

原位合成壳聚糖复合炭材料 及其在铅碳电池中的应用

In-situ Synthesis of Generated Composite
Chitosan Carbon and Its Application in
Lead-carbon Battery

云 亮^{1,2,3}, 刘 峥^{1,2}, 李海莹^{1,2}, 王 浩^{1,2}, 钟寒阳^{1,2}

(1 桂林理工大学 广西电磁化学功能物质重点实验室, 广西 桂林 541004;

2 桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004;

3 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所 浙江省石墨烯
应用研究重点实验室, 浙江 宁波 315201)

YUN Liang^{1,2,3}, LIU Zheng^{1,2}, LI Hai-ying^{1,2},

WANG Hao^{1,2}, ZHONG Han-yang^{1,2}

(1 Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magneto-chemical
Functional Materials, Guilin University of Technology, Guilin 541004,

Guangxi, China; 2 College of Chemical and Biological Engineering,
Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China;

3 Key Laboratory of Graphene Technologies and Applications of
Zhejiang Province, Ningbo Institute of Materials Technology &
Engineering (NIMTE), Chinese Academy of Sciences,
Ningbo 315201, Zhejiang, China)

摘要: 以壳聚糖、氧化铅为原料, 利用原位合成方法, 制备复合炭材料。通过 X 射线粉末衍射仪、扫描电镜和电子能谱仪、比表面仪、拉曼光谱仪等方法对复合炭材料进行表征, 结果表明: 壳聚糖为碳源的复合炭材料具有非晶态结构, 孔径分布集中在 5~10nm, 比表面积高达 487.4m²/g, 适合作为 Pb-C 电池负极材料使用; 将原位合成壳聚糖复合炭材料或者炭黑材料与析氢抑制剂、黏结剂、膨胀剂等电池添加剂混合成涂膏, 分别组装成 Pb-C 模拟电池, 利用电化学测量技术和电池性能测试系统评价 Pb-C 电池电化学性能, 结果表明: 以原位合成壳聚糖复合炭材料作为负极材料制成的 Pb-C 电池负极板, 比以炭黑为碳源制备的负极材料具有更好的电化学性能, 电阻较小, 其循环伏安测试的比电容为 162.9F/g, 首次放电平台更长, 最终容量达到 108.72mAh/g, 壳聚糖为碳源时比容量为理论比容量的 98%, 且 10000 次循环几乎没有衰减。

关键词: 铅碳电池; 负极材料; 原位合成法; 复合炭材料

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000502

中图分类号: O646.54 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2018)08-0057-07

Abstract: Chitosan, extenders anointed and *in-situ* synthesis method were used to synthesize anode-composite lead-carbon batteries. SEM, EDS, BET and RM were used to characterize and analyze the morphology of carbon materials. The results show that chitosan-carbon has non-crystal structures. Its pore size distribution is between 5-10nm. Specific surface area reaches to 487.4m²/g. The negative composite material electrode is mixed with a conductive agent to produce pastel. Pb-C analog battery was assembled. Electrochemical workstation is used to test chronoamperometry curves, electrochemical impedance spectroscopy so as to evaluate the possibility of *in-situ* synthesis anode composite material and its potential value of practical application. Electrochemical testing results show that the Pb-C negative plate, which is made by anode composite carbon material as the carbon source of *in-situ* synthesis of chitosan, possessing better electrochemical performance and smaller resistance. Its specific capacitance of cyclic voltammogram test is 162.9F/g with longer first discharge platform, the ultimate

capacity reaches to $108.722\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ when chitosan as carbon source, the specific capacity is 98% of the theoretical capacity. After 1000times of cycle there is almost no decay in capacity.

Key words: lead-carbon battery; negative material; *in-situ* synthesis; composite carbon material

由于使用不可再生的天然化石能源作为动力源,汽车尾气已经成为导致城市雾霾和空气污染的主要原因之一。因此节能和减排是未来汽车技术发展的优先方向,大力发展新能源汽车如电动汽车成为解决这两个技术难点的最佳途径。但如何进行技术革新和降低成本成为各类电池迫在眉睫需要解决的问题。Pb-C 电池^[1-3]因其成本低廉,易于产业化生产,清洁无污染等优势将继续成为汽车动力市场的主力军。通常向负极铅膏中添加导电物质来构建导电负极材料,但导电剂的添加会减小其能量密度,须寻找高导电、易三维化的物质来构建高效导电网络;同时减少导电剂的添加量,提高活性物质铅在电池中的比例,可以提高电池体系的能量密度。炭质材料具有优异的力学、电学^[4-10]、导热性能、可调控的孔结构以及丰富的表面特性。炭质材料经活化处理具有高的比表面积,优良的导电性,广泛应用于储能材料。近期研究表明,炭质材料加进负极铅膏中可大幅提高 Pb-C 电池性能^[11-13]。这与炭材料的高度分散性和良好的导电性有关。炭材料^[14]的加入有效地提高了负极活性物质的利用率、减少了铅的使用量,同时也较好地抑制 PbSO_4 结晶的长大,从而控制 Pb-C 电池中不可逆硫酸盐化现象的发生,同时由于有双电层电容存在,确保了 Pb-C 电池在高倍率充放电(HRPSOC)工况条件下还能正常使用,因为炭材料良好的电容特性在充电时可以分担一部分电流,从而改善电池大电流充电性能。生物质炭材料因原料来源广泛、合成工艺简单,同时可提高天然资源的利用率,消除因使用石化资源带来的环境污染等优点,而引起了全世界的广泛关注。Saranvanan 等^[15]报道了原位生成的碳糖作为负极材料添加剂提高了铅酸电池充放电特性。原位合成的碳糖(SDC)与 PbO 除了提供了一种导电网络还对活性物质的不可逆硫酸盐化有良好的阻碍作用。高倍率循环时以电化学碳为负极材料的模拟电池比容量到 30000 次开始出现明显的衰减,而 SDC 55000 次才出现衰减,循环 40 圈时,以炭黑为负极材料的模拟电池电压下降得更多。此外 SDC 的加入与传统的炭黑添加剂相比,活性物质利用率,循环性能和充电接受能力也有显著地提高。本工作采用壳聚糖、导电剂(氧化铅)为原料,利用原位合成的方法,制备复合炭材料,通过电化学方法评价其作为 Pb-C 电池负极材料的可能性。

1 实验材料与方法

称取 2g 壳聚糖(国药集团化学试剂有限公司),用质量分数为 2% 醋酸溶液浸渍 1h, 85℃ 干燥 5h,磨成粉末备用。按 $\text{PbO} : (\text{PbO} + \text{壳聚糖})$ 质量为 76 : 100 的比例,配置好样品,放入坩埚,置入马弗炉中,在氮气保护下加热,温度为 800℃,升温速率 5℃/min,保温 2h,自然冷却至室温,即获得原位合成壳聚糖复合炭材料。按相同的方法,制备炭黑复合炭材料。

1.1 铅碳电池正负极板的制备及铅碳电池组装

把原位合成的炭材料与负极活性物质(铅粉 50g, PbO 10g), BaSO_4 0.8g, 乙炔黑 0.2g, 氧化铟和氧化镓各 0.5g, 木素磺酸钠 0.8g, 硬脂酸钡 0.8g 等混合,加入 20mL PTFE 乳液和一定体积的蒸馏水,机械搅拌 6h 至生成膏状物质,即获得铅膏^[19-21]。将铅膏涂到正负极板栅上(铅钙合金负极板来自保定美伦有色金属有限公司,二氧化铅正极板来自宝鸡昌立特种金属有限公司),涂抹均匀,然后将此电极板放入 65℃ 的烘箱中干燥 8h,再在 75℃ 干燥 6h,获得铅碳电池正负极板。在 250mL 的烧杯中加入 150mL, $1.28\text{g}/\text{cm}^3$ 的硫酸,把正负极板插入小烧杯两侧,中间用工业电池 AGM 隔板隔开,即可得模拟铅碳电池,将其与新威电池测试系统相连,进行化成,获得合格正负极板栅。

1.2 表征与电池性能测试

采用 X 射线衍射仪测试负极复合材料的相结构,测试电压 40kV,电流 40mA, CuK_α 靶, $\lambda = 0.154426\text{nm}$,扫描速率 $16(^{\circ})/\text{min}$,扫描范围 $10^{\circ} \sim 90^{\circ}$;采用场发射扫描电子显微镜分析负极复合材料表面形貌,测试条件为电压 3kV,发射电流 10100nA,工作距离为 $6000\mu\text{m}$;采用 ASAP202OHD88 型比表面仪测试负极复合材料孔径和比表面积;采用能谱分析仪定性测定复合材料的元素成分,工作距离为 5~40mm,空间分辨率 $0.5\mu\text{m}$,角度分辨率 0.5° ,采用激光共聚焦显微镜光谱仪测试获得负极复合材料拉曼光谱图,分析图中 D 峰和 G 峰,计算 $R(R = I_D/I_G)$ 值, R 值越小,样品无序程度越高。电池电化学性能测试用 CHI860D 电化学工作站,采用三电极体系,用铅碳电池所用的负极板栅作为工作电极, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 作为参比电极, Pt 电极为对电极,硫酸作为电解液,进行循环伏安曲线测试,扫描范围为 $-1.2 \sim 0.8\text{V}$;三电极体系下进行电化学交流阻抗谱的测试,测试温度为室温,测试频率

$10^{-2} \sim 10^5$ Hz, 交流振幅为 5mV。电池工作性能测试采用 BTS 高精度电池测试系统, 充电电流为 0.12A, 放电电流为 0.17A。

2 结果与分析

2.1 XRD 和 RM 分析

图 1 是原位合成的壳聚糖与炭黑的 XRD 对比图。如图 1 中在 2θ 为 26.6° 附近出现石墨衍射峰, 衍射峰为宽峰, 这表明壳聚糖活性炭是无定形的, 非晶态的, 石墨化程度较低。图 2(a), (b) 分别是原位合成的壳聚糖与炭黑的拉曼光谱对比图。可以看出, 原位合成壳聚糖复合炭材料和炭黑炭材料的 D 峰都出现在 1340cm^{-1} 附近, 归属于 E_{1g} 模, 是壳聚糖石墨中结晶边界区域的拉曼活性, 来自结晶大小效应的贡献; G 峰出现在 1590cm^{-1} 附近, 归属于 E_{2g} 模, 它在所有碳纤维

光谱中都出现。所以 1590cm^{-1} 峰的存在是壳聚糖石墨结构的证据。从图 2(a), (b) 中可以计算出 $R = I_D/I_G$ 强度之间的比值分别为 0.80 和 0.93, 这意味着原位合成的壳聚糖复合炭材料的石墨化程度更高, 石墨化程度高复合炭材料导电活性高。

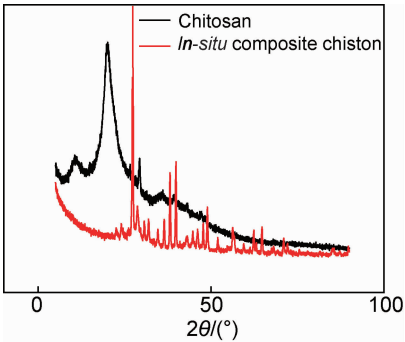


图 1 壳聚糖和原位合成壳聚糖的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD spectra of chitosan and *in-situ* composite chitosan

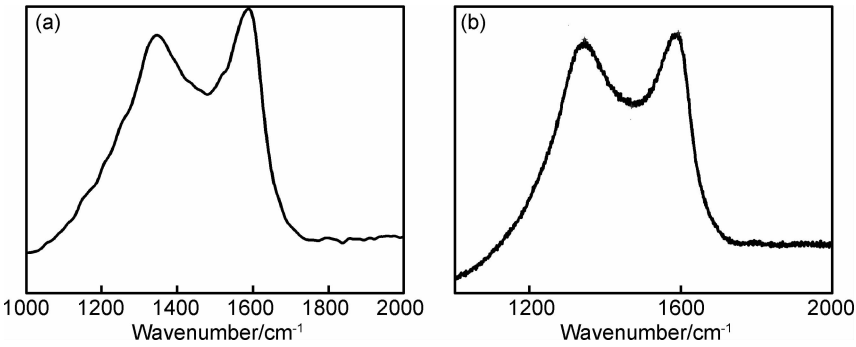


图 2 复合炭材料的拉曼光谱图 (a)壳聚糖为碳源;(b)炭黑为碳源
Fig. 2 Raman spectra of composite carbon material (a)chitosan as carbon source;(b)carbon black as carbon source

2.2 SEM 和 EDS 分析

图 3(a)是原位合成壳聚糖复合炭材料和炭黑复合炭材料的扫描电子显微镜局部图, 大小分布均匀且与碳纤维结合紧密, 而在炭黑的表面则较为平整且无孔隙。壳聚糖碳材料表面疏松多孔, 主要是层间孔和表面孔, 因此比表面积比较大, 高的比表

面积炭材料在高功率充放电和脉冲放电时可提供双电层电容, 减弱大电流对负极的损害, 此外还可以在电极材料中构建良好的导电网络, 有利于高功率充放电下电解液离子的快速迁移, 可以让质子透过孔隙参与双电层上的电化学反应。而炭黑的 SEM 图表面较为平整, 没有丰富的孔结构。因此壳

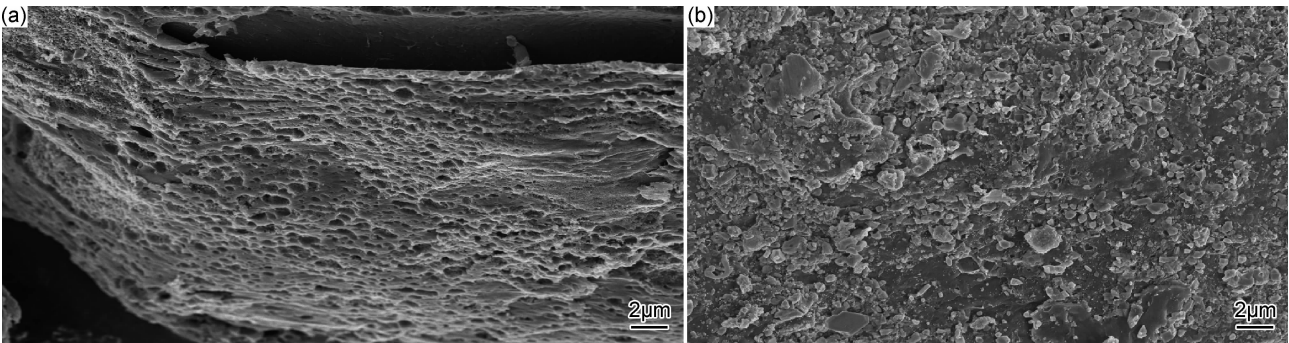


图 3 复合炭材料扫描电镜图 (a)壳聚糖为碳源;(b)炭黑为碳源
Fig. 3 SEM images of composite material (a)chitosan as carbon source;(b)carbon black as carbon source

聚糖复合炭材料比炭黑更适合作为负极材料使用。从图 4(a)中碳基体上的谱图可以看出碳元素的比例远大于铅元素的比例,可以印证碳板上分布着活

性物质。活性物质沉积在复合炭材料的表面使负极的铅保持较高的活性,从而明显提升它的电化学性能。

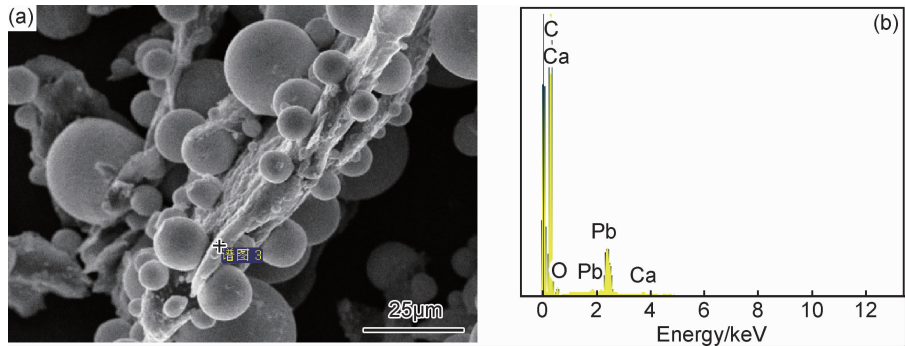


图 4 复合炭材料扫描电镜(a)和 EDS 谱图(b)

Fig. 4 SEM image (a) and EDS analysis(b) of composite carbon material

2.3 比表面吸附分析

图 5(b)为原位合成的两种复合炭材料的 N₂ 吸附脱附等温线。依据国际纯粹与应用化学联合(IUPAC)提出的物理吸附等温线分类,活性炭吸附等温线均属于Ⅳ型等温线。在低压区,图 5(a)原位合成壳聚糖复合炭材料比图 5(b)炭黑复合炭材料吸附量增加的较快,说明以壳聚糖为碳源复合炭材料含有大量的微孔;随着相对压力(P/P_0)的增加,吸附增量增加不

大,形成一个接近于水平线的平台,脱附曲线在相对压力为 0.4~0.9 之间出现吸附滞后环,说明复合炭材料中有中孔存在。从图 6(a)可以看出,原位合成壳聚糖复合炭材料其孔径主要分布在 1~5nm,5~10nm 之间,平均孔径为 3.9nm,以微孔和中孔为主。测试结果显示壳聚糖为碳源原位合成的复合炭材料比表面积为 487.4m²/g。图 6(b)以炭黑为碳源生成的复合炭材料,其孔径主要分布在 3~5nm,5~20nm 之间,平

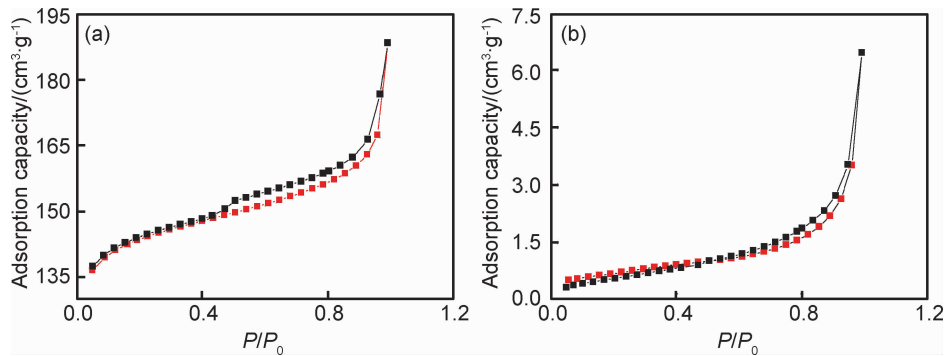


图 5 炭黑复合炭材料吸附脱附曲线 (a)壳聚糖为碳源;(b)炭黑为碳源

Fig. 5 Adsorption desorption curve of composite material (a)chitosan as carbon source;(b)carbon black as carbon source

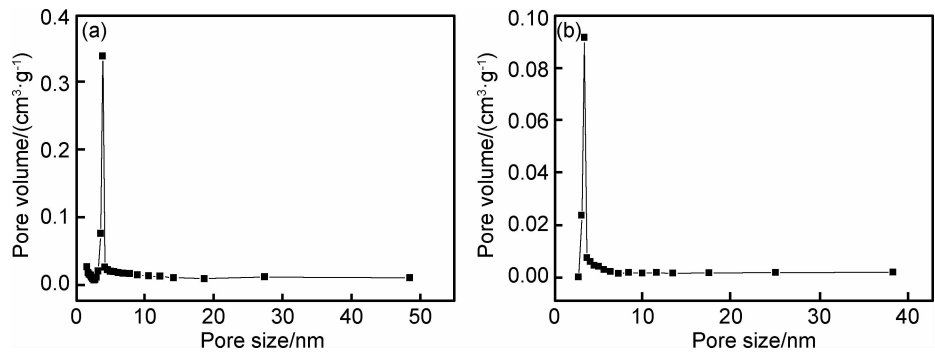


图 6 复合炭材料孔径尺寸分布图 (a)壳聚糖为碳源;(b)炭黑为碳源

Fig. 6 Aperture distribution of composite material (a)chitosan as carbon source;(b)carbon black as carbon source

均孔径为 9.1nm,以中孔和大孔为主,测试结果显示比表面积为 5.5613m²/g。以壳聚糖作为负极复合炭材料与炭黑作为负极复合炭材料相比,由于微孔和中孔较多所以比表面积也更大,高的比表面积可以形成良好的导电网络。提高负极的电子传输能力,具有电容特性,充电时可以分担一部分电流,从而可以改善电池大电流充放电性能。所以选用壳聚糖作为负极复合炭材料的碳源更好。

2.4 循环伏安曲线分析

图 7 中的循环伏安曲线上皆有两对氧化还原峰,还原峰出现在-0.31V 附近,氧化峰出现在-0.8V 附近,这是 Pb/PbO₂ 电对,还有一对还原峰出现在 0.2V 附近,氧化峰出现在-0.7V 附近,属于 H⁺/H₂ 电对,都有明显的电容特性,这可归属为 PbO₂/Pb 电

对和 H⁺/H₂ 的氧化还原电极反应过程。从图 7 中可以看出,在不同的扫描速率下,随着扫描速率的增大,比电容有所减小。这主要是由于双电层电容的形成是与离子的扩散(电迁移)相关,当扫描速率较小时,离子有足够的时间进入多孔炭微球的微孔内和层间孔内,因而其电容值较大。当扫描速率增大时,由于离子的扩散来不及进入孔内,因而其电容值较小。据比电容计算公式 $C_s = A / (2s \times \Delta V \times m)$,可以计算炭材料的比电容,其中 s 是扫描速率; A 是循环伏安曲线中的矩形面积; ΔV 是扫描电压范围; m 是活性物质的质量。从而在 0.1mV/s 的扫速下由原位合成的复合炭材料制备的负极材料其比电容为 162.9F/g。

2.5 电化学交流阻抗谱图分析

利用等效电路图进行拟合,其中 R_s 为负极材料电阻, R_p 为溶液电阻,CPE 为电极/溶液界面的电容。图 8(a),(b)是以壳聚糖为碳源的负极材料和以炭黑为碳源的负极材料的 EIS 对比图。通过对比可以看出壳聚糖为碳源的负极材料、炭黑为碳源的负极材料,其 R_s 分别为 0.015892,0.46525 Ω , R_p 分别为 1.872,35.8 Ω ,电阻差别很大。电阻的变化可能与电容,电极,电解液界面的组成,电极位置,电极厚度不均匀等多种因素有关。其中最主要的原因是原位生成的壳聚糖复合炭材料与电池中其他添加剂具有良好的相容性,而一个很小的充电迁移电阻对负极板是否能取得良好的电化学性能是至关重要的。

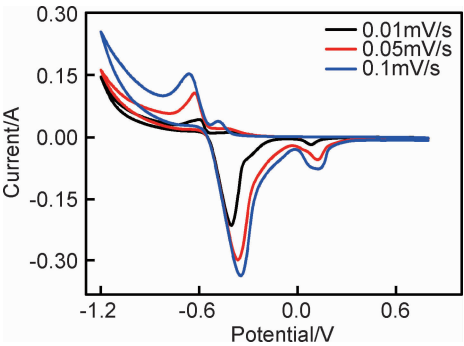


图 7 壳聚糖复合炭材料循环伏安图

Fig. 7 Cyclic voltammetry curves of composite material

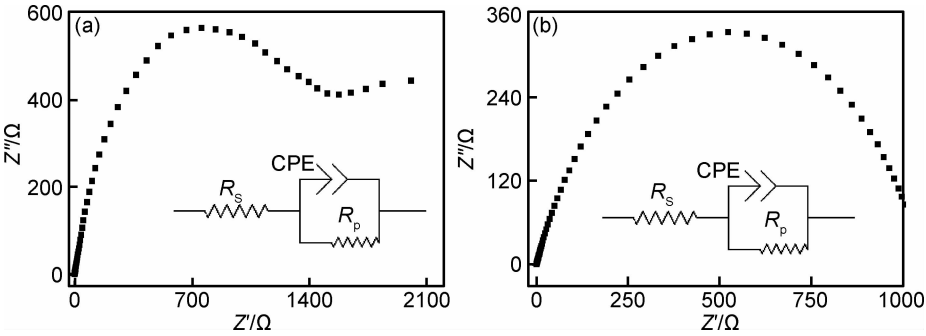


图 8 拟合后电化学交流阻抗谱对比图(插图为模拟电路图) (a)壳聚糖为碳源;(b)炭黑为碳源

Fig. 8 EIS comparison chart after fitting (inset is analog circuit figure) (a)chitosan as carbon source;(b)carbon black as carbon source

2.6 电压比容量曲线分析

把相同的比例的炭黑复合炭材料和壳聚糖复合炭材料掺杂到铅膏中组装成模拟电池,充满电后进行 750mA 首次放电曲线测试。从图 9 可以看出,以壳聚糖为碳源组装的电池与炭黑为碳源相比有更高的充电电压。同时可以看出以壳聚糖为碳源的放电曲线有更长的放电平台,最终容量达到 108.72mAh/g,炭黑为碳源组装的电池最终达到 86.13mAh/g,性能提高了

20.78%。这可能是原位合成的壳聚糖复合炭材料,在电池负极的活性物质表面形成了一层炭的导电网络结构,有利于电子的传输和电解液的渗透,而且也使得负极活性物质更加分散,提高利用率,同时加入的复合炭材料也发挥了双电层电容的作用,提高了电池的放电性能。

2.7 电压比容量曲线分析

图 10 为在相同倍率条件下,不同碳源作为添加剂

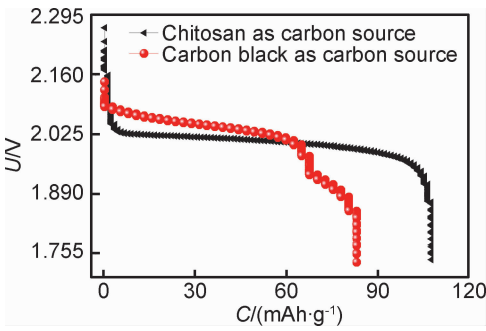


图 9 不同碳源初始放电图

Fig. 9 Initial discharge of different carbon sources

下铅碳电池的循环寿命图。从图中可以看出不同碳源为添加剂在循环 10000 次以后容量所占理论容量的百分比是不同的,壳聚糖为碳源时比容量占理论比容量的 98%,而炭黑为碳源时占 68%,且循环 10000 圈以后容量几乎没损耗。所以壳聚糖为碳源时比炭黑为碳源时具有良好的效率以及循环性能。这主要是由于壳聚糖为碳源时碳材料形成了第二相,包围在硫酸铅晶体周围限制了硫酸铅生长空间,从而阻止硫酸铅晶体的长大,而炭黑为碳源时,硫酸铅晶体越长越大,最后将负极板表面覆盖,阻止电极反应的进行;同样在充电时,负极硫酸铅转化为铅时,由于硫酸铅晶体较小,而且很多是沉积在壳聚糖为碳源的表面,使负极铅保持较高的活性,从而使循环性能显著提高。

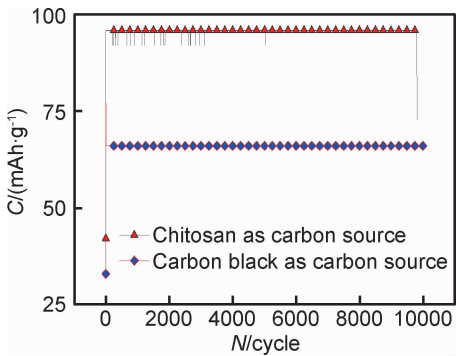


图 10 不同碳源循环寿命图

Fig. 10 Cycle life diagram of different carbon sources

3 结论

- (1)以壳聚糖为碳源合成的复合炭材料,孔状结构丰富均匀,比表面积高达 487.4m²/g。
- (2)经过对循环伏安曲线、电化学交流阻抗谱进行分析,并与炭黑为碳源制备的负极材料对比,发现以壳聚糖原位合成的负极材料比电容更大高达 162.9F/g,且电阻较小,电化学性能更为优越。
- (3)经过对电池首次充放电曲线测试,并与炭黑为

碳源制备的负极材料对比,发现以壳聚糖原位合成的负极材料比放电平台更长,最终容量达到 108.72mAh/g。

参考文献

[1] PAVLOV D, NIKOLOV P. Lead-carbon electrode with inhibitor of PbSO₄ recrystallization in lead-acid batteries operating in HRP-SoC duty[J]. ECS Transactions, 2012, 41(13): 71-82.

[2] PAVLOV D, NIKOLOV P. Lead-carbon electrode with inhibitor of sulfation for lead-acid batteries operating in the HrPSOC duty [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(8): 1215-1225.

[3] 刘宝生. 铅碳电池制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.

LIU B S. Preparation and research on properties of Pb-C battery [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.

[4] KRIVIK P, MICKA K, BACA P, et al. Effect of additives on the performance of negative lead-acid battery electrodes during formation and partial state of charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2012, 209: 15-19.

[5] BANERJEE A, RAVIKUMAR M K, JALAJAKSHI A, et al. Substrate integrated lead-carbon hybrid ultracapacitor with flooded, absorbent glass mat and silica-gel electrolyte configurations [J]. Journal of Chemical Sciences, 2012, 124(4): 747-762.

[6] FURUKAWA J, TAKADA T, MONMA D, et al. Further demonstration of the VRLA-type Ultrabattery under medium-HEV duty and development of the flooded-type Ultrabattery for micro-HEV applications[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(4): 1241-1245.

[7] 付颖达. 不同添加剂对铅酸电池负极性能影响的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.

FU Y D. Research on the effects of different additives on Pb-C battery[D]. Changsha: Central South University, 2011.

[8] SHUKLA A K, BANERJEE A, RAVIKUMAR M K, et al. Electrochemical capacitors: technical challenges and prognosis for future markets[J]. Electrochimica Acta, 2012, 84(12): 165-173.

[9] 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]. Journal of Power Sources, 2011, 196(11): 5155-5167.

[10] 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.

[11] FEMANDEZ 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]. Journal of Power Sources, 2010, 195(14): 4458-4469.

[12] MICKA K, CALABEK M, BACA P, et al. Studies of doped negative valve-regulated lead-acid battery electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2009, 191(1): 154-158.

[13] RAZAEI B, MALLAKPOUR S, TAKI M. Application of ionic liquids as an electrolyte additive on the electrochemical behavior

of lead acid battery[J]. Journal of Power Sources,2009,187(2): 605-612.

[14] 马永泉,柯克. 铅碳电池在储能应用方向的概析 [J]. 电化学, 2015(10):455-458.
MA Y Q,KE K. Review for applications of “lead carbon” bat- teries in energy storage system[J]. Journal of Electrochemistry, 2015(10):455-458.

[15] SARAIVANAN M,GANESAN M,AMBALAVANAN S. An *in situ* generated carbon as integrated conductive additive for hier- archical negative plate of lead-acid battery[J]. Journal of Power Sources,2014,251:20-29.

基金项目:国家自然科学基金项目(21266006);广西自然科学基金项目 (2016GXNSFAA380109)

收稿日期:2016-04-28;修订日期:2017-05-03

通讯作者:刘峥(1962—),女,教授,博士,主要研究方向:应用有机合 成,联系地址:广西桂林市雁山区雁山街道桂林理工大学(541004),E- mail:lisa4.6@163.com

(本文责编:高磊)