

电子技术培训教材

# 化学电源 (上册)

电子元器件专业技术培训教材编写组



电子工业出版社

## 内 容 简 介

本书为化学电源专业工人培训教材之一。主要由化学电源基础和锌锰干电池两部分组成。化学电源基础部分介绍了电解质溶液、电极/界面的性质、电极电势、气体电极、金属腐蚀，以及化学电源的组成、工作原理、性能及测量、充电与放电方法等；锌锰干电池部分系统地阐述了锌锰电池的制造工艺，从材料的性质和作用、电池的结构和反应机理、零部件及成品的制造工艺等，均做了原理性叙述。

本书也可作为化学电源专业管理干部、技术人员参考，也适合中专和技校作参考教材。

## 化学电源

(上册)

电子元器件专业技术培训教材编写组

责任编辑 焦桐顺

\*

电子工业出版社出版 (北京市万寿路)

中国科学技术情报研究所印刷厂印刷

\*

开本：787×1092毫米1/32 印张：9.375 字数：209千字

1986年1月第1版 1986年1月第1次印刷

印数：1—5000册 定价：1.80元

统一书号：15290·43

## 出版说明

为了更好地落实中共中央、国务院《关于加强职工教育工作的决定》，提高电子工业职工技术素质，按照电子工业部的统一分工，参照部颁《电子工业元器件、机电组件、电表专业工人初级技术理论教学计划、教学大纲》并考虑到企业管理现代化对管理干部的要求，由电子工业部元器件工业管理局组织有关单位编写了《磁学知识》、《铁氧体工艺》、《永磁合金工艺》、《磁性材料及器件测量》、《实用电子陶瓷》（上、下册）、《电阻器与电位器》、《微电机原理及工艺》（上、下册）、《电声器件》、《电子敏感元件》、《继电器技术基础》、《接插件工艺学》、《电容器》、《压电石英晶体及元器件》、《化学电源》（上、下册）和《物理电源》共十八册专业技术培训统编教材。这套教材可作为电子工业工人的技术培训和干部的业务进修用书，也可作为技工学校、职业高中的教材和中等专业学校的参考书。

这套教材由董元昌、王乃增、陈兴信、刘联宝、杨臣华、张熙、池玉清、展发祥、张志远、丁光未、焦桐顺、王志昌等同志组成编委会，负责组稿和技术协调。董元昌同志任主任，王乃增、张志远、丁光未同志任副主任。在编写过程中，我们力求在内容上适合电子工业职工技术培训的需要，文字叙述上简明扼要，通俗易懂。但由于电子元器件和机电组件门类杂，专业多，涉及科学技术知识十分广泛，加之时间仓促，书中难免有不足之处，恳切希望广大读者提出宝贵意见。

《化学电源》由毕道治同志担任主编，主要编写人员有陈延禧、杨威、戴克兴、薛世义、赵宗裕、李蓓蓓、冯熙康、李登彩等同志，参编人员有陈厚循、黄世炳、徐惠民、李良忠、白健吾、俞丽春、方学陞等同志；参加审阅的有何昂、毕道治、王薰芳、张惠元、张植勤、孟宪臣、周润明、陶家葆、宋海德、李明惠、李梦炜同志。

在编写过程中得到了电子工业部第十八研究所、七五五厂、七五二厂、七五六厂、七〇三厂、天津大学、安阳电池厂等单位的大力支持和帮助，在此表示感谢。

电子工业部元器件工业管理局  
技术培训教材编委会

一九八四年三月

# 目 录

## 第一篇 化学电源基础知识

|                      |    |
|----------------------|----|
| 第一章 什么是电化学.....      | 1  |
| 第一节 电化学的研究对象 .....   | 1  |
| 第二节 电化学装置 .....      | 3  |
| 第三节 法拉第定律 .....      | 5  |
| 习题 .....             | 9  |
| 第二章 电解质.....         | 11 |
| 第一节 化学电源中的电解质 .....  | 11 |
| 第二节 电解液的导电性质 .....   | 15 |
| 第三节 电解液的活度 .....     | 19 |
| 第四节 电解液的其它理化性质 ..... | 22 |
| 习题 .....             | 24 |
| 第三章 电动势和电极电位.....    | 26 |
| 第一节 电动势 .....        | 26 |
| 第二节 电极电位 .....       | 30 |
| 第三节 参比电极 .....       | 40 |
| 习题 .....             | 44 |
| 第四章 电极反应的速度与极化.....  | 45 |
| 第一节 电极反应的速度 .....    | 45 |
| 第二节 电化学极化 .....      | 49 |
| 第三节 浓差极化 .....       | 52 |

|                           |     |
|---------------------------|-----|
| 习题 .....                  | 56  |
| 第五章 化学电源中的几种重要电极过程 .....  | 58  |
| 第一节 氢电极过程 .....           | 58  |
| 第二节 氧电极过程 .....           | 61  |
| 第三节 金属的阴极过程 .....         | 65  |
| 第四节 金属的阳极过程 .....         | 70  |
| 习题 .....                  | 78  |
| 第六章 化学电源的基本知识 .....       | 79  |
| 第一节 化学电源的特点、应用及发展概况 ..... | 79  |
| 第二节 化学电源的工作原理及组成 .....    | 81  |
| 第三节 化学电源的实用电极 .....       | 84  |
| 第四节 化学电源的分类 .....         | 89  |
| 第五节 化学电源的性能 .....         | 91  |
| 习题 .....                  | 100 |

## 第二篇 锌-锰电池

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 第一章 概述 .....          | 103 |
| 第二章 锌-锰电池的结构和型号 ..... | 106 |
| 第一节 锌-锰电池的结构 .....    | 106 |
| 第二节 锌-锰电池的型号 .....    | 107 |
| 习题 .....              | 110 |
| 第三章 锌-锰电池的工作原理 .....  | 112 |
| 第一节 锌-锰电池的反应 .....    | 112 |
| 第二节 二氧化锰电极 .....      | 114 |
| 第三节 锌电极 .....         | 124 |
| 习题 .....              | 140 |
| 第四章 锌-锰电池的电解液 .....   | 141 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 第一节 氯化锌、氯化铵、水系电解液的性质 .....  | 141 |
| 第二节 电解液中氯化锌浓度对放电性能的影响 ..... | 152 |
| 第三节 低温电解液 .....             | 156 |
| 习题 .....                    | 159 |
| 第五章 锌-锰电池的主要材料 .....        | 160 |
| 第一节 二氧化锰 .....              | 160 |
| 第二节 锌 .....                 | 167 |
| 第三节 导电材料 .....              | 169 |
| 第四节 氯化铵和氯化锌 .....           | 171 |
| 第五节 糊料 .....                | 178 |
| 第六节 缓蚀剂 .....               | 186 |
| 习题 .....                    | 190 |
| 第六章 锌-锰电池的主要性能 .....        | 192 |
| 第一节 电池的电压 .....             | 193 |
| 第一节 电池的欧姆内阻 .....           | 197 |
| 第三节 电池容量及其影响因素 .....        | 198 |
| 第四节 电池比能量和比功率 .....         | 202 |
| 第五节 贮存性能及其影响因素 .....        | 203 |
| 第六节 几种常见不良现象的分析 .....       | 204 |
| 第七节 组合电池的串并联性能 .....        | 208 |
| 习题 .....                    | 212 |
| 第七章 筒形电池制造工艺原理 .....        | 213 |
| 第一节 零部件的制造工艺 .....          | 214 |
| 第二节 电池的制造 .....             | 227 |
| 习题 .....                    | 249 |
| 第八章 迭层电池制造工艺原理 .....        | 251 |
| 第一节 零部件的制造工艺 .....          | 252 |

|                       |     |
|-----------------------|-----|
| 第二节 迭层电池的制造工艺 .....   | 263 |
| 习题 .....              | 268 |
| 第九章 改进的锌-锰电池 .....    | 270 |
| 第一节 氯化锌型锌-锰电池简介 ..... | 270 |
| 第二节 碱性锌-锰电池简介 .....   | 277 |
| 习题 .....              | 289 |

# 第一篇 化学电源 基础知识

## 第一章 什么是电化学

### 第一节 电化学的研究对象

如果从1799年世界上第一个电化学装置——伏打电堆的问世算起，电化学就有近二百年的历史了。化学电源是把化学能直接转变为电能，而电解、电镀则是利用外部输入的电能产生化学变化，它们都利用了化学能和电能相互转化的规律。长期以来习惯于将研究化学能和电能相互转化规律的学科称为电化学。

上述定义并不能全面概括电化学的研究对象，也未能深刻揭示电化学现象的本质。例如大多数金属腐蚀，无论是从腐蚀过程的原理还是对防腐方法而言，都属于电化学。但按以上定义，由于腐蚀过程既不需要输入电能，也不产生电能，因此金属腐蚀不能属于电化学现象。

随着生产实践、科学研究经验的积累和认识的深入，人们注意到，不论是化学电源或者是电解池、电镀槽，都是由两个电极和电解质构成的，电极往往是第一类导体（电子导体），电解质则是第二类导体（离子导体），二者性质不同，如表1-1-1所示

表 1 1 1 两类导体的比较

| 导 体     |           | 第一类导体         | 第二类导体             |
|---------|-----------|---------------|-------------------|
| 电 荷 载 体 |           | 电 子           | 离 子               |
| 导 电 能 力 | 电 导 率     | 高             | 较 低               |
|         | 导 电 方 式   | 可单独导电         | 不能单独组成导电回路        |
|         | 温 度 的 影 响 | 温度升高, 电导率下降   | 温度升高, 电导率升高       |
| 电 流 效 应 | 热效应       | 有             | 有                 |
|         | 化学 反 应    | 无             | 有                 |
| 所包括的物质  |           | 金属、石墨、某些金属氧化物 | 电解质溶液、固体电解质、熔融电解质 |

每一个自发电池或电解池都有两个第一类导体与第二类导体的界面。

对于电解池、电镀槽及充电的电池, 接通外电源后, 电流的方向是由电源正极流向电解池正极 (如图 1-1-1 所示), 经电解质溶液到电解池负极, 最后到电源负极。电子流的方向则相反, 是从电源的负极到电解池的负极; 经电解质溶液到电解池正极, 再到电源的正极。整个电流的通路可分为三段: 第一段是第一类导体, 由电子导电; 第二段是第二类导体, 只能是离子导电; 第三段又是第一类导体, 电子导电。整个传送电荷的过程, 必须

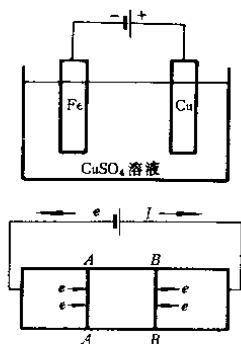


图 1-1-1 电流通过两类导体的界面

是“接力赛”，即电子在电极反应界面的传递。有两个电极反应界面，一是负极与溶液的界面（A-A），另一个是正极与溶液的界面（B-B）。当电子传送到A-A面上时，由于溶液中不存在自由电子，必然要发生一个得到（消耗）电子的过程，即还原反应，否则电子没有去处。在另一个界面B-B面上，由于外电路要不断取走电子，因此将发生一个失去（提供）电子的过程，即氧化反应，否则电子没有来源。事实也正是如此，如图1-1-1所示，在A-A面上发生 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ 的还原过程，即 $\text{Cu}^{2+}$ 得到电子不断从溶液中析出，使铁上镀了一层铜。而在B-B面上发生 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$ 的氧化过程，即Cu失去电子变成 $\text{Cu}^{2+}$ 使金属铜不断溶解到溶液中去。

对于自发电池，情况则相反。两类导体的一个界面能自发进行氧化反应——给出电子，另一个界面上能自发进行还原反应——吸收电子；在外线路用导线接通两个电极，则可能产生电流，成为化学电源。无论前一类或后一类过程，都是在两类导体的界面上发生了有电子得失的化学反应，都叫电化学反应，这也就是电化学的研究对象。

由此可见，电化学的研究对象主要是具有两类导体的界面及在此界面上发生的有电子得失的反应，二者缺一不可。在溶液中进行的氧化还原反应不是电化学反应，因为它不发生在两类导体的界面上。

## 第二节 电化学装置

### 一、电化学装置的分类

电化学装置可分为两大类：

### (一) 自发电池

在这类装置中自发地发生电化学反应，将化学能转变为电能。如将它的两个电极与外电路负载接通后，能自发地产生电流通过外电路做功。各种化学电源都属于自发电池。

### (二) 电解池

将两电极与直流电源接通后，强迫电流通过电解池从而引起电化学反应的装置。从能量上讲，这类装置是把电能转变为化学能。各种工业电解槽、电镀槽均属这类装置。

## 二、电极

每一个电化学装置都由两个电极和电解质构成。电极的作用有以下两个：

(1) 起电子导电作用，是反应物在电化学反应中产生或取走电子的通道。

(2) 充当电化学反应的地点（即反应界面）。

有时也把电极和电解液这个整体叫电极，或叫电极体系，或称为半电池（如 $\text{Zn}/\text{KOH}$ ），这是因为电极的行为离不开它所在的介质。同一种金属在不同电解液中，构成性质不同的电极体系。

电极一般可按两种方法区分：

#### (一) 按电位高低

(1) 正极——电位较高的一极叫正极；

(2) 负极——电位较低的一极叫负极。

#### (二) 按电极上进行的反应

(1) 阳极——进行氧化反应的电极；

(2) 阴极——进行还原反应的电极。

在电解或电镀中正极就是阳极，负极就是阴极，很容易

记忆。在化学电源中则不然，由于电池放电时是自发电池，而在充电时却是电解池，放电极上进行的反应将改变，即阳、阴极将改变。但电极的电位高低关系并不改变，即正、负极不变，如表 1-1-2 所示。

表 1-1-2 蓄电池在充放电时极性的变化

| 电 极 | 放电时（作为自发电池）极性 | 充电时（作为电解池）的极性 |
|-----|---------------|---------------|
| 负 极 | 阳极（进行氧化反应）    | 阴极（进行还原反应）    |
| 正 极 | 阴极（进行还原反应）    | 阳极（进行氧化反应）    |

因此，在化学电源中为了避免混淆，最好使用正、负极的名称，而不宜用阴、阳极的名称。通常可以用如下的方式表示自发电池：负极写在左边，中间写电解质，右边写正极。例如锌-二氧化锰电池可表示为  $\text{Zn} \mid \text{NH}_4\text{Cl} \mid \text{ZnCl}_2 \mid \text{MnO}_2$ ，中间两根竖线“ $\mid$ ”表示电极与电解质的界面。

### 第三节 法拉第定律

#### 一、法拉第定律

在电化学反应中，既有电子得失，又有物质生成或变化，所以反应中涉及电量和物质的数量。1834年，英国科学家法拉第提出了电量与物质质量之间的关系，称为法拉第定律。这一定律指出，通过电极的电量与电极上参加反应的物质质量（生成的或消耗的）成正比，即

$$G = KQ$$

式中  $G$ ——电极上反应的物质质量；

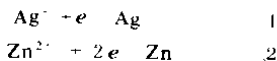
$Q$ ——通过电极的电量；

K——比例常数。

在电化学中法拉第定律还有一种更为简洁而深刻的表达方式，即每1法拉第电量通过电极|溶液界面时，将析出1克当量的物质，或每克当量物质参加电化学反应时，将产生（或需要）1法拉第电量。

法拉第是一种电量单位，它等于1摩尔电子的电量。摩尔是物质数量的单位，1摩尔物质的微粒数目是一个定值，其值为 $6.023 \times 10^{23}$ ，称为阿佛加德罗常数，用符号 $N_0$ 表示。所以1摩尔Ag原子，就是 $N_0$ 个Ag原子。1摩尔 $Zn^{2+}$ 就是 $N_0$ 个Zn离子。1摩尔电子就是 $N_0$ 个电子，由于每个电子的电量是 $1.602 \times 10^{-19}$ 库仑，所以 $N_0$ 个电子的电量就是 $N_0e = 6.023 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} \approx 96500$ （库仑）。我们把 $N_0e = 96500$ 库仑定义为一个新的电量单位，称为法拉第（符号为F）。1法拉第=26.8安时。

电极上通过1法拉第电量时，为什么能生成1克当量物质呢？让我们分析以下两个反应：



对于反应①，显然每给予电极1个电子，将生成1个银原子，即给予电极1摩尔电子，则将生成1摩尔银。对于一价的银原子，1摩尔就是1个当量。

同理，对于反应②，每给予电极两个电子，将生成一个锌原子，每给予电极1摩尔电子，则生成1/2摩尔锌原子。对于两价的锌原子，1/2摩尔就是1个当量。

这样我们就推导出下述关系：即给予电极 $N_0$ 个电子（1法拉第电量）就可生成1/Z摩尔物质，Z是物质的价态，1/Z摩尔即1个当量。因此，电极上通过1法拉第电量可析

出 1 克当量物质。

运用法拉第定律时，要注意正确计算物质的当量数值。对于单质元素，它的当量等于其原子量除以原子价。例如银，其原子量为 107.8，原子价为 1，银的当量是 107.8，1 克当量

银就是 107.8 克，0.5 克当量银为  $\frac{1}{2} \times 107.8 = 53.9$  (克)

银。两克当量银则是  $2 \times 107.8 = 215.6$  (克) 银。因此，当电极上通过 1 法拉第电量 (96500 库仑) 时，将生成 107.8 克银。反之，107.8 克银原子生成银离子时，可放出  $N$  个电子，即产生 1 法拉第电量。

法拉第定律是自然界中最严格的定律之一，它不受温度、压力、溶液组成、电极材料、电池结构等各种因素的影响，只需电极为纯电子导体，溶液是纯离子导体即可。

## 二、电化当量

直接用法拉第定律来计算电量和物质质量的关系不太方便，因为电量单位一般不用法拉第而用库仑或安时，物质质量的单位也不用克当量而用克、千克。因为  $G = KQ$ ，所以比例常数  $K = \frac{G}{Q}$ 。其物理意义为：当电极上通过单位电量时析出的物质重量称为电化当量。电化当量的单位是克/库仑、千克/库仑、千克/安分、千克/安时等。取不同的单位时， $K$  的数值也发生相应的变化，我们在根据手册上的  $K$  值进行计算时，要注意单位换算。表 1-1-3 给出了常见元素的电化当量。

对于电解、电镀，物质的电化当量越大，同样多的电量所得到的物质越多。对于化学电源则相反，希望电极材料的电化当量小，同样多的物质就可以产生更多的电量。

表1 -1 -3 常见元素的电化当量

| 元 素             | 原 子 量     | 价 态 | 电化当量<br>(克/安时) |
|-----------------|-----------|-----|----------------|
| Al              | 27.0      | 3   | 0.335          |
| Ag              | 107.9     | 1   | 4.026          |
| Ca              | 112.41    | 2   | 2.097          |
| Ca              | 40.0      | 2   | 0.746          |
| Cr              | 52.0      | 3   | 0.647          |
| Co              | 58.9      | 2   | 1.099          |
| Cu              | 63.54     | 2   | 1.185          |
| Fe              | 55.84     | 2   | 1.042          |
| Hg              | 200.5     | 1   | 7.481          |
| K               | 39.1      | 1   | 1.459          |
| Li              | 6.94      | 1   | 0.259          |
| Mg              | 24.3      | 2   | 0.453          |
| Mn              | 54.9      | 4   | 0.512          |
| Na              | 23.0      | 1   | 0.858          |
| Ni              | 58.7      | 2   | 1.095          |
| Pt              | 195       | 2   | 3.638          |
| Pb              | 207.2     | 2   | 3.866          |
| Sn              | 118.6     | 2   | 2.213          |
| Sb              | 121.7     | 3   | 1.514          |
| Ti              | 47.9      | 4   | 0.447          |
| Cl <sub>2</sub> | 35.45 × 2 | 2   | 1.323          |
| O <sub>2</sub>  | 16 × 2    | 4   | 0.299          |
| H <sub>2</sub>  | 1 × 2     | 2   | 0.037          |

### 三、电流效率

前面已经提到,法拉第定律是自然界最严格的定律之一,不受各种因素的影响。但在科研和生产实践中却常常发现,电极反应的电量和生成的物质质量不符合法拉第定律,即  $G$  不等于  $KQ$ , 原因是在电极上发生的副反应消耗了电量。所谓副反应,就是我们不需要的反应,它与我们需要的反应是同时进行的。为了反映这一偏产,提出了电流效率这一概念:

$$\eta = \frac{G_x}{G_n}$$

式中  $G_x$ ——当电极上通过一定电量,电极上实际所得的物质质量;

$G_n$ ——当电极上通过一定电量,按法拉第定律计算应得的物质质量。

在化学电源中,常用活性物质利用率这一概念:

$$\eta_{\text{活}} = \frac{m_0}{m} \times 100\%$$

式中  $m_0$ ——为产生一定电量按法拉第定律计算所需的物质质量;

$m$ ——产生同一电量,实际所需的物质质量。