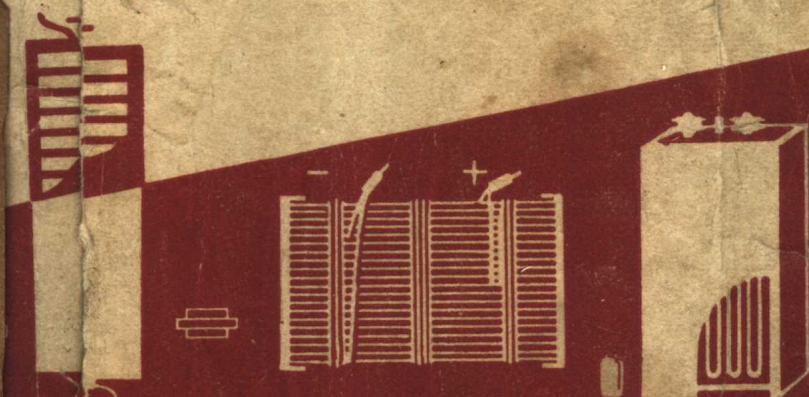


化学电源的最新成就

[苏联] B. C. 巴高茨基、B. H. 弗廖罗夫 著



国防工业出版社

化学电源的最新成就

[苏联] B. C. 巴高茨基 著
B. H. 弗廖罗夫

薛祚霖、江志韞 译
邱德瑜、王宝忱

朱荣昭 校

化学电源的最新成就

[苏联] B. C. 巴高茨基 著
B. H. 弗廖罗夫

薛祚霖、江志韞 译
邱德瑜、王宝忱

朱荣昭 校

內 容 簡 介

本書較全面而系統地介紹了化學電源(原電池和蓄電池)領域中的最新研究成果和探索性的研究工作。例如銀-鋅蓄電池、鹼性鋅-錳電池、疊層電池、燒結式鹼性鋅-銅蓄電池、儲備電池、燃料電池、有機去極化劑電池等。除了某些罕見類型的電源或結論尚不肯定的探索性的試驗以外，大多數重要類型的化學電源都已包括在內。對於較陳旧的電源，例如鉛蓄電池和鋅-錳干電池等，則介紹了某些理論上的研究結果。本書的敘述比較簡明扼要，稍具物理化學或電化學基礎的讀者均可閱讀。書中既包括工藝性的、也包括某些理論性的探討；列有較豐富的參考文獻資料。可供化學電源和電化學工作者閱讀，也可用作電化學專業學生的參考書。

НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ
ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА
〔蘇聯〕В. С. Багонкий В. Н. Флёров
ГОСЭНЕРГОИЗДАТ 1963

化學電源的最新成就

薛祚霖 江志鑑 譯
邱德瑜 王寶忱

朱榮昭校

國防工業出版社出版

北京市書刊出版業營業許可證出字第074號

新華書店北京發行所發行 各地新華書店經售
國防工業出版社印刷廠印裝

850×1168 1/32 印張 7 1/8 179 千字

1966年6月第一版 1966年6月第一次印刷 印數：0,001—4,200冊

統一書號：15034·1131 定價：(科六) 1.10元

目 录

原序 (节譯)	7
第一章 化学电源中的基本概念和定义	9
参考文献	19
第二章 碱-鋅原电池和同类的电池	20
§ 2-1 鋅酸盐电解液的性质和鋅阳极在其中的工作特性	20
§ 2-2 氧化銅原电池	24
§ 2-3 空气去极化电池	30
a) 用鋅作阳极的电池	30
b) 鉄阳极电池	37
§ 2-4 汞电池	40
a) 采用鋅阳极的氧化汞电池	40
b) 用銅和鉄作阳极的氧化汞电池 和其他电池	45
B) 鋅-氧化汞-硫酸汞干电池	48
§ 2-5 用碱性电解质作成的鋅-錳干电池	49
参考文献	51
第三章 高压叠层电池組	54
§ 3-1 叠层錳电池組	54
§ 3-2 固体电解质电池組	58
a) 一般情况	58
b) $\text{Ag} \text{AgCl} \text{Cl}_2(\text{C})$ 体系	59
B) $\text{Ag} \text{AgBr} \text{Br}_2(\text{C})$ 体系	61
r) $\text{Ag} \text{AgI} \text{I}_2(\text{C})$ 体系	61
参考文献	63
第四章 用氯化物作电解质的鋅-錳电池	64
§ 4-1 鋅-錳电池的放电机构	64
a) 氧化錳电极的放电机构	64

6) 鋅電極的放電機構	70
§ 4-2 鋅-錳電池的自放電	72
§ 4-3 鋅-錳電池再充電的可能性	74
参考文献	75
第五章 用輕金屬作陽極的原電池	77
§ 5-1 一般知識	77
§ 5-2 鎂陽極和鋁陽極的工作機構	77
§ 5-3 耐用電池	80
a) 鎂-錳干電池	80
6) 鎂-鋁干電池	83
b) 採用有機氧化劑的鎂干電池	85
r) 鋁干電池	96
§ 5-4 鎂儲備電池	97
a) 鎂-氯化銀儲備電池	97
6) 用氯化銀-過硫酸鹽混合去極化劑作成的鎂電池	101
b) 鎂-氯化亞銅電池	104
r) 用氯化鉛和硫作正極活性物質的鎂電池	105
л) 用氮-鹵有機化合物作成的電池	108
参考文献	111
第六章 某些儲備電池	113
§ 6-1 用可溶性氧化劑作成的電池	113
a) 鋅-碘酸鹽電池組	113
6) 鉻酸電池	116
§ 6-2 注入電解液活化的二氧化鉛電池	117
a) 用可溶性電極作成的電池	118
6) 銅-鉛電池	121
b) 鋅-鉛電池	123
§ 6-3 用氣體活化的儲備電池	126
a) 用氫蒸汽活化的電池	126
6) 氫電池	130
§ 6-4 外部加熱活化的儲備電池 (熱電池)	133
参考文献	135

第七章 碱性蓄电池	136
§ 7-1 一般知識	136
§ 7-2 电极过程的机构	136
a) 正电极	136
б) 负电极	141
§ 7-3 用燒結金屬陶瓷电极作成的蓄电池	144
a) 极板结构	144
б) 燒結式电极的制备工艺	145
B) 用燒結式电极作成的蓄电池的电学性能	148
§ 7-4 密封蓄电池	151
参考文献	155
第八章 用銀电极作成的碱性电源	157
§ 8-1 銀电极电源的发展簡述	157
§ 8-2 銀-鋅蓄电池	157
a) 銀-鋅蓄电池的结构	157
б) 銀-鋅蓄电池的性质	160
B) 銀电极工作时进行的过程	163
r) 鋅电极工作时进行的过程	166
л) 銀-鋅蓄电池的隔膜和服务期限	169
e) 自放电	171
§ 8-3 銀-鋅原电池	174
§ 8-4 銀-銅蓄电池	176
参考文献	178
第九章 鉛蓄电池	179
参考文献	184
第十章 其他类型的蓄电池和原电池	186
§ 10-1 鎳-鋅蓄电池	186
§ 10-2 碱性銅-鋅蓄电池	190
§ 10-3 碱性鎳-銅蓄电池	193
§ 10-4 鉛-銅蓄电池	195
§ 10-5 离子交换树脂在化学电源中的应用	196
参考文献	198

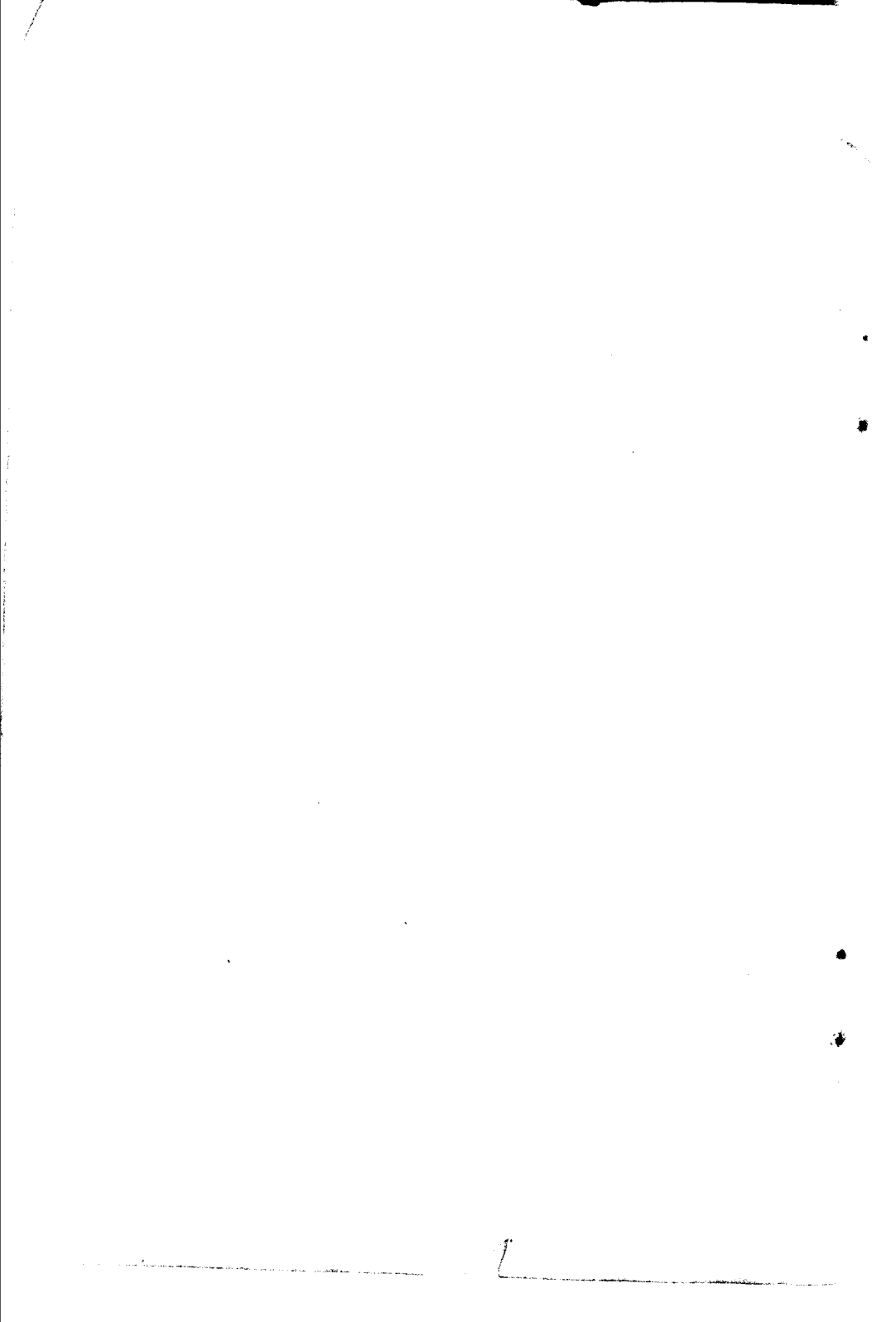
第十一章 燃料电池	199
§ 11-1 燃料电池的工作原理和发展史	199
§ 11-2 燃料电池的热效率	202
§ 11-3 培根氢-氧燃料电池	204
§ 11-4 在低压下工作的碱性氢-氧燃料电池	209
§ 11-5 酸性电解液氢-氧电池	211
§ 11-6 采用中间氧化剂和还原剂的燃料电池	212
§ 11-7 高温燃料电池	214
§ 11-8 燃料电池的应用前途	221
参考文献	225
校后记	227

原 序 (节譯)

最近二十年，电子仪器、航空和火箭技术、携带式无线电设备有了蓬勃的发展。为了这些设备和仪器的供电，必须创造电学性能优越的电源。旧的、“古典的”化学电源体系常常不能满足所提出的要求。这就促使人们加紧选择新的电化学体系，并且研究原理上全新的结构。许多新的体系已经付诸使用；另一些体系虽然暂时还没有被利用，但是具有某些有趣的特点。这些新事物的描述，目前还是散见于世界各国杂志文献中，对广大读者说来实际上是见不到的。此外，个别的报道有时是相互矛盾的，甚至带有广告的性质，这就可能把无经验的读者引入迷途。

作者的目的是，在于考察最近 15~20 年来曾经应用过的或试验过的一些新的、最有趣的化学电源，同时也说明在旧有的电化学体系方面所得到的某些研究结果。

第八章和第十一章以及第六和第十章的某些部分 (§ 6-1 a 和 § 10-5) 由 В. С. 巴高茨基 (Багоцкий) 撰写，其余各章是由 В. Н. 弗廖罗夫 (Флёров) 撰写的。



第一章 化学电源中的基本概念和定义

所谓化学电源，指的是这样一种体系，其中进行着氧化-还原性质的化学过程，并且过程的能量以电能的形式直接被釋出。

能量从一种形式轉变为另一种形式，只当氧化和还原过程分开进行时才有可能。应该用只具有离子电导的电解质把被氧化的物质与被还原的物质分开。电子輸出或輸入反应物质，是发生氧化和还原过程的必要条件，应该在电极的組成中加入具有电子导电性的物质（用导电的骨架或特殊的添加剂）来保証上述电子的傳遞。电解质（或溶剂）中的离子是直接参加电极反应的；此外，当电源与外部的負荷相連时，电解质还保証閉合电路的形成。

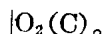
这样看来，化学电源的不可缺少的組成成分便是正极和負极以及电解质，前者具有电子导电性，含有能被氧化或还原的活性物质，并浸在电解质中。

化学电源的特征可以用电化学式子来表达，它表明活性物质和电解液的組份（确切一些說，它們的主要成分）。

例——鉛蓄电池的电化式子：



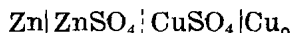
通常左面指出負极的活性物质，右面指出正极的活性物质（在充电状态下）。垂直的实綫表示电极和电解液的界面。与活性物质的化学式在一起，有时还写出导电性骨架或添加剂的类别，例如空气去极化电池中用作氧电极的碳质基底：



在两条垂直綫之間指出电解质的基本成分。如果在同一电源中使用了两种不同的电解质（一种用于負极，另一种用于正极），

則用虛綫把它們的分子式分开，表明內部存在着隔膜。

例——雅柯比-丹尼尔 (Якоби-Даниель) 銅-鋅電池的電化學式子：



有着同一電化學式子的電源都屬於同一電化學體系。這些電源在電解質的濃度和組成方面，在活性物質各個組份的比例方面，在特殊添加劑的存在方面，在電極的結構方面，在電源本身的大小方面等都可以有某些差別，但是，只要電化學式子的寫法（較正確一些地說，電源的基本組份——活性物質和電解液類型）不變，上述差別並不改變電源所屬的電化學體系。上述不同參量的各種電源都屬於同一電化學體系的不同類型。

正極的活性物質是用不同類型的氧化劑做成的；為了簡便起見，人們在給它們命名時往往還沿用舊名稱——去極化劑，雖然這一名稱並不反映它們作用機理的本質。用作負極的物質是還原劑，也就是容易被氧化的物質。浸在電解質中的電極上所表現的電位的數值，是某一物質的氧化或還原能力的特徵。氧化性質較強的物質具有較正的電位；電位移向負方則是還原性很強的特徵。

電位在數值上即等於一個單位正電荷從所給電極轉移到電位假設為零的電極所作的功。電位的數值通常用伏特表示。

人們採用處於 25°C 溫度下的標準氫電極的電位為零電位。這種電極是一鍍鉑的鉑電極，它部分地浸在氫離子活度“有效濃度”為 1 的溶液中，部分地處於一大氣壓下的氫氣氛中。

在任一電極上，在電極-電解質界面上，都有電位躍的發生，原因是在這一界面上出現了雙電層。雙電層的一部分處在電極上，另一部分，亦即具有相反電荷的離子部分，則在溶液的鄰近電極的區域形成⁽¹⁾。

所謂平衡電位，指的是與溶液處於平衡狀態的一個真實電極的電位。

所謂標準電位，指的是在 +25°C 下（有時在 +18°C 下），電極

浸在氧化剂和还原剂的浓度（较正确地說，是活度）之比为1的溶液中所表现的平衡电位。通常用它的数值来作氧化-还原反应的特征。

平衡电位的数值与氧化-还原反应各組份的浓度（活度）之间的关系是用奈恩斯特方程式表示的：

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{氧化}}}{a_{\text{还原}}},$$

式中 φ ——平衡电位；

φ^0 ——标准电位；

R ——通用气体常数（焦耳/克分子·度）；

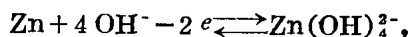
T ——温度°K；

n ——参加反应的电子数；

F ——法拉第常数；

$a_{\text{氧化}}$ 和 $a_{\text{还原}}$ ——氧化剂和还原剂的活度。

例如，对碱-鋅电池负极上的反应



方程式有如下的形式：

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{Zn}][\text{OH}^-]^4}.$$

代入 + 20°C 时相应的系数值，并且考虑到金属鋅的活度等于1，我們得到：

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0.058}{2} \lg \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}]}{[\text{OH}^-]^4}.$$

可以用电位已知的任一电极作比較来测量电极的电位。用作这种电极（所謂“参考电极”）的有氢电极、甘汞电极、氧化汞电极和其他一些电极。由于这些电极的电位即使对于伏特計所取用的小电流也是灵敏的，所以在这些电极进行测量时，需要借助于特殊的电位测量装置。对于不十分精細的测量，可以用电位重复性很好的金属来作参考电极，例如在碱性溶液中用鋅，酸性溶液中用鋁。在这一情况下，甚至于也可以用内电阻相当大的伏

● 原书中 φ_0 按我国习惯改为 φ^0 。——校者

特計来进行測量。

电动势（不工作的电源的电压）可以用两个电极的平衡电位之差来表示：

$$E = \varphi_+ - \varphi_-。$$

为了实际的目的，用伏特計来測量电动势已經足够准确了。

在充电或放电状态下，化学电源具有工作电压，它在放电时总是低于电动势，而在充电时（蓄電池）則高于电动势。电压降低或升高的原因是：电极中和电解质中电压的损失以及电极的极化。

所謂电极的极化，指的是在負荷的情况下，实际电位离开平衡电位的偏移：

$$\eta = \varphi_{\text{实际}} - \varphi_{\text{平衡}}。$$

极化的数值依赖于活性物质和电解质的类别、电极上的电流密度、溫度、电极的結構、放电的程度和其他一些因素。通常将极化分为两种基本的类型：濃度极化和化学极化。

濃度极化的产生，是由于电极反应的结果，消耗了或生成了决定电位的离子，因而它們在邻近电极区域中的濃度发生了变化。从奈恩斯特方程式可見，这就引起了电极电位的变化。

化学极化决定于电极过程中某一步驟的迟緩性，它阻碍了电极过程的进行，在个别情况下，这种形式的极化在很小的电流密度下就表现出来。

两个电极的平衡电位之差越大，电极的极化值越小，化学电源就具有越高的放电电压。可是由于水有可能被电解作用所分解，应用水溶液的电解质难以作成电压很高的电源。因此，初看起来似乎不可能創造出一种电源，其电动势高于 1.23 伏，因为这就是水的分解电压的理論值。在比較高的电压下，理应出現一种特殊的內电解池，在它的电极上将有氢和氧发生，相应地将有活性物质的消耗（負极的腐蝕和正极活性物质的分解）。但是，由于在大多数活性物质上和在电极本身的基底上，存在着很高的过电位（极化），因而有可能利用电动势比較高的电化学体系，其中水分解过

程的速度是相当的小。例如，鉛蓄电池的电动势就有 2.1 伏左右，同时自放电的速度却比較小。

可以把各种化学电源体系分为两大类：原电池和蓄电池。

一次作用的电源属于原电池这一类。

放电以后的蓄電池，只要通过与放电方向相反的电流，便能使它回复到最初的电化学状态。

在化学电源的計算和設計中常用的基本参数之一是电极的电流密度，用毫安培/厘米²或安培/分米²表示，它等于放电（或充电）时的电流值与一个电极（阳极或阴极）的表观面积之比。用粉末材料制成的电极，真实表面积可以比表观面积大許多倍。但是在实际計算电极的电流密度时，应用表观面积也不会有很大錯誤。因为对电源中大多数的粉末电极說来，起着主要作用的濃度极化正好与表观面积有关，而与真实表面积无关（当电极的孔隙度相当大时）。

电流密度的升高将引起极化的增加。在很高的电流密度下，一个电极过程可以被对电源有害的另一些过程所代替。对金属阳极說来，这可能导致电极的惰化●，这时金属的阳极氧化就停止了，同时开始了下一过程（通常是氧的发生）。在这些电极上，阳极过程受到阻碍，是由于电极表面的物理和化学状态变化的結果。

在供大电流放电用的电源中，为了降低工作电流密度，总是設法从多方面来增加电极的表观面积；解决的方法通常是制成比較薄的电极，这样便可以在同一电源体积中，装配数目較多的电极。

当放电負荷升高时，电解液中欧姆电压降的损失，对电源工作电压的降低往往起主要作用。为减少这些损失，既可以用发展电极表面积的办法来降低电极电流密度，也可以使电极最大程度地靠近。由于活性物质的剝落，或由于負极表面上形成的海绵状

● 亦譯作“鈍化”。——校者

金屬有造成短路的危險，电极間的最小距离是有限制的；在某些情況下，这一距离被必不可少的电解液的量所限制。工作电压与放电电流的关系可以由作图法用伏-安特性曲綫来表示。

曲綫的斜率决定于电源的內阻。內阻这个概念既包括真正的欧姆电阻，也包括极化所引起的所謂“电阻”。內阻的值可以按下式計算：

$$R = \frac{U_1 - U_2}{I_2 - I_1}, \text{ 欧,}$$

式中 U_1 ——电流为 I_1 安时的电压，伏；

U_2 ——电流为 I_2 时的电压。

严格說来，按照这个式子算出的电源的內阻，只在給定的負荷范圍內才是有效的，因为极化并不同电流成正比。

放电和充电过程中电压的变化，通常用图解的放电曲綫和充电曲綫来表示。在这里，纵座标軸表示电压，横座标軸表示放电（充电）時間或电容量。对实用的电源說来，希望有比較平坦的放电（和充电）曲綫，亦即初始电压和終止电压之間的降落較小的曲綫。

所謂放电的初始工作电压，指的是电源接通放电以后，短時間（几秒或几分钟）內測量的电源的电压。

所謂放电的終止工作电压，指的是这样的电压，当低于这一数值时，所給电化学体系的电源已被认为不适宜使用了。終止电压的数值通常决定于放电时可以容許的电压的降落；随着放电負荷的变化，这一数值也可以有些不同。

为了計算所得的电，有时候也用平均工作电压的值。

在充电时，充电終止电压的意义比較重要。这一数值确定了蓄電池已經完全充电（对某些体系而言），或不容許再繼續充电，否則的話，蓄電池的性能可能变坏。在某些情況下，充电終止电压决定了充电設備电压的选择。

放电时从电源取得的电能的数量既决定于电源的工作电压，

也决定于給出的电容量:

$$W = UQ,$$

式中 W ——电能, 瓦·时;

U ——平均工作电压, 伏;

Q ——电容量, 安·时。

所謂电容量, 指的是放电到終止工作电压时, 电源給出的电量。

如果在恒定电流强度下进行放电, 那末电容量的数值便很容易按下式計算:

$$Q = It, \text{ 安·时,}$$

式中 I ——电流强度, 安;

t ——放电時間, 小时。

如果通过恒定电阻放电时的电流强度不断地变化, 那末就必須在式中代入电流的平均值, 或将电流的数值对時間积分。如果在放电綫路中串联一个庫倫計——測定电量用的專門仪器, 也可以用实验方法測量給出的电容量。最广泛使用的、根据电化学过程原理作成的庫倫計便是汞庫倫計、銅庫倫計及其他等, 其中通过的电量是按照分离出的汞的体积、沉积出的銅的重量等測定的。

所謂額定电容量或保証电容量 (гарантированная емкость), 指的是在制造工厂指定的工作条件 (規定条件) 下, 一个电源應該給出的最低限度的电容量。

电源的实际电容量通常超过它的額定电容量的数值的 10~20%。

电容量的大小决定于电极中活性物质的数量、它們的电化学当量和利用率。

所謂电化学当量, 指的是为了获得一个单位的电量, 理論上必需的活性物质的量。它用克/安·时 或 毫克/庫倫来表示, 有时也用厘米³/安·时表示。用活性物质价数的变化和法拉第常数 ($F = 26.8$