铅酸蓄电池的基础知识

主讲:张元兵

139 6040 9930(微信)

内容提要

- 铅酸蓄电池的种类
- VRLA的构造
- VRLA各部件的作用
- VRLA的主要性能指标
- VRLA的充电方法
- VRLA的失效模式

讲义涉及到的专业术语

VRLA：阀控式密封铅酸蓄电池(Valve Regulated Lead-Acid battery)

AGM：超细玻璃纤维隔板(Absorbent Glass Mat)

GEL：胶体电池（Gel Battery）

IEC : 国际电工委员协会(International Electro Technical Commission)

YDD/T799-2002: 通信行业推荐标准799

JB/T6457-2004 : 国家机械行业推荐标准6457

DL/T637-1997 : 国家电力行业推荐标准637

PCL:早期容量损失（Premature Capacity Loss）

CC : 恒流充电(Constant Current)

CV : 恒压充电(Constant Voltage)

VPC: 单格电压（Voltage Per Cell)

OCV: 开路电压(Open Circuit Voltage)

CCV : 工作电压(Close Circuit Voltage)

铅酸蓄电池的种类

铅酸蓄电池按排气阀的结构可如下分类:

开口式（富液式）

无永久性的盖子，产生的气体可自由逸出

防酸隔爆式

电池上装有防酸隔爆阀, 允许排气,但酸雾不逸出, 遇有外界火源时内部不燃烧及爆炸

防酸消氢式

在防酸隔爆式的基础上,装有催化栓(铂、钯)，可使电池析出的氢氧重新化合为水返还电池，同时具有防酸、防爆性能。

阀控式密封电池

(VRLA)

- AGM阴极吸收式(贫液)
- GEL胶体式

VRLA的构造

VRLA的构造

12V10AH （12伏10安时）蓄电池
隔板
过桥
正极汇流条
负极汇流条
电池槽
外壳
注液孔
安全阀帽
电池槽盖
正极板
负极板
极耳
安全阀盖

VRLA各部件的作用

- 电解质（硫酸+纯水+无水硫酸钠等添加剂组成）
  用于与正负极板进行电化学反应
  浸润正负极板，使微孔中有足够的电解液
- 超细玻璃纤维棉隔板：
  隔离正负极板，防止短路，但要允许导电离子顺畅
  吸附足够电解液
  提供氧复合通道
- 安全阀
  单向开阀，防止电池内气体聚集
  单向密封，不允许空气中的气体进入电池内
- 电池槽
  完成电池密封结构；
  容器作用,有一定的强度防撞及防冲击.
- 汇流排：
  汇集电流，并传导电流
- 端子
  连接电池内外部

铅酸蓄电池的主要性能指标

- 容量
- 电压
- 内阻
- 寿命
- 最大放电电流
- 荷电保存率
- 密封反应效率

铅酸蓄电池的性能指标—容量

- **有关容量：**

是指电池在一定放电条件下所能给出的电量，

用C表示

常用的单位是**安培小时**，用AH表示

容量有:额定容量与实际容量之分

性能指标—放电时率与放电倍率

- 放电倍率

倍率是指放电电流的数值为额定容量数值的倍数。

如$3C_{20}$表示3倍的额定容量的放电进行放电，C的下角标表示放电时率。

- 放电时率：

放电时率以放电时间表示放电速度；

如某电池额定容量是10小时率时为70AH，则表示电池以7A的电流放电，连续达10H即为合格。常用下角标来表示时率，如C_1、C_2 、C_5 、C_{10}

性能指标—额定容量

- **额定容量：**

  是按国家或有关部门颁布的标准，保证电池在一定放电条件下应该放出的最低限度的容量。

  因此，不同类别的铅酸蓄电池有不同的放电时率的规定。详见下表：

不同类别铅酸蓄电池规定的额定放电时间率

产品类别	额定容量时间率	产品类别	额定容量时间率
固定型备用	10Hr	汽车启动用	20Hr
小密型备用	20Hr	铁路客车用	10Hr
牵引用电池	5Hr	摩托车用	10Hr
矿灯用	10Hr	电动助力车用	2Hr
内燃机车用	5Hr	船舶通信照明用	10Hr
铁路客车用	10Hr	船舶启动用	20Hr

性能指标—实际容量

实际容量：

电池在一定条件下所能放出的电量，它等于放电电流与放电时间的乘积，单位AH。

实际放电容量与放电率、放电终止电压、放电温度等有关系。

放电倍	对应放电电流	终止电压	放电率	对应放电电流	终止电压
C_{20}	5%C	1.8VPC	C_3	25%C	1.7VPC ~ 1.75VPC
C_{10}	10%C		C_2	30.55%C	
C_9	10.7%C		$C_{1.5}$	38.7%C	
C_8	11.6%C		$C_{1.25}$	40%C	
$C_{7.5}$	12.22%C		C_1	55%C	
C_7	12.85%C		1C(27Min率)	100%C	1.6VPC
C_6	14.83%C		2C(14Min率)	200%C	
C_5	16.67%C		3C(7Min率)	300%C	
C_4	19.5%C		4C(5Min率)	400%C	
备注：C表示额定容量			5C(3.5Min率)	500%C	

性能指标—电压

开路电压OCV：

电池在开路状态下的端电压称为开路电压

电池的开路电压等于组成电池的正极的混合电势与负极混合电势之差。

开路电压 = 0.85 + 电解液密度（经验公式）

工作电压(放电电压）：

工作电压是指接通负载后在放电过程中电池两端的电压。

在电池放电初始的工作电压称为初始电压

性能指标—内阻

- **有关内阻：**

电池通过电池内部受到的阻力，使电池的电压降低，此阻力称为电池的内阻。

电池内阻包括欧姆内阻和极化内阻两部分。欧姆电阻遵守欧姆定律。极化内阻是由电化学极化与浓差极化引起，这些电阻是由电池放电或充电过程，两电极进行电化学反应时极化产生的内阻。

内阻对电池低倍率放电影响较小，但对高倍率放电影响较大。

电池的内阻决定了电池工作电压，工作电流和输出能量，因而内阻愈小的电池，性能越好。

性能指标—寿命

- **寿命：**

在规定条件下，某电池的有效寿命期限称为该电池的使用寿命。

电池分为浮充使用与循环使用，因此电池寿命又分为浮充寿命及循环寿命。

性能指标-循环寿命测试方法

JB/T6457.2-2004规定：

1.1 试验在25±2℃的环境中进行。

1.2 蓄电池完全充电后，以0.25C_{20}放电2h，随即以0.1C_{20}充电6h，组成一个 充放循环。

1.3 在第0、25、50、75、100、125……次循环时，以0.25 C_{20}放电至单体1.70v/单体。计算容量。

1.4 当容量小于0.5 C_{20},并再经25次验证仍小于0.5 C_{20}，实验结束。

标准规定要求须大于等于300次

性能指标-浮充寿命测试方法

YD/T799 规定：

1.完全充电的蓄电池在55℃的环境下蓄电池以2.25/单体浮充电压连续充电42d.。

2. 在42d后取出，在25℃测1小时容量（0.55C），这样作为一个试验循环，折寿命1年；

3.若容量低于80%时，试验结束。

标准要求：

2V系列折合寿命要求不低于8年，

12V及6V系列不低于6年。

性能指标—最大放电电流

- 最大放电电流

  在电池外观无明显变形及导电部件不熔断条件下电池允许能过的最大放电电流（瞬间）

JB/T6457.2-2004规定：

用15C_{20}放电5s，导电部位不得熔断，外观应正常。

JB/T8451-1996规定：

用3C_{10}放电1min,或用6C放电5s,导电部位不得熔断，外观应正常。

YDD/T799-2002规定：

用3C_{10}放电3min，极柱、汇流排不得熔断，外观不能出现异常现象。

DL/T637-1997规定：

用3C_{10}放电1min，极柱、汇流排不得熔断，外观不能出现异常现象。

性能指标—荷电保存率

自放电：有害杂质的存在，使正极和负极活性物质逐渐被消耗，而造成电池丧失容量的现象。

自放电率：单位时间内容量降低的百分数表示：即用电池贮存前后的容量差值和贮存时间的容量百分数表示。

JB/T6457.2-2004规定：

在25±5°C静止120天，其荷电保存率不得低于75%Ce。

JB/T8451-1996规定：

在25±5°C静止90天，其荷电保存率不得低于80%。

YDD/T799-2002规定：

在25±2°C静止28天，其荷电保存率不得低于96%。

DL/T637-1997规定：

在5°C~35°C静止90天，其荷电保存率不得低于80%。

12v7(MC1.7A4+4-)30容量保存率为93%，90天为87%，120天为88%，180天77%

12v7(QS1.9A4+4-)30容量保存率为97%，90天为83%，120天为81%，180天58%

性能指标—密封反应效率

密封反应效率：

表示正极充电时析出的氧被负极复合的效率

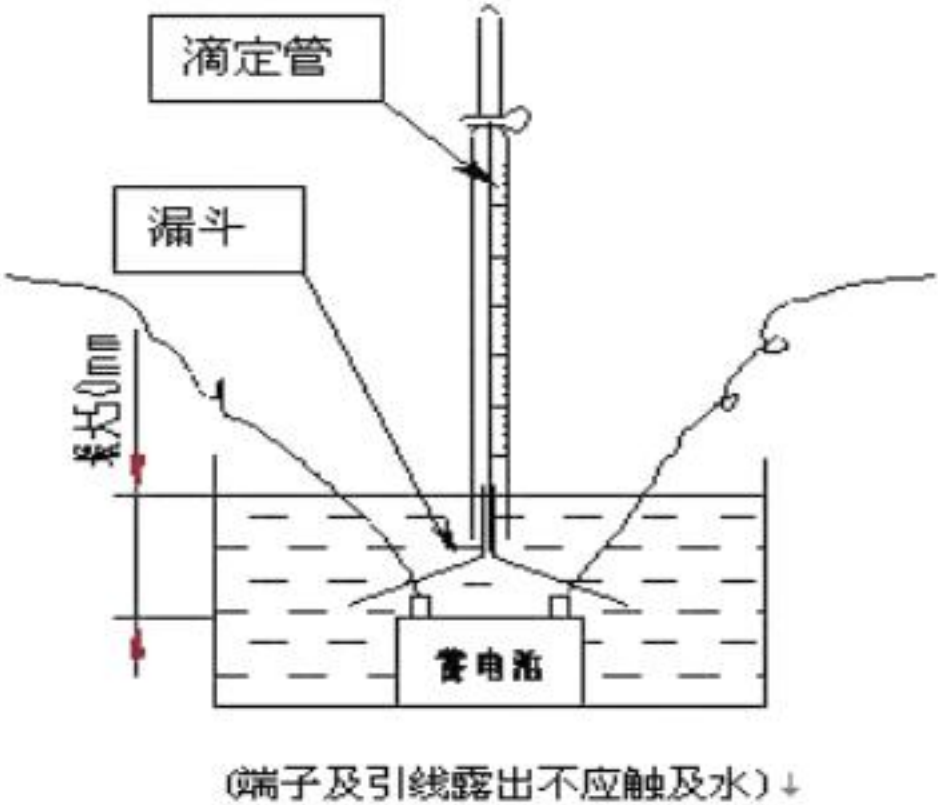
标准规定中密封反应效率不得低于95%

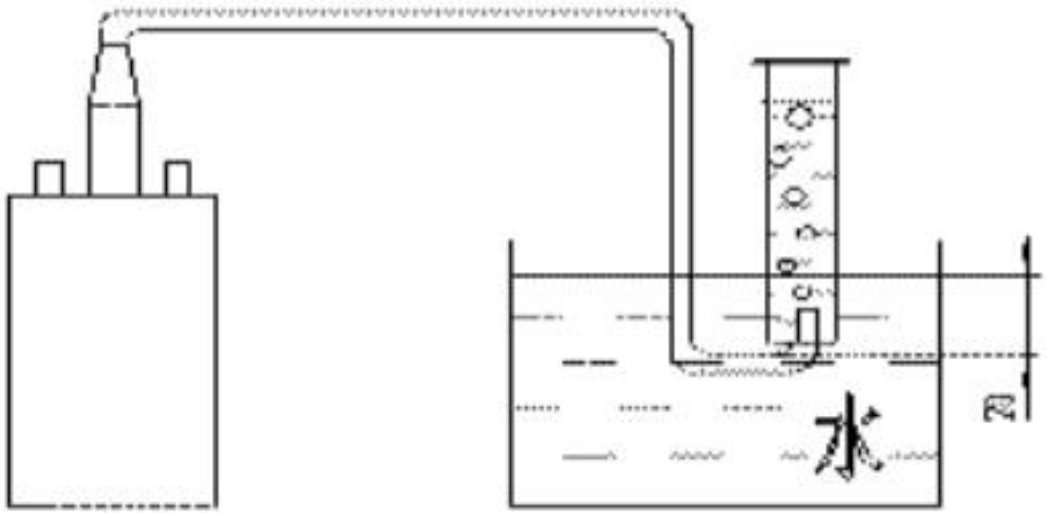
氧复合效率的影响因素：氧的迁移速率、电池壳的结构、极群压缩比、充电方式、开闭阀压力、杂质等因素。

性能指标—密封反应效率收集图

用于小密电池

气体收集示意图



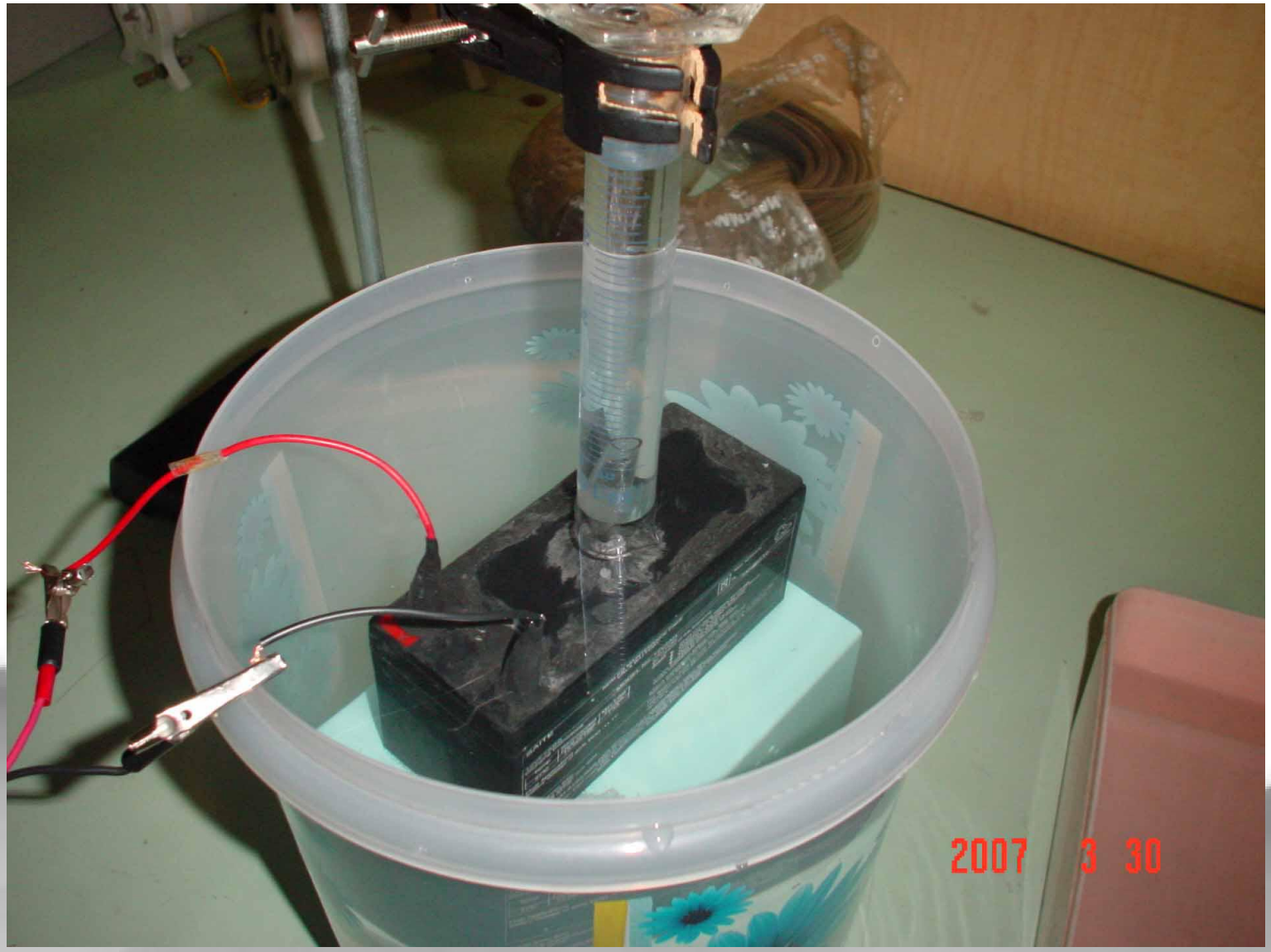


用于固定型电池

气体收集示意图

Zyb-P21

性能指标—密封反应效率收集图

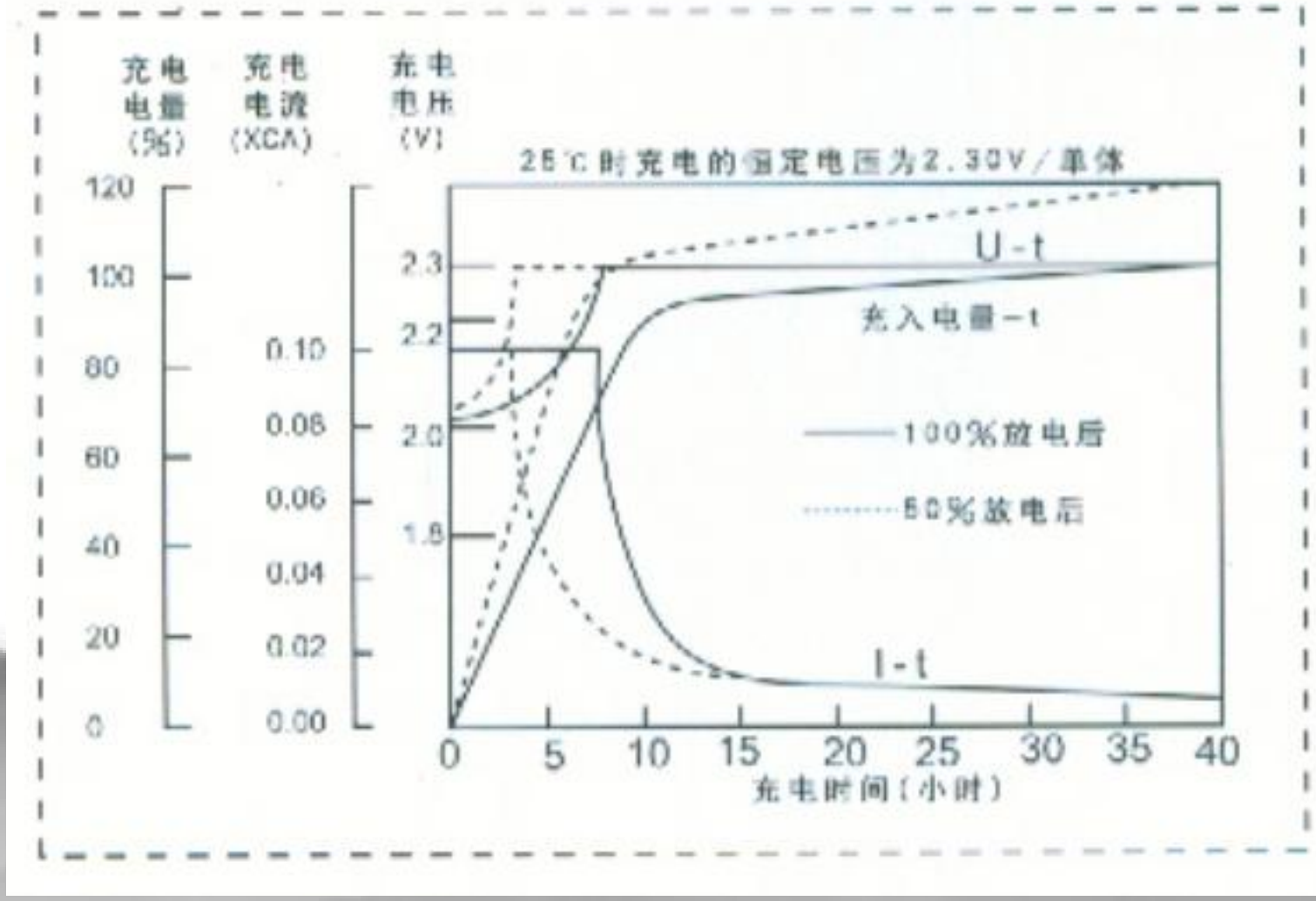


VRLA的充电方法

- VRLA的充电特性
- 恒流充电
- 恒压充电
- 恒压恒流充电
- 三段式充电
- 浮充充电
- 均衡充电

VRLA的充电方法—充电特性

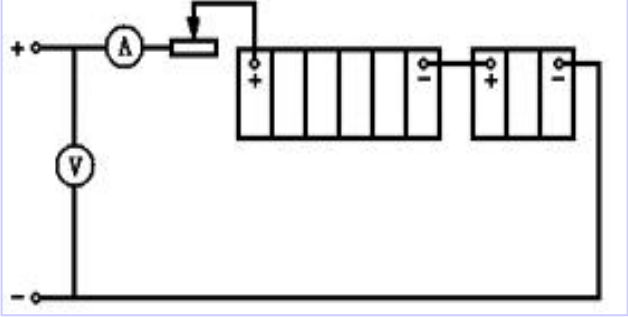
- 充电特性



阀控式密封铅酸蓄电池100%及50%放电后充电特性曲线

VRLA的充电方法—恒流充电

恒流充电(CC Mode)



CC是指充电电流保持恒定的充电方法。

CC充电方法广泛用于初充电、补充电和去硫化充电等。

为缩短时间及缩少析气，可采用多阶段的CC充电模式。

CC充电的优点：

1)每次充电各个电池的充电电量相等，可适合串联多只进行充电

2)恒流充电器相对便宜

CC充电的缺点：

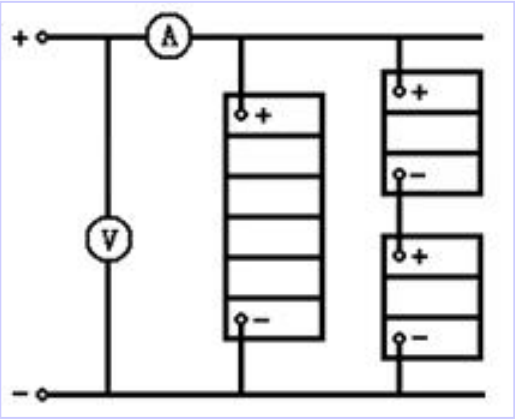
1)单阶段CC会产生严重过充电，并导致析气、干涸、板栅腐蚀，从而影响寿命；而多阶段CC则要经常调整充电电流。

2)无电压控制，若出现高电压时会有严重的板栅腐蚀和析气。

3)充电的时间跟放电量有很大的关系，因此常常需要要人看守。

VRLA的充电方法—恒压充电

恒压充电(CV Mode)



CV充电是把充电电压设定在过充电或非过充电区域,并且使用限制电流不会对蓄电池造成损坏.

CV充电的优点:

1)过充电较小,大部分电流用于硫酸铅充电

2)可通过改变充电电压和限流值以实现快速或慢速充电

CV充电的缺点:

1)充电后期持续时间长,使得充电时间长

2)充入的安时数不易确定,必须靠电流积分来计算

3)若充电电压过高，将导致过充电；充电电压过低，将导致充电不足。

4)用于多只电池并联充电时， 每只电池不可能均等，导致部分电池充电不足。

VRLA的充电方法—恒压恒流充电

- 恒压恒流充电(IUI Mode)

IUI是VRLA是较有效的充电方法之一；其充电方法是首先采用恒流(0.1~0.15C)进行充电，达到设定的电压值(14.4~14.7V)后，采用该恒压值进行充电，当电流降到设定值(一般是0.02C)时，采用该电流恒流充电。

IUI充电的缺点：

1)引起电池的过早失效.寿命早期,电解液饱和度高,末期恒流步骤足够对负板完全充电;但随着饱和度的下降,更多电流被氧循环消耗掉.当这种附加的电流超过末期恒流值时,电池将不能被完全充电.

VRLA的充电方法—三段式充电

三段式充电

三段式充电是由以下三阶段组成：

恒流阶段
恒压阶段
浮充阶段

其充电过程是：

充电初期阶段采用0.1C~0.15C的电流进行恒流充电，一直持续其电压达到设置的电压值（一般为14.5~14.8V)时进入恒压阶段充电，此时电流将以指数下降，将电流下降到设定值时采用浮充电压进行充电阶段（一般为13.8V)。

VRLA的充电方法—浮充充电

浮充充电(Float Charge)

浮充充电：

在市电正常时,蓄电池与整流器并联运行,蓄电池自放电引起的容量损失便在全浮充过程被补足;在市电中断时,由蓄电池单独向负载供电。

浮充充电的几个注意点：

1）由于饱和度的不同，多电池组中的VRLA，将以不同的电压浮充，除非它们被单独地充电。

2）浮充随时间会出现某种电压平衡。

3）浮充电压应进行温度补偿

我司规定：

环境温度在25度时：12V/6V系列(包括2V100AH)的浮充电压为2.27~2.30VPC；2V系列的浮充电压为2.26~2.28VPC;

温度补偿系数为3mVPC

VRLA的充电方法—均衡充电

均衡充电(Cycle Charge Mode)

均衡充电：
电池在使用过程中，有时会发生容量、端压不一致的情况，为防止其发展为故障电池，所以应采用均衡充电。

以下情况需进行均衡充电：
1）电池放出容量超过30%C时；

2）搁置不用时间超过三个月时；

3）电池浮充在线电压低于2.20V时；

4）新电池安装调试后，需进行均衡充电；

5）全浮充运行六个月；

我司规定：

环境温度在25度时： 12V/6V系列(包括2V100AH)的均充电压为2.35~2.40VPC;2V系列的均充电压2.30~2.35VPC;

温度补偿系数为5mV/单格

VRLA的失效模式

失效模式是指电池性能逐渐退化，直至达不到使用要求。

一般以额定容量的60%为界线。

VRLA的失效模式

1)正极板栅无锑效应（PCL-1）

2)正板活性物质软化脱落(PCL-2)

3)负板硫酸盐化(PCL-3)

4)正板板栅腐蚀和变形

5)失水

6)热失控

7)铅枝短路

8)其它失效模式

正极板栅无锑效应

1)正极板栅无锑效应（PCL-1）

早期尝试将VRLA用于深放电，结果只进行几次充放循环电池就失效，是由于正极板栅表面和活性物质之间的界面附件产生较高的内阻造成。

其基本症状是：寿命终止时正板活性物质没有软化脱落，板栅没有腐蚀也没有膨胀，电池开路电压也正常，只是放电时容量明显下降。

这种失效模式最初认为是无锑板栅造成的，故称“无锑效应”；后来通过在无锑合金中加入锡很大程度解决这个问题。

正板活性物质软化脱落

2)正板活性物质软化脱落(PCL-2)

极板在制造时，铅膏填满了板栅的小格，又经过液压、固化，所以化成后PbO_2比较牢固地固定在板栅小格中，这时活性物质颗粒之间以及活性物质与板栅之间，都有着良好接触和结合力。

但是正极板栅在循环过程中尺寸长大，结果使板栅的每个小格子的容积增加，给活性物质的膨胀创造了条件，也使活性物质与板栅的结合以及颗粒之间的结合变弱。

负板硫酸盐化

3）负板硫酸盐化(PCL-3)

在正常条件下，铅蓄电池在放电时形成硫酸铅结晶，在充电时能较容易地还原为铅。

但如果电池的使用和维护不当，负极就会逐渐形成一种粗大坚硬、难溶解、导电性差的的硫酸铅，堵塞极板的微孔，妨碍电解液的渗透作用，使极板内部的活性物质不能很好地参加化学反应，用常规方法充电很难使它转化为活性物质，从而减少了电池容量，甚至成为蓄电池寿命终止的原因，这种现象称为极板的不可逆硫酸盐化。

造成蓄电池极板盐化的原因主要是：

1)长期充电不足
2)过度放电
3)亏电保存
4)长期深放电
5)长期处于半充放电状态

为了防止负极发生不可逆硫酸盐化，必须对蓄电池及时充电，不可过放电。

正板板栅腐蚀和变形

4）正板板栅腐蚀和变形

不管是铅锑还是铅钙合金的板栅，在蓄电池的充电过程中都会被腐蚀，最后导致丧失支撑活性物质的作用使电池失效；

由于二氧化铅腐蚀层的形成，使铅合金产生应力，致使板栅线性长大变形，这种变形超过4%时将使极板整体受到破坏，活性物质与板栅接触不良而脱落，或在汇流排处短路。

因此，在铅酸蓄电池中，正极板栅做得比负极板栅厚，目的是补偿其腐蚀量必须加粗加厚正极板栅

失水

5）失水

从阀控铅酸蓄电池中排出氢气、氧气，水蒸气、酸雾，都是会使电池失水。

失水的原因如下：

1)气体氧化合的效率低；
2)从电池壳体中渗出水；
3)板栅腐蚀消耗水；
4)自放电损失水。
5)安全阀设计的压力不当
7)过充电、浮充电压设置不当等

热失控

6）热失控

若VRLA工作环境温度过高或充电电压选择过大或充电设备电压失控，将会电池的充电电流增加，电池内部温度也随之增加，电池散热不佳，从而产生过热，电池内阻下降，充电电流又进一步升高，内阻进一步降低。如此反复形成恶性循环，直到热失控使电池壳体严重变形、涨裂。

VRLA与富液式相比，更易产生热失控，主要原因是：

1) VRLA内部存在氧循环，氧复合属于放热反就；而富液式产生的热随充电过程中的气体而逸出。

2) VRLA内部无流动的电解液，加之又是紧装配，使电池的热量难以散发。

为杜绝热失控的发生，要采用相应的措施：

1)充电设备采用温度补偿功能，

2)充用恒压限流的充电模式进行充电；

3)蓄电池设置在通风良好的位置或安装空调。

4)严格控制安全阀质量，以使电池内部气体正常排出；

铅枝短路

7）铅枝短路

深放电之后的电池，其吸附式了隔板中易出现铅绒或弥散型PbSO4沉淀，导致正负极板微短路，称为铅枝短路。

为了减少铅枝短路的发生，可采用如下的措施：

1）在电解液添加添加剂，以防止铅枝短路

2）在满足设计要求的情况下，应选择较厚,最大孔径小的质量好的隔板纸。

其它失效模式

8）其它失效模式

短路

断路

焊接不良

酸量太少

壳体或隔墙破壳

极板设计不当；

安全阀开闭阀压力设置不当等

装配压力设计不当