

淺談汽車蓄電池的發展 (第一部份)

儘管車輛類別如何，蓄電池仍是車輛裝備中不能缺少的部件。眾所周知，低壓鉛酸蓄電池用於內燃機之車輛，反之高壓鋰離子或以鎳為主(如鎳鎘，鎳氫)的鎳基蓄電池用於電動、燃料電池或混合動力電動汽車。現今出產的各類電池均以優化其循環壽命、比能量、功率輸出和充電效率，以及減低環境影響和成本為目標。

所有此類別的蓄電池皆以『氧化還原』反應在電化學電池單元中產生電能。在放電過程中，陽極中的活性物質在氧化發生時失去電子；陰極同時亦於還原過程中通過外部電路獲得在陽極失去的電子，使能量狀態增加，從兩極中產生電流。而逆向的『氧化還原』便是反應過程會在充電時發生。

鉛酸蓄電池

傳統鉛酸蓄電池 (TLAB)

TLAB 無需靠電池管理系統來操作，鉛酸蓄電池中的正極活性物質（二氧化鉛）與負極活性物質（海綿鉛）和電解液（30%-40%的稀硫酸溶液），反應生成硫酸鉛和水。原理是通過將化學能和直流電能相互轉化，在放電後經充電後能復原，從而達到重複使用效果。當 TLAB 通電過程中任何物質存量不足或受損都會影響其成效，如硫酸鹽化、活性物質脫落、極片腐蝕、電解液層化等問題。

密封式閥控鉛酸蓄電池 (VRLAB)

VRLA 電池是密封式閥控鉛酸蓄電池，是一種採用基於 AGM（吸液玻璃纖維板）技術或者膠體 GEL 電解質的可充電電池，因其結構特點可以適合任何方向安裝，具有優越的大電流放電特性和超長的使用壽命。因此 VRLAB 是其中一種可改善傳統電池缺點的選擇，其化學反應過程與傳統鉛酸蓄電池相同。電池單元的標稱電壓為 2 伏特(V)，比能量約為 30 瓦時/仟克(Wh/kg)。電池單元以串聯方式連接以滿足蓄電池的電壓輸出需求，例如 6 V、12 V、或 24 V。

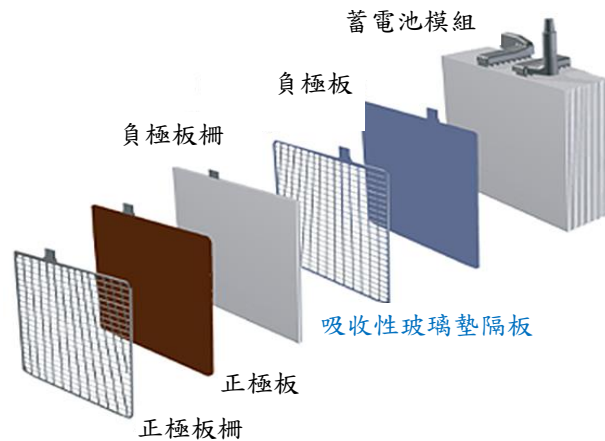
電極片的活性物質在放電時與硫酸 (H_2SO_4) 發生反應，在每個電池單元的極板上形成硫酸鉛 ($PbSO_4$)，降低了的酸密度使蓄電池的內電阻相應地增加。充電時產生逆向反應，正極板和負極板上的活性材料分別還原至二氧化鉛 (PbO_2) 和鉛 (Pb)；電解液的比重在 20°C 時亦回復到 1.26 的較高酸度水平。放電（右向）和充電（左向）時，電極的總體反應如下：



免維護蓄電池由於自身結構上的優勢，電解液的消耗量非常小，在使用壽命內基本不需要補充蒸餾水。它還具有耐震、耐高溫、體積小、自放電小的特點。使用壽命一般為普通蓄電池的兩倍。免維護蓄電池可減少氣體在運作中的產生。電解液在隔板中被吸收，或形成凝膠，以改善熱傳導、性能、和循環壽命。吸收性玻璃墊鉛酸蓄電池（AGMLAB）和凝膠鉛酸蓄電池（GLAB）是 VRLAB 的典型例子。

在 AGMLAB 中，正極和負極板之間的隔板是由纖幼的玻璃纖維墊構成，如圖一所示。電解液滲透到墊子中，為電化學反應提供最大的表面積。而墊子可吸收及保留 90% 以上的電解液，以限制它在蓄電池內自由流動，從而防止溢出。

由於電極板和隔板的緊密包裝，減少了蓄電池的內電阻，藉以提高輸出電壓、減少充電時間、和轉化為熱量的功率損耗，並可加強抗震性。此外，電極板較少發生由硫酸化而引致的分層效應，從而允許較高的瞬間放電。使用鉛鈣合金的電極柵更可以減少其腐蝕、發熱、自放電等缺點，有助延長蓄電池的循環壽命和減少運作時產生的氣體。然而，AGMLAB 仍具有較低比能量和較容易因過度充電而損壞等缺點。



圖一：電池單元的內部結構¹

除了電解液的形態外，GLAB 與 AMGLAB 的結構和工作原理皆十分相似。電解液 (H_2SO_4) 混和二氧化矽成為高純度凝膠，並填充於隔板使形成一個三維的膠體顆粒網絡以阻礙電解液自由流動，防止電解液分層。利用這較稀少電解液的隔板，正極板釋出的氧氣被負極板吸收，形成的硫酸鉛使電極板去極化以降低氫氣的產生，從而大大減少化學反應時產生的氣體。

GLAB 的緊密內部包裝提高了功率輸出和充電效率，提高了抗震性。它可將高輸出功率保持在較寬的放電範圍內，直到約 80% 放電深度的最終階段，才急劇下降。凝膠有利散熱，使蓄電池壽命較長，但是老化後會收縮，導致不能有效地與極板上的活性材料接觸。當工作溫度低時，蓄電池的性能會同時下降，亦不適用於瞬間大量放電。

鎳基蓄電池

鎳基蓄電池由多個電池單元組成。每一個電池單元包括隔板、電解液、以氧化鎳 (NiO) 或羥基氧化鎳 (NiO(OH)) 為活性材料的陰極，和以一種化學元素，如鐵、鋅、鎘、金屬氫化物等為活性材料的陽極。除了鎳鋅蓄電池的電池單元標稱電壓為 1.65V 外，其他同類型蓄電池的電池單元標稱電壓一般為 1.2 V。這些電池單元以串連和並聯方式連接，以滿足車輛驅動系統的電能量需求。

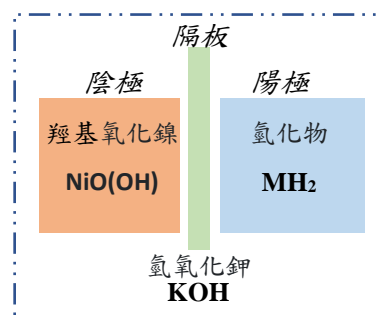
鎳鐵蓄電池的比能量較低，約為 22 Wh/kg，亦只有較低循環壽命及高自放電率等缺點。需然鎳鋅蓄電池的比能量在各鎳基蓄電池中最高，約為 100 Wh/kg，但當氧化鈣與氧化鋅混合以減低其內部短路和氣體重組等缺點時，亦會同時降低了比能量和提高成本，成為鎳鋅蓄電

池應用於汽車的障礙。擁有比能量約 50 Wh/kg 的鎳鎘蓄電池，具有較長的使用壽命和循環壽命，但由於鎘的毒性問題，它不再被應用於汽車蓄電池。圖二為鎳氫蓄電池，它擁有達 85 Wh/kg 的比能量，而且操作較安全。儘管自放電率不低，但仍是普遍應用於混合動力汽車的主要類型。



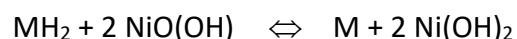
圖二：帶剖面外殼的典型鎳氫蓄電池²

跟一般蓄電池相似，構成鎳氫蓄電池的電池單元是由四個主要元素組成，包括電解液、隔板、正電極板和負電極板，正如圖三顯示。這儲電系統的運作原理是基於正電極板和負電極板在充電或放電時發生的電化學反應。負極板是能吸附氫的金屬，稱為金屬氫化物(MH₂)，吸附著按重量計算約 1% 至 2% 的氫，作為固體氫還原之源以形成質子。正極板上的活性物質是羥基氧化鎳 NiO(OH)，在操作過程中僅作質子交換。由於活性物質不溶於電解液，因此可以延長使用壽命，並容許多次高電流放電。隔板是一種可滲透的聚烯烴膜，位於電極之間以防止短路，但允許自由離子流動以形成電迴路。電解液是氫氧化鉀的水溶液 (KOH)，具優良的導電性，在工作過程中，它近乎恆定濃度的特性，使蓄電池內電阻不變和較佳的電極機械穩定性。

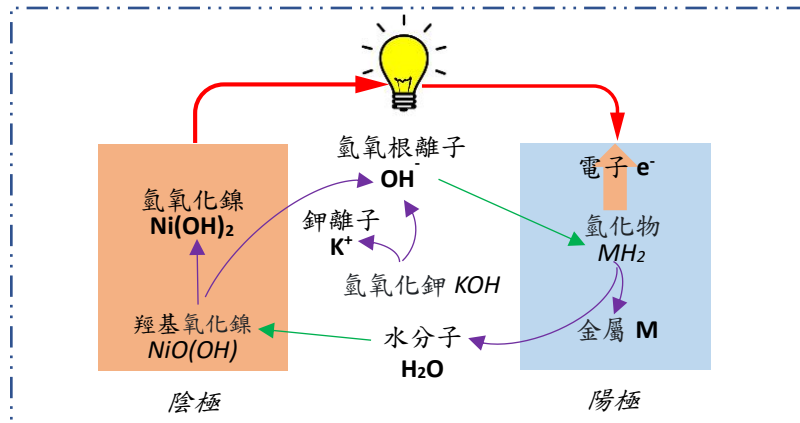
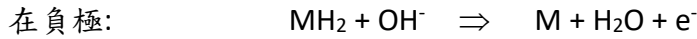
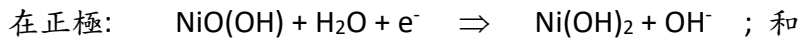


圖三：鎳氫蓄電池的電池單元中的基本元件

NiMH 鎳氫蓄電池的電化學反應涉及氫質子 (H⁺) 的轉移和導入。當外部電路連接時，KOH 分解為鉀離子 (K⁺) 和氫氧根離子 (OH⁻)。放電 (正向) 和充電 (反向) 時電極的總體反應如下：



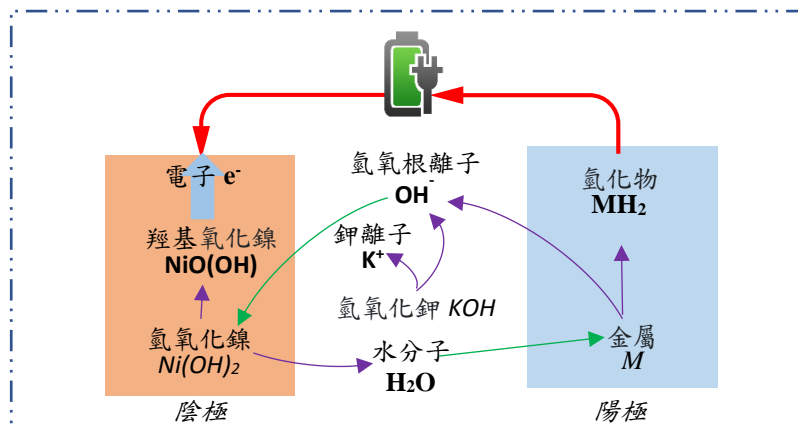
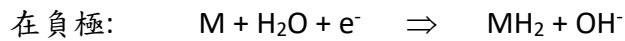
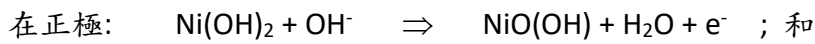
當蓄電池放電時，由 KOH 分解的 OH⁻ 接收來自 MH 的氫離子成為水分子 (H₂O)，並產生自由電子(e⁻)。電解液中的 H₂O 與正極中的 NiO(OH) 發生反應，成為氫氧化鎳 (Ni(OH)₂) 並釋放 OH⁻ 以延續這過程，如圖四示。放電時，個別電極板上簡化的半反應過程如下：



圖四: 電池單元於放電狀態時, 電極的化學反應

當放電時, 從陽極釋放的電子(e^-) 從正極板流向負極板的電流, 電極之間的理論電位差總計為 1.32 V。

蓄電池充電時, 電解液中的氫氧根離子(OH^-) 與正極板上的氫氧化鎳 Ni(OH)_2 發生化學反應為羥基氧化鎳 NiO(OH) , 並釋放出水分子(H_2O)和產生 e^- 。水分子 H_2O 分解成氫原子 (H_2) 和氫氧根離子 OH^- , 它們分別被吸收到氫化物 MH 和並釋放電解液中, 如圖五所示。充電時中個別電極板上簡化的半反應過程如下:



圖五: 電池單元於充電狀態時電極的化學反應

當充電時, 正極板上的 e^- 接收充電電流以進行電化學反應程序。

大多數混合動力汽車採用相對於一般蓄電池有較佳的性能的鎳氫蓄電池為驅動電機供電, 包括較高的比能量、較低的內電阻、恆定的放電特性、較長的循環壽命、可容忍多次瞬間大

量放電、較小體積、及對環境影響較少等。然而，定期維護對於現代的鎳氫蓄電池仍是必須要的，以應對每月約 20% 的自放電率。自放電通常是由殘餘氫氣與正極板的反應、電極板上的活性物質緩緩分解、硝酸鹽從隔板中穿梭的效應、高溫、長時間儲存等而引起的現象。

蓄電池管理系統的配置是用於監察和控制各電池單元或模組的運行，使蓄電池性能保持在最佳水平。將充電電流控制在 0.05C 至 0.1C，在高放電深度時，限制輸出電流量、通過溫度控制功能將蓄電池溫度保持在 0°C 至 40°C 內、平衡各電池單元或模組之間的電壓水平是這管理系統的典型功能。

~ 第一部份完 ~

後續內容包括：鋰離子電池；鈉離子蓄電池；高壓蓄電池的操作安全等，將於第二部份分享。

照片來源

1. www.moll-batterien.de
2. www.electriccarsguide.com.au

撰文：謝穎蓀（特許工程師）

香港汽車工業學會 - 專業訓練及發展組

二零二三年二月