

铅 蓄 电 池 技 术

朱松然 张勃然 等编著



机 械 工 业 出 版 社

本书详细论述了铅蓄电池的理论基础、产品性能和制造的主要工艺。理论部分(第1~5章)阐述了电池热力学、多孔电极模型、板栅和活性物质的作用机理;产品部分(第6~11章)介绍了各类电池的结构、用途、性能、标准以及使用和维护;制造部分(第12~15章)详细讨论了生产工艺、所用设备、质量控制和环境保护。

本书可供从事铅蓄电池生产、设计、科研及使用方面的工程技术人员参考,也可作大专院校和各类电大、业大的电化学及其有关专业的教学参考用书。

铅 蓄 电 池 技 术

朱松然 张勃然 等编著

*

责任编辑:李振标

封面设计:刘代

*

机械工业出版社出版(北京阜成门外百万庄南里一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

北京市密云县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 ·印张16¹/₈ ·字数 419千字

1988年6月北京第一版·1988年6月北京第一次印刷

印数 0.001—4.750 ·定价:6.30元

*

ISBN 7-111-00533-3/TM·81

目 录

绪论	1
第一章 铅蓄电池的热力学基础	4
第一节 铅蓄电池的电池反应	4
第二节 铅蓄电池的电动势	6
一、电池电动势的计算	6
二、电池电动势的温度系数	12
三、 PbO_2 非化学计量的热力学问题	13
第三节 活性物质数量与电量的关系	14
第四节 电位-pH图及其应用	16
一、电位-pH图的基本知识	16
二、 $\text{Pb-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ 体系的电位-pH图	19
第二章 多孔电极理论	25
第一节 多孔电极的基本概念	25
一、多孔电极的分类	25
二、多孔材料的结构特点	26
三、在化学电源中采用多孔电极的意义	28
第二节 多孔电极的模型	29
一、概况	29
二、细孔模型	30
三、宏观均匀模型	34
第三节 多孔电极的行为	39
一、渗透深度	40
二、多孔电极结构的变化及其影响	41
第三章 板栅	47
第一节 板栅、金属及合金的基本概念	47
一、板栅的作用	47
二、金属	48
三、合金	51
第二节 正极板栅的腐蚀	55

一、腐蚀的原因	55
二、影响腐蚀速度的因素	58
三、腐蚀机理	60
四、腐蚀速度的测定方法	61
五、正极板栅的变形	63
六、铅锑合金	63
第三节 低锑与无锑合金板栅	65
一、低锑合金	67
二、铅钙合金及其他合金	69
三、不溶性阳极型板栅	74
第四节 板栅的最优设计	77
第四章 正极活性物质	80
第一节 二氧化铅电极的充放电机理	80
一、液相及固相反应机理	80
二、非化学计量及活性二氧化铅充放电机理	82
三、硫酸铅氧化时的副反应	85
四、二氧化铅的自放电	88
第二节 二氧化铅的结晶变体	92
一、晶型结构及有关性能	92
二、变体形成的条件与转变	95
三、二氧化铅变体与放电特性	97
第三节 二氧化铅结构的检测方法	99
一、X射线衍射	99
二、核磁共振	103
三、热分析技术	104
四、光电子能谱和俄歇能谱	105
第四节 二氧化铅活性物质性能的变化	106
一、活性物质晶形的变化	106
二、颗粒之间结合力降低	107
三、循环中重结晶过程和孔结构变化	107
四、充放电条件与杂质的影响	109
五、改善正极特性的几个方面	110
第五章 负极活性物质	120

第一节 铅电极的充放电机理	120
一、溶解沉淀和固相反应机理	120
二、钝化	123
三、充电过程的副反应	127
四、铅负极的自放电	131
第二节 添加剂的作用	136
一、膨胀剂的作用机理	136
二、阻化剂	142
三、膨胀剂功能的电化学技术估计	143
四、电极-溶液界面上的吸附	144
第三节 硫酸盐化及防止方法	149
第六章 铅蓄电池的一般结构和基本特性	152
第一节 铅蓄电池的一般结构和分类	152
一、一般结构	152
二、铅蓄电池的种类	157
三、铅蓄电池产品型号的意义	160
第二节 铅蓄电池的容量	161
一、容量的表示方法	161
二、影响容量及活性物质利用率的因素	162
第三节 充放电特性	183
一、充放电中的电压变化	183
二、充放电中电解液浓度和温度的变化	187
三、充放电特性曲线	188
第四节 铅蓄电池内阻	192
一、概述	192
二、影响内阻的诸因素	193
三、电池内阻的测定方法	194
第五节 耐久能力	195
第六节 高率放电特性和输出效率	197
一、高率放电特性	197
二、输出效率	198
第七节 充电保存能力和低温充电接受能力	200
一、充电保存能力	200

二、低温充电接受能力	201
第八节 铅蓄电池某些部件设计计算上的若干问题	203
一、极板与板栅的计算	203
二、正极活性物质电压损失的计算	208
三、极柱及连接条的计算	209
第七章 汽车起动用蓄电池	211
第一节 应用与规格	211
一、汽车起动用蓄电池的应用	211
二、品种和规格	212
第二节 起动用蓄电池的结构与设计	216
一、起动用蓄电池的结构和进展	216
二、产品设计上的若干问题	216
第三节 产品性能和标准	225
一、IEC标准和现行中国标准	225
二、旧标准和其他国家标准	228
第四节 新型汽车起动用蓄电池	233
一、免维护和少维护蓄电池	233
二、扩展式(拉网式)板栅	237
三、80年代新型汽车蓄电池	238
第八章 工业用蓄电池	241
第一节 固定型蓄电池的应用与要求	241
一、通信电源用	241
二、电力系统用	242
三、备用电源用	244
第二节 固定型蓄电池的分类与基本规格	246
一、分类	246
二、基本规格	246
第三节 固定型蓄电池的设计	243
一、防酸式固定型蓄电池	248
二、密闭式固定型蓄电池	251
三、开口式固定型蓄电池	255
第四节 固定型蓄电池的性能与标准	255
一、国际电工委员会(IEC)标准	255

二、中国标准	257
三、其他标准及说明	259
第五节 牵引用蓄电池	261
第六节 牵引用蓄电池的设计	263
一、正、负极板结构	263
二、电池槽	265
三、单电池间的连接线	266
四、极板与电池尺寸的标准 化	266
五、井下防爆蓄电池的一般结构要 求	267
六、设计计算实例	268
第七节 牵引用蓄电池性能与标 准	275
一、容 量	275
二、充电保 存	276
三、大电流放电性 能	276
四、循环耐久能 力	276
五、煤矿防爆特殊型铅蓄电池性能与标准简 介	276
第九章 铁路及其他用途的铅蓄电池	279
第一节 铁路客车用蓄电 池	279
一、铁路客车用蓄电池概 述	279
二、性能及标 准	280
第二节 铁路内燃机车用蓄电 池	282
一、基本规格与结 构	282
二、性能与技 术要 求	284
三、关于内燃机车用蓄电池新标 准(草案)	285
第三节 航空用蓄电 池	287
一、应用与规 格	287
二、产 品 结 构	287
三、性能与技 术要 求	292
第四节 潜水艇用蓄电 池	298
一、应用与特 点	298
二、美国军用标准中对潜 艇用蓄电池的技 术要 求	299
第五节 其他用途的铅蓄电 池	301
一、坦克用蓄电 池	301

二、摩托车用蓄电 池	302
三、携带用蓄电 池	302
四、航标用蓄电 池	303
五、矿灯用蓄电 池	303
第六节 电动汽车用铅蓄电 池	304
一、电动汽车概 况	304
二、电动汽车用 电 池	305
三、电动汽车用铅蓄电 池概 况	307
四、新型铅蓄电 池	307
五、电池的重量构 成	311
六、电池特 性	311
七、今后改进方 向	314
第七节 电力贮存用蓄电 池（负荷平衡用蓄电 池）.....	314
一、开发电力贮存（负荷平衡）用蓄电 池的重要 性	314
二、电力贮存方 式	315
三、铅蓄电 池与其他电 池对 比	316
四、电力系统负荷平衡用的铅蓄电 池	319
五、实际应用的特殊方 面	320
第八节 风力发电和太阳能发电贮存电能用的蓄电 池	321
第九节 新型完全免维护密封型蓄电 池	322
第十章 运行、充电、维护与修理	324
第一节 初充 电	324
一、配制、调整和灌注电解 液	324
二、初充电开始及其条 件	324
三、初充电终止的判别与调 液	325
第二节 一般充电方 法	325
一、恒流充 电	325
二、分段电流充 电 法	325
三、恒压充 电 法	325
四、准恒压充 电 法	326
五、浮充 电	326
六、快速补 充 电	326
七、均衡充 电	326

八、补充充电	327
第三节 快速充电方法	327
一、发展概况	327
二、快速充电的基本原理	328
三、快速充电设计原则	331
四、快速充电的实验阶段	332
第四节 低压恒压充电	333
一、概况和必要性	333
二、试验情况	334
三、对几个问题的考虑	335
第五节 铅蓄电池的使用维护	338
第六节 故障产生原因与修理	339
一、过放电	339
二、充电不正确	340
三、电解液不当	340
四、硫酸盐化	341
五、由其他原因产生的故障	341
六、蓄电池的拆开和修理	342
第七节 包装运输与贮存	343
一、包装与运输	343
二、蓄电池的贮存	344
第十一章 铅蓄电池生产中的主要原材料及半制品	345
第一节 铅、锑和铅的氧化物	345
一、铅	345
二、锑	348
三、铅的氧化物	349
第二节 硫酸及电解液	349
一、硫酸标准	349
二、电解液浓度	350
三、电解液纯度	351
四、硫酸电解液物理化学性质	352
五、电解液配制	356
六、补液与调整密度	358

七、蓄电池容量与电解液量的关系	359
八、胶体电解液	359
第三节 硫酸钡及其他活性物质添加剂	360
一、硫酸钡	360
二、腐殖酸	361
三、其他有机添加剂	362
四、正极添加剂	363
第四节 隔板	364
一、微孔硬橡胶隔板	364
二、烧结式(聚氯乙烯)微孔塑料隔板	365
三、聚氯乙烯软质塑料隔板	366
四、聚烯烃树脂微孔隔板	367
五、玻璃丝隔板及玻璃丝套管	368
六、其他隔板	369
第五节 电池槽	370
一、硬橡胶电池槽	370
二、塑料电池槽	370
三、电池槽标准与性能要求	371
四、其他电池槽	371
第六节 封口用材料和防酸隔爆装置	373
一、沥青封口剂	373
二、环氧树脂封口剂	374
三、热封法粘合	375
四、防酸隔爆栓和密闭消氢栓	375
第十二章 铸造工艺及设备	377
第一节 合金	377
一、铅锑合金	377
二、合金配制	380
第二节 板栅铸造	385
一、铸造基本知识	385
二、浇铸工艺过程	388
三、板栅铸造设备	391
四、板栅铸件缺陷允许范围及产生原因	394

第三节 铅零件铸造	397
第十三章 生极板制造	398
第一节 铅粉的制造	398
一、球磨法制造铅粉	398
二、气相氧化法制造铅粉	404
第二节 铅粉特性	404
一、氧化度	404
二、视密度	405
三、吸水率	405
四、筛析	406
五、吸酸值	406
第三节 纯水的制备	406
一、蒸馏水的制取	407
二、离子交换法制备纯水	407
三、电渗析法制备纯水	409
第四节 铅膏配方	411
一、粘型铅膏	411
二、砂型铅膏	413
三、其他类型铅膏	413
四、水与硫酸对铅膏性能的影响	414
第五节 和膏机及和膏工艺	415
一、Z型和膏机	415
二、碾式(辛浦生式)和膏机	415
三、桨叶式和膏机	416
四、连续和膏机	417
五、和膏工艺	417
第六节 铅膏的物理性能	419
一、铅膏密度	419
二、孔性与渗透性	421
三、稠度	421
第七节 涂板与管式极板填充工艺及设备	421
一、涂板机	421
二、管式极板的填充	422

第八节 涂填后生极板的处理和质量控制	424
一、浸酸或淋酸	424
二、用隧道干燥窖一次干燥法	424
三、固化法	425
四、生极板的质量控制	430
第十四章 极板化成与电池装配	433
第一节 涂膏式极板的化成	433
一、化成时的化学和电化学过程	433
二、化成过程中的离子扩散和迁移	436
三、化成时电极电位与槽电压的变化	437
四、化成条件	440
五、化成过程中活性物质的变化	446
六、化成所需的理论电量	448
第二节 形成式极板的化成方法	450
第三节 化成后的处理	452
一、干放电蓄电池极板	452
二、干荷电蓄电池极板	453
三、干荷电极板处理应注意事项	455
四、干荷电极板的检查	455
五、分板和加工	456
第四节 蓄电池组化成	456
一、带液充电蓄电池	456
二、湿荷电蓄电池	458
第五节 化成工艺上的几个问题	460
一、大电流快速化成问题	460
二、不焊接化成	460
三、多片极板化成	460
四、泡沫剂的使用问题	460
第六节 电池组装	461
一、组装电池工艺流程	461
二、极群焊接	461
三、电池装配	464
第七节 沥青封口剂的配制	470

第八节 蓄电池零件的镀铅	472
一、零件表面处理	473
二、镀铅	474
三、电镀质量检查	474
第九节 固定型密闭式蓄电池催化栓内催化剂的防水处理	475
一、防水剂及溶剂的选择	475
二、防水处理工艺的选择	475
第十五章 工业卫生与环境保护	477
第一节 铅毒对人体的危害及诊治	477
一、铅的吸收和代谢	477
二、铅的毒性	478
三、诊断	478
四、治疗	479
第二节 其他危害	480
一、硫酸雾	480
二、铋	480
三、砷	480
第三节 铅中毒的预防措施	480
一、改进工艺和设备, 提高机械化水平	480
二、通风	481
三、个人卫生	482
四、加强管理	483
第四节 环境保护	483
一、含铅污水处理	483
二、铅尘和铅烟的排放	484
附录	485
符号	496
参考文献	498

绪 论

尽管现今交流供电已经普及，但蓄电池的需要量仍与日俱增。蓄电池包括碱性镉镍、铁镍、锌银体系，以及近年来出现的一些仅在特定条件下使用的蓄电池，但唯有铅蓄电池在总产量和应用范围方面占绝对优势。这种情况还会持续一个相当长的时期。这是由于铅蓄电池具有价格低廉、原料易得、使用性能充分可靠、适于大电流放电以及应用范围广泛等优点所致。

铅蓄电池是1859年 G. Plante 发明的。他用两块铅板做电极，置于硫酸溶液内进行电解，使电解的电流方向不断变换，结果铅板的蓄电容量逐渐增加。由 G. Plante 发现的化学蓄电现象由于在当时是用原电池对其充电的，实用价值不大，并未引起重视。其后，由于发电机的发明，才了解到蓄电池的实用价值，从而开始制造蓄电池。

用普兰特方法制造的蓄电池要获取一定容量需要花费相当长的时间。为制取厚度1mm的活性物质，竟需一年的时间。而在短时间制造的蓄电池则容量甚小。

1881年 C. Faure 发明了涂膏式极板，大大缩短了制造过程时间。他是用铅的氧化物、一氧化铅或四氧化三铅以稀硫酸混和成铅膏填涂在具有许多凸凹面的铅板上，放在稀硫酸中进行电解，形成极板，这样可在短时间内得到较大容量的极板。

其后，普兰特极板也有较大的改进。其一是进行电解化成时，在稀硫酸内加入一些腐蚀剂，这就大大缩短了极板的化成时间；其次是对基板的改进，不使用普通平铅板，而使用表面带有许多深槽的极板，使其有效表面积增加6~10倍。该型极板为 H. Tudor 所发明故又称为条多式极板。

涂膏式极板进一步发展，使用的基板改用铅锡合金的板栅。

另外又产生了胶管式极板，主要用于正极。现在胶管式已被淘汰，而用纤维套管。用玻璃纤维或化学合成纤维套管，最初曾称为铠甲式极板，现在通称为管式极板。

近年来随着工业结构的改革、环境保护以及资源的有效利用等等，对蓄电池提出许多新的要求。对此，世界各国都在研究开发高性能的铅蓄电池。这就要求尽快解决铅蓄电池的高可靠性、高性能、免维护以及减轻重量和降低成本等等。

最近在铅蓄电池技术上已取得大量的成果。在汽车用蓄电池方面，提高了重量比能量和体积比能量，即大幅度地减轻了重量和缩小了体积。为提高低温起动性能，改进了制造工艺，如电槽和盖等部件材料的开发、电槽与盖之间热封方式的开发和超薄型低电阻隔板的应用等。在减少维护方面，采用各种带液面标志的液口栓、液面传感器、改进排气方式以及采用低锡合金或铅钙合金的板栅等，从而实现了少维护或免维护。

固定型蓄电池方面，随着电子计算机集中控制及情报输出输入的自动化系统的普及，对铅蓄电池的高可靠性和免维护的要求甚为强烈。最近由充电器、晶闸管和逆变器组成的静止型不停电电源装置（UPS）得到了应用。其他如叉车、平板搬运车用铅蓄电池方面，采用统一注水装置和液面标志等，也使维护简化了，且逐步得到推广。

为节约能源，对电动汽车用电池和电力负荷调节平衡用的蓄能电池的研究有许多进展，虽然还未完全达到实用化阶段，但从长远看其发展正方兴未艾。

我国解放前蓄电池工业基础甚为薄弱，仅在东北、西南和上海有些生产，但品种不全，主要生产汽车用蓄电池，产量也不高。新中国建立后，经过三年经济恢复和第一个五年计划，蓄电池工业有较大发展，在品种方面发展了固定型蓄电池、火车用蓄电池、搬运车用蓄电池；在军用方面，飞机、坦克和潜艇用铅蓄电池均能制造。在产量上不但满足了国民经济和国防建设的需要，还有一定出口。技术水平也不断提高。50年代中期，当我国

第一台解放牌汽车问世时,配用的铅蓄电池达到了苏联国家标准。这在当时确非易事。现在铅蓄电池行业广泛采用国际电工委员会(IEC)标准。生产上由建国初期的主要手工生产,至今已具备相当规模的机械化水平。当然,总的说,我国的蓄电池生产技术水平与世界先进国家比较还有较大差距,这就需要广大的从事蓄电池工作的科技人员积极钻研,提高技术水平,为早日进入世界先进行列而努力。

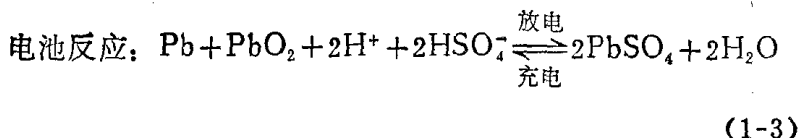
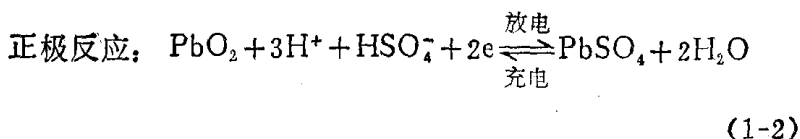
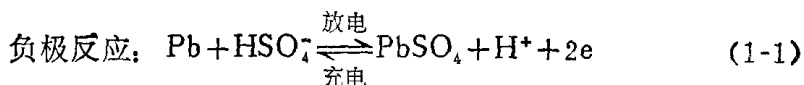
第一章 铅蓄电池的热力学基础

化学电源的理论问题大致可分为两类，一类问题是要阐明参加电池反应的物质数量与电量及能量的关系，即投入电池的物质是多少，电池能提供多高的电压，产生多少电能。这类问题称为热力学问题，更确切地说属于电化学热力学；另一类问题则是要说明电池能以多快的速度提供能量，即以多高的电压，多大的电流充、放电。本质上是电池反应能以何种速度进行，及影响速度的因素是什么，这属于动力学问题，也就是电极过程动力学问题。本章讨论的是前一类问题。

第一节 铅蓄电池的电池反应

1859年 G. Plante 发明铅蓄电池之后二十年，J. H. Gladstone 和 A. Tribe 于1882年提出了解释蓄电池成流反应的“双硫酸盐化理论”，至今仍广为应用。

按照这一理论，铅蓄电池的电极反应和电池反应如下：



因为放电时，在正、负极上都生成了硫酸铅，所以叫“双硫酸盐化理论”。从上述反应式可以看出，硫酸在电池中不仅传导