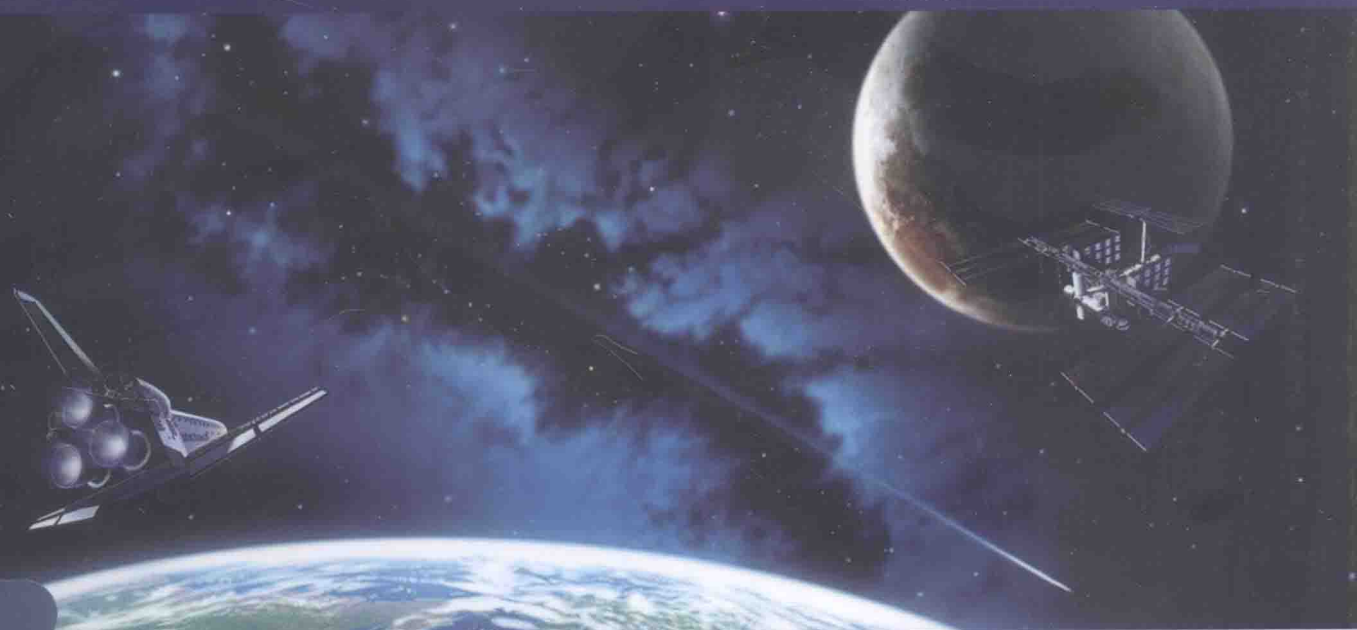




航天电源技术系列

化学电源技术

HUAXUE DIANYUAN JISHU



上海空间电源研究所 编著



科学出版社

航天电源技术系列

化学电源技术

上海空间电源研究所 编著

科学出版社
北京

内 容 简 介

本书密切结合当前航天器电源分系统中化学电源研究、设计、制造和应用,对化学电源的理论、技术、制造和测试做了较为详尽的论述。

全书共 10 章,内容包括:化学电源基础知识、锌锰干电池、铅酸蓄电池、锌银电池、镉镍电池、氢镍蓄电池、锂电池、锂离子蓄电池、热电池及其他化学电源。

本书可供从事和关心航天器总体与电源分系统技术领域的研究、设计、制造、测试、应用的专业技术人员和管理人员使用,也可作为高等院校相关专业本科高年级学生和研究生的选修教材或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学电源技术/上海空间电源研究所编著.--北京:科学出版社,2015.2

(航天电源技术系列)

ISBN 978-7-03-043314-5

I. ①化… II. ①上… III. ①化学电源 IV. ①TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 026613 号

责任编辑:王艳丽 孙静惠

责任印制:谭宏宇 / 封面设计:殷 靓

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

上海叶大印务发展有限公司印刷

上海蓝鹰文化传播有限公司排版制作

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 2 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2015 年 2 月第一次印刷 印张:30

字数:718 000

定价:120.00 元

前 言

上海空间电源研究所是我国抓总研制空间电源分系统的专业研究所,主要承担航天器、航空器、导弹、火箭及其他特殊设备用电源系统及其设备的研究、设计、制造和试验任务。化学电源在电源分系统中承担着储存电能的作用,是电源分系统的重要组成部分。本书内容全面,强调设计与应用相结合,实用性强,是从事和关心航天器总体及电源分系统技术领域研究、设计、制造、测试、应用和管理的技术人员、大专院校师生和管理干部的一本很好的参考书。

全书共 10 章,第 1 章主要介绍了化学电源的基础知识。第 2 章锌锰干电池,主要介绍锌锰干电池的工作原理、性能和制造。第 3 章铅酸蓄电池,主要介绍铅酸蓄电池工作原理和性能,制造、使用和维护等。第 4 章锌银电池,主要介绍锌银电池的工作原理、设计与制造、使用和维护等。第 5 章镉镍电池,主要介绍镉镍电池的工作原理、单体设计和电池组设计、安全性能和使用维护等。第 6 章氢镍蓄电池,主要介绍单体电池设计和电池组设计、制造以及使用和维护等。第 7 章锂电池,主要介绍锂电池结构组成以及 Li/MnO₂、Li/I₂、Li/SO₂、Li/SOCl₂ 四类锂电池。第 8 章锂离子蓄电池,主要介绍锂离子蓄电池单体结构,锂离子蓄电池制造、设计和计算以及使用和维护。第 9 章热电池,主要介绍热电池工作原理及其设计制造过程、钙系和锂系热电池等。第 10 章其他化学电源,主要介绍燃料电池、电化学电容器、水激活电池、锌空电池、钠硫电池、氧化还原液流电池。

本书由上海空间电源研究所组织编写,其中第 1~3 章由张新荣、张伟编写,第 4 章由王冠编写,第 5 章由费君生编写,第 6 章由马丽萍编写,第 7 章由郭瑞编写,第 8 章由潘延林编写,第 9 章由胡华荣编写,第 10 章由王涛编写,以上作者的单位均为上海空间电源研究所。

在本书初稿的编写过程中,空间电源技术实验室整理并提供了国内外化学电源技术最新发展状况以及后续发展方向。本书初稿完成后,李国欣对全书的内容进行了审稿,并提出了宝贵的意见和建议。上海空间电源研究所科技委专门邀请专家对本书进行了认真的评审,在此一并表示感谢。本书凝聚了上海空间电源研究所的各级领导的关心和支持,各领域同事和朋友的帮助与鼓励以及各章节作者的心血和智慧。

限于作者水平,本书难免有一些不足之处,恳请广大读者批评指正。

上海空间电源研究所

2014 年 9 月

目 录

前言

第 1 章 化学电源基础知识	1
1.1 化学电源的定义、特点、应用及发展概况	1
1.2 化学电源的工作原理	3
1.3 化学电源的组成	4
1.4 化学电源的实用电极	5
1.5 化学电源中的多孔电极	6
1.6 化学电源的分类	9
1.7 化学电源的性能	11
第 2 章 锌锰干电池	23
2.1 锌锰干电池概述	23
2.2 工作原理和性能	25
2.3 锌锰干电池制造	31
2.4 改进型锌锰干电池	33
第 3 章 铅酸蓄电池	38
3.1 铅酸蓄电池概述	38
3.2 工作原理和性能	40
3.3 铅酸蓄电池制造	47
3.4 免维护铅酸蓄电池	50
3.5 铅酸蓄电池的使用和维护	50
第 4 章 锌银电池	52
4.1 锌银电池概述	52
4.2 工作原理	63
4.3 结构和制造	83
4.4 设计和计算	106
4.5 人工激活锌银二次电池组	115
4.6 自动激活锌银一次电池组	123
4.7 使用和维护	135

第 5 章 镉镍电池	148
5.1 镉镍电池概述	148
5.2 工作原理	153
5.3 矩形开口式镉镍电池	162
5.4 圆柱形密封镉镍电池	173
5.5 全密封镉镍电池	181
5.6 使用和维护	203
5.7 发展趋势	210
第 6 章 氢镍蓄电池	216
6.1 氢镍蓄电池概述	216
6.2 工作原理	231
6.3 氢镍蓄电池单体设计	234
6.4 氢镍蓄电池单体制造	242
6.5 氢镍蓄电池组设计	249
6.6 氢镍蓄电池组制造	254
6.7 氢镍蓄电池安全性设计与控制	255
6.8 使用和维护	257
6.9 高压氢镍蓄电池发展趋势	258
6.10 低压氢镍蓄电池概述	259
第 7 章 锂电池	268
7.1 锂电池概述	268
7.2 锂电池结构组成	274
7.3 Li/MnO ₂ 电池	277
7.4 Li/I ₂ 电池	282
7.5 Li/SO ₂ 电池	285
7.6 Li/SOCl ₂ 电池	290
7.7 使用和安全防护	302
7.8 发展趋势	303
第 8 章 锂离子蓄电池	311
8.1 锂离子蓄电池概述	311
8.2 工作原理	320
8.3 蓄电池单体结构组成	321
8.4 蓄电池制造	325
8.5 设计和计算	332
8.6 使用和维护	335
8.7 发展趋势	337

第 9 章 热电池	343
9.1 热电池概述	343
9.2 工作原理	343
9.3 电池结构和激活	346
9.4 热电池电解质及其流动抑制剂	349
9.5 热电池的加温和保温	356
9.6 钙系热电池	363
9.7 锂系热电池	373
9.8 热电池的生产设备和仪器	393
9.9 使用和维护	396
9.10 发展趋势	397
第 10 章 其他化学电源	398
10.1 燃料电池	398
10.2 电化学电容器	417
10.3 水激活电池	433
10.4 锌空电池	444
10.5 钠硫电池	456
10.6 氧化还原液流电池	463
参考文献	470

第 1 章 化学电源基础知识

1.1 化学电源的定义、特点、应用及发展概况

1. 化学电源的定义

顾名思义,电源——电力之源,即借助于某些变化(化学变化或物理变化)将某种能量(化学能或光能)直接转换为电能的装置,通过化学反应直接将化学能转换为电能的装置称为化学电源,如常见的锌锰干电池、铅酸电池等。通过物理变化直接将光能、热能转换为电能的装置称为物理电源,如半导体太阳电池、同位素温差电池等。

化学电源在实现化学能直接转换为电能的过程中,必须具备两个条件:

① 必须把化学反应中失去电子的过程(氧化过程)和得到电子的过程(还原过程)分隔在两个区域中进行。因此,它与一般的氧化还原反应不同。

② 两个电极分别发生氧化反应和还原反应时,电子必须通过外线路做功。因此,它与电化学腐蚀微电池也是有区别的。

从化学电源的应用角度而言,常使用电池组这个术语。电池组中最基本的电化学装置称为电池。电池组是由两个或多个电池以串联、并联或串并联形式组合而成的。其组合方式取决于用户所希望得到的工作电压和电容量。

习惯上常将化学电源简称为电池。

2. 化学电源的特点

化学电源是将化学能直接转化为电能的装置。与其他电源(如火力发电、水力发电、风能、原子能、太阳能等发电装置)相比,它具有以下特点:

① 能量转换效率高。其他的发电方式往往要经过多种步骤。例如,火力发电先把燃料的化学能转变为热能,再由热机将热能转变为机械能,最后才由发电机把机械能转变为电能。在整个发电过程中,每一次转换都要损耗能量,而且还要受卡诺循环的限制,能量转换效率最高只能达到 40%,一般仅为 25%。

化学电源直接将化学能转变为电能,不经过上述中间步骤,也不受卡诺循环的限制,能量转换效率最高可达 80%。

② 化学电源工作时不产生污染环境的物质,且无噪声。从环境保护的角度来看,它是受人欢迎的干净的能源。

③ 不仅能产生电能,而且能储存电能,因此可与其他能源配合使用,组成能源系统。

④ 可制成各种形状和大小以及不同电压和容量的产品用于各种场合。

⑤ 使用方便,易于携带,安全,易维护。

⑥ 能在各种条件下使用,如高温、高速、失重、振动、冲击等恶劣环境条件。

⑦ 既可以长时间储存,也可瞬间启用。

3. 化学电源的应用

由于具有以上特点,化学电源在世界各国的工业、军事及其他部门有极其广泛的用途。

各种类型电池的主要应用范围如图 1.1 所示。它分别标出了各类电池的功率水平和工作时间。在一定的效率水平和工作时间范围内,某种电池的使用会呈现相应的优势。

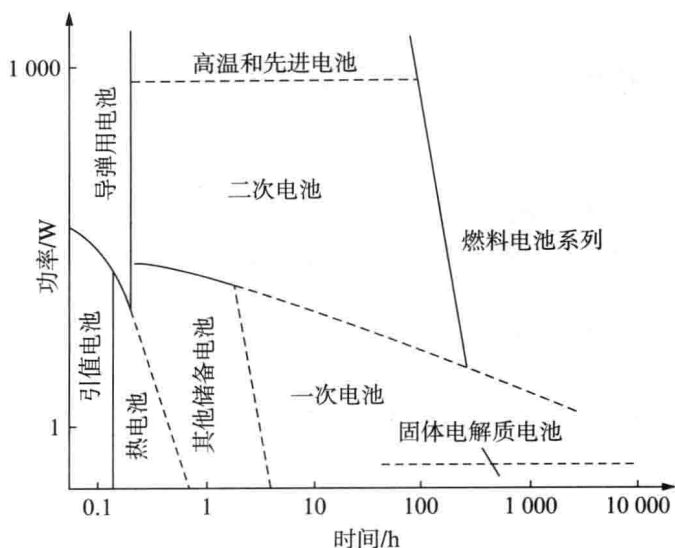


图 1.1 各种类型电池的主要应用范围

一次电池,常用于低功率到中功率放电。它们使用方便,相对价廉。外形以扁形、扣式和圆柱形为多见。常以单体电池或电池组的形式用于各种便携式电气和电子设备。圆柱形(干)电池广泛用于照明、信号和报警装置,还广泛用于半导体收音机、收录机、计算器、玩具以及剃须刀、吸尘器等家庭和生活用品上。扣式电池广泛应用于手表等,薄形电池还用于 CMOS 电路记忆储存电源。同时,一次电池广泛应用于军事便携通信、雷达、夜间监视等设备,还用于气象仪器、导航仪器等。

二次电池及其电池组,常用于较大功率的放电。常用于汽车启动、照明和点火。二次电池的另一主要用途是辅助和(备用)应急电源,以及(浮充状态下)负荷平衡供电。它作为卓有成效的电化学储能装置在人造卫星、宇宙飞船和空间站方面,在潜艇和水下推进方面,在电动车辆方面的应用,正越来越显示出新的生命力。

储备电池,常在特殊的环境下使用。如储备热电池和储备锌银电池经多年长期储存之后能在短时间内高倍率放电,用作导弹电源。在微安级低倍率放电条件下工作的固体电解质电池,储存寿命或工作寿命特别长,可用作心脏起搏器和计算机储存电源等可靠性要求特别高和寿命特别长的场合。

燃料电池,用于长时间连续工作的场合。它已成功应用于“阿波罗”飞船等的登月飞行和载人航天器中。同时,相关学者正在进一步研制燃料电池电站,并入公用电网供电。

4. 化学电源的发展简述

化学电源的历史可以追溯到 1800 年意大利科学家伏打发明的世界上第一个电池——伏打电池。这个最早的电池是由铜片和锌片交叠而成,中间隔以浸透盐水的毛呢。1836 年,英国人丹聂耳对伏打电堆进行改进,设计了具有实用性的丹聂耳电池。19 世纪末期诞

生的化学电源中,铅酸电池和锌锰干电池至今仍然是最重要的两种电池。1859年普兰特发明了铅酸电池,1881年富莱、布鲁希进而制成了涂膏式极板,为铅酸蓄电池奠定了基础。1868年勒克朗谢发明了锌二氧化锰电池。20年后,迦斯勒作出了一个重大的改进,制成了锌二氧化锰干电池。1899年雍格纳发明镉镍电池。1901年爱迪生发明了铁镍蓄电池。以上4种类型电池的发明对电池发展具有深远意义,它们已有一百多年的历史,由于不断地改进和创新,至今在化学电源的生产与应用中仍然占有很大的份额。

1941年法国科学家亨利·安德烈将锌银电池技术实用化,开创了高比能量电池的先例。1969年飞利浦实验室发现了储氢性能很好的新型合金,1985年该公司研制成功金属氢化物镍蓄电池,1990年日本和欧洲实现了这种电池的产业化。1970年出现金属锂电池。20世纪80年代开始研究锂离子蓄电池,1991年索尼公司率先研制成功锂离子电池,目前其已经广泛应用于各个领域。

燃料电池的开发历史悠久。1839年,格罗夫通过将水的电解过程逆转发现了燃料电池的工作原理;20世纪60年代,基于培根型燃料电池的专利研制了第一个实用性的1.5 kW碱性燃料电池,可以为美国国家航空航天局的“阿波罗”登月飞船提供电力和饮用水;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。

化学电源与其他电源相比,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,各类化学电源在日常生活和生产中发挥着不可替代的作用。化学电源的发展是和社会的进步、科学技术的发展分不开的,同时化学电源的发展反过来又推动了科学技术和生产的发展。由于科学技术、军事、航天等部门的新要求,提出了一系列新的化学电源,例如,各种高性能的锂电池、燃料电池、热电池和固体电解质电池。将来化学电源仍会快速发展。

1.2 化学电源的工作原理

化学电源是一个能量储存与转换的装置。放电时,电池将化学能直接转变为电能;充电时则将电能直接转化为化学能储存起来。电池中的正负极由不同的材料制成,插入同一电解液的正负极均将建立自己的电极电势。此时,电池中的电势分布如图1.2中折线A、B、C、D所示(虚线和电极之间的空间表示双电层)。由正负极平衡电极电势之差构成了电池的电动势 E 。当正、负极与负载接通后,正极物质得到电子发生还原反应,产生阴极极化使正

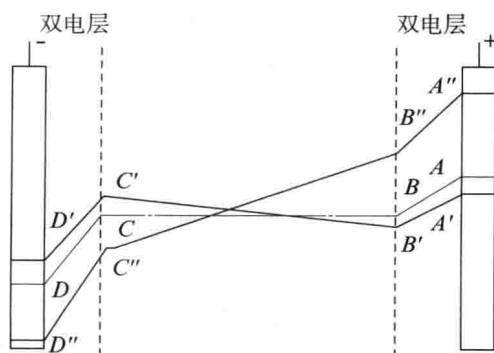


图 1.2 化学电源的工作原理



极电势下降;负极物质失去电子发生氧化反应,产生阳极极化使负极电势上升。外线路有电子流动,使电流方向由正极流向负极。电解液中靠离子的移动传递电荷,电流从负极流向正极。电池工作时,电势的分布如 $A'B'C'D'$ 折线所示。

上述的一系列过程构成了一个闭合通路,两个电极上的氧化、还原反应不断进行,闭合通路中的电流就能不断地流过。电池工作时电极上进行的产生电能电化学反应称为成流反应,参加电化学反应的物质叫活性物质。

电池充电时,情况与放电时相反,正极上进行氧化反应,负极上进行还原反应,溶液中离子的迁移方向与放电时相反,充电电压高于电动势。

放电时,电池的负极上总是发生氧化反应,此时是阳极,电池的正极总是发生还原反应,此时是阴极,充电时进行的反应正好与此相反,负极进行还原反应,正极进行氧化反应,成为一个可以做功的化学电源。

1.3 化学电源的组成

化学电源的系列品种繁多,规格形状不一,但就其主要组成而言有以下四个组成部分:电极、电解液、隔膜和外壳。此外,还有一些零件,如极柱等。

1. 电极

电极包括正极和负极,是电池的核心部件,它是由活性物质和导电骨架组成的。

活性物质是指电池放电时,通过化学反应能产生电能的电极材料,活性物质决定了电池的基本特性。活性物质多为固体,但是也有液体和气体。对活性物质的基本要求是:

① 正极活性物质的电极电势尽可能正,负极活性物质的电极电势尽可能负,组成电池的电动势就高。

② 电化学活性高,即自发进行反应的能力强;电化学活性和活性物质的结构、组成有很大关系。

③ 质量比能量和体积比能量大。

④ 在电解液中的化学稳定性好,其自溶速度应尽可能小。

⑤ 具有高的电子导电性。

⑥ 资源丰富,价格便宜。

⑦ 环境友好。

要完全满足以上要求是很难做到的,必须综合考虑。

目前,广泛使用的正极活性物质大多是金属的氧化物,如二氧化铅、二氧化锰、氧化镍等,还可以用空气中的氧气。而负极活性物质多数是一些较活泼的金属,如锌、铅、镉、钙、锂、钠等。

导电骨架的作用是能把活性物质与外线路接通并使电流分布均匀,另外还起到支撑活性物质的作用。导电骨架要求机械强度高、化学稳定性好、电阻率低、易于加工。

2. 电解液

电解液也是化学电源的不可缺少的组成部分,它与电极构成电极体系。仅有电极、没有电解液,也不能进行电化学反应。电极材料选定之后,电解液有一定的选择余地,电解液不同,电极的性能也不同,有时甚至关系电池的成败。电解液保证正负极间的离子导电作用,

有的电解液还参与成流反应。电池中的电解液应该满足：

① 化学稳定性好,使储存期间电解液与活性物质界面不发生速度可观的电化学反应,从而减小电池的自放电。

② 电导率高,则电池工作时溶液的欧姆电压降较小。不同的电池采用的电解液是不同的,一般选用导电能力强的酸、碱、盐的水溶液,在新型电源和特种电源中,还采用有机溶剂电解质、熔融盐电解质、固体电解质等。

3. 隔膜

隔膜,又称隔板,置于电池两极之间,主要作用是防止电池正极与负极接触而导致短路,同时使正、负极形成分隔的空间。由于采用隔膜,两个电极的距离可大大减小,电池结构紧凑,电池内阻也降低,比能量可以提高。隔膜的材料很多,对隔膜的具体要求是:

① 应是电子的良好绝缘体,以防止电池内部短路。

② 隔膜对电解质离子迁移的阻力小,则电池内阻就相应减小,电池在大电流放电时的能量损耗就减小。

③ 应具有良好的化学稳定性,能够耐受电解液的腐蚀和电极活性物质的氧化与还原作用。

④ 具有一定的机械强度及抗弯曲能力,并能阻挡枝晶的生长和防止活性物质微粒的穿透。

⑤ 材料来源丰富,价格低廉。常用的隔膜有棉纸、浆纸层、微孔塑料、微孔橡胶、水化纤维素、尼龙布、玻璃纤维等。

4. 外壳

外壳是电池的容器,同时兼有保护电池的作用。在现代化学电源中,只有锌锰干电池是锌电极兼作外壳,其他各类化学电源均不用活性物质兼作容器,而是根据情况选择合适的材料作外壳。电池外壳应具有良好的机械强度、耐震动和耐冲击,并能耐受高低温环境的变化和电解液的腐蚀。因此,在设计及选择电池外壳的结构及材料时,应考虑上述要求。化学电源的外壳可采用各种橡胶、塑料以及某些金属材料。

1.4 化学电源的实用电极

电极往往被简化为平板电极,成分单一,形状规则。这只是一个简化问题的理论抽象。化学电源中的实用电极远非如此。就电极材料而言,除了参加电极反应的活性物质,还有其他组分和添加剂;就电极结构而言,则并非平板一块,而是种类甚多且各具特点。

1. 实用电极的材料分类

1) 主要成分

电极反应的活性物质是主要成分,例如,锌电极的主要成分是锌,二氧化锰电极的主要成分是 MnO_2 。在研制一种新的电池时,如果电极尚未选定,对于电极材料应考虑以下因素:化学电源作为一种能源装置,应产生尽可能多的电能。电能取决于电源的电动势和输出电量这两个因素。电动势越高,电量越多,电能就越多。为了获得高的电动势,希望正位的电位高一些,负位的电位低一些,因此要了解电极材料的标准电极电位(φ_0)和平衡电极电位(φ_e)。电池能产生的电量,一方面取决于活性物质的数量(数量越多,产生的电量越多),

另一方面取决于活性物质的电化学当量(K)。 K 值越小,单位质量活性物质产生的电量就越多。应当说明,电极一经选定,电极材料的主要成分就不能改变。为了改进电极的性能,就只能从次要成分及添加剂方面想办法。

2) 次要成分

次要成分虽然不直接参加电极反应,但可以改善电极的导电性质、孔隙率、机械性能和加工性能。例如,在锌二氧化锰电池的正极(碳包)中加入的石墨和乙炔黑,都可以改善电极的导电性能和吸收电解液的能力;在有的电极中加入发孔剂则可增加孔隙率。

3) 添加剂

添加剂的加入量很小,各有特定的目的:电催化剂,能促进电极反应。阻化剂,能减小电极的自放电,如在电极中加入微量元素组分,可提高溶液中参加金属自溶共轭反应的氧化组分的过电位。活化电极,减小电极的钝化。改变电极材料结晶组织的添加剂,如在铝酸电池的正极中加入某些合金元素添加剂,能细化晶粒。防止负极材料充电时收缩、结块、比表面减小的添加剂,如在镉镍蓄电池镉电极中加入氢氧化亚镍。

2. 化学电源的实用电极结构

1) 片(板)状电极

它是由金属片(板)材直接制成的。如锌二氧化锰电池的负极就是锌皮做的圆筒。这种电极的制造简单,但是性能不好,真实比表面小,只能在较小的电流下工作。

2) 粉末多孔电极

这种电极是将粉末状的活性物质用各种方法制成的。化学电源绝大部分电极都是粉末电极。粉末电极有以下优点:粉末电极的多孔性可大大增加电极的比表面,减小电极通过的真实电流密度,降低电化学极化。可利用扩散层厚度很小的孔的内表面,进行物质传递,大大增加极限扩散电流密度,降低浓度极化。由于活性物质在微孔中反应,在充放电过程中可更好地保存,不致脱落或生成枝晶,引起短路。采用粉末材料可以得到成分更为稳定和均匀的电极活性物质。通过改变粉末材料的配比、粒度等性质,可以较方便地改变电极材料的特性;通过改变加工工艺,可以较方便地改变电极结构。

因此,粉末多孔电极的提出,为化学电源电极的改进和发展开辟了广阔的前景。

1.5 化学电源中的多孔电极

1. 多孔电极的意义

目前,大部分化学电源都采用多孔电极。采用多孔电极的结构是化学电源发展过程中的一个重要革新,这是因为多孔电极结构为研制高比能量和高比功率的电池提供了可行性和现实性。

多孔电极是用高比表面积粉状活性物质与具有导电性的惰性固体微粒混合,然后通过压制、烧结等方法制成。采用多孔电极的结构能使进行电化学反应的活性比表面积有很大的提高。由于提高了参加放电过程的活性物质的量,同时也由于电极孔率和比表面的提高,电极的真实电流密度大大降低,使电池的能量损失(包括电压和容量的损失)大幅度减小。因此电池的性能就会得到显著的改善,特别是对于像锌这样一类的具有钝化倾向的电极,多孔电极具有更重要的意义。

按照电极反应的特点,将多孔电极分为两类:一类是液-固两相多孔电极;另一类是气-液-固三相多孔电极。在两相多孔电极中,电极的内部孔隙中充满了电解液,电化学反应是在液-固两相的界面上进行的,如锌-银电池中的锌电极、铅酸蓄电池中的铅电极等。而对于三相多孔电极,电极的孔隙中既有充满电解液的液孔,又有充满气体的气孔,在气-液界面上进行气体的溶解,而在固-液界面上进行电化学反应。例如,金属-空气电池中的空气电极及燃料电池中的氢电极和氧电极都属于三相多孔电极。

在电池中采用多孔电极主要是为了减小电极的真实电流密度,提高活性物质的利用率,降低电池的能量损失。但这一目的并不是在所有条件下都能达到的。因为在多孔电极中,电极反应是在三维空间结构内进行的,与电极表面距离不同,极化差别必然存在。因此,存在一系列的在平面电极上不存在的特殊问题,例如,整个电极厚度内反应速率的分布、极化性质的改变等。在多孔电极内部存在着浓度梯度和由欧姆内阻而引起的电势梯度,它们使多孔电极的内表面不能被充分利用,因此使多孔电极的有效性受到限制。

2. 两相多孔电极

在两相多孔电极内部,实际上是由充满电解液的大小不等的液孔和固相两种网络交织而成,结构复杂。没有浓差极化的情况下,由欧姆极化、电化学极化控制。有时电解液的电导高,欧姆极化可以忽略,如电极的电化学极化又小,则当有电流流过时,沿电极孔的纵深方向存在着电解液的浓度梯度。物质传递对电极极化的均匀性有显著的影响。在孔内物质传递的唯一方式是扩散。

在多孔电极中,如果只考虑浓差极化,而假设孔内溶液中的欧姆内阻为零,那么孔内表面上各点的电极电势应该相等,电极是一个等电势体。

根据极限电流表达式:

$$j_d = \frac{nFDc^0}{L} \quad (1.1)$$

式中, c^0 为溶液本体浓度(或初始浓度)。虽然 n 、 F 、 c^0 是常数,但对于孔内表面上各点而言, D 与 L 的值是不同的。物质在孔内扩散受多孔电极的结构影响,一般要用有效扩散系数 $D_{\text{有效}}$ 来代替整体溶液中的扩散系数 D 。显然,越往孔的深处, L 越大, $D_{\text{有效}}$ 越小,即越往孔的深处 j_d 越小。

如果多孔电极的孔率和孔径比较大,可以改善孔内物质的传递,使孔内电流分布比较均匀,电极内表面得到较好的利用。

如果工作电流密度较大时,孔内的浓度梯度也变大,物质传递的影响更严重,孔内表面上电流分布会更不均匀。

3. 三相多孔电极

以气体为活性物质的电极与以固体或液体为活性物质的电极不同,它在反应时是在气、液、固三相的界面处发生,缺任何一相都不能实现电化学过程。气体反应的消耗以及产物的疏散都需要扩散来实现,所以扩散是气体电极的重要问题。

1) 气体扩散电极的特点

气体扩散电极的理论基础是薄液膜理论。威尔曾对 $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中的铂黑氢电极进行了下列实验。当氢电极的过电势维持在 0.4 V 时,在用氢饱和的静止溶液中,流过全

浸入的铂黑电极的阳极电流仅 0.1 mA。但若小心地将铂黑电极从溶液中慢慢提升时,开始流过电极的电流几乎不变,当电极提升到某一位置后,发现电极上流过的电流迅速增长,并且很快上升到一个极大值。继续将电极向外提升,电极上流过的电流开始慢慢下降。用显微镜观察电极表面,发现电流突然上升时,铂黑电极表面存在薄的液膜。

制备高效气体电极时,必须满足的条件是电极中有大量气体溶液到达而又与整体溶液较好连通的薄液膜。这种电极必然是较薄的三相多孔电极,其中既有足够的气孔使反应气体容易传递到电极内部逸出,又有大量覆盖在电极表面上的薄液膜,这些薄液膜还必须通过液孔与电极外侧的溶液通畅地连通,以利于液相反应粒子和反应产物的迁移。因此,理想的气体电极是在电极表面具有大量高效的反应区域——薄液膜层,这时扩散层厚度大大降低。

极限电流密度比全浸没式电极大为增加,这是气体扩散电极的基本特点。为了达到此目的,常有的气体扩散电极主要采用了三种不同形式的结构:双层电极、微孔隔膜电极、憎水电极。

2) 气体扩散电极模型

气体扩散电极牵涉液、固、气三相,可以看成是由气孔、液孔和固相三种网络交织组成,分别担任着气相传质、液相传质和电子传递的作用。所以它的电极结构和作用原理都要比全浸没的两相多孔电极复杂。对于气体扩散电极的研究只有一二十年的时间,很多问题目前还不清楚。为便于研究,通常需要把三相多孔电极简化为比较接近实际的模型。过去常用平行毛细管模型加以描述,这显然与实际情况相差太远。目前,化学电源中常见的两种三相多孔电极结构的模型为:亲水气体扩散电极、憎水气体扩散电极。

3) 气体扩散电极中的物质传递

在气体扩散电极中,除了与两相多孔电极一样,具有液相物质传递外,还有气相中的物质传递。多孔气体电极中气相传质速度往往较大。只有透气层不太厚,气孔率不太小及反应气体浓度不太低,在一般工作电流密度下才不会出现严重的气相浓度极化。当反应气体组成一定时,为提高极限电流密度,降低浓差极化,应该从改进电极的结构着手,如减薄透气层厚度、加大孔率、减小孔的曲折系数等。其中特别是孔的结构值得注意,因为有效扩散系数与曲折系数的平方成反比。当然,电极的结构还应该结合其他方面的要求综合考虑,如储存性能、寿命等。在气体扩散电极中,究竟是气相还是液相中的物质传递中起控制作用,要根据它们的极限电流密度的大小来确定。

4) 气体扩散电极内的电流分布

采用气体扩散电极的目的在于提高电极的工作电流,降低极化。但是,如同两相多孔电极一样,气体扩散电极的反应界面同样不能充分利用。由于气体扩散电极中的电极过程涉及气、液、固三相,它的极化特性和影响因素等动力学问题非常复杂,数学处理也比较困难。下面仅在简化了的特定条件下,定性地讨论气体扩散电极在各种极化控制下的电流分布和改进气体扩散电极的可能性。

电化学极化-欧姆极化控制相当于小电流密度下工作的情况,假设多孔电极中气相和液相极限传质速度很大,因而可以忽略气、液相中反应粒子的浓差极化,也就是说全部反应层中各相具有均匀的组成,并且设反应层的全部厚度中各项的比体积均为定值。在满足这些假设时,电极的极化主要由界面上的电化学反应和固、液相电阻引起。这时电极过程受电化学极化和欧姆极化控制。

当电极在高电流密度下工作,电极表面活性物质消耗的速度很快,气相和液相中的物质传递起控制作用时,称电极为扩散控制。

为简化起见,假设电极的电化学极化很小,与浓差极化相比,可以忽略,同时假设电解液的电导率很高,多孔体内部发生欧姆电压降。对于氧的还原反应,物质传递包括毛细孔中氧气向电解液弯月面的扩散,溶解在电解液中的氧向电极反应表面的扩散以及生成物 OH^- 粒子从液膜中向孔外整体溶液中的扩散等。由于憎水剂的存在,电极处于不完全润湿状态,在某些毛细孔的壁上,电解液形成了一个弯月面和弯月面以上的一部分很薄的液膜,氧从气相通过液膜向电极表面扩散的途径很短,所以扩散电流很大,越往电解液深处延伸,氧的扩散层越厚,扩散电流也就越小,最后降至零。即在电极处于扩散控制下,电流分布是集中在毛细孔面向气体的一面,而在毛细孔面向电解液的一面的孔壁上几乎没有氧的还原反应发生。

实际上气体扩散电极内欧姆电压降不可能为零,特别是在大电流密度条件下工作时,欧姆电压降更为严重。因此,这时实际上往往为扩散-欧姆控制。为了改善电极的性能,既要改善气体的扩散,又要能减小电极孔内电解液中的欧姆电压降。

从以上讨论可以看出,电化学极化-欧姆极化控制和扩散控制的电流分布情况恰好相反。在电化学极化-欧姆极化控制时,电流多分布于靠近电解液的一侧,而扩散控制时,电流多分布于靠近气体的一侧,这是两种极端的情况。因此,可以推论,实际电化学反应进行得最强烈的地带必然在两者之间。

由于气体扩散电极内部结构复杂,研究的历史较短,因此对它的动力学规律认识还不够深入。对于各种模型和理论与实际气体扩散电极的结合还需要做大量的工作。

1.6 化学电源的分类

化学电源的分类方法较多,按电解液、活性物质的存在方式、电池特点、工作性质及储存方式等有不同的分类方法。

1. 电解液

电解液为碱性水溶液的电池称为碱性电池。电解液为酸性水溶液的电池称为酸性电池。电解液为中性水溶液的电池称为中性电池。电解液为有机电解质溶液的电池称为有机电解质溶液电池。电解液为固体电解质的电池称为固体电解质电池。

2. 活性物质的存在方式

活性物质保存在电极上。可分为一次电池(非再生式,原电池)和二次电池(再生式,蓄电池)。

活性物质连续供给电极。可分为非再生燃料电池和再生式燃料电池。

3. 电池特点

按电池的某些特点分为:高容量电池;免维护电池;密封电池;烧结式电池;防爆电池;扣式电池、矩形电池、圆柱形电池等。

4. 工作性质及储存方式

尽管由于化学电源品种繁多,用途又广,外形差别大,使上述分类方法难以统一,但习惯上按其工作性质及储存方式不同,一般分为四类。

1) 一次电池

一次电池,又称原电池。即电池放电后不能用充电方法使它复原的一类电池。换言之,这种电池只能使用一次,放电后的电池只能被遗弃。这类电池不能再充电的原因,或是电池反应本身不可逆,或是条件限制使可逆反应很难进行。如

锌锰干电池	$\text{Zn} \text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2 \text{MnO}_2(\text{C})$
锌汞电池	$\text{Zn} \text{KOH} \text{HgO}$
镉汞电池	$\text{Cd} \text{KOH} \text{HgO}$
锌银电池	$\text{Zn} \text{KOH} \text{Ag}_2\text{O}$
锂亚硫酰氯电池	$\text{Li} \text{LiAlCl}_4 \cdot \text{SOCl}_2 (\text{C})$

2) 二次电池

二次电池,又称蓄电池。即电池放电后可用充电方法使活性物质复原以后能够再放电,且充放电能反复多次循环使用的一类电池。这类电池实际上是一个电化学能量储存装置,用直流电把电池充足,这时电能以化学能的形式储存在电池中,放电时化学能再转换为电能。如

铅酸电池	$\text{Pb} \text{H}_2\text{SO}_4 \text{PbO}_2$
镉镍电池	$\text{Cd} \text{KOH} \text{NiOOH}$
锌银电池	$\text{Zn} \text{KOH} \text{AgO}$
锌氧(空)电池	$\text{Zn} \text{KOH} \text{O}_2(\text{空气})$
氢镍电池	$\text{H}_2 \text{KOH} \text{NiOOH}$

3) 储备电池

储备电池,又称激活电池。即其正、负极活性物质和电解质在储存期不直接接触,使用前临时注入电解液或用其他方法使电池激活的一类电池。这类电池的正负极活性物质的化学变质或自放电,由于与电解液的隔离,本质上被排除,使电池能长时间储存。如

镁银电池	$\text{Mg} \text{MgCl}_2 \text{AgCl}$
锌银电池	$\text{Zn} \text{KOH} \text{AgO}$
铅高氯酸电池	$\text{Pb} \text{HClO}_4 \text{PbO}_2$
钙热电池	$\text{Ca} \text{LiCl} \cdot \text{KCl} \text{CaCrO}_4(\text{Ni})$

4) 燃料电池

燃料电池,又称连续电池。即只要活性物质连续地注入电池,就能长期不断地进行放电的一类电池。它的特点是电池自身只是一个载体,可以把燃料电池看成是一种需要电能时将反应物从外部送入电池的一次电池。如

氢氧燃料电池	$\text{H}_2 \text{KOH} \text{O}_2$
肼空燃料电池	$\text{N}_2\text{H}_4 \text{KOH} \text{O}_2(\text{空气})$

必须指出,上述分类方法并不意味着某一种电池体系只能分属于一次电池或二次电池或储备电池和/或燃料电池。恰恰相反,某一种电池体系可以根据需要设计成不同类型的电池。如锌银电池,可以设计为一次电池,也可设计为二次电池或储备电池。

表 1.1 列出按以上原则分类的一些常用电池。应当说明,这只是一种较为普遍的分类方法,还有一些其他分类方法,如按电极系列的分类、按电池形状或大小的分类、按电极结构的分类、按用途的分类或按某种电池性能的分类。