

DOI: 10.13208/j.electrochem.131209

Artical ID:1006-3471(2014)05-0476-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2014, 20(5): 476-481

Http://electrochem.xmu.edu.cn

铅炭电池负极炭材料的作用机制研究进展

王乐莹^{1,2}, 张 浩^{2*}, 胡 晨³, 张淑凯¹, 赵海雷¹,
曹高萍², 张文峰², 杨裕生^{1,2}, 来小康³

(1. 北京科技大学, 北京 100083; 2. 防化研究院, 北京 100191; 3. 中国电力科学研究院, 北京 100192)

摘要: 传统铅酸电池主要应用于汽车及各种内燃机的起动和无线通信基站, 但其在部分荷电态下负极易硫酸盐化而失效, 降低了电池的受充能力及循环寿命. 铅炭电池是将高比表面、高导电的炭材料掺入铅负极的新型铅酸电池, 具有优异的高倍率充放电性能及较高的部分荷电态下的循环寿命, 在储能与混合动力车方面有很好的应用前景, 近年来国内外竞相开展了炭材料作用机制的研究. 本文从构建导电网络、增加双电层电容储能、改善孔洞结构以及提高电化学反应动力等方面对炭材料在铅炭电池上的作用机制进行阐述, 并结合作者课题组在铅炭电池领域的研发工作进行展望.

关键词: 铅炭电池; 炭材料; 电容

中图分类号: TM912

文献标识码: A

近年来, 世界各国均竞相开展太阳能、风能以及海洋能等可再生绿色能源发电, 以解决传统能源利用给环境带来的高碳排放问题. 但新能源供电存在功率波动严重、供电稳定性和可靠性较差等问题, 需要通过储能电池来稳定新能源的接入及输出. 新能源的储存与应用要求电池在 HRPSoC (High-Rate Partial-State-of-Charge, 部分荷电态高倍率充放电) 工况下具有较高的功率输出及良好的充电接受能力^[1-2]. 铅酸电池成本低廉、安全可靠、储能规模大, 已广泛应用于汽车及各种内燃机的起动和无线通信基站. 然而, 铅酸电池极板活性物质比表面积小、快速充电难, 在 HRPSoC 工况下负极易硫酸盐化而失效, 在新能源发展的应用中受到其它高性能新型电池的严重挑战^[3-6]. 铅炭电池是将高比表面、高比功率以及循环寿命长的超级电容器活性炭及高导电炭材料作为负极添加剂的一种新型铅酸电池, 具有优异的深度放电能力以及在 HRPSoC 工况下较长的循环寿命^[7-9]. 但炭材料在负极中的作用机制至今尚未完全弄清, 其含量和工艺等实验条件参数仍需优化. 因此, 深入认识炭材料在铅酸电池中的作用机制将有助于促进铅炭电池与超级电池的发展, 尽早实现铅炭电池在新能源储能和混合动力电动车领域的大规模应用.

铅酸电池负极充电过程主要有 4 个步骤: 1) PbSO_4 晶体溶解形成 Pb^{2+} ; 2) Pb^{2+} 通过电解液扩散吸附到整个铅电极表面; 3) 通过电极/电解液相界面的电子传递完成反应 $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$; 4) Pb 原子形成新晶核或在原有晶体上长大. 负极硫酸盐化则是指 PbSO_4 晶体形成并长大与铅隔离的过程, 这将导致再充电时 PbSO_4 晶体无法通过电化学过程转换为铅. 该 PbSO_4 晶体最终成块状聚集于极板表面, 且急剧地降低负极容量, 缩短电池循环寿命. 普遍公认添加炭材料提高电池寿命的机制是减少或消除负极的硫酸盐化^[10-11]. 1997 年 Shiomi 等^[12]首次报道了在铅酸电池负极板中添加炭材料有助于降低 PbSO_4 晶体的堆积, 延长电池寿命. 国内外研究者已从多个角度研究炭材料的作用机制, 大体可分为 3 个阶段: 早期主要将电导率较高的石墨、乙炔黑添入铅负极板, 构建了导电网络, 阻止硫酸铅晶体的长大; 中期将高比表面的活性炭材料应用于铅负极板, 考虑到活性炭双电层电容的储能性能; 最近的研究认为多孔炭材料的添入能改善负极板的孔洞结构, 加快电化学反应动力. 本文主要从构建导电网络、增加双电层电容储能、改善孔洞结构、以及提高电化学反应动力等几方面阐述炭材料在铅炭电池上的作用机制.

收稿日期: 2013-12-09, 修订日期: 2014-01-27 * 通讯作者, Tel: (86-10)66705840, E-mail: dr.h.zhang@hotmail.com

国家电网公司科技项目 (No. DG71-13-001) 与北京市科技新星计划项目 (No. Z131109000413060) 资助

1 构建导电网络

铅酸电池负极放电过程是海绵状的金属铅失去电子,与 SO_4^{2-} 形成不导电的 PbSO_4 晶体.而 PbSO_4 晶体易积累增大,再次充电时就难以电化学转换为铅. Shiomi 等^[12]认为炭材料在 PbSO_4 晶体周围可形成导电网络(见图 1),加速 Pb^{2+} 转换为 Pb ,增强 PbSO_4 晶体的受充能力. Ohmae 等^[13]认为炭材料形成的导电网络,阻止了不导电 PbSO_4 晶体的积累与增长. Moseley 等^[14]指出,炭材料电导率虽然低于负极板的活性物质金属铅,但在 HRPSoC 工况下负极板部分区域被不导电 PbSO_4 晶体占据,负极板中添加的炭材料即相当于形成电子导电通路,促进铅沉积. Hollenkamp 等^[15]报道,在绝缘体 $\alpha\text{-PbO}$ 中添入少量的炭材料,随着炭材料含量的增加,电导率明显提升.

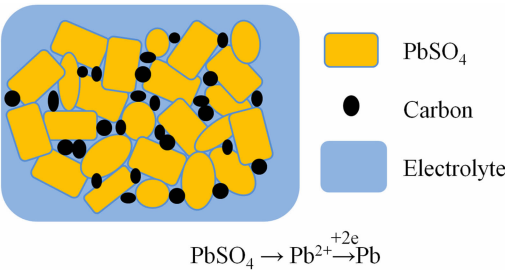


图1 铅炭电池负极炭导电网络的示意图^[12]
Fig. 1 Carbon conductive network formed in the negative plates of Pb-C batteries^[12]

2 增加双电层电容储能

早期添加到铅酸电池负极板中的炭材料主要是石墨或乙炔黑.后来将高比表面活性炭应用于负极板,不仅有助于改善电极的导电性,而且炭材料的高比表面特性在高功率充放电和脉冲放电时提供双电层电容,减弱大电流对电极材料的冲击,可大大提高电池在高倍率充放电下的性能及循环寿命. Pavlov 等^[16]研究认为将炭材料添加于铅酸电池负极板主要包括以下两个储能体系(见图 2):一是以双电层机制高倍率充放电的电容炭体系,二是法拉第反应储能体系,即完成 Pb 与 PbSO_4 的可逆反应.前者容量低而倍率性能高,后者充电能力弱而容量高.采用不同的 HRPSoC 充放电程序,分析负极中炭表面的电容过程和铅表面的电化学反应.研究结果表明,在 0.5% DoD (Depth of Discharge, 放电深度,即充放电时间各为 5 s)、1 s 静置

时间工况下,电池循环寿命可高达 400 000 次;而在 3.0% DoD 或 5.0% DoD 工况下,电池循环寿命均不超过 30 000 次.说明负极板的炭材料在循环过程的前 5 s 就发挥作用,较低放电深度时电极表面以电容型充放电过程为主导,较高放电深度时以法拉第反应过程为主导. Xiang 等^[17]指出,高倍率充电时活性炭表面形成双电层,对电池起着缓冲作用;充电完成后,双电层电容炭充当微电池继续为铅沉积反应提供电子,避免了电池活性物质的不充分转换以及析氢.

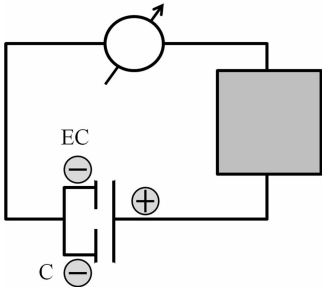


图 2 由双电层电容储能和法拉第反应储能体系组成的铅酸电池电路图^[16]
Fig. 2 Electric circuit model of a lead-acid cell with double-layer capacitance (C) and faradic reaction (EC) electrode storage systems^[16]

3 改善孔洞结构

活性炭材料除了高比表面能提供双电层电容缓冲大电流这一特性外,其丰富的孔洞结构也是众多研究者关注的热点. Spence 等^[18]在铅酸电池负极板中添加此类炭材料,增加活性物质的比表面积,充分改善极板的孔洞结构,更利于硫酸电解液在负极板中的储存,使之不徘徊在极板表面,为电极反应提供足够的 SO_4^{2-} . Moseley 等^[14]指出在 HRPSoC 工况下,炭材料形成的第二相分隔开 PbSO_4 晶体,并在极板内形成有利于电解液离子迁移的孔道,促进再充电过程 PbSO_4 的溶解. Xiang 等^[17]比较了不掺杂炭与掺杂活性炭的负极板循环多次后表面及内部的 SEM 照片.不掺杂炭的负极板其 PbSO_4 晶体聚集于极板表面,晶体易长大不利于充电反应的进行.在负极板中分别掺入两种活性炭来构建多孔网络结构,将比表面积由原来的 $0.522 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 提高到 $25.408 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $55.406 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,孔隙率由原来的 40.2% 提高到 51.2%、56.6%,更利于电解液由外及里的分散,提供更多

的结晶点以及硫酸铅的反应界面, 增加负极的受充能力。

Pavlov 等^[19-20]将不同比表面积、孔洞结构的活性炭材料按不同含量配比添入负极板, 表征化成后负极板的孔洞结构, 测试 HRPSoC 工况下的循环寿命。结果表明, 不添加活性炭的负极板中 PbSO_4 晶体颗粒较大, 溶解度较低, 不利于 Pb 沉积反应的进行。一定量活性炭的添加可将负极板孔径尺寸由原来的 $2.25\ \mu\text{m}$ 减少到 $\sim 1\ \mu\text{m}$, 以形成尺寸较小的 PbSO_4 晶体, 提高其溶解度, 确保足够的 Pb^{2+} 集中于 Pb 颗粒表面参与充电反应(见图 3)。此外, 活性炭的添加还能提高负极板的总孔容, 增加硫酸电解液的存储量。基于以上孔洞结构的改善, 电池在 HRPSoC 工况下的循环寿命由原来的 1 300 次提高到 11 600 次。然而, 并不是所有的活性炭材料都有利于电解液的储存, 当负极的孔径尺寸小于 $1\ \mu\text{m}$, 这近似于半渗透薄膜的孔洞, 阻碍较大尺寸的 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- 进入极板的孔洞中参与反应。当 Pb^{2+} 溶解形成后, 为了维持孔洞内的电荷平衡, Pb^{2+} 只能与 H_2O 电离出的 OH^- 结合生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$, 进一步转化成 $\alpha\text{-PbO}$, 严重影响电池性能^[16]。

4 提高电化学反应动力

电化学反应点的增加将有助于提高电化学反应动力, 有研究者认为炭材料在负极板中充当了这一角色。Kozawa 等^[21]研究认为, 在负极板中添入炭材料, 可为铅沉积反应提供较多成核点, 降低负极板充电后 Pb 颗粒的尺寸。Boden 等^[22]证实金属 Pb 颗粒附着于炭颗粒表面上, 这说明 PbSO_4 溶解后所形成的 Pb^{2+} 更趋向于在炭颗粒的表面上还原并形成 Pb 颗粒。Pavlov 等^[19-20]指出负极板中添加活性炭对于电池充电反应具有电催化作用, 使铅

离子还原生成沉积铅($\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$)的反应过电位下降 $300 \sim 400\ \text{mV}$ 。另外, 高比表面、高电导的活性炭显著增加了负极板电化学活性表面, 降低极化电阻, 更利于铅沉积反应的进行。

5 其他

除上述 4 种机制外, 炭材料颗粒尺寸大小对铅酸电池性能也有影响。Pavlov 等^[23]研究了 3 种活性炭和两种炭黑的添加对铅酸电池充电能力的影响, 炭颗粒的尺寸大小以及与 Pb 颗粒的结合能力是主要影响因素。纳米尺寸的炭颗粒可进入负极板结构中增加接触电阻, 而微米尺寸的炭颗粒与 Pb 的附着能力较强, 炭颗粒与整个材料结构合为一体, 更利于电荷传递以及电流分配。另外, 研究还指出负极板中炭材料的添加质量分数不应该超过 $0.2\% \sim 0.5\%$ 。炭材料添加剂过多反而使电池性能下降, 因为较细炭颗粒易紧密地附着在极板表面, 限制铅离子在铅极板表面的沉积。总的说来, 炭颗粒以表面吸附的形式添加有利于提高负极板的比表面积及充电能力。Baca 等^[24]证实了低于 1% 的添加量有利于提高铅酸电池在 HRPSoC 工况下的循环寿命。炭粉添加量过多还会增加活性物质欧姆电阻 R_m 以及集流体/活性物质接触电阻 R_k , 另外也会阻碍铅离子的沉积, 导致电池循环性能降低。

炭材料的添加对于铅酸电池负极并非完全有利, Bullock 等^[25]指出在负极加入适量的炭材料能改善电池性能, 但也会产生一定的副作用。由于铅酸电池电位范围较宽, 电极内的高比表面炭材料还可能会发生副反应, 生成 CO_2 、 CO 等产物并消耗大量电解液中的水, 导致电池性能下降。另外, 炭材料的析氢过电位较低, 电池在工作运行中容

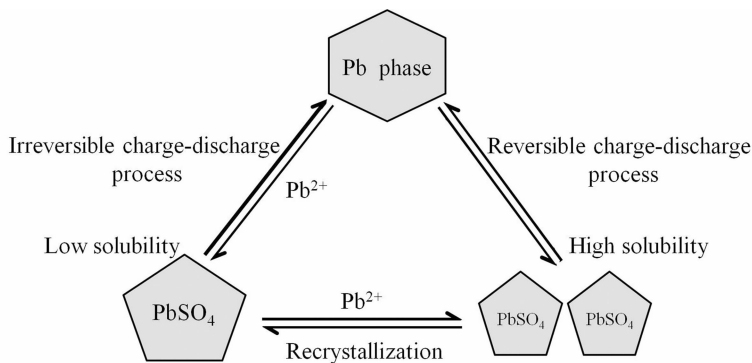


图 3 负极板可逆与不可逆充放电过程的示意图^[19]

Fig. 3 Diagrammatic sketch of the reversible and irreversible charge/discharge processes in the negative plates^[19]

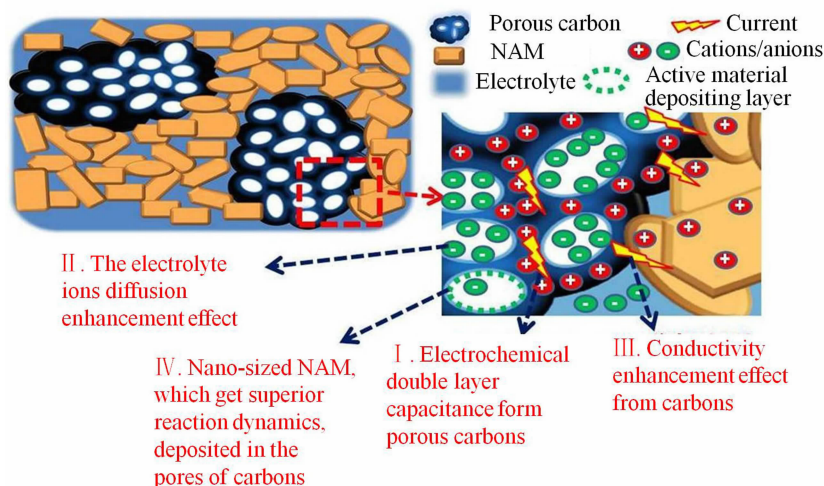


图 4 铅炭电池负极中超级电容活性炭储能机制示意图^[26-27]

Fig. 4 Diagrammatic sketch of energy storage mechanism for supercapacitor activated carbon in lead-carbon battery negative electrode^[26-27]

易发生水解,造成失水使电池失效,需要添加抑氢剂或是对炭材料进行改性来解决析氢问题.炭材料的具体析氢机制以及如何调控炭材料的物化参数来抑制析氢还未有文献报道,仍需进一步研究.

作者课题组曾提出超级电容活性炭用在铅炭电池负极上的 4 种机制(见图 4)^[26-27]:1)双电层储能机制带来的局域电流调谐效应;2)发达孔隙带来的离子运输增强效应;3)构建导电网络带来的导电效应;4)内表面沉积活性物质薄层的准电容储能机制.后 3 项已经得到研究者直接或间接的证明,而最近提出的局域电流调谐效应仍有待证实.作者课题组与浙江南都电源合作,共设计开发 50 余种活性炭材料,从炭材料微观结构、析氢影响以及温度特性等方面研究炭材料对铅炭电池性能的影响,制备的铅炭电池在 HRPSoc 工况下的循环寿命由原来的 8 000 次提高到了 100 000 次,且功率大、低温放电性能优异,已在港口起重机、发电厂 UPS、风光储能电站以及混合动力汽车等新领域的应用取得一定成效.作者课题组研究的炭材料物化参数与各项作用机制的关系以及如何调控炭材料物化参数改善电池性能,还未形成完整的研究体系,仍在进一步研究中.

6 展 望

铅炭电池负极中添加炭材料主要是以其构建导电网络、双电层电容储能、阻隔 PbSO_4 晶体、补给电解质、增强离子迁移及增多反应活性点与成

核点等机制提高 HRPSoc 工况下电池的循环寿命.但并不是所有炭材料都能提高电池性能,炭材料的种类和含量对提高性能的作用仍尚未完全确定.需要明确炭材料的物化参数与电池性能的关系,分析其参与电池各个反应步骤的具体作用,在定量(或半定量)层次上明确活性炭的各项物化参数(电导率、比表面积、孔径尺寸、孔隙结构、表面官能团等)与各项作用机制的联系,分清各项作用机制的主次轻重,从而研制出高性能炭,进一步提高铅炭电池的性能.随着储能机制的深入与性能的进一步提高,铅炭电池在交通运输、通信、航天以及军工等将得到广泛应用.

参考文献(References):

- [1] Ibrahim H, Ilinca A, Perron J. Energy storage systems—Characteristics and comparisons[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(5): 1221-1250.
- [2] Dursun B, Albayaci B. The contribution of wind-hydro pumped storage systems in meeting Turkey's electric energy demand[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14(7): 1979-1988.
- [3] Cooper A. Collaboration in research-the ALABC:Brite-Eu-Ram lead/acid electric-vehicle battery project[J]. Journal of Power Sources, 1996, 59(1/2): 161-170.
- [4] Ikeya T, Sawada N, Takagi S, et al. Charging operation with high energy efficiency for electric vehicle valve-regulated lead-acid battery system[J]. Journal of Power Sources,

- 2000, 91(2): 130-136.
- [5] Chang T G, Jochim D M. Structural changes of active materials and failure mode of a valve-regulated lead-acid battery in rapid-charge and conventional-charge cycling[J]. Journal of Power Sources, 2000, 91(2): 177-192.
- [6] Berndt D. Valve-regulated lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001, 95(1/2): 2-12.
- [7] Moseley P T, Nelson R F, Hollenkamp A F. The role of carbon in valve-regulated lead-acid battery technology[J]. Journal of Power Sources, 2006, 157(1): 3-10.
- [8] Bača P, Micka K, Křivík P, et al. Investigation of the effect of mechanical pressure on the performance of negative lead accumulator electrodes during partial state of charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2012, 207: 37-44.
- [9] Křivík P, Micka K, Bača P, et al. Effect of additives on the performance of negative lead-acid battery electrodes during formation and partial state of charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2012, 209: 15-19.
- [10] Sawai K, Funato T, Watanabe M, et al. Development of additives in negative active-material to suppress sulfation during high-rate partial-state-of-charge operation of lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(2): 1084-1090.
- [11] Zhao L, Chen B, Wang D. 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.
- [12] Shiomi M, Funato T, Nakamura K, et al. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997, 64(1/2): 147-152.
- [13] Ohmae T, Hayashi T, Inoue N. Development of 36-V valve-regulated lead-acid battery[J]. Journal of Power Sources, 2003, 116(1/2): 105-109.
- [14] 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]. Journal of Power Sources, 2009, 191(1): 134-138.
- [15] Hollenkamp A F, Baldsing W G A, Lau S, et al. VRLA ABC Project N1.2 overcoming negative-plate capacity loss in vrla batteries cycled under partial state-of-charge duty final report[R]. July 2000-June 2002.
- [16] Pavlov D, Nikolov P. Capacitive carbon and electrochemical lead electrode systems at the negative plates of lead-acid batteries and elementary processes on cycling [J]. Journal of Power Sources, 2013, 242: 380-399.
- [17] 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]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 150-158.
- [18] 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 C1.1/2.1A, Progress Report 2. May 2008.
- [19] Pavlov D, Rogachev T, Nikolov P, et al. Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries [J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(1): 58-75.
- [20] Pavlov D, Nikolov P, Rogachev T. Influence of expander components on the processes at the negative plates of lead-acid cells on high-rate partial-state-of-charge cycling. Part II. Effect of carbon additives on the processes of charge and discharge of negative plates[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(14): 4444-4457.
- [21] Kozawa A, Oho H, Sano M, et al. Beneficial effect of carbon-PVA colloid additives for lead-acid batteries [J]. Journal of Power Sources, 1999, 80(1/2): 12-16.
- [22] Boden D P, Loosemore D V, Spence M A, et al. Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(14): 4470-4493.
- [23] Pavlov D, Nikolov P, Rogachev T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(11): 5155-5167.
- [24] Bača P, Micka K, Křivík P, et al. Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(8): 3988-3992.
- [25] Bullock K R. Carbon reactions and effects on valve-regulated lead-acid (VRLA) battery cycle life in high-rate, partial state-of-charge cycling[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(14): 4513-4519.
- [26] Zhang H(张浩), Cao G P(曹高萍), Yang Y S(杨裕生). Application of carbon materials in lead acid batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术), 2010, 34(7): 729-733.
- [27] Zhang H(张浩), Wu X Z(吴贤章), Xiang J Y(相佳媛), et al. Research progress of ultra lead-acid batteries[J]. Chinese battery industry(电池工业), 2012, 17(3): 171-175.

Review of Carbon Materials Energy Storage Mechanism in Lead-Carbon Battery

WANG Le-ying^{1,2}, ZHANG Hao^{2*}, HU Chen³, ZHANG Shu-kai¹, ZHAO Hai-lei¹,
CAO Gao-ping², ZHANG Wen-feng², YANG Yu-sheng^{1,2}, LAI Xiao-kang³

(1. *University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;*

2. *Research Institute of Chemical Defense, Beijing 100191, China;*

3. *China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China)*

Abstract: The traditional lead-acid batteries are mainly used for automobile and various internal combustion engine starting, wireless communication base stations and renewable energy storage; however, their negative plates are easily sulfated under partial-state-of-charge duty, then their charging capacity and cycle life are greatly reduced. Lead-carbon battery is a new type of lead-acid battery, in which a carbon material with high specific surface area and conductivity is added into a negative plate, and has excellent rate discharge performance and higher PSoC cycle life. Lead-carbon battery has a good application prospect in energy storage and hybrid electric vehicle, so these years the study of the mechanism of carbon materials in lead-carbon battery becomes a hot research topic. This paper reviewed the recent progresses in research on the mechanisms of carbon materials in lead-carbon batteries, mainly focused on the construction of conductive network, double-layer capacitance storage, improvement of pore structure, increase of electrochemical reaction dynamics and other aspects, as well as the research work of our group in Pb-C batteries.

Key words: lead carbon batteries; carbon materials; capacitance