

科技用書

最新電池工學

工博 吉澤四郎 監修

淀 真一 清水 慶一 高橋 武彦 福田 雅太郎
池田 宏之助 高垣 徳二郎 田川 博 吉澤 四郎
鎌 居 利惣 高橋 椿彦 服部 正策 共著

賴耿陽譯著

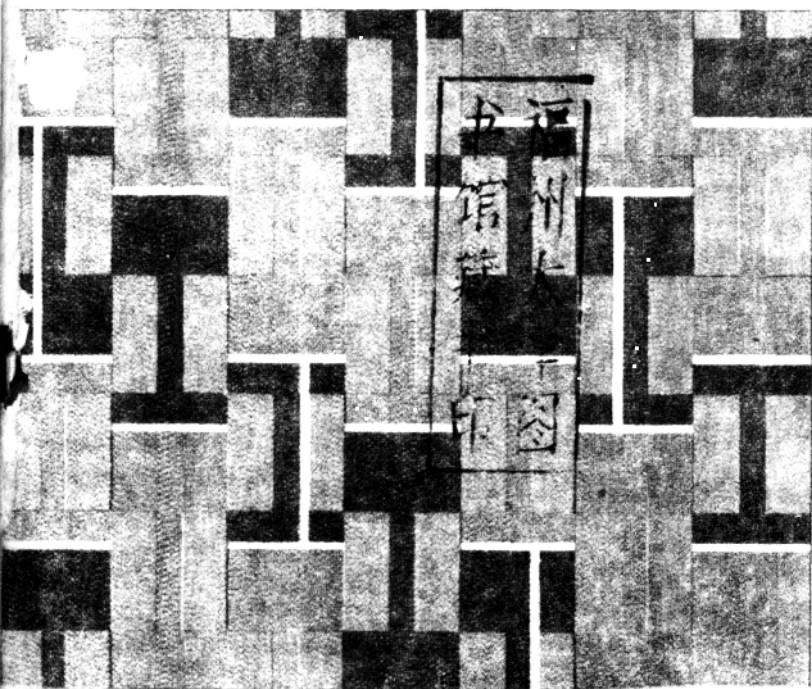
科技用書

最新電池工學

工博 吉澤四郎 監修

碓 真一 清水 慶一 高橋 武彦 福田 雅太郎
池田 宏之助 高垣 德二郎 田川 博 吉澤 四郎
鎌居 利惣 高橋 樟彦 服部 正策 共著

賴耿陽譯著 復漢出版社印行



中華民國七年十二月出版

最新電池工學

原著者：吉澤四郎監修

譯著者：賴耿陽

出版者：復漢出版社

地址：台南市德光街六五一號

郵政劃撥三一五九一號

發行人：沈岳林

印刷者：國發印刷廠

打字者：克林照相植字排版打字行

版權所有
翻印必究

平裝 七角
精裝 二元
B

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

近年由於家電用品的普及、高級化、電晶體、IC電路消耗電力不大，小形、大容量電池的需要量大增，由展售的精美國產、進口乾電池，也可知道電池已面目一新。

自動測光的照相機、電子錶已非奢侈品，人們對水銀電池不再陌生。

由於能源危機及空氣污染的雙重刺激，各國不惜重資開發電動汽車，我國的清華一、二、三號陸續亮相，問題也在蓄電池的突破。

最近各公共場所、醫院、銀行、銀樓……，普遍裝設不停電的照明燈，在停電時，以電池自動點燈，不用柴油發電機。

以上所舉的例子使您知道電池與人類的關係多麼廣泛而深入。

重要的是各種型式的電池在國內都能製造，但仍敵不過舶來品的分占市場，除了材料問題外，我想一般技術者、業界應徹底瞭解電池的原理、動向，堅實的技術基礎才是商場作戰的大本錢，但願您能細讀本書推陳出新，發揚國貨之光。

最新電池工學/ 目次

1 新型電池概觀	1
1.1 前 言	1
1.2 電池要求的性能	2
1.3 一次電池	5
1.4 二次電池	7
1.5 能量的有效利用與新型電池	10
2 新型錳乾電池	13
2.1 概 說	13
2.2 錳乾電池	19
2.3 氯化鋅電池	24
3 鹼一次電池	29
3.1 概 說	29
3.2 種類與特性規格表	34
3.3 負極鋅	34
3.4 電解液（電解液的Creeping 與其防止法）	40
3.5 隔離層	44
3.6 鹼電池使用上的注意事項	45
3.7 鹼、錳電池	47
3.8 水銀電池	52
3.9 氧化銀 - 鋅電池（銀電池）	61
3.10 鎳電池	74
3.11 氧化汞 - 鎘電池	78
3.12 鹼空氣電池	81

4 鋰電池	83
4.1 概 說	83
4.2 鋰電池的原理	84
4.3 鋰電池的基本構成	85
4.4 各種鋰電池	89
5 注水電池	101
5.1 概 說	101
5.2 氯化銀(海水)電池	104
5.3 氯化銅電池	107
5.4 過硫酸鹽電池	107
5.5 鋰-水電池	108
5.6 其他各種注水電池	109
6 空氣—鋅電池	111
6.1 概 說	111
6.2 空氣濕電池	111
6.3 各種空氣-鋅電池	113
7 常溫燃料電池	126
7.1 概 說	126
7.2 常溫燃料電池的種類	128
7.3 其他的常溫燃料電池	148
7.4 常溫燃料電池的未來	150
8 高溫電池	152
8.1 概 說	152
8.2 高溫一次電池	152
8.3 高溫二次電池	154
8.4 高溫燃料電池	172

8.5	特殊高溫電池	186
9	鎳—鎘鹼蓄電池	188
9.1	概 說	188
9.2	原 理	188
9.3	構 造	191
9.4	開放形鎳 - 鎘蓄電池	196
9.5	密閉形鎳 - 鎘蓄電池	202
10	新型鉛蓄電池	211
10.1	概 說	211
10.2	汽車用鉛蓄電池	223
10.3	電動汽車用蓄電池	227
11	新型鹼蓄電池	239
11.1	概 說	239
11.2	氧化銀 - 鋅蓄電池	241
11.3	氧化銀 - 鎘蓄電池	245
11.4	鎳 - 鋅蓄電池	248
11.5	鎳 - 鐵蓄電池	251

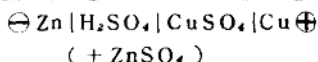
1 新型電池概觀

1.1 前言

1791年義大利Bologna大學生理學家Galvani發見「金屬片接觸青蛙肌肉時，會使肌肉收縮」的現象。1800年義大利物理學家Volta使不同的金屬中間隔著一液而相對，形成伏特電池（Voltaic cell），發生起動力，說明肌肉收縮是起動力通電流的作用。電池揭開電化學的序幕。

伏特電池為今天一次電池的鼻祖，以此為直流電源，Davy等多位化學家進行各種電解實驗，Davy教導的Faraday在1833年發見有名的定律，奠定電化學的基礎。電池樹立電化學的體系，在基礎、應用兩方面都有重大功用。不只電化學的分野，2哩通訊的初期電信也是利用電池。

如此對科學的進步大有貢獻，電池本身也逐步改良。欲從電池引出大電流時，起先還好，但立即減低電流，無法長期持續同一電流。若勉強通大電流，會降低電池的起電力，亦即能量輸出下降，發生電池分極。改良此缺點的是Daniell的2液電池，如下改善連續放電性能。



正極不發生氫氣，過電壓少，如此避免過電壓大的氫反應，消去分極。如此在正極用氧化劑（正極去極劑，Depolarizer），陸續出現古洛布電池（ HNO_3 ）（1839年）、波根多夫電池（ H_2CrO_4 ）（1842年）、萊布電池（ PbO_2 ）（1843年），1864年出現Leclanché（勒克蘭社）的下示電池



1880年頃推出不使勒克蘭社電池液溢出的乾電池。後來屢經改良，開

發各種用途。此系統為一次電池工業的主軸。

以上的一次電池一旦放電失去容量，就須換新。一度放電後，通逆方向的直流充電，即再回復容量，可反覆使用的電池稱為二次電池或蓄電池。二次電池開始於 Planté 在 1859 年發明的鉛蓄電池，當時尚未發明直流發電機（1867 年），用一次電池充電。發明發電機後，更增高二次電池的價值。現在，鉛蓄電池與後來的鹼蓄電池形成蓄電池工業的兩大支柱。

科學顯著進步後，擴大電源需要，一次、二次電池改善性能，產生很多新式的種類，最近 10 年間電子機器工業與汽車工業的急速進步更促進其改良。並隨著用途的擴大，從傳統的可攜式一次電池變為可充電式，又將移動式動力機用及定置用二次電池密閉化，當成一次電池供攜帶用。

最近家庭電化製品的無電線化，照相機、手錶、桌上電子計算機等要求小形高輸出、高能量密度電池，出現鋰電池等嶄新電池，開闢電池工業的新傾向。

為了解決未來的能源問題，要求樹立包括變換、貯藏、利用的能源有效利用系統，急速開發能源變換效率高的新電池。電動汽車用電池的開發已有輝煌的成果，並邁向燃料電池、高溫二次電池等技術革新的境界。

1.2 電池要求的性能

電池要求的條件

- (1) 負荷時的電壓與其時間變化
- (2) 負荷電流
- (3) 總負荷時間
- (4) 負荷尺度
- (5) 使用時的溫度與濕度
- (6) 體積與重量
- (7) 保存壽命
- (8) 充放電循環壽命與充電方式（二次電池）
- (9) 保養性（二次電池）

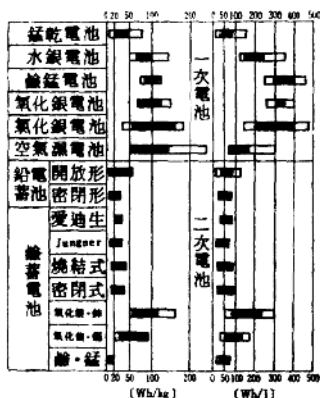
(10) 價格 (考慮購買價格與保存壽命、循環壽命的每 Wh 價格)

為滿足上列條件，基本方針如下：

- (1) 多取出電量：選電化學當量小者、利用率高者為在電極參與反應的物質——所謂的活物質。
- (2) 增大起動力：負極活物質用還原力大的物質，正極活物質用氧化力大者。
- (3) 減少分極：減少電極、活物質、電解質及隔膜的歐姆電阻及電極反應的過電壓。
- (4) 減少自己放電：防止負極 (還原劑，金屬) 腐蝕，減少正極活物質的不均勻性。
- (5) 改善電極反應及活物質的化學、物理性狀之可逆性 (二次電池)

當然須考慮經濟性。

但尚無完全滿足以上條件的電池，依用途滿足重點條件，其他條件須連同經濟性妥協，如此選現在製品化的主要電池，概略如圖 1.1 及



(圖為普通的範圍)

圖 1.1 主要電池的單位輸出比較

表 1.1 主要一次及二次電池的現況

分類	電池名稱	電池構成		定額電壓 [V]	充放電中 的自放電率 [%]	放電特性		特性	充放電循環 壽命〔循環〕
		正極 成分	電解質			最高放電 電壓 [V]	電壓安定性	電壓特性	
一次電池	錳乾電池	MnO ₂	NH ₄ Cl, ZnCl ₂	1.5	10 (年)	B	C	C	—
	水銀電池	HgO	KOH (ZnO)	1.2	5 (年)	C (腐蝕) B—C	AA	AA	—
	錳・鎳電池	MnO ₂	KOH (ZnO)	1.2	7 (年)	B	B—C	A	—
	氧化銀電池	Ag ₂ O	KOH 或 NaOH (ZnO)	1.5	10 (年)	B	AA	A	—
	氯化銀電池	AgCl	海水	1.4	可保存 3~5 年	AA	AA	AA	—
	空氣電池	空 (或乾式) (CF) _n	KOH (ZnO) 或 NH ₄ Cl LiClO ₄	1.3	—	C	A	B	⊖極, 可更換電解質
二次電池	鋰電池	MnO ₂	Propylene carbonate 及其衍生物	2.5	5 (年)	A	A	A	—
	鉛蓄電池	PbO ₂	H ₂ SO ₄	2.0	20 (月)	B	A—B	C	100—400
	鎳鎘電池	PbO ₂	H ₂ SO ₄	2.0	25 (4 個月)	B	A—B	A	50—200
	鎳氫電池	NiO ₂	KOH	1.2	20 (月)	B	A	C	100—2 000
	Jungner 電池	Ni ₂ O ₃	KOH	1.2	30 (年)	B	A	A	500—5 000
	燒結電池	Ni ₂ O ₃	KOH	1.2	30 (年)	AA	A	A	500—5 000
二次電池	鎳・鎳電池	Ni ₂ O ₃	KOH	1.2	25 (月)	AB	A	A	100—1 000
	鎳・鎳電池	Ag ₂ O	KOH (ZnO)	1.5	20 (月)	A	2 段平坦部	A	10—400
	鎳・鎳電池	Ag ₂ O	KOH	1.1	25 (年)	B	2 段平坦部	A	300—2 000
	鎳・鎳電池	MnO ₂	KOH (ZnO)	1.1	7 (年)	B	B—C	A	10—60

*放電特性的評價記號是特優者為 AA，以下依序為 A, B, C。

表 1.1 所示。

最近開發的鋰電池未列入圖 1.1 中，正極活物質用氟化石墨〔(CF)₂〕時為 250 ~ 480 Wh/kg 440 ~ 620 Wh/l，二氧化錳時為 150 ~ 300 Wh/kg 約 500 Wh/l。

1.3 一次電池

依電解液的保持及供給方法分為(a)乾電池(b)濕電池(c)注水(液)式電池，參閱圖 1.1、表 1.1。

〔1〕 錳乾電池

這是將勒克蘭社電池乾電池化者，電解液加澱粉或 Carboxy methyl cellulose 等而膠凝體化，或保持於親水性隔離器，最近耐漏液的技術進步，可用為簡易電源，容易處理，廉價，最普及。

二氧化錳本來專用天然礦石粉碎而成，但近年優良礦脈挖掘量減少，改用活性度高的電解品。用電解品可順應小形高輸出化的要求。1941 年以來也生產積層形，可得高電壓單位。

此電池的性能不算好，會因放電而從初期電壓約 1.5 V 斜著下降，電壓安定性不好。如此，性能有根本缺陷，但因廉價、可靠性，維持很廣的利用範圍。最近用耐漏液性、重負荷性能優秀的氯化鋅為電解液。

通常，0°C 以下的低溫特性顯著劣化，故有用鈣或鉀之氯化物取代氯化鋅的耐寒乾電池。

〔2〕 水銀電池

電子機器要求電壓安定性及小形高輸出，高能量密度，錳乾電池不合用，Ruben 依據 Clarke 的提案，將水銀電池實用化，氧化水銀因放電而還原為金屬水銀共存，活物質內的電阻小，電壓安定化，高溫特性、保存性良好，廣用於電子機器、助聽器、手錶、照相機、醫療用等。在 10°C 以下的低溫會減低容量，不過，負極用渦卷形鋅鈕帶，增大表面積，防止不動態化，供低溫用。

此系統的電池另有充電式水銀電池、水銀-鎳電池(富高溫保存性、電壓安定性、軍需用)、水銀-鈷電池(手錶用)、水銀-鈦合金(鈦合金電池、高溫用，尚未實用化)。

〔3〕 鹼-錳電池

水銀電池昂貴，故用二氧化錳取代氧化水銀，此時，放電生成的低級氧化物稍溶入二氧化錳中，電壓安定性不如水銀電池，價格為 $1/3$ 。但電壓安定性優於錳乾電池，單位體積、重量的輸出達 $2 \sim 5$ 倍，溫度特性也良好，最近知可充電，可望用為二次電池。

〔4〕 氧化銀電池（銀電池）

供 $100 \sim 200 \text{ mAh}$ 的袖珍電源用，大都為鈕扣形，比水銀電池昂貴，但電壓高，溫度特性也良好，適於小形高輸出、高能量，除此乾電池之外，有的用過氧化銀（ AgO ）取代氧化銀（ Ag_2O ），活性度極高，因自己放電而保存性不良，故以注液形使用（必要時才注入電解液），比氧化銀更適於高負荷。也有的以 Ag_2O 包住 AgO ，改善電壓安定性，而且同一容積約增加容量 40% 。

〔5〕 鎳-鋅電池

供袖珍電源用，放電特性優秀。裝用 LSI 而可行瞬時電子控制的照相機要求大電流低溫特性（約 -10°C 以內）優秀，適用此電池。

〔6〕 氯化銀電池

這是用氯化銀為正極、鎂或鋅為負極活物質的注液式電池（電解質為海水，故稱海水電池），浸入海水時，海水滲入電池內而起電，分極少，可在短時間通大電流，適於海難時備用。保存性須良好，故作成注液形。

〔7〕 空氣電池

用空氣為減極劑，有濕電池與乾電池，濕電池通常適於要求輕負荷、長壽命、廉價的場合，有定置形與密閉形，用於磁鐵式電話機、鐵路信號、雨量計、各種標誌、緊急保安用，低溫性能也優秀。施行防水處理的多孔性碳極（正極）活性度與壽命為技術上的關鍵，負極鋅大都為可交換的構造，同一電池可再三使用，經濟性良好。

最近開發高輸出用氧-鋅系電池、輸出高於氧化銀電池的高壓氧-鋅電池、電動汽車用空氣-鋅系充電式電池等，都由空氣濕電池改良而得，將來可望活用其經濟性。

乾電池的構造與錳乾電池同樣，用活性碳取代二氧化錳，利用空氣的自然擴散，為輕負荷用，通常混入少量二氧化錳。

〔8〕 鋰電池

要求小形輕量、高能量密度、負極用鋰、正極用金屬鹵化物、氧化物 (MnO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2)、碳化物、 Ag_2CrO_4 、 $(\text{CF})_n$ 、 SO_2 、 SOCl_2 ，各種有機化合物，電解液用 Propylene carbonate、 γ -Butyrolactone 等有機溶媒及 SO_2 、 SOCl_2 等兼用為活物質的無機溶媒。在日本，正極用 $(\text{CF})_n$ 、 MnO_2 的二種已工業化，為高能量密度的新型袖珍電池。也開發鋰-水系注水式電池。

〔9〕 其他特殊乾電池

有負極用鎂合金（主要為 $\text{Mg}-\text{Al}-\text{Zn}$ 系）的一系列鎂乾電池，端子電壓可得 2 V 以上，正極活物質用 MnO_2 、 PbO_2 、 CuO 、 HgO 等金屬氧化物、 CuCl_2 、 HgSO_4 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、Meta dinitro benzene 等有機化合物，電解質用 MgBr_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 等水溶液、溶解 KSCN 及 NH_4SCN 的氨（氨活性化電池），通常不只電壓高， -50°C 的低溫重負荷放電特性良好。組合氯化銅的氯化銅電池為注水式，可用於 SOS 燈、SOS 發訊機、聲納游標等，小形者可用於模型飛機、無線電測候儀、釣具等。但此一系列鎂電池目前只用於軍需等特殊用途。

微小電流偏壓用者有小形鈕扣形五氧化釩乾電池、重鉻酸電池等，也有 K. Lehocvec 開發的固體電解質電池。日本名古屋大學高橋研究所發見離子電導性極良好的 Ag_3SI ， Ag_2HgI_4 ，可望實用於電池，可用於要求微小電流、高電壓的電子裝置。

1.4 二次電池

二次電池用於要求重負荷放電的場合、可充電的場合及機器，如圖 1.1、表 1.1 所示，單位體積、重量的保有能量常低於一次電池，却可充電反覆使用，輸出大，可不斷以微小電流浮動充電，補給負荷放電量及自己放電量，但最近迫切要求電動汽車實用化，並以攜帶用二次電池為目標，期待開發單位體積、重量的保有能量高的二次電池，積極研究一次電池的二次電池化或新式二次電池。

〔1〕 鉛蓄電池

為最具代表性的蓄電池，用途可分為汽車、電動車、列車、船舶等移動用、負荷調整、預備電源、常用電源等定置用，目前用糊式、鳩德

爾式、覆面式極板，自從 Plante 發明以來，約 100 年間開發多方面用途，屢經改良，最近汽車工業的發展，在技術、經濟上都促成重大改良，例如在汽車及二輪車用蓄電池的主要動向如下：

- (1) 從 6 V 式升壓為 12 V 式（汽油車），從 12 V 式升壓為 24 V 式（柴油車）。
- (2) 極板薄形化。
- (3) 改良活物質。
- (4) 不必初充電的即用式電池。
- (5) 隔離器用塑膠或塑膠強化紙質。
- (6) 省略極柱連接器。
- (7) 採用輕量塑膠電槽。
- (8) 開發自動注液方式，不需補水的方式。

產業用蓄電池已有纖維覆面電極實用化，以往有硬橡膠覆面電池，後來開發用玻璃纖維編織筒取代硬橡膠的正極，先用於電動車用的耐振形電池，現在用於包括電話用的各種定置用。此方式在日本工業化，也輸出到歐美。此外，研究使用合成樹脂電槽、改進密閉防爆構造、自動溫度、比重警報記錄裝置，顯著改善性能。

最近電子機器等要求無電線的電源，採用小形密閉電池，可反覆充電 50 ~ 200 次。

〔2〕 鹼蓄電池

通常正極活物質用氧化鎳，負極活物質用鐵或鎳。廣義上也包括正極用氧化銀、負極用鋅或鎳者。也有人討論鹼錳蓄電池。最近又出現組合氧化鎳 - 鋅的 Drumm 電池。

鹼蓄電池頗能解決鉛蓄電池性能上的缺點，但材料昂貴，分電池電壓低，充放電時的電壓差大。須活用其特色於適當用途。

(1) 愛迪生電池

由 Edison 發明，正極活物質是氧化鎳加鎳薄片（改善導電度）、負極是鐵粉加氧化水銀（改善導電度及氫過電壓）。正極常用管式（Tube）、負極常用袋式（Pocket）。機械性強度大，壽命長，容易處置，主要用於 1 小時放電率以內的輕負荷用，鐵路用途。

(2) Jungner 電池

負極用混有鎳或少量鐵的活物質（鎳本身、氣過電壓高，容易充電，鐵在充放電中抑制鎳的凝集現象）。正極用石墨粉末取代鎳薄片，改善導電度。比起愛迪生電池，充放電時的電壓差少，充電時，特別是初期的氫發生量少，電壓也小。 0°C 以下的低溫特性良好，自己放電也少，放電特性類似愛迪生電池，通常供輕負荷用。因下述的燒結式蓄電池出現，改用較耐高率放電的構造。購入價格比鉛蓄電池高，却壽命長、保養經費低，供列車用、汽車起動用、電動車用、坑內安全燈用、定置、緊急用等。

(3) 燒結式蓄電池

這是(1)(2)鎳蓄電池改良的高率充電特性優秀的電池，二次大戰中由德國發明。用 Carbonyl nickel 微粉末（或電解銀粉末）燒結成的多孔性基板中，正極為氧化銀，負極為充填鎳活物質的極板。可得厚度只 $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ ，機械性強度大的極板，活物質內的導電度良好，表面積也大，最適於高率充放電用。低溫特性也優秀。缺點是比鉛蓄電池昂貴（重負荷用約 $3 \sim 4$ 倍）。但重負荷用時，比起鉛蓄電池，有良好的機械性強度、保養性、壽命、設備空間等，燒結式較有利，已用於發電廠或大樓的定電用、飛機、列車、動力車等的起動用、通訊機用等。

(4) 密閉形鎳蓄電池

將氧化銀 - 鎳系鎳蓄電池充電時，末期在負極產生氫氣、正極產生氧氣，密閉時形成壓力，兩氣體反應的話，有爆炸的危險。但此時，比起正極的氧化銀，若使負極的鎳當量過剩，即使末期在正極開始冒出氧氣，負極也不發生氫氣，而且，金屬鎳的氧吸收能大（成為氫氧化物，若繼續放電，又回復鎳），無上述危險，可安全作成密閉形。現在有將袋式或燒結式密閉化的鈕扣形及有防爆閥的圓筒形、方形電池實用化，通常可充電 20 小時率，壽命為 $100 \sim 300$ 循環。

(5) 氧化銀 - 鋅蓄電池

先開發為一次電池，為克服價格高的缺點，活用單位體積、重量的能量、輸出的優秀的長處，開發其二次電池。此時，氧化銀溶於鹼性電解液，銀離子移到負極部，在隔板上析出銀。鋅因充放電而以樹枝狀成長，有短路等問題。隔板用離子交換樹脂而解決此問題，最近已可充放電 100 循環以上（盡量防止發生氣體的準定電壓充電）。因改進可靠性

·目前已用於火箭、電池魚雷、飛機等推進動力源等軍需用、攜帶用無線機、電視攝影機等的小形輕量電源等。

(6) 氧化銀 - 鎳蓄電池

(5)的充放電循環壽命較短，用鎳取代鋅。因是難溶性，循環壽命延長1位，電壓只0.5 V，却昂貴，不供一般民用。

(7) 鎳 - 錳蓄電池

前述的鎳 - 錳電池中，已開發可充放電10循環以上者。目前各循環的放電容量為一次電池的數分之一，正努力改良中。

[3] 電動汽車電源用大容量電池

最近流行討論電動汽車，電動汽車的歷史長，隨著電池的進步而受重視。因速度不高、行駛距離短，無法匹敵引擎車。最近因蓄電池、驅動電動機、電子工學改進電系控制，增大實用性。都市的引擎汽車又造成空氣污染、噪音等社會問題，增加電動汽車的重要性。

1971~1977年的日本通產省以大計劃開發電動汽車，走在世界前端，獲得多項成果。鉛蓄電池用多層正極、多孔板電極等，以席構造等改良，可得40~50 Wh/kg密度。鋅 - 空氣系開發電解液固定式(131.5 Wh/kg)及循環式(116.5 Wh/kg)。鐵 - 空氣系(81.0 Wh/kg)、鐵 - 鎳系(82.5 Wh/kg)開發密閉式集合形鈉硫電池(90.5 Wh/kg)。也檢討組合這些電池，活用各特色的混用系統。

1.5 能量的有效利用與新型電池

電池的能量變換效率比其他方式大，為解決未來能源問題的有效系統，下面介紹上述以外的新型電池，全面的要求如下：

- (1) 大規模的高能量變換效率。
- (2) 高能量密度、高輸出密度。
- (3) 耐久性。
- (4) 經濟性。

燃料電池的保有能量密度大，輸出密度小。鉛、鎳蓄電池的保有能量密度小，輸出入密度大。用熔鹽、固體電解質等的高溫二次電池有優秀的保有能量密度、輸出入密度。