

当今阀控式密封铅蓄电池(VRLA)有两类,即分别采用玻璃纤维隔板(AGM)和硅凝胶(Gel)两种不同方式来“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,但给阳极析出的氧到达阴极提供的通道是不同的,因而二种电池的性能各有千秋。

一、历史的简单回顾

铅酸蓄电池从问世到如今,一直是军用民用领域中使用最广泛的化学电源。由于它使用硫酸电解液,运输过程中会有酸液流出,充电时会有酸雾析出来,对环境和设备造成损害,人们就试图将电解液“固定”起来,将电池“密封”起来,于是使用胶体电解液的铅酸蓄电池应运而生。

初期的胶体铅蓄电池使用的胶体电解液是由水玻璃制成的,然后直接加到干态铅蓄电池中。这样虽然达到了“固定”电解液或减少酸雾析出的目的,但却使电池的容量较原来使用自由电解液时的电池容量要低 20%左右,因而没有被人们所接受。

我国在 50 年代也开展了初期胶体电池的研制工作,到 60 年代末也就基本上停止了。然而 70 年代后期至 80 年代,国内又有一些非电池行业界的人利用媒体大肆鼓吹自己发明了固体电解质的铅蓄电池,宣称使电池容量和寿命提高 1 倍。这种经不起事实检验的肥皂泡式的“发明创造”,不仅未能使铅蓄电池性能有所提高,而且还败坏了胶体蓄电池的名声。

几乎在研制胶体电池的同时,采用玻璃纤维隔膜的阴极吸收式密封铅蓄电池却诞生了,它不但使铅蓄电池消除了酸雾,而且还表现出内阻小、大电流放电特性好的优点。因而在国民经济中,尤其是原来使用固定型铅蓄电池的场合,得到了迅速的推广和应用,于是人们就把胶体铅蓄电池抛在脑后了。

80 年代,德国阳光公司的胶体密封铅蓄电池产品进入中国市场,多年来使用效果表明它的性能确实不同于以前的胶体铅蓄电池。这就迫使人们要重新认识胶体铅蓄电池。

本文将根据近年来的两种阀控式密封铅蓄电池的研制、生产和使用效果对它们进行比较,供选用电池的同事们作参考。

二、电池的工作原理

不论是采用玻璃纤维隔膜的阀控式密封铅蓄电池(以下简称 AGM 密封铅蓄电池)还是采用胶体电解液的阀控式密封铅蓄电池(以下简称胶体密封铅蓄电池),它们都是利用阴极吸收原理使电池得以密封的。

电池充电时,正极会析出氧气,负极会析出氢气。正极析氧是在正极充电量达到 70%时就开始了。析出的氧到达负极,跟负极起下述反应,达到阴极吸收的目的。负极析氢则要在充电到 90%时开始,再加上氧在负极上的还原作用及负极本身氢过电位的提高,从而避免了大量析氢反应。

对 AGM 密封铅蓄电池而言,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，给正极析出的氧提供了到达负极的通道。

由此看出，两种电池的密封工作原理是相同的，其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。

三、 电池结构和工艺上的主要差异

AGM 密封铅蓄电池使用纯的硫酸水溶液作电解液，其密度为 1.29—1.31g/cm³。除了极板内部吸有一部分电解液外，其大部分存在于玻璃纤维膜之中。为了给正极析出的氧提供向负极的通道，必须使隔膜保持有 10% 的孔隙不被电解液占有，即贫液式设计。为了使极板充分接触电解液，极群采用紧装配的方式。

另外，为了保证电池有足够的寿命，极板应设计得较厚，正极栅合金采用 Pb-Cd-Sn-Ag 四元合金。

胶体密封铅蓄电池的电解液是由硅溶胶和硫酸配成的，硫酸溶液的浓度比 AGM 式电池要低，通常为 1.26~1.28g/cm³。电解液的量比 AGM 式电池要多 20%，跟富液式电池相当。这种电解质以胶体状态存在，充满在隔膜中及正负极之间，硫酸电解液由凝胶包围着，不会流出电池。

由于这种电池采用的是富液式非紧装配结构，正极板栅材料可以采用低锡合金，也可以采用管状电池正极板。同时，为了提高电池容量而又不减少电池寿命，极板可以做得薄一些。电池槽内部空间也可以扩大一些。

四、 电池放电容量

初期的胶体蓄电池的放电容量只有富液式电池的 80% 左右，这是由于使用性能较差的胶体电解液直接灌入未加改动的富液式电池之中，电池的内阻较大，电解质中离子迁移困难引起的。

近来的研究工作表明，改进胶体电解液配方，控制胶粒大小，掺入亲水性高分子添加剂，降低胶液浓度提高渗透性和对极板的亲合力，采用真空灌装工艺，用复合隔板或 AGM 隔板取代橡胶隔板，提高电池吸液性；取消电池的沉淀槽，适度增大极板面积活性物质的含量，结果可使胶体密封电池的放电容量达到或接近开口式铅蓄电池的水平。

AGM 式密封铅蓄电池电解液量少，极板的厚度较厚，活性物质利用率低于开口式电池，因而电池的放电容量比开口式电池要低 10% 左右。与当今的胶体密封电池相比，其放电容量要小一些。

五、 电池内阻及大电流放电能力

铅蓄电池的内阻是由欧姆内阻、浓差极化内阻、电化学极化内阻组成的。前者包括极板、铅零件、电解液、隔板电阻。AGM 密封铅蓄电池所用的玻璃纤维隔板具有 90%的孔率，硫酸吸附其内，且电池采用紧装配形式，离子在隔板内扩散和电迁移受到的阻碍很小，所以 AGM 密封铅蓄电池具有低内阻特性，大电流快速放电能力很强。

胶体密封铅蓄电池的电解液是硅凝胶，虽然离子在凝胶中的扩散速度接近在水溶液中的扩散速度，但离子的迁移和扩散要受到凝胶结构的影响，离子在凝胶中扩散的途径越弯曲，结构中孔隙越狭窄，所受到的阻碍也越大。因而胶体密封铅蓄电池内阻要比 AGM 密封铅蓄电池要大。

然而试验结果表明胶体密封铅蓄电池的大电流放电性能仍然很好，完全满足有关标准中对密封电池大电流放电性能的要求。这可能是由于多孔电极内部及极板附近液层中的酸和其他有关离子的浓度在大电流放电时起到关键性的作用。

六、热失控

热失控指的是：电池在充电后期(或浮充状态)由于没有及时调整充电电压，使电池的充电电流和温度发生一种累积性的相互增强作用，此时电池的温度急剧上升，从而导致电池槽膨胀变形，失水速度加大，甚至电池损坏。

上述现象是 AGM 密封铅蓄电池在使用不当时而出现的一种具有很大破坏性的现象。这是由于 AGM 密封铅蓄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。充电时正极产生的氧到达负极和负极铅反应时会产生热量，如不及时导走，则会使电池温度升高；如若没有及时降低充电电压，则充电电流就会加大，析氧速度增大，又反过来使电池温度升高。如此恶性循环下去，就会引起热失控现象。

对于开口式铅蓄电池而言，由于不存在阴极吸收氧气现象，再加上其电解液量比较大，电池散热容易，热容量也大，当然不会出现热失控现象。胶体密封铅蓄电池的电解液量用得和开口式铅蓄电池相当，极群周围及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。

德国阳光公司的胶体密封铅蓄电池进入中国市场已有十余年，几家代理商均说没有听到用户反映电池有热失控现象。

七、使用寿命

影响阀控式密封铅蓄电池使用寿命的因素很多，既有电池设计和制造方面的因素，又有用户使用和维护条件方面的因素。就前者而言，正极板栅耐腐蚀性能和电池的水损耗速度乃是两个最主要的因素。由于正板栅的厚度加大，采用 Pb—Ca—Sn--Al 四元耐蚀合金，则根据板栅腐蚀速度推算，电池的使用寿命可达 10~15 年。然而从电池使用结果来看，水损耗速度却成为影响密封电池使用寿命的最关键性因素。

对于 AGM 密封铅蓄电池而言，由于采用贫液式设计，电池容量对电解液量极为敏感。电池失

水 10%，容量将降低 20%；损失 25%水份，电池寿命结束。然而胶体密封铅蓄电池采用了富液式设计，电解液密度比 AGM 密封铅蓄电池低，降低了板栅合金腐蚀速度；电解液量也比后者多 15%~20%，对失水的敏感性较低。这些措施均有利于延长电池使用寿命。根据德国阳光公司提供的资料，胶体电解液所含的水量足以使电池运行 12~14 年。电池投入运行的第一年，水损耗 4%—5%，随后逐年减少，4 年之后总的水耗损只有 2%。OP2V 型密封电池在 2.27V/单体条件下浮充运行 10 年后，其容量还有 90%。从国内一些邮电通信部门的反映来看，虽然阳光公司的胶体密封铅蓄电池售价较高，但其使用寿命却长于国产的 AGM 密封铅蓄电池。

八、氧气复合效率

复合效率是指充电时正极产生的氧气被负极吸收复合的比率。充电电流、电池温度、负极特性和氧气到达负极的速度等因素，均会影响密封电池的气体复合效率。

根据德国阳光公司提供的胶体密封铅蓄电池产品说明书介绍，胶体密封铅蓄电池产品使用初期，氧复合效率较低，但运行数月之后，复合效率可达 95%以上。这种现象也可以从电池的失水速度得到验证，胶体密封铅蓄电池运行第一年失水速度较大，达到 4%~5%，以后逐渐减少。造成上述特性的主要原因，看来胶体电解质在形成初期，内部没有或极少有裂缝，没有给正极析出的氧提供足够的通道。随着胶体的逐渐收缩，则会形成越来越多的通道，那么氧气的复合效率必然逐渐提高，水损耗也必然减少。

AGM 式密封铅蓄电池隔膜中有不饱和空隙，提供了大量的氧气通道，因而其氧气复合效率很高，新电池可以达到 98%以上。

九、选用货真价实的胶体密封铅蓄电池

以上谈及的胶体密封铅蓄电池的一些特性，乃是当今国内外新一代胶体密封铅蓄电池才具有的性质。这种电池使用的胶体电解质在性能上有别于早期胶体电池使用的胶体电解质，后者是用普通水玻璃制成的，或由一般市售的硅溶胶配成的。此外，新一代胶体密封铅蓄电池的结构和选材上也不同于一般的铅蓄电池。

从目前的国内外技术发展水平来看，做一个胶体铅蓄电池是不难的，然而要做一个好的胶体密封铅蓄电池却是不容易的，其中的技术诀窍是任何厂家都不愿透露的。用户在选用胶体密封铅蓄电池时，务必小心从事。