

化学法处理硫酸铅制备铅酸电池正极材料

高鹏然, 刘义, 卜贤福, 雷立旭

东南大学化学化工学院, 南京 211189

摘要 硫酸盐化是导致铅酸电池失效的原因之一, 因此通过硫酸铅脱硫煅烧制备具有电化学活性的氧化铅具有重要意义。本文提出了一种把硫酸铅通过与碳酸铵反应和煅烧来转化为铅酸电池正极材料的方法。首先, 反应得到的碳酸铅经过过滤, 在 350℃下煅烧得到具有电化学活性的氧化铅。随后对此法制备的样品与工厂生产电池所用的球磨铅粉分别进行了 X 射线粉末衍射、扫描电镜等分析, 通过充放电性能测试得出制备的电极材料的容量高于工厂铅粉的结论, 之后通过比较不同煅烧温度下的电性能来对制备样品的煅烧温度进行探讨并得出制备样品的最佳煅烧温度。在最佳条件下制备的氧化铅颗粒均匀, 大小在 200~300nm, 作为铅酸电池正极材料, 具有较高的放电比容量 (放电倍率为 0.5C 时放电比容量为 120mA·h/g), 最后对充放电之后的样品进行了 X 射线粉末衍射分析。

关键词 铅酸电池; 硫酸铅; 正极材料; 氧化铅

中图分类号 TM912.9

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.h1.002

Preparation of Positive Material in Lead-acid Battery by the Chemical Conversion of Lead Sulfate

GAO Pengran, LIU Yi, BU Xianfu, LEI Lixu

School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, China

Abstract Sulfation is one of important reasons for the failure of lead-acid batteries, therefore, lead sulfate desulfurization and calcination in order to prepare lead oxide with good electrochemical activity has important significance. A method to transform lead sulfate into lead oxide with the reaction of ammonium carbonate and calcination is introduced. At the first, lead carbonate is obtained in a synthesized solution, after filtration, it is calcined at the temperature of 350℃, therefore lead oxide with good electrochemical activity could be produced. The prepared sample and ball-milled sample are analyzed by X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, respectively. The charge and discharge performance test are carried out and result is obtained that the prepared sample has a higher capacity than factory sample. Finally, the calcination temperature for preparation of samples is compared with different temperatures in term of electrical properties, and the best calcination temperature to prepare samples is obtained. In optimum conditions, uniformed and homogeneous structured lead oxide powder with the particle size of 200~300nm is prepared. The synthesized lead oxide, as positive of lead-acid batteries, shows a good discharge capacity; the capacity value is 120mA·h/g at the discharge rate of 0.5C. Finally, the sample after discharge is analyzed by X-ray powder diffraction.

Keywords lead-acid battery; lead sulfate; positive material; lead oxide

0 引言

自从 100 多年前 Gaston Plante 首先报道从浸在硫酸溶液并充电的一对铅板中可以得到有效的放电电流, 到 Camille

Faure 提出了涂膏极板的概念, 铅酸电池的基本组件已经固定下来^[1]。在随后的 100 多年中, 人们运用科学技术条件 (X 射线衍射 (XRD)、扫描电镜 (SEM)、透射电镜、差热分析等) 探索

收稿日期: 2012-12-18; 修回日期: 2012-12-30

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助, 江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (CXLX12_0105), 东南大学分析测试基金项目 (201226)

作者简介: 高鹏然, 博士研究生, 研究方向为二次电池电极材料, 电子信箱: linzinet@gmail.com; 雷立旭 (通信作者), 教授, 研究方向为高性能二次电池正极材料及二次电池的循环生产, 电子信箱: lixu.lei@seu.edu.cn

并建立了铅酸电池的现代科学^[2],主要包括:① 铅酸电池电机系统的基本原理;② 工艺过程的理论;③ 铅酸电池工作过程的理论。虽然现在关于铅酸电池的理论技术都已经比较成熟,但直到现在,关于铅酸电池板栅材料、电极材料等的研究还一直在继续。

硫酸盐化是导致铅酸电池失效的原因之一。早在 17 世纪末, Bernard Drake 就研究了大量的失效铅酸电池^[3]。他发现极板表面总是覆盖着一种“坚硬的白色物质”硫酸铅,这使他发现了过量硫酸盐化的问题,即如果活性物质中有过多的硫酸盐,电池就会被损坏。一些学者也曾用 NaOH^[4]、Ca(OH)₂^[5]或 Na₂CO₃^[6,7]作为脱硫剂对硫酸铅进行脱硫,用(NH₄)₂CO₃作为脱硫剂的研究^[8-10]也探讨过,而以前的工艺在经过脱硫之后通常采取 HBF₄ 或 H₂SiF₆ 溶解再进行电解而得到金属铅,此法虽能得到纯度大于 99.99% 的金属铅,而且电流效率也高达 96%,但是电解相对来说在工业上是能耗、成本比较高的,而且金属铅在进行铅酸电池生产时会被氧化成氧化铅而进一步消耗能源。因此本课题组提出二次电池资源化工工艺^[11-13],其核心思想是不以提取贵重元素为目标,而将废旧电池中电极材料经化学处理再生后直接用于生产新二次电池。本文通过化学法把硫酸铅转化为一氧化铅,并作为铅酸电池正极材料进行性能研究。

1 实验

1.1 硫酸铅的转化实验

取硫酸铅(国药集团化学试剂有限公司,上海)倒入三颈烧瓶中,向其中加入浓度为 0.5mol/L 的碳酸铵(国药集团化学试剂有限公司,上海),硫酸铅、碳酸铵的物质的量比为 1:1.5,常温下搅拌反应 2h,再在 70℃ 下干燥 24h,得到白色固体,再在 350℃ 下烧 2h,得到棕色粉末。

1.2 电极材料的表征

对制备的电极材料和工厂铅粉(江苏华富控股集团有限公司生产用铅粉)进行 X 射线粉末衍射(Philips X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪 Cu K α 射线,40kV,40mA)对比分析、扫描电镜(荷兰 FEI 生产的 Sirion Field-emission Scanning Electron Microscope 场发射扫描电镜)对比分析。

1.3 电极材料的电性能

制备的电极材料按照工厂铅粉比例加入铅(上海试四赫维化工有限公司,上海),其与工厂铅粉都按照江苏华富提供的参数进行人工和膏、涂膏、固化和化成,之后在两电极体系内进行充放电性能测试。

1.4 不同煅烧温度下制备样品的电性能

对制备的碳酸铅分别在 250~450℃ 之间每隔 50℃ 进行煅烧,随后对制备的电极材料按照工厂铅粉比例加入铅(上海试四赫维化工有限公司,上海),其与工厂铅粉都按照江苏华富提供的参数进行人工和膏、涂膏、固化和化成,之后在两电极体系内进行充放电性能测试(放电倍率为 0.5C)。

1.5 充放电循环之后正极板的 XRD 分析

对充放电循环之后的电极材料运用 X 射线粉末衍射仪(Philips X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪 Cu K α 射线,40kV,40mA)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 硫酸铅与碳酸铵的反应

把硫酸铅转化为碳酸铅的实验反应 2h,得到白色混浊液,用蒸馏水洗涤多次,过滤,再在 70℃ 下干燥 24h 得到白色样品。取少许样品做 X 射线粉末衍射分析,结果如图 1。

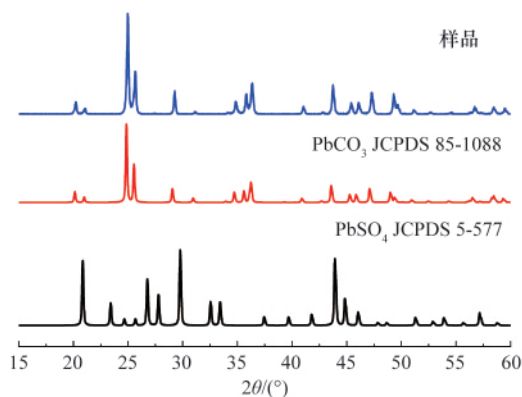


图 1 硫酸铅碳酸化产物的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD pattern of carbonation sample transformed from lead sulfate

从图中与碳酸铅(JCPDS 85-1088)、硫酸铅(JCPDS 5-577)的标准谱图对比发现,反应得到的样品与碳酸铅的峰匹配,而且不再存有硫酸铅的峰,说明硫酸铅在碳酸铵作用下完全转化为碳酸铅。根据谱图还可以看出产物的结晶性良好。

2.2 电极材料的表征

2.2.1 XRD 分析

图 2 给出了硫酸铅碳酸化后煅烧 350℃ 产物(制备氧化

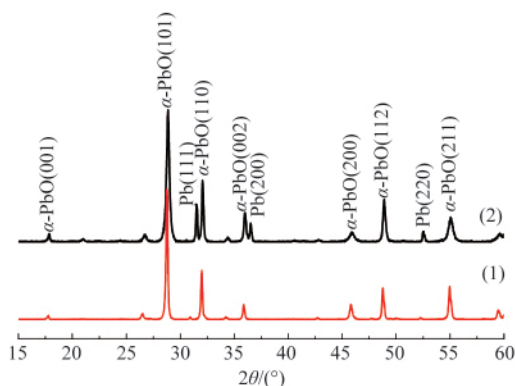


图 2 制备氧化铅样品(1)及工厂球磨铅粉(2)的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of prepared lead oxide (1) and ball-milled lead powder (2)

铅),以及工厂球磨铅粉的 X 射线粉末衍射图。从图中制备样品与氧化铅标准谱图的对比发现,(111)、(200)、(210)、(030)、(022)、(311)等峰都与标准图谱一致,样品的峰比较尖锐,说明样品的结晶性比较好;通过工厂球磨铅粉与氧化铅、铅的标准图谱对比发现,样品是多相的,样品含有氧化铅的(111)、(200)、(210)等峰,并含有铅的(111)、(200)、(220)等峰,且结晶性都比较好。

2.2.2 SEM 分析

图 3 给出了制备氧化铅和工厂球磨铅粉的扫描电镜图。图 3(a)、(b)为制备氧化铅的扫描电镜图,从图中可以看出,样品为颗粒状,颗粒大小约 200~300nm,图 3(c)、(d)为圆球状的工厂球磨铅粉,颗粒大小约为 100nm。

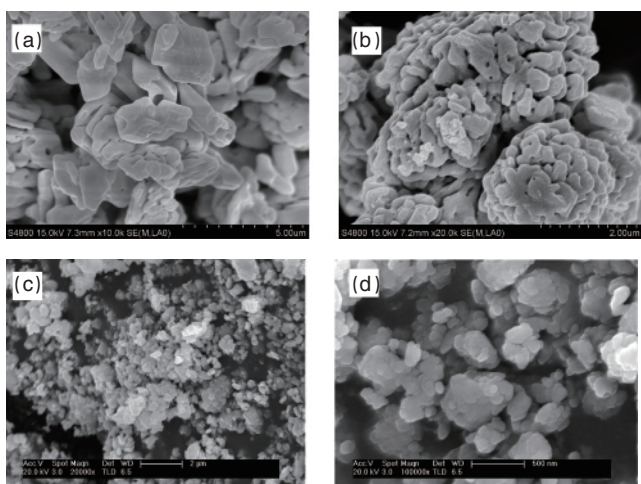


图 3 制备氧化铅((a)、(b))与工厂球磨铅粉((c)、(d))的 SEM 图

Fig. 3 SEM micrographs of the prepared lead oxide ((a), (b)) and ball-milled lead powder ((c), (d))

2.3 电化学充放电性能分析

制备氧化铅和工厂球磨铅粉都按照江苏华富提供的参数进行人工和膏、涂膏、固化和化成,之后的充放电性能测试结果如图 4。从图中可知,制备氧化铅的放电比容量大约在

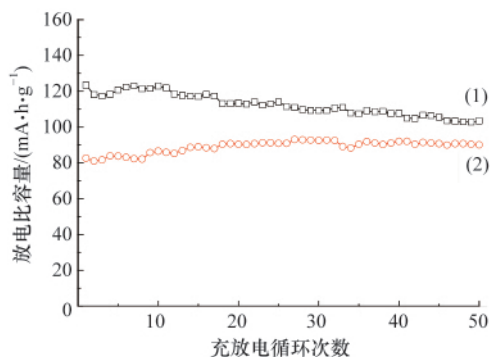


图 4 制备氧化铅样品(1)与工厂球磨铅粉(2)的充放电循环图
Fig. 4 Diagram of charge-discharge cycle of the prepared lead oxide (1) and ball-milled lead powder (2)

120mA·h/g(放电倍率为 0.5C),经过 50 次的充放电循环之后,放电比容量依然在 110mA·h/g,性能比较稳定;而工厂球磨铅粉的初始放电比容量在 80mA·h/g,随着充放电循环的进行,其放电比容量上升并稳定到 90mA·h/g。通过对比得知,制备氧化铅的放电比容量高于工厂球磨铅粉,并且充放电性能稳定。

2.4 煅烧温度对电性能的影响

对硫酸铅碳酸化的产物分别在不同温度下煅烧,所得的电极材料都按照江苏华富提供的参数进行人工和膏、涂膏、固化和化成,之后的充放电性能测试结果如图 5。从图中可知,在 250~450℃之间煅烧的样品的放电比容量存在差异,但放电比容量都高于工厂球磨铅粉的 90mA·h/g。经过对比得知,在 350℃下煅烧的样品,其放电比容量高于其他温度下煅烧样品,并且具有比较稳定的放电容量曲线。

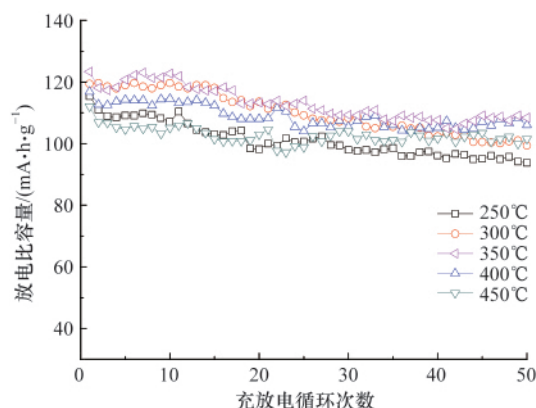


图 5 制备样品煅烧温度对充放电循环的影响

Fig. 5 Impact of calcined temperatures of prepared lead oxide on charge-discharge cycle

2.5 充放电循环之后正极材料的 XRD 分析

图 6 给出了制备氧化铅样品在经过 50 次充放电循环之后的 XRD 谱图。从图中可以看出,制备氧化铅样品在经过充放电循环之后,样品中主要含有 β -PbO₂ 和少量的硫酸铅,无 α -PbO₂ 的存在。

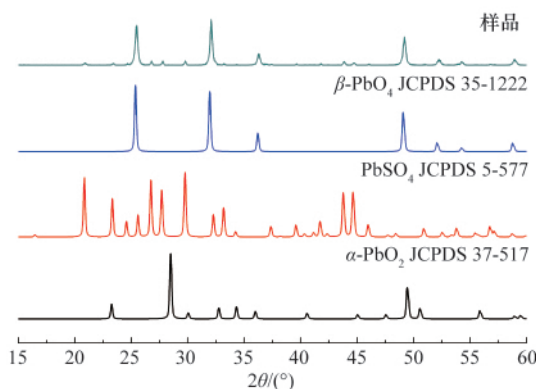


图 6 充放电循环之后正极材料的 XRD 谱图
Fig. 6 XRD pattern of positive material after charge-discharge cycles

3 结论

(1) 硫酸盐化是导致铅酸电池失效的原因之一,因此通过硫酸铅脱硫煅烧,制备具有电化学活性的氧化铅具有重要意义。

(2) 通过此法将硫酸铅转化的样品作为铅酸电池的电极材料,在容量上能高于工厂铅粉的电性能而放电容量曲线比较稳定。

(3) 碳酸铅经过煅烧制备氧化铅的过程中,煅烧温度对充放电性能会有影响,最佳煅烧温度为 350℃。

参考文献 (References)

- [1] Rand D A J, 等. 阀控式铅酸蓄电池 [M]. 郭永椰, 等译. 北京: 机械工业出版社, 2006: 1-10.
Rand D A J, et al. Valve-regulated lead-acid batteries [M]. Guo Yonglang, et al, trans. Beijing: Mechanical Industry Press, 2006: 1-10.
- [2] 陈红雨, 熊正林, 李中奇. 先进铅酸蓄电池制造工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 1-10.
Chen Hongyu, Xiong Zhenglin, Li Zhongqi. Advanced lead-acid battery manufacturing process[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 1-10.
- [3] 钱志刚, 郭丽. 铅酸电池的硫酸盐化[J]. 船电技术, 2005(5): 42-45.
Qian Zhigang, Guo Li. Marine Electric & Electronic Engineering, 2005 (5): 42-45.
- [4] 陈维平. 一种湿法回收废铅蓄电池填料的新技术 [J]. 湖南大学学报: 自然科学版, 1996, 23(6): 111-115.
Chen Weiping. Journal of Hunan University: Natural Sciences Edition,

- 1996, 23(6): 111-115.
- [5] Ginatta M V. Method for the electrolytic production of lead: US, 4451340 [P] 1984-05-29.
- [6] 李明杰. 废铅酸蓄电池再生资源综合利用和清洁生产工艺[J]. 科技创新导报, 2009(23): 85.
Li Mingjie. Science and Technology Innovation Herald, 2009(23): 85.
- [7] Olper M, Fracchia P. Hydrometallurgical process for an overall recovery of the components of exhausted lead-acid batteries: US, 4769116 [P]. 1988-09-06.
- [8] McDonald H D. Method of recovering lead values from battery sludge: US, 4229271[P]. 1980-10-21.
- [9] Prengaman R D. Recovering lead from batteries [J]. Journal of Metals, 1995, 47(1): 31-33.
- [10] Jr Ernest R C, Lee A Y, Paulson D L. Update on recovering lead from scrap batteries[J]. Journal of Metals, 1985, 37(2): 79-83.
- [11] Lei L X, Gao P G, Li X S, et al. Cyclic production of secondary batteries[C] //Abstracts of Papers of the American Chemical Society. Washington DC: American Chemical Society, 2011: 241.
- [12] 雷立旭. 废旧铅酸电池的资源化与铅酸电池的循环生产方法: 中国, 101488597[P]. 2009-07-22.
Lei Lixu. Used lead-acid batteries and lead-acid battery recycling production methods: China, 101488597[P]. 2009-07-22.
- [13] 雷立旭, 高鹏然, 戴源. 废旧铅酸电池的资源化方法: 中国, 102263309[P]. 2011-11-30.
Lei Lixu, Gao Pengran, Dai Yuan. Waste lead-acid battery recycling method: China, 102263309[P]. 2011-11-30.

(责任编辑 齐志红)

·学术动态·

中国科协事业发展“十二五”规划 ——促进经济发展方式加快转变的重点项目

科普惠农兴村计划:5年累计表彰奖励13000多个先进单位和个人,辐射带动的农户不少于5000万户(占全国农户总数的20%)。

“讲理想、比贡献”活动:以院士专家工作站和技术信息服务等为抓手,引导创新要素资源向企业集聚,动员企业一线科技人员开展群众性创新活动。每两年表彰一次,共表彰750个先进集体、500个科技标兵、500个优秀组织者,进一步激发企业一线科技工作者的创新激情和热情。

国家级科技思想库建设:围绕党和政府关注的重大问题形成决策咨询建议;针对经济社会发展的重大科技问题形成优秀调研报告;展望2050科技与社会发展;科技人力资源地理信息系统;搭建决策咨询工作平台。

科普富民兴边:增强边境地区科普服务能力,提高边境地区公民科学素质,促进边境地区群众致富、经济发展、社会和谐稳定。

海外智力为国服务计划:搭建海外智力为国服务平台,优化海外人才回国服务环境,5年建成20个“海智计划”工作基地,联系的海外科技团体达到100个,海外人才数据库条目和接待海外科技人员参与为国服务活动人数以每年10%比例增长。