

Study on the Lead-Acid Superbatteries for HEVs

Ying-da Fu¹, You-gen Tang¹, Yong-jiang Song², Jing Hu¹

¹Chemical Resource and Material Institute of Chemistry and Chemical Engineering School, Central South University, Changsha 410083, China

²Fengri Electronic Group Co.Ltd, Changsha 410331, China
Email: ygtang@263.net

Abstract: Transport is to be one of the largest sources of human-induced greenhouse gas emissions and fossil-fuels consumption. This has led to a growing demand for hybrid-electric vehicles (HEVs) to reduce air pollution and consumption of fossil fuels. The lead-acid superbatteries is a new technology that will reduce the cost and boost the performance of batteries in HEVs. The superbattery is a hybrid energy-storage device which combines an asymmetric supercapacitor and a lead-acid battery in one unit cell, taking the best from both technologies without the need for extra electronic controls. This article proposes new concept of superbatteries and puts forward some problems in its development.

Keywords: lead-acid batteries ; supercapacitor ; hybrid-electric vehicles

混合动力车用铅酸超级电池的研究

付颖达¹, 唐有根¹, 宋永江², 胡菁¹

1.中南大学 化学化工学院电源及材料研究所, 湖南 长沙 410083

2.丰日电气集团股份有限公司, 湖南 长沙 410331

Email: ygtang@263.net

摘要: 交通运输工具是温室气体产生与石化燃料消耗的主要源头, 这使得发展混合动力车减少温室气体的排放及石化燃料的消耗具有重大意义。铅酸超级电池是一种能提高混合动力车用电池的性能和降低电池成本的新技术。这种新型的铅酸电池是通过把超级电容器和铅酸电池内并联实现的, 而不需要额外的电子控设备。本文对铅酸超级电池的基本理论、及其发展中存在的问题进行了叙述。

关键词: 铅酸电池, 超级电容器, 混合动力车

1 引言

现今的交通运输业导致了大量温室气体的产生和化石能源的消耗。因此最理想的运输工具直接指向了零排放的电动车和燃料电池, 但是这些仍然处在开发和改进阶段, 所以在这个过渡阶段可以发展的是低排放低耗的混合动力车。

现在可以选择作为混合动力车储能系统的是阀控铅酸电池, 镍氢电池, 锂离子电池和超级电容器。众所周知, 超级电容器能够提供很高的功率, 但是其比能量却很低, 所以其需要和其它电池进行混合使用。很明显与其它电池相比, 铅酸电池具有低成本, 易制造, 优良的循环性。然而, 使用铅酸电池在混合动力车中却具有

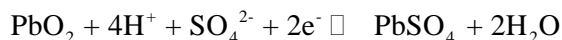
很大的维护费用, 这是因为混合动力车中的铅酸电池经常在 30-70% 的荷电状态下进行操作, 荷电状态在 30% 以下的时候不能有效的提供启动电流, 而在 70% 以上时却不能有效的接受再生制动。由于在这种状态下使用, 使得铅酸电池很快出现负极板硫酸盐化, 即 PCL-3^[1-5]。负极板其表面产生了大量大颗粒的硫酸铅, 其很难被还原为海绵铅, 这种积累的硫酸铅, 减少了有效表面积, 在一定程度上阻塞了反应通道, 使得不能进行启动, 加速和再生制动。这些原因都归结于高倍率情况下的充放电, 高倍率的放电导致了其表面形成了一层紧密的硫酸铅, 另一方面出现过早的析氢, 因此使得其充电效率受到很大的影响。

解决以上方法, 通常可以使用大电流的脉冲充电,

或者减少极板厚度和加入高比率碳可以一定程度上减小在极板上硫酸铅的分散不均匀，但是在以上改进中却没有达到混合动力车的要求，更加进一步的改进就是把超级电容器和铅酸电池并联在一起。这种情况下，超级电容器能够提供给发动机启动功率，且能有效的吸收来自再生制动的能量，这样就保护了电池不受高倍率充放电的影响，因此其使用寿命得到了很大的提高。但通过外并联需要使用电子设备控制，这将使得其成本和复杂性都相应增加，那么研究一种具有内并联的新型铅酸电池将具有重大意义，即把超级电容器和铅酸电池并联在同一个电池中，而不需要额外的电子设备控制，即负极由两部分组成：一部分超级电容器组成，一部分由海绵铅组成，而正极仍然沿用二氧化铅做正极。在高倍率充放电与脉冲放电时，具有高倍率特性的电容炭电极会释放或接收较大的电流，对整个流向铅负极的电流进行分流，从而避免了大电流密度对铅负极的损害。把双电层的高比功率、长寿命的优势融合到铅酸电池中，延长了电池使用寿命的同时，又简化了电路，提高了比能量，并降低了总费用^[6-8]。

2 铅酸超级电池的工作原理

铅酸超级电池和传统的铅酸电池一样，其正极仍然是 PbO₂ 正极。正极反应如下：



其设计的独特之处在于其负极，其示意图如下：

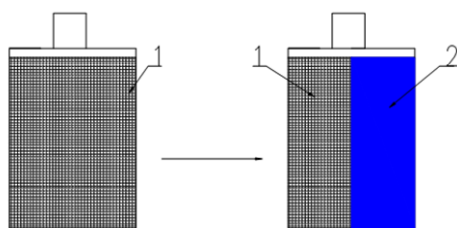
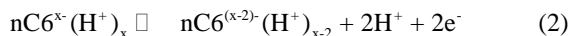
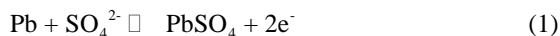


Figure 1: Configuration of Lead-acid superbatteries
1 lead electrode. 2 carbon electrode
1 铅负极 2 碳电极
图 1. 铅酸超级电池示意图

则现在的负极由两部分组成，一部分是海绵铅构成的负极板，一部分是由电容器电极组成，起到超级电容器的作用。则负极发生如下两个反应：

通过这种设计，负极板的电流来自两部分：一个是来自于 (2) 反应的电流，另一个是来自于 (1) 反应的

电流。这样，电容器电极充当了一个缓冲器的作用，分担了一部分高倍率充放电时的电流，起到了保护铅电极，防止其硫酸盐化。就现在铅酸超级电池而言，需



要对碳材料进行改性，使其与铅电极具有相似的电位，提高碳材料的电容量，减小其在过低电位下的析氢等问题。

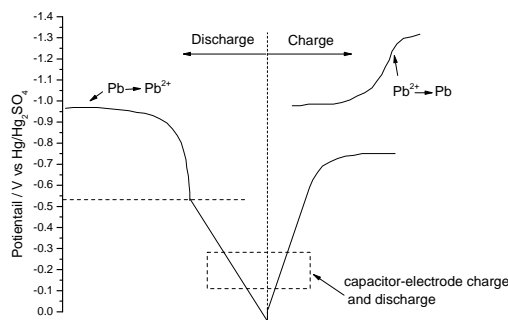
3 铅酸超级电池的研究

3.1 不同的工作电位

Figure 2: Operational potentials of a lead-acid negative plate and a carbon-based capacitor electrode during discharge and charge.

图 2 铅酸电池负极和电容器电极充放电时工作电位

图 2 是铅酸电池负极板和电容器电极在充放电过程中工作电位的示意图。在放电过程中，铅转化为硫酸铅



的电位是在 -0.96V，在充电的时候，硫酸铅转化为铅的电位是在 -1.0V 附近。但是对于电容器电极，其放电时的电位在 -0.5V 到 -0.6V 之间，充电时，其电位在小于 -0.1V 就发生。所以当两种电极组成内并联时，放电首先维持在 -0.96V 附近，由于电容器电极过高的电位，在开始放电的时候，只有很小一部分电流来自于电容器，这就很难起到分担电流的作用。相反的，充电过程中，首先进行充电的是电容器电极，然后才是硫酸铅转化为铅，由于电容器的碳材料过低的过电位，在 -0.6V 附近进会开始析氢。显然，由于不同的工作电位势必会导致电池过早的失效，对碳材料进行改性，使其和铅酸电池负极具有相似的工作电位。

3.2 高电容的碳材料

对于混合动力车来说，其系统的电压从 12V 的微混到 200V 的全混，其电池容量也从 50 到 60Ah 的微混

体系到 5.5Ah 的全混体系。但是无论那种类型的混合动力车，都要求电池在部分荷电状态(HRPSoC)时,能短时间大电流放电进行启动和加速，再生制动中，也能够大电流充电。那么对于铅酸超级电池而言，起到缓冲作用的是电容器电极，碳材料就必须具有高电容性，对于美国能源部 2003 年后提出的目标功率密度 1.5kW/kg,能量密度 15Wh/kg，现在还有相当大的差距。其中比表面积，孔径分布，表面有机官能团都影响着其电容性，如何通过控制这些参数，制备出耐酸性碳材料且具有高电容性是发展铅酸超级电池的关键。

3.3 析氢情况

水的分解电压是 1.23V，但铅具有很高的过电位，所以对于铅酸电池而言其电压有 2V，在阀控铅酸电池中，正极产生的氧气通过隔板扩散到负极板，然后又转化成为水，但是负极板产生的氢气不能在正极氧化成为水，所以对于负极而言其析氢，将导致永久性的失水，由于电容器材料在负极中使用，过低的电位情况下，特别是当电位到-1.0V（相对于 Hg/Hg₂SO₄）后，将会导致严重的析氢，那么电池将会由于大量的失水而出现干涸。通过添加一定量高过电位的添加剂到电容器材料中，能够有效缓解这种趋势，主要是锌、铅、镉、铋、银的氧化物，氢氧化物和硫酸盐。

3.4 铅负极和电容器并联

主要是电容器集流体的选择和设计，对于酸性环境而言，一般选择铅或者钛做集流体，由于钛做集流体容易发生钝化，且钛导电性稳定化处理后的析气问题，采用拉网做成板栅后对活性物质的挟持作用较差的问题，都影响了其应用，使用铅做集流体，需要对其板栅进行重新设计，才有利于碳材料的挟持，且碳材料的负载量也需考虑。

4 总结

铅酸超级电池其独特的设计，通过内并联铅负极和超级电容器，带来了如下的优势：

- 更大的功率和在循环寿命方面的改进。
- 与镍氢电池和锂离子电池相比，运用到中混和微混混合动力车系统中能够大幅降低成本。
- 除了电动车辆的动力之外，还可适合固定型电池、UPS、边远地区的光伏系统等。
- 适合在现有的铅酸电池企业生产。

References（参考文献）

- [1] D.Pavlov.A theory of the grid/positive active-mass (PAM) interface and possible methods to improve PAM utilization and cycle life of lead/acid batteries [J].Journal of Power Sources, 1995,53:9-21.
- [2] WB.Brech.The aggregate-of-spheres ('Kugelhaufen') model of the PbO₂/PbSO₄ Electrode[J].Journal of Power Sources,1990,30 (1-4):209-226.
- [3] L.T. Lam, N.P. Haigh, C.G. Phyland, T.D. Huynh.Novel technique to ensure battery reliability in 42-V PowerNets for new-generation automobiles [J]. J. Power Sources 2005, 144: 552 - 559.
- [4] L.T. Lam, N.P. Haigh, C.G. Phyland, A.J. Urban. Failure mode of valve-regulated lead-acid batteries under high-rate partial-state-of-charge operation [J]. J. Power Sources, 2004, 133:126 - 134.
- [5] K. Nakamura, M. Shiomi, T. Takahashi, M. Tsubota.Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries [J]. J. Power Sources, 1996,59: 153 - 157.
- [6] L.T. Lam, R. Louey.Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications [J].J. Power Sources, 2006,158,2:1140-1148.
- [7] L.T. Lam, R. Louey, N.P. Haigh, et al.[VRLA Ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation J].J. Power Sources, 2007,174,1:16-29.
- [8] J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, L.T. Lam.Further demonstration of the VRLA-type UltraBattery under medium-HEV duty and development of the flooded-type UltraBattery for micro-HEV applications[J].J. Power Sources, 2010,195,4:1241-1245.