

阀控式铅酸蓄电池正极寿命影响因素

陈体銜

厦门大学化学系 (厦门 361005)

摘 要 从正极活物层 (PAM), 活物聚集层 (AMCL) 和腐蚀层 (CL) 阐述影响阀控式铅酸 (VRLA) 蓄电池正极寿命的因素。它包括极板设计、合金元素、铅膏密度和组份、装配压力等。

关键词 阀控式铅酸蓄电池 正极寿命

Factors influencing the positive-plate life of valve-regulated lead-acid batteries

Chen Tixian

Department of Chemistry, Xiamen University (Xiamen 361005)

Abstract The factors influencing the positive-plate life of valve-regulated lead-acid (VRLA) batteries have been discussed in this paper in terms of positive-activemass layer (PAM), active-mass collecting layer (AMCL) and corrosion layer (CL). The most important are: plate design; alloy composition; density and components of the paste and assembly compression.

Keywords valve-regulated lead/acid battery, positive-plate life

阀控式铅酸 (VRLA) 蓄电池的循环寿命和浮充寿命主要决定于正极。将正极铅膏填涂在 Pb-Ca-Sn-Al 合金网格板栅上, 经固化、化成、干燥等程序, 做成正极板。正极除正极活物层 (PAM) 外, 板栅合金表面还存在腐蚀层 (CL)。正极活物比表面积约 $3\sim 8\text{m}^2/\text{g}$, 在正极板栅上单位面积承载活物量约 $1\sim 2\text{g}/\text{cm}^2$ 。活物表面积与板栅表面积相差甚大, 1cm^2 面积板栅承受约 $100\ 000\text{cm}^2$ 活物表面积的放电电流。因此, 在 PAM 与 CL 之间, 有必要考虑一个活物聚集层 (AMCL)。PAM 放电电流在 AM-CL 汇合聚集后进入 CL, 再经板栅输出。AMCL 作为电流汇聚通道, 它的功能与

PAM 是有区别的。本文指分别按 PAM, AMCL 和 CL 讨论正极寿命的主要影响因素, 为克服早期容量损失 (PCL) 提供思路。

1 正极活物层 (PAM)

依据晶体/胶体模型^[1], α -和 β - PbO_2 晶体是通过水合聚合链的胶体相互联接, 构成了多孔体的骨架, 孔内充满电解液。晶体是电子导体; 胶体既承担晶体之间的电子传输, 又承担晶体/胶体界面的质子传输。良好的电子和质子传输能力才能使双注入放电反应顺利进行, 给出相应的放电容量。

对于 VRLA 电池, 限制 PAM 寿命的主要问题是活物软化。颗粒之间松脱, 接触电阻增大, 造成放电容量下降, 充电接受

能力降低,最后导致寿命试验终止。活物软化是不可恢复的。

众所周知,随着循环试验进行正极体积逐渐增大,而且循环次数增加将使每次充放电的正极体积变化也明显增加。体积变化产生的内应力,由于胶体的缓冲抑制了内应力破坏作用。但是它存在一个极限,一旦胶体无法承受内应力作用,团粒就将断裂,活物软化问题出现。PAM 结构是由铅膏品质决定,从铅膏密度和组份讨论克服 PAM 软化的途径是合理的。

铅膏密度是由加酸量和总水量决定。铅膏密度低,PAM 孔率高,对提高活物利用率和倍率放电有利。过高活物利用率对中小电流深放循环寿命不利。低密度铅膏仅适用于起动用 VRLA 电池。固定型 VRLA 电池应适当提高铅膏密度以满足长寿命要求。在相同总水量情况下,加酸量提高,铅膏密度相应提高,更多水转变为结晶水。提高加酸量有利于延长循环寿命。但是,加酸量愈大,能满足可塑性要求的铅膏密度愈低。例如,加酸量为 40g/kg 时,可获得密度为 4.50g/cm³ 的可塑性铅膏。如果加酸量提高到 60g/kg 时,无法给出上述密度铅膏,只能得到密度 4.10~4.20g/cm³ 的可塑性铅膏。基于上述理由,首先按使用要求指定铅膏密度,然后寻找满足铅膏可塑性要求的最高加酸量,最后依据和膏直线方程计算总水量。和膏时应一次完成单独加水量。

铅膏主要组份是 1BS、3BS 和 4BS。为了获得满足长寿命要求的高品质铅膏,有两个问题应该加以注意。一是严格控制 1BS 含量低于 5%;二是适当提高 4BS 含量与 3BS 含量的比值。

1BS 是细针状晶体,交结能力很差。加酸量在 60g/kg 以下,1BS 含量不会超过 5%。若继续提高加酸量,1BS 含量快速增

加。1BS 含量还与和膏机类型有关,采用搅、剪、压、碾、揉共存的和膏机可以给出 1BS 含量 < 5% 铅膏。若采用碾磨式和膏机,1BS 含量可能在 5%~10% 之间。

3BS 铅膏可给出细骨架 PAM 结构,放电容量高;4BS 铅膏可给出粗骨架 PAM 结构,极板强度好,对寿命有利,但高倍率放电容量较低。和膏加酸时,铅膏温度快速上升,达到最高温度后保持不变。加酸结束后继续搅拌,铅膏温度开始逐渐下降。和膏过程的最高温度与加酸量和加酸速度有关,此外还与铅粉氧化度、和膏机类型和搅拌速度、冷却系统等因素有关。和膏过程最高温度 < 65℃,主要是 3BS 铅膏;最高温度 > 76℃,铅膏中 4BS 为主要成分。对于 VRLA 电池使用的铅膏,最高温度一般控制在上述两温度之间。通过和膏过程的最高温度控制,可以调节铅膏中 4BS 含量与 3BS 含量的比值。温度愈高,比值愈大。

2 活物聚集层 (AMCL)⁽²⁾

AMCL 位于 PAM 与 CL 之间。尽管从组份看 AMCL 和 PAM 是相同的,但是 AMCL 承受电流密度远远大于 PAM。保证 AMCL 通道具有良好导电性,电流通畅无阻,减小极化,对于正极放电是至关重要的。

实验表明,板栅合金中添加剂 Sn 不仅嵌入骨架中,改善了电子导电性;同时它以络合形式建立的水合聚合链,提高了胶体浓度,增强了对内应力作用的承受能力。提高合金 Sn 含量对延长电池寿命有利。

为了保证 AMCL 通道电流通畅,应该尽量避免 AMCL 参与放电反应。似乎它参与放电反应可以增加放电容量,但是放电产物 PbSO₄ (绝缘体) 会增大通道电阻,阻止 PAM 中更多活物参加放电反应,活物利用率反而降低,而且活物也易于脱落。因

此正极板设计参数 γ 值不能过大。 $\gamma = W_{\text{PAM}}/S_{\text{grid}}$, 它表示单位板栅面积上承载活物的重量。 γ 值过大意味 AMCL 承受电流密度更大, AMCL 极化增加也限制了 PAM 活物利用率。 γ 值存在着最佳值, 一般为 $1 \sim 2 \text{g/cm}^2$ 。

充放电循环试验持续进行产生的内应力将作用于 AMCL, 使 AMCL 产生破裂。AMCL 破裂造成通道截面积减小, 电阻增大。提高装配压力可以抑制上述影响, 已破裂团粒仍可保持电接触。实验表明, 提高装配压力可减小放电内阻变化幅度, 增加放电容量。装配压力 0.4kg/cm^2 的电池循环寿命比 0.2kg/cm^2 电池提高一倍。紧装配对电池隔膜强度要求高, 否则容易引起电池内部短路。

3 腐蚀层 (CL)^[3]

PbCa 合金腐蚀属不均匀腐蚀。不合适浇铸工艺促使不均匀腐蚀更加恶化, 在内应力作用下板栅更容易变形。解剖寿命试

验终止电池时常见到, 因极板变形造成电池内部短路的现象。合金中 Ca 含量应控制在 $0.1 \text{wt}\%$ 以下, 过高含 Ca 量将加速板栅腐蚀和变形。

CL 中存在着各种 n 值的 PbO_n 。 PbO_n 的电阻率决定于 n 值。 $n < 1.35$ 的氧化铅电阻率非常大, 几乎是绝缘体。 $n > 1.45$ 的氧化铅电阻率低, 几乎与 PbO_2 电阻率相同。提高合金中含 Sn 量, 有利于 CL 中氧化铅的 n 值增大, 而且 Sn 嵌入到 PbO_n 内部将进一步改善 CL 的导电性。

参考文献

- 1 D. Pavlov, J. Power Sources, 1993, 42: 345~363
- 2 D. Pavlov, J. Power Sources, 1995, 53: 9~21
- 3 R. Wagner, J. Power Sources, 1995, 53: 153~162

(收稿日期 1995-12-30)

国际铅酸电池及电动车学术会议预报

1996国际铅酸电池会议 (LABAT) 将于6月3日至7日在保加利亚瓦尔纳召开。

第五届欧洲铅酸电池会议 (5ELBC)

将于1996年10月2日至4日在西班牙巴塞罗那召开。目前已在征文 (联系人: M. Mayer; 主办单位及地址: LDA, 42 Weymouth Street, London W1N3LQ; 电话: 0171-4998425; 传真: 0171-4931555)。

第13届国际电动车学术会议将于1996年10月13~16日在日本大阪市召开。国际

电动车学术会议是以电动车的研究开发以及推广普及为目的的大规模的国际性学术会议。日本首次争得这种学术会议的主办权。

本次学术会议以环境和能源问题为背景, 在对电动车推广普及的期望不断加深的同时, 依据国际上对电动车的认识和新概念的现状, 从各个不同的角度介绍世界各国电动车的状况并对未来予以展望。会议期间还将同时展示各国的电动汽车以及相关连的机械类已公开的其他产品。