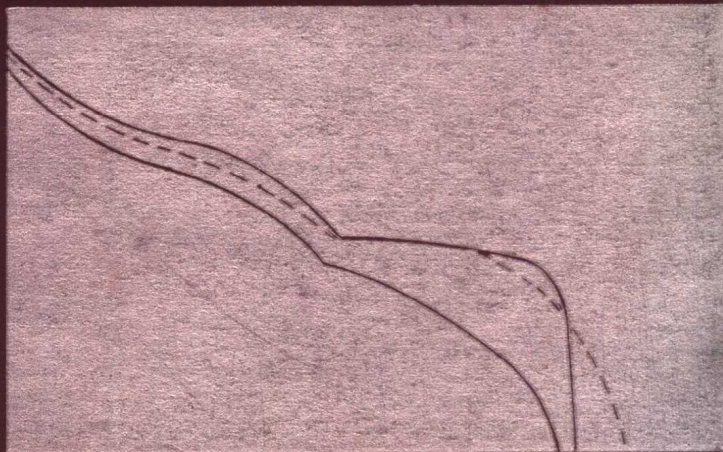

电 池 组

第 一 卷

二 氧 化 锰

K·V·Kordesch 主 编
夏 熙 袁 光 钰 译



轻 工 业 出 版 社

电 池 组

第 一 卷

二 氧 化 锰

K. V. Kordesch 主编

夏 熙 袁光钰 译

轻工业出版社

内 容 简 介

本书是有关以二氧化锰为正极活性材料的电池专著。它总结了国际上近二十年来生产工艺与理论的进展,介绍了常用的锌-二氧化锰干电池、碱性锌-二氧化锰电池、镁电池的性能、生产工艺、选用干电池的方法以及使用注意事项。

本书共分四章:第一章讨论常用的勒克朗谢干电池;第二章讨论碱性锌-二氧化锰电池(包括可再充电的碱性锌-二氧化锰电池);第三章讨论二氧化锰电化学及电解二氧化锰的生产;第四章讨论镁电池。

本书可供从事电池及电解二氧化锰的生产与科研人员、大专院校师生、有关电化学工作者,以及以电池为电源的机具设计人员参考。

BATTERIES

Volume 1 Manganese Dioxide

Edited by Karl V. Kordesch

MARCEL DEKKER INC. New York 1974

电 池 组

第 一 卷

二 氧 化 锰

K. V. Kordesch 主编

夏尔·科德斯·科德斯 译

轻工业出版社出版

(北京海淀区中关村大街28号)

北京人民印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168 毫米 1/32 印张: 14 $\frac{12}{32}$ 字数: 358 千字

1981年2月 第一版第一次印刷

印数: 1—3,500 定价: 1.75 元

统一书号: 15042·1542

译者的话

随着电子工业的发展,对便携式电源的需求日益增大,同时对电池的性能提出了更高的要求。例如,必须能在各种各样的环境温度条件下有效地工作,必须有高的能量密度,必须有良好的抗漏性能,以保证在精密仪器中使用的安全可靠,必须能适应发光二极管(LED)、液晶显示(LGD)、互补型金属氧化物晶体管集成电路(GMOS-IC)等微型电子器件对微型电池的需求。因此,近二十年来,新系列不断出现,但最古老的勒克朗谢电池(即锌-二氧化锰电池)的性能与结构也不断地得到改进。如在四十年代末期出现的扁平(迭层)电池,五十年代出现的纸板电池,六十年代末出现的以高分子材料为隔膜的复合隔膜(俗称薄膜)电池;从电解质溶液的改进上,六十年代出现了以氢氧化钾(或氢氧化钠)为电解质的碱性锌-二氧化锰电池,六十年代末出现防漏性能良好的、以氯化锌为电解质溶液的氯化锌电池;以及近年来出现的薄层电池(Thin film Cell)。从其适用的广泛性来说,其他一次电池仍然不能与勒克朗谢电池相比,从其产量来说,它仍占一次电池中绝对的优势地位。勒克朗谢干电池虽然有近百年的历史,但它的性能一直随着社会需要的变迁而发展着。可以预言,在今后若干年内,它仍将成为一次电池中的主要产品。

尽管如此,但国内外关于勒克朗谢电池的著作却很少。国外,从1951年维纳尔(Vinal)所著一次电池中,曾对勒克朗谢干电池专章作过系统的阐述外,二十多年来,Kordesh主编的“电池组”第一卷,(二氧化锰),还是国外第一本专著。这本书系统地论述了以二氧化锰为阴极活性材料制造电池。作者概括了二十年来所取得的成就,取材严谨,突出实用,对理论也作了探讨,受

到了电池界的重视。

干电池的性能之所以取得今天的成就，在很大程度上是与原材料的改进分不开的。乙炔黑取代石墨，增大了电芯的吸水性；电解锌的采用，以及在其中加入少量的铅和镉，降低了电池在贮存时的自放电；特别是电解二氧化锰的使用，开辟了锌-二氧化锰干电池的新时代。近年，出现的所谓高性能与超高性能锌锰干电池，前者即指用电解二氧化锰制成的电池，其容量较常规锌锰干电池高出30%以上；后者系指使用电解二氧化锰的纸板电池，其容量较常规锌锰干电池高出80%以上，可见，容量的提高主要归功于电解二氧化锰的使用。本书以一整章的篇幅，综述了电解二氧化锰在电池中的作用及其生产工艺，无疑是抓住了提高锌锰干电池产品质量的关键。

以二氧化锰为阴极活性材料的电池，除了勒克朗谢干电池，碱性锌锰电池外，还有在军用上广泛使用的镁锰电池，本书都作了系统的介绍。但可惜对正在发展的锂-二氧化锰电池、铝-二氧化锰电池未予提及，不能不说是一个缺陷。

毛泽东同志一贯要求我们，要作到“洋为中用”，为此，我们将本书译出，供我国电源工作者、与有关大专院校师生以及使用一次电池作机具电源的设计人员参考。在翻译过程中，得到全国干电池科技情报站的大力协助。并由他们约请了陈俊元、高嵩、林德等同志对译稿进行了审校，在此表示我们衷心的感谢。

丛 书 前 言

电池工艺学曾被认为是电化学中最守旧的一个部分。有些科学家用复杂的方法研究着电极过程，而有些工程师用墨守成规的工艺生产出汽车用电池组与闪光灯用电池。

过去十年情况却发生了变化。原有的电池组体系有了很大的改进，新的原电池也被研制出来。这部分地是由于空间时代的到来，同时也是由于技术进步的结果。化学工业提供了新材料与元件，而电子工业的发展对电池又提出了新的要求。

由于这些变化，看来有必要收集与出版一套关于电池的有用的资料。这些专题文献甚至对一个技术人员来说往往也难以得到。为了避免繁琐，就必须进行严格的取材。第一卷题名“二氧化锰”，着重最重要的一次电池体系的讨论。第二卷拟讨论二次电池，主要是铅酸与镍-镉体系。日常生活中起着很大作用的是可再充电的电池组，它对电动车辆尤为重要。

丛书的后几卷将描述某些最新的成就：非水电池组与固态电池组。随着能源危机、环境问题的出现，以及未来的动力供应——核能的最终出现，燃料电池将再度成为一个议题。氢气也许最终将成为尔后大量贮存与配电的工具。二十世纪科学家研制的新型自发电电池，都将以今天电化学家的成就为基础。本丛书的目的是将这些知识分别予以介绍，以祈促进新的研究与发明。

序 言（摘译）

几位朋友和同事建议编者写本关于现代电池(组)的书。

一篇专题著作不可能包罗万象，因此编者邀请电池业有名望的专家贡献才识，纂写专章。不久素材已增至如此程度，以致有必要压缩主题，才能使本书篇幅适当。由于近年来已经有了几本关于不同电池系列的专著问世，因此决定首先着手解决迄今为止还未曾完整论述的最困难的课题，先出版一本专著，论述最古老而使用又最广泛的电池系列之一——二氧化锰电池。

四位作者都是其各自领域中声誉卓著的权威，分担着阐明该领域大量文献的任务。其中一章由编者纂写。

本书的目的是向读者介绍知识。但这并不意味着罗列全部可得到的文献，而是挑选那些对读者有益并迅即可用的知识的资料。这个任务涉及到批判地吸收数千名科学家与工程师的著作，这些著作遍及数十种技术刊物，有的还往往是以含糊其词的写法发表在专利文献上的。

本书的任务看来很重要：二氧化锰电池是（仅次于铅酸蓄电池）最广泛地应用于今天的各种机件、玩具、电子设备中的便携式电源。销售量估计每年达数十亿只，对用户有着很大的经济影响。

理查德·休伯(Richard Huber)是西德华达厂(Ellwangen Varta A. G.)生产研究所所长(最近已退休)，由他纂写第一章——勒克朗谢电池组(Leclanché Batteries)，这类电池实际上已用于全世界所有的闪光灯中。它从十九世纪问世以来，经历了漫长的道路。休伯博士从事电池业务渡过了他大半的职业生涯，无疑在该领域里他是第一流的专家。

第二章碱性锌-二氧化锰电池，由编者纂写，编者技术生涯中许多年是在美国联合碳化物公司从事这类电池的研究，这类电池比勒克朗谢电池效率更高，但售价也更昂贵。

小泽昭弥 (Akiya Kozawa) 也在联合碳化物公司任职，是长期从事二氧化锰研究的卓越的科学家，是最适于纂写第三章的杰出作者。小泽博士是在日本受过教育的，洞悉日本电池工业的第一手资料。他博览日本文献，而这些文献由于语言上的困难在美国和欧洲各国是不熟悉的。

唐纳德 B·伍德 (Donald B. Wood) 纂写关于镁电池一章。镁电池由于它的优越的贮存性能而在军事上获得广泛的应用，但未曾市场上供应过。这些电池的产量是很大的，它的质地优良正是战场上所需要的。伍德先生是美国新泽西州 Fort Monmouth 美国陆军电子技术与器械实验室的一位科学家，由于他参加了这类电池的全部技术方面的工作，因此最适于纂写这一章。

希望这本着重于实际知识的书，不会使想通晓理论问题的专家感到遗憾。如果要“深入地探讨”，可利用参考文献与电化学教程以“完善”之。

目 录

丛书前言

序言(摘译)

第一章 勒克朗谢电池组 1

Richard Huber

1. 勒克朗谢(Leclanché)电池的构造 1

1.1. 历史的回顾 1

1.2. 各类电池设计的讨论 7

1.3. 电池的外观加工 14

2. 原材料 18

2.1. 二氧化锰 18

2.2. 导电材料 35

2.3. 碳棒 37

2.4. 电解质盐类 38

2.5. 胶凝剂 39

2.6. 锌 43

2.7. 其它电池材料 44

2.8. 隔膜与绝缘材料 46

3. 理论的探讨 48

3.1. 一般性的电池特征与定义 48

3.2. 阴极 61

3.3. 阳极 93

3.4. 整体电池 99

4. 干电池的制造	140
4.1. 圆筒电池.....	142
4.2. 扁平(迭层)电池.....	166
4.3. 勒克朗谢系列的改进型.....	173
5. 勒克朗谢干电池的应用	176
5.1. 国际电工委员会(IEC)介绍.....	176
5.2. 有关电池组选用的诸因素.....	176
5.3. 给青年电池技术人员的忠告.....	187
参考文献	190

第二章 碱性锌-二氧化锰电池组196

Karl V. Kordesch

1. 引言	196
1.1. 碱性锌-二氧化锰电池的历史(1882~1960).....	196
1.2. 碱性锌-二氧化锰电池与其他电池系列的比较	198
1.3. 对未来的展望.....	204
2. 一次碱性锌-二氧化锰电池	206
2.1. 钮扣型电池.....	206
2.2. 圆筒型电池.....	208
2.3. 特种电池结构.....	219
2.4. 性能及应用.....	220
3. 可再充电的碱性锌-二氧化锰电池	228
3.1. 市售可再充电电池.....	228
3.2. 可再充电锌-二氧化锰电池的特征	232
3.3. 再充电方法.....	236
3.4. 改善再充电性能的可能性.....	245
4. 二氧化锰电极(A. Kozawa)	248
4.1. 电解二氧化锰.....	249
4.2. 阴极组成.....	250

4.3. 阴极反应与恢复性能·····	252
4.4. 可再充电性能·····	254
5. 锌阳极·····	257
5.1. 电极特性·····	257
5.2. 片状锌阳极·····	268
5.3. 锌粉阳极·····	270
6. 电解质溶液体系与隔膜·····	279
6.1. 电解质溶液·····	279
6.2. 隔膜·····	286
7. 文献·····	291
7.1. 电化学·····	291
7.2. 电池工艺学·····	292
8. 附录·····	293
8.1. 氢氧化钾·····	293
8.2. 氢氧化钠·····	298
8.3. 隔膜与膜·····	301
参考文献·····	302

第三章 二氧化锰电化学与电解二氧化锰的生产 和性质 ·····313

Akiya Kozawa

1. 二氧化锰电化学·····	314
1.1. 引言·····	314
1.2. 二氧化锰的基本放电特性·····	314
1.3. 放电机理概要·····	316
1.4. 二氧化锰电池的化学热力学·····	318
1.5. 不同条件下二氧化锰的放电特性·····	333
1.6. 放电过程动力学与极化大小·····	342
1.7. 勒克朗谢电解质溶液中的放电机理·····	349

1.8. 在过氯酸镁电解质溶液中二氧化锰的放电特性·····	351
2. 电解二氧化锰的生产过程及性质·····	354
2.1. 电解二氧化锰的历史及目前生产数量·····	354
2.2. 电解二氧化锰生产流程概述·····	355
2.3. 有关电解二氧化锰文献的简要评述·····	358
2.4. 硫酸锰电解液的纯化·····	360
2.5. 硫酸锰电解液的电导率·····	363
2.6. 电极材料·····	363
2.7. 电解二氧化锰的电解参数与性质·····	368
2.8. 沉积机理和有关问题·····	377
2.9. 电解二氧化锰的电化学性质·····	390
3. 分析方法·····	396
3.1. 用化学分析法测定 Mn 、 MnO_2 及 MnO_x 中 的 x 值·····	396
3.2. 用锌离子吸附法测定表面积(ZIA 法)·····	398
4. 附录·····	407
4.1. 有关电池级二氧化锰的数据·····	407
4.2. 国际公用样品(I G S) ·····	409
参考文献 ·····	419

第四章 镁电池组 ·····424

Donald B. Wood

1. 引言·····	424
1.1. 镁阳极的工作·····	424
1.2. 滞后作用·····	428
2. 镁干电池·····	429
2.1. 阳极·····	429
2.2. 阴极混合物·····	430
2.3. 阴极制造·····	432

2.4. 圆筒型电池的结构·····	432
2.5. 圆型电池的性能·····	433
2.6. 贮存性能·····	437
2.7. 干电池的滞后作用·····	438
2.8. 交流阻抗·····	439
2.9. 干电池的应用·····	439
3. 其它干电池的结构及系列·····	440
3.1. 反极电池结构·····	440
3.2. 扁平电池结构·····	440
3.3. 间二硝基苯干电池·····	441
3.4. 镁储备型电池·····	442
参考文献 ·····	444

第一章 勒克朗谢电池组

Richard Huber

1. 勒克朗谢(Leclanché)电池的构造

1.1. 历史的回顾

探索一下原电池自最初到今天的各个发展阶段,证明了人类观察与演绎能力的令人敬佩的历史,古代工匠的见解,并不逊色于我们这个技术时代用最先进的仪器装备起来的现代科学家。对成流过程的认识可追溯到历史上古远的年代,而并非是我们所设想的只是在几十年之前。通常人们总是把第一个电流发生器的发明和 Galdani, Galvani, Alesandro Volta 等人的名字相联系着。只是在考古学家 W. König[1]对在美索不达米亚各地发现的神秘的陶器瓶作出极为可能的解释之后,才使我们认识到原电池早在公元前500年也许就已为人们所知晓的了。在巴格达附近 Khujut Rab-uah 的发掘中,König 发现的瓶中有一根铜管,中心配置着一根铁棒用沥青胶合在一定的位置(图1-1)。他还挖掘了未曾使用过的铜与铁的构件装置。König 把这一发现解释为是一个带有备用电极的原电池。的确,如果把一种有机酸(例如醋或柠檬果汁)注满容器,就得到一个与今天的伏打电池的作用完全一样的原电池了。在那个时期作装饰用的珠宝上发现有一薄层镏金,这是专家们现在仍然难以解释的,而这很可能就是用那样的电池组通过电解过程所沉积的。如果设想那样的原电池可能在当时医学上得到了应用也不是毫无根据的,因为电震(例如由电子束得到的)在治疗末梢神经的紊乱的有益作用也是早已知晓的了。无疑地电流现象也很可能被迦勒底的巫师在其宗教仪式上使用过。



图 1-1 迦勒底人陶器容器



图 1-2 乔治-莱昂内尔·勒克朗谢(1838~1882)

然而，对成流过程中所涉及的各种问题，第一次作出正确的评价，还是在 18 世纪末重新发现这种电池之后才成为可能。Volta 根据金属的电位对金属的分类，Schönbein 与 Ritter 对极化现象的发现，Faraday 对电解定律的阐明，Nernst 与 Helmholtz 对电极反应的理论分析，欧姆、Arrhenius 以及许许多多其他人的贡献，都是通向深入理解原电池中的电化学过程的里程碑。

十八世纪六十年代法国工程师 G. 勒克朗谢(G. Leclanché) (图 1-2)，研制的原电池形成了今天干电池工业的技术基础。勒克朗谢由于政治原因，被放逐栖身于比利时，直到法兰西第二帝国崩溃时为止，他在布鲁塞尔创建了电池厂，生产他重新研究过的电池。电池是由一个玻璃瓶盛有氯化铵的水溶液所构成的。一根锌棒部分地浸入溶液中作为负极，一个多孔陶器瓶内压入二氧化锰与焦炭粉的混合物，并插上一根碳棒集流器作为正极(图 1-3)。勒克朗谢电池虽然电压较低(约 1.5 伏)，并且比起当时已有的与之相竞争的装置(例如本生 Bunsen 电池)所能输出的电流也少得多，但是不久后就占了优势。因为这种电池成本低廉、结构简单、操作安全、贮存寿命长、中等强度电流消耗下可得到足够的电能。当时整个欧洲迅速扩大的电话与电报网，极大地刺激了对新电池的需求和生产。然而，由勒克朗谢湿电池到现代的干电池的进展，却经历了漫长的演变。在发展中值得指出的是下列几个阶段。

1. 锌棒先由锌片弯成圆筒状，最后由锌筒所取代，锌筒除了在它的电化学功能中作为阳极外，还作为电池的容器。电极面积的增大相当于电流密度的降低，这也导致效率的提高。而且，锌筒的使用简化了电池的构造，最初锌筒是焊接的，而今天的锌筒或由挤压成型或由深冲成型。

2. 焦炭粉为石墨所取代，多孔陶器圆筒体由纸包或纱札所取代。后一种变化需要把去极剂混合物加压成棱状或圆柱状的电极。碳棒插入电极混合物中作为极端。整个电极在电池行业称为电芯。电芯然后用纸或纱包扎几圈以使牢固。

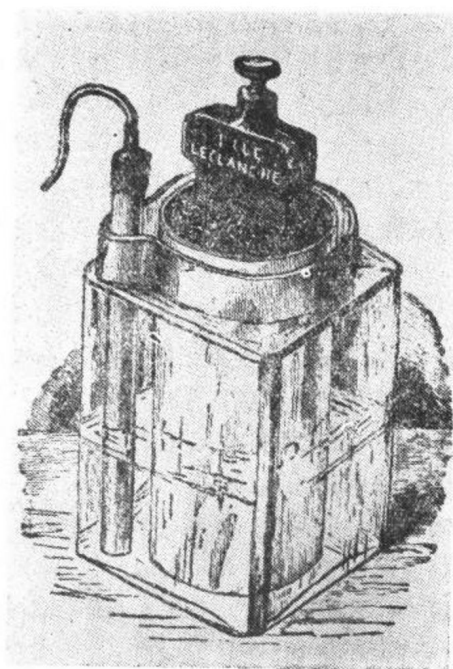


图 1-3 第一只勒克朗谢湿电池

3. 电解质溶液(俗称电解液或电液)的固定化, 在 1880 年左右差不多是同时地在不同地区所采用, 正如其他发现中所常见的一样, 它们的出现是时机成熟了。让我们援引几个例子: 1884 年 Blankenese 的药剂师 C. H. Wolf 发表了一种可再充电的干电池; 1886 年丹麦的 Hellekens 干电池厂投产了[2], 1888 年德国专利售予莱比锡 Zierfuss [3] 与布鲁塞尔的 Bender [4], 两项专利都是有关干电池电解质溶液浆糊的制备的; 根据私人的联系, 法国的 Leclanché 公司在 1880~1890 年开始生产干电池。这些例子还很多, 然而, 通常总是把 Gassner 当作干电池的首先发明者, 这种看法在许多书本上再三地重复着。Gassner 在 1887 年德国 42,250 号专利中描述了一种由氯化铵溶液构成的电解质溶液浆糊, 并用