

酚醛树脂为碳源制备铅碳电池 负极材料的研究

于锦昭,柯昌美*,杨金堂,柯海波,刘毅

(武汉科技大学化学与化工学院,湖北武汉430081)

摘要:以脱硫铅膏为原料、酚醛树脂为碳源,采用高温热解法在管式炉中碳化制备铅碳复合材料,考察了酚醛树脂与脱硫铅膏质量比、反应温度、反应时间对产物的影响。利用X射线粉末衍射仪对其进行检测,探究不同条件下所得产品成分上的差异;利用扫描电子显微镜对其进行SEM分析,观察其表面形貌及粒径大小,比较不同条件下所得样品微观结构上的不同;利用背散射BSEM和EDS能谱分析样品的元素分布情况。结果表明,酚醛树脂与脱硫铅膏质量比为4:1、温度为450℃下反应2.5 h制得的铅碳样品基本无团聚,且铅碳分布均匀。

关键词:复合材料;高温热解;团聚;脱硫铅膏;酚醛树脂

中图分类号:TQ134.3+3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)04-0148-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.032

Study on preparation of lead-carbon anode materials by using phenolic resin as carbon source

YU Jin-zhao, KE Chang-mei*, YANG Jin-tang, KE Hai-bo, LIU Yi

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

Abstract: Using desulfurization lead paste as raw material and phenolic resin as carbon source, lead-carbon composite is prepared through carbonization by high temperature pyrolysis in a tube furnace. Influences of the mass ratio of phenolic resin to desulfurization lead paste, reaction temperature and reaction time are studied. X-ray powder diffractometer is utilized to detect the composition differences of the samples prepared under different conditions; SEM analysis on the samples is carried out by scanning electron microscopy to observe the surface morphology and particle size, and compare the microscopic structure of the samples prepared under different conditions; Backscatter BSEM and EDS spectroscopy are employed to analyze the elemental distribution of samples. The results show that the obtained lead-carbon composite samples have no agglomeration and a uniform distribution of lead carbon when the mass ratio of phenolic resin and desulfurization lead paste is 4:1, reaction has performed at 450℃ for 2.5 h.

Key words: composite material; high temperature pyrolysis; agglomeration; desulfurization lead paste; phenolic resin

铅酸电池不仅广泛应用于传统的通信和电力等方面,也存在于新能源汽车、风能、水能、生物质能的发电储能等领域。然而,传统的铅酸蓄电池在高倍率部分充电的情况下,负极会积累大量难以分解的 PbSO_4 晶体并附着在负极的活性材料上,从而大大提高了电池的电阻,降低了充电效率,使电池的循环寿命缩短,严重则造成电池失效^[1-7]。通常 Pb@C 材料的制备是将活性炭、石墨等直接混合进负极铅膏中,这种方法虽然也改善了负极材料的性能,但是会造成铅颗粒和碳颗粒分布不均匀,同时在电池使用过程中会出现碳颗粒的析出和负极活性物质的脱落等问题^[8-10]。云亮等^[11-12]提出了一种以壳聚糖

为碳源,氧化铅为铅源,通过高温碳化等工艺制备出一种 Pb@C 材料,解决了铅碳颗粒分布不均的问题,提高了电化学性能。因此,笔者以氨水+二氧化碳脱硫的脱硫铅膏为铅源^[13],酚醛树脂为碳源,通过混合碳化的方式制备出 Pb@C 材料。脱硫铅膏经滴定法检测出其成分为45.25% PbCO_3 、27.40% PbO 、25.04% PbO_2 、0.51%其他物质^[14],相比于铅盐来说,使用脱硫铅膏成本低廉、经济效益高、来源广泛,同时也为铅的循环利用提供了一个新方向,有利于保护环境。以酚醛树脂为碳源,碳化率高^[15],在微观层面观察到铅粒子均匀的分布在碳材料中,颗粒分散性好。

收稿日期:2019-06-12;修回日期:2020-02-05

基金项目:湖北省技术创新专项(2017ACA180)

作者简介:于锦昭(1995-),男,硕士研究生,研究方向为 Pb@C 材料,2398356517@qq.com;柯昌美(1962-),男,博士,教授,硕士生导师,研究方向为 Pb@C 材料,通讯联系人,121946273@qq.com。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器设备

原料:脱硫铅膏,工业级,湖北楚凯冶金有限公司生产;酚醛树脂,热塑性,武汉力发化工有限公司生产;氮气,质量分数为99%,武汉南阳气体有限公司生产。

仪器设备:101-1ES型电热鼓风干燥箱,上海科恒实业发展有限公司生产;PHILIPS-XL30扫描电子显微镜,荷兰PHILIPS公司生产;XpertPro型X射线衍射仪,荷兰PHILIPS公司生产;SK3-25-13管式电阻炉,上海久工电器有限公司生产。

1.2 实验方案及检测手段

以酚醛树脂和脱硫铅膏为原料,采用高温热解法将酚醛树脂碳化的同时将脱硫铅膏中铅的化合物还原为铅单质,最终制备出Pb@C材料。具体工艺流程为:取1g脱硫铅膏,分别按照不同质量比加入酚醛树脂(酚醛树脂和脱硫铅膏的质量比分别为1:1、2:1、3:1、4:1、5:1),充分研磨混合,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,之后对烧杯中的混合物进行抽滤,去除其中的大部分水分。将混合均匀的铅膏置于电热鼓风干燥箱,于60℃下干燥24 h,取出研磨成粉末状,装入密封袋中进行下一步操作;称取适量干燥样品于瓷舟内,置于管式炉中,在氮气的保护下以不同温度、不同时间进行煅烧得到Pb@C材料。

2 结果与讨论

2.1 质量比对铅碳产物影响

2.1.1 质量比对铅碳产物质量损失分数的影响

酚醛树脂与脱硫铅膏质量比为1:1、2:1、3:1、4:1、5:1时,在管式炉中隔绝氧气的情况下以450℃反应煅烧2.5 h,所得的铅炭产物质量损失情况如图1所示。

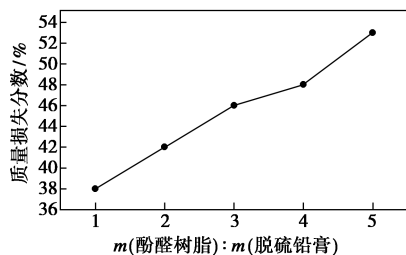


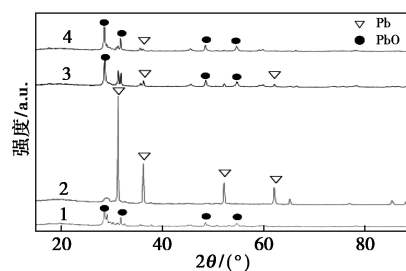
图1 不同质量比对铅碳产物质量损失的影响

从图1中可以看出,当酚醛树脂和脱硫铅膏质

量比为1:1时,质量损失分数约为37.6%,随着酚醛树脂和脱硫铅膏质量比的不断增大,质量损失分数也不断增大。这是因为在煅烧过程中,酚醛树脂中的自由水和结合水不断蒸发,造成质量的损失,并且在树脂结构中包含大量的低分子质量物质,碳化时缩合生成的水分也会蒸发造成质量的减少。因此随着酚醛树脂质量的不断增加,煅烧时质量损失率不断增大。此外,随着酚醛树脂的质量增大,得到的碳材料的质量也不断增多,生成的碳与脱硫铅膏中的氧化物反应,被氧化成二氧化碳,这也进一步造成了质量损失的增大。

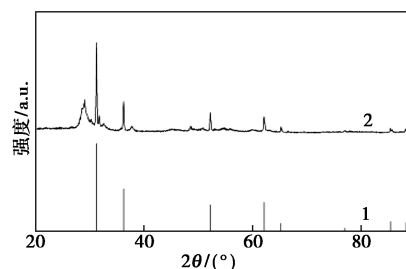
2.1.2 质量比对铅碳产物组成成分的影响

质量比分别为2:1、3:1、4:1、5:1的酚醛树脂和脱硫铅膏混合糊化物在450℃煅烧2.5 h以及质量比为4:1的样品与标准铅单质的X射线衍射图如图2所示。



1— $m(\text{酚醛树脂}):m(\text{脱硫铅膏})=2:1$;
2— $m(\text{酚醛树脂}):m(\text{脱硫铅膏})=3:1$;
3— $m(\text{酚醛树脂}):m(\text{脱硫铅膏})=4:1$;
4— $m(\text{酚醛树脂}):m(\text{脱硫铅膏})=5:1$

(a) 酚醛树脂和脱硫铅膏不同质量比的XRD图



1—标准铅单质;2— $m(\text{酚醛树脂}):m(\text{脱硫铅膏})=4:1$
(b) 质量比为4:1的样品与标准铅单质的XRD图

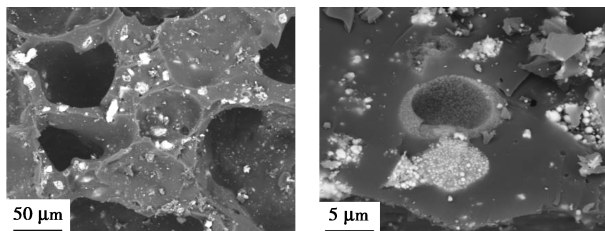
图2 不同质量比对铅碳产物组成影响的XRD分析

从图2中可以看出,当酚醛树脂和脱硫铅膏质量比为2:1且煅烧温度为450℃时,煅烧得到的Pb@C材料中主要成分是PbO,这是因为脱硫铅膏的主要成分PbCO₃的熔点为315℃,在450℃时分解为了PbO和CO₂,另外占比较大的PbO₂也不稳

定,受高热易分解出 O_2 [16]。但是随着酚醛树脂含量的增多,Pb 的衍射峰不断增加,PbO 的衍射峰反而逐渐下降,其中酚醛树脂和脱硫铅膏质量比为 4:1 时,Pb 单质的衍射峰强度最大且 PbO 衍射峰强度最小。将酚醛树脂和脱硫铅膏质量比为 4:1 的样品衍射图与标准铅单质的图谱进行比对可以看到,其衍射峰基本一致,说明了在酚醛树脂和脱硫铅膏质量比为 4:1 的反应条件下所制得的铅碳产物中 PbO 基本上被酚醛树脂碳化产生的碳或 CO 还原为了铅单质。

2.1.3 扫描电镜背散射 BSEM 和 EDS 分析

背散射电子(BSE)是由入射电子束与原子核的弹性散射或非弹性散射所产生的高能电子,其产率取决于样品的平均原子序数:即平均原子序数越高或元素越重,衬度就越亮。对酚醛树脂与脱硫铅膏质量比为 4:1 的样品进行扫描电镜背散射(BSEM)分析,结果如图 3 所示。



(a) 质量比为 4:1 的铅碳产物局部背散射电镜图 (b) 质量比为 4:1 的铅碳产物 10 000 倍背散射电镜图

图 3 质量比为 4:1 的铅碳产物背散射电镜图

从图 3 中可以看出,像铅这样的重元素(原子序数为 82)与原子序数较小的轻元素(如碳原子序数为 6,氧原子序数为 8)相比会显得更加明亮,亮白色的铅均匀地分散在碳的表面,这样的组成与结构符合铅碳电池负极材料的基本要求。

为了更准确地确定其中元素的含量,将酚醛树脂与脱硫铅膏质量比为 4:1 的煅烧产物进行 EDS 能谱分析,结果如 4 所示。

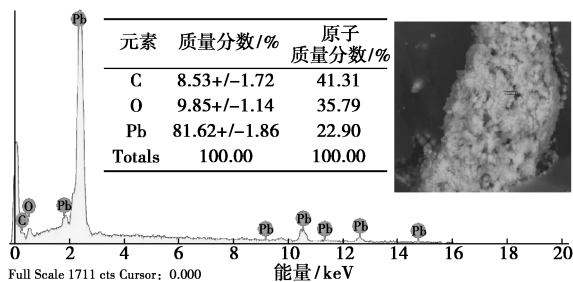


图 4 质量比为 4:1 的铅碳产物 EDS 分析

由图 4 中可以看出,铅元素的元素质量分数为

22.90%,比重达到 81.62%,结合前面 XRD 和 BSEM 的图片分析,可以认为该工艺条件下铅单质分布广泛。

2.2 煅烧温度对铅碳产物影响

2.2.1 煅烧温度对铅碳产物质量损失分数的影响

质量比为 4:1 的酚醛树脂和脱硫铅膏的混合物在 400、450、500、550、600℃ 下煅烧 2.5 h 得到的 Pb@C 材料的质量损失分数如图 5 表示。

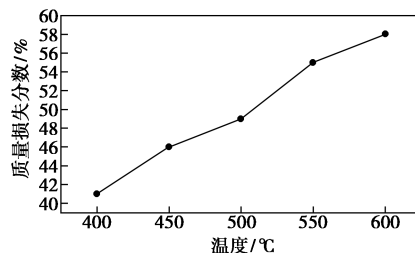


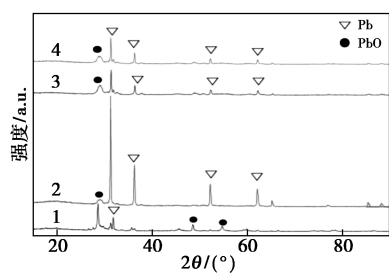
图 5 不同煅烧温度对铅碳产物质量损失分数的影响

从图 5 中可以看出,产物的质量损失随着温度的升高不断增加。在酚醛树脂的热解研究中,最具代表性的就是 Ouchi 提出的三阶段热解机理,随着温度的升高,酚醛树脂的热解主要有 3 个过程,能够生成水蒸汽、甲烷、氢气和一氧化碳等主要产物[17]。这些还原性的气体能够与铅膏中的一氧化铅、二氧化铅等氧化物发生反应,生成二氧化碳和水蒸汽被排出。当煅烧温度达到 600℃ 时,质量损失率达到 60% 左右,这是因为温度升高,得到的铅含量不断增多,铅熔融过程中产生的铅蒸汽在煅烧过程中不断被排出所造成的。铅的熔点为 327.5℃,在煅烧过程中,铅容易产生铅蒸汽,随着温度的升高,铅的饱和蒸气压也不断增大,蒸发量增多,导致质量损失不断增加。因此,在达到酚醛树脂碳化温度、脱硫铅膏分解温度的同时,应尽量用较低温度煅烧。这样既能减少铅的挥发、节约资源,同时也能保护环境。

2.2.2 煅烧温度对铅碳产物组成成分的影响

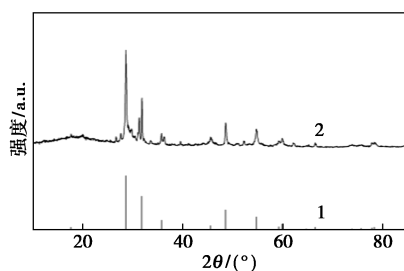
质量比为 4:1 时的酚醛树脂和脱硫铅膏的混合物在 400、450、500、600℃ 下煅烧 2.5 h 以及温度为 400℃ 的样品与标准氧化铅的 X 射线衍射图如图 6 表示。

从图 6(a)中可以看出,当煅烧温度为 400℃ 时,得到的 Pb@C 材料中含有 Pb 和 PbO,其 XRD 图谱中整体表现出来的是 PbO,而 Pb 所对应的衍射峰极其微弱。由图 6(b)可以看出,将此样品与氧化铅标准峰进行对比,发现几乎完全吻合,因此推测在 400℃ 时由于温度太低,导致大量氧化铅不能被还原



1—400°C; 2—450°C; 3—500°C; 4—600°C

(a) 酚醛树脂和脱硫铅膏的混合物在不同温度下的 XRD 图



1—标准 PbO; 2—400°C

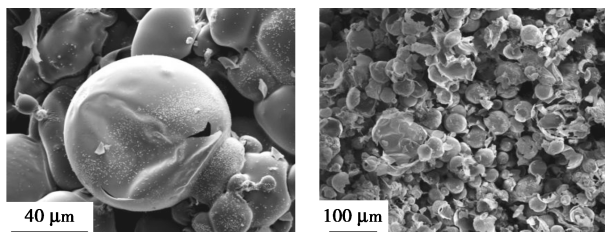
(b) 温度为 400°C 的样品与标准氧化铅的 X 射线衍射图

图 6 不同煅烧温度对铅碳产物组成影响的 XRD 分析

为铅单质,其主要成分仍然为氧化铅。当煅烧温度升高到 450°C 时,与 400°C 时截然不同,很明显地看到 Pb 表现出了极强的衍射峰,PbO 的衍射峰则变得很弱,几乎没有,这足以说明在 450°C 时,样品中铅的氧化物才得到了更加充分地还原,但随着温度继续升高至 500°C 或 600°C 时,相对于 450°C,Pb 和 PbO 的衍射峰均有较大的减弱,这是因为在此高温下,铅的氧化物持续还原得到的金属铅熔融蒸发所致。XRD 检测结果与煅烧温度对样品质量损失的影响的分析推测结果相一致。

2.2.3 煅烧温度对铅碳产物微观结构的影响

酚醛树脂与脱硫铅膏质量比为 4:1 的样品分别在 450、600°C 下煅烧 2.5 h 的 SEM 图如图 7 表示。



(a) 450°C

(b) 600°C

图 7 质量比为 4:1 的样品的 SEM 图

由图 7 中可以看出,在 450°C 时,所制得的 Pb@C 材料中存在微米级碳微球结构,并且白色的物质覆盖在碳微球的表面,碳微球的形成能增大表面积;

而当温度高达 600°C 时,已经观察不到碳微球结构的存在,而是许多微球破碎的结构。由此可以推测,较高的温度不仅加剧了金属铅的熔融蒸发,还破坏了所制 Pb@C 材料中的碳微球结构,所以低温煅烧工艺更符合生产要求。

2.3 煅烧时间的影响

2.3.1 煅烧时间对铅碳产物质量损失分数的影响

酚醛树脂和铅膏质量比为 4:1 的糊化产物在 450°C 的温度下分别煅烧 2、2.5、3、3.5、4 h 的产物质量损失分数如图 8 所示。

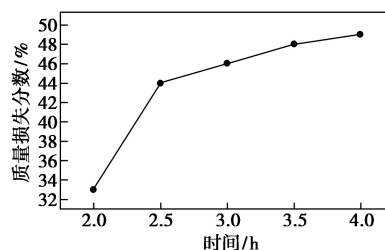
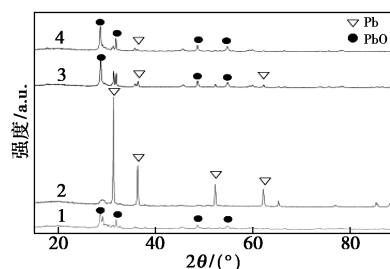


图 8 不同煅烧时间对铅碳产物质量损失的影响

由图 8 可以看出,当煅烧时间小于 2.5 h 时,随着煅烧时间的延长,样品的质量损失大幅度增大;而当煅烧时间超过 2.5 h 以后,样品的质量损失增长缓慢。由此可以推测,当样品煅烧 2.5 h 后,酚醛树脂已经基本热分解了,脱硫铅膏中铅的氧化物也基本上得到还原,所以在本实验中最适宜的煅烧时间是 2.5 h。

2.3.2 煅烧时间对铅碳产物质量组成成分的影响

质量比 4:1 的酚醛树脂和脱硫铅膏混合物在 450°C 煅烧 2、2.5、3、4 h 的 X 射线衍射图如图 9 所示。



1—2 h; 2—2.5 h; 3—3 h; 4—4 h

图 9 不同煅烧时间对铅碳产物组成影响的 XRD 分析

从图 9 中可以看出,当煅烧时间为 2 h 时,得到的 Pb@C 材料中主要成分为 PbO,Pb 的衍射峰没有出现,说明 2 h 的煅烧时间太短,铅的氧化物的还原尚未发生;当煅烧时间达到 2.5 h 时,Pb 表现出极强的衍射峰,与 2 h 的煅烧不同,PbO 的衍射峰消

失,说明在 2.5 h 的煅烧后,样品中铅的氧化物得到了充分地还原;当煅烧时间达到 3~4 h 时,Pb 的衍射峰大大减弱,并且又出现了 PbO 的衍射峰,这是因为在长时间的煅烧下,金属铅熔融蒸发在短时间内并不严重,但长时间的持续蒸发也会导致金属铅的大量损失。

2.3.3 煅烧时间对铅碳产物质量微观结构的影响

酚醛树脂与脱硫铅膏质量比为 4:1 的样品在 450℃ 下煅烧 2、2.5、4 h 的 SEM 图如图 10 所示。

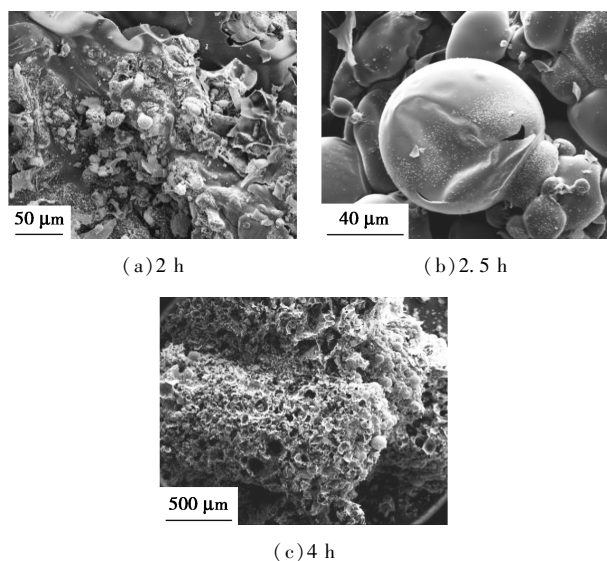


图 10 质量比为 4:1 的样品在 450℃ 下煅烧不同时间的 SEM 图

由图 10 可以看出,在 450℃ 下煅烧 2 h 所得材料中只有少量碳微球结构,碳添加剂更多的是以不定型碳的形式存在于材料中;而在煅烧时间为 2.5 h 时,材料中才具有了大量完整的碳微球结构;当煅烧时间为 4 h 时,碳微球结构大多不复存在,但仍可以观察到碳微球被破坏后留下的壳状形貌。这是因为在 450℃ 下煅烧 2 h 还不足以使材料中形成尽可能多的碳微球结构,而在 450℃ 下煅烧 4 h 则又会导致材料中本已形成的碳微球结构被破坏。这一结果从结构形貌上印证 XRD 的分析结果。

3 结论

利用脱硫铅膏为原料,酚醛树脂为碳源,通过原位合成的方法制备 Pb@C 材料,探究了酚醛树脂与脱硫铅膏的质量比、煅烧温度、煅烧时间对 Pb@C 材料的影响。结果表明,酚醛树脂含量对脱硫铅膏中铅的氧化物的还原程度有重要影响,当酚醛树脂与脱硫铅膏质量比为 4:1 时,铅的氧化物即能充分还原为金属铅;煅烧温度对材料的组成和结构均有

影响,当煅烧温度较低时,铅的氧化物不能被充分还原,温度过高则会使金属铅严重损失,并且会破坏碳微球结构,因此,煅烧温度为 450℃ 时最为适宜;煅烧时间同样对材料的组成和结构有显著影响,煅烧时间过短,会造成铅的氧化物不被还原,而煅烧时间太长,则金属铅的损失严重。

参考文献

- [1] Amiad S, Neelakrishnan S, Rudramoorthy R. Review of design considerations and technological challenges for successful development and deployment of plug-in hybrid electric vehicles [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(3): 1104-1110.
- [2] Tian X, Gong Y, Wu Y, *et al.* Management of used lead acid battery in China; Secondary lead industry progress, policies and problems [J]. *Resources Conservation & Recycling*, 2014, 93(93): 75-84.
- [3] Chan B C C. The state of the art of electric, hybrid, and fuel cell vehicles [J]. *Proceedings of the IEEE*, 2007, 95(4): 704-718.
- [4] Dhanabalan K, Sadhasivam T, Sang C K, *et al.* Novel core-shell structure of a lead-activated carbon (Pb@AC) for advanced lead-acid battery systems [J]. *Journal of Materials Science Materials in Electronics*, 2017, 28(14): 10349-10356.
- [5] 张天任, 赵海敏, 郭志刚, 等. 铅炭电池关键材料研究进展及机理分析 [J]. *储能科学与技术*, 2017, (6): 1217-1222.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 刘建国, 王绍亮, 侯绍宇, 等. 一种铅炭电池用碳包覆铅粉复合材料的制备方法; CN, 103035895A [P]. 2013-04-10.
- [9] 王峰. 抑制铅炭电池负极析氢及其机理的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
- [10] 崔建国, 宁永香. 深度探讨铅酸蓄电池的工作原理及维护技术 [J]. *山西电子技术*, 2018, 201(6): 75-78.
- [11] 云亮, 刘峥, 赵永, 等. 原位合成铅炭电池负极复合材料及其电化学性能研究 [J]. *功能材料*, 2016, 47(8): 8149-8156.
- [12] 云亮, 刘峥, 李海莹, 等. 原位合成壳聚糖复合炭材料及其在铅炭电池中的应用 [J]. *材料工程*, 2018, 46(8): 61-67.
- [13] 陈梅, 柯昌美, 邱德芬, 等. 淀粉为碳源制备铅炭电池负极材料的研究 [J]. *现代化工*, 2017, 37(12): 135-138.
- [14] 陈梅, 柯昌美, 邱德芬, 等. 废铅酸蓄电池铅膏中各成分含量的测定方法研究 [J]. *无机盐工业*, 2015, 47(11): 70-74.
- [15] 陈鸷飞, 陈智琴, 肖绍懿, 等. 酚醛树脂热降解过程中的结构变化 [J]. *热固性树脂*, 2008, 23(4): 4-8.
- [16] 吴国庆. 无机化学 (第四版) 下册 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [17] Ouchi K, Honda H. Pyrolysis of coal I - thermal cracking of phenol formaldehyde taken as coal models [C]. 8th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, 1957: 429-443. ■