0700	9.28	2.48
27.2*	1.0758	9.38	**

* 为 20℃ 饱和溶液的百分浓度。

** 20℃ 时饱和溶液的电阻率为 2.24 $\Omega\cdot\text{cm}$ 。

氯化铵水解产生氢离子。在正极电芯中有了氯化铵,可使正极区的 pH 值在放电过程中的变化减小,从而使正极电位的下降减慢。

4. 氯化锌

电池工业用氯化锌,常常是氯化锌溶液,呈微酸性。氯化锌中常含有害杂质,必须经过纯化处理才能使用,一般是在氯化锌溶液中浸入锌皮的边角料,使重金属离子被锌置换出来。

在电糊中,氯化锌能破坏面粉、淀粉的链状结构,使其形成网状结构,加速电糊的凝固(见表 2-4)。

表 2-4 氯化锌对电糊凝固速度的影响

温度(℃)	含有面粉的氯化铵溶液的凝固时间(s)	
	不加ZnCl ₂	加10% ZnCl ₂
60		45
70	180	35
80	60	30
90	40	25
100	30	20

在氯化锌含量较高时,电糊在常温下也能很快地糊化凝固,这种自然糊化常称为冷浆法。

氯化锌具有吸水性。在电芯内和电糊中含有氯化锌后,可以防止电池内水份的挥发和电糊的干涸。

氯化锌和氯化铵相似,水解产生氢离子,在正极电芯中能起调节酸度的作用,减缓放电过程中正极电位的下降速度。

氯化锌还能减轻氯化铵沿筒壁的上爬和防止电糊的腐烂变质。

在电解液中,加入适量的氯化锌,能降低电解液的冰点,改善电池的低温性能。

在电解液中加入适量的氯化锌,提高了锌离子浓度,能减缓贮存期内锌皮的腐蚀。

5. 氯化汞

又名升汞,容易升华,白色针状结晶,剧毒品,使用时应特别注意安全操作。升汞在水中溶解度较小。电解液中加入升汞后, Hg^{2+} 被锌置换出来,在锌皮表面形成一薄层锌汞齐,由于氢气在锌汞齐上析出的过电位较高,所以,汞齐化能抑制锌皮的腐蚀。但是,某些金属杂质,如铁、铬、锰、镍和铜,其中特别是铁和铬两种金属在汞中的溶解度极小(参见表 2-5),锌皮中含有这些金属杂质,即使采取了汞齐化措施也无明显缓蚀效果。

表 2-5 18℃时某些金属在汞中的溶解度^[11]

金 属	溶解度(%)	金 属	溶解度(%)
Cu	3.2×10^{-3}	Sn	0.62
Ag	4.2×10^{-2}	Cr	3.1×10^{-11}
Zn	2.15	Mn	2.5×10^{-4}
Cd	4.92	Fe	1.0×10^{-17}
Pb	1.3	Ni	5.9×10^{-4}

升汞还能防止电糊的发霉。

目前在电解液中加升汞的量一般不超过 0.3%,用量过多会使锌皮变脆。

近年来各国对环境保护日益关注,一些发达国家已不允许再生产含汞锌锰干电池了。我国规定大气中汞蒸气浓度不能大于 10^{-7}g/m^3 , 车间标准为不大于 10^{-6}g/m^3 。由于锌锰干电池是使用最多的民用电池,我国每年用于生产锌锰干电池消耗的升汞有几十吨之多,它对环境的危害性是十分严重的。因此,研究代汞缓蚀剂已刻不容缓了。

6. 石墨粉和乙炔黑

石墨粉和乙炔黑都是碳的同素异构体,它们也是组成正极的重要原料。石墨粉具有良好的导电性,它在正极中虽不直接参加反应,但它容易粘附在二氧化锰微粒的表面上,使其具有导电性,因而它有助于二氧化锰进行电化学反应。

乙炔黑由乙炔气热分解制得。乙炔黑的粒子非常小,约在 $0.05\sim 0.30\mu\text{m}$ 之间。乙炔黑除了和石墨粉一样具有良好的电子导电性能外,还有一个明显的特点,即较好的吸附能力。电芯中加入乙炔黑后,具有较好的吸收电解液的性能,电解液与二氧化锰能更好地接触,提高了二氧化锰的利用率。乙炔黑还能吸收放电过程中正极区产生的氨气。

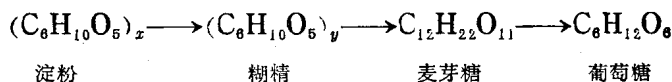
7. 面粉和淀粉

通式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$, 它们的化学成分是相近的,但其分子结构和淀粉团的结构各不相同。面粉和淀粉是具有支链的链状高分子化合物,糊化后淀粉团解体,分子相互交织在一起而形成立体的网状结构,把电解液包在其中,使其能导电,同时又大大降低了电解液的流动性并起到隔膜的作用。

电糊中面粉和淀粉的比例在很大程度上带经验性,不同型号的电池,两者的配比可相差较大。

据资料报道,面粉中的麸朊(gliadin)和麸朊宁(mesonin,一种麦蛋白)对锌皮具有缓蚀作用。

淀粉在酸性介质中,逐步水解,最后生成葡萄糖:



水解过程中生成的糊精是多糖,但分子量比淀粉小(即 $y < x$)。

三、锌锰干电池的生产工艺

锌锰干电池的生产包括许多工序,主要工艺可归结为下述的几个部分:锌筒的制备、电解液和电糊的配制,混粉和正极的压制(打电芯)、包纸、注浆和糊化、封口、检验、包装等。工艺流程如图 2-3 所示。

下面就某些工艺过程作一简要说明。

1. 正极的配方、混粉和压制

我国领土辽阔,各地气候相差悬殊,各种条件下温度差别可达 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 。为了满足各种情况的需要,在制造电池时,必须对具体情况作具体分析,注意原料的选择和配比。

首先,在不影响炭包(电芯)机械强度下,应使炭包保持最大限度的水份。

锰粉的质量按标准条件下的放电时间分为五级;按锰粉的晶体结构则有 α 、 β 和 γ 等等。电解锰粉属于 γ 型结构,它的晶体缺陷多,电化学活性高,适用于大电流连续放电。实践证明,采用不同的锰粉搭配,放电效果较好。产品的稳定性也比单用一种锰粉的要好。锰粉和石墨粉、乙炔黑的比例伸缩性较大,石墨粉和乙炔黑多,则电池内阻较小,短路电流较大;反之内阻