

· 科研论文 ·

# 密封铅酸蓄电池和膏直线研究

## Characteristic Straight Lines for Paste-mixing in Sealed Lead Acid Batteries

厦门大学化学系(福建361005)

Department of Chemistry, Xiamen University, Fujian 36 005

陈体銜 郑君銜 林秀治

Chen Tixian Zheng Junxian Lin Xiuzhi

### 摘 要

表述湿膏密度与加酸量和总水量关系的和膏直线对铅酸蓄电池电极制备是十分重要的。本文给出建立和膏直线的方法,它们与实验数据符合。讨论了和膏直线应用于加酸量对正极放电曲线影响的试验设计。实验表明在足够电解液中,5小时放电率的正极活物利用率可达54%。

关键词:密封铅酸蓄电池 和膏 电极

### Abstract

The characteristic straight lines for paste-mixing, showing the relations of wet paste density with the amounts of water and sulfuric acid, were important for the preparation of the electrodes in lead acid batteries. The method established these lines was presented, the results were consistent with the experimental data. The application of the characteristic straight lines to design the tests about the effects of the acid amounts addition on the discharge curves of the positive electrode was discussed. It was indicated by experiments that utilization of 54% for active material of positive electrode could be reached at 5 hours discharge rates in enough electrolyte.

Keywords: Sealed Lead Acid Batteries Paste-Mixing Electrode

## 1 引言

按5小时率确定小型密封铅酸蓄电池的放电容量,计算重量和体积比能量达到或者超过Ni/Cd碱性电池指标是小型密封铅酸蓄电池进入碱性电池市场的基本条件。满足该条件的技术关键是提高活物利用率。和膏是从铅粉制备电极活物工序的起点。经和膏后的湿膏应具有:(1)满足涂板要求的可塑性;(2)在固化、化成、干燥等后续工序中应尽可能保持体积不变;(3)最终的活物孔率应达到最佳值。由于酸在多孔电极中扩散是放电容量的控制步骤,因此活物孔率是活物利用率的重要因素。活物孔率与湿膏密度有密切联系,较低的湿

膏密度,相应有较高的活物孔率,可期望制备较高利用率的电极。

除了添加剂外,和膏配方主要是铅粉,水和硫酸。在铅粉加水湿拌过程中,水替代铅粉颗粒之间的空气,逐渐增加铅膏密度。密度达到最大值的铅膏不具备涂板要求的可塑性。继续加过量的水将在铅粉颗粒膏具有可塑性。继续加过量水将在铅粉颗粒表面形成水膜,减少颗粒之间摩擦力,铅膏受压时表现出剪切力,使铅膏具有可塑性。再继续加过量的水将减少铅粉颗粒之间粘接力,最终使铅膏变成泥状,失去铅膏可塑性。铅膏开始具有可塑性的加水量为下限值和失去可塑性的加水量为上限值,它们之间有一范围,称加水量容限。

湿膏加水量应在这容限范围内选择。

加入 $H_2SO_4$ 后生成 $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ ,简称为3BS。网络状的3BS晶体使湿膏硬度增加,粘接力增强,是后续工序中保持体积不变的技术关键。否则,失水必将引起极板凹陷和裂纹。加酸量是和膏工艺的重要参量。在相同湿膏密度时,随加酸量增加,加水量亦增加,而加水量容限范围变小。为了满足湿膏的可塑性要求,随着加酸量增加,加水量也相应增加,而相应降低了湿膏密度。因此,通过实验建立湿膏密度,加酸量和加水量之间的关系(即和膏直线)是十分重要的基础工作。实验表明,在文献和专著中使用的计算方法是不适合的<sup>[1,2]</sup>,本文给出建立和膏直线的新方法对和膏工艺有实际指导意义。

建立正确的和膏直线可作为选择和膏工艺配方依据,提高了试验效率,减少试验的盲目性。本文应用和膏直线研究了加酸量对正极活物利用率影响,给出了很好的试验结果。

## 2 实验与结果

### 2.1 和膏直线

取过筛140目后的球磨粉作为试验铅粉,视比重 $1.59g/cm^3$ ,氧化度72.8%。每次称取200g铅粉,按不同加水量和加酸量进行和膏。先放适量水在和膏盆中,其水量称单独加水量。将铅粉倒入和膏盆中,湿拌后再慢慢加入硫酸溶液,继续搅拌一段时间后测量湿膏密度。按照加入硫酸溶液中 $H_2SO_4$ 克数计算每公斤铅粉的加酸量(g/kg)。按照单独加水量和硫酸溶液中水量之和计算每公斤铅粉的总水量(g/kg)。表1给出15种配方的湿膏密度实验值。

表1 不同加酸量和总水量配方的湿膏密度实验值和计算值( $x=0.728$ )

试样	加酸量 g/kg	总水量 g/kg	湿膏密度实验值 g/cm <sup>3</sup>	湿膏密度计算值 (g/cm <sup>3</sup> )	
				按式(1)	按式(3)
1	19.7	249	3.65	3.54	3.66
2	19.7	199	4.11	3.95	4.11
3	30.1	199	4.14	3.93	4.17
4	30.1	174	4.47	4.18	4.46
5	30.1	224	3.99	3.71	3.92
6	30.1	184	4.37	4.08	4.34
7	38.9	202	4.18	3.89	4.19
8	38.9	177	4.51	4.13	4.48
9	38.9	227	3.92	3.68	3.94
10	44.7	251	3.78	3.49	3.76
11	44.7	216	4.03	3.75	4.07
12	49.9	225	4.00	3.67	4.01
13	49.9	250	3.79	3.49	3.79
14	49.9	215	4.12	3.75	4.11
15	60.0	321	3.99	3.61	4.00

和膏反应伴随反应热的产生,引起水份的蒸发。为了避免和膏失水的实验误差,宜将铅粉加入水中进行湿拌,它比水加入铅粉的湿拌温度低。控制加酸速度,保持湿膏温度在40℃以下。加酸后的湿膏不宜再加水,它多属表面水,易引起干燥失水收缩。

### 2.2 正极放电曲线

选择四种加酸量20.0、40.1、50.2、70.0g/kg进行和膏。在考虑总水量时,既要使上述湿膏密度大致相同,又要注意湿膏的可塑性。特别在加酸量50.2和70.0g/kg情况,应适当提高总水量降低湿膏密度。否则,湿膏太硬,不易涂板。

按上述四种加酸量的湿膏分别涂在同一规格的PbCaSnAl合金板栅上,经固化化成和干燥后制成四片面积为 $3.4 \times 3.0cm^2$ ,厚度在 $1.7 \pm 0.3mm$ 正极板,5小时放电率的额定容量为1.0Ah,实验数据见表2。

表2 四种加酸量正极板的实验数据

序号	加酸量 (g/kg)	总水量 (g/kg)	湿膏视比重 (g/cm <sup>3</sup> )	活物重量 (g)	极板厚度 (mm)
1	20.0	200	4.12	13.8	3.7
2	40.1	210	4.11	12.0	3.5
3	50.2	216	4.00	12.5	4.0
4	70.0	236	3.90	11.5	3.4

将上述四片极板分别浸在4只装有硫酸溶液(1.30g/cm<sup>3</sup>)的电解槽中,板栅做辅助电极,用饱和甘汞电极和同溶液盐桥测量正极电位,开路电位为 $1.52 \pm 0.01V$  vs SCE。分别用0.2CA(0.2A)和1CA(1.0A)电流放电,25±2℃。它们的放电曲线见图1。0.2CA电流放电容量的终止电位1.30V vs SCE,1CA电流放电容量的终止电位1.20V vs SCE。正极活物利用率按0.2CA放电容量和活物重量计算。实验结果见表3。

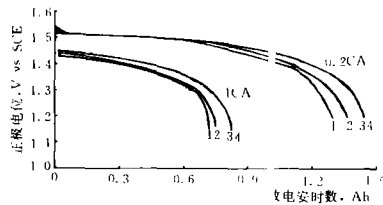


图1 不同加酸量的正极放电曲线

注:1、2、3、4为表2序号

表3 不同加酸量正极板放电结果(25±2℃)

序号	0.2CA容量(Ah)	1CA容量(Ah)	活物利用率(%)
1	1.25	0.73	40.0
2	1.30	0.74	48.3
3	1.40	0.82	49.9
4	1.40	0.82	54.3

注:序号的加酸量与表2相同

## 3 讨论

### 3.1 和膏直线建立

湿膏密度 $D(g/cm^3)$ 与加酸量 $a(g/kg)$ 、总水量 $b$

(g/kg)和铅粉氧化度 $x(0\sim 1)$ 的关系,一般按生成 $PbSO_4$ 和膏化学反应 $PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O$ ,考虑Pb密度 $11.3g/cm^3$ , $PbO$ 密度 $9.5g/cm^3$ 和 $PbSO_4$ 密度 $6.3g/cm^3$ 情况下给出和膏关系式,见式(1)

$$D = \frac{1000 + 0.99999a + b}{88.496 + 16.767x + 0.43495a + b} \quad (1)$$

若依上式计算表1中15种配方的湿膏密度值,它们与实验值相差甚大,见表1。在小样试验中温度很低,这偏差不可能用和膏失水加以解释。众所周知,和膏产物主要是三碱式硫酸铅,其化学反应式应是 $4PbO + H_2SO_4 = 3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ 。因此,采用式(1)计算湿膏密度是不正确的,它与实验值存在较大误差,失去指导实际生产的意义。若按生成3BS和膏化学反应式建立和膏关系式需要指定3BS密度值。由于3BS晶体结构与制备方法有关,不可能给出固定值,需要实验确定。为此,导出计算3BS晶体密度 $d(g/cm^3)$ 公式,即

$$d = \frac{10.1034a}{(1000 + a + b)/D - 88.496 - 16.767x + 0.95825a - b} \quad (2)$$

从表1指定15种不同配方的湿膏密度实验值,按式(2)计算相应3BS密度值,平均值 $d = 12.58g/cm^3$ ,标准偏差 $s = 0.69(s = SQR((\sum d^2 + nd^2)/n), n = 15)$ 。取 $d$ 值作为3BS密度值建立和膏关系式为

$$D = \frac{1000 + a + b}{88.496 + 16.767x - 0.155118a + b} \quad (3)$$

依式(3)计算表1中15种配方的湿膏密度值,结果见表1。它们与实验值相当一致,表明由此建立和膏关系式是正确的。

整理式(3)给出加酸量 $a$ 和总水量 $b$ 和膏直线方程

$$b = H + Q \cdot a \quad (4)$$

式中直线截距 $H = (1000 - 100.702D)/(D - 1)$ ,直线斜率 $Q = (1 + 0.155118D)/(D - 1)$ , $x = 0.728$ 。图2给出不同湿膏 $D$ 值的和膏直线( $D = 3.7 \sim 4.5$ ),它们与15种配方实验点比较,进一步证实该法建立的和膏直线是满意的,对实际生产有指导意义。

铅粉氧化度 $x$ 从0.50变化至0.80,按式(3)计算相应湿膏密度变化仅约1.5%。因此,铅粉氧化度对和膏直线影响可略。

### 3.2 和膏直线应用

和膏有三个主要变量,湿膏密度 $D$ ,加酸量 $a$ 和总水量 $b$ 。一旦电极板栅和容量确定后,涂填湿膏体积和重量被指定,相应湿膏密度就确定下来。考虑湿膏变成活物的重量有15%的变化,活物利用率的变化,以及设计余量等因素,允许湿膏密度有一定变化范围,约 $\pm 0.15$ 之间。换言之,湿膏密度值是由电极设计要求指定的。

加酸量 $a$ 是电极制备试验的控制参数,而总水量 $b$ 值则按和膏直线确定。当指定 $D$ 和 $a$ 值后, $b$ 值就唯一确定了。由于 $D$ 值允许在一定范围变化,那么相应的 $b$ 值变化范围可在和膏直线图上给出。考虑湿膏可塑性要求,还要求进一步调整 $b$ 值和 $D$ 值的范围。

从上述分析可知,由于和膏直线的建立和电极设计的要求,本来和膏工序的三变量退化为一个变量,即加酸量 $a$ 变量。因此,试验工作量大大减少,同时也减小了试验的盲目性,提高了工作效率。本文给出正极活物利用率与湿膏加酸量关系的试验就是依照上述思想设计的,取得了较好结果。

### 3.3 加酸量对正极活物利用率的影响

在小型密封铅酸蓄电池中容量是由正极确定的,为了与碱性电池比较,这里给出是按5小时率进行正极容量试验的结果。为了客观反映加酸量对正极活物利用率的影响,避免贫液状况差异与比较试验造成困难,正极放电试验在自由液中进行。

从表3试验结果可以看出加酸量增加,正极活物利用率明显增加。当加酸量增加至70g/kg时,正极利用率达到54%。根据研制经验,按照这利用率设计小型密封铅酸蓄电池使电池重量比能达到40Wh/kg以上,超过Ni/CD电池指标(30~40Wh/kg)是不难实现的。

加酸量不能无限增加,有一个上限值。按照生成3BS和膏化学反应式,加酸量上限值为80g/kg( $x = 0.73$ )。加酸量太高,过量酸会促使3BS分解为1BS,引起铅膏性态变劣。加酸量增加,湿膏将从粘型膏转变为砂型膏,过硬砂型膏难于涂板,本文试验设计最高加酸量为70g/kg。其他电极性能有待进一步考察。

### 参考文献

- 1 L. Prout. J. Power Sources. 1993 41:107-161
- 2 刘广林. 铅酸蓄电池工艺技术. 物质出版社, 1992. 53-72

收稿日期: 1994-01-03

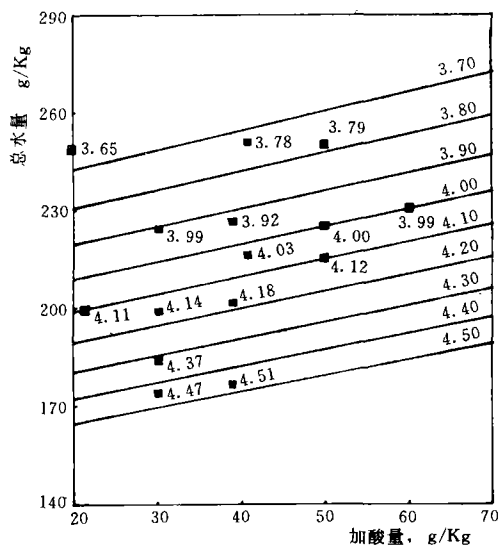


图2 和膏直线图。直线右边数值是湿膏密度值,实验点,括号中数值是湿膏密度实验值