

铅酸蓄电池

——基础理论和工艺原理

徐品弟 柳厚田 著

上海科学技术文献出版社

铅 酸 蓄 电 池

基础理论和工艺原理

徐品弟 柳厚田

上海科学技术文献出版社

内 容 简 介

本书详细论述了铅蓄电池的电化学基础理论和铅蓄电池生产过程中各工序的工艺配方及其原理。

本书共十四章，主要内容包括三大部分：第一部分（第一章）铅蓄电池电化学基础，主要概述铅蓄电池电化学反应计算、电极电位、电极极化等一些基本电化学概念；第二部分（第二至第七章）比较完整地讨论了铅蓄电池正负电极的性质和电化学行为及其充放电反应机理、铅及其合金在硫酸中的腐蚀及阳极膜性质、多孔电极理论及其在铅蓄电池中的应用等内容；第三部分（第八至第十四章）根据铅蓄电池制造工序详细讨论板栅合金的组成及性质、板栅的构型及制造、铅粉的制造、和膏和涂片、极板的固化、极板的化成和电池的装配等工艺配方及其原理，特别对密封式免维护铅蓄电池的板栅合金、化成和装配工艺等均有较详细的论述。

本书可供从事铅蓄电池制造的有关技术人员、研究人员以及从事化学电源研究和教学的工作人员阅读参考，同时也可作为大专院校和各类业余大学的电化学及其有关专业的教材和教学参考书。

前 言

铅蓄电池诞生至今虽已有一百多年历史，但它仍是应用得最为广泛的一种二次电池。随着工农业生产的不断发展，对蓄电池的需求量增大。尤其在交通运输和电讯设备等方面，铅蓄电池起着重要的作用。近些年来随着电子仪器及各种电动工业产品的发展，对配套使用的化学电源提出了大功率、高可靠、全密封、免维护和廉价的要求。因此，密封式免维护铅蓄电池应运而生并在短时间内得到了飞速的发展。

本书的目的在于向从事化学电源，尤其是铅蓄电池研究和生产的有关工程技术人员比较系统地介绍铅蓄电池的基本理论和工艺原理，同时也涉及密封式免维护铅蓄电池某些技术上的近期进展。

铅蓄电池的内容是极为丰富的，本书因篇幅有限，只能重点讨论铅蓄电池基础理论和生产工序中的工艺配方及其原理。为了讨论方便和有助于初学者的阅读，本书第一章概要地介绍了铅蓄电池的电化学基础，其余各章则系统地讨论铅蓄电池基础应用理论及工艺原理。此外本书设专章对铅蓄电池正负电极充放电机理和多孔电极理论及其在铅蓄电池中的应用等作了详细介绍。其中有关电化学原理和多孔电极理论方面的部分内容，是在参考复旦大学电化学教研室编写的化学电源讲义的基础上编写的。

本书作者长期从事电化学及化学电源的研究工作，本书是作者总结多年来从事铅蓄电池的科学研究和生产实践的基础上

• 1 •

编写而成的。有关铅及其合金阳极膜性质和形成机理、铅合金的组成和性质方面的内容,作者在大量参考国外资料的基础上,结合作者本人及所在课题组近年来发表的部分专题研究论文,以较大篇幅进行了较详细的讨论。

在本书的编写过程中,得到了韦国林、浦琮同志的大力帮助。秦金妹同志撰编了本书的第十五章全部附录内容。上海科技文献出版社陆琦、徐振藩等同志在编辑过程中对本书提出了许多宝贵意见,在此一并表示感谢。

鉴于作者业务水平有限以及编著的时间仓促,书中必然存在不少错误和不妥之处,祈望广大读者指正。

徐品弟 柳厚田

1993年5月于复旦大学

目 录

第一章 铅蓄电池电化学基础

1.1 铅蓄电池中的电化学反应及其计算	1
1.1.1 铅蓄电池中的电化学反应	1
1.1.2 电化学反应计算	6
1.1.3 电池放电时活性物质的利用率	18
1.1.4 铅蓄电池充放电量与硫酸浓度变化的关系	15
1.2 硫酸溶液的导电性	19
1.2.1 硫酸溶液的电阻率(比电阻)、电导、电导率(比电导)和摩尔电导率	19
1.2.2 浓度和温度对硫酸溶液电阻率的影响	23
1.2.3 硫酸溶液内的电迁移	26
1.3 电动势和电极电位	31
1.3.1 “电极/溶液”界面	31
1.3.2 可逆电池的电动势	36
1.3.3 电极电位	43
1.3.4 平衡电极电位	50
1.4 电位-pH图	57
1.4.1 电位-pH图的概述	57
1.4.2 电位-pH图的反应类型	60
1.4.3 在 H_2SO_4 溶液中铅和它的腐蚀产物的热力学数据	61
1.4.4 $\text{Pb-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ 体系的电位-pH 图	66

1.4.5	Pb-H ₂ SO ₄ -H ₂ O体系的电位-pH图的应用	67
1.5	电极的极化	71
1.5.1	电极的极化和过电位	71
1.5.2	电极极化的原因	72
1.5.3	电极极化的测定	87

第二章 铅蓄电池负电极

2.1	在铅表面的电极反应	91
2.2	有机添加剂在铅电极上的吸附	93
2.2.1	有机分子在“电极/溶液”界面上的吸附	93
2.2.2	硫酸溶液中铅表面的电荷和吸附能力	99
2.3	铅负极的钝化	102
2.3.1	铅在硫酸溶液中的钝化现象	102
2.3.2	铅蓄电池负极钝化的原因	106
2.4	氢过电位	111
2.4.1	氢过电位的表达式	111
2.4.2	电流密度与氢过电位的关系	112
2.4.3	影响氢过电位的因素	113
2.5	铅蓄电池负极上的氢析出	124
2.5.1	氢析出反应	124
2.5.2	铅蓄电池充电时负极上的氢析出	125
2.6	负电极的自放电	129
2.6.1	铅蓄电池湿贮存期间铅负极上氢的析出	129
2.6.2	铅负极与氧的作用	131
2.6.3	阳极合金组分向负极的电解迁移	132
2.7	负极板的硫酸盐化	134

2.7.1 负极板的硫酸盐化及其特征	184
2.7.2 硫酸盐化的主要原因和消除方法	186

第三章 铅蓄电池正电极

8.1 PbO_2 的物理化学性质	139
8.1.1 PbO_2 的多晶型现象	139
8.1.2 PbO_2 的非化学计量特性	143
8.1.3 二氧化铅的半导体性质	145
8.2 M/PbO_2 电极的电化学制备	149
8.2.1 $\alpha\text{-PbO}_2$ 的制备	149
8.2.2 $\beta\text{-PbO}_2$ 的制备	149
8.3 $\text{Pb}/\text{PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 电极的电化学行为	150
8.3.1 平衡电极电位	150
8.3.2 PbO_2 电极在 H_2SO_4 溶液中放电特性	154
8.4 PbO_2 电极上的氧过电位	161
8.4.1 PbO_2 电极上的氧析出	161
8.4.2 影响 PbO_2 电极氧过电位的因素	164
8.5 电池湿贮存期间正电极的自放电	177
8.5.1 引起正电极自放电的主要原因	177
8.5.2 影响正电极自放电大小的主要因素	179
8.6 充放电过程中正极活性物质的变化	182
8.6.1 充放电过程中 $\alpha\text{-PbO}_2$ 向 $\beta\text{-PbO}_2$ 的转化	182
8.6.2 充放电过程中正极活性物质结构的变化	186
8.6.3 正极板活性物质结构对放电容量的影响	198

第四章 铅在硫酸溶液中的阳极膜性质

4.1 研究铅的电化学行为的实际意义	200
4.2 铅在硫酸溶液中腐蚀的复杂性	201

4.3	铅在硫酸中腐蚀的电极体系	202
4.4	铅在 Pb/PbSO_4 电位区的腐蚀	206
4.4.1	铅的阳极溶解及硫酸铅晶体层的形成	206
4.4.2	电位衰退法对膜内碱性化合物的研究	207
4.4.3	膜内碱性环境的形成机理	209
4.5	铅在 Pb/PbO 电位区的腐蚀	211
4.5.1	膜生长机理的电化学研究	213
4.5.2	膜生长机理的 X 光衍射研究	215
4.5.3	膜生长机理的拉曼散射法研究	215
4.5.4	膜生长机理的光电流谱研究	217
4.5.5	铅氧化为 PbO 的半导体机理	219
4.6	铅在 PbO_2 电位区的腐蚀	220
4.6.1	铅在 PbO_2 电位区的电极体系组成分析	221
4.6.2	腐蚀层的生长	223
4.6.3	$\alpha\text{-PbO}_2$ 的生成机理	226
4.6.4	$\beta\text{-PbO}_2$ 的生成机理	233
4.6.5	铅在析氧电位下的腐蚀	235

第五章 铅基合金在硫酸溶液中的腐蚀

5.1	影响铅及其合金腐蚀的因素	241
5.1.1	阳极电位对腐蚀速率的影响	241
5.1.2	铅合金组成对腐蚀速率的影响	243
5.1.3	活性物质的存在对腐蚀速率的影响	245
5.1.4	活性物质的厚度对腐蚀速率的影响	247
5.1.5	极化条件对腐蚀速率的影响	248
5.1.6	硫酸溶液的浓度及温度对腐蚀速率 的影响	250

5.2 Pb-Sb 合金的腐蚀	251
5.2.1 Pb-Sb 合金的特性	251
5.2.2 Pb-Sb 合金的冶金学性质	258
5.2.3 不同锑含量对晶相结构及腐蚀的影响	254
5.2.4 锑对板栅合金腐蚀的化学作用	257
5.3 含不同添加剂的 Pb-Sb 合金的腐蚀	266
5.3.1 添加剂对高锑合金腐蚀的作用及影响	266
5.3.2 添加剂对低锑合金腐蚀的作用及影响	269
5.4 Pb-Ca 合金的腐蚀	273
5.4.1 Pb-Ca 合金的冶金学性质	273
5.4.2 Pb-Ca 合金的腐蚀	275
5.5 添加剂对 Pb-Ca 合金腐蚀的作用及影响	282
5.6 Pb-Sr 及 Pb-Ba 合金的腐蚀	285
5.7 Pb-Li 及 Pb-Na 合金的腐蚀	287
第六章 铅蓄电池正负电极充放电机理	
6.1 正电极充放电反应机理	292
6.1.1 放电过程	292
6.1.2 充电过程	296
6.2 PbO ₂ 的电结晶过程	303
6.2.1 晶核的形成	303
6.2.2 电极表面晶体的长大	306
6.3 负电极充放电反应机理	310
6.3.1 溶解沉积机理和固态反应机理	310
6.3.2 决定负电极反应时不同反应机理的因素	314
第七章 多孔电极理论及其在铅蓄电池中的应用	
7.1 化学电源中使用多孔电极的意义	319

• • •

7.2	多孔电极的性质	321
7.3	多孔电极的种类	322
7.4	多孔电极的参数	325
7.5	多孔电极的模型	329
7.6	多孔电极中的电流和电位分布	331
7.6.1	多孔电极的等效电路分析	331
7.6.2	多孔电极内的稳态电流分布	336
7.6.3	极化电阻 Z° 与电流有关时多孔电极内的电 流分布	342
7.6.4	多孔电极内的稳态电位分布	346
7.6.5	极化电阻 Z° 与电流有关时的多孔电极电位 分布	354
7.7	多孔电极理论在铅蓄电池中的应用	358
7.7.1	放电电流和放电时间对 PbO_2 电极放电性 能的影响	359
7.7.2	放电深度和时间对 PbO_2 电极放电性能 的影响	360
7.7.3	电流分布对 PbO_2 电极性能的影响	365
7.7.4	浓度分布对 PbO_2 放电性能的影响	367

第八章 板栅合金的组成及性质

8.1	板栅的作用原理	371
8.2	板栅材料对铅合金的要求	378
8.3	板栅合金的分类	375
8.4	普通型铅锑系列板栅合金的组成及其特性	377
8.4.1	Pb-Sb合金	377
8.4.2	Pb-Sb-As合金	388

8.4.3	Pb-Sb-As-Sn 合金	393
8.4.4	Pb-Sb-Ag 合金	396
8.4.5	Pb-Sb-Cu 合金	397
8.4.6	Pb-Sb-As-Cu 合金	399
8.5	免维护或少维护电池低锑系列板栅合金的组成	
	及其特性	399
8.5.1	低锑合金收缩裂隙的形成	399
8.5.2	低锑合金收缩裂隙的危害	400
8.5.3	低锑合金的成核剂及其作用机理	401
8.5.4	低锑合金的成核剂的含量控制	403
8.5.5	含铜、硒、硫等成核剂的 Pb-Sb-As-Sn 合金	404
8.5.6	含钴、锡的 Pb-Sb-Ag 合金	405
8.5.7	Pb-Sb-Cd 合金	406
8.5.8	Pb-Sb-As-Cd 合金	408
8.5.9	Pb-Sb-Ag-Cd (Te) 合金	408
8.6	免维护电池铅钙系列板栅合金的组成及性质	408
8.6.1	含无锑合金的免维护电池的特点	408
8.6.2	Pb-Ca 合金	414
8.6.3	Pb-Ca-Sn 合金	416
8.6.4	Pb-Ca-Sn-Ag 合金	417
8.6.5	Pb-Ca-Al-Sn 合金	417
8.6.6	Pb-Ca-Al-Sn-Bi 合金	418
8.6.7	Pb-Ca-Al-Sn-Cd 合金	419
8.6.8	Pb-Ca-Sn-Al-Na 合金	420
8.6.9	含碲和银的铅钙多元合金	420
8.7	免维护电池铅锑系列板栅合金的组成及性质	420

8.7.1 Pb-Sr 合金	420
8.7.2 Pb-Sr-Sn 合金	421
8.7.3 Pb-Sr-Al-Sn 合金	421
8.7.4 Pb-Sr-Al-Sn-Ag 合金	422
8.8 其它无铋合金	423
8.8.1 Pb-Ag-Co-Sn 合金	423
8.8.2 Pb-Li-Sn 合金	423
8.8.3 Pb-Te-Ag-As 合金	424
8.9 轻型板栅	424

第九章 板栅的构型及制造

9.1 板栅的设计原理	429
9.2 板栅的构型	434
9.2.1 垂直筋条板栅	434
9.2.2 斜筋条改进型板栅	435
9.2.3 辐射型板栅	436
9.2.4 半辐射型板栅	438
9.2.5 含塑料边框的辐射型板栅	439
9.2.6 拉网式板栅	440
9.3 常用板栅合金的配制	441
9.3.1 Pb-Sb 合金的配制	442
9.3.2 低铋多元合金的配制	444
9.3.3 Pb-Sb-As 合金的配制	445
9.3.4 Pb-Ca 合金的制备	445
9.3.5 常用多元合金的组成及性能比较	447
9.4 浇铸式板栅的制造	451
9.4.1 浇铸式板栅的制造方法	451

9.4.2 脱模剂的配方及使用	454
9.4.3 板栅浇铸的工艺过程	457
9.5 扩展式板栅的制造	461

第十章 铅粉制造

10.1 铅粉在蓄电池中的作用	170
10.2 氧化铅的结构及特性	471
10.3 铅的热氧化机理	475
10.4 铅的热氧化方法	477
10.4.1 形成 PbO 的热氧化方法	477
10.4.2 形成 Pb_3O_4 的热氧化方法	483
10.5 铅粉的工业制造	484
10.5.1 蓄电池工业上制造铅粉的方法	484
10.5.2 铅粉的球磨法制造	487
10.5.3 铅粉的气相氧化法制造	496
10.6 铅粉的相组成及其物理化学特性	499
10.6.1 铅粉的物相组成	499
10.6.2 铅粉的物理化学特性	500

第十一章 和膏与涂片(板)

11.1 和膏时的添加剂及其作用原理	510
11.1.1 负极膏的添加剂	510
11.1.2 正极膏的添加剂	521
11.2 铅膏的制备和原理	530
11.2.1 铅膏的制备概述	530

11.2.2	铅膏形成的机理	532
11.3	铅膏的制备过程	540
11.3.1	“软铅膏”(雪花膏型)的和膏工艺	540
11.3.2	“硬铅膏”(砂型膏)的和膏工艺	542
11.3.3	膏的密度和稠度	543
11.3.4	和膏中温度的影响	546
11.3.5	铅膏视密度的测定	547
11.3.6	和膏过程注意事项	548
11.3.7	和膏流程	549
11.3.8	介绍几种正负极和膏配方	550
11.4	涂片(板)、滚片、浸酸(淋酸)工艺	550
11.4.1	涂片前的准备工作	550
11.4.2	手工涂板(片)	552
11.4.3	机器涂板(片)	553
11.4.4	涂片注意事项	554

第十二章 极板的固化

12.1	极板的固化和干燥概述	556
12.2	极板固化中的化学物理变化	557
12.2.1	极板固化中的化学变化	557
12.2.2	极板固化中的物理变化	563
12.3	固化后膏的相组成对电池循环寿命的影响	568
12.4	极板的固化方法	568
12.5	固化方法对铅蓄电池极板性能的影响	572
12.5.1	固化方法的不同对电池电容量的影响	572
12.5.2	固化方法的不同对电池循环寿命的影响	576

第十三章 极板化成

13.1 负极板化成中的电化学过程	578
13.1.1 带状晶区中所发生的化学和电化学反应过程	578
13.1.2 第一化成阶段	581
13.1.3 第二化成阶段	583
13.2 负极活性物质的微观结构和铅结晶体的作用	587
13.3 正极板化成中的电化学过程	589
13.3.1 两个化成阶段	589
13.3.2 影响第一化成阶段 PbO_2 晶区扩展方向的因素	591
13.3.3 化成过程中的极板的孔隙度的变化	595
13.4 化成后的 PbO_2 结晶和形态	597
13.4.1 $\beta\text{-PbO}_2$ 和 $\alpha\text{-PbO}_2$ 的比例	597
13.4.2 化成后的 PbO_2 晶态	598
13.5 槽式化成	600
13.5.1 化成条件的选择	600
13.5.2 化成时槽电压和电极电位的变化	604
13.5.3 化成终期的判断	605
13.5.4 槽式极板的化成工艺	607
13.5.5 取片、干燥	608
13.5.6 槽式化成应注意的事项	614
13.5.7 熟极板外表质量检查	611
13.5.8 极板化成流程	612
13.6 电池化成	612
13.6.1 电池化的方法	612