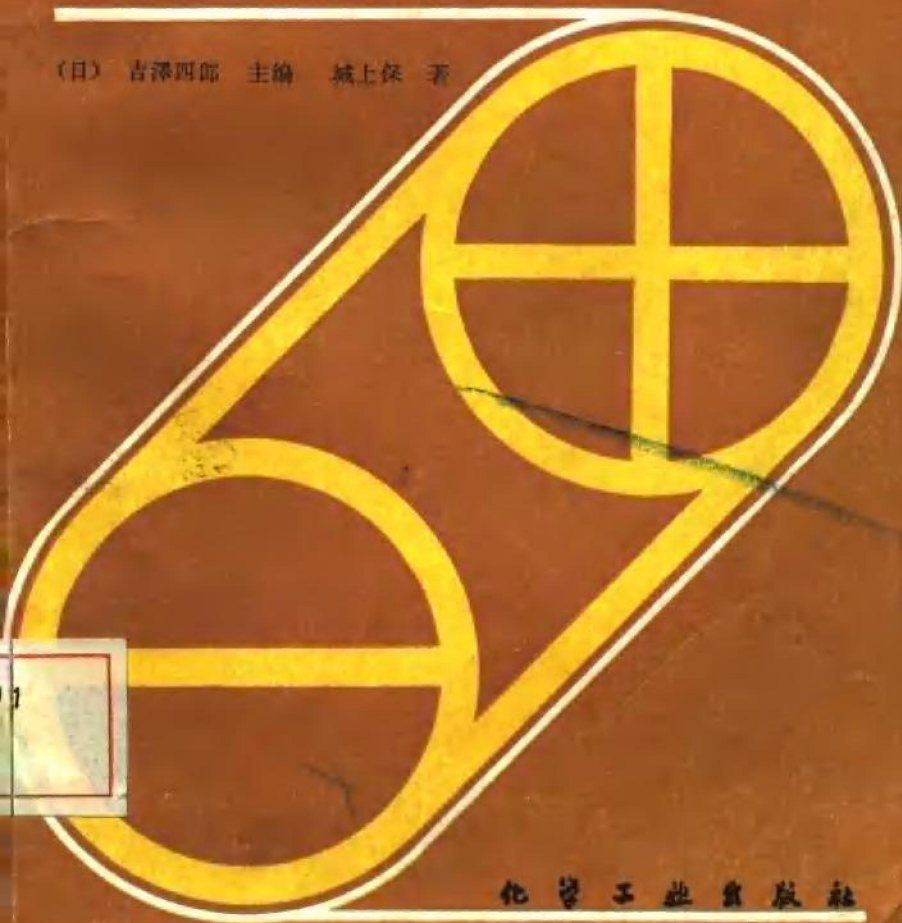


XINDIANCHI DUBEN

新电池读本

(日) 吉澤四郎 主编 城上保 著



化学工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了电池的种类和发电机理。对于一次电池、二次电池、各新型化学电池和太阳能、原子能等电池的概况、组成、内部结构、电池反应、电池的形状及规格、各种电池的性能及使用中的注意事项也作了详细介绍。并根据各类电池的特征指出了选择电池的方法。

此书通俗易懂，深入浅出。可供从事各类电池设计、制造及有关专业的技术人员使用，也可供使用电池者参考。

吉澤四郎監修 城上保著

新電池讀本

才一ム社, 1981

新電池讀本

苏 昆 译

吴 忠 文 校

责任编辑: 李志清

封面设计: 许 立

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 6 字数 137 千字印数 1—2,970

1987年11月北京第1版1987年11月北京第1次印刷

统一书号 15063·3943 定价 1.30 元



编 者 的 话

最近,在电池的进步、发展方面取得了惊人的成就。电池具有悠久历史,自从使用的干电池、铅蓄电池等付诸实用以来已经过了一百多年。已往,除将电池作为便携移动电源、紧急电源、汽车发动机启动等电源使用外,还根据新的需要积极开展改进、提高老产品的性能和开发新型电池的研究工作。

对于电池的要求有两个方面。一方面是解决能源问题。在建立有效利用能源系统方面,既有包括利用氢、甲醇等能量介质在内的能量转换、贮存、输送系统(对此,燃料电池起着重要作用),又有采用可贮存电能的蓄电池的电力负荷调整系统以及包括电瓶车在内的能量有效利用,同时解决大气污染、噪声公害的新交通系统。这些都发挥了电池具有很高的能量转换效率这一特点。此外,还在研究使之具有高能量密度,高输出(入)密度,更加充分地发挥其特点,以满足这些需要。这种动向将成为工业界技术改进的原动力。

另一方面,随着信息社会的发展,家庭生活水平的提高,对电池的另一要求也在逐渐增强。家用电器的无导线化,照相机、手表、电子计算器、录音机、通讯及娱乐等方面使用小型、高输出、高能量密度的要求正在增长。因而,出现了银电池、锂电池等极其新颖的电池,正在形成电池工业的新动向。

在这种迅猛发展的时刻,欧姆出版社在计划出版东京芝蒲电气公司综合研究所城上保先生撰写的《新电池读本》,我认为这是适得其实的,对此仅表敬意。城上先生常年活跃于电池研究

第一线，又通过所在公司的业务工作实践，在电池利用方面积累了丰富经验。他是我在日本电化学协会的电池技术委员会里的一位好友，我们一直就电池的发展问题切磋琢磨，长期共事，我对他写成此书感到无限喜悦。

本书内容正如我所期待，在上述急剧变化中，阐明了新型多样性电池的总特征及各种电池各自的特性，进而又以此为基础，描述了如何根据各种用途正确地选用电池。我认为本书能为从事用电池驱动器具的设计、制造工作的人员与电气、机械有关的各个领域的技术人员，以及使用这些器具的人提供有用的信息，同时对于一些对电池感兴趣，准备今后从事这方面研究、开发的人也是一本有用的入门书。对于已从事电池工作的人，也能通过此书重新认识电池所具有的特征，掌握动荡的电池世界的全貌。

借此书出版之机，衷心祝愿电池生产部门、研究部门有更大的进步和发展。

吉澤四郎

1981年3月9日

前 言

最近，随着多种电池驱动器具的开发研制，不仅使电池的需要量急剧增加，而且，作为新能源和节能的支柱，还在研究着能够调节用电高峰的大型电池并进行着太阳能发电系统、燃料电池等发电装置的可行性试验。因此，关于电池应用的技术开发也多了起来，对电池寄予关心的人正日益增加。

笔者自从在公司工作以来，一直从事一次电池、二次电池以及包括燃料电池在内的新型电池的研究开发工作，与此同时，还为本公司工程技术人员作电池使用技术方面的参谋工作。从数年前起，笔者还亲自参与了人造卫星上用的二次电池及其初始能源——太阳能电池板的设计和制造，从而得到了从电池使用者的角度以鉴定电池特征为目的的评价电池的机会。再加上我身在干电池营业部，可接触公司内外的电池用户，并参与研制新型电池的规划等，取得了研究、开发之外的其他经验。正在我打算以这些经验为基础，为电池使用者整理出某种形式的“电池知识”时，欧姆出版社向我提出了《新电池读本》的约稿计划。本书就是借此机会撰写而成的。

本书的特色是想尽量收集电池驱动器具的设计人员在设计工作中所需要的主要数据。因此如能对电池驱动器具的设计工作者有所帮助的话，笔者感到万分荣幸。

在本书出版发行之际，仅对在百忙中主编了本书的京都大学工学部吉澤四郎教授以及在校正等方面给以关怀的欧姆出版社出版部的诸位先生深表谢意。

此外，借此版面，仅对撰写本书时允许引用参考的各种文献的作者也一并致以谢意。

著 者

1981年 3 月 1 日

目 录

第一章 什么是电池	1
一、前言	1
二、电池的历史——古代的阿拉伯人也曾用过电池吗?	3
三、“电池”这个词的由来	8
第二章 电池的种类及其发电机理	9
一、化学电池	9
二、物理电池	22
第三章 电池的特征及选择方法	24
一、电池在使用前应先加以核对的问题	24
二、电池使用中的注意事项	26
三、各种电池的特征	27
第四章 各种一次电池及其用法	33
一、概要	33
二、锰干电池	37
三、碱性一次电池	49
四、锂电池	72
五、注水电池	82
六、热电池	85
七、固体电解质电池	86
八、标准电池	90
第五章 二次电池	93
一、前言	93
二、铅蓄电池	94
三、碱性蓄电池	116
第六章 新型化学电池	147
一、前言	147
二、燃料电池	147
三、锌-卤素蓄电池	163

四、氧化还原流电池.....	167
五、高温蓄电池.....	168
第七章 太阳能电池和原子能电池.....	172
一、太阳能电池	172
二、原子能电池	181
参考文献.....	183

第一章 什么是电池

一、前言

一谈起电池，可能许多人都会想到做手电筒或电动玩具电源用的干电池。如果是开汽车的，可能还会想到启动发动机用的铅蓄电池。现在最为普及的这类干电池和铅蓄电池实际使用以来，已有百年以上的历史。它常常和电机一起被看成是长期以来功能上发展甚微的典型产品，而实际上它的进步的确很快。比如，干电池已研究出比原有的普及品性能显著改善的高性能



注：照片中的单1、单2、单3型皆为日本干电池规格，由国际电工委员会规定的。

R-20、R-14、R-6即相当于我国的1号、2号、5号电池。请参阅后面表

4.10 一译者注

干电池，甚至超高性能干电池。如众所周知，大小相同，而放电容量比原有的高二倍以上的电池已在实际使用。这是因为材料和结构的巨大改进带来的结果。举例来说，原有电池的正极材料是直接使用矿山开采出来的天然二氧化锰，而高性能或超高性能电池则用的是经过化学处理而精制的二氧化锰等等，总之，在许多方面都有了很大的改进。

此外，能以大电流放电的圆筒型碱锰干电池的产量也在稳步增长，现在产量已超过锰干电池产量的10%。

近年来随着集成电路、大规模集成电路等电子部件的发展，用小型电池做驱动电源的钟表、电子计算器、电子照像机等电子机器剧增，这些电子机器在使用着汞电池、氧化银电池，以及碱性锌锰电池（以下简称碱锰电池）等多种钮扣电池。同时为了追求小型、大容量，还生产了新的锂电池。

另一方面，随着刮胡刀和小型除尘器、庭院工具、电动工具等多种电动机具无导线化的迅速发展，作为这些器械的电源，小型全密闭的干电池式的镍镉蓄电池或铅蓄电池的需求已在增加。另外从节能、蓄能角度，除了已有的工业用蓄电池之外，还在研究和开发着多种新式蓄电池，以用于电瓶车驱动电源和电力蓄电池。

电池的基本功能是作为电能的贮存体，电池内装有氧化剂和还原剂（这些叫做活性物质），使它们进行电化学反应，然后放出电能来。电池内装的活性物质是全部用光后就扔掉的，为一次电池。能从与放电时相反的方向通电，使活性物质再生的，是二次电池（也叫蓄电池），这种电池能反复使用。二次电池由于采取了提高充电效率和保证安全的各种措施，因此即使容积相同，能够放电的容量一般比一次电池要小得多。

最近受到重视的燃料电池有着与一次电池及二次电池全然

不同的机理。它是一种把氢等燃料通过电化学反应使氧化，直接放出电能的发电装置，其机理与常说的电池是不同的。从理论上讲，如果各个电极能从外部连续地供应燃料和氧化剂，并把反应产物连续排出外部，就能长期保持放电反应。

此外，虽然名称都叫“电池”，但和一次电池、二次电池的机理完全不同的太阳能电池、热电池、同位素电池（原子能电池）等不是靠化学过程，而是靠物理过程把光能或热能转换为电能的装置。通常，笼统的划分是把靠化学过程进行能量转换的电池叫做化学电池，而把靠物理过程进行能量转换的电池称为物理电池。正如通常所说，没有全能的电池。这些化学电池、物理电池有着各种特点和问题。为了得心应手地用好这些电池，最重要的是充分掌握它们各自的特征。

本书的重点是介绍目前使用的化学电池、物理电池，以及正在研制开发的各种电池的概况。

二、电池的历史——古代的阿拉伯人也曾用过电池吗？

据化学教科书记载，第一个发明电池的是伏特(Alessandro Volta)，所说电池的历史就是从这种伏特电池（1800年）开始的。但是据推测实际上大约早在二千年前的安息国(Parthia时代, 250BC-226AD)就已经有了电池的模型¹⁾。这是1932年德国考古学家Wilhelm König在伊拉克巴格达东方的霍雅特拉帕发现的。其结构如图1.1所示。在粘土壶中有个圆铜筒，筒中固定着铁棒，底部和顶部用沥青封口。虽然电解液已干涸，不知用的是什麼，但是，日本的高桥樟彦博士等人继美国科学家之后，把这种电池加以复原，结果证实用醋或葡萄酒做电解液时能放出电压0.4~0.8V的电流。这种电池叫霍雅特拉帕电池或巴

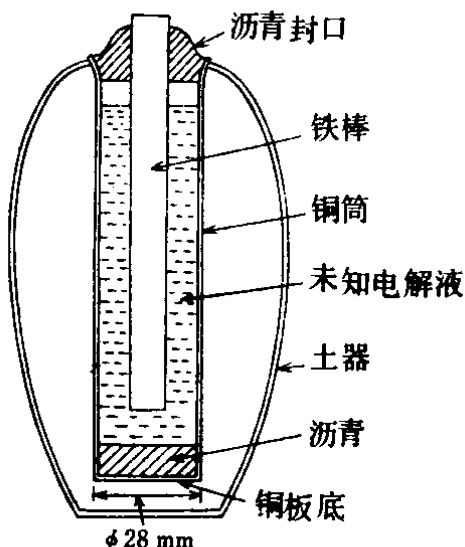


图 1.1 巴格达电池
(高桥樟彦)³³⁾

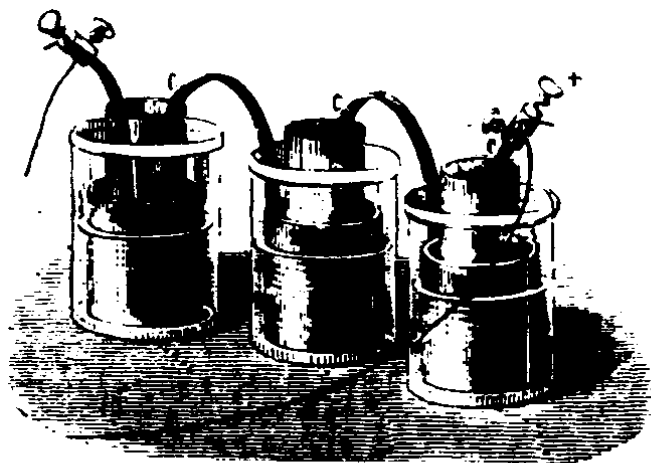


图 1.2 丹聂尔电池

格达电池。人们猜想阿拉伯人早在二千多年之前就把这种电池串联起来，用来为首饰镀金或镀银了。

但最早的现代电池可以说是意大利的伏打在1800年发明的，在稀硫酸溶液中浸渍锌板和铜板而制成的所谓伏打电池。到了1836年，丹聂尔（J. F. Daniel）把伏打电池加以改进，完成

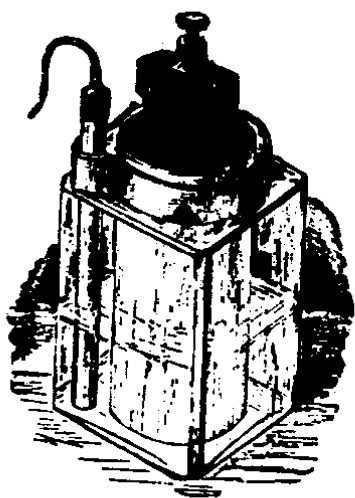


图 1.3 Leclanche' 电池

了耐长时间使用的实用电池。这是一种用多孔物质作隔板把硫酸铜溶液和稀硫酸隔开的双液电池，叫做丹聂尔电池，其结构如图1.2。后来，1866年G. Leclanche' 制成用固体二氧化锰做正极活性物质，用锌做负极，用氯化铵做电解液的新式电池（图1.3）。它就是今天干电池的母体。1888年，Gassner又把上述Leclanche' 电池加以改进，制成结构便于携带的电池，

至今，该电池仍占据一次电池的重要位置，并已成为干电池的基础。除此以外，现在作为快速放电用或小型电子机器电源用而受到重视的碱电解液电池的模型，可追溯到1881年De Lande制作的锌-氧化铜碱性电池。另外，电压极其稳定，今天仍然以钮扣电池形式广泛使用的汞电池则是1942年R. Ruben发明的。

另一方面，Gaston Plante' 于1860年在法国科学院公开了经过充电可反复使用的铅二次电池。图1.4即是最初制成的铅二次电池。今天，通用的二次电池仍以这种铅电池为主。

用碱液做电解质的二次电池是爱迪生(1901年)和Jungner(1902年)几乎同时发明的。碱电池的特点是即使在完全放电状态下存放，一经充电，就能立即恢复电池的功能。爱迪生发明的是铁-氧化镍电池，琼格纳发明的是镉-氧化镍电池。这种琼格纳电池现在仍在使

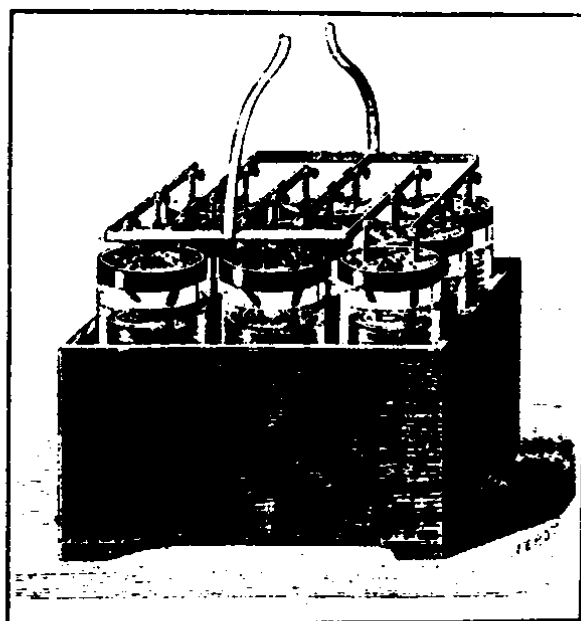


图 1.4 G. Plante 于1860年在法国科学院公开的铅电池

但是经过进一步改进，又研制成称为烧结式镍-镉电池的高性能电池。这种电池是在镍烧结基板上浸渍以活性物质做电极，能发挥快速放电的威力。这些都是开放型电池。烧结式镍-镉电池经过改进，又开发出高可靠性的密闭型电池。它是用浸上电解液的尼龙（浸渗量为顺利地地进行电极反应所需数量）等无纺布做电解质层（这叫做半干式电解质方式——Starved electrolyte 方式），使负极容量为正极容量的1.3~1.8倍，即使在正极已完

全充电，产生了氧气时，负极不仅还留有充电的余地，而且负极的活性物质还能和氧气反应，生成氧化物。因此这种电池不论怎么连续充电，也不会成为过充电状态。这样制成的全密闭型、高可靠性镍-镉电池正广泛地用做携带电源或防灾害用的电源。铅蓄电池也采用了这种半干式电解质方式。最近全密闭，便携式电池已有商品问世，其需求在急剧增长。

据日本国内记载，第一个制做电池的是佐久間象山。他是在1858年8月制做的丹聂尔型电池，但这已是丹聂尔发明电池的二十二年之后了。但由于没有标准记载，不知其详情。还有的说1857年前后，锅岛直正（佐贺藩主）和水野丹波等人就制出了丹聂尔电池。

其后，1885年，屋井先藏把丹聂尔电池、Leclanche' 电池加以改进，制成干电池，创立了名为“屋井干电池”的公司。但是还说不清屋井发明的电池和Gassner 发明的现在的干电池是否相同。假如它是今天干电池的先驱，那就是说干电池产生于日本。但遗憾得是没有确凿的证据。

另外，蓄电池虽起源于1881年前后藤冈市助自制的蓄电池，但能实际使用的蓄电池据说是1897年前后由现在的日本电池公司的创始人岛津源藏研制成的。

从此以后，日本对干电池，蓄电池做了改进，特别是近二十年中间的发展尤为惊人，目前不论是干电池、蓄电池都能生产世界一流的产品。特别是高性能锰电池，因其原材料电解二氧化锰的生产技术领先于世界，要说用这种材料制成的干电池的性能居于世界首位，也不算夸张。此外使用有机溶剂的高能量密度的锂电池，日本的产量也是居世界首位，在技术上处于世界领先地位。

近年来，为了节能、蓄能，对电瓶车的研制，电力贮藏系

统的研究工作一直都在进行着。为了适应这些用途,对镍-锌蓄电池、镍-铁蓄电池的研制,还有对钠-硫电池、锂-硫电池、铁-空气电池、锌-氯电池等新式电池的研究工作都在积极进行。同时对于现场(onsite)用的发电装置,即燃料电池的开发工作也在大力进行着。燃料电池的原理早在1839年就已由W. Grove做过阐述。但世界上最初的燃料电池是1890年前后由英国的L. Monde等人开始试制的。不过,一直等到本世纪60年代用于双子星座和阿波罗等人造卫星的电源时它才得到实际应用。这种双子星座和阿波罗用的燃料电池是特制品,还未能同时满足民用发电装置必须解决的①低成本;②高性能;③长寿命这三点要求。现在以美国为中心投入了巨额研究经费,正在研究30~120千瓦集体住宅用的小型发电机和5~30兆瓦级供电用的现场发电机,并且,综合热效率更高的电池系统也在研制中。

另外,在物理电池方面,把光能转化成电能的太阳能电池,它起源于1876年Adams等人发现的硒光电效应。1940年前后研制成铜-氧化铜光电池、硫化铈太阳能电池。但这些电池的能量转换效率还不足1%。不久在研制出利用硅pn结的新式太阳能电池后,它们都消声匿迹了。太阳能电池元件除了用硅之外,还研制成GaAs、CdS、CdTe等的太阳能电池,它们都有各自的优越性,但现在作为商品普及的还只有硅太阳能电池。然而它的价格极贵,若想完成太阳光发电系统,需要做成本低廉的太阳能电池。目前人们正在集中精力研制非晶硅太阳能电池、化合物半导体太阳能电池,甚至有机膜太阳能电池等新太阳能电池。

另一方面,虽然原子能电池的发电系统的概念早在1900年初即已形成,但只到进入60年代之后才得以实用化。现在它被

用作心脏起搏器电源等医疗设备电源和人造卫星的大型电源。

三、“电池”这个词的由来

我们现在非常习惯地用着“电池”这个词，但是这个词是从什么时候开始使用的呢？

英语中的“battery”，据说是英国人Sir Humphry Davy在1801年（发明伏打电池的第二年）首次使用的。据河道浩先生的考证²⁾，日本是在1869年以后才开始使用“电池”这个词的。在这以前叫过“一器”或“ガルハヤバ、トレイ（拔的麗）”、“ガルハニ機”等。中国在1868年出版的《格物入门》一书中就使用“电池”这个词，可能就是它传到了日本。

由于现在都使用“电池”这个词来表示，因此常常造成混乱。英语中“cell”和“battery”两个词是区别使用的。“cell”意味着单元，而“battery”则意味着由“cell”集合成的电池组。因此在提到电池时，大多要加以区别。比如以1.5伏或1.35伏单元电池为单位出售的锰干电池或氧化银电池、汞电池等钮扣电池是“cell”，而启动汽车发动机用的铅蓄电池则是以12伏或24伏工作的battery（也叫做电池组）。这种battery是用6个或12个2伏的单元电池（unit cell）串联连接起来构成的。所以最近大多把“battery”和“cell”区别开来使用。

此外，“cell”的集合体也有不叫“battery”的例子。比如燃料电池发电装置、太阳能发电系统等就是直接用与英语的fuel cell generator, solar cell generator相对应的译词。

第二章 电池的种类及其发电机理

“电池”可以看作是不经机械运动的直流发电装置。使离子化倾向高的金属或氢等还原剂和氧化性强的氧化剂经过电化学反应，把氧化还原反应时放出的能量直接以电能形式释放的装置就是“化学电池”，而把光、热等能量经过物理过程转换为电能的装置就是“物理电池”。

一、化 学 电 池

(1) 原理 化学电池是使还原剂(能够施放电子的物质，即容易被氧化的物质)和氧化剂(能够接受电子的物质，即容易被还原的物质)通过电化学反应过程，从而向与正、负极两端相连的外部电路供给电能的装置。它与物理电池最大的不同点是能够把能量贮存起来。

结构上重要之点是电池内部的还原剂和氧化剂被离子导电体层完全隔开，如果还原剂和氧化剂在电池内部直接接触，或者形成电子传导造成的连接电路，就不仅会失掉电池功能，还会使氧化反应急剧进行而发热，甚至有时出现电池破裂等危险状态。

还原剂侧的电极叫负极(anode)，氧化剂侧的电极叫正极(cathode)。在电池和电解中，其英译词是正相反的，因此要加以注意。(英语是把电子通过与电极相连的导线流入的这面的电极叫作cathode，而相反的那面叫做anode)。

电池内部的反应是这样进行的：即还原剂在负极侧被氧化