

纳米 Pb(PbO)/活性炭的制备及其在 H₂SO₄ 电解液中的电化学行为

高云芳, 宋云龙, 任冬雷, 王艳平

(浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014)

摘 要: 通过对活性炭依次进行 Pb(II) 吸附、PbO 沉积、还原分解等处理, 制备了 nano-Pb(PbO)/活性炭复合材料。采用 XRD、EDS、SEM 等手段对其进行了物相及微观结构表征, 结果发现, 纳米级 Pb、PbO 颗粒均匀地分布在活性炭表面。将该复合材料制备成电极, 置于 H₂SO₄ 溶液中进行电化学性能测试分析, 结果表明, nano-Pb(PbO)/活性炭具有较高的析氢过电位、良好的导电性, 并能提供一定的氧化还原电流, 且非法拉第比容量损失较小。在铅酸电池负极铅膏中添加 5wt% 的 nano-Pb(PbO)/活性炭制备成相应铅炭超级电池, 在电池放电至 60% 荷电状态(SOC)时进行高倍率循环实验, 结果发现, 其循环寿命相比于普通铅酸蓄电池提高了 4~5 倍。

关 键 词: 活性炭; Nano-Pb; 复合材料; 析氢; 超级电池

中图分类号: O646 文献标识码: A

Preparation and Electrochemical Behavior in H₂SO₄ Electrolyte of Nano-Pb(PbO)/Activated Carbon

GAO Yun-Fang, SONG Yun-Long, REN Dong-Lei, WANG Yan-Ping

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Nano-Pb(PbO)/activated carbon (nano-Pb(PbO)/AC) was prepared by the processes of adsorption of Pb²⁺, deposition of PbO and further reductive decomposition in the pores of activated carbon. The composite was characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). The results showed that Pb and PbO nano-crystals were dispersed uniformly on the surface of activated carbon particles. The electrochemical measurements in H₂SO₄ aqueous solution showed that nano-Pb(PbO)/AC possessed high over-potential of hydrogen evolution, high electrical conductivity, and could provide a certain degree of oxidation-reduction current. Moreover, there was less non-faradic capacitance loss. Ultra-battery was prepared by adding 5wt% of Nano-Pb(PbO)/AC to the negative paste. Initially, the battery was discharged to 60%SOC and then subjected to the test of cycling performance at high rate. The cycle life of the ultra-battery was 4 to 5 times higher than that of traditional lead-acid battery.

Key words: activated carbon; nano-Pb; composite material; hydrogen evolution; ultra-batteries

铅炭超级电池是铅酸蓄电池与超级电容器“内并”而成的新型储能设备, 其兼具铅酸蓄电池成本低、安全性高、稳定性好与超级电容器高比功率、长循环寿命、能快速充电的优点, 高倍率性能优越,

非常适用于混合动力汽车^[1]。自2006年Lam等^[2]首次制备出的铅炭超级电池以来, 澳大利亚CSIRO能源技术研究所与日本古河公司逐渐对其开展了深入研究^[3-6]。近年来, 国内外的学者对铅炭超级电池的研

究进行了大量的工作,并对炭的作用机理进行了阐述与分析^[7-11]。研究表明,炭的作用主要包括:放电时提供双电层容量为铅负极分流;与铅的氧化还原反应发生协同反应;提高导电促进充电过程中硫酸铅晶体的溶解等。然而,不同种类、结构的炭材料对铅负极的影响差别较大^[12-13]。所以,开发适合于铅蓄电池的硫酸电解液体系且具有高比容量的炭基材料是铅炭超级电池领域的主要技术难点。

活性炭以其优良的电容性能和孔隙结构,可以大幅提高铅酸蓄电池的高倍率循环性能^[7]。但是,活性炭的引入也会带来铅酸电池的法拉第充放电反应与炭的非法拉第充放电反应电位不一致的问题^[2],活性炭析氢过电位相比铅的较低,在电池充电后期会加速析氢反应,从而引起电解液失水;同时,电极内的高比表面活性炭可能会发生副反应,生成 CO₂、CO 等产物并消耗大量电解液中的水,导致电池性能下降^[14]。为此,赵力^[15]、袁国辉^[16]等提出在活性炭中加入 Bi、In、Ga 等的化合物作为析氢抑制剂的方法;石光等^[17-18]通过电沉积法、载铅炭气凝胶法等对炭材料进行改性处理,都在一定程度上改善了负极的析氢问题。

考虑到活性炭对 Pb 离子的吸附作用^[19-20]、超声波对吸附过程的影响^[21]以及纳米材料的优良特性,本工作采用“活性炭铅离子吸附-活性炭表面氧化铅生长-纳米铅还原生成”的方法,以期得到具有较高析氢过电位、较好导电性、能提供较高法拉第电流、且非法拉第容量损失较少的纳米 Pb(PbO)/活性炭复合材料。

1 实验方法

1.1 材料的制备及表征

取上海晶纯实业有限公司生产的 74 μm 活性炭(记为 AC)加入饱和 Pb(NO₃)₂ 溶液中,经超声波分散、磁力搅拌、真空抽滤,将滤饼加入一定量 NaOH 溶液,经搅拌、抽滤,去离子水洗至滤液 pH 值接近中性,将滤饼放在高温炉中先在 200℃ 下加热 1 h,然后升温至 500℃ 继续加热 2 h,冷却后即得纳米 Pb(PbO)/活性炭复合材料(记为 Nano-Pb(PbO)/AC)。

对 AC、Nano-Pb(PbO)/AC 分别取样,在 X 射线衍射仪 χ'Pert Pro 上进行 XRD 扫描,衍射角度选取范围在 10°~80° 之间;采用 Hitachi S4700 扫描电子显微镜进行材料的 SEM 表征和 EDS 分析。

1.2 材料的电化学反应行为测试

分别取等量的 AC、Nano-Pb(PbO)/AC,以“活

性炭:乙炔黑:PVDF(NMP)=8:1:1”的方式混合制备炭膏,然后将炭膏均匀涂覆于经过表面处理的 15 mm × 15 mm 钛基体表面,在 80℃ 真空干燥 5 h,制成电极。上述电极中炭膏涂层的厚度通过 SEM 测试,每个电极的载膏量折算成干量控制在 (0.01 ± 0.002) g。将上述电极作为研究电极, Pt 片为辅助电极, Hg/Hg₂SO₄ 电极为参比电极,采用三电极测试池和 CHI660D 电化学工作站进行线性电位扫描、恒电位阶跃、循环伏安、恒流充放电等测试,测试电解液为 1.28 g/mL 的 H₂SO₄ 溶液。

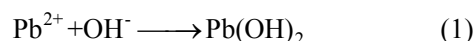
1.3 铅炭电池的充放电性能测试

将制得的 Nano-Pb(PbO)/AC 作为铅膏配料加入到电池负极铅膏中,其加入量为 5wt%。通过合膏、固化干燥、化成制得负极板,配合浙江天能集团提供的同型号正极板,以“二正一负”方式组装成模拟铅炭超级电池,然后进行高倍率 60% SOC 简单循环寿命测试。测试过程为将电池充满电后,先 1C 放电至 60% SOC 荷电状态,然后开始微循环,即: 2C 放电 60 s,静置 10 s, 2C 放电 60 s,静置 10 s。然后重复直至终止电压为 1.65 V,实验停止。

2 结果分析与讨论

2.1 Nano-Pb(PbO)/AC 的微观表征

图 1 为 AC、Nano-Pb(PbO)/AC 的 XRD 图谱,由图可知, AC 没有相应的特征峰,可见 AC 为无定型炭。而在 Nano-Pb(PbO)/AC 的衍射图中可以看到明显的 Pb 特征峰与 PbO 特征峰。根据上述结果,结合实验制备过程可以推断,活性炭吸附 Pb(II)后,在碱性条件下发生反应:



但 Pb(OH)₂ 不稳定,受热易分解,发生如下反应:

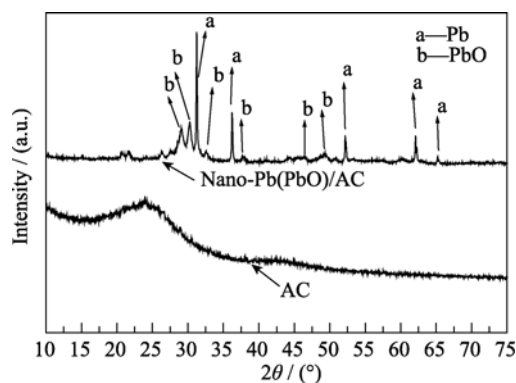
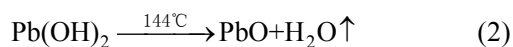
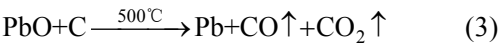


图 1 AC 和 Nano-Pb(PbO)/AC 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of AC and Nano-Pb(PbO)/AC

而随着温度的升高, PbO 在高温下被活性炭还原, 发生反应:



最终活性炭中剩余了大量的单质 Pb 及少量未被还原的 PbO。

图 2 为 Nano-Pb(PbO)/AC 的 SEM 照片。由图 2(a)可知, 活性炭颗粒表面比较规整, 基本看不到铅化合物颗粒团聚的现象, 说明活性炭的结构没有受到大的影响, 铅化合物分散良好。图 2(b)为图(a)中区域 A 的放大照片, 由图可知, 一些纳米级棒状、球状颗粒均匀地镶嵌在活性炭表面, 与活性炭本体形成一体。根据实验过程及 XRD 图谱分析, 可以推断这些颗粒主要为粒度大小为 100 nm 以下的 Pb 或 PbO 颗粒, 它们均匀并广泛地分布在活性炭表面, 从而为其析氢过电位的提高提供了可能。同时, 由于 Pb 的导电性较强, 可以推断 Nano-Pb(PbO)/AC 的导电性要优于 AC。另外, 由于 Pb、PbO 均匀地嵌入在活性炭表面, 若将 Nano-Pb(PbO)/AC 加入到铅酸电池负极板, 在电池合膏与固化的过程中, 这些活性炭表面的 Pb、PbO 可以与氧化铅粉一起与硫酸反应, 形成三碱式硫酸铅(3BS)或四碱式硫酸铅(4BS)^[22], 从而提高负极活性物质中的铅炭结合力, 进而解决活性炭加入铅负极后极板的强度降低问题。

表 1 为图 2(a)区域 A 的 EDS 测试结果, 由表可知,

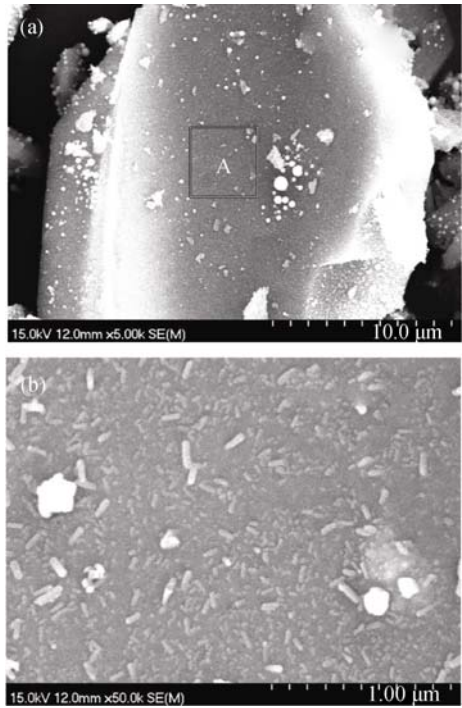


图 2 Nano-Pb(PbO)/AC 的 SEM 照片(a)和区域 A 的放大照片(b)
Fig. 2 SEM images of the Nano-Pb(PbO)/AC (a) and the enlarged area (b) of A region in (a)

表 1 Nano-Pb(PbO)/AC 的 EDS 分析结果
Table 1 EDS analysis result of Nano-Pb(PbO)/AC

Element type	at%	wt%
C-K	91.21	70.30
O-K	7.10	7.29
Pb-M	1.69	22.41
Total	100.00	100.00

所选区域 C 元素的含量高达 70.3%, 说明活性炭的基体没有改变, Pb(PbO)的改性主要体现在活性炭的表面。此外, 铅元素的含量为 22.41%, 而氧元素的含量为 7.29%, 说明复合材料中 Pb 与 PbO 的个数比例约为 2:1, 符合 XRD 图谱中的分析结果。

2.2 Nano-Pb(PbO)/AC 电极的电化学性能分析

2.2.1 Nano-Pb(PbO)/AC 电极的析氢行为

图 3 为 AC 与 Nano-Pb(PbO)/AC 电极的线性电位扫描曲线, 其中, 电位窗口为-0.85~1.5 V, 电位扫描速度为 1 mV/s。由图 3 可知, 当电位达到-1.05 V 时, 两个电极的极化曲线都趋于稳定, 体系接近平衡状态, 其中, Nano-Pb(PbO)/AC 电极在发生铅的还原反应后非法拉第容量显著增加, 这是由于反应前 PbSO₄ 导电性差, 活性炭的比表面积难以充分利用, 双电层容量的发挥受限, 而当 PbSO₄ 还原成单质铅以后, 活性炭表面导电网络被打通, 双电层电容得以发挥; 同时, 在“充/放”电的过程中炭起到了电渗析的作用^[23], 促进了电解液扩散, 有利于铅的法拉第反应。当电位达到-1.15 V 时, 极化电流开始增大, 析氢反应开始发生。对比可知, AC 电极的析氢电流急剧增加, 而 Nano-Pb(PbO)/AC 电极的析氢电流的增加比较平缓, 这是由于 Pb 的析氢电位较高^[2], 影响了活性炭表面的析氢活性位, 增加了 H₂ 形成的难度, 从而降低了活性炭本身的析氢速率。

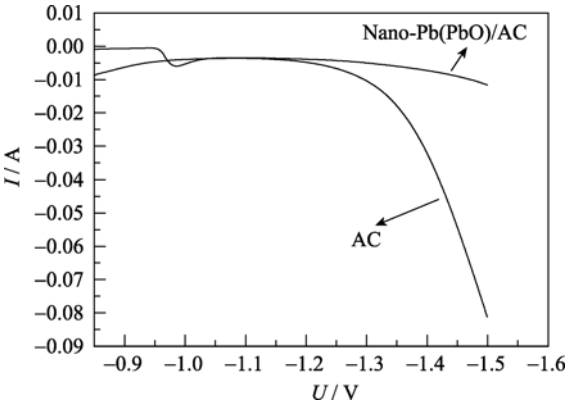


图 3 AC 与 Nano-Pb(PbO)/AC 电极的线性电位扫描曲线
Fig. 3 Linear sweep voltammetry of AC and Nano-Pb(PbO)/AC

图 4 为 AC 与 Nano-Pb(PbO)/AC 电极在 -1.4 V 恒电位阶跃的测试结果, 其中, 开始电位为 0 V , 脉冲宽度为 150 s 。由图可以得知 AC 与 Nano-Pb(PbO)/AC 电极在 -1.4 V 时的析氢电流分别为 27.3 mA 、 6.3 mA , Nano-Pb(PbO)/AC 电极的析氢电流约为 AC 电极的 $1/5 \sim 1/4$, 与线性电位扫描所得的结果相一致。由 Cottrell 公式^[24]:

$$i_l = \frac{nFAD^{1/2}c_0}{(\pi t)^{1/2}} \quad (4)$$

可知 $D^{1/2} = \frac{\pi^{1/2}}{nFAc_0} \cdot \frac{i_l}{t^{-1/2}}$ (式中 i_l 为极限电流; F 为法拉第常数; n 为电极反应的电子转移数; A 为电极面积; c_0 为活性物在溶液中的初始摩尔浓度; t 为电解时间; D 为扩散系数), 本实验中 $\pi^{1/2}/(nFAc_0)$ 可以看作常数, 在恒电位阶跃的开始阶段, 对 $i_l - t^{-1/2}$ 作图(见图 4 插图), 由图可知, 在 $-0.8 \sim -1.2\text{ V}$ 范围内, 曲线的

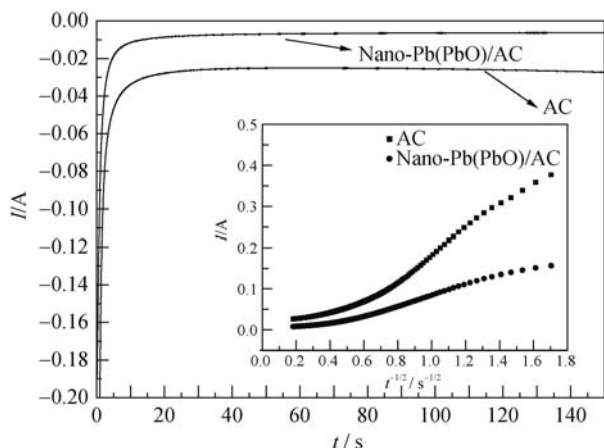


图 4 AC 与 Nano-Pb(PbO)/AC 电极在 -1.4 V 恒电位阶跃曲线
Fig. 4 Chronoamperometry of AC and Nano-Pb(PbO)/AC at $\Phi = -1.4\text{ V}$

Inset is relation between i_l and $t^{-1/2}$

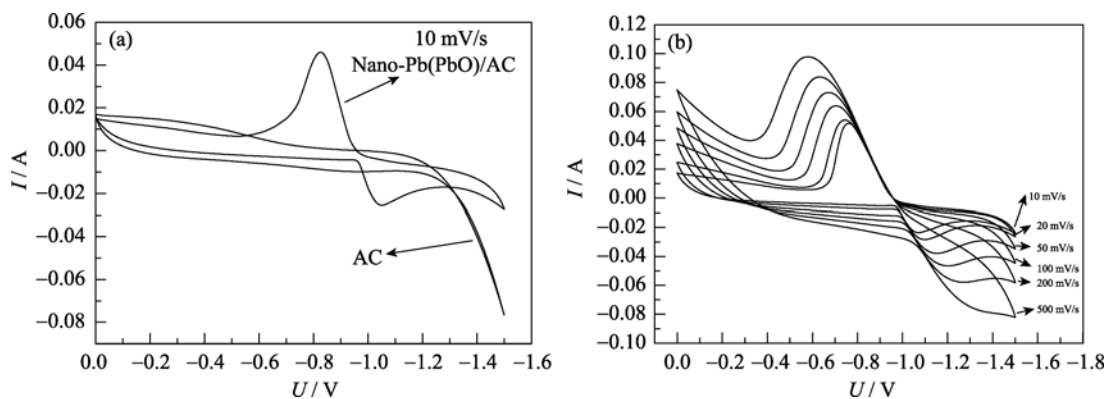


图 5 AC 与 Nano-Pb(PbO)/AC 电极的循环伏安扫描曲线(a)和不同扫描速度下的 CV 曲线(b)

Fig. 5 Cyclic voltammograms of AC and Nano-Pb(PbO)/AC scanned at 10 mV/s (a) and nano-Pb(PbO)/AC scanned at different rates (b)

斜率 $k = i_l / t^{-1/2}$ 与 $D^{1/2}$ 近似成正比, 相比较而言, AC 电极的斜率更大, 说明 AC 电极的活性物质中 H^+ 的扩散系数要高于 Nano-Pb(PbO)/AC 电极, 可见复合材料中 H^+ 的扩散受到了铅的影响, 传递过程受阻, 进一步增加了氢气析出的难度。

2.2.2 Nano-Pb(PbO)/AC 电极的伏安性能

图 5(a)为 AC、Nano-Pb(PbO)/AC 电极在扫描速率为 10 mV/s 时的 CV 曲线, 由图可知, Nano-Pb(PbO)/AC 电极的非法拉第容量略有减小, 但在 -0.85 V 与 -1.1 V 时(vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)出现了明显的铅氧化还原峰, 说明 Nano-Pb(PbO)/AC 不但发挥了活性炭本身的超级电容特性, 也增加了铅的氧化还原反应特性, 实现了复合材料法拉第特性与非法拉第特性的双功能。同时在 CV 曲线上可以看到, AC 电极在 -1.2 V 时出现明显的析氢拐点, 而 Nano-Pb(PbO)/AC 则相对平缓, 进一步说明 Nano-Pb(PbO)/AC 起到了抑制析氢的作用。

图 5(b)为 Nano-Pb(PbO)/AC 电极在不同扫描速度下的 CV 曲线, 由图可知, 随着扫描速度的增大, 过程电流相应增大, 电极偏离平衡状态逐渐加剧。当扫描速度大于 200 mV/s 后, 铅的还原过程难以完全发挥, 此时电解液中的 H^+ 离子无法及时进入活性物质表面, 氧化后的 PbSO_4 晶体来不及完全溶解, 体系变为液相传质控制。但是在不同的扫速下, 析氢电流增加的趋势基本一致, 说明 Nano-Pb(PbO)/AC 抑制析氢有较强的稳定性, 可以抵抗大电流的冲击。

2.2.3 Nano-Pb(PbO)/AC 电极的非法拉第容量变化

在 $0 \sim -1.0\text{ V}$ 电位区间内, 对 AC 及 Nano-Pb(PbO)/AC 电极进行 20 mA 恒流充放电测试, 结果如图 6。通过公式

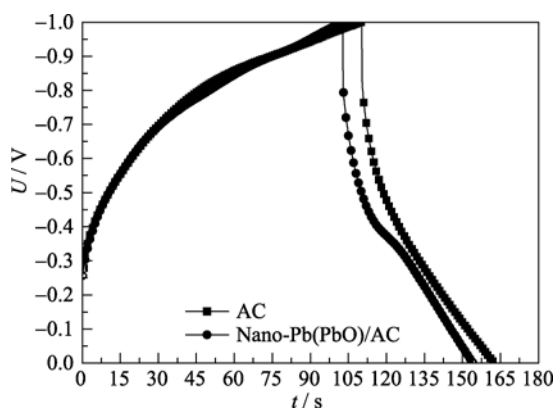


图 6 AC 电极与 Nano-Pb(PbO)/AC 电极的恒流充放电曲线
Fig. 6 Constant current charge and discharge curves of AC and Nano-Pb(PbO)/AC

$$C_{\text{spec}} = \frac{i_0 \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V} \quad (5)$$

(其中, i_0 是充放电恒电流, A; Δt 为电压变化的时间差, s; m 是活性物质的质量, g; ΔV 为充放电时间内的电压变化, V; C_{spec} 为比容量, F/g) 计算比电容, 其非法拉第比容量分别为 156.2 h 和 141.8 F/g。由此可知, Pb 对活性炭的改性对非法拉第容量的破坏较小, 可见较小的铅颗粒对活性炭本身的孔隙结构影响较小, 同时 Pb 的导电性较好, 可以提高活性炭的导电性, 促进活性炭容量的发挥。

2.2.4 Nano-Pb(PbO)/AC 对电池高倍率循环寿命的影响

图 7 为普通铅酸蓄电池与负极板添加 5wt% Nano-Pb(PbO)/AC 的铅炭超级电池在高倍率 60% SOC 条件下的简化充放电循环测试结果。由图 7 可知, 普通铅蓄电池在该条件下的循环寿命为 3750 次, 而铅炭超级电池的循环寿命则高达 16050 次。说明本实验得到的 Nano-Pb(PbO)/AC 能大幅提高铅蓄电池的高倍率部分荷电性能, 对铅炭超级电池的研究及其在动力电池领域中的应用有着积极的作用。

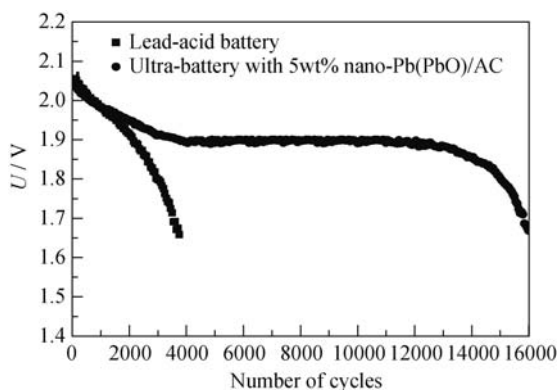


图 7 简化充放电循环下的铅炭超级电池与对照电池的循环性能

Fig. 7 Cycling performance of the control battery and Pb-C ultra-battery under simplified discharge and charge profile

3 结论

通过“活性炭的铅离子吸附-活性炭表面的氧化铅生长-纳米铅的还原生成”方法, 制备了 nano-Pb(PbO)/AC。由于活性炭表面均匀地负载了大量纳米尺寸的 Pb 与 PbO, 使得 nano-Pb(PbO)/AC 在 H₂SO₄ 电解液体系中, 兼具法拉第与非法拉第功能, 并能很好地抑制负极的析氢电流, 同时具有良好的导电性与铅炭结合力。可见, 纳米级铅或铅化合物对活性炭的电化学性能, 尤其对析氢过电位有着较大的影响。在电池负极中添加 5wt% 的 nano-Pb(PbO)/AC 后, 电池在 60% SOC 下的高倍率循环寿命提高了 4~5 倍。可见, 纳米 Pb(PbO)/活性炭复合材料的研发对开发铅炭超级电池具有重要意义。

参考文献:

- [1] Lam L T, Louey R, Haigh N P, *et al.* VRLA Ultrabattery for high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2007, **174**(1): 16–29.
- [2] Lam L T, Haigh N P, Phylant C G, *et al.* High Performance Energy Storage Devices. AU, H01M10/12, US2004073104 A1, 2006. 10.25.
- [3] Lam L T, Louey R. Development of ultra-battery for hybrid-electric vehicle applications. *J. Power Sources*, 2006, **158**(2): 1140–1148.
- [4] Lam L T, Ceylan H. Influence of residual elements in lead on oxygen and hydrogen gassing rates of lead-acid batteries. *J. Power Sources*, 2010, **195**(14): 4494–4512.
- [5] Cooper A, Furukawa J, Lam L T, *et al.* The ultrabattery-a new battery design for a new beginning in hybrid electric vehicle energy storage. *J. Power Sources*, 2009, **188**(2): 642–649.
- [6] Furukawa J, Takada T, Monma D, *et al.* Further demonstration of the VRLA type ultra-battery under medium HEV duty and development of the flooded type ultra-battery for micro HEV applications. *J. Power Sources*, 2010, **195**(4): 1241–1245.
- [7] 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. Power Sources*, 2009, **191**(1): 58–75.
- [8] Moseley P T. Consequences of including carbon in the negative plates of valve-regulated lead-acid batteries exposed to high-rate partial-state-of-charge operation. *J. Power Sources*, 2009, **191**(1): 134–138.
- [9] 张 浩, 曹高萍, 杨裕生. 炭材料在铅酸电池中的应用. 电源技术, 2010, **34**(7): 729–733.
- [10] Petr Baca, Karel Micka, Petr Krivik, *et al.* Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes. *J. Power*

- Sources*, 2011, **196(8)**: 3988–3992.
- [11] 王力臻, 张凯庆, 张林森, 等. 炭材料对铅酸电池负极电化学性能的影响. *电源技术*, 2012, **36(9)**: 1325–1327.
- [12] Fernandez M, Valenciano J, Trinidad F, *et al.* The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications. *J. Power Sources*, 2010, **195(14)**: 4458–4469.
- [13] Pavlov D, Nikolov P, Rogachev T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance. *J. Power Sources*, 2011, **196(11)**: 5155–5167.
- [14] Bullock Kathryn R. Carbon reactions and effects on valve-regulated lead-acid (VRLA) battery cycle life in high-rate, partial state-of-charge cycling. *J. Power Sources*, 2010, **195(4)**: 4513–4519.
- [15] 赵 力, 王殿龙, 陈佰爽, 等. 具有高析氢过电位的改性活性炭及其制备方法和含其的铅酸电池负极铅膏. 中国, H01M4/62, CN: 201110179909.4. 2012.01.04.
- [16] 袁国辉, 王殿龙, 胡信国, 等. 用于超级铅酸电池的碳基复合电极材料及其制备方法. 中国, H01M4/36, CN 201110146376.X. 2011.11.16.
- [17] 石 光, 李正明, 张德晶, 等. 一种铅炭复合材料. 中国, H01M4/56, CN 201010608794.1. 2011.05.25.
- [18] 石 光, 张龚敏, 陈红雨. 一种载铅炭气凝胶及其制备方法. 中国, H01M4/20, CN 201110006442.3. 2011.01.13.
- [19] Swiatkowski A, Pakula M, Biniak S, *et al.* Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behavior in the presence of lead (II) ions. *Carbon*, 2004, **42(15)**: 3057–3069.
- [20] 王代芝, 夏世涛. 活性炭处理含铅废水的试验研究. *湖北师范学院学报(自然科学版)*, 2011, **31(4)**: 92–94.
- [21] 杨金玲, 公维磊, 王长芹, 等. 超声协助活性炭去除水中铅的正交试验研究. *实验技术与管理*, 2012, **29(1)**: 51–55.
- [22] Laruelle S, Grugeon-Dewaele S, Torcheux L, *et al.* The curing reaction study of the active material in the lead-acid battery. *J. Power Sources*, 1999, **77(1)**: 83–89.
- [23] Moseley P T, Nelson R E, Hollenkamp A F. The role of carbon in valve-regulated lead-acid battery technology. *J. Power Sources*, 2006, **157(1)**: 3–10.
- [24] Mostany J, Mozota J, Scharifker B R. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon. *J. Electroanal. Chem.*, 1984, **177(1/2)**: 25–37.