



铅酸电池负极加碳后循环性能

王练武^{1,2}, 王先友¹, 黄伟国², 童庆², 王良勇²

(1. 湘潭大学 化学学院 电化学能源储存与转换湖南省重点实验室, 湘潭 411105;
2. 湖南三鑫电源科技有限责任公司, 韶山 411300)

摘要: 通过将高比表面积电化学活性碳和石墨加入到铅酸电池的负极活性物质中, 制备成新型铅碳负极, 研究其在高倍率部分荷电状态(HRPSOC)下的循环性能。采用激光粒度仪、扫描电镜(SEM)、充放电电机分别对材料和电池进行表征和测试。结果表明: 碳的加入极大地提高于电池在高倍率部分荷电态下工作的循环寿命, 其中以石墨和活性的性能碳混合加入时循环性能最好, 循环次数达到 85402 次。SEM 结果表明: 碳材料的加入能有效抑制铅酸电池负极在大电流放电时的不可逆硫酸盐化。

关键词: 活性碳; 石墨; 铅碳电池; 高倍率部分荷电态; 循环寿命

中图分类号: TM912.2

文献标志码: A

铅酸电池从发明到现在已有 150 多年历史, 以其价格低廉、安全性能高、大电流放电性能好、回收率高等优点广泛应用于启动、牵引、储能等领域。随着化石燃料不可再生资源的日益枯竭以及环境污染问题的加剧, 节能环保的混合动力汽车成为当前研发的热点, 先进型铅酸蓄电池以其优异的性价比、安全及成熟的制造工艺已成功应用于微型混合动力汽车。然而, 普通铅酸蓄电池在混合电动车高倍率部分荷电态(HRPSOC)的应用工况下因负极容易硫酸盐化而快速失效^[1-3], 因此, 改进负极抗硫酸盐化性能, 开发新型铅酸蓄电池成为热点研究方向。有研究发现, 形态和结构丰富、资源广泛而廉价的多孔碳材料对铅酸蓄电池负极性能具有复杂而巨大的影响。日本研究者 SHIOMI 等^[4]报道了将 10 倍于负极常规用量的碳加入到铅酸电池负极, 其 HRPSOC 循环性能得到大大改善, 认为其原因可能是碳在放电产生的硫酸铅晶体之间中形成了导电网络, 促进了铅的还原并抑制了硫酸铅团聚。LAM 等^[5]和 COOPER 等^[6]发明了一种超级电池(Ultrabattery), 该电池是将具有电容特性的碳负极和海绵铅负极并联后与二氧化铅正极匹配组装成一种混合储能装置, 并将这种超级电池装到 Honda Insight HEV 进行测试, 汽车行驶了 100000 英里后电池性能仍然保持良好。也有研究者^[7-14]直接将高于常规添加

量的各种类型的碳和铅粉直接混合制作成铅碳(Pb-C)负极, 测试表明, 碳材料的加入确实能有效提高电池的 HRPSOC 循环性能。但关于各种碳在负极中的作用机理, 目前为止还没有统一的认识, CALÁBEK 等^[7]认为, 石墨对负极性能的改进, 是因为石墨能调整负极的孔率、孔径, 抑制硫酸铅晶体的长大而达到抑制硫酸盐化的效果。MOSELEY 等^[8]认为, 添加在负极的高比表面碳具有很高的电容特性, 能有效地缓冲负极的大电流冲击而缓解硫酸盐化; PAVLOV 等^[11, 13]认为, 充电时铅离子在骨架铅表面还原的同时, 还可在活性炭表面发生电化学还原; 国内对铅碳电池相关方面的研究性报道比较少, 但也有不少的研究和评述报道^[15-19]。本文作者通过将高比表面电化学活性碳、膨胀石墨加入到铅负极制成铅碳(Pb/C)混合负极, 研究其 HRPSOC 性能, 并探讨所加碳在负极板中所起的作用, 为铅碳电池负极配方加碳提供一种可能的方式。

1 实验

1.1 实验材料

铅粉(氧化度为 70%~75%), 负极板(Pb-0.075%Ca-0.6%Sn(质量分数, 下同), 尺寸为 75 mm×

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51272221); 湖南省重大科技成果转化项目(2012CK1006); 湖南省战略性新兴产业项目(2013GK4068)

收稿日期: 2015-06-09; **修订日期:** 2015-10-18

通信作者: 王先友, 教授, 博士; 电话: 18673261996; E-mail: wxianyou@yahoo.com

45 mm×1.08 mm), 正板栅(Pb-0.075%Ca-1%Sn 合金, 75 mm×45 mm×2 mm), 膨胀石墨(ABG1010), 活性碳(KurarayYP50F), 硫酸, 去离子水以及其他铅酸电池生产常规添加剂。

1.2 碳材料和极板的表征

采用 MS-2000 型激光粒度仪对碳材料进行粒度分布测试, 采用 JSM-6610LV 型扫描电子显微镜分别对碳材料和极板进行形貌表征。

1.3 实验电池的制作过程

铅碳负极制作: 将铅粉、硫酸钡、木素、短纤维、乙炔黑及待研究的碳材料进行混合, 采用 1.4 g/cm³ 的硫酸按传统工艺进行和膏(碳材料添加比例如表 1 所列, 采用不含待研究碳材料的配方做空白对比), 然后按传统工艺进行固化、干燥制成铅碳负生极板, 取常规正极生极板与之匹配后化成为熟极板。

电池组装: 将化成好的负极板、正极板及 AGM 隔板(厚度 2 mm)按照 3 正 2 负组装成设计容量约 3.6 A·h(2 小时率)的单体电池, 灌注 1.285 g/cm³ 的硫酸至略有富余, 完全充电后进行相关的性能测试。

表 1 各负极配方碳材料添加比例

Table 1 Proportion of carbon materials in each anode formula

Sample No.	w(Graphite)/ w(Lead powder)	w(Activated carbon)/ w(lead powder)
1(Blank)	0	0
2	2%	0
3	1.5%	0.5%
4	0	2%

1.4 电池的测试

1) 容量测试: 采用新威尔 CT-3008-5V3A-A1 型测试仪, 以单体电池(2.60±0.10) V(限流 0.5C₂A)的恒定电压连续充电 20 h, 完全充电后, 测试电池 2 小时率容量, 放电截止电压为 1.8 V。

2) HRPSOC 循环测试: 采用新威尔 CT-3008-5V20A-FA 型测试仪, a) 完全充电后, 0.5C₂ A 恒流放电至实测容量(C₂)的 60%; b) 按图 1 测试方案进行 HRPSOC 测试, 10000 次循环为一个测试单元; c) 完全充电; d) 2 小时率容量测试; e) 重复步骤 a~d, 测试单元中放电终止电压低于 1.4 V 或者在步骤 d 中 2 小时率容量小于初始容量的 50%时循环终止。

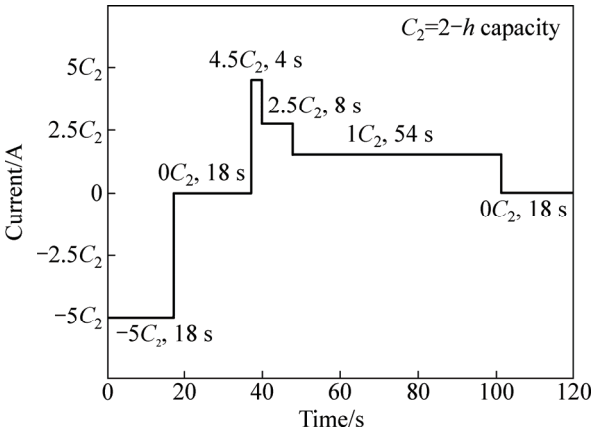


图 1 EUCAR 功率辅助测试方案

Fig. 1 EUCAR power-assist profile

2 结果与讨论

2.1 超级电池和铅碳电池结构原理图

超级电池是一种电容型铅酸电池, 是从传统的铅酸电池演进出来的技术, 能够显著提高铅酸电池的寿命, 是将铅酸电池和超级电容器两者组合, 既发挥了超级电容器瞬间大容量充电的优点, 又发挥了铅酸电池的比能量优势, 且拥有非常好的充放电性能; 铅炭电池是一种先进的铅酸电池, 由于负极活性物质中加了碳, 阻止了负极硫酸盐化现象, 从而改善了电池失效的因素, 显著延长了电池寿命。超级电池和铅碳电池的原理示意图见图 2 和图 3。

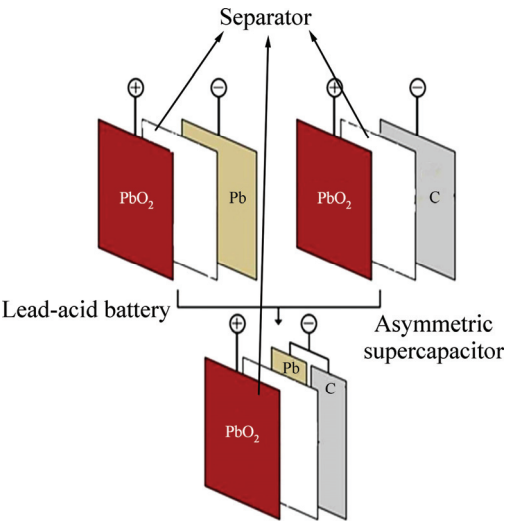


图 2 超级电池结构原理图

Fig. 2 Schematic diagram of ultrabattery

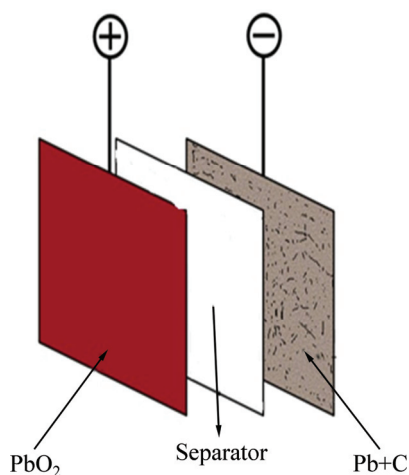


图3 铅碳电池结构原理图

Fig. 3 Schematic diagram of lead-carbon battery

2.2 碳材料粒度分布

碳材料在负极中的分布直接影响电极的电化学性能。为了研究碳材料在负极板中的分布状况,图4所示为碳材料的粒度分布曲线。从图4可见,KurarayYP50F 活性炭粒径为 $6\text{ }\mu\text{m}$ 左右,ABG1010 石墨的粒径为 $17\text{ }\mu\text{m}$ 左右。

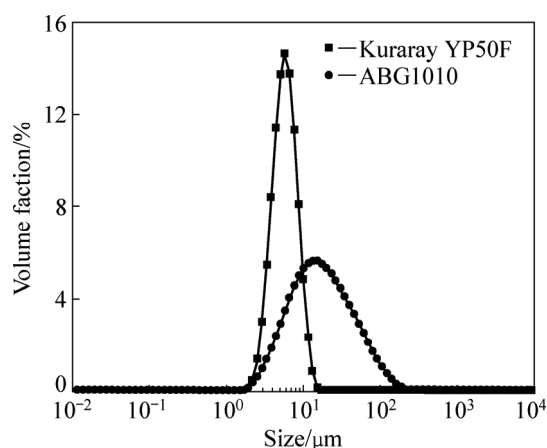


图4 碳材料激光粒度分布曲线

Fig. 4 Laser particle size distribution curve of carbon material

2.3 碳材料的形貌表征

为了进一步研究碳材料的形貌和结构特征,对碳材料进行 SEM 扫描测试(见图5),图5(a)所示为 KurarayYP50F 活性炭的 SEM 像。从图5(a)可知,所用活性炭呈微米级的无规则颗粒状,颗粒大小比较均匀,尺寸基本集中在 $2\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 之间,这和上述粒度分布测试结果基本一致。图5(b)所示为 ABG1010 石墨 SEM 像,从图5(b)可知,试验所用石墨为羽毛片状颗粒

粒,呈现一定的光泽通透特性,颗粒大小与粒度分布测试结果也基本一致。

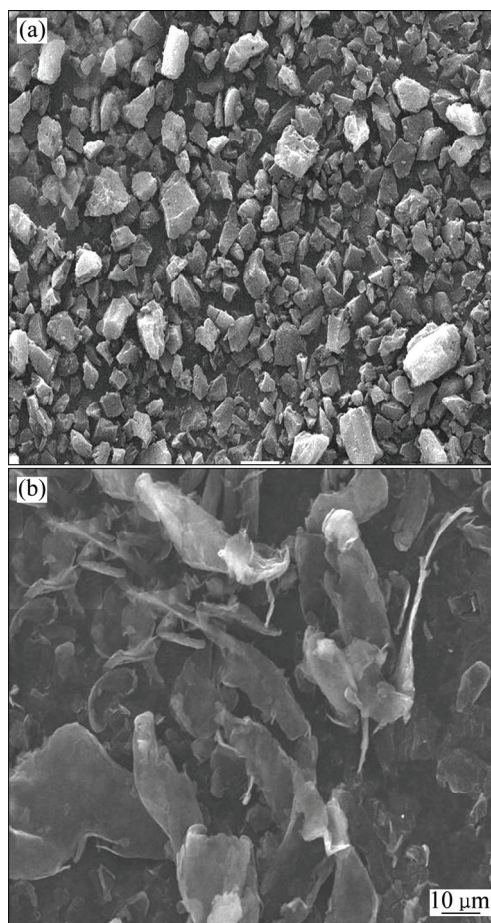


图5 碳材料 SEM 像

Fig. 5 SEM images of carbon materials: (a) Activated carbon; (b) Graphite

2.4 2 小时率容量测试比较

不同配方电池的 2 小时率容量测试结果如图6所示。从图6可见,样品1的容量最高,为 $4.0295\text{ A}\cdot\text{h}$,同时加有石墨和活性炭的样品3容量其次,为 3.7596

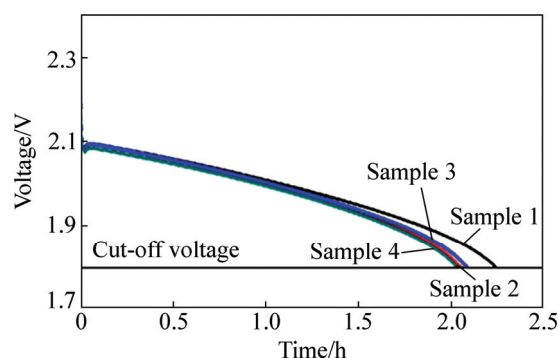


图6 不同配方电池 2 小时率放电曲线

Fig. 6 Discharge curve of each battery at current of $0.5C_2\text{ A}$

A·h, 单独加石墨(样品 2)和活性炭(样品 4)的 2 小时率容量分别为 3.7045 A·h 和 3.6596 A·h。加碳实验组电池容量有所降低, 可能是碳的加入相对减少了活性物质含量所致^[12]。

2.5 HRPSOC 循环寿命测试结果比较

不同配方 HRPSOC 循环结果如图 7 所示, 由图 7 可知, 样品 1 循环性能最差, 仅循环 2097 次即达到 1.4V 截止电压而终止失效, 样品 2~4 的循环次数分别为 59717、85402 和 38588 次。因此, 不同的碳材料加入后均可以明显改善负极的 HRPSOC 的循环性能。由样品 2 和 4 对比可知, 不同类型的碳材料, 对负极性能的影响不一样, ABG1010 石墨比 Kuraray2024 活性炭对负极循环性能的改善更加有效, ABG1010 膨胀石墨与 Kuraray2024 活性炭混合搭配后可以获得更好的

循环性能。

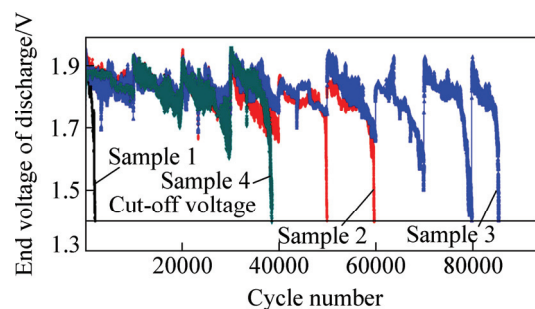


图 7 EUCAR 测试条件下循环性能

Fig. 7 Cycling performance under EUCAR profile

2.6 极板化成后和失效后横断面表征

不同配方的负极板显微结构如图 8 所示。图

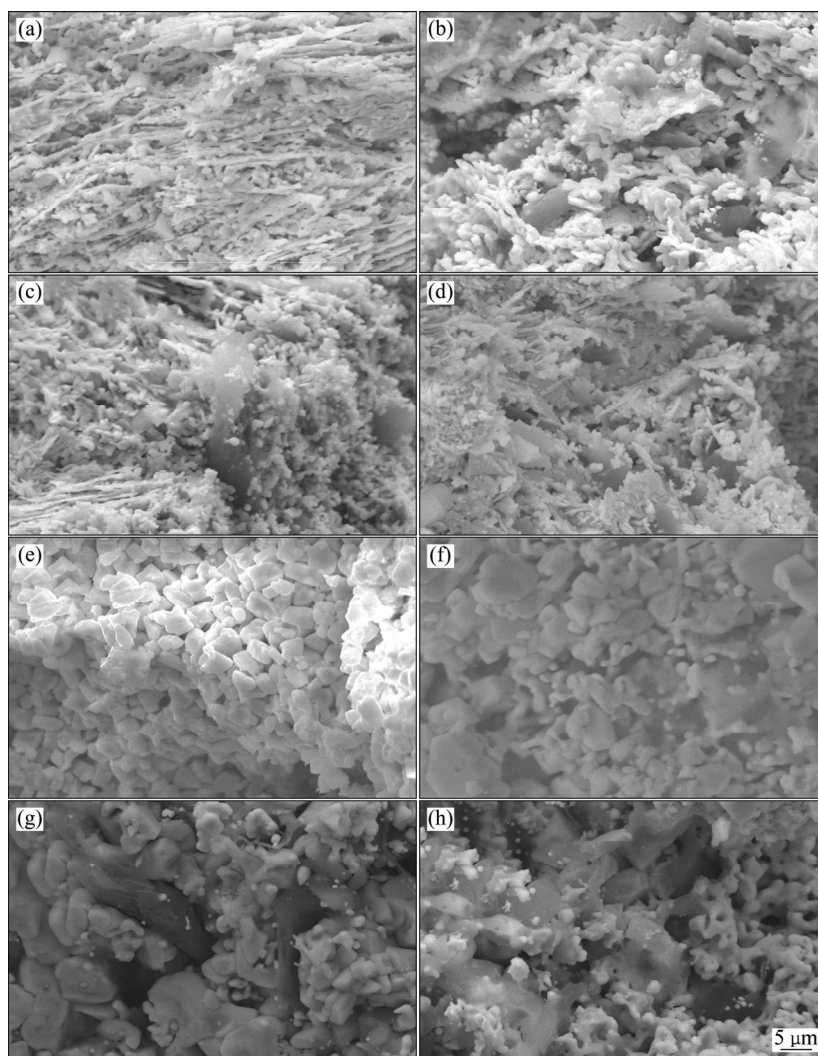


图 8 不同配方负极板化成和失效后 SEM 像

Fig. 8 SEM images of each anode formula after formation ((a)~(d)) and cyclic failure ((e)~(h)): (a), (e) Sample 1; (b), (f) Sample 2; (c), (g) Sample 3; (d), (h) Sample 4

8(a)~(d)所示分别为4个配方的负极板化成后的横断面SEM像。从图8(a)可知,空白对比配方负极板化成后的海绵铅主要为片层状结构,层与层之间堆积紧密;而从图8(b)~(d)可知,负极加入活性炭、石墨或活性炭与石墨的混合物后,海绵铅的形态明显不同,层状结构变得不规整,有大量颗粒状铅附着在碳的表面及层状铅表面,与样品1的极板相比,极板的孔径和孔率明显增加;对比图8(b)和(d)可知,石墨和活性炭对铅结构的影响不同,添加石墨形成的铅结构相对比较粗大圆润,层状铅相对较厚,而添加活性炭后形成的铅结构颗粒比较细,层状比较薄;添加活性炭和石墨混合物的层状铅结构介于单独石墨和活性炭之间,细小的铅晶粒数量相对较多,这种结构可能是获得比较好HRPSOC循环性能的一种状态;从图8(b)~(d)还可以发现,在石墨或者活性炭表面,均可看到铅晶粒的形成,说明在化成过程中,活性炭或者石墨均可参与铅的电化学还原过程反应,这与PAVLOV等^[11]研究结果一致。图8(e)~(h)所示分别为样品1~4电池HRPSOC循环失效后负极板的横断面SEM像,从图8(e)可知,样品1负极板失效后,极板几乎全部硫酸盐化,产生大量紧密堆积的硫酸铅晶体颗粒;从图8(f)~(h)可以看出,添加了碳材料的样品2~4电池,负极板失效后的硫酸铅形貌明显与空白电池不同,极板中几乎看不到独立的硫酸铅晶体颗粒,硫酸铅大部分已经连成一个整体,将碳埋在其中;图8(h)显示,单独添加活性炭的极板失效后,在活性炭的周围还有大量被硫酸铅阻断孤立出来尚未硫酸盐化的铅颗粒,而添加了石墨或石墨与活性炭混合物的极板则仅在碳颗粒表面看到极少量没有硫酸盐化的铅颗粒,这可能是因为活性炭的导电性比石墨的差,铅颗粒被结成块的硫酸铅孤立后无法继续参加反应,提前失效。

3 结论

1) 石墨、活性炭或者石墨与活性炭的混合物添加到负极后,对负极板海绵状铅的显微结构、孔率、孔径均产生很大影响。

2) 石墨、活性炭或者石墨与活性炭混合后添加到负极,可以显著提升极板的HRPSOC循环性能,其中石墨与活性炭混合添加后可获得更佳的循环性能。

3) 石墨或者活性炭在负极均参与铅的电化学还原过程。

4) 石墨或者活性炭添加到负极后,改变了负极的硫酸盐化过程,其中添加了石墨的负极,可能因石墨

的高导电性,更有效地延缓了极板的硫酸盐化,获得较长的循环寿命。

REFERENCES

- [1] 陈飞, 赵冬冬, 刘松, 方明学, 杨惠强. 混合动力汽车用铅炭超级电池研究[J]. 蓄电池, 2013, 50(2): 73-76.
CHEN Fei, ZHAO Dong-dong, LIU Song, FANG Ming-xue, YANG Hui-qiang. Study on the Pb-C ultra-batteries for hybrid-electric vehicles[J]. Chinese Labat Man, 2013, 50(2): 73-76.
- [2] 王乐莹, 张浩, 胡晨, 张淑凯, 赵海雷, 曹高萍, 张文峰, 杨裕生, 来小康. 铅炭电池负极炭材料的作用机制研究进展[J]. 电化学, 2014, 20(5): 476-481.
WANG Le-ying, ZHANG Hao, HU Chen, ZHANG Shu-kai, ZHAO Hai-lei, CAO Gao-ping, ZHANG Wen-feng, YANG Yu-sheng, LAI Xiao-kang. Research progress in the mechanism for the carbon doped in the negative of lead-carbon battery[J]. Electrochemistry, 2014, 20(5): 476-481.
- [3] YAN J H, LI W S, ZHAN Q Y. Failure mechanism of valve-regulated lead-acid batteries under high-power cycling[J]. Journal of Power Sources, 2004, 133(1): 135-140.
- [4] SHIOMI M, FUNATO T, NAKAMURA K, TAKAHASHI K, TSUBOTA M. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997, 64(1/2): 147-152.
- [5] LAM L, LOUEY R. Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications[J]. Journal of Power Sources, 2006, 58(2): 1140-1148.
- [6] COOPER A, FURAKAWA J, LAM L, KELLAWAY M. The ultrabattery—A new battery design for a new beginning in hybrid electric vehicle energy storage[J]. Journal of Power Sources, 2009, 188(2): 642-649.
- [7] CALÁBEK M, MICKA K, KŘIVÁK P, BAČA P. Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes[J]. Journal of Power Source, 2006, 158(2): 864-867.
- [8] MOSELEY P T. Consequences of including carbon in the negative plates of Valve-regulated lead-acid batteries exposed to high-rate-partial-state-of-charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(1): 134-138.
- [9] PAVLOV D, ROGACHEV T, NIKOLOV P, PETKOVA G. Mechanism of action of electrochemical active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(2): 58-75.
- [10] BODEN D P, LOOSEMORE D V, SPENCE M A, WOJCINSKI T D. Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(14): 4470-4493.
- [11] PAVLOV D, NIKOLOV P, ROGACHEV T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid

- batteries and on battery performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(11): 5155–5167.
- [12] BAČA P, MICKA K, KŘIVÍK P, TONAR K, TOŠER P. Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes[J]. *Journal of Power Source*, 2011, 196(8): 3988–3992.
- [13] EBNER E, BUROW D, PANKE J, BÖRGER A, FELDHOFF A, ATANASSOVA P J, WARK M, RÜHL E. Carbon blacks for lead-acid batteries in micro-hybrid applications-studied by transmission electron microscopy and Raman spectroscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 222: 554–560.
- [14] SUGUMARAN N, EVERILL P, SWOGER S W, DUBEY D P. Lead acid battery performance and cycle life increased through addition of discrete carbon nanotubes to both electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279: 281–293.
- [15] 张 浩, 曹高萍, 杨裕生. 炭材料在铅酸电池中的应用[J]. *电源技术*, 2010, 134(7): 729–734.
- ZHANG Hao, CAO Gao-ping, YANG Yu-sheng. Application of carbon materials in lead acid batteries[J]. *Chinese Journal of Power Source*, 2010, 134(7): 729–734.
- [16] 王力臻, 张凯庆, 张林森, 张 勇, 王 坤. 炭材料对铅酸电池负极电化性能的影响[J]. *电源技术*, 2012, 36(9): 1325–1328.
- WANG Li-zhen, ZHANG Kai-qing, ZHANG Lin-sen, ZHANG Yong, WANG Kun. Effect of carbon materials on electrochemical characteristics of negative electrodes of lead-acid battery[J]. *Chinese Journal of Power Source*, 2012, 36(9): 1325–1328.
- [17] 胡 晨, 相佳媛, 林跃生, 刘 皓, 高 飞, 杨 凯, 来小康. 炭材料在铅炭超级电池负极中的应用[J]. *材料导报*, 2015, 29(6): 41–46.
- HU Chen, XIANG Jian-yuan, LIN Yue-sheng, LIU Hao, GAO Fei, YANG Kai, LAI Xiao-kang. Application of carbon materials in negative electrode for lead-carbon ultra-battery[J]. *Materials Review*, 2015, 29(6): 41–46.
- [18] 王富茜, 朱振华, 陈红雨, 石 光, 熊正林, 王 辉. 铅炭电池研发中存在的问题[J]. *蓄电池*, 2011, 49(2): 61–64.
- WANG Fu-qian, ZHU Zhen-hua, CHEN Hong-yu, SHI Guang, XIONG Zheng-lin, WANG Hui. The existing problems in the development of lead-carbon batteries[J]. *Chinese Labat Man*, 2011, 49(2): 61–64.
- [19] 刘 勇. 超级电池技术研究进展[J]. *电源技术*, 2014, 38(5): 981–983.
- LIU Yong. Review of super-battery technology[J]. *Chinese Journal of Power Source*, 2014, 38(5): 981–983.

Cyclic performance of negative electrode doped with carbon for lead-acid battery

WANG Lian-wu^{1,2}, WANG Xian-you¹, HUANG Wei-guo², TONG Qing², WANG Liang-yong²

- (1. Hunan Provincial Key Laboratory of Electrochemical Energy Storage and Conversion, School of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;
2. Hunan Sanxin Power of Science and Technology Co., Ltd., Shaoshan 411300, China)

Abstract: High specific surface area electrochemically active carbon and graphite were doped into the negative active material of lead-acid battery to prepare the new-type negative electrodes of the lead-carbon battery. The cycle performance of the battery under the condition of high-rate partial-state-of-charge (HRPSOC) was studied. Besides, the as-prepared materials and batteries were characterized and tested by laser particle analyzer, scanning electron microscope (SEM) and charge-discharge measurement. The results show that the cycle-life of the batteries whose negative plates doped with carbon is markedly improved compared with that of the battery without carbon, especially the cycle life of the battery with simultaneous addition of active carbon and graphite is the best, the cycle life will be over 85402 cycles. Furthermore, it can be found by SEM that due to the addition of the carbon materials, the sulfation of the negative electrode can be effectively inhibited when the battery is cycled at a heavy load discharge.

Key words: active carbon; graphite; lead-carbon battery; high-rate partial-state-of-charge; cycle-life

Foundation item: Project (51272221) supported by the National Natural Science Foundation of China; Project (2012CK1006) supported by Scientific and Technical Achievement Transformation Fund of Hunan Province, China; Project (2013GK4068) supported by Key Project of Strategic New Industry of Hunan Province, China

Received date: 2015-06-09; **Accepted date:** 2015-10-18

Corresponding author: WANG Xian-you; Tel: +86-18673261996; E-mail: wxianyou@yahoo.com

(编辑 王 超)