

炭黑与石墨混合炭材料对铅酸电池 负极性能的影响

高 军^{1,2}, 蔡跃宗², 陈学能², 黄连清³, 耿学明³, 杨 勇^{1,2}

(1. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学电化学技术教育部工程研究中心, 福建 厦门 361005; 3. 福建省闽华电源股份有限公司, 福建 泉州 362442)

摘要: 本文考察了加入不同含量混合炭材料(如炭黑与石墨)的铅酸电池负极的电化学性能。通过循环伏安测试,研究了炭材料对负极氧化还原性能与析氢电位的影响。通过扫描电镜测试,观察了负极微观形貌的变化。充放电测试结果表明,铅酸电池负极活性物质中炭材料的含量对其倍率放电性能具有重要影响。适量添加炭黑与石墨的混合材料,可以提高负极高倍率条件下的放电容量。当添加3%炭黑和2%石墨混合炭材料时,对负极充电时的析氢电位影响较小,10C放电条件下得到较高容量。

关键词: 铅酸电池; 炭黑; 石墨; 活性物质

中图分类号: TM912.1

文献标识码: A

文章编号: 1006-0847(2014)02-64-04

Influence of composite material of carbon black and graphite on the performance of negative electrode of lead-acid battery

GAO Jun^{1,2}, CAI Yue-zong², CHEN Xue-neng², HUANG Lian-qing³,
GENG Xue-ming³, YANG Yong^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005;
2. Engineering Research Center of Electrochemical Technology, Ministry of Education, Xiamen Fujian 361005; 3. Fujian Minhua Power Source Co., Ltd., Quanzhou Fujian 362442, China)

Abstract: This paper observed and studied the electrochemical performance of negative electrode of lead-acid battery, while the negative electrode was added into different content of composite carbon material such as carbon black and graphite. The influences of carbon material on redox properties of negative electrode and hydrogen evolution potential were studied by cyclic voltammetry measurements. The micro morphology of negative electrode was characterized by SEM. The results of charge-discharge tests showed that when the carbon material was added into the active materials of negative electrode of lead-acid battery, its content had an important effect on the discharge performance. The composite material of proper content carbon black and graphite could improve the discharge capacity at

收稿日期: 2013-09-02

基金项目: 福建省软科学计划项目(2012R0076)资助

high rates. When 3 wt% carbon black and 2 wt% graphite were added, the effect on hydrogen evolution potential is smaller during charging and the capacity is higher under the condition of 10C discharging.

Key words: lead-acid battery; carbon black; graphite; active material

0 前言

在铅酸电池极板的制造过程中,往往要加入适量的炭材料以提高活性物质的导电性^[1-3]。炭黑作为一种物美价廉的炭材料,加到铅酸电池负极中不仅可提高活性物质的导电性能,增加极板的孔隙率,而且可吸收较多的电解液,有利于放电时酸的供应,从而提高电极的放电容量。同时,炭黑的吸附性能强,能够改善电极的充电接受能力^[4-5]。石墨的比表面积远不如炭黑的大,但其电导率远远高于炭黑。将炭黑与石墨以适当的比例混合,可以充分发挥各自的优点,提高电池的性能。

普通的铅酸蓄电池极板活物质(炭黑)约占0.2%。而在超级(电容)蓄电池的研究与制作过程中,需要加入较高含量的炭材料,以保证电池的电容性能以及高倍率条件下的充放电性能^[6-7]。本文在铅酸电池的负极中加入较高含量的炭黑与石墨的混合炭材料,重点研究了其在高倍率充放电条件下对负极性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 炭材料

实验中所使用的石墨来源于邵武科踏高纯石墨有限公司,固定炭含量 $\geq 99.93\%$,表观密度为 0.112 g/mL ,粒径小于 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒所占的质量分数 $\geq 99.8\%$ 。炭黑来源于南平首创化工有限公司,表观密度 0.0625 g/mL 。石墨与炭黑的扫描电镜(SEM)照片如图1、图2所示,石墨的颗粒度

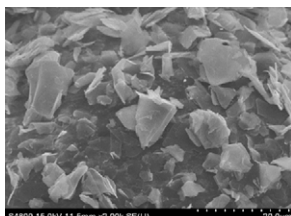


图1 石墨的SEM照片

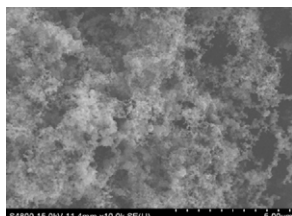


图2 炭黑的SEM照片

明显大于炭黑,而炭黑的颗粒小,分布均匀。SEM测试仪器为Hitachi S-4800型扫描电镜。

1.2 电池制作与性能测试

负极铅膏物料配比为:以100g铅粉质量计,分别加入0.06g的涤纶短纤维、0.6g的硫酸钡、0.6g的腐植酸、13mL的去离子水、6mL的硫酸水溶液(密度为 1.4 g/cm^3)。另外,负极铅膏中加入不同比例的炭黑/石墨测试充放电性能。经过和膏、固化(相对湿度99%,温度 $70\text{ }^\circ\text{C}$,30h)、干燥($70\text{ }^\circ\text{C}$,24h)、化成等工艺步骤,制成极板。以负极限容,即正极两片(普通工艺制作),负极一片($69\text{ mm}\times 39\text{ mm}$,20小时率额定容量为1.7Ah,即1C放电电流为1.7A,5C与10C放电电流分别为8.5A、17A),极板中间加玻璃纤维隔板,灌注 1.28 g/cm^3 的硫酸电解液,制成模拟电池。在新威BTS-5V60A-8型电池测试仪上进行充放电性能测试。充电制度:恒流C/3充至2.4V,再以2.4V恒压充电5h或电流下降至0.02C(截止电流60mA);放电制度:依次按1C、5C、10C恒流放电至0.5V截止。各倍率放电循环次数均为10次。全部倍率循环结束之后,再重复以上的循环。

1.3 循环伏安测试

采用上海辰华产CHI604A,自制三电极体系进行循环伏安(CV)性能测试。

研究电极的制作^[8]:直径为10mm的纯铅电极,一端用铜导线焊接,并将浸在电解液中的部分用绝缘耐酸胶密封住,待固化后,在电极平面一侧钻一个直径3.0mm的圆孔,铅表面离绝缘面的深度为1mm,用来填充被研究负极板的活物质并制成研究电极,确保铅电极不裸露并能够与硫酸溶液隔离,且此电极的铅只起导电及支撑研究活性物质的作用。该电极以极板同样的工艺进行固化、干燥和化成。辅助电极为大面积的铅平板电极,参比电极为 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 。扫描范围: $-0.2\sim -1.7\text{ V}$,扫描速度: 0.5 mV/s 。

2 结果与讨论

2.1 炭黑 (质量分数为 0.2 %) + 石墨 (质量分数为 0~4 %)

图 3 为负极铅膏中加入质量分数为 0.2 % 炭黑与不同含量石墨制作电极的 CV 测试曲线。可见, 当炭黑的质量分数固定为 0.2 % 时, 随着石墨加入量的增加, 氧化峰和还原峰的峰值面积变大。说明在一定范围内, 石墨含量的增加可以提高电极的氧化还原性能。由图 3 中 -1.6 V 附近的析氢峰可见, 当炭黑的质量分数固定为 0.2 % 时, 随石墨含量增加析氢电位呈明显升高趋势, 说明加入石墨含量增加, 则在充电时负极更容易析氢。

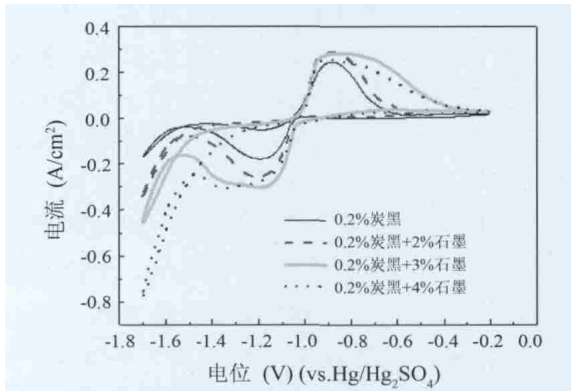


图 3 加 0.2 % 炭黑+不同含量石墨时电极的 CV 曲线

由放电性能测试结果图 4 可知, 当加入炭黑的质量分数固定为 0.2 %, 不添加石墨的电池无法在 10C 倍率条件下有效放电。虽然加入 2 % 石墨的电池在 1C 条件下放电性能较好, 但容量衰减较快, 在第二个周期时, 10C 条件下也不能有效放电。随着

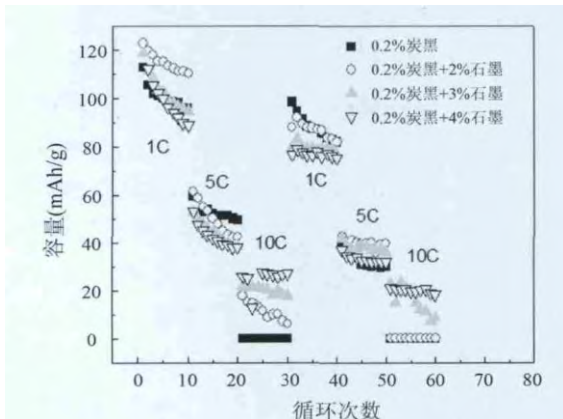


图 4 加 0.2 % 炭黑+不同含量石墨时电极的循环倍率放电性能

石墨的增加, 高倍率放电性能增强。当石墨的质量分数为 4 % 时, 10C 放电容量较高。

2.2 炭黑 (质量分数为 3 %) + 石墨 (质量分数为 0~3 %)

图 5 为负极铅膏中加入质量分数为 3 % 炭黑与不同含量石墨制作的电极的 CV 测试曲线。结果可见, 与加入 0.2 % 炭黑的情况有所不同, 加入 3 % 炭黑+ 2 % 石墨时电极表现出特殊的性质, 氧化与还原峰面积都比不加石墨的大, 即它的氧化还原性能较好, 同时析氢电位也较低 (负移约 0.1 V)。因此, 相比只加 3 % 炭黑材料的电极, 析氢趋势也明显变小。

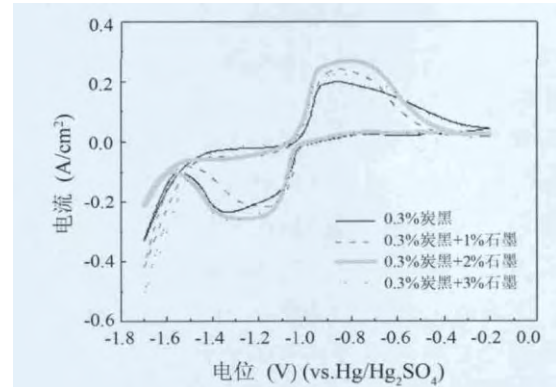


图 5 加 3 % 炭黑+不同含量石墨时电极的 CV 曲线

放电性能测试结果如图 6 所示, 4 种电极在 10C 的高倍率条件下, 均能有效放电。当加入炭黑的质量分数固定为 3 %, 不加石墨的电池负极在各倍率下放电容量均较高, 但在第二周期的 10C 放电时, 容量衰减相对较快。而加入石墨材料的 3 种电极, 放电性能均表现不理想, 只有含 3 % 炭黑+

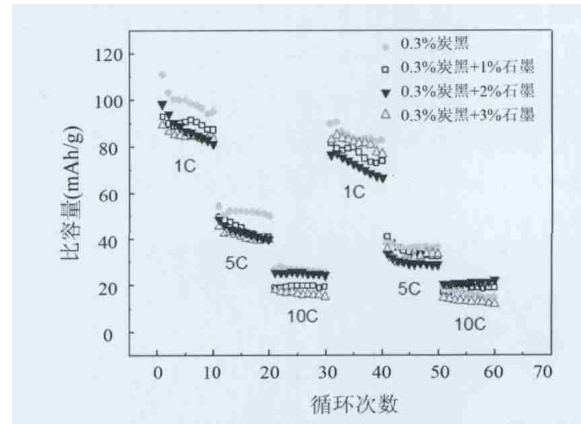


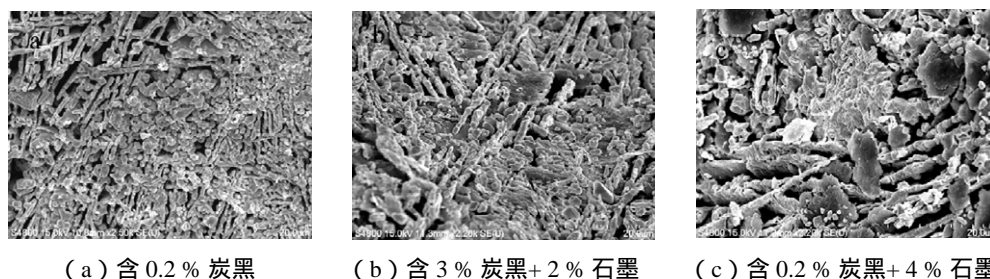
图 6 加 3 % 炭黑+不同含量石墨时电极的循环倍率放电性能

2% 石墨的电极在 10C 放电时表现出较佳的性能, 甚至稳定性要优于单纯加入 3% 炭黑材料的电极。这与 3% 炭黑+ 2% 石墨的电极充电时能够较少地析氢有关(见图 3)。因此如果要制作高倍率电池, 可以考虑采用在负极中加入 3% 炭黑和 2% 石墨的混合炭材料。

2.3 负极活性物质的微观形貌

通过扫描电镜测试观察负极(熟极板)活性物

质的微观形貌。结果如图 7 所示, 不加石墨的负极活性物质颗粒较为均匀。而加入石墨的负极活性物质出现较大的颗粒, 尤其是加入石墨较多时, 形成的活性物质颗粒的粒径差异较大, 这与石墨本身的粒径较大且不均匀有关。结果表明, 炭材料的颗粒大小对活性物质的形貌具有重要影响。若想得到颗粒均匀的活性物质, 则炭材料的粒径也应该具有较好的均匀性, 且粒径较小。



(a) 含 0.2% 炭黑 (b) 含 3% 炭黑+ 2% 石墨 (c) 含 0.2% 炭黑+ 4% 石墨

图 7 含不同炭材料的负极活性物质 SEM 照片

3 小结

综上所述, 不同炭材料(包括种类、颗粒度及其形貌)对于负极的微观结构具有重要影响, 例如较大粒径的石墨会导致负极活性物质形成的颗粒较大且不均匀。

铅酸电池负极活性物质中炭材料的含量对其倍率放电性能具有重要影响。适量添加炭黑与石墨的混合材料, 可以提高负极 10C 条件下的放电容量, 即有利于铅负极在放电过程中氧化为硫酸铅, 同时也有利于充电过程中硫酸铅还原为铅。当添加 3% 炭黑和 2% 石墨混合炭材料时, 对负极充电时的析氢电位影响较小, 而且有利于提高负极的氧化还原性能, 提高 10C 条件下的放电容量。

对于制作符合高倍率充放电性能的铅炭超级电池, 设定合理的充电电压是至关重要的环节。充电电压过高, 则充电时容易析氢, 导致电解液损失, 甚至安全阀打开; 充电电压过低, 则充电不完全, 或者充电时间过长。

在选择某种适宜的炭材料加入到负极的同时, 其与正极的匹配性非常重要, 负极倍率性能提高了, 对正极就提出了更高的要求; 再者, 对于高倍率放电的铅酸电池, 正负极与电解液、隔板的匹配也至关重要, 即对其电导率提出了更高要求。

参考文献:

- [1] 朱松然. 铅蓄电池技术 [M]. 第2版. 北京: 机械工业出版社, 2002: 360-362.
- [2] Effects of electrochemically active carbon and indium (III) oxide in negative plates on cycle performance of valve-regulated lead-acid batteries during high-rate partial-state-of-charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2013, 231: 34-38.
- [3] Jiayuan Xiang, Ping Ding, Hao Zhang, et, al. Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead-acid battery electrode for high-rate partial-state-of-charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 150-158.
- [4] 刘丽坤, 刘璐, 陈志雪, 等. 不同炭掺杂的铅酸电池负极板及其电化学性能的研究[J]. 蓄电池, 2013, 50(3): 99-102.
- [5] 高军, 张焱, 杨勇. 炭黑对铅酸电池负极性能的影响[C]. 第29届全国化学与物理电源学术年会论文集, 长沙, 2011(10): 265-266.
- [6] J. Furukawa, T. Takadaa, D. Monmaa, et, al.

(下转至第 88 页)

铅丝必须选用不同直径线筒收线。将铅丝均匀有序地收卷在相应的收卷筒上。

铅丝尺寸要求均匀，张力要求在 50 ~ 60 N 间，注意根据铅丝张力的大小调节变频器频率的大小。所拉铅线不能有偏心现象，如发现偏心，应立即往回逐段检查直至把偏心的线全部拉出报废，否则将影响后续织网和涂板工序质量，对电池性能也有影响。

出线口出线后需快速冷却，使铅丝温度降至 15 ~ 20 间。冷却水必须用纯水，不能用自来水，否则时间一长冷却管路将堵塞，出线温度将失控。收线后，铅丝要求均匀有序地绕在收线筒上。运行当中如发现严重断头，应立即停机把有断头

的线全部拉出来报废，并重新调整机器参数后方可继续拉丝。

当需要更换模芯进行其他规格铅丝生产时，应注意在重新安装模芯后，观察绕线计数器，当转过 50 转时停车，按 3.3 检测方法对铅丝做线径偏差、张力检测和偏心检测。

4 拉丝过程中常见问题及处理办法

拉丝过程涉及到高温、高压、模具和熔炉等许多影响产品质量的因素。熟练掌握拉丝机设备操作规程是保证安全生产和产品质量的前提。面对常见的技术和质量问题，表 3 给出了有一些分析和处理方法。

表 3 常见问题及处理办法

常见问题	原因分析	处理方法
张力不够	进线模芯孔偏大，间隙大	调小间隙，更换进线模芯
线径不合格	牵引速度快，出线模芯孔径超差	降低牵引速度，更换出线模芯
偏心	模具同轴度误差大；材料有杂质	更换中间模座，清理模具；加强原材料检验
铅丝断头	铅块之间空气没排尽；牵引速度过快	加大压力；降低牵引速度
线太紧	压力小；间隙小；牵引速度快	调大间隙；加大压力；降低速度
线太松	压力大；间隙大；牵引速度慢	调小间隙；降低压力；提高速度

5 前景与展望

铅网水平电池目前应用不广泛，工艺还不是很成熟，尤其体现在相关生产设备和工艺的不完善。许多设备依靠自制，相关零配件也未有标准化。相信经过行业的不断努力，拉丝机的使用将更安全，维修也更方便，使拉丝质量和效率得到进一步提高。

铅网水平电池在生产过程中，改变了传统铅酸电池的板栅铅合金熔炼及板栅铸造成型工艺，以复合铅丝纺织板栅制造工艺取代，在生产过程中没有铅蒸气产生；采用彻底的电池内化成工艺改变了传

统的外化成工艺，化成过程无酸雾；没有板栅洗涤产生的含有酸、重金属的废水排放。通过这些技术创新，摒弃了传统铅酸电池生产污染严重的主要环节，符合对传统产业升级换代谋发展的现实要求。

参考文献：

- [1] 刘强华, 李国思. 新型铅布蓄电池板栅材料—镀铅玻璃纤维的研究[J]. 玻璃纤维. 1998 (4): 2-7.
- [2] 迟钝, 章辉. 铅布电池在国内的发展历程及工艺研究[J]. 电池工业, 2002(4): 165-168.

(上接第 67 页)

Further demonstration of the VRLA-type UltraBattery under medium-HEV duty and development of the flooded-type UltraBattery for micro-HEV applications[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 1241-1245.

- [7] Huiqi Wang, Jianguo Yu, Yongnan Zhao, et al. A facile route for PbO@C nanocomposites:

An electrode candidate for lead-acid batteries with enhanced capacitance[J]. Journal of Power Sources, 2013, 224: 125-131.

- [8] GAO Jun, Yang Tao, SHI Peng-fei. The preparation and performance study of a new type lead paste[J]. Journal of Beijing Institute of Technology. 2006, 15(4): 488-491.