

DOI: 10.13208/j.electrochem.150741

Article ID:1006-3471(2015)05-0471-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(5): 471-479

Http://electrochem.xmu.edu.cn

阀控蓄电池活性物质微观结构 对性能影响的研究

姜 磊, 衣守忠*

(深圳市雄韬电源科技股份有限公司, 广东 深圳 518120)

摘要: 通过 SEM、XRD 检测不同工艺条件下的生极板及活极板组分, 并对不同组分的极板进行不同倍率的放电检测及循环检测. 结果表明, 极板的制作工艺和化成过程工艺影响极板化成后 α -PbO₂ 和 β -PbO₂ 含量及结构, 从而影响蓄电池的性能, 是 4BS(四碱式硫酸铅)技术应用过程中的关键控制点. 4BS 技术的应用为蓄电池薄极板化、深循环、长寿命等提供了技术基础.

关键词: 铅酸蓄电池; 工艺; 4BS

中图分类号: TM912; O646

文献标识码: A

阀控蓄电池是目前储能领域应用最广泛、规模最大的产品之一. 经过多年的发展, 免维护和密封蓄电池技术的巨大进步使铅酸蓄电池不仅在交通运输、军事国防等传统领域得到广泛应用, 而且被广泛应用于太阳能光伏发电、风力发电、通信电源、电力变配电系统、铁路、船舶通讯、起动、照明电源、UPS 电源(不间断电源)等领域中. 随着各类基础设施建设中综合性价比高、构建成本低、运维成本低、模块化部署以及可扩展性强等储能需求的变化, 对电池在高功率放电、高一致性、耐高低温性能、长寿命等方面的要求越来越高. 铅酸科研人员不断提高电池比能量、循环寿命、性能一致性、使用安全性和环保性, 并不断完善铅酸蓄电池的生产方式及工艺, 提升制造水平. 国内对于新一代先进技术如铅碳电池^[1-3]、纯铅电池、卷绕式电、双极式^[4]、四碱式硫酸铅(4BS)应用技术^[5-6]、纳米二氧化铅技术^[7-8]等方面也均有较多研究成果. 本文从工艺角度出发, 重点介绍 4BS 技术应用对电池性能的影响.

作为铅酸蓄电池生产工艺技术的一项重大突破, 4BS 应用技术的合理运用有效地改善了电池的早期容量损失(PCL-1)现象^[9], 提升了电池的深循环性能, 基本解决了电池深循环过程中正铅膏软化脱落的现象, 改善了大电流放电性能和大电流

循环性能^[10]. 4BS 的应用过程也是整体铅酸蓄电池制造工艺技术提升的过程, 不仅涉及到生极板内 4BS 与 3BS(三碱式硫酸铅)含量比例, 同时, 4BS 晶体尺寸及分布均一性、生极板内孔率和孔径、大孔与小孔的分布比, 化成过程因素对化成后活性物质内 α -PbO₂ 和 β -PbO₂ 含量比例的影响, 以及化成后活性物质内物质结构的影响等实际运用过程的工艺问题, 也会影响到 4BS 在电池中运用的实际效果^[11-15]. 因此, 不同的过程生产工艺是造成此结果的关键. 不同的生极板制造工艺、不同的充电电流会造成化成后极板内 α -PbO₂ 与 β -PbO₂ 的微观结构和活性物质组分有较大影响, 从而影响化成后电池的容量和功率性能.

1 实验

通过调整和膏过程添加剂的比例、视密度的改变、固化环境的改变等调整生板内 4BS 的组分和尺寸, 并对不同制作工艺生极板进行了充电化成. 化成后分别进行了 0.1C、12C 放电容量、扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)检测, 研究不同生极板结构对电池性能的影响, 并在实际工程运用条件下对 4BS 和 3BS 电池的实际性能进行了对比.

1.1 材料制备

实验正极铅膏加 1.40 g·cm⁻³ 的稀硫酸, 按照

8%(by mass)酸粉比例进行添加,通过加水量的不同调整铅膏视比重,采用自制纳米 4BS 添加剂控制生板内 4BS 晶体的尺寸和含量. 固化干燥使用江苏三环公司全自动固化干燥室,通过调整固化温度、湿度及各阶段时间控制 4BS 的生成尺寸和含量.

工程应用验收实验:通过在和膏过程添加 4BS 添加剂的方法来获得极板中的 4BS,应用已系统优化的适用于 4BS 极板的电池制作工艺,按照工厂现有电池设计,制作 2 V 500 Ah 试验电池,并与普通 3BS 技术制作电池进行容量、功率性能和循环性能的对比,保持 4BS 极板及电池重量与 3BS 极板及电池重量相同,电池组装、充电完成后,进行不同放电倍率容量和循环性能的对比检测.

1.2 材料表征

使用江苏金帆电源 $\mu\text{C-3000S}$ 、3000SH 型全数字电池化成充放电电源进行电池充放电性能检测;使用江苏金帆电源生产的电池化成水浴槽控制化成过程环境温度;分别使用 FEI 公司 Q25 及日立 S-3400 进行扫描电镜检测,电镜测试前对样品采用喷金 30 s,以调高样品导电率;采用岛津 XRD-6100 进行 XRD 分析,图谱衍射角范围 $5^\circ \sim 80^\circ$,4BS 对比卡片取 23-0333 $\text{Pb}_3\text{O}_4\text{SO}_4$,3BS 对比卡片取 88-0551 $(\text{PbO})_3(\text{Pb}(\text{SO}_4))(\text{H}_2\text{O})$, PbSO_4 对比卡片取 89-3750 $\text{Pb}(\text{SO}_4)$, PbO 对比卡片取 85-1739

PbO , $\alpha\text{-PbO}_2$ 对比卡片取 72-2440 PbO_2 , $\beta\text{-PbO}_2$ 卡片取 89-2805 PbO_2 . 化成过程及实验电池使用负极板为普通循环用负极配方.

2 结果与讨论

2.1 生极板性质对电池性能的影响

1)化成前正极板的性质

实验选择表 1 所示的 3 种生正极板,采用相同的化成工艺进行化成,并对化成后的极板进行相关测试. 图 1 是 3 种样品正极板化成前的 SEM 照片,可直接观测各样品内部晶体的均一性和晶体尺寸.

图 2 是样品 1、2、3 正极板化成前的 XRD 图谱. 本研究对以上 3 种不同的极板采用相同的充电工艺,在相同的环境中进行充电活化,研究不同生板活性物质结构组分对化成后活性物质的影响及电池性能的差异. 分别选取以 4BS 为主要成分而 4BS 晶体尺寸不同的生极板作为研究对象,来验证不同的 4BS 生极板对化成后电池性能的影响.

2)4BS 正极板化成后的形貌

图 3 为试验样品化成后的 SEM 照片. 由图可见,在一定晶体尺寸范围内,由于化成后物质摩尔体积不同, PbO_2 间依然保持原有形态结构,4BS 结构极板随着 4BS 尺寸减小化成后晶体间孔隙率增加,骨架结构也有更加清晰的趋势;样品 2 较样品

表 1 三种极板状态

Tab. 1 Crystal sizes and compositions of the three as-prepared samples

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Crystal size of 4BS/ μm	50~80	20~30	10~20
4BS:3BS: PbSO_4 /%	76.76:19.11:2.52	74.33:22.49:0.21	72.52:24.11:0.35

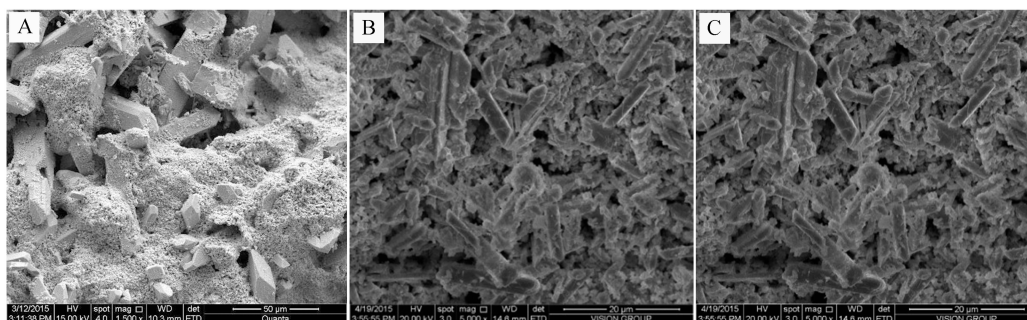


图 1 样品化成前的 SEM 照片 A. 样品 1;B. 样品 2;C. 样品 3

Fig. 1 SEM images of the three as-prepared samples A. Sample 1; B. Sample 2; C. Sample 3

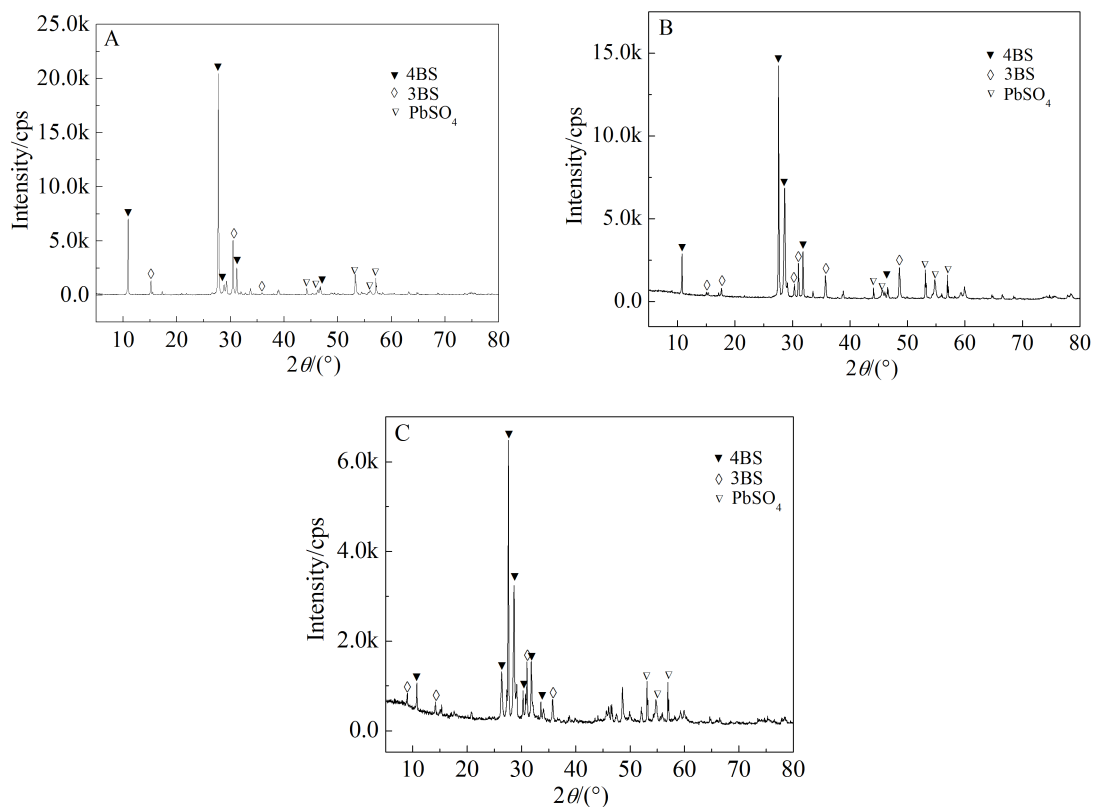


图 2 样品化成前的 XRD 图谱 A. 样品 1;B. 样品 2;C. 样品 3

Fig. 2 XRD patterns of the three as-prepared samples A. Sample 1; B. Sample 2; C. Sample 3

1 在骨架结构间有更多的较大孔隙,骨架结构也更加清晰;对比样品 3 和样品 2 则可以看出,由于 4BS 充电转化后体积缩小,骨架结构不够完整,也较样品 1 有更多的大孔隙和比表面积。

3)4BS 正极板化成后的结构组分

对以上不同生极板活性物质结构,采用相同化成工艺充电后的极板取样检测,对比化成后其结构组分的差异.XRD 检测图谱如图 4 所示,表 2 是以上 3 个样品的 XRD 检测结果汇总.可以看

出,在相同充电条件下,生极板中活性物质晶体颗粒大小不同,不仅影响化成后活性物质微观结构,而且对活性物质组分也有明显影响,4BS 为主份极板中随 4BS 尺寸降低, α - PbO_2 含量有逐渐降低的趋势, PbSO_4 含量也有降低的趋势.可以推断,随 4BS 尺寸降低,活性物质比表面积越大,越容易充电转化为 PbO_2 ,所以 PbSO_4 含量也逐渐降低。

4)4BS 极板化成后对电池容量的影响

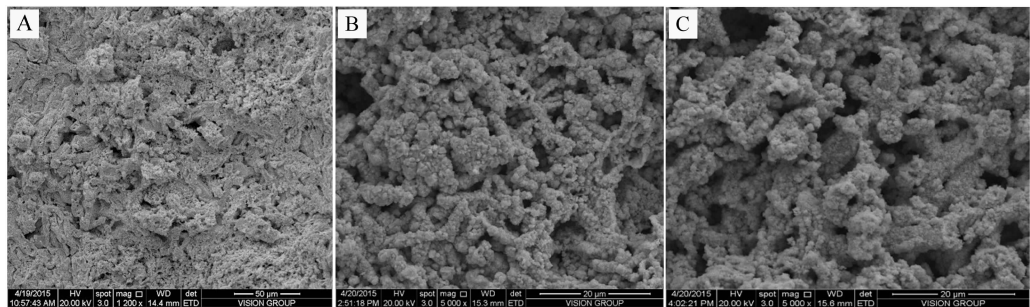


图 3 样品化成后的 SEM 照片 A. 样品 1;B. 样品 2;C. 样品 3

Fig. 3 The SEM images of the three processed samples A. Sample 1; B. Sample 2; C. Sample 3

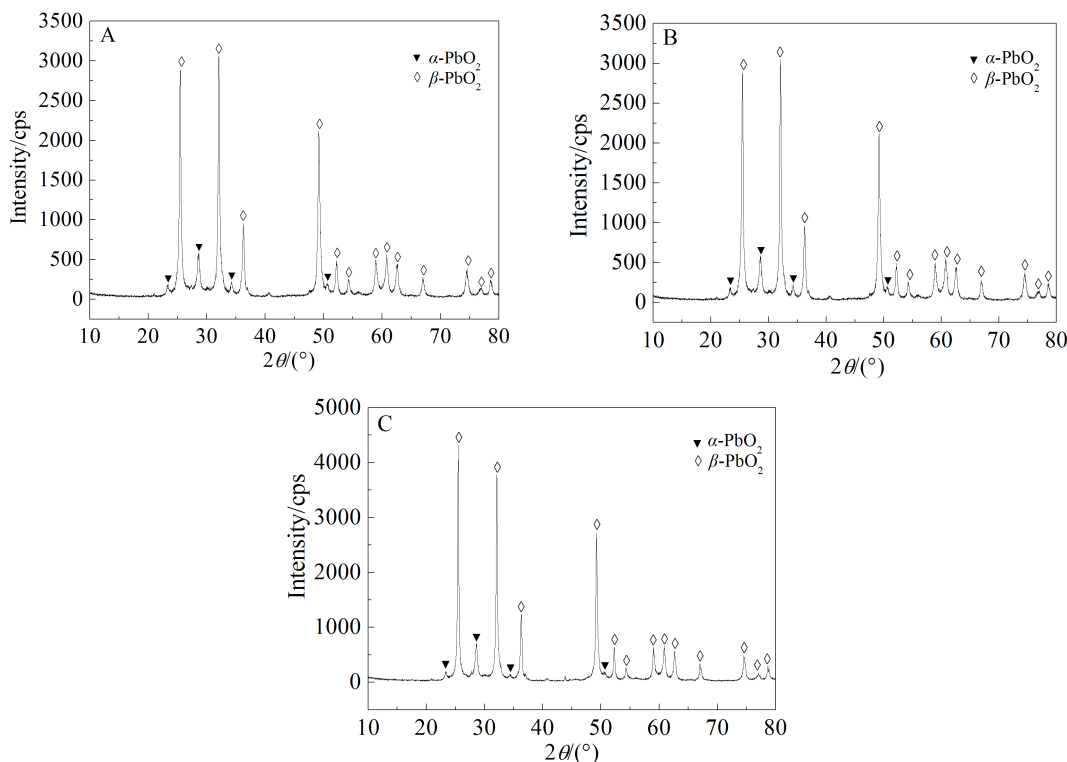


图 4 样品化成后的 XRD 图谱 A. 样品 1; B. 样品 2; C. 样品 3

Fig. 4 XRD pattern of the three processed samples A. Sample 1; B. Sample 2; C. Sample 3

表 2 XRD 检测结果汇总

Tab. 2 Summary of the XRD results from the three processed samples

	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Structure	High crystallinity/Low porosity	High crystallinity/High porosity	Low crystallinity/High porosity
α -PbO ₂ : β -PbO ₂ :PbSO ₄ /%	21.13 : 64.86 : 14.01	16.23 : 80.52 : 3.25	15.87 : 81.14 : 2.99

将以上 3 种条件试验正极板, 分别用两片负极板包裹, 组成正极限容的试验模拟电池, 来检测其对电池容量性能的影响, 结果如图 5 所示. 由图 5 可见, 在 0.1C 放电条件下, 放电电流较小, 样品 1、样品 2、样品 3 放电时间均有增长趋势, 但差异不明显; 在 12C 放电条件下, 由于放电电流较大, 样品 1 比表面积及孔隙中大孔数量较样品 2、样品 3 少, 造成放电过程浓差极化和电化学极化增加, 样品 1 较样品 2、样品 3 放电时间明显较短, 样品 2、3 差异不明显. 因而可以判断, 不同 4BS 晶体尺寸会影响化成后二氧化铅的结构及组分, 对电池大电流放电性能有明显影响, 在一定范围内放电性能随晶体尺寸降低而提升.

2.2 充电工艺对 4BS 技术应用的影响

1) 充电电流对 4BS 正极板化成后微观形貌的影响

采用槽化成, 在控制其他工艺条件相同的情况下, 取同批次正、负极板, 控制过程总充电量, 分别采用 0.1C、0.2C、0.3C 的最大充电电流进行化成充电. 图 6 为采用不同充电电流时正极板化成后不同观测倍率下的 SEM 照片, 其中 A~C 是低倍率下观察结果, D~F 是高倍率下观察结果. 可以看出, 在总充电量相同的情况下, 随着充电电流的增大, 化成后活性物质颗粒有越来越细小的趋势, 在 0.3C 充电电流的条件下, 有一块未转化完全的 PbSO₄ 晶体. 即 α -PbO₂ 颗粒较大, β -PbO₂ 晶体尺寸较小, 晶体间距较小, 充电电流密度会在一定范围内通过影响活性物质内 α -PbO₂/ β -PbO₂ 的比例, 从

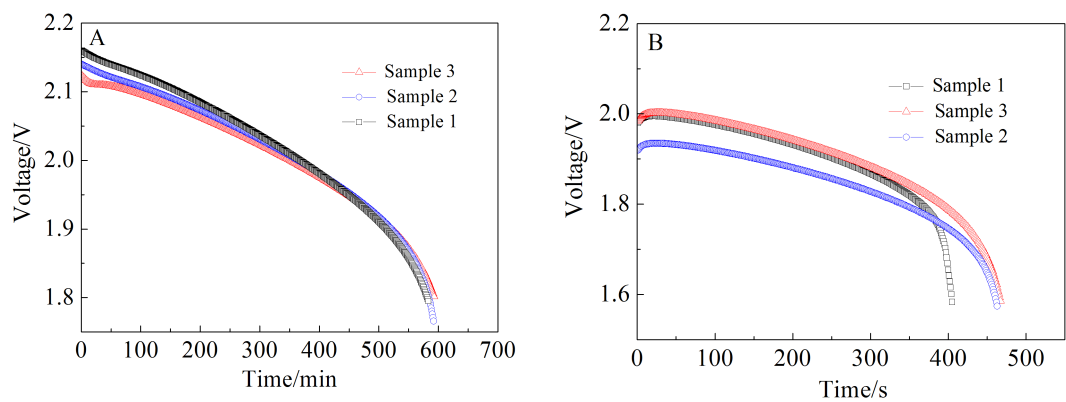


图 5 化成后 0.1C(A)、12C(B)放电容量对比结果
Fig. 5 The comparison in the capacity for the processed samples at discharging currents of 0.1C (A) and 12C (B)

而影响活性物质的形貌特征. 随着充电电流密度的增大, β - PbO_2 的含量越来越多, 二氧化铅晶体越来越细, 表明电流密度的增加对活性物质转化也有一定影响.

2) 充电电流对 4BS 正极板化成后组分的影响

对采用不同电流密度充电的极板取样检测活性物质的结构和组分, XRD 检测结果如图 7 所示, 数据汇总如表 3. 可以看出, 在一定电流密度范围内, 随着充电电流密度的增大, α - PbO_2 的含量有降低的趋势; 当充电电流密度大于一定值时, 在总充

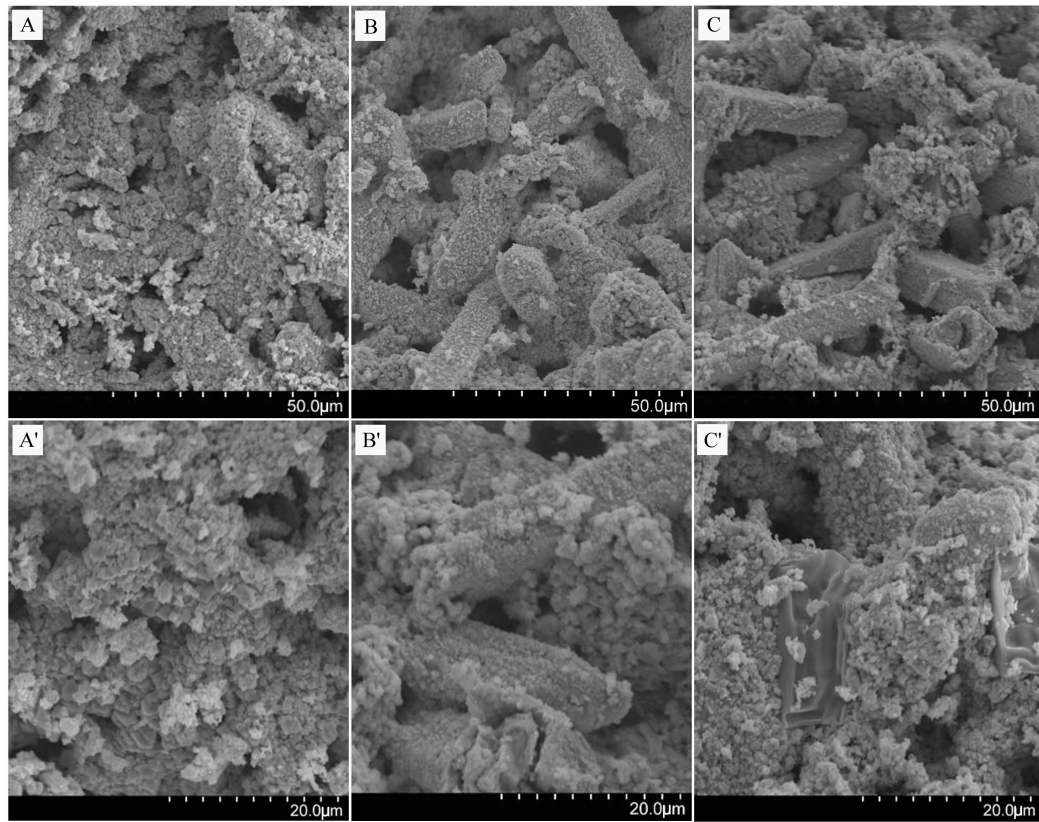


图 6 不同充电电流正极板化成后的不同观测倍率下 SEM 照片
A-A': 0.1C; B-B': 0.2C; C-C': 0.3C
Fig. 6 SEM images of the processed samples with different charging currents
A-A': 0.1C; B-B': 0.2C; C-C': 0.3C

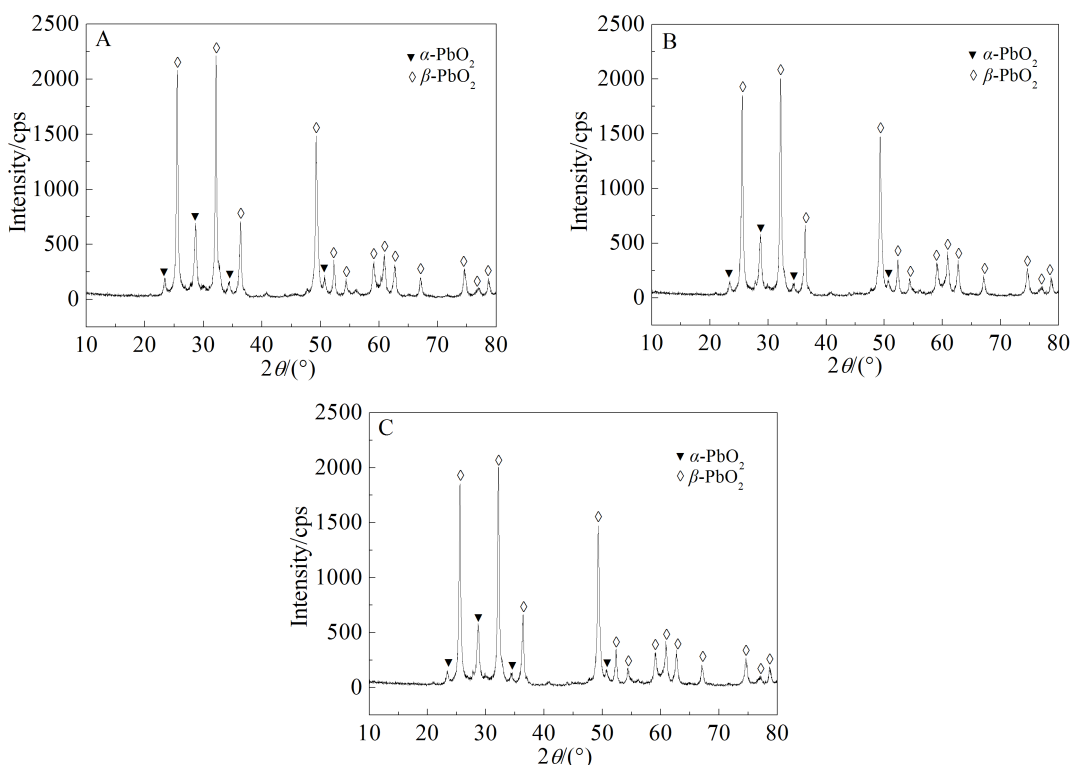


图 7 0.1C、0.2C、0.3C 电流方案化成后的 XRD 图谱

A. 0.1C; B. 0.2C; C. 0.3C

Fig. 7 XRD patterns of the processed samples at charging currents of 0.1C, 0.2C and 0.3C

A. 0.1C; B. 0.2C; C. 0.3C

表 3 XRD 测试结果汇总

Tab. 3 Summary of XRD results obtained from the processed samples

	α -PbO ₂ /%	β -PbO ₂ /%	PbSO ₄ /%
0.1C	20.34	77.92	1.74
0.2C	16.73	82.35	0.92
0.3C	9.38	78.82	11.8

电量相同的情况下, PbSO₄ 含量有上升的趋势; 在较大电流密度条件下, 充电前期 PbSO₄ 会有较高的转化效率, 而产生浓差极化, 造成活性物质附近 pH 值降低, 在较弱碱性条件下易生成晶体相对较大的 α -PbO₂; 在较大化成电流情况下, 化成过程容易产生极化, 化成效率较低, 在化成完成后 PbSO₄ 含量较高。

2.3 应用优化 4BS 技术电池与 3BS 电池的性能对比

1) 应用优化 4BS 技术电池与 3BS 电池的初始

容量对比

各取 1 只批量工程应用条件下制备的 3BS 电池和 4BS 电池, 分别检测 0.1C 放电容量和 1C 放电容量(图 8)。由图 8 可知, 由于在小电流放电条件下影响放电性能的因素主要为活性物质的量, 与微观结构关系不大, 进行系统工艺优化后的 4BS 技术电池初始 0.1C 放电容量性能较 3BS 电池稍好, 但相差不大; 在大电流放电条件下, 活性物质微观结构和组分对电池放电容量影响则较大, 应用 4BS 技术的活性物质, 比表面积和大孔隙率均较 3BS 电池大, 因而 1C 放电容量性能较 3BS 电池提升 10% 以上。

2) 应用优化 4BS 技术电池与 3BS 电池循环性能对比

各取 1 只 3BS 与 4BS 2V 500Ah 电池, 按照 QC/T742-2006 电动汽车用铅酸蓄电池标准内 6.13 检测方法, 进行 80% 放电深度 (Depth of Discharge, DOD) 循环测试, 检测结果图 9A 所示。另各取 1 只 4BS 与 3BS 2 V500 Ah 电池进行 100% DOD 循环

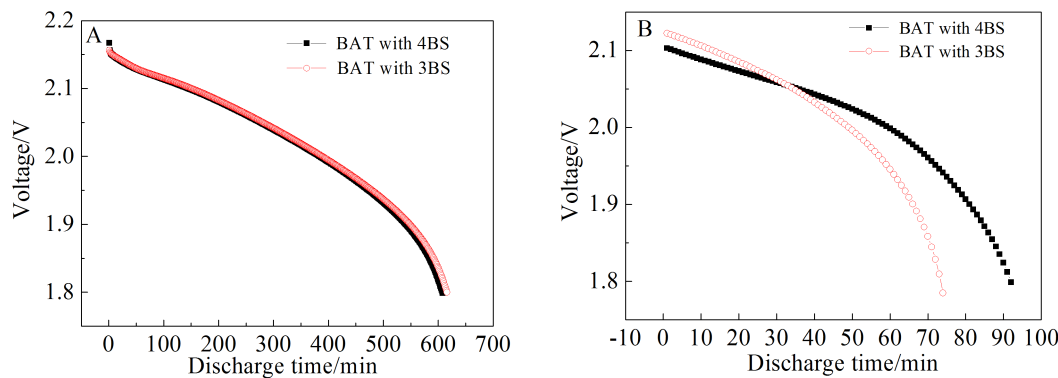


图 8 4BS 电池与 3BS 电池 0.1C(A)、1C(B)放电容量对比图
Fig. 8 The comparison of capacities between 4BS battery and 3BS battery at discharging currents of 0.1C (A) and 1C (B)

性能对比检测,检测方法采用 50 A 电流放电至 1.8 V/ 只终止,记录每次放电时间,采用恒压 2.27 V/ 只,限流 50 A 进行补充电 24 h,对比检测结果如图 9B 所示.

其中,80%DOD 循环实验中 3BS 电池循环后期由于铅膏脱落而失效,4BS 电池由于循环后期板栅腐蚀而失效.由 80%DOD 循环检测结果可以看出,应用 4BS 技术电池 80%DOD 循环寿命远远优于普通 3BS 电池.可以认为,正确运用 4BS 技术后,较 3BS 技术电池深循环性能提升约 100%.由 100%DOD 循环检测结果可以看出,在电池循环过程中,3BS 电池放电时间呈逐渐缩短趋势,而 4BS 技术电池放电时间则基本保持不变,电池循环 200 次后,4BS 主份电池容量仍保持在初始容量的 95%以上.

3) 电池初始均一性能对比

在生产线上各取 1 条 2 V 500 Ah 3BS 电池与

4BS 电池化成回路,电池化成充电完成后,进行在线 0.1C 放电容量检测,结果如图 10 所示.从图 10 可以看出,运用 4BS 技术,在 4BS 电池 50 A 放电 10 h 后,电池终止电压均在 1.84 V ~ 1.86 V 范围内,而 3BS 电池终止电压均在 1.75 V ~ 1.85 V 范围内,这说明 4BS 电池均一性明显优于普通 3BS 电池.

4) 高功率性能

取 4 只应用 4BS 技术试产 2 V 500 Ah 电池,与普通 3BS 电池对比,检测 5 min 率放电性能的结果如图 11 所示.由图可见,试生产 4BS 电池 12C 放电性能明显优于普通 3BS 电池,提升约 10%以上,这表明应用 4BS 技术的产品功率性能显著提高.

3 结 论

由以上实验数据及讨论结果可以看出,4BS 技术应用过程中,生极板的活性物质状态和电池化

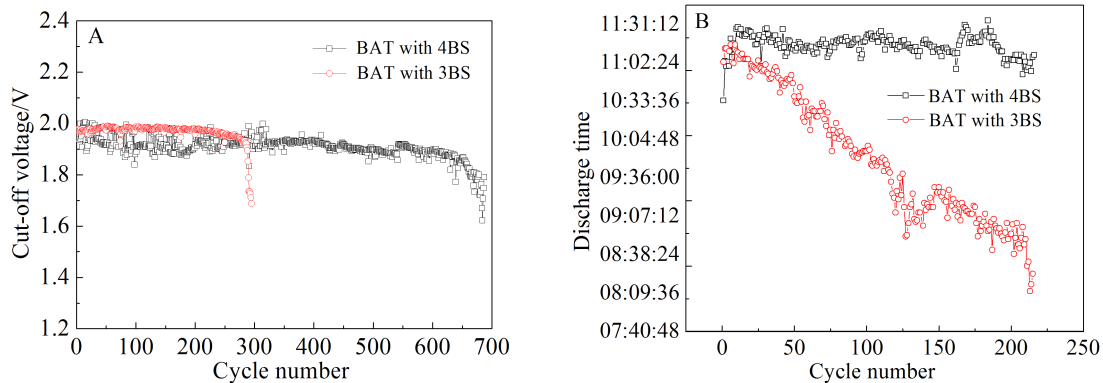


图 9 试验电池 80%DOD(A)、电池 100%DOD(B)循环检测结果对比
Fig. 9 The comparison of 80% DOD cycle life (A) and 100% DOD cycle life (B) between 4BS and 3BS batteries

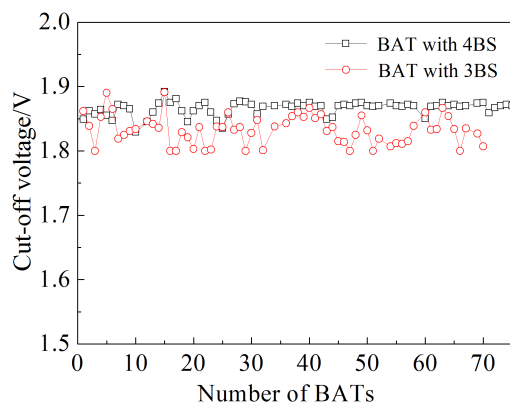


图 10 4BS 电池与 3BS 电池在线容量检测结果对比

Fig. 10 The comparison of online capacities between 4BS and 3BS batteries

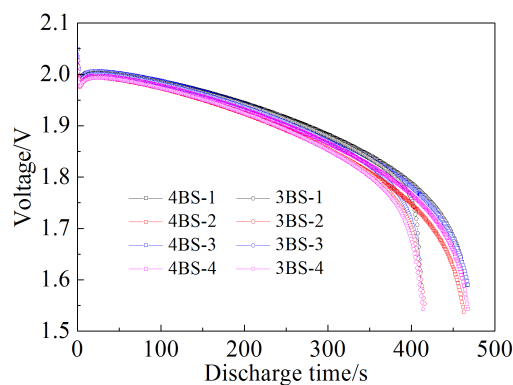


图 11 4BS 电池与 3BS 电池 12C 放电容量检测结果对比

Fig. 11 The comparison of capacities between 4BS and 3BS batteries at discharging current of 12C

成工艺均对最终电池性能有重要影响。4BS 技术的正确应用能有效提升电池的深循环性能、长寿命性能和一致性，在电池初始 0.1C 放电容量基本不变情况下，12C 放电容量提升 10% 以上。4BS 工艺技术的提升，为实现电池的薄极板、长寿命设计等需求提供了理论基础，为铅酸电池的超高功率、模块化应用提供了可能性。

参考文献(References):

- [1] Jaiswal A, Chalasani S C. The role of carbon in the negative plate of the lead-acid battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2015, 1: 15-21.
- [2] Dai Z X(戴忠旭), Wang D H(汪的华), Ke H H(柯豪昊), et al. Studies of the preparation of electrodes from lead carbonate for lead-acid battery[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2001, 6(1): 95-101.
- [3] Kirchev A, Dumenil S, Alias M, et al. Carbon honeycomb grids for advanced lead-acid batteries. Part II: Operation of the negative plates[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279: 809-824.
- [4] Foudia M, Matrakova M, Zerroual L. Effect of a mineral additive on the electrical performances of the positive plate of lead acid battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 279: 146-150.
- [5] Lang X S, Wang D L. The use of nanometer tetrabasic lead sulfate as positive active material additive for valve regulated lead-acid battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 9-13.
- [6] Moncada A. Recent improvements in PbO₂ nanowire electrodes for lead-acid battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 181-188.
- [7] Mistretta M A. High-performance of PbO₂ nanowire electrodes for lead-acid battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 256: 72-79.
- [8] Chang Y, Mao X X, Zhao Y F, et al. Lead-acid battery use in the development of renewable energy systems in China [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191(1): 176-183.
- [9] Tong Y B(童一波), Qiu X M(裘向明). Studies on the failure modes of stationary VRLA batteries[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 1997, 3(3): 302-307.
- [10] Kamenev Y. Optimization of electrode paste composition and structure for improving energy and life characteristics of active materials for lead batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 159: 1440-1449.
- [11] Zou X P(邹献平), Kang Z X(康宗轩), Huang Y L(黄毓岚). Reaction mechanism study of Pb electrodes in sulfuric acid and sodium sulfate solution by EQCM[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2015, 21(4): 362-367.
- [12] Hu X G(胡信国), Tong Y B(童一波), Mao X X(毛贤仙). The new development of valve regulated lead/acid battery[J]. *Chinese LABAT Man(蓄电池)*, 2001, 3: 10-22.
- [13] Bashtavelova E, Winsel A. Paste structure and its influence on the agglomeration of spheres parameters of the PbO₂ electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 1995, 53(1): 175-183.
- [14] Dai D B(戴德彬), Li Z Q(李中奇). Preparation and application of cathode additive 4BS in electric vehicle battery[J]. *Electric Bicycle(电动自行车)*, 2009, 4(1): 30-31.
- [15] Banerjee A, Shukla A K. Performance comparison for 12 V lead-carbon hybrid ultracapacitors with substrate-integrated and conventional pasted positive plates[J]. *Ionics*, 2015, 21(1): 201-212.

Effects of Microstructures of Active Material on Performance of VRLA Battery

JIANG Lei, YI Shou-zhong*

(Shenzhen Center Power Tech. Co., LTD, Shenzhen 518120, Guangdong, China)

Abstract: The structure, morphology and content of the as-prepared and the processed samples were characterized by the means of SEM and XRD. The discharge capacities and cycle life performances of the as-prepared and the processed samples were tested by electrochemical measurements with different rates. The results indicated that the 4BS technology which can affect the plate design, deep cycle capability and cycle life is a basic technology for the VRLA batteries. It was also confirmed that the contents and structures of α -PbO₂ and β -PbO₂ formed with different processing conditions can affect the performance of the VRLA batteries, suggesting that the production and formation of plates are the key control points of 4BS technology.

Key words: lead-acid battery; process; 4BS