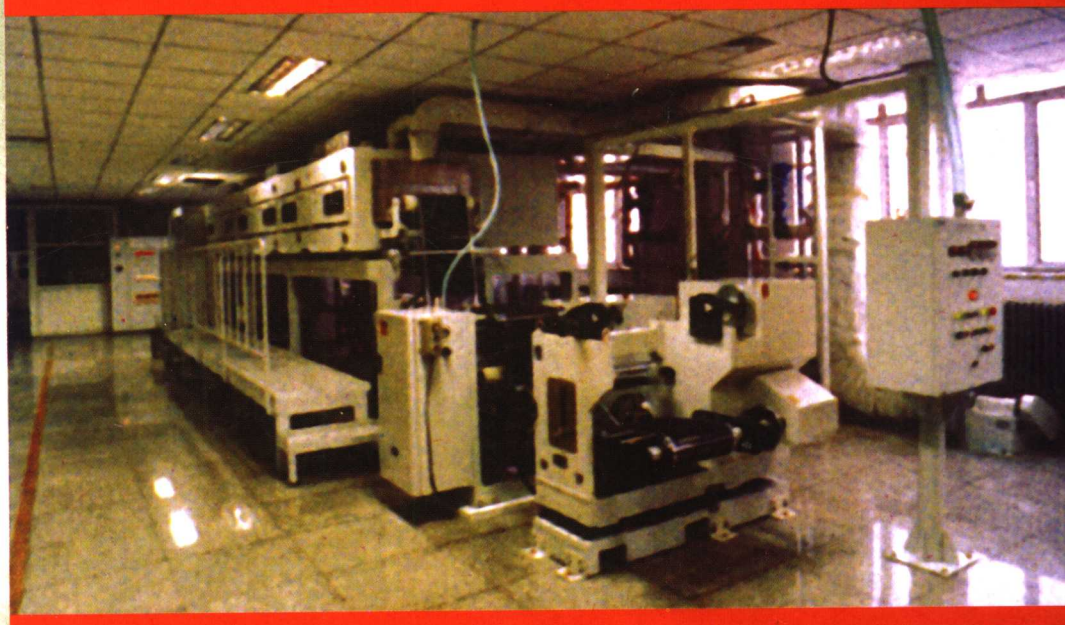


电化学系列丛书

化学电源工艺学

史鹏飞 主编



哈尔滨工业大学出版社

电化学系列丛书

化学电源工艺学

史鹏飞 主编

哈尔滨工业大学出版社

内 容 简 介

本书是为解决本科专业调整后之教学急需编的《化学电源工艺学》教材。全书共 10 章,包括:化学电源概论、锌-二氧化锰电池、铅-酸蓄电池、镉-镍蓄电池、氢-镍电池、锌-氧化银电池、锂电池、锂离子电池、燃料电池、其他化学电源。

本书可作为高等学校“化学工程与工艺”专业的专业课教材,也可作为大专院校其他相关专业学生的教材,还可供科研人员和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

化学电源工艺学/史鹏飞主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2006.3

ISBN 7-5603-2326-X

I. 化… II. 史… III. 化学电源-工艺学
IV. TM911.05

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 008119 号

责任编辑 黄菊英

封面设计 卞秉利

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江省教育厅印刷厂

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 20.25 字数 490 千字

版 次 2006 年 3 月第 1 版 2006 年 3 月第 1 次印刷

定 价 29.80 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

电化学工程是化学工程的重要分支之一,而我国的高等工科院校过去正是按这种分支设置专业的,故电化学工程一直是高等工科院校重要的化工类专业。天津大学、哈尔滨工业大学等重点高校很早就设有该专业,并为我国电化学工程领域的研究、开发和生产部门输送了大批人才。1998年本科专业调整后,我国实行宽口径教育,将原电化学工程合并于化学工程与工艺专业。但电化学工程所涉及的研究方向依然是化学工程与工艺专业中的重要研究方向。不仅如此,随着国民经济的发展,对化学电源的需求越来越多,对质量与水平的要求越来越高,对电化学专业人才的需求也在增长。考虑到教材是教学的依据,为了进一步提高教学质量,哈尔滨工业大学联合哈尔滨工程大学、燕山大学和郑州轻工业学院共同编写了这本《化学电源工艺学》。

需要说明的是,近年来化学电源的新品种、新技术不断涌现,相应的教学内容也不断更新。本书的编写力争以教学需要组织全书内容,同时根据化学电源的发展,适当扩充一些新内容,以便于学生课外阅读或供工程技术人员参考。本书总体上继承了我们原有教材中编排的主要章节,虽然这些章节中有一些化学电源品种与工艺比较陈旧,但作为教材,我们认为介绍这些基础性的内容,对于学生了解化学电源的发展过程还是很有必要的。我们的目的是通过介绍本领域的技术进步,激发和培养学生的创造性思维。考虑到化学电源的新发展,本书用较大篇幅介绍了新型化学电源(金属氢化物镍蓄电池、锂离子电池及未来有发展前景的燃料电池),并突出阐述了生产规模大的新型和传统化学电源的制造工艺原理、有重要用途和特点的化学电源。书中既考虑了技术及理论的成熟性,也兼顾了技术的发展与展望。

参加本书编写的有:哈尔滨工业大学的史鹏飞(绪论、第3章)、程新群(第4、5、6章)、杜春雨(第9章),哈尔滨工程大学的陈猛(第7、8章及第10章的10.2节),燕山大学的邵光杰(第1章及第10章的10.1节),郑州轻工业学院的夏同弛(第2章)、项民(第10章的10.3、10.4节)。全书由史鹏飞主编。

这里还要指出,虽然我们有良好的愿望,并努力去做,但是由于水平有限,书中一定有诸多不足和疏漏,敬请广大读者批评指正。

编 者
2006年2月

目 录

绪论	1
第 1 章 化学电源概论	3
1.1 化学电源的组成及工作原理	3
1.2 化学电源的电性能	6
1.3 化学电源中的多孔电极	23
第 2 章 锌 - 二氧化锰电池	37
2.1 概述	37
2.2 二氧化锰电极	38
2.3 锌电极	48
2.4 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 电池的电池反应	51
2.5 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 电池的电性能	53
2.6 糊式 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 电池	58
2.7 纸板电池	64
2.8 叠层 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 电池	68
2.9 碱性 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 电池	69
第 3 章 铅酸蓄电池	74
3.1 概述	74
3.2 铅酸蓄电池的热力学基础	75
3.3 二氧化铅正极	82
3.4 铅负极	90
3.5 铅酸蓄电池的电性能	94
3.6 铅酸蓄电池制造工艺原理	99
第 4 章 镉 - 镍蓄电池	111
4.1 概述	111
4.2 $\text{Cd} - \text{NiOOH}$ 蓄电池的工作原理	112
4.3 氧化镍电极的工作原理	113
4.4 镉电极的工作原理	117
4.5 密封 $\text{Cd} - \text{NiOOH}$ 蓄电池	118
4.6 $\text{Cd} - \text{NiOOH}$ 蓄电池的电性能	123
4.7 $\text{Cd} - \text{NiOOH}$ 蓄电池的制造工艺	125

第5章 氢-镍电池	139
5.1 概述	139
5.2 高压 H_2 -NiOOH 电池	140
5.3 MH-NiOOH 电池	144
5.4 储氢合金电极	146
5.5 MH-NiOOH 电池的性能	154
第6章 锌-氧化银电池	157
6.1 概述	157
6.2 Zn-AgO 电池的工作原理	158
6.3 锌负极	159
6.4 氧化银电极	163
6.5 Zn-AgO 电池的电性能	167
6.6 Zn-AgO 电池的制造工艺	170
第7章 锂电池	176
7.1 概述	176
7.2 锂电池的组成	179
7.3 Li-MnO ₂ 电池	185
7.4 Li-SO ₂ 电池	189
7.5 Li-(CF _x) _n 电池	192
7.6 Li-SOCl ₂ 电池	194
7.7 Li-I ₂ 电池	197
第8章 锂离子电池	199
8.1 概述	199
8.2 锂离子电池的正极材料	201
8.3 锂离子电池的负极材料	206
8.4 锂离子电池的电解液	212
8.5 聚合物锂离子电池	218
8.6 锂离子电池的制造	223
8.7 聚合物锂离子电池的制造	226
8.8 锂离子电池的性能	229
第9章 燃料电池	233
9.1 燃料电池概述	233
9.2 燃料电池电化学	239
9.3 碱性燃料电池	246

9.4	磷酸燃料电池	250
9.5	质子交换膜燃料电池	259
9.6	直接甲醇燃料电池	265
9.7	熔融碳酸盐燃料电池	270
9.8	固体氧化物燃料电池	275
9.9	燃料	281
第 10 章	其他化学电源	287
10.1	钠 - 硫电池	287
10.2	固体电解质电池	294
10.3	热电池	299
10.4	锌 - 空气电池	310

绪 论

现代人类的生活、生产活动离不开电能,特别是工业和科学技术高度发展的今天,人类和电更是不可分割。为了获得电能,人们将各种形式的能源(例如,化石燃料、水力、风力、太阳能、化学物质及核燃料等)释放的能量转换成电能。将化学反应产生的能量直接转换为电能的装置是化学电源。而化学电源工艺学则是研究这种特殊装置工作原理和制造技术的一门课程。

1791年意大利生物学家伽尔瓦尼(Galvani)首先发现了生物电。1800年,也是意大利科学家伏打(Volta)根据伽尔瓦尼的实验,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,用锌片和银片相间地叠起来,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。

相隔近60年后,1859年普兰特(Plante)发明的铅酸蓄电池。1868年勒克朗谢发明了 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 电池,1899年雍格纳(Jünger)、1901年爱迪生(Edison)分别发明碱性 $\text{Cd}-\text{Ni}$ 和 $\text{Fe}-\text{Ni}$ 蓄电池,这四项发明对电池的发展具有非常深远的意义,虽然它们已有近百年的历史,由于不断地创新、改进,至今在化学电源的产值及产量中仍占有很大的份额。

1941年亨利·安德烈(H. Andre)将 $\text{Zn}-\text{Ag}$ 电池技术实用化,开创了高比能电池的先例。

1969年Philips实验室发现了性能很好的储氢合金,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镍-氢电池的产业化。

1970年出现了锂电池。20世纪80年代开始研究锂离子蓄电池,1991年锂离子电池研制成功,目前已经广泛应用于各个领域。

20世纪80年代,新型的质子交换膜燃料电池得到了快速发展。可以预言,质子交换膜燃料电池、固体氧化物燃料电池在不久的将来会在某些领域实用化。尤其是从20世纪末到现在的几年中,化学电源得到了迅猛发展。

众多的化学电源有不同的分类方法。按使用电解液的类型,可将电池分为以下五类。

(1) 酸性电池

电解液为酸性水溶液的电池称为酸性电池。

(2) 碱性电池

电解液为碱性水溶液的电池称为碱性电池。

(3) 中性电池

电解液为中性水溶液的电池称为中性电池。

(4) 有机电解质溶液电池

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。

(5) 固体电解质电池

采用固体电解质的电池称为固体电解质电池。

按其工作性质及储存方式,一般可将电池分为以下四类。

(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再次荷电的一类电池。换言之,这类电池只能使用一次,不能再充电的原因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。

(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,且充放电过程能反复进行。这类电池实际上是一个电化学能量储存装置,电池充电时,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。

(3) 储备电池

储备电池,又称“激活电池”,其正、负极活性物质和电解质在储存期间,彼此不直接接触,使用前及时注入电解液或用其他方法使电池立即工作。这类电池的正负极活性物质储存期间与电解液不直接接触,自放电反应是不能发生的,只要活性物质稳定,电池就能长时间储存。

(4) 燃料电池

燃料电池又称“连续电池”,其特点是电池中活性物质进行电化学反应的场所是惰性电极材料。正负极活性物质分别储存在电池体外,当活性物质连续不断地注入电池时,即能不断地输出电能。

上述两种分类方法经常使用,还有其他的分类方法,这里不再介绍。

化学电源是十分重要的电源,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。科学技术发展得越迅速,对化学电源的要求就越高。基于化石燃料渐渐缺少及保护人类生存环境的需要,人们对化学电源的需求既要高性能又要与环境友好。

化学电源的发展是与社会的进步、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。

第1章 化学电源概论

1.1 化学电源的组成及工作原理

1.1.1 化学电源的组成

化学电源是通过化学反应把化学能直接转变成低压直流电能的装置。一般将化学电源称为化学电池或电池,例如,锌-锰电池、镉-镍电池、氢-镍电池等。作为一个能量转换的装置,在实现化学能直接转换成直流电能的过程中,必须具备两个必要条件:

(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)必须分隔在两个区域中进行。

(2) 物质在进行转变的过程中电子必须通过外电路。

不难看出,前者表明了电池中进行的氧化还原反应与化学中通常讲的氧化还原反应是不同的,后者则指出了化学电源与电化学腐蚀过程的微电池不同。没有这两个条件,就不可能实现化学能向电能的转化,就不能制成化学电源。

为了说明电池是如何放出电流提供电能的,我们以铅蓄电池为例,讨论为什么当电池两端闭合时才有电流产生,同时讨论各组成的作用。

铅蓄电池的表达式为



即铅蓄电池的负极(在充电状态)为 Pb, 正极(在充电状态)为 PbO₂, 放入同一浓度的 H₂SO₄ 溶液中, 中间放一隔板, 以防止电极短路。当电池两极连接负载组成闭合回路时(图 1.1), 这时电流将通过负载。

从电化学理论可知, 由于 Pb 与 PbO₂ 放在同一浓度的 H₂SO₄ 溶液中有不同的电极电势值, 因而两电极间具有一定的电势差。当两极连通后, 电势低的负极将发生氧化反应, 而电势高的正极将发生还原反应, 即负极的 Pb 被氧化成 Pb²⁺ 离子进入溶液生成 PbSO₄, 在负极留下的电子则通过负载流向正极, 而正极的 PbO₂ 得到负极来的电子被还原成 Pb²⁺, 同时与电极附近的溶液形成 PbSO₄, 电极反应方程式为

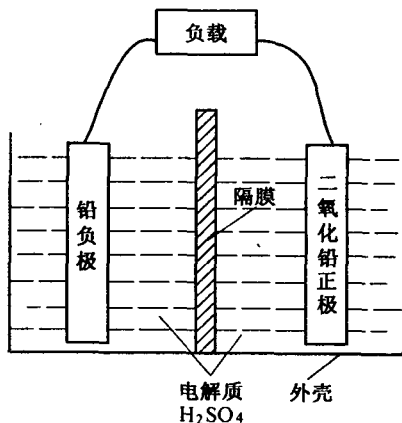
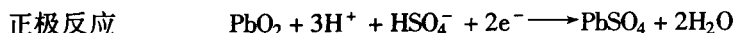


图 1.1 电池工作过程示意图



正负极进行上述反应的同时,电子在外线路由负极流向正极、溶液中阴离子向负极移动,阳离子向正极移动。电池和负载通过外线路组成一个闭合回路。

从上述分析可见,负极与正极电化学反应的发生和 PbSO_4 的生成都是在电极固-液界面上进行的。电流流动的情况是:在外线路是靠电子传递电荷,在电解液内是靠离子的移动传递电荷,在两个电极上则是靠固-液界面进行电化学反应来传递电荷,当两极界面的氧化还原反应不断发生时,则电路中将有电流不断供出,电极上进行的这些反应总称为成流反应,参加反应的物质叫活性物质。

根据上面例子我们可以看出,电池在工作时有下列几个特点:

- ① 电化学反应是在电极-溶液界面上进行的,不仅有物质的转移,而且有电子的转移。
- ② 氧化反应与还原反应总是“共轭”产生的,且这两个过程是分隔在两个区域进行的。
- ③ 电池的负极放电时,总是发生氧化反应,即此时称为阳极,反应物被氧化而使氧化数升高;电池的正极放电时,总是发生还原反应,即此时称为阴极,反应物被还原而使氧化数降低。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。为便于记忆,现将电池在充、放电时正负极上电极反应的类型归纳于表 1.1 中。

表 1.1 电池在充、放电时正负极上电极反应的类型

电极	电 池 放 电	蓄电池充电(或电解、电镀)
负极	发生氧化反应,称为阳极	发生还原反应,称为阴极
正极	发生还原反应,称为阴极	发生氧化反应,称为阳极

凡是发生氧化反应的电极称为阳极,凡是发生还原反应的电极称为阴极。

- ④ 离子在进行电极反应的过程中,电子必须通过外电路。

由以上讨论可归纳出,任何一个电池都应包括电极、电解液、隔离物和外壳四个基本组成部分。

1. 电极

正负极是电池的核心部分。电池的电极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。活性物质多为固体,但也有液体和气体,它是决定电池性能的主要部件。对活性物质的要求是:

- ① 正负极组成电池后,电动势要尽可能高。
- ② 电化学活性高,即自发进行反应的能力强。电化学活性与活性物质的结构、组成有很大关系。
- ③ 质量比容量和体积比容量大。
- ⑤ 在电解液中化学稳定性高,其自溶速度应尽可能小。
- ⑥ 具有高的电子导电性。
- ⑦ 资源丰富,价格便宜。

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。

目前,广泛使用的正极活性物质大多是金属的氧化物(例如,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活泼或较活泼的金属(例如,锌、铅、镉、锂、钠等)。

2. 电解质

电解质能起到正负极间的离子导电作用。有的电解质还参与成流反应,所以是一些具有高离子导电性的物质。电池中的电解质应该满足:

① 化学稳定性好。因为电解质要长期保存在电池内部,所以它必须具有稳定的化学性质,使储存期间电解质与活性物质界面不发生快速或少发生电化学反应,从而减小电池的自放电。

② 比电导高。电池工作时,溶液的欧姆电压下降,使电池的放电特性得以改善。无论液态电解质还是固体电解质,都要求它只具有离子导电性,而不具有电子导电性。

电解质的种类和形态很多,从种类看,水溶液居多,在新型电源和特种电源中,还有有机溶剂电解质和熔融盐电解质等。电解质的形态多为液体,也有固体。

3. 隔离物

隔离物又称隔膜、隔板。它置于电池两极之间,主要作用是防止正负极间形成电子导电通路。电池对隔离物的要求是十分严格的,它的好坏直接影响电池的性能和寿命。具体要求是:

① 隔膜对电解质离子迁移的阻力越小越好。这样,电池内阻就相应减小,电池在大电流放电时的能量损耗也就减小。

② 在电解液中应具有良好的化学稳定性及一定的机械强度和抗弯曲能力,并能耐受电极活性物质的氧化和还原作用。

③ 应是电子的良好绝缘体,并能阻挡枝晶的生长和防止活性物质微粒从电极上脱落。

④ 材料来源丰富,价格低廉,便于大批使用。

常用的隔离物有棉纸、浆层纸、微孔塑料、微孔橡胶、水化纤维素、尼龙布、玻璃纤维等。具体采用哪种材料因电池不同而异。

4. 外壳(电池容器)

现有化学电源中,除锌-锰干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兼作容器,而是根据情况选择合适的材料作外壳。电池的外壳应该具有良好的机械强度、耐震动和耐冲击,并能耐高低温环境的变化和电解液的腐蚀。常见的外壳材料有金属、塑料和硬橡胶等。

化学电源除这四个基本组成部分外,还有一些部件,这里不再一一介绍。

1.1.2 化学电源的工作原理

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。放电时,电池是将化学能直接转变为电能;充电时,则是将电能直接转化成化学能储存起来。在这个过程中,热效应伴随着能量的转换。化学电源中进行的反应可以是不可逆的(如一次电池),也可以是可逆的(如二次电池或蓄电池)。电池对外所做的电功是通过消耗体系的化学能来完成的。

电池中的正负极是由不同材料制成的,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(点划线和电极之间的空间

表示双电层区)。

由正负极平衡电极电势之差构成了电池的电动势,用 E 表示。当正负极与负载接通时,如下几个现象同时出现: A 外线路有电子流动,电流方向由正极流向负极; B 正极上进行还原反应,同时产生阴极极化,使正极电势下降; C 负极上进行氧化反应,同时产生阳极极化,使负极电势上升; D 电解液中的电流方向是由负极流向正极(阳离子向正极流动,阴离子向负极流动),因此溶液中存在电压降。电池工作时,电势的分布如 $A'B'C'D'$ 折线所示。

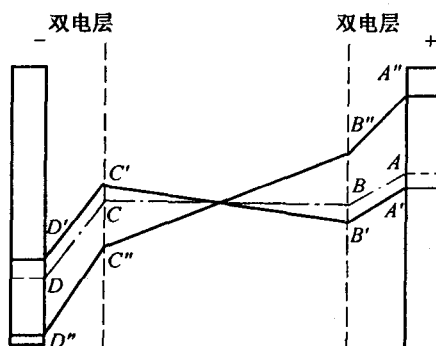


图 1.2 电池中的电势分布

上述的一系列过程构成了一个闭合通路。

只有两个电极上的氧化还原反应不断进行,闭合通路中的电流才能源源不断地流过。这就是化学电源的工作原理,即将化学能直接转换成电能。电池工作时电极上进行的能够产生电能电化学反应称为成流反应。

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,电势分布如 $A''B''C''D''$ 折线所示,此时的充电电压高于电动势。

1.2 化学电源的电性能

1.2.1 原电池的电动势与开路电压

1. 电池的电动势

电池的电动势是在外电路开路时,即没有电流流过电池时,正负电极之间的平衡电极电势之差。电动势的大小是标志电池体系可能输出电能多少的指标之一。化学电源是一种将化学能直接转换为电能的装置。这里所说的化学能是指化学反应进行时体系自由能的减少,即 $-\Delta G$ 。根据热力学原理,应有

$$-\Delta G = nFE \quad (1.1)$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1.2)$$

式(1.1)成立的条件是反应必须按一定的方式进行,自由能的减少才能以电能的形式输出,反应的速度必须无限小。

设电池内部进行的化学反应为



式中 A, B ——反应物;

E, F ——生成物;

a, b, e, f ——反应系数。

用 α_i 表示某个组分的活度, K 表示反应的平衡常数。根据热力学等温方程式

$$\Delta G = -RT \ln K + RT \ln \frac{\alpha_E^e \cdot \alpha_F^f}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b} \quad (1.3)$$

令 $-RT \ln K = \Delta G^\ominus$, 并将式(1.1)代入式(1.3), 得

$$E = -\frac{\Delta G^\ominus}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_E^e \cdot \alpha_F^f}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b} \quad (1.4)$$

令 $E^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus}{nF}$, 得

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_E^e \cdot \alpha_F^f}{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b} \quad (1.5)$$

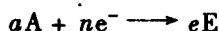
由式(1.5)可知, 电池的电动势只和参与化学反应的物质本性、电池的反应条件(即温度)及反应物与产物的活度有关, 而与电池的几何结构、尺寸大小无关。

此外还可以根据式

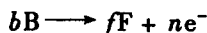
$$E = \varphi^+ - \varphi^- \quad (1.6)$$

及能斯特方程式求得电池电动势。

设电池正极反应为



电池负极反应为



根据能斯特方程式, 可以分别列出正负极的平衡电极电势, 从而求得电池的电动势。

$$\varphi^+ = \varphi^\oplus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_A^a}{\alpha_E^e} \quad (1.7)$$

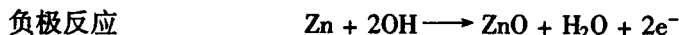
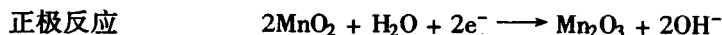
$$\varphi^- = \varphi^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_F^f}{\alpha_B^b} \quad (1.8)$$

当用还原电势计算电极电势时, 电动势永远是正极的平衡电极电势减去负极的平衡电极电势, 即

$$E = (\varphi^\oplus - \varphi^\ominus) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_A^a \cdot \alpha_B^b}{\alpha_E^e \cdot \alpha_F^f} \quad (1.9)$$

式(1.9)所得电池的电动势与式(1.5)相同。

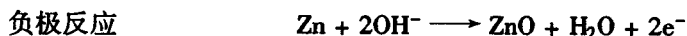
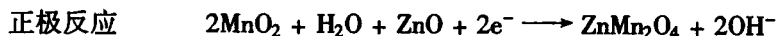
将电池电动势的计算值和实测值进行比较, 可以判断电池中所进行的反应。例如, 碱性 Zn - MnO₂ 电池的正、负极反应如果是



已知总反应 $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ 的标准摩尔自由能变化 $\Delta G^\ominus = -278.4$ kJ/mol, $F = 96.5$ kJ/(V · mol), 则可算出电池的标准电动势为

$$E^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus}{nF} = -\frac{-278.4}{2 \times 96.5} = 1.44 \text{ V}$$

如果反应的最终产物不是 ZnO 与 Mn₂O₃, 而是 ZnMn₂O₄(黑锌锰矿), 则电池反应为



反应 $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{ZnMn}_2\text{O}_4$ 的标准摩尔自由能变化 $\Delta G^\ominus = -304.7 \text{ kJ/mol}$, 则

$$E^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus}{nF} = -\frac{304.7}{2 \times 96.5} = 1.58 \text{ V}$$

上述计算所取的 $\Delta G^\ominus$ 值是采用 $\beta - \text{MnO}_2$ 的数值。为了确定以 $\beta - \text{MnO}_2$ 作正极的碱性 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 电池的反应, 需要将实际测定的电池的电动势与上述计算值相比较。所测定的以 $\gamma - \text{MnO}_2$ 为正极的碱性 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 电池的电动势是 1.59 V, 又测得 $\gamma - \text{MnO}_2$ 在 9 mol/L 的 KOH 溶液中的电极电势是 +0.232 V, $\beta - \text{MnO}_2$ 在 KOH 溶液中的电极电势是 +0.115 V (均相对于同溶液 $\text{Hg} + \text{HgO}$ 参比电极)。

由以上数据推算, 采用 $\beta - \text{MnO}_2$ 的碱性 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 电池的电动势是

$$1.59 - (0.232 - 0.115) = 1.47 \text{ V}$$

该数值与前面计算的 1.44 V 和 1.58 V 两个数值中的 1.44 V 接近。所以可认为采用 $\beta - \text{MnO}_2$ 的碱性 $\text{Zn} - \text{MnO}_2$ 电池反应是按 $\text{Zn} + 2\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{ZnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3$ 反应进行的。

2. 电池的开路电压

电池的开路电压是两极间所连接的外线路处于断路时, 两极间的电势差。由于正负两个电极在电解液中不一定处于热力学平衡状态, 因此电池的开路电压不一定等于电动势。由电极的工作原理和腐蚀微电池机理可知, 当电极不处于热力学平衡状态时, 电池的开路电压总小于其电动势。

应该指出, 电池的电动势应从热力学函数计算得出, 而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, 一般使用高阻电压表测量。

标称电压是用来鉴别电池类型的电压近似值。例如, 铅酸蓄电池开路电压接近 2.1 V, 标称电压定为 2.0 V。Zn - MnO_2 干电池标称电压定为 1.5 V, Cd - Ni 电池、 $\text{H}_2 - \text{NiOOH}$ 电池标称电压定为 1.2 V。

1.2.2 电池的内阻

电池的内阻 ($R_{\text{内}}$) 又称全内阻, 是指电流流过电池时所受到的阻力, 它包括欧姆内阻和电化学反应中电极极化引起的电阻。由于内阻的存在, 电池的工作电压总是小于开路电压。当 $E = U_{\text{开}}$ 时

$$U = E - IR_{\text{内}} = E - I(R_{\Omega} + R_f) \quad (1.10)$$

式中 U ——放电电压(V);

E ——电动势(V);

I ——放电电流(A);

R_{Ω} ——欧姆内阻(Ω);

R_f ——极化内阻(Ω)。

由式(1.10)可以看出, 电池的内阻越大, 电池的工作电压就越低, 实际输出的能量就越小。损失的能量均以热量形式留在电池内部。如果电池升温激烈, 可能使电池无法继续工作, 因此电池内阻是评价电池质量的主要标准, 显然内阻越小越好。

下面就组成电池全内阻 ($R_{\text{内}}$) 的各因素分别讨论。

欧姆内阻 (R_{Ω}) 的大小与电解液、电极材料、隔膜的性质有关。电解液的欧姆内阻与电解液的组成、浓度和温度有关。一般说来, 电池用的电解液浓度值大多选在比电导最大的区间。

但是还必须考虑电解液浓度对电池其他性能的影响,如对极化电阻、自放电、电池容量和使用寿命的影响。例如,碱性电池中使用的 KOH 溶液,其质量分数在 30% 左右时比电导最高,但是为了使自放电减小到最小程度,常采用稍高一些的浓度。

隔膜电阻是表征隔膜特征的重要参数,也是影响电池低温性能和高倍率放电性能的主要参数之一。“隔膜电阻”这一名词的含义并不确切,因为化学电源中所采用的有机膜或无机膜是不允许有电子导电,本身应是绝缘材料。例如,石棉膜的电阻率是 $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 。当隔膜浸入电解液中后,它的孔隙逐渐被电解液充满,有的膜因在电解液中溶胀而产生更多的微孔,电解液中的离子在孔隙中迁移即产生导电作用。因而所谓的“隔膜电阻”实际上表征着隔膜的曲折孔路对离子迁移所造成的阻力,也就是电流通过隔膜时微孔中电解液的电阻。因此,隔膜的欧姆电阻与电解质的种类、隔膜的材料、孔率和孔的曲折程度等因素有关。表 1.2 列出了用直流电方法测得的在质量分数为 40% 的 KOH 溶液中几种隔膜材料的电阻率。

表 1.2 碱性化学电源中几种常用膜的电阻率(质量分数为 40% 的 KOH 溶液)

隔膜种类	膜厚/cm	电阻率/ $(\Omega \cdot \text{cm})$
银-镁盐处理的水化纤维素	0.004 2	9.35
夹桑皮石棉膜	0.001	3.92
纯石棉膜	0.006 7	1.17
电话纸	0.007 9	7.95
Li-(CF) ₂ 电池用聚丙烯膜	0.008 1	0.98
Zn-HgO 电池用石棉膜	0.008	4.91

电极上的固相电阻包括:活性物质粉粒本身的电阻,粉粒之间的接触电阻,活性物质与导电骨架间的接触电阻以及骨架、导电排、端子的电阻总和。这部分固相电阻变化很复杂,特别是在充放电过程中,例如放电时,活性物质的成分及形态均可能变化,造成电阻阻值发生较大的变化。为了降低固相电阻,有的电池系列常常在活性物质中掺和导电组分(例如,乙炔黑及粉状石墨),以增加活性物质粉粒间的导电能力。此外,电池的欧姆电阻还与电池的尺寸、装配、结构等因素有关。装配越紧凑,电极间距就越小,欧姆内阻就越小。1 只中等容量的启动型铅酸蓄电池的欧姆内阻只有 $10^{-4} \sim 10^{-2} \Omega$,而 1 只 R₂₀ 型糊式锌锰干电池的欧姆内阻可达到 $0.2 \sim 0.3 \Omega$ 。

极化内阻(R_f)是指化学电源的正极与负极在进行电化学反应时因极化所引起的内阻。它包括两部分:电化学极化和浓差极化所引起的电阻。当然,在不同的条件下两种极化值的比例可能不同,这主要与电极材料的本性、电极的结构、制备工艺及使用条件等有关。极化电阻与活性物质的本性、电极的结构、电池的制造工艺有关,特别是与电池的工作条件密切相关。放电电流不同,所产生的电化学极化与浓差极化的值也不同。所以,极化内阻并不是个常数,即随放电时间的改变而变化,也随放电制度的改变而变化。如果用 η_+ 和 η_- 分别表示正负极的过电势值,则总极化值为

$$\Delta\varphi = \eta_+ + \eta_- \quad (1.11)$$

因为极化电阻为 R_f ,则

$$\Delta\varphi = IR_f \quad (1.12)$$

R_f 与 R_Ω 的不同之处在于 R_f 不是恒定值,而是 I 和放电时间的函数。

总之,内阻是决定化学电源性能的一个重要指标,它直接影响电池的工作电压、工作电

流、输出的能量与功率,对于一个实用的化学电源,其内阻越小越好。

1.2.3 电池的工作电压

电池的工作电压又称负载电压、放电电压或端电压,是指有电流流过外电路时,电池两极之间的电势差。当电池内部有电流流过时,由于必须克服电极极化和欧姆内阻所造成的阻力,因此,工作电压总是低于开路电压,当然也必定低于电动势。

由于负载特性不同,电池放电时基本上有两种方式:一种是恒电流放电;另一种是恒定电阻放电。对于纯电阻性负载,电池工作时为恒电阻放电。电池的工作方式是恒电阻放电时,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;电池的工作方式是恒电流放电时,其工作电压也随着放电时间的延长而下降。

无论以何种方式放电,电池的工作电压总是随着放电时间的延长而逐渐下降。下降的原因主要是由于两个电极的极化造成的。在放电过程中由于传质条件变差,浓差极化逐渐加大;此外随着活性物质的转化,电极反应的真实表面积越来越小,造成电化学极化的增加。特别是在放电后期,电化学极化的影响更为突出。电池的欧姆内阻也是工作电压逐渐下降的原因之一。在电池放电时,通常欧姆内阻是不断增加的。

在大电流放电时,特别是在低温下负极极易钝化,这也是某些电池的工作电压迅速下降的主要原因之一。

通常将放电开始的瞬时内(约几秒)测得的电压,称为初始工作电压。电压下降到不宜再继续放电的最低工作电压,称为终止电压。这是人为规定的。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。一般原则是,低温或大电流放电的情况下,规定的终止电压可低些,小电流放电则规定值较高。例如,对于 Cd - NiOOH 蓄电池,1 小时率放电终止电压为 1.0 V,10 小时率放电终止电压为 1.1 V。因为当 1 小时率放电时,放电电流较大,电压下降也较快,活性物质的利用不充分,所以把放电终止电压规定得适当低一些,有利于输出较多的能量。而 10 小时率或更小的电流放电时,活性物质的利用比较充分,放电终止电压可适当提高一些,这样可以减轻深度放电引起的电池寿命下降。表 1.3 列出几种电池放电时的终止电压。

表 1.3 几种电池放电时的终止电压

	10 小时率($\frac{C_s}{10}$)	5 小时率($\frac{C_s}{5}$)	3 小时率($\frac{C_s}{3}$)	1 小时率($1C_s$)
Cd - NiOOH	1.10	1.10	1.00	1.00
铅酸	1.75	1.75	1.80	1.80
碱性 Zn - MnO ₂	1.20	—	—	—
Zn - AgO	1.2 ~ 1.30	1.2 ~ 1.30	0.9 ~ 1.0	0.9 ~ 1.0

由图 1.3 的放电曲线可以看出电池的工作电压特性和容量情况,所以放电曲线表征了电池的重要电特性。一般总是希望放电曲线越平坦越好。有时为了分析和研究电池电压下降的原因,还需要测量单个电极的放电曲线,借以判断电池容量、寿命下降发生在哪一个电极上。