

# 铅酸蓄电池

## 制造技术

QIANSUAN XUDIANCHI  
ZHIZAO JISHU

柴树松 编著

蓄电池



机械工业出版社  
CHINA MACHINE PRESS

# 铅酸蓄电池制造技术

柴树松 编著



机械工业出版社

本书对铅酸蓄电池的基础理论、工艺过程、产品设计、质量控制、环境保护、能源消耗、前沿技术、原辅材料及检测等内容进行了介绍。在理论指导的基础上,介绍了生产实践中总结的经验,并尽可能地符合目前蓄电池生产的实际情况。因此,本书对蓄电池科研、生产、管理等具有实用性和可操作性的指导作用。

本书适合从事铅酸蓄电池生产、科研、产品开发、质量控制、检测、生产管理的工程技术人员、生产管理人员、质量控制人员阅读;可供蓄电池使用的相关领域人员参考;可用于蓄电池厂操作员工的培训用书;也可作为高校学生的参考书。

## 图书在版编目(CIP)数据

铅酸蓄电池制造技术/柴树松编著. —北京:机械工业出版社,2013.9  
ISBN 978-7-111-44556-2

I. ①铅… II. ①柴… III. ①铅蓄电池—制造 IV. ①TM912.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第253724号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:林春泉 责任编辑:张沪光

版式设计:常天培 责任校对:肖琳

封面设计:路恩中 责任印制:李洋

北京瑞德印刷有限公司印刷(三河市胜利装订厂装订)

2014年1月第1版第1次印刷

184mm×260mm·21.75印张·534千字

0001—3000册

标准书号:ISBN 978-7-111-44556-2

定价:59.80元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心:(010)88361066 教材网:<http://www.cmpedu.com>

销售一部:(010)68326294 机工官网:<http://www.cmpbook.com>

销售二部:(010)88379649 机工官博:<http://weibo.com/cmp1952>

读者购书热线:(010)88379203 封面无防伪标均为盗版

# 前 言

铅酸蓄电池是一种安全性较高、性能稳定、制造成本较低，可低成本再生利用的资源循环型化学电源，广泛应用于国民经济和人们的生活中。起动铅酸蓄电池用于汽车起动和车载设施用电；电动自行车用蓄电池用作行驶的动力源；固定型蓄电池用于通信基站、电力、银行等需要备用电源的场合；储能蓄电池用于太阳能、风能发电的储存；铅酸蓄电池还广泛应用于铁路机车、船舶、矿山、短途车辆、航空地勤、军用、民用照明等领域。铅酸蓄电池是实用和重要的化学电源之一。

铅酸蓄电池的发明已经有 150 多年的历史。随着技术的发展，用电设施新功能的不断出现，促使蓄电池技术不断进步。如汽车起动用蓄电池，过去主要是起动发动机，现在随着节能环保的要求，汽车新技术的不断出现，其中一项就是在制动减速时回收能量，在起步或加速时借助蓄电池能量的技术，这就出现了汽车起停电池，显然这种电池与过去的电池在功能上有了很大的不同；再比如电动助力蓄电池的使用寿命是关系到使用成本的问题，最近几年蓄电池寿命得到了较大的提高，一般可达到 2 年以上，这在 10 年前是不可想象的；其他用途的蓄电池也在进步之中，因此蓄电池的技术是在不断地进步的。

中国铅酸蓄电池制造业最近几年取得了明显的进步，主要体现在技术逐渐成熟，生产逐步实现规模化、集中化，小企业逐步被淘汰，蓄电池行业的集中度有了明显的提高。特别是环保整治后，粗放产业格局得到了扭转。

铅酸蓄电池制造是一个传统的产业，但随着蓄电池用户要求的提高和新技术发展的需要，促使蓄电池技术的提高，同时促进了蓄电池制造装备的进步。在蓄电池制造中，基础理论固然重要，但生产经验和技巧不可或缺。本书在介绍基本理论的同时，力争将一些经验介绍出来，使之成为蓄电池制造工作者的实用资料。

造出蓄电池是容易的，但造出优质的蓄电池是很难的。有些工厂没有生产蓄电池的经验，转产到这个行业就可以生产蓄电池，没有几年时间的历练是很难达到满意的程度的。即使有多年生产经验并具有一定规模和水平的工厂也经常会出现这样那样的问题，可想而知蓄电池的生产还是具有独特的工艺，这就是蓄电池的电化学反应的复杂性。在蓄电池生产过程中，检测的指标往往只能间接地反映蓄电池的性能，因此技术人员的经验和总体考虑处理问题的能力非常重要。

15 年前，我曾编写过一本蓄电池技术的书稿，但深感水平有限，就放弃了出版，但通过那次写作，学习了很多理论知识，这使我仍记忆犹新。3 年前，又萌生了写这本书的想法，从那时起坚持写作，就有了今天这本书的出版。

知识需要积累。在风帆公司工作的 16 年期间，风帆的严谨、求实作风影响着我，使我成为一名蓄电池技术人员；在福建闽华公司工作的 11 年期间，务实、灵活、雷厉风行的作风也影响着我，在公司和蓄电池技术的发展中得到了提升。这些经历是写出这本书的源泉。因此，非常感谢曾经工作的单位和帮助过我的人们。

本书包括蓄电池的基础知识、制造工艺、设计、质量控制、化验检测、能源分析、环境保护、材料特性以及最新蓄电池技术等内容。重点结合蓄电池工厂的情况，介绍了生产工艺过程和控制；介绍了蓄电池研发、生产、质量管理中的一些实用经验。近几年，蓄电池行业进行了环保整治，在本书中也介绍了蓄电池生产中污染物的产生及污染的治理，铅对人体的危害以及职业卫生。本书还介绍了蓄电池最新技术。由于理论水平和实践经验所限，书中不妥之处，敬请指正。

本书用“阀控式蓄电池”代替“阀控密封蓄电池”的习惯称谓，用“表观密度”代替“视密度”，这样更符合国际和标准化法的要求。

张健补充修改了本书部分章节的内容；本书由沈双珠、张健、王建贞、朱有凤、曾庆丽审校，他们提出了非常好的修改意见和建议；杨凌对本书中的计量单位、名称的标准化要求进行指导；在编写过程中得到了山东金科力电源科技公司邢福成，泉州一鸣科技公司戴增实、贺铁根的大力帮助；在该书出版过程中也得到了杨凌的大力帮助；在此对他们表示衷心的感谢。

最后感谢机械工业出版社，对本书的编写提出了宝贵指导意见，并积极安排了出版的各项工作。

**柴树松**

2013.11 于保定

# 目 录

## 前言

## 第 1 章 铅酸蓄电池的基础知识 ..... 1

- 1.1 铅酸蓄电池的概念 ..... 1
- 1.2 铅酸蓄电池的原理 ..... 2
- 1.3 铅酸蓄电池的热力学 ..... 2
  - 1.3.1 热力学参数 ..... 2
  - 1.3.2 铅酸蓄电池的电动势 ..... 3
  - 1.3.3 电动势与温度的关系 ..... 7
- 1.4 铅酸蓄电池的动力学 ..... 8
  - 1.4.1 电极的极化和过电位 ..... 8
  - 1.4.2 温度对反应速度的影响 ..... 9
- 1.5 铅酸蓄电池的热效应 ..... 9
  - 1.5.1 蓄电池的热力学可逆反应热 ..... 9
  - 1.5.2 蓄电池的欧姆电阻热 ..... 10
  - 1.5.3 蓄电池材料的热容 ..... 10
- 1.6 铅酸蓄电池的容量 ..... 11
  - 1.6.1 法拉第定律 ..... 11
  - 1.6.2 铅酸蓄电池材料的电化学当量 ..... 11
  - 1.6.3 铅酸蓄电池的容量 ..... 12
- 1.7 铅酸蓄电池的用途及分类 ..... 15
  - 1.7.1 起动用蓄电池 ..... 16
  - 1.7.2 固定型蓄电池 ..... 20
  - 1.7.3 电动助力车蓄电池 ..... 22
  - 1.7.4 储能蓄电池 ..... 23
  - 1.7.5 其他蓄电池 ..... 24

参考文献 ..... 25

## 第 2 章 板栅 ..... 26

- 2.1 板栅的概念 ..... 26
- 2.2 板栅设计 ..... 27
  - 2.2.1 板栅的设计基础 ..... 27
  - 2.2.2 板栅的结构设计 ..... 29
  - 2.2.3 板栅的模具设计与制造 ..... 35
- 2.3 板栅材料 ..... 38
  - 2.3.1 板栅常用的合金 ..... 38
  - 2.3.2 板栅合金的性质 ..... 39
- 2.4 板栅的生产和工艺 ..... 44

- 2.4.1 重力铸板机的工作原理 ..... 44
- 2.4.2 铸板机工作部分的用途 ..... 46
- 2.4.3 铸板操作工艺及其相关问题的分析处理 ..... 46
- 2.4.4 铸板机新模具的试验 ..... 48
- 2.4.5 板栅使用合金的配制 ..... 48
- 2.4.6 脱模剂的配制 ..... 50
- 2.4.7 重力铸造板栅的质量要求和检验 ..... 51
- 2.5 连续板栅(拉网)生产 ..... 53
  - 2.5.1 连铸连轧扩展网(Roll and Expand)工艺 ..... 53
  - 2.5.2 连铸连轧扩展板栅原理及生产 ..... 55
  - 2.5.3 连铸连轧扩展板栅的质量要求 ..... 57
- 2.6 其他连续板栅工艺 ..... 57
  - 2.6.1 连续铸网辊压成型(ConCast and ConRoll)工艺 ..... 57
  - 2.6.2 连铸连轧冲网(Roll and Punch)工艺 ..... 58
  - 2.6.3 连续铸带扩展网(Cast and Expand)、连续铸带冲压网(Cast and Punch) ..... 58

参考文献 ..... 58

## 第 3 章 铅粉 ..... 59

- 3.1 铅粉的制造原理及工艺 ..... 59
  - 3.1.1 铅粉的制造原理 ..... 59
  - 3.1.2 铅粉制造工艺过程 ..... 60
  - 3.1.3 铅粉机操作 ..... 63
  - 3.1.4 新球磨铅粉机的调试 ..... 65
  - 3.1.5 球磨铅粉机的主要工艺参数 ..... 66
  - 3.1.6 球磨铅粉生产中故障及处理 ..... 66
  - 3.1.7 铅粉的储存 ..... 67
- 3.2 铅粉性质 ..... 67
  - 3.2.1 球磨铅粉机铅粉的性质 ..... 68
  - 3.2.2 巴顿铅粉机铅粉的性质 ..... 70
  - 3.2.3 岛津铅粉机与巴顿铅粉机铅粉的

差异 .....	71	5.5 极板化成后的处理 .....	123
3.3 铅粉对蓄电池性能的影响 .....	72	5.5.1 负极板的防氧化保护 .....	123
参考文献 .....	72	5.5.2 负极板的浸渍及干燥过程 .....	124
<b>第4章 合膏与涂板</b> .....	73	5.5.3 正极板的处理及干燥过程 .....	125
4.1 合膏工艺 .....	73	5.6 极板化成后的指标要求 .....	126
4.1.1 合膏的工艺过程 .....	73	5.6.1 正极板的成分要求 .....	126
4.1.2 合膏的操作要求及问题的处理 .....	76	5.6.2 负极板的含量要求 .....	126
4.1.3 铅膏配方 .....	79	5.6.3 极板的性能要求 .....	126
4.1.4 添加剂的种类和作用 .....	82	5.6.4 涂膏式极板的外观要求 .....	127
4.2 工艺控制和组分对极板性能的影响 .....	85	5.7 电池化成 .....	127
4.2.1 酸量的影响 .....	85	5.7.1 电池化成的优点 .....	127
4.2.2 合膏温度的影响 .....	88	5.7.2 电解液的加注工艺 .....	127
4.2.3 添加剂的影响 .....	88	5.7.3 电池化成充电工艺 .....	128
4.2.4 铅粉对合膏工艺性的影响 .....	89	5.7.4 电池化成的指标要求 .....	131
4.3 涂板工艺 .....	89	5.7.5 电池化成常见的问题及处理 .....	131
4.3.1 涂板的工作原理及过程 .....	89	参考文献 .....	132
4.3.2 涂板的操作过程 .....	92	<b>第6章 蓄电池的组装</b> .....	133
4.3.3 淋酸的作用及控制 .....	94	6.1 蓄电池组装的工艺流程 .....	133
4.3.4 表面快速干燥的作用及控制 .....	94	6.2 蓄电池组装的操作 .....	134
4.3.5 涂板的要求及质量检验 .....	95	6.2.1 包封配组 .....	134
4.4 生极板固化 .....	95	6.2.2 极群的铸焊和烧焊 .....	135
4.4.1 生极板固化工艺过程 .....	95	6.2.3 穿壁焊和跨桥焊 .....	138
4.4.2 高温高湿固化 .....	100	6.2.4 热封和胶封 .....	142
4.5 生极板的技术要求 .....	104	6.2.5 生产中的检测 .....	144
参考文献 .....	104	6.3 蓄电池组装的技术要求 .....	145
<b>第5章 化成</b> .....	106	6.3.1 包封配组的技术要求 .....	145
5.1 化成的概念 .....	106	6.3.2 铸焊的技术要求 .....	145
5.2 化成的原理 .....	107	6.3.3 穿壁焊和跨桥焊的技术要求 .....	146
5.2.1 化成的充电过程 .....	107	6.3.4 热封和胶封的技术要求 .....	146
5.2.2 化成时充电电压的变化 .....	111	参考文献 .....	146
5.2.3 化成时极板中成分的变化 .....	112	<b>第7章 配酸、水净化、蒸汽、压缩</b>	
5.2.4 化成中酸密度的变化 .....	114	<b>空气</b> .....	147
5.2.5 温度的控制 .....	114	7.1 配酸工艺及要求 .....	147
5.3 极板化成工艺 .....	115	7.1.1 配酸的流程 .....	147
5.3.1 化成电解液密度 .....	115	7.1.2 配酸的操作 .....	148
5.3.2 化成电流及电量 .....	116	7.1.3 配酸的注意事项 .....	151
5.3.3 化成电解液的量 .....	117	7.2 水净化的工艺及要求 .....	152
5.3.4 化成充电步骤 .....	117	7.2.1 阴阳离子交换树脂水净化的	
5.3.5 化成插片数及正负比例 .....	118	原理 .....	152
5.4 不焊接化成操作的要求 .....	119	7.2.2 用阴阳离子交换树脂处理水的	
5.4.1 不焊接化成的设备和工装 .....	119	流程 .....	153
5.4.2 不焊接化成的操作要求 .....	120	7.2.3 离子交换净化水的操作及要求 .....	154
5.4.3 不焊接化成的常见问题 .....	122		

7.2.4 反渗透处理水的原理及操作	155	9.1 铅酸蓄电池生产中的电能消耗	190
7.2.5 水的纯度要求	156	9.1.1 铅酸蓄电池生产用电概况 分析	190
7.3 压缩空气的制备	158	9.1.2 蓄电池工厂用电情况	190
7.3.1 压缩空气的制备流程	158	9.1.3 铅酸蓄电池各生产工序主要设备 耗电情况分析	191
7.3.2 压缩空气的主要设备	158	9.1.4 节能降耗的前景和节能新工艺技术 的应用	194
7.4 蒸汽的生产	159	9.2 各工序用水量	197
7.4.1 蒸汽的用途	159	9.3 各工序用蒸汽	198
7.4.2 锅炉生产蒸汽	159	9.3.1 各工序使用蒸汽情况	198
7.4.3 生产中的注意事项	159	9.3.2 主要采用的蒸汽设备	198
参考文献	160	<b>第10章 铅烟、铅尘、废水的处理及 职业卫生</b>	199
<b>第8章 化验与电池测试</b>	161	10.1 铅酸蓄电池生产污染源分析	199
8.1 原材料的化验分析	161	10.1.1 铅酸电池工艺流程及产污节点 分析	199
8.1.1 直读光谱仪测试铅及其合金	161	10.1.2 铅平衡	201
8.1.2 激光粒度计测试粉末材料	162	10.1.3 水平衡	202
8.1.3 原子吸收光谱仪测定成分含量	162	10.1.4 无组织排放源统计及分析	202
8.1.4 腐殖酸的测定	163	10.1.5 非正常排放源统计及分析	203
8.1.5 木素磺酸钠的测定	165	10.1.6 污染物排放总量分析	203
8.1.6 硫酸钡的测定	166	10.2 含铅含酸废水的治理	203
8.2 半成品、成品的化验分析	167	10.2.1 含铅含酸废水治理的原理	204
8.2.1 极板中二氧化铅的测定	167	10.2.2 含铅含酸废水治理的工艺 流程	204
8.2.2 极板中氧化铅的测定	168	10.2.3 废水处理的监测要求	206
8.2.3 极板中 $\text{PbSO}_4$ 含量的测定	170	10.3 含铅废气的治理	207
8.2.4 负极板活物质 Pb 含量的测定	171	10.3.1 铅尘的治理	207
8.2.5 极板中铁(杂质)含量的 测定	172	10.3.2 铅烟的治理	208
8.2.6 正负极板中活性物质含水量 的测定	173	10.3.3 各工序产生的铅烟、铅尘浓度 及其处理效果	210
8.2.7 生极板中游离铅的测定	174	10.4 酸雾的治理	211
8.2.8 生极板中铁(杂质)的测定	174	10.4.1 酸雾治理的原理	211
8.2.9 铅粉表观密度、铅膏表观密度 的分析	174	10.4.2 酸雾净化塔	211
8.2.10 塑料槽的分析	176	10.4.3 酸雾处理的工艺及流程图	212
8.3 极板结构的分析	178	10.4.4 化成酸雾处理效果	212
8.3.1 X 射线衍射分析(XRD)	178	10.5 工厂内环境的维护和保持	213
8.3.2 扫描电镜(SEM)分析	179	10.5.1 固体废弃污染物防治	213
8.4 蓄电池相关物理分析	180	10.5.2 噪声污染防治	213
8.4.1 材料强度的测试	180	10.5.3 无组织排放控制	213
8.4.2 其他性能的测试	182	10.5.4 车间集中通风系统	214
8.5 蓄电池实验室性能测试	183	10.5.5 土壤、地下水污染防治	214
参考文献	189		
<b>第9章 铅酸蓄电池生产中能源资源 消耗</b>	190		



10.5.6	减缓生态影响措施	215	11.7.6	短纤维	239
10.5.7	绿化	216	11.7.7	4BS 添加剂	240
10.6	铅作业的职业病及其防治	216	11.7.8	红丹	240
10.6.1	铅作业的职业病	216	11.7.9	无水硫酸钠	241
10.6.2	铅中毒的防治	218	11.7.10	蓄电池用铅圈	241
10.6.3	与铅相关的环境要求和排放 控制标准	220	11.7.11	蓄电池槽、盖用聚丙烯 PP 树脂	242
参考文献		220	11.7.12	蓄电池槽、盖用聚乙烯着色 母粒	243
<b>第 11 章</b>	<b>蓄电池用原材料及其性质</b>	<b>221</b>	参考文献		243
11.1	铅	221	<b>第 12 章</b>	<b>蓄电池的设计</b>	<b>244</b>
11.1.1	铅的性质	221	12.1	蓄电池设计的原则	244
11.1.2	铅的用途	221	12.1.1	蓄电池的电压	244
11.1.3	各国铅的标准	222	12.1.2	蓄电池的容量	244
11.2	硫酸	223	12.1.3	蓄电池槽盖设计和配件设计	246
11.2.1	浓硫酸的主要化学性质	223	12.2	起动用蓄电池的设计	246
11.2.2	稀硫酸的主要化学性质	223	12.2.1	起动用蓄电池的外观及尺寸	246
11.2.3	蓄电池用硫酸的标准	224	12.2.2	起动用蓄电池的结构设计	260
11.2.4	硫酸的使用、储存、运输及 废弃处理	225	12.2.3	起动用蓄电池的性能	263
11.2.5	硫酸的危险性、应急措施、 消防措施	225	12.3	固定型铅酸蓄电池	264
11.3	PE 隔板	226	12.3.1	固定型电池的外形及尺寸	264
11.3.1	PE 隔板的制造工艺	226	12.3.2	阀控式电池的内部结构	267
11.3.2	PE 隔板的性能	227	12.3.3	阀控式电池的性能	268
11.4	超细玻璃纤维隔板	228	12.4	动力用蓄电池	268
11.4.1	超细玻璃纤维隔板的生 产工艺	228	12.4.1	电动助力车蓄电池	268
11.4.2	超细玻璃棉隔板的性能指标	229	12.4.2	电动汽车用蓄电池	270
11.4.3	蓄电池使用的其他类型隔板	230	参考文献		271
11.5	蓄电池槽、盖	230	<b>第 13 章</b>	<b>铅酸蓄电池新技术</b>	<b>272</b>
11.5.1	蓄电池槽、盖的基本情况	230	13.1	双极性铅酸蓄电池	273
11.5.2	蓄电池槽的主要指标	231	13.1.1	双极性铅酸蓄电池的结构	273
11.6	起动用蓄电池的指示器	232	13.1.2	双极性电极的基片材料	273
11.6.1	指示器的工作原理	232	13.1.3	双极性铅酸蓄电池的特点	274
11.6.2	指示器的构成	233	13.1.4	双极性铅酸蓄电池的技术 动态	274
11.6.3	指示器的结构	233	13.2	水平式铅酸蓄电池	276
11.6.4	指示器的主要材料	233	13.2.1	水平电池简介	276
11.7	添加剂	234	13.2.2	水平电池的结构特点	277
11.7.1	超细硫酸钡	234	13.2.3	生产工艺流程	278
11.7.2	腐殖酸	235	13.2.4	水平电池的性能特点	278
11.7.3	木素磺酸钠	236	13.2.5	存在的问题	279
11.7.4	石墨	238	13.3	卷绕式铅酸蓄电池	279
11.7.5	乙炔炭黑	238	13.3.1	卷绕式铅酸蓄电池的基本 情况	279

13.3.2 卷绕式铅酸蓄电池的工艺技术特点 .....	280	14.2.1 企业质量目标的制定 .....	303
13.3.3 卷绕式铅酸蓄电池的主要性能特点 .....	281	14.2.2 质量目标的分解 .....	304
13.3.4 卷绕式铅酸蓄电池国内外技术动态 .....	282	14.2.3 质量目标的落实与考核 .....	305
13.4 超级电池 .....	283	14.3 工序的质量检验与控制 .....	306
13.4.1 超级电池产生的背景 .....	283	14.3.1 铅酸蓄电池生产检验流程图的编制 .....	306
13.4.2 铅酸蓄电池在高倍率部分荷电状态下的负极失效机理 .....	284	14.3.2 铅酸蓄电池生产质量检验作业指导书的编制 .....	306
13.4.3 超级电池的结构原理及特点 .....	285	14.3.3 铅酸蓄电池各生产车间的质量检验标准与检验规程 .....	310
13.5 铅炭电池 .....	287	14.4 铅酸蓄电池的实验室检测 .....	318
13.5.1 铅炭电池的特点 .....	287	14.4.1 实验室测试要具有代表性的原则 .....	318
13.5.2 炭材料添加的作用及其机理 .....	288	14.4.2 实验室资源充分发挥的原则 .....	318
13.5.3 炭材料的选择及添加 .....	294	14.5 产品质量的用户认可和企业的品牌建立 .....	319
13.5.4 炭材料在铅酸电池负极板中的应用进展 .....	295	14.5.1 客户是最高质量检验员 .....	319
参考文献 .....	296	14.5.2 如何建立蓄电池品牌战略 .....	319
<b>第14章 蓄电池工厂的质量控制和管理 .....</b>	<b>298</b>	<b>附录 .....</b>	<b>321</b>
14.1 质量管理 .....	298	附录 A 中华人民共和国工业和信息化部 中华人民共和国环境保护部 公告 .....	321
14.1.1 铅酸蓄电池工厂质量管理的特点 .....	298	附件 铅蓄电池行业准入条件 .....	321
14.1.2 蓄电池工厂质量管理的可行方法 .....	299	附录 B 《铅蓄电池行业准入条件》 解读 .....	325
14.2 目标管理和绩效考核的控制 .....	303		

# 第1章 铅酸蓄电池的基础知识

## 1.1 铅酸蓄电池的概念

铅酸蓄电池是一种化学电源。化学电源是一种化学能转化电能的装置，一般称为电池。一次电池，主要是指一次性放电，不能再次充电的电池；二次电池，是指可以反复充电、放电使用的电池。铅酸蓄电池就是二次电池。

铅酸蓄电池正极活性物质是二氧化铅 ( $\text{PbO}_2$ )，负极活性物质是铅 ( $\text{Pb}$ )，电解液是稀硫酸，正负极之间由隔板隔开，电解液中的离子可以通过隔板中的微孔，但电极上的电子不能通过隔板。铅酸蓄电池放电后，正极板的活性物质二氧化铅 ( $\text{PbO}_2$ ) 转化成硫酸铅 ( $\text{PbSO}_4$ )，附着在正极板上，负极活性物质铅 ( $\text{Pb}$ ) 也转化成硫酸铅 ( $\text{PbSO}_4$ )，附着在负板上，电解液中的硫酸扩散到极板中去，电解液的浓度降低。在充电时，发生相反的反应。这样铅酸蓄电池就可以反复使用，直到储存的容量达不到用电器的要求时，寿命终止。

铅酸蓄电池由正极板、负极板、隔板、电解液、塑料槽、连接件、极柱等组成。根据电解液的状态分为富液式蓄电池和贫液式蓄电池。根据有无注酸孔的结构，分为开口式蓄电池和阀控式蓄电池。根据用途不同，分为起动用蓄电池、助力车用蓄电池、备用电源蓄电池、储能蓄电池、船用蓄电池、铁路机车用蓄电池、矿灯用蓄电池、动力用蓄电池等。

铅酸蓄电池的单体额定电压为2V，一只蓄电池可由多个单体串联而成，形成2V、6V、12V、24V等蓄电池；铅酸蓄电池的容量可以小到0.3A·h以下，大到几千安时，基本上可以做到任意的大小。

铅酸蓄电池广泛应用于国民经济和人民生活的各个方面，应用非常广泛。

用于汽车、拖拉机、工程车等蓄电池主要是起动机用途的蓄电池称为起动用蓄电池，它是用量最大的蓄电池之一，起动用蓄电池一般额定电压为12V，容量36~200A·h，根据发动机排气量的大小，配置不同的蓄电池，排气量越大，配置的蓄电池的容量也越大。起动用蓄电池的尺寸根据配套车型的不同，大致分为中国标准、美国标准、欧洲标准、日本标准、国际电工委员会标准等规定的外形尺寸。起动用蓄电池一般是富液式的免维护蓄电池，起动用蓄电池的工作方式是，起动时150~600A大电流放电，汽车开动后，汽车的充电系统给蓄电池充电，蓄电池长时间处于充电状态。

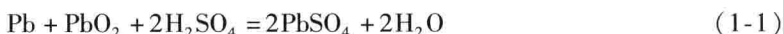
电动助力车得到较快的发展，主要得益于铅酸蓄电池技术的发展和质量的提高，电动助力车用铅酸蓄电池，一般用三只或四只额定电压为12V，容量为10A·h或12A·h的铅酸蓄电池，它使用的特点是，使用时放电深度大，充电时间较长，即所谓的深充深放。电

动助力车用蓄电池要求有较长的寿命，因此是蓄电池生产技术难度较高的蓄电池之一。

备用电源用铅酸蓄电池，广泛应用于电力、通信等众多领域，一般是固定型阀控式蓄电池，单只额定电压为2V、12V的蓄电池，一般由多只蓄电池串联使用。

## 1.2 铅酸蓄电池的原理

铅酸蓄电池放电的总反应式为



铅酸蓄电池充电的总反应式为



铅酸蓄电池的正负极的反应是分开的，如图1-1，但同时进行，在接通外电路放电时，负极上的铅(Pb)失去电子氧化成二价铅( $\text{Pb}^{2+}$ )，反应式为



正极在放电时，四价铅( $\text{Pb}^{4+}$ )得到电子，还原成二价铅( $\text{Pb}^{2+}$ )，反应式为



正负极上的铅离子是微量的，它与硫酸根离子形成硫酸铅( $\text{PbSO}_4$ )。随着反应的进行，电解液中的硫酸，与正负极板中的 $\text{Pb}^{2+}$ 不断形成 $\text{PbSO}_4$ ，结晶在极板上，电解液中的硫酸浓度逐渐降低。

铅酸蓄电池在连接上直流电源充电时，负极上硫酸铅中的二价铅被还原成铅(Pb)，硫酸析出，进入电解液，该反应是负极放电反应式(1-3)的逆反应。正极上硫酸铅中的二价铅，氧化成四价铅，形成二氧化铅( $\text{PbO}_2$ )，硫酸析出，进入电解液，该反应是正极放电反应式(1-4)的逆反应。随着反应的进行，电解液中硫酸的浓度逐渐增高。

铅酸蓄电池的反应原理图，如图1-1所示。

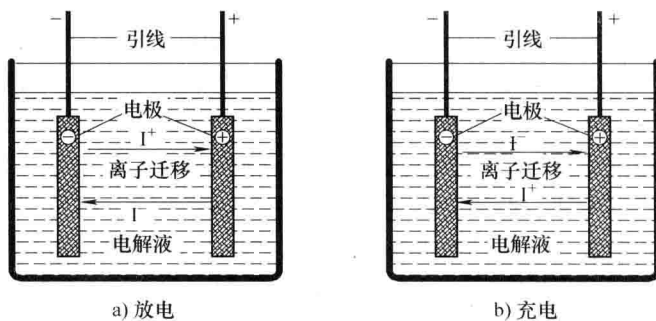


图1-1 铅酸蓄电池放电充电原理图

## 1.3 铅酸蓄电池的热力学

### 1.3.1 热力学参数

热力学是研究化学反应发生的可能性和进行程度的。在电化学反应中，当电极没有电流通过时，电池体系处于平衡态。电池体系状态一定，各热力学参数有确定的值；热力学的函数只与组分和所处的能量状态相关，与反应过程、途径无关。在平衡条件下，热力学的性能参数达到最大值。

电化学反应的热力学函数有, 焓  $H$ 、吉布斯自由能  $G$ 、熵  $S$ 。用这些函数表示物质状态的量, 实际应用意义不大, 但反应前后的差值, 是常用的表示变化特征或变化状态的参数, 一般用反应焓的变化  $\Delta H$ , 表示反应所释放或吸收的能量; 自由能的变化  $\Delta G$ , 表示能够转变成电能或机械能的(最大量)化学能; 反应熵变  $\Delta S$ , 与化学反应或电化学反应过程中能量的损失或者能量的获得有关系的一个参数,  $T$  与  $\Delta S$  的乘积, 即可逆热效应, 表示可逆过程中与周围环境之间发生的热交换。

热力学参数的重要关系是

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1-5)$$

式中  $T$ ——热力学温度 (K)。

### 1.3.2 铅酸蓄电池的电动势

铅酸蓄电池的电动势是铅酸蓄电池在平衡状态下, 正极电极电位与负极电极电位的差值。电动势可用热力学公式计算, 也可以用电极电位来计算。

电池电动势的大小由电池中进行的反应性质和条件决定, 与电池的形状、尺寸无关。电动势是电池产生电能的推动力。

反应自由能  $\Delta G$  描述了可以转变成电能能量的大小, 它下面的关系式为

$$\Delta G = -nFE \quad (1-6)$$

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (1-7)$$

式中  $E$ ——单体电池的电动势;

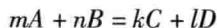
$\Delta G$ ——自由能的变化;

$n$ ——反应交换电子数 [在式 (1-1) 中为 2];

$F$ ——法拉第常数 (96485C/mol)。

这是在可逆条件下的电池电压, 即所有的反应都处于平衡态时的电压, 实际上这意味着电池中没有电流流过。

如果电池的总反应的方程式为



根据化学反应的等温方程式, 写成

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a^k(C) a^l(D)}{a^m(A) a^n(B)} \quad (1-8)$$

将式 (1-6) 代入式 (1-8)

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{a^k(C) a^l(D)}{a^m(A) a^n(B)} = -nFE$$

$$E = \frac{-\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^k(C) a^l(D)}{a^m(A) a^n(B)}$$

其中  $\frac{-\Delta G^0}{nF} = E^0$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a^k(C) a^l(D)}{a^m(A) a^n(B)} \quad (1-9)$$

式中  $E^0$ ——为标准电动势, 标准状态下, 所有反应物和生成物的活度或压力等于 1 时的

电动势；

$R$ ——通用气体常数，为  $8.31\text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ；

$T$ ——温度 (K)。

铅酸蓄电池的化学反应方程式为式 (1-1)，将离子活度带入式 (1-9) 方程中：

$$\begin{aligned} E &= E^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2(\text{PbSO}_4) a^2(\text{H}_2\text{O})}{a(\text{Pb}) a(\text{PbO}_2) a^2(\text{H}_2\text{SO}_4)} \\ &= E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a(\text{H}_2\text{SO}_4)}{a(\text{H}_2\text{O})} \end{aligned} \quad (1-10)$$

其中， $\text{Pb}$ 、 $\text{PbO}_2$ 、和  $\text{PbSO}_4$  为纯固体状态，活度为 1。

可根据电池总反应（这里硫酸是一步电离）：



和全部物质活度为 1 时的热力学数据进行计算：

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= [2\Delta G^0(\text{PbSO}_4) + 2\Delta G^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G^0(\text{Pb}) + \Delta G^0(\text{PbO}_2) \\ &\quad + 2\Delta G^0(\text{H}^+) + 2\Delta G^0(\text{HSO}_4^-)] \end{aligned}$$

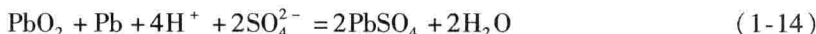
查表，并计算，

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -372.6\text{kJ/mol} \\ E^0 &= \frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{-(-372.6) \times 1000}{2 \times 96485} \approx 1.931\text{V} \end{aligned} \quad (1-12)$$

在  $25^\circ\text{C}$  时，式 (1-10) 简化为

$$E = 1.931 + 0.0591\text{g} \frac{a(\text{H}_2\text{SO}_4)}{a(\text{H}_2\text{O})} \quad (1-13)$$

若蓄电池的总反应（硫酸完全电离）：



$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= [2\Delta G^0(\text{PbSO}_4) + 2\Delta G^0(\text{H}_2\text{O})] - [\Delta G^0(\text{Pb}) + \Delta G^0(\text{PbO}_2) \\ &\quad + 4\Delta G^0(\text{H}^+) + 2\Delta G^0(\text{SO}_4^{2-})] \end{aligned}$$

查表，并计算，

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= -395.4\text{kJ/mol} \\ E^0 &= \frac{-\Delta G^0}{nF} = \frac{-(-395.4) \times 1000}{2 \times 96485} \approx 2.049\text{V} \end{aligned} \quad (1-15)$$

$$E = 2.049 + 0.0591\text{g} \frac{a(\text{H}_2\text{SO}_4)}{a(\text{H}_2\text{O})} \quad (1-16)$$

式 (1-13) 和式 (1-16) 都是正确的，两者只是使用了不同标准的酸浓度，式 (1-13) 表示平均活度  $a_{\text{H}^+}$ 、 $a_{\text{HSO}_4^-}$  和  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{mol}/\text{dm}^3$  时的平衡电压值，对应于：

$$\frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1$$

而式 (1-16) 是表示  $a_{\text{H}^+}$ 、 $a_{\text{SO}_4^{2-}}$  和  $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{mol}/\text{dm}^3$  时的平衡电压值，平衡电压  $E^0$  对应于：

$$\frac{(a_{\text{H}^+})^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}} = 1$$

式(1-13)中标准电动势对应的硫酸浓度为  $1.083\text{mol}/\text{dm}^3$  ( $\approx 10\%$  质量百分比浓度, 或密度约为  $1.066\text{g}/\text{cm}^3$ ) 时接近此值; 式(1-16)中标准电动势对应的浓度大约为  $2.42\text{mol}/\text{dm}^3$  ( $\approx 20.2\%$  质量百分比浓度, 或密度约为  $1.145\text{g}/\text{cm}^3$ ) 时接近此值<sup>[4]</sup>。在两个式中, 代入的硫酸的活度要与式(1-13)中标准电动势的硫酸的活度电离状态相同。

铅酸蓄电池中化合物的热力学参数的标准值见表1-1。

表1-1 铅酸蓄电池中化合物的热力学参数的标准值<sup>[1]</sup> (25℃)

物质	生成焓 $H^0$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	生成自由能 $G^0$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	物质	生成焓 $H^0$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	生成自由能 $G^0$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
Pb	0	0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-814.0	-690.1
PbO <sub>2</sub>	-277.4	-217.4	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	-887.3	-755.4
PbSO <sub>4</sub>	-919.9	-813.2	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-909.3	-744.0
H <sup>+</sup>	0	0	H <sub>2</sub> O	-285.8	-237.2

根据电解质平均浓度的计算公式, 导出硫酸完全电离(1-2价电解质)的活度的计算公式<sup>[2,3]</sup>:

$$a(\text{H}_2\text{SO}_4) = (4^{1/3} m \gamma_{\pm})^3 \quad (1-17)$$

式中  $a(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ——H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的活度;

$m$ ——H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的质量摩尔浓度 (mol/kg);

$\gamma_{\pm}$ ——H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的平均活度系数。

根据电解质平均浓度的计算公式, 导出硫酸一步电离(1-1价电解质)活度的计算公式:

$$a(\text{H}_2\text{SO}_4) = (m \gamma_{\pm})^2 \quad (1-18)$$

硫酸溶液中水的活度以及硫酸的平均活度系数, 可以从文献 [3] 中查到, 可以求出在 25℃ 不同电解液的铅酸蓄电池的电动势 (见表1-2), 即在平衡状态下, 单体的开路电压。

表1-2 酸浓度参数 (25℃) 与电池电动势和相对于标准氢电极的电极电位<sup>[4]</sup>

密度/g·cm <sup>-3</sup>	硫酸浓度		电动势 $E^0$ /V	电极电位/V (相对于标准氢电极)	
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (质量分数, %)	浓度/mol·dm <sup>-3</sup>		正极	负极
1.01	1.731	0.1783	1.828	1.539	-0.289
1.02	3.242	0.3372	1.862	1.568	-0.294
1.03	4.746	0.4983	1.883	1.590	-0.293
1.04	6.237	0.6613	1.899	1.606	-0.293
1.05	7.704	0.852	1.913	1.619	-0.293
1.06	9.129	0.9865	1.935	1.630	-0.294
1.07	10.56	1.152	1.942	1.640	-0.295
1.08	11.96	1.317	1.945	1.649	-0.296
1.09	13.36	1.484	1.955	1.657	-0.297
1.10	14.73	1.652	1.964	1.665	-0.299
1.11	16.08	1.820	1.973	1.673	-0.300

(续)

硫酸浓度			电动势 $E^0/V$	电极电位/V (相对于标准氢电极)	
密度/ $g \cdot cm^{-3}$	$H_2SO_4$ (质量分数, %)	浓度/ $mol \cdot dm^{-3}$		正极	负极
1.12	17.43	1.990	1.982	1.680	-0.302
1.13	18.76	2.161	1.991	1.687	-0.304
1.14	20.08	2.334	2.000	1.694	-0.305
1.15	21.38	2.507	2.008	1.701	-0.307
1.16	22.67	2.681	2.017	1.708	-0.309
1.17	23.95	2.857	2.026	1.714	-0.311
1.18	25.21	3.033	2.034	1.721	-0.314
1.19	26.47	3.211	2.043	1.727	-0.316
1.20	27.72	3.391	2.052	1.734	-0.318
1.21	28.95	3.572	2.061	1.741	-0.320
1.22	30.18	3.754	2.070	1.747	-0.322
1.23	31.40	3.938	2.079	1.754	-0.325
1.24	32.61	4.123	2.088	1.761	-0.327
1.25	33.82	4.310	2.097	1.768	-0.329
1.26	35.01	4.498	2.107	1.775	-0.331
1.27	36.19	4.686	2.116	1.783	-0.334
1.28	37.36	4.876	2.126	1.790	-0.336
1.29	38.53	5.068	2.136	1.797	-0.338
1.30	39.68	5.259	2.145	1.805	-0.340
1.31	40.82	5.452	2.156	1.813	-0.343
1.32	41.95	5.646	2.166	1.821	-0.345
1.33	43.07	5.840	2.176	1.829	-0.347
1.34	44.17	6.035	2.187	1.837	-0.350
1.35	45.26	6.229	2.197	1.845	-0.352
1.36	46.33	6.424	2.208	1.853	-0.355
1.37	47.39	6.620	2.219	1.861	-0.358
1.38	48.45	6.817	2.230	1.869	-0.361
1.39	49.48	7.012	2.241	1.877	-0.364

在实际应用中, 常用近似计算为

$$E = d + 0.84$$

式中  $E$ ——单体电池的电动势 (V);

$d$ ——电解液密度 ( $g/cm^3$ )。

用近似计算代替式 (1-13)、式 (1-16) 的计算, 符合性较好, 可满足生产和实际使用中的需要。



### 1.3.3 电动势与温度的关系

根据热力学理论, 电池平衡电动势的温度系数是由热力学数据决定的, 遵从下列关系:

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{\Delta S}{nF} \quad (1-19)$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{1}{nF} \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \quad (1-20)$$

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = -\Delta S \quad (1-21)$$

蓄电池的成流反应设为式(1-11), 则根据热力学数据, 可算出标准状态下, 电池反应的熵变

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = 44.29 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$$

$$\frac{dE}{dT} = -\frac{\Delta S}{nF} = \frac{44.29}{2 \times 96487} = 0.0002295 \text{ V}/\text{K} = 0.2295 \text{ mV}/\text{K}$$

任意温度  $T$  下的电池平衡电压是

$$E(T) = E(298.2\text{K}) + dE/dT(T - 298.2) \quad (1-22)$$

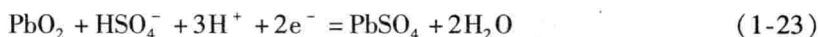
式(1-22)的表示方法, 认为温度系数是恒定的。这个假设表述了一个粗略的近似值, 对于有关蓄电池体系, 电动势的温度系数很小(见表1-3), 实际上它的影响一般忽略不计。

表 1-3 电动势的温度系数  $dE/dT$  对于硫酸溶液浓度  $m$  的关系<sup>[5]</sup>

$m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$dE/dT/\text{mV} \cdot \text{K}^{-1}$	$m/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$dE/dT/\text{mV} \cdot \text{K}^{-1}$
0.1	-0.180	2.22	+0.233
0.5	+0.010	3.70	+0.235
1.0	+0.140	5.55	+0.205
1.11	+0.158	6.94	+0.170

铅酸蓄电池的电动势也可以用平衡状态下正极的电极电位与负极的电极电位的差来表示。

正极反应为



根据能斯特方程, 正极的电极电位为

$$\varphi_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} = \varphi_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^3 \cdot a_{\text{HSO}_4^-}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (1-24)$$

负极反应为(按氧化态  $+ne =$  还原态表示)



根据能斯特方程, 负极的电极电位为

$$\varphi_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4} = \varphi_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{HSO}_4^-}} \quad (1-26)$$

电池的电动势等于正极的电极电位减去负极的电极电位:

$$E = \varphi_{\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4} - \varphi_{\text{Pb}/\text{PbSO}_4} \quad (1-27)$$

将式(1-24)、式(1-26)代入式(1-27)中