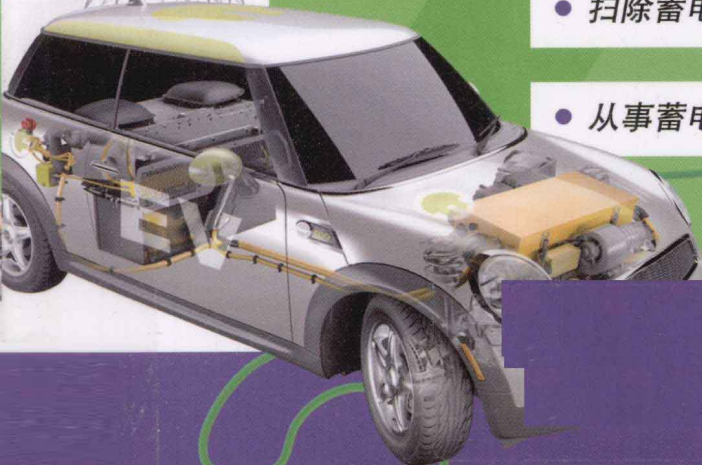


# 蓄电池的 使用与维护

◆ 段万普 主 编

◆ 郑 琰 孙 婷 副主编

- 多年的使用与维护经验，助您合理有效地使用蓄电池
- 扫除蓄电池使用的误区，助您延长蓄电池的使用寿命
- 从事蓄电池设计、制造、管理及维护人员的必备手册



电子工业出版社

PUBLISHING HOUSE OF ELECTRONICS INDUSTRY

<http://www.phei.com.cn>

# 蓄电池的使用与维护

|     |     |     |     |     |
|-----|-----|-----|-----|-----|
|     |     |     | 段万普 | 主 编 |
|     |     | 郑 琰 | 孙 婷 | 副主编 |
| 刘祖德 | 韩建方 | 包 静 | 李永宁 |     |
| 郭 峰 | 詹 戈 | 景中炤 | 杜 春 | 参 编 |
|     | 曹亚旭 | 赵 珩 | 葛庆贺 |     |

电子工业出版社

Publishing House of Electronics Industry

北京 · BEIJING

## 内 容 简 介

本书从讨论铅酸蓄电池、锂电池工作条件入手,详细分析电池在使用中产生故障的原因,介绍查找故障的专用工具和使用方法,明确合理地使用电池的主要环节,系统地提出延长电池寿命的技术措施,介绍蓄电池的安全和可靠性检测技术的原理及设备。这些技术的使用,可给用户带来实际的技术效益和经济效益。

本书在通信电源蓄电池和纯电动汽车蓄电池维护方面的新内容较多,适合于从事蓄电池使用维护的管理人员及工人阅读,也可供制造和设计单位参考。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究。

## 图书在版编目(CIP)数据

蓄电池的使用与维护/段万普主编. —北京:电子工业出版社, 2011.4

ISBN 978-7-121-13011-3

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(2011)第 030211 号

策划编辑: 万子芬

责任编辑: 曲 昕

印 刷: 北京市李史山胶印厂

装 订:

出版发行: 电子工业出版社

北京市海淀区万寿路 173 信箱 邮编 100036

开 本: 787×1 092 1/16 印张: 16.75 字数: 375 千字

印 次: 2011 年 4 月第 1 次印刷

印 数: 4 000 册 定价: 42.00 元

凡所购买电子工业出版社图书有缺损问题,请向购买书店调换。若书店售缺,请与本社发行部联系,联系及邮购电话:(010) 88254888。

质量投诉请发邮件至 [zlts@phei.com.cn](mailto:zlts@phei.com.cn), 盗版侵权举报请发邮件至 [dbqq@phei.com.cn](mailto:dbqq@phei.com.cn)。

服务热线:(010) 88258888。

# 序

对各行各业的电源从业者来说，蓄电池是绕不过去的坎。可以说大部分人对它既爱又恨，爱的是要保障供电，就离不开蓄电池的运行；恨的是稍不留心，它会叫你的供电系统翻船，从而搞出一个事故来。现在段万普先生写了这本书，对各类电池的使用维护都有描述，对工作中使用蓄电池的读者一定会有帮助。

当今世界已经进入信息社会，从互联网到现在炒得火热的物联网，从数据中心的云计算到号称“每物皆地址”IPv6（具有 128 位存储的数据寻址），无不标志着我们今后的行为方式、生活习惯将会有深刻的变化。但是，具有一百多年历史的蓄电池会在我们背后窃喜：要保障数据信息的高效、可靠，还是离不开蓄电池的精心维护和安全运行。因为，蓄电池至今仍是数据信息机房维护中不可缺少的最后一张王牌。

段万普先生是一位对技术精益求精、个性又十分突出的老友，长年在铁路部门就职，近年来在电信基站做了不少工作。他对基站蓄电池的维护有较深的见解，其中有些观点又很有独特之处，这不妨碍我们之间的技术沟通和交流。希望段先生今后技术推广得更多，并且有更好的有关蓄电池技术的作品问世！

丁 涛

2011 年 4 月 5 日

# 前 言

这是一本为蓄电池用户编写的培训教材。

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、每个生产单位每天都使用着不同种类和规格的电池，其中包括蓄电池。但目前关于蓄电池知识的书，大都是关于蓄电池制造方面的，广大蓄电池用户需要的关于蓄电池使用知识的书却很少。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资料，付出的劳动实质上是“负劳动”，工作的实际效果是用人力、能源的消耗去缩短蓄电池的使用寿命。在一些行业的蓄电池使用标准和规范中有的错误规定已经在国内外使用多年，并被一些人错误地认为是“经典”，造成的经济损失难以计算。

本书介绍了几种蓄电池的使用方面的知识。其中铅酸电池的内容较为成熟，书中介绍的“蓄电池在线容量维护技术”是作者在多年蓄电池维护工作实践中，逐步探索、发展的总结，其工艺合理，作业有效，实施简便。安徽移动公司的李永宁做了维护工艺的全过程尝试，收到良好的预期效益。这项工艺已经在四川联通、青海联通、河北移动几个通信部门得到应用，用户采用后可获得直接的经济效益和技术效益。这项技术可广泛应用于通信、铁路、电力、UPS 电源及太阳能发电等方面。实践证明，合理的维护能把蓄电池的使用寿命延长一个使用期。这些维护技术，其维护效率和基本功能高于美国电气与电子工程师协会推荐的 IEEE 1188 号标准。对现行铅酸电池使用中标准和规范中的错误，做了需要修正的说明，这些内容可提醒用户注意，也可在修定标准时参考。

锂电池虽然在手机上的使用已经成熟，但在电动汽车上的使用，需要研讨的内容较多，其中蓄电池管理系统（BMS）中待解决的问题，就是目前电动汽车商业化的绊脚石。许多电动汽车技术人员误认为 BMS 是蓄电池的一个附件，其实 BMS 是目前电动汽车商业化运行的核心部件，也是目前电动汽车技术的软肋。书中就电动汽车 BMS 的技术问题和不同的市场化运作方案，做了对比性的介绍。

燃料电池并不属于二次电池的范畴，作为独立电源装置，有其独特的优点，是其他电池难以替代的。书中就其基本原理和使用做了介绍，可供采用时参考。

本书适合从事蓄电池使用维护的管理人员及工人阅读，也可供举办蓄电池使用技术培训班时使用。技术培训分理论培训和工艺培训两类，前者适用于管理人员，后者适用于操作工人。为方便教学，本书将为读者提供相应专题内容的电子教学课件，需要的读者请与作者联系。联系方式：13837182930@139.com。

本书第 1~4、6、7、9 章由段万普编写，第 5 章由郑琰编写，第 8 章由孙婷编写。刘祖德、韩建方、包静、李永宁、郭峰、詹戈、景中熠、杜春、曹亚旭、赵珩、葛庆贺也参加了编写工作。一些动态的相关材料，可在 [duanwanpu.blog.163.com](http://duanwanpu.blog.163.com) 中看到。

愿本书所介绍的技术能在蓄电池维护中发挥作用，给国家、企业和实施者带来效益。

本书编写过程中，作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。由于作者学识有限，书中的错误之处难免，对所有的建议、批评、斧正，作者都表示感谢，对其中技术问题愿与同行和朋友们交流。

段万普

# 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  |
| 1.2 基本概念 .....                  | 5  |
| 1.3 常用须知 .....                  | 11 |
| 1.4 辅助知识 .....                  | 18 |
| 1.5 阀控蓄电池的基本概念 .....            | 25 |
| 1.5.1 铅蓄电池发展的四个阶段 .....         | 25 |
| 1.5.2 阀控蓄电池的优缺点 .....           | 27 |
| 1.5.3 阀控蓄电池使用中的几个问题 .....       | 28 |
| 1.5.4 铅蓄电池保有容量 $C_B$ 检测技术 ..... | 29 |
| 本章小结 .....                      | 37 |
| 第 2 章 铅酸蓄电池几种充电方式和组合性能 .....    | 38 |
| 2.1 初充电 .....                   | 38 |
| 2.2 恒流充电 .....                  | 42 |
| 2.3 恒压充电 .....                  | 43 |
| 2.4 浮充电 .....                   | 44 |
| 2.5 快速充电 .....                  | 45 |
| 2.6 均衡充电 .....                  | 47 |
| 2.7 低压充电 .....                  | 48 |
| 2.8 补充电 .....                   | 50 |
| 2.9 铅蓄电池容量串并联计算 .....           | 50 |
| 2.10 铅蓄电池启动能力分析 .....           | 52 |
| 2.11 铅蓄电池容量的测定 .....            | 56 |
| 2.12 铅蓄电池保有容量的快速测定原理 .....      | 57 |
| 本章小结 .....                      | 59 |
| 第 3 章 铅酸蓄电池通用保养及故障处理 .....      | 60 |
| 3.1 铅蓄电池并联使用故障多 .....           | 60 |
| 3.2 铅蓄电池组中各单格的均衡性要求 .....       | 61 |
| 3.3 减少腐蚀的措施 .....               | 64 |
| 3.4 铅蓄电池连接状态 .....              | 66 |
| 3.5 减少自放电的措施 .....              | 67 |
| 3.6 铅蓄电池的绝缘状态 .....             | 70 |

|                                |           |
|--------------------------------|-----------|
| 3.7 铅蓄电池硫化和除硫化技术 .....         | 72        |
| 3.7.1 硫化产生的过程 .....            | 73        |
| 3.7.2 化学除硫化方法 .....            | 74        |
| 3.7.3 物理除硫化方法 .....            | 75        |
| 3.8 铅蓄电池防冻措施 .....             | 77        |
| 3.9 定期进行人为充放电是有害的 .....        | 78        |
| 3.10 延长铅蓄电池使用寿命的方法 .....       | 78        |
| 3.11 汽车铅蓄电池的失效方式 .....         | 84        |
| 本章小结 .....                     | 84        |
| <b>第4章 通信用阀控蓄电池的管理维护 .....</b> | <b>85</b> |
| 4.1 通信电源蓄电池组的低成本运行措施 .....     | 85        |
| 4.2 在微波通信站的使用 .....            | 96        |
| 4.3 阀控蓄电池爆炸分析 .....            | 98        |
| 4.4 对蓄电池提前失效原因的综合分析 .....      | 99        |
| 4.4.1 极板的不可逆硫酸盐化 .....         | 100       |
| 4.4.2 现行的标准规范的不足和失误 .....      | 104       |
| 4.4.3 蓄电池的误报废 .....            | 108       |
| 4.4.4 蓄电池的不合理安装 .....          | 111       |
| 4.4.5 过放电 .....                | 112       |
| 4.4.6 蓄电池原始质量低或结构不合理 .....     | 114       |
| 4.5 阀控蓄电池在线容量维护 .....          | 115       |
| 4.5.1 免维护的代价 .....             | 115       |
| 4.5.2 建立备品制度 .....             | 118       |
| 4.5.3 蓄电池维护的三个阶段 .....         | 120       |
| 4.5.4 维护工艺 .....               | 125       |
| 4.5.5 两类维护工艺的比较 .....          | 126       |
| 4.5.6 维护作业的频次和经济效益分析 .....     | 127       |
| 4.5.7 对维护效果的确认方式 .....         | 128       |
| 4.5.8 一体化基站蓄电池的选型与改造 .....     | 130       |
| 4.5.9 对蓄电池的全面质量管理 .....        | 133       |
| 4.6 开关电源对蓄电池的影响 .....          | 133       |
| 4.6.1 现行开关电源充电方式不合理之处 .....    | 134       |
| 4.6.2 开关电源的充电管理 .....          | 134       |
| 4.6.3 合理管理的效果 .....            | 136       |
| 4.6.4 开关电源蓄电池参数设置的基本方法 .....   | 139       |
| 4.6.5 频繁停电地区充电方法 .....         | 142       |
| 4.6.6 环境温度维护方法 .....           | 142       |

|                                  |            |
|----------------------------------|------------|
| 4.6.7 应用实例 .....                 | 144        |
| 4.7 蓄电池集团采购中的技术要求 .....          | 145        |
| 4.8 蓄电池维护的技术层次和效益 .....          | 147        |
| 4.9 对相关标准和流行做法的修正建议 .....        | 154        |
| 本章小结 .....                       | 156        |
| <b>第 5 章 电力行业蓄电池的配置与维护 .....</b> | <b>157</b> |
| 5.1 直流系统故障接地的分析 .....            | 157        |
| 5.2 查找直流接地故障的几个典型方法 .....        | 159        |
| 5.3 蓄电池在使用中常见的问题 .....           | 162        |
| 5.4 防酸隔爆型蓄电池的运行与维护 .....         | 166        |
| 5.5 阀控蓄电池组的运行及维护 .....           | 168        |
| 本章小结 .....                       | 170        |
| <b>第 6 章 蓄电池在车辆上的应用 .....</b>    | <b>171</b> |
| 6.1 启动蓄电池的使用 .....               | 171        |
| 6.1.1 工作状态分析 .....               | 171        |
| 6.1.2 汽车蓄电池启动功率的检测技术 .....       | 174        |
| 6.1.3 摩托车蓄电池的电解液调节 .....         | 176        |
| 6.1.4 启动蓄电池的损坏原因 .....           | 176        |
| 6.1.5 汽车蓄电池的集中维护效益分析 .....       | 177        |
| 6.2 电动自行车蓄电池的使用 .....            | 179        |
| 6.3 生产用电瓶车蓄电池的使用 .....           | 181        |
| 6.3.1 牵引蓄电池的工作特点和结构 .....        | 181        |
| 6.3.2 电瓶叉车和平板车蓄电池组的绝缘分析 .....    | 183        |
| 6.3.3 电瓶车 D 型蓄电池的替代 .....        | 185        |
| 6.3.4 矿山机车蓄电池维护工艺 .....          | 186        |
| 6.3.5 延长矿山机车蓄电池寿命的几项措施 .....     | 188        |
| 6.3.6 电动车辆蓄电池循环耐久试验 .....        | 190        |
| 6.3.7 蓄电池组电压抽头问题 .....           | 192        |
| 6.4 电动汽车和游览车蓄电池的使用条件 .....       | 192        |
| 6.5 电动汽车三大技术瓶颈的化解 .....          | 204        |
| 6.6 电动汽车的商业运行 .....              | 206        |
| 本章小结 .....                       | 209        |
| <b>第 7 章 锂电池的原理、结构和使用 .....</b>  | <b>210</b> |
| 7.1 锂离子电池简介 .....                | 210        |
| 7.2 锂离子电池工作原理 .....              | 213        |
| 7.3 锂离子电池的优缺点 .....              | 214        |



|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| 7.4 锂离子电池失效机理 .....               | 216        |
| 7.5 锂离子电池内部材料 .....               | 218        |
| 7.6 锂离子电池结构 .....                 | 219        |
| 7.7 电池组管理系统 .....                 | 219        |
| 7.8 锂离子电池的安全使用 .....              | 221        |
| 7.9 用锂电池替换铅电池和镉镍电池的技术问题 .....     | 221        |
| 7.10 动力型锂电池组的可靠性维护 .....          | 222        |
| 7.11 锂电池的充放电特点 .....              | 223        |
| 本章小结 .....                        | 224        |
| <b>第 8 章 燃料电池 .....</b>           | <b>225</b> |
| 8.1 燃料电池概述 .....                  | 225        |
| 8.2 质子交换膜燃料电池的应用 .....            | 229        |
| 8.2.1 燃料电池交通工具 .....              | 229        |
| 8.2.2 燃料电池发电设备 .....              | 233        |
| 8.3 质子交换膜燃料电池的结构 .....            | 235        |
| 8.4 质子交换膜燃料电池发电系统的使用与维护 .....     | 239        |
| 本章小结 .....                        | 243        |
| <b>第 9 章 蓄电池和蓄电池组的可靠性检测 .....</b> | <b>244</b> |
| 9.1 蓄电池的安全运行检测 .....              | 244        |
| 9.2 连接状态的检测 .....                 | 245        |
| 9.3 漏电电流的检测 .....                 | 247        |
| 9.4 蓄电池对地绝缘的分析和检测 .....           | 248        |
| 9.5 保有容量的检测 .....                 | 250        |
| 9.6 保有容量检测仪的使用方法 .....            | 252        |
| 本章小结 .....                        | 254        |
| <b>附录 A 本书中使用的符号 .....</b>        | <b>255</b> |
| <b>附录 B 蓄电池检测维护的主要专用设备 .....</b>  | <b>256</b> |

# 第1章 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范畴，由于专业知识综合性强，所以技术传播比较困难。电池的用户需要掌握一些必要的专业知识，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帮助。

## 1.1 基本原理

### 1. 充放电反应过程

在放电时，蓄电池能将化学能转换为电能放出，在充电时，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过程可以进行很多次，所以把铅酸蓄电池叫做二次电池。

当解剖一个铅酸蓄电池时，可以看到它由正极、负极、隔板、电解质和外壳组成，其中最主要的是正极、负极、电解质。

铅蓄电池的负极由纯铅（Pb）粉末组成，在电池充足电时呈海绵状态，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呈红褐色，其化学成分是二氧化铅（ $\text{PbO}_2$ ）。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 所示。电解液是硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ）水溶液。

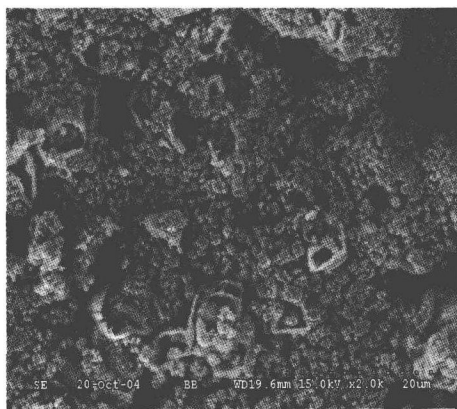


图 1-1 极板的电子显微镜照片

充放电时，在正负极板上都发生有化学反应，因为这种化学反应伴随着电流的作用

过程，所以把这种反应叫做电化学反应。

在充放电循环中，铅蓄电池正负极板上所发生的电化学反应如图 1-2 所示。

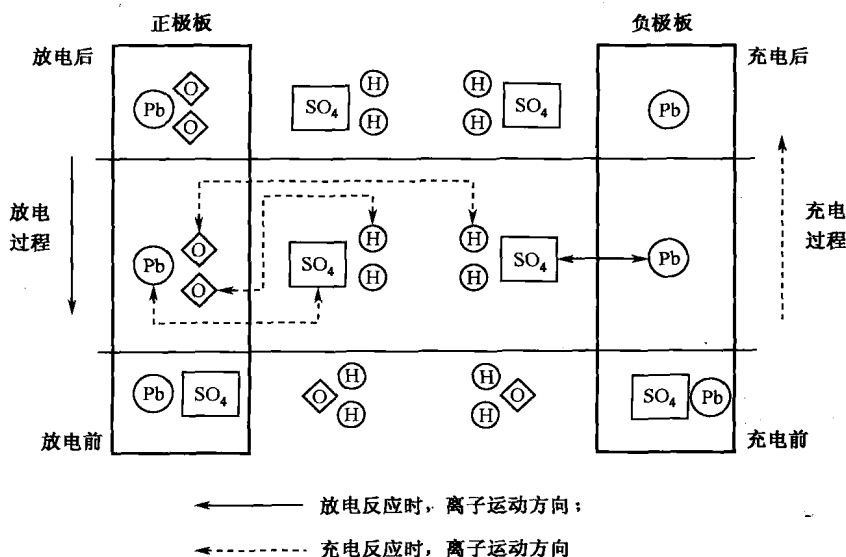
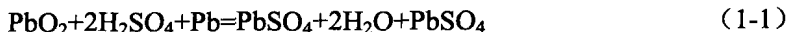


图 1-2 铅蓄电池充放电过程

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=正极硫酸铅+水+负极硫酸铅

现在市面上有各种型式的铅蓄电池，如硅胶电池、硅能电池、铅布电池、铅塑电池、铅碳电池等，它们都是铅蓄电池。凡是铅蓄电池，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 2~2.2 V。

元素周期表中的不同金属，由于电极电位不同，虽都可以构成电池，但具有工业价值的只有几种组合。铅电池是唯一只用一种金属元素制作的电池，其他电池都需要两种金属元素，它们的空载电压分别是：锌锰电池为 1.5 V、镍氢电池为 1.2 V、锂电池为 3.6 V。

把示意图、方程式和使用中的一些问题结合起来，对铅电池会有很多认识。

## 2. 标称电压

充足电的正极板是  $\text{PbO}_2$ ，负极是  $\text{Pb}$ ，中间是硫酸溶液。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的趋势。在铅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，其计量单位为伏特 (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、团粒的微观结构、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，端电压都在 2 V 左右。

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

### 3. 充放电反应的独立性

从铅蓄电池化学反应方程式 (1-1) 可知，在放电反应时，铅蓄电池的正负极板必须同时参加电化反应，当外电路有 2 个电子流过时，必然有一个 Pb 和一个  $\text{PbO}_2$  参加反应同时变成  $\text{PbSO}_4$ ，这时铅蓄电池向外输出了能。在充电时，由于反应所需能量是由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。在图 1-2 中，正极板充电时  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{O}^{2-}$  两种离子的反应及位移与负极的  $\text{SO}_4^{2-}$  的反应与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继续进行。在充电初期，正负极板上的  $\text{PbSO}_4$  转化成  $\text{PbO}_2$  和 Pb 是按比例进行的，粗略地估计，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了。显然，前阶段充电效率较高，在这个阶段里，铅蓄电池出气量小，温升低。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，铅蓄电池表现为出气量增多，温升高的现象。

报废的铅蓄电池中，正负极板等同程度损坏者极少，都是正极或负极单极损坏，结果导致“充不来电”，“充电后无电”而报废。

### 4. 铅蓄电池的化学能存储方式

由图 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  $\text{PbO}_2$  状态；充足电的负极板也不带负电，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，电能不就一下子全放完了吗？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。

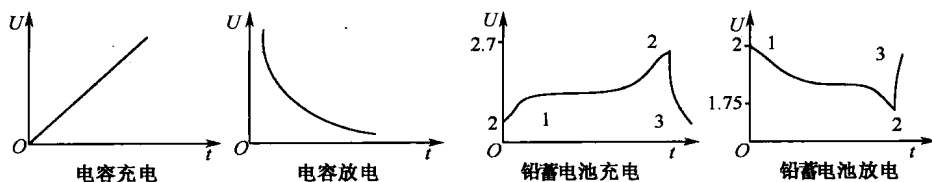


图 1-3 铅蓄电池和电容的比较

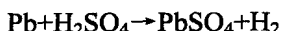
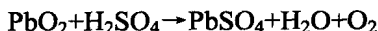
一般电容器充电在“秒”的数量级上，端电压可上升到几百伏；放电时，也是在“秒”的数量级上，端电压降到零。而铅蓄电池的端电压经数小时充电，电压也只能保持在略高于 2 V 上，充电过程中至多也只能达到 2.7 V；经数小时放电，其端电压才降到 1.5 V，停止放电后又很快上升到 2 V 左右。

铅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铅蓄电池取掉，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，噪声就立即消失了。

铅蓄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，铅蓄电池就表现出“失效”，当条件恢复后，铅蓄电池的性能随之恢复。因此当铅蓄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。

### 5. 铅蓄电池的析气

从铅蓄电池化学反应方程式可知，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，使用中电池在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氧气（O<sub>2</sub>），同时在负极上析出氢气（H<sub>2</sub>），其体积是氧气的 2 倍。因此，气体挤胀活性物质造成的脱落比正极严重得多。在实际放电的过程中，可常常看到有气体析出，这是自放电反应生成的。通常自放电造成气体析出的反应有以下两种：



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，上述反应速度会剧增。如看到某铅蓄电池出气量明显偏多，这个铅蓄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，但是单纯用换液法去除尽杂质是办不到的。

正是由于铅蓄电池的析气，完全密封的铅蓄电池是没有的。市场上流行的“密封”铅蓄电池，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，替换为“阀控电池”。

### 6. 铅蓄电池的电动势

从反应式中可知，放电时负极板每放出 2 个电子，同时正极板也得到 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<sup>+</sup> 和硫酸根离子 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。而动力值的大小，也只取决于两种离子的浓度大小。一般说来，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，在溶液中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 反应形成固态的 PbSO<sub>4</sub>，于是溶液中的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 含量越来越少，表现为密度越来越小。密度的减少使 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 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铅蓄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：

$$U = 0.85 + d$$

其中， $U$  为蓄电池的开路电压，单位是 V； $d$  为电解液的密度，单位是 g/cm<sup>3</sup>；0.85 为常数。

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

### 7. 开路电压和容量关系

铅蓄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  $\text{PbO}_2$ ，负极板上有  $\text{Pb}$ ，电解液中有  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，这个铅蓄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，与极板的活化状态也无关。这个电压值的大小，只取决于电解液的密度。因此不能用测铅蓄电池端电压的方法去判断铅蓄电池容量大小、充入电量多少、放电能力强弱，以及使用是否正常。

当铅蓄电池的原始状态（型号、电液密度）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铅蓄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，如图 1-4 所示。直线的斜率约为：荷电状态每降低 0.1  $C$ （容量的 10%）电动势下降 0.16  $V$ 。计算值和实测值都是这样。这一现象主要是由蓄电池固有的电解液的不均匀性造成的，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。

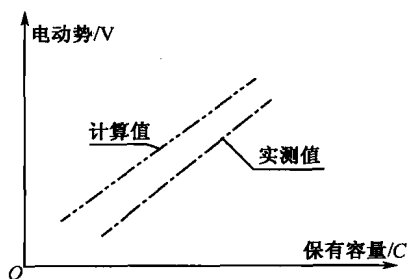


图 1-4 铅蓄电池开路电压

## 1.2 基本概念

### 1. 铅蓄电池放电下限标准

放过电的铅蓄电池正负极板上均为  $\text{PbSO}_4$ ，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，所以放过电的铅蓄电池电压下降，直至铅蓄电池的极板如图 1-2 那样，正极上只有一个  $\text{PbO}_2$ ，负极上只有一个  $\text{Pb}$ ，电解液中只有 2 个  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

那么，当负极上有两个电子转移到正极以后，这个铅蓄电池的端电压毫无疑问要降到零。但是，实际使用的铅蓄电池正负极板上的活性物质都有很大的富余量，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  $\text{PbO}_2$ ，负极上同样也有相当数量的  $\text{Pb}$ ，并不像图 1-2 那样只有  $\text{PbSO}_4$ ，当然这两种物质仍有电子转移的放电趋势。

因此，铅蓄电池放完其规定的容量时，其端电压只是略有下降，并不是下降到零。

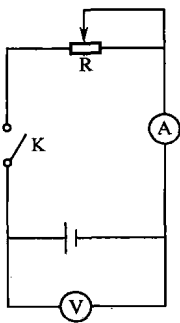


图 1-5 放电设备的基本结构

在日常工作中，铅蓄电池并不是用万用表测得有电压就允许一直放电，若放电超过铅蓄电池使用说明书规定的限度，再充电就会变得困难，而且由于放电深度过大，极板上活性物质容易脱落，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，对铅蓄电池端电压也不监测，工作者甚至不知道铅蓄电池有效放电下限的技术要求，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 1-5 所示。

國際標準規定：汽車鉛蓄電池以 20 小時率恒流放電。例如，100 A·h 的鉛蓄電池用 100/20=5 A 放電，12 V 的鉛蓄電池當端電壓降到 10.5 V 時，放電停止。

## 2. 鉛蓄電池的荷電狀態

從鉛蓄電池化學反應方程式中可看出：充電後電解液中硫酸含量增多，密度就升高；放過電的電解液中，由於部分硫酸以固態形式形成化合物  $\text{PbSO}_4$  轉存於極板之中，電解液中的硫酸減少。這種減少在數量上有着嚴格的定量關係：外電路中每流過 2 個電子，必然要消耗 2 個分子的硫酸。這就提供了一個可能性，在放電過程中，利用測定硫酸電解液密度的下降值來判斷電池放出電量的多少。反之，在充電過程中，測定電解液密度上升的多少也可判斷鉛蓄電池已充入有效電量的多少。

在許多情況下，工藝規定用測定電解液的密度來判斷鉛蓄電池的荷電狀態，其理論依據同上。

在大容量的固定電池中，通常都裝有一個密度計，是將不同比重的塑料小球依比重大小分別裝在不同的倉格中，隨著充放電程度的不同導致電解液密度變化時，相應的塑料小球就有上下沉浮的位移。根據板面上的數值就可以十分方便地得知電解液的密度，由密度也就判斷出了電池的荷電狀態。

在有的鉛蓄電池側邊，裝有紅、黃、綠三個不同密度的彩色小球，其沉浮分別表示“應充電”、“還可使用”、“充足電”三種荷電狀態。

使用普通吸筒式浮標密度計可以起到同樣作用。顯然，上述的測量判斷，都必須在鉛蓄電池中原始電液密度值已知，鉛蓄電池中含酸總量不變，電解液密度上下均勻，極板無斷裂脫粉的前提下才是正確的。這些條件從鉛蓄電池開始使用以後，就不存在了。隨著鉛蓄電池的使用，各種參數與原始的偏差越來越大，所以這種檢測方法的精度也就越來越低。採用檢測密度的方法獲得技術數據時，要注意這種影響。

## 3. 鉛蓄電池中電極負荷分析

從圖 1-2 中可看出，充放電時正極板發生的離子反應比負極板劇烈。充電時，正極板與溶液的界面上有三條反應線，每條反應線都表示有相應的化學反應在進行，而負極板表面上只有一條反應線。在放電時，溶液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  分別進入正負極板。在負極板上同 Pb 結合生成  $\text{PbSO}_4$ ；但在正極板上，同時有 4 個  $\text{H}^+$  進入正極板同 2 個 O 反應生成 2 個  $\text{H}_2\text{O}$ ，再回到溶液中。這樣，同負極板相比在正極板上就多發生 4 個  $\text{H}^+$  的進入和 2 個 O 的外出。這就是說，在放電過程中，正極板上離子參加電化學反應的數目比負極板多。在溶液中，相同類型的離子其擴散運動的阻力和運動的速度是相同的，所以由於正極板反應的離子多，離子運動時阻力也就大。正極板的實際反應速度就控制着整個鉛蓄電池的電量放出的速度。為了提高鉛蓄電池的放電能力，就應給正極板提供較好的離子擴散條件。

在鉛蓄電池中，若正負極群採用圖 1-6 (a) 所示的結構，側面的正極只有內側參加反應，外側面反應很少，造成離子運動“擁擠”，電池內阻增大，正極活性物質利用率降低。若採用圖 1-6 (b) 所示的結構，正極兩側均參加反應，離子運動的通道增大，阻力減少，利於反應進行。加之正極板充放電時極板變形比負極大，置於兩負板之間可使正極變形對稱均勻，極板不易彎曲。

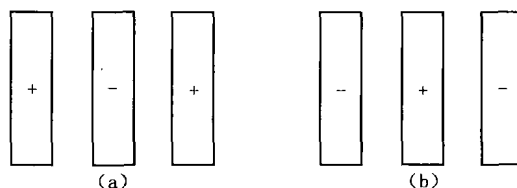


图 1-6 铅蓄电池极板群结构

因此，在铅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。铅蓄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，要求控制铅蓄电池中氧的析出达到最小，这时就要将铅蓄电池极板群做成“正包负”的结构。这种结构常用在同精密电器配装的密封式铅蓄电池中。

#### 4. 铅蓄电池中正极板的腐蚀

由图 1-2 可见，正极板在充电反应时， $\text{Pb}$  与  $\text{O}$  有结合和分离的过程。放电时， $\text{O}$  从结合态首先分离，再与  $\text{H}^+$  结合生成  $\text{H}_2\text{O}$ ；在充电时，水中的  $\text{O}$  又从外电路获得能量，同  $\text{H}^+$  脱离，重新与  $\text{Pb}$  结合，生成  $\text{PbO}_2$ ，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  $\text{Pb}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  的离合。可见在充电过程中，正极上  $\text{Pb}$  有个被重新氧化的过程。在实际铅蓄电池结构中，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  $\text{Pb}$  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就全部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。将报废的铅蓄电池分解，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措施，添加一些缓蚀剂，减少过充电，是提高铅蓄电池使用寿命的措施。

#### 5. 铅蓄电池的内阻

从铅蓄电池化学反应方程式可知，在充足电的状态下，电解液中若有 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，而纯净的水是不导电的，日常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  $17 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ （国际单位为  $\Omega \cdot \text{m}$ ）。在铅蓄电池中，加入的硫酸都是过量的，所以放完电后，电池中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了。这种电阻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  $\text{Pb}$ ，还是  $\text{PbO}_2$ ，其电阻率都很小，都在



$10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  左右。放完電的極板，活性物質變成了  $\text{PbSO}_4$ ，其電阻率很大，約為  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ ，這個因素同電解液阻值變化複合起來，再加上如隔板這類的構件電阻，就構成了鉛蓄電池的靜態內阻。所謂靜態內阻，是指在不充放電的條件下，測得的鉛蓄電池內阻。

鉛蓄電池還有動態內阻，這個阻值是隨放電電流的變化而變化的。這是在放電反應中，電解液是不均勻的。靠近極板表面的電解液因同極板上活性物質反應而密度降低，遠離極板電液中的硫酸擴散到極板表面尚要一段時間，這就造成電解液濃差梯度。放電電流越大梯度越大，極板表面的硫酸濃度越低，鉛蓄電池的端電壓也就下降越多。放電停止，濃差極化迅速消失，端電壓隨之迅速上升到穩定值。因此，放電電流越大，鉛蓄電池的動態內阻也就越大。

由以上分析可知：

鉛蓄電池的內阻 = 動態內阻 + 靜態內阻（電液電阻 + 極板電阻 + 構件電阻）

因此在說明某鉛蓄電池的內阻時，一定要說明其放電條件。內阻測量方法如圖 1-7 所示。

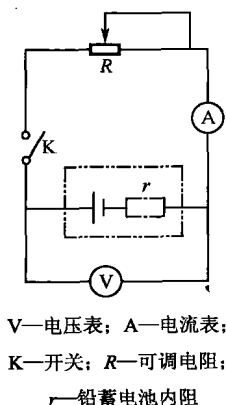


圖 1-7 鉛蓄電池內阻的測量

測量鉛蓄電池內阻方法

$$r = \frac{V_1 - V_2}{I}$$

其中， $V_1$ ：鉛蓄電池的空載電壓； $V_2$ ：以電流表 A 放電時，鉛蓄電池端電壓； $I$ ：放電電流； $r$ ：電池的內阻。

內阻的物理意義是：當以電流  $I$  放電時，鉛蓄電池內阻  $r$  消耗電壓為  $V_1 - V_2$ 。在汽車上使用的錄音機、電視機，用電電流都很小，只有 1 A 左右，鉛蓄電池的內阻也就很小，不影響電器使用。而啟動發動機時，電流峰值達 200 A 左右，這時鉛蓄電池的內阻瞬間增大幾百倍。有時啟動不了，俗稱“電不足”。經充電作業，鉛蓄電池的荷電量變高，降低了內阻，車也就能啟動了。

有的大型動力設備的啟動裝置如圖 1-8 所示，用鉛蓄電池供大功率啟動接觸器吸合線圈用電，當 K 閉合，線圈通電吸合，啟動觸頭接通，鉛蓄電池以大電流向啟動電動機放電。這時若鉛蓄電池內阻過大，電池端電壓迅速下降，以致接觸器吸合力不夠，造成接觸器斷開，大電流放電中斷。隨着大電流放電中斷，又由於端電壓上升、線圈吸合。這種動作往復不停，俗稱“打叭嗒板”。這種情況，就是由於鉛蓄電池動態內阻過大造成的。

蓄電池的內阻是放電電流的函數，它的具体數值與放電電流直接相關。如果不在放電條件下測量，是沒有意義的。現在市面上出售一種電導式蓄電池內阻儀，只能測量蓄電池的靜態內阻，不能測量蓄電池的動態內阻。因此，測量數據不能表達蓄電池的供電能力，用戶也不能根據測量的數據對蓄電池採取有效的維護。這個問題，在 1.5.4 節中有詳細說明。

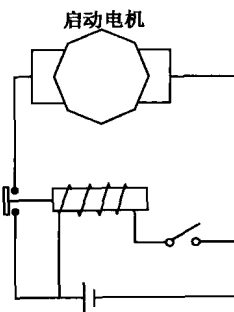


圖 1-8 啟動電路示意圖