

內 容 提 要

本書敘述在不同溫度下各種鹼性鎳鎳蓄電池和鐵鎳蓄電池的構造、性能和使用方法。

本書供管理蓄電池裝置的工程師和技術人員，煤礦和電機車電池充電員、以及和鹼性蓄電池的運行有關人員閱讀。

* *

*

鹼 性 蓄 電 池

ЩЕЛОЧНЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ

根據蘇聯國立動力出版社(ГОСЭНЕРГОИЗДАТ)

1951年莫斯科俄文第一版翻譯

蘇聯 К. Я. ГРАЧЕВ 著

邵荔華 黃世英譯

燃料工業出版社出版

地址：北京東長安街燃料工業部

北京市書刊出版業營業許可證出字第012號

北京市印刷一廠排印 新華書店發行

編輯：張伯顏 王華瑩 校對：余國芳

書號384 * 煤145 * 850 × 1092 $\frac{1}{2}$ 開本 * 6印張 * 147千字 * 定價一元零九分

一九五五年三月北京第一版第一次印刷(1-4,000冊)

序 言

最近十五年以來，鹼性蓄電池在蘇聯獲得了廣泛的應用。在這期中蘇聯鹼性鎘鎳蓄電池的大量生產，已用成功地應於交通、煤業、礦業以及其他的工業部門。

近數年來，蘇聯的蓄電池工作者們（羅仁齊維格 Розенцвейг，阿巴哈也夫 Абахаев，米加金娜 Митягина，阿克孫洛娃 Аксенова，安得留謝柯 Андリュщенко 等）創造了國產鐵鎳蓄電池，該蓄電池的價值根據其電氣性能（特別是在零下溫度條件下的效率）大大超過愛迪生蓄電池。蘇聯蓄電池工作者們已研究出一種混合電解液，它能增加鹼性蓄電池幾倍的使用期限，並保證蓄電池在溫度達 $+60^{\circ}\text{C}$ 的情況下長期工作。發現了鹼性蓄電池在嚴寒地方滿意工作的條件。發明了在運行情況下，受氫氧化鉀或氫氧化鈉等溶液的作用而損壞的鹼性蓄電池容量減低以後的恢復方法。

由於蘇聯產鹼性蓄電池的機械強度大、耐久、對維護的要求不高以及使用期限長久，在許多情形下（特別對軍用），是不能用他類物品來代替的，因而在其他化學電源中取得了鞏固的地位。

但是在蘇聯文獻中關於這種電源方面的書籍幾乎完全沒有。1934年出版的已故 Н. Н. 拉蒙切夫著「愛迪生及翁格爾鹼性蓄電池」實是唯一的作品。在消費者倉庫中常常能看到用氫氧化鉀使用了多年的鹼性蓄電池，已經劇烈地降低了容量並認為是不適用的，殊不知在那些廢電池中有很多的容量還可以恢復，同時還能使用數年，常常由於無線電收發報員、通信員、實驗員及技術員不熟習情況，雖然鹼性蓄電池能較好地工作，但其工作指標却是降低了。

因此對於每天都和這些電源的運行問題接觸的人們，需要鹼性蓄電池一書已經是非常迫切了。

本書的寫作開始於十年前，在工科博士 И. Г. 謝爾巴可夫教

授(И. Г. Щербаков)發起下進行的。因為偉大的衛國戰爭不容許寫完此書，戰後又將原稿從新寫一遍。

在鹼性蓄電池的運行中，下列三個基本因素是十分重要的：工作方式、溫度及電解液。在書中作者力求強調指出這些因素的作用，根據蘇聯產鹼性蓄電池的性能與運行綜合成鹼性蓄電池工作新的實用指南。

編輯本書時，引用了從1933年到1948年11月1日止的有關鹼性蓄電池方面的蘇聯文獻(根據蘇聯國立列寧圖書館的圖書一覽)，及至1948年9月1日止的外國文獻。

由於寫作的日期有限，和關於綜合豐富的、但很少發表的國產鹼性蓄電池運行方面資料的困難，在書中可能有不正確的地方和重大的缺點。作者將衷心感激讀者們提出意見與批評(地址：莫斯科，開門灘10號，國家能量出版社)。這些意見將於再版時補入。

作者對工程師姆·格·阿巴哈也夫，克·阿·米里苛娃，阿·普·馬爾金及克·伊·巴巴羅夫斯基為本書懇切的審查及提供寶貴的意見，以及勒·弗·格拉切娃協助整理底稿，表示深切的謝意。

作 者

目 錄

序言

第一章 電解的概念。原電池與蓄電池	6
電離	6
電解	8
電解定律	11
電解的主要反應與副反應。電流輸出率	14
電動勢	15
電壓。極化	19
原電池	20
蓄電池。鉛蓄電池	21
第二章 鹼性蓄電池的結構	23
鹼性蓄電池歷史的簡單介紹	23
鹼性蓄電池的構造特點	29
蘇聯鋇鎳蓄電池	29
蘇聯鐵鎳蓄電池	33
愛迪生蓄電池及翁格爾蓄電池	35
無極板盒鹼性蓄電池	39
中性電解液蓄電池	42
第三章 鹼性蓄電池的電氣特性及化學反應	43
氧化鎳陽電極的反應	44
鎘陰電極上的反應	50
鐵陰電極上的反應	55
電動勢	60
電解液	62
電解液中的雜質	69
內電阻	71
電壓	73
容量	77

功率及能量	84
能率	87
自然放電	89
使用期限	91
第四章 安裝與操作	93
蓄電池室	93
台架	94
固定蓄電池及輕便蓄電池的安裝	95
電解液及其製備	96
由蘇打、鉀鹼和鉀鹼灰製備電解液	104
電解液的運輸和儲存	106
電池的灌注	107
電解液的更換	112
從一種電解液換為另一種電解液	114
電解液的復活	114
交流電變換為直流電	115
充電方法和系統	117
定電流充電	117
定電壓充電	118
自動曲線充電	119
極性的測定	120
充電時蓄電池的連接	121
初充電	121
標準充電	123
過充電	125
野外充電	126
放電	126
高溫下操作	129
低溫下操作	131
鹼性蓄電池的保存	137
維護	139
維護鹼性蓄電池的主要規則	139
弊病和缺點	141

容量損失及其恢復	144
自然放電增加	148
極板和容器的膨脹	149
氣體析出不正常	149
電極電位的測定	149
蓄電池的修理	151
鹼性蓄電池使用時的預防方法	151
第五章 鹼性蓄電池的應用	152
起動用蓄電池	153
牽引用蓄電池	156
蓄電池車輛	156
蓄電池式調度電機車	157
礦山用電機車	157
電動搬運車及牽引車	160
電力自動車	161
電話、電報及無線電蓄電池	163
備用照明電池組	168
蓄電池手電燈與電燈	168
火車照明	173
實驗室裏的應用，鹼性蓄電池的其他應用	173
鐵鎳及鎳鎳鹼性蓄電池的比較	174
鹼性蓄電池及酸性蓄電池性能的比較	176

序 言

最近十五年以來，鹼性蓄電池在蘇聯獲得了廣泛的應用。在這期中蘇聯鹼性鎘鎳蓄電池的大量生產，已用成功地應於交通、煤業、礦業以及其他的工業部門。

近數年來，蘇聯的蓄電池工作者們（羅仁齊維格 Розенцвейг，阿巴哈也夫 Абахаев，米加金娜 Митягина，阿克孫洛娃 Аксенова，安得留謝柯 Андリュщенко 等）創造了國產鐵鎳蓄電池，該蓄電池的價值根據其電氣性能（特別是在零下溫度條件下的效率）大大超過愛迪生蓄電池。蘇聯蓄電池工作者們已研究出一種混合電解液，它能增加鹼性蓄電池幾倍的使用期限，並保證蓄電池在溫度達 $+60^{\circ}\text{C}$ 的情況下長期工作。發現了鹼性蓄電池在嚴寒地方滿意工作的條件。發明了在運行情況下，受氫氧化鉀或氫氧化鈉等溶液的作用而損壞的鹼性蓄電池容量減低以後的恢復方法。

由於蘇聯產鹼性蓄電池的機械強度大、耐久、對維護的要求不高以及使用期限長久，在許多情形下（特別對軍用），是不能用他類物品來代替的，因而在其他化學電源中取得了鞏固的地位。

但是在蘇聯文獻中關於這種電源方面的書籍幾乎完全沒有。1934年出版的已故 Н. Н. 拉蒙切夫著「愛迪生及翁格爾鹼性蓄電池」實是唯一的作品。在消費者倉庫中常常能看到用氫氧化鉀使用了多年的鹼性蓄電池，已經劇烈地降低了容量並認為是不適用的，殊不知在那些廢電池中有很多的容量還可以恢復，同時還能使用數年，常常由於無線電收發報員、通信員、實驗員及技術員不熟習情況，雖然鹼性蓄電池能較好地工作，但其工作指標却是降低了。

因此對於每天都和這些電源的運行問題接觸的人們，需要鹼性蓄電池一書已經是非常迫切了。

本書的寫作開始於十年前，在工科博士 И. Г. 謝爾巴可夫教

授(И. Г. Щербаков)發起下進行的。因為偉大的衛國戰爭不容許寫完此書，戰後又將原稿從新寫一遍。

在鹼性蓄電池的運行中，下列三個基本因素是十分重要的：工作方式、溫度及電解液。在書中作者力求強調指出這些因素的作用，根據蘇聯產鹼性蓄電池的性能與運行綜合成鹼性蓄電池工作新的實用指南。

編輯本書時，引用了從1933年到1948年11月1日止的有關鹼性蓄電池方面的蘇聯文獻(根據蘇聯國立列寧圖書館的圖書一覽)，及至1948年9月1日止的外國文獻。

由於寫作的日期有限，和關於綜合豐富的、但很少發表的國產鹼性蓄電池運行方面資料的困難，在書中可能有不正確的地方和重大的缺點。作者將衷心感激讀者們提出意見與批評(地址：莫斯科，開門灘10號，國家能量出版社)。這些意見將於再版時補入。

作者對工程師姆·格·阿巴哈也夫，克·阿·米里苛娃，阿·普·馬爾金及克·伊·巴巴羅夫斯基為本書懇切的審查及提供寶貴的意見，以及勒·弗·格拉切娃協助整理底稿，表示深切的謝意。

作 者

目 錄

序言

第一章 電解的概念。原電池與蓄電池	6
電離	6
電解	8
電解定律	11
電解的主要反應與副反應。電流輸出率	14
電動勢	15
電壓。極化	19
原電池	20
蓄電池。鉛蓄電池	21
第二章 鹼性蓄電池的結構	23
鹼性蓄電池歷史的簡單介紹	23
鹼性蓄電池的構造特點	29
蘇聯鋇鎳蓄電池	29
蘇聯鐵鎳蓄電池	33
愛迪生蓄電池及翁格爾蓄電池	35
無極板盒鹼性蓄電池	39
中性電解液蓄電池	42
第三章 鹼性蓄電池的電氣特性及化學反應	43
氧化鎳陽電極的反應	44
鎘陰電極上的反應	50
鐵陰電極上的反應	55
電動勢	60
電解液	62
電解液中的雜質	69
內電阻	71
電壓	73
容量	77

功率及能量	84
能率	87
自然放電	89
使用期限	91
第四章 安裝與操作	93
蓄電池室	93
台架	94
固定蓄電池及輕便蓄電池的安裝	95
電解液及其製備	96
由蘇打、鉀鹼和鉀鹼灰製備電解液	104
電解液的運輸和儲存	106
電池的灌注	107
電解液的更換	112
從一種電解液換為另一種電解液	114
電解液的復活	114
交流電變換為直流電	115
充電方法和系統	117
定電流充電	117
定電壓充電	118
自動曲線充電	119
極性的測定	120
充電時蓄電池的連接	121
初充電	121
標準充電	123
過充電	125
野外充電	126
放電	126
高溫下操作	129
低溫下操作	131
鹼性蓄電池的保存	137
維護	139
維護鹼性蓄電池的主要規則	139
弊病和缺點	141

容量損失及其恢復	144
自然放電增加	148
極板和容器的膨脹	149
氣體析出不正常	149
電極電位的測定	149
蓄電池的修理	151
鹼性蓄電池使用時的預防方法	151
第五章 鹼性蓄電池的應用	152
起動用蓄電池	153
牽引用蓄電池	156
蓄電池車輛	156
蓄電池式調度電機車	157
礦山用電機車	157
電動搬運車及牽引車	160
電力自動車	161
電話、電報及無線電蓄電池	163
備用照明電池組	168
蓄電池手電燈與電燈	168
火車照明	173
實驗室裏的應用，鹼性蓄電池的其他應用	173
鐵鎳及鎳鎳鹼性蓄電池的比較	174
鹼性蓄電池及酸性蓄電池性能的比較	176

第一章 電解的概念.原電池與蓄電池

電 離

如果在水中溶解各種不同的物質和試驗，把這些溶液通以電流，則發現一些溶液可良好地通過電流，另外一些則較差，還有第三種，電流完全不能通過。一些物質，其溶液可良好通過電流的(硫酸，鹽酸，苛性鉀，苛性鈉)稱為強電解液。而一些物質，其溶液不良通過電流的(醋酸，酒石酸等)，稱為弱電解液。一些物質，其溶液完全不能通過電流的稱為非電解液。

1887年曾提出關於電離的理論，後來即成為電化學中主要基礎之一。在此以前，曾認為在溶液中存在有原子及分子，它們在電流的影響下，帶有陽電或陰電。根據電離理論，在電解溶液內，不管有無電流通過，都存在着溶解物質的帶陽電微粒及帶陰電微粒(離子)。每種溶液內，帶陽電離子(陽離子)的電荷量等於帶陰電離子(陰離子)的電荷量，所以溶液永遠是中性的。當中性分子分解(解離)成陰離子和陽離子的時候，溶解質形成離子。例如溶解苛性鉀時，即按下式發生分解：



但是祇有在強電解液的溶液中，而且還要在物質濃度很小的情況下，才能够完全分解成陽離子和陰離子。根據電離的古典理論，在濃度很大的溶液中，不僅弱電解液不完全解離，就是強電解液也不能完全離解。為了計算溶解物質有多少被解離，而引用了稱為解離度的這樣一個數值，對某一定的溶液，此值是以下列方程式測定的：

$$\alpha = \frac{\text{分子解離的數量}}{\text{分子的溶解總數量}}.$$

解離度決定於溶解物質的物理化學性質，但對於某一定的物

質而言是決定於濃度及溫度。在其他同樣的條件下，強電解液的解離度最大，而其解離度是隨着電解液濃度的增加而減小。

電離理論在多次試驗下，曾發現具有某些缺點，例如，對於濃度很大的溶液根據電動勢的測量和根據導電率的數據而計算出的解離度是互不相符，尤其是於5個規定當量的鹽酸溶液，按照電動勢的測量而計算出的解離度是大於2，就沒有物理意義了。古典電離理論的最大弱點就是在此理論中，沒有注意到溶液中陰陽帶電離子間的吸引力。

根據現代的溶液靜電理論，強電解液在任何濃度的情況下，實際上是完全解離。但是離子本身，由於它們自己中間的靜電相互作用，將表現出不與它們的濃度成正比，而與其離子活動度的大小成正比，後者等於離子濃度與其活動度係數的乘積：

$$a = C f_a.$$

離子活動係數—— f_a ——表示離子理想性能的某些誤差，此誤差是由於離子間的靜電相互作用而引起。爲了計算某種溶液任何一個離子的活動係數曾導出一個平衡方程式。此方程式非常複雜，在這裏我們不可能講到它。對此問題感覺興趣的讀者們，可參考專門電化學的書籍。

圖1是苛性鉀及苛性鈉水溶液活動係數的變化和濃度的關係曲線圖。當物質濃度小（0.05克分子/公升以下）的情況下，活動係數就一樣；當物質的濃度大於

0.05克分子/公升時，苛性鉀的活動係數就比苛性鈉的活動係數大得多。

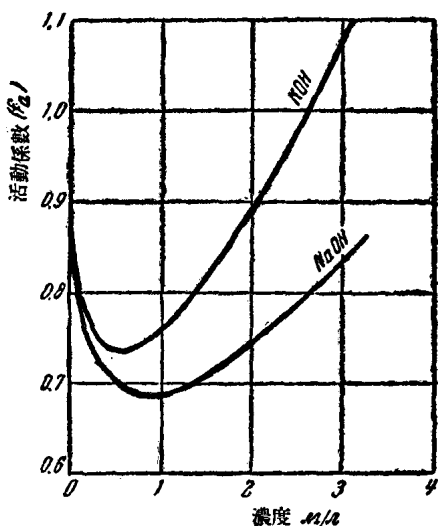
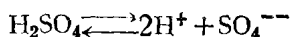


圖1 活動係數的變化和濃度的關係

離子和原子或分子間究竟有什麼不同？如所周知，在每個原子中都有電子。由原子或分子形成離子是同電子的得失有關，例如溶液中的氯化鉀生成 K^+ 和 Cl^- 離子。這就是說一個電子脫離了鉀原子，因而鉀原子變成了帶陽電荷的陽離子。從鉀原子脫離出來的電子與氯原子相遇而使氯原子具有了陰電荷而變成陰離子。硫酸的解離是依下列方程式發生的：



這就是說在硫酸根 SO_4 具有兩個過剩電子，並變成具有兩個陰電荷的陰離子。非解離過的硫酸分子中的兩個氫原子供出了自己的電子後，都具有了一種陽電荷變成了陽離子。但正像我們所知道的，氫原子是由質子和電子所組成，而氫離子可見也就是質子。

陽離子用 $[+]$ 或 $[\cdot]$ 表示，例如 K^+ 或 $K^{\cdot}$ ， Fe^{++} 或 $Fe^{\cdot\cdot}$ ， Zn^{++} 或 $Zn^{\cdot\cdot}$ 來表示。陰離子以 $[-]$ 或 $[\cdot]$ 來表示，例如， Cl^- 或 $Cl^{\cdot}$ ， OH^- 或 $OH^{\cdot}$ ， SO_4^{--} 或 $SO_4^{\cdot\cdot}$ 。

離子的性質根本不同於中性原子的性質，例如金屬鉀同水急劇反應形成了氫氧化鉀（苛性鉀），而鉀離子却不同水發生作用。在水中能含有大量的氫離子及氯離子，然而氣態氫及氯却很少地溶解在水中。純金屬銅為紫紅顏色，銅離子却為淡綠色。氫氧根 OH 及酸根 SO_4 在自由狀態下不存在，而在水中， OH^- 及 SO_4^{--} 却有大量的存在，總之原子和分子獲得電子而轉變為離子狀態這件事是同原子或分子的性質的根本變化有關。

電 解

當金屬導體上通過電流時，導體本身的重量和化學成分並無變化。因此，當導體本身內通過電流時，不發生任何變化。當通過直流電於溶液時即電解，則呈現有完全與此不同的現象。於此情況下，不難確信下邊的例子。我們取兩個鎳鋅同 4 伏特或 6 伏特電池組端子相聯接，並把它們放到苛性鉀或苛性鈉的稀溶液中，我們馬上就可以看到，放在溶液中的電極極板上發生氣泡。如果把析出的氣泡收集到試管裏，如圖 2 表示的，則發現在同負端

子(陰極)連接的電極上析出氫氣，而在另一同正端子(陽電極)相聯接的電極上析出氧氣。並且在同一時間內析出的氫氣比析出的氧氣多一倍。

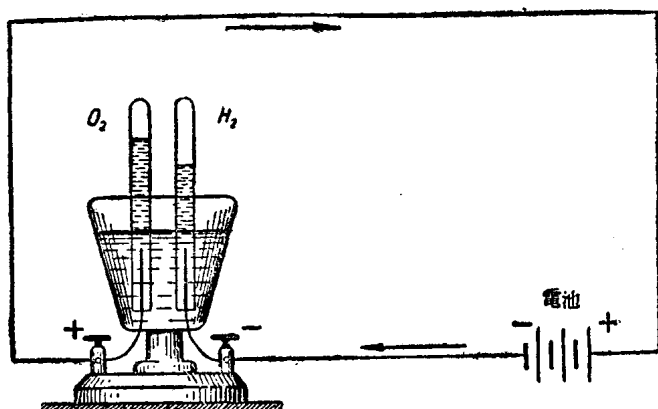
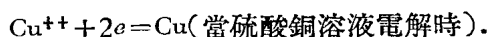


圖 2 電解裝置圖

如果取硫酸銅的酸性溶液以鉑電極進行電解的話，則在陰極上將沉澱出金屬銅，在陽極上與上述情形相同，即有氣態氧析出。如果在同樣溶液中，以銅電極進行電解，則在陰極上就將要析出銅，而在陽極上銅就要溶解。如果在試驗前後秤一秤這個電極，就很容易證明這一點。

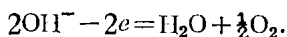
電解時究竟發生着怎樣的過程？我們無論進行何種電解，常常在陽極上發生電子從電極傳到離子。在已研究過的電解例子中，在陰極上發生下列的反應：



也就是帶有陽電的氫離子或銅在自身電荷的影響下驅向陰極，並在陰極上奪取一個或數個電子後，自身就變成了中性的。陰極過程可能是各式各樣的，然而它們永遠是與電子從陰極傳遞向離子有關，也就是在陰極上^①發生還原作用。在陽極上發生相反的作

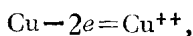
① 當我們說「在陰極上」及「在陽極上」，係指陰極或陽極與電解液的接觸表面而言。

用，這是由離子或原子奪去電子並傳遞到電極上。陰離子也就是有剩餘電子帶陰電的離子，給出本身的電子後趨近陽極，而自身已變成了中性的。氫氧離子的放電就可以作為例子。



按此反應，在苛性鉀溶液中的鎳陽極上，或在硫酸銅酸性溶液中的鉑陽極上析出氧氣。

在電解時，金屬陽極往往被溶解，這種陽極稱為可溶的，而且在硫酸銅的酸性溶液中的銅極即可當作這種可溶陽極的例子。於此情況下在陽極上發生下述反應：



也就是在組成電極成分的並和溶液相接觸的銅原子被奪去兩個電子，由此結果銅原子就轉變為帶有兩個陽電荷的銅離子。陽電極的反應也可能是非常多，然而所有它們是與從離子或原子奪去電子，然後傳遞到陽極上是分不開的，這樣的過程稱作氧化。電解的系統圖繪在圖 3 上。

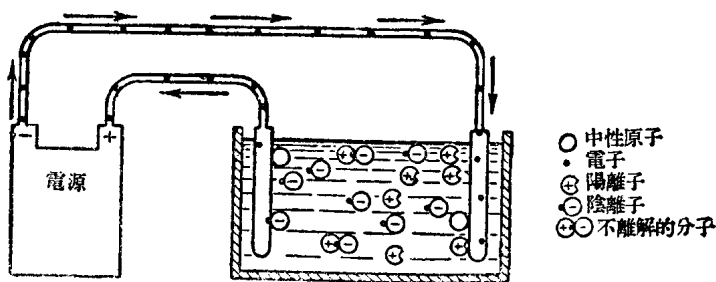
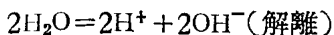
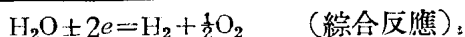
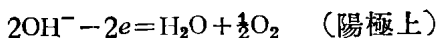


圖 3 電解圖

爲了要知道電解時怎樣地發生總的化學變化，必須把發生在陰極上的反應和發生在陽極上^①的反應加起來。對於苛性鉀溶液和鎳電極的電解情況，當在陰極上有氫離子析出，而在陽極上發生有氫氧離子時，則我們就可得到如下所示的式子：

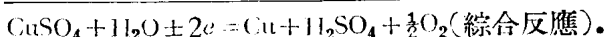
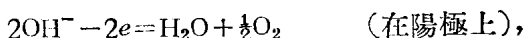
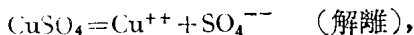


① 見第 9 頁註。



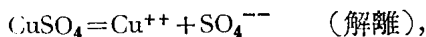
綜合反應結果水被分解為氫氣及氧氣。

對於硫酸銅的酸性溶液和鉑電極的電解情況是：



顯然從綜合反應可以看出的，在這個電解的情況下，溶液中發生硫酸銅和水量的減少，以及硫酸濃度的增加，而在陰極上發生金屬銅的沉澱。

最後，對於硫酸銅酸性溶液銅電極的電解情況是：



在這裏電解液的成分並未發生變化，作用過程是在陽極上溶解銅，而在陰極上就沉澱銅。這樣一來，當電解時是永遠發生着電極及電解液重量上的或成分上的化學變化。

電 解 定 律

電解現象曾首先被法拉第作了詳細的研究，規定出在電極上析出物質的量是同通過溶液的電量成正比。法拉第遠在百年以前就總結出兩個在電化學中有巨大意義的定律。

法拉第第一定律

電流的化學功是同通過的電流量成正比。換句話說，所通過