

# 电动自行车用电池循环寿命过程中参数的变化

郭志刚<sup>1</sup>, 张利芳<sup>1</sup>, 梁晶晶<sup>2</sup>

(1. 保定凤帆摩托车蓄电池有限公司, 河北 保定 071057;

2. 沈阳蓄电池研究所, 辽宁 沈阳 110026)

**摘要:** 经过改进, 提高了铅钙锡铝合金电池的深循环寿命, 循环寿命达到了 435 次。详细研究了电池在循环过程中电池的失水量、残余电流、过充电的安时数和电池容量的变化, 这些参数的研究会对电池寿命的进一步改进和充电器设计提供很多有用的信息。

**关键词:** 电动自行车用电池; 铅钙锡铝合金; 深循环寿命

中图分类号: TM912.6 文献标识码: B 文章编号: 1006-0847(2006)02-0056-04

## Parameter change during life cycle of battery for electric bicycle

GUO Zhi-gang<sup>1</sup>, ZHANG li-fang<sup>1</sup>, LIANG Jing-jing<sup>2</sup>

(1. Fengfan Motorcycle Battery Manufacturing Company, Baoding, Hebei 071057, China;

2. Shenyang Storage Battery Research Institute, Shenyang 110026, China)

**Abstract:** The deep cycle life of battery made from Pb-Ca-Sn-Al alloy was increased and reached 435 cycles after improvement. The water loss, residual current, over-charge Ah amount and the capacity change of battery during life cycle were studied in detail. Such research will provide useful information for further improvement of battery life as well as the charger design.

**Key words:** electric bicycle battery; Pb-Ca-Sn-Al alloy; deep-cycle life

电动自行车电池正板栅过去主要使用铅锑镉合金, 但镉合金对人体的危害很大, 镉易损坏人体的骨骼和内脏<sup>[1]</sup>, 现已处于禁用状态。作为电动车电池另一可选择的合金是铅钙锡铝合金。铅钙锡铝合金具有自放电小的特点, 对电池的搁置寿命有利。但铅钙锡铝合金易出现早期容量衰减现象, 所以要将铅钙锡铝合金用于电动自行车电池, 首先要设法克服早期容量衰减。从文献中可知, 通过增加锡的含量到 1.3%, 可有效地避免早期容量衰减<sup>[2]</sup>。为了提高电池的寿命, 还必须提高板栅合金的抗蠕变性能<sup>[3]</sup>, 同时还要提高电池的充电接受性能。本文通过各种改进, 提高了电池的寿命, 并研究了电池在循环过程中各种参数的变化, 包括电池容量、电池的失水量、电池的残余电流和过充电的安时数。这些参数的变化对电池寿命的进一步改进以及电池充电器设计会提供很多有用的信息。

### 1 实验电池的基本情况

电池槽体采用 2×3 的结构方式, 电池的尺寸为 152±3 mm×98±2 mm×94±2 mm。电池板栅的尺寸为 44 mm×68 mm, 正负板栅的厚度分别为 2.2 mm 和 1.6 mm, 板栅的质量为正板栅为 101~102 g/大片, 负板栅为 82~84 g/大片, 正极铅膏的表观密度为 4.3 g/cm<sup>3</sup>, 负极铅膏的表观密度为 4.4 g/cm<sup>3</sup>, 正板的涂膏量为 172 g±2 g/大片, 负板的涂膏量为 120 g/大片, 正负极板经固化干燥后, 进行极板化成, 电池采用正 7 片、负 8 片的设计, 所用隔板的尺寸为 147±0.5 mm×48±0.5 mm×1.5±0.05 mm, 厚度为 10 kPa 压力下的测定值。电池干态质量为 3.449 kg, 单格加液量为 101 mL, 电解液密度 1.34 g/cm<sup>3</sup>, 电池加酸后质量为 4.256 kg, 充电后电池质量为 4.231 kg。初充电采用两充一放的方式, 将 5 A 放电 2 h 电压差小于 0.1 V 和开路电压小于 0.02 V 的电池配组, 进行下面的实验。

电池是在如下的条件下进行的, 在循环实验机上将配好组的 3 只电池串联, 设定电池的最高充电电压

收稿日期: 2006-04-12

为 44.1 V，最大电流为 2.4 A，充电时间为 8 h，然后用 5 A 放电至电池的电压为 31.5 V，进行循环。实验机与计算机连接，计算机记录不同时刻 3 只电池各自的充电电压、放电电压和电流的数据。为了测定循环过程中质量的变化，每 20 次循环测定一次电池的质量。电池在循环 190 次后，考虑到电池的充电状况，采用上述相同的电压和电流，将电池的充电时间调整到 6 h。

2 电池的初期容量和电池的低温容量

表 1

序号	检测项目	标准要求	检测结果		
			1#	2#	3#
1	2 小时率容量	3 次容量达到 100 %	125.2 %	125.1 %	125.3 %
2	低温(−10℃)	蓄电池以 5 A 至 9.6 V 实际容量不低于 0.70 C <sub>2</sub>	0.925 C <sub>2</sub>	0.96 C <sub>2</sub>	0.935 C <sub>2</sub>

从实验的结果可以看出，电池的初期容量和电池的低温容量较高。在常温 25℃的放电条件下，5 A 放电的时间达到了 150 min，电池在−10℃低温条件下 5 A 放电达到了 110 min，为额定容量的 90 % 以上。电池的容量及低温都能满足标准的要求。这主要是合理地设计了正负极活性物质的质量，在正负极配方中使用了中空纤维并在负极配方中加入了提高电池低温性能的添加剂，从而使电池的低温容量有了很大的提高。负极添加剂主要由硫酸钡、炭黑和木素磺酸钠组成，这几种物质都能增加负极活性物质的表面积和孔隙率，从而降低反应场所的实际电流强度。这也就相应地减少了极化，增加了活性物质的利用率。由于抑制了放电过程中海绵状金属铅的钝化，复合添加剂也增加了电池的容量。复合添加剂中的硫酸钡在放电过程中为硫酸铅的沉淀提供了晶核，从而避免在活性物质表层形成钝化层。不添加复合添加剂，负极活性物质的结构是不稳定的，渐渐地它就会收缩成一种硬而不渗透性的硫酸铅层。复合添加剂能稳定这种结构并使极板获得众所周知的长寿命。同时，由于复合添加剂经过深加工后，有很低的溶解度，可以保证极板的长寿命。

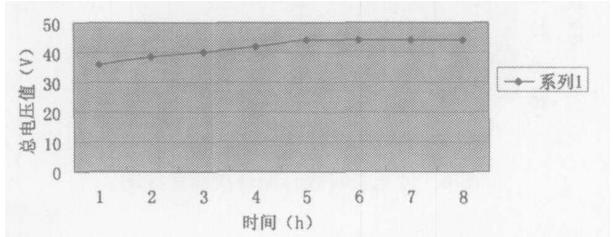


图 1 8 h 充电曲线

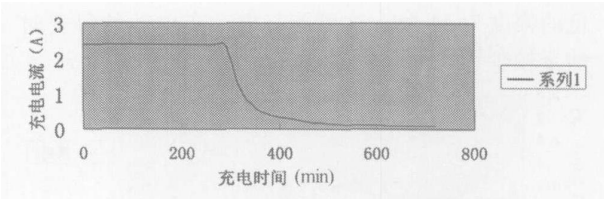


图 2 充电电流随时间的变化曲线

从图 1 和图 2 可以看出，电池在充电时，在 5 h 左右达到电池的限定电压，电池在充电 400 min 时，充进放电电量的 98 % 以上。电池初期采用恒压 44.1 V 限流 2.4 A 的充电方式，完全可以使电池充足电。

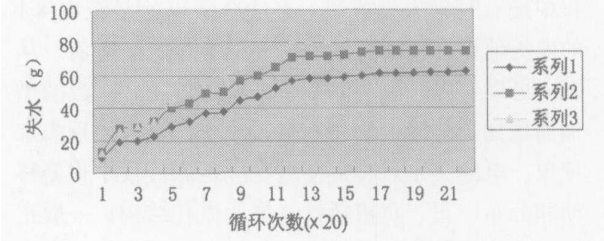


图 3 循环次数与失水

3 循环过程中电池失水情况

从图 3 中可以看出，电池在循环过程中电池的失水将进一步增加，电池的失水受以下几个因素的影响，电池的充电电压和充电的时间，电池自放电的因素以及安全阀的材质和安全阀的开闭阀压力、槽体的透水率、电池温度和环境温度等。自放电的影响因素包括电池的板栅合金及各种杂质的影响。为了减少电池的失水，我们采用了充电接受能力好的配方，可以在比较低的电压下把电池充足电，选用了自放电小的铅钙锡做正板栅合金。初期电池的失水对电池的容量不会造成明显的影响，但随着失水量的进一步增大，电池的容量将会降低。从图 3 可以看出，电池在 240 次循环以前，电池的失水量随循环次数的增加呈线性增加。主要是前期的电池隔板的饱和度高，氧复合的效率较低。在 240 次以后，电池的失水量随着循环的进行变化很小，主要是电池循环后失水到一定程度后，隔板的不饱和度增高，电池内部氧气的复合效率提高，电池失水量变小。在过去的文献中报道，电池失水超过 15 %，电池的容量就会降低 20 %，从我们的实验结果看，当 3 只电池的平均失水为 13 % 时，电池的 5 A 放电时间已降低到 84 min，电池的容量和初期相比降

低的幅度为 44 %。这可能与电动车电池的每安时酸量较少和高密度酸的使用有关。

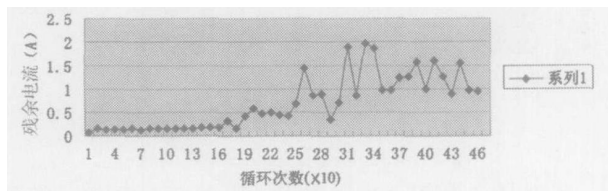


图4 残余电流与循环次数图

#### 4 循环过程中残余电流的变化

本文中指的充电电流的残余值是指恒压充电过程中最后时刻的电流值。在 190 次以前是充电 8 h 的电流值，在 190 次以后是充电 6 h 的电流值。从图 4 可以看出，电池的残余电流随着循环次数的增加而增加。电池由于每次的过充电，电池出现失水现象，电池失水后将促使酸在隔板和极板中重新移动和分布。正、负极活性物质为微孔结构，一般正极活性物质的微孔孔径在  $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$  之间，大多为  $0.5 \sim 1.2 \mu\text{m}$ 。二氧化铅微粒比较细小，它的表面积可达  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，负极活性物质的微孔在  $0.07 \sim 20 \mu\text{m}$  之间，大多在  $1 \sim 5 \mu\text{m}$ ，金属铅颗粒要比二氧化铅颗粒大，其比表面积约  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 。AGM 隔板在垂直方向的孔径大多在  $3 \sim 10 \mu\text{m}$ 。电池失水后，由于细孔的毛细管力要比粗孔的大，所以电池失水后第一是隔板中的酸量减少，第二是负极的饱和度降低，这两个因素都会促使氧复合的电流增加，负极板出现硫酸盐化现象。从图 4 可以看出，电池在 160~180 次循环时，电池的复合电流增加的速度很快，从  $0.2 \text{ A}$  增加到  $0.3 \text{ A}$  以上，在 250 次以前，电池的残余电流值基本上维持在  $0.5 \text{ A}$  以下，说明在 250 次以前电池的充电不会产生热失控。在 250 次以后，残余电流发生了突跃，最高时达到了  $2 \text{ A}$  左右，随后有一个小的回落，但残余的电流值基本上维持在  $1 \text{ A}$  以上。这个结果和图 3 的失水状况相吻合，电池在循环 250 次时，3 只电池的平均每单格失水  $12 \text{ g}$  左右，此时隔板的饱和度为  $87\%$  左右，由于隔板饱和度的降低，提供了更多的氧复合的通道，会使恒压充电时的电流增加，残余电流的增加将会使电池的充电效率降低，出现充电器不转灯的现象，严重时会造成电池的热失控。

从图 5 可以看出，电池在 200 次以前，是典型的恒压限流的曲线。但在 200 次以后，电池的充电

电流将会像图 5 中的系列 3 那样，充电的电流出现忽高忽低的不稳定现象。但从实验结果看，在控制充电时间的条件下，电池还会提供 235 次以上的循环。所以，电动自行车充电器的设计必须考虑整个寿命过程中各种参数的变化，既要保证在前期的循环中把电池充足电，又不要在寿命后期把电池过充。在现有的充电器的设计中，可以把时间作为一个控制因素。

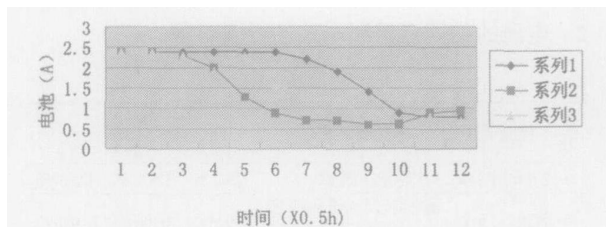


图5 6 h 充电曲线

#### 5 循环过程中过充电量的变化

从图 6 可以看出，前期的过充电量为放电量的 104 %，在此过充电的条件下，电池的容量保持呈现良好的趋势。说明在前期，电池用 104 % 的过充电量，电池不会出现充电不足的现象。随着循环的进行，过充电的安时数将逐渐增加，电池的过充电量进一步增加，这和图 5 残余电流的变化一致，电池在 190 次循环时，过充电量达到 60 %。考虑到电池的过充电，在 190 次以后将电池的充电时间调整到 6 h。将时间调整到 6 h 后，仍有一定的过充电量，电池的容量也呈现良好的保持趋势。随循环的进行，电池充电每次的过充电量在增加，但从图 3 可以看出，电池的失水量并未明显增加，这与后期氧复合效率的提高有关。图 7 是电池在循环 435 次时总的过充电量，在电池寿命终止时，电池总的过充电量为  $1450 \text{ Ah}$ ，为额定容量的 145 倍。

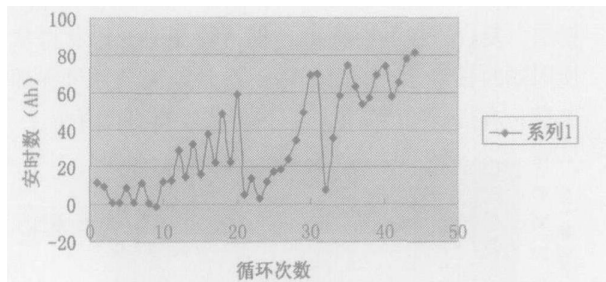


图6 过充安时数与循环次数曲线图

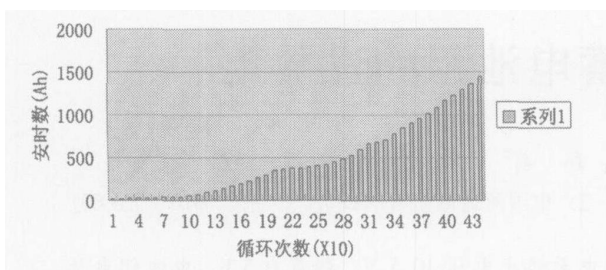


图7 过充电安时数与循环次数曲线

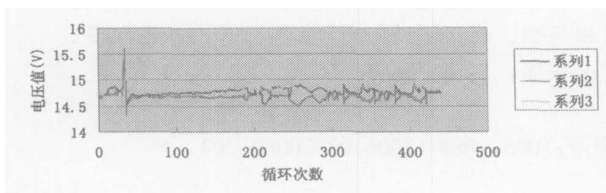


图8 3只电池充电电压对比曲线图

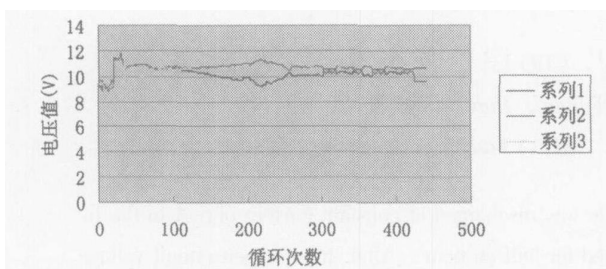


图9 5 A 放电三只电池终止电压曲线图

## 6 电池循环过程中电池容量的变化

从图8可以看出, 电池在恒压 44.1 V 充电的过程中, 3 只电池的充电终止电压在 14.5 ~ 15 V 之间变化, 电池的电压变化比较一致。从图9也可看出, 5 A 放电的终止电压在 400 次以前也非常的一致。说明电池的一致性为电池寿命的基础。在一致性的控制方面我们在控制极板的重量和尺寸一致性的同时, 还重点控制了工艺的一致性, 包括在固化和化成方面的一致性, 同时对容量和开路电压的一致性提出了要求。但从图9可以看出, 不论电池一致性如何好, 电池寿命在终止时也不会使 3 只电池同时失效, 必然会出现落后的电池, 我们实验的电池寿命的终止也是由于 2 号电池落后所致。

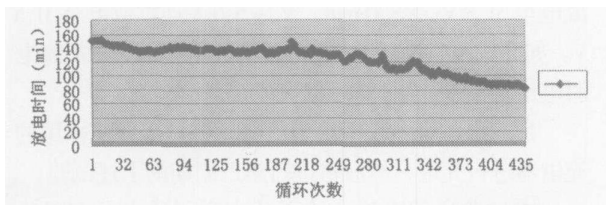


图10 容量图

从图10可以看出, 电池的初期 5 A 放电的时间在 150 min, 在 100 次以前放电时间在 130 min 以上, 电池在 280 次以前放电时间保持在 120 min 以上, 在 320 次以后电池的容量下降的较快, 电池放电到 84 min 时电池的寿命达到了 435 次。电池的循环寿命明显增加, 主要是和下列因素有关: 一是在铅钙锡铝合金中把锡的含量提高到了 1.5 % 以上, 锡的添加把  $\text{PbO}_2$  连接成聚合物链, 使腐蚀层/PAM 界面保持较高的导电性, 从而抑制了 PCL。二是为了改变铅钙锡铝合金抗蠕变性能差的缺点, 添加了能提高合金蠕变性能的添加剂。三是合理的设计了正负极活性物质的比例。使正负极活性物质和酸量达到了一个合理值。四是合理的选择正负极铅膏的视密度和正极板的固化温度和时间。

## 7 主要结论

7.1 合理设计正负极活性物质的比例, 并使用复合的膨胀剂, 可使电池 5 A 常温放电时间达到 150 min, 低温放电时间到 110 min 以上。

7.2 把铅钙锡铝合金中的锡含量提高到 1.5 %, 对克服早期容量衰减是有效的, 加入另外的合金元素提高铅钙锡铝合金的抗蠕变性能对电池寿命的增加有利。

7.3 电池的一致性为深循环电池寿命的基础, 控制极板重量和尺寸的一致性、极板固化工艺和化成工艺的一致性、电池的放电容量和开路电压的一致性对电池的寿命有利。

7.4 在寿命循环的过程中, 随循环次数的增加, 电池的氧复合的效率增加, 在寿命循环的后期, 通过控制充电时间可增加电池的寿命。

7.5 经过上述的改进, 电池的深循环寿命达到了 435 次, 完全可以满足用户使用的要求。

## 参考文献:

- [1] 张文保. 采用铅锑镉合金的利弊 [J], 蓄电池, 2002 (1): 15—16.
- [2] Dimitrov M, Pavlov D. Influence of grid alloy and fast charge on battery cycle life and structure of the positive active mass of lead-acid battery [J]. J Power Sources, 2001, 93 (1—2): 234—257.
- [3] 陈体街, 钟宝权, 黄志成. 电动车电池深放电循环寿命研讨 [A], 第九届全国铅酸蓄电池学术年会论文集 [C], 200—203.