

炭材料在铅酸蓄电池中应用研究的综述

邱文(广州统力新能源有限公司, 广东 广州 510080)

摘要:近年来,用优质碳材料并结合现代高科技发展技术研究出新型的铅炭电池、超级电池等具有高功率的新型铅酸电池。此种类型的电池不仅具有较长的使用寿命,同时电路简单、性能良好、制作成本要远远低于普通电池费用,因此本文主要概述关于铅酸蓄电池当中应用碳材料的相关研究。

关键词:炭材料;铅酸电池;运用;研究综述

0 引言

近年来,铅炭电池以及超级电池在我国的发展一直是呈现上升趋势,由碳材料添加剂所生产的铅酸电池碳酸电池。目前在电动车以及汽车中都得到有效应用。为满足未来电动节能时代的发展,延长铅酸电池使用寿命的需求,需要融合超级电容器和铅酸电池,应用碳原料于铅酸电池,推动我国铅炭电池和超级电池的高效发展。

1 炭材料的种类及性质

碳元素异形体包含金刚石、石墨烯和石墨。碳原子的最外层构造包含4个电子,每个电子都可以组成一个共价键。除此之外,碳材料中还包含一种不同于单质碳的同素异形体富勒烯碳结构。此种碳结构与石墨结构的区别在于富勒烯中的元环要比石墨结构元环少一环。目前由于富勒烯结构的独特性,因此被普遍用于医学化学、电、光学等不同领域^[1]。

同时,在现代高科技技术的研究之下,创造出一种新型的碳纳米管碳材料。该种材料外形呈现空心圆柱体,主要制作基础是由石墨片卷曲而成。纳米管碳材料区别于石墨材料的特性在于其导电性优良、化学和生物活性以及机械强度远远超过石墨碳材料。

2 铅酸电池添加剂简介

将添加剂增添至铅酸电池,可以扩增电池输出率,给予电池足够的使用寿命,同时也可以保障铅酸电池内部反应过程顺利进行。一般铅酸电池添加剂可以分为三种,分别为硫酸钡、有机材料以及炭黑。

铅酸电池内部的主要反应为:

充电: $2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (电解池)

放电: $\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (原电池)

此外,在铅酸电池电极中添加少量的三种电池添加剂,共性是都可以直接影响电机的功能,但区分在于添加硫酸钡可以实现硫酸铅层核剂作用;有机材料添加剂可以控制颗粒表面的放大和缩小,实现膨胀剂功能;而最为重要的炭黑材料,可以将有机膨胀剂的聚集把控在合理范围之内,同时扩大极板孔隙率,最终使电极电导率以及电机放电性能得以改善和调整。与此同时,除了在铅酸电池当中加入炭黑材料之外,也可以按照比例混入碳粉、碳片和碳纤维,都可以达到与炭黑材料相同的电导率效果^[2]。

与此同时,电极添加剂中还包含一种活性炭材料。该材料与电解液有着异曲同工之处。电池的循环寿命孔隙率、充电接受能力以及活性表面积的提升和改善,都与此材料有着密切关联。相关学者针对活性炭材料做相应研究,将氧化钢和活性炭材料混合,并将氧化钢电池应用于

负极中,都可以达到延长电池循环寿命的效果。其中后者的延长效果要高于前者4倍以上。除此之外,为了抑制析氢反应,一方面可以在碳材料当中添加氮原子,从而形成氮掺杂性活碳;而另一方面也可以将含有(N、P、B和S)原子的活性炭添加到石墨烯环中,充分发挥氮原子吸附电子,发挥自身电负性,减弱氢键强度的作用。

3 炭原料对正极板的影响作用

强耐氧化性是石墨所独有的特性,相关学者表明在铅酸电池正极材料中加入质量分数为0.1%~2%、纯度为99.6%的石墨,同时将硫酸氢根与石墨相互反应,不仅可以提升电池放电容量以及电极孔隙率,同时也可以拓宽使用寿命周期。与此同时,在石墨的帮助下,正极板硫酸铅产物可以在放电过程中均匀分布在极板不同厚度的区域^[3]。

受电场影响,液体在带电表面流动产生电渗析作用,电解液可以浸透电极板。将炭材料应用于电池正极中,内部硫酸氢根离子会提升Zeta电位(指一个固/液界面固体和液体之间的电位)。电渗析流动速率与Zeta电位之间存在正相关联。正负极板电场中应用铅酸电池电极材料,满足电解液流动以及电渗析作用。

4 炭质添加剂对负极板性能影响

改良电池功能以及提升铅利用率,可以在负极中添加炭原料。通常放电效率越高,铅炭电池放电电压效率高、铅炭电池容量变大。除此之外,高密度性以及低密度性是活性炭孔隙独有特性,同时减少负极板中铅含量,同比普通铅酸电池降低30%左右,间接提升储存电容量,达到节约成本目的。

完成铅酸电池刚化后,仅剩余5%左右硫酸铅含量。在本文中分别进行放电至50%硫酸铅容量以及100%容量实验,可以明显发现硫酸铅含量逐渐增多,一方面降低电池容量及功率,正极硫酸铅含量减少,另一面负极具有明显的析氢行为,并且在HRPSoC工况下存在较差的荷电接收能力,加速硫酸铅聚集速度,影响电池效用^[4]。

对于此类问题的改善,有学者提出可以适当增添负极活性物质中炭黑含量,其用量超出基本用量的3~10倍,促使硫酸铅每周期含量降低至0.05%~0.03%,降低负极板硫酸铅的累积,延长电池使用时间。除此之外,关于碳含量影响负极性能极值的研究,有关研究小组表示高炭含量极板要优于低炭极板,两者之间的共性为可以降低极板中负极硫酸铅含量,但是却形成体积较大的硫酸铅结晶物质,受大量炭含量影响,产生充电现象。

在HRPSoC工况下,提升负极炭含量,但负极极板存在析氢行为。提升电池性能,一方面依靠(下转第132页)

3 结论

采用 ICP-MS 法同时测定芦根中的 16 种金属元素含量。结果表明：各产地的芦根中的 Pb、Cd、As、Hg、Cu 含量均在限度范围内，江苏芦根样品中 Hg、As 污染程度要小于其他非道地产区，其中江苏 2 号样品未检出汞，Pb、Cd 元素含量与其地区持平，Cu 含量较其他地区高，有毒元素 Sb 和 Tl 含量较其他产区要低；10 批芦根中都含有丰富的 Ti、Mn、Ni、Zn 等金属微量元素，江苏产区 1 号、2 号样品 Zn 含量高于其他产区。同时 7 号非道地产区的芦根样品 Zn 含量也较高。各产地芦根中的 Zn、Ni、Se 元素都在限度范围内，Mn 元素含量都较高，最高 21.1mg/kg，最低 4.2mg/kg，机体可耐受 Mn 的浓度为 2.0mg/kg，芦根中 Mn 元素含量已超标。江苏 3 个样品中 Mn 含量比其他产区

高一些。10 批芦根中均未检出 Se。该方法简便、准确、快速，可为进一步控制芦根的质量提供依据，为芦根资源的开发提供参考。

参考文献：

- [1] 陈灵然, 李萍莉. 常用中草药芦根、竹叶、寒水石 [J]. 中兽医医药杂志, 2000(1):46.
- [2] 南京中医药大学. 中药大辞典(下册)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2006:3078.
- [3] 沈蔚, 任晓婷, 张建等. 芦根多糖的提取及其抗氧化活性的研究 [J]. 时珍国医国药, 2010, 21(5):1078-1080.
- [4] 帅琴. 高效液相色谱-等离子体光谱/质谱联用技术研究及其在痕量分析中的应用 [D]. 武汉: 武汉大学, 2000.

(上接第 128 页) 前处理过程，得到方法检出限，以 3 倍检出限计算定量限。当取样量 0.5g，定容体积为 25mL，方法的检出限为 0.001mg/kg，定量限为 0.003mg/kg。

2.2 样品测定

对 3 批次破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊样品进行总硒、无机硒含量测定，并用差减法计算有机硒含量，测定结果见表 1。结果表明样品中的硒主要以有机硒形式存在，易被基体吸收利用。

2.3 准确度和精密密度

根据样品中硒含量测定结果，对样品进行 80%、100%、120% 三个水平添加回收试验，每个水平加标回收测定 6 份试样，测定方法精密密度，检测结果见表 2。总硒加标回收率为 96.8%~98.5%，精密密度为 2.8%~3.4%。无机硒加标回收率为 95.9%~99.4%，精密密度为 1.3%~2.6%。说明该测定方法准确性和精密密度较好。

3 结论

建立了测定破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊中总硒和有机硒的方法，该方法操作简单、重复性好、准确性高，为破壁灵芝孢子粉灵芝胶囊中总硒和有机硒含量测定提供参考。

参考文献：

- [1] 卢岚, 鲁兵, 王春娥. 保健食品中有机硒和无机硒的分析探讨 [J]. 中国卫生检验杂志, 2010, 20(4):767-768.
- [2] 戴舒春, 周华生, 成恒嵩. 硒化卡拉胶中有机硒比率的测定 [J]. 中国食品添加剂, 2014, 7:188-190.
- [3] 刘恒, 马盼, 王浩东, 等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定富硒杂粮中的有机硒和无机硒 [J]. 食品科学, 2014, 35(10):170-173.

作者简介：

杨晶 (1986-), 女, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为光谱检测分析。

(上接第 129 页) 极板电导率，而另一方面取决于炭材料添加剂种类。经过试验表明炭材料表面积越高，电池性能越优。但是负极电位却达不到析氢电位要求。一般来说，电池在 HRPS₀C 工况下的循环性能改善状况，不是所有负极电位的炭材料添加剂都可以把控的^[5]。

5 电容炭电极片的使用

超级电容器及铅酸电池组成微型石墨烯超级电容，简称超级电池。其优势在于通过并联的方式，节省电池制作成本，形成简单电路。其中电容炭电极具有大功率特性，为了保护铅负极，充放电及脉冲放电性能需在大功率的环境下进行，大部分电流会来自于电容炭电极或被其吸收，减弱大功率电流密度，流向铅负极电流形成分流效应，进而降低伤害力度^[6]。

6 结论

综上所述，应用炭材料于铅酸电池正负极，所形成的铅酸电池可广泛使用在新能源汽车、风光发电储能等新能源领域，在未来应采用新兴技术，改善充放电性能，打造

成绿色能源，降低污染，拓宽其在交通、军工等领域的应用，使铅酸蓄电池在未来有更为宽广的发展空间。

参考文献：

- [1] 朱忠军, 杨乔, 陈昱, 耿立东. 可持续发展条件下的铅酸电池回收利用 [J]. 科技创新导报, 2013(23).
- [2] 杨银生. 铅酸电池回收管理是治理铅污染的重要环节 [J]. 经营管理者, 2012(22).
- [3] 任晴晴, 蔡晓祥, 马永泉, 沈浩宇, 刘孝伟, 伊廷锋. 碳纤维正极添加剂对调控铅酸蓄电池性能的影响 [J]. 蓄电池, 2014(01).
- [4] 张静, 徐坤. 铅酸蓄电池正极板添加剂的研究进展 [J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2009(S1).
- [5] 范娜, 孔德龙, 李现红, 等. 石墨烯对调控式铅酸蓄电池循环性能的影响研究 [J]. 蓄电池, 2015(5):201-205.
- [6] 高军, 蔡跃宗, 陈学能, 等. 炭黑与石墨混合炭材料对铅酸蓄电池负极性能的影响 [J]. 蓄电池, 2014(2):64-67.