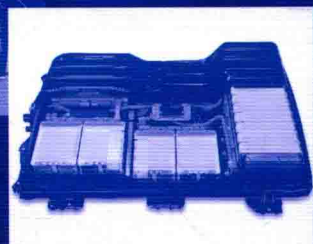


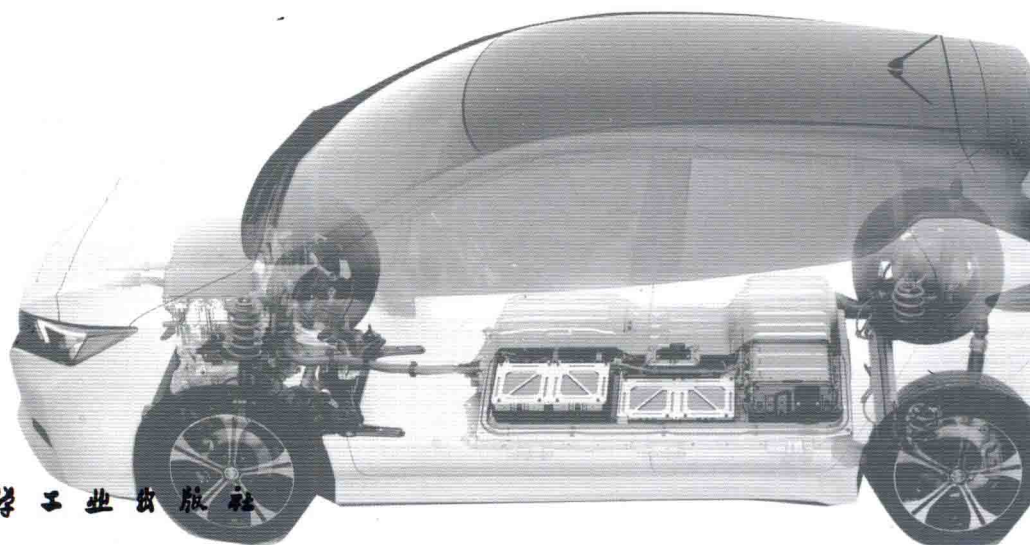
XUDIANCHI
SHIYONG
HE
WEIHU



蓄电池使用和维护

段万普 主编

郑路 李静 副主编



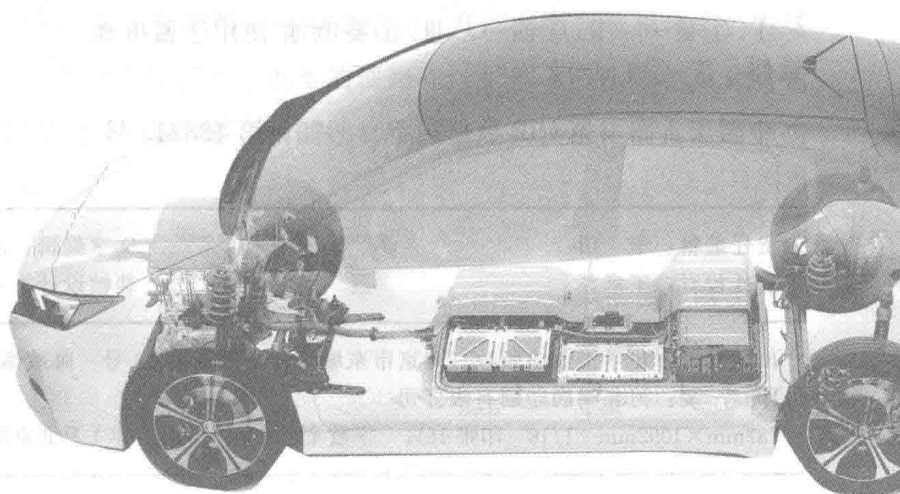
化学工业出版社

XUDIANCHI
SHIYONG
HE
WEIHU

蓄电池使用和维护

段万普 主编

郑路 李静 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书系统介绍了合理使用和有效维护蓄电池的知识，同时对铅酸蓄电池和锂离子电池使用中的维护工艺以及专用设备做了详细说明。实践证明，蓄电池的合理使用与维护，与现在流行的“免维护状态”相比，可以得到成倍延长蓄电池使用寿命的经济效益。

本书可供蓄电池设计、制造，新能源汽车动力电池使用和维护，以及相关控制电气设计者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

蓄电池使用和维护/段万普主编. —北京: 化学工业出版社, 2018.10

ISBN 978-7-122-32858-8

I. ①蓄… II. ①段… III. ①蓄电池-使用②蓄电池-维修 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 188213 号

责任编辑: 辛 田
责任校对: 王素芹

文字编辑: 冯国庆
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 河北鹏润印刷有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 16¼ 字数 432 千字 2019 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷



购书咨询: 010-64518888

售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

电池储能，应用于当今社会各个方面和各个角落，保障着国民经济的正常运转，与人们物质和文化生活息息相关。特别是 21 世纪以来，为减缓温室气体排放对大气温度升高的影响，各国纷纷利用太阳能和风能，大力发展电动汽车，人们越来越深刻地认识到，二次电池是这两大事业的关键装备，电池的利用规模不断扩大，新的电池品种层出不穷。其中铅酸蓄电池以其成熟、安全、廉价、容易再生等优势，仍保持着规模的领先；锂离子电池则因比能量和比功率高、循环寿命长等优良性能，大有后来居上之势。在这种大环境中，段万普主编的《蓄电池使用和维护》一书出版，十分重要，非常及时。

二次电池如同任何机电设备一样是必须维护的。有的电池号称“免维护”，实际上是指单体电池在一定使用条件下比过去需要频繁的维护而言的，但多个电池串并联使用时，情况就完全不同了。所以，“免维护”是相对的，需要维护是绝对的。这本书有助于在人们头脑中建立此观念，从而改变错误的电池组“免维护”使用习惯。当前电动汽车的电池组使用中就亟须建立维护制度和维护规范，改变浪费现象，减少事故的发生。

电池的蓄电及充放电是十分精细的电化学过程，串并联使用的电池组在外界的影响下，情况更为复杂，客观形势逼迫电池的使用者应该掌握电池合理使用与维护知识，还要求社会上成长一大批专业的、有实践经验的电池维护人员。此书的出版及时提供了有力的培养工具。

段万普团队积累了几十年的铅酸蓄电池使用与维护经验，书中进行了系统总结，特别是通信备用电源的维护有其独到之处，而且可以推广于电动汽车，并作为高校教材使用，为这项技术的传播提供了一个平台。书中还对锂离子电池的使用和维护作了较全面的介绍，虽然与铅酸蓄电池相比而言，材料显得“年轻”些，相信读者们在教学和实践一定会不断将其充实和丰满起来。

杨裕生 院士

于北京

前言

这是一本为蓄电池用户编写的实用读物，是在电池的生产厂家和用户之间搭建的技术衔接桥梁。这本书可作为蓄电池合理使用与维护的技术培训教材。

本书内容落脚点是直接应用和实际操作，书中内容，都是笔者所在的技术团队多年的集体劳动成果，大部分内容已经在相关杂志上陆续发表，这次汇编成章节，有了系统的概念。

在现代社会中，蓄电池作为储能部件，已在各行业的备用电源系统中普遍使用。几乎每个人、每个家庭、每个生产系统每天都使用着不同种类和规格的电池，合理使用蓄电池是当前需解决的重要问题。现在从事蓄电池维护的专业人员越来越多，在实际操作中，许多从事蓄电池维护的工作人员由于缺乏技术培训和技术资料，付出的劳动实质上是“负劳动”，且在认识上存在较多误区。

本书介绍了铅酸蓄电池和锂离子电池使用方面的知识。书中介绍的“蓄电池在线容量维护技术”是笔者在 40 多年的蓄电池维护工作实践中，逐步探索和总结出来的，其工艺合理，作业有效，实施简便，随时都可以在实际应用中验证。这项技术可广泛应用于通信、铁路、电力、UPS 电源及光伏发电等方面。实践证明，合理的维护能把蓄电池的使用价值充分发挥出来，大幅度延长在线服务时间。这些维护技术的维护效率和基本功能对现行铅酸蓄电池使用标准和规范的优化具有重要价值。

本书共 8 章，第 1、8 章由段万普撰写，第 2 章由方华撰写，第 3 章由李静撰写，第 4 章由黄小军撰写，第 5 章由任西会撰写，第 6 章由郑路撰写，第 7 章由孙建延撰写，全书由段万普统稿。

相关领域技术动态和资料，可在段万普的博客 duanwanpu.blog.163.com 中找到。

书中介绍的电动汽车工艺和设备内容，张玉国和陈栋分别承担了任务，并做出了实际的贡献。

在本书编写过程中，笔者还查阅并引用了一些国外资料和国内著述的内容，在此，对有关专家、学者、作者表示敬意。

由于笔者学识有限，书中的不足之处难免，对所有的建议、批评、斧正，笔者都表示感谢，对其中技术问题愿与同行和朋友们交流，电子邮件地址是 15969582562@139.com。

编者

目 录

第 1 章 铅酸蓄电池原理及基本概念 / 1

1.1 基本原理 / 1

- 1.1.1 充放电反应过程 / 1
- 1.1.2 标称电压 / 2
- 1.1.3 充放电反应的独立性 / 2
- 1.1.4 铅酸蓄电池的化学能存储方式 / 3
- 1.1.5 铅酸蓄电池的析气 / 3
- 1.1.6 铅酸蓄电池的电动势 / 4
- 1.1.7 开路电压和容量关系 / 4
- 1.1.8 单体电池都是并联存在的 / 5

1.2 基本概念 / 5

- 1.2.1 铅酸蓄电池放电下限标准 / 5
- 1.2.2 铅酸蓄电池的荷电状态 / 6
- 1.2.3 铅酸蓄电池中电极负荷分析 / 6
- 1.2.4 铅酸蓄电池中正极板的腐蚀 / 7
- 1.2.5 电池的内阻 / 7
- 1.2.6 电解液密度与容量的关系 / 8
- 1.2.7 电池的实际容量的控制因素 / 8
- 1.2.8 电解液的分层 / 9

1.3 常用须知 / 10

- 1.3.1 除硫化和容量复原技术 / 10
- 1.3.2 充放电反应的限制因素 / 11
- 1.3.3 电池非使用放电 / 12
- 1.3.4 电池水消耗 / 12
- 1.3.5 电池的容量衰减 / 13
- 1.3.6 电池的“反极” / 13
- 1.3.7 温度对电池性能的影响 / 14
- 1.3.8 干荷电电池的启用 / 15
- 1.3.9 充电的合理限度 / 15

1.4 辅助知识 / 16

- 1.4.1 合理使用添加剂 / 16
- 1.4.2 “免维护电池”的误区 / 16
- 1.4.3 蓄电池用酸及蓄电池用水的标准 / 17
- 1.4.4 蓄电池水质量控制及简易检验法 / 17
- 1.4.5 配酸作业 / 18
- 1.4.6 硫酸电解液对电池放电性能的

影响 / 20

1.4.7 超级蓄电池和铅碳电池 / 21

1.5 阀控电池的基本概念 / 22

1.5.1 铅酸蓄电池发展的四个阶段 / 22

1.5.2 阀控电池的优缺点 / 23

1.5.3 阀控电池使用中的几个问题 / 24

1.5.4 铅酸蓄电池循环寿命的加速试验 / 25

1.6 铅酸蓄电池的基本类别 / 27

1.6.1 启动型电池 / 28

1.6.2 储能型电池 / 28

1.6.3 动力型电池 / 28

1.6.4 专用结构电池的错误组合 / 28

本章小结 / 29

第 2 章 铅酸蓄电池的几种充电方式和组合性能 / 30

2.1 初充电 / 30

2.2 恒流充电 / 33

2.3 恒压充电 / 34

2.4 浮充电 / 35

2.5 快速充电 / 36

2.6 均衡充电 / 38

2.7 低压充电 / 38

2.8 补充电 / 40

2.9 电池容量串并联计算 / 40

2.10 电池容量的测定 / 41

本章小结 / 42

第 3 章 铅酸蓄电池通用保养及故障处理 / 43

3.1 电池并联使用故障多 / 43

3.2 电池组中各单格的均衡性要求 / 45

3.3 减少腐蚀的措施 / 47

3.4 蓄电池连接状态 / 48

3.5 减少自放电的措施 / 49

3.6 蓄电池的绝缘状态 / 52

3.7 电池硫化和除硫化技术 / 54

3.7.1 硫化产生的过程 / 54

3.7.2 化学除硫化方法 / 55

- 3.7.3 物理除硫化方法 / 56
- 3.8 电池防冻措施 / 58
 - 3.8.1 外部保温及加温 / 58
 - 3.8.2 采用涓流充电 / 58
 - 3.8.3 控制电解液密度 / 58
- 3.9 定期进行人为充放电是有害的 / 59
- 3.10 延长电池使用寿命的方法 / 59
- 3.11 汽车蓄电池的失效方式 / 63
- 本章小结 / 64

第4章 通信电池的管理 维护 / 65

- 4.1 通信电源蓄电池组的低成本运行措施 / 65
 - 4.1.1 通信基站蓄电池组的技术现状 / 65
 - 4.1.2 对蓄电池组决策的几点误区 / 65
 - 4.1.3 低成本运行的措施 / 66
 - 4.1.4 专业化容量维护设备 / 67
 - 4.1.5 对电池容量性掉站的逻辑分析 / 68
 - 4.1.6 通信电源蓄电池使用下限计算 / 69
 - 4.1.7 UPS 电源蓄电池损坏分析和对策 / 70
 - 4.1.8 通信车用阀控式铅酸蓄电池维护 / 71
 - 4.1.9 对阀控式铅酸蓄电池补水的水位要求 / 73
- 4.2 在微波通信站的使用 / 74
 - 4.2.1 供电方式 / 74
 - 4.2.2 常见故障原因分析 / 74
 - 4.2.3 处理方法 / 75
- 4.3 阀控式铅酸蓄电池爆炸分析 / 76
- 4.4 对电池提前失效原因的综合分析 / 77
 - 4.4.1 极板的不可逆硫酸盐化 / 78
 - 4.4.2 现行标准规范的不足 / 81
 - 4.4.3 电池的误报废 / 86
 - 4.4.4 电池的不合理安装 / 88
 - 4.4.5 电池的人为过放电 / 89
 - 4.4.6 电池原始质量低或结构不合理 / 90
- 4.5 阀控式铅酸蓄电池在线容量维护 / 91
 - 4.5.1 免维护的代价 / 91

- 4.5.2 建立备品制度 / 94
- 4.5.3 电池维护的三个阶段 / 97
- 4.5.4 维护工艺 / 101
- 4.5.5 两类维护工艺的比较 / 102
- 4.5.6 维护作业的频次和经济效益分析 / 102
- 4.5.7 对维护效果的确认方式 / 103
- 4.5.8 一体化基站蓄电池的选型与改造 / 105
- 4.5.9 对蓄电池的全面质量管理 / 107
- 4.5.10 基站蓄电池的合理安装 / 108
- 4.5.11 在通信基站蓄电池组的轮换充电方法 / 108
- 4.6 开关电源对蓄电池的影响 / 109
 - 4.6.1 现行开关电源充电方式的不合理之处 / 109
 - 4.6.2 开关电源的充电管理 / 109
 - 4.6.3 合理管理的效果 / 111
 - 4.6.4 开关电源蓄电池参数设置的基本方法 / 113
 - 4.6.5 频繁停电地区充电方法 / 115
 - 4.6.6 环境温度维护方法 / 116
 - 4.6.7 应用实例 / 117
- 4.7 蓄电池集团采购中的技术要求 / 118
 - 4.7.1 电池电解液的数量和密度 / 118
 - 4.7.2 电池极板的数量 / 118
 - 4.7.3 电池的连接方式 / 118
 - 4.7.4 蓄电池的组合方式和构架高度 / 119
 - 4.7.5 电池的极柱防护 / 120
- 4.8 蓄电池维护的技术层次和效益 / 120
 - 4.8.1 “免维护”层次 / 120
 - 4.8.2 采用除硫化进行容量复原层次 / 121
 - 4.8.3 在线容量维护层次 / 122
 - 4.8.4 维护的最高层次 TQC / 122
 - 4.8.5 维护效益分析 / 123
 - 4.8.6 避免电池误报废的扼要说明 / 123
- 4.9 对相关标准和现行的修正建议 / 125
 - 4.9.1 美国 IEEE 1188 标准的不足和失误 / 125
 - 4.9.2 对一些现行做法的修正建议 / 126
- 4.10 提高管理者的认识是第一步 / 127

- 4. 10. 1 不合理并联 / 127
- 4. 10. 2 补加水 / 127
- 4. 10. 3 有效的检测工艺 / 128
- 本章小结 / 128

第 5 章 锂离子电池的原理、结构和使用 / 129

- 5. 1 锂离子电池简介 / 129
- 5. 2 锂离子电池工作原理 / 131
- 5. 3 锂离子电池的优缺点 / 133
 - 5. 3. 1 优点 / 133
 - 5. 3. 2 缺点 / 134
- 5. 4 锂离子电池失效机理 / 134
 - 5. 4. 1 正常失效 / 134
 - 5. 4. 2 过放电失效 / 134
 - 5. 4. 3 过充电失效 / 135
 - 5. 4. 4 高温失效 / 135
 - 5. 4. 5 备用失效 / 138
- 5. 5 锂离子电池内部材料 / 138
 - 5. 5. 1 正负极材料 / 138
 - 5. 5. 2 隔膜 / 139
- 5. 6 锂离子电池两种结构 / 140
 - 5. 6. 1 软包结构 / 140
 - 5. 6. 2 圆柱结构 / 141
- 5. 7 锂离子电池组保护电路 / 141
- 5. 8 锂离子电池的安全使用 / 142
 - 5. 8. 1 影响安全的机理 / 142
 - 5. 8. 2 提高安全性的措施 / 142
 - 5. 8. 3 个人锂离子电池的安全使用 / 143
- 5. 9 用锂离子电池替换铅酸蓄电池和镍镉电池的技术问题 / 144
- 5. 10 锂离子电池的充放电特点 / 144
- 5. 11 锂离子电池空载电压技术含义 / 146
- 5. 12 锂离子电池组合中的点焊质量 / 149
- 5. 13 螺纹连接的圆柱锂离子电池 / 150
- 5. 14 卡座连接的圆柱锂离子电池 / 151
- 本章小结 / 152

第 6 章 电动汽车蓄电池合理使用与维护 / 153

- 6. 1 电动汽车电池的选型 / 153
 - 6. 1. 1 铅酸蓄电池 / 153
 - 6. 1. 2 超级蓄电池的结构及原理 / 154
 - 6. 1. 3 锂离子电池 / 156

- 6. 1. 4 锂离子电池和铅酸蓄电池的互换 / 157
- 6. 2 蓄电池的成组效应 / 158
 - 6. 2. 1 单体电池和电池组的概念 / 158
 - 6. 2. 2 网络组合的认识过程和电池构架 / 161
- 6. 3 网络组合结构配套的 BMS / 167
 - 6. 3. 1 基本说明 / 167
 - 6. 3. 2 电流电压采集技术要求 / 168
 - 6. 3. 3 仪表及整车控制器的配套开发 / 169
 - 6. 3. 4 司机违章使用电池的记录 / 170
 - 6. 3. 5 数据存储和通信 / 170
 - 6. 3. 6 单串组合的 BMS / 170
 - 6. 3. 7 对能量转移功能的分析 / 170
 - 6. 3. 8 网络组合的效能和实施 / 171
- 6. 4 锂离子电池组维护的必要性和意义 / 172
 - 6. 4. 1 人工维护的必要性 / 172
 - 6. 4. 2 均衡性维护设备 / 173
- 6. 5 电动汽车锂离子电池维护的基本工艺 / 175
- 6. 6 电动汽车的 12V 电池 / 177
 - 6. 6. 1 采用 26650 型锰锂电池 / 177
 - 6. 6. 2 采用 26650 型磷酸铁锂电池 / 177
 - 6. 6. 3 独立 12V 电池充电电压调整 / 178
- 6. 7 电动汽车的车载充电机充电 / 178
- 6. 8 充电桩充电和快速充电概念 / 179
- 6. 9 换电站充电 / 181
- 6. 10 蓄电池组的热管理和浸水实验 / 182
 - 6. 10. 1 蓄电池组的热管理 / 182
 - 6. 10. 2 浸水实验 / 182
- 6. 11 电池组的熔断保险 / 183
- 6. 12 无轨电车供电方式 / 183
 - 6. 12. 1 经济分析 / 184
 - 6. 12. 2 基础技术 / 184
 - 6. 12. 3 实施实例 / 184
- 6. 13 电动汽车商业化运行 / 185
 - 6. 13. 1 与燃油汽车比成本是电动汽车的关口 / 185
 - 6. 13. 2 汽车电池的梯级使用和转行使用 / 185
 - 6. 13. 3 电动汽车商业化之路 / 186
 - 6. 13. 4 换电车的选用 / 188

6.13.5 电动汽车采购须知 / 190

6.13.6 电动汽车蓄电池使用成本
分析 / 191

本章小结 / 194

第7章 蓄电池在车辆上的 应用 / 195

7.1 启动电池的使用 / 195

7.1.1 工作状态分析 / 195

7.1.2 汽车和几种铁路机车启动电池的
启动过程分析 / 197

7.1.3 摩托车电池的电解液调节 / 203

7.1.4 启动电池的损坏原因 / 203

7.1.5 汽车电池的集中维护效益
分析 / 205

7.2 电动自行车电池的使用 / 206

7.2.1 电池的选购与更换 / 206

7.2.2 电池的使用、保养和维修 / 206

7.2.3 电动自行车电池配组技术 / 207

7.3 生产用蓄电池车用电池使用 / 208

7.3.1 牵引蓄电池的工作特点和
结构 / 208

7.3.2 蓄电池叉车和平板车蓄电池组的
绝缘分析 / 209

7.3.3 蓄电池车D型电池的替代 / 212

7.3.4 矿山机车蓄电池维护工艺 / 213

7.3.5 延长矿山机车蓄电池寿命的几项
措施 / 214

7.3.6 电动车辆蓄电池循环耐久试验
/ 216

7.3.7 蓄电池组电压抽头问题 / 217

7.3.8 叉车蓄电池维护实例 / 217

7.4 电动游览车蓄电池使用条件 / 218

7.4.1 电池启用充电 / 218

7.4.2 存在问题 / 219

7.4.3 电动游览车蓄电池工作
分析 / 219

7.4.4 日常维护作业 / 220

7.4.5 管理运行方式 / 221

7.4.6 维护管理实例 / 222

本章小结 / 223

第8章 蓄电池和蓄电池组可靠性 检测 / 224

8.1 术语说明 / 224

8.2 连接状态的检测 / 225

8.2.1 检测原理 / 225

8.2.2 对同性极柱的测量 / 225

8.2.3 对异性极柱的测量 / 226

8.3 漏电电流的检测 / 227

8.3.1 测漏电电流 / 227

8.3.2 查找电池组接地点 / 227

8.3.3 漏电电流表的校对 / 228

8.4 蓄电池对地绝缘的分析和检测 / 228

8.5 蓄电池保有容量的检测 / 229

8.5.1 检测原理 / 229

8.5.2 保有容量检测仪的使用
方法 / 233

8.5.3 三种检测方法的使用对比 / 236

8.5.4 对大容量电池的检测 / 239

8.6 连体电池检测仪 / 239

8.6.1 检测原理 / 239

8.6.2 检测方法 / 240

8.6.3 启动功率NP检测数据的
用途 / 241

8.6.4 连体电池检测仪的使用
方法 / 242

8.6.5 使用注意事项 / 243

8.6.6 检测仪的校对 / 243

8.7 蓄电池内阻的概念及测量 / 243

8.7.1 蓄电池内阻的构成 / 243

8.7.2 蓄电池动态内阻的测量
方法 / 244

8.7.3 不能用静态内阻的数值表达蓄电
池保有容量 / 245

8.7.4 电导仪鉴定条件与使用条件的
区别 / 246

8.7.5 电导仪的使用标准 / 247

本章小结 / 248

附录 / 249

铅酸蓄电池原理及基本概念

本章介绍

蓄电池属于电化学专业，由于专业知识综合性强，所以技术扩散较困难。电池的用户需要掌握那些必要的知识，才能给电池提供合理的使用条件。本章根据这方面的实际情况，介绍了一些相关的物理、化学知识。这些基础知识，为理解蓄电池维护工艺提供了一些基础。

1.1 基本原理

1.1.1 充放电反应过程

在我们用电时，蓄电池能将化学能转换为电能放出，随后我们给蓄电池充电时，它又能将电能转化成化学能储存起来。这种能量转换的可逆性可以进行很多次，所以我们把铅酸蓄电池叫作二次电池。

当我们分解一个铅酸蓄电池时，可以看到它们都是由正极、负极、隔板、电解质和外壳组成的，而其中最主要的是正极、负极、电解质这三部分。

铅酸蓄电池的负极是由纯铅（Pb）粉末组成的，在电池充足电时它是海绵状态，呈银灰色，接触氧气后，会很快转为青灰色。它的正极在充足电时是红褐色的，它的化学成分是二氧化铅（ PbO_2 ），极板的表面是不规则的多孔电极，其表面的电子显微镜照片如图 1-1。电解液是硫酸（ H_2SO_4 ）水溶液。

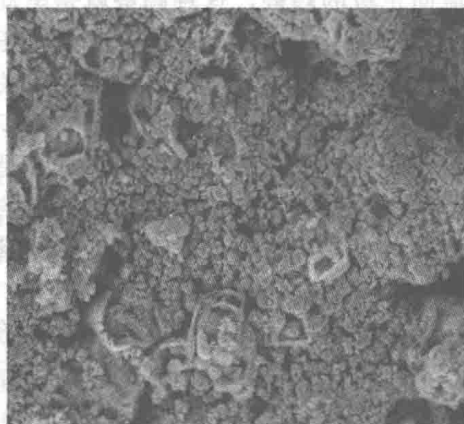


图 1-1 极板表面的电子显微镜照片

充放电时，在正负极板上都会发生化学反应，因为这种化学反应伴随着电流的作用过程，所以我们把这种反应叫作电化学反应。

在充放电循环中，铅酸蓄电池充放电过程如图 1-2 所示。

用化学反应方程式表示：



其对应的极板状态是：

正极二氧化铅 + 硫酸 + 负极铅 $\rightleftharpoons$ 正极硫酸铅 + 水 + 负极硫酸铅

现在市面上有许多型式的铅酸蓄电池，如硅胶电池、硅能电池、铅布电池、铅塑电池、铅碳电池、水电池等，它们都是铅酸蓄电池。凡是铅酸蓄电池，其电化学反应都遵循上述的方程式。其基本特征是空载电压为 2~2.2V。

元素周期表中的不同金属，由于电极电位不同，都可以构成电池，但具有工业价值的只有几种组合。铅酸蓄电池是唯一一个用一种元素制作的电池，其他电池都需要两种金属，它们

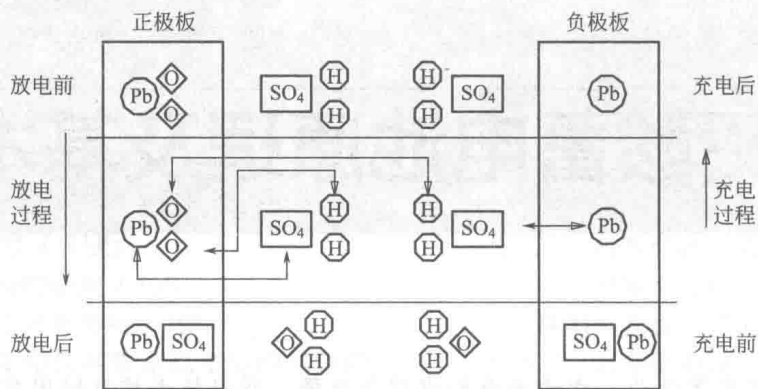


图 1-2 铅酸蓄电池充放电过程

← 放电反应时，离子运动方向； ← 充电反应时，离子运动方向

的空载电压分别是：锌锰电池 1.5V，镍氢电池 1.2V，锂离子电池 3.6V。

把示意图、方程式和使用中的一些问题结合起来，对铅酸蓄电池会有以下的概念认识。

1.1.2 标称电压

充足电的正极板是 PbO_2 ，负极板是 Pb ，中间是 H_2SO_4 溶液。由于两种不同的物质在电解液中表现出得失电子的能力不同，于是电子就有从一种物质转移到另一种物质上的趋势。在铅酸蓄电池中负极易失去电子，正极易得到电子，所以电子就有从负极经电子导电材料流向正极的趋势，这种趋势就是电动势，其计量单位为伏（V）。

电动势可粗略地理解为开路端电压。这个电压数值的大小只与物质的某些物理性质和化学性质有关，而与物质的数量多少无关，与物质的几何形状无关，与物质团粒的微观结构无关，与工作环境的温度无关。所以，只要是铅酸蓄电池，无论形体尺寸大小，外观形状方圆，四季春、夏、秋、冬，端电压都是 2V 左右。

在工业中应用的铅酸蓄电池，有的如同人一样高大；在仪表中使用的电池，有的如同纽扣一样大小，只要电解液未冻结，测量其端电压都是 2V 左右，其反应原理都一样，差别只表现在容量多少、体积大小上。

电池的电压，无论在充电态还是在放电态，都是在不断变化的。为了有一个统一的说法，就有了“标称电压”这个概念。标称电压的数值通常是按工作一般电压来表述的，铅酸蓄电池是 2V，三元锂离子电池是 3.6V，磷酸铁锂电池是 3V，镍氢电池是 1V。

标称电压和空载电压及负载电压是 3 个完全不同的概念。当我们准确表述电池的电压时，要说明是哪一类电压。

1.1.3 充放电反应的独立性

从反应方程式可知，在放电反应时，电池的正负极板必须同时参加电化学反应，当外电路有 2 个电子流过时，必然有一个 Pb 分子和一个 PbO_2 分子参加反应，同时变成 PbSO_4 ，这时电池向外输出电能。在充电时，由于反应所需能量是从外部充电回路中提供的，所以正负极的充电反应不一定是同步进行的。在图 1-2 中可见，正极板充电时 SO_4^{2-} 和 O^{2-} 两种离子的反应及位移与负极的 SO_4^{2-} 的反应及位移并没有必然的联系。只要外电路有充电电流流过，正负极的充电反应就分别在进行。在充电初期，正负极板上的 PbSO_4 转化成 PbO_2 和 Pb 是按比例进行的，粗略地说，这种按比例进行的反应一直持续到损坏程度较大的极板反应完毕为止。以后的持续充电就只是在另一个单极上进行。显然，前阶段充电效率较高，在

这个阶段里，电池出气量小，温升高。后阶段充电效率逐渐降低，有一部分电能消耗在水的分解上，电池表现出气量增多，温度升高。

报废的电池，正负极板等程度损坏者极少，都是正极板或负极板单极损坏，结果导致“充不进电”“充电后无电”而报废。

1.1.4 铅酸蓄电池的化学能存储方式

从图 1-2 可见，充足电的正极板上并没有带正电，而是处于活化的 PbO_2 状态；充足电的负极板上也不带负电，而是处于活化的 Pb 状态。如果认为充过电的电池的正负极板分别带有正负电，那么在导电性能良好的硫酸电解液中，电能不就立刻全放完了吗？这种误解是由于把化学电源的蓄电池理解为物理电源的电容器造成的。蓄电池的原理完全不同于电容器：前者是把电能转化成化学能储存起来，后者是把电能变成电场能储存起来。两者在电路中的外特性是截然不同的，如图 1-3 所示。

从图 1-3 中可见，一般电容器充电在“秒”的数量级上，端电压可上升到几百伏；放电时，也是在“秒”的数量级上，端电压降到零。而铅酸蓄电池的端电压经数小时充电，电压从图 1-3

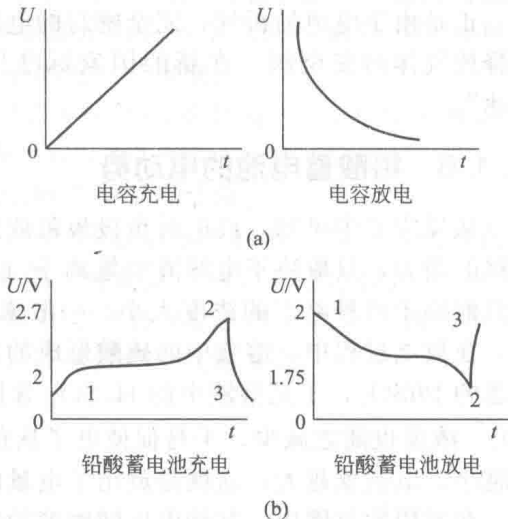


图 1-3 铅酸蓄电池和电容的比较

(b) 中的“1”处上升到“2”处，也只能保持在略高于 2V，充电过程中至多也只能达到 2.7V；放电过程相反，经数小时放电，其端电压才降到 1.5V，停止放电后又很快上升到 2V 左右。

铅酸蓄电池端电压的这种“记忆”特性，常被用来做滤波和稳压元件使用。电话通信电源中若把电池取掉，直接用充电机给电话设备供电，因电流中杂波干扰，使耳机中噪声十分强烈，无法正常通话，把电池并入供电回路，噪声立即就消失了。

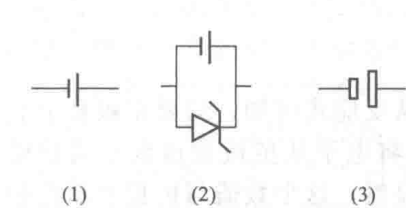


图 1-4 对电池符号的理解

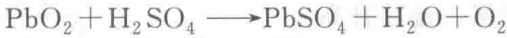
电池在充放电的过程中，实质是电能和化学能的转换，这种转换，是需要许多条件的。例如温度、电解液合适的浓度，极板有效表面积，连接状态等，这些条件一旦不具备，电池就表现出“失效”，当条件恢复后，电池的性能随之恢复。因此当电池不能正常工作时，要首先确认转换条件是否具备，否则，就会发生误报废。

从电学的角度，应把图 1-4 中表示的蓄电池符号 (1) 理解为 (2)，电池在电路中，有一个稳压管的作用。从电化学角度，应把符号 (1) 理解为 (3)，电池的两个电极有类似体积的容量概念。

1.1.5 铅酸蓄电池的析气

从反应方程式可知，蓄电池在充电和放电过程中，只有固体和液体两种状态，并没有气体产生。充电方程式表达的反应只是有效反应，使用中的电池，充电时总有气体产生，这是由于充电电压上升到水的分解电压时在正极上析出 O_2 ，同时在负极上析出 H_2 ， H_2 的析出，其体积是 O_2 的 2 倍。因此，气体挤胀活性物质造成的负极脱落比正极严重得多。在放电的过程中，本不应有气体析出，但实际上我们常可看到有气析出，这是由于自放电反应生

成的气体。通常自放电造成气体析出有以下两种。



以上反应若电解液中无杂质，反应极其缓慢。在杂质的催化作用下，上述反应速率会千万倍地剧增。如看到某电池出气量明显偏多，这个电池的自放电一定很大，全部更换电解液会使溶液中的杂质减少一些，但是单纯用换液的方法去除尽杂质是办不到的。

正是由于电池的析气，完全密封的电池是没有的。市场上流行的“密封”电池，都有一个释放气体的安全阀。在新的国家标准里，已取消“密封电池”的名词，替代为“阀控电池”。

1.1.6 铅酸蓄电池的电动势

从反应式中可知，放电时负极板每放出 2 个电子，同时正极板得到 2 个电子，这种电子转移的动力，只取决于电解液中氢离子 (H^+) 和硫酸根离子 (SO_4^{2-})。而动力值的大小，也只取决于两种离子的浓度大小。一般来说，溶液中硫酸含量越多，两种离子的浓度也越大。在放电过程中，溶液中的硫酸形成的离子不断地同正负极发生反应， SO_4^{2-} 反应后形成固态的 PbSO_4 ，于是溶液中的 H_2SO_4 含量越来越少，表现为密度越来越小。密度的减少使 SO_4^{2-} 浓度也随之减少，于是促使电子从负极转移到正极的动力也就减小了。并且电解液密度越小，电阻就越大，这就是放出了电量的电池端电压降低的原因。

在常用的范围内，其端电压随密度的变化规律是：

$$U = 0.85 + d$$

式中 U ——蓄电池的开路电压，V；

d ——电解液的密度， g/cm^3 ；

0.85——常数。

从以上分析可知，如果要获得高的空载电压，只要把密度调高就可达到。如果电池没有充电，把高密度的硫酸注入电池，也就直接得到高的空载电压。有的工作者就是这样“修理”电池的，在市售的蓄电池补充液中，常含有硫酸。补充这样的电解液，无疑加速了电池的损坏。

1.1.7 开路电压和容量关系

电池的开路端电压不能表达容量数，只表示成流因素。从反应式可知，只要正极板上有 PbO_2 ，负极板上有 Pb ，电解液中有 H_2SO_4 ，这个电池就有将电子从负极柱送到正极柱的电位差，通常称为电动势，也可粗略地认为是开路端电压。显然，这个数值与极板上活性物质的数量无关，与正负极活性物质是否按正确比例搭配无关，与极板的活化状态无关。这个电压值的大小，只取决于电解液的密度。因此我们不能用测电池端电压的方法去判断电池容量大小，充入电量多少，放电能力强弱，使用是否正常。

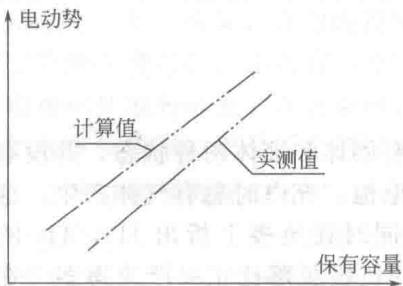


图 1-5 蓄电池开路电压与容量的关系

当铅酸蓄电池的原始状态（型号、电解液密度）确定之后，开路端电压同容量就有确定的关系，在理论上详细论证了电池的荷电状态和端电压之间的关系，并在实验条件下得出了有参考价值的结论。

如果以蓄电池的荷电状态 S 为自变量来描述电动势的变化，则很接近一条直线，见图 1-5。直线的斜率约为：荷电状态每降低 0.1C（容量 10%），电动势下

降 0.16V, 不论计算值和实验值都是这样。造成这一现象的主要原因是蓄电池固有的电解液的不均匀性, 测量电解液时只能抽取上部的电解液, 这部分的密度是最小的。

1.1.8 单体电池都是并联存在的

从反应式可以看出, 正极 1 个 PbO_2 分子、电解液中 2 个 H_2SO_4 分子和负极 1 个 Pb 分子就可以构成 1 个电池, 这个电池从原理上是可以存在的, 但实际上做不出来, 也没有工业价值。实际电池产品中, 电池的正极、负极和电解液都是由克到千克的数量众多的材料组成, 也就是说, 一个电池的内部实际是由众多的微小电池并联构成的。

1 个电子的电量是 $e = 1.60217733 \times 10^{-19} \text{C}$, $1\text{A} \cdot \text{h}$ 的电量是 $Q = 1\text{A} \times 1\text{h} = 1\text{C/s} \times 3600\text{s} = 3600\text{C}$ 。 $1\text{A} \cdot \text{h}$ 的电量需要 M 个电子数: $M = Q/e = 4.4505 \times 10^{15}$ 。

了解这些基本数据, 就可以理解所使用的电池的电化学微观结构。

实际使用中一个单节电池的损坏, 往往是由一个内部微小电池损坏引发的。在电路图上, 1 个电池的符号, 实际是由无数个微小电池并联的。理解这一点, 在电池损坏分析中很重要。在并联条件下, 其中 1 个电池失效, 就会导致并联电池全部失效。通常电池的损坏, 基本都是其中微小的局部发生的微短路, 时间一长, 就导致整个电池失效。

1.2 基本概念

1.2.1 铅酸蓄电池放电下限标准

放过电的电池正负极板上均为 PbSO_4 , 由于同种物质在硫酸电解液中都只能表现出相同的电位, 其相互之间不存在电子转移的动力, 所以放过电的电池电压下降。如果电池的极板像图 1-2 绘出的那样, 正极上只有一个 PbO_2 分子, 负极上只有一个 Pb 分子, 电解液中只有 2 个 H_2SO_4 分子。

当负极板上有两个电子转移到正极以后, 这个电池的端电压无疑要降到零。但是, 实际使用的铅酸蓄电池, 正负极板上的活性物质都有很大的富裕量, 铅的利用率只有 50% 左右, 所以, 放过电的正极板, 其上仍有相当数量的 PbO_2 , 负极上同样也有相当量的 Pb , 并不像示意图 1-2 上画的那样只有 PbSO_4 , 当然这两种物质仍有电子转移的放电趋势。因此, 电池放完其规定的容量时, 其端电压略有下降, 并不是下降到零。

在日常工作中, 铅酸蓄电池不是用万用表测量有电压就允许一直放电, 若超过电池使用说明书规定的限度, 再充电会变得困难, 而且由于放电深度过大, 极板上的活物质容易脱落, 这对电池寿命是十分有害的。如果没有专用放电装置, 只是简单地用灯泡或电阻放电, 对放电电流不做调整, 对电池端电压也不监测, 工作者甚至不知道电池有效电下限的技术要求, 放电到何种程度就应停止, 只是看到放电灯泡不亮了, 才停止放电。这样的放电作业使活性物恢复困难, 有害无益。放电设备的基本结构如图 1-6 所示。

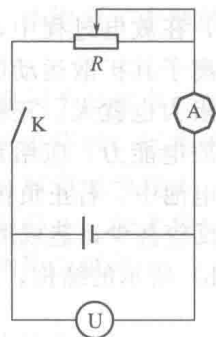


图 1-6 放电设备的基本结构

国际标准规定: 汽车电池以 20h 率恒流放电, 如 $100\text{A} \cdot \text{h}$ 的电池用 $100/20 = 5(\text{A})$ 放电, 12V 的电池当端电压降到 10.5V 时, 放电停止。检测汽车启动电池通常为了压缩工作时间, 常用 10h 率或 5h 率放电, 两者的换算比例为 $0.93C_{20} = C_{10}$, $0.9C_{10} = C_5$ 。

1.2.2 铅酸蓄电池的荷电状态

从方程式中可看出：充电后电解液中硫酸含量增多，密度就升高；放过电的电解液中，由于部分硫酸以固态形式形成化合物 PbSO_4 转存于极板之中，电解液中的硫酸减少。这种减少在数量上有着严格的定量关系：外电路中每流过 2 个电子，必然要消耗 2 个分子的硫酸。这就提供了一个可能性，在放电过程中，利用测定硫酸电解液密度的下降值来判断电池放出电量的多少；反之，在充电过程中，测定电解液密度上升的多少也可判断电池已充入有效电量的多少。

在许多情况下，工艺都规定用测定电解液密度的方法来判断电池的荷电状态，其理论依据即是上述。

在大容量的固定电池中，通常都装有一个密度计，是将不同密度的塑料小球依密度大小分别装在小仓格中，随着充放电程度不同，使电解液密度变化时，相应的塑料小球就有上下沉浮的位移。根据板面上的数值就可十分方便地得知电解液的密度，由密度也就判断出了电池的荷电状态。

在有的电池侧边，装有红、黄、绿三个不同密度的彩色小球，其沉浮分别表示“应充电”“还可使用”“充足电”三种荷电状态。

普通吸筒式浮标密度计，也可起同样作用。显然，上述的测量判断，都必须在电池中原始电液密度值已知、电池中含酸总量不变、电解液密度上下均匀、极板无断裂脱粉的前提下才是正确的。这些条件，电池从开始使用以后，就不存在了，各种参数与原始的偏差越来越大，所以这种检测方法的精度也就越来越低。采用这种检测方法获得技术数据时，要注意这种影响。

1.2.3 铅酸蓄电池中电极负荷分析

从图 1-2 中可看出，正极板上进出的离子数要比负极板多，离子的进出都需要电化学能量的动力，所以充放电时正极板发生的离子反应比负极板剧烈。充放电时，正极板与溶液的界面上有三条反应线，每条反应线都表示有相应的化学反应在进行，而负极板表面上只有一条反应线。在放电时，溶液中的 SO_4^{2-} 分别进入正负极板。在负极板上同 Pb 结合生成 PbSO_4 ；但在正极板上，同时还要发生 4 个 H^+ 进入正极板同 2 个 O 反应生成 2 个 H_2O ，再回到溶液中。这样，同负极板相比在正极板上就多发生 4 个 H^+ 的进出和 2 个 O 的外出。也就是说，在放电过程中，正极板上离子参加电化学反应的数目比负极板多。在溶液中，相同类型的离子其扩散运动的阻力和运动的速度是相同的，所以由于正极板反应的离子多，离子运动时阻力也就大。正极板的实际反应速率就控制着整个电池的电量放出的速率。为了提高电池的放电能力，应给正极板提供较好的离子扩散条件。

在电池中，若正负极板群采用图 1-7(a) 所示的结构，侧面的正极只有内侧面参加反应，外侧面反应甚少，造成离子运动“拥挤”，电池内阻增大，正极活性物质利用率降低。若采用图 1-7(b) 所示的结构，正极两侧面均参加反应，离子运动的通道增大，阻力减少，利于反应进行。加之正极板充放电时极板变形比负极大，置于两负板之间可使正极变形对称均匀，极板不易弯曲。

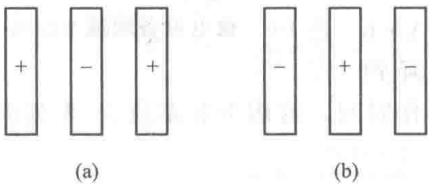


图 1-7 蓄电池极板群结构

因此，在铅酸蓄电池中多采用负极包围正极的结构，在板式电极结构里，最外的两片通常总是负极，在圆柱形结构中，正极总居中位。电池中带有凹格的隔板，凹面总面向正极，以适应正极板需酸量较大的要求。

有些场合中,要求控制电池中氧的析出最少,这时就将电池极板群做成“正包负”的结构。这种电池常用在与精密电器配装的密封式电池中。

1.2.4 铅酸蓄电池中正极板的腐蚀

从图 1-2 上可见,正极板在充电反应时, Pb 与 O 有结合和分离的过程。放电时, O 从结合态首先分离,同时再与 H^+ 结合生成 H_2O ; 在充电时,水中的 O 又从外电路获得能量,同 H^+ 脱离,重新与 Pb 结合,生成 PbO_2 ,这是氧化的过程。这种反应在负极上是不存在的,负极上只有 Pb 与 SO_4^{2-} 的离合。可见在充电过程中,正极上的 Pb 有被重新氧化的过程。在实际电池结构中,充电电流是通过极板上活性物质中间的板栅进入活性物质的,板栅也同电解液接触。在充电的状态下,当 Pb 氧化时,正极板栅也不可避免地被局部氧化。每充一次电,板栅被氧化一次。若活性物质在数量上已反应完毕,这时的充电电流产生的氧化反应全部就用来分解水和氧化腐蚀正极板栅。从电化学反应原理可知,即使在不充电的条件下,正极板也在不停地被腐蚀着,只是速率较低。在充电时,腐蚀加快。在过充电时,正极板栅受氧化并通过合金的晶格使板栅内部受到腐蚀,同时产生变形,使板栅尺寸线性增大,甚至断裂,这是蓄电池损坏的重要原因。另外当电解液中有腐蚀性杂质(如有机酸等)时,正极板栅的腐蚀显著加快。将报废的电池分解,可看到正极板栅都有着程度不同的腐蚀。由于过充电造成的氧化腐蚀在负极上是不存在的,所以负极板栅常没有明显的腐蚀。

显然,对正极板栅采取保护性措施,添加一些缓蚀剂,减少过充电,是提高电池使用寿命的措施。

1.2.5 电池的内阻

从反应方程式可知,在充足电的状态下,电解液中有 2 个硫酸分子;在放完电时,2 个硫酸分子就变成了 2 个水分子。硫酸是电的良导体,而水是不导电的,日常的水具有导电性能是由于水中含有杂质,用于半导体工业的高度净化的水的电阻率最高可达 $17M\Omega$ 。在电池中,加入的硫酸都是过量的,所以放完电后,电池中的电解液仍是硫酸水溶液,只不过硫酸含量减少了一些而已,这时电解液的电阻增大。这种由小变大的过程是连续渐变的,在充电的过程中,上述过程反之。

在正负极板上,充足电时无论是 Pb,还是 PbO_2 ,其电阻率都很小,都为 $10^{-4} \sim 10^{-3} \Omega/cm$ 。放完电的极板,活性物质变成了 $PbSO_4$,其电阻率很大,约为 $10^{10} \Omega/cm$,这个因素同电解液阻值变化结合起来,再加上如隔板这类的构件电阻,就构成了电池的静态内阻。所谓静态内阻,是指在不充放电的条件下,测得的蓄电池内阻。

电池还有动态内阻,这个阻值是随放电电流的大小而变化的。这是因为在放电反应中,电解液是不均匀的。靠近极板表面的电解液因同极板上活性物质反应而密度降低,远离极板的电解液中的硫酸扩散到极板表面尚要一段时间,这就造成电解液浓差梯度。放电电流越大,浓差梯度越大,极板表面的硫酸浓度越低,电池的端电压也就下降越多。放电停止,浓差极化迅速消失,端电压随之迅速上升到稳定值。因此放电电流越大,电池的动态内阻也就越大。

由以上分析可知:

电池的内阻=动态内阻+静态内阻(电解液电阻+极板电阻+构件电阻)

因此在说明某电池的内阻时,一定要说明其放电条件。

内阻的测量方法见图 1-8。

测量电池内阻的公式如下。

$$r = \frac{U_1 - U_2}{I}$$

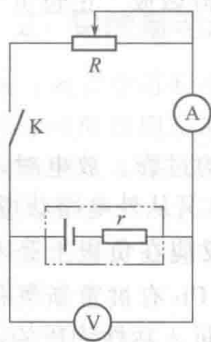


图 1-8 内阻的测量方法
V—电压表；A—电流表；
K—开关；R—可调电阻；
r—电池内阻

式中 U_1 ——电池的空载电压；
 U_2 ——以 I 放电时，电池端电压；
 I ——放电电流；
 r ——电池的内阻。

内阻的物理意义是：当以电流 I 放电时，电池内阻 r 消耗了 U_1-U_2 这个电压值。在汽车使用车上的录音机、电视机，用电电流都很小，只有 1A 左右。电池的内阻也就小，不影响这类电器的使用。而启动发动机时，电流峰值达 200A 左右，这时电池的内阻一瞬间就增大几百倍。有时启动不了车，俗称“电不足”。经充电作业，电池的荷电量很高了，也就降低了内阻，车也就能启动了。

有的大型动力设备上，启动电路示意如图 1-9 所示，是用电池供大功率启动接触器吸合线圈用电，当 K 闭合时线圈通电吸合，启动触头接通，电池以大电流向启动电动机放电。这时若电池内阻过大，电池端电压迅速下降，以致使接触器吸合力不够，造成接触器断开，大电流放电中断。随着大电流放电中断，由于端电压又上升，线圈又吸合。这种动作往复不停，俗称“打呱哒板”。这种情况，就是电池动态内阻过大的原因造成的。

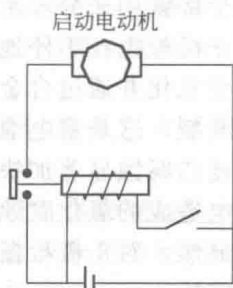


图 1-9 启动电路示意

蓄电池的内阻，是放电电流的函数，它的具体数值，与放电电流直接相关。如果不在放电条件下测量，是没有意义的。现在市面上出售一种电导式蓄电池内阻仪，只能测量蓄电池的静态内阻，不能测量蓄电池的动态内阻。因此，测量数据不能表达蓄电池的供电能力，用户也不能根据测量的数据对电池采取有效的维护。这个问题，在第 8 章 8.7 节中有详细说明。

1.2.6 电解液密度与容量的关系

在可逆的化学反应方程式中，当左边的浓度高时，反应易于向右进行。

蓄电池的充放电反应是可逆的。使用中的电池，其极板上的活性物质数量已确定，使用者唯一能掌握的也只有电解液的密度。如果进入活性物质的硫酸不足，电池的电动势和电压就会降低，因此电池不能再继续放电。放电时，电解液均匀化速率与活性物质附近的电解液的密度之差有关。浓差数越大，电解液的混合均匀化速率就越快。极板深处就有越多的活性物质参与电化学反应，故电池的容量越大。但在充电时，密度越高，越困难：需要的充电电压较高，电能转换为化学能的转换率也较低。

对小型便携式电池，追求的指标主要是重量轻，容量大，结构紧凑，所以电解液密度常取 1.3g/cm^3 。固定型电池追求的指标主要是寿命长，易于充电，所以电解液密度常取 1.215g/cm^3 ，此密度时电阻率最低。汽车蓄电池为保障低温时工作性能，应选取冰点最低的电解液，这时对应的密度是 $d_{25}=1.28\text{g/cm}^3$ 。密度的最佳量值，依使用条件和使用者的追求的目标而定，不必以说明书为准。如在气候温暖的南方，将汽车蓄电池的电解液密度降低一些，既不影响启动，又能延长蓄电池的寿命。

1.2.7 电池的实际容量的控制因素

从反应方程式可见，在外电路若有 2 个电子转移，正极板上则有一个 PbO_2 分子，负极