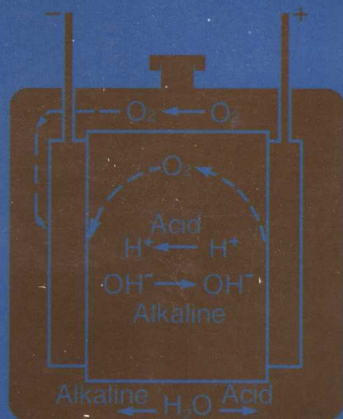


(第2版)



蓄电池技术手册

阀控铅酸

密封镉 / 镍

金属氢化物 / 镍

免维护蓄电池

[德] D.Berndt 著
唐 瑾 译

中国科学技术出版社

蓄电池技术手册

阀控铅酸 密封镉/镍 金属氢化物/镍

免 维 护 蓄 电 池

(第 2 版)

〔德〕 D. Berndt 著
唐 瑾 译

中国科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

免维护蓄电池/(德)伯恩特著;唐瑾译. —北京:中国科学技术出版社,2001.7

ISBN 7-5046-3047-0

I. 免... II. ①伯...②唐... III. 碱性蓄电池 IV. TM912.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 036980 号

著作权许可登记 图字 01-2001-2066 号

Lead-Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Metal Hydride

Maintenance-Free Batteries

A HANDBOOK OF BATTERY TECHNOLOGY

SECOND EDITION

D. Berndt

RESEARCH STUDIES PRESS LTD.

24 Belvedere Road, Taunton, Somerset, England TA1 1HD

Copyright © 1997, by Research Studies Press Ltd.

中国科学技术出版社出版

北京市海淀区中关村南大街16号 邮政编码 100081

电话: 62179148 62173865

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

北京市印刷厂印刷

开本: 850 毫米 × 1168 毫米 1/32 印张 17 字数 470 千字

2001 年 10 月第 1 版 2001 年 10 月第 1 次印刷

印数: 1—2000 册 定价: 68.00 元

(凡购买本社的图书,如有缺页、倒页、
脱页者,本社发行部负责调换)

内 容 提 要

本书从电化学和物理的基本原理讲起,详细介绍了铅酸、镉镍、金属氢化物蓄电池的基本特征和性能,重点论述了阀控密封蓄电池设计的基础——内部氧循环原理,详细讨论了电流平衡对阀控铅酸蓄电池性能稳定性的重要作用,这是阀控蓄电池设计者必须要考虑的重要因素。此书对阀控密封蓄电池的特征性能,如温度敏感性及热问题,电解液和水损失,自放电和腐蚀问题都作了专门的讨论,并说明了阀控密封蓄电池的优势及其局限性。书中集中论述了阀控铅酸蓄电池,密封镉镍蓄电池,氢镍和金属氢化物镍蓄电池的性能特征,所用零部件,设计和制造方法。本书还介绍了蓄电池的充电和监测管理,以便用户选用最合适的蓄电池,保证良好的运行条件,避免蓄电池的早期失效。书中汇集了大量的参考目录,是获得更翔实资料的重要索引,本书内容丰富,是值得从事蓄电池研究开发、生产制造、使用运行的技术人员阅读的一本好书。也可以作为大专院校有关专业的教学参考书。

责任编辑 贾凤坡 齐广智
封面设计 赵一东
正文设计 潘桂敏
责任校对 赵丽英
责任印制 王 沛

译者的话

从事阀控铅酸蓄电池开发工作期间,有机会读到 D. Berndt 博士的《免维护蓄电池》一书,深受启发,萌发了译出全书的念头,于是有了这个译本。

D. Berndt 博士从事蓄电池的研究和开发工作 30 余年,分别在德国的阳光公司、瓦尔塔公司、Deta 公司工作,在蓄电池的理论和实践领域有着渊博的知识,特别是在阀控密封蓄电池制造领域享有很高的国际声誉。本书从电化学和物理的基本原理讲起,介绍了铅酸、镉/镍和金属氢化物/镍蓄电池的基本特征和性能,重点论述了阀控密封蓄电池设计的基础——内部气循环原理,详细讨论了电流平衡对阀控铅酸蓄电池性能稳定性的重要作用,这是阀控蓄电池设计者必须要考虑的重要因素。本书对阀控密封蓄电池的特征、性能,如温度敏感性及热问题,电解液和水损失,自放电和腐蚀问题都作了专门的讨论,并说明了免维护蓄电池的优势及其局限性。本书没有详细地讲述蓄电池的制造工艺,而是用了一些章节讲述了蓄电池的充电、监测和管理,以使用户选用最合适的蓄电池,保证良好的运行条件,避免蓄电池的早期失效。另外,书中汇集了大量的参考目录,是获得更翔实资料的重要索引。本书值得从事蓄电池研究开发、生产制造、使用运行的技术人员阅读参考,也可作为高等院校有关专业的教学参考书。希望本书中文版的推出对电源行业的发展有些积极作用。

本书承蒙北京大学杨文治教授审阅。杨先生字斟句酌,一丝不苟,对译稿提出了宝贵的修改意见。张文宽和潘文章高级工程师对相应领域的内容进行了审阅。在本书的翻译出版过程中,还得到保定风帆集团公司陈孟礼董事长的支持,在此一并表示衷心的感谢。

译文不妥之处,望读者指正。

唐 瑾

2000 年 12 月

出版说明

本社推出《电源技术》系列丛书,意在展现飞速发展的电化学电源及其应用领域的最新技术。

本书的题目是免维护蓄电池,作者 Dietrich Berndt 博士在蓄电池业工作多年,享有很高的国际声誉,多年来特别关注免维护蓄电池及其应用技术项目,在国际会议和研讨会上发表了大量的文章。

本书的第1版于1993年出版后,立即收到蓄电池工业和学术界的良好反映,特别受欢迎的原因是本书从电化学和物理学的基本原理讲起,说明这些原理对蓄电池性能和特征的作用,后面的内容是有关技术的实施和蓄电池在各领域实际的应用。

免维护蓄电池技术是一个迅速变化的领域,1993年以来,免维护蓄电池技术已经有了很大的进步和发展,新型的阀控铅酸蓄电池和金属氢化物/镍电池发展得更为迅速,为此,本社及时推出了本书的第2版。

本版添加了大量的新内容,Berndt 博士也有机会对书的形式和内容进行了一定程度的重组,使主题尽可能合理,内容表述得更详细、清楚。

我相信这本新书会受到从事蓄电池研究和制造的所有人员以及在电器和电子工业工作的电池用户的欢迎。

编辑:N. E. Bagshaw

1997年4月

第 1 版前言

N. Bagshaw 先生约我写这本书。写书总结在蓄电池领域工作三十年的经验,对我显然是一个很大的挑战。我写书的目的是让读者了解阀控铅酸蓄电池和密封镉/镍蓄电池的原理。所以本书的主要内容定为:决定蓄电池性能的定律和影响蓄电池性能的使用条件,蓄电池设计的问题只是有所涉及。本书论述的蓄电池只是一些实例,用来说明实现技术原理的各种方式。

蓄电池是一个相当复杂的体系,因为充电和放电是根据化学反应进行的,即电池主要组件的结构和化学成分发生连续和深度的变化。甚至温度只是稍高或稍低于正常室温,反应历程就会改变。所以与一般电子零部件相比,蓄电池对温度偏差更为敏感。此外,反应速率,即充电电流或放电电流,影响反应参数并由此影响蓄电池的性能。另外一些决定性的参数是由免维护蓄电池的副反应引起的,如内部氧循环。

本书的目的是让读者了解蓄电池的特殊性能,并对性能数据偏离理想的现象给予解释。阅读本书可能有助于改进蓄电池,特别是免维护蓄电池的使用条件,从而避免(通常不被注意)滥用,也避免出现令人失望的后果。

正是有了众多人的帮助,我写本书的目的才得以实现。首先,我必须要感谢 VARTA 公司,特别要感谢 R. Gereth 博士同意本书的写作,并允许我使用 VARTA 在克尔克海姆(Kelkheim)研发中心的便利条件。此外,我要感谢 VARTA 研究中心和 VARTA 工厂的许多同事。他们帮助修改了书的部分章节或整个书稿,提出了非常有用的意见。我也要感谢图书管理员 B. Gnida 先生的大力支持,感谢 D. Metzeltin 先生制备了大部分图片。

本丛书的编者 Norman Bagshaw 先生仔细审查了每一章节并提出大量建议,主要对英文文本进行了修改。

最后,我必须要感谢研究与探索出版社,感谢 V. Wallace 女士接受了我的大部分要求,并安排本书出版的各种事宜。

D. Berndt

于克龙贝格,1992 年 12 月

第 2 版前言

本书第 1 版的发行得到读者的认可,受到欢迎,反应良好。在出版了四年之后,我希望对此书做一次全面的修订,原因很多,有些内容应当表述得更清楚;应增加更多的内容和细节。这些年来,阀控铅酸蓄电池的理论基础和实践经验已经大大地丰富了。现在,金属氢化物/镍电池在市场上已经立足,而第一版写作时此电池体系能否成功还不知晓。

本书的主要章节进行了重写,“基本定律”集中在第 2 章,而“电池参数和定义”构成了第 3 章。第一版中“电池设计”只是介绍了有关蓄电池体系的一些实例,所以此次并入“蓄电池制造技术”一章。

最近几年,一个新型的免维护可充式蓄电池体系——锂离子电池出现在市场上,并很快地获得重要的地位。因为没有使用水溶性电解液,本书对此电池不做论述。锂离子电池没有内部氧循环这一免维护铅酸、镉/镍和金属氢化物/镍蓄电池的特性,这需要大量不同的论述,已超出了本书的范围。

如同本书第 1 版的发行,我要感谢支持我的人们。R. Gereth 博士意外地去世之后,F.J. Kruger 博士允许我继续使用 VARTA 公司在克尔·海姆克研发中心的图书和文件系统;我的前任同事 W. Gann 博士和 D. Dennstedt 博士审读了大部分书稿,提出很多宝贵意见;母语为英语的 Chris Ferguson 先生帮助修改了文稿;与第一版一样,Norman Bagshaw 博士审阅了全文的每个章节。最后,我必须要感谢研究与探索出版社(RSP),有了 Wallace 女士的帮助,才有可能完成第 2 版的写作,感谢出版社所做的细致校对和印刷排版工作。

D. Berndt

于克龙贝格,1997 年 4 月

本书使用的主要符号

符 号	含 义	单 位	章 节
a	塔费尔方程常数		2.3.3.1
a_j	反应物质 j 的活度	mol/dm^3	2.2.1.1
b	塔费尔线的斜度	V	2.3.3.1
c_j	物质 j 的浓度	mol/dm^3	2.3
C	蓄电池的容量(通常为 Ah 容量)	Ah, Wh	3.2
C_{Ah}	蓄电池的恒流放电容量	Ah	3.2
C_{Batt}	蓄电池的热容量	kJ/K	2.5.1
C_r	额定容量(r 一般是指 20, 10, 5 或 3 小时)	Ah	3.3.1
C_{Wh}	蓄电池的恒功率放电容量	Wh	3.2
D_j	物质 j 的扩散系数	cm^2/s	2.3
E	电池电压或电极电位	V	2.2.1
E^0	平衡电压或平衡电位	V	2.2.1
E_A	阿伦纽斯方程中的活化能	J	2.3.3
E_0	相对于标准氢电极(SHE)的电位	V	2.2.1
$E^{0,S}$	E^0 的标准值	V	2.2.1
E_{cal}	热值电压	V	2.2.4
E_h	相对于相同溶液氢电极(HESS)的电位	V	2.2.3.1
F	法拉第常数 $96485 \text{ As/equiv} = 26.802 \text{ Ah/equiv}$	As/equiv	2.2.1
G	自由焓(或吉布斯自由能)	J/mol	2.2
ΔG	反应自由焓或吉布斯自由能的变化(单位反应方程)	J	2.2
$\Delta G^{0,S}$	ΔG 的标准值	J	2.2.1.1
H	焓	J/mol	2.2
ΔH	反应焓(每个反应方程)	J	2.2
I	电流密度	A/cm^2	
i_0	交换电流密度	A/cm^2	2.3.3
$i(\text{H}_2 \text{ 析出})$	负电极的氢析出速率	电流	8.1
$i(\text{浮充})$	浮充电或过充电速率	电流	8.1
$i(\text{O}_2 \text{ 排放})$	氧气排放速率	电流	8.1

续表

符 号	含 义	单 位	章 节
$i(\text{O}_2 \text{ 析出})$	正电极的氧析出速率	电流	8
$i(\text{O}_2 \text{ 还原})$	负电极的氧还原速率	电流	8
I_{10}	10 小时率放电电流, 对应 $I_5; I_{0.5}$	A	3.3.1
K	反应常数		2.3.3
m_i	组件 i 的重量	kg	2.5.1
n	电化学反应中的交换电子数		2.2.1
n	化学反应中的摩尔数		2.6.2
n	整体电池中的单体电池数		13.1.1.1
N.C. 或 n.c.	标称容量或额定容量 (见 C_r)	Ah	3.3.1
p	气体压力	Pa	2.6.3
Δp	阀的开启压力	Pa	10.6
pH	酸度, H^+ 浓度的负对数		2.2.3.1
p_{H_2}	氢气压力	Pa	2.2.3.1
Q_{rev}	可逆热效应 (每个反应方程)	J 或 Wh	2.2.4
Q_j	焦耳效应	J 或 Wh	2.4.1
Q_{total}	产生的总热量 $Q_{\text{total}} = Q_j + Q_{\text{rev}}$	J 或 Wh	2.4.2
Q_{gen}	蓄电池产生的热量 $Q_{\text{gen}} = -Q_{\text{total}}$	J 或 Wh	2.5.1
R	摩尔气体常数 8.3145 J/(K·mol)		2.2.1.1
R_i	蓄电池的内阻	Ω	3.5.1
S	熵	J/(K·mol)	2.2
ΔS	反应熵 (每个反应方程)	J/K	2.2
T	温度	K 或 $^{\circ}\text{C}$	2.2.1.1
ΔT		K	2.5.2
t	时间	s, h	2.6.2
Δt	时间间隔	s, h	2.6.2
t_+, t_-	二元电解液中的迁移数		2.3.2
η	过电位 $= E - E^0$	V	2.3.3
η	内部氧循环效率	%	8.3.5

目 录

1. 序 论	(1)
1.1 免维护蓄电池	(2)
1.1.1 密封镉/镍蓄电池和金属氢化物/镍蓄电池	(2)
1.1.2 阀控铅酸蓄电池	(3)
1.1.2.1 阀控铅酸蓄电池的命名	(3)
1.2 历史	(4)
2. 基本原理	(7)
2.1 电化学电池	(7)
2.2 平衡参数或热力学参数	(10)
2.2.1 平衡电压	(11)
2.2.1.1 与反应物质浓度的关系	(12)
2.2.1.2 温度系数	(14)
2.2.2 单个电极电位	(15)
2.2.3 参比电极	(17)
2.2.3.1 标准氢电极	(17)
2.2.3.2 铅酸蓄电池用参比电极	(19)
2.2.3.3 镉/镍蓄电池用参比电极	(21)
2.2.4 可逆热效应	(23)
2.2.4.1 热值电压(Calorific Voltage)	(24)
2.3 电流流动,动力学参数	(24)
2.3.1 扩散	(26)
2.3.2 迁移和迁移数	(27)
2.3.3 迁越(电子传递或电荷传递)过程	(28)
2.3.3.1 塔菲尔(TAFEL)线	(31)
2.3.4 浓差过电位	(32)
2.3.4.1 极限电流	(32)
2.3.5 混合电位	(33)
2.3.6 温度的影响	(35)

2.4 热效应	(36)
2.4.1 电流的热效应(焦耳效应)	(36)
2.4.2 产生的总热量	(38)
2.5 蓄电池的热效应	(38)
2.5.1 热效应,热容量	(38)
2.5.1.1 绝热效应	(39)
2.5.2 散热	(40)
2.5.2.1 穿过壳壁的热流动	(41)
2.5.2.2 辐射散热	(42)
2.5.2.3 空气对流形成的散热	(43)
2.5.2.4 壳体底部和联接件的热传导	(45)
2.5.3 强迫冷却	(46)
2.6 水溶液电解液	(46)
2.6.1 电化学水分解	(47)
2.6.1.1 热力学数据	(48)
2.6.1.2 平衡电压	(49)
2.6.1.3 平衡电压与浓度和压力的依从性	(49)
2.6.1.4 可逆热效应,热值电压	(51)
2.6.1.5 质量和体积当量	(51)
2.6.2 与周围大气的气体交换	(53)
2.6.2.1 流过排气口的气流	(53)
2.6.2.2 扩散式气体流动	(54)
2.6.2.3 气体流动与扩散	(54)
2.6.3 气体的溶解性	(56)
2.6.3.1 液相中的气体传输速率	(57)
2.6.3.2 扩散速率的压力依从性	(59)
2.6.4 水蒸气与周围大气的交换	(59)
2.6.4.1 蒸汽压	(59)
2.6.4.2 蒸汽压的温度依从性	(59)
2.6.4.3 湿度	(61)
2.6.4.4 湿度与温度的关系	(61)
2.6.4.5 硫酸的蒸汽压	(62)
2.6.4.6 氢氧化钾水溶液的蒸汽压	(64)

2.6.5 电池因蒸发失去水蒸气	(65)
2.6.5.1 水蒸气饱和湿润氢气	(65)
2.6.5.2 透过电池壳壁的失水方式	(66)
2.6.6 液雾的形成	(68)
 3. 电池的参量和定义	(73)
3.1 电池和电池组	(73)
3.2 容量	(74)
3.3 放电参数	(76)
3.3.1 放电电流的影响,数据的表述方式	(78)
3.3.2 温度对容量的影响	(84)
3.4 深放电	(88)
3.4.1 铅酸蓄电池的深放电	(89)
3.5 充电参数	(91)
3.5.1 充电接受能力,充电 - 电流效率	(91)
3.5.2 充电效率	(93)
3.6 内阻	(95)
3.6.1 直流方法	(95)
3.6.1.1 短路电流	(96)
3.6.2 交流方法;电池阻抗;电池电导	(96)
3.6.3 实测数据,两种方法的比较	(98)
3.6.4 电导测量——一种质量控制工具	(99)
3.7 使用寿命,概率寿命	(101)
3.7.1 太阳能的储存	(103)
 4. 铅酸蓄电池	(106)
4.1 铅酸蓄电池的热力学	(106)
4.1.1 充电/放电反应	(108)
4.1.1.1 硫酸的离解	(109)
4.2 热力学参数	(109)
4.2.1 平衡电压	(110)
4.2.1.1 单个电极的电位	(114)

4.2.1.2 比重	(114)
4.2.1.3 温度系数	(114)
4.2.1.4 可逆热效应,热值电压	(114)
4.2.2 与重量有关的量	(115)
4.2.3 热容量(比热)	(119)
4.3 动力学效应	(121)
4.3.1 迁移效应	(124)
4.4 自放电,副反应	(126)
4.4.1 负电极的自放电反应	(126)
4.4.2 正电极的自放电反应	(129)
4.4.3 自放电电量	(129)
4.5 热效应	(131)
4.5.1 放电期间产生的热量	(131)
4.5.2 充电期间产生的热量	(136)
4.5.3 蓄电池的热效应	(141)
4.5.3.1 热参数	(142)
4.5.3.2 放电期间的绝热温升过程	(143)
4.5.3.3 放电期间的散热	(144)
4.5.3.4 放电期间的最大温升	(145)
4.5.3.5 充电期间的温升	(146)
4.5.3.6 热失控	(148)
4.5.3.7 过热效应	(155)
4.6 硫酸-活性物质	(155)
4.6.1 硫酸的导电率	(156)
4.6.2 硫酸的冰点	(156)
4.6.3 电解液分层	(158)
4.6.4 电解液的固定化	(160)
4.6.4.1 玻璃纤维毡吸收电解液(AGM)	(160)
4.6.4.2 加 SiO ₂ 的凝胶电解液	(162)
4.6.4.3 两种固定电解液技术的差异	(162)
4.6.4.4 内阻	(163)
4.6.4.5 重力的影响	(166)

4.7 作为导电材料的铅	(167)
4.7.1 开路电压下的腐蚀	(170)
4.7.2 铅腐蚀的电化学影响	(171)
4.7.3 铅酸蓄电池用合金	(171)
4.7.4 决定腐蚀的参数	(175)
4.7.4.1 电极电位的影响	(175)
4.7.4.2 温度的影响	(177)
4.7.5 板栅增长	(177)
4.7.6 特殊类型的腐蚀	(178)
4.7.6.1 间隙腐蚀	(178)
4.7.6.2 负电极群上的腐蚀	(179)
4.8 铜芯和铜板栅	(183)
 5. 镉/镍蓄电池	(191)
5.1 镉/镍蓄电池的热力学	(192)
5.1.1 充电/放电反应	(193)
5.1.2 平衡电压或开路电压	(197)
5.1.2.1 单个电极的电位	(197)
5.1.3 可逆热效应,热值电压	(199)
5.1.4 平衡电压的温度系数	(200)
5.1.5 与重量有关的数值	(200)
5.1.6 热容量(比热)	(203)
5.2 动力学效应	(204)
5.2.1 负电极上的反应	(204)
5.2.2 正电极上的反应	(205)
5.2.2.1 镍/氢氧化镍电极的特性	(206)
5.2.2.2 剩余容量,第二放电平台	(210)
5.3 自放电	(211)
5.3.1 自放电电量	(212)
5.4 热效应	(213)
5.4.1 放电期间产生的热	(215)
5.4.2 充电期间产生的热	(217)