

第 1 章 化学电源概论

1.1 化学电源的组成

化学电源由电极、电解质、隔膜、外壳组成。

电极是电池的核心部分，由活性物质和导电骨架组成。活性物质是指正、负极中参加成流反应的物质，是决定化学电源基本特性的重要部分。

对活性物质的要求是电化学活性高，组成电池的电动势高，即自发反应的能力强，质量比容量和体积比容量大，在电解液中的化学稳定性高，电子导电性好。

电解质在电池内部正负极之间担负传递电荷的作用，要求比电导高，溶液欧姆电压降小。对固体电解质，要求具有离子导电性，而不具有电子导电性。电解质必须化学性质稳定，使贮存期间电解质与活性物质界面间的电化学反应速率小，这样电池的自放电容量损失就小。

隔膜的形状有薄膜、板材、棒材等，其作用是防止正负极活性物质直接接触，防止电池内部短路。对隔膜的要求是化学性能稳定，有一定的机械强度，隔膜对电解质离子运动的阻力小，应是电的良好绝缘体，并能阻挡从电极上脱落的活性物质微粒和枝晶的生长。

外壳是电池的容器。化学电源中，只有锌锰干电池是锌电极兼作外壳。外壳要求机械强度高、耐振动、耐冲击、耐腐蚀、耐温差的变化等。

1.1.1 电极类型及结构

电极是电池的核心。一般电极都由三部分组成，一是参加成流反应的活性物质，二是为改善电极性能而加入的导电剂，三是少量的添加剂，如缓蚀剂等。

化学电源常用的电极有片状、粉末多孔状和气体扩散电极几种。

1.1.1.1 片状电极

片状电极由金属片或板直接制成，锌-锰干电池以锌片冲成圆筒作负极，锂电池的负极用锂片。

1.1.1.2 粉末多孔电极

粉末多孔电极应用极广，因为电极多孔，真实表面积大，电化学极化和浓差极化小，不易钝化。电极反应在固液界面上进行，充放电过程中生成枝晶少，可以防止电极间短路。

根据电极的成型方法不同，常用的粉末多孔电极有以下几种：

(1) 管(盒)式电极 管(盒)式电极是将配制好的电极粉料加入表面有微孔的管或盒中，如铅酸电池有时正极是将活性物质铅粉装入玻璃丝管或涤纶编织管中，并在管中插入汇流导体。也有极板盒式的，镉-镍电池则利用盒式电极。此类电极不易掉粉，电池寿命长。

(2) 压成式电极 压成式电极是将配制好的电极粉料放入模具中加压而成。电极中间放导电骨架。

(3) 涂膏式电极 将电极粉料用电解液调成膏状，涂覆在导电骨架上，如铅酸电池电极、锌-银电池的负极。

(4) 烧结式电极 将电极粉料加压成型，并经高温烧结处理，也可以烧结成电极基板，然后，浸渍活性物质，烘干而成。镉-镍电池、锌-银电池用电极常用烧结法制造。烧结式电极强度高，孔隙率高，可以大电流、高倍率放电，电池寿命长，但工艺复杂，成本较高。

(5) 发泡式电极 发泡镍电极是将泡沫塑料进行化学镀镍，电

镀镍处理后，经高温碳化后得到多孔网状镍基体，将活性物质填充在镍网上，经轧制成泡沫电极。泡沫镍电极孔隙率高（90%以上），真实表面积大，电极放电容量大，电极柔软性好，适合作卷绕式电极的圆筒形电池。目前主要用于氢-镍和镉-镍电池。

(6) 粘结式电极 将活性物质加粘结剂混匀，滚压在导电镍网上制成粘结式电极。这种电极制造工艺简单，成本低，但极板强度比烧结式的强度低，寿命不长。

(7) 电沉积式电极 电沉积式电极是以冲孔镀镍钢带为阴极，在硫酸盐或氯化物中，将活性物质电沉积到基体上，经辊压，烘干，涂粘结剂，剪切成电极片。电沉积式电极制造工艺简单，生产周期短，活性物质利用率高。目前，用电沉法可以制备镍、镉、钴、铁等高活性电极，其中电沉积式镉电极已在镉-镍电池中应用。

(8) 纤维式电极 纤维式电极是以纤维镍毡状物作基体，向基体孔隙中填充活性物质，电极基体孔隙率达 93%~99%，具有高比容量和高活性。电极制造工艺简单，成本低，但镍纤维易造成电池正、负极短路，自放电大，目前尚未大量应用。

1.1.1.3 气体扩散电极

气体扩散电极是粉末多孔电极在气体电极中的应用。电极的活性物质是气体。气体电极反应在电极微孔内表面形成的气-液-固三相界面上进行。目前工业上已得到应用的是氢电极和氧电极，如燃料电池的正、负极和锌-空气电池的正极都是这种气体扩散电极。典型的电极结构有：双层多孔电极（又称培根型电极）、防水型电极、隔膜型电极等。

1.1.2 电极粘结剂

电极常用粘结剂一般都是高分子化合物，如聚乙烯醇(PVA)、聚四氟乙烯(PTFE)、羧甲基纤维素(CMC)等。

1.1.2.1 聚乙烯醇(PVA)

PVA 的分子式为 $[-CH_2CHOH-]_n$ ，聚合度 n 一般为 700~

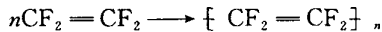
2000, PVA 是一种亲水性高聚物白色粉末, 密度为 $1.24 \sim 1.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

PVA 可与其它水溶性高聚物混溶, 如与淀粉、CMC、海藻酸钠等都有较好的混溶性。

1.1.2.2 聚四氟乙烯 (PTFE)

PTFE 俗称“塑料王”, 是一种白色粉末, 密度为 $2.1 \sim 2.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 热分解温度为 415°C 。PTFE 电绝缘性能好, 耐酸, 耐碱, 耐氧化。

PTFE 的分子式为 $\{ \text{CF}_2 - \text{CF}_2 \}_n$, 是由四氟乙烯聚合而成。



常用 60% 的 PTFE 乳液作电极粘结剂。

1.1.2.3 羧甲基纤维素钠 (CMC)

CMC 为白色粉末, 易溶于水, 并形成透明的溶液, 具有良好的分散能力和结合力, 并有吸水和保持水分的能力。

1.1.3 化学电源用隔膜

制造隔膜的材料有天然或合成的高分子材料, 无机材料等。根据原料特点和加工方法不同, 可将隔膜分成有机材料隔膜、编织隔膜、毡状膜、隔膜纸和陶瓷隔膜等。电池用隔膜分类如图 1-1 所示, 用于各类电池的常用隔膜如表 1-1 所示。从图 1-1 可见, 隔膜可分为半透膜与微孔膜两大类。半透膜的孔径一般为 $5 \sim 100\text{nm}$ 微孔膜的孔径在 $10\mu\text{m}$ 以上, 甚至到几百微米。

隔膜性能主要指外观、厚度、定量、紧度、电阻、干态及湿态抗拉强度、孔率、孔径、吸液率、吸液速率、保持电解液能力、耐电解液腐蚀能力、胀缩率等。不同种类、不同系列、不同规格的电池对隔膜性能的要求不同。隔膜性能的一般检测方法如下:

- (1) 紧度 用密度计测量, 是衡量隔膜致密程度的指标。
- (2) 抗拉强度 分干态和湿态抗拉强度。用纸张拉力机检测。
- (3) 孔径 半透膜用电子显微镜测量。孔径口大于 $10\mu\text{m}$ 的

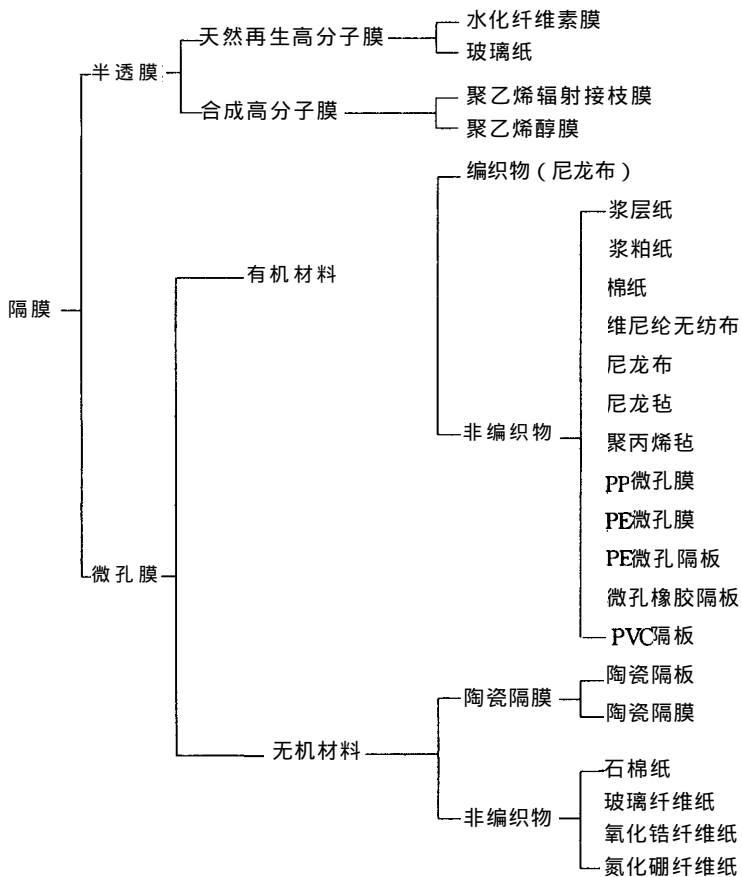


图 1-1 电池用隔膜分类

孔膜用气泡法测量。

(4) 电阻 可用直流法或交流法测定。

(5) 吸液率 它是反映隔膜吸收电解液的能力。测试方法是

表 1-1 各类电池的常用隔膜

电池种类		隔膜种类
酸性 电 池	铅酸电池	酚醛树脂浸渍纤维素板 微孔聚氯乙烯板 微孔橡胶板 袋状微孔聚乙烯隔板 聚乙烯/二氧化硅隔膜 玻璃纤维/浆粕纸板 袋状聚丙烯毡状隔板
	密封铅酸电池	超细玻璃纤维纸 聚丙烯毡
碱 性 电 池	镉-镍电池 铁-镍电池	尼龙毡 维尼纶无纺布 聚乙烯辐射接枝膜
	氢-镍电池	聚丙烯毡 氧化锆纤维纸
	金属氢化物-镍电池	聚丙烯毡 维尼纶无纺布
	锌-银电池	水纤维素膜 聚乙烯辐射接枝膜 玻璃纸 尼龙布 水化纤维素纸 棉纸 聚丙烯毡 钛酸钾纸
	锂电池	聚丙烯毡 超细玻璃纤维纸 玻璃纤维毡 聚丙烯微孔膜(celgard膜)
	热电池	烧结陶瓷隔板 氮化硼纤维纸
	钠-硫电池	烧结陶瓷管
	燃料电池	聚四氟乙烯粘结陶瓷粉末制成微孔膜 聚四氟乙烯粘结编织物或纸 离子交换树脂膜 石棉膜

把干试样称重后浸泡在电解液中，直至吸收平衡，再取出湿隔膜称重。吸液率为

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中： η ——隔膜吸液率；
 m_1 ——干隔膜质量；
 m_2 ——湿隔膜质量。

(6)隔膜耐电解液腐蚀能力 将电解液加温到 50℃ 将隔膜浸入电解液中保持 4~6h 洗净 烘干 与原干样品比较。

(7) 胀缩率 把隔膜浸泡在电解液中 4~6h，检测尺寸变化，与干态样品尺寸相减，其差值百分数即为胀缩率。

表 1-2 列出了电池用隔膜的主要技术性能。

1.1.4 封口剂

电池封口剂有环氧树脂、沥青、松香等。

1.1.4.1 环氧树脂

环氧树脂主链上有环氧键，反应活性高，链中有羟基，极性大，是金属和非金属材料的良好粘结剂，称之为“万能胶”。

环氧树脂使用时按配方配制，常用的配制方法如下：

(1)先配制稀释剂，再与环氧树脂混合搅匀，现配现用。

苯乙烯稀释剂的配比为（质量比）

$$m(\text{苯乙烯}) : m(\text{过氧化二苯甲酰}) = 97.5 : 2.5$$

环氧树脂胶配比为

$$m(\text{环氧树脂 618}) : m(\text{苯乙烯稀释剂}) : m(\text{多乙烯胺}) = 82.8 :$$

$$7.2 : 12$$

多乙烯胺是固化剂。

(2)先配成混合固化剂，再加入到环氧树脂中，搅拌均匀。混合固化剂配比为 $m(\text{乙二胺}) : m(\text{无水乙醇}) = 1 : 1$ 。

表 1-2 电池用隔膜的主要技术性能

类别	型号	厚度 mm	定量 g·cm ⁻²	电阻 Ω·cm ²	膨胀率/%		吸液率 %	抗拉强度 /N·cm ⁻²	应用范围	
					纵向	横向				
水化纤 纤维素膜	83*	0.030±0.005		≤0.15	<8	<15	355	≥10000	≥8000	
三醋酸纤 维素膜		0.040±0.005						≥7350	≥7350	
玻璃纸		0.020±0.005		<0.06			≥280	≥8000	≥6000	
聚乙烯 射接枝膜 (PE)	CN-1000	0.02±0.005		0.05~0.07	3~5	3~5	≥150	≥700	≥700	镉-镍开口电池
	CN-2050(9)	0.03±0.008		0.14~0.24	3~5	3~5	≥150	≥700	≥700	锌-银、锌-锰电池
	CN-2020(3)	0.03±0.008		0.07~0.12	3~5	3~5	≥150	≥700	≥700	锌-锰、锌-空气电池
	SL-060(1)	0.01±0.003		0.04~0.06	3~4	3~4	≥200	≥1000	≥1000	镉-镍、碱性锌-锰电池
	SL-080(1)	0.015±0.005		0.06~0.09	3~4	3~4	≥200	≥1000	≥1000	MH-Ni 电池
复合膜*	PPA-L ₁	0.02±0.0025		0.12~0.16	3~5	3~5	≥400	≥500	≥400	锌-锰、碱性锌-锰电池
接枝 PP PP	HNS-G ₁	0.20±0.03	70	0.09±0.01			>300	>1000	>400	镉-镍、MH-Ni 电池
	HNS-S ₁	0.18±0.025	55	0.09±0.01						密封矩形镉-镍电池

续表

类别	型号	厚度		定量 g·cm ⁻²	电阻 Ω·cm ²	膨胀率/%		吸液率	抗拉强度 /N·cm ⁻²		应用范围
		mm				纵向	横向		纵向	横向	
接枝聚 丙烯毡	PPA-20	0.20±0.002	40		0.08±0.01			>700	≥500	≥220	MH-Ni 电池
	PPA-12	0.12±0.015	24						≥450	≥220	
尼龙布		0.10			0.07			124			锌-银电池
尼龙毡		0.12			0.04			500			镉-镍电池
维尼纶 无纺布	C-2(干法) JH-2(湿法)	0.19 0.11	68 37		0.09 0.07			345 419	3000 2390	1920 1600	镉-镍、MH-Ni 电池 镉-镍、MH-Ni 电池
聚丙烯毡		0.012			3.15			400			铅酸电池
水化纤 维素纸		0.08~0.09	25		0.05			490	420	286	
棉纸		0.035			0.02				400		锌-银电池

续表

类别	型号	厚度 mm	定量 $g \cdot cm^{-2}$	电阻 $\Omega \cdot cm^2$	膨胀率/% 纵向 横向	吸液率 %	抗拉强度 $/N \cdot cm^{-2}$ 纵向 横向	应用范围
石棉纸	820 型	0.09	26	0.06		735	260 180	锌-银电池
超细玻璃 纤维纸 (国产)	CZ-1	0.80	168	0.096				密封铅酸电池
	CQ	0.77	145	0.110				
	DH-1	0.65	137	0.094				
	ARF	0.78	160	0.120				
橡胶隔板		51		0.96~1.59				铅酸电池
纤维素 隔板		0.43~0.76		0.80~0.96				
	PVC 微 孔隔板	0.31~0.51		0.48~0.96				
PE 微孔 隔板		0.18~0.76		0.26~1.27				

续表

类别	型号	厚度		定量 g · cm ⁻²	电阻 Ω · cm ²	膨胀率/%		吸液率 %	抗拉强度 N · cm ⁻²		应用范围
		mm				纵向	横向		纵向	横向	
玻璃 纤维毡		0.56	~0.66		0.32						
聚丙烯 隔膜 (PP)	L-10B	0.10	±0.0015	16	±3				≥300	≥150	扣式锂电池
	L-15B	0.15	±0.002	25	±5				≥800	≥300	
	L-20B	0.20	±0.025	35	±5				≥900	≥400	
	L-15T2	0.15	±0.025	35	±4				≥800	≥400	
	L-20T	0.20	±0.025	35	±5				≥400	≥300	
L-10T	0.10	±0.015	20	±3				≥300	≥150		
Celgard 膜											
一层PP	2400	0.025									Li-MnO ₂ 电池 锂离子 电池
三层 PP/PE/PP	2300	0.025									锂离子 电池

注:※ PPA-L₁, 接枝聚丙烯毡, 接枝 PE 膜复合。

环氧树脂胶配比为

$$m(\text{环氧树脂 618}) : m(\text{混合固化剂}) = 1 : 0.25$$

(3) 加填充剂的环氧树脂

配比为

$$m(\text{环氧树脂 618}) : m(\text{乙二胺}) : m(\text{二氧化钛}) = 1 : 0.1 : 3$$

将各组分搅拌均匀即可。

1.1.4.2 沥青

沥青是一种黑色的高分子碳氢化合物及非金属衍生物(含 N, S, O 等)的混合物,耐酸,耐碱,电绝缘性能和粘结性能好。石油沥青是石油分馏后的残渣,常用作锌-锰电池的封口剂,一般在石油沥青中加入松香、石蜡以增加粘性及硬度。

1.1.4.3 松香

松香能溶于乙醇、乙醚、丙酮、苯、二氯甲烷、石油醚、汽油和松节油等有机溶剂。常用作电池封口剂、导电层的粘结剂及炭条的原料。

1.1.5 电池组

电池作为动力源,当需要较高电压或大电流时,需要将若干个单体电池通过串联、并联或复联组成电池组使用。串联、并联、复联的示意图如图 1-2 所示。

1.1.5.1 串联电池组

串联电池组中的每个单体电池的开路电压为 U , 内阻为 R_i , n 个单体电池串联组成的电池组的电压为 nU , 电池组的总内阻为 nR_i 那末 串联电池组的电流 I 为

$$I = \frac{nU}{R + nR_i} = \frac{nU}{R(1 + \frac{nR_i}{R})} \quad (1-2)$$

式中 R ——外电阻。串联的主要目的是增加电压。

1.1.5.2 并联电池组

并联的目的是增加电池容量。如有 n 个单体电池并联, 电池组

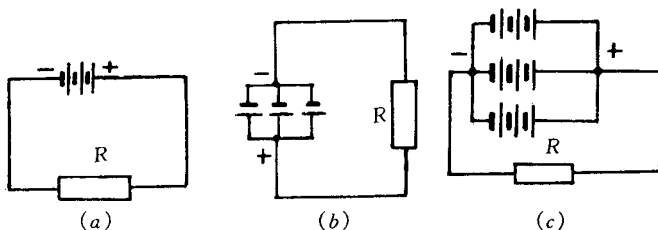


图 1-2 电池组示意图

(a)—串联电池组；(b)—并联电池组；(c)—复联电池组

的电压仍等于单个电池的电压，但并联后的总电阻为 $\frac{R_i}{n}$ 并联电池组的电流为

$$I = \frac{U}{R + \frac{R_i}{n}} = \frac{U}{R(1 + \frac{R_i}{nR})} \quad (1-3)$$

由式 (1-3)可知 当外阻 R 不变时，电流随并联电池数 n 的增加仅有缓慢增加。

1.1.5.3 复联电池组

由 n 个单体电池串联，然后将 m 个串联电池组再并联组成复联电池组。整个复联电池组通过的电流 I 为

$$I = \frac{nU}{R + \frac{nR_i}{m}} = \frac{nU}{R(1 + \frac{nR_i}{mR})} \quad (1-4)$$

由式 (1-4)可知，要获得较大电流，须使 $\frac{nR_i}{mR}$ 值减小。

电池组中对单体电池的性能要求很严，在组合电池时，应注意选同一系列、同一规格、性能一致的单体电池。

1.2 化学电源的分类

化学电源按工作性质和贮存方式分作四类：

(1)一次电池 这种电池又称原电池，如果原电池中电解质不流动，则称为干电池。由于电池反应本身不可逆或可逆反应很难进行，电池放电后不能充电再用。如

锌-锰干电池：(－) $Zn|NH_4Cl+ZnCl_2|MnO_2(c)(+)$

碱性锌-锰电池：(－) $Zn|KOH|MnO_2(c)(+)$

锌-汞电池：(－) $Zn|KOH|HgO(+)$

镉-汞电池：(－) $Cd|KOH|HgO(+)$

锌-银电池：(－) $Zn|KOH|Ag_2O(+)$

碱性锌-空气电池：(－) $Zn|KOH|O_2(c)(+)$

锂电池；

固体电解质电池（银-碘电池）。

(2)二次电池 习惯上又称蓄电池，即充放电能反复多次循环使用的一类电池。如

铅酸电池：(－) $Pb|H_2SO_4|PbO_2(+)$

镉-镍电池：(－) $Cd|KOH|NiOOH(+)$

氢-镍电池：(－) $H_2|KOH|NiOOH(+)$

金属氢化物-镍(MH-Ni)电池；

固体电解质电池（钠-硫电池）；

锂离子电池。

(3)贮备电池 这种电池又称“激活电池”，这类电池的正、负极活性物质在贮存期不直接接触，使用前临时注入电解液或用其它方法使电池激活。如

锌-银电池：(－) $Zn|KOH|Ag_2O(+)$

镁-银电池：(－) $Mg|MgCl_2|AgCl(+)$

铅-高氯酸电池：(－) $Pb|HClO_4|PbO_2(+)$

(4)燃料电池 该类电池又称“连续电池”，即将活性物质连续注入电池，使其连续放电的电池。如

氢-氧燃料电池：(－) $H_2|KOH|O_2(+)$

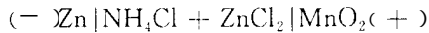
肼-空气燃料电池：(－) $N_2H_4|KOH|O_2(空气)(+)$

1.3 化学电源的工作原理

化学电源是一种能量转换装置。放电时，化学能转变为电能；充电时，电能转换为化学能贮存起来。一次性电池的反应是不可逆的，二次电池（或蓄电池）的反应是可逆的。

1.3.1 一次电池工作原理

锌-锰电池是一次性电池。



电池的活性物质是二氧化锰和锌，在空间是分隔开的，二者都与 NH_4Cl 和 ZnCl_2 的水溶液相接触。电解液含有阳离子、阴离子，是一种离子导体，但并不具有电子导电性。

当锌电极与电解质 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{ZnCl}_2$ 接触时，金属锌将自发地转入溶液中，发生锌的氧化反应。锌电极上的 Zn^{2+} 转入溶液后，将电子留在金属上，结果，锌电极带负电荷。它将吸引溶液中的正电荷，在两相间产生电位差，这个电位差阻滞 Zn^{2+} 继续转入溶液，同时促使 Zn^{2+} 返回锌电极，结果形成了锌电极带负电荷，溶液一侧带正电荷的离子双电层。

二氧化锰电极存在类似情况，只是电极带正电荷，溶液一侧带负电荷。

在外电路接通之前，电极上都存在上述的动态平衡，一旦接通外电路，锌电极上的过剩电子流向二氧化锰电极，在 MnO_2 电极上使 Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+} 图 1-3 是锌-锰电池的工作原理。

1.3.2 高能电池原理

1.3.2.1 高比能量条件

电池的理论容量为

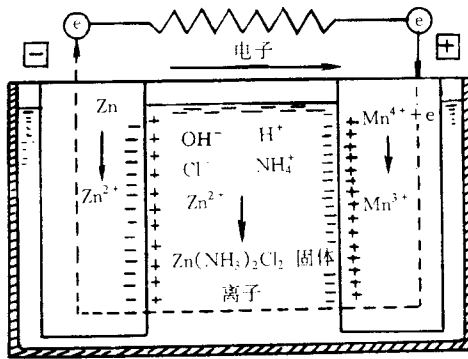


图 1-3 锌-锰电池工作原理示意图

$$C_0 = 26.8n \frac{m_0}{M} = \frac{1}{q} m_0 \quad (\text{Ah}) \quad (1-5)$$

- 式中： C_0 ——理论容量；
 m_0 ——活性物质完全反应的质量；
 M ——活性物质摩尔量；
 n ——成流反应得失电子数；
 q ——活性物质电化当量。

电池的理论能量为

$$W_0 = C_0 E \quad (1-6)$$

- 式中： W_0 ——理论能量；
 E ——电池电动势。

从式(1-5)可知，电化当量越小的物质，产生的电量越大，而从式(1-6)可知，电量越大，电动势越高的电池，产生的能量越大。

表 1-3 周期表上方元素的 E° 及电化当量

周期	I A		II A		III A	IV A	V A	VI A	VII A											
	H_2/H^+ (2.016) $E^{\circ} 0.00$ $g \cdot (Ah)^{-1}$ 0.0376	Li/Li ⁺ (6.94) $E^{\circ} -3.03$ $g \cdot (Ah)^{-1}$	Be/Be ²⁺ (9.013) $E^{\circ} -1.847$ $g \cdot (Ah)^{-1}$	Mg/Mg ²⁺ (24.32) $E^{\circ} -2.363$ $g \cdot (Ah)^{-1}$						Na/Na ⁺ (22.99) $E^{\circ} -2.714$ $g \cdot (Ah)^{-1}$	Al/Al ³⁺ (26.98) $E^{\circ} -1.663$ $g \cdot (Ah)^{-1}$	B/H ₃ BO ₃ (10.82) $E^{\circ} -0.867$ $g \cdot (Ah)^{-1}$	C/H ₂ CO ₃ (12.00) $E^{\circ} +0.228$ $g \cdot (Ah)^{-1}$	N ₂ /NH ₄ ⁺ (28.02) $E^{\circ} +0.275$ $g \cdot (Ah)^{-1}$	O ₂ /H ₂ O (32.00) $E^{\circ} +1.229$ $g \cdot (Ah)^{-1}$	F ₂ /F ⁻ (38.00) $E^{\circ} +2.866$ $g \cdot (Ah)^{-1}$				
2																				
3																				
4																				