

铅酸蓄电池正极材料超细四碱式硫酸铅(4BS)的制备与表征

陈梅,柯昌美,张松山,杨柯

(武汉科技大学化学工程与技术学院,湖北武汉430081)

摘要:四碱式硫酸铅(4BS)是一种重要的铅酸电池性能改善材料,引入十二烷基苯磺酸(DBSA)分散剂来制备4BS,以解决传统方法中因团聚所造成的颗粒分布不均和分散不好的问题。考察了DBSA用量、液固比、煅烧温度、煅烧时间对产物纯度和粒径的影响,并确定了最佳工艺条件: $n(\text{Pb}^{2+}):n(\text{SO}_4^{2-})=5:1$, $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=9:1$,液固比 $L/S=3$,水浴温度为 85°C ,煅烧温度为 550°C ,煅烧时间为5 h。对4BS产品进行XRD和SEM分析表明,所得4BS产品分散均匀,粒径在 $5\ \mu\text{m}$ 以下,纯度达到98%以上。

关键词:黄丹;四碱式硫酸铅;DBSA

中图分类号:TM912.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)04-0141-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.04.034

Preparation and characterization of ultrafine tetrabasic lead sulfate as cathode material in lead acid battery

CHEN Mei, KE Chang-mei, ZHANG Song-shan, YANG Ke

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

Abstract: Tetrabasic lead sulfate (4BS) is an important material which can improve the performance of lead-acid batteries, dodecyl benzene sulfonic acid (DBSA) was introduced to prepare 4BS as dispersant, this method can solve the problem of uneven distribution and dispersion of particle size resulting from aggregation in the traditional method; the effects of DBSA content, the ratio of liquid to solid, calcining temperature and calcining time on the purity and particle size of the product were investigated, and the optimum process conditions were determined: $n(\text{Pb}^{2+}):n(\text{SO}_4^{2-})=5:1$, $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=9:1$, the ratio of liquid to solid (L/S) is 3, the temperature of water bath is 85°C , the calcining temperature is 550°C , the calcining time is 5 h. The products of 4BS was analyzed by XRD and SEM. The results showed that the products of 4BS were dispersed evenly, the particle size was under $5\ \mu\text{m}$, the purity of 4BS was more than 98%.

Key words: yellow lead; tetrabasic lead sulfate; DBSA

随着电动自行车、电动汽车工业以及通讯产业的迅猛发展,人们对铅酸蓄电池提出了更高的质量需求,包括大容量,高比功率,更长的循环寿命等^[1]。电池的使用寿命通常取决于正极活性物质结构的衰变程度^[2]。在电极中引入合适的添加剂,可以增加孔隙率和结构强度,起到改善电池电量,延长循环寿命和节能的作用^[3]。四碱式硫酸铅($4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$) (简称4BS)是一种重要的铅酸蓄电池正极添加剂,可以稳固蓄电池的正极活性物质,延长电池循环寿命,克服铅钙引起的早期容量损失,减小铅钙合金钝化膜的阻抗作用^[4-6]。将纯度高、粒径均匀一致的超细4BS添加剂添加到阀控铅酸蓄电池正极铅膏中,以此涂膏化成的极板组装而成的电池,能提高正极活性物质的循环寿命而不影响其比容量,使电池各方面的性能明显提高^[7-8]。目前

4BS制备方法有2类:一类是通过加入成核剂制造出更多的四碱式硫酸铅晶体,以此改善铅酸蓄电池正极的活性物质结构和性能,但是成核剂需要一种粒径均匀细致、高纯度、高分散性的四碱式硫酸铅;另一类制备方法包括水热合成法、高温烧结法、机械球磨烧结法等,这些方法难以在简易操作的情况下制备出超细、分散的4BS晶体,且产率不高^[9-11]。笔者尝试一种新型的制备方法,将分散剂十二烷基苯磺酸(DBSA)引入反应体系,通过自制黄丹(一氧化铅质量分数为99%以上)与 H_2SO_4 的混合反应来简便地制备超细4BS。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器设备

原料:黄丹(自制,一氧化铅质量分数为99%以

上);硫酸(AR),国药集团化学试剂有限公司生产;十二烷基苯磺酸钠(质量分数≥98%),国药集团化学试剂有限公司生产。

仪器设备:HH-2 型恒温水浴锅;SHZ-D(Ⅲ)型循环水式真空泵;101-1ES 型电热鼓风干燥箱;D-8401 型多功能搅拌器;FA2004 型分析天平;XL30-TMP 型扫描电子显微镜,荷兰 PHILIPS 公司生产;XpertPro 型 X 射线衍射仪,荷兰 PHILIPS 公司。

1.2 实验过程

首先用新碳源脱硫法对废铅酸蓄电池铅膏(湖北某公司提供)进行脱硫处理,再在中温下制备黄丹^[12-13],然后由黄丹制备四碱式硫酸铅。具体流程如下:用分析天平称取 20 g 预处理后的铅膏,置于 500 mL 三口瓶中,按新碳源法进行脱硫,然后在中温下利用脱硫铅膏制备黄丹,得到氧化铅纯度在 99% 以上的黄丹;称取一定量的黄丹,置于三口瓶中,并加入适量的 DBSA 分散剂,用蒸馏水调节液固比,调节水浴温度为 85℃,打开电动搅拌,待分散均匀后快速加入质量分数为 40% 的硫酸溶液,使得 $n(\text{Pb}^{2+}):n(\text{SO}_4^{2-})=5:1$,反应 2 h 后抽滤分离得到滤饼,将滤饼在电热鼓风干燥箱内 60℃ 干燥 24 h,至质量不再减少。称取适量干燥样品于瓷舟内,在马弗炉中进行煅烧得到 4BS 产品。

2 结果与讨论

2.1 DBSA 对合成 4BS 的影响

合成 4BS 过程中加入 DBSA 分散剂,对合成分散均匀、粒径细致的 4BS 起关键作用。未加入 DBSA 合成的 4BS 样品放大 2 500 倍和 20 000 倍的 SEM 图如图 1 所示。加入 DBSA 合成的 4BS 样品放大 2 500 倍和 20 000 倍的 SEM 图[其他工艺条件: $n(\text{Pb}^{2+}):n(\text{SO}_4^{2-})=5:1$,液固比 L/S = 3,水浴温度为 85℃,煅烧温度为 550℃,煅烧时间为 5 h]如图 2 所示。从图 1、图 2 可以看出,加入 DBSA 对于合成 4BS 产品的形貌和粒径有明显影响。未加入 DBSA 的合成样品中有大量的颗粒状晶体团聚,晶体长约 12 μm,宽约 3 μm,从图 1(b)中可以看出,颗粒表面不平整,分散性不好;加入 DBSA 的样品颗粒分布均匀,基本无团聚现象,晶体呈长条状,长度多在 15 μm 以下,宽度约 1.5 μm,从图 2(b)中可以看出,晶体表面平滑,棱角分明,分散性良好。与单纯的高温烧结相比较,添加适量的 DBSA,有助于提高产品的分散性,致使产品更为均匀细致。按摩尔比

$n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=15:1、10:1、9:1、7:1$ 4 组加入 DBSA 进行试验,考察 DBSA 用量对合成 4BS 的影响,不同 DBSA 用量合成的 4BS 样品 XRD 图谱如图 3 所示, $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=9:1$ 时合成样品的 SEM 图如图 4 所示。从图 3 可以看出,随着 DBSA 用量的增加,合成 4BS 样品的衍射峰与 4BS 标准峰对应的关系也逐渐变好,当 $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=9:1$ 时,4BS 样品的衍射峰图谱和标准谱图相似性最

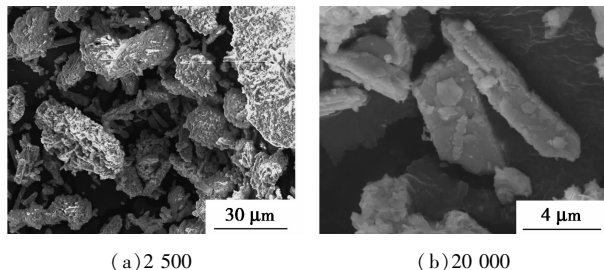


图 1 未加入 DBSA 的 4BS 样品的 SEM 图

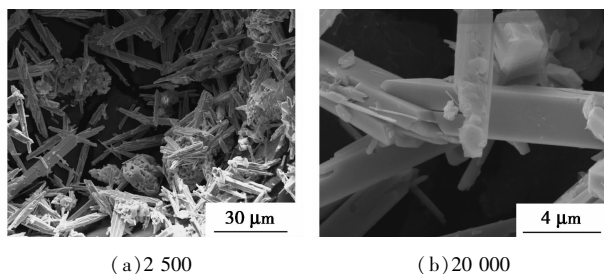
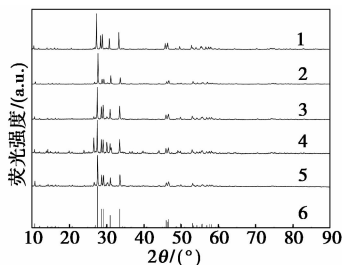


图 2 加入 DBSA 的 4BS 样品的 SEM 图



1— $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=7:1$;2— $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=9:1$;
3— $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=10:1$;4— $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=15:1$;
5—未加 DBSA 的 4BS 样品;6—标准 4BS 样品

图 3 不同 DBSA 用量合成的 4BS 样品的 XRD 图

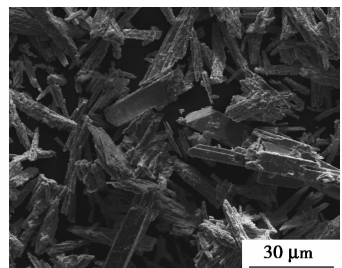
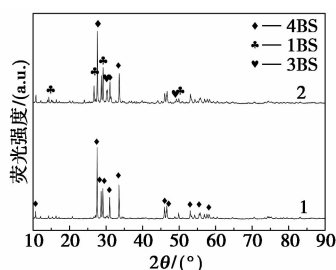


图 4 $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=9:1$ 时 SEM 图

高,继续增加 DBSA 的使用量到 7:1 时,反应过程中烧瓶内出现大量泡沫不易控制,相应的产物峰形也并不是太好,说明大量气泡减弱了有效反应。在实验过程中,适量加入 DBSA 比不添加 DBSA 更加容易进行搅拌,干燥和后续煅烧的样品均无需进行研磨处理,分散性很好。从图 4 中可以看到, $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=9:1$ 时样品分散均一,颗粒尺寸分布窄,大量的斜方形晶体,由此可见,DBSA 的使用量不宜过高,而适量的加入 DBSA 可使产品的改善效果显著。

2.2 液固比(L/S)对合成 4BS 的影响

用蒸馏水调节液固比分别为 $L/S=5,4,3,2$ [其他工艺条件: $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=9:1$,水浴温度为 85°C ,电动搅拌下进行热合反应;煅烧温度为 550°C ,煅烧时间为 5 h],产物经自然冷却,考察热合过程液固比对合成 4BS 的影响。液固比 $L/S=3,5$ 时合成 4BS 样品的 XRD 图如图 5 所示, $L/S=3$ 时样品 SEM 图如图 6 所示。从图 5 中可以看出,反应液固比对 4BS 的合成影响较大, $L/S=5$ 时峰形较为杂乱,有大量 1BS 和 3BS 生成,减弱了 4BS 的转化与形成;当 $L/S=3$ 时,产品的 XRD 衍射图谱几乎全部对应 4BS 的衍射峰,说明合成的 4BS 产品纯度很高。由图 6 可以看出, $L/S=3$ 时合成样品粒径细致均匀,形态符合 4BS 的单斜四方晶型结构分布,因此控制反应液固比为 3 时对 4BS 合成最有利。



1— $L/S=3$; 2— $L/S=5$

图 5 $L/S=3,5$ 时合成 4BS 样品的 XRD 图

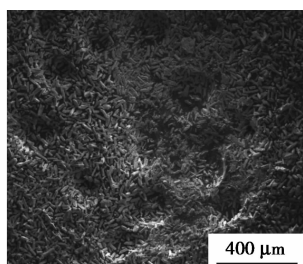
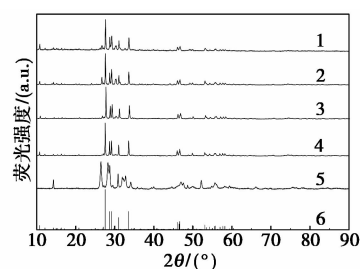


图 6 $L/S=3$ 时样品的 SEM 图

2.3 煅烧温度对合成 4BS 的影响

控制煅烧温度分别为 $450,500,550,600$ 和 650°C 进行煅烧 [其他工艺条件: $n(\text{Pb}^{2+}):n(\text{SO}_4^{2-})=5:1$, $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=9:1$, $L:S=3$,水浴温度为 85°C ,电动搅拌下进行热合反应,煅烧时间为 5 h],产物经自然冷却,对产物进行 XRD 检测和 SEM 分析。不同煅烧温度时合成 4BS 样品的 XRD 图和 SEM 图分别如图 7、图 8 所示。从图 7 可以看出,煅烧温度在 $450\sim550^\circ\text{C}$ 之间,样品的衍射峰变化不大,但其与 4BS 标准衍射峰的相似度明显越来越好,随着温度的升高,合成样品的衍射峰与 4BS 标准峰对应关系逐渐变好,温度上升到 550°C 时,样品衍射峰与标准峰对应关系最好,拟合结果也显示其



1— 450°C ; 2— 500°C ; 3— 550°C ; 4— 600°C ; 5— 650°C

图 7 不同煅烧温度下合成样品的 XRD 图

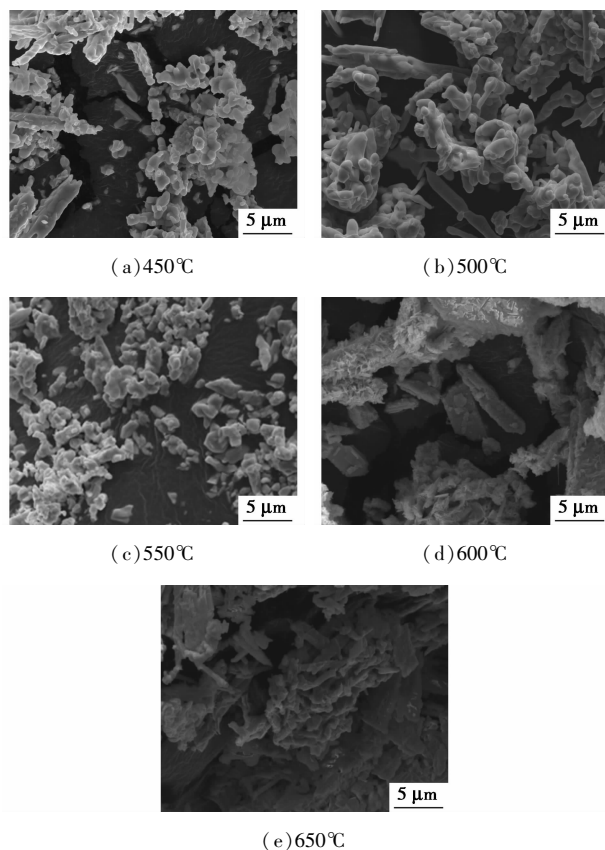


图 8 不同煅烧温度下合成样品的 SEM 图

纯度最高,600℃时出现部分杂峰,650℃时与标准峰几乎没有对应关系,检测结果显示为大量 PbO_2 的衍射峰存在。从图 8 中也可以看出,随着煅烧温度的升高,4BS 产物的纯度逐渐升高。煅烧温度在 450℃时,难以发现 4BS 颗粒,而有许多 3BS 短棒状颗粒的堆积;随着煅烧温度的增加,4BS 颗粒逐渐增多,4BS 的纯度随之增加,到 550℃时几乎全部是 4BS 颗粒且分散性良好,颗粒尺寸基本处在 3 μm 以下;当温度继续升高至 600℃和 650℃时,样品出现断面钝化和团聚现象,样品的颜色在 600℃时为黄白色,650℃时则呈红色,生成了铅的高价氧化物,伴有部分结块现象,4BS 的质量分数迅速减少,因此煅烧温度为 550℃对合成 4BS 最有利。

2.4 煅烧时间对合成 4BS 的影响

控制煅烧时间分别为 1、3、5、7 h [其他工艺条件为: $n(\text{Pb}^{2+}):n(\text{SO}_4^{2-})=5:1$, $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=9:1$, $L/S=3$,水浴温度为 85℃,煅烧温度为 550℃],电动搅拌下进行热合反应,产物经自然冷却后对产物进行 SEM 分析。煅烧时间为 1、3、5、7 h 时合成的 4BS 样品的 SEM 图如图 9 所示。从图 9 中可以看出,煅烧时间对 4BS 晶体的生长有一定的影响,煅烧 1 h 的样品图中大部分是未反应完成的 PbO 颗粒,几乎不存在 4BS 标志性的单斜晶系长条状颗粒,这是由于煅烧时间较短,不足以提供 4BS 晶体成长所需的能量造成的,随着烧结时间的延长,4BS 晶体的质量分数逐渐增多,煅烧 5 h 时几乎全部为 4BS,继续延长煅烧时间到 7 h 时,4BS 晶体有长大的趋势,而质量分数变化不大,可见过长的煅烧时间意义不大,因此煅烧时间定为 5 h 即可。

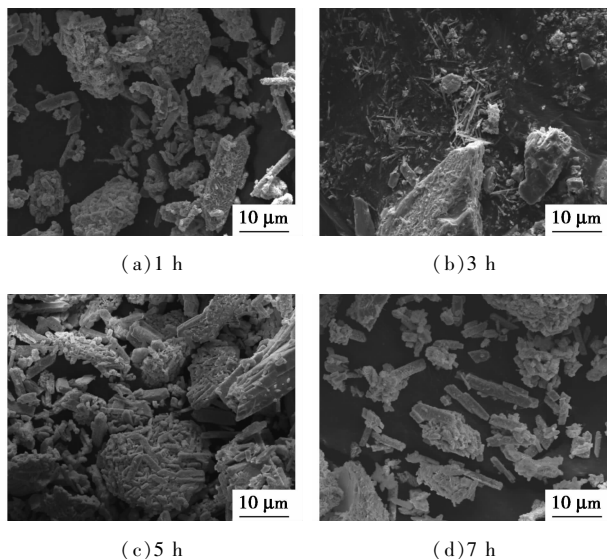


图 9 不同煅烧时间下合成的 4BS 样品的 SEM 图

3 结论

(1)由铅膏制得的黄丹来制备 4BS 是切实可行的,加入适量 DBSA 分散剂对合成 4BS 产品的纯度的提高和粒径的调控都很有成效。

(2)控制反应过程和煅烧过程的工艺条件为: $n(\text{Pb}^{2+}):n(\text{SO}_4^{2-})=5:1$, $n(\text{PbO}):n(\text{DBSA})=9:1$, $L/S=3$,水浴温度为 85℃,电动搅拌下进行热合反应;煅烧过程中设定煅烧温度为 550℃,煅烧时间为 5 h,产物经自然冷却,所制得的 4BS 产品纯度在 98%以上,粒径在 5 μm 以内,均匀细致,分散性良好。

参考文献

- [1] 李爱菊,李志斌,陈红雨. VRLA 电池正极板添加剂及其对电池性能影响的研究[J]. 蓄电池,2012,49(1):3-6.
- [2] 司鑫壮. 四碱式硫酸铅的制备及在正极铅膏中的应用[D]. 山东:山东理工大学,2012.
- [3] 马荆亮. 四碱式硫酸铅制备及对 Pb-C 电池正极性能的影响[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.
- [4] 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,2010:128-130.
- [5] 张靖佳. 四碱式硫酸铅的制备及其性能的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨师范大学,2013.
- [6] 张松山,柯昌美,邱德芬,等. 四碱式硫酸铅的性能与制备研究进展[J]. 无机盐工业,2015(1):9-12.
- [7] 张慧,王斌,陈宇,等. 利用废铅膏合成高纯度 4BS 作为正极添加剂的研究[J]. 蓄电池,2015,3(52):115-118.
- [8] 吴战宇,雷立旭,顾立贞,等. 高纯度四碱式硫酸铅的制备[J]. 电池工业,2011,16(2):83-85.
- [9] David P Boden, Daniel Loosemore. A technology for production of a "Cureless" paste containing a high concentration of tetrabasic lead sulfate and a low concentration of free lead[J]. J Power Sources, 2007,168(1):90-94.
- [10] Joon Ho Shin, Young Taek Lim, Ki Won Kim, et al. Effects of synthesized $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ on the initial capacity and cycle performance of lead dioxide electrode prepared by cementation leady oxide[J]. Metals and Materials International, 2001,7(5):485-492.
- [11] Cruz-Yusta M, Morales J, Sanchez L. Positive thin electrodes obtained from hydrothermally synthesized 4BS for lead-acid batteries[J]. J Power Sources, 2006,157(1):579-583.
- [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[P]. 中国专利:ZL201210422631.3,2014-09-30.
- [13] 邱德芬. 废铅蓄电池铅膏深度脱硫及由其制备氧化铅的工艺研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2014. ■