

# 铅酸蓄电池镀铅泡沫碳化硅正极 集流体的性能

邹智敏 刘旭东 曹小明 张劲松

(中国科学院金属研究所)

**摘要** 研究了镀铅泡沫碳化硅集流体的结构对铅酸蓄电池极板的设计参数、正极活性物质利用率的影响。镀铅泡沫碳化硅集流体明显降低了集流体的表观密度和阳极板的  $\gamma$  参数,显著提高了活性物质的利用率,延长了电池的循环寿命。集流体的“三明治”结构改善了极板内的电流分布,降低了电压降,明显提高了铅酸蓄电池活性物质的利用率和大电流放电的能力。

**关键词** 复合材料, 泡沫碳化硅, “三明治”结构集流体, 正极活性物质利用率, 循环寿命

**分类号** TB333

**文章编号** 1005-3093(2004)06-0635-06

## Performance of Pb-plated SiC positive current collector in lead-acid battery

ZOU Zhimin LIU Xudong CAO Xiaoming ZHANG Jinsong\*

(*Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016*)

Manuscript received March 8, 2004; in revised form April 8, 2004.

\* To whom correspondence should be addressed. Tel:(024)23906640,

E-mail:jshzhang@imr.ac.cn

**ABSTRACT** The influence of structure design of Pb-plated reticulated SiC current collector on the plate design parameters and utilization efficiency of PAM of lead-acid batteries was studied. The apparent density of reticulated positive current collectors and parameter  $\gamma$  of the plate were decreased, and the utilization efficiency of PAM and the cycle life of the batteries were improved. Using the sandwich current collector, which has a dense SiC interlayer between the two reticulated SiC, the current distribution and voltage loss in positive grid were improved, which resulted in the significant enhancement of the utilization efficiency of PAM and the ability of discharging with large current.

**KEY WORDS** composite, reticulated SiC, collector of sandwich structure, utilization efficiency of PAM, cycle life

集流体是铅酸蓄电池的重要组成部分,其结构设计对活性物质的利用率和电池的使用寿命都具有至关重要的影响<sup>[1]</sup>。由于电池槽、集流体、集流柱和隔板等非活性部件增大了铅酸蓄电池的重量,以及活性物质的利用率较低等原因,铅酸蓄电池的比能量与理论值(仅考虑反应物,为170 Wh/kg)相比明显偏低,一般只有30~50 Wh/kg。要提高铅酸蓄电池的比能量,有效的方法就

2004年3月8日收到初稿;2004年4月8日收到修改稿。

本文联系人:张劲松,研究员,沈阳市110016,中国科学院金属研究所

是减小电池的重量,增大活性物质与集流体的接触面积,加强集流体的导流能力,改善电流在极板内的分布,从而提高电极活性物质的利用率.近年来,从集流体材料的选择到结构设计,国内外做了大量的工作<sup>[2~6]</sup>,其基本出发点就是利用轻质和高比表面积的材料制作集流体. E.Gyenge等<sup>[4]</sup>采用浇铸的泡沫铅(比表面积为 $14\text{ cm}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ )作为集流体,使活性物质的利用率比常规平板板栅提高了50%.他们还尝试采用镀铅的泡沫碳作为铅酸蓄电池的集流体<sup>[5,6]</sup>,利用其三维连通的网状结构和高的比表面积( $>10\text{ cm}^2\cdot\text{cm}^{-3}$ ),增大集流体与活性物质的接触面积,使电池的活性物质利用率明显提高.另外,泡沫碳的材质较轻,使电池的 $\gamma$ 参数(活性物质的质量与集流体表面积之比)大大降低,因而有效地提高了电池的比能量和能量密度.但是泡沫碳的机械强度较差,其本身的耐硫酸腐蚀的能力也比较差,限制了它的应用.

使用镀铅的泡沫SiC作为铅酸蓄电池正极集流体有一定可行性<sup>[7]</sup>.计算机模拟计算表明,泡沫碳化硅三维网络集流体使极板内的电流分布均匀,电流密度降低<sup>[8]</sup>.本文研究镀铅泡沫SiC集流体的结构对铅酸蓄电池的比容量、活性物质利用率和循环寿命等性能的影响.

### 1 实验方法

实验用电池的集流体设计尺寸为 $70\text{ mm}\times 41\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ ,利用化学反应烧结法制备了以下3种结构的泡沫碳化硅集流体基体,即大孔泡沫碳化硅(孔径 $3\text{ mm}$ ),小孔泡沫碳化硅(孔径 $2\text{ mm}$ ),厚度方向夹心结构(即三明治结构),如图1所示.作为对比,常规的铅合金板栅也示于图中.制得的泡沫碳化硅具有开孔的三维网状连通结构,孔隙率约为80%.

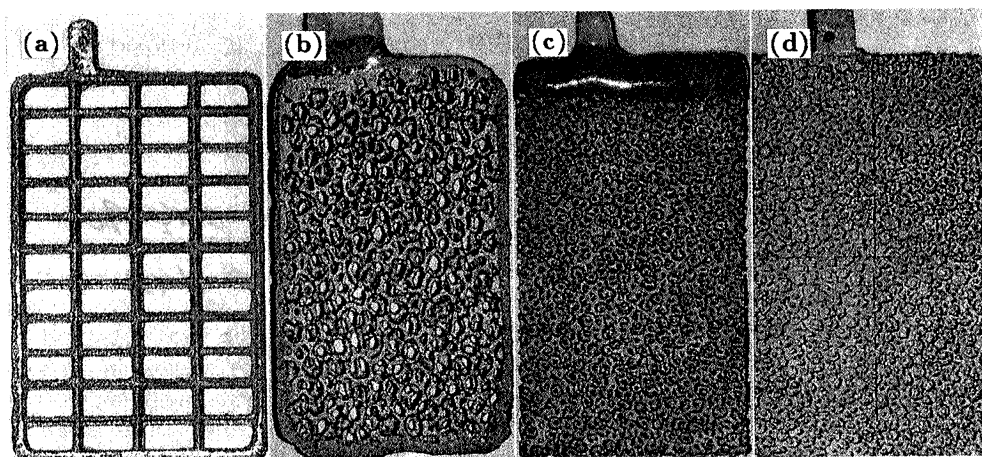


图1 不同结构的集流体

Fig.1 Current collectors with different structures (a) conventional grid, (b) large aperture size reticulated SiC, (c) small aperture size reticulated SiC, (d) sandwich reticulated SiC

将泡沫碳化硅清洗-敏化-活化-化学镀铅-电镀铅.镀铅层的厚度约为 $150\text{ }\mu\text{m}$ .泡沫集流体经过涂板、固化干燥、化成等步骤制成正极板,然后组装成实验电池.为了确定正极活性物质的利用率,在实验中将正极板作为容量的控制极板,使负极活性物质和电解液过量.将一片正极板与两片市售普通小型铅酸蓄电池负极板组装成单体开口实验电池,中间用PVC隔膜隔开,以密度为 $1.300\text{ g/cm}^3$ 的硫酸溶液为电解液.实验电池的设计容量为 $C_5=3\text{ Ah}$ .

在进行性能测试之前,先用  $0.05C_{10}$  恒流充电 15 h 对实验电池进行活化,然后采用恒压限流的方式,对实验电池进行完全充电,充电电压为 2.5 V. 当充电电流降到 0.02 A 或电压稳定 3 h 不变时,即完成蓄电池充电. 将完全充足电的电池放在  $25\pm 2$  °C 的水浴中静置 1~2 h, 然后分别以 20 h 率 ( $I_{20}$ ), 5 h 率 ( $I_5$ ) 和 2 h 率 ( $I_2$ ) 放电, 放电截止电压分别为 1.70, 1.70 和 1.60 V, 记录放电持续时间. 按上述方法连续进行 3 次充放电循环.

将经过 2 h 率容量测定实验后的蓄电池完全充电, 在温度为  $25\pm 2$  °C 的水浴中, 以  $1.0I_2(A)$  的电流放电 1.40 h, 然后对蓄电池以恒压 2.70 V 限流  $0.3I_2(A)$  充电 5.60 h. 以上过程为完成一次寿命循环. 当放电 1.40 h, 蓄电池电压连续 3 次低于 1.60 V 时, 认为循环寿命终止, 此 3 次循环不计入循环次数中. 实验中将 2 h 率容量测试实验的次数亦计入循环次数.

## 2 结果与讨论

采用轻质泡沫材料作为集流体的目的是增大集流体的比表面积, 降低极板的重量. 集流体的表观密度和极板的设计参数由以下公式计算:

$$\rho = \frac{m_{\text{COL}}}{A_{\text{COL}} \cdot \tau_{\text{COL}}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}) \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{m_{\text{COL}}}{m_{\text{COL}} + m_{\text{AM}}} (\text{g} \cdot \text{g}^{-1}) \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{m_{\text{AM}}}{a_{\text{COL}} \cdot A_{\text{COL}} \tau_{\text{COL}}} (\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (3)$$

其中  $a_{\text{COL}}$ ,  $A_{\text{COL}}$ ,  $m_{\text{COL}}$  和  $\tau_{\text{COL}}$  分别是集流体的比表面积 ( $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$ ), 几何面积 ( $\text{cm}^2$ ), 质量 (g) 和厚度 (cm).  $m_{\text{AM}}$  是活性物质的质量.

表 1 给出由以上公式计算得到的不同结构泡沫碳化硅集流体的表观密度及相应的极板的设计参数. 其中常规板栅的数据取自文献 [5] 作为对比. 很明显, 泡沫碳化硅集流体的表观密度  $\rho$  与极板的  $\gamma$  参数与常规板栅相比都显著降低. 小孔泡沫碳化硅集流体的  $\rho$  和  $\gamma$  比大孔泡沫碳化硅集流体的更小, 这是小孔泡沫碳化硅的质量更轻、比表面积更大的缘故. 虽然三明治结构集流体的泡沫部分采用的也是小孔泡沫碳化硅, 但中间加了一层致密的碳化硅片, 与完全采用小孔泡沫碳化硅的集流体相比质量有所增大, 因此其表观密度较大. 泡沫集流体的  $\alpha$  参数的减小幅度较小, 这与采用浇铸的泡沫铅和泡沫碳集流体的结果一致.

表 1 不同结构集流体的表观密度及对应极板的设计参数

Table 1 Apparent collector density and plate design parameters for different current collectors

Current collector	$\rho(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$\alpha(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\gamma(\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$
Conventional slab lattice <sup>[5]</sup>	3.1~5	0.47~0.60	0.66~1.23
SiC current collector			
with large holes	2.7	0.48	0.30
SiC current collector			
with small holes	2.0	0.44	0.20
Sandwich SiC current collector	2.8	0.54	0.17

$\gamma$  是铅酸蓄电池极板设计过程中的一个非常重要的参数. 常规极板的  $\gamma$  一般在 1.6~2.5 之间. 近年来为了提高正极活性物质的利用率, 极板的设计趋势是要求  $\gamma$  低于 1. 表 1 中的结果说明, 通过使用镀铅的三维网状结构的泡沫碳化硅作为集流体, 可以很容易地实现这一设计要求.

从图 2 可以看出, 采用泡沫集流体电池的放电时间明显延长. 以 20 h 率放电时, 各实验电池的放电时间依次为: 常规板栅电池 1205 min, 大孔泡沫碳化硅集流体电池 1245 min, 小孔泡沫碳化硅集流体电池 1285 min, 三明治结构集流体电池 1315 min. 新型集流体的放电时间分别延长了 40, 80 和 107 min.

以 5 h 率放电时, 常规板栅电池的放电时间为 299 min, 与之相比, 大孔泡沫碳化硅集流体电池、小孔泡沫碳化硅集流体电池和三明治结构集流体电池的放电时间分别延长了 15、22 和 31 min. 以 2 h 率放电时, 常规板栅电池的放电时间为 121 min, 按上述顺序, 各新型集流体电池的放电时间依次延长了 9, 15 和 18 min.

由放电曲线计算出各实验电池在不同倍率下放电的正极活性物质的利用率, 结果如图 3 所示. 与使用常规板栅的电池相比, 新型泡沫集流体实验电池的活性物质利用率在不同放电率下均有提高, 提高的幅度按大孔泡沫碳化硅集流体, 小孔泡沫碳化硅集流体, 三明治结构集流体的顺序依次增大. 图 4 给出各泡沫集流体实验电池相对于常规板栅电池的活性物质利用率的增长率. 三明治结构泡沫集流体蓄电池的活性物质利用率提高的幅度最大, 在 20 h 率, 5 h 率和 2 h 率放电时分别达到 8.88%, 11.11% 和 14.17%. 也就是随着放电电流的增大, 其正极活性物质利用率的提高幅度更明显.

小孔泡沫集流体蓄电池的正极活性物质利用率比大孔泡沫集流体蓄电池的高, 主要原因是其集流体的比表面积更大, 增加了活性物质与集流体的接触面积, 减小了接触面的电阻, 降低了集流体表面的电流密度, 从而减小极化, 使活性物质的反应完全, 并且提高了电池的大电流充电性能. 这与其极板有较小的  $\gamma$  参数是一致的.

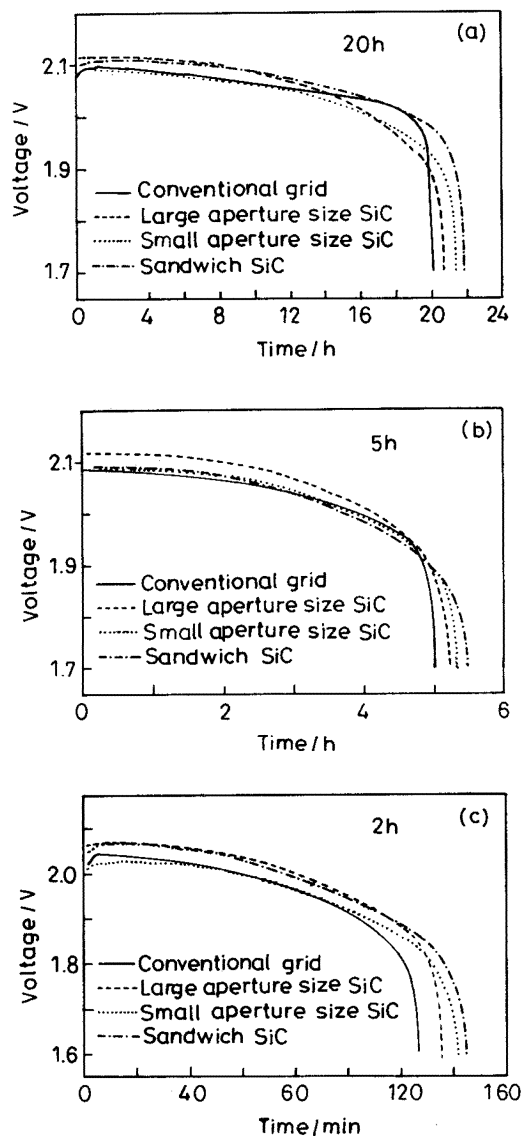


图 2 采用不同集流体组装的实验电池的放电曲线  
Fig.2 Discharging curves of various batteries at discharging rates of (a) 20 h, (b) 5 h and (c) 2 h

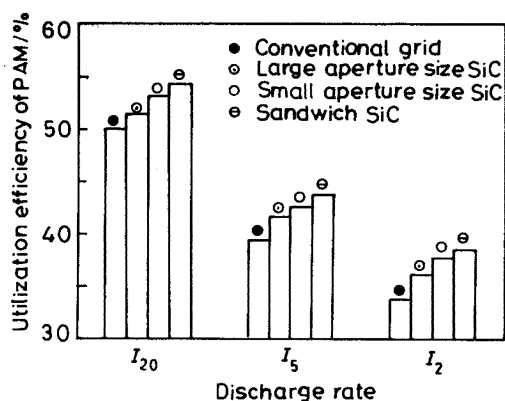


图3 不同放电率条件下各实验电池的正极活性物质利用率

Fig.3 Utilization efficiency of PAM for various batteries at different discharging rates

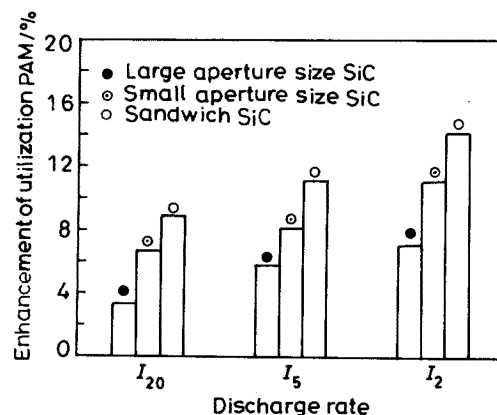


图4 新型泡沫集流体实验电池相比于常规板栅电池活性物质利用率的增长率

Fig.4 Enhancement of the utilization efficiency of PAM of the newly designed batteries compared with that of the conventional battery

在泡沫碳化硅集流体的厚度方向添加一层致密碳化硅,促进了极板的导电,相当于缩短了电流从活性物质到极耳的传输距离,降低了电压降,也使电流在整个极板上分布更加均匀。从图4可以明显地看出,在以2h率放电时,三明治结构集流体电池的活性物质利用率提高得更多,这充分说明该电池的大电流放电能力由于致密碳化硅夹心层的存在而得到了极大的加强。本文的实验结果与计算机模拟的结果符合得很好<sup>[8]</sup>,说明采用三明治结构泡沫集流体在提高正极活性物质利用率上的效果是非常显著的。

常规板栅电池经过23次循环后由于正极活性物质软化和脱落而失效,大孔泡沫碳化硅集流体电池、小孔泡沫碳化硅集流体电池和三明治结构集流体电池的循环寿命分别达到了45次、109次和62次,比常规电池都有所提高。因为所有的实验电池是在同样的条件下进行循环寿命测试的,因此结果具有可比性。可以预测,如果把这些极板组装成实际电池,由于装配压力等的作用,电池将表现出更好的循环寿命。

### 3 结 论

采用镀铅的泡沫碳化硅作为集流体,可使铅酸蓄电池极板的表观密度和 $\gamma$ 参数显著降低。与用常规板栅组装的电池相比,采用镀铅的泡沫碳化硅集流体使电池的正极活性物质利用率明显提高,循环寿命也有所延长。采用三明治结构集流体促进了极板上的电流分布,减小了电压降,提高了铅酸蓄电池的活性物质利用率,特别是提高了其大电流放电的能力。

### 参 考 文 献

- 1 D.Pavlov, in: *Proceedings of the International Symposium of VRLA Batteries*(Hangzhou, China, 2000) p.5
- 2 A.I.Rusin, *J. Power Sources*, **36**(4), 473(1991)
- 3 M.L.Soria, J.Fullea, F.Sáez, F.Trinidad, *J. Power Sources*, **78**(1~2), 220(1999)

- 4 E. Gyenge, J. Jung, S. Splinter, A. Snaper, *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 287(2002)
- 5 E. Gyenge, J. Jung, S. Splinter, A. Snaper, In: *Proceedings of the 17th Annual Battery Conference on Applications and Advances*, Proc. IEEE 02TH8576(2002) (Long Beach, CA, 2002) p.19~24
- 6 E. Gyenge, J. Jung, B. Mahato, *J. Power Sources*, **113**(2), 388(2003)
- 7 Z.M.Zou, X.M.Cao, J.S.Zhang, *Preparation of Lead-Acid Battery Using Electroplated Reticulated SiC as the Positive Current Collector*, *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, in press
- 8 LIU Xudong, ZOU Zhimin, CAO Xiaoming, ZHANG Hongyan, ZHANG Jinsong, Current Distribution on 3-D SiC Networks Lead-Acid Batteries, *Chinese Journal of Materials Research*, **18**(6), 587(2004)  
(刘旭东, 邹智敏, 曹小明, 张洪延, 张劲松, 铅酸蓄电池三维网络碳化硅板栅和极板内电流的分布, *材料研究学报*, **18**(6), 587(2004))