

第1章 电池概论

1.1 电池的发展简史

现代人类的生活离不开电，特别是工业和科学技术高度发展的今天，人类生活与电更是不可分割。为了获得电能，人们将化石燃料、水力、风能、太阳能、生物质能及核能等各种形式的能源释放的能量转换成电能。其中，将化学反应产生的能量直接转换为电能的装置称为化学电源，一般简称为电池，例如常见的锌锰电池、铅酸蓄电池、锂离子电池、燃料电池等。

电池的发展史可以追溯到2000年前的“巴格达电池”。1932年，德国考古学家瓦利哈拉姆·卡维尼格（Wilhelm König）在伊拉克巴格达附近发掘出一些2000多年前随葬的陶制粗口瓶。这些粗口瓶瓶颈覆盖一层沥青，有根小铁棒插在铜制圆筒里，圆柱体铜管高约10cm，底部固定一个以沥青绝缘的铜盘，顶部有一个涂沥青的瓶塞。铜圆筒中的电解液已经干涸，因此无法知道当时是用什么作电解液了，但若在圆筒中注入酒或醋后，其电压为0.4~0.8V，并能输出电流。可以认为，该电池的铁棒为负极，铜圆筒为正极。据科学家们推测，2000年前的古人把这种电池串联起来，用以对装饰品电镀金或银。

在经过很长时间以后，电池在科技史上再度登场时已是进入19世纪的事情了。1791年，意大利生物学家伽伐尼（Galvani）在解剖青蛙时首先发现了青蛙腿肌肉的收缩现象，他称之为生物电。1800年，意大利科学家伏特（Volta）根据伽伐尼的实验，提出蛙腿的抽动是由于两种金属接触时产生的电流造成的，并根据这个假设，用锌片和银片交替叠放，中间隔以吸有盐水的皮革或呢子，制成世界上第一个真正的化学电源，又称为伏打电堆（Volta Pile）。1836年，英国人丹尼尔（Daniel）对伏打电堆进行了改进，设计出了具有实用性的丹尼尔电池。1868年，法国人勒克朗谢（Leclanché）以锌为负极活性物质、二氧化锰为正极活性物质、氯化铵水溶液为电解质拌以细砂或木屑做成糊状，制出锌二氧化锰电池。1888年，英国人卡尔·葛司南（Carl Gassner）作进一步的改进，制出了携带方便的锌二氧化锰电池，其用途更加广泛。

伏打电堆发明后，人们开始研究能反复使用的二次电池。1854年辛斯泰登（Sinsteden）将两块铅板浸入稀硫酸中，通以直流电，发现该电池能二次发电。法国的盖斯腾·普朗特（Gaston Planté）对此进行了进一步实验，于1859年成功地

制出了实用的铅酸蓄电池。

在以碱性水溶液作电解液的二次电池方面，美国人托马斯·爱迪生（Thomas Edison）于1901年发明了铁镍蓄电池，负极是铁粉，正极是羟基氧化镍[⊙]（NiOOH）。1899年，瑞典人容纳（Waldmar Jungner）发明了镉镍电池，其负极是镉，正极也是羟基氧化镍。这些电池在第二次世界大战之前曾被广泛使用。

1941年，法国科学家亨利·安德烈（Henri André）将锌银电池技术实用化，开创了高比能量电池的先例。

1969年荷兰飞利浦实验室发现了储氢性能很好的新型合金，1985年该公司成功研制金属氢化物镍电池，1990年日本和欧洲实现了这种电池的产业化。

锂电池是一类以金属锂或含锂物质作为负极材料的化学电源的总称。锂电池的研制始于20世纪60年代，最初提出锂电池研究计划的目的是发展高比能量的锂蓄电池，然而当时选择的高电势正极活性物质（如 CuF_2 、 NiF_2 和 AgCl 等无机物）在有机电解质中发生溶解，无法构成有长贮存寿命和长循环寿命的实用化电池体系。1970年前后，随着对嵌入化合物的研究，发现锂离子可在 TiS_2 和 MoS_2 等嵌入化合物的晶格中嵌入或脱嵌。到1971年，日本松下电器公司的福田雅太郎首先发明了锂氟化碳电池并获得应用。从此，锂电池逐渐脱离预研阶段，走向实用化和商品化。

1990年前后发明了锂离子电池，1991年实现了商品化。1995年发明了聚合物锂离子电池，1999年开始商品化。其中，日本索尼能源技术公司发明并推出的高比能量、长寿命锂离子电池，使锂电池工业的发展大为改观。锂离子电池正逐步取代镉镍电池和金属氢化物镍电池。被誉为下一代锂离子电池的聚合物锂离子电池（Polymer Lithium-Ion Battery, PLIB）自实现产业化以来发展迅速，未来聚合物锂离子电池将继续保持快速增长的势头。

直接利用燃料的燃烧反应以取得电能一直都是人类的梦想，其研发的历史相当悠久，甚至比我们心目中许多古老的化学电源模式更为久远。1802年，英国人汉弗莱·戴维（Humphry Davy）试验了碳氧电池（以碳和氧为燃料和氧化剂、硝酸为电解质），指出了制造燃料电池的可能性。1839年，英国人威廉·格罗夫（William Grove）通过将水的电解过程逆转而发现了燃料电池的原理，他用镀制的铂作电极，以氢为燃料，氧为氧化剂，从氢气和氧气获得电能，自此拉开了燃料电池（当时称作“气体电池”）发展的序幕。1889年英国人蒙德（L. Mood）和朗格尔（C. Langer）首先将气体电池正名为燃料电池。20世纪50年代，英国人培根（F. T. Bacon）成功开发了多孔镍电极，并制备了6kW碱性燃料电池系统，这是第一个实用性燃料电池。20世纪60年代美国普拉特-惠特尼（Pratt & Whitney）公司

⊙ NiOOH的化学名称还有氧化氢氧化镍、氢氧化氧镍。

研制成功了在阿波罗登月飞船上作为主电源的燃料电池系统。20世纪90年代开始,新型的质子交换膜燃料电池技术取得了一系列突破性进展,极大地加快了燃料电池的实用化进程。

电池与其他电源相比,具有能量转换效率高、使用方便、安全、容易小型化与环境友好等优点,各类电池在日常生活和生产中发挥着不可替代的作用。电池的发展和科学技术的发展是分不开的,同时电池的发展也推动了科学技术和生产的进步。进入21世纪,各个领域的科学技术发展更加迅速,对电池的性能不断提出更高的要求。因此,除了对原来的电池加以改进之外,必须研制出性能更为优异的电池。

1.2 电池基本概念

1.2.1 电池的工作原理

电池就是一个能量转换的装置,放电时电池将化学能转变为电能,充电时则将电能转换成化学能存储起来。电池反应可能是不可逆的(如一次电池),也可能是可逆的(如二次电池)。电池对外部所做的功是依靠消耗体系的内能来完成的。电池放电时,负极发生氧化反应,向外电路释放出电子,而正极从外电路获得电子,发生还原反应,电子沿着外电路从负极向正极迁移;而电池内部,离子借助于电解质在正负极之间移动。二次电池充电时,电流流动方向与放电时相反,正极发生氧化,负极发生还原,如图1-1所示。

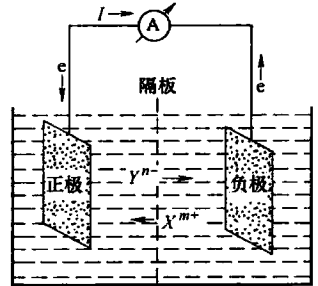
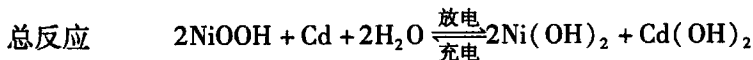
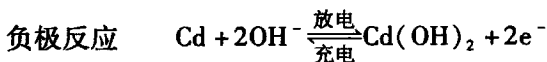
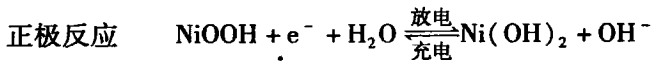


图1-1 电池工作原理示意图

下面以镉镍蓄电池为例,来说明电池的工作原理。

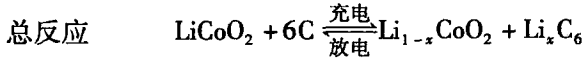
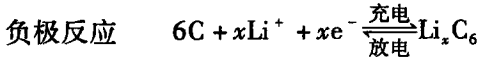
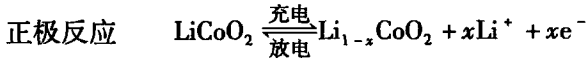
充电时,蓄电池负极和正极上分别发生还原反应和氧化反应;放电时,负极和正极上分别发生氧化反应和还原反应。充放电反应如下:



经过充电,蓄电池恢复原状,可再次使用。

有些二次电池的反应(如锂电池),是以“嵌入-脱嵌”方式进行的:充电时,

锂离子从正极活性材料中脱出进入电解质中，通过电解质嵌入到负极活性材料中；相反地，放电时，锂离子从负极活性材料中脱出进入电解质中，通过电解质嵌入到正极活性材料中。以石墨作为负极、 LiCoO_2 作为正极为例，锂离子电池充放电的反应如下：



1.2.2 电池的基本结构与组成

电池在实现能量转换过程中，必须具备两个必要的条件：

1) 化学反应中失去电子的过程（即氧化过程）和得到电子的过程（即还原过程）必须分隔在两个不同区域中进行，这一点区别于一般的氧化还原反应。

2) 两电极的活性物质进行氧化还原反应时所需的电子必须由外电路传递，这一点区别于金属腐蚀过程的微电池反应。

为了满足以上条件，任何一个电池都应包括 4 个基本组成部分，即电极、电解质、隔膜和外壳。

1. 电极

电极（包括正极和负极）是电池的核心部分，主要由活性物质组成，还包括导电骨架等辅助部分，也可能含有一些添加剂。

(1) 活性物质 活性物质是正、负极中参加成流反应的物质，是电池产生电能的源泉，是决定电池基本性能的重要部分。

对电极活性物质的要求是很严格的，包括在电解液中的化学稳定性要高；组成电池的电动势高；电化学活性高，即自发进行反应的能力强；电子导电性好；质量比容量和体积比容量大；资源丰富，价格便宜等。

采用质量轻、电压高和理论比容量高的正极和负极材料是比较理想的，但是由于可能存在与电池其他组分发生反应或极化较大或难于处理或成本高等缺陷，使这样的组合实际上并不总是可行的。

实际上应选择具有如下性质的负极活性物质：它是有效的还原剂、输出比容量高（单位为 $\text{A} \cdot \text{h}/\text{kg}$ 或 $\text{A} \cdot \text{h}/\text{L}$ ）、电子导电性良好、稳定性好、容易制备和成本低等。氢是有吸引力的负极材料，但很明显，它必须借助某种方法贮存，因而降低了它的有效电化当量。实际上，电池中多采用金属作为负极材料，而在综合性质最优异的金属负极材料之中，金属锌是占优势地位的负极材料。锂是最轻的活泼金属，具有高的电化当量。由于已研制出适用的电解质和适当的电池设计，使锂的活

性得到有效控制，锂已经成为非常具有吸引力的负极材料。

正极应是有效的氧化剂，但与电解质接触时应稳定，并具有适用的工作电压。氧实际上可以直接从环境空气中引入电池中，工作模式类似锌/空气电池。然而，目前大多数普通正极材料均为金属的氧化物。其他正极材料，如卤素气体、卤氧化物、硫及其氧化物等，则应用于特殊电池体系中。

(2) 辅助部分 辅助部分是构成电极的必要组成部分，但不参加电极反应。例如作为支撑活性物质的导电网、板栅等，它兼作集流体。

(3) 添加剂 这类物质的加入量很少，但有重要的特定作用，主要包括导电剂、阻化剂、去钝化剂、电催化剂。

阻化剂加在负极活性物质中，能提高氢的过电势，减小电池的自放电或防止氧化，可制成干荷电极板。

去钝化剂也称为膨胀剂，加在负极活性物质中，能防止在充放电过程中比表面积收缩，防止在低温、大电流放电时负极钝化。

电催化剂的作用是促进电极反应、减轻极化，如气体扩散电极中使用的催化剂铂、钯、氧化物、复合氧化物等。

2. 电解质

电解质是电池的主要组成部分之一，在电池内部起着在正负极之间传递电荷的作用，所以通常选用具有高离子导电性的物质。有的电解质也参加电极反应而被消耗。

电极反应过程对电解质的要求：①稳定性强，因为电解质长期保存在电池内部，所以必须具有稳定的化学性质，使贮存期间电解质与活性物质界面的电化学反应速度足够低，从而使电池的自放电容量损失减小；②比电导高、欧姆电阻压降小，使电池的放电特性得以改善；③对于固体电解质，则要求它只具有离子导电性，而不具有电子导电性。

目前使用的电解质，大多数为无机水溶液电解质、非水溶液电解质、固体电解质和熔融盐电解质。一般电池采用酸、碱、盐的水溶液为电解质；锂电池则采用不含水的溶剂（有机或无机）与无机盐形成的电解质；热电池采用熔融态的无机盐；某些电池也采用电池运行温度下呈离子导电的固体电解质。

3. 隔膜

隔膜置于电池两极之间，其作用是防止正负极活性物质直接接触而造成电池内部短路，并使正负极之间尽可能保持很小的距离，使电池具有较小内阻。隔膜也称为隔离物，根据实际需要，其形状有薄膜、板材、棒材等。

对隔膜的要求：①在电解液中具有良好的化学稳定性和一定的机械强度，并能耐受电极活性物质的氧化或还原作用；②应有足够的孔隙率和吸收电解质溶液的能力，以保证离子通过隔膜的能力强，也就是说隔膜对电解质离子运动的阻力要小，

从而相应地减小电池内阻；③应是电子的良好绝缘体，以防止正负极间的电子传递，并能阻挡从电极上脱落的活性物质微粒和枝晶的生长；④材料来源丰富，价格低廉。

实际中，常用的隔膜材料有棉纸、微孔橡胶、微孔塑料、玻璃纤维、接枝膜、尼龙、水化纤维素、石棉、聚丙烯、聚氯乙烯等，可根据不同的要求选取。

4. 外壳

外壳是电池的容器，电池的外壳需要有良好的机械强度、抗振动、耐冲击，并能耐高低温变化和电解液的腐蚀等。

在现有化学电源中，除锌锰电池是锌电极兼作外壳外，其他各类化学电源均不用活性物质作容器，而是根据情况选择合适的材料作为外壳。传统铅酸蓄电池用硬橡胶作为外壳材料，碱性蓄电池用镀镍钢材作为外壳材料。近年来各种工程塑料，如聚酰胺（俗称尼龙，Polyamide, PA）、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物（Acrylonitrile Butadiene Styrene, ABS）、聚丙烯（Polypropylene, PP）、聚苯乙烯（Polystyrene, PS）等已成为电池外壳的常用材料。

除上述各主要组成部分外，电池还常常需要导电条、汇流体、端子等零件。

根据实际应用的需要，电池的外形和结构可以是多种多样的，如方（矩）形、圆柱形和扣式等，并用各种不同方式进行密封以防漏液和干涸。有的电池装有放气装置或其他措施，以确保电池内产生的气体能释放出去。

1.2.3 电池的性能参数

电池性能参数主要包括：电池的电压、内阻、容量与比容量、能量与比能量、功率与比功率，以及电池的贮存性能和循环寿命等。

1. 电池的电压

(1) 开路电压 电池的开路电压是指在断路状态下（几乎没有电流通过时），电池两极之间的电势差，一般用 $V_{\text{开}}$ 表示，有

$$V_{\text{开}} = \varphi_{+} - \varphi_{-}$$

该式与电池的电动势定义式相似，但开路电压并不等同于电动势。开路电压与电动势的区别在于，电池电动势是根据电池反应，应用热力学方法进行计算的理论值。即电池两极在断路时处于可逆平衡状态下，两极之间的平衡电极电势之差，是电池可以给出电压的极大值，电动势 E 可表示为

$$E = \varphi_{e,+} - \varphi_{e,-}$$

实际上，正、负极在电解液中不一定处于热力学平衡状态，即电池的两极在电解质溶液中所建立的电极电势通常并非平衡电极电势，因此电池的开路电压一般均小于它的电动势。

电池的开路电压取决于电池正负极材料的性质、电解质和温度条件等，而与电

池的几何结构和尺寸大小无关。例如，无论各型号锌锰电池的大小尺寸如何，其开路电压一般是一致的。

开路电压是实际测量出来的。测开路电压时，测量仪表内不应有电流通过，一般要用高内阻电压表来测量。

(2) 额定电压 电池的额定电压，也称公称电压或标称电压。它是指某电池开路电压的最低值（保证值），或者说是规定条件下电池工作的标准电压。用它可以简明区分电池的各个系列（体系），如不同系列电池的额定电压是锌锰电池为 1.5V、铅酸蓄电池为 2.0V、金属氢化物镍电池为 1.2V、锌银蓄电池为 1.5V。锌锰电池的额定电压为 1.5V，就是说保证它的开路电压不小于 1.5V。实际上，锌锰电池的开路电压总是大于 1.5V 的，具体的数值视正极二氧化锰（天然锰粉、电解锰粉）而异。

(3) 工作电压 工作电压是指电池接通负荷后，在放电过程中显示的电压，又称为负荷（负载）电压或放电电压。在电池放电初始阶段的电压称为初始电压。

电池在接通负荷后，由于欧姆电阻和过电势的存在，电池的工作电压低于开路电压，当然也必定低于电动势，有

$$V = E - IR_{\text{内}} = E - I(R_{\Omega} + R_f) \quad \text{或} \quad V = E - \eta_+ - \eta_- = \varphi_+ - \varphi_- - IR_{\Omega}$$

式中 η_+ —— 正极极化的过电势；

η_- —— 负极极化的过电势；

I —— 电池的工作电流；

R_{Ω} —— 极化内阻；

R_f —— 欧姆内阻；

φ_+ —— 电流流过时正极的电极电势或极化电势；

φ_- —— 电流流过时负极的电极电势或极化电势。

上式可以用图 1-2 所示曲线表示。

图 1-2 中，曲线 a 为电池电压随放电电流变化的关系曲线，曲线 b、c 分别为正、负极的极化曲线，直线 d 表示欧姆内阻造成的欧姆电阻压降随放电电流的变化关系。显然，随着放电电流的加大，电极的极化增加，欧姆电阻压降也增大，使电池的工作电压下降。

电池的放电电压随放电时间的平稳性代表了电压准确度的高低。当反应产物形成新相时，电压一般平稳。当电池在放电过程中只是

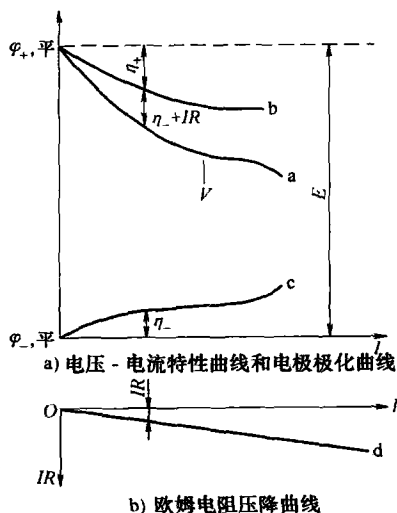


图 1-2 电池的电压-电流特性、电极极化曲线和欧姆电阻压降曲线^[1]

反应产物中某一组分连续变化时，则放电电压将连续变化。电压随放电时间变化的曲线，称为放电曲线。

如果活性物质能够以两种价态进行氧化或还原，则工作电压随时间的变化会出现两个电压平台，见锌银蓄电池小电流放电时的放电曲线。

电池工作电压的数值及平稳程度也取决于放电条件。高速率、低温条件下放电时，电池的工作电压将降低，平稳程度会下降。

电池的工作电压受放电制度影响，即放电方式[⊖]、放电电流、环境温度、终止电压等都会影响电池的工作电压。

电池的放电方式主要有恒流放电和恒阻放电两种。恒流放电是指在放电过程中保持放电电流为一定值，恒阻放电是指放电过程中保持负荷电阻为一定值。恒阻放电时，电池的工作电压和放电电流均随着放电时间的延长而下降。恒流放电时，其工作电压也随放电时间的延长而下降。电池的工作电压随放电时间的延长而下降主要是由于两个电极的极化造成的。图 1-3a 所示为恒流放电曲线，图 1-3b 所示为恒阻放电曲线。锌锰电池通常采用恒阻放电。

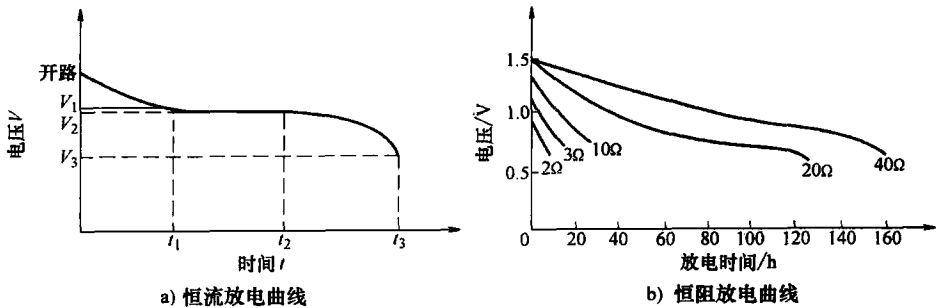


图 1-3 电池的放电曲线^[1]

此外，还有连续放电和间歇放电。连续放电是指在规定放电条件下，电池连续放电至终止电压。间歇放电是指在规定的放电条件下，电池放电间断进行，直到所规定的终止电压为止。

放电电流就是电池工作时的输出电流，通常用放电率表示。放电率是指放电时的速率，常用“时率”和“倍率”表示。时率是指以放电时间表示的放电速率，或者说是以一定的放电电流放完额定容量所需的小时数。例如，电池的额定容量为 20A · h，以 2A 的电流放电，时率为 20A · h/2A = 10h，称为电池以 10h 率放电。

倍率是指电池在规定时间内放出其额定容量时所输出的放电电流，数值上等于

⊖ 对于锌锰电池，由于二氧化锰电极具有特殊的恢复特性，所以它的间歇放电容量比连续放电容量高很多。而对于其他体系的电池，放电容量与放电方式的关系不大。

额定容量的倍数。例如，2倍率放电就是指放电电流是电池容量数值的2倍，若电池容量为 $3\text{A}\cdot\text{h}$ ，那么放电电流应为 6A ，换算成时率则是 $3\text{A}\cdot\text{h}/6\text{A}=0.5\text{h}$ 率。

电池的放电电流 (I)、容量 (C)、放电时间 (t) 的关系为

$$I = C/t$$

根据电池类型和结构设计的不同，有的电池适合小电流放电，有的电池适合大电流放电。

电池放电时，电压下降到不宜再继续放电时的最低工作电压称为终止电压。根据不同放电条件和对容量、寿命的要求，规定的终止电压数值略有不同。一般在低温或大电流放电时，终止电压可规定得低些，小电流放电时的终止电压可规定得高些。因为低温大电流放电时，电极的极化大，活性物质不能得到充分利用，电池电压下降较快。小电流放电时，电极极化小，活性物质能得到充分利用。例如镉镍蓄电池，1h率放电终止电压为 1.0V ，10h率放电终止电压为 1.10V 。表1-1列出几种常用电池放电时的终止电压。

表1-1 几种常用电池放电时的终止电压 (常温) (单位: V)

电池种类	10h率	5h率	1h率
镉镍电池	1.10	1.10	1.00
铅酸蓄电池	1.75	1.75	1.80
碱性锌锰电池	1.20	—	—
锌银蓄电池	1.20~1.30	1.20~1.30	0.90~1.00

放电温度对放电曲线的影响如图1-4所示。放电温度较高时，放电曲线变化比较平缓，温度越低曲线变化越大。这是因为温度越低，离子运动速度减慢，欧姆电阻值增大，温度过低时，电解液甚至会结冰而无法放电。同时，温度降低后电化学极化和浓差极化也将增大，所以放电曲线下降变化较快。

2. 电池的内阻

电池内阻是指电流通过电池内部时受阻使电池的电压降低，是电池的一个极为重要的参数。

电池内阻不是常数，在放电过程中是随时间不断变化的，这是因为活性物质的组成、电解液浓度和温度都在不断地改变。电池内阻包括欧姆内阻 (R_{Ω}) 和电极在电化学反应时所表现出的极化内阻 (R_f) 两部分，两者之和称为电池的全内阻 ($R_{内}$)，即

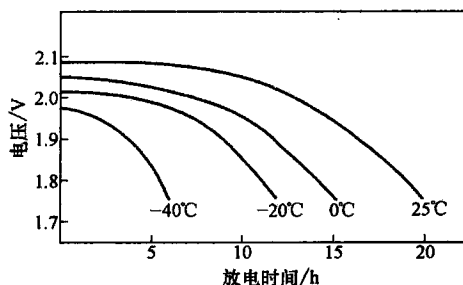


图1-4 铅酸蓄电池不同温度下的放电曲线^[2]

$$R_{\text{内}} = R_{\Omega} + R_f$$

(1) 欧姆内阻 欧姆内阻主要是由电极材料、电解液、隔膜的电阻及各部分零件的接触电阻组成的。它与电池的尺寸、结构、电极的成型方式（如铅酸蓄电池的涂膏式与管式电极，碱性蓄电池的有极盒式和烧结式电极）及装配的松紧度有关。欧姆电阻遵守欧姆定律。

需要指出的是，电池中的隔膜均为多孔且不具有电子导电性质的物质，仅当它浸入电解液后，才具有导电作用。这种导电作用，是靠微孔中电解质溶液中的离子传递实现的。因此，隔膜电阻实质上是隔膜有效微孔中的那部分电解质溶液所产生的电阻，故它应满足下式：

$$R_M = \rho_s J$$

式中 R_M ——被测隔膜电阻；

ρ_s ——电解质溶液的比电阻；

J ——表征隔膜微孔结构的因数。

隔膜电阻包含两项参数，一是电解质溶液的电阻率，它决定于溶液的组成和温度；二是隔膜微孔结构的因数，对于一种特定的隔膜， J 为定值。对同一种隔膜，在不同电解液中的电阻，主要是随着溶液的比电阻而变化；在同一种电解液中，不同的隔膜，其电阻的变化则反映了隔膜结构因数 J 的变化。影响 J 的因素包括隔膜的厚度、孔隙率、孔径、孔的弯曲程度等。

因此，隔膜电阻实际是表征隔膜的孔隙率、孔径和孔的弯曲程度对离子迁移产生的阻力，也就是电流通过隔膜时，微孔中电解液的电阻，在电池生产中对隔膜材料都有电阻方面的要求。

(2) 极化内阻 极化内阻 R_f 是指电池的正极与负极在电化学反应进行时，由于极化所引起的内阻。它是由于电化学极化和浓差极化所引起的电阻之和。极化内阻与活性物质的性质、电极的结构、电池的制造工艺有关，尤其是与电池的工作条件密切相关，放电电流和温度对其影响很大。在大电流密度下放电时，电化学极化和浓差极化均增加，甚至可能引起负极的钝化。所以，极化电阻并非是一个常数，而是随放电条件的改变而改变的。温度降低对电化学极化、离子的扩散均有不利影响，故在低温条件下，电池的全内阻会增加。

极化电阻随电流密度的增大而增大，但不是呈直线的关系，而是常随电流密度的对数增大。

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至几百倍，甚至更多。

3. 电池的容量和比容量

电池在一定放电条件下所能给出的电量称为电池的容量，以符号 C 表示。其

单位用 $A \cdot h$ 或 $mA \cdot h$ 表示。

电池的容量可分为理论容量、额定容量和实际容量。

(1) 理论容量 理论容量 (C_0) 是假设活性物质全部参加电池的成流反应所能提供的电量。它是依据活性物质的质量按照法拉第定律计算求得的。

法拉第定律指出：电极上参加反应的物质的质量与通过的电量成正比，即 1 mol 的活性物质参加电池的成流反应，所释放的电量为 $1F = 96500C = 26.8 A \cdot h$ 。因此，电极的理论容量 ($A \cdot h$) 计算公式如下：

$$C_0 = 26.8n \frac{m}{M}$$

式中 m ——电极上发生反应的活性物质的质量 (g)；

M ——反应物的摩尔质量 ($g \cdot \text{mol}^{-1}$)；

n ——成流反应时的得失电子数。

令
$$K = \frac{M}{26.8n}$$

则
$$C_0 = \frac{m}{K}$$

式中 K ——活性物质的电化当量 [$g/(A \cdot h)$]。

从上式可见，当电池的活性物质的质量确定之后，电池的理论容量与活性物质的电化当量有关。电化当量越小，理论容量就越大。

由此可见，分子量越小、电极反应中化合价变化越大的活性物质具有较小的电化当量，即产生相同电量所需要的这类活性物质越少。

(2) 额定容量 额定容量 ($C_{\text{额}}$) 也叫标称容量，是指设计和制造电池时，按国家或有关部门颁布的标准，保证电池在一定的放电条件下，应该放出的最低限度的电量。

(3) 实际容量 实际容量 (C) 是指在一定的放电条件下，电池实际放出的电量。它等于放电电流与放电时间的乘积，实际容量的计算方法如下：

恒电流放电时

$$C = IT$$

恒电阻放电时

$$C = \int_0^t Idt = \frac{1}{R} \int_0^t Vdt$$

上式的近似计算公式为

$$C = \frac{1}{R} V_{\text{平}} t$$

式中 I ——放电电流；

R ——放电电阻；

t ——放电至终止电压时的时间；

$V_{\text{平}}$ ——电池的平均放电电压，即电池放电刚开始的初始工作电压与终止电压的平均值。严格地讲， $V_{\text{平}}$ 应该是电池在整个放电过程中放电电压的平均值。

电池的实际容量总是低于理论容量。由于内阻的存在，以及其他各种原因，活性物质不可能完全被利用，即活性物质的利用率总是小于1的，活性物质的利用率定义为

$$\eta = \frac{m_1}{m} \times 100\% \quad \text{或} \quad \eta = \frac{C}{C_0} \times 100\%$$

式中 m ——活性物质的实际质量；

m_1 ——放出实际容量时所消耗的活性物质的质量。

应强调指出的是，一个电池的容量就是其正极（或负极）的容量，而不是正极容量与负极容量之和。这是因为电池在工作时，通过正极和负极的电量总是相等的。但在电池的实际设计和制造中，正、负极的容量一般是不相等的，电池的容量是由其中容量较小的电极来限制的。实际电池中，多为正极容量限制整个电池的容量，而负极容量过剩。

影响电池实际容量的因素很多。归纳起来主要是两大方面：一是活性物质的数量，二是活性物质的利用率。通常，电池中活性物质的数量越多，电池放出的容量越大，但它们并不是严格地成正比关系的。电池中活性物质数量越多，电池的总质量和体积也就越大，所以就同一类电池而言，大电池放出的容量要比小电池的多。在一种电池被设计制造出来以后，电池中活性物质的质量就确定了，理论容量也就确定了，而实际上能放出多少容量，则主要取决于活性物质的利用率。

影响活性物质利用率的因素主要有以下几个方面：

1) 活性物质的活性。活性物质的活性是指它参加电化学反应的能力。活性物质的活性大小与晶型结构、制造方法、杂质含量及表面状态有密切关系，活性高，利用率也就高，容量也就大。

2) 电极和电池的结构。电极的结构取决于电极的成型方法，极板的孔径、孔隙率、厚度，以及极板的真实表面积等。

在活性物质相同的情况下，极板越薄，活性物质的利用率越高。电极的孔径、孔隙率大小都会影响电池的容量。电极的孔径大、孔隙率高，有利于电解液的扩散。同时电极的真实表面积增大，对于同样的放电电流，则它的电流密度大大减小，可以减轻电化极化，有利于活性物质利用率的提高。但孔径过大、孔隙率过高，极板的强度就会降低，同时电子导电的电阻增大，对活性物质利用率的提高不利。因此，极板的孔径和孔隙率要适当，才能实现较高的利用率。正负极之间在不会引起短路的条件下，极板间距要小，离子运动的路程越短，越有利于电解液的扩

散。

电池的外形结构不同，如圆筒形、方形、纽扣形，其活性物质的利用率也不同。

3) 电解液的数量、浓度和纯度。如果电解液参加电池反应，则可视其为活性物质。若电解液数量不足，正负极活性物质就不能充分利用。对于不参加电池反应的电解液，只要它的数量能保证离子导电就行了。任何一种电解液，都存在一个最佳浓度，在此浓度下，导电能力最强。电极在此浓度下的腐蚀和钝化也要考虑，若腐蚀严重，会造成活性物质浪费，利用率下降。另外，电解液中的杂质，特别是有害杂质，同样也会使活性物质利用率下降。

4) 电池的制造工艺。活性物质的种类与组成、添加剂的应用都会影响活性物质的利用率，生产过程中的工艺参数变化也会影响活性物质利用率。

5) 放电制度。即放电电流、环境温度、终止电压等，这些都会影响活性物质利用率。

放电电流越大，一般来说，电池能放出的容量越小。因为放电电流大，表示电极反应速度快，电化学极化和浓差极化越严重，阻碍了反应深度，使活性物质不能充分利用。另外，放电电流越大，欧姆电阻压降也越大，特别是放电的反应产物是固态时，可能将电极表面覆盖，阻碍了离子的扩散，影响到电极内部活性物质的反应，使利用率下降，容量降低。

放电温度升高，一方面使电极的反应速度加快；另一方面使溶液的粘度降低，离子的运动速度加快，使电解液的导电能力提高，有利于活性物质的反应。放电温度升高，放电产物的过饱和度降低，可以防止生成致密的放电产物层，有利于活性物质的充分反应，提高了活性物质的利用率。放电温度升高还可能防止或推迟某些电极的钝化（特别是片状负极）。

另外，放电终止电压对容量的影响：一般是终止电压越高，放出的容量越小；反之，终止电压越低，放出的容量越大。

为了比较不同系列的电池，常用比容量的概念。比容量是指单位质量或单位体积的电池所能提供的电量，相应地称为质量比容量 ($A \cdot h/kg$) 或体积比容量 ($A \cdot h/L$)。

$$C'_m = \frac{C_s}{G}$$

$$C'_v = \frac{C_s}{V}$$

4. 电池的能量和比能量

电池的能量是指电池在一定放电制度下，电池所能输出的电能，通常用 $W \cdot h$ 表示。电池的能量可分为理论能量和实际能量。

(1) 理论能量 假设电池在放电过程中始终处于平衡状态，其放电电压保持

电动势 (E) 的数值, 而且活性物质的利用率为 100%, 即放电容量为理论容量 C_0 , 则在此条件下, 电池所输出的能量为理论能量 W_0 , 即

$$W_0 = C_0 E$$

即可逆电池在恒温恒压下所做的最大非体积功, 有

$$W_0 = -\Delta G = nFE$$

(2) 实际能量 实际能量是电池放电时实际输出的能量。它在数值上等于电池实际容量 C 与电池平均工作电压的乘积, 即

$$W = CV_{\text{平}}$$

由于活性物质不可能完全利用, 电池的工作电压总是小于电动势, 所以电池的实际能量总是小于理论能量。

(3) 比能量 比能量是指单位质量或单位体积的电池所能输出的能量, 相应地称为质量比能量或体积比能量, 也称能量密度, 常用 $W \cdot \text{h/kg}$ 或 $W \cdot \text{h/L}$ 表示。常用比能量来比较不同的电池系列, 比能量也分为理论比能量 (W'_0) 和实际比能量 (W')。

理论比能量是指 1kg 电池反应物质完全放电时理论上所能输出的能量。根据正、负极活性物质的理论质量比容量和电池的电动势, 电池的理论质量比能量就可以直接计算出来。

设正、负极活性物质的电化当量分别为 K_+ 、 K_- (单位为 $\text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$), 电池的电动势为 E , 则电池的理论质量比能量 ($W \cdot \text{h/kg}$) 为

$$W'_0 = \frac{1000}{K_+ + K_-} E$$

如果电解质参加电池的成流反应, 那么还需要加上电解质的理论用量。

以铅酸蓄电池为例, 电池反应为



已知 $K_{\text{Pb}} = 3.866 \text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$, $K_{\text{PbO}_2} = 4.463 \text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$, $K_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 3.656 \text{g}/(\text{A} \cdot \text{h})$, $E = 2.044 \text{V}$, 所以其理论质量比能量

$$W'_0 = \left(\frac{1000}{3.866 + 4.463 + 3.656} \times 2.044 \right) W \cdot \text{h/kg} \approx 170.5 W \cdot \text{h/kg}$$

实际比能量是 1kg 电池反应物质所能输出的实际能量, 可根据电池实际输出的能量和电池质量 (或体积) 之比求得, 即

$$W' = \frac{CV_{\text{平}}}{G} \quad \text{或} \quad W' = \frac{CV_{\text{平}}}{V}$$

式中 G ——电池的质量 (kg);

V ——电池的体积 (L)。

由于各种因素的影响, 电池的实际比能量远小于理论比能量。实际比能量与理

论比能量的关系可表示如下:

$$W' = W_0' K_E K_R K_m$$

式中 K_E ——电压效率;

K_R ——反应效率;

K_m ——质量效率。

电压效率是指电池的工作电压 V_{\mp} 与电池电动势 E 的比值 ($K_E = V_{\mp}/E$)。电池放电时, 由于存在电化学极化、浓差极化和欧姆电阻压降, 使电池的工作电压小于电动势, 因此 K_E 的值总是小于 1。

反应效率即活性物质利用率 ($K_R = C/C_0$)。如前面所述, 活性物质不可能百分之百地被利用, K_R 也是一个小于 1 的值。

电池中除了活性物质 (质量为 m_0), 必然要包含一些不参加成流反应但又是必要的物质 (质量为 m_s)。这些物质主要包括过剩的活性物质、电解质溶液、电极添加剂和电池的外壳、电极板栅、支撑骨架等。因此质量效率 $K_m = m_0/(m_0 + m_s) = m_0/G$, 也是小于 1 的。

比能量是电池性能的一个重要的综合指标, 反映了电池的质量水平, 也表明生产厂商的技术和管理水平。提高电池的比能量, 始终是电池工作者的努力目标。尽管许多电池体系的理论比能量很高, 但电池的实际比能量却远小于理论比能量。较好的电池其实际比能量可以达到理论值的 1/3 ~ 1/5, 这个数值可以作为设计高能量电池的依据。表 1-2 列出了常见电池的比能量的数据。

表 1-2 常见电池的实际比能量与理论比能量

电池体系	实际比能量 $W'/(W \cdot h/kg)$	理论比能量 $W_0'/(W \cdot h/kg)$	W'/W_0'
铅酸蓄电池	10 ~ 50	170.4	0.06 ~ 0.29
镉镍蓄电池	15 ~ 40	214.3	0.07 ~ 0.19
铁镍蓄电池	10 ~ 25	272.5	0.04 ~ 0.09
锌银蓄电池	60 ~ 160	487.5	0.12 ~ 0.33
锌锰干电池	10 ~ 15	251.3	0.04 ~ 0.06
碱性锌锰干电池	30 ~ 100	274.0	0.11 ~ 0.36
锌空气电池	100 ~ 250	1350	0.07 ~ 0.19

5. 电池的功率与比功率

电池的功率是指, 电池在一定放电制度下, 单位时间内电池输出的能量, 单位为瓦 (W) 或千瓦 (kW)。单位质量或单位体积电池输出的功率称为比功率, 单位为 W/kg 或 W/L。

比功率也是电池的重要性能参数之一。比功率的大小, 表征电池所能承受的工

作电流的大小，一个电池比功率大，表示它可以承受大电流放电。例如，锌银蓄电池在中等电流密度下放电时，比功率可达 100W/kg 以上，说明这种电池的内阻小、快速放电性能好；而锌锰电池在小电流密度下工作时，比功率只能达到 10W/kg ，说明电池的内阻大、快速放电性能差。与电池的能量相类似，功率有理论功率和实际功率之分。

电池的理论功率可以表示为

$$P_0 = \frac{W_0}{t} = \frac{C_0 E}{t} = \frac{ItE}{t} = IE$$

式中 t ——放电时间；

C_0 ——电池的理论容量；

I ——恒定的放电电流。

此时电池的实际功率应为

$$P = IV = I(E - IR_{\text{内}}) = IE - I^2 R_{\text{内}} \quad (1-1)$$

式中， $I^2 R_{\text{内}}$ 是消耗于电池全内阻上的功率，这部分功率对负荷是无用的。

将式 (1-1) 对 I 微分，并令其微商等于零，可求出电池输出最大功率的条件

$$\frac{dP}{dI} = E - 2IR_{\text{内}} = 0$$

因为

$$E = I(R_{\text{内}} + R_{\text{外}})$$

即

$$IR_{\text{外}} + IR_{\text{内}} - 2IR_{\text{内}} = 0$$

由此得到

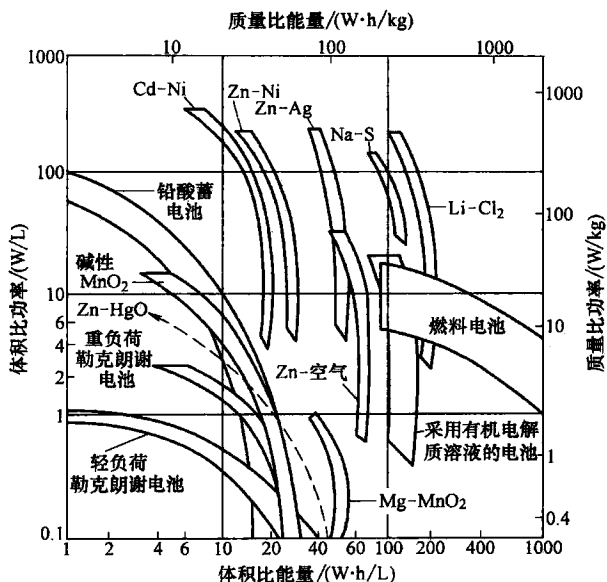
$$R_{\text{内}} = R_{\text{外}}$$

而且 $\frac{d^2 P}{dI^2} < 0$ ，所以 $R_{\text{内}} = R_{\text{外}}$ 是电池功率达到最大的必要条件。也就是说，当负荷电阻等于电池的内阻时，电池输出功率为最大。

放电制度对电池输出功率有显著影响。当以高倍率放电时，电池的比功率增大，但由于电池的极化增大，电池的电压下降很快，因此比能量降低；反之，当电池在低倍率放电时，电池的比功率降低而比能量却增大。图 1-5 给出了各种电池系列的比功率与比能量的关系。从图中可以看出，对于锌银蓄电池、钠硫电池、锂氯电池，当其比功率增大时，其比能量下降很少，说明这些电池适合于大电流工作。碱性锌锰电池是在重负荷下性能最好的一种干电池。而在低放电电流时，锌汞干电池的性能较好。随其比功率的增加，锌汞干电池和锌锰电池比能量下降较快，说明这些电池只适用于低倍率工作。

6. 电池的贮存性能和循环寿命

贮存性能也是电池性能的一个重要指标，而循环寿命则是二次电池的重要特性之一。

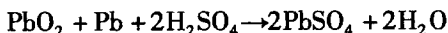
图 1-5 各种电池系列的比功率与比能量的关系^[1]

(1) 电池的贮存性能 电池的贮存性能对一次电池来说特别重要，它是指在一定条件（如温度、湿度等）下，电池开路贮存时容量下降率的大小。容量下降率小，则电池的贮存性能好。电池在贮存过程中，容量的下降主要是由于电极的自放电引起的。

1) 负极的自放电（腐蚀）。自放电通常主要在负极，因为负极的活性物质多为活泼金属。在水溶液中，它们的标准电极电势通常比氢电极低（负），在热力学上是不稳定的；特别是当有正电性的金属杂质存在时，这些杂质和负极活性物质形成腐蚀微电池，使负极金属发生溶解，并析出氢气，从而降低容量。如果电解液中含有杂质，这些杂质又能够被负极金属置换出来沉积在负极表面上，由于 H_2 在这些杂质上的过电势较低，则会加速负极的腐蚀。

2) 正极的自放电。在正极上，也会有各种副反应发生，消耗了正极活性物质，而使电池的容量下降。

①逆歧化反应。例如，铅酸蓄电池正极上 PbO_2 和板栅 Pb 的反应，即



这个反应消耗了一部分活性物质 PbO_2 。

②杂质在正极上氧化。对于溶液中及从电池部件上溶解下来的杂质，如果它们的氧化还原标准电极电势在正极与负极的标准电极电势之间，既会被正极氧化，又会在负极上还原，引起自放电，从而消耗了正、负极活性物质。