

文章编号: 1006-3471(2000)01-0095-07

# 碳酸铅制备铅酸蓄电池电极的研究 涂膏式电极的制备

戴忠旭, 汪的华\*, 柯豪昊, 邹津耘, 周运鸿

(武汉大学化学与环境科学学院, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 由  $\text{PbCO}_3$ 、添加剂和硫酸溶液分别混合成正、负极膏, 制成涂膏式铅酸蓄电池电极. 研究了不同化成方法和充放电条件对电极放电容量和活性物质利用率的影响. 结果表明, 正极以  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  化成后, 在同一电流密度下充放电时, 其性能优于较高电流密度化成的电极, 活性物质利用率达 74.4%; 以不对称方波电流化成的负极, 其活性明显高于恒电流化成负极的活性. 这种电极在  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  放电条件下, 活性物质利用率达 90% 以上. 文中还讨论了由上述正负极组成的简单模拟电池的放电行为.

**关键词:** 碳酸铅, 铅酸蓄电池, 涂膏式电极, 制备

**中图分类号:** TM 912.1

**文献标识码:** A

随着环境污染日趋严重, 各种产品的清洁生产日益引起人们普遍关注. 铅酸蓄电池作为目前电池行业重要产品之一, 从污染源预防及减少污染的新概念和新方法出发寻求消除铅污染隐患的途径具有重要的现实意义. 为此, 作者曾用粉末微电极技术和循环伏安法对以碳酸铅(清洁炼铅的中间产品<sup>[1]</sup>)为材料制备铅酸蓄电池电极进行了探索性研究, 得到了肯定的结果<sup>[2,3]</sup>. 在此基础上, 我们设计了一种涂膏式电极, 探讨由碳酸铅制备涂膏式电极的方法, 为制备实用电极提供依据.

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

$\text{PbCO}_3$  为市售化学纯产品, 碾细后过 300 目筛, 粒径小于  $50 \mu\text{m}$ ;  $\text{PbO}$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、腐植酸和乙炔黑均为电池厂提供; 硫酸、醋酸铵以及 EDTA 为分析纯试剂; PTFE 乳液含量 60%.

### 1.2 电极制备和充放电实验

将直径为 8 mm 的棒状 Pb-Sb 合金嵌入聚四氟乙烯套筒中, 在其顶端剔除合金形成深度为 1 mm 的圆柱形空腔, 超声清洗, 干燥待用.

称取 5.5 g  $\text{PbCO}_3$  粉末, 加入 0.5%  $\text{BaSO}_4$ 、0.4% 腐植酸和 0.2% 乙炔黑混合均匀, 滴加 2.4 ml 8.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和 0.1 ml PTFE 乳液, 不断搅拌约 30 min 制成负极膏. 正极膏

收稿日期: 1999-08-04, 修订日期: 1999-09-21

\* 通讯联系人

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29677013)

是在 5.5 g  $\text{PbCO}_3$  粉末中加入 2.4 ml 8.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液和 0.1 ml PTFE 乳液, 同样搅拌至膏状而成。室温静置约 12 h, 将极膏填装于电极的圆柱形空腔内, 制成最简单的涂膏式电极。再将此电极放入  $30 \pm 2$  的环境中固化干燥 24 h。然后, 将电极置于 1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 以一铅片为对电极, 以恒电流或不对称方波电流化成, 同时监测电极电位。当正极电位达到 2.65 V (vs  $\text{CdSO}_4/\text{Cd}$ ) 后, 继续氧化 2 h, 此时正极电位基本不变, 直至电极表面完全转变为深褐色且出现大量均匀细小气泡时化成结束。负极化成至 -0.17 V 后继续还原 2 h, 电极表面完全转变为青灰色而且均匀析气时, 可认为化成完毕。

将化成好的电极作为研究电极, Pb 片为辅助电极,  $\text{CdSO}_4/\text{Cd}$  为参比电极于 5.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中组成三电极体系进行恒电流充放电实验。充电至电极表面明显析气时结束, 放电至电极电位开始急剧变化时停止。

### 1.3 XRD 分析

实验中取出不同阶段的正、负极活性物质进行 XRD 分析。XRD 采用日本理学公司 D/Max-RA 型 12 kW 旋转阳极 X 射线衍射仪, X 射线源采用 Cu 靶 K $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ , 激发电压 40 kV, 电流 50 mA。

### 1.4 电极理论容量测定

将调好的正、负极膏填装于空腔电极中, 用醋酸铵溶液将极膏物质完全溶出, 以 EB T 为指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定测量试液中的含铅量, 然后再根据 Faraday 定律计算以  $\text{PbCO}_3$  制得的正、负极理论容量  $Q_t$  分别为 24.6 mAh 和 23.8 mAh。用同样方法测得以  $\text{PbO}$  粉制得的正、负极理论容量分别为 44.4 mAh 和 43.2 mAh。

## 2 结果与讨论

### 2.1 正极的化成与性能

在 1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中, 分别采用小电流 ( $2.0 \text{ mA/cm}^2$ ) 和大电流 ( $10.0 \text{ mA/cm}^2$ ) 化成正极, 然后在 5.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中对电极进行充放电实验。图 1 是小电流化成  $\text{PbCO}_3$  型正极 (由  $\text{PbCO}_3$  制得) 的放电曲线。可以看出, 正极电位于开始 15 min 内上升至 2.22 V, 在整个放电过程中电位相当平稳, 直至放电 1100 min 后电位才急剧下降, 可以认为此时电极中绝大部分活性  $\text{PbO}_2$  已被还原, 电极放电反应结束。由放电时间计算出该电极的放电容量  $Q_d$  为 18.3 mAh, 为理论容量的 74.4 %, 表明电极的活性物质利用率相当高。正极

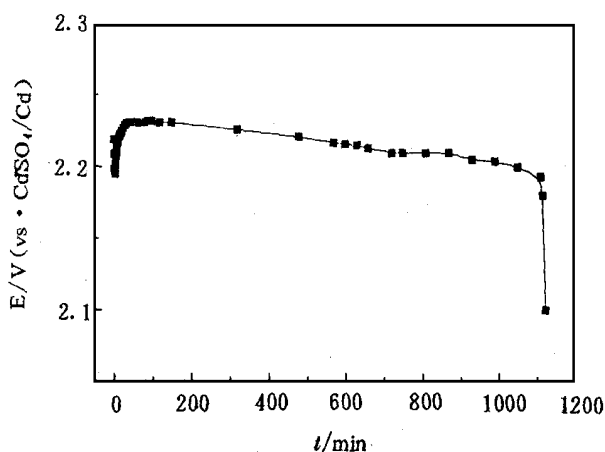


图 1 以  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  化成的  $\text{PbCO}_3$  型正极的放电曲线 ( $i_d = 2.0 \text{ mA/cm}^2$ )

Fig. 1 The discharge curve of  $\text{PbCO}_3$ -type positive electrode formed in  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  ( $i_d = 2.0 \text{ mA/cm}^2$ )

的充放电性能参数见表 1, 其中各下标符号  $f$ ,  $c$  和  $d$  分别表示化成、充电和放电. 表中同时列出恒流化成的  $\text{PbO}$  型正极(由  $\text{PbO}$  制得)的参数. 可见, 同样化成条件下, 小电流充放电时, 放电容量及活性物质利用率均比大电流充放电的高. 这是由于低速率放电时, 电化学极化和浓差极化较小, 电流分布较均匀, 活性物质可以得到充分利用<sup>[4]</sup>. 在同样充放电条件下, 小电流化成电极的放电容量及活性物质利用率比大电流化成的高. 这可能是由于小电流化成时, 各种极化较小, 有利于  $\text{PbSO}_4$  氧化成  $\text{PbO}_2$  反应的进行. 在化成过程中观察到, 膏体表面于化成后期才逐渐转变成深褐色. 这说明膏体中的组分氧化成  $\text{PbO}_2$  是从内部向外扩展的. 由于膏体与  $\text{Pb-Sb}$  基底接触处的电阻最小, 形成的  $\text{PbO}_2$  导电性较好, 因此,  $\text{PbO}_2$  沿着膏体厚度方向向电极表面生成<sup>[5]</sup>. 从表 1 还可看出, 用小电流化成的  $\text{PbCO}_3$  型电极在小电流充放电条件下, 其性能可与  $\text{PbO}$  型电极相媲美.

表 1 恒流化成  $\text{PbCO}_3$  型正极的充放电性能参数Tab. 1 The charge/discharge parameters of the  $\text{PbCO}_3$ -type positive electrodes formed by constant current

$i_f/\text{mA cm}^{-2}$	$i_c/\text{mA cm}^{-2}$	$i_d/\text{mA cm}^{-2}$	$Q_c/\text{mA h}$	$Q_d/\text{mA h}$	$(Q_d/Q_c)/\%$
2.0	2.0	2.0	24	18.3	74.4
10.0	2.0	2.0	24	11.5	46.7
	4.0	4.0	20	8.7	35.4
	10.0	10.0	20	3.2	13.0
10.0*	2.0	2.0	44	24	54.1

\* The electrode is prepared by  $\text{PbO}$

分别取出化成前及充电状态的正极物质进行 X-射线衍射分析, 图 2 给出了其 X-射线衍射谱. 从谱图得知, 化成前电极中含有大量的  $\text{PbSO}_4$ , 与传统铅酸蓄电池正极生极板不同, 未发现  $\text{PbO}$  和各种碱式硫酸铅的衍射峰.  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  化成的正极物质中含有大量的  $\text{PbO}_2$ , 主要为  $-\text{PbO}_2$ , 同时还发现有  $\text{PbSO}_4$  特征峰, 但衍射峰强度很小. 由  $10.0 \text{ mA/cm}^2$  化成的正极物质中同样含有大量的  $-\text{PbO}_2$ , 也发现有  $\text{PbSO}_4$  特征峰, 不过  $\text{PbO}_2$  衍射峰相

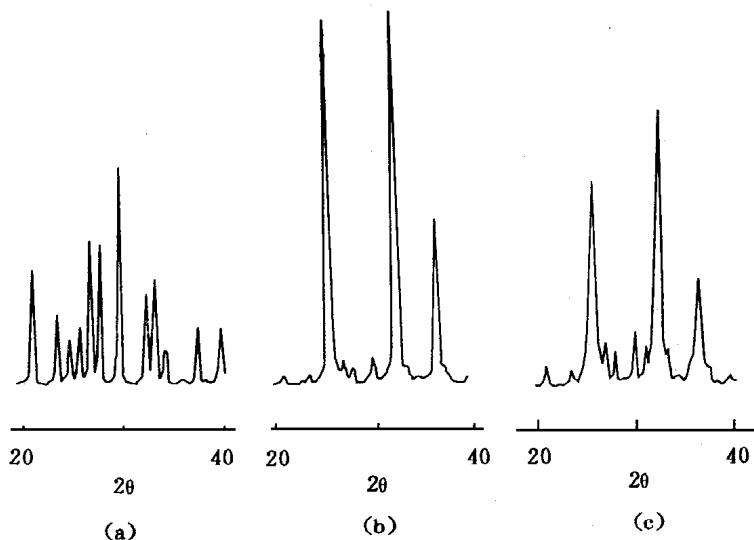
图 2  $\text{PbCO}_3$  型正极不同状态下活性物质的 XRD 图

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of  $\text{PbCO}_3$ -type positive electrode before (a) and after formatin in (b)  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  and in (c)  $10.0 \text{ mA/cm}^2$

对强度比前者小,而  $\text{PbSO}_4$  衍射峰相对强度比前者大.表明较大电流化成时  $\text{PbO}_2$  生成较困难,而副反应的可能性增大.

## 2.2 负极的化成与性能

在  $1.0 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  溶液中分别以恒流 ( $1.0 \text{ mA/cm}^2$ ) 和不对称方波电流 ( $t_c/T_m = 0.83$ ,  $i_c = 2.0 \text{ mA/cm}^2$ ,  $i_a = 1.0 \text{ mA/cm}^2$ , 其中  $t_c$  为还原时间,  $T_m$  为方波周期,  $i_c$  和  $i_a$  分别为还原和氧化电流) 两种方法对  $\text{PbCO}_3$  型负极进行化成. 用不对称方波化成的电极以  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  充电后的放电曲线如图 3 所示. 图中, 负极电位在 2 min 内迅速达到  $0.14 \text{ V}$ , 并在 400 min 内基本不变, 随后电位轻微正移, 整个放电过程平稳, 至 1 300 min 时负极电位急剧上升, 放电反应结束. 由图 3 中曲线计算出该电极的

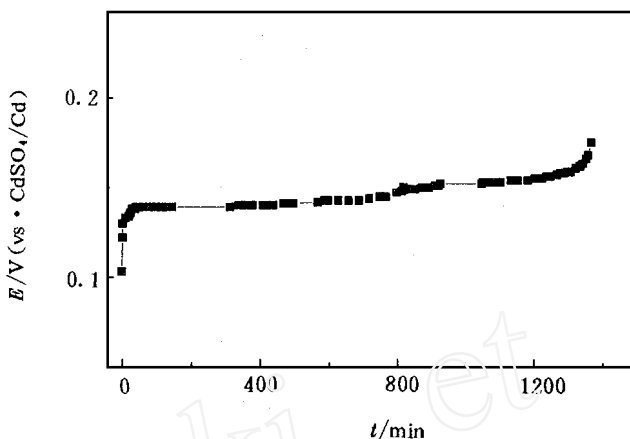


图 3 用不对称方波化成  $\text{PbCO}_3$  型负极的放电曲线 ( $i_d = 2.0 \text{ mA/cm}^2$ )

Fig. 3 The discharge curve of  $\text{PbCO}_3$ -type negative electrode formed by unsymmetrical square wave ( $i_d = 2.0 \text{ mA/cm}^2$ )

放电容量为  $21.7 \text{ mAh}$ , 是其理论容量的  $91.2\%$ , 可见其活性物质利用率很高, 电极中绝大部分活性物质可充分利用. 用两种化成方法得到的负极充放电性能参数列于表 2. 同时列出了恒流化成的  $\text{PbO}$  型负极的参数以资对照. 由表可见, 对  $\text{PbCO}_3$  型电极以  $1.0 \text{ mA/cm}^2$  化成后, 小电流放电的容量较高, 活性物质利用率随充放电电流密度的增加而降低. 在相同条件下, 用不对称方波化成电极的充放电性能远优于恒流化成电极的, 说明  $\text{PbCO}_3$  型电极对化成方法很敏感<sup>[3]</sup>, 而选择好的化成方法和条件可明显提高电极性能. 前文已指出对球磨机生产的  $\text{PbO}$  粉末制成的电极, 化成方法对其性能的影响不大<sup>[3]</sup>. 用  $5.0 \text{ mA/cm}^2$  化成  $\text{PbO}$  型电极的充放电性能远比类似条件下的  $\text{PbCO}_3$  型电极的好, 但比不对称方波化成的  $\text{PbCO}_3$  型电极的充放电性能差些. 在负极化成过程中观察到电极表面颜色转变由边缘逐渐向中心发展, 继续由表面向膏体内部进行<sup>[5]</sup>, 可以推测, 由于负极膏中乙炔黑的存在, 膏体的导电性比正极好. 对化成前及充电状态的负极物质进行了 XRD 分析, 其结果与表 2 所列数据一致.

表 2 不同化成方法得到的  $\text{PbCO}_3$  型负极充放电性能参数

Tab. 2 The charge/discharge parameters of the  $\text{PbCO}_3$ -type negative electrodes formed by various methods

$i_t/\text{mA cm}^{-2}$	$i_c/\text{mA cm}^{-2}$	$i_d/\text{mA cm}^{-2}$	$Q_c/\text{mA h}$	$Q_d/\text{mA h}$	$(Q_d/Q_c)/\%$
1.0	1.0	2.0	8.0	7.5	31.5
	1.0	6.0	7.5	6.0 [125.2]	
$i_c = 2.0 / i_a = 1.0$	2.0	2.0	22.8	21.7	91.2
5.0 *	2.0	4.0	34	28	64.8

\* The electrode is prepared by  $\text{PbO}$

上述电极制备过程中,和膏时已将  $\text{PbCO}_3$  全部转变为  $\text{PbSO}_4$ ,膏呈微酸性,在保持极膏中的其它组分不变,减少和膏时加入  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的量,使 90 % 的  $\text{PbCO}_3$  转化成  $\text{PbSO}_4$ ,制得的负极按 1.2 节处理.再置于 1.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中以不对称方波(参数同前)化成,然后进行充放电实验.得到的电极的充放电性能参数列于表 3.从表中数据可以看出,活性物质利用率随电流密度增加的变化比恒流化成电极的小得多,表明此种电极活性较好,电极的充放电能力得到改善.这可能是由于化成过程中少量的  $\text{PbCO}_3$  与硫酸反应产生的  $\text{CO}_2$  对多孔电极的孔率和孔径分布产生有益的影响.一方面有利于液相传质的进行,另一方面,增加了电化学反应的活性表面积,降低了真实放电电流密度,使放电容量及活性物质利用率得到明显增加<sup>[4]</sup>.

表 3 不对称方波化成  $\text{PbCO}_3$  型负极的充放电性能参数Tab. 3 The charge/discharge parameters of the  $\text{PbCO}_3$ -type negative electrodes formed by unsymmetrical square wave

$i_c/\text{mA cm}^{-2}$	$i_d/\text{mA cm}^{-2}$	$Q_c/\text{mA h}$	$Q_d/\text{mA h}$	$(Q_d/Q_c)/\%$
4.0	4.0	23	18	78.3
10.0	10.0	22.5	15	65.2
20.0	20.0	23	15	65.2

### 2.3 简单模拟电池的放电尝试

为了进一步探讨由  $\text{PbCO}_3$  制备实用铅酸蓄电池电极的可行性,选择化成好的正、负极,夹入一块玻璃毡隔膜,浸入 5.0 mol/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,构成一个最简单的模拟电池,其放电曲线示于图 4.可以看出,两条曲线的放电平台明显,放电过程平稳.以 4.0 mA/cm<sup>2</sup> 放电时,电池电压在 2.08 ~ 2.01 V 范围内达 550 min,计算其放电容量为 18.3 mAh,放电过程中,以  $\text{CdSO}_4/\text{Cd}$  电极为参考电极,监测正负极的电位.结果发

表,电池的放电容量受正极放电能力的限制.虽然这只不过是一个初步试验,然而,结果却有力地说明由碳酸铅取代氧化铅粉制造铅酸电池电极是完全可行的.

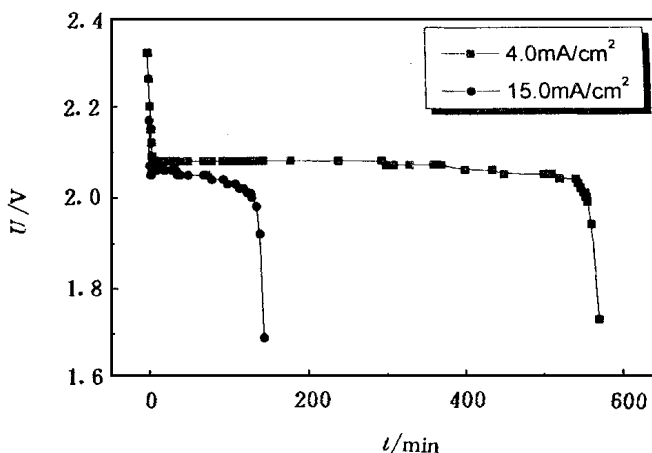


图 4 模拟铅酸蓄电池的放电曲线

Fig. 4 The discharge curve of the  $\text{PbCO}_3$ -type prototype of lead-acid battery

### 3 总 结

由  $\text{PbCO}_3$  加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液及 PTFE 乳液和  $\text{PbCO}_3$  加  $\text{BaSO}_4$ 、腐植酸、乙炔黑、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液及 PTFE 乳液分别混合成正、负极膏,制成了涂膏式铅酸蓄电池电极.以恒电流方法化成正极,充放电结果表明,小电流化成的正极,其性能优于大电流化成的正极.当电极以  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  化成,并在相同电流密度下进行充放电,放电容量高,电极活性物质利用率达 74.4%.对于负极,以不对称方波电流化成,其活性明显高于恒电流化成负极的活性,这种负极在  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  充放电条件下,其活性物质利用率高达 90%以上.由上述涂膏式正、负极组成简单模拟电池,以  $4.0 \text{ mA/cm}^2$  放电,电池电压在  $2.08 \sim 2.01 \text{ V}$  范围内可稳定数小时.以上结果证明了由碳酸铅制备铅酸蓄电池电极的可行性.

## Studies of the Preparation of Electrodes from Lead Carbonate for Lead-acid Battery The Preparation of Paste Electrodes

DAI Zhong-xu, WANG Di-hua<sup>\*</sup>, KE Hao-hao, ZOU Jin-yun, ZHOU Yun-hong  
(Dept. of Chem., Faculty of Chem. and Environmental Science,  
Wuhan Univ., Wuhan 430072, China)

**Abstract:** The positive and negative pastes were prepared by mixing  $\text{PbCO}_3$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution as well as relative additives, respectively. The effects of the various formation methods and the charge/discharge conditions on discharge capacity and active material utilization of both electrodes were examined. The results indicate that the performance of the positive electrode formed at  $2.0 \text{ mA/cm}^2$  is better than that formed at higher current density under the same charge/discharge condition, the PAM utilization reaches 74.4% under discharging at  $2.0 \text{ mA/cm}^2$ ; and the property of the negative electrode formed by unsymmetrical square wave is superior to that formed by constant current when using the same density, the AM utilization of the former is more than 90% under discharging at  $2.0 \text{ mA/cm}^2$ . Moreover, the discharge behavior of a lead/acid battery composed of the above positive and negative electrodes was discussed.

**Key words:** Lead carbonate, Lead/acid battery, Paste electrodes, Preparation

## References :

- [1] Lu Keyuan , Yu Hong , An Zhentao , Chen Jiayong. A nwe approach to lead hydrometallurgy[J]. Progress in Chemistry , 1998 , 10(3) :344.
- [2] Dai Zhongxu , Wang Dihua , Zou Jinyun , Zhou Yunhong. A study on lead carbonate as electrode materials of lead-acid battery[J]. Environmental Science , 1999 ,20(3) :55.
- [3] Dai Zhongxu , Wang Dihua , Jiang Junwei. Zhou Yunhong and Zou Jinyun , Studies of the preparation of electrodes from lead carbouate for lead-acid battery I the activation of electrodes[J]. Electrochemistry (Chineses) , 1999 , 5(4) :437.
- [4] Xu Pindi , Liu Houtian. Lead-acid batteries- Fundamental theory and technical principle[ M]. Shanghai :Shanghai Science and Technique Literature Press ,1996 ,321 ~ 353.
- [5] Lu Mingxiang et al. Chemical power Sources[ M]. Tianjin :Tianjin University Press , 1992 ,193 ~ 194.