

铅酸蓄电池的 制造和使用

王振和 王进华 著



 中国科学技术出版社

铅酸蓄电池的 制造和使用

王振和 王进华 著

中国科学技术出版社

· 北 京 ·

图书在版编目(CIP)数据

铅酸蓄电池的制造和使用/王振和,王进华著. —2版. —北京:中国科学技术出版社,2010.11

ISBN 978-7-5046-0346-3

I. ①铅… II. ①王…②王… III. ①铅蓄电池-制造②铅蓄电池-使用 IV. ①TM912.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 216922 号

本社图书贴有防伪标志,未贴为盗版。

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:010-62173865 传真:010-62179148

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

科学普及出版社发行部发行

北京永峥印刷有限责任公司印刷

*

开本:850毫米×1168毫米 1/32 印张:9.25 字数:230千字

2010年11月第2版 2011年2月第2次印刷

印数:10001—15000册 定价:45.00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

本书内容包括铅酸蓄电池的电化学基础、各生产工序制造工艺,免维护蓄电池,纯水制取,蓄电池化验、试验、使用、设计计算以及蓄电池生产中的安全和环境保护等内容,共十四章,是一本内容全面的铅酸蓄电池科技读物和生产工艺指导书。

本书适用于有志于开发、制造铅酸蓄电池的企业家和有关管理人员,蓄电池制造厂的工人、技术人员,广大蓄电池用户,广大蓄电池销售服务人员。本书可以作为蓄电池企业职工教材、中等专业技术学校或职业中学教材,海、陆、空有关兵种军地两用教材和大专院校电化学专业的课外读物。

目 录

前 言

绪 论	1
一、铅酸蓄电池在二次电池中的地位	1
二、铅酸蓄电池发展概况	1
三、铅酸蓄电池生产工艺流程	4
第一章 铅酸蓄电池的电化学基础	1
第一节 铅酸蓄电池的基本概念	1
一、铅酸蓄电池的定义	1
二、铅酸蓄电池的分类及其含意	2
三、铅酸蓄电池的构造	4
四、铅酸蓄电池的型号	7
五、国外有关铅酸蓄电池的型号	9
第二节 铅酸蓄电池的工作原理	11
一、电池反应和双硫酸盐化理论	11
二、放电过程的电化学反应	12
三、充电过程的电化学反应	14
四、电极电位和电池的电动势	16
五、电解质溶液	20
六、两相多孔电极	23
第三节 铅酸蓄电池的性能	26
一、电池的内阻	26
二、电池的端电压和充放电特性	28
三、电池的容量和比容量	30
四、电池的能量、比能量和比功率	31

第一章 铅酸蓄电池的电化学基础

铅酸蓄电池的生产过程是电化学实践过程。电池为什么会有电？为什么能通过充放电反复使用？对此本章叙述了双电层结构和双硫酸盐化理论。产品生产和使用过程伴随着氧化还原反应，受到时间、环境、温度、湿度的影响，本章对有关电化学基础知识进行了叙述。

第一节 铅酸蓄电池的基本概念

一、铅酸蓄电池的定义

电池是将化学能变为电能的装置。由于电池是用化学转换的方法得到电能，所以又叫化学电源。

常用的化学电源有原电池和蓄电池，如手电筒用的锌锰电池属于原电池，酸性蓄电池和碱性蓄电池都属于蓄电池。

原电池是利用化学能转变为电能的一种不可逆电池。当化学变化的活性物质（即有效物质）全部作用完后，它的寿命便告終了，是一种不可逆电池，又称为一次电池。

蓄电池的活性物质使用放电后，经充电再复原，可以循环使用，因此蓄电池是一种换能器，充电时将电能转换成化学能储存起来，放电时又将化学能转变成电能释放出去，蓄电池的工作属于可逆的，所以又叫二次电池。

作为二次电池必须满足下面三个条件：

（1）电极反应是可逆的，其放电产物可借助于接通反相电流的方法，恢复为能放电的活性物质，成为一个可逆的电池体系。

（2）只能采用一种电解质溶液，这样可以避免采用不同电解质

之间的不可逆扩散。

(3)放电生成物应该是难溶于电解液的固体产物,这样可以避免充电时过早地生成枝晶和发生两个电极间产物的相互转移。

由于上述条件的限制,目前只有少数的电化学体系成为实用的二次电池体系。

铅酸蓄电池是用稀硫酸做电解液,用二氧化铅和绒状金属铅(也叫海绵状铅)分别作为电池的正极和负极的一种酸性蓄电池。铅酸蓄电池同碱性蓄电池相比有电动势高、内阻小、放电电压平稳、原材料来源广泛、价格偏低等优点,同时也具有循环寿命较短,体积比容量或重量比容量较低,放置性能(自放电)较差等缺点。总体来讲,铅酸蓄电池具有较多的优点,所以,在国民经济和国防建设中得到越来越广泛的应用。

二、铅酸蓄电池的分类及其含义

铅酸蓄电池通常可以分为起动型、动力型、备用型三大类。起动型蓄电池用于发动机起动,如汽车、飞机、轮船等发动机的起动,这种电池要求功率大,短时间内能提供几十到几百安培电流,飞机起动瞬时电流达到1000A以上。动力型蓄电池用于以蓄电池为动力的设备,如电动自行车、电动汽车、潜水艇、鱼雷等,这种电池要求容量大,几小时内能提供几安培到几十安培电流。备用型蓄电池用于交流电停电后保证照明和设备运转,如银行、电站、矿山井口、UPS备用电源等,电池平常处于浮充电状态,要求浮充电耗水少或几乎不耗水,这种电池要求使用寿命在几年、十几年甚至更长时间。

铅酸蓄电池根据其使用范围,内外形结构,极板的形式和特殊性能等还有很多不同的分类方法。

按不同用途和外形结构,蓄电池可以分为固定型和移动型两大类。固定型又分为开口式、密闭式、防酸防爆式和消氢式等。移动型又分为汽车起动用、摩托车用、蓄电池车(又称电瓶车)用、火车轮船及其他电器特殊用蓄电池等。

按极板形式,蓄电池可以分为涂膏式和管式。

按基本特性蓄电池可以分为非干荷电池、干荷电池、免维护电池和阀控密闭电池等。

固定型蓄电池是在固定不动的场合下使用的,如矿山电站等备用电池,它具有容量大、寿命长的特点,负极板厚达 1cm,正极板采用管式,体积较大,电解液密度较低($1.220\text{g}/\text{cm}^3$),目的是为了减少电解液对极板和隔板的腐蚀,提高电池的使用寿命。固定型电池大都用透明塑料缸做容器,有的电池内还装有一个特制的密度计和温度计,指示电解液的密度和温度。固定型电池还包括防酸隔爆式电池和消氢式电池。

防酸隔爆式电池是在电池盖上安有防酸隔爆帽。防酸隔爆帽是用金刚砂压制成型的,具有毛细孔结构,便于除酸雾和透气。它的原理是:将压制成型的金刚砂帽浸入适量的硅油溶液,高温处理后硅油附着在金刚砂表面,又因为金刚砂帽有 30%~40% 的孔隙,电池在充电过程中电解液分解出来的氢、氧气体可以通过毛细孔窜出,而硅油具有憎水性,酸雾水珠碰到硅油仍回到电池槽内,起到“防酸”作用,由于防酸隔爆帽具有透气不透液的性质,电池壳内的氢气可以排出,电池内部不至于引起爆炸,起到“隔爆”作用。现在一些起动电池在盖上装有聚四氟乙烯或 pp 塑料滤气片,起的作用也是如此。

消氢式电池是在半密封的盖内(通常在防酸隔爆帽内)装有催化剂,使电池内产生的氢、氧气体在催化剂表面上合成水,再流回到电池槽内去。常使用的有钯珠催化剂,它是一种表面附有金属钯的陶瓷颗粒。消氢式蓄电池在使用过程中,无酸雾,无爆炸,还可以大大减少电池在使用过程中添加纯水的次数。

移动型铅酸蓄电池是为了便于携带,在移动的情况下使用的电源设备,因此它符合体积小、重量轻、瞬时放电电流大、耐震、耐低温性能好等基本要求。移动型电池用不透明的塑料槽做容器,通常使用的电解液密度为 $1.280\text{g}/\text{cm}^3$ (25°C) 左右,有些电池(如管式叉车用电池)的电解液密度可以低一些,为 $1.260\text{g}/\text{cm}^3$ (25°C)。

大部分电池的极板都是将铅粉制成膏状涂到板栅上即所谓涂膏式电池。有些电池(如固定型电池、矿山电池、叉车电池)的正极板是将铅粉或铅膏灌入玻璃丝管或尼龙排管中,而负极板仍采用涂膏式极板,这样的正负极板组成的电池为管式电池。与涂膏式电池相比管式电池寿命较长些,但大电流起动放电相应要差些。

非干荷电池是电池不载荷电,这样的电池灌酸后,在使用前要对电池进行较长时间的充电,因为在负极板中不加防氧化剂,正负极板中的二氧化铅和海绵状铅含量较低($\geq 60\%$)。

干荷电池是将化成好的负极板(负极板中含防氧化剂)水洗后浸入硼酸、木糖醇溶液中进行表面防氧化处理,然后进行吹风干燥,使极板表面形成一层防氧化膜。这种电池灌酸后,放置 20 分钟不用充电就能使用,因为正负极板中二氧化铅和海绵状铅含量较高($85\% \sim 90\%$)。

免维护电池是指电池在使用过程中不需要维护,主要是指不添加纯水,这是因为负极板栅采用铅钙合金,提高了氢气析出的电位,正极采用加锡的铅钙锡铝合金或铅锑镉合金,氧气析出滞后于氢气析出,氢气析出少了,在一定程度上阻止了电解液中水的电解消耗。在 1~2 年内仍需要添加少量纯水,这种电池叫少维护电池,通常用镉含量小于 2% 的低镉合金做板栅。

阀控密闭电池是免维护电池发展的较高阶段,其主要特点是平时电池内部与大气相隔绝,可以以任何方向放置,不会有电解液泄漏。因为电池隔板采用超细玻璃纤维吸附式隔板,电解液吸附在隔板和极板内,有些采用胶体电解液,充电时电池内部过量的气体通过安全阀排出。这种电池在充电时应按要求进行恒压充电。

三、铅酸蓄电池的构造

铅酸蓄电池主要由正极群、负极群、硫酸电解液、隔板、电池壳盖、极柱等组成。有些电池如胶壳电池还有塑料防护片、封口胶、密封胶圈、连接条、接线端子、通风帽等,铅酸蓄电池结构见图 1-1。

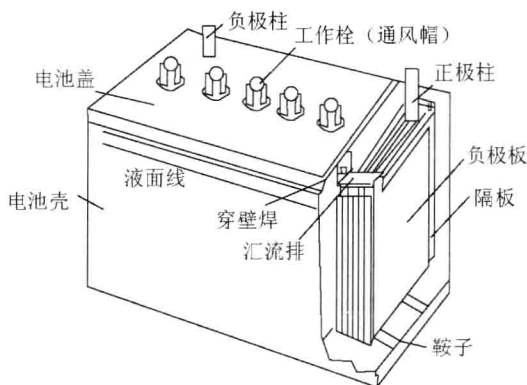


图 1-1 铅酸蓄电池结构

电池各部件的作用如下：

1. 正、负极群

正、负极群分别由正、负极板构成，正、负极群配成极群组后装入电池壳，是铅酸蓄电池中的核心部分，成流反应在极板上进行，并起导电汇流作用，它对电池的容量、寿命起决定性影响。汽车用起动型电池正负极群都采用涂膏式极板，固定型矿山电池、叉车电池正极板为管式，负极板为涂膏式。

板栅或管架是由铅锑合金浇注而成(免维护电池板栅用铅钙合金)。板栅的作用是支撑活性物质和导电。

正极铅膏主要成分是由铅粉、稀硫酸、纤维和制而成。负极铅膏主要成分是由铅粉、稀硫酸、纤维、膨胀剂、抗氧化剂等和制而成。

正、负极铅膏涂入板栅并固化干燥后成为生极板，生极板经化成后正极板就变成了棕褐色的二氧化铅，负极板就变成了银灰色的海绵状铅。

2. 隔板

铅酸蓄电池用的隔板是由微孔橡胶、塑料、玻璃纤维等材料制

成的,它的作用是:①防止正、负极板短路,把正、负极板上发生的电化学反应分隔在两个区域进行。②使电解液中正、负离子能顺利通过,以保证正、负极板电化学反应的正常进行。③对正极板溶解下来的有害锑离子起拟制作用。④阻缓正、负极板活性物质的脱落,防止正、负极板因震动而损伤。

因此要求隔板要多孔(孔率高、孔径小)、耐酸腐蚀、耐高温稳定(不缩孔、不变形、不憎水)、不分泌有害杂质,还要有一定强度,干燥时电阻大,在电解液中电阻越小越好(防止电子导电,允许离子导电)。

3. 稀硫酸电解液

电解液是电池的重要组成部分,它的作用是:①靠它的正、负离子在电池内部起导电作用。②参加电池的成流反应,靠它完成正、负极板的电化学反应。

电解液是由浓硫酸和净化水配制而成,电解液的纯度和密度对电池的容量和寿命有明显的影响作用。汽车起动用电池(短时大电流放电)电解液采用密度为 $1.280\text{g}/\text{cm}^3 \pm 0.005$ (25°C) 的稀硫酸,矿山电池(小时率放电)电解液采用密度为 $1.260\text{g}/\text{cm}^3 \pm 0.010$ (25°C) 的稀硫酸。超大容量的固定型电池(容积大)电解液采用密度为 $1.220\text{g}/\text{cm}^3 \pm 0.010$ (25°C) 的稀硫酸。小型阀控密闭电池(容积小)电解液采用密度为 $1.350\text{g}/\text{cm}^3$ (25°C) 以下的稀硫酸。

4. 电池壳电池盖

电池壳是盛正负极群和电解液的容器,它具有良好的绝缘性能、机械性能和防腐防酸性能。电池壳和电池盖是由橡胶或塑料制成。

5. 铅零件

铅零件包括极柱、端子、连接条(橡胶壳电池外连接用),这些铅零件用铅锡合金或铅钙合金铸造而成。主要起串联单格电池的作用。

6. 工作栓(通风帽)

由橡胶或塑料制成,用来堵塞电池注液口的孔。工作栓有不透气的盲孔,对新电池有密封作用,使电池内部与外部环境相隔绝,阻

止空气进入,防止负极板海绵状铅进一步氧化。电池在使用灌酸前,用铁钉将工作栓盲孔捅穿,以保证电池内气体顺利逸出,防止电池鼓裂变形。迷宫式工作栓是将栓内排气通道制造成迷宫式,减少酸液的溅出。防酸隔爆式工作栓能起到防酸隔爆的作用。

7. 塑料防护片

由多孔塑料薄片剪裁制成,放在电池内极群组上部,保护隔板和极板,防止异物落入而造成极板短路,现在大部分厂家在电池内不放此防护片。塑料防护片常用于注液口较大,较长时间开口工作的蓄电池。

8. 封口胶

橡胶壳电池槽、盖之间用封口胶密封,封口胶由沥青、机油、再生橡胶炼制而成。封口胶能固定壳与盖,起密封单格电池、防止酸溢出的作用。

四、铅酸蓄电池的型号

我国铅酸蓄电池的型号是以汉语拼音字母来表示和区别,并附带有各种数字,它表示电池结构、性能、单格电池数、电池容量等。

1. 矿山用固定型电池及其他管式电池的型号及其含义

固定型铅酸蓄电池产品型号有字母和数字两大部分组成,字母部分反应电池用途、正极板结构、电池特性,通常用汉语拼音第一个大写字母表示。数字部分反映了电池的容量。两部分之间用“—”隔开。

字母			—	数字
蓄电池 用途	正极板 结构	蓄电池 特性		蓄电池 额定容量

例如:GGF—500 表示是 500Ah 的固定型管式防酸隔爆电池。第一个“G”字表示“固定型”蓄电池;第二个“G”字表示蓄电池正极板是管式;第三个“F”字表示防酸隔爆式蓄电池,数字部分“500”表

示蓄电池 10 小时额定容量为 500Ah。

2. 起动型蓄电池电池型号及其含义

起动型蓄电池产品型号由三大部分组成,第一部分数字表示蓄电池串联单格电池数,第二部分字母反映了蓄电池的用途、极板类型、电池的特殊结构和功能等,通常用汉语拼音第一个大写字母表示。但是,干荷电的干字用汉语拼音“GAN”的第二个字母“A”字表示,是为了与固定型电池、管式电池的“G”字相区别。第三部分数字表示蓄电池的额定容量。三部分之间用“—”隔开。

数字		字母		额定容量
串联单体 电池数	—	电池 用途	极板 类型	— 数字
		特殊 结构		

例如:6—QA—120 表示汽车用干荷电蓄电池,“6”表示由 6 个单格电池组成,额定电压为 12 伏,“Q”表示汽车用,“A”表示干荷电,120 表示蓄电池 20 小时额定容量为 120Ah。6—QW—120 中 W 表示免维护(无需维护)。

3. 其他蓄电池型号和字母代表的含义

R:代表正装电池(面对商标左侧正极,右侧负极)。如:48D26R (日本型号 50Ah 电池)。

L:代表反装电池(面对商标左侧负极,右侧正极)。如:36B20L (日本型号 36Ah 电池)。

T:表示涂板式电池,为了与管式(G)区别。如:DT—250,为电瓶车用、涂板式、250Ah 电池。

M:代表摩托车用电池。如:6—M—10,为 12V10Ah 摩托车电池。有时表示免维护电池。

D:表示电动车用电池,如在数字后则表示低温电池。如:6—DA—150,为 12V,150Ah、干荷电、电动车电池。6—QW—110D,为

12V、110Ah、汽车用、免维护、低温电池。

F:代表阀控电池,如:6—FM—10,为12V、10Ah、阀控、免维护电池。

还有其他一些字母表示电池性能,有的同一个字母,表示不同性能;有的同一个性能,用不同的字母表示,应根据使用说明书选择使用蓄电池。

五、国外有关铅酸蓄电池的型号

20世纪末期,国内一些汽车制造厂,引进国外生产线,生产国外牌号的各种轿车和载重汽车。为了使产品国有化一些蓄电池生产厂根据国外标准和外形尺寸,配套生产了各种国外牌号的蓄电池。这些蓄电池与我国产品在型号、命名方式上完全不同。本书仅对部分国外有关蓄电池的型号进行介绍。

1. 按德国 DIN 标准生产的蓄电池型号由5位数字构成,型号的前三位数字表示电池的额定电压和额定容量,后两位为数字表示电池其他特殊的技术特性。一次规定的数字只表明一种确定的结构,如结构有变化,就必须采用新的型号,如外形尺寸的改变,低温放电电流的改变等均需改变型号,这些改变反映在型号的后两位数字上。

标准规定了3个单格(6V)电池首位数字为0,6个单格(12V)电池首位数字基数为5。当电池额定容量达到或超过100Ah后,首位数字就要做有规律的改变,每增加到100Ah时首位数字就要增加1。这样,3个单格电池的首位数字可能是0、1、2、3、4。6个单格电池的首位数字可能是5、6、7、8等。

型号的第二位和第三位数字反映电池容量的十位数和个位数,当容量超过100Ah后,容量的百位数就加到电池型号的首位数字上。

例如,为桑塔纳轿车配套的55415电池,首位数字为5,表示电池额定电压为12V(6个单格),第二、三位数字为54,表示电池的额定容量为54Ah,型号的最后两位数则表示电池的结构特征。55415

电池结构是单格排气;55414 电池结构是中枢(6 单格连在一起)排气。又如,为斯泰尔载重汽车配套的 66514 电池,首位数字为 6,表示电池额定电压为 12V,由首位数字得到的 $(6-5=1)$ 1 与第二位(6)、第三位(5)合起来表示电池的额定容量为 165Ah,第四位和第五位数字 14 是本电池特有的结构特征。

从上面讨论,可以看到,符合德国 DIN 标准生产的 12V 电池,将型号的前三位数字减去 500 而得到的数就是这个电池的额定容量。例如为奥迪轿车配套的 56318 电池的额定容量为:

$$563-500=63(\text{Ah})$$

2. 按美国标准生产的蓄电池型号,也是由 5 位数字构成,但其表示的内容与德国标准完全不同。前两位数字表示电池的组号,是按美国国际电池协会对电池分组方法的规定,把电池按尺寸分成若干组。而后 3 位数字则为电池低温起动规定的电流值。由此可见,德国电池型号主要反映了电池的放电容量,而美国电池型号主要反映了电池在要求条件下,起动放电电流值。

例如,为切诺基轿车配套的 58475 电池和 24425 电池,分别为第 58 尺寸组和第 24 尺寸组,电池在 -17.8°C 时的起动放电电流分别为 475A 和 425A。

3. 按日本标准生产的蓄电池型号,与我国电池型号的对照较为复杂。这里只把部分按日本标准开发的电池型号与我国电池型号对照,见表 1-1。

表 1-1

日本电池型号	相当于我国电池的型号
36B20	6-QA-36
55B24R(L)	6-QA-45
48D26R	6-QA-50
50D20L	6-QA-50
55D23R	6-QA-60

续表

日本电池型号	相当于我国电池的型号
55D26R	6-QA-60
65D31RL	6-QA-70
75D23L(R)	6-QA-65
95D31R(L)	6-QA-80
190H52	6-QA-200
N50Z	6-QA-60
N100	6-QA-100
N200	6-QA-195

第二节 铅酸蓄电池的工作原理

一、电池反应和双硫酸盐化理论

铅酸蓄电池的正极活性物质是二氧化铅,负极活性物质是海绵状金属铅,电解液是稀硫酸,这些就是铅酸蓄电池的工作体系。所谓体系就是研究和讨论的范围,在电化学反应体系中铅酸蓄电池的表示方式为:



在电池的工作过程中出现如下电池反应:



根据上述反应,电池放电后两极活性物质均转化为硫酸铅,这种解释铅酸蓄电池成流反应的理论叫双硫酸盐化理论。

从上述反应可以看出,硫酸在电池中不但传导电流而且参加电池反应,所以它是反应物。随着放电的进行,硫酸不断减少,而电池中不断生成水,这样就使电池中的电解液浓度不断降低,反之,在充

电时,不断生成硫酸,消耗水,故电解液浓度不断增加,从这点出发可以通过测量硫酸的密度来推测铅酸蓄电池的荷电状态。

双硫酸盐化理论得到了实践的证实,通过对放电产物的物相分析,证明是硫酸铅,而且在放电时电解液密度下降,在充电过程中电解液密度又回升。另外,在充放电过程中通过的电量与硫酸的变化量是符合法拉第定律的。同时,电极电位和电池电动势理论计算与实测值基本相符,这些都证明了电池反应和双硫酸盐化理论是正确的。

上述理论能够解释,电池为什么能通过充放电反复使用。电池充好电后是荷电状态,正极二氧化铅处于高电位,负极海绵状金属铅处于低电位,电池外电路接通后,电流从正极流向负极,电池内部通过电化学反应,正负极都变成了硫酸铅。通过充电,正负极又分别变成了二氧化铅和海绵状金属铅,电池又回到荷电状态,这就是铅酸蓄电池的工作原理。

二、放电过程中的电化学反应

蓄电池内部的化学能转变为电能,通过线路供给外电路电流的过程叫放电。放电时,电流从正极流出,经负载(R)流向负极。电池内部电流方向则相反,电流是从负极流向正极。如图 1-2 所示。

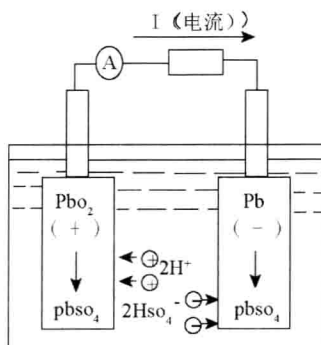


图 1-2 蓄电池放电