

化 学 电 源 工 艺 学

宋文顺 主编

郑 州 轻 工 业 学 院

一九九二年九月

编者的话

这本《化学电源工艺学》教材，是为我院“电化学生产工艺”专业四年级学生学习专业课而编写的。

根据我院教学计划的安排，本教材主要讲述化学电源的有关基本概念及理论，品种上主要讲述目前大规模生产、且应用较广的锌——锰电池、铅酸蓄电池、镉——镍蓄电池、锌——银蓄电池几种电池系列，在篇幅上主要突出轻工系统生产的锌——锰电池系列，至于其它系列的电池如金属——空气电池、贮备电池、锂电池……等，将在“新型化学电源”课中讲述。

本教材的绪言、第一、二、三章为宋文顺编写，第四、五章为夏同弛编写

本教材是根据编者过去编写的教材和讲稿为基础，参考了有关的资料、杂志及兄弟院校的教材编写而成，由于编者水平有限，时间紧迫，不当之处在所难免，恳求读者提出批评指正。

编者

1990·9

目 录

绪言	1
第一章 化学电源的基本概念	
§ 1—1 化学电源的组成和工作原理	6
§ 1—2 化学电源的热力学	11
§ 1—3 化学电源的分类	14
§ 1—4 化学电源的电性能	15
§ 1—5 电池的组 合	40
§ 1—6 电极的组成、结构和成型方法	42
第二章 锌—二氧化锰电池	
§ 2—1 $Zn-MnO_2$ 电池的概述	45
§ 2—2 $Zn-MnO_2$ 电池的命名	46
§ 2—3 锌—锰电池中的 MnO_2 正极	51
§ 2—4 锌—锰电池中的 Zn 负极	76
§ 2—5 锌—锰电池的反应	93
§ 2—6 锌—锰干电池(糊式)的性能	99
§ 2—7 锌—锰干电池(糊式)的气胀、出水和铜帽生锈	110
§ 2—8 糊式锌—锰干电池的制造工艺及分析	115
§ 2—9 迭叠 $Zn-MnO_2$ 电池	134
§ 2—10 纸板电池	138
§ 2—11 碱性 $Zn-MnO_2$ 电池	149
第三章 铅酸蓄电池	
§ 3—1 概述	158
§ 3—2 铅蓄电池的热力学原理	159
§ 3—3 PbO_2 正极	167
§ 3—4 Pb 负极	177
§ 3—5 铅蓄电池的电性能	184
§ 3—6 铅蓄电池的制造原理及工艺	188
第四章 碱性镉镍蓄电池	
§ 4—1 镉镍蓄电池的热力学原理	204

§ 4—2	氧化镍电极的工作原理	2 0 6
§ 4—3	镉电极工作原理	2 1 0
§ 4—4	密封镉镍蓄电池	2 1 1
§ 4—5	镉镍蓄电池的电性能	2 1 5
§ 4—6	镉镍蓄电池制造工艺简介	2 1 7
§ 4—7	镉镍蓄电池的命名	2 2 7
第五章 锌—氧化银电池		
§ 5—1	锌—银电池的热力学原理	2 2 9
§ 5—2	锌负极	2 3 1
§ 5—3	氧化银电极	2 4 0
§ 5—4	锌—银蓄电池的电性能	2 4 5
§ 5—5	锌银电池制造工艺简介	2 5 0

绪 论

化学电源是一种直接把化学能转变成低压直流电能的装置，这种装置实际是一个小的直流发电机或能量转换器。

众所周知，自然界的各种形式的能量都是可以相互转换的，并严格地遵守能量守恒定律，我们把化学能直接转变成电能的装置叫做化学电源，又叫电池。把其它形式的能量（如热能、光能、风能、核能等）转变成电能的装置叫做物理电源。

所谓化学电源工艺学则是研究上述化学电源装置的生产制造原理及其工艺的科学，它涉及到电池中的反应机理、电极的特性，电解质溶液的性质、电池的电特性以及它的制造原理和工艺等内容。

由于化学电源的种类很多，考虑到轻工行业是以生产原电池为主的特点，因此，本教材重点讲述市场应用较多和较有发展前途的一些品种，在本工艺学中我们主要讲 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 电池，铅酸蓄电池、碱性 $\text{Cd}-\text{Ni}$ 蓄电池， $\text{Zn}-\text{AgO}$ 电池，其它各类电池将在“新型化学电源”中给予讲授。

1、化学电源在国民经济及国防建设中的作用

“振兴中华，实现四化”，是我国亿万人民为之追求的奋斗目标，为此，必须全力地进行社会主义的国民经济建设，发展生产，并按社会主义商品经济的要求来促进生产力的发展，在现代化的国民经济的各个部门、都需要使用各种各样的化学电源，它已成为国民经济中不可缺少的一个重要组成部分，化学电源具有如下特点：便于携带、使用简便；容量、电流、电压都可以在相当的范围内变动；可以制成任意的形状和大小，能经受各种环境的考验（如震动、冲击……等）而保证电能的正常输出，能量转换效率高，无噪声，对蓄电池还可以作为储能器，正因为化学电源有如上特点，因此在工业、农业、交通运输、文化教育方面都广泛地被使用，从人民日常生活的照明、收录音机、助听器、汽车、火车、拖拉机、飞机、实验室、医院、矿山、通讯……一直到尖端科学技术，象宇宙飞船、人造卫星、火箭导弹、遥测遥控等都广泛地使用着各种各样的化学电源。

在国民经济建设中，充分利用自然力如风力、太阳能……等有着重要的意义，由于这些能源的作用不连续，要解决大规模利用这些自然力，需要有能量贮存器，而价格低廉，使用期长的铅蓄电池就是最好的储能器，所以化学电源在自然力的利用方面也承担着很

重要的任务。

虽然化学电源的应用不能与火力发电、水力发电、原子能发电的作用相提并论，但它特有的良好的可移性和简便的供电方式是不可代替的。

在国防建设中、特别是现代化的军事武器中，广泛地使用着各种不同的化学电源，在这方面的要求比民用化学电源更严格更高，这些要求是：①高度的可靠性、②重量轻、③体积小、④容量高、⑤寿命长、⑥耐受各种环境的考验、⑦价格低廉、⑧使用方便、这些苛刻的要求不断地促进着化学电源的发展。

化学电源在军事方面的应用如潜水艇需要强大功率的蓄电池组以保证其高速行驶，火箭导弹需要绝对可靠、性能极端稳定的化学电源保证飞向目标，其它象飞机、坦克、鱼雷、无线电定位、无线电通讯、遥控遥测、宇宙飞船等都需要使用化学电源作为辅助电源或主要动力能源。

综上所述，无论在国民经济方面还是国防建设中，化学电源工业有着重要的作用，与其它工业一样是国民经济的重要组成部分，随着现代化事业的发展，人民生活水平的不断提高，国防建设的加强，要求更多更好的化学电源来为其服务，所以，化学电源工业的发展前景是十分美好的，从事这方面的工作是有意义的光荣的。

2、化学电源的发展简史

远在1789年意大利的生物学家伽尔瓦尼 (Galvani) 用两种不同的金属接触新解剖的蛙腿时，发现蛙腿的抽动，当时称之为“生物电”，实际上这是原电池的“伽瓦尼型”。

1800年意大利科学家伏打 (Volta) 根据 Galvani 的实验提出，蛙腿的抽动是由于两种金属接触时产生电流造成的，根据这个假设他制造了世界上第一个伏打电堆，他在 Zn 和 Ag 片之间用浸吸了盐水的皮革或呢子隔开，将每个单体电池按下列方式串形起来形成伏打电堆。



当时科学家们利用这种伏打电堆发现了电学方面的很多基本定律如欧姆定律、法拉第定律等。

1802年俄国学者彼德洛夫 (Б. В. Петров) 曾用 4200 个伏打电池单体组成了当时最高的人工电压达 1200—1500 伏特，并用它开发了许多研究工作，由于伏打电池易于极化、电压下降较快，因此在 1800 年到 1830 年之间对这种化学电池作了许多改进。

1836 年英国的科学家丹聂尔 (Daniell) 和俄国的雅可比 (S. Yakobi) 同时发明了 Zn—Cu 电池，他们将 Zn 放入 ZnSO₄ 溶液中，Cu 放入 CuSO₄ 溶液

中，两液体间用素烧陶瓷隔开，允许离子通过，由于正极采用了放电过电位小的 Cu^{2+} 代替了伏打电池中 H^+ 离子的放电，使电池的极化大为减少，性能获得改善，当时曾把 CuSO_4 称为“去极剂”，其实是改变了电极的反应。

1842年科学家本生 (Bunsen) 和格尔夫 (Grove) 研究成功本生电池：
(一) $\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 || \text{HNO}_3 | \text{C}(+)$ 这个电池电压高达1.9伏电流达20安培，是当时放电电流最大的化学电源。

在这以后几十年中，研究过不少新的电池，但多数被淘汰了，能使用的不多，其中仅勒克兰社 (Leclanché) 电池即 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 电池和普兰特 (Plante') 电池即铅酸蓄电池得到了应用和发展。

1868年法国科学家勒克兰应用 Zn 作负极，用 MnO_2 作正极，采用20%的 NH_4Cl 水溶液制成了 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 电池，后来又经过盖斯尔 (Gassner) 改进，将电解液制成不流动的胶状物而成干电池，才使这个电池得到广泛的应用和进一步的发展。

1860年法国科学家普兰特 (Plante')，用二层 Pb 皮中间隔以橡皮卷成螺旋形当作电极浸在10%的 H_2SO_4 水溶液中，制成了世界上第一个蓄电池，以后不断改进，特别是在1881—1883年发明了涂膏式极板，到本世纪初基本上形成了与现在结构差不多的铅蓄电池，才被广泛地应用于车辆，作起动能源，20世纪又对铅蓄电池作了许多改进，无论是结构还是性能都较以前更为合理，性能更为提高。

在20世纪初叶，1900—1901年在碱性 $\text{Zn}-\text{CuO}$ 电池问世后，美国的爱迪生 (Edison) 和尤格尔 (Jungner) 先后发明了 $\text{Fe}-\text{Ni}$ 蓄电池和 $\text{Cd}-\text{Ni}$ 蓄电池。

1914年由于第一次世界大战的需要，用空气中的氧作为正极活性物质的 $\text{Zn}-\text{空气}$ 电池被研制出来。

化学电源发展到此，在工业上能够生产而且被利用的电池只有四种，即 $\text{Zn}-\text{Mn}$ 电池，铅酸蓄电池， $\text{Cd}-\text{Ni}$ 蓄电池和 $\text{Fe}-\text{Ni}$ 蓄电池。

在此之前相当长的时间里，由于火力和水力发电的飞速发展，一度曾使化学电源的发展受到某些影响，所以新的品种突破不多，主要是生产数量的发展。

化学电源的飞速发展是本世纪40年代以后的事，特别是近40年来发展更快，由于科学技术发展，许多新兴工业如雨后春笋般地发展起来，如汽车工业、拖拉机工业、铁道事业、飞机工业以及潜艇、无线电、计算机工业、航天工业……等等的高速发展以及人民生活水平的提高，大大的促进了化学电源的研究和发展，这些新的工业部门要求化学电源能作到体积小、重量轻、功率大、寿命长和性能稳定，因此多种新蓄电池不断出现且品种十分繁多，在这之中主要的有：

在1947年美国科学家茹宾 (Ruben) 制成了 $\text{Zn}-\text{HgO}$ 电池。

(一) $\text{Zn} | \text{KOH} 40\% | \text{HgO} (+)$

这种电池在相同的容量下、体积比 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 电池小许多倍，而且工作时电压十分稳定，由于原材料稀缺，加上生产过程有毒，低温性能不好未能大量发展起来。

1943年法国的安德烈 (Andre') 经过20年的研究，终于研制出了 $\text{Zn}-\text{AgO}$ 电池，这种电池突出的优点是体积小、重量轻、能大功率放电比铅酸蓄电池大一六倍，而且放电电压比较平稳、是一种较理想的高能化学电源，但由于原材料较贵、寿命还不够长，因此，主要应用在航空航天和国防事业中。

此后，在1949年 Mg 电池问世，由于 Mg 是活泼的金属，这种电池在使用时才灌入电解液，称为贮备电池，其低温性能和放电功率都超过 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 电池，这类电池用于海上呼救，又叫海水电池。

这种电池有：(一) $\text{Mg} | \text{MgCl}_2 \text{ 溶液} | \text{AgCl} (c) (+)$

(一) $\text{Mg} | \text{MgCl}_2 \text{ 溶液} | \text{CuCl} (c) (+)$

此外，还有其它各种镁电池。

在第二次世界大战后期德国发明了热电池，随后美国也研究成功，1958年美国将热电池用于核武器。

在本世纪50年代，燃料电池为世界各国广泛的研究，在1950年美国就有约5000人从事这类电池的研究，这种电池的特点是电池中不包含活性物质，靠电池外部不断输入氧化剂和还原剂，因此，这种电池可以连续不断的供给电能，故燃料电池又叫连续电池，这类电池种类很多。在60年代美国已应用在双子座飞船和生物卫星上。研究较多的是氢氧燃料电池。由于这类电池成本较高，曾限于空间能源使用，地面使用的燃料电池在积极开发和研究。

60年代， $\text{Na}-\text{S}$ 电池被研制成功，一般工作温度在300—350°C之间，作为电动车辆电源。

1971年长寿命的 $\text{Li}/(\text{CF})_n$ 电池研制成功，这种电池式为：(一) $\text{Li} | \text{LiClO}_4 - \text{PC} | (\text{CF})_n (+)$ ，此后各种 Li 电池相当广泛地做研究，到目前为止研制成功和正在研制的 Li 电池有二十多种，如已经在市场销售的品种中有锂—钙电池，锂—碘电池和锂—亚硫酸氯电池等等，它们的电池式如下：

(一) $\text{Li} | \text{LiClO}_4 - \text{PC} + \text{DME} | \text{MnO}_2 (+)$

(一) $\text{Li} | \text{LiI} | \text{P}_2\text{V}_{10}\text{P} \cdot n\text{I}_2 (+)$

(一) $\text{Li} | \text{LiAlCl}_4 - \text{SOCl}_2 | \text{C} (+)$

70年代铝电池也开始开发和研制，现在研究成功并部分投入市场，80年代塑料电池的研究有所突破，总之近40年化学电源的发展是飞速的超过历史上任何一个时期，纵观电池发展历史，我们可以看到，化学电源的发展是和社会的进步，科技的发展分不开的。客观的需要永远是化学电源发展的原动力，也是它生命力的所在。

3、我国的化学电源工业

解放前，我国的化学电源工业十分可怜，最早生产电池始于1925年，那时仅为十几人的小作坊，由于帝国主义、封建主义和官僚资本主义的压迫，化学电源的生产发展极为缓慢，并带有半殖民的色彩，仅能生产一部分干电池和铅蓄电池，而且原材料不能自给，必须依靠进口，工艺十分落后，生产条件恶劣，不能满足国内的需要，每年都要靠国外进口电池。

解放后，我国经过四十年的建设和发展，已建立起完整独立的化学电源工业体系，全国有各类化学电源工厂300—400家，生产各种各样的电池不仅满足了国家建设和人民的需要，而且有相当数量的出口，电池的品种规格比较齐全，性能有很大的提高，生产条件得到很大的改善，大部分工厂已摆脱了体力劳动，基本上实现了机械化生产，仅以轻工系统为例89年的电池产量已达60多亿只，产量占世界第一位。

随着我国改革政策的贯彻，我国的化学电源工业还将进一步发展，电池生产技术的水平与国外的差距将进一步的缩小，国家对化学电源业十分重视，因此，今后我国的化学电源工业必将迎着世界新技术的挑战而兴旺发展。

尽管我国四十年来化学电源的发展速度是巨大的，但与国外先进水平相比还有不少差距，以轻工系统的电池生产为例，目前我国人均消耗水平还比较低，美国每年人均消耗原电池为15只，日本为17只，而我国仅为6只，生产电池的技术水平与先进国家有较大距离，自动化程度还不高，产品的质量和电池的品种尚需提高和发展，专门开发新产品的研究队伍还不足，科技人员所占的比例还较小，总之，我们必须艰苦奋斗，努力拼搏，迎头赶上，我们相信，我国的化学电源工业必将赶上或者超过世界的先进水平，这一光荣的历史任务就落在我国化学电源工作者身上。

第一章 化学电源的基本概念

§ 1—1 化学电源的组成和工作原理

化学电源是一种把化学 反应释放出来的化学能直接变成直流低压电能的装置。一般又称为化学电池或电池，如干电池、铅蓄电池、镉镍蓄电池、锌银电池、锂电池等。

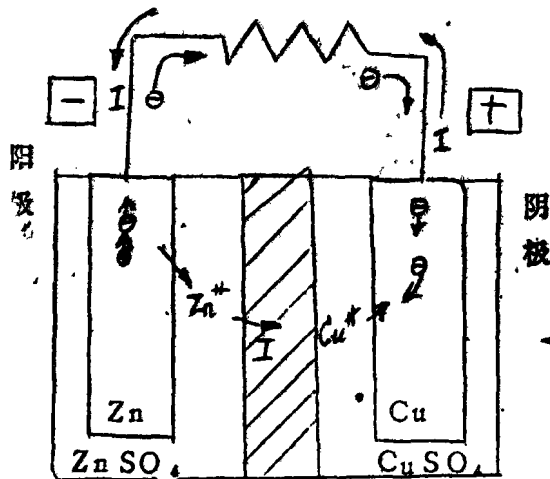
任何一种 电池是由四个基本的主要部件和一些附件所组成。四个主要部件是两个不同材料的电极、电解质、隔膜和 外壳，其它附件如接线柱、导电排 等。

电池是一个电化学体系，要实现化学能直接转变 直流电能，必须具备二个条件，一是化学反应中的过程必须分隔在两个空间进行，二是物质在进行氧化还原时，电子必须经过外线路。上述二个条件前者使化学电源中的反应与一般化学过程有区别，而后者使化学电源中的反应与电化学腐蚀的微电池中的反应相区别，没有这两个条件就不可能实现化学能对电能的转换，也就不能制成化学电源。

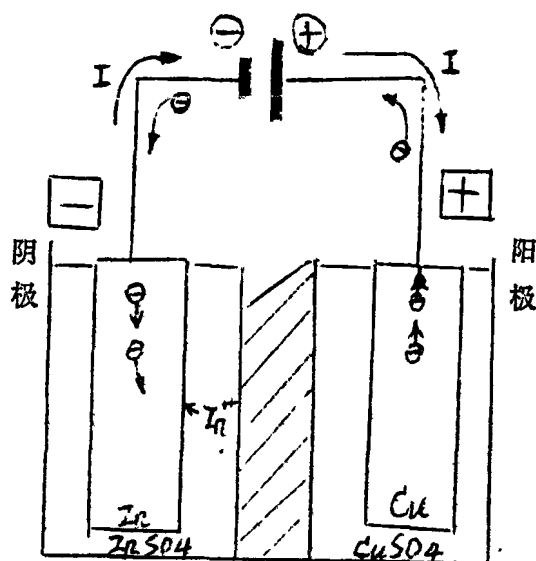
为了讨论化学 电池是如何实现化学能向电能的转换，即化学 电池是如何放出电流提供电能的，我们以丹聂尔—雅可比 电池为例加以讨论，这种 电池的电池式为：



电池的结构示意图如图(1—1)所示。



←图(1—1)(A)
锌—铜 电池放电
(原电池)

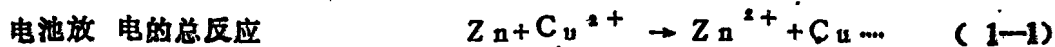
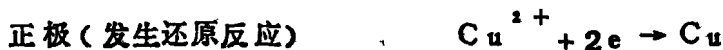


(B) 锌—铜电池充电

(电解池)

根据电化学理论可知，当 Zn 或 Cu 片分别放入一定浓度的 $ZnSO_4$ 或 $CuSO_4$ 水溶液中，由于物质在固、液两相之间电化学位不同，必将在固/液界面引起物质和电荷的转移，而最终形成双电层建立电位跃，由于这两个电极系统都是可逆的，因此它们产生的电位跃，我们称为可逆电极电位或平衡电极电位。

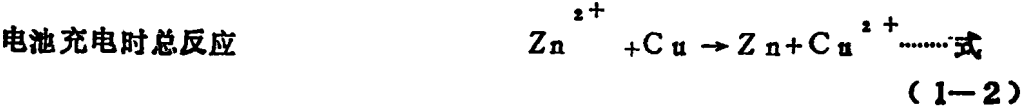
当这两个可逆电极构成的电池，用负载将两极端联接时，两极的平衡状态受到破坏；必将引起负极电子流向正极，同时引起负极发生氧化和正极发生还原的反应，见图(1-1)(A)，其反应如下：



我们把电极上发生的反应叫做电极反应或电化学反应，把电池发生的总反应叫做成流反应，只要正负极参加反应的物质不断进行反应，则电池将不断有电流输出，直到反应物质反应完毕为止，显然电池将化学能转变成电能是靠电池中发生的式(1-1)

反应，即靠两个电极分别发生的氧化、还原反应，它满足了上面所讲的构成电池所必备的两个主要条件。

当锌—铜电池进行充电时，情况与上述放电时正好相反，见图(1-1)(B)这时



显然，电池在充电时，是靠外加电源的电场迫使不能自发进行的反应式(1-2)得以进行，使物质和电池的状态都恢复到放电以前，即外加电能通过充电反应而转化成化学能(靠复原的物质)而贮存起来、供再次放电使用。

从上述电池的放电与充电过程我们可以看出电池中发生的反应有如下特点：

① 电化学反应是在电极/溶液的界面上进行的，不仅有物质的转移，而且有电荷的转移。

②、氧化反应与还原反应总是“共轭”产生的，而且这两个过程总是分隔在两个区域进行。

③、对于电池放电，负极总是发生氧化反应，反应时物质的化合价升高，而正极总是发生还原反应，反应时物质的化合价降低，在电池充电时，正好相反，负极(与外接电源负端相联)总是发生还原反应，物质的化合价降低，而正极(与外电源的正极相联)总是发生氧化反应，物质的化合价升高。

所以不论是电池放电(原电池)还是电池充电(电解池)的情况，凡是反应时物质化合价升高的，必然是发生氧化反应，发生氧化反应的电极我们称为阳极，凡是反应时物质化合价降低的，必然是发生还原反应，发生还原反应的电极我们称为阴极。

但是无论电池在放电或是充电，两个电极的电极电位的高低关系没有变化，因为在充电时外电源的正极总是与被充电池的正极相联接，负极与被充电池负极相连接。

它们的区别如表(1-1)所示

表 1—1 电池在充、放电时的极性

电池的电极	放电时	充电池
负极	阳极	阴极
正极	阴极	阳极

④、物质在进行转换时电子必须经过外线路。

由上述可见当有电流通过电化学体系时，外线路是靠电子来传递电荷，两个电极之间是靠离子的运动来传递电荷，在电极与溶液的界面则是靠电化学反应来传递电荷，且整个回路通过的电流相等。同时，从上述的电池放电过程，我们可以看到组成电池的各基本部分的作用：

正极和负极的作用是参与成流反应和导电（对有的电池只起导电作用）。我们把参与成流反应的物质叫做活性物质。

电解质的作用保证两极间液相的离子导电，有时电解质中的离子还参加电极反应或付反应。

隔膜的作用是防止正负极接触面短路。

外壳是起容器的作用，有的电池如 $Zn-MnO_2$ 干电池锌负极本身既是活性物质又起容器的作用。

对于上述电池四个基本部分所使用材料情况是：

负极活性物质，通常是采用电极电位较负的金属，如锌、镁、镉、铅、锂……等，它们本身是还原剂在参与成流反应中被氧化。

正极活性物质，通常是采用金属的氧化物如二氧化锰、氧化银、二氧化铅、氧化汞……等，它们本身是氧化剂，在参与成流反应中被还原。

由上述可知，化学电池之所以能将化学反应时释放出来的化学能转变成为电能，主要是靠参加成流反应的二个电极的活性物质（包括电解液所构成的半电池）体系，因此由正、负极活性物质组成的电池的电极就成为电池的“心脏”，它决定着电池所给出的能量大小，所以在设计研制电池时，正确选择活性物质体系是十分重要的，一般选择原则应具备如下几点：①、构成电池后，电动势应尽可能高，即正极的电极电位要尽可能正，负极的电极电位要尽可能负；②、电化活性要高，一般采用粉状物质制成电池后有较大的反应比表面积，以保证能较大电流放电，当然电化活性与活性物质的组成和结构有很大的关系；③、电化当量要小，可保证电池放出同样的电量有较轻的重量；④在电解质中要相对的稳定，其自溶速度尽可能地小；⑤、活性物质制成的电极对电子导电的电阻要小；⑥、价格便宜，来源丰富。

当然要完全满足上述要求是很难的，对上述各项要求必须综合考虑，同时还要考虑制作电池在工艺方面的可能性。

电解质一般采用导电能力很强的酸碱盐的水溶液，同时还要考虑到电极材料在其中的稳定性，不同的电池采用的电解质是不同的，如铅蓄电池电解质采用 H_2SO_4 水溶液，锌—银电池则用 KOH 水溶液，而 $Zn-MnO_2$ 干电池则采用 NH_4Cl 与 $ZnCl_2$ 的水溶液，对于一些很活泼的元素如 Li 、 Mg 作电池的负极，则不能采用水溶液，而要采用有机溶剂，如 $Li-MnO_2$ 电池的电解质溶液是将 $LiClO_4$ 溶于碳酸

丙烯腈 (PC) 和乙二酸二甲酯 (DME) 中构成, 由于有的电池在反应时一个电极消耗电解质而另一个电极又生成, 如碱性电池就是如此, 一个电极消耗 OH^- 离子而另一个电极又生成 OH^- 离子, 因此整个电池反应并不消耗碱。因此这在电池设计时必须考虑, 可以减少在电池中的用量, 保证离子导电就可以了, 对于要消耗电解质的电池, 在设计电池时应充分给予考虑, 以保证电池放出必需的电量, 此外在某些电池中也有采用熔融盐作电解质的。

隔膜又叫隔离层或隔板, 通常是采用非金属制成微孔的隔板, 不同的电池所用的材料不同, 隔离层质量的好坏对电池性能影响很大, 电池对隔膜 (隔板) 的要求是: ①、电阻小, (指离子导电) 能阻挡活性物质的脱落, 材料本身对电子导电的阻力要很大, 本身是绝缘的, 以防止电池内部短路。②、能耐受电解质的腐蚀, ③、能经受电池正极氧化剂之氧化, ④、材料来源丰富价格低廉。

外壳在电池中起容器作用, 除 $\text{Zn}-\text{MnO}_2$ 干电池是用 Zn 筒 (本身是活性物质) 外, 其它各类电池都不用活性物质作电池的容器, 各种不同的电池都选用适合的材料作外壳, 不管选用什么材料, 它们都必须能耐受电解质溶液对它的腐蚀, 同时应根据不同的使用要求如耐震动, 冲击、高低温等来考虑选择, 对于某些小型电池有采用钢壳外壳, 如扣式 $\text{Zn}-\text{HgO}$ 电池和扣式 $\text{Zn}-\text{AgO}$ 电池, 稍大一些电池是采用非金属材料如橡胶, 有机玻璃, ABS 塑料……等。而镉镍蓄电池原来也采用金属壳体作容器, 由于存在缺点, 现在也采用非金属材料作壳体, 不仅重量轻、能耐酸碱的腐蚀、也易成型, 目前酸性及碱性蓄电池也广泛使用橡胶, 聚苯乙烯、低压聚乙烯, ABS、尼龙等材料来制作电池的外壳。

表 (1-1) 列出了目前投入工业化生产的部分的电池组成, 电池反应、开路电压、理论比能量值。

(表转下页)

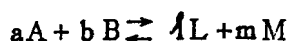
§ 1—2 化学电源的热力学

从热力学中我们已经知道，在恒温恒压条件下，若反应可逆地进行，则体系自由能的降低等于体系对外所作的最大有用功，

即 $-\Delta G = W_{\text{可}}$

若作电功 则 $-\Delta G = ZFE$

对于下述化学反应在电池中，在恒温恒压可逆条件下发生时，其自由能的变化可写为：



$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$-ZFE = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

$$\therefore E = -\frac{\Delta G^0}{ZF} - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m}{a_A^a \cdot a_B^b}$$

其中 $-\frac{\Delta G^0}{ZF} = E^0$ ，而 $\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_L^l \cdot a_M^m}{a_A^a \cdot a_B^b} \right)_{\text{平}}$

故 $E = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_L^l \cdot a_M^m}{a_A^a \cdot a_B^b} \dots\dots\dots (1-3)$

利用式(1-3)可以根据电池的反应,理论上计算出电池给出电动势的大小。而电池电动势E值的大小度量了电池可能作出的最大电功(ZFE)。

在恒温恒压下,当温度改变时将会引起自由焓的变化,我们可以用Gibbs-Helmholtz公式表示,

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_P$$

将 $\Delta G = -ZFE$ 代入化简可得到

$$-\Delta H = ZFE - ZFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P \quad \text{式 (1-4)}$$

式(1-4)中的 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ 为电池电动势的温度系数,它表明在恒压下电池电动势随温度变化的变化率。

式中 ΔH 为恒压下电池反应的反应热。

现在我们对式(1-4)进行讨论:

(1)、当电池在可逆条件下放电时:

根据热力学中 $\Delta S = ZF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$ 和 $Q_{\text{可}} = T\Delta S$ 代入式(1-4)化简

可得

$$ZFE = -\Delta H + Q_{\text{可}} \quad \text{(1-5)}$$

我们应用此式来判断电池放电时, 电池与环境交换的可逆热 $Q_{\text{可}}$

当电池的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P > 0$ 时, 这时温度T的升高, 电池电动势必然增加,

这时 $Q_{\text{可}} > 0$ 时, $ZFE > -\Delta H$, 说明电池所作的电功大于电池反应时的反应热, 即表明电池反应时的反应热全部转变成电功之外, 电池还可以从环境中吸热来做电功。

如果电池在绝热环境中放电, 则电池本身将会逐渐变冷。

当电池的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P < 0$ 时, 这时温度T的升高, 电池电动势将降低, 这

时 $Q_{\text{可}} < 0$, $ZFE < -\Delta H$, 这表明电池所作的电功小于电池反应时的反应热, 它说明电池反应时的反应热一部分转变为电功, 另一部分以热的形式传给环境。如果这种电池在绝热环境中放电, 则电池本身将逐步变热。

当电池的温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = 0$ 时, 这时 $Q_{\text{可}} = 0$, $ZFE = -\Delta H$, 这说明电池反应时释放的反应热全部转换成电功, 电池与环境之间没有热的交换。

以上是电池在可逆条件下工作时得到结论, 但是我们知道电池在可逆时放电, 其速度无限慢, 电极处于平衡和可逆的条件下放电, 与电池实际放电和人们对电池放电的要求相距甚远, 只能作为理想的极限情况, 所以我们还必须讨论下面一种情况:

(2)、当电池在不可逆条件放电时, 实际上电池都是在此条件放电, 若电池在实际工作时电池电压用 V 表示

必然有, $V < E$

由热力学第一定律可知, $Q = \Delta u + W$

$$= \Delta u + P\Delta V + ZFV$$

$$= \Delta H + ZFV$$

将式(1-4)代入化简得:

$$Q = -ZF(E - V) + ZFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \quad (1-6)$$

由式(1-6)可见,

电池工作时的电压 V 偏离电动势 E 越远时, 过程的不可逆程度就越大, 电功转变为热的部分就越多, 若电池短路, 则 $V = 0$, 这时电功全部转变成热, 式(1-6)成为

$$Q = -ZFE + ZFT\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \Delta H$$

即电池反应时释放的反应热全部以热能形式放出。

我们知道电池放电的电流越大, 电池中的反应速度越快, 则偏离平衡状态越远极化越大, 电池反应的反应热转变成电功的部分越少, 转变为热的部分越多。