

淀粉为碳源制备铅炭电池负极材料的研究

陈梅*, 柯昌美, 邱德芬, 袁栋, 杨金堂

(武汉科技大学化学与化工学院, 湖北 武汉 430081)

摘要:以氨水+二氧化碳脱硫的脱硫铅膏为原料、淀粉为碳源,进行糊化活化后,在氮气保护下置于管式炉中煅烧制备铅炭材料。考察了淀粉与铅膏的质量比、煅烧温度、煅烧时间对产物的影响,并利用热重分析(TGA)、X射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)等分析手段对产物的成分、形貌、结构和粒径分布进行分析,结果表明,淀粉与铅膏质量比为1:1时,在450℃下煅烧2.5 h制得的铅炭样品基本无团聚现象,铅或铅的氧化物颗粒均匀地分散在碳基质中,粒径分布窄,平均粒径为11.69 nm,为制备优质的铅炭电池负极材料提供了一种新的途径。

关键词:铅炭材料;脱硫铅膏;淀粉

中图分类号:TQ134.3+3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)12-0135-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.032

Using starch as carbon source to prepare lead-carbon anode materials for battery

CHEN Mei*, KE Chang-mei, QIU De-fen, YUAN Dong, YANG Jin-tang

(School of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The desulfurization lead paste formed in sulfur removal by ammonia and carbon dioxide is used as raw material, and starch is used as carbon source, the lead carbon materials are prepared by incinerating the gelatinized and activated lead paste and starch in a tube furnace under the protection by nitrogen gas. The influences of the mass ratio between starch and lead paste, incineration temperature and incineration time on the product are investigated. The component, morphology, structure and particle size distribution are analyzed by the thermogravimetric analysis (TGA), X ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that there is no agglomeration phenomenon in lead carbon samples and the particles of lead or lead oxides are evenly dispersed in carbon matrix when the mass ratio between starch and lead paste equals 1:1 and the incineration has been performed at 450℃ for 2 hours. The particle size distribution is narrow and the average particle size is 11.69 nm, which provides a new way to make high quality lead carbon anode materials for battery.

Key words: lead carbon materials; desulfurization lead paste; starch

铅炭材料作为铅蓄电池的负极材料,与传统电池负极材料相比,具有更高的循环稳定性和更长的使用寿命^[1-2],并能有效地抑制硫酸铅结晶的长大,是更加理想的负极材料^[3-4]。目前铅炭负极材料大多利用纯铅与碳源以一定比例充分混合得到^[5-6]。陈飞等^[7-8]分别利用乙炔黑、炭黑、活性炭、石墨等为碳材料,与铅粉、硫酸溶液及添加剂等原材料混合制成铅炭负极材料,虽比传统铅蓄电池各方面性能要好,但是存在金属颗粒分布不均、团聚现象、粒度分布宽等问题。王慧奇等^[9]利用硝酸铅为铅材料,分别以氧化淀粉和原淀粉为碳材料,以不同质量比混合成凝胶,在一定温度下将凝胶在氮气保护下炭化得到 PbO@C 铅炭复合材料。这种铅炭材料中碳为无定型碳,铅为 α -PbO、 β -PbO 及 Pb 的混合物,铅材料以半径较小的球形颗粒均匀地分布在无定形碳基体中,表现出更好的电化学性能^[10-11]。笔者首次利用新碳源法制备的脱硫铅膏为原料^[12],以淀粉

为碳源进行糊化活化后,在氮气氛围下于管式炉中进行煅烧,制备铅炭材料。以脱硫铅膏为原料,与王慧奇等^[9]使用的硝酸铅相比,价格便宜,来源广泛,分解温度低,能耗少,投资成本小,解决了固体废弃物的污染问题,实现了铅资源的充分再生利用。以淀粉为碳源,价格低廉,碳化温度低,淀粉中含有的大量含氧官能团使金属盐均匀地分散注入,在分子水平混合均匀,所制备的铅炭材料中金属或金属氧化物颗粒分散性好,无团聚现象。

1 实验材料及仪器

1.1 实验仪器

HH-2 型恒温水浴锅,国华电器有限公司生产;SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵,巩义市予华仪器有限公司生产;101-1ES 型电热鼓风干燥箱,上海科恒实业发展有限公司生产;SK3-25-13 型管式电阻炉,上海久工电器有限公司生产;D-8401 型多功能

搅拌器,无锡电器有限公司生产;FA2004 型分析天平,上海舜玉衡平仪器仪表厂生产;STA449 型综合热分析仪,德国耐驰公司生产;XpertPro 型 X 射线衍射仪,荷兰 PHILIPS 公司生产;JEM-2000FX(II)透射电子显微镜,日本电子公司生产。

1.2 实验材料

脱硫铅膏、可溶性淀粉,国药集团化学试剂有限公司生产;氮气,武汉南阳气体有限公司生产。

2 实验方案

以氨水+二氧化碳脱硫的脱硫铅膏为原料,以淀粉为碳源将其糊化,在氮气保护下于不同管式炉温度下煅烧不同时间,得到铅炭产品。具体工艺流程为:称取 10 g 脱硫铅膏,分别按不同质量比加入淀粉(淀粉与脱硫铅膏质量比分别为 10:1、8:1、6:1、4:1、2:1、1:1),充分研磨后,倒入盛有 100 mL 蒸馏水的烧杯中,以 800 r/min 的速度进行电动搅拌,在 65℃ 下加热 1 h,使其糊化活化;将糊化后的铅膏置于真空干燥箱中,在 20℃ 下干燥 24 h,取出研磨成粉末状,装入密封袋中等待下一步操作;取糊化后样品 5 g,置于管式炉中,在室温下以 100 mL/min 的速率通入氮气 30 min,以排除炉内空气,然后以 10℃/min 的速率升温至特定温度,继续在氮气保护下煅烧一定时间后,自然降温至室温,取出样品,称其质量,计算损失质量分数。将煅烧产品研磨后进行分析与表征,利用 X 射线粉末衍射仪进行检测,探究不同条件下所得煅烧产物成分上的差异;利用透射电子显微镜对其进行 TEM 分析,观察其表面形貌、粒径大小及分布情况,比较不同条件下所得煅烧样品微观结构上的不同。

3 结果与讨论

主要考察淀粉与铅膏的质量比、煅烧温度和煅烧时间对样品质量损失的影响,分析所得样品的成分组成。每个实验条件下均进行 2 组平行实验,在检测出的损失质量分数误差不超过 2% 的情况下,认为实验有效,结果取平均值。

3.1 淀粉与铅膏质量比对产物质量损失率的影响

不同淀粉与铅膏质量比的糊化产物分别在 450℃ 下煅烧 2.5 h 后的质量损失率如图 1 所示。从图 1 中可以看出,当淀粉与铅膏质量比为 1:1 时,样品煅烧后质量损失率约为 67.7%,随着淀粉质量的增加,煅烧后产物质量损失率也不断增加;当淀粉与铅膏质量比为 8:1~10:1 时,质量损失率趋于平

稳,这是因为在煅烧过程中,除了自由水蒸发造成质量损失外,淀粉碳化所产生的水分蒸发也造成了样品质量的减少,并随着淀粉质量的增加,质量损失率也不断增加。此外,随着淀粉质量的增加,碳化产物增多,铅的氧化物被碳还原产生二氧化碳,也造成产物质量损失增加。由此可以推测,当淀粉质量较少时,所得到的产物主要是铅的氧化物及金属铅分散在碳基质中,当淀粉质量足够多时,所得样品主要是金属铅颗粒分散在碳基质中。

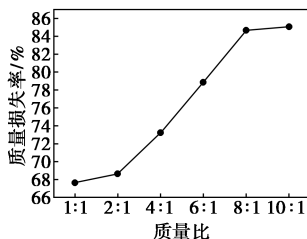


图 1 淀粉与铅膏质量比对产物质量损失率的影响

3.2 煅烧温度对产物质量损失率的影响

淀粉与脱硫铅膏质量比为 4:1 的糊化产物分别在 450、500、550、600、650℃ 下煅烧 2.5 h 后的质量损失率如图 2 所示。从图 2 中可以看出,随着煅烧温度的增加,产物质量损失率不断增加;当煅烧温度为 650℃ 时,产物质量损失率接近 95%,这是因为铅在熔融状态下不断蒸发造成的。在氮气氛围下,铅膏中的二氧化铅及分解产生的氧化铅极易被淀粉碳化后的产物还原为铅,而铅的熔点为 327.5℃,当煅烧温度超过 400℃ 时,铅溶解产生的铅蒸汽极易被载气带走挥发掉。金属铅的饱和蒸汽压与温度的关系式为^[13]:

$$\log P(\text{Pb}) = 10.4897 - 10310/T \quad (1)$$

从式(1)中可以看出,随着煅烧温度的升高,铅的饱和蒸汽压增大,挥发量增多,产物的质量损失率也不断增加。因此,在保证达到脱硫铅膏分解温度、淀粉碳化温度及还原铅的氧化物温度的前提下,应尽量使用低温煅烧技术,这样既能减少铅蒸汽挥发、节约资源、保护环境,又能降低能源消耗,提高经济效益。

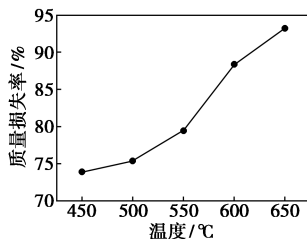


图 2 煅烧温度对产物质量损失率的影响

3.3 煅烧时间对产物质量损失的影响

淀粉与脱硫铅膏质量比为4:1的糊化产物在450℃温度下煅烧不同的时间的产物质量损失率如图3所示。从图3中可以看出,当煅烧时间为2~2.5 h时,产物质量不断减少,继续增加煅烧时间,产物基本保持恒重,这是因为煅烧至2.5 h时,产物的自由水和结合水均已挥发,反应基本发生完全,所以,设定反应时间为2.5~3 h。

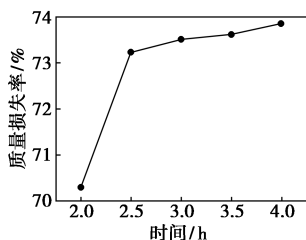
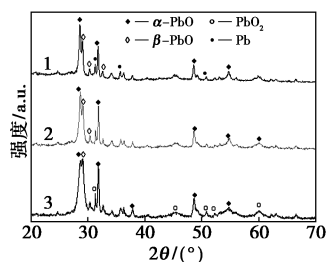


图3 煅烧时间对产物质量损失率的影响

3.4 质量比对产物组成及结构的影响

淀粉与铅膏不同质量比的糊化产物分别在450℃下煅烧3 h所得产物的XRD图谱如图4所示。从图4中可以看出,当淀粉与铅膏质量比为1:1时,所得铅炭材料中含有 α -PbO、 β -PbO和PbO₂;随着碳质量分数的增加,PbO₂的峰逐渐消失, β -PbO的峰逐渐增多,并出现了金属铅的衍射峰,这与根据质量损失所推测的产物组成结果吻合。



1— $m(\text{淀粉}):m(\text{铅膏})=8:1$; 2— $m(\text{淀粉}):m(\text{铅膏})=4:1$;
3— $m(\text{淀粉}):m(\text{铅膏})=1:1$

图4 淀粉与铅膏质量比不同时所得的铅炭材料的XRD图

淀粉与铅膏质量比对产物粒径分布的影响图5显示了。从图5中可以看出,当淀粉质量比较高时,分散在碳基质中的纳米颗粒粒径较大,粒径分布较宽,这是因为淀粉质量分数较多时,炭化过程中释放的能量较多,促使纳米颗粒不断增长,粒径变大。随着淀粉质量比的减少,铅膏质量比的增加,铅及氧化铅颗粒越来越密集,粒径逐渐减小,当淀粉与铅膏质量比为1:1时,平均粒径为13.65 nm,这些纳米颗粒为不规则球形,均匀地分散在碳基质中,基本上无团

聚现象。从产物的粒径分布图上可以看出,随着淀粉质量分数的减少,纳米颗粒的粒径尺寸分布逐渐变窄,粒径变小。

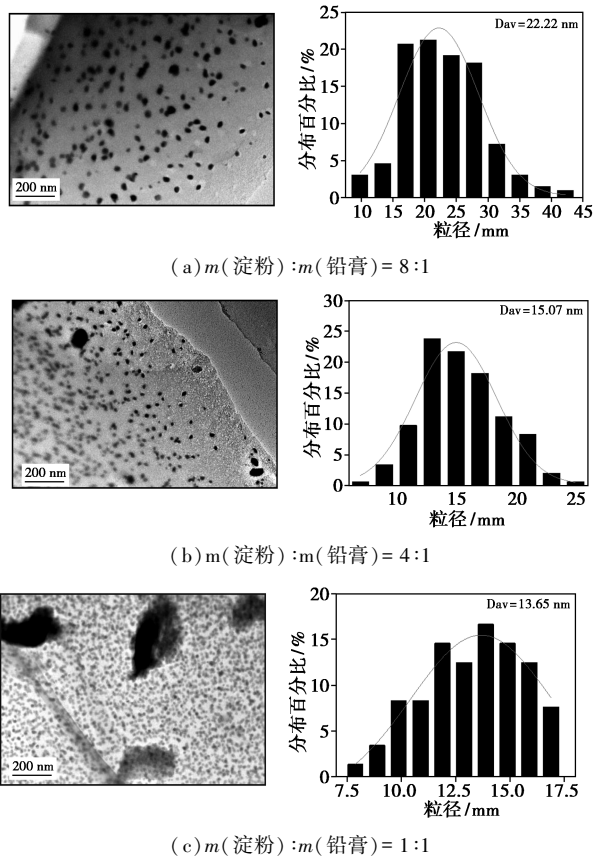
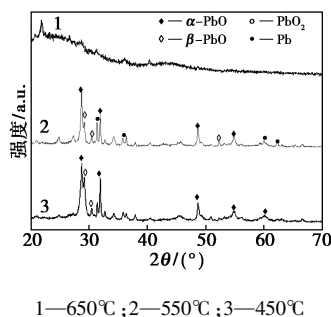


图5 淀粉与铅膏质量比不同时所得的铅炭材料的TEM照片及粒度分布图

3.5 煅烧温度对产物组成及结构的影响

淀粉与铅膏质量比为4:1的糊化产物分别在450、550、650℃温度下煅烧3 h所得产物的XRD图谱如图6所示。从图6中可以看出,450℃时产物中只出现 α -PbO、 β -PbO的衍射峰;当温度升高到550℃时,出现了铅的衍射峰;但当温度继续升高至650℃,铅及氧化铅的衍射峰全部消失。这是因为随着温度的升高,铅全部蒸发被载气带出,只剩下无定



1—650℃; 2—550℃; 3—450℃

图6 不同煅烧温度下所制备的铅炭材料的XRD图

形碳。质量比为 4:1 的糊化产物分别在 450、550℃ 下煅烧 3 h 后的 TEM 图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,当温度为 450℃ 时,纳米颗粒呈球形,均匀地分散在碳基质中,当温度升至 550℃ 时,出现了严重的团聚现象,由此可见,煅烧温度不宜过高,可以选取 450℃ 左右。

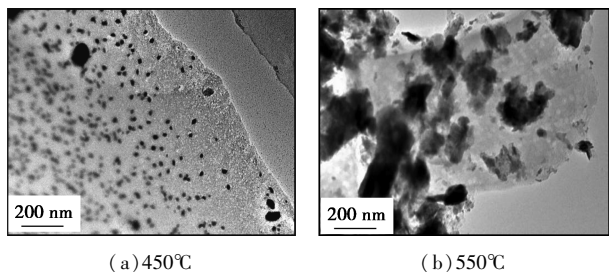
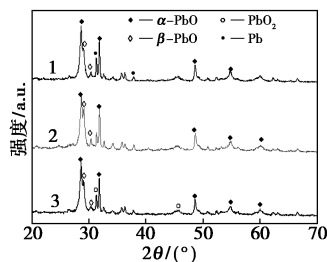


图 7 煅烧温度为 450℃ 和 550℃ 时制备的铅炭材料的 TEM 照片

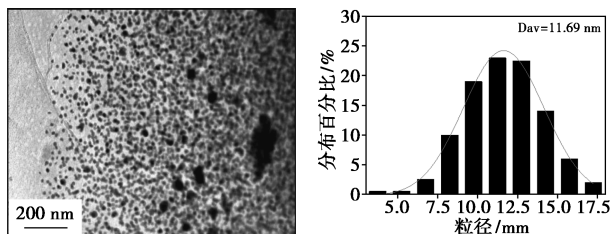
3.6 煅烧时间对产物组成及结构的影响

淀粉与铅膏质量比为 4:1 的糊化产物在 450℃ 下分别煅烧 2、2.5、4 h 时所得产物的 XRD 图谱如图 8 所示,从图 8 中可以看出,煅烧时间为 2 h 时,样品中仍存在 PbO₂ 的衍射峰,说明铅的氧化物只有极少量被还原;当煅烧时间延长至 4 h,样品中出现了铅的衍射峰,说明铅的还原率随反应时间的延长而有所增加。质量比为 4:1 的糊化产物在 450℃ 温度下煅烧 2.5 h 后所得到的炭铅材料的 TEM 图和粒径分布图如图 9 所示。从图 9 中可以看出,煅



1—4 h; 2—2.5 h; 3—2 h

图 8 不同煅烧时间下所制备的炭铅材料的 XRD 图



(a) TEM 图 (b) 粒度分布图

图 9 煅烧 2.5 h 所制得的炭铅材料的 TEM 照片及粒度分布图

烧 2.5 h 所得产物颗粒分布密集,无团聚现象。从粒径分布图上可以看出,其平均粒径为 11.69 nm,基本上为无团聚单分散状态。

4 结论

对制备铅炭材料的工艺研究表明,随着淀粉质量分数的增多,铅膏的分解产物氧化铅更多地被还原,所得到的铅炭材料中金属铅的比例增加,氧化铅比例减小,铅及氧化铅颗粒越来越密集,粒径逐渐减小。当二者质量比为 1:1 时,产物颗粒为不规则球形,粒径尺寸分布较窄,均匀地分散在碳基质中;随着温度逐渐升高,铅的氧化物逐渐减少,铅单质逐渐增多,且有严重的团聚现象,当煅烧温度升高到 650℃ 时,铅及氧化铅的衍射峰全部消失,只剩下无定形碳,所以煅烧温度不宜过高;随着煅烧时间的延长,铅氧化物的还原率不断增加,产物中出现了铅的衍射峰,为防止铅熔融挥发,煅烧时间不宜过长。

参考文献

- [1] 柳颖, 高建峰. 炭颗粒、嵌入式复合负极与动力型铅-炭电池的探讨[J]. 蓄电池, 2016, 53(3): 134-140.
- [2] 胡晨, 相佳媛, 林跃生, 等. 炭材料在铅炭超级电池负极中的应用[J]. 材料导报, 2015, 29(6): 41-47.
- [3] Mahlia T M I, Saktisahdan T J, Jannifar A, et al. A review of available methods and development on energy storage technology update [J]. Renew Sustain Energy Rev, 2014, 33: 532-536.
- [4] Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer M C W, et al. Electrochemical energy storage for green grid [J]. J Chem Rev, 2011, 111: 3577-3582.
- [5] 王福茜, 朱振华, 陈红雨, 等. 铅炭电池研发中存在的问题[J]. 蓄电池, 2011, 49(2): 60-64.
- [6] 薛海涛, 蒋良兴, 黎朝晖, 等. 铅炭电池用活性炭的改性与应用[J]. 电池, 2015, 45(4): 202-205.
- [7] 陈飞, 马换玉, 刘松, 等. 不同炭材料对铅蓄电池性能的影响[J]. 电池工业, 2013, 18(3): 128-131.
- [8] 陈飞, 张慧, 梁佳翔, 等. 铅碳超级电池混合负极的研究[J]. 蓄电池, 2011, 48(6): 262-266.
- [9] 王慧奇, 丁国荣, 赵永男, 等. 氧化铅@碳纳米复合材料的制备与表征[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(7): 1287-1289.
- [10] 王慧奇. PbO@C 纳米复合材料的制备及其在电化学中的应用[D]. 天津: 天津工业大学, 2010.
- [11] Huiqi Wang, Jianguo Yu, Yongnan Zhao, et al. A facile route for PbO@C nanocomposites: An electrode candidate for lead-acid batteries with enhanced capacitance [J]. Journal of Power Sources, 2013, 224: 125-131.
- [12] 杨正群, 柯昌美, 汪振忠, 等. 一种废铅酸蓄电池铅膏脱硫方法: CN, ZL201210422631.3 [P]. 2014-09-30.
- [13] 王升东, 王道藩, 唐忠诚, 等. 废铅蓄电池回收铅与开发黄丹、红丹以及净化铅蒸汽新工艺研究[J]. 再生资源研的研究 2004, 2: 24-28. ■