

# 第 1 章

## 概 论

自法国普兰特 1859 年发明铅酸蓄电池以来，至今已有一百多年的历史。它与其他所有的化学电源一样，是一个电能与化学能互相转换的装置。由于它具有电动势高、充放电可逆性好、使用温度范围广、电化学原理清楚、生产工艺易于掌握和原材料丰富而价廉等特点，因而获得了广泛的应用。随着科学技术蓬勃发展，自 20 世纪 50 年代起，传统的铅酸蓄电池技术发展很快。1957 年英国首先发明了再化合免维护汽车蓄电池，德国阳光公司发明了触变性凝胶工业用铅酸蓄电池，1983 年美国 GNB 公司发明并生产了 J 型阴极吸收式密封铅酸蓄电池，1985 年日本 YUASA 公司开始生产 MSE 系列大型阴极吸收式密封铅酸蓄电池。特别是阀控式密封铅酸 VRLA (Valve Regulated Lead Acid 简称 VRLA) 蓄电池的问世，解决了酸液和酸雾易于外溢的技术难题，使它能与电子设备放在一起使用，应用领域更加广阔了。

随之英国制订出标准 BS6290 第四部分 (1987)：铅酸固定型单体蓄电池和蓄电池组 (阀控密封规范)；IEC 制订出 IEC896-2 (1991) 固定型铅蓄电池一般要求和试验方式，第二部分：阀控式；日本制订出了 JISC8707-1992 密封式固定型阴极吸收式铅蓄电池；原中国邮电部制订出 YD/T799-1996 通信用 VRLA 技术要求和检验方法；原中国电力工业部制订出 DL/T637-1997 《电力用阀控式密封铅酸蓄电池订货技术条件》。以上标准成为产品质量考核的技术标准。20 世纪 80 年代起，国外生产类似产品的企业开始飞速发展，1988 年我国引进了美国 GNB 公司的技术，并在消化吸收后开始生产 VRLA 蓄电池，通过并联组合最大容量可达 12960Ah。而到了 20 世纪 90 年代，我国生产 VRLA 蓄电池产品的企业也进入迅速发展的阶段。

### 1.1 蓄电池的分类及技术指标

电池是一种化学电源，是在氧化还原的电化学过程中将化学能转化为电能。而电池又可分为一次电池和二次电池。一次电池是一次性应用的电池；二次电池是多次反复使用的电池，这里的“二次”实际上是多次的意思，二次电池又称为可充电电池或蓄电池。

化学电源主要由正极、负极和电解质构成。蓄电池工作时，正极和负极发生的反应均为可逆反应，因此使用蓄电池后，可用充电方式使两个电极的活性恢复到初态，可使蓄电池具有再次使用的功能。蓄电池的重要特征就是反复充放电，当蓄电池充电时，电能转变为化学能贮存在蓄电池中，同时伴随放热过程。蓄电池放电时，化学能转变为电能，实现向负荷供电，伴随吸热过程。虽然蓄电池反应过程总带有热量传输，但实际蓄电池反应式中，往往省

略热量变化，只关心物质组成的变化。

### 1.1.1 蓄电池的分类及应用领域

#### 1. 蓄电池的分类

蓄电池的性能参数很多，主要有 4 个指标：

- (1) 工作电压，蓄电池放电曲线上的平台电压。
- (2) 蓄电池容量，常用安时（Ah）或毫安时（mAh）表示。
- (3) 工作温区，蓄电池正常放电的温度范围。
- (4) 循环寿命，蓄电池正常工作的充放电次数。

蓄电池的性能可由蓄电池特性曲线表示，这些工作曲线为充电曲线、放电曲线、充放电循环曲线、温度曲线和储存曲线。蓄电池的安全性由特定的安全检测进行评估。

对于蓄电池的种类，就目前市场上主流产品而言，有 4 类蓄电池：铅酸（LA）蓄电池、镍镉（NiCd）蓄电池、氢镍（NiMH）蓄电池和锂离子（Li-Ion）蓄电池。蓄电池能够反复运用，符合经济实用原则，这是其最大的优点，同时还具有电压稳定、供电可靠、移动方便等优点，它广泛地应用于发电厂、变电站、通信系统、电动汽车、航空航天等各个领域。

铅酸蓄电池历史最悠久，应用依然十分广泛，讨论蓄电池不能不首先认识铅酸蓄电池。这种蓄电池于 1859 年由普兰特（Plante）发明，至今已有 141 年历史。一百多年来，铅酸蓄电池的工艺、结构、生产、性能和应用都在不断发展，科学技术的发展给古老的铅酸蓄电池带来蓬勃的生机。

铅酸蓄电池放电工作电压较平稳，既可小电流放电，也可很大电流放电，工作温度范围宽，可在  $-40 \sim 65$  范围中工作。铅酸蓄电池技术成熟、成本低廉，跟随负荷输出特性好是其最大优点，因此至今仍不失为蓄电池中的重要产品。但这种蓄电池也有明显缺点，例如质量大，质量比能量低，虽然铅酸蓄电池的理论比能量为  $240\text{Wh/kg}$ ，实际只有  $10 \sim 50\text{Wh/kg}$ ，这种蓄电池需要维护，充电速度慢。

铅酸蓄电池在近代有了重大改革，性能有了极大飞跃。主要标志是 20 世纪 70 年代发展的 VRLA 蓄电池。美国 Gates Energy Products Inc. 首创超细玻璃纤维吸液式全密封技术，从而发展了 VRLA 蓄电池。近十年来，又进一步提高双极性 VRLA 蓄电池和水平式电极 VRLA 蓄电池。在双极性 VRLA 蓄电池中引入强力薄板两侧为止负活性物质的双极性电极，使内阻大大降低，从而大大提高比能量和充电速度，这种 VRLA 蓄电池能量高、成本低、寿命长（10 年）、容量更大（是普通铅酸蓄电池的两倍）、不漏液、不污染、可回收、免维护。对于新发展的双极性和水平式 VRLA 蓄电池， $C/3$ （ $C$  为蓄电池容量）放电比能量  $\geq 50\text{Wh/kg}$ ，显示了优良的性能。

普通铅酸蓄电池由于具有使用寿命短、效率低、维护复杂、所产生的酸雾污染环境等问题，其使用范围很有限，目前已逐渐被 VRLA 蓄电池所淘汰。VRLA 蓄电池整体采用密封结构，不存在普通铅酸蓄电池的气胀、电解液渗漏等现象，使用安全可靠、寿命长，正常运行时无须对电解液进行检测

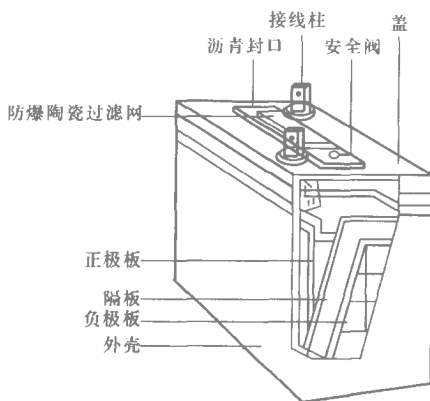


图 1-1 阀控式免维护铅酸  
电池的基本结构

和调酸加水,又称为“免维护”蓄电池。它已被广泛地应用到电力、邮电通信、船舶交通、应急照明等许多领域。VRLA 蓄电池的基本结构如图 1-1 所示。它由正负极板、隔板、电解液、安全阀、气塞、外壳等部分组成。正极板上的活性物质是二氧化铅( $\text{PbO}_2$ ),负极板上的活性物质为海绵状纯铅( $\text{Pb}$ )。电解液由蒸馏水和纯硫酸按一定比例配制而成。蓄电池槽中装入一定密度的电解液后,由于电化学反应,正、负极板间会产生约为 2.1V(单体 VRLA 蓄电池)的电动势。

铅酸蓄电池密封的难点就是充电时水的电解。当充电达到一定电压时(一般在 2.30V/单体以上)在蓄电池的正极上放出氧气,负极上放出氢气。一方面释放气体带出酸雾污染环境,另一方面电解液中水分减少,必须隔一段时间进行补加水维护。VRLA 蓄电池就是为克服这些缺点而研制的产品,其产品特点为:

(1) 极板之间不再采用普通隔板,而是用超细玻璃纤维作为隔膜,电解液全部吸附在隔膜和极板中,VRLA 蓄电池内部不再有游离的电解液;由于采用多元优质板栅合金,提高气体释放的过电位。即普通蓄电池板栅合金在 2.30V/单体(25℃)以上时释放气体。采用优质多元合金后,在 2.35V/单体(25℃)以上时释放气体,从而相对减少了气体释放量。

(2) 让负极有多余的容量,即比正极多出 10% 的容量。充电后期正极释放的氧气与负极接触,发生反应,重新生成水,即  $\text{O}_2 + 2\text{Pb} \rightarrow 2\text{PbO} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{PbSO}_4$ ,使负极由于氧气的作用处于欠充电状态,因而不产生氢气。这种正极的氧气被负极铅吸收,再进一步化合生成水的过程,即所谓阴极吸收。

(3) 为了让正极释放的氧气尽快流通到负极,必须采用和普通铅酸蓄电池所采用的微孔橡胶隔板不同的新型超细玻璃纤维隔板。其孔率由橡胶隔板的 50% 提高到 90% 以上,从而使氧气易于流通到负极,再化合成水。另外,超细玻璃纤维隔板具有将硫酸电解液吸附的功能,因此即使 VRLA 蓄电池倾倒,也无电解液溢出。由于采用特殊结构设计,控制气体的产生。在正常使用时,VRLA 蓄电池内部不产生氢气,只产生少量氧气,且产生的氧气可在 VRLA 蓄电池内部自行复合,由电解液吸收。

(4) 采用密封式阀控滤酸结构,电解液不会泄漏,使酸雾不能逸出,达到安全、保护环境的目的,VRLA 蓄电池可以卧式安装,使用方便。

(5) 壳体上装有安全排气阀,当 VRLA 蓄电池内部压力超过阈值时自动开启,保证安全工作。

在上述阴极吸收过程中,由于产生的水在密封情况下不能溢出,因此 VRLA 蓄电池可免除补加水维护,这也是 VRLA 蓄电池称为“免维护”蓄电池的由来。但是,“免维护”的含义并不是任何维护都不做,恰恰相反,为了提高 VRLA 蓄电池的使用寿命,VRLA 蓄电池除了免除补充水,其他方面的维护和普通铅酸蓄电池是相同的,VRLA 蓄电池的正确使用方法只有在使用维护中才能探索出来。

## 2. 应用领域和发展前景

从平常的玩具、手电筒到重要的通信机站、电站等领域,都以 VRLA 蓄电池作为后备电源或动力电源,特别是在许多重要系统装置和设施中,都是以 VRLA 蓄电池为后备或应急电源的。随着计算机、信息、运输、电力等事业的发展,VRLA 蓄电池的需求量仍不断增长,据统计,当今世界对 VRLA 蓄电池的需求量年增长率接近 8%,估计到 2005 年、全球 VRLA 蓄电池销售总额将达到 650 亿美元。其中,VRLA 酸蓄电池销售量占蓄电池世界总销量中一

半以上。这里引用世界上最权威性的美国国际蓄电池协会 (BCI) 提供调查资料说明 VRLA 酸蓄电池的应用领域和发展前景。

美国蓄电池工业, 主要是指铅 VRLA 蓄电池, 它的应用领域可分为以下两部分:

(1) 机动用电源 (motive power): 主要用于卡车、铲车、小汽车及铁路机车等车辆用 VRLA 蓄电池, 2002 年统计资料, 这方面销售额占 45%。

(2) 固定用电源 (stationary power): 主要用于电话通信、不间断电源 (UPS)、安全报警、开关控制、应急灯、电子设备、医疗设备及其他各种浮充使用。这方面销售额占 55%。

该协会调查组收集了美国 16 家知名 VRLA 酸蓄电池制造厂商的销售资料, 总结和预测了各个应用领域的销售情况 (见表 1-1)。

表 1-1 美国工业 VRLA 蓄电池市场销售情况及预测

类别	应用领域	销售情况 (1997年, 百万美元)	预测 (2002年, 亿美元)	类别	应用领域	销售情况 (1997年, 百万美元)	预测 (2002年, 亿美元)
固定用 电池	通信	235	464	机电动 电池	工业车辆 <sup>②</sup>	373	467
	UPS	180	336		铁路机车	11	13
	其他浮充使用 <sup>①</sup>	78	130		小型车辆	9	9
	控制开关	27	38				
	应急灯	21	31				
	安全报警	17	25				
	电子学仪器	11	19	总计		969	15
	医疗仪器	8	12				

指草地、花园、玩具和一些特殊的浮充使用。

指铲车、卡车、自动导向车辆及机场地勤车辆。

从表 1-1 可看出, 美国 VRLA 酸蓄电池的前景是很好的。特别是通信、UPS 方面, 其销售占固定用电源总额 70%。而且, 这些领域中, 新的设备使用蓄电池和旧设备更换蓄电池大都采用 VRLA 蓄电池。

我国从 1986 年开始研制小型 VRLA 蓄电池, 装入自行设计的 UPS 设备中进行试用定型, 于 1991 年通过新产品鉴定, 并开始制造 POWERSON 牌容量从 1.2 ~ 100Ah 的 MF 全系列的 VRLA 蓄电池, 将其推向市场, 取得了较好的经济效益和社会效益。20 世纪 90 年代初, 为了适应电信事业的发展, 我国从美国、德国引进了先进的 VRLA 蓄电池设备和技术, 在国内建立了现代化的 VRLA 蓄电池厂, 研制出 POWERSON 固定型 GMF 系列 VRLA 蓄电池, 容量从 200 ~ 3000Ah, 广泛应用于通信、电力和 UPS 系统。POWERSON 牌 VRLA 蓄电池已通过信息产业、电力、总参、国家产品监督机构及美国 UL 的检测认可, 制造厂也通过 ISO-9001 质量体系认证。

### 1.1.2 VRLA 蓄电池技术指标

#### 1. VRLA 蓄电池的容量

VRLA 蓄电池在一定放电条件下所能给出的电量称为 VRLA 蓄电池的容量, 常用  $C$  表示。然而, VRLA 蓄电池作为电源, 由于其端电压是一个变值, 选用安时 (Ah) 表示 VRLA 蓄电池的电源特性, 更为准确。

VRLA 蓄电池容量定义为

$$Q = \int_0^t i dt \quad (1-1)$$

理论上， $t$  可以趋于无穷，但实际上，当 VRLA 蓄电池放电低于终止电压时仍继续放电，这可能损坏 VRLA 蓄电池，故对  $t$  值有限制。

所谓终止电压指 VRLA 蓄电池低于这一规定的电压时，VRLA 蓄电池就无法正常工作的电压。换言之，VRLA 蓄电池在低于终止电压的情况下继续放电使用，可能会造成 VRLA 蓄电池永久性损坏。

在 VRLA 蓄电池行业中，以小时或分钟表示 VRLA 蓄电池可持续放电的时间，常见的有： $C_{24}$ 、 $C_{20}$ 、 $C_{10}$ 、 $C_8$ 、 $C_3$ 、 $C_1$  等标称容量值。

VRLA 蓄电池容量可分为理论容量、额定容量、实际容量。理论容量是把活性物质的质量按法拉第定律计算而得到的最高理论值。

实际容量是指 VRLA 蓄电池在一定条件下所能输出的电量。它等于放电电流与放电时间的乘积，其值小于理论容量。

额定容量也称为标称容量、保证容量，是按国家或有关部门颁发的标准，保证 VRLA 蓄电池在一定的放电条件下应该放出的最低限度的容量。固定型 VRLA 蓄电池一般采用 10 小时率所放出的容量为 VRLA 蓄电池的额定容量，并用来标定 VRLA 蓄电池的型号。

VRLA 蓄电池的额定容量或标称容量用字母  $C$  表示。例如，额定容量为 6Ah 的 VRLA 蓄电池， $C = 6\text{Ah}$ ；额定容量为 24Ah 的 VRLA 蓄电池， $C = 24\text{Ah}$ 。

为了比较不同系列 VRLA 蓄电池，常用比容量的概念，即电位体积或单位质量 VRLA 蓄电池所能给出的电量，分别称为体积比容量和质量比容量。其单位分别为  $\text{Ah/L}$ （安时/升）或  $\text{Ah/kg}$ （安时/千克）。

在衡量 VRLA 蓄电池的指标中，VRLA 蓄电池的额定电压和额定容量是两个最常用的技术指标。例如，日本汤浅 NP6-12 型 VRLA 蓄电池的额定电压为 12V，额定容量是 6Ah/20h；德国阳光 A406/165 型 VRLA 蓄电池的额定电压为 6V，额定容量是 165Ah/20h。

在恒流放电的情况下，VRLA 蓄电池容量为

$$Q = It \quad (1-2)$$

式中  $Q$ ——VRLA 蓄电池放出的电量，Ah；

$I$ ——放电电流，A；

$t$ ——放电时间，h。

容量的概念实质是 VRLA 蓄电池能量转化的表示方式。例如，考虑到 VRLA 蓄电池的端电压  $E$  等于 12V 在实际使用时保持近乎不变的事实及输出能量表达式  $W(t) = IVt = IEt$ ，因此，6Ah 从能量效果的角度，可理解为 NP6-12 型 VRLA 蓄电池在保持端电压不变的情况下释放能量，若以 6A 电流放电可释放 1h 或以 1A 的电流放电 6h。

## 2. VRLA 蓄电池的电压

(1) 开路电压。VRLA 蓄电池在开路状态下的端电压称为开路电压。VRLA 蓄电池的开路电压等于 VRLA 蓄电池在断路时（即没有电流通过两极时）VRLA 蓄电池的正极电位与负极电位之差。VRLA 蓄电池的开路电压用  $V_k$  表示，即

$$V_k = E_z - E_f \quad (1-3)$$

式中  $E_z$ ——VRLA 蓄电池正极电位；

$E_f$ ——VRLA 蓄电池负极电位。

(2) 工作电压。指 VRLA 蓄电池接通负荷后在放电过程中显示的电压。又称负荷（载）电压或放电电压。

(3) 初始电压。VRLA 蓄电池在放电初始的工作电压称为初始电压。

(4) 放电电压。VRLA 蓄电池放电电压，又称为 VRLA 蓄电池的工作电压或负荷电压。是指 VRLA 蓄电池在放电时 VRLA 蓄电池两端的电压。常用  $V$  表示

$$V = V_k - I (R_o + R_j) \quad (1-4)$$

式中  $I$ ——VRLA 蓄电池放电电流；

$R_o$ ——VRLA 蓄电池的欧姆电阻；

$R_j$ ——VRLA 蓄电池的极化电阻。

(5) 充电电压。充电电压是指 VRLA 蓄电池在充电时，外电源加在 VRLA 蓄电池两端的电压。

(6) 浮充电压。VRLA 蓄电池的浮充电压为充电器对 VRLA 蓄电池进行浮充电时设定的电压值。VRLA 蓄电池要求充电器应有精确而稳定的浮充电压值，浮充电压值高意味着贮能量大。质量差的 VRLA 蓄电池浮充电压值一般较小，人为地提高浮充电压值对 VRLA 蓄电池有害而无益。

(7) 终止电压。VRLA 蓄电池放电时电压下降到不宜再继续放电时的最低工作电压。放电终止电压是 VRLA 蓄电池放电时电压下降到不能再继续放电的最低工作电压，一般规定固定型 VRLA 蓄电池 10 小时率放电时，单体 VRLA 蓄电池放电的终止电压为 1.8V（相对于单体 2V VRLA 蓄电池）

### 3. VRLA 蓄电池充放电曲线

VRLA 蓄电池电压随充电时间变化的曲线称为充电曲线，VRLA 蓄电池电压随放电时间变化的曲线称为放电曲线。

#### 4. 放电时率与放电倍率

(1) 放电时率。VRLA 蓄电池放电时率是以放电时间长短来表示 VRLA 蓄电池放电的速率，即 VRLA 蓄电池在规定的放电时间内，以规定的电流放出的容量。放电时率可用下式确定

$$T_k (\text{小时}) = \frac{C_k}{I_k} \quad (1-5)$$

式中  $T_k$  ( $T_{10}$ 、 $T_3$ 、 $T_1$ ) ——分别表示 10、3、1h 等小时放电率；

$C_k$  ( $C_{10}$ 、 $C_3$ 、 $C_1$ ) ——分别表示 10、3、1h 等放电容量，Ah；

$I_k$  ( $I_{10}$ 、 $I_3$ 、 $I_1$ ) ——分别表示 10、3、1h 等放电电流，A。

(2) 放电倍率。放电倍率 ( $X$ ) 是放电电流为 VRLA 蓄电池额定容量的一个倍数。即

$$X = \frac{I}{C} \quad (1-6)$$

式中  $X$ ——放电倍率；

$I$ ——放电电流；

$C$ ——VRLA 蓄电池的额定容量。

为了对容量不同的 VRLA 蓄电池进行比较，放电电流不用绝对值 (A) 表示，而用额定

容量  $C$  与放电制时间的比来表示, 称作放电速率或放电倍率。20h 制的放电速率为  $C/20 = 0.05C$ , 单位为 A。因此, 上述 NP6-12 型 VRLA 蓄电池的容量指标 6Ah 是在 20h 制的放电速率, 即  $0.05C$  放电速率下测定的。对于 NP6-12 型 VRLA 蓄电池,  $0.05C$  等于 0.3A 的电流。

### 5. 能量和比能量

(1) 能量。VRLA 蓄电池的能量是指在一定放电制度下, 形成所能给出的电能, 通常用  $W$  表示, 其单位为瓦时。VRLA 蓄电池的能量分为理论能量和实际能量, 理论能量可用理论容量和电动势的乘积表示, 而 VRLA 蓄电池的实际能量为一定放电条件下的实际容量与平均工作电压的乘积。

(2) 比能量。VRLA 蓄电池的比能量是单位体积或单位质量的 VRLA 蓄电池所给出的能量, 分别成为体积比能量和质量比能量, 单位为 Wh/L 和 Wh/kg。

### 6. 功率和比功率

(1) 功率。VRLA 蓄电池的功率是指 VRLA 蓄电池在一定的放电制度下, 于单位时间内所给出能量的大小, 常用  $P$  表示, 单位为瓦 W。VRLA 蓄电池的功率分为理论功率和实际功率, 理论功率为一定放电条件下的放电电流和电动势的乘积表示, 而 VRLA 蓄电池的实际功率为一定放电条件下的放电电流和平均工作电压的乘积。

(2) 比功率。VRLA 蓄电池的比功率是指单位体积或单位质量的 VRLA 蓄电池输出的功率, 分别称为体积比功率  $W/L$  或质量比功率  $W/kg$ 。比功率是 VRLA 蓄电池重要的性能技术指标, VRLA 蓄电池的比功率大, 表示它承受大电流放电的能力强。

### 7. 循环寿命

循环寿命又称为使用周期, 是指 VRLA 蓄电池在一定的放电条件下, VRLA 蓄电池容量降到某一规定值前所经历的充放电次数。

### 8. 自放电

VRLA 蓄电池的自放电是指 VRLA 蓄电池在开路搁置时的自动放电现象。VRLA 蓄电池发生自放电将直接减少 VRLA 蓄电池可输出的电量, 使 VRLA 蓄电池容量降低。自放电的产生主要是由于电极在电解液中处于热力学的不稳定状态, VRLA 蓄电池的两个电极各自发生氧化还原反应的结果。在两个电极中, 负极的自放电是主要的, 自放电的发生使活性物质被消耗, 转变成不能利用的热能。自放电的大小, 可以用自放电率来表示, 即规定时间内 VRLA 蓄电池容量降低的百分数来表示

$$Y\% = \left[ \frac{(C_1 - C_2)}{C_1 T} \right] \times 100\% \quad (1-7)$$

式中  $Y\%$ ——自放电率;

$C_1$ ——VRLA 蓄电池搁置前的容量;

$C_2$ ——VRLA 蓄电池搁置后的容量;

$T$ ——VRLA 蓄电池的搁置时间, 一般用天、周、月或年来表示。

VRLA 蓄电池自放电速率的大小是有动力学的因素决定的, 主要取决于电极材料的本性、表面状态、电解液的组成和浓度、杂质含量等, 也取决于搁置的环境条件, 如温度和湿度等因素。

### 9. 内阻

VRLA 蓄电池的内阻是指电流通过 VRLA 蓄电池内部受到的阻力，它包括欧姆内阻和极化内阻，极化内阻又包括电化学极化和浓差极化等。由于内阻的存在，VRLA 蓄电池的工作电压总是小于 VRLA 蓄电池的开路电压或电动势。

欧姆内阻是由 VRLA 蓄电池构件——板栅、活性物质、隔膜和电解液产生，虽遵循欧姆定律，但也随 VRLA 蓄电池的荷电状态而改变，而极化内阻则随电流密度增加而增大，但不是线性关系。因此 VRLA 蓄电池的内阻不是常数，它在充放电过程中随时间而不断地改变，即随活性物质的组成状态、电解液浓度和温度的不断地改变而变化着。

好的 VRLA 蓄电池和差的 VRLA 蓄电池在内阻上差别很大。质量好的 VRLA 蓄电池所以能持续大电流放电，就是因为其内阻很小，而质量差的 VRLA 蓄电池则不然，由于其内阻较大，一来在大电流放电时，端电压下降很快，达不到所要求的时间，就已接近终止电压；另一方面由于内阻较大，在充放电过程中功耗加大会使 VRLA 蓄电池发热。

## 1.2 VRLA 蓄电池应用现状及研发动态

### 1.2.1 VRLA 蓄电池应用现状

自从 VRLA 蓄电池投入使用以来，由于其“免维护”性能、轻便以及易于安装等优点，得以在交通、电信、电力等行业广泛的推广应用。但无论是国内还是国外，VRLA 蓄电池在使用中都出现了一系列令用户失望和不放心的问题。如板栅腐蚀及增长问题，甚至极柱从 VRLA 蓄电池盖突出造成酸雾泄漏；由于 VRLA 蓄电池失水过多，甚至干涸而引发的一系列性能变坏的问题，如内阻增加、热失控等；VRLA 蓄电池性能不均匀，个别 VRLA 蓄电池提前失效问题以及缺乏性能监控及检测手段等。总之，VRLA 蓄电池长期使用可靠性差，与电信业早先使用的富液式固定铅蓄电池相比循环及浮充寿命都差很多。这些缺点已引起国外电信行业对 VRLA 蓄电池的非议，在国内也引起同样的担心，甚至提出返回到富液式结构的想法。

VRLA 蓄电池失效或 VRLA 蓄电池寿命提前终止（不到 20 年设计寿命或 10 年设计寿命）有多种原因。相对开口蓄电池而言，VRLA 蓄电池的理论要点主要有如下几点：

- (1) 阴极吸收式蓄电池（因负极板比正极板多一块，易于吸收氧气）。
- (2) 阀控式蓄电池（内部压力由特制安全阀控制，易于气体复合）。
- (3) 密封式蓄电池（特殊材料外壳，特别密封，因而水分不会逸出）。
- (4)  $H^+$  抑制式蓄电池（特制负极板，使得  $H$  离子不会析出或少析出，不会变成  $H_2$  逸出）。

现在看来，上述要点均有局限性，导致制造上差异大，产品质量存在问题，使 VRLA 蓄电池的设计寿命及可靠性指标令人难以信服。换个角度思考一下：

- (1) 负极板比正极板大多少，可使吸收氧气最佳？
- (2) 安全阀控制的蓄电池内部压力值为多少，最易于气体复合？
- (3) 如何特别密封，可使水分不会逸出？
- (4) 如何特制负极板，使得  $H$  离子不会析出或少析出？

对以上问题，生产厂家各有不同的看法和作法。目前，各种 VRLA 蓄电池现场使用的结果表明，质量好的 VRLA 蓄电池运行已超过 6 年以上，但许多 VRLA 蓄电池都在 5 年左右开

始出现容量下降失效，尤其一些国产品牌和设计上有缺陷（如密封工艺问题）的品牌。

事实上，从第一只 VRLA 蓄电池开发出来至今，也就不到 20 年时间，仅有 EPM 厂家资料证明（2000 年），他们在不停地做实际 VRLA 蓄电池循环充放电试验，时间已达 5 年以上。每次需 2~3 天，大约做了 1000 次以上实际充放电试验。

VRLA 蓄电池进入中国市场已有约几十年历史了，而今中国大陆及世界各地遍布 VRLA 蓄电池的生产厂家。然而，在实际应用当中，VRLA 蓄电池不断出现新的问题，特别是 VRLA 蓄电池的使用寿命及安全可靠性始终是用户和厂家关注的焦点。

### 1.2.2 VRLA 蓄电池研发动态

#### 1. 改进 VRLA 蓄电池的方向及措施

为了解决 VRLA 蓄电池在使用中出现的问题，国内外都进行了广泛的研究改进，现就有关改进 VRLA 蓄电池的方向及措施简单介绍如下：

(1) 改进板栅合金。改进板栅合金，提高抗蠕变及抗腐蚀性能，例如有报导适当提高 Pb-Ca 合金中的 Sn 含量，可以提高抗蠕变性能。

(2) 提高极板组的阀向压力。适当提高极板组的阀向压力，同时采用优质超细玻璃纤维隔板或胶体电解质  $\text{SiO}_2$  颗粒材料等，可以延长 VRLA 蓄电池寿命。

(3) 高可靠性阀的应用。采用可靠性高的放气阀，以保证长期使用中放气阀不致失效。

(4) 气体复合催化剂的应用。在 VRLA 蓄电池气室中采用适当的气体复合催化剂，是近期国外及国内文献报导中值得注意的一种改进措施。据报导采用气体复合催化剂可收到以下效果：

1) 有利于保持负极的正常充电状态，避免负极硫酸化并减小了负极自放电的析氢量。

2) 由于 VRLA 蓄电池浮充电压是定数，所以在保持负极正常充电状态的同时，也降低了正积极化电位，从而降低了正极板栅的腐蚀速度，利于延长寿命。

3) 使 VRLA 蓄电池内的氢气复合为水返回 VRLA 蓄电池内，既降低了放气阀排放量，也减少了水分的散失。

4) 可以降低浮充电流，减小 VRLA 蓄电池内部热量的产生，降低热失控的危险。此外还进行了将上述措施用于已经使用一段时间的旧 VRLA 蓄电池上，试验证明，VRLA 蓄电池加上气体复合催化剂后确实可以改善 VRLA 蓄电池的浮充运行状态。

#### 2. 智能化 VRLA 蓄电池管理系统的应用

为了满足无人值守的要求，建立智能化 VRLA 蓄电池管理系统，其主要功能包括温度、电压监控，智能充、放电管理，VRLA 蓄电池故障检测及处理，以及容量检测和寿命预计等。智能化 VRLA 蓄电池管理系统应具有以下技术特性。

(1) 智能充电器。充电器产品主要是将电网电压变成可用于充电的电源，控制 VRLA 蓄电池的充电和停止充电，给出充电器的工作状态、VRLA 蓄电池的状态等显示。目前，先进的充电器已实现数字化、智能化，充电器的各种操作均由微处理器完成，能够实现 VRLA 蓄电池种类判断、根据用户要求选择充电电流、多种充满判定方式、多种保护措施、VRLA 蓄电池的充电容量显示、多路 VRLA 蓄电池同时或顺序充电、VRLA 蓄电池充满的声光提示等功能，充电方式可以是恒流、恒流恒压并辅以下拉负脉冲的方式，可以增加 VRLA 蓄电池的维护功能，通过对 VRLA 蓄电池的维护来提高 VRLA 蓄电池的寿命。

(2) VRLA 蓄电池充电性能。VRLA 蓄电池充电性能是影响 VRLA 蓄电池寿命的重要因

素之一。只控制充电电压而不控制充电电流，这样在 VRLA 蓄电池充电初期，由于 VRLA 蓄电池端电压与充电电压存在较大的压差，极易因充电电流过大而造成 VRLA 蓄电池损坏。智能化的充电管理能够根据使用条件、使用环境自动调节充电机理，从而为 VRLA 蓄电池创造良好的运行条件，有效延长 VRLA 蓄电池的使用寿命。

配有 VRLA 蓄电池充电电流传感器（SH2），可以通过调整整流器的输出电压（即 VRLA 蓄电池的充电电压）从而控制 VRLA 蓄电池的充电电流。能够适应不同类型 VRLA 蓄电池的充电管理，以支持多种 VRLA 蓄电池的使用。根据不同类型的 VRLA 蓄电池，其充电机理会自动进行调整改变。只需在 VRLA 蓄电池安装时，在控制面板输入 VRLA 蓄电池类型即可。

VRLA 蓄电池采取先恒流后恒压的充电方式。充电初期充电电流较大，智能化 VRLA 蓄电池管理系统根据所配置的 VRLA 蓄电池容量，自动将充电电流限制在  $0.1 \sim 0.2C$ （用户可通过控制面板调整）对 VRLA 蓄电池进行恒流充电，确保 VRLA 蓄电池充电时安全快速。当 VRLA 蓄电池容量达到 80% 后，控制智能充电器转为浮充电压对 VRLA 蓄电池进行恒压充电。

(3) 具有浮充电压温度补偿功能。通过在 VRLA 蓄电池组现场安装温度传感器，智能化 VRLA 蓄电池管理系统会实时取得 VRLA 蓄电池的环境温度数据，并根据 VRLA 蓄电池环境温度的变化自动调节浮充电压。VRLA 蓄电池的额定运行温度范围是  $10 \sim 30^{\circ}\text{C}$ ，在  $15 \sim 25^{\circ}\text{C}$  范围内，充电电压不必随温度的变化进行调整，如果运行温度不在此范围内，充电电压应随温度的变化自动予以调整。温度调整系数为  $-5\text{mV}/^{\circ}\text{C}$ ，可以在  $-3 \sim -8\text{mV}/^{\circ}\text{C}$  范围内设定。

(4) VRLA 蓄电池的自动检测功能。其主要作用是：检测 VRLA 蓄电池性能以及 VRLA 蓄电池回路是否正常。基本原理是：通过强迫 VRLA 蓄电池放电，检测 VRLA 蓄电池在一定时间内的放电电流和电压降。然后与智能化 VRLA 蓄电池管理系统内存储的放电曲线进行比较，给出 VRLA 蓄电池目前的品质状态。在检测技术上，各厂家有所不同。

在强迫 VRLA 蓄电池放电方面，有些厂家采取停止整流器工作的方式；有些厂家采取降低整流器输出电压的方式。显然，后者更先进、更可靠，因为这种方式不会由于蓄电池或蓄电池回路存在故障而造成输出断电。

在测试程序方面，大多数智能化 VRLA 蓄电池管理系统是将测试时间间隔设置为 24h；每次测试放电时间为 6s，智能化 VRLA 蓄电池管理系统采取恒功率放电，由于不受负载波动的影响，所得参数较准确。

在系统中设计安装了 VRLA 蓄电池接触器，VRLA 蓄电池接入系统由控制单元自动控制，避免了由于 VRLA 蓄电池的开关时间不当带来的人为故障，确保在 VRLA 蓄电池检测时的可靠性，VRLA 蓄电池测试在以下情况将自动执行：

- 1) 系统启动后的 60s。
- 2) 市电中断时。
- 3) 市电恢复后 24h。
- 4) 测试失败后的 60s。
- 5) 手动命令。

每次放电测试后，控制单元均会对测试数据进行记录和分析，并显示分析结果。VRLA 蓄电池自动检测较传统方法的独特之处在于：

测试频度高，每 24h 进行一次。这样可以使用户及时掌握 VRLA 蓄电池的运行情况，在 VRLA 蓄电池出现性能下降的征兆时，就进行维护处理。避免了传统方法中，VRLA 蓄电池

在测试间隔期间（3~6个月）性能迅速下降甚至完全损坏的可能。由于用传统方法测试时，放电时间长、VRLA 蓄电池放电容量大（20%），故不可能进行如此频繁的测试，否则将影响 VRLA 蓄电池的使用寿命。

测试持续时间短，每次只需 6s，基本不消耗 VRLA 蓄电池容量。这样，即使在 VRLA 蓄电池检测后立刻发生市电停电的情况，VRLA 蓄电池的后备时间也不会受到损失。

（5）过放电自动保护。VRLA 蓄电池过放电是指当 VRLA 蓄电池放电电压降至最低保护电压时，VRLA 蓄电池已处于被深度放电的状态。造成 VRLA 蓄电池过放电的原因主要有：

- 1) VRLA 蓄电池最低保护电压设置错误。
- 2) 小负载、长时间小电流放电。

在冗余系统中，轻载、长时间小电流放电造成的过放电情形很常见。这是因为，在系统设计时，配备 VRLA 蓄电池容量一般要求按满负载设计。实际应用中，负载往往只能达到额定容量的 30%左右。根据这一情况，如果设计系统后备时间为 30min，则实际放电时间可达到 4h 左右，极易造成 VRLA 蓄电池的过放电。

通过修正相关设置可以纠正最低保护电压设置错误，但解决不了因小负载、长时间小电流放电造成的过放电。因此，更为先进的保护方式是：系统可以根据负载情况动态调整 VRLA 蓄电池最低保护电压。智能过放电保护单元中内置的微处理器会根据 VRLA 蓄电池的放电电流自动调节关断电压，保护 VRLA 蓄电池免受过放电损坏。因此，更为先进的保护方式是：根据负载情况动态调整 VRLA 蓄电池最低保护电压。

VRLA 蓄电池还具有智能过放电保护单元内置的微处理器会根据 VRLA 蓄电池的放电电流自动调节关断电压，保护电池免受过放电损坏。原理如图 1-2 所示。

（6）后备时间显示及低电压报警。当由 VRLA 蓄电池供电时，用户需要及时了解系统后备时间，采取相应措施。当 VRLA 蓄电池电压降低限时，报警通知用户，然后自动关机以防止 VRLA 蓄电池深度放电。

VRLA 蓄电池放电时，控制系统会根据 VRLA 蓄电池的类型、VRLA 蓄电池容量、浮充电压、VRLA 蓄电池最低放电电压等资料，结合当前的负载情况，实时计算 VRLA 蓄电池的后备时间、VRLA 蓄电池电压过低的预警值以及系统关机的最低值。计算每 30s 更新一次，以消除因负载变动引起的误差，确保检测精度。后备时间在液晶控制屏上实时显示。

当 VRLA 蓄电池电压到达 VRLA 蓄电池预警低电压时，声音报警频率会加快；配合电源管理软件，则可以实现网络设备顺序关机的功能。预警时间额定值为 5min，可以在 2~254min 范围内设置。VRLA 蓄电池预警低电压和预警时间是两个独立的参数，当 VRLA 蓄电池可供电时间少于预警时间值或 VRLA 蓄电池电压低于预警电压设置值时，均会报警。

以上这些 VRLA 蓄电池改进措施和智能化 VRLA 蓄电池管理系统的应用，都已引起 VRLA 蓄电池界同仁的关注，深信在不久的将来，我国能有自主知识产权的性能优异的 VRLA 蓄电池问世。

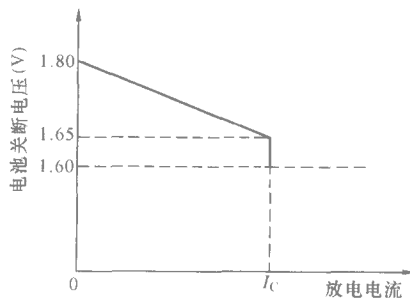


图 1-2 智能过放电及低电压报警

## 第 2 章

# VRLA 蓄 电 池

工业 VRLA 蓄电池可分为两类：一类为深循环使用的 VRLA 蓄电池，另一类为浮充使用的“备用电源” VRLA 蓄电池。循环使用的 VRLA 蓄电池以深循环次数来表示其使用寿命，以  $0.8 C_{10}$  深度充放电循环使用的 VRLA 蓄电池，其寿命达到 1 2 0 0 次以上；而浮充使用的 VRLA 蓄电池，年限可达到 10 ~ 12 年，有的可达到 15 ~ 20 年。VRLA 蓄电池只有 80% 容量时认为其寿命终止。

VRLA 蓄电池分为三类，即大型、中型、小型。单体在 200Ah 及以上为大型，20 ~ 200Ah 为中型，20Ah 以下为小型。电力系统在设计上一般均选用大型 VRLA 蓄电池，而 UPS 电源在设计上则选用中型 VRLA 蓄电池。VRLA 蓄电池的极板在制造过程中，对生极板进行充电化成，使正极板上的铅变成二氧化铅，负极板上的铅变成海绵状铅。但由于在制造厂对极板进行化的时间有限，不可能将所有的物质均转化成活性物质，为此，国家标准规定新 VRLA 蓄电池达到 90% 容量为合格，只有在今后的日常使用中，容量逐渐达到正常值，安装并后要求达到 100 %。

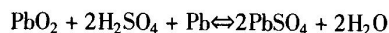
我国、日本、德国工业用 VRLA 蓄电池采用 10 小时率，美国工业用 VRLA 蓄电池标准为 8 小时率。我国电力、邮电标准规定，1 0 小时率 VRLA 蓄电池，1 小时率时容量为  $0.55 C_{10}$ 。日本工业标准规定 2V, 1 0 小时率 VRLA 蓄电池，1 小时率时容量为  $0.65 C_{10}$ ；6V、12V，10 小时率 VRLA 蓄电池，1 小时率时容量为  $0.6 C_{10}$ 。20 小时率 VRLA 蓄电池，10 小时率时容量为  $0.93 C_{20}$ ，1 小时率时容量为  $0.56 C_{20}$ 。电力系统一般在设计上均选用 1 0 小时率 VRLA 蓄电池，而 UPS 电源在设计上则选用 20 小时率 VRLA 蓄电池。

## 2.1 VRLA 蓄电池工作原理与特性

### 2.1.1 VRLA 蓄电池的工作原理及优点

#### 1. 铅酸蓄电池的工作原理

19 世纪中期，铅酸蓄电池的问世解决了部分小用电设备的随机用电问题。但历经 100 多年的发展，其工作原理基本上没有什么变化，它的正常充放电的化学方程式为：



以上正常充放电化学方程式为理想化的原理方程式，似乎只要不受到机械损伤，一块铅酸蓄电池可无休止的使用下去，完成充放电过程。

在充电时，正极由硫酸铅 ( $\text{PbSO}_4$ ) 转化为二氧化铅 ( $\text{PbO}_2$ ) 后将电能转化为化学能储存在正极板中；负极由硫酸铅 ( $\text{PbSO}_4$ ) 转化为海绵状铅 (海绵状 Pb) 后将电能转化为化

能储存在负极板中。

在放电时，正极由二氧化铅（ $\text{PbO}_2$ ）变成硫酸铅（ $\text{PbSO}_4$ ）而将化学能转换成电能向负载供电，负极由海绵状铅（海绵状  $\text{Pb}$ ）变成硫酸铅（ $\text{PbSO}_4$ ）而将化学能转换成电能向负载供电。

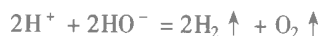
当然，肯定是要由正极和负极同时以同当量同状态下（如充电或放电态）进行电化学反应才能实现上述充电或放电过程的，任何时候任何情况下都不可能由正极单独或由负极单独来完成上述电化学反应的。由此可知，如果一只铅酸蓄电池中正极板是好的，而负极板坏了的话，那就等于这只铅酸蓄电池变成了报废铅酸蓄电池了。同样，如果一只铅酸蓄电池中的负极板是好的，而正极板坏了的话，这只铅酸蓄电池也只能是一只报废铅酸蓄电池了。除此之外，正极板中可以参加能量转换的物质质量（活性物质的量）与负极板中可以参加能量转换的物质质量（活性物质的量）要互相匹配。如果不匹配，一个多，一个少的话，那个多出来的部分是一种浪费，而且每一种参加电化学反应的物质与另一物质相匹配的量都是不同的，科学家们把每一种物质可将一个安培小时的电量转化为化学能储存起来的该物质的这个量叫做电化当量（即电能与化学能相互转换的相当物质的量）。每一种活性物质的电化当量都是由其电化反应方程式中计算出来的。以上所说的铅酸蓄电池工作原理的全部内容（包括电化当量）可以用如下电化学反应方程式来表示：



当上述电化学反应式由左向右进行时，是铅酸蓄电池的放电反应。当上述电化学反应式由右向左进行时，是铅酸蓄电池的充电反应。

从该电化学反应式中可以看出，在铅酸蓄电池放电时，正极必须有 1 个克分子量的二氧化铅，负极必须有 1 个克分子量的海绵状铅，同时还应有 2 个克分子量的硫酸参与这个放电过程才能顺利进行。利用法拉第定律中的法拉第常数，通过上述电化学反应方程式，经过计算后得知：二氧化铅的电化当量为 41.46g/Ah，海绵状铅的电化当量为 33.87g/Ah。这就是说：要使铅酸蓄电池放出 1Ah 的电量来，正极必须有 41.46g 的二氧化铅活性物质，同时负极必须有 33.87g 海绵状铅活性物质在足够量的硫酸存在下才能如愿。要使铅酸蓄电池放出 100Ah 的电量来，正极必须有 4146g 二氧化铅，负极要有 3387g 海绵状铅才能实现。这就从原理上说明了铅酸蓄电池的电容量为什么会是由活性物质质量的多少来决定的道理。这也是用户在购买铅酸蓄电池时，为什么说质量大的铅酸蓄电池比质量小的铅酸蓄电池其质量好的根本原因所在。当然，这里列出的电化当量只是一个理论值。

事实上，铅酸蓄电池在充电时会有气体析出，因为在其完成正常充放电过程的同时，伴随着许许多多其他的化学反应，在电解液中含有  $\text{Pb}^+$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{HO}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等带电荷离子，特别在充电末期，铅酸蓄电池正负极分别还原为  $\text{PO}_2$  和  $\text{Pb}$  时，部分  $\text{H}^+$  与  $\text{HO}^-$  会在充电状态下产生  $\text{H}_2$  与  $\text{O}_2$  两种气体，其方程式如下：



## 2. VRLA 蓄电池的工作原理

VRLA 蓄电池的工作原理，基本上仍沿袭于传统的铅酸蓄电池，它的正极活性物质是二氧化铅（ $\text{PbO}_2$ ），负极活性物质是海绵状金属铅（ $\text{Pb}$ ），电解液是稀硫酸（ $\text{H}_2\text{SO}_4$ ），其电极反应方程式如下：

正极： $\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

负极： $\text{PbSO}_4 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{HSO}_4^-$

整个 VRLA 蓄电池的反应方程式：



VRLA 蓄电池的设计原理是把所需分量的电解液注入极板和隔板中，没有游离的电解液，通过负极板潮湿来提高吸收氧的能力，为防止电解液减少把蓄电池密封，故 VRLA 蓄电池又称“贫液蓄电池”。

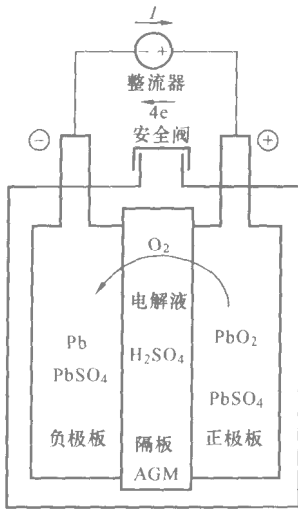


图 2-1 VRLA 工作原理示意图

VRLA 蓄电池在结构、材料上作了重要的改进，如图 2-1 所示，正极板采用铅钙合金或铅锡合金、低镉合金，负极板采用铅钙合金，隔板采用超细玻纤隔板，并使用紧装配和贫液设计工艺技术，整个蓄电池化学反应密封在塑料蓄电池壳内，出气孔上加上单向的安全阀。这种蓄电池结构，在规定充电电压下进行充电时，正极析出的氧（ $\text{O}_2$ ），可通过隔板通道传送到负极板表面，还原为水（ $\text{H}_2\text{O}$ ），由于 VRLA 蓄电池采用负极板比正极多出 10% 的容量，使氢气析出时电位提高，加上反应区域和反应速度的不同，使正极出现氧气先于负极出现氢气，正极电解水反应式如下：



氧气通过隔板通道或顶部到达负极进行化学反应。



负极被氧化成硫酸铅，经过充电又转变成海绵状铅。



这是 VRLA 蓄电池特有的内部氧循环反应机理，这种充电过程，电解液中的水几乎不损失，使 VRLA 蓄电池在使用过程中达到不需加水的目的。

尽管生产厂家采取各种办法极力减少  $\text{H}_2$  与  $\text{O}_2$  两种气体的析出，使他们尽量消化在 VRLA 蓄电池内部。如让负极板的活性物质过剩吸收部分先行析出的  $\text{O}_2$ ，从而有效控制水的电解，减少电解液的消耗。方程式如下：



但是，绝对控制  $\text{H}_2$  与  $\text{O}_2$  的析出是不可能的。事实上，电解液仍要少量的消耗，仍会有少量的氢气与氧气析出。从这方面说，VRLA 蓄电池不是“免维护”而是少维护，随着科学技术工艺水平的发展。经验的积累，对电解液消耗的控制能力越来越强，从而有效的减少了对 VRLA 蓄电池的维护量。

VRLA 蓄电池的极栅主要采用铅钙合金，以提高其正负极析气（ $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ ）过电位，达到减少其充电过程中析气量的目的。正极板在充电达到 70% 时，氧气就开始发生，而负极板达到 90% 时才开始发生氧气。在生产工艺上，一般情况下正负极板的厚度之比为 6:4，根据这一正、负极活性物质质量比的变化，当负极上绒状 Pb 达到 90% 时，正极上的  $\text{PbO}_2$  接近 90%，再经少许的充电，正、负极上的活性物质分别氧化还原达 95%，接近完全充电，这样可使  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  气体析出减少。采用超细玻璃纤维（或硅胶）来吸储电解液，并同时为正极

上析出的氧气向负极扩散提供通道。这样，氧一旦扩散到负极上，立即为负极吸收，从而抑制了负极上氧气的产生，导致浮充电过程中产生的气体 90% 以上被消除（少量气体通过安全阀排放出去）。

VRLA 蓄电池在开路状态下，正负极活性物质  $\text{PbO}_2$  和海绵状金属铅与电解液稀硫酸的反应都趋于稳定，即电极的氧化速率和还原速率相等，此时的电极电动势为平衡电极电动势。当有充放电反应进行时，正负极活性物质  $\text{PbO}_2$  和海绵状金属铅分别通过电解液与其放电态物质硫酸铅来回转化。

(1) 放电过程。VRLA 蓄电池将化学能转变为电能输出。对负极而言是失去电子被氧化，形成硫酸铅；对正极而言，则是得到电子被还原，同样是形成硫酸铅。反应的净结果是外电路中出现了定向移动的负电荷。由于放电后两极活性物质均转化为硫酸铅，所以叫“双极硫酸盐化”理论。

(2) 充电过程。VRLA 蓄电池将外电路提供的电能转化为化学能储存起来。此时，负极上，硫酸铅被还原为金属铅的速度大于硫酸铅的形成速度，导致硫酸铅转变为金属铅；同样，正极上，硫酸铅被氧化为  $\text{PbO}_2$  的速度也增大，正极转变为  $\text{PbO}_2$ 。

VRLA 蓄电池在充放电过程中，VRLA 蓄电池的电压会有很大的变化，这是因为正负极的电极电势离开了其平衡状态的电极电动势发生了极化。VRLA 蓄电池的极化是由浓差极化、电化学极化和欧姆极化三种因素造成的，由于这三种极化的存在，才出现了 VRLA 蓄电池使用过程中各种充放电电流和充放电电压的严格设置，以免使用不当，对 VRLA 蓄电池的性能造成较大的影响。

普通铅酸蓄电池在充电时，铅酸蓄电池会生成大量的气体而导致失水，因而普通铅酸蓄电池维护要求中最重要的一条就是定期补加去离子水。而 VRLA 蓄电池阀控密封结构，这就要求其在使用过程中不能有水的损失，即不能有氢气和氧气体的析出，以免造成 VRLA 蓄电池失水。

对于 VRLA 蓄电池，板栅材料为高析氢过电位  $\text{Pb}-\text{Ca}$  系列多元合金，VRLA 蓄电池的负极活性物质相对正极有余，隔膜透气性好，且能吸附电解液，VRLA 蓄电池盖上有自动开闭的限压析气阀，基于这些条件，保证由 VRLA 蓄电池在使用过程中，基本上不产生氢气，并且正极产生的氧气，能以 VRLA 蓄电池内循环的方式被阴极吸收，称为阴极吸收机理。

所谓阴极吸收原理指的是 VRLA 蓄电池在充电时，特别是在充电末期，正极会产生氧气，由于 VRLA 蓄电池是全密封的，产生的气体不会像普通蓄电池那样随时都可以通过开口而散发到蓄电池体外去。对于 VRLA 蓄电池产生的气体会在蓄电池槽内积聚。随着 VRLA 蓄电池内部积聚的气体量不断增多，VRLA 蓄电池内部的压力逐渐上升。正因为 VRLA 蓄电池内部存在着一定的内压，正极产生的氧气会跑到负极上。由于正极上生成的是氧原子，而氧原子又具有很强的氧化性，这种具有强氧化能力的氧原子跑到负极后，会将负极在充电时刚生成的也具有很大活性的海绵状铅氧化而生成氧化铅，氧化铅继而与硫酸反应生成硫酸铅和水，硫酸铅正好又是负极放电的产物，硫酸铅在充电时又生成海绵状铅，海绵状铅再吸收正极产生的氧而生成氧化铅，这样周而复始的反复进行着这一反应，正极上产生的氧都被负极吸收了，在正常的充电方式促进了氧的内循环过程，VRLA 蓄电池内部压力不会继续上升。

为了防止在特殊情况下 VRLA 蓄电池内部由于气体的聚积而增大内部压力引起 VRLA 蓄

电池爆炸，在设计时，又特地在 VRLA 蓄电池的上盖中设置了一个安全阀，当 VRLA 蓄电池内部压力达到一定值时，安全阀会自动开启，释放一定量气体降低内压后，安全阀又会自动关闭。以上所述就是 VRLA 蓄电池的阴极吸收原理。正因为发现和发明了这种 VRLA 蓄电池的阴极吸收原理，才可以把普通铅酸蓄电池做成全密封的，VRLA 蓄电池才得以问世。

当然，要使 VRLA 蓄电池的阴极吸收原理得以维持，第一个先决条件就是 VRLA 蓄电池必须是密封的。如不是密封的，VRLA 蓄电池内部不存在一定的内压，正极生成的氧就不可能跑到负极被负极吸收，氧气就析出，析出氧就等于是 VRLA 蓄电池内部的失水。VRLA 蓄电池失水就应补水，需要补水的电池也就不称之为 VRLA 蓄电池了，那就变成普通的铅酸蓄电池了。由此可见，VRLA 蓄电池密封性能的好坏是一个很关键的技术指标，用户在选购 VRLA 蓄电池时应高度重视这一问题，哪怕是稍微有一点漏气或渗液，也会直接影响到 VRLA 蓄电池的使用寿命。VRLA 蓄电池组中如果出现一块这样的 VRLA 蓄电池，会因这块 VRLA 蓄电池首先变成落后 VRLA 蓄电池而影响整个 VRLA 蓄电池组的综合性能，也会引起 VRLA 蓄电池组中各 VRLA 蓄电池电压的不均衡而形成恶性循环。

当然，要使 VRLA 蓄电池的阴极吸收得以很好的进行，要保证它的气体复合率高，产生的气体基本上都生成水又回到 VRLA 蓄电池内，除了气密性是一个很重要的问题外，还应考虑与之配套的措施是否得力。例如：在结构上，VRLA 蓄电池必须是贫液式的，要留出足够的空间和通道让正极产生的氧能迅速而又顺畅的到负极而被负极吸收，这也是 VRLA 蓄电池为什么没有多余电解液的原因所在。又如：采用的超细玻璃纤维隔板应该有足够大的孔率，以保证正极产生的氧能通过隔板的小孔到负极被吸收。因此，VRLA 蓄电池所用隔板的质量好坏也是一个至关重要的问题。

VRLA 蓄电池在充电时正极产生的氧因为被负极吸收了，而可以将开口的做成密封蓄电池了，那么负极充电时产生的氢气是通过改变负极合金配方，采用新的合金材料（如铅钙合金），使氢在这种材料上放电（得到电子生成氢气）的电位提高了（叫做提高了氢的过电位），本来充电电压达到某一值时氢离子就要在阴极上放电，生成氢气。由于铅钙合金的采用，充电电压达到原来数值时氢离子不放电了，不生成氢气了。但不管如何改变合金配方，也不管如何提高氢的过电位，当充电电压达到氢离子放电的电位时，氢气总是要生成的。各生产厂家为什么都会给自己的 VRLA 蓄电池规定一个在一定范围内的浮充电压值，其道理就是要控制氢气的产生，防止 VRLA 蓄电池失水。

VRLA 蓄电池反应步骤表明了正极周围析出的氧气，理想状态可顺利扩散到负极变为固态的氧化物之后又变为液态水，经历了一次循环，之后周而复始的进行氧循环。结果负极周围无多余的氧气，且由于氧气在负极的复合又抑制了氢气的发生。但是 VRLA 蓄电池在使用过程中，各种反应不可能完全工作在理想条件下，这就要求 VRLA 蓄电池必须达到一定的密封性。相应地，YD/T799-1996 标准中规定了蓄电池的氧循环效率不低于 95%，并给出了密封反应效率的测量方法和计算公式。

### 2.1.2 VRLA 蓄电池的特性

VRLA 蓄电池的寿命通常分为循环寿命和浮充寿命两种。VRLA 蓄电池的容量减少到规定值以前，VRLA 蓄电池的充放电循环次数称为循环寿命。在正常维护条件下，VRLA 蓄电池浮充供电的时间，称为浮充寿命。通常 VRLA 蓄电池的浮充寿命可达 10 年以上。

VRLA 蓄电池在运行中通常要完成两个任务，首先是尽可能快地使 VRLA 蓄电池恢复额

定容量，另一个任务是用浮充电补充 VRLA 蓄电池因自放电而损失的电量，以维持 VRLA 蓄电池的额定容量。在密封铅酸蓄电池中，采用中等充电速率时，氢气和氧气能够重新化合为水。

### 1. 初始充电

初始的时间与充电速率有关。当充电速率大于  $C/5$  时，VRLA 蓄电池容量恢复到放出容量的 80% 以前，即开始过充电反应，如图 2-2 所示。只有充电速率小于  $C/100$ ，才能使 VRLA 蓄电池容量恢复到 100% 后，才开始过充电反应。由图 2-2 还可以看出，采用较大充电速率时，为了使 VRLA 蓄电池容量恢复到 100%，必须允许一定的过充电，过充电反应发生后，单格 VRLA 蓄电池的电压迅速上升，达到一定数值后，上升速率减小，然后 VRLA 蓄电池电压开始缓慢下降。由此可知，VRLA 蓄电池充足电后，维持 VRLA 蓄电池容量的最佳方法是在 VRLA 蓄电池组两端加入恒定的电压。这就是说，VRLA 蓄电池充足电后，充电器应输出恒定的浮充电压。

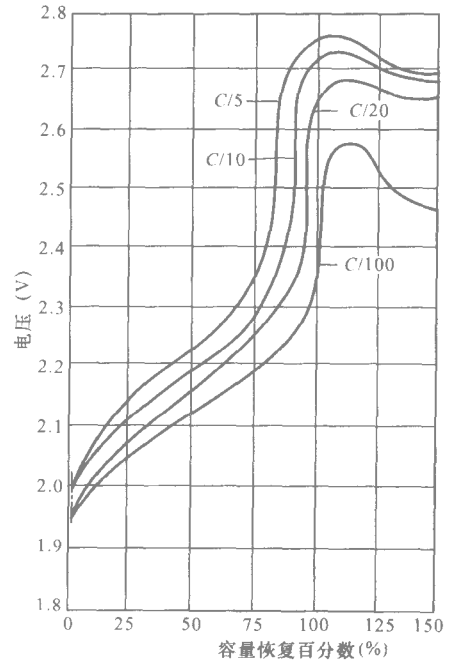


图 2-2 初始的时间与充电速率的关系图

### 2. 浮充电

(1) 浮充电压。浮充电压 = 开路电压 + 极化电压 = (电解液密度 + 0.85) + (0.10 ~ 0.18) V = (1.30 + 0.85) + (0.10 ~ 0.18) V = 2.15 + 0.10 = 2.25 (V) (单体 2V 的 VRLA 蓄电池)

例如，美国圣帝公司的 VRLA 蓄电池电解液密度为  $1.240\text{g/cm}^3$ ，所以它的浮充电压为 2.19V 日本 YUASA 公司的浮充电压为 2.23V。

(2) 浮充电流。普通铅酸蓄电池的浮充电流有两个作用：一是补充铅酸蓄电池自放电的损失；二是向日常性负载提供电流。

VRLA 蓄电池的浮充电流有三个作用：其一是补充 VRLA 蓄电池自放电的损失；其二是向日常性负载提供电流；三是浮充电流足以维持 VRLA 蓄电池内氧循环。

在浮充状态下，充入 VRLA 蓄电池的电流应能补充 VRLA 蓄电池因自放电而失去的电量 and 维持 VRLA 蓄电池内氧循环。浮充电压不能过高，以免因严重过充电而缩短 VRLA 蓄电池的寿命。采用适当的浮充电压，VRLA 蓄电池的浮充寿命可达 10 年以上。实践证明，实际的浮充电压与规定的浮充电压相差 5% 时，VRLA 蓄电池的寿命将缩短一半。

### 3. 端电压的偏差 (静态偏差与动态偏差)

动态偏差在浮充运行初期较大。实际上，刚出厂的 VRLA 蓄电池可能是因为部分 VRLA 蓄电池中处于电解液饱和状态而影响了氧复合反应的进行，从而使浮充电压过高，电解液饱和的 VRLA 蓄电池会因不断的充电使水分解而“自动调整”至非饱和状态，6 个月后端电压偏差逐渐减小。但偏差较大也不排除与有的制造商制造质量有关。

我国 GB13337.1 及德国 DJN43539 - 1984 规定固定型蓄电池静态偏差范围为电压平均值