

# 低温化成正极板弯曲的分析

柴树松<sup>3</sup>, 高 军<sup>2</sup>, 黄连清<sup>1</sup>, 张 焱<sup>2</sup>, 林宏名<sup>1</sup>

(1. 福建省闽华电源股份有限公司, 福建 泉州 362442; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 3. 扬州阿波罗蓄电池有限公司, 江苏 扬州 225131)

摘要: 在低温条件蓄电池生产中, 极板化成时经常产生正极板弯曲的现象。对此进行了研究, 发现在低温下, 电化学反应形成了致密的结晶, 很难形成颗粒状的活性物质和分布均匀的孔隙, 产生的应力无法释放; 低温下化成的极板内部和极板外部的成分差异很大, 也是产生应力的因素之一, 这些应力导致了极板的变形。

关键词: 铅酸蓄电池; 应力; 弯曲变形; 正极板

中图分类号: TM912.9 文献标识码: B 文章编号: 1006—0847(2012)01- 12- 04

## Analysis of buckling deformation of positive plates during formation at low temperature

CHAI Shu- song<sup>3</sup>, GAO Jun<sup>2</sup>, HUANG Lian- qing<sup>1</sup>, ZHANG Yan<sup>2</sup>, LIN Hong- ming<sup>1</sup>

(1. Minhua Power Source Co., Ltd., Quanzhou Fujian 262442; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005; 3. Yangzhou Apollo Battery Co., Ltd., Yangzhou Jiangsu 225131, China)

Abstract: During battery production at low temperature, buckling phenomenon of positive plates often appeared due to the formation of plates. Research showed that electrochemical reaction formed the dense crystals at low temperature. It is difficult to form the granular active materials and uniform distributed porosity, so that the resulted stress could not be released. During formation at low temperature, the difference of components between the internal and external plates was remarkable. This was also one of the factors of resulting in stress which lead to the deformation of plates.

Key words: lead- acid battery; stress; buckling deformation; positive plate

### 1 前言

在冬天低温的条件下, 极板进行槽化成时正极板容易弯曲。一般认为是应力作用导致的, 应力来源于极板中物质结晶尺寸的变化, 在电化学反应中形成的颗粒的结晶尺寸比原来物质的颗粒尺寸大, 极板体积就会增大, 会产生扩张的应力, 当极板处于物理尺寸不均衡的状态下, 应力还会导致极板变形。这种解释没有更详细地说明极板弯曲是怎样发

生的, 关键的问题在哪里。其实, 不管是温度较低或较高, 生极板的制造和固化受环境温度的影响是较小的, 正极板的弯曲在一定条件下主要是化成造成的, 温度无疑是关键的因素。温度怎样影响极板的弯曲, 以及颗粒结晶变化机理如何, 以前报道较少, 本文通过弯曲极板与正常极板的结构分析, 以及结构组分的分析, 试图进行解释。

### 2 试验

取正常生产的 28 Ah 极板, 正极板尺寸为 275 mm (高) × 170 mm (宽) × 3.0 mm (厚), 负极板的尺寸

收稿日期: 2011- 07- 04

为275mm (高) × 170mm (宽) × 1.8mm (厚), 按每槽正负比为 12:20, 插板化成。化成电解液密度为 1.08 g/cm<sup>3</sup>。

环境温度 10~13.8 °C, 相对湿度 55%~76%; 测得化成电解液在整个化成过程中的最高温度是 26 °C。

其它工艺执行正常生产的工艺。对比样品是室温达到 17 °C 以上, 电解液密度为 1.05 g/cm<sup>3</sup> 条件下化成的极板, 其它条件均相同于正常生产的极板。

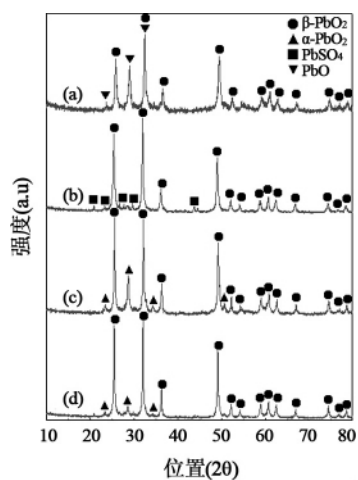
### 3 测试

观察化成正极板的变化, 在极板化成的前 7 h, 极板不弯曲; 在化成后期极板弯曲, 呈凸面型。化验极板中 PbO<sub>2</sub>、PbSO<sub>4</sub> 等含量, 结果如表 1。

表 1 正常极板和弯曲极板的成份

项目	正常极板	弯曲极板
PbO <sub>2</sub> %	79.06	72.99
PbO %	4.58	6.75
PbSO <sub>4</sub> %	9.19	15.00

针对弯曲极板内部、弯曲极板表面、正常极板内部以及正常极板表面的活性物质进行 XRD 分析测试, 结果如图 1 所示。表 2 是 4 种极板中活性物质采用 XRD 进行主要成分半定量分析的结果比较。



(a)弯曲极板内部; (b)弯曲极板表面; (c)正常极板内部; (d)正常极板表面

图 1 活性物质 XRD 分析谱图

表 2 XRD 分析结果

极板	主要成份	半定量结果(%)
弯曲(表面)	β-PbO <sub>2</sub>	72
	PbSO <sub>4</sub>	28
正常(表面)	β-PbO <sub>2</sub>	86
	α-PbO <sub>2</sub>	14
弯曲(内部)	β-PbO <sub>2</sub>	34
	PbO	66
正常(内部)	β-PbO <sub>2</sub>	62
	α-PbO <sub>2</sub>	38

从 XRD 的结构成份看, 弯曲极板的表面有较多的 PbSO<sub>4</sub>, 而正常极板的表面基本没有, 这是一个明显的差别。从极板内部的结构成分看, 弯曲极板内部没有 α - PbO<sub>2</sub>, 但有较多的 PbO。

进行正极板内部和表面活性物质的扫描电镜 (SEM) 分析, 结果如图 2~图 5 所示。

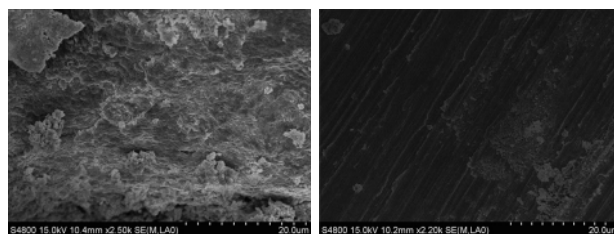


图 2 弯曲正极板的表面

图 3 弯曲正极板的内部

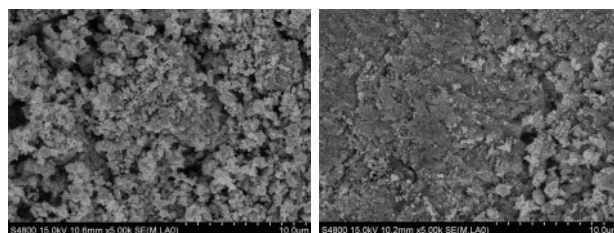


图 4 正常极板表面

图 5 正常极板内部

从图 2 弯曲极板表面看, 表面较平整, 基本没有集聚的颗粒, 看不到极板的微孔; 从图 3 弯曲极板的内部结构看, 有少量的颗粒集聚, 微孔的数量不多。从图 4 正常极板的表面看出, 颗粒分布均匀, 粒径在 1μ m 左右, 微孔较多, 分布均匀。从图 5 可以看出, 正常极板的内部, 由小颗粒和大颗粒组成, 小颗粒的尺寸约为 0.1μ m, 大颗粒的尺寸约在 0.3~0.5μ m 之间分布, 微孔分布于颗粒之间。

### 4 分析与讨论

通过观察发现, 在极板化成过程中, 极板的弯

曲一般不是发生在刚浸酸时和化成充电的前期,而是在化成的中后阶段。这说明极板中的 PbO 与硫酸反应,并没有使极板弯曲,极板的弯曲与极板中的反应有着重要关系。

表 3 活性物质成分中组分的体积比较

组分	相当于铅的体积
PbO	1.26
$\alpha$ -PbO <sub>2</sub>	1.32
$\beta$ -PbO <sub>2</sub>	1.40
PbSO <sub>4</sub>	2.64

从表 3 可以看出, PbSO<sub>4</sub> 的体积大约是 PbO<sub>2</sub> 或 PbO 的 2 倍左右,当生极板浸入硫酸电解液中后,首先硫酸与氧化铅反应生成硫酸铅,这是已经证明的,体积的变化产生应力是自然的事,但极板没有变形,这表明在这个阶段反应是均匀的,内外部的应力接近。硫酸扩散到了极板内部,并与内部的氧化铅进行了反应。这个反应受低温的影响不会很大,通过在低温下,极板在硫酸电解液中浸泡一段时间与常温的情况下的对比可以测得。

在弯曲极板的内部有较多的 PbO,表明极板没有化成好,与低温条件下化成的规律是相符的。在弯曲极板中有  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>,但没有发现  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>。一般认为在酸性环境中生成  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>,在碱性或中性环境中生成  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>,从没有  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 来看,极板内部应该酸性较充足,但实际上大量 PbO 的存在应该消耗掉很多酸,使酸性不会很强,除非是反应产物  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 覆盖了 PbO,使它得到了保护。另一个原因就是低温条件下,不能生成  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>,在资料<sup>[1]</sup>中列出了化成温度对成分的影响中,20℃下  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> 占全部 PbO<sub>2</sub> 的 12%,而 40℃下可占到 27%。如果综合这两方面考虑,可推断出在温度较低的条件化成,极板的内部形成了颗粒细小且致密的  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>,这些  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 覆盖在 PbO 颗粒的表面,阻止了继续反应,内部反应生成的硫酸使微孔中显较强的酸性,致使不能生成  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>。从弯曲极板内部的 SEM 结构看,呈颗粒形状的物质非常少,微孔也很少,这与上面的解释是相符的。从正常极板的 SEM 图看出,极板中的颗粒均匀,微孔分布均匀,因此电解液的扩散不存在路径问题,活性物质发生反应的量较大,有的位置出现酸

性下降,生成了  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>。

从图 3 来看,弯曲极板的表面是致密的,看不出有微孔,XRD 分析得出物质成分是  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 和 PbSO<sub>4</sub>,表明没有微孔是阻止继续反应使应力无法消除的重要因素。因此,可以认为活性物质结晶形成颗粒,空隙形成微孔,不但形成了电解液的通路,也消除了应力的产生。在低温条件下,结晶致密,将空隙填满,应力无法释放,导致弯曲。在弯曲极板的内部,没有发现 PbSO<sub>4</sub>,在弯曲极板的表面发现较多的 PbSO<sub>4</sub>,表明化成的进程(电化学进程)是从内向外反应。根据资料<sup>[2]</sup>,正极化成首先是 PbO 与硫酸反应,在化成前段进行,然后是 PbSO<sub>4</sub> 水解,由二价铅变成四价铅。XRD 分析得出弯曲极板的内部有较多的 PbO,表面却没有,表明化学过程(硫酸与氧化铅的反应)是从外到内。从极板内部和外部成分的差异看,产生应力是必然的,成分差异越大,应力越大,弯曲肯定也越大。

板栅筋条处于极板内部中心,活性物质附在上面,从物理学上讲,只是内部和外部有应力,极板不应该变形。但极板是非常复杂的,涂板过程使极板的两面不均匀。所以,应力较大时,当板栅的抗变形强度不能抵抗时,极板就发生了变形。

在低温下化成的变形极板的成分中都没有  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>,只有  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>,但正常极板中两种成分都有,由于两种组分的晶型不同,是否两种成分都存在时可以促使晶型的交叉存在,降低应力的产生,还有待于研究。

## 5 结论

低温条件下化成,极板内部和外部形成的 PbO<sub>2</sub> 结晶致密,覆盖在没有反应的物质上,较少形成颗粒状结晶,微孔也很少,致使反应产生的应力不能释放,导致极板弯曲。同时,极板内部和外部的组分产生了很大的差异,这些差异是产生应力的因素之一。在低温下化成,弯曲极板没有产生  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>,正常极板中则存在  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>,是否单一结晶对消除应力不利, $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>、 $\beta$ -PbO<sub>2</sub> 共存对减少应力产生更有好处,有待于继续研究。

参考文献:略