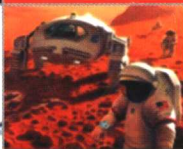
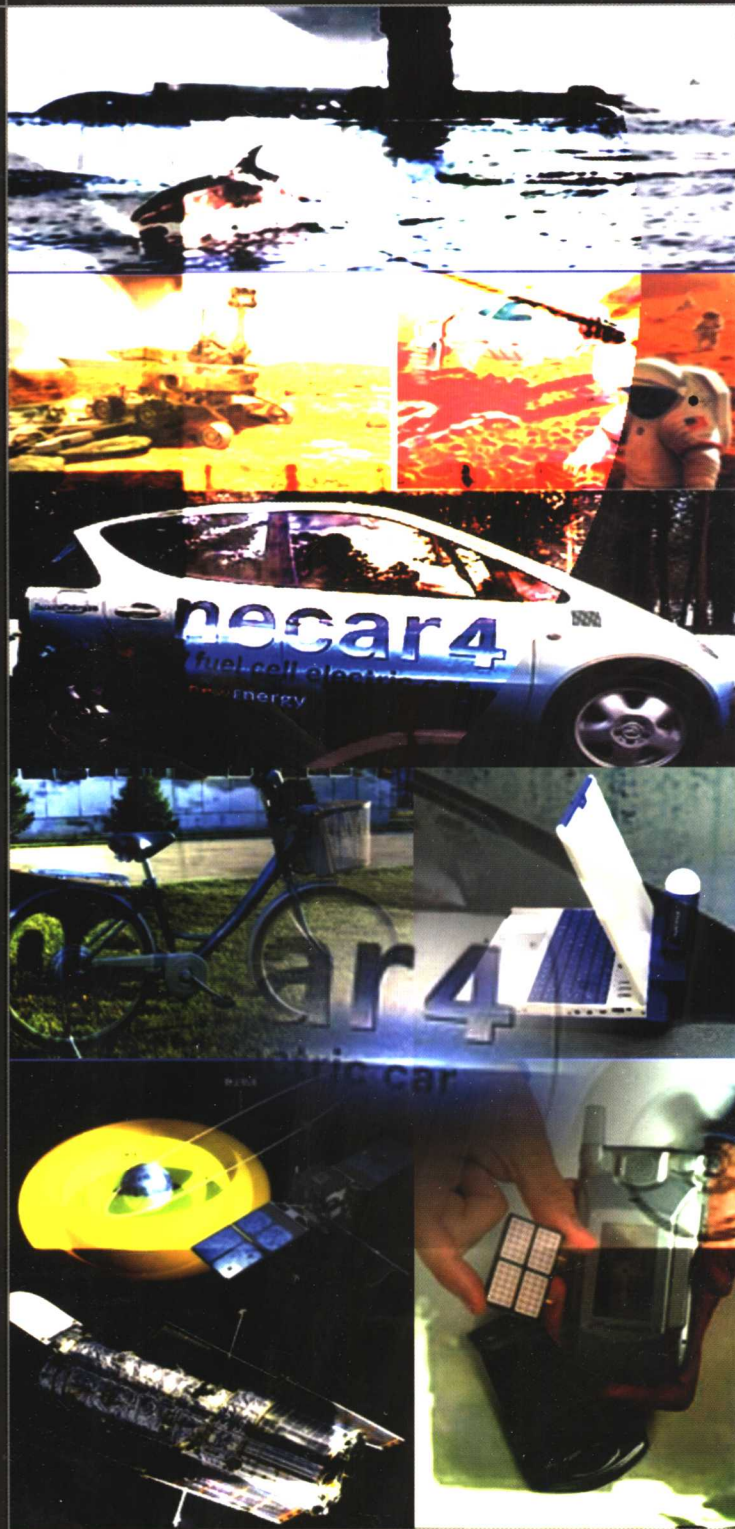


CHEMICAL POWER SOURCES

陈军 陶占良 苟兴龙 编著

PRINCIPLE  
TECHNOLOGY &  
APPLICATION



# 化学电源

原理、技术与应用



化学工业出版社

(京) 新登字 039 号

**图书在版编目 (CIP) 数据**

化学电源——原理、技术与应用/陈军, 陶占良,  
苟兴龙编著. —北京: 化学工业出版社, 2005. 5  
ISBN 7-5025-7096-9

I. 化… II. ①陈…②陶…③苟… III. 化学电源  
IV. TM911

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 050646 号

---

**化学电源——原理、技术与应用**

陈 军 陶占良 苟兴龙 编著

责任编辑: 李晓文 杜春阳

文字编辑: 杨欣欣

责任校对: 王素芹

封面设计: 潘 峰

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 31 $\frac{3}{4}$  字数 792 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-7096-9

定 价: 68.00 元

---

**版权所有 违者必究**

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

# 前 言

化学电源又称电池，是将物质的化学能通过电化学反应直接转变为电能的装置或系统。化学电源对人们来说并不陌生，手电筒、电动玩具、随身听、照相机、手机、遥控器、摄像机、电动工具、摩托车、汽车、机车、飞机、轮船、坦克、军舰、潜艇、导弹、卫星等都需要电池。化学电源具有能量转换效率高、能量密度高、无噪声污染、可任意组合、可随机移动等特点，在工业、农业、文教、卫生、国防和科学研究等各个领域都得到了广泛应用，并发挥着重要的作用。化学电源是具有战略意义的军民两用技术，且随着社会的不断进步和科学技术的飞速发展，将显示出更加重要的作用。

化学电源一般有两种分类方法：一种是以正负极材料和电解质进行分类，称为电池系列分类法，如锌锰电池、氧化银电池、铅酸蓄电池、氢镍电池、锂离子电池、氢氧燃料电池等；另一种是以电池的工作性质和使用特征进行分类，如原电池（又称干电池或一次电池）、蓄电池（二次电池）、贮备电池和燃料电池。这些电池体系的电化学反应原理、电池设计、所用原材料、制造工艺及装配乃至最终产品的使用等各不相同，均有其独特的性能，也有各自的优缺点。因而应用于不同的领域。

目前市场上常见的化学电源有锌锰电池、铅酸蓄电池、镉镍电池、金属氢化物镍电池和锂离子电池。近年来，由于电子信息技术突飞猛进，迫切要求电池小型化、轻便化；环境保护要求的高涨，迫切需求新型绿色电池取代含汞和含镉的电池，也迫切需求新型高性能电池作为电动汽车的动力，以消除汽油车所造成的严重大气污染；天然能源资源的日趋耗竭则迫切要求发展新型高效清洁能源。无汞碱性锌锰电池、金属氢化物镍电池、锂离子电池、燃料电池等是 21 世纪理想的绿色环保化学电源。

金属氢化物镍电池用储氢合金材料取代镉，消除了对环境的污染，同时具有高倍率放电及快速充电的能力，人们称这种电池为绿色环保电池。随着高新技术的发展和人们生活水平的提高，锂离子电池制造技术的进步和电池成本的下降，大大加快了现代移动通讯和家用电器的发展速度，并促进了国防军工、电信技术的发展。

燃料电池是一种高效、安静、对环境友好的发电装置，它可以直接将贮存在燃料和氧化剂中的化学能转化为电能。在环境与能源备受人们关注的今天，燃料电池日益受到各国政府和科技人员的重视，近年来在突破多项关键技术的基础上，燃料电池已逐步得到广泛应用。质子交换膜燃料电池是未来电动汽车、潜艇的最佳候选电源，且可广泛用作通信中型站后备电源、移动式电源、家用电站、单兵电源，并且可用于航天、航空、水下领域，产品投资效益大，具有广阔的市场应用前景。

从以上不难看出，化学电源不仅在现代军事武器和装备中，而且在国民经济和全球环境保护等各领域中都拥有着极其重要的地位和作用。随着生产力与科学技术的快速发展，化学电源的性能不断得到提高，化学电源的原理、技术及应用也促进了电池的研发。一方面，在实际生产与应用中，原来化学电源的性能得到进一步改进；另一方面，新的化学电源又在不断被研制。

化学电源的发展方兴未艾、前景光明，特别是进入 21 世纪来，不论是在国内，还是在国外，化学电源均被公认为优先发展的技术，并同信息、能源、环保等重大领域紧密相连，从而极大地推动了“绿色”社会的发展，其意义深远重大。因此，将国内外关于化学电源原理、技术及应用方面的研究成果融入一书，进行综合分析论述，必将促进我国化学电源，特别是新型化学电源的研究、开发与应用。

新型化学电源的研究与开发涉及到电化学体系的反应机理、电极材料、电极制作、电极行为、电池结构、电池装配、电池检测等诸多方面，因而，新型化学电源的研发需要多学科知识交叉融合。

编著者所在的南开大学新能源材料化学研究所已有多年新型化学电源的教学实践，适逢南开百年及南开大学建校 85 周年，为了更加适应教学、科研与生产的需要，并反映当前化学电源的发展水平，编著者通过阅读及总结国内外最新电池科技进展，进行了此书的编写。本书在阐明化学电源基本概念和基本原理的基础上，全面叙述了传统电池的原理和制造技术，并系统地介绍了各类新型化学电源的结构、性能和制造工艺。全书共分九章，依次为：化学电源概论，锌锰电池，锌银电池，铅酸蓄电池，碱性蓄电池，金属空气电池，锂电池，燃料电池，其他电池。

本书是受化学工业出版社之约而编写，并得到教育部、科技部、国家自然科学基金委员会和南开大学的支持，在此深表感谢。在编写过程中，课题组许炜、郭兵、徐丽娜、张国英、黎晓霞、张绍岩、程方益、张淑娜、蔡锋石等同志参加了校对工作，在此亦表示感谢。同时，对给予本书以启示及参考的文献作者及多功能信息网络予以致谢。

科技发展日新月异，文献浩如烟海，难以全面收集与一一标明，再则由于编著者水平有限，书中定有疏漏与不妥之处，敬请专家与读者予以批评指正。

**编著者**

**2005 年 1 月于南开大学**

## 内 容 提 要

本书论述了化学电源的原理、技术及应用，重点介绍了化学电源理论研究 and 工艺技术的最新成果、进展状况及发展趋势。全书共九章，包括化学电源概论、锌锰电池、锌银电池、铅酸蓄电池、碱性蓄电池、金属空气电池、锂电池、燃料电池和其他电池。本书内容全面系统，概念清晰，说理透彻，图文并茂。

本书可作为化学、化工、材料、能源、环境等专业本科生和研究生的参考书，也可供从事化学电源研究开发和生产的科技人员阅读，此外，还可为科技和政府的管理人员及各层次的化学电源爱好者提供参考。

# 目 录

第 1 章 化学电源概论 .....	1
1.1 化学电源的组成和表示方法 .....	1
1.1.1 构成电池的必要条件 .....	1
1.1.2 化学电源的组成 .....	3
1.1.3 表示方法与命名 .....	13
1.2 化学电源的分类 .....	14
1.2.1 按电池系列分类 .....	14
1.2.2 按电池的工作性质及使用特征分类 .....	14
1.3 化学电源的工作原理 .....	17
1.4 电池的电动势和电极电势 .....	18
1.4.1 电池的电动势 .....	18
1.4.2 电极电势 .....	20
1.5 实际电极过程 .....	22
1.5.1 电化学可逆过程 .....	22
1.5.2 电极的极化与超电势 .....	23
1.5.3 极化作用的分类 .....	24
1.5.4 交换电流密度 .....	26
1.5.5 金属的钝化 .....	28
1.5.6 金属的自溶 .....	28
1.6 化学电源中的多孔电极 .....	30
1.6.1 多孔电极的特点 .....	30
1.6.2 多孔电极行为 .....	32
1.6.3 多孔电极的分类 .....	32
1.7 化学电源的性能 .....	33
1.7.1 电压 .....	33
1.7.2 电池的内阻 .....	34
1.7.3 电池的容量和比容量 .....	35
1.7.4 电池的能量和比能量 .....	39
1.7.5 电池的功率与比功率 .....	43
1.7.6 电池的贮存性能和循环寿命 .....	43
1.7.7 化学电源一般特性的表征方法 .....	45
1.8 化学电源的发展与展望 .....	46
1.8.1 化学电源的发展简史 .....	46
1.8.2 电池的发展规律 .....	49

1.8.3	21世纪化学电源展望 .....	50
	参考文献 .....	53
<b>第2章</b>	<b>锌锰电池</b> .....	<b>54</b>
2.1	锌锰电池的种类及命名方法 .....	54
2.1.1	锌锰电池的种类 .....	54
2.1.2	锌锰电池的型号及命名方法 .....	54
2.2	糊式锌锰电池 .....	55
2.2.1	糊式锌锰电池的结构 .....	55
2.2.2	锌锰干电池的工作原理 .....	56
2.2.3	锌锰电池的主要电性能 .....	62
2.2.4	影响锌锰电池性能的主要因素 .....	66
2.2.5	锌锰干电池的主要原材料 .....	73
2.2.6	传统糊式锌锰电池的生产工艺 .....	75
2.2.7	特点与用途 .....	78
2.3	纸板锌锰电池 .....	78
2.3.1	铵型纸板锌锰电池 .....	79
2.3.2	锌型纸板电池 .....	81
2.3.3	积层式锌锰电池 .....	83
2.4	碱性锌锰电池 .....	85
2.4.1	一次碱性锌锰电池 .....	85
2.4.2	可充碱性锌锰电池 .....	91
2.5	锌锰电池的现状与展望 .....	93
2.5.1	锌锰电池的现状 .....	93
2.5.2	展望 .....	94
	参考文献 .....	96
<b>第3章</b>	<b>锌银电池</b> .....	<b>99</b>
3.1	概述 .....	99
3.2	锌银电池的电化学原理及类型 .....	99
3.2.1	电化学原理 .....	99
3.2.2	类型 .....	101
3.3	锌电极 .....	104
3.3.1	锌的阳极钝化 .....	104
3.3.2	锌的阴极还原过程 .....	106
3.4	氧化银电极 .....	107
3.4.1	充放电特性 .....	107
3.4.2	氧化银电极的自放电 .....	109
3.5	锌银电池的生产工艺 .....	110
3.5.1	锌电极的制造 .....	110
3.5.2	银电极的制造 .....	112
3.5.3	隔膜的处理 .....	114

3.5.4	电解液浓度与用量的选择 .....	116
3.5.5	电池的装配 .....	117
3.6	锌银电池的性能 .....	118
3.6.1	充放电性能 .....	118
3.6.2	锌银电池的寿命 .....	120
3.7	锌银电池的特点与用途 .....	122
	参考文献 .....	124
<b>第4章</b>	<b>铅酸蓄电池 .....</b>	<b>126</b>
4.1	概述 .....	126
4.2	铅酸蓄电池的型号与分类 .....	127
4.2.1	产品型号的含义 .....	127
4.2.2	铅酸蓄电池的分类 .....	128
4.3	铅酸蓄电池的基本结构 .....	129
4.3.1	正、负极板 .....	130
4.3.2	电解液 .....	130
4.3.3	隔板和电池槽 .....	131
4.4	工作原理 .....	131
4.5	电池的电动势及温度系数 .....	132
4.5.1	电池电动势的计算 .....	132
4.5.2	电池电动势的温度系数 .....	135
4.6	铅-硫酸水溶液的电势-pH图 .....	135
4.6.1	电势-pH图及相关的反应 .....	136
4.6.2	电势-pH图的应用 .....	138
4.7	板栅 .....	139
4.7.1	板栅的作用 .....	139
4.7.2	对板栅材料的要求 .....	140
4.7.3	铅合金材料 .....	141
4.7.4	复合材料 .....	146
4.7.5	其他板栅材料 .....	146
4.7.6	板栅的构型 .....	147
4.8	铅酸蓄电池的正极 .....	148
4.8.1	正极活性物质二氧化铅的晶型结构及其性能 .....	148
4.8.2	两种晶型的形成条件和转变 .....	150
4.8.3	正极充放电机理 .....	150
4.8.4	正极活性物质的性能变化 .....	152
4.8.5	正极活性物质添加剂 .....	152
4.8.6	正极板栅的腐蚀 .....	154
4.9	铅酸蓄电池的负极 .....	156
4.9.1	溶解沉淀机理 .....	156
4.9.2	铅电极的钝化 .....	156



4.9.3	铅负极的自放电 .....	157
4.9.4	负极添加剂 .....	157
4.10	隔板和电池槽 .....	160
4.10.1	隔板 .....	160
4.10.2	电池槽及其密封技术 .....	162
4.10.3	铅酸蓄电池的其他零部件 .....	162
4.11	铅酸蓄电池的生产工艺 .....	163
4.11.1	板栅铸造 .....	163
4.11.2	生极板的制造 .....	165
4.11.3	极板的化成 .....	167
4.11.4	铅酸蓄电池的组装 .....	170
4.12	铅酸蓄电池的性能 .....	170
4.12.1	电池的内阻 .....	170
4.12.2	充放电特性 .....	171
4.12.3	电池的容量 .....	173
4.12.4	荷电保持能力 .....	174
4.12.5	铅酸蓄电池的耐久能力 .....	175
4.12.6	铅酸蓄电池的失效模式 .....	175
4.13	铅酸蓄电池的使用和维护 .....	176
4.14	免维护铅酸蓄电池 .....	178
4.14.1	概述 .....	178
4.14.2	工作原理 .....	179
4.14.3	阀控式密封电池的两类技术 .....	180
4.14.4	VRLA 电池的新颖结构 .....	182
4.15	铅酸蓄电池的发展方向 .....	184
	参考文献 .....	185
<b>第 5 章</b>	<b>碱性蓄电池 .....</b>	<b>187</b>
5.1	镉镍电池 .....	187
5.1.1	概述 .....	187
5.1.2	分类与命名 .....	187
5.1.3	工作原理 .....	190
5.1.4	镉镍袋式碱性蓄电池 .....	194
5.1.5	开口镉镍烧结式碱性蓄电池 .....	195
5.1.6	镉镍密封碱性蓄电池 .....	200
5.2	氢镍及金属氢化物镍蓄电池 .....	205
5.2.1	氢镍蓄电池 .....	205
5.2.2	金属氢化物镍蓄电池 .....	211
5.3	其他碱性蓄电池 .....	238
5.3.1	铁镍蓄电池 .....	238
5.3.2	锌镍蓄电池 .....	239

参考文献	245
<b>第 6 章 金属空气电池</b>	<b>247</b>
6.1 锌空气电池	247
6.1.1 概述	247
6.1.2 锌空气电池的分类	248
6.1.3 电池的型号及命名	249
6.1.4 电化学原理	250
6.1.5 锌空气电池的结构	251
6.1.6 空气电极	252
6.1.7 锌电极	256
6.1.8 电池生产工艺	256
6.1.9 主要性能及其影响因素	260
6.1.10 特点与用途	262
6.1.11 几种典型的锌空气电池	264
6.1.12 锌空气电池的研究进展与前景	268
6.2 其他金属空气电池	278
6.2.1 MH 空气二次电池	278
6.2.2 镁空气电池	279
6.2.3 铝空气电池	280
6.2.4 镉空气电池	283
6.2.5 铁空气电池	283
参考文献	285
<b>第 7 章 锂电池</b>	<b>288</b>
7.1 概述	288
7.2 锂电池的分类	290
7.2.1 锂一次电池	292
7.2.2 锂离子二次电池	297
7.3 锂离子电池正极材料	298
7.3.1 锂钴氧化物	301
7.3.2 锂镍氧化物	305
7.3.3 锂锰氧化物	308
7.3.4 Li-V-O 系化合物	313
7.3.5 5V 正极材料及多阴离子正极材料	315
7.3.6 其他正极材料	318
7.4 锂离子电池负极材料	319
7.4.1 金属锂负极材料	320
7.4.2 炭负极材料	321
7.4.3 合金类负极材料	336
7.4.4 氮化物负极材料	339
7.4.5 氧化物负极材料	340

7.4.6	过渡金属磷族化合物负极材料 .....	343
7.5	电解质 .....	345
7.5.1	概述 .....	345
7.5.2	液体电解质 .....	346
7.5.3	固体电解质及熔盐电解质 .....	351
7.6	聚合物锂离子电池 .....	354
7.6.1	聚合物锂离子电池的分类 .....	355
7.6.2	聚合物锂离子电池的性能 .....	355
7.6.3	聚合物锂离子电池的发展 .....	356
7.6.4	聚合物电解质 .....	359
7.6.5	聚合物正极材料 .....	373
7.6.6	新型聚合物锂离子电池 .....	382
7.7	隔膜及黏结剂 .....	384
7.7.1	隔膜的性能 .....	384
7.7.2	隔膜的性能表征 .....	385
7.7.3	隔膜的制备方法 .....	387
7.7.4	黏结剂 .....	388
7.8	锂离子电池的制造 .....	389
7.8.1	锂离子电池的结构 .....	389
7.8.2	液体锂离子电池的生产 .....	391
7.8.3	聚合物锂离子电池的生产 .....	392
7.8.4	锂离子电池的化成和分选 .....	393
7.9	锂离子电池的使用和维护 .....	394
	参考文献 .....	395
<b>第8章</b>	<b>燃料电池</b> .....	<b>401</b>
8.1	燃料电池与原电池、蓄电池的区别 .....	402
8.2	燃料电池的特点 .....	404
8.3	燃料电池的分类 .....	405
8.4	燃料电池的发展简史 .....	406
8.5	碱性燃料电池 .....	408
8.5.1	原理 .....	408
8.5.2	结构 .....	409
8.5.3	应用 .....	412
8.6	磷酸燃料电池 .....	415
8.6.1	概述 .....	415
8.6.2	PAFC的结构材料 .....	416
8.6.3	应用 .....	418
8.7	熔融碳酸盐燃料电池 .....	419
8.7.1	概述 .....	419
8.7.2	MCFC的结构 .....	420

8.7.3	应用 .....	424
8.8	固体氧化物燃料电池 .....	425
8.8.1	概述 .....	425
8.8.2	SOFC 的结构 .....	426
8.8.3	应用 .....	430
8.9	质子交换膜燃料电池 .....	431
8.9.1	概述 .....	431
8.9.2	PEMFC 部件 .....	433
8.9.3	应用 .....	439
8.10	直接甲醇燃料电池 .....	446
8.10.1	工作原理 .....	446
8.10.2	结构 .....	448
8.10.3	应用 .....	450
8.11	其他燃料电池 .....	453
8.11.1	再生型燃料电池 .....	453
8.11.2	微生物燃料电池 .....	454
	参考文献 .....	456
<b>第 9 章</b>	<b>其他电池 .....</b>	<b>459</b>
9.1	镁电池 .....	459
9.1.1	概述 .....	459
9.1.2	镁二次电池材料 .....	461
9.1.3	镁二次电池的开发 .....	470
9.1.4	展望 .....	471
9.2	其他新颖二次电池 .....	472
9.2.1	纳米碳纤维素电池 .....	472
9.2.2	质子电池 .....	473
9.3	热电池 .....	473
9.3.1	概述 .....	473
9.3.2	特点及分类 .....	474
9.3.3	组成与结构 .....	475
9.3.4	工作原理 .....	476
9.3.5	不同熔融盐电化学体系 .....	476
9.3.6	热电池的使用和维护 .....	480
9.4	钠硫电池 .....	481
9.4.1	概述 .....	481
9.4.2	工作原理 .....	482
9.4.3	导电陶瓷隔膜 .....	483
9.4.4	发展趋势 .....	484
9.5	ZEBRA 电池 (Na-NiCl <sub>2</sub> 电池) .....	485
9.6	固体电解质电池 .....	487

9.6.1 概述 .....	487
9.6.2 离子导电机理 .....	488
9.6.3 常温型固体电解质电池 .....	489
9.7 贮备电池 .....	491
9.7.1 概述 .....	491
9.7.2 典型贮备电池 .....	492
参考文献.....	494

# 第 1 章 化学电源概论

电源是把其他形式的能量转变为电能的装置，在电子设备中有时也把变换电能的装置（如整流器、变压器等）称为电源。一般根据释放能量所采用的途径的不同把电源分为化学电源和物理电源。化学电源又称电池，是一种将物质的化学能通过电化学氧化还原反应直接转换成电能的装置或系统。由于化学能一般可以贮存，因而化学电源与物理电源相比，具有贮存电能的功能。本书主要介绍化学电源。

## 1.1 化学电源的组成和表示方法

### 1.1.1 构成电池的必要条件

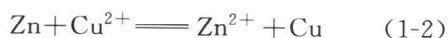
化学电源都涉及到化学反应，但不是所有的化学反应都能产生电流。一个化学反应要转变为能够产生电流的电池，必须具备以下几个条件。

① 该反应是一个氧化还原反应，或者在整个反应过程中经历了氧化还原作用。同时，在组成化学电源的两个电极上所进行的氧化还原过程，必须分别在两个分开的区域进行。

例如，图 1-1 所示的铜锌原电池（丹尼尔电池）中的化学反应为



或



这是一个典型的氧化还原反应，还原剂 Zn 失去电子，发生氧化反应，生成  $\text{Zn}^{2+}$  而进入溶液



电子沿金属导线移向 Cu 板，溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  在铜板上得到电子，发生还原反应，生成 Cu 单质而沉积下来



电子经由导线由 Zn 板流向 Cu 板就形成了电子流。

如果直接将锌片浸入硫酸铜水溶液中，反应仍按式 (1-2) 自发进行，锌被硫酸铜氧化成  $\text{Zn}^{2+}$  而溶解；硫酸铜水溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  取得电子被还原，在锌片上析出铜。在锌置换铜的氧化还原反应中，氧化剂和还原剂相接触，直接进行电子的转移，电子只在体系内部流动，因此化学能只能转变为热能，外部无法获得电能。

可见，不是任何氧化还原反应发生后均能释放出电能。只有把自发进行的氧化还原反应像图 1-1 那样分离开，分别在两个电极上反应，才能从外部取得电能。这一点区别于一般的

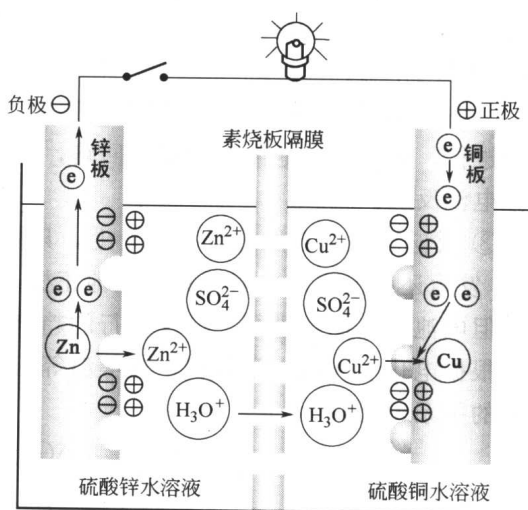


图 1-1 丹尼尔电池

氧化还原反应。实际电池中常用隔膜将两个电极反应分开。

由上看出，铜锌原电池的整个电池反应由两个电极反应构成，即 Zn 失电子的氧化反应和  $\text{Cu}^{2+}$  得电子的还原反应。通常把发生氧化反应的电极称为阳极 (anode)，把发生还原反应的电极称为阴极 (cathode)。电池反应发生时，外电路中电子由阳极经导线向阴极移动，同时在电池内电解质溶液中的阴离子向阳极迁移，阳离子向阴极迁移，这一过程称为放电。根据电学中的规定，电流的方向和电子流动的方向正好相反。因此，电流是由电势高的阴极流向电势低的阳极。习惯上把电势低的电极称为负极 (negative electrode)，电势高的电极称为正极 (positive electrode)。

在原电池中，负极 (阳极) 上发生氧化反应，强还原剂 (本例中的 Zn) 失去电子变成与之共轭的弱氧化剂 ( $\text{Zn}^{2+}$ )，它们 (Zn 和  $\text{Zn}^{2+}$ ) 构成一个电对；正极 (阴极) 上发生还原反应，强氧化剂 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 得到电子变成与之共轭的弱还原剂 (Cu)，它们 (Cu 和  $\text{Cu}^{2+}$ ) 构成另一电对。氧化反应与还原反应同时进行，构成了电池反应。区别于一般意义上的氧化还原反应，电池中的氧化还原反应称为成流反应。

通过电池反应，物质发生了化学变化，同时放出能量，并把这些能量以电能的形式释放到电池外部。通常把电池中发生化学变化产生能量的物质称为活性物质，或者作用物质。正极上使用的活性物质为正极活性物质 (有时也称为去极剂)，在负极上使用的活性物质为负极活性物质。例如，锌锰干电池中的 Zn 是负极活性物质， $\text{MnO}_2$  是正极活性物质；铅酸蓄电池中的 Pb 和  $\text{PbO}_2$  分别为负极和正极活性物质。从氧化还原反应角度来看，正极活性物质是氧化剂，负极活性物质是还原剂。无论是固体、液体、还是气体，只要能构成氧化还原电对，理论上都可以作为电池的电极活性物质，若电极活性物质不是导体，则须借助于其他物质的导电作用。

② 两电极的活性物质进行氧化还原反应时，电子只能通过外线路传递，而不能在电池内部进行，否则在电池内形成闭合回路，变成短路状态，这一点类似于金属电化学腐蚀过程的微电池反应。

③ 反应必须是自发进行。理论上，只要把发生氧化反应的电对设计成电池的负极 (阳极)，发生还原反应的电对设计成电池正极 (阴极)，任何一个氧化还原反应都可以设计成电池。但电池反应能否进行，以及进行的趋势如何，还取决于反应体系的吉布斯自由能变化。

根据电化学和热力学知识，在等温等压下，电池工作时体系吉布斯自由能的减少与电功之间的关系可表述为

$$\begin{aligned}\Delta G_{T,p} &= -nEF \\ E &= \frac{-\Delta G_{T,p}}{nF}\end{aligned}\quad (1-5)$$

式中， $-\Delta G_{T,p}$  为化学反应在等温等压下体系的吉布斯自由能降低值， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； $n$  为电池反应输出基元电荷的物质的量，mol； $E$  为电池的可逆电动势，V； $F$  是法拉第常数，它是 1mol 质子的电量 (即 1mol 电子所带电量的绝对值)，其值约为  $96500\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

只有反应体系的  $\Delta G$  为负值时，反应才自发进行。减少的吉布斯自由能转化为电能，电池的电动势为正值，才能产生持续的电流。上述丹尼尔电池的  $\Delta G$  为  $-212550\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，电动势  $E$  约为 1.1V。当接通外电路时，电池对外做电功，电路中的灯泡发光。因此为了提高电池的电动势，电池反应的  $-\Delta G$  必须是正值，并且其值要大。另一方面，电池的电动势等于正负电极的电极电势之差。因此阳极电势越低，阴极电势越高，电池的电动势就越大，电

池对外做功也就越多。所以，要选择电子亲和势大的、氧化性强的物质为正极活性物质，电子亲和势小的、还原性强的物质作负极活性物质。

④ 两电极间必须有离子导电性的物质即电解质，提供电池内部离子导电。只要满足上述条件就能构成电池，但还不是实际使用的电池。实际使用的电池除了具备上述条件外，还应满足：电动势高；放电时的电压降低随时间的变化小；质量比容量或体积比容量大；维护方便、贮存性及耐久性优异；价格低廉等条件。如果是充电电池，还要求充放电反应可逆性好，充放电的能量效率高。

实际使用的电池很难同时兼备上述各项要求，通常从其用途考虑，或牺牲性能降低成本，或提高费用保证性能。

### 1.1.2 化学电源的组成

实际中的任何一种化学电源都由五个部分组成，即正极、负极、电解质、隔膜和外壳。其中前三者是最主要的部件，代表了一个电池的基本组成。表 1-1 概括比较了目前常用化学电源的构成。

表 1-1 目前常用化学电源的构成

电 池 名 称			电 池 构 成		
			正极活性物质	电解质溶液	负极活性物质
	铅酸蓄电池	敞口式	二氧化铅	硫酸	铅
		密封式	二氧化铅	硫酸	铅
二次 电 池	碱性蓄电 池	铁镍	氧化镍	氢氧化钾	铁
		镉镍	氧化镍	氢氧化钾	镉
		镉镍烧结式	氧化镍	氢氧化钾	镉
		镉镍密封式	氧化镍	氢氧化钾	镉
		锌银	氧化银	氢氧化钾	锌
		镉银	氧化银	氢氧化钾	镉
		锌锰	二氧化锰	氢氧化钾	锌
一 次 电 池	锌锰干电池	二氧化锰	氯化铵	锌	
	碱性锌锰干电池	二氧化锰	氢氧化钾	锌	
	氧化汞电池	氧化汞	氢氧化钾	锌	
	氧化银电池	氧化银	氢氧化钾	锌	
	氯化银电池	氯化银	海水	镁	
	空气湿电池	氧气(空气)	氢氧化钾	锌	

#### 1.1.2.1 电极

(1) 电极的构成 电极（包括正极和负极）是电池的核心部分，它的主要成分是活性物质，其次是导电骨架等辅助成分，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，是化学电源产生电能的源泉，是决定化学电源基本性能的重要部分。

电池中作为活性物质的条件是很严格的，对活性物质的要求是：在电解液中的化学稳定性高；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；具有高的电子导电性；质量比容量和体积比容量大；资源丰富，价格便宜等。

以水溶液为电解质的电池中的活性物质，条件尤为严格：从活性物质的稳定性考虑，比氧的氧化性强的物质不能作为正极活性物质，比氢的还原性强的物质不能作为负极活性物质。而在非水溶液电解质中，稳定性条件比较容易满足，因而活性物质选择的范围比较宽。

图 1-2 给出了各种电池活性物质的质量及体积的比容量，以及与电动势、理论能量密度



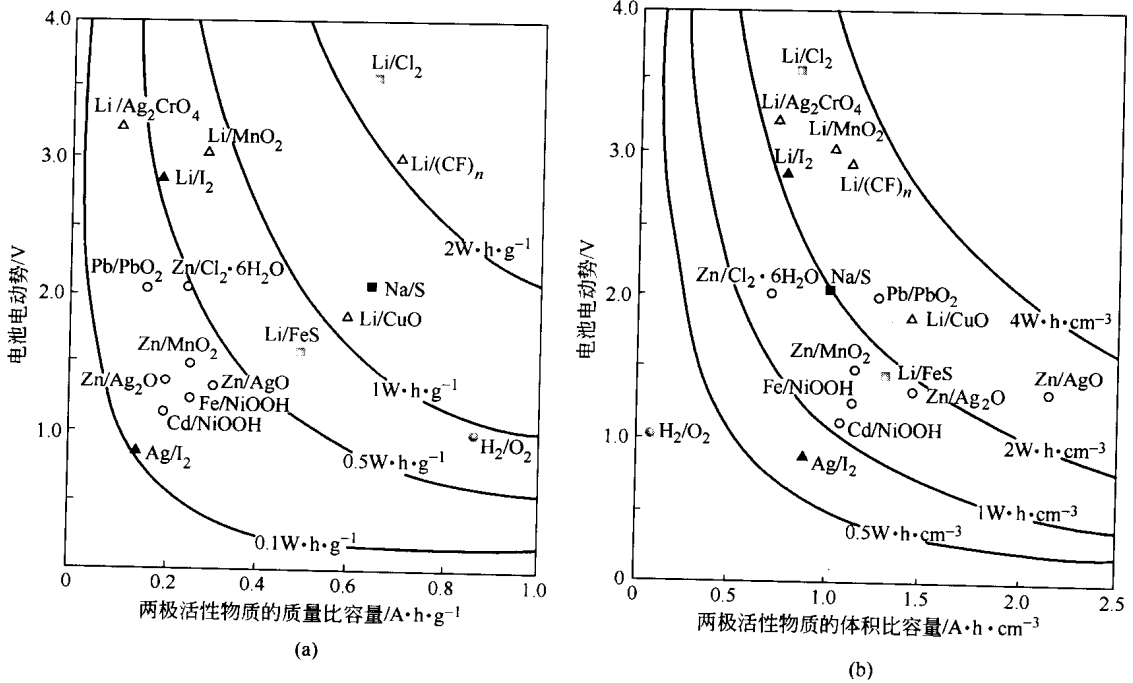


图 1-2 各种电池活性物质质量比容量 (a) 及体积比容量 (b) 与电动势以及理论能量密度的关系

○—常温水溶液系列电池；△—常温非水溶液系列电池；▲—常温固体电解质系列电池；  
◐—燃料电池；◑—高温熔融盐系列电池；■—高温固体电解质系列电池

的关系。理论上，图中右上方的电池具有优良的电性能，是一些很有发展前途的高能化学电源。

② 辅助成分 辅助成分是构成电极的必要成分，但不参与电极反应。例如作为支撑活性物质的导电网、极板栅等，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。

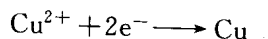
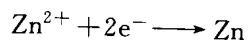
阻化剂加在负极活性物质中，能提高氢的超电势，减小电池的自放电或防止氧化，可制成干荷电极板。

去钝化剂加在负极中，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，也称为膨胀剂。

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、钨、氧化物、复合氧化物等。

(2) 电极的类型 根据电极反应的性质不同，习惯上把电极分为第一类电极、第二类电极、氧化还原电极、气体电极和某些特殊类型的电极。

① 第一类电极 由金属浸在含有该金属离子的溶液中构成，如  $Zn^{2+}/Zn$ 、 $Cu^{2+}/Cu$  等，它们的电极反应为



电极电势表达式