

# 负极添加碳纳米管的铅酸电池的性能

蔡跃宗<sup>1</sup> 高 军<sup>1,2</sup> 李益孝<sup>2</sup> 杨 勇<sup>1,2</sup>

(1. 厦门大学电化学技术教育部工程研究中心, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 研究添加不同含量碳纳米管(CNT)和炭黑对铅酸电池负极板电化学性能的影响。添加适量的CNT会增大负极内孔体积,改善活性材料的颗粒形态,使颗粒大小更均匀,提高电化学反应动力学性能。添加0.5% CNT时,1 C首次放电容量提高3%,并将极板2 C/60 s放电循环的寿命延长接近一倍,电池在SBA S 0101测试中的循环寿命也超过普通电池一倍。

**关键词:** 铅酸电池; 碳纳米管(CNT); 负极板

中图分类号: TM912.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-1579(2015)05-0248-04

## Performance of lead-acid battery adding carbon nanotube in negative plate

CAI Yue-zong<sup>1</sup>, GAO Jun<sup>1,2</sup>, LI Yi-xiao<sup>1,2</sup>, YANG Yong<sup>1,2</sup>

(1. Engineering Research Center of Electrochemical Technology Ministry of Education, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian 361005, China)

**Abstract:** Effects of adding different amounts of carbon nanotube(CNT) and carbon black into negative plates in lead-acid battery were investigated. The negative plates with conductive carbon nanotube exhibited rich pore structure, better morphology and improved kinetic behavior. The addition of appropriate amount of CNT into negative plates was beneficial to improve discharge capacity and cycle life of the lead-acid battery under the condition of rapid charge-discharge processes. The initial discharge capacity of 1 C was increased 3%, the negative plate 2 C/60 s discharge cycle life was extended nearly doubled when adding 0.5% CNT, cycle life of the battery in SBA S 0101 test was also more than twice as ordinary battery.

**Key words:** lead-acid battery; carbon nanotube(CNT); negative electrode

在负极活性物质中加入碳材料,可提高铅酸电池的导电性能,增加活性物质孔洞,提高放电容量,延长电池循环寿命<sup>[1]</sup>。目前的研究认为:添加的碳材料主要作用是提高电极导电性、降低内部阻抗、提供硫酸铅成核点、改善孔洞结构和延长寿命等。P. T. Moseley等<sup>[2]</sup>认为:负极板中添加的碳材料可形成导电通路,有利于铅的沉积。添加碳材料能产生更多的孔洞,可储存更多的电解液,促进充电时硫酸铅的溶解。M. A. Spence等<sup>[3]</sup>认为,在铅酸电池负极板中添加活性碳材料,可增加活性物质的比表面积,改善极板的孔洞结构,提高硫酸电解液在负极板中的储存量,为反应提供足够的硫酸电

解液。J. Xiang等<sup>[4]</sup>研究指出:不加活性炭的负极板表面容易聚集硫酸铅晶体,晶体不断长大,会阻碍充电反应的进行;添加一定量的活性炭后,负极板可形成多孔网络结构,提供更多的结晶点,同时增加孔隙率及比表面积,有利于电解液的扩散及增加硫酸铅的反应界面,提高负极板的充电能力。

碳材料的种类繁多,理化性质各异,对负极影响的差别较大。碳纳米管(CNT)作为高导电率、高比表面积的碳材料,可改善活性物质的颗粒和分布情况,提高电极的充放电接受能力,增加电池放电容量并改善循环性能<sup>[5]</sup>。有鉴于此,本文作者重点研究了CNT对负极的作用及影响机理。

### 作者简介:

蔡跃宗(1985-)男,福建人,厦门大学电化学技术教育部工程研究中心工程师,研究方向:铅酸电池;

高 军(1969-)男,黑龙江人,厦门大学化学化工学院高级工程师,研究方向:化学电源及相关材料,本文联系人;

李益孝(1982-)男,福建人,厦门大学化学化工学院工程师,博士,研究方向:化学电源及相关材料;

杨 勇(1963-)男,湖南人,厦门大学化学化工学院教授,博士生导师,研究方向:能源电化学、材料物理化学与表面物理化学。

基金项目:福建省软科学计划项目(2015R0077)

## 1 实验

### 1.1 电池制作

负极铅膏物料配比为:以 100 g 铅粉(安溪产)质量计,分别加入 0.06 g 涤纶短纤维(山东产,  $\geq 85\%$ )、0.6 g 硫酸钡(山东产,  $\geq 98\%$ )、0.6 g 腐植酸(山东产,  $\geq 80\%$ )、0.2 g 炭黑(南平产,视比重为  $0.0625 \text{ g/cm}^3$ ,  $> 99\%$ )、13 ml 去离子水、6 ml 硫酸(广州产,  $\geq 95\%$ ,密度为  $1.4 \text{ g/cm}^3$ ),再分别加入 0.03%、0.5% 和 0.7% 等不同比例的 CNT(深圳产, S-MWNT-4020 型),直径为  $10 \sim 20 \text{ nm}$ ,长度为  $1 \sim 2 \mu\text{m}$ ,比表面积为  $40 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 。用 RM300SA 型行星式重力搅拌机(四川产)进行和膏,在湿度 99%、温度  $65^\circ\text{C}$  的条件下固化 30 h,在  $65^\circ\text{C}$  下干燥 24 h,再以 400 mA 充电 24 h 进行化成,制成尺寸为  $69 \text{ mm} \times 39 \text{ mm}$  的极板。

以添加 0.2% 炭黑的极板作为空白样,即普通铅酸电池负极板。

以负极限容,即两片正极(普通工艺制作)、一片负极,极板中间夹有玻璃纤维隔板(江西产),灌注  $1.28 \text{ g/cm}^3$  硫酸,制成富液式  $50 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 95 \text{ mm}$  的 2 V/1.7 Ah 模拟铅酸电池。

将制备好的负极板与正极板(安溪产)组装成 12 V/9 Ah 阀控式铅酸(VRLA)电池。

### 1.2 结构与形貌分析

用 S-4800 型扫描电镜(日本产)观察 CNT 与炭黑的形态。取出制备好的负极熟板中间部分的活性物质,研磨成粉末,用 Ultima IV X 射线衍射仪(日本产)进行 XRD 分析,  $\text{CuK}\alpha$  扫描速度为  $20^\circ/\text{min}$ ,扫描步长为  $0.0167^\circ$ ,管流 30 mA、管压 40 kV。比较添加不同含量碳材料对极板结构的影响。用 TRISTAR3000 型物理吸附仪(美国产),采用氮气静态吸附法测试样品的比表面积、孔径分布及孔体积。

### 1.3 性能测试

#### 1.3.1 模拟电池性能测试

用 BTS-5V30A 型电池测试仪(深圳)进行测试。

高倍率放电性能测试:电池以恒流  $C/3$  ( $C = 1.7 \text{ A}$ ) 充电至 2.4 V 转恒压充电 5 h 或电流下降至 60 mA;然后依次以 1 C、5 C 和 10 C 恒流放电至 0.5 V;各倍率放电的循环次数均为 10 次。所有倍率的循环结束后,重复以上循环 3 次。

2 C、60 s 放电循环测试:电池完全充电后,以 1 C 放电至 50% 荷电态(SOC);然后恒流 2 C 限压 2.54 V 充电 90 s,搁置 10 s;再以 2 C 放电 60 s,搁置 10 s;放电终止电压降至 1.70 V 时,测试结束。

#### 1.3.2 VRLA 电池性能测试

参照日本启停电池标准(SBA S 0101)<sup>[6]</sup>,用 BTS-20V60A 型电池测试仪(深圳产)对 VRLA 电池进行启停测试。电池在  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  下恒流 1.7 A,限压 2.40 V 充电 15 h 后,以 1.5 A 恒流放电 2.5 h 使电池为部分荷电态。之后,恒流 15.6 A、限压 14 V 充电 60 s;再以先小电流 7.0 A 恒流放电 59 s,再大电流 47.0 A 恒流放电 1 s,连续两次放电。充放电 1 次计为 1 次循环,循环 3 600 次后静置 40 ~ 48 h,之后继续循环,当放电电压降到 7.2 V 时,视作寿命终止,结束测试。

#### 1.3.3 循环伏安性能测试

按文献[7]进行研究电极的制作,电极采用与极板同样的工艺进行固化、干燥和化成。参比电极为  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$  辅助电极为大面积铅平板电极,用 CHI604A 电化学分析仪(上海产)进行循环伏安性能测试,扫描电位为  $-0.2 \sim -1.7 \text{ V}$ ,扫描速度为  $0.5 \text{ mV/s}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CNT 与炭黑的形态

CNT 和炭黑的 SEM 图见图 1。

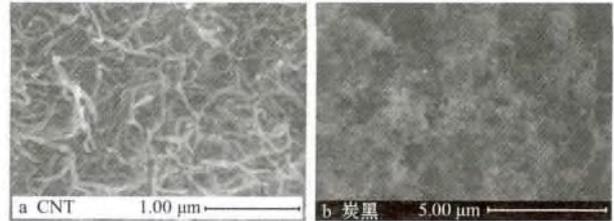


图 1 CNT 和炭黑的 SEM 图

Fig. 1 SEM photographs of carbon nanotube (CNT) and carbon black

从图 1 可知,两种碳材料的形态差异较大: CNT 呈细长管状,相互缠绕;炭黑呈细小颗粒状。

### 2.2 模拟电池的性能

不同含量 CNT 负极以 1 C、5 C 和 10 C 倍率放电的循环性能见图 2。

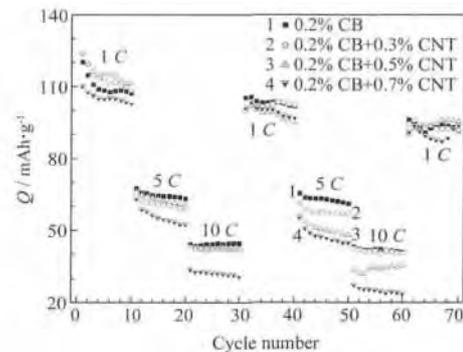


图 2 含不同量 CNT 负极板的高倍率性能

Fig. 2 High rate performance of negative plates with different contents of CNT

从图 2 可知,随着 CNT 添加量的增加,放电容量呈先上升、后下降的趋势,添加 0.5% 时,1 C 首次放电容量为  $123.81 \text{ mAh/g}$ ,比普通极板的  $120.1 \text{ mAh/g}$  提高约 3%。当添加量在 0.5% 以内时,1 C 放电容量有所提高,但对大电流 5 C、10 C 放电的影响不大;当添加量达到 0.7% 时,1 C、5 C 和 10 C 放电容量都大幅下降,说明添加适量的 CNT,可提高极板的放电容量,但添加过多,会使容量下降。添加 CNT 增强了极板的导电性、改善了孔洞结构,有利于极板放电;但添加过多,可能会导致活性物质的粘结性不好、结构松散,容易脱落。

在 50% SOC 时 2 C、60 s 放电循环测试的结果见图 3。

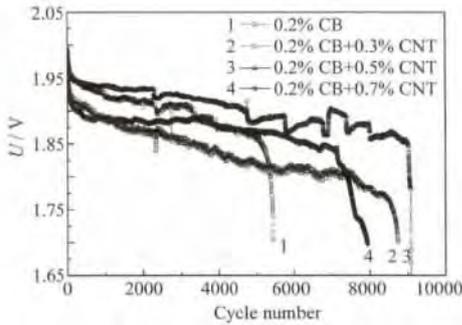


图 3 含不同量 CNT 负极板的 2 C、60 s 放电循环性能  
Fig. 3 2 C 60 s discharge cycle performance of negative plates with different contents of CNT at 2 C

从图 3 可知,未添加 CNT 的极板循环寿命不到 6 000 次;而添加 CNT 的极板,循环寿命更长,说明添加 CNT 可延长极板的循环寿命。随着 CNT 添加量的增加,循环寿命呈先上升、后下降的趋势,添加 0.5% CNT 的极板,循环寿命提高到 9 000 多次,表明添加 0.5% CNT 对极板的循环寿命更有利。CNT 包围活性物质,改善了极板孔洞,增强了导电性,有利于充电时硫酸铅晶体的溶解,减缓放电时硫酸铅晶体的长大。过多的 CNT 会使极板的粘结力下降,极板中的活性物质容易与板栅分离,甚至脱落,导致寿命缩短。

### 2.3 VRLA 电池的性能

负极添加 CNT 的电池和普通电池采用日本启停电池测试标准 SBA-S0101 测试的结果见图 4。

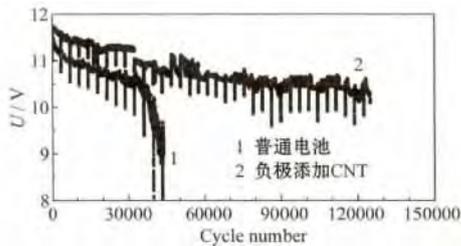


图 4 VRLA 电池的 SBA S 0101 测试曲线  
Fig. 4 SBA S 0101 test curves of VRLA batteries

从图 4 可知,普通电池的循环寿命约为 40 000 次,负极添加 CNT 的电池,循环已经达到 12 500 次,且测试还在进行中。CNT 电池寿命已超过普通电池近一倍。

### 2.4 循环伏安测试

不同含量 CNT 负极板的循环伏安曲线见图 5。

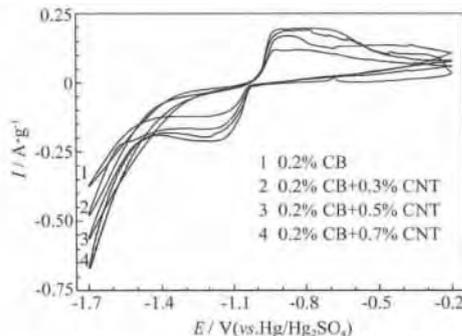


图 5 不同含量 CNT 负极板的循环伏安曲线  
Fig. 5 CV curves of negative plates with different contents of CNT

从图 5 可知,随着 CNT 含量的增加,氧化峰和还原峰的峰值面积变大,说明 CNT 的增加提高了电极的充放电性能。添加 CNT 含量越多,电极导电性越好,充放电性能越好。从图 5 中 -1.6 V 附近的峰可知,随着 CNT 添加量的增加,电极的析氢电流也呈升高的趋势,说明随着 CNT 含量增加,充电时负极更容易析氢。

### 2.5 负极板的分析

图 6 为 4 个不同含量 CNT 负极极板 XRD 图。

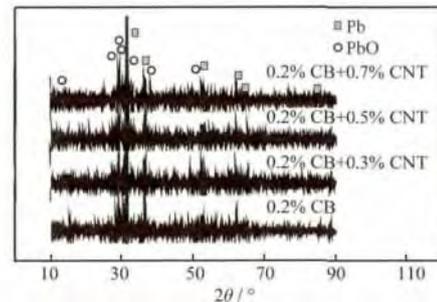


图 6 添加不同含量 CNT 的负极极板活性物质 XRD 图  
Fig. 6 XRD patterns of the active material of formatted negative plates with different contents of CNT

将图 6 与 Pb 的标准谱(03-065-2873)对比可知,4 个样品均与单质铅的 XRD 图相符,表明极板中的主要物质为单质铅。对比 4 个样品可知,主要峰位相差不大,表明添加 CNT 对活性物质晶形的影响不大。XRD 图中还有一些小的衍射峰存在,说明极板中除了单质铅外,还存在氧化铅等物质。

图 7 为未添加和添加 0.5% CNT 负极活性物质的 SEM 图。

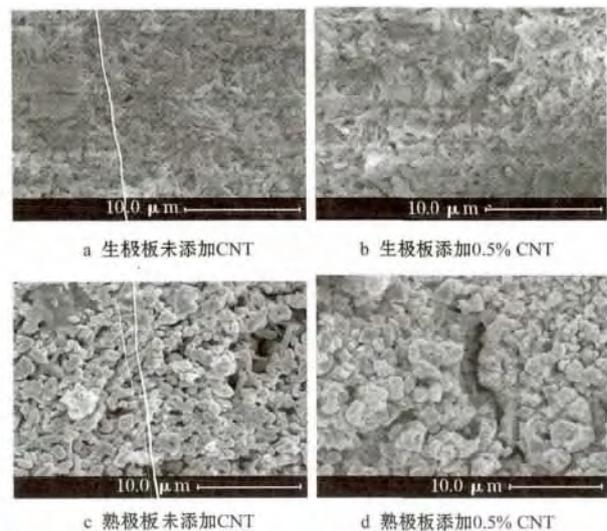


图 7 未添加和添加 0.5% CNT 的负极活性物质的 SEM 图  
Fig. 7 SEM photographs of the active material of negative plate with and without 0.5% CNT

从图 7a、b 可知,生极板都是由较均匀的颗粒状物质构成,添加 CNT 后,除活性物质颗粒稍大外,没有其他明显区别,表明添加 CNT 对生极板结构的影响不大。从图 7c、d 可知,两种负极极板中活性物质颗粒的组成区别明显,添加 0.5% CNT 后,活性物质颗粒上较均匀地缠绕着一些管状

CNT。实验结果表明: CNT 的添加会影响极板化成的颗粒形貌,改变活性物质结构和分布状态,并影响极板的孔洞。

未添加和添加 0.5% CNT 负极熟极板活性物质的  $N_2$  静态吸脱附曲线见图 8。

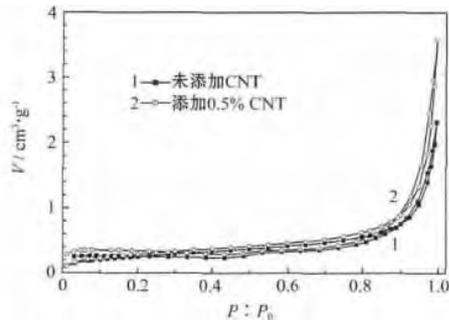


图 8 未添加和添加 0.5% CNT 负极熟极板活性物质的  $N_2$  静态吸脱附曲线

Fig. 8 Static  $N_2$  adsorption-desorption curves of active material of formatted negative plates with and without 0.5% CNT

从图 8 可知,不论是否添加 CNT,活性物质的  $N_2$  静态吸脱附曲线都没有出现明显的滞后环,表明所测材料具备典型的微孔或介孔的多孔结构特征。以 BET 法计算得到材料的比表面积不大约为  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ ,与非多孔结构的结论吻合。

BJH 脱附法测得未添加和添加 0.5% CNT 负极熟极板活性的物质孔体积见图 9。

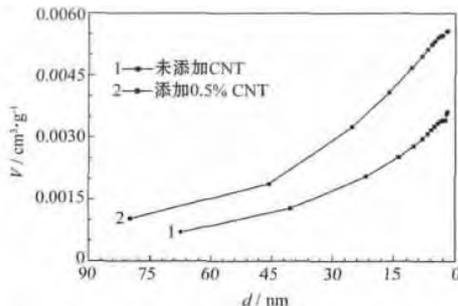


图 9 未添加和添加 0.5% CNT 负极熟极板活性物质 BJH 脱附法测定孔体积

Fig. 9 Pore volume of the active material of formatted negative plates without CNT and with 0.5% CNT by BJH method

从图 9 可知,大部分孔的直径为  $1 \sim 50 \text{ nm}$ ,但孔体积很小,只有  $0.0050 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。由于电极材料中有添加 0.2% 的炭黑,这部分孔可能来自炭黑。添加 0.5% CNT 的电极,CNT 可提供部分孔体积,因此总体孔体积要略大一些。

### 3 结论

CNT 的添加对铅酸电池负极板的电化学性能有重要影响。添加 CNT 后,虽然熟极板的形貌和孔洞结构没有很明显的变化,但吸脱附实验表明:孔径分布在  $1 \sim 50 \text{ nm}$  范围的孔洞数量增加。添加 CNT 可提高极片的吸液量,改善电解液在孔中的传输性能,还可提高负极导电性,增强充放电能力,改善活性材料的形貌及利用率,减缓负极的硫酸盐化。在部分荷电态下,极板的快速充放电循环寿命可得以延长。

负极添加 0.5% CNT 制备的 CNT 电池,参照日本启停电池标准(SBA S 0101)在 50% 荷电态下快速充放电时,电池放电终止电压得到提高,循环寿命得以延长。

致谢:感谢本实验室陈学能在部分实验中的工作和福建省闽华电源股份有限公司黄连清、林宏名在电池制作中的帮助。

#### 参考文献:

- [1] CHEN Zhi-yin(陈志银),HUANG Bin-bin(黄彬彬),HU Jing-cheng(胡景城) *et al.* 碳对 VRLA 电池电性能的影响[J]. Battery Bimonthly(电池) 2014, 44(4): 229-231.
- [2] 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]. J Power Sources, 2009, 191(1): 134-138.
- [3] Spence M A, Boden D P, Wojcinski T D. Identification of the optimum specification for carbon to be included in the negative active material of a valve-regulated battery in order to avoid accumulation of lead sulfate during high-rate partial-state-of-charge operation [R]. ALABC Research Project Designation CI. 1/2. 1A, Progress Report 2, May 2008.
- [4] Xiang J, Ding P, Zhang H *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]. J Power Sources 2013, 241: 150-158.
- [5] Swogger S W, Everill P, Dubey D P, *et al.* Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance [J]. J Power Sources 2014, 261: 55-63.
- [6] SBA S 0101, Lead-acid batteries for vehicles with idling stop system [S].
- [7] Gao J, Yang T, Shi P F. The preparation and performance study of a new type lead paste [J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2006, 15(4): 488-491.

收稿日期: 2015-06-17

## 本刊温馨提示

为适应我国信息化建设,扩大作者知识信息的交流渠道,本刊已经被万方数据、《中国学术期刊网络出版总库》及 CNKI 系列数据库等收录,其作者文章著

作权使用费与本刊稿酬一次性给付。如果作者不同意文章被收录,请在来稿时向本刊声明,本刊将做适当处理。