

# 化学电源

---

吕鸣祥等 编著



天津大学出版社

81.32

296

C.2

# 化 学 电 源

吕鸣祥

黄长保 编著

宋玉瑾

210219107

天 津 大 学 出 版 社

## 内 容 提 要

本书共分八章，详细论述了各种系列的一次电池、二次电池、以及一些新型化学电源的作用原理、工艺过程、内部结构、工作特性，最后一章简要介绍了化学电源的设计原理。书中还收集了较多的试验数据、工艺参数及有参考价值的图表。

此书可作为高等院校电化学专业 以及一些相关专业本科生的教科书，也可作为各类电视大学、业余大学电化学专业学生的教材，还可供从事化学电源、航空航天、电子工业、交通运输等领域的科研人员和工程技术人员参考。

## 化 学 电 源

吕鸣祥 黄长保 宋玉瑾 编著

天津大学出版社出版

(天津大学内)

河北省永清县印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

开本：850×1168毫米 1/32印张：14<sup>7</sup>/<sub>8</sub> 字数：387千字

1992年9月第一版 1990年6月第二次印刷

印数：3001—6000

ISBN 7-5618-0366-4

0 41 定价：18.00

## 序 言

90年代必将是化学电源迅猛发展的年代。随着社会的进步，科学技术的发展，化学电源愈来愈显示出其重要性。由于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，可随意移动等特点，在国民经济、国防建设，以及人们日常生活中发挥着重要作用。

作为工科院校的天津大学，已有多年化学电源的教学实践，但由于种种原因至今没有一本正式出版的化学电源教科书。为了适应教学、科研、生产实践的需要，我们早有编写一本内容完整、取材新颖、反映当前发展水平的化学电源教材。本书就是在这种情况下编写而成的。

无疑，本书的出版编著者付出了一定的劳动。但是，更为重要的是，此书问世是天津大学电化学教研室众多同志集体劳动的结晶。本书是在这些同志先前编写的各种讲义、资料和学术报告的基础上，经我们加工、整理、编辑而成。朱松然教授对全书做了仔细审阅。我们对为此书的出版而做了种种直接和间接贡献的校内外所有同志表示谢意，并对在编写本书时引用参考各种文献的作者一并致以谢意。

限于编者水平有限，而且从书稿到出版已有数年时间，许多理论、新成果、新技术并未反映出来，书中也还有不少缺点错误，敬请广大读者批评指正。

编 者

1992年5月于天津大学

# 目 录

## 第一章 化学电源概论

第一节 绪论	(1)
一、化学电源发展史	(1)
二、化学电源的分类	(2)
三、90年代的化学电源	(4)
第二节 化学电源的组成及工作原理	(11)
一、化学电源的组成	(11)
二、化学电源的工作原理	(12)
第三节 化学电源的性能	(14)
一、原电池的电动势	(14)
二、电池的内阻	(18)
三、电池的开路电压与工作电压	(21)
四、电池的容量与比容量	(25)
五、电池的能量与比能量	(28)
六、电池的功率与比功率	(33)
七、电池的贮存性能和循环寿命	(36)
第四节 化学电源中的多孔电极	(40)
一、多孔电极的意义	(40)
二、两相多孔电极	(41)
三、三相多孔电极	(47)

## 第二章 锌 - 二氧化锰电池

第一节 概述	(61)
--------	------

第二节	二氧化锰电极	(64)
一、	二氧化锰电极的阴极还原过程	(64)
二、	二氧化锰的晶型结构和性能	(74)
三、	锰粉种类和简单生产工艺	(77)
第三节	锌电极	(79)
一、	干电池中锌的电位-pH图关系	(79)
二、	锌的阳极反应	(79)
第四节	锌-二氧化锰电池的电解液	(81)
一、	$\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 对正极电极电位的影响	(82)
二、	$\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 对负极电极电位的影响	(84)
三、	电解液pH值对 $\text{MnO}_2$ 还原过程的影响	(86)
第五节	锌-二氧化锰电池的主要电性能	(87)
一、	锌-二氧化锰电池的开路电压和工作电压	(87)
二、	锌-二氧化锰电池的欧姆内阻	(90)
三、	锌-二氧化锰干电池的容量及其影响因素	(90)
四、	锌-二氧化锰电池的贮存性能	(92)
第六节	锌-二氧化锰电池生产工艺的分析	(97)
一、	浆糊式锌锰干电池生产工艺的分析	(97)
二、	纸板电池的制造	(102)
三、	薄膜电池	(104)
第七节	高氯化锌电池	(105)
第八节	碱性锌-二氧化锰电池	(111)
一、	碱性锌-二氧化锰电池	(111)
二、	碱性锌-二氧化锰电池结构	(113)
三、	正极工作原理	(115)
四、	可再充电性能	(116)

## 第三章 铅酸蓄电池

第一节	概述	(119)
-----	----	-------

一、铅酸蓄电池的种类	(119)
二、铅酸蓄电池产品型号	(122)
三、铅酸蓄电池的结构	(124)
四、铅酸蓄电池生产流程	(126)
<b>第二节 铅酸蓄电池的热力学基础</b>	(126)
一、电池反应	(126)
二、电池的电动势及电极电位	(128)
三、铅-硫酸水溶液的电位-pH图	(134)
<b>第三节 板栅及其制造</b>	(141)
一、板栅的作用	(141)
二、铅锑合金相图分析	(144)
三、正极板栅的腐蚀	(148)
四、正极板栅的变形	(154)
五、铅-锑合金的改进	(155)
六、低锑与无锑合金板栅	(156)
<b>第四节 铅粉的制造</b>	(163)
一、铅粉形成过程	(164)
二、铅粉的性能	(165)
<b>第五节 正极活性物质</b>	(166)
一、正极充放电机理	(166)
二、二氧化铅变体的晶型结构及其有关性能	(169)
三、二氧化铅变体形成与转变的条件	(172)
四、二氧化铅活性物质的性能变化	(173)
<b>第六节 负极活性物质</b>	(176)
一、铅电极的充放电机理与钝化问题	(176)
二、负极添加剂	(178)
三、硫酸盐化及其防止方法	(181)
<b>第七节 生极板的制造</b>	(182)
一、铅膏	(182)

二、淋酸·····	(184)
三、固化、干燥过程·····	(185)
<b>第八节 极板的化成·····</b>	<b>(186)</b>
一、化成时的化学反应·····	(187)
二、化成时的电化学反应·····	(187)
三、化成时槽压和电极电位的变化·····	(189)
四、化成时极板中铅膏的变化过程·····	(193)
五、化成的工艺条件·····	(194)
六、化成及后处理·····	(195)
七、干式荷电极板·····	(196)
<b>第九节 电池的装配·····</b>	<b>(199)</b>
<b>第十节 铅酸蓄电池的性能·····</b>	<b>(200)</b>
一、电池的内阻·····	(200)
二、充放电特性·····	(202)
三、容量·····	(206)
四、电池的贮存性能和充电保持能力·····	(209)
五、铅酸蓄电池的耐久能力·····	(212)
<b>第十一节 铅酸蓄电池的发展方向·····</b>	<b>(213)</b>

## 第四章 碱性电池

<b>第一节 隔-镍电池·····</b>	<b>(215)</b>
一、概述·····	(215)
二、镉-镍电池的工作原理·····	(216)
三、镉-镍电池的电性能·····	(227)
四、有极板盒式镉-镍蓄电池的制造·····	(232)
五、烧结式镉-镍蓄电池·····	(238)
六、镉-镍密封蓄电池·····	(242)
七、圆柱箔式密封镉-镍蓄电池·····	(251)
<b>第二节 锌-氧化银电池·····</b>	<b>(258)</b>



一、概述	(258)
二、氧化银电极	(261)
三、锌电极	(266)
四、锌-氧化银电池的制造工艺	(274)
五、锌-氧化银电池的性能和寿命	(288)
六、锌-氧化银电池的改进方向	(297)
<b>第三节 其它碱性电池</b>	(297)
一、铁-镍蓄电池	(297)
二、镉-氧化银蓄电池	(302)
三、锌-氧化汞电池	(304)

## 第五章 锂电池

<b>第一节 概述</b>	(306)
一、锂电池的特点	(306)
二、锂电池的分类	(307)
<b>第二节 锂有机电解质电池</b>	(309)
一、有机电解质溶液	(309)
二、有机电解质溶液电池	(315)
<b>第三节 锂无机电解质电池</b>	(328)
<b>第四节 常温锂二次电池简述</b>	(333)

## 第六章 燃料电池

<b>第一节 概述</b>	(336)
一、燃料电池的发展历史	(336)
二、燃料电池的工作原理及分类	(336)
三、燃料电池的研制方向及发展	(340)
<b>第二节 燃料电池的热力学</b>	(344)
一、燃料电池的电动势	(344)
二、燃料电池的效率	(346)

第三节	烧料电池的动力学	(352)
一、	燃料电池的工作电压	(352)
二、	燃料电池的输出功率	(353)
三、	燃料电池动力学的核心问题	(355)
第四节	电催化	(356)
一、	电催化作用	(356)
二、	氢的阳极氧化	(362)
三、	氧的阴极还原	(367)
第五节	烧料电池的工作	(374)
一、	燃料的生产和提纯	(375)
二、	电池组的电路排列和气液供应	(376)
三、	水的生成及排除	(377)
四、	热的生成及排除	(380)
第六节	烧料电池系统	(380)
一、	磷酸型燃料电池	(382)
二、	熔融碳酸盐燃料电池	(385)
三、	固体电解质燃料电池	(388)

## 第七章 其它化学电源

第一节	钠硫电池	(389)
一、	概述	(389)
二、	钠硫电池的工作原理	(390)
三、	导电陶瓷隔膜	(397)
四、	存在问题及发展趋势	(399)
第二节	固体电解质电池	(400)
一、	概述	(400)
二、	常温型固体电解质的离子导电机理	(401)
三、	常温型固体电解质电池	(406)
第三节	热电池	(409)

一、概述	(409)
二、电池结构	(410)
三、工作原理	(412)

## 第八章 化学电源设计

<b>第一节 电池设计准备</b>	(424)
一、材料来源	(425)
二、电池特性的决定因素	(425)
三、电池性能	(440)
四、电池工艺	(443)
五、环境保护	(444)
<b>第二节 电池最佳设计的基本规则</b>	(445)
一、电池零部件的主要设计要求	(445)
二、电池体积的类似偏摩效应	(446)
<b>第三节 一般电池设计的基本步骤</b>	(447)
一、确定组合电池中单体电池数目、单体 电池工作电压与工作电流密度	(447)
二、计算电极总面积和电极数目	(448)
三、计算电池容量	(448)
四、计算电池正负极活性物质的用量	(448)
五、计算电池正负极板平均厚度	(449)
六、电池隔膜(隔板)材料的选择及其厚度、 层数的确定	(450)
七、确定电解液的浓度及用量	(451)
八、确定电池的装配松紧度及单体电池容 器尺寸	(451)
<b>第四节 设计举例</b>	(451)
一、确定单体电池数目	(452)
二、单体电池的设计	(452)

三、板栅的设计.....	(455)
四、电解液的计算 .....	(459)
第五节 板栅设计的最优化 .....	(461)

# 第一章 化学电源概论

## 第一节 绪 论

### 一、化学电源发展史

化学电源是将物质化学反应产生的能量直接转换成电能的一种装置。化学电源工艺学是研究这种装置的工作原理及其生产工艺的一门学科。

化学电源已有100多年的发展历史。从1859年普莱得 (Planté) 试制成功化成式铅蓄电池以后, 化学电源便进入了萌芽状态。1868年法国工程师勒克朗谢 (Leclanché) 研制成功以 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 为电解液的锌-二氧化锰电池, 并得到了应用。1888年加斯纳 (Gassner) 制出了锌-二氧化锰干电池, 其用途更加广泛。在这之后, 1895年琼格 (Junger) 发明了镉-镍蓄电池, 1900年爱迪生 (Edison) 创制了铁-镍蓄电池。这些电池在二次世界大战之前曾被广泛地采用。在100多年的发展过程中, 新系列的化学电源不断出现, 化学电源的性能得到不断改善。特别是二次世界大战之后, 化学电源的发展更加迅速。以锌-二氧化锰电池为例, 在结构方面, 40年代末期出现了迭层电池, 50年代出现了纸板电池, 60年代末出现了以高分子材料为隔膜的薄膜电池; 在电解质溶液方面, 60年代出现了以氢氧化钾 (或氢氧化钠) 为电解质的碱性锌-二氧化锰电池, 60年代末出现了防漏性能良好的, 以氯化锌为电解质溶液的锌-二氧化锰电池。几十年来, 锌-二氧化锰电池的性能得到很大提高; 如 $\text{R}_{20}$ 型 $4\Omega$ 的间歇放电时间从1930年的250min延长到1980年的1400min, 贮存寿命从12个月延长到2

年半。这些成绩的取得，主要是由于采用了新材料，如采用电解二氧化锰和乙炔黑；改进了工艺，如采用了纸板浆层结构；采取了新的封口工艺等。再如在铅酸蓄电池方面，由于采用了含锑量低的板栅或铅钙合金板栅，并将橡胶隔板改为塑料隔板，橡胶外壳改为塑料外壳，同时改进了生产工艺，板栅和电池结构的优化设计使起动型铅酸蓄电池的比能量从1938年的 $34\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 增加到1969年的 $46\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ， $-18^\circ\text{C}$ 下的起动容量增大了一倍，加上消除氢、氧气体析出的措施，使铅酸蓄电池成为少维护或无需维护的电池。

进入70年代，由于能源危机的出现，迫使人们必须考虑能源的节约和采用代用能源的问题。这样，燃料电池得到相应的发展。因为燃料电池可以将天然烃类燃料转换为电能，而且能量转换效率高。此外，电动汽车电池和电站调峰贮能电池也受到人们的重视。这种电池具有大功率、高比能量和循环寿命长的特点，是一种较好的代用能源。于是世界各国开展了对钠-硫电池、锂-硫化铁电池的研究，这种电池可在 $300^\circ\text{C}\sim 400^\circ\text{C}$ 下工作，比能量可以达到 $140\text{Wh}/\text{kg}$ ，比功率可达 $200\text{W}/\text{kg}$

到了80年代，科学技术发展越发迅速，对化学电源的要求也日益增多、增高。如集成线路的发展，要求化学电源必须小型化；电子器械、医疗器械和家用电器的普及，不仅要求化学电源体积小，而且还要求能量密度高、贮存性能好、电压精度高。因而应运出现了密封性能高的烧结式镉-镍电池及高能量密度的锂电池。此外，航天技术的发展也大大促进了化学电源与物理电源的发展。

综上所述，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。

## 二、化学电源的分类

化学电源的分类有不同的方法。

## 1. 按活性物质的保存方式分类

- (1) 活性物质保持在电极上
  - (i) 非再生型一次电池
  - (ii) 再生型二次电池 (蓄电池)
- (2) 活性物质连续供给电极
  - (i) 非再生型燃料电池
  - (ii) 再生型燃料电池

## 2. 按电解质种类分类

- (1) 碱性电池。电解质为碱性溶液的电池
- (2) 酸性电池。电解质为酸性溶液的电池
- (3) 中性电池。电解质为中性溶液的电池
- (4) 有机电解质电池。电解质为有机电解质电池。

## 3. 按化学电源的工作性质及贮存方式分类

### (1) 原电池 (一次电池)

电池经过连续放电或间歇放电后, 不能用充电的方法使两极的活性物质恢复到初始状态, 即反应是不可逆的, 因此两极上的活性物质只能利用一次。原电池的特点是小型、携带方便, 但放电电流不大。一般用于仪器及各种电子器件。广泛应用的原电池有:

锌-锰干电池  $Zn | NH_4Cl, ZnCl_2 | MnO_2$

锌-汞电池  $Zn | KOH | HgO$

锌-银电池  $Zn | KOH | Ag_2O$

锂电池

### (2) 蓄电池 (二次电池)

电池工作时, 在两极上进行的反应均为可逆反应。因此可用充电的方法使两极活性物质恢复到初始状态, 从而获得再生放电的能力。这种充电和放电能够反复多次, 循环使用。常见的蓄电池有

铅酸蓄电池  $Pb | H_2SO_4 | PbO_2$

镉-镍蓄电池	$\text{Cd} \text{KOH} \text{NiOOH}$
铁-镍蓄电池	$\text{Fe} \text{KOH} \text{NiOOH}$
锌-银蓄电池	$\text{Zn} \text{KOH} \text{Ag}_2\text{O}$
锌-空气蓄电池	$\text{Zn} \text{KOH} \text{O}_2$ (空气)
锂-硫化铁电池	

### (3) 贮备电池

电池正负极活性物质和电解质在贮存期间不直接接触（热电池例外），直到使用时才借助动力源作用于电解质，使电池“激活”，所以这种电池也称为激活电池。根据激活方式的不同，又有气体激活电池，液体激活电池，热激活电池之分。它们的特点是电池在使用前处于惰性状态，因此能贮存几年甚至十几年。

如：

镁-银电池	$\text{Mg} \text{MgCl}_2 \text{AgCl}$
锌-银电池	$\text{Zn} \text{KOH} \text{Ag}_2\text{O}$
铅-高氯酸电池	$\text{Pb} \text{HClO}_4 \text{PbO}_2$
热电池	$\text{Ca} \text{LiCl}-\text{KCl} \text{CaCrO}_4$ (Ni)

### (4) 燃料电池

又称为连续电池，它的特点是正负极本身不包含活性物质，活性物质贮存在电池体系之外，只要将活性物质连续地注入电池，电池就能够长期不断地进行放电。燃料电池种类繁多，可按温度、电解质、结构特点及燃料进行分类。常见的有

氢-氧燃料电池	$\text{H}_2 \text{KOH} \text{O}_2$
肼-空气燃料电池	$\text{N}_2\text{H}_4 \text{KOH} \text{O}_2$ (空气)

## 三、90年代的化学电源

随着生产力与科学技术的迅速发展，人们对化学电源的性能提出了更高的要求，渴望对原来的化学电源加以改进，并在新的设想下研制新型的化学电源。可以说，今后的十年是化学电源革新的年代。为实现化学电源革新的目标，可以从以下几方面加以探讨。



## 1. 电解质方面

改变传统电池的电解质，从而减小电池内阻，变更反应机理或产生可溶性反应物，提高了活性物质的利用率。例如碱性锌-二氧化锰电池，就是把锌-二氧化锰干电池的 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{ZnCl}_2$ 电解液，改为 $\text{KOH}$ 电解液，使电解液的电导增大，这样在较大电流密度放电下，电池容量可超过干电池数倍，同时改善了电池的低温放电性能，又如以高氯酸代替硫酸作为铅酸蓄电池的电解液，反应后生成可溶性的过氯酸铅，提高了活性物质的利用率。

### (1) 水溶液

现有的化学电源大多采用水溶液电解质，这是由于作为溶剂的水，其介电常数大，所以溶解和离解电解质的能力强，而且水的粘度小，对于离解的离子移动阻力小，因此可以制成电导率高的液体电解质。一般电池中用的水溶液电解质的电导率为 $1\sim 10\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。但是因为水的熔点是 $0^\circ\text{C}$ ，沸点是 $100^\circ\text{C}$ ，所以水溶液为电解质的电池不能在极地和宇宙空间等低温条件下使用。另外，即使在几十度的温度下，蒸气压也相当大，所以高温贮存性能亦差。

水溶液电解质最主要的问题是：电池活性物质的选择受到限制，单电池电压最高为 $2.0\text{V}$ ，对于贮存性能要求高的电池来说，电压只能限定在 $1.0\text{V}$ 。对于水溶液电解质的电池来说，原则上不能采用比氢还原性强的负极活性物质和比氧氧化性强的正极活性物质。选用在氢和氧的范围之外的材料作为化学电源的正负极材料，则电池在贮存期间活性物质将与水发生反应而被消耗；在蓄电池中，则由于充电时只生成氢和氧，不能使活性物质再生。由此可见，单电池的电压以由氢和氧组成的燃料电池的电压为极限，并只能制成具有 $1.0\text{V}$ 电动势的电池。因此，除了氢以外，实用电池的负极活性物质只限于比氢还原性强，但与水反应生成氢的速度很低的，即氢过电位高的 $\text{Pb}$ 、 $\text{Cd}$ 、 $\text{Zn}$ 等材料。同样，正极活性物质，一般可采用 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{NiOOH}$ 、 $\text{PbO}_2$ 等金属氧化