



国际电气工程先进技术译丛

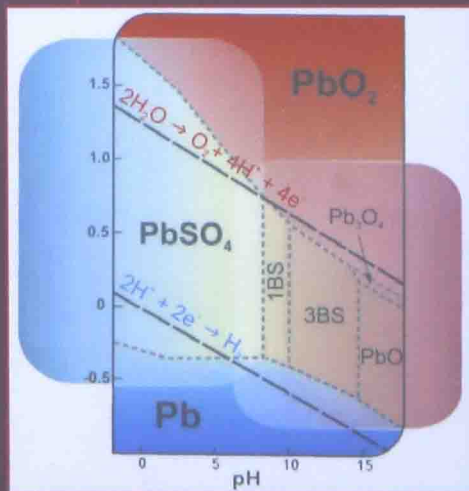
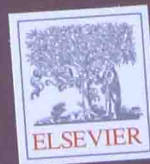


铅酸蓄电池 科学与技术

Lead-Acid Batteries: Science and Technology

[保] 德切柯·巴普洛夫 (Detchko Pavlov) 著

段喜春 苑松 译



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

国际电气工程先进技术译丛

铅酸蓄电池科学与技术

[保] 德切柯·巴普洛夫 (Detchko Pavlov) 著
段喜春 苑 松 译



机械工业出版社

Lead - Acid Batteries Science and Technology/By Detchko Pavlov

ISBN: 9780444528827

Copyright © 2011 by Elsevier All rights reserved.

Authorized Simplified Chinese translation edition published by the Proprietor.

Copyright © 2015 by Elsevier (Singapore) PteLtd. and China Machine Press.

All rights reserved.

Published in China by China Machine Press under special arrangement with Elsevier (Singapore) PteLtd. This edition is authorized for sale in China only, excluding Hong Kong SAR and Taiwan. Unauthorized export of this edition is a violation of the Copyright Act. Violation of this Law is subject to Civil and Criminal Penalties.

本书简体中文版由 Elsevier (Singapore) PteLtd. 授予机械工业出版社在中國大陸地区(不包括香港、澳门特别行政区以及台湾地区)出版与发行。未经许可之出口,视为违反著作权法,将受法律之制裁。

本书封底贴有 Elsevier 防伪标签,无标签者不得销售。

北京市版权局著作权合同登记 图字:01-2013-7173 号。

图书在版编目(CIP)数据

铅酸蓄电池科学与技术/(保)巴普洛夫(Pavlov, D.)著;段喜春,苑松译. —北京:机械工业出版社,2015.4

(国际电气工程先进技术译丛)

书名原文:Lead - acid batteries: science and technology

ISBN 978-7-111-49613-7

I. ①铅… II. ①巴… ②段…③苑… III. ①铅蓄电池 - 研究
IV. ①TM912.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第048509号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:徐明煜 责任编辑:徐明煜 朱林

责任校对:陈越 封面设计:马精明

责任印制:乔宇

北京机工印刷厂印刷(三河市南杨庄国丰装订厂装订)

2015年5月第1版第1次印刷

169mm×239mm·32.75印张·656千字

0 001—2 500册

标准书号:ISBN 978-7-111-49613-7

定价:138.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

服务咨询热线:010-88361066 机工官网:www.cmpbook.com

读者购书热线:010-68326294 机工官博:weibo.com/cmp1952

010-88379203 金书网:www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网:www.cmpedu.com

本书详尽介绍了铅酸蓄电池制造工艺过程及其对电池性能参数有关影响的相关理论知识。对目前铅酸蓄电池生产的技术知识进行了总结，并形成完整的理论。书中引入了大量原始资料和试验数据以支持这一理论。书中也揭示了生产工艺过程和电池性能参数之间的关系：揭示了铅和二氧化铅活性物质的结构，以保证充放电期间相关反应的可逆性，从而保证电池的长循环寿命；提出了电池生产各个工艺过程的最优参数，以促使铅和二氧化铅活性物质形成恰当结构；揭示了硫酸浓度对电池性能参数的影响；揭示了 VRLAB 中发生的封闭氧循环相关反应，以及导致热失控的热现象；阐明了电池制造工艺与电池容量及循环寿命性能之间的关系。

本书可指导工厂技术人员和工程人员对工艺过程进行控制，也可协助大学讲师在课堂中对铅酸蓄电池技术进行清晰而深入的讲解。

**谨以此书献给
我的母亲 Ekaterina,
我的父亲 Pavel
和我的妻子 Svetla**

中文版序

铅酸蓄电池发明于电力出现的时代。电作为一种能量被发现是人类最伟大的成就，它极大地改变了人类生活。在过去的 150 多年中，随着认识的不断深入以及新材料的应用，铅酸蓄电池技术不断发展。作为最主要的移动电源之一，铅酸蓄电池已经广泛应用于人类日常生活：交通工具，电信、信息技术，后备电源和偏远地区的能源系统。铅酸蓄电池便宜、易于生产并且易于回收利用，所以实际上它们的生产资源是取之不竭的。

大多数工业化国家都建造有铅厂，用来生产原生铅及再生铅。超过 95% 的废旧铅酸蓄电池在铅厂中被回收再利用，这样提炼的再生铅用于生产新的铅酸蓄电池。再生铅被精炼到可以用来生产铅粉及铅合金的纯度。因为使用高比例的再生铅，生产技术简单，铅酸蓄电池是目前成本最低的化学电源。数十年以来，铅酸蓄电池一直占据全球电化学电源生产份额的 65% ~ 70%。

能源的需求变化推动着铅酸蓄电池技术向纵深方向发展。人们对于新型移动电源或储能电源的需求不断增加。这些应用领域要求蓄电池在新的工况下运行，传统的铅酸蓄电池面临着挑战。在这种情况下，为了找到新技术和/或新的设计方案，全世界开展了大量研发工作，使铅酸蓄电池适用于这些新领域。

第二次世界大战后汽车工业迅猛发展，需求大量免维护蓄电池。铅锑板栅大幅减少，甚至被铅-钙-锡合金板栅完全替换。该项技术变革，大幅降低了铅酸蓄电池的水耗，电池无需维护。

当前城市的机动车数量空前增长，排放到空气中的有毒二氧化碳显著增加。为缓解该环境问题，人们开发了混合动力汽车 (Hybrid Electric Vehicle, HEV)，蓄电池产生的动力弥补了内燃机所减少的动力。为了适用于混合动力汽车，必须提高铅酸蓄电池的充电接收能力，并显著减缓因部分荷电状态下运行而产生的负极板硫酸盐化问题。通过向负极活性物质中添加碳以增加负极板的活性表面积，或者通过使用铅-碳电极，可使铅酸蓄电池满足混合动力汽车的要求。另一个抑制负极板硫酸盐化的方法是使用恰当的硫酸盐化抑制剂。这样，铅酸蓄电池已经在混合动力汽车市场赢得了自己的地位。

以上内容概述了铅酸蓄电池的发展趋势和研究成果，表明了技术研究工作对于铅酸蓄电池保持在电化学电源中的领先地位是至关重要的。

在 21 世纪的第一个十年中，中国科研人员在专注于电化学和电源的国际学术期刊上发表了许多论文。这表明全世界电池研发的中心趋于转向中国。所以，得知

Elsevier 出版社与机械工业出版社签订合同，计划将我的《铅酸蓄电池科学与技术》一书翻译成中文出版之后，我非常高兴。我非常希望这本书可以帮助中国从事铅酸蓄电池行业的同行、科学家及技术人员。

我谨向机械工业出版社致以诚挚的谢意，感谢积极主动组织翻译并在中国出版本书。感谢译者段喜春先生和苑松先生翻译本书，同时感谢本书的责任编辑，感谢他们为翻译出版本书而做的出色工作。他们的努力成果构建了本书知识向中国读者传播的桥梁。

D. Pavlov

德切柯·巴普洛夫

译 者 序

1859年，法国物理学家 Gaston Plante 发明了铅酸蓄电池。在过去的 150 余年中，经过无数科学家和工程师的不断研究改进，铅酸蓄电池得以快速推广应用，在交通、通信、电力、信息技术等领域得到了广泛应用，成为最主要的二次电源之一，在数十年以来一直占有半数以上的市场份额。铅酸蓄电池性能稳定、原材料易得且能够回收利用，仍然具有广阔的成长空间。

本书作者 Detchko Pavlov（德切柯·巴普洛夫）教授现任保加利亚科学院院长，是铅酸蓄电池技术的集大成者。作者终身从事铅酸蓄电池研究工作，探明了铅酸蓄电池相关反应机理，系统建立了相关理论，推动了全世界铅酸蓄电池行业的不断发展。书中以小部分篇幅介绍了铅酸蓄电池的基础知识和生产知识，以大部分篇幅介绍铅酸蓄电池技术。本书涵盖了铅酸蓄电池生产过程中的技术知识，作为一部学术专著，但其内容深入浅出，易于理解。书中不但有精辟论述，而且包含大量技术图表。同时，每一章后面均列出了相关参考文献，读者可进一步查阅。

本书由段喜春和苑松共同翻译。其中，段喜春翻译了第 2~6 章和第 8~14 章，苑松翻译了第 1 章、第 7 章和第 15 章。段喜春负责全书审校。

感谢 Detchko Pavlov（德切柯·巴普洛夫）教授同意我们翻译此书。感谢 Elsevier 出版社和机械工业出版社的大力支持和帮助。

翻译过程中，我们始终沉浸在作者所描述的铅酸蓄电池的“复杂而活跃的世界”中，深受鼓舞，希望尽早翻译成书。鉴于译者水平有限，不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

译 者

2015 年 1 月于保定

原书前言

铅酸蓄电池的发明是在电力问世的时代。电作为一种能量被发现是人类最伟大的成就，它极大地改变了人类生活。在过去的 150 多年以来，随着认识的不断深入以及新材料的应用，铅酸蓄电池技术不断发展。铅酸蓄电池已经广泛应用于人类日常生活的各个方面（交通工具、电信、信息技术，等等），成为了最主要的移动电源之一。它已在储能和负载平衡领域（后备电源和偏远地区的能源系统）赢得了主导地位。铅酸蓄电池便宜、易于生产并且易于回收利用，所以它们的生产资源实际上是取之不竭的。正因为如此，全世界的铅酸蓄电池工业年营业额已达到数百亿美元。

铅酸蓄电池是一个复杂的动态系统，或者我可以称其为“复杂而活跃的世界”，不管在充电、放电状态下，或者在开路状态下，在电池内部，各种反应均以不同的速率连续不断地进行着。之所以存在“生命”机制，是因为电池内部同时运行着两个电化学体系：铅体系（ Pb/PbSO_4 和 $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$ ）以及水体系（ $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ ）。水体系是热力学可行的，但它受动力学抑制。这两个体系彼此不断竞争，而铅体系占主导地位，所以铅酸蓄电池能够运行，为人类所用。

该“活跃的世界”受化学、电化学、物理学及物理化学、冶金学和腐蚀学的规律控制，汇集了各种化学和电化学反应、伴随着扩散和迁移过程的晶体成核及生长反应、铅合金的机械变化及腐蚀反应，以及化学能与电能相互转化的各种现象。

目前，我和合作伙伴们已经对这个“活跃的世界”研究了很多年，试图识别出铅酸蓄电池生产和运行期间发生的反应和现象，揭示反应机理并阐明反应期间生成的中间产物和最终产物的结构。我们在每次取得点滴进步的同时，克服了重重困难，获取这些知识确实非常值得。

总有一天，一个人会到达他研究事业的终点。在我到达这个阶段之际，我乐于借助此书，将超过 44 年研究工作所积累的知识和经验分享出来，分享给我的同行科学家们、蓄电池设计人员以及工程技术人员。在本书中，有几章用来介绍铅酸蓄电池生产和运行的基本理论知识，其余篇幅更多论述技术问题，这样便于读者找到他们所感兴趣的课题。

在本书编写的过程中，书中描绘的这个“复杂而活跃的世界”让我感受到了巨大的喜悦之情。亲爱的读者，如果本书也能激起您的类似情感，那么我可以确信本书实现了它的使命。

致 谢

Mariana Gerganska 女士协助翻译此书，并提出了中肯评论和有价值的意见，我向她致以谢意。

Dina Ivanova 女士协助绘制了插图，来自 IEES 铅酸蓄电池部门的合作伙伴们提供了最慷慨的支持，我向他们一并表示感谢。

感谢在 Chennai 的 Elsevier 图书出版分部的 P. Kirubhakaran 先生和 B. Mageswaran 先生，以及他们的团队成员，感谢他们将我的手稿出版成书。最后，但是同样重要的，我衷心感谢 Elsevier 出版社的助理策划编辑 Anita Koch 女士，感谢她在手稿准备和提交期间的耐心与理解。

我也要衷心感谢以下机构允许我使用相关版权作品，这些机构包括：

- Elsevier B. V.
- The Electrochemical Society, Inc.
- Springer Science and Business Media B. V.
- John Wiley & Sons, Ltd.

尽管竭尽全力，但仍没有联系到一些版权内容的版权所有者或者版权代理人。欢迎未提及的版权所有者与我联系。书中如有错误之处，敬请读者告之，必将感激不尽，并在重印或再版时予以更正。

目 录

中文版序
译者序
原书前言
致谢

第一部分 铅酸蓄电池基本原理

第 1 章	铅酸蓄电池的发明与发展	1
第 2 章	铅酸蓄电池原理	22

第二部分 铅酸蓄电池生产用原材料

第 3 章	H ₂ SO ₄ 电解液——铅酸蓄电池的一种活性物质	93
第 4 章	铅合金和板栅、板栅设计准则	121
第 5 章	铅氧化物	183

第三部分 铅膏制备和极板固化期间的反应

第 6 章	铅膏和涂板	205
第 7 章	正、负极板铅膏的添加剂	252
第 8 章	极板固化	294

第四部分 极板化成

第 9 章	固化极板在化成之前的浸酸	330
第 10 章	铅酸蓄电池正极板化成	361
第 11 章	电池负极板化成过程	394
第 12 章	化成技术	411

第五部分 电池存储和 VRLAB

第 13 章	化成之后和电池存储期间的反应	437
第 14 章	铅酸蓄电池充电和过充电期间分解水的还原方法: VRLAB	462

第六部分 铅酸蓄电池活性物质用量计算

第 15 章	铅酸蓄电池活性物质计算	492
后记		504
附录		506

第一部分 铅酸蓄电池基本原理

第 1 章 铅酸蓄电池的发明与发展

1.1 前言

一件科技产品从来不是自发形成于某个研究员的头脑里的。通常，它是众多科学家共同努力的结果，他们所做的工作与研究成果构成了背景，为这件新产品的发明铺平了道路。公认的产品发明者其实是对产品本质（基本原理）有最深的理解，生产出产品，并把产品有力地展示给公众的人。铅酸蓄电池的发明也是如此。

作为能量的一种形式，电的发现如果称不上是人类最伟大的成就，也绝对可以说是其中之一。电深远地改变了人类生活，给人们带来了便利，使生活更加现代与多彩。它打开了工业快速发展的大门，包括交通、通信与其他活动范围。电作为一种能量形式，在其发现后的初期，电化学能源发挥了主要作用。它们用来产生电能或用作电能存储装置。在 19 世纪初期，许多化学家和物理学家倾其一生发明和改进各种形式的化学电源。下面来简述其中几种。

在 1801 年，法国物理学家 N. Gautherot 将伏打电池的两个电极连接上两段铂丝并将其浸入食盐溶液，结果两段铂丝间有电流通过^[1]。水分解为氢气和氧气。当电路断开，把铂丝接到一起时，电流短暂地流向相反的方向。

一年之后，德国的 Johann Wilhelm Ritter（见图 1.1）将伏打电池连到两层铜片与 NaCl 溶液浸过的纸板组成的装置^[2]。充电电压为 1.3V。电路断开之后，在两片铜片之间测量到 0.3V 的电压。Ritter 用铅片、锡片、锌片重复上述实验，得到了不同的电压。他将其命名为电压偏振。

当电流通过浸在硫酸溶液中的铅电极时，一个电极上形成了二氧化铅。Kästner、Nobili、Schönbein、Wheatstone 分别于 1810 年、1828 年、1838 年和 1843 年完成了这些实验^[2]。

1854 年，德国卫生官员 Wilhelm Sinsteden（见图 1.2）在研究电气现象时，将铅电极浸入稀硫酸，观察到生成了电流，形成的电池以 0.1Wh/kg 的比能量放电 15min^[2,3]。



图 1.1 Johann Wilhelm Ritter 肖像^[2]



图 1.2 Wilhelm Joseph Sinsteden 肖像^[2]

1.2 Gaston Planté——铅酸蓄电池的发明家

1859年，法国物理学家 Gaston Planté（见图 1.3）研究了浸入硫酸水溶液的两个相同电极的极化。他研究过不同材质的电极，包括银、铅、锡、铜、金、铂和铝。他确定，取决于电极不同的材质，当电流流过电极时，电池被极化成不同程度，变成反向电流的发生装置。他总结了所有的实验结果，冠名为“Recherches sur la polarisation voltaïque”，并在 1859 年发表于法国科学院周报^[4]。

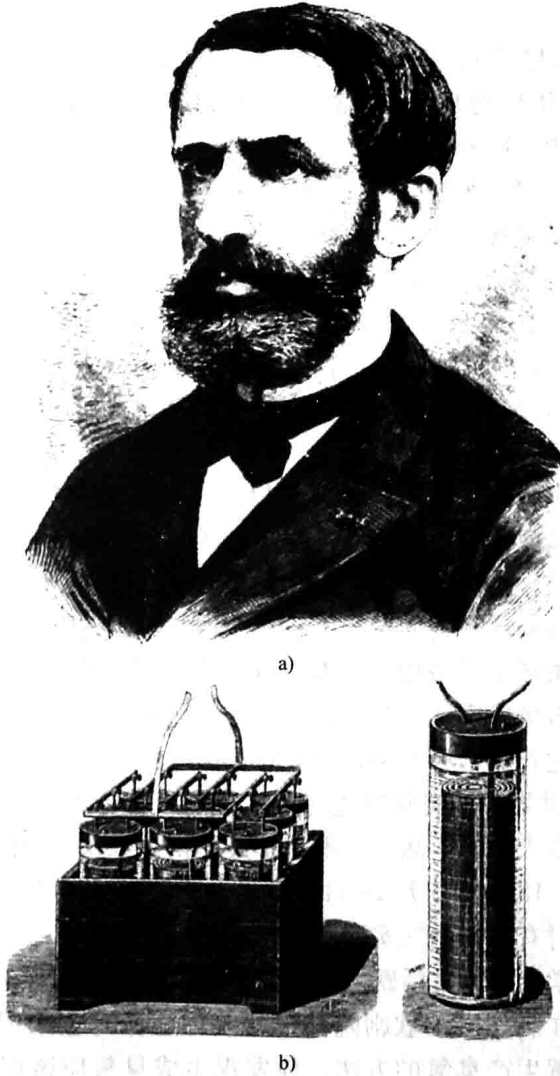


图 1.3 Gaston Planté 肖像和第一个铅酸蓄电池（由 9 个单格并联而成）

Gaston Planté 确定, 用铅做极板, 橡胶条料做隔板, 电解液为 10% 硫酸溶液的电池, 相比其他实验电池, 这种电池的再生电流 (当时的叫法) 最高, 持续时间最长。这种电池的电压也最高。

1860 年 3 月 26 日, Gaston Planté 在法国科学院展示了第一个铅酸蓄电池。电池由 9 个单格并联而成。Planté 做了题为 “Nouvelle pile secondaire d’une grande puissance” 的讲座^[5]。这实际上是铅酸蓄电池的诞生证明。

1.2.1 科学家 Gaston Planté

Raymond - Louis Gaston Planté 于 1834 年 4 月 22 日出生在法国巴士比利牛斯地区的 Orthez 城。

Planté 家族中弟兄三人, Leopold (生于 1832 年)、Gaston (生于 1834 年) 和 Francis (生于 1839 年) 均取得了国家甚至国际荣誉。Leopold Planté 是当时巴黎律师界的一位领军人物; Francis Planté 是一名优异的钢琴演奏家, 他的天赋震惊了当时文化界, 他被誉为 “钢琴教父”, 直到 91 岁还在开音乐会。Planté 家族在 Orthez 城当地是受人尊敬的老家族^[6]。弟兄三人的父亲 Pierre (Pedro) 和叔叔 Raymond 在 Orthez 和巴利比利牛斯地区行政部门高居要职。1841 年, Pierre Planté 为了让孩子得到更好的教育, 举家迁出 Orthez 城到了巴黎。

Gaston Planté 最初在私立学校上学, 然后在 16 岁进入 Lycée Charlemagne 读书, 19 岁取得文学学士和理学学士。接着他进入了巴黎最著名的大学, La Sorbonne, 并在 1855 年取得了理学硕士学位。

在其大学生涯里, 普朗特 (Planté) 以其善于分析的头脑、实用的操作技能与实验中超乎寻常的敏捷, 给教授留下了深刻印象。Edmond Becquerel 教授非常欣赏这位年轻学生的素质, 选拔他在工艺学院的实验室做助理。

在 Edmond Becquerel 教授的指导下, 普朗特掌握了研究自然变化规律的科学方法, 对解释自然现象产生了浓厚的兴趣。出于发自内心的求知欲, 普朗特在 1855 年在巴黎附近的采石场发现了一个不知名的鸟类化石。法国科学院与大英博物馆达成一致, 把这个鸟化石命名为 *Gastornis parisiensis*。

19 世纪中叶, 世界各地实验室进行的实验越发显示出, 电将对人类便利带来深远影响, 彻底改变人们的生活。普朗特是最先认识到这一点的先驱之一。他开始研究各种电气现象。1858 年 3 月 28 日, 他受命在拿破仑三世及皇后面前, 在巴黎杜伊勒里宫展示当时有名的电气实验^[7]。

普朗特在电化学领域非常活跃。他在复制电镀的圆雕人像时, 把常用的铂电极换成铅电极。后来在制作巴黎歌剧院前部的装饰雕像时也采用了这个方法。1866 年, 普朗特探究电解生产臭氧的方法, 他发现生成臭氧应该用铅电极, 而非铂电极。

不仅在电化学领域有着杰出的成就, 普朗特还是一位物理学家。1873 年之后,

他开始研究静电与动电的区别，以及高压现象。

1877年，他制作了一台仪器（当时叫作变阻器），这台仪器由一个多单体的蓄电池和一组电容组成。借助一系列换向器和接触器的作用，电容并联充电，串联放电（见图1.4）。这台大功率仪器由80个电容和800个蓄电池单体（1600V）组成。这台仪器可以释放高达200000V的电压。普朗特用这台仪器研究高压空气放电。根据实验结果，他提出了各种假设，包括漩涡星云的起源、大气闪电、太阳黑子甚至太阳起源。

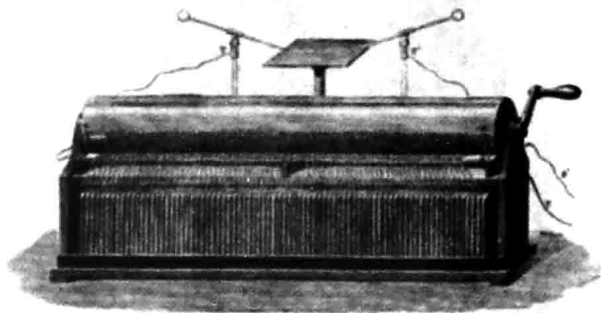


图 1.4 G. Planté 建造的“可变电阻器”

注：它由许多铅酸单体和电容，以及一系列换向器和触点构成。

他对电气现象进行了系统的实验研究，并将研究结果汇编成书，名为 *Recherches sur l'électricité*（电气研究），该书于1879年出版。该书所载的信息至今仍有借鉴意义^[8]。在这本书中，普朗特把电看作一股快速流动的带电物质，在某些情况下，可以造成电火花、电弧，也可以对蓄电池进行充电和放电。在当时，科学家们还不知道原子结构的概念，但是，经过科学归纳，普朗特设想物质结构中可能有电子电荷的构成。这就是普朗特——永远走在时代前面。

1.2.2 普朗特其人

与普朗特同时代的人都称他是热心、谦逊、无私，全身心投入到工作的人（见图1.5）。

除了对科学的浓厚兴趣，普朗特也喜欢音乐，是个钢琴演奏大师。他能用流利的英语、德语、西班牙语和意大利语谈话与写作。他品行端正，这让他赢得了赞赏、爱戴与尊敬。

普朗特从来不为他的发明申请专利保护，从未想过用发明谋取利益。他拒绝所有特权。作为一个著名科学家，当他受邀竞选法国科学院院士时，他拒绝此项邀请，认为竞选会浪费太多时间，他宁愿把时间用在实验室。

他从未接受享受政府津贴的任何任命，但从未拒绝行使荣誉职能。他是：

- 理工协会物理学教授；
- 1863年伦敦国际博览会与1867年巴黎国际博览会皇家评审团成员。



图 1.5 普朗特肖像

他获得了很多荣誉与表彰，包括：

- 巴西玫瑰圣骑士勋章；
- 法国、意大利、奥地利荣誉军团骑士勋章；
- 法国科学院拉卡泽奖；
- 经济学科金奖；
- 国家工业促进会金安培奖。

当国家工业促进会主席，著名化学家 Dumas 为普朗特颁发金安培奖时，Dumas 致辞道：“我很高兴颁给你这个带安培肖像的奖章，我相信我们的继任者将来颁发的奖章会带有您的肖像”^[6]。

普朗特曾荣获 Lacaze 奖，他将全部奖金 10000 法郎捐给了法国科学院需要帮助的科学家，并将两枚金质奖章变卖，捐给穷人。

1889 年，普朗特的健康状况恶化。他逐渐失明，于 1889 年 5 月 22 日逝世，享年 55 岁。

遵照他的遗嘱，普朗特的三处不动产捐给了法国科学院的同仁。法国科学院接受了他所有的积蓄，负责每年举办两次颁奖，奖励在电的研究领域做出重要贡献的科学家与发明家。1893 年到 1933 年期间，共颁发给 21 名科学家。皮埃尔·居里是该奖的第二名获奖者。