

技术交流 ·

[编者按]:开路电压、负荷电压及短路电流是各类电池的特征参数,也是共性的基础理论问题,还是实际生产中离不开的检验指标。但很多技术人员对这 3 个参数的认识并不全面,故我们约请郑州轻工学院王力臻同志发表系列文章,内容切合实际,希望对读者能有所帮助。

开路电压及其影响因素

Open Circuit Voltage and Its Effect Factors

郑州轻工业学院化工系(河南 450002)

Department of Chemical Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Henan 450002

王力臻 项 民 谷书华 王海军
Wang Lizhen Xiang Min Gu Shuhua Wang Haijun

摘 要

通过比较平衡电位和稳定电位的区别,进一步阐述了电池的电动势与开路电压的本质区别。讨论了各类锌锰电池开路电压的构成及其影响因素,以及生产过程中常见的开路电压问题。

关键词:电位 开路电压 锌锰电池

分类号:TM910.1

Abstract

It explained that there were differences between equilibrium potential and stable potential by studying of nature of potential and formation process of electrode potential. Furthermore, there was an essential distinction between electromotive force and open circuit voltage (OCV). OCV of different kinds of Zn/MnO₂ batteries and its effecting factors as well as common problems of OCV in production process were discussed.

Key words: Potential Open Circuit Voltage (OCV) Zn/MnO₂ Batteries

前言

开路电压及其影响因素是一个老生常谈的话题。开路电压仅是电池体系的一个特征参数,不同的电池体系其开路电压也是不同的,如:锌锰电池的开路电压一般在 1.5~1.8V 之间、铅酸电池的开路电压一般在

2.00~2.25V 之间,而镉镍、氢镍电池的开路电压一般在 1.20~1.25V 之间。但在实际工作中,常遇到有关开路电压受条件变化表现出的不同现象,特别是电压偏低或波动,使人们对开路电压的理解产生偏离。本文试图从电极电位建立的角度出发,重点以各类锌锰电池为例,讨论开路电压的本质及其影响因素。

作者简介:

王力臻,男,1964 年 10 月生,硕士,副教授

项 民,女,1966 年生,硕士,讲师

谷书华,女,1969 年生,工程师

王海军,男,1973 年生,助教

1 电极电位的建立

电极电位建立主要取决于界面层中离子双电层的形成。在实际的电化学体系中,溶液成分比较复杂,溶液内常含有氧化剂。如:锌锰电池用的 $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{ZnCl}_2$ 体系,因其水解作用使溶液内存在有氧化剂——氢离子 (H^+),这时在两相界面上除进行锌的沉积与溶解以外,还存在另一对电极反应,即氢的析出与氧化,达到稳态时,所建立的电极电位是稳定电位,而不是平衡电位。

稳定电位的建立过程为:首先是锌发生的氧化反应,进行锌的溶解,而发生的还原反应除锌沉积外,还有氢离子的还原即氢的析出,当氢原子在锌表上产生后,又会发生氧化反应转化为氢离子,并进入溶液。

电极上同时存在着 4 个反应,达到稳态时,电荷从金属迁移到溶液和从溶液迁移到金属的速度相等,即电荷转移达到平衡,而物质转移并不平衡,这是因为在总的电极反应过程中,锌的溶解速度与沉积速度不相等,氢的氧化与还原速度也不相等,这时所建立的稳定电位是一个不可逆的电位,其数值不能用能斯特方程计算出来,只能由实验来测定。稳定电位反映电极体系的动力学特性。

2 开路电压的本质

开路电压是指电池无电流通过时正负极之间的电位差,在实际的电池体系中,电池两极建立的电位多为稳定电位,所以,开路电压实际上是两极的稳定电位之差。开路电压是一个实测值,通常总是小于电池的电动势的值。一般地,电池体系的可逆程度越高,开路电压的值就越接近于电动势的值,只有当电池体系处于热力学可逆状态时,二者的值才相等。

3 锌锰电池开路电压的影响因素

构成电池的开路电压是电池正负两极之间的稳定电位之差,凡影响到两极稳定电位的因素均影响到开路电压。电位的建立是两相间的界面行为,凡影响两相间界面状态的因素也会影响电极的电位,一般地说,影响电位的因素主要有:电极体系的本质、电极材料的本质、电解液组成、温度、电极的界面状态等。

3.1 MnO_2 正极电位的影响因素

MnO_2 正极的影响因素主要有: MnO_2 的种类、来源、晶型、纯度、二氧化锰中的氧含量、电极制造工艺、正极导电材料(碳素类)的种类及其加入量、电解液的组成与浓度、pH 值、正极添加剂、环境温度等。一般

MnO_2 正极电位在 0.7 ~ 1.0V 之间。

MnO_x 电位与 x 值的关系(即与氧含量的关系), x 值越小, MnO_2 电位愈负。同一晶型在不同介质中电位不同,介质酸度越高,电位越正;反之,电位就越负;实际中性电池生产中,正极或电解液内加入 ZnO 或 MgO 的主要作用是降低溶液的酸度,使 pH 值升高,达到降低正负极电位,使电池的开路电压不超标的目的。同一介质中,不同的晶型结构其电位也不相同,高活性晶型如 $\gamma\text{-MnO}_2$ 给出更正的电位,低活性晶型的电位较前者就负一些。对于天然锰粉,其产地不同,构成 MnO_2 的本质不同,纯度不同,所给出的开路电位是不同的。应当指出,人们常说的高压锰、中压锰、低压锰是用该锰粉在不同的放电阶段(高、中、低压段)所持续的时间来划分的,这种划分方法主要反映锰粉的活性与放电动力学特性,而不是指该锰粉电位的高低,电位高的并不一定是高压锰,电位低的并不一定是低压锰。人们常遇到同一厂家不同批次或不同厂家同种性质的锰粉如电解锰,其电位也不尽相同,有的开路电位低,但活性高,放分长,有的则电位高但活性低,高压段放分短,这是上述现象的进一步体现。 MnO_2 的放电行为与其放电活性(其实是表现活性)有关,就 MnO_2 本身而言,主要与结晶形态、表面缺陷、孔隙度、分散度、变价锰氧化物的含量、水含量(特别是结合水的含量)、形成条件等因素有关。

MnO_2 正极是一个复杂的电极体系。对于各类锌锰电池的正极,除固体 NH_4Cl 外,其干基材料主要由 MnO_2 和碳素材料组成,在电解质的作用下,都存在着氧化与还原的热力学趋势,碳素材料不仅影响着 MnO_2 的表面状态,而且与 MnO_2 共同构成了正极的多阴极体系,这个体系的电位主要由 MnO_2 的电位来决定,但碳素材料的种类及其分散度要影响到正极的开路电位,一般地,正极中加入乙炔黑要比纯加石墨的电位正一些,这可能是由于乙炔黑比石墨粉具有更大的比表面,吸液量大,当乙炔黑对 MnO_2 粉包覆时,其自身吸收更多的电解液使 MnO_2 表面被润湿的程度更高之故。在碱锰电池中加入适量乙炔黑,可提高正极开路电位约 10mV 左右(不同产地的锰粉提高幅度不同),但乙炔黑的加入量不可过多,以免引起正极吸液膨胀,导致贮存时开路电压下降过快。碳素材料在正极中所占的比例也会影响到正极的开路电位。另外,乙炔黑或糊式电池用的导电碳黑,若有机物裂解不完全,吸附或残留于其结构内,会导致正极电位的较大波动,正极中加入乙炔黑比加入导电碳黑的电位也要正

一些。

3.2 锌负极电位的影响因素

锌负极电位的影响因素主要有:锌的表面状态特别是表面氧化度和清洁度、电液的组成、浓度及pH值、锌合金种类、含量及合金化程度、负极缓蚀剂的种类、温度等。

锌的表面状态对其电位有较大影响。锌表面氧化度低,其电位较负,反之则电位就较正。碱锰电池制锌膏时,有密封抽真空工艺所生产出的电池,其开路电压较无此工艺所产电池的开路电压略高10mV,其原因在于该工艺不仅消除了锌膏中的气泡(多为空气),使锌膏密度均匀,而且还防止了由空气中的氧引起锌的氧化导致的锌表面氧化度的升高。锌表面的清洁度因所吸物质种类的不同,对锌电位的影响不同。一般地,有机物或阳极型有机缓蚀剂使锌电位变正,阴极型有机缓蚀剂使锌电位变负。无机物特别是含有比锌电位正的杂质会使锌电位变正(汞除外,因汞既是阴极型缓蚀剂又能活化锌表面)。

电液对锌电位的影响因素主要有:电液的组成、浓度、pH值等。一般情况下,pH值升高,锌电位变负,pH值下降,锌电位变正;在中性电池中,锌电位随 $ZnCl_2$ 浓度的升高(固定 NH_4Cl 浓度时)而变正,随 NH_4Cl 浓度的升高(固定 $ZnCl_2$ 浓度时)而变负, $NH_4Cl - ZnCl_2$ 溶液体系中 Zn^{2+}/NH_4^+ 浓度比也影响锌的电位。碱性介质中,锌电位随KOH浓度升高而变负,反之则电位变正。

锌合金组分通常使锌电位变正(汞除外)。例如,在酸性介质中,锌中分别加入质量分数为2%的铅或镉,通常使锌电位变正约5~12mV。

无论正极电位还是负极电位,温度的影响是:温度升高,正极电位变正,负极电位变负;温度下降,正极电位变负,负极电位变正。对开路电而言,同一电池不同温度下测得的结果不同,温度越高,开路电压越高,温度越低,开路电压就越低。

通常温度对开路电压和电位的影响是:温度升高,正极电位变正,负极电位变负,开路电压升高;反之,正极电位变负,负极电位变正,开路电压下降。

4 锌锰电池生产中常遇到的开路电压问题

生产中常遇到的锌锰电池开路电压问题主要有均匀率和低电压问题。低电压主要与选材有关,如隔离层材料及正极组成中有害物质含量高,另外,水分含量及电芯密度控制不好,也会产生低电压现象。开路

电压的均匀率则主要受生产工艺的影响和控制,均匀率的大小反映出生产工艺过程的稳定性、均匀性以及设备性能的优劣等。对于正极生产,拌粉工艺和正极密度的均匀性是正极电位均匀性的主要影响因素。干基材料混合的均匀性以及湿拌时水分布的均匀性是保证正极电位均匀的关键。如果均匀性不高,势必造成开路电压的不均匀。影响粉料均匀性的因素有:拌粉设备类型、拌粉时间、拌粉工艺顺序等,拌粉时造成水分表面化的程度也影响开路电压的均匀率。正极密度不均匀导致水在正极中的分布不均,还会引起糊式及碱锰电池正极吸液的不均,造成正极的不均匀膨胀,其结果都使开路电压不均匀,影响正极密度的因素有:正极成型工艺的设备类型、拌粉的均匀性、复压的工艺顺序及复压程度等,碱锰电池还与造粒密度及粒分布有关。正极集流体与活性物质的接触程度也影响开路电压,接触不良一般使开路电压降低。具体地说,纸板电池生产时,复压不紧造成电芯与碳棒的不良接触,开路电压低。碱锰电池中钢壳内表面及其导电涂层、钢壳内径和环外径等方面的均匀性及其配合程度的高低都会影响其开路电压的高低及其均匀性。

隔离层的性能也影响到开路电压的高低及其均匀率。对于糊式电池,浆糊层浆料的多少、稀稠度、煮电工艺中浆糊的生熟程度等影响到开路电压的波动,过少的浆料引起开路电压偏低,浆料的过多、过稀、过生会引起电芯的吸浆膨胀,过稠或过熟的浆料易于结块变硬导致与两极接触不良,开路电压偏低;对于纸板电池,浆层纸厚度、孔分布、浆料分布等均匀性以及机械性能影响开路电压的均匀性,其厚度与浆料分布的不均匀及过多的粗孔不仅会影响到它的隔离作用,一旦隔离作用程度降低会导致电池内的微短路或慢性短路,使开路电压降低,而且还会影响其自身吸液的均匀性,电液在浆层纸表面的不均匀分布引起锌表面性质的不均匀,导致开路电压的波动,浆层纸的机械性能主要影响到生产过程中是否会撕裂或起皱,被撕裂或将要被撕裂的地方易起短路或慢性短路,起皱易引起锌表面性质的不均匀,从而影响开路电压的均匀性;对于碱锰电池,因两极材料均为粉状物质,易于溶出后扩散到另一电极区域,导致慢性短路,故对隔膜纸的隔离作用要求更高,隔膜纸(管)的起皱特别与正极的过紧配合造成的起皱易于使两极间电场分布不均,导致开路电压不均。

对于锌电极,能引起锌电位波动的主要生产工艺有:锌皮压延时因合金化程度低造成的表面拉伤与不

均匀氧化、整体锌筒生产时造成的机械拉痕、撕裂、缺陷、润滑剂的残留及氧化、锌筒厚度不均及内应力分布不均等,焊接锌筒焊接时造成锌内表面的不均腐蚀与氧化、焊缝的大小与焊锡量的多少等。粉状锌阳极的电位除前文中所述的影响因素外,还与汞齐化的均匀性、表面氧化的均匀性、铜钉表面的均匀性、锌粉粒度分布均匀性、铜钉与负极底的焊接程度等因素有关。

5 电池贮存过程中的开路电压变化

电池贮存过程中开路电压下降幅度不会很大,开路电压下降速度过快或幅度过大属异常现象。两极活性物质表面状态变化及电池自放电是开路电压在贮存中下降的主要原因。

对于普通电池,特别是纸板电池,因封口不严或碳棒透气率过高,使电池内的含水量因失水而降低,不仅电芯变干,正极电位发生变化,而且外界空气进入电池导致锌表面氧化乃至钝化,故开路电压下降,这种情况一般开路电压下降幅值大。在正常情况下,电池密封良好,水分不散失,正极电位变化较小,主要是负极电位的变化,一方面电解液内溶解的氧及正极粉料干孔中的氧经长时间扩散到负极表面使锌氧化,并形成薄膜且易于溶解的氧化膜层(也有人称之为钝化膜,它有别于上述所说的钝化),这层膜的性质与电芯密度、含水量、电极间距及两极装配松紧度有关,一旦形成这种氧化膜层,既使负极电位变正,又使其电位相对稳定下来,只要该膜层不破裂,负极电位则是相对稳定的,从而保持了开路电压的相对稳定;另一方面因锌的热力学不稳定性,加之有害杂质的作用,促使锌电极自放电,使锌电位变正,开路电压降低,如果有有害杂质含量高且作用强,会使开路电压下降速度加快,所以正常情况下降低电池内杂质的含量及加强负极的缓蚀是防止开路电压下降的主要方法;第三,隔离层的变性导致与两极的不良接触也是开路电压下降的原因。对于铵型纸板电池,贮存时因失水和自放电造成内部结晶,使正负两极电位都有较大变化,开路电压下降大。无论哪一类电池,若其内部存在慢性短路,开路电压下降速度快。

对于碱锰电池,其开路电压除负极自放电及其表面状态、隔离层的隔离作用外,还会受其他因素的影响,对正极来说,钢壳内表面镀镍层的厚度、均匀性、孔隙率及导电涂层都会影响到正极电位的变化。众所周知,镍在碱性介质下受强氧化作用易于钝化,钝化层的存在既降低了其表面的导电性,又隔离了镍与 MnO_2 电极的接触,从而改变了正极电位。若镍在其表面钝

化前镀层被 MnO_2 完全腐蚀掉露出铁基体,或因镀层孔隙度过高,铁基体与 MnO_2 构成腐蚀电池,正极电位将大幅度负移,常见现象为钢壳内表面变红(铁的氧化产物)、或出现腐蚀麻点,电池开路电压下降幅度大。此外, MnO_2 还会与碱发生化学反应,消耗 MnO_2 ,使部分 MnO_2 变性,导致开路电压下降。对于膏状负极来说,锌膏的变形,或密度分布不均匀,常见现象为电池内锌膏分层,导致负极电位正移,开路电压下降。负极集流体——铜钉的表面行为也影响到锌的电位,若铜钉因锌的自沉积完全为锌所覆盖,负极电位则相对稳定,若不能完全为锌所覆盖,锌/铜微电池的存在使负极自放电,其电位正移使开路电压下降,常见现象为铜钉完全裸露、有麻点、电池内压高等。如果电池内铜含量高,特别是在正极区或靠近正极区内有铜的存在,将引起枝晶穿透隔膜造成电池内短路,开路电压大幅度下降甚至无电。

6 结论

a. 电位的本质是相互接触的两相间的界面行为。电池的电动势与开路电压有质的区别,电动势是两极平衡电位之差,开路电压是正负两极稳定电位之差。

b. 影响开路电压的主要因素有:构成电池两极体系的性质、电极材料的本质、溶液组成与浓度、温度、电极界面状态等。

c. 锌锰电池开路电压的影响因素除构成电极体系的本性外,还与工艺配方及工艺过程等因素有关,常见的开路电压问题是低电压与低均匀率问题,而电池贮存过程中开路电压是下降的。

参考文献

- 1 吕鸣祥,黄长保,宋玉瑾. 化学电源. 天津:天津大学出版社,1992
- 2 Kordersch K V 主编. 电池组. 夏熙译. 北京:轻工业出版社,1981
- 3 宋文顺主编. 化学电源工艺学. 北京:轻工业出版社,1998
- 4 魏宝明. 金属腐蚀理论与应用. 北京:化学工业出版社,1984
- 5 王力臻,宋文顺. 电池,1994,24(4):166~167
- 6 王力臻. 电池工业,1998,(4):148
- 7 Abdel - aal M S J Appl Electrochem,1992,22:1104
- 8 王力臻. 电池,1996,(2):58

收稿日期:1999—03—06