

行业视点

引文格式:刘诚,苟海鹏,陈宋璇,等.铅炭电池技术发展及储能应用的思考[J].中国有色冶金,2024,53(3):1-6.

LIU Cheng, GOU Haipeng, CHEN Songxuan, et al. Advancements in lead-carbon battery technology and strategic considerations for energy storage applications[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(3): 1-6.

铅炭电池技术发展及储能应用的思考

刘 诚, 苟海鹏, 陈宋璇, 陈学刚

(中国恩菲工程技术有限公司, 北京 100038)

[摘 要] 目前,铅酸电池存在能量密度低、循环寿命短、电池体积和重量大等缺点,因此在国内储能领域的应用占比较低。铅炭电池是炭材料改性负极的改进型铅蓄电池,相比铅酸蓄电池可以有效延缓失效现象,循环寿命有较好提升。由于铅炭电池具备原材料成本低、回收率高、安全性高等其他电池不可替代的优势,更适用于大规模和长时储能。在再生铅产业良性发展的时代背景下,发挥铅炭电池技术优势,扩大铅炭电池生产,拓展储能领域应用,是优化能源调峰及储用,优化局域能源结构的重要发展方向。未来,在以沙漠、戈壁、荒漠地区为重点的大型风电光伏基地建设开展新型铅炭电池储能试点示范,同时配套建设铅冶炼企业和铅炭电池产业链,有望实现原料端—冶炼端—深加工端—应用需求端—综合回收端的全产业链闭环。

[关键词] 铅酸电池;铅炭电池;储能技术;循环寿命;储能大小

[中图分类号] TM912 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0001-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.001

0 引言

能源与环境保护是对立、联系又统一的关系,在一次能源结构持续优化的同时,局域性能源供给优化与环境质量保障协同并进也越来越受到重视,如电网和交通等行业领域正在向“电气化”和“低碳化”方向发展,化学电源将在这个历史变革中发挥关键作用^[1]。

1859年,法国物理学家普兰特发明了世界上第一块可充电的铅酸电池,该铅酸电池由一对相同的铅电极组成。1881年,法国化学工程师福尔对铅酸电池进行了改进,发明了一种由氧化铅、硫酸和水组成的铅酸电池,该铅酸电池技术有效提高了电池的效率以

及电池的能量密度。此后,由于铅酸电池具有制造成本低、回收率高、安全性好、市场规模大等特点,被广泛应用于备用电源、电动车、汽车及储能等领域^[2-4]。

从全球的铅酸电池产能规模来看,铅酸电池占有全球电池产能75%的份额,占据市场主导地位^[5]。中国的铅酸电池产量约占全球铅酸电池总产量的45%,2022年中国的铅酸电池产量达到了23 655万kVAh,市场规模约为1 841亿元。从铅酸电池的产品结构组成来看,启动型铅酸电池占比最大,约为48%,这部分电池由于工作环境的要求,短时期内很难被锂离子电池等取代;其次是动力型铅酸电池,占比约为28%;备用与储能型铅酸电池占比约为15%。与锂离子电池、钠硫电池和液流电池等相比,铅酸电池的能量密度低、循环寿命短,且电池的体积和重量大,因此轻量高能、延长循环寿命是当前铅酸电池的主要发展方向^[6-8]。铅炭电池将炭材料引入到负极活性物质中,通过改进传统铅酸电池的负极材料抑制极板表面硫酸盐化,从而改善铅

[收稿日期] 2024-03-15 [修订日期] 2024-04-28

[录用日期] 2024-04-29 [出版日期] 2024-06-01

[第一作者] 刘诚(1971—),男,贵州凯里人,正高级工程师,中国有色工程有限公司党委书记、执行董事、总经理,中国恩菲工程技术有限公司董事长,长沙矿山研究院有限责任公司党委书记、董事长。

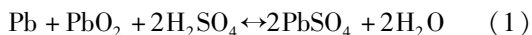
酸电池的失效现象,可有效提高其循环寿命。

目前,锂离子电池凭借能量密度高、技术成熟的优势在国内储能领域的应用比例超过 80%,铅炭电池在储能领域的应用比例占比偏低。但铅炭电池在安全性方面要优于锂离子电池,凭借该优势铅炭电池有望进一步拓展对安全性要求高的大规模长时储能市场、人口密集地区或工业园区周边的储能市场,进一步提升其在储能领域的应用比例^[9]。我国发布的《“十四五”新型储能发展实施方案》明确提出,推动多元化储能技术开发,开展铅炭电池、钠离子电池、新型锂离子电池、液流电池等关键核心技术、装备和集成优化设计研究,支撑构建新型电力系统,加快推动新型储能高质量规模化发展。凭借其性能安全可靠、制造成本低、充电接受能力强等优势,铅炭电池将成为储能电池的一个重要发展方向。当前,国内已有企业加大了对铅炭电池的研发投入和生产应用投入。2020 年,国网湖州供电公司联合天能股份建设了湖州 10 kV 雒城 12 MW/24 MWh 铅炭式储能电站项目,该项目是我国首座铅炭式电网侧储能电站。2023 年,由吉电股份、太湖能谷、信业基金、北盛股份共同投资建设的年产 500 万 kVAh 的铅炭电池项目量产下线。2023 年,国家电投建设的湖州综合智慧零碳电厂“和平共储”项目是目前世界上规模最大的铅炭储能电站,该电站容量达到 100 MW/1 061 MWh。2023 年,内蒙古乌兰察布察右中旗人民政府与长兴太湖能谷科技有限公司签订合作协议,建设 10GWh 储能电站,并配套建设铅炭电池加工制造产业。

基于此,本文将重点介绍铅炭电池的基本原理,并对铅炭电池技术在储能领域的应用前景进行思考与展望。

1 铅炭电池的基本原理

传统铅酸电池的反应机理如反应式(1)所示,在部分荷电态高倍率充放电操作(High Rate Partial State of Charge, HRPSoC)的过程中,传统铅酸电池会出现负极硫酸盐化、正极板栅腐蚀的失效状态。



如图 1 所示, Nakamura 等^[10]、Lam 等^[11]、Yan 等^[12]发现在 HRPSoC 放电过程中,硫酸浓度相对较高时会降低硫酸铅的溶解度, Pb^{2+} 浓度降低将不利于后续的电化学反应;在充电早期阶段,这一现象致使负极板的电位更负,负极板出现析氢现象(溶液

中氢离子被还原为氢气)(式(2)),限制了硫酸铅的完全转化。随着充放电循环次数的增加,铅酸电池负极板表面的硫酸铅会逐步积累,形成一层致密的硫酸铅晶体,极大阻碍了电解质的扩散和电流的分布,导致负极板的有效表面积显著减少,最终使得极板不能在循环过程中提供所需的启动电流。

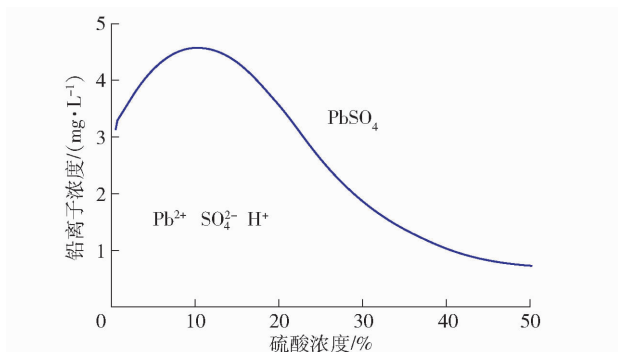
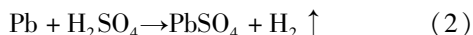


图 1 硫酸铅在硫酸中的溶解度曲线^[11]

Fig. 1 Solubility curve of lead sulfate in sulfuric acid

1997 年,日本研究人员 Masaaki Shiomi 等^[13]在铅酸蓄电池负极活性物质中添加了一定数量的碳,这些碳粒子在硫酸铅粒子上形成了导电网格(图 2),有效抑制了硫酸铅的积累,显著提高了电池的循环寿命。

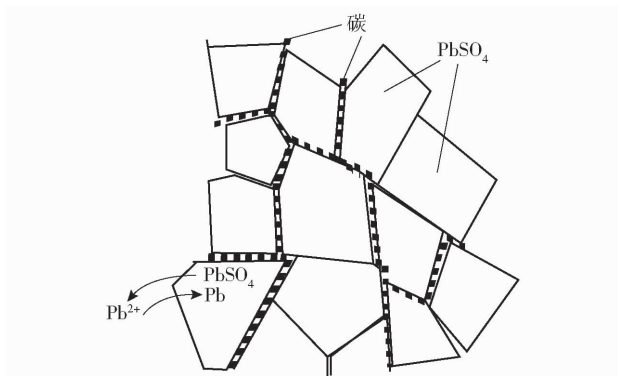


图 2 碳材料加入负极后形成的导电网络^[13]

Fig. 2 Carbon conductive network formed on the discharged negative plates

2004 年,澳大利亚联邦科学与工业研究组织(Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation, CSIRO)申请了“高性能储能装置”专利,提出了将电容器碳材料与铅酸电池负极活性材料复合的内并式超级电池,发明了铅炭电池技术

(图 3)^[14-15]。2005 年,日本古河电池公司(Furukawa Battery Company)获得了 CSRIO 的授权,开始了铅炭电池的研究和商业化开发工作。2007 年,CSRIO 联合古田公司生产了铅炭电池,并安装在混合动力汽车上进行了应用测试。这项测试完成了 10 万英里的道路测试模拟,且没有出现电池问题。

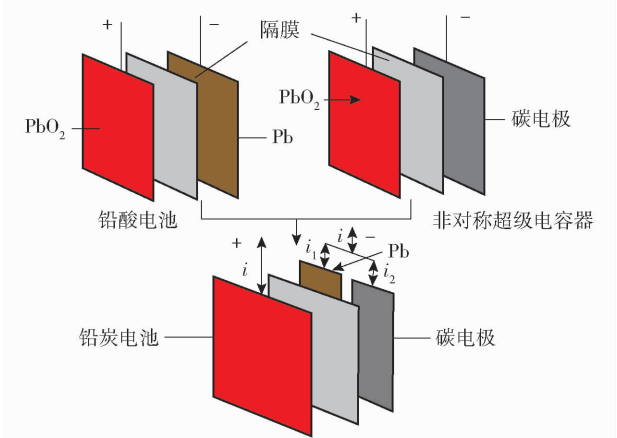


图 3 铅炭电池配置示意图^[15]

Fig. 3 Schematic diagram showing the configuration of lead-carbon battery

由于不同类型的碳材料具有不同的结构特性、表面活性、导电性和化学稳定性等特点, Pavlov 等^[16]、Moseley 等^[17]、Ebner 等^[18]、Lach 等^[19]、Logeshkumar 等^[20]对添加不同类型碳材料的铅炭电池性能进行研究,使用的碳材料种类包括活性炭、炭黑、乙炔黑、石墨烯、多壁碳纳米管 (Multi-walled

carbon nanotubes, MWCNT) (图 4)、单壁碳纳米管 (Single-walled carbon nanotubes, SWCNT) 等,通过对比研究发现,多壁碳纳米管电导率好、比表面积大,容易并入负极活性材料骨架结构,可以显著提升铅炭电池性能。

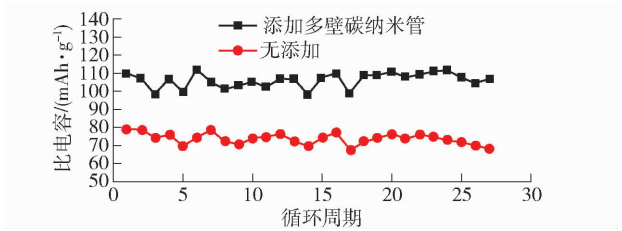


图 4 添加 MWCNT 与不添加 MWCNT 的测试
电池循环寿命数据对比^[20]

Fig. 4 Comparison of cycle life data for the test cells with and without the MWNT additive

目前,针对铅炭电池中碳的作用机制有多种解释机理,其中最主要的解释机理包括以下三点。首先,碳的添加可以增强负极表面的电活性,提高电化学反应的反应速率;其次,碳的添加可以抑制硫酸盐晶体的生长;最后,碳的添加可以表现为超级电容器,在双电层中储存能量,通过增加电荷接受度来延长循环寿命,特别是高比表面积的碳可以实现更大数量的微循环。

如表 1 所示,铅炭电池只需要添加少量的碳(约 2%)即可显著提高铅炭电池的循环性和储能使用寿命,而电池成本几乎没有受到影响。

表 1 铅炭电池和其他电池的技术指标对比

Table 1 Technical indicators of lead-carbon and other batteries

指标	铅炭电池	普通铅酸电池	锂离子电池	钠硫电池	全钒液流电池
能量密度	40 ~ 60 Wh/kg	20 ~ 40 Wh/kg	160 ~ 300 Wh/kg	150 ~ 240 Wh/kg	20 ~ 40 Wh/L
100% DOD 循环寿命	约 1 000 次	约 300 次	1 000 ~ 2 000 次	约 2 500 次	> 12 000 次
能量转换效率	85%	70%	90%	85%	70 ~ 80%
电池成本	0.7 元/Wh	0.6 元/Wh	1.2 元/Wh	0.5 元/Wh	4 元/Wh
充电温度范围	-23 ~ 60℃	-10 ~ 40℃	0 ~ 45℃	0 ~ 45℃	0 ~ 45℃
放电温度范围	-23 ~ 60℃	-15 ~ 50℃	0 ~ 60℃	-40 ~ 55℃	-40 ~ 55℃
安全性	良好	良好	较差	较差	较高
储能使用寿命	5 a	2 a	8 a	10 ~ 15 a	20 a

2 铅炭电池面临的挑战

2.1 析氢反应

虽然将碳添加到负极活性材料中可以抑制负极

板的硫酸盐化,有效提高铅炭电池的循环寿命,但碳的引入也会导致析氢电位低,加剧电池中稀硫酸介质中氢的析出。在高倍率工作状态下,析氢现象的显著增加会导致水分的流失以及自放电的增加。

Zhao 等^[21-22]研究发现,通过调控负极活性材料中纳米碳的添加比例(0.2%~2%)可降低析氢反应的发生,继续增大碳质材料的比例(>2%)会增强析氢现象。此外,研发人员发现如果在负极活性材料中加入酸性官能团会促进析氢反应的发生,添加碱性官能团则会抑制析氢反应的发生。当在负极活性材料中加入含有 Bi_2O_3 、 Ga_2O_3 或 In_2O_3 等金属氧化物的电化学活性炭时,可以有效减少析氢现象的发生,提高铅炭电池的循环寿命。

2.2 正极板栅腐蚀

相较于铅酸电池,铅炭电池在一定程度上缓解了负极硫酸盐化,但使用过程中仍会发生正极板栅腐蚀现象,该现象是导致铅炭电池失效的主要原因^[23]。从热力学角度来看,正极板栅中的铅和正极活性材料 PbO_2 难以实现稳定共存,二者必然会发生反应生成低价态铅氧化物(PbO_x , $x = 1 \sim 1.5$) (式(3))。由 PbO_x 形成的中间层可以起到半透膜的作用, HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 这些较大的阴离子难以穿过中间层,而 H^+ 则可以穿越中间层。在硫酸环境条件下,中间层 PbO_x 最终转化为绝缘层 PbSO_4 (式(4))。因此,当电池处于待机状态时,需要定期充电将 PbSO_4 重新转化为 PbO_2 。当中间层与硫酸电解质接触形成硫酸铅时,中间层保护正极板栅不被腐蚀的作用消失。此外,大电流充放电及深放电循环会造成正极活性物质的软化脱落和结构破坏,加快正极板栅的腐蚀。随着正极板栅腐蚀的继续发生,电池的动力学变得非常缓慢,其使用寿命会逐渐缩短。



传统的板栅主要成分由金属铅组成,在电池中起到机械支撑和集流体的作用,并不参与电池的氧化还原反应。尽管如此,板栅在电池中的重量占比可以达到25%,极大地增加了电池的重量。在未来的铅炭电池研发过程中,需要利用新型金属材料替代传统板栅材料,以提高正极板栅的耐腐蚀性能;同时,还需要考虑掺杂元素对合金析氧、析氢过电势以及低价态铅氧化物氧化电势的影响,以满足板栅使用强度和电化学性能的要求。

3 铅炭电池在储能领域的应用展望

铅酸电池(铅炭电池)的主要原料为金属铅,但随着新能源电池的发展,铅酸电池在应用端的市场

需求被挤压,每年的增量空间不足,同时锌冶炼企业每年附产大量的金属铅,上述两个因素造成铅的社会总量会越来越多,铅的价格(1.62万元/t)始终处于低位。从原料成本来看,与锂离子电池(工业级碳酸锂10.6万元/t)、钒液电池(五氧化二钒8.45万元/t)相比,铅酸电池(铅炭电池)的电池成本价格相对稳定,具有明显的原材料成本优势。

从全生命周期来看,与锂离子电池、钠硫电池和液流电池等相比,铅酸电池(铅炭电池)的制造和回收的综合成本较低,电池正负极材料及电解液均可实现回收。目前,单条铅酸电池的回收处理线年处理量可达到45万t铅酸电池,回收过程中仅消耗煤及少量的电,回收工艺清洁且污染小,铅酸电池中的铅以铅锭或氧化铅形式回收,电解液中的硫及铅膏中的硫通过二次利用制备硫酸或者直接生产可用于电池制造的硫酸铅。以富氧侧吹熔炼技术处理废旧铅酸电池生产再生铅为例,该工艺的吨铅能耗指标小于150 kgce,吨铅回收成本为640~680元,铅回收率可达98.5%以上。

从储能技术的安全性来看,与锂离子电池、钠硫电池和液流电池等相比,尽管铅炭电池的主要缺点是循环寿命较短和能量密度较低,但其本身的安全性非常优越,在储能领域应用时可实现密集堆叠,在地下空间、人员密集区、危化场所以及对安全性要求极高的数据中心等储能应用中有着难以替代的地位,更适用于大规模和长时储能^[9]。

从铅酸电池的转型升级来看,除了电池自身存在的缺点需要科技创新来不断克服,基于安全需求的应用场景也需要技术进步来不断扩展,如铅碳储能电池,不仅要提升电池单体的储能性能,大规模的集成组并技术也需要逐步提升,以便有效实现大规模、长时间、高安全、强稳定的储能产业应用。我国在“十四五”期间积极开展区域性储能示范区建设,结合以沙漠、戈壁、荒漠地区为重点的大型风电光伏基地建设开展新型储能试点示范,鼓励各地因地制宜开展新型储能政策机制改革试点,推动重点区域新型储能试点示范项目建设。以青海某铅冶炼企业为例,在工业园区内建设20万t铅冶炼厂,建成后该冶炼厂年产值可达50~60亿元,如果配套建设铅炭电池产业链和铅炭电池储能应用,可将年产值扩大3~5倍。如图5所示,该循环产业链不但节省了年产电铅运往内地的运费,同时助力了西部地区储

能产业的发展,实现了原料端-冶炼端-深加工端-应用需求端-综合回收端的全产业链闭环。



图5 铅炭电池储能全产业链

Fig. 5 Lead-carbon battery energy storage: comprehensive industrial chain

4 结语

铅炭电池将铅酸电池技术和超级电容器技术组合在一起,通过在负极活性材料中添加碳材料,有效抑制了负极的硫酸盐化,是新一代的铅酸电池。针对铅炭电池,全球许多研究人员对碳材料的应用方式、碳材料的种类、碳材料的副作用以及反应机理等方面进行了一系列研究,并取得了一定的研发成果。

相较于传统的铅酸电池,铅炭电池在充放电循环性能和使用寿命方面得到了明显的提升。从铅炭电池的研究现状来看,尽管铅炭电池在铅酸电池的基础上提升了循环使用寿命,但与锂离子电池、钠硫电池相比其能量密度和循环寿命仍是明显短板,在技术层面仍需进一步优化其性能,并且需要进一步解决碳材料在使用过程中带来的析氢风险,这样铅炭电池才能有机会真正实现大规模的产业应用。依托于铅炭电池自身性能的提升、电池安全性的优势以及现有成熟的铅膏回收工艺生产线等优势,铅炭电池仍然是目前相对经济可行的储能技术之一,未来仍有进一步应用于大型储能电站可能性。

[参考文献]

[1] 欧阳裕, 韩联欢, 熊建文, 等. 铅酸蓄电池正极板栅腐蚀与防护研究进展[J]. 电源技术, 2023, 47(8): 989-992.
OUYANG Yu, HAN Lianhuan, XIONG Jianwen, et al. Research advances in positive grid corrosion and protection of lead-acid batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2023, 47(8): 989-992.

[2] 彭海宁, 程舒玲, 杨彤, 等. 铅炭电池关键材料研究进展[J]. 化学研究, 2021, 32(3): 255-266.
PENG Haining, CHEN Shuling, YANG Tong, et al. Research progress of key materials for lead-carbon batteries[J]. Chemical Research, 2021, 32(3): 255-266.

[3] 葛智元, 周立新, 赵巍, 等. 超级蓄电池技术的研究进展[J]. 电源技术, 2012, 36(10): 1585-1588.
GE Zhiyuan, ZHOU Lixin, ZHAO Wei, et al. Recent

development of ultrabattery [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2012, 36(10): 1585-1588.

[4] MAY G, DAVIDSON A, MONAHOV B. Lead batteries for utility energy storage: a review[J]. Journal of energy storage, 2018, 15: 145-157.

[5] FERG E, SCHULDT F, SCHMIDT J. The challenges of a Li-ion starter lighting and ignition battery: a review from cradle to grave [J]. Journal of Power Sources, 2019, 423: 380-403.

[6] 杨卫明, 胡岩, 殷新建, 等. 储能技术及应用发展现状[J]. 建材世界, 2019, 40(5): 115-119.
YANG Weiming, HU Yan, YIN Xinjian, et al. Energy storage technology and application development status [J]. The World of Building Materials, 2019, 40(5): 115-119.

[7] 陶占良, 陈军. 铅炭电池储能技术[J]. 储能科学与技术, 2015, 4(6): 546-555.
TAO Zhanliang, CHEN Jun. Lead carbon ultrabatteries for energy storage [J]. Energy Storage Science and Technology, 2015, 4(6): 546-555.

[8] CHANG Yu, MAO Xianxian, ZHAO Yanfei, et al. Lead-acid battery use in the development of renewable energy systems in China[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191: 176-183.

[9] 卢奇秀. 铅炭电池进军储能领域[N]. 中国能源报, 2023-08-28(011).
LU Qixiu. Lead-carbon batteries enter the field of energy storage [N]. China Energy News, 2023-08-28(011).

[10] NAKAMURA K, SHIOMI M, TAKAHASHI K, et al. Failure modes of valve-regulated lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 1996, 59: 153-157.

[11] LAM L T, HAIGH N P, PHYLAND C G, et al. Failure mode of valve-regulated lead-acid batteries under high-rate partial-state-of-charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2004, 133(1): 126-134.

[12] YAN J H, LI W S, ZHAN Q Y. Failure mechanism of valve-regulated lead-acid batteries under high-power cycling [J]. Journal of Power Sources, 2004, 133: 135-140.

[13] SHIOMI M, FUNATO T, NAKAMURA K. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 1997, 64(1/2): 147-152.

[14] LAM L T, HAIGH N P, PHYLAND C G, et al. High performance energy storage devices: US8232006B2[P]. 2011-6-23[2024-3-15].

[15] LAM L T, LOUEY R, HAIGH N P, et al. VRLA Ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174(1): 16-29.

[16] PAVLOV D, ROGACHEV T, NIKOLOV P, et al. Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries [J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(1): 58-75.

[17] MOSELEY P T, RAND D A, PETERS K. Enhancing the

- performance of lead-acid batteries with carbon-in pursuit of an understanding[J]. Journal of Power Sources, 2015, 295: 268 – 274.
- [18] EBNER E, BUROW D, BORGER A, et al. Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for microhybrid applications[J]. Journal of Power Sources, 2013, 239: 483 – 489.
- [19] LACH J, WROBEL K, WROBEL J, et al. Applications of carbon in lead-acid batteries;a review[J]. Journal of solid state electrochemistry, 2019, 23: 693 – 705.
- [20] LOGESHKUMAR S, MANOHARAN R. Influence of some nanostructured materials additives on the performance of lead acid battery negative electrodes [J]. Electrochim Acta, 2014, 144: 147 – 153.
- [21] ZHAO L, CHEN B, WANG D. Effects of electrochemically active carbon and indium (III) oxide in negative plates on cycle performance of valve-regulated lead-acid batteries during high-rate partial-state-of-charge operation [J]. Journal of Power Sources, 2013, 231: 34 – 38.
- [22] ZHAO L, CHEN B, WANG D. Study of electrochemically active carbon, Ga_2O_3 and Bi_2O_3 as negative additives for valve-regulated lead-acid batteries working under high-rate[J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 1 – 5.
- [23] BERNDT D. Valve-regulated lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001, 100: 29 – 46.

Advancements in lead-carbon battery technology and strategic considerations for energy storage applications

LIU Cheng, GOU Haipeng, CHEN Songxuan, CHEN Xuegang

(China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

Abstract: Currently, lead-acid batteries face limitations such as low energy density, short cycle life, and large size and weight, which result in their limited application in the domestic energy storage sector. Lead-carbon batteries, which feature a carbon-modified negative electrode, represent an advancement over traditional lead-acid batteries by significantly enhancing cycle life and mitigating failure phenomena. The inherent advantages of lead-carbon batteries, such as low raw material costs, high recyclability, and superior safety, make them ideally suited for large-scale and long-duration energy storage applications. In the context of the sustainable development of the recycled lead industry, leveraging the technological benefits of lead-carbon batteries to expand their production and applications in energy storage is a crucial strategy for optimizing energy load balancing and improving local energy frameworks. Future initiatives will focus on deploying pilot demonstrations of new lead-carbon battery energy storage systems within major wind and photovoltaic bases in deserts and Gobi regions, accompanied by the development of lead smelting facilities and the lead-carbon battery supply chain. This approach aims to establish a comprehensive industry cycle spanning raw material sourcing, smelting, advanced processing, application demand, and recycling.

Key words: lead-acid battery; lead-carbon battery; energy storage technology; cycle life; energy storage capacity