DOI：10.13234/j.issn.2095-2805.2026.4.141 **中图分类号**：TM912 **文献标志码**：A

变电站退运电池修复技术的电化学研究

陈传敏[1,2]，王妍洁[1,2]，陈若希[3]，贾文波[1,2]，郁金星[4]，刘松涛[1,2]
(1.华北电力大学环境科学与工程学院河北省燃煤电站烟气多污染物协同控制重点实验室，保定 071003；2.华北电力大学资源环境系统优化教育部重点实验室，北京 102206；3.天津力神新能源科技有限公司，天津 300384；4.国网河北省电力有限公司电力科学研究院，石家庄 050021)

摘要：铅蓄电池组是变电站中最重要的直流电源之一，承担着保障电力系统正常运行的重要职责。为了延长电池的循环使用寿命，响应环境保护政策，变电站退运电池修复技术逐渐进入人们的视野。因此，选择低成本且便捷的修复液修复法，基于循环伏安法设计模拟电池负极的电化学工作环境，研究不同类型的化学药剂对电池负极充放电量的影响，并采取正交试验的方法筛选出对负极充放电能力提升效果优异的复合活化剂，对变电站退运铅酸电池活化修复具有重要意义。

关键词：铅蓄电池；变电站；修复技术；电化学

Electrochemical Research on Repairing Technology for Substation Decommissioned Batteries

CHEN Chuanmin[1,2], WANG Yanjie[1,2], CHEN Ruoxi[3], JIA Wenbo[1,2], YU Jinxing[4], LIU Songtao[1,2]
(1. Key Laboratory of Cooperative Control of Multi-pollutant in Flue Gas of Coal-fired Power Plants in Hebei Province, College of Environmental Science and Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China; 2. Key Laboratory of Ministry of Education for Resource and Environmental System Optimization, North China Electric Power University, Beijing 102206, China; 3. Tianjin Lishen New Energy Technology Co., Ltd., Tianjin 300384, China; 4. Electric Power Research Institute, State Grid Hebei Electric Power Co., Ltd., Shijiazhuang 050021, China)

Abstract: The lead-acid battery is one of the most important DC power sources in a substation, and it undertakes the important responsibility of ensuring the normal operation of a power system. To prolong the battery's cyclic life and respond to environmental protection policies, the repairing technology for substation decommissioned batteries is gradually becoming popular. A low-cost and convenient repairing method with repair solution was selected, and the electrochemical working environment for the battery's negative electrode was designed and simulated based on the cyclic voltammetry method. The effects of different types of chemical agents on the charge and discharge capacity of negative electrode were studied, and orthogonal experiments were used to screen out composite activators that have excellent improvement effects on the charge and discharge capacity of negative-electrode. The results are of signify-cance for activating and repairing substation decommissioned lead-acid batteries.

Keywords: Lead-acid battery; substation; repairing technology; electrochemistry

在变电站运行过程中，直流电源是继电保护、负载供电、断路器跳合闸等重要任务执行的保障。铅蓄电池因其安全性高、稳定性好且价格低廉，经常被组成蓄电池组作为变电站的直流电源。铅蓄电池的理论寿命为 10~12 年，但大部分变电站的铅蓄电池在使用 3~5 年后，容量已不足标称容量的 80%[1-2]，进而提早报废。电池性能的快速衰退给电池的管理和维护带来了巨大的困扰和挑战，而且大量报

收稿日期：2023-06-12；**修回日期**：2023-09-18；**录用日期**：2023-12-18；**网络首发日期**：2024-04-25
基金项目：国家电网公司总部科技资助项目(8100-202013151A-0-0-00)；河北省重点研发计划资助项目(21373805D)
This work is supported by State Grid Corporation of China Headquarters Technology Project under the grant 8100-202013151A-0-0-00; Key R&D Program of Hebei Province under the grant 21373805D

废的电池也对环境安全及资源利用造成了严重威胁[3-4]。

变电站多采用阀控式密封铅蓄电池组作为直流电源，电池组存放于电池柜或电池室内，并常年处于浮充状态。独特的工作环境使电池寿命极易受到多种因素影响，温度过高、浮充不当及负载变化剧烈等均会使电池容量衰退、提前报废。基于此，变电站用铅蓄电池的常见失效模式可分为正极板栅腐蚀、负极硫酸盐化和失水等，排除不可逆的正极板栅腐蚀，可以对由负极硫酸盐化和失水导致容量下降的铅蓄电池进行修复[5-7]。针对这 2 种失效模式，国内外对退役铅蓄电池的修复方法有补水深度循环法、大电流脉冲法、均衡谐振脉冲法和生物大分子修复技术等[8-10]，本文参考 T/CEC 131.3—2016《铅酸蓄电池二次利用 第 3 部分：电池修复技术规范》的要求，采用基于该标准的修复液修复法，在保证高效性和低成本的同时，提升退运电池容量，延长电池使用寿命，该法对退运电池的修复效果明显，具有较好的应用前景。本实验基于循环伏安法，运用工作电极上的氧化还原反应模拟铅蓄电池负极的充放电反应，在硫酸电解液中测试其氧化峰及还原峰的变化，探究不同化学试剂对氧化峰及还原峰的影响规律，从而反映出化学试剂对铅蓄电池的充放电量的影响规律，并以此种方法筛选出对修复负极硫酸盐化效果最佳的单组分活化剂，进而对其进行双组分及多组分复合。本文用 10 种试剂组合出 25 种修复液，选出了修复效果最佳的复合试剂。

1 实验方法及步骤

1.1 工作电极的预处理

采用三电极体系进行循环伏安法测试，工作电极为纯铅，外包裹材料为聚四氟乙烯，有效工作面积的直径为 6 mm，对电极为铂片，参比电极为甘汞电极单盐桥形式。为保证实验的一致性，在每次测试前分别用金相砂纸、1 μm 金刚石磨砂抛光浆、0.05 μm 氧化铝磨砂抛光浆对工作电极进行 1~2 min 的垂直打磨处理。为防止抛光浆浆料混合，每次打磨前、后均需要先用去离子水和酒精对电极表面进行冲洗，然后在室温下干燥，所有实验均在室温 25 ℃下进行。

1.2 循环伏安法测试

在循环伏安法测试中，用 98%的浓硫酸和去离子水配置成 0.5 mol/L 的稀硫酸溶液作为空白电解液来模拟电解液环境。先将三电极置于 200 mL 的空白电解液中模拟铅蓄电池正常充放电 200 个循环，然后将三电极转移至由空白电解液及活化试剂配成的活化电解液中进行循环伏安法测试，将 2 次测试的氧化峰及还原峰进行对比以分析活化效果。给工作电极施加三角波信号型电势，在−1.20~−0.05 V 的电势区间以 0.05 V/s 的速度正向扫描，扫描周期为 240 s。

2 活化剂筛选实验

经过相关调研，选择了一些可能对电池容量产生增益效果的活化剂，包括硫酸钴、硫酸钾、炭黑(XC-72R)、超导电炭黑(BP2000)、聚乙烯醇、硫酸羟胺、气相二氧化硅、石墨烯 C500、水杨酸和羧甲基纤维素钠。为筛选出合适的活化剂，选取多种活化剂与空白电解液配置成活化电解液进行电化学测试，比较不同试剂对铅电极在空白电解液中电化学活性提升的效果，筛选出表现优异的试剂，再对这些试剂进行组合，形成复合活化剂，测试复合活化剂对电化学活性的影响，最终选出对铅电极的电化学活性提升最高的活化试剂。

2.1 配制单组分活化剂

将选取的 10 种活化剂分别加入空白电解液，配制成 3 种不同浓度的活化电解液(见表 1)进行循环伏安法测试。在循环伏安法测试中每隔 50 次循环取 1 次曲线，共取 5 条用以对比空白电解液与活化电解液的氧化峰与还原峰，观察电极上的电子转移量，进而判断电池负极的充放电能力。选取相同循环次数，计算电池 5 条循环伏安法曲线氧化峰及还原峰的平均峰值电流，对比添加活性剂前后其值

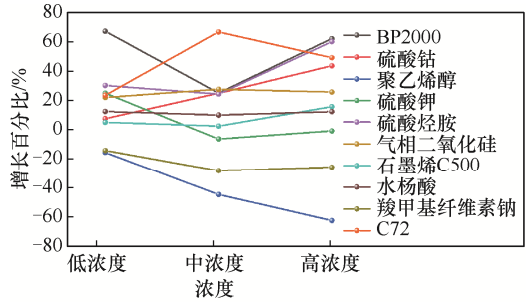
的变化，分析活性剂对负极充放电能力的提升情　　况。

表 1　单一活化剂成分

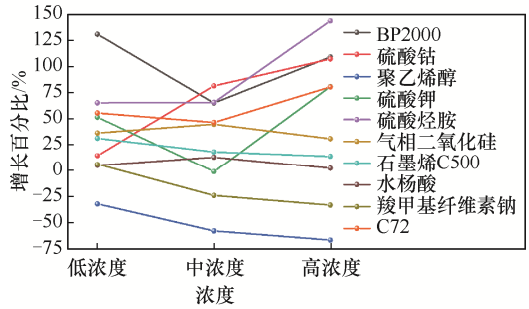
Tab. 1 Compositions of single activators

活化剂成分	低浓度加药量/g	中浓度加药量/g	高浓度加药量/g	稀硫酸定容体积/mL
硫酸钴	0.025	0.125	0.250	250
硫酸钾	0.250	1.250	2.500	250
XC-72R	0.005	0.025	0.050	250
BP2000	0.005	0.025	0.050	250
聚乙烯醇	0.050	0.250	0.500	250
硫酸羟胺	0.250	1.250	2.500	250
气相二氧化硅	0.025	0.125	0.250	250
石墨烯 C500	0.050	0.250	0.500	250
水杨酸	0.010	0.050	0.100	250
羧甲基纤维素钠	0.025	0.125	0.250	250

各试剂不同浓度的氧化峰及还原峰的增长百分数如图 1 所示。由图可知，硫酸钾、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠对氧化峰及还原峰的峰值电流都存在负增长的效果；水杨酸和石墨烯 C500 对铅电极的充放电能力提升效果微弱，增幅均不超过 30%。除此之外，硫酸钴、XC-72R、BP2000、硫酸羟胺和气相二氧化硅对峰电流提升效果明显，在特定浓度下表现优越，因此可作为后续实验的备选活化剂。



(a) 氧化峰



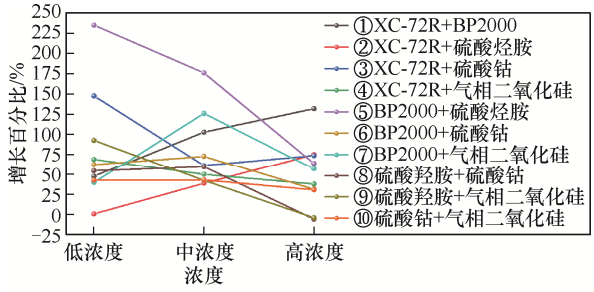
(b) 还原峰

图 1　不同单组分活化剂对氧化峰及还原峰的增长效果

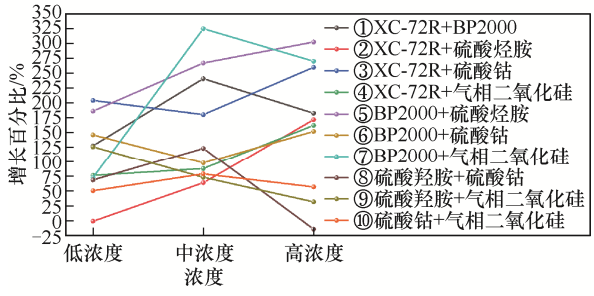
Fig. 1 Improvement effects of different single-component activators on oxidation and reduction peaks

2.2　双组分活化剂的正交实验

以前期实验结果为基础，采用正交实验法探究 5 种备选活化剂在提高铅电极充放电能力的同时，不同试剂之间是否会互相影响。将硫酸钴、XC-72R、BP2000、硫酸羟胺和气相二氧化硅两两组合，组成 10 种双组分活化剂。对比加入活化剂的退运电池与加入空白电解液的退运电池的循环伏安法曲线，计算其氧化峰与还原峰的增长百分比，如图 2 所示。不难看出，①、③、⑤、⑦组的峰值电



(a) 氧化峰



(b) 还原峰

图 2　双组分活化剂对氧化峰及还原峰的增长效果

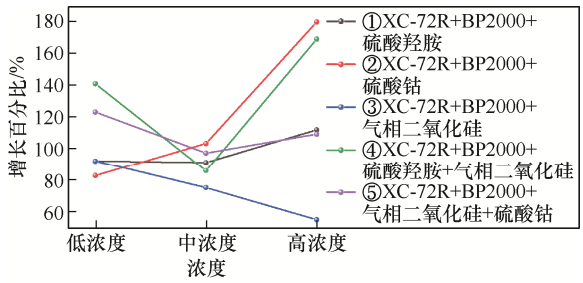
Fig. 2 Improvement effects of two-component activators on oxidation and reduction peaks

流提升效果较为理想，其余试剂组的增长效果略低于上述 4 组。同时可以发现，①、③、⑤、⑦组的组分中都包含碳黑类试剂 XC-72R 或 BP2000，它们是优异的导电体和导热体，良好的稳定性与高比表面积使其内部能吸附更多的电解液，且能为电子传输提供内部通道，从而提高负极活性物质的导电性。此外，在大电流充放电过程中，由于碳材料具有电容特性，因此电流先经过碳材料再经过电池负极[11-12]，降低了负极硫酸盐化发生的可能性。基于此，继续深入探究了以 XC-72R 和 BP2000 为基础的多组分复合活化剂的活化效果。

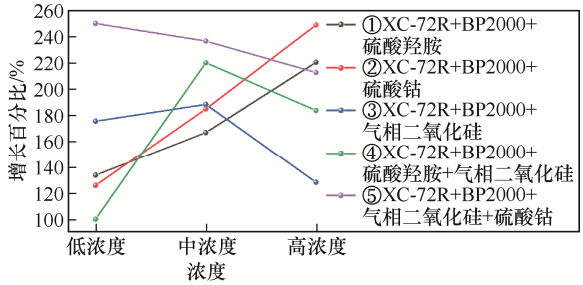
2.3 多组分复合活化剂实验

以 XC-72R 和 BP2000 2 种炭黑材料为基底、剩余 3 种试剂为变量开展多组分复合试剂实验，组合出三组分或四组分试剂共 5 组：①XC-72R+BP2000+硫酸羟胺、②XC-72R+BP2000+硫酸钴、③XC-72R+BP2000+气相二氧化硅、④XC-72R+BP2000+硫酸羟胺+气相二氧化硅、⑤XC-72R+BP2000+气相二氧化硅+硫酸钴。

对比加入活化剂的退运电池与加入空白电解液的退运电池的循环伏安法曲线，计算氧化峰与还原峰的增长百分比，如图 3 所示。总体来看，高浓度活化剂对负极充放电量的提升效果较明显。其中，②、④、⑤组的高浓度活化剂的峰值电流增幅较理想，但由于②组活化剂在低浓度时改善效果较差，考虑电解液对活化剂的稀释作用可能会影响活化剂的工作效果，因此排除②组，保留④、⑤ 2 组活化效果优异且稳定的综合活化剂。



(a) 氧化峰

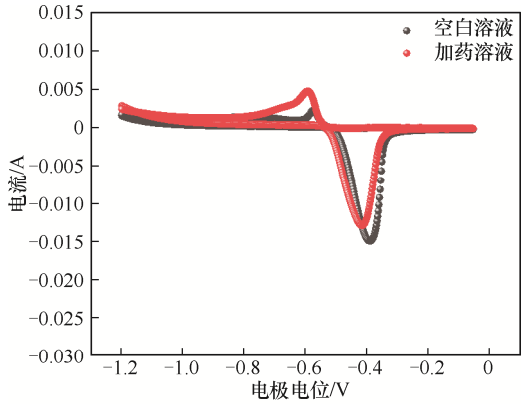


(b) 还原峰

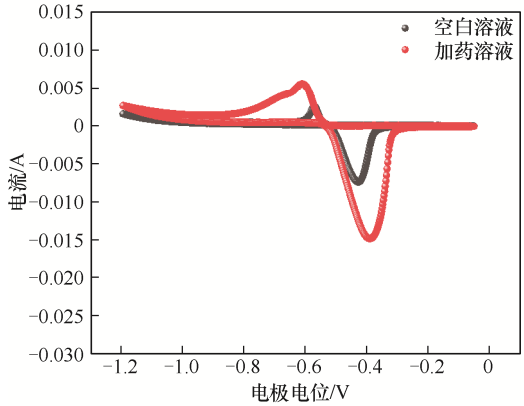
图 3 不同多组分活化剂对氧化峰及还原峰的增长效果

Fig. 3 Improvement effects of different multi-component activators on oxidation and reduction peaks

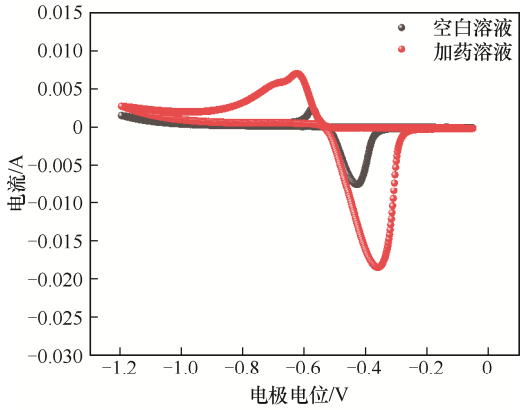
④组和⑤组加药前、后的循环伏安法曲线如图 4 和图 5 所示。由图可知，2 组复合活化剂对氧化峰和还原峰的峰值电流均有很明显的提升效果。另外，氧化峰与还原峰峰面积的增加意味着铅电极上移动电荷量的增长，代表这 2 种复合活化剂对增强电池的充放电能力具有促进效果。2 种复合试剂均以 XC-72R 和 BP2000 为基础，又加入硫酸羟胺、气相二氧化硅及硫酸钴 3 种试剂，进一步提升了效果。其中，XC-72R 或 BP2000 提高了负极活性物质的导电性和电解液吸附能力，为电子传输提供了内部通道；气相二氧化硅在电解液中凝聚成胶体，并形成包裹硫酸的三维网状结构[13]，加强电解液强度，减少气体释放，由此降低了失水的可能



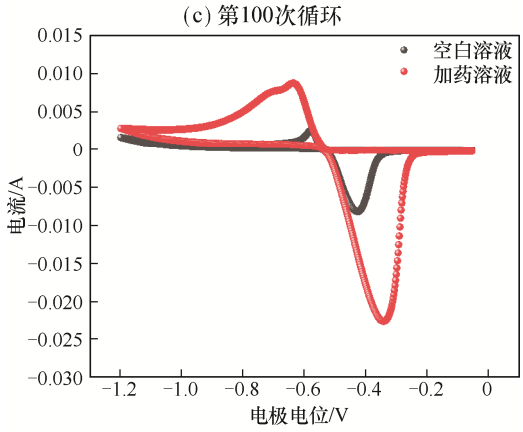
(a) 第1次循环



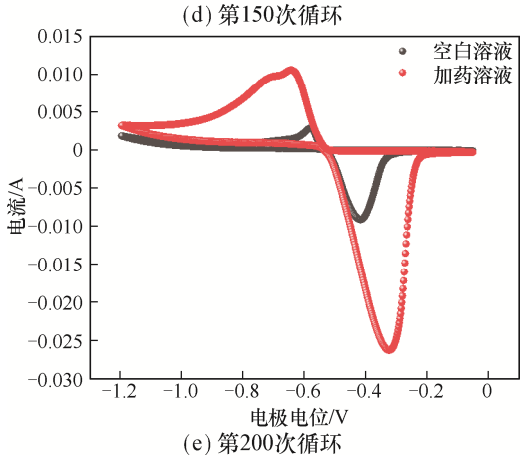
(b) 第50次循环



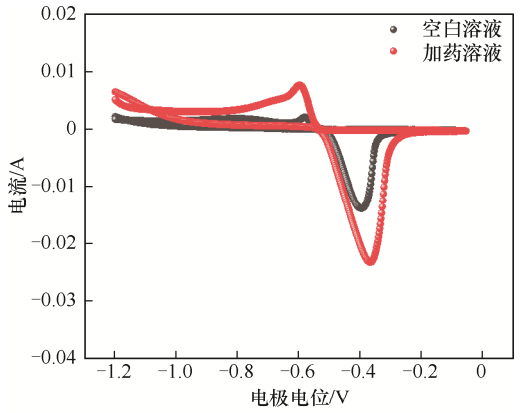
(c) 第100次循环



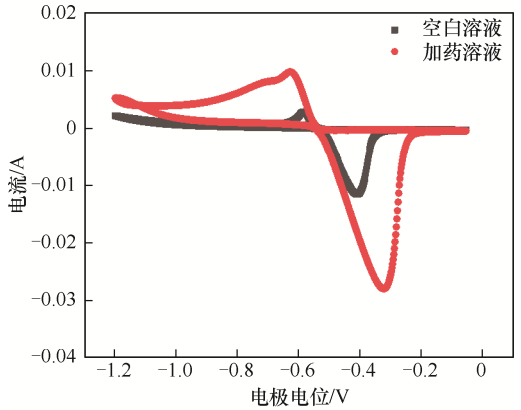
(d) 第150次循环



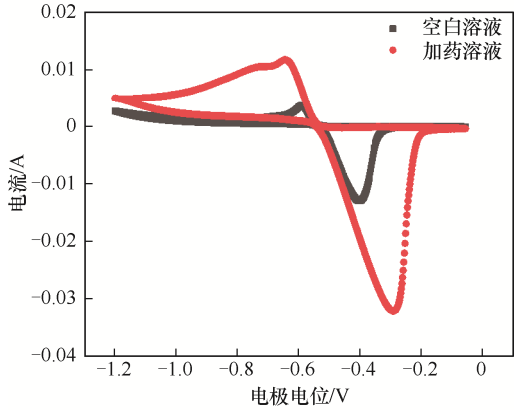
(e) 第200次循环



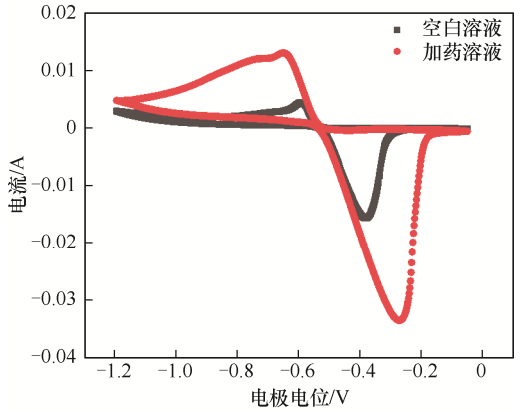
(a) 第1次循环



(b) 第50次循环



(c) 第100次循环

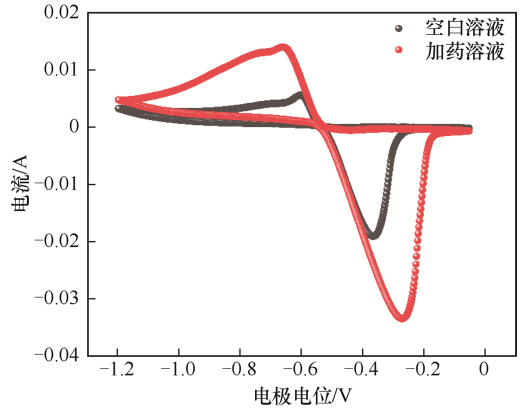


(d) 第150次循环

图 4　④组加药前、后的循环伏安法曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curves of group ④ before and after dosing

性；而硫酸钴和硫酸羟胺作为无机试剂，能提升电位，减轻析氢和失水现象，从而修复负极硫酸盐化，提高电池的容量。另外，为了进一步验证复合活化剂的修复效果，对修复前、后电池的容量进行了测试，如图 6 所示。对比发现，6 颗电池的容量分别提高了 15.6%、15.6%、24.4%、12.3%、11.5%、48.7%，④组和⑤组复合活化剂表现出了优异的容量提升效果。



(e) 第200次循环

图 5 ⑤组加药前、后的循环伏安法曲线

Fig. 5 Cyclic voltammetry curves of group ⑤ before and after dosing

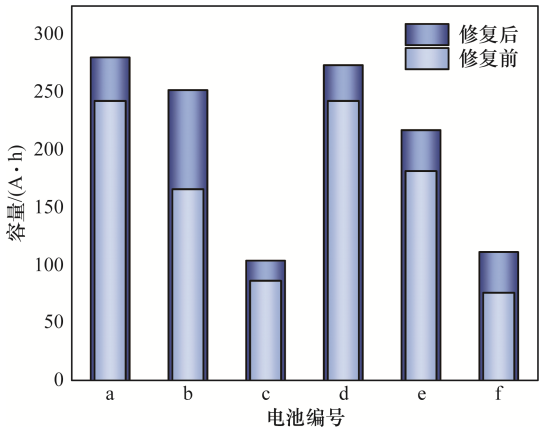


图 6 变电站退运铅蓄电池修复前、后容量增长情况

(a、b 和 c 电池选用④组复合活化剂修复，d、e 和 f 电池选用⑤组复合活化剂修复)

Fig. 6 Capacity growth of substation decommissioned lead-acid batteries before and after repair (batteries a, b and c are repaired by group ④ and batteries d, e and f are repaired by group ⑤)

3 结语

本文以铅电极在硫酸电解液中的电化学实验为基础，模拟铅蓄电池负极的充放电反应，探究负极硫酸盐化的性质，并基于循环伏安法探究活化剂对氧化峰及还原峰峰值电流的影响情况。本文筛选出了 2 组效果良好的复合活化剂：XC-72R+BP2000+硫酸羟胺+气相二氧化硅复合活化剂和 XC-72R+BP2000+气相二氧化硅+硫酸钴复合活化剂。这 2 组试剂对氧化还原过程具有较好的促进作用，对电池的充放电能力有提高效果，经过 2 组试剂修复的电池，容量均得到了 10%以上的提升。这 2 组试剂使变电站退运铅蓄电池的容量提升取得了显著的效果。

参考文献：

[1] 任罡, 季宁, 胡晓丽, 等. 基于 VMD 和 Bat-KELM 的仿真变电站蓄电池剩余寿命预测[J]. 电源学报, 2024, 22(4): 251-259.
Ren Gang, Ji Ning, Hu Xiaoli, et al. Remaining useful life prediction of simulation substation batteries based on VMD and Bat-KELM [J]. Journal of Power Supply, 2024, 22(4): 251-259. (in Chinese)

[2] 谢欢欢, 王炼, 纪哲夫. 浅谈铅酸蓄电池修复液修复法的效果[J]. 通信电源技术, 2017, 34(3): 156-158.
Xie Huanhuan, Wang Lian, Ji Zhefu. Discussion on the repairing effect of lead-acid battery repairing liquid [J]. Telecom Power Technology, 2017, 34(3): 156-158. (in Chinese)

[3] 刘征宇, 郭乐凯, 孟辉, 等. 基于改进DBSCAN的退役动力电池分选方法[J]. 电工技术学报, 2023, 38(11): 3073-3083.
Liu Zhengyu, Guo Lekai, Meng Hui, et al. A sorting method of retired power battery based on improved DBSCAN [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(11): 3073-3083. (in Chinese)

[4] Zhang Yong, Zhou Chenggang, Yang Jing, et al. Advances and challenges in improvement of the electrochemical performance for lead-acid batteries: A comprehensive review [J]. Journal of Power Sources, 2022, 520: 230800.

[5] 王锋超, 赵光金, 唐国鹏, 等. 退运铅酸蓄电池性能及修复技术研究[J]. 电源技术, 2018, 42(2): 251-254.
Wang Fengchao, Zhao Guangjin, Tang Guopeng, et al. Study on performance and repair technology of retired lead-acid battery [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2018, 42(2): 251-254. (in Chinese)

[6] 王娟, 曾国辉, 黄勃, 等. 考虑退役电池梯次利用的多微网共享储能优化配置[J]. 电源学报, 2025, 23(5):

262-269.
Wang Juan, Zeng Guohui, Huang Bo, et al. Optimal configuration of multi-microgrid shared energy storage considering stepwise utilization of retired batteries [J]. Journal of Power Supply, 2025, 23(5): 262-269. (in Chinese)

[7] 张俊丰, 陈彪, 黄妍, 等. 废铅酸蓄电池资源回收行业技术与发展[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(1): 2-15.
Zhang Junfeng, Chen Biao, Huang Yan, et al. Current research and future trends of spent/discarded lead-acid batteries recycling technology [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2023, 52(1): 2-15. (in Chinese)

[8] 王放放, 赵光金, 胡玉霞, 等. 变电站铅酸蓄电池运行状态分析及退役蓄电池修复[J]. 电源技术, 2023, 47(5): 663-667.
Wang Fangfang, Zhao Guangjin, Hu Yuxia, et al. Analysis of the operation status of lead-acid batteries in substations and repair of retired batteries [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2023, 47(5): 663-667. (in Chinese)

[9] 潘兴波, 曾林龙, 方三平, 等. 铅酸蓄电池生物大分子修复技术验证及机理研究[J]. 电气应用, 2023, 42(3): 42-46.
Pan Xingbo, Zeng Linlong, Fang Sanping, et al. Verification and mechanism study of biomacromolecule repair technology for lead-acid batteries [J]. Electrotechnical Application, 2023, 42(3): 42-46. (in Chinese)

[10] 郭向伟, 王晨, 钱伟, 等. 电池储能系统均衡方法研究综述[J]. 电工技术学报, 2024, 39(13): 4204-4225.
Guo Xiangwei, Wang Chen, Qian Wei, et al. A review of equalization methods for battery energy storage system [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(13): 4204-4225. (in Chinese)

[11] Boden D P, Loosemore D V, Spence M A, et al. Optimization studies of carbon additives to negative active material for the purpose of extending the life of VRLA batteries in high-rate partial-state-of-charge operation [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(14): 4470-4493.

[12] Swogger S W, Everill P, Dubey D P, et al. Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance [J]. Journal of Power Sources, 2014, 261: 55-63.

[13] 俞越. 气相二氧化硅和胶体电池[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(10): 213-214.
Yu Yue. Fumed silica and gel batteries [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(10): 213-214. (in Chinese)



陈传敏

作者简介：

陈传敏(1973—　)，男，博士，教授。研究方向：电网环境保护技术。E-mail：hdccm@126.com。

王妍洁(1997—　)，女，博士研究生。研究方向：铅蓄电池在线监测技术。E-mail：924933220@qq.com。

陈若希(1997—　)，男，硕士。研究方向：站用铅蓄电池的失效机理。E-mail：c1074859008@163.com。

贾文波(1990—　)，男，博士，讲师。研究方向：电网环保技术研究。E-mail：jiawb612@163.com。

郁金星(1983—　)，男，硕士，高级工程师。研究方向：电力环保。E-mail：y18631118829@126.com。

刘松涛(1980—)，男，通信作者，博士，副教授。研究方向：电网环境保护技术。E-mail：taonyliu@ 163.com。

(责任编辑：孙美菊)