

铅酸蓄电池正极添加剂的应用研究

黄连清¹, 柴树松², 高军³, 林宏名¹

(1. 福建省安溪闽华电池股份有限公司, 福建泉州 362442; 2. 扬州阿波罗蓄电池有限公司, 江苏扬州 225131; 3. 厦门大学化工学院, 福建厦门 361005)

摘要: 通过大量的试验研究, 证实在铅酸蓄电池正极和膏时添加适量的添加剂, 在合适的生产工艺下, 对铅酸蓄电池的性能有着重要的影响。本文通过添加不同量的石墨和“4BS”晶种, 在不同的固化工艺条件下对比试验, 对生极板和熟极板进行 SEM 分析和 XRD 分析, 从而根据电池不同的使用领域和质量要求, 合理的选用生产工艺及更好地使用添加剂。

关键词: 铅酸蓄电池; 固化; 石墨; 4BS; 正极添加剂; 生极板; 熟极板

中图分类号: TM912.1 文献标识码: B 文章编号: 1006-0847(2013)03-107-05

The applied research on positive electrode additives of lead-acid battery

HUANG Lian-qing¹, CHAI Shu-song², GAO Jun³, LIN Hong-ming¹

(1. Fujian Minhua Power Source Co., Ltd., Quanzhou Fujian 362442; 2. Yangzhou Apollo Battery Co., Ltd., Yangzhou Jiangsu 225131; 3. Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China)

Abstract: After many tests, it was confirmed that the right amount of additives added into the positive paste had an important impact on the performance of lead-acid batteries under the appropriate manufacturing process. The unformatted plates and formatted plates with different content of graphite and 4BS seed crystal under different curing process conditions were analyzed by SEM and XRD. So according to the using field and quality requirements of lead-acid batteries, it can be possible to preferably select and use the right process and additives.

Key words: lead-acid batteries; curing; graphite; 4BS; positive additives; unformatted plates; formatted plates

0 前言

铅酸蓄电池发明至今, 已经历了 150 多年的发

展历程。它具有安全性能高, 运行可靠, 制造成本低等优势。目前, 国内铅酸蓄电池应用领域广泛, 主要应用于汽车起动用电源、通信用电源、UPS 用电源及新能源储能用电源等, 在国民经济的各方面发挥着重要作用, 但是由于铅酸蓄电池的应用领域不同, 对铅酸蓄电池的性能要求也不同, 有的要求初期容量高, 有的要求循环寿命长, 两者很难兼

收稿日期: 2013-01-28

基金项目: 福建省软科学项目(2012R0076)

顾。铅酸蓄电池寿命终止的原因多半是正极板的软化、板栅的腐蚀等，正极板的软化与正极板铅膏的结构密切相关，一旦正极板添加剂过量或固化工艺不相匹配，必然加速正极板的软化。国内常用的正极添加剂有导电性石墨、“4BS”晶种、红丹等。本文通过在正极板活性物质中添加石墨、“4BS”晶种($4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$)以及采用不同的固化条件进行对比试验，通过XRD分析、SEM(电镜扫描)观察正极板的结构，从而推断出正极板添加剂对蓄电池性能的影响。

1 试验

1.1 正极添加剂

选用石墨、“4BS”晶种作为正极添加剂。石墨颗粒度为900目，高纯。

1.2 和膏工艺条件

铅膏表观密度控制在 4.2 g/cm^3 左右，和膏过程的峰值温度控制在 55°C 左右。

1.3 试验过程

其它材料和生产工艺均与正常生产相同，每个样品和制1t铅粉的铅膏，按表1参数要求和制。然后涂板、固化，总固化时间38h，高温阶段5h后，转正常烘干阶段，总烘干时间24h，固化温度范围 $45 \sim 90^\circ\text{C}$ ，相对湿度均为98%。将生极板干燥完后，对生极板的铅膏结构(3BS、4BS等)及

化成后熟极板的铅膏结构($-\text{PbO}_2$ 、 $-\text{PbO}_2$)进行XRD半定量分析，并对部分(常用的固化工工艺)生板SEM图片进行分析。

2 分析与讨论

2.1 石墨对生极板的影响

从表1中XRD半定量分析结果可以看出，在 45°C 固化温度下，添加石墨的生极板中生成3BS的量要高于不添加石墨的，添加的石墨所占的质量分数在0.1%以上时，3BS的量基本保持不变。表明在 45°C 的固化温度下，添加适量的石墨，固化烘干后，有利于生成更多的3BS。从表1看出，在 45°C 固化温度下，难于形成4BS，这与以前的研究和报道是相符的，符合低温条件固化生成3BS的规律。 75°C 固化和 65°C 固化的三种情况非常相近，表明在温度较高时固化，结果是相近的。添加“4BS”晶种比不添加“4BS”晶种，形成了更多的颗粒较细，且分布较均匀的4BS成分。

从表1看出，在固化温度 $55 \sim 90^\circ\text{C}$ 时，添加适量的石墨(质量分数为0.1%)，比不加石墨，可生成的较多的4BS，而当(石墨)在0.2%以上时，生成4BS的量，没有规律性。表明添加适量的石墨(质量分数为0.1%)，在同样的高温固化下，能生成更多的4BS。但其原因还有待于研究。有的观点认为添加石墨可能对形成4BS结晶

表1 生极板主要成分(3BS、4BS)，XRD半定量分析结果

固化温度 / /	(3BS) / %						(4BS) / %					
	0% 石墨	0.1% 石墨	0.2% 石墨	0.3% 石墨	1% 4BS	0.2% 石墨 +1%4BS	0% 石墨	0.1% 石墨	0.2% 石墨	0.3% 石墨	1% 4BS	0.2% 石墨 +1%4BS
45	57.7	81	82	81	4	4.2	2.9	0	0	0	81.3	76.6
55	62	56	62	57	/	/	25	28	22	30	/	/
65	11.1	13	25	17	3.5	2.3	74.3	80	66	76	80.9	83.6
75	7.6	0	0	32	3.4	2.2	71.6	94	90	59	80.7	82.1
85	0	0	0	0	/	/	87	93	92	87	/	/
90	0	0	0	0	/	/	80	84	71	82	/	/

有不利影响，会减少4BS的形成，目前加石墨对生成4BS的影响还有争议。

从表2看出，生板生成 $-\text{PbO}$ 的量，随着

固化温度的升高而减少，而当固化温度达到 90°C 时，开始产生了少量的 $-\text{PbO}$ ，两者可能与是否添加石墨没有多大关系。

表 2 生极板其它成分 (-PbO、 -PbO) , XRD半定量分析结果

固化条件 /	(-PbO) / %						(-PbO) / %					
	0 % 石墨	0.1 % 石墨	0.2 % 石墨	0.3 % 石墨	1 % 4BS	0.2 % 石墨 +1 % 4BS	0 % 石墨	0.1 % 石墨	0.2 % 石墨	0.3 % 石墨	1 % 4BS	0.2 % 石墨 +1 % 4BS
45	29.5	15	12	19	8.2	13.1	4.9	0	0	0	3.0	4.1
55	/	13	13	13	/	/	/	0	0	0	/	/
65	8.2	4	7	7	7.9	5.9	1.0	0	0	0	3.9	4.5
75	10.8	4	6	9	6.3	7.7	1.3	0	0	0	5	4.7
85	/	5	5	8	/	/	/	0	0	0	/	/
90	/	4	12	4	/	/	/	12	17	14	/	/

2.2 45 固化下添加“4BS”晶种与石墨的影响

2.2.1 不加“4BS”晶种和石墨

从图 1 (a) 的 SEM 看出, 在 45 下固化, 没有添加“4BS”晶种和石墨的结构中, 没有大颗粒形成; 从表 1 看出, 4BS 的含量仅为 2.9 %, 3BS 的含量为 57.7 %, 表明在低温条件下固化, 难于生成 4BS。这与上述分析是相符的, 符合低温条件固化生成 3BS 的规律。

2.2.2 加 1 % “4BS”晶种

在 45 固化, 添加 1 % “4BS”晶种, 形成了颗粒较小的棱状结构的晶体, 可以看出是 4BS 晶体, 如图 1 (b)。从表 1 可以看出活物质中 4BS 晶体所占的质量分数达到 81.3 %, 表明 4BS 晶体含

量是比较高的, 和不添加“4BS”晶种的相比, 不添加难于形成 4BS 晶体, 添加 1 % “4BS”晶种, 形成了较多的 4BS 晶体。这主要是添加“4BS”晶种起到了添加结晶晶种的作用, 致使 4BS 晶体大量形成。

2.2.3 加 0.2 % 石墨, 加 1 % “4BS”晶种

从图 1 (c) 的 SEM 看出, 添加 1 % “4BS”晶种, 再添加 0.2 % 的石墨后, 结晶有棱状颗粒形成, 并且在棱状颗粒表明包覆了一层小的颗粒, 这是石墨作用的结果。从表 1 中的 XRD 分析看出, 4BS 晶体所占的质量分数也很高, 达到 76.6 %, 但比只添加 1 % “4BS”晶种的略低一些, 这表明低温 45 固化下, 添加 0.2 % 的石墨, 对 4BS 晶体

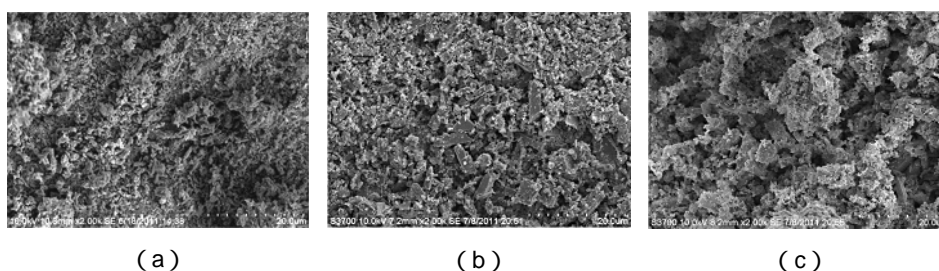


图1 45 , 相对湿度 98 % 条件下固化的生极板SEM图, (a) 不加石墨和“4BS”晶种; (b) 不加石墨, 加 1 % “4BS”晶种; (c) 加 0.2 % 石墨, 加 1 % “4BS”晶种

的形成有略微降低的影响。

2.3 65 固化下添加“4BS”晶种与石墨的影响

2.3.1 不加“4BS”晶种和石墨

在 65 固化, 不添加“4BS”晶种和石墨时, 如图 2 (a), 形成了较大的棱状颗粒, 可以看出是 4BS 晶体, 晶体尺寸在长度方向达到 20 μ m

以上, 表明结晶的颗粒是非常大的。从表 1 也看出, 4BS 晶体所占的质量分数达到了 74.3 %。

2.3.2 加 1 % “4BS”晶种

在 65 固化, 添加 1 % “4BS”晶种, 结晶形成了如散落叶片状的结晶结构, 这些叶片好像附在棱状颗粒的表面, 如图 2 (b)。这种散落叶片的

结构在其他蓄电池正极的 SEM 的图片中也见到，但为什么形成这样的结构，有待于研究分析。从表 1 中看出，4BS 晶体的质量分数达到了 80.9%，比不加“4BS”晶种的要高。表明添加“4BS”晶种，增加了 4BS 晶体的形成。

2.3.3 加 0.2% 石墨，1% “4BS” 晶种的影响

在 65 固化，添加 1% “4BS” 晶种，添加

0.2% 石墨中，如图 2 (c) 所示，有棱状颗粒，也有小颗粒，颗粒大小不规则。从表 1 的 XRD 分析看出，4BS 晶体的质量分数达到 83.6%，比只添加 1% “4BS” 晶种的，略高一点。表明在 65 固化下，添加 1% “4BS” 晶种再添加 0.2% 石墨，石墨对 4BS 晶体的形成有略微增加的影响。但产生的原因有待于进一步分析研究。

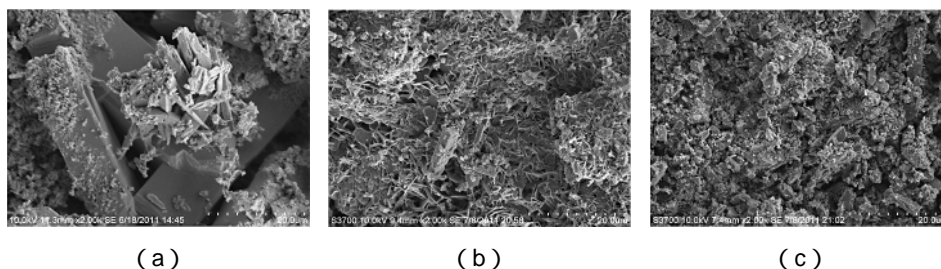


图2 65 固化，相对湿度 98% 条件下固化的生极板 SEM 图，(a) 不加石墨和“4BS”晶种；(b) 不加石墨，加 1% “4BS” 晶种；(c) 加 0.2% 石墨，加 1% “4BS” 晶种

2.4 75 固化下添加“4BS”晶种与石墨的影响

2.4.1 不加“4BS”晶种和石墨

在 75 固化下，如图 3 (a) 形成类似图 2 (a) 较大颗粒的 4BS 晶体。从表 1 中看出，4BS 晶体含量也是比较接近的。表明高温固化下，即使不加“4BS”晶种，也能形成 4BS 晶体。

2.4.2 加 1% “4BS” 晶种

在 75 固化下，如图 3 (b) 所示，添加 1% “4BS” 晶种，与不加“4BS”晶种的相比，形成 4BS 晶体的颗粒要小很多，颗粒分布也较均匀。

从表 1 中可以看出，4BS 结晶的质量分数达到了 80.7%，也比不加“4BS”晶种的要高一些。也表明添加“4BS”晶种，增加了 4BS 晶体的形成。

2.4.3 加 0.2% 石墨，加 1% “4BS” 晶种

在 75 固化下，添加 0.2% 石墨和 1% “4BS” 晶种，如图 3 (c) 所示，比只添加 1% “4BS” 晶种的，形成的 4BS 结晶尺寸略有降低，颗粒分布更分散一些。从表 1 的 XRD 分析看出，添加 0.2% 石墨，形成的 4BS 含量略高于只添加 1% “4BS” 晶种的样品，这是石墨影响的结果。

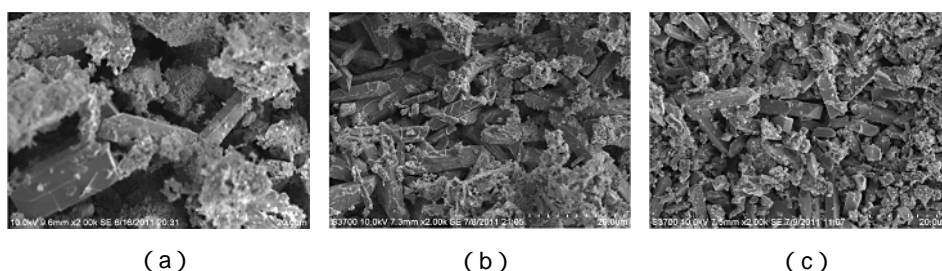


图3 75 固化，相对湿度 98% 条件下固化的生极板 SEM 图，(a) 不加石墨和“4BS”晶种；(b) 不加石墨，加 1% “4BS” 晶种；(c) 加 0.2% 石墨，加 1% “4BS” 晶种

2.5 石墨对熟极板的影响

从表 3 可以看出，在低温 45 固化时，添加石墨比不加石墨的样品，化成后熟极板中 -PbO_2 的量较高。而不加石墨比添加石墨的样品，化成后熟极板中 -PbO_2 的量略微要高。有相

关的资料曾报道：铅酸蓄电池的性能和寿命受其正极活性物质中 PbO_2 和 PbO 比例的影响，在 PbO_2 的量相同时， PbO 型较 PbO_2 型具有较高的放电容量。但是 PbO_2 具有尺寸较大、较硬的颗粒，在正极活性物质中可形成的网络骨骼而

使结构完整，因此电极具有较长的寿命。表 3 显示添加石墨的熟极板中 (-PbO₂) 较大。而不加石墨的熟极板中 (-PbO₂) 较大。但也有些研究显示，添加石墨对蓄电池的初容量影响不大，相反会给蓄电池的寿命带来不利影响。原因可能是石墨的品种规格及生产固化工艺、电池的使用方式等差异产生了影响。通过对生极板和熟极板结构的分析，笔者认为，在合适的固化温度下，添加一定量的导电性石墨，蓄电池正极的导电性能得到了提高，同样对蓄电池的寿命也是有利的。

2.6 “4BS”晶种对熟极板的影响

从表 3 看出，熟极板中只添加石墨的样品，形成了大量的 -PbO₂，添加“4BS”晶种或都不加或都加的9种样品也形成了一定量的 -PbO₂，虽有成分的差别，但没有规律性。然而添加 1% “4BS”晶种，形成的 -PbO₂ 和 -PbO₂ 的数量比相对只添加石墨的要均衡一些，即表明 (-PbO₂) 和 (-PbO₂) 之比在 PbO₂ 这个化合物中相对均衡。所以笔者认为，添加 1% 4BS 晶

种后，在中高固化温度下，对蓄电池的容量和寿命都是有利的。

通过以上的试验和分析，导电性石墨和“4BS”晶种作为铅酸蓄电池正极添加剂的应用，与生产工艺要紧密的结合在一起，在合适的生产工艺下，合适的添加量对铅酸蓄电池的容量或寿命均能起到有利的作用。根据笔者多年来的生产实际经验结合铅酸蓄电池的实际使用用途，对铅酸蓄电池正极添加剂的应用经验如下：正极只添加 0.1% 的石墨，适合在小型阀控铅酸蓄电池上应用；正极添加 0.1% 的石墨，如用于固定型阀控电池上，适当提高固化温度，对电池的容量和寿命是相对有利的；正极添加 1% “4BS”晶种，在合适的固化温度下，用于汽车起动用及动力能源用电池上是一种不错的正极添加剂，可延长电池的使用循环寿命；正极添加石墨和“4BS”晶种，笔者认为在共用时可以少量加石墨，一般以 0.1% 以下为好，具体添加石墨后，对添加“4BS”晶种产生影响的原因，还有待于进一步探讨。

表 3 熟极板 (-PbO₂、 -PbO₂) XRD半定量分析结果

固化温度 /	(-PbO ₂) /%						(-PbO ₂) /%					
	0% 石墨	0.1% 石墨	0.2% 石墨	0.3% 石墨	1% 4BS	0.2% 石墨 +1% 4BS	0% 石墨	0.1% 石墨	0.2% 石墨	0.3% 石墨	1% 4BS	0.2% 石墨 +1% 4BS
45	30	20	16	26	34.2	33.4	54.9	80	84	74	55.5	58.3
55	/	15	20	21	/	/	/	85	80	79	/	/
65	35.6	14	22	16	22.3	38.9	44.6	86	78	84	68.2	52
75	24.4	17	18	16	36.2	33	52.5	83	82	84	53.9	60
85	/	13	16	19	/	/	/	87	84	81	/	/
90	/	21	19	19	/	/	/	79	81	81	/	/

3 结论

(1) 在低温 45 固化下，添加石墨，能够形成更多的 3BS，对电池的容量产生有利的影响。

(2) 在添加 0.1% 石墨后，在温度 55 以上固化，能够形成更多的 4BS，对电池寿命产生是有利的影响。

(3) 在不添加“4BS”晶种时，45 低温固化难于形成 4BS；添加“4BS”晶种后，45 低温

固化能够形成 4BS 成份。

(4) 在 65 ~ 75 高温固化时，添加“4BS”晶种，形成晶粒明显细化，分布较均匀的 4BS 结构，可延长电池的循环寿命，并最大程度的减少对容量的影响。

(5) 添加 0.2% 石墨后，对添加 4BS 晶种的相应条件下固化的样品，与只添加“4BS”晶种的比较，形成 4BS 的成份略有差别。

(下转至第 136 页)

47 s, 电池组合一致性结果见表 2。

由表 2 可以看出, 电池组在 80 % 放电深度情况下, 组合一致性非常好, 压差仅为国标规定值的 1/10 (两只串联)。电池组循环寿命曲线、充电量曲线分别见图 2、图 3。

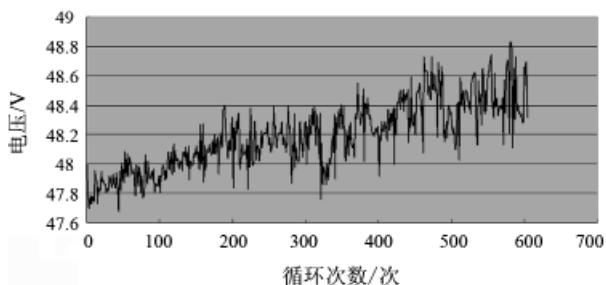


图 2 电池组循环寿命曲线

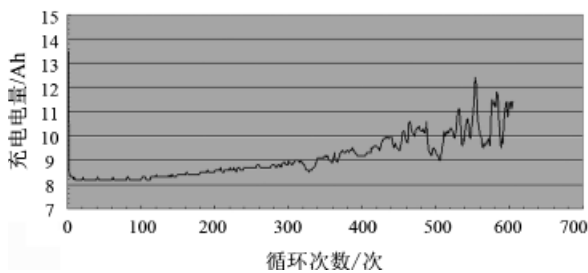


图 3 电池组充电量曲线

电池组在进行到第 605 次循环时, 由于动力电源检修而停止了试验, 电池组循环寿命并未终止。之后对电池组进行了一次容量检查, 惊奇地发现电池组容量并未出现明显的衰减 (2 h 9 min 49 s)。后对电池组中的其中一只电池进行了解剖, 发现正、负极板外观正常, AGM 隔板两边呈白色, 无明显污染痕迹, 正极活性物质未软化脱落, 正极板栅上部边

缘处有轻微腐蚀, 电池壳体都有轻微的鼓胀现象。

从图 3 可以看出, 电池组前 150 次循环的充、放电处于一个基本平衡的状态, 到第 350 次循环时总的过充电量为 6.3 %, 而到第 600 次循环时总的过充电量也只有 13.5 %。也就是说此充电方式的充电效率较高且是可行的。

6 结论

充电方式会对电池组的循环使用寿命产生极大的影响, 寻求符合电池特性和实际使用情况的测试方法, 对确定蓄电池制造工艺, 制定相关的标准都是有益的。控制合适的充电电压, 适当提高充电初期电流值, 严格控制过充电比例, 可延长电池组的循环使用寿命。采用体现电池的真实性能寿命试验对正确制定工艺和标准都具有现实意义。

参考文献:

- [1] 许春祥. 对电动自行车电池循环寿命试验的探讨[J]. 蓄电池, 2008 (3): 111-112.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T22199-2008 电动助力车用密封铅酸蓄电池[S]. 2008-07-16.
- [3] 陈红雨, 熊正林, 李中奇. 先进铅酸蓄电池制造工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 292-300.
- [4] 王传庆. 电动车电池循环寿命快速等效测试方法[J]. 蓄电池, 2002 (1): 27-28.

(上接第 111 页)

参考文献:

- [1] Ian Klein. 采用 TBLs+ (晶核添加剂) 改进重负荷电池的性能[C]. 12 届欧洲蓄电池会议.
- [2] 李雪松, 苏守前, 华寿南, 固力邦 CuringBon 提高蓄电池性能的铅膏添加剂. 第十二届全国蓄电池学术会, 深圳: 2011.
- [3] 战祥连, 陈龙霞, 等. 正极添加剂对牵引用铅酸蓄电池性能的影响[J]. 蓄电池, 2005 (3): 116-

118.

- [4] 柴树松, 林宏名, 等. 4BS 用于蓄电池极板的研究[J]. 蓄电池, 2011 (5): 215-217.
- [5] 王全民, 郭从乐, 等. 4BS 添加剂在启动型铅酸蓄电池中的应用[J]. 蓄电池, 2012 (4): 157-159.
- [6] 姜磊, 顾越峰, 等. 不同生产工艺对 4BS 生成影响的研究[J]. 蓄电池, 2012 (1): 15-17.
- [7] 柴树松. 4BS 的产生及对蓄电池性能的影响[C]. 中国国际铅酸蓄电池高峰论坛, 北京: 2012, 10.