

铅碳电池

Lead Carbon Battery

胡信国 王殿龙 戴长松 编著



化学工业出版社

铅碳电池

Lead Carbon Battery

胡信国 王殿龙 戴长松 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

铅碳电池是新一代铅酸电池。它解决了普通阀控式铅酸电池在新能源汽车和太阳能风能发电的储能应用中遇到的共同问题,即高倍率部分荷电(HRPSoC)条件下循环使用时,负极严重硫酸盐化使电池失效的问题。

本书为推动我国铅碳电池和负极加碳元素技术的开发,推进铅碳电池在新能源领域的应用,着重介绍了铅碳电池的结构原理、负极加碳技术以及铅碳电池的生产工艺,介绍了国内外铅碳电池的研究进展和最新成果。

本书可供从事新能源汽车动力电池和太阳能风能发电储能电池的研发、生产、销售和管理人员参考,还可供大专院校相关专业师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

铅碳电池/胡信国、王殿龙,戴长松编著. —北京:化学工业出版社,2014.11

ISBN 978-7-122-21914-5

I. ①铅… II. ①胡… ②王… ③戴… III. ①铅蓄电池 IV. TK

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第225564号

责任编辑:成荣霞

文字编辑:李锦侠

责任校对:陶燕华

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张10 $\frac{3}{4}$ 字数170千字 2015年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.00元

版权所有 违者必究

铅酸蓄电池自 1859 年发明应用,至今已经有 150 多年的历史。作为一项工艺成熟、应用广泛的技术,从第一代的富液电池发展到第二代的阀控密封电池,被广泛应用于通信后备电源、动力电池和汽车起动等领域。随着社会和科技的快速进步和高速发展,尤其是新能源的发展,对铅酸电池的技术提出了新的要求和挑战。铅酸电池在高倍率部分荷电下 (high rate parte state of charge, HRPSoC) 的循环使用条件,受到严重挑战,在 HRPSoC 循环使用时造成负极不可逆硫酸盐化,无法满足混合动力汽车、风能太阳能的储能等新领域的应用要求。而新能源汽车和风能太阳能等非化石能源的应用,正是铅酸蓄电池的巨大新型市场。失去新能源领域市场,对铅酸蓄电池的可持续发展无疑是巨大损失。因此国际铅酸电池联合会 (Advanced Lead - Acid Battery Consortium) 早在 20 世纪 90 年代就组织国际著名铅酸电池制造商和研究机构共同开发新一代铅酸电池,在保持铅酸电池安全可靠、回收率高、价格低廉、技术成熟等优势的基础上,完善铅酸电池的各项性能指标,满足混合动力汽车、电动汽车和储能应用要求。这个技术创新、材料创新过程和市场迫切需求,使铅碳电池得以诞生。我们称之为第三代铅酸蓄电池——铅碳电池 (包括超级电池)。为了使相关从业人员和研究人员对这种负极加碳元素的新一代铅酸蓄电池有一个比较系统的了解,我们结合研发体会和回馈的应用信息,编著此书。

本书共分 4 章，主要介绍了铅碳电池的结构原理、性能特点，较详细地阐述了铅碳电池的核心——负极以及铅碳电池的制造工艺，还介绍了铅碳电池在国外以及国内的研发状况。

本书第一作者在所在单位有 50 多年从事化学电源教学、科研和与企业联合开发生产的较丰富的经验，根据与企业组成铅碳电池联合实验室的几年开发经历以及参考国内外大量相关资料，进行了本书的编写，第 1 章由胡信国编写，第 2 章由王殿龙编写，第 3、4 章由戴长松编写，全书由胡信国统一修改和定稿。

本书编写过程中得到了国内外同仁的大力帮助，在此一并表示衷心感谢。由于铅碳电池是新事物，问世仅仅 10 多年时间，还在不断发展完善之中，受编著者水平所限，难免有欠妥及疏漏之处，敬请各位专家和读者批评指正。

编著者

2014 年 7 月于哈尔滨

第1章 概论

001 /

1.1 铅碳电池的结构原理和性能特点 / 003

1.1.1 铅碳电池的结构原理 / 003

1.1.2 铅碳电池的性能特点 / 008

1.2 铅碳电池的市场 / 012

1.2.1 混合动力汽车市场 / 012

1.2.2 风光电储能市场 / 017

1.3 铅碳电池的发展状况 / 022

1.3.1 国外发展状况 / 022

1.3.2 国内发展状况 / 028

参考文献 / 032**第2章 铅碳电池的负极**

034 /

2.1 概述 / 035**2.2 铅碳电池的负极板栅 / 037**

2.2.1 重力浇铸 Pb-Ca 系列合金板栅 / 037

2.2.2 连铸连轧纯铅或铅锡合金板栅 / 038

2.2.3 轻型负极板栅 / 040

2.3 铅碳电池的负极活性物质 / 042

2.3.1 铅碳负极的其他添加剂 / 043

2.3.2 铅碳电池的碳材料 / 045

2.4 碳材料对负极活性物质结构的影响 / 051

2.4.1 活性炭对负极活性物质结构的影响 / 051

2.4.2 炭黑对负极活性物质结构的影响 / 052

2.4.3 石墨对负极活性物质结构的影响 / 053

2.4.4 碳材料与 BaSO_4 共同作用对活性物质结构的影响 / 054

2.4.5 碳材料与木素共同作用对活性物质结构的影响 / 057

2.4.6 碳材料影响活性物质结构的规律 / 058

2.5 铅碳负极的性能 / 059

2.5.1 铅碳负极的 HRPSoc 循环性能 / 059

2.5.2 铅碳负极的充电接受能力和放电倍率(功率特性) / 080

2.5.3 铅碳负极的容量特性 / 083

2.6 铅碳负极中碳材料的作用机理 / 087

2.6.1 双电层电容作用 / 087

2.6.2 改善电极导电性 / 088

2.6.3 降低铅沉积的过电势 / 090

2.6.4 减小硫酸铅含量和尺寸 / 092

2.6.5 改变海绵铅的形貌、增加电极比表面积 / 094

2.6.6 减小极板孔径 / 095

2.6.7 碳材料、硫酸钡、木素对负极充电过程的综合作用 / 096

2.6.8 负极中加入碳材料的不利影响 / 097

2.7 铅碳负极析氢与抑制析氢添加剂 / 097

2.7.1 不同碳材料和铅碳负极的析氢行为 / 097

2.7.2 抑制碳材料析氢的添加剂 / 100

2.7.3 添加抑制析氢添加剂铅碳负极的 HRPSoc 循环性能 / 101

2.7.4 抑制析氢添加剂对铅碳负极活性物质比容量的影响 / 102

2.7.5 板栅合金对负极析氢的影响 / 103

2.8 铅碳电池的充电截止电压 / 104

2.9 铅碳负极在 HRPSoc 循环中的电极反应机理 / 105

2.9.1 铅碳负极活性物质/电解液界面的双电层电容充放电机理 / 106

2.9.2 铅碳负极 HRPSoc 充放电过程中的电化学和化学反应 / 107

2.9.3 铅碳负极中电容系统和电化学系统的比较 / 108

2.9.4 铅碳负极板硫酸盐化的过程 / 108

参考文献 / 109

第3章 铅碳电池的正极

111 /

3.1 概述 / 112

3.2 正极板栅 / 112

3.2.1 正极板栅合金材料 / 112

3.2.2 正极板栅/活性物质界面 / 116

3.3 正极活性物质 / 120

3.3.1 正极活性物质二氧化铅 / 120

3.3.2 正极活性物质结构 / 121

3.3.3 正极活性物质添加剂 / 123

3.4 铅碳电池正极表面活性物质软化 / 128

参考文献 / 129

第4章 铅碳电池的制造工艺

132 /

4.1 铅碳电池的制造工艺 / 133

4.1.1 铅碳电池的制造工艺流程 / 133

4.1.2 板栅的设计与制造 / 134

4.1.3 铅粉制造 / 140

4.1.4 和膏 / 143

4.1.5 涂板 / 148

4.1.6 固化和干燥 / 150

4.1.7 装配 / 152

4.1.8 内化成 / 155

4.1.9 分组 / 158

4.2 铅碳电池的电解液 / 158

4.2.1 硫酸电解液 / 158

4.2.2 电解液水损失 / 160

4.2.3 电解液添加剂 / 160

4.3 铅碳电池的隔板 / 161

参考文献 / 163

第1章

概 论

- 1.1 铅碳电池的结构原理和性能特点
 - 1.2 铅碳电池的市场
 - 1.3 铅碳电池的发展状况
- 参考文献

发展新能源汽车和非化石能源，保护地球环境，减少二氧化碳排放，已经成为世界各国的共识，在新能源汽车和太阳能风能利用中，动力电池和储能电池成为发展的瓶颈。有各种电池体系可以选择，但是必须满足五大要素：安全可靠、比能量高、比功率高、使用寿命长和价格低。

在目前的电池中，铅酸电池仍然是性价比最高的电池，铅酸电池回收率最高，可达 98% 以上。铅酸电池自 1859 年发明以来已有 150 多年的应用历史，安全可靠。在电动汽车发展的历史中，首先采用的就是铅酸电池。

世界上第一辆电动汽车于 1881 年诞生，发明人为法国工程师古斯塔夫·特鲁夫（Gustave Trouve）。这是一辆用铅酸电池为动力的能实际操作的电动三轮车，包括乘客在内的整个重量只有 160kg，共有 12 个电池绑在车后面。对于 Gustave Trouve 来说这是神奇的一年，但最终却失败了，因为这些电池只能让车开上 26km。几乎在同一时期，奔驰发明了内燃机汽车，并且申请了专利技术，这项技术可以让车跑上更长的里程。这就是第一辆电动车的终结，非常不幸。到了 1972 年，宝马公司生产出了第一辆电动车，用于慕尼黑运动会上为马拉松运动员开道。这些电池在当时是非常先进的，主要使用了铅酸技术，根据当时的设计要求，里程可以达到 45km，目标就要希望能够覆盖马拉松全程。在此后的 40 多年，随着电气化进程的发展，电动汽车经历了一千多种类似的样子，现在全球混合电动汽车、插电式混合电动汽车、纯电动汽车等，各种新能源汽车百花齐放。动力电池技术也在不断发展，铅酸电池、锂离子电池、Ni-MH 电池和燃料电池都各有应用领域。传统的铅酸电池在低速电动汽车应用领域有优势，但是在其他新能源汽车中应用已经力不从心。

近几年以来，铅碳电池和超级电池像一匹黑马，出现在新能源汽车电池和储能电池领域。铅碳电池在铅酸电池的基础上，克服了铅酸电池在混合电动汽车、电动汽车和储能应用方面的不足，保留了铅酸电池安全可靠、回收率高、价格低的优点，因而有广阔的市场前景。在铅酸蓄电池的负极中添加碳元素，引起了广泛重视。碳元素添加剂使古老的铅酸蓄电池又焕发了青春。随着负极中添加碳元素的量和结构的不同，出现了如“超级电池”和“铅碳电池”等新型铅酸蓄电池的品种，有人比喻是铅酸蓄电池的重生，更有人认为是铅酸蓄电池的第三次革命，这种评价也许为时过早，还要视铅碳电池在工业中应用和推广的程度评判。我们之所以命名为铅碳电池，是因为电池的命名主要是依据正极和负极的活性物质在元素周期表中的名字来确定的，铅碳电池中的碳已经不是以前意义上的负极添加剂，而是碳材料部分或全部取代了负极活性物质海绵铅。为了对负极加入碳元素的这种新型铅酸蓄电池有一个比

较系统的了解，结合几年来我们对铅碳电池的研发和了解，编写了这本书。

先进铅蓄电池联合会（ALABC）的项目经理鲍瑞斯·莫纳霍夫（Boris Monahov）认为：碳在铅酸电池使用的各种元素中排名第六位，碳在硫酸电解液中具有高的化学稳定性，碳的质量轻，自然界的储藏量充足，成本相对较低，为电池的电极和结构提供了独特的好处，提高了电池的质量和强度。炭黑早已被用作负极活性物质（NAM）的添加剂之一，其他还有硫酸钡、木素磺酸钠等作为负极膨胀剂，使负极在充电放电的循环使用过程中保持海绵铅状态。我们现在所介绍的铅酸电池负极中加入碳元素具有更独特的作用。

1.1 铅碳电池的结构原理和性能特点

1.1.1 铅碳电池的结构原理

铅酸蓄电池中加入碳元素有四种方式，也就是说铅碳电池分为四类结构，具体如下。

① 碳全部取代负极铅活性物质，典型代表是美国 Axion 电力公司研发的专利产品 PbC 电池（见图 1-1）。

美国 Axion 电力国际公司与 EXIDE 合作开发碳强化负极的 PbC 电池技术，用于微混合、轻度混合电动车，得到美国政府 3430 万美元的资助。PbC 是他们公司的注册专利。

这种铅碳电池实际上应该称为不对称超级电容器，如图 1-2 和图 1-3 所示。不对称超级电容器中正极为金属氧化物（如 PbO_2 ），负极为炭（如图 1-4 所示），而对称超级电容器两电极是相同材料炭电极。不对称超级电容器的电容量是同样表观面积对称电容器电容量的 2 倍。

② 用碳来代替部分负极活性物质。

由 CSIRO（澳大利亚联邦科学与工业研究组织）和 ALABC（铅酸电池联合会）开发，由日本古河（Furukawa）公司和美国东宾（East penn）公司实行产业化，这种铅碳电池的负极由两部分组成，一部分为海绵铅，另一部分为炭电极，两部分并联为一个完整负极。负极的炭和铅活性物质有明显的相界面（如图 1-5 所示），因此具有铅酸蓄电池和超级电容器的双重功能，在 HRPSoC 状态下具有极好的循环使用寿命和较高的功率密度。

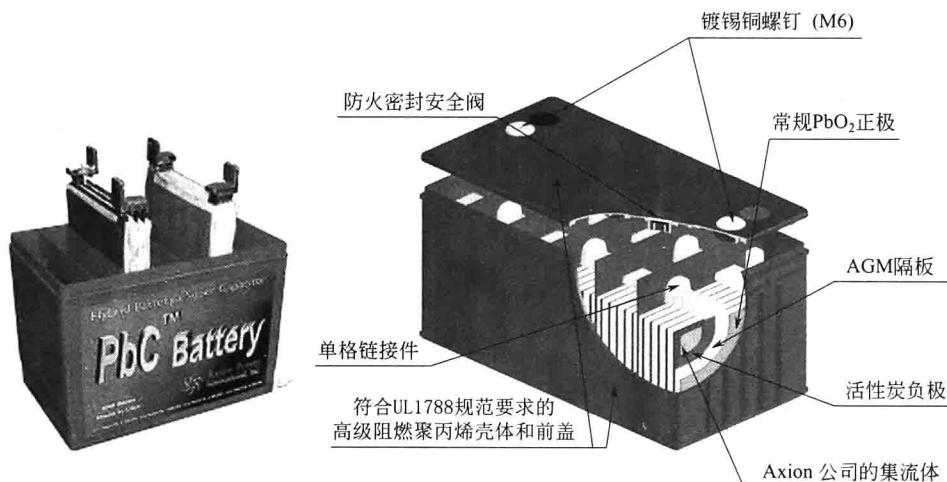


图 1-1 铅碳电池 (Axion 公司)

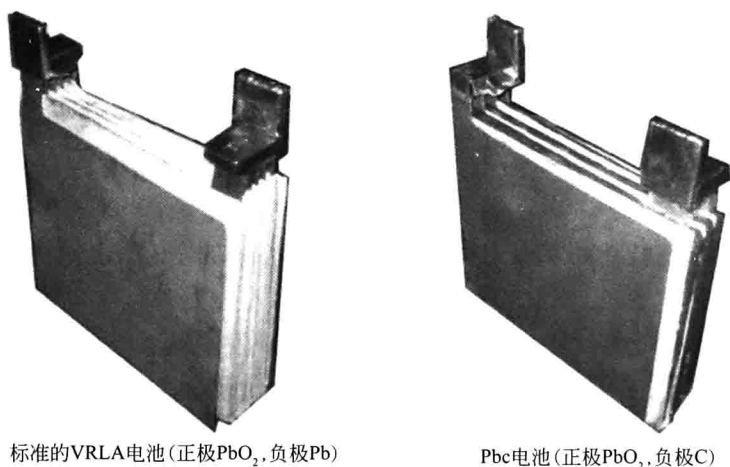


图 1-2 铅碳电池 (左) 和普通铅酸电池 (右) 的极板

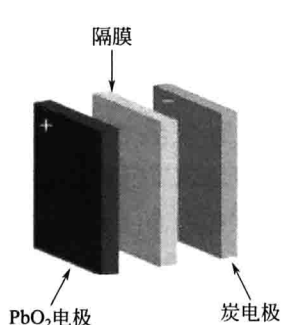


图 1-3 铅碳电池的
正极和负极

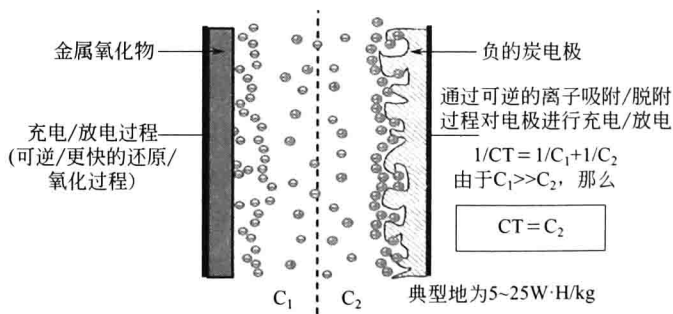


图 1-4 不对称超级电容器

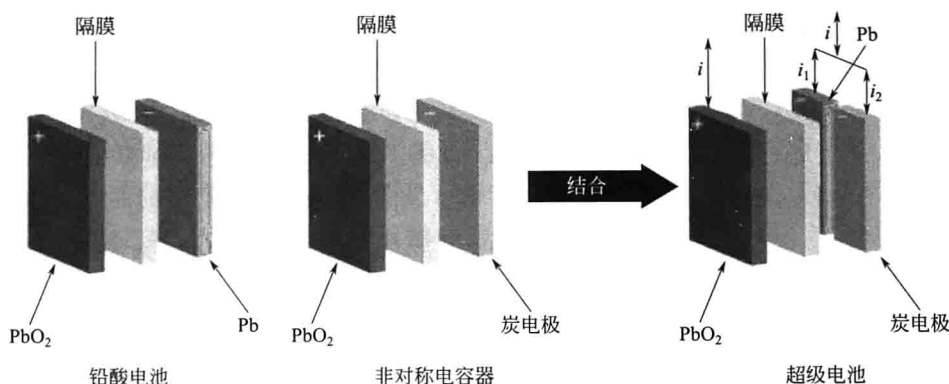


图 1-5 超级电池的结构

这种电池已经有专利，称为“UltraBattery”，我们翻译为“超级电池”（如图 1-6 所示）。

③ 用碳来代替部分负极活性物质，但是碳和铅没有明显的相界面，它是将碳材料和铅粉均匀混合为负极活性物质，有人称为内混合式铅碳电池。几种碳材料的加入，大大优化了负极性能。这种内混合式铅碳电池由 ALABC 项目组开发，几家公司制作，如图 1-7 所示。



图 1-6 超级电池（古河公司）

我们国内研发的铅碳电池，基本上都是这种内混合式铅碳电池，因为这种铅碳电池和成熟的铅酸电池生产工艺基本相同，不需要增加很多特殊设备，只是改变了负极铅膏成分及和膏方式。Axion 公司的第二代 PbC 电池就属于这种内混合式铅碳电池，如图 1-8 所示。

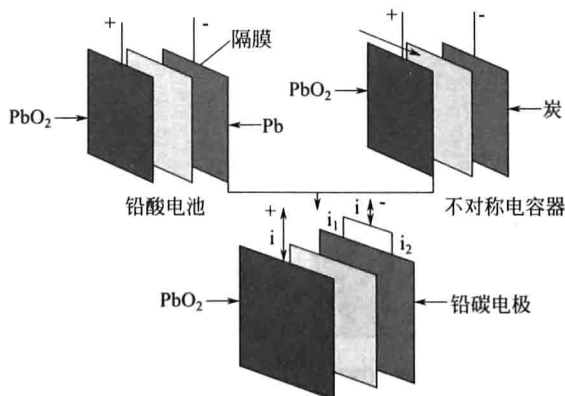


图 1-7 铅碳电池（内混合式）的原理图

④ 用 3D 多孔结构的碳来代替铅板栅或部分板栅，称为碳板栅电池。

三维结构碳材料板栅由美国 Warsaw 大学，Power Technology、Firefly Energy 和 CEA- INES 公司联合研发，3D 电池由萤火虫能量（Firefly Energy）公司实行产业化，也称为泡沫石墨电池（见图 1-9），泡沫石墨电池的研发团队因此获得政府 10 万美元奖励（见图 1-10）具有较高的能量密度和功率密度，在 HRPSoc 状态下具有卓越的循环使用寿命，可以减少 70% 以上的铅重量，因此有高的质量能量密度。节省大量的铅用量，有利于减少铅对环境的污染。石墨泡沫内有大量直径约 0.5mm 的细胞状小孔，被活性物质填充，电极的真实表面积大大增加。由于石墨泡沫的电子导电率高，表面不需要电沉积一层铅，工艺比较简单，成本可以降低。泡沫石墨负极的电池由 Firefly Energy 公司实行产业化，深充放电次数大大增加，达到 1400 次循环，负极活性物质利用率达到 70%。泡沫石墨电池和相同容量的普通铅酸电池相比，可以减少 70% 的重量，如图 1-11 所示，泡沫碳是正极和负极的良好板栅材料。美国奥克雷兹国家实验室、伊朗 TAFE 公司、哈尔滨工业大学和华南师范大学都对泡沫石墨电极和泡沫石墨电池进行过研究。

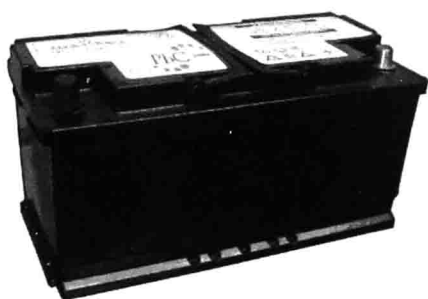


图 1-8 内混式铅碳电池



图 1-9 泡沫石墨电池



图 1-10 泡沫石墨电池研发团队获奖

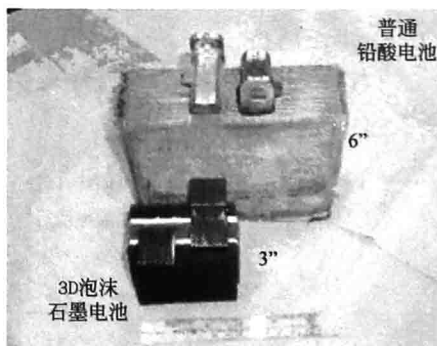


图 1-11 3D 泡沫石墨电池极群和普通铅酸电池极群的比较

使用类似这种 3D 结构碳板栅的,有法国 CEA-INES 公司开发的蜂窝碳作板栅的铅蓄电池,均可以提高电池的能量密度。法国电储能实验室(LSE, INES-RDI)的安杰尔博士(Dr. Angel Kirchev)研发的蜂窝碳电池发表在 2011 年 ALABC/BCI 先进铅酸蓄电池优化板栅讨论会上,正极负极均采用蜂窝碳板栅代替铅合金,容易制造和组装电池,降低了电池重量和价格,提高了极板表面积和

性能。经初步测试,在低和中等放电倍率下活性物质利用率提高到了 50%,全放电深度下的循环寿命超过 150 次。蜂窝碳板栅如图 1-12 所示。

蜂窝碳是由低成本的纸基材料经过碳化处理制成的。非晶态碳具有开放的细小气孔,气孔直径在 0.5~1.0mm,气孔排列整齐有序,结构类似于蜂窝,因此称为蜂窝碳。这种蜂窝碳进行电镀铅,表面就有一层铅,镀了铅的蜂窝碳就好像是涂覆了一层铅的常规铅负极板,负极中既有铅又有碳,只是铅和碳是外层和内层的关系,和上述超级电池铅和碳并联结构有相似之处。蜂窝碳技术可以用于负极,也可以用于正极,都有良好的性能。

3D 碳结构还有美国电力科技公司开发的网状玻璃碳作板栅,网状玻璃碳由非晶态碳构成,表面光滑,表面积小。由于非晶态碳的固体导电性相对较低,其表面需要电沉积铅来提高导电性,以形成良好的导电板栅,负极活性物质与 3D 结构碳接触良好。网状玻璃碳的制造成本比铅高,如果进行大规模生产,成本可以下降。

利用 3D 结构碳板栅代替原来重的铅合金板栅,电池的活性物质利用率大大提高,用 3D 结构碳板栅代替原来的铅板栅,负极板栅的重量只是全部电池重量的约 10%,负极活性物质利用率可以提高 10%~15%,因此电池的比能量和比功率更高,使用寿命更长。除此以外,碳对电池作用是可以提供额外 5%~10%的比能量和比功率的,而不用改变铅膏配方和工艺。总之,3D 结构碳板栅的各种优点加在一起,可以将比能量和比功率提高 15%~25%,功率由 35~40W·h/kg 提高到 40~55W·h/kg,这是相当可观的。因此这种铅碳电池大大提高了在混合动力汽车中应用的市场竞争力。

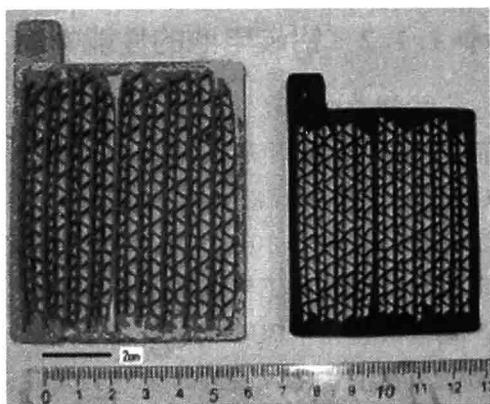


图 1-12 蜂窝碳板栅

1.1.2 铅碳电池的性能特点

铅酸蓄电池在油电混合动力汽车（HEV）应用时，汽车的工作状态是在部分荷电下高倍率放电和高频率循环使用（High-Rates Partial State of Charge），这种 HRPSoC 工作状态如图 1-13 和图 1-14 所示。混合电动汽车的工作窗口大致为 30%~70% 荷电状态（见图 1-13），也有的文献报道混合电动汽车上电池的工作范围为 40%~80% 荷电状态。电池的失效模式是负极的严重硫酸盐化（PCL-3），如图 1-15 所示。铅酸蓄电池作为风能太阳能发电的储能电池使用时，电池的失效模式同样是负极的硫酸盐化。原因是这两种使用状态都存在电池长期充电不足，负极硫酸盐化严重，使电池容量衰减而失效的状况。HEV 中电池的工作状态如图 1-16 所示。负极硫酸盐化分析如图 1-16 和图 1-17 所示。

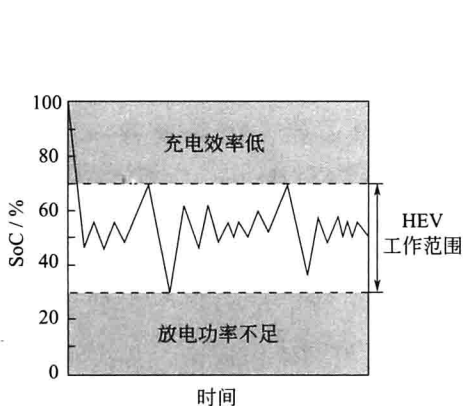


图 1-13 HRPSoC 工作状态

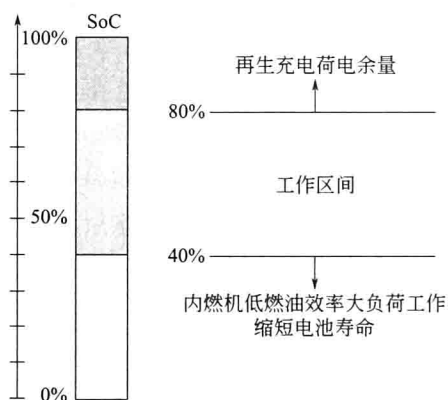


图 1-14 混合电动汽车的荷电工作范围

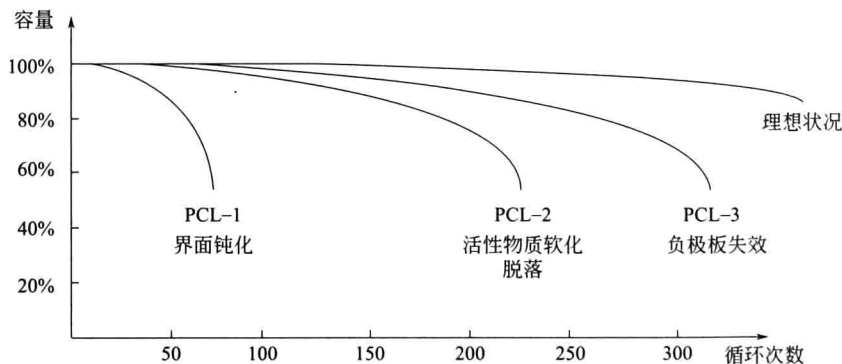


图 1-15 铅酸蓄电池的三种失效模式

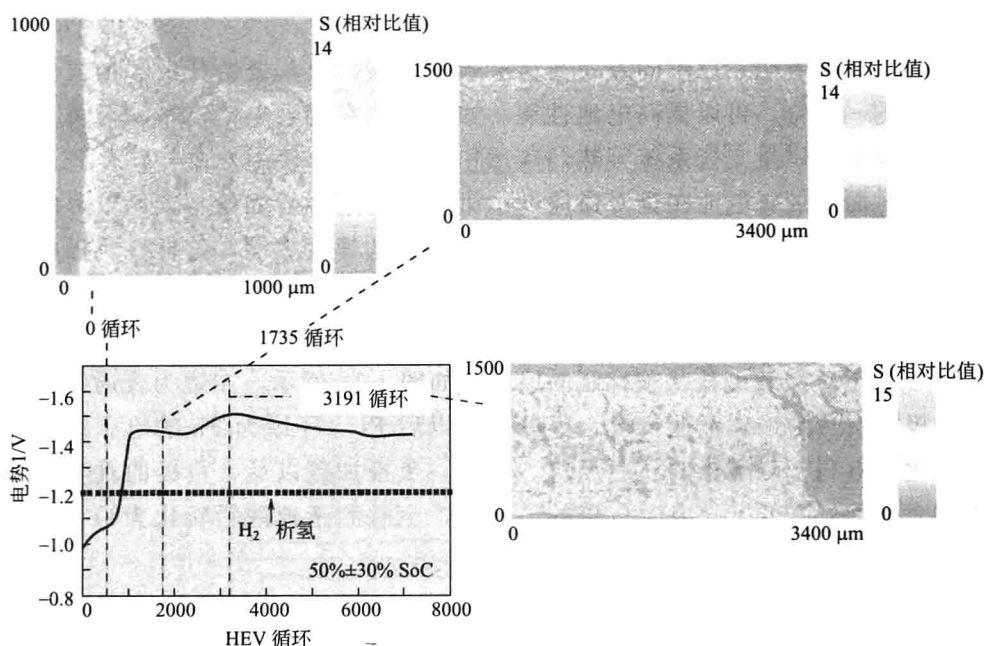


图 1-16 模拟 HEV 循环模式铅酸电池负极硫酸盐化分析

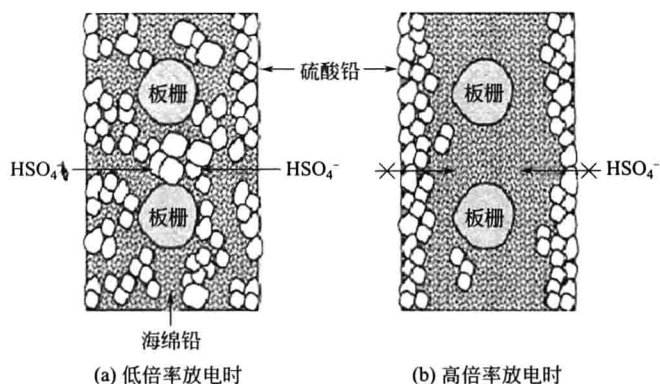


图 1-17 普通铅酸电池在不同倍率放电时负极表面硫酸盐的形成

从图 1-17 可以看出，在 HEV 循环模式下，到 1735 次循环时，负极表面已经有硫酸铅结晶，到 3191 次循环时，负极表面已经完全被硫酸铅所覆盖。这也证实了铅酸蓄电池在 HEV 应用中，电池的失效模式是负极硫酸盐化。图 1-17 形象地描述了普通铅酸电池在不同放电倍率下，负极表面形成的硫酸盐结晶是不同的，在常规放电情况下，负极形成的硫酸盐在表面和内部板栅筋条周围，相对比较均匀，再充电时这种硫酸盐可以转化为海绵铅，而高倍率放电时，形成的硫酸盐集中在负极表面，结晶致密，再充电时不容易转化