

椭圆形管式密封铅酸蓄电池 正极表面的电流分布

顾仁敖* 姚建林 邓正发 孙如

(苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

吴立人 蒋宗驷 苗碗根

(中国轻工总会化学电源研究所, 苏州 215006)

摘要 本文首次运用化学分析方法研究了椭圆形管式密封铅酸蓄电池在不同电流和深度下放电后正极板表面的电流分布情况. 结果表明: 电极表面的电流密度呈不均匀分布, 存在极耳效应和边缘效应, 并且两种效应在放电电流为 100 A 和放电深度为 100 % 时更加明显.

关键词 铅酸蓄电池, 电流分布, 电极表面

化学电源里, 活性物质利用率的高低直接关系到电池的使用寿命, 它是近百年来电源工程技术人员密切关注的关键技术问题. 活性物质的利用率与电极表面电流密度分布是否均匀息息相关. 人们很早就已观察到电极表面电流分布是不均匀的, 造成电极活性物质不能充分利用, 产生的副反应导致电流效率降低, 电极材料的不均匀损耗和局部腐蚀, 缩短了电极的工作寿命. 而系统地, 全面地研究这个问题只是近几十年的事, 现在许多电化学家如 Newman 等已对此问题作了理论上的研究和探讨^[1~7].

椭圆形管式密封铅酸蓄电池的研制是国家计委“八五”攻关项目, 它是苏州电源研究所最新研制的一种输出功率大, 能量密度高, 有着广泛应用前景的高比能量电池, 其负极活性物质是海绵状铅, 正极板由 11 根管式电极组成, 其结构如图 1 所示, 活性物质为二氧化铅. 对管式铅酸蓄电池的电流分布的实验研究目前还未见报道, 研究该类蓄电池电极表面的电流分布对进一步改进电池设计, 优化电池结构, 延长电池

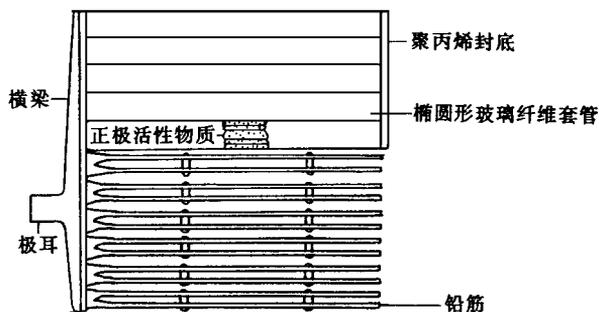


图 1 椭圆形管式密封铅酸蓄电池正极结构图

Fig. 1 The anode structure of sealed oval tubular lead acid battery

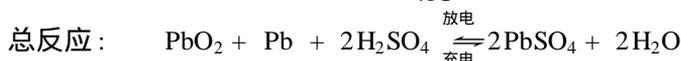
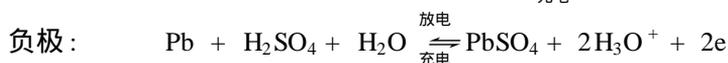
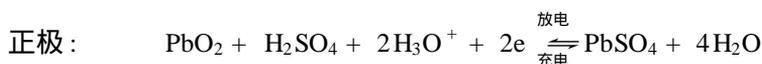
使用寿命具有重要意义。

1 实验方法

将化成后单片容量为 30 安时的一块正极板和两块负极板组成一实验单体电池,在小电流下将实验单体电池充放电数次,以使电极活性物质充分活化,待电池充足电后放电,不断调整电路中的电阻,使电流自始至终保持恒定。放电完成后取出正极板洗净烘干,将每根电极分段切割后剥去玻璃纤维,将活性物质研细过 120 目筛,得分析用样品。接着在日本理学电机株式会社生产的 Dmax/c 型全自动 X 射线衍射仪上进行样品物相分析,光源输出功率为 3 kW。用氧化还原返滴定法测定样品中的二氧化铅含量^[8]。化学分析所用试剂均为分析纯。

2 结果与讨论

铅酸蓄电池是一种典型的可反复充电、放电的二次电池。在放电过程中正极的活性物质二氧化铅转化为硫酸铅,负极的铅也转变为硫酸铅,在充电时正极和负极的硫酸铅又分别转化为活性物质二氧化铅和铅,充放电时正负极的电极反应如下:



电池充电时,正极板上活性物质二氧化铅转化为硫酸铅的程度与放电深度成正比。在正极板的某一特定区域内,当通过一定的电量,将对应着产生一定量的硫酸铅,即某一区域的硫酸铅含量应与该区域电流密度对时间的积分成正比,极板上活性物质中硫酸铅的摩尔百分含量的区域性分布情况可定量地反映出在放电期间内,电极板上电流密度分布对时间的积分效应。

由样品粉末 X 射线衍射图(图 2)对照标准谱图可知,正极板经过放电后,极板中的主要物质是硫酸铅和二氧化铅,因此,通过测定样品中的二氧化铅的百分含量,可以换算出硫酸铅的摩尔百分含量。以极板各区域硫酸铅含量对电极位置作图得图 3, 4, 5 三图。

从图 3 的(a), (b), (c)可以发现当放电电流一定,放电深度较高即为 100%时,在靠近电极底部 PbSO₄ 的含量普遍比较高,而随着放电深度的逐渐减少,整个电极 PbSO₄ 的含量变化趋于平稳,到放电深度为 20%时,每根电极各处 PbSO₄ 的含量不再出现较大波动。又从上述图形看,各电极间 PbSO₄ 的含量存在差别,在同一放电深度下第 1, 3, 4, 9, 10, 11 根电极处较其它地方高。

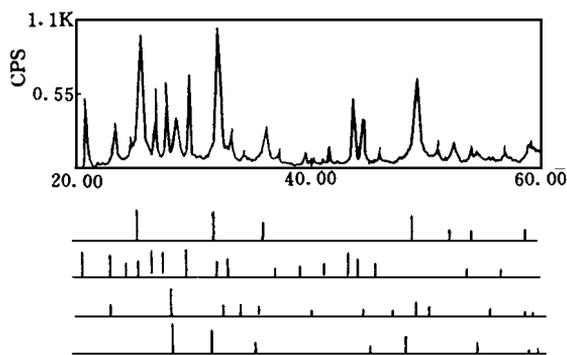


图 2 样品粉末的 X 射线衍射图

Fig 2 X-ray diffraction of the sample powder

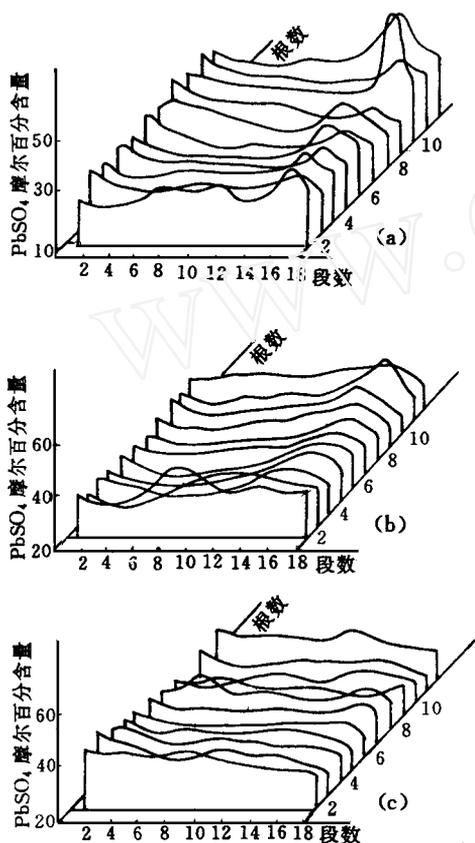


图 3 放电电流为 100 A 时正极 PbSO_4 的摩尔百分含量 (X_{PbSO_4}) 分布曲线
放电深度: (a). 100% (b). 50% (c). 20%

Fig 3. PbSO_4 content distribution curves of the anode when the discharge is 100 A

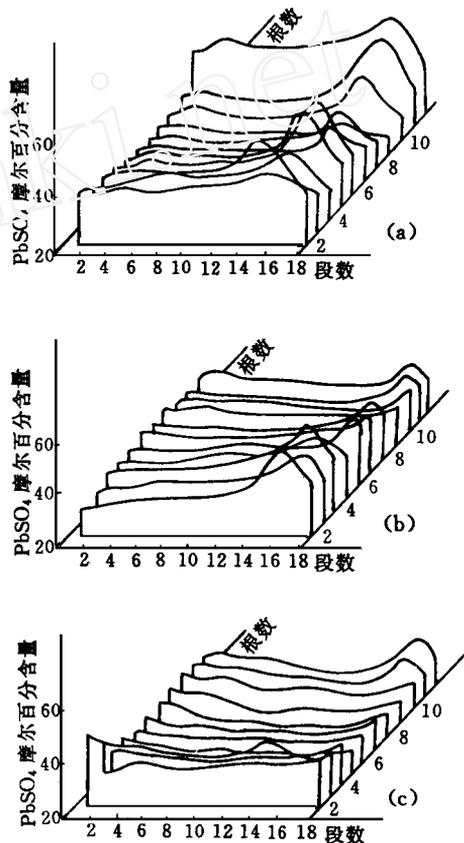


图 4 放电电流为 50 A 时正极 PbSO_4 的摩尔百分含量 (X_{PbSO_4}) 分布曲线
放电深度: (a). 100% (b). 50% (c). 20%

Fig 4. PbSO_4 content distribution curves of the air electrode when the discharge is 50 A

当放电电流降为 50 A 时(图 4), PbSO_4 的含量的变化规律类似于上述现象. 放电电流降为 20 A 时(图 5), 此时电极各处 PbSO_4 摩尔百分含量的变化不如放电电流为 100 A 及 50 A 时明显, 但存在相同之处, 即在高放电深度下靠近电极底部处 PbSO_4 含量较高, 而且到放电深度为 50% 和 20% 时这种现象就变得不明显.

以上三图表明, 对整块极板, 各管硫酸铅的含量变化有某些相似之处, 在同一管中的电流密度分布则是不均匀的, 在距每管两端约二、三厘米处, 二氧化铅转化为硫酸铅的程度较高, 显示放电期间内, 这些部位的电流密度积分最大, 极板容易腐蚀, 活性物质容易脱落. 此实验结果与该种电池的实用结果是一致的. 因此生产该种电池时, 对该部位的铅芯要特别加粗, 电池寿命才能延长.

虽然距每根管的底端约二、三厘米处电流密度最大,但在不同的椭圆形管中,其电流密度的最大值不同,第1,3,4,9,10,11根管的硫酸铅含量较其他的高,特别这几根上下两端的边缘部位硫酸铅含量更高.因第1,10,11根管正处于正极板的边缘,充分说明了存在“边缘效应(edge effect)”,而3,4管正好处在极耳位置,根据文献[1]评论,此处电流密度较大,对应的硫酸铅含量也较高.即“极耳效应(terminal effect)”,本研究结果正好与此一致.而第9根管硫酸铅的含量高是由于电池的内部结构造成,电池内负极板的极耳和正极板的极耳是交错的,负极极耳恰对着正极板的第9根管左右,在放电过程中负极板“极耳效应”叠加到正极板的第9根电极管处,造成此区域的硫酸铅含量较高.因此,无论正极还是负极的极耳效应都对电极表面的电流分布产生很大影响.

如从放电电流的影响看,在不同电流强度下,边缘效应和极耳效应的体现程度不同,在100 A的大电流放电时二氧化铅转化为硫酸铅的程度较高,它的两个效应较20 A的小电流放电时更加明显.同样放电深度对两种效应也有影响,即如以上各图所示,放电较完全,亦即放电深度为100%时的边缘效应和极耳效应较放电深度为50%及20%时的明显.有关该蓄电池充放电中期和末期的电流分布研究正在进行中.

尽管电极表面的电流分布情况相当复杂,但通过理论计算,结合实验方法研究电极表面的电流分布,对电池的最佳设计,提高产品的质量,无疑起着相当重要的作用.根据上述研究结果,说明在边缘效应和极耳效应作用部位的铅芯应加粗,以防止活性物质脱落.总之电极表面电流分布的研究为改进电池设计,充分发挥电池的作用提供了理论依据,具有重要的现实意义.

作者对丁华和顾银娜所做的工作表示感谢.

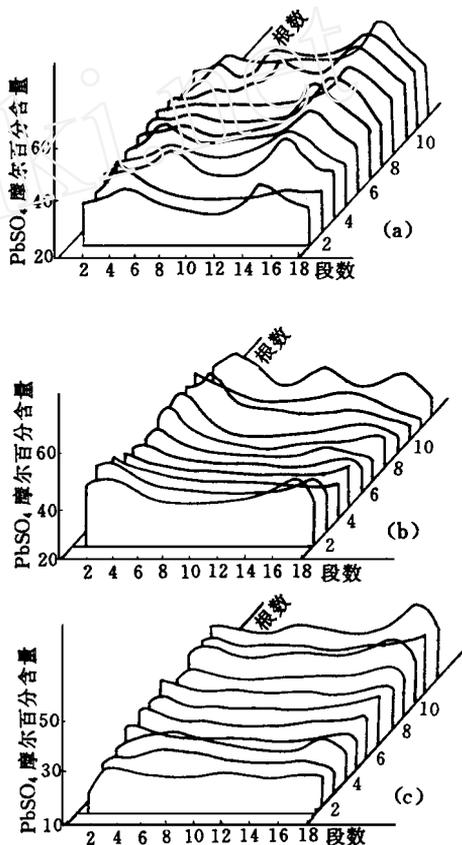


图5 放电电流为20 A时正极 PbSO_4 的摩尔百分含量 (X_{PbSO_4}) 分布曲线

放电深度:(a). 100% (b). 50% (c). 20%

Fig 5. PbSO_4 content distribution curves of the anode when the discharge is 20 A

The Current Distribution on the anode Surface of the Sealed Oval Tubular Lead-acid Battery

Gu Renao* Yao Jianlin Deng Zhengfa Sun Ru

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Suzhou University, Suzhou 215006)

Wu Liren Jiang Zhongsi Miao Wangen

(Institute of Electrochemical Power Sources of Light Industry Union, Suzhou 215006)

Abstract The current distribution on anode surface of sealed lead-acid battery under different discharge current and degree was studied by chemical analytical method for the first time. We can conclude that the current distribution is not even. The current density on the edge of the electrode surface and the electrode terminal are bigger than other areas, that is, there are edge effect and terminal effect, and these effect are more obvious when the discharge current is 100 A and degree is 100%.

Key words Lead-acid battery, Current density, Electrode surface

References

- 1 Ibl N. *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York: Plenum press, 1983, 6:4
- 2 Newman J. *Electrochemical Systems*. Englewood New Jersey: Prentice-Hall, Inc. press, 1973:297
- 3 Newman J. Engineering design of electrochemical systems. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1968, 60 (4):12~27
- 4 Wagner C. The scope of electrochemical engineering. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 1962, 2: 1~14
- 5 Newman J, Tobias C W. Theoretical analysis of current distribution in porous electrodes. *J. Electrochemical Society*, 1962, 109:1 183~1 191
- 6 Johnson A M, Newman J. Desalting by Means of porous carbon electrodes. *J. Electrochemical Society*, 1971, 118:510~517
- 7 吴立人. 第十五届全国化学与物理电源会议论文选集. 北京:中国电子学会化学与物理电源学会出版, 1981:165
- 8 刘广林编著. 铅酸蓄电池技术手册. 北京:宇航出版社, 1992:185~187