

阀控式密封铅酸蓄电池的失效与维护

摘要：对阀控式密封铅酸蓄电池的失效模式进行研究，对蓄电池出现的常见故障进行分析与探讨，提出了对通信用阀控式密封铅酸蓄电池组的维护要求。

1 引言

自 1859 年法国科学家普兰特发明铅酸蓄电池以来，至今已有一百多年的历史。它与其它化学电源一样，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，获得了最广泛的应用。随着科学技术蓬勃发展，从五十年代起，不断对传统的铅酸蓄电池进行技术改造。特别是阀控式密封铅酸蓄电池（VRLA）的问世，克服了酸液和酸雾易于外溢的令人头痛的弊病，使它能与电子设备放在一起使用，符合用户要求产品使用方便的历史发展潮流，使它的应用领域更加广阔。

1.1 产品市场前景

根据数据统计：1999 年全世界铅酸蓄电池的销售收入约为 198 亿美元，且每年以 5% 的速度递增。

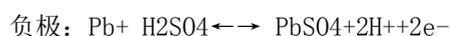
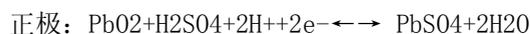
在我国，随着经济的持续快速发展，汽车工业、通讯、电力、交通铁路、计算机等基础产业发展十分迅速，这些行业都处于一个高成长时期，对蓄电池的需求日益增长，大大促进了蓄电池行业的发展，近十年来我国铅酸蓄电池的需求更以每年 10% 的速度快速增长。

根据中国电池工业协会 2000 年 10 月公布的《电池行业第十个五年计划》提供的数字：1999 年全国铅酸蓄电池产量达到 2625 万 KVAh，年销售量为 10.5 亿美元。铅酸蓄电池在十五规划的目标是：以 2625 万 KVAh 为基数，年均 5% 适度增长。2005 年产量达到 3500 万 KVAh。

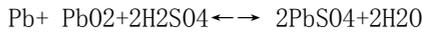
统计结果显示：全密封免维护铅酸蓄电池逐步取代传统的开口式铅酸蓄电池将成为今后铅酸蓄电池行业的发展趋势。

1.2 工作原理

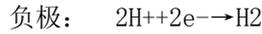
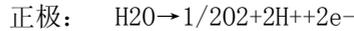
阀控式密封铅酸蓄电池的工作原理，基本上沿袭于传统的铅酸蓄电池，它的正极活性物质是二氧化铅（ PbO_2 ），负极活性物质是海绵状铅（ Pb ），电解液是稀硫酸（ H_2SO_4 ），其电极反应方程式如下：



整个电池反应方程式:

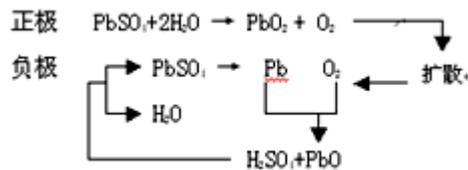


普通的铅酸蓄电池在充电过程中, 正极析出氧气, 负极析出氢气:



从上面反应式可看出, 充电过程中存在水分解反应, 当正极充电到 70% 时, 开始析出氧气, 负极充电到 90% 时开始析出氢气, 由于氢、氧气的析出, 如果反应产生的气体不能重新复合利用, 电池就会失水干涸。

阀控式密封铅酸蓄电池在结构、材料上作了重要的改进, 正极板栅采用铅钙锡铝四元合金或低锑多元合金, 负极板栅采用铅钙锡铝四元合金, 隔板采用超细玻璃纤维棉 (AGM), 并使用紧装配和贫液设计, 在电池的上盖中设置了一个单向的安全阀。这种电池结构, 由于采用无锑的铅钙锡铝四元合金, 提高了负极析氢过电位, 从而抑制氢气的析出, 同时, 采用特制安全阀使电池保持一定的内压, 采用超细玻璃纤维棉 (AGM) 隔板, 利用阴极吸收技术, 通过贫液式设计, 在正负极之间、隔板之中预留气体通道。因此在规定充电电压下进行充电时, 正极析出的氧 (O₂) 可通过隔板通道传送到负极板表面, 还原为水 (H₂O), 其反应式如下:



这是阀控式密封铅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, 使电池在使用过程中达到不需加水的目的。

当今阀控式密封铅酸蓄电池有两类, 即分别采用超细玻璃纤维棉 (AGM) 隔板和硅凝胶二种不同方式来“固定”硫酸电解液。它们都是利用阴极吸收原理使电池得以密封的, 但给正极析出的氧气到达负极提供的通道是不同的。对 AGM 密封铅酸蓄电池而言, AGM 隔膜中虽然保持了电池的大部分电解液, 但必须使 10% 的隔膜孔隙中不进入电解液。正极生成的氧气就是通过这部分孔隙到达负极而被负极吸收的。对胶体密封铅酸蓄电池而言, 电池内的硅凝胶是以 SiO₂ 质点作为骨架构成的三维多孔网状结构, 它将电解液包藏在里边。电池灌注的硅溶胶变成凝胶后, 骨架要进一步收缩, 使凝胶出现裂缝贯穿于正负极板之间, 给正极析出的氧气提供了到达负极的通道。

由此看出, 两种电池的区别就在于电解液的“固定”方式和提供氧气到达负极通道的方式有所不同, 因而两种电池的性能也各有千秋。本文主要讨论 AGM 密封铅酸蓄电池的性能特性。

2 失效模式

阀控式密封铅酸蓄电池由于具有体积小、重量轻、自放电小、寿命长、节省投资、安装简便、安全可靠、使用方便、少维护不溢酸雾、对环境无腐蚀、无污染等优良特性，并可实现无人值守和微机集中监控的现代化管理，因而在通信局站中被大量使用。但从使用情况来看，不少用户不甚了解电池的使用要求，未能更新维护观念，及时调整维护方法，致使电池较快失效。

2.1. 早期失效模式

2.1.1 早期失效

早期失效是指蓄电池组在使用过程中，只有数个月或1年时间，其中个别电池的性能急剧变差，容量低于额定值的80%。

2.1.2 早期失效原因

导致电池早期失效的根本原因是电池中正负极板与AGM隔板中电解液脱离接触。这里有电池设计问题，如极群组装压力和电解液量等。也存在以下将要讨论的电池在使用过程中失水问题。

2.2 干涸失效模式

2.2.1 干涸失效

阀控式密封铅酸蓄电池一旦处于“富液”状态，会使隔板中 O_2 的通道阻塞，气体复合效率低，电池内压力增大，一部分 O_2 来不及复合就从电池内部溜出，导致失水。特别是在安全阀性能不良情况下，失水更加严重，经过一段时间后，电池会失水而干涸。

2.2.2 干涸失效原因

干涸失效是阀控式密封铅酸蓄电池所特有的，从电池中排出氢气、氧气、水蒸汽、酸雾，都是电池失水的方式和干涸的原因。

失水的原因有四：

(1)气体再化合的效率低；(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。

干涸的原因如下：

(1)浮充电压过高：当浮充电压过高，气体析出量增加，气体再化合效率低，安全阀频繁开启，失水多。(2)环境温度升高：环境温度升高，未及时调整浮充电压，同样产生失水过程。

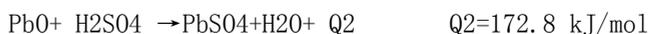
2.3 热失控失效模式

2.3.1 热失控

由于充电电压和电流控制不当，在充电后期，会出现一种临界状态，即热失控。此时，蓄电池的电流及温度发生积累性的相互增强作用，使电池槽壳变形“鼓肚子”。

2.3.2 出现热失控的原因

(1) 氧复合反应



氧复合反应是放热反应，它将导致电池温度升高，电池内阻下降，如不及时下调浮充电压就会使浮充电流加大，引起析氧量加大，复合反应加剧。如此反复积累，将会导致电池出现热失控。

(2) 电池结构紧凑

电池采用了贫液式紧装配设计，隔板中必须保持 10% 的孔隙不准电解液进入，因而电池内部的导热性差，热容量小。

(3) 环境温度升高

环境温度升高，则浮充电流相应增加，若不及时调整浮充电压，则会使电池温度迅速升高。

(4) 负极不可逆硫酸盐化

当蓄电池经常处于充电不足或过放电，负极就会逐渐形成一种粗大坚硬的硫酸铅，它几乎不溶解，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，这种现象称谓极板的不可逆硫酸盐化。

(5) 板栅腐蚀

在充电时，特别是在过充电时，正极板栅要遭到腐蚀，逐渐被氧化成二氧化铅而失去板栅的作用，为补偿其腐蚀量必须加粗加厚正极板栅。电池设计寿命是按正极板栅合金的腐蚀速率进行计算的，正极板栅被腐蚀的越多，电池的剩余容量就越少，电池寿命就越短。

3. 常见故障及其分析

3.1 浮充电压不均衡性

阀控式密封铅酸蓄电池的均匀性是指电池在完成生产过程后测量的开路电压和蓄电池组在浮充状态下浮充电压的差值，标准规定蓄电池组中各单体电池的开路电压之差不大于 20mV，各单体电池在浮充状态下浮充电压之差不大于 100mV。

阀控式密封铅酸蓄电池较普遍存在浮充电压不均匀和开路电压偏差的问题。如果蓄电池组中存在电压偏低会造成落后电池早期失效。

影响电池均匀性的因素

(1) 原材料和半成品质量

原材料（包括隔板、硫酸）中有害杂质会降低电池的浮充电压，加速电池自放电。极板、隔板、酸量的不均一，累加的结果造成各电池的吸酸饱和度不同，使浮充电压不均匀。

(2)安全阀的开启和关闭压力

电池在长期使用过程中很难做到使安全阀的开启和关闭压力始终保持均匀一致。开启压力大的电池极群上部空间的气体压力大，则浮充电压就高，反之亦然。

(3)注酸量

因电池是贫液设计，电池的放电容量受酸量控制，因而其浮充电压对电池的注酸量非常敏感。

(4)电池制造工艺的控制

只有在每道工序上都严格按工艺规定要求生产，才能最大限度地保证电池性能的均匀性。

3.2 电池鼓胀变形

这是 AGM 密封铅酸蓄电池在使用不当时出现的一种具有很大破坏性的现象，即热失控现象，导致电池槽鼓胀变形，失水速度加大，甚至电池损坏。胶体密封铅酸蓄电池因其电解液量与开口式铅酸蓄电池相当，极群周围与槽体之间充满凝胶电解质，有较大的热容量和散热性，不会产生热量积累现象。电池没有热失控现象。

3.3 电池漏液

阀控式密封铅酸蓄电池不同程度存在漏液问题，主要表现在安全阀漏液、极柱漏液和电池槽盖密封不良造成漏液。

3.3.1 电池槽盖漏液

电池槽盖密封一般采用环氧胶粘密封和热熔密封两种方法。相对而言，热熔密封效果较好，方法是通过加热使电池槽盖塑料（ABS 或 PP）热熔后加压熔合在一起。但是，一旦热熔层存在蜂窝状沙眼，在一定气压下，O₂ 会带着酸雾沿沙眼通道产生漏液。

环氧胶粘密封漏液较多，密封胶与壳体粘接是界面粘接，如果结合不好，容易脱落，出现缺胶孔或造成龟裂，产生漏液。

3.3.2 安全阀漏液

造成安全阀漏液主要原因为：

(1)加酸量过多，电池处于富液状态，致使 O₂ 再化合的气体通道受阻，O₂ 增多，内部压力增大，超过开启压力，安全阀开启，O₂ 带着酸雾放出，酸雾在安全阀周围结成酸液。

(2)安全阀耐老化性差，安全阀的橡胶受 O₂ 和 H₂SO₄ 腐蚀而老化，安全阀弹性下降，开启压力下降，甚至长期处于开启状态，造成酸雾，产生漏液。

3.3.3 极柱端子漏液

这是目前国内阀控式密封铅酸蓄电池普遍存在的问题。极柱端子一旦被腐蚀，产生多孔状的 PbO 和 PbSO₄，H₂SO₄ 沿着腐蚀通道在内部气压作用下，流到端子表面产生漏液，也叫爬酸或渗

漏。

3.4 电池失水

阀控式密封铅酸蓄电池是在“贫液”状态下工作的，其电解液完全贮存在多孔性的 AGM 隔膜之中。一旦电池失水，就会引起电池正负极板跟隔板中电解液脱离接触，引起电池放不出电。

使用效果表明，当前大部分阀控式密封铅酸蓄电池组容量下降的原因，都是由电池失水造成的。当水损失达到 3.5ml/Ah 时，电池容量会降至初始容量的 75%以下；当水损失达到 25%时，电池寿命将会终止。

4. 应用与维护

通过以上分析，为了保证电源无故障运行，延长蓄电池组使用寿命，这里提出如下运行维护方案：

4.1 放电操作

在新电池装入电源系统之前进行一次检查性深放电，即以 10 小时率放电电流放至 1.80V 左右，然后充足电装进电源系统之中。对照下表中电压值，判断电池是否正常。如果各个电池放电终止前的电压差别不大，比较均匀，则本组电池性能一定不错；如若其中个别电池电压下降很快，则很可能是落后电池，必须查明原因采取措施。

表 1：电池放出不同容量的标准电压值（10 小时率）

放出容量 (%)	支持时间 (小时)	单体电池电压 (V)
10	1	2.05
20	2	2.04
30	3	2.03
40	4	2.01
50	5	1.99
60	6	1.97
70	7	1.95
80	8	1.93
90	9	1.88
100	10	1.80

4.2 充电要求

4.2.1 浮充充电

在线式电池组是长期并联在充电器和负载线路上，作为后备电源的工作方式。一般情况下，都采用浮充充电，单体电池电压控制在 2.25V，并定期观察、记录浮充电压变化。

4.2 均衡充电

如果电池组在浮充过程中存在落后电池（单体电压低于 2.20V），或浮充三个月后，宜进行均充过程，其单体电池 2.35V，充 6~8 小时，然后调回到浮充电压值，再观察落后电池电压变化，相隔二周后再均充一次。

4.3 温度补偿

虽然电池的工作温度范围很宽，可在-15℃~45℃范围内运行，但是电池运行最佳环境为 25℃左右，如果环境温度变化较大，需用温度系数进行补偿（-3mV/℃），可参考下表调整充电电压值。

表 2：不同环境温度的浮充电压值

环境温度 (℃)	单体电池电压 (V)
35	2.21
30	2.23
25	2.25
20	2.26
15	2.28
10	2.30
5	2.32

建议电池与具有补偿功能的智能型开关电源配套使用，其中有如武汉洲际通信电源公司生产的 DUM14 智能高频开关电源系统。

5. 结论

- (1) 在条件允许的情况下，蓄电池室应安装空调设备并将温度控制在 20℃±5℃。
- (2) 不论在任何情况下，蓄电池的浮充电压不应超过厂家给定的浮充值，并且要根据环境温度变化，随时利用电压调节系数-3mV/℃来调整浮充电压的数值。
- (3) 鉴于不均衡性对蓄电池组的影响，应采用浮充电压的下限值进行浮充供电。
- (4) 在蓄电池不均衡性比较大或在较深度地放电以后，以及在蓄电池运行一个季度时，应采用均衡的方式对电池进行补充充电。