

α 型和 β 型 PbO_2 正极的充放电性能比较

崔聪颖¹, 马学美¹, 孔德龙², 马厚义^{1*}

(1. 山东大学化学与化工学院, 山东 济南 250100; 2. 山东圣阳电源股份有限公司, 山东 曲阜 273100)

摘要: 利用化学合成法分别制得 α - PbO_2 和 β - PbO_2 样品, 采用 XRD、SEM 表征与观察两种不同晶型的 PbO_2 样品。由两种晶型 PbO_2 粉末做成铅酸电池的活性正极, 采用循环伏安、恒电流充放电以及电化学阻抗谱等电化学方法研究了其电化学性能。结果表明, α - PbO_2 电极的放电容量较低, β - PbO_2 电极的放电容量较高, 两种晶型 PbO_2 粉末按不同配比制成复合电极有利于提高铅酸电池正极的充放电性能。

关键词: 二氧化铅; 铅酸蓄电池; 充放电性能; 电化学阻抗谱

中图分类号: O646.21

文献标识码: A

二氧化铅(PbO_2)作为铅酸蓄电池的正极活性物质, 具有 α 型和 β 型两种晶型结构^[1], 二者可在一定条件下相互转化。通常认为, α - PbO_2 电化学稳定性较高、导电性较差^[2], 而 β - PbO_2 电化学活性较高、导电性略好。在铅酸电池的充放电循环过程中, 通常充当活性物质的骨架, β - PbO_2 则作为电极活性物质决定着正极的放电容量。另外, 一定数量的 α - PbO_2 在充放电过程中会转化为 β - PbO_2 , 在提升电池放电容量的同时, 可能引起活性物质骨架的塌陷, 降低活性物质的利用率。商用铅酸电池中 PbO_2 的形成过程更为复杂, 通常由铅粉与硫酸混合后, 经涂板、固化、干燥及化成等多步骤构成, 因而难以准确控制 α - PbO_2 和 β - PbO_2 的初始比例及确定不同晶型的 PbO_2 的充放电性能。鉴于 α - PbO_2 和 β - PbO_2 组分在铅酸电池的充放电过程中缺一不可, 本文旨在研究不同晶型 PbO_2 的电化学特性, 并探讨二者的匹配结合如何提升铅酸电池充放电性能, 为设计高容量、长寿命的铅酸电池提供理论依据。

PbO_2 可通过化学法和电化学法获得, 但电化学方法难以精确控制 α - PbO_2 和 β - PbO_2 的比例, 样品中常含有其它 Pb 的化合物^[3]。相比之下, 用化学合成法可较方便地控制 PbO_2 晶型。例如, 调节 Pb^{2+} 离子与氧化剂氯酸盐^[2]、过硫酸盐^[5]的浓度比就可很好地控制 PbO_2 产物的形态。由不同的添加剂作形状控制剂, 可制得某些特殊形状的 PbO_2 纳米结

构材料, 如 PbO_2 单晶纳米棒^[4]、亚微米尺度的 PbO_2 空心球^[5]和 β - PbO_2 纳米空心结构^[6]等。尽管化学法合成 PbO_2 的报道为数不少, 但其 PbO_2 电极的电化学活性偏低^[7-9], 目前仍很少直接将 PbO_2 作为铅酸电池的活性物质^[9-12]。为准确评估 α - PbO_2 和 β - PbO_2 的电化学性能, 本文用化学法制得较高纯度的 α - PbO_2 和 β - PbO_2 , 并直接将其作为正极活性物质以研究其电化学活性。同时, 为了减少其它因素的影响, 将 PbO_2 粉末与导电剂和粘结剂按一定比例混合后直接压在惰性铂网上作为铅酸电池的正极^[10]。比较了两种晶型的 PbO_2 的电化学性能, 并将 α - PbO_2 和 β - PbO_2 按不同配比制成复合电极, 研究了两种 PbO_2 晶型的协同效应, 以期提升复合电极充放电性能。

1 实验

1.1 不同晶型 PbO_2 的制备

1) α - PbO_2

取 5 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液用 65 mL 纯水稀释, 加入 20 mL $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液, 搅匀 10 min。再加入 10 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 超声振荡 5 min, 30°C 下机械搅拌 3 h, 使 Pb^{2+} 充分氧化, 即得 α - PbO_2 。将沉淀产物离心分离, 反复洗涤至中性, 再用乙醇冲洗, 在 40°C 下鼓风干燥即可。

2) β - PbO_2

按上述相似方法, 取 5 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$

溶液用 55 mL 纯水稀释, 加 20 mL $10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 充分搅拌 10 min. 再加入 20 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 超声振荡 5 min, 70°C 下机械搅拌 6 h, 即得 $\beta\text{-PbO}_2$. 将沉淀产物离心分离, 反复洗涤至中性, 乙醇冲洗, 在 40°C 下鼓风干燥即可.

1.2 PbO_2 电极的制备

将化学合成的 PbO_2 与导电剂乙炔黑、粘结剂聚四氟乙烯按质量配比 94:1:5 混匀, 用少量乙醇分散, 制作成电极 (1 cm^2), 40°C 下干燥 1 h. 以此制成 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极片, $\beta\text{-PbO}_2$ 电极片以及 $\alpha\text{-PbO}_2$ 和 $\beta\text{-PbO}_2$ 质量配比分别为 1:1 和 3:10 的复合电极片, 双面包覆在铂网上, 压制成电极 (约 40 mg).

1.3 表征和电化学测试

采用扫描电镜 (SEM) (JEOL JSM-6700) 观察不同晶型的 PbO_2 的表面形态. X 射线衍射仪 (Bruker Advance D8) 测量样品, 辐射源 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), 石墨单色器, 衍射角范围 $10^\circ \sim 80^\circ$.

三电极体系由铂网为集流体的 PbO_2 工作电极与铂片 ($2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$) 对电极、饱和甘汞参比电极和 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 电解液 (分析纯试剂和超纯水配制, $\rho > 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) 组成. 采用 CHI 760C 电化学工作站测试不同晶型的 PbO_2 电极伏安曲线和充放电曲线, Zahner IM6 电化学工作站测量电极电化学阻抗谱, 频率范围 $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$, 交流微扰信号振幅 5 mV.

2 结果与讨论

2.1 PbO_2 的 XRD 谱图及 SEM 形貌

黑色 $\alpha\text{-PbO}_2$ 和棕色 $\beta\text{-PbO}_2$ 样品的 XRD 谱图如图 1 所示. 从谱图看出, 两种晶型样品与 $\alpha\text{-PbO}_2$ (JCPDS card No.45-1416) 和 $\beta\text{-PbO}_2$ 的标准卡片 (JCPDS card No.41-1492) 相同, 且谱图无杂峰, 表明化学合成的 PbO_2 样品纯度较高. 通过调节溶液碱度、氧化剂 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度以及反应温度可以很好地调控 PbO_2 的晶型. 较高温度、较强碱度及较高浓度氧化剂的条件, 适于制备 $\beta\text{-PbO}_2$, 而低温、弱碱性条件则适于形成 $\alpha\text{-PbO}_2$.

图 2 示出两种晶型 PbO_2 的 SEM 照片. 照片显示, $\alpha\text{-PbO}_2$ (图 2A) 呈花瓣状, 颗粒粒径平均尺寸 $2 \mu\text{m}$ 左右, 颗粒间较疏松. 相比之下, $\beta\text{-PbO}_2$ (图 2B) 颗粒较小, 并相互聚集在一起, 颗粒间孔隙小, 表面形态呈多孔状.

2.2 循环伏安曲线

图 3 为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极、 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极以及 α 、 β

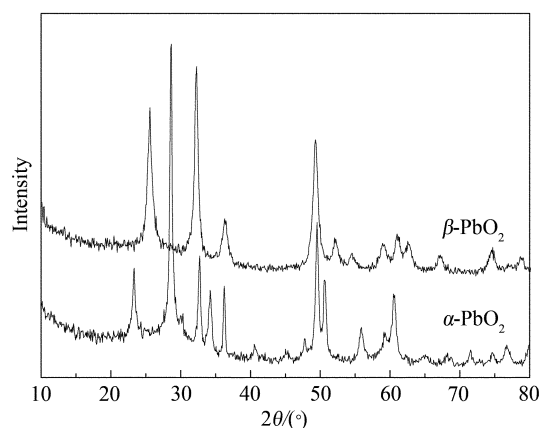


图 1 化学氧化法合成的 PbO_2 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of the PbO_2 powders synthesized by chemical oxidation

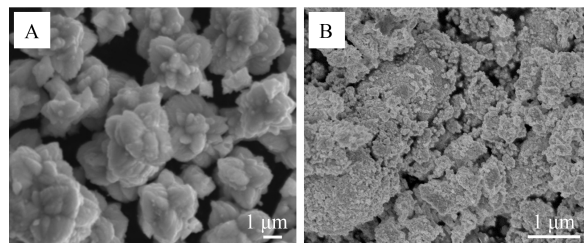


图 2 两种晶型 PbO_2 样品的 SEM 照片

A. $\alpha\text{-PbO}_2$; B. $\beta\text{-PbO}_2$

Fig. 2 SEM images of two types of PbO_2 powders

A. $\alpha\text{-PbO}_2$; B. $\beta\text{-PbO}_2$

两种晶型 PbO_2 按不同质量配比 (1:1, 3:10) 制成的复合电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液的循环伏安曲线. 从图 3 中看出, 阴极扫描过程曲线出现了一个大的还原峰, 这归因于 PbO_2 还原为 PbSO_4 . $\alpha\text{-PbO}_2$ 的电极还原峰电位较正, 其峰电流值较小. $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的还原峰电位较负, 其峰电流值较大. Devilliers 等^[13]曾报道电化学沉积形成的 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极比 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极还原电位要低, 但没有给予合理的解释. 作者认为, $\alpha\text{-PbO}_2$ 与 PbSO_4 同属斜方晶系, $\alpha\text{-PbO}_2$ 还原过程形成的 PbSO_4 易沿着 $\alpha\text{-PbO}_2$ 晶型生长, 电结晶步骤的极化较小, 还原电位相对较正. 采用高纯度的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 或 $\beta\text{-PbO}_2$ 作为电极活性物质, 应更具代表性.

阳极扫描过程中, 各电极的扫描曲线在 1.35 V 附近均出现了明显的电流肩峰, 当 $\beta\text{-PbO}_2$ 含量较高时其峰特别明显. 此肩峰对应于 PbO 氧化为 PbO_2 的过程. 在更正的电位 (1.5 V) 电极电流显著

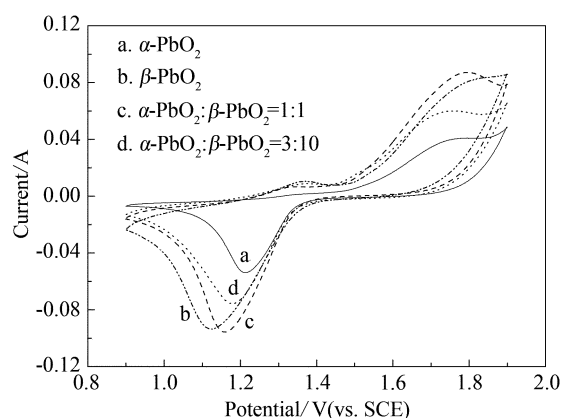


图3 各电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的循环伏安曲线 (扫描速率: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of the different PbO_2 electrodes in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution (scan rate: $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

上升,在 1.7 V 附近形成一个较宽的氧化峰,这归因于 PbSO_4 氧化为 PbO_2 的过程。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极的峰电流最低,而 $\alpha\text{-PbO}_2$ 与 $\beta\text{-PbO}_2$ 混合电极氧化峰电流则显著升高。

2.3 恒电流充放电曲线

图4给出 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极、 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极(A)及不同质量配比的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 与 $\beta\text{-PbO}_2$ 混合电极(B)在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中恒电流充放电曲线,截止电压 1 V ,充放电电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,充电时间 500 s 。

从图4(a、a')看出, $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极初始充电时电位较高,电极极化严重。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 与 PbSO_4 均属斜方晶系,晶格常数相近。放电形成的 PbSO_4 易沿 $\alpha\text{-PbO}_2$ 晶型生长,形成细密的覆盖层,阻碍了硫酸向 $\alpha\text{-PbO}_2$ 深处扩散,对 $\alpha\text{-PbO}_2$ 后续还原产生一定的抑制,造成严重的电极极化。随充放电过程的延续,该电极放电时间从初始 178 s 增至第20周期的 470 s 。主要归因于放电过程 $\alpha\text{-PbO}_2$ 还原为 PbSO_4 ,充电过程逐步转化成 $\beta\text{-PbO}_2$ 。

图4(b、b')的充放电曲线表明 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的放电容量明显高于 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极,如 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的初始放电时间为 275 s 。随着充放电过程的持续, $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的放电时间有明显上升的趋势,第11周期循环的放电时间已增至 538 s 。此后,放电时间缓慢缩短,随电极表面 PbSO_4 的逐渐积累,硫酸盐化的副作用逐渐显露出来,致使放电过程转化为 $\beta\text{-PbO}_2$ 的量逐渐减少。

Herron 等研究了沉积在铂上的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 、 $\beta\text{-PbO}_2$ 以及两者混合物,其氧化还原过程 $\alpha\text{-PbO}_2$ 也可能转化为 $\beta\text{-PbO}_2$ ^[14]。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 结构强度高,放电容量低,而 $\beta\text{-PbO}_2$ 结构强度较低,放电容量高。可以预期,当 $\alpha\text{-PbO}_2$ 与 $\beta\text{-PbO}_2$ 做成混合电极,其充放电性能将可改观。图4(c、c')表明,当 $\alpha\text{-PbO}_2$ 与 $\beta\text{-PbO}_2$ (1:1)制成混合电极,其放电时间明显延长,从初始的 440 s 增至第4周期放电时间 550 s 后保持相对稳定。第5周期充电后其电位呈先升后降的趋势,这可能与 PbSO_4 氧化为 PbO_2 过程逐渐产生的硫酸盐化效应有关。图4(d、d')中 $\alpha\text{-PbO}_2$ 与 $\beta\text{-PbO}_2$ (3:10)混合电极也有类似情况,第9周期充电电位有微小波动,由 1.514 V 降至 1.501 V 后再逐渐升高。其放电时间先增,第7周期后略微减小,其时间均于 500 s 附近。这可能归因于充放电过程中,混合电极组分的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 已部分转化为 $\beta\text{-PbO}_2$,使电极放电容量增加。但是, $\alpha\text{-PbO}_2$ 转化成 $\beta\text{-PbO}_2$ 致使电极骨架逐渐破坏,活性物质 PbO_2 颗粒间孔隙减小,硫酸的扩散传质过程受到影响,从而使放电时间缩短。

总之,混合电极的放电性能优于单一晶型的 PbO_2 电极,而 $\alpha\text{-PbO}_2$ 与 $\beta\text{-PbO}_2$ 质量配比为 1:1 的混合电极性能更佳。在强酸环境中充电时, PbSO_4 只能生成 $\beta\text{-PbO}_2$ 。一旦起骨架作用的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 参与放电并生成 PbSO_4 后,就再也不能够恢复为 $\alpha\text{-PbO}_2$,只能生成 $\beta\text{-PbO}_2$ 。混合电极骨架遭受破坏,参与反应的真实面积减小,电极放电时间自然也就减少。

2.4 电化学阻抗谱

各 PbO_2 电极的电化学阻抗谱如图5所示。高频区的感抗源于 PbO_2 与集流体、导电剂和粘结剂之间的连接,中频区的容抗弧与 PbO_2 电极的界面阻抗有关,低频区的直线部分反映电解液扩散传质过程。从图5可以看出,尽管 PbO_2 的晶型不同,各种 PbO_2 电极的阻抗却很相似。高频部分阻抗谱图(图5插图)显示, $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极的溶液电阻最小, $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的溶液电阻却最大,尽管 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电阻率 ($10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) 比 $\beta\text{-PbO}_2$ 的电阻率 ($10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) 高一个数量级^[1]。这说明溶液电阻不完全取决于电极活性材料电阻率,还可能与活性物质的微结构有关。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 颗粒大、分散性好,而 $\beta\text{-PbO}_2$ 颗粒小、较密实。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极孔洞较大,导致溶液电阻反而变小。

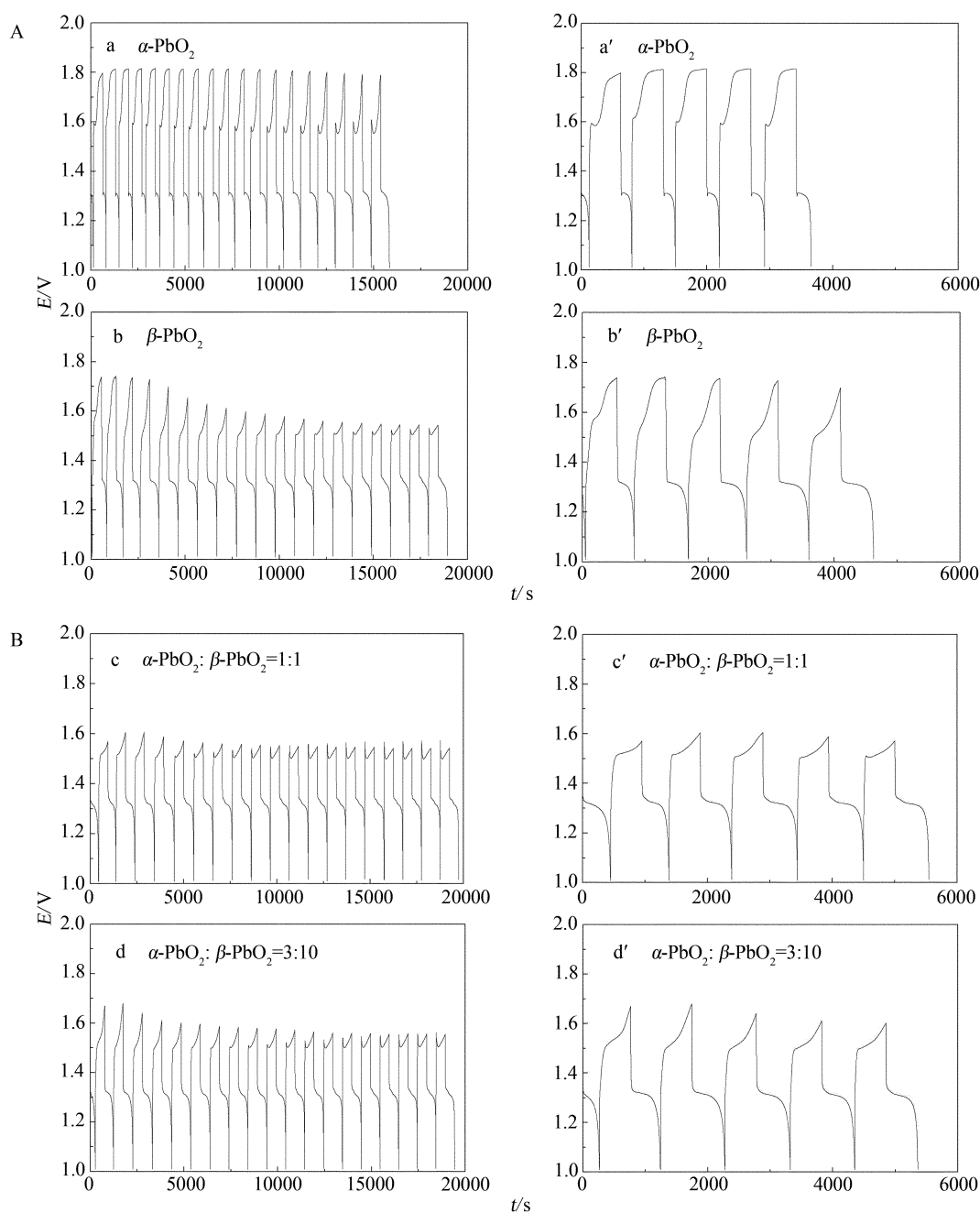


图4 各电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液的恒电流充放电曲线(a, b, c, d)及前6周期时间坐标放大(a', b', c', d')曲线(充放电电流密度 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 充电时间 500 s , 截止电位 1 V) A. 单一晶型; B. 混合晶型

Fig. 4 Galvanostatic charge-discharge curves (a, b, c, d) and the enlarged curves for the first 6 cycles (a', b', c', d') of different PbO_2 electrodes in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution (the charge-discharge current densities, charge time and cut-off potential are $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 500 s and 1 V , respectively) A. pure $\alpha\text{-PbO}_2$ or pure $\beta\text{-PbO}_2$; B. $\alpha\text{-PbO}_2$ and $\beta\text{-PbO}_2$ mixtures

2.5 PbO_2 粒径对其充放电性能的影响

1) 不同粒径的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 和 $\beta\text{-PbO}_2$ 的 XRD 图谱及形貌特征

图6 给出不同反应物溶液浓度, 在 30°C 下合成的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 和在 70°C 下合成的 $\beta\text{-PbO}_2$ 样品的

XRD 谱图. 从谱图 6A 可以发现, 尽管反应物溶液浓度相差一半, 合成的两种 $\alpha\text{-PbO}_2$ 样品的峰位明确、峰形尖锐, 均属规则的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 晶体. $\alpha\text{-PbO}_2$ 样品(a)的比表面积为 $0.648 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 1.647 nm , $1/2$ 反应物溶液浓度 $\alpha\text{-PbO}_2$ 样品(b)的比表面

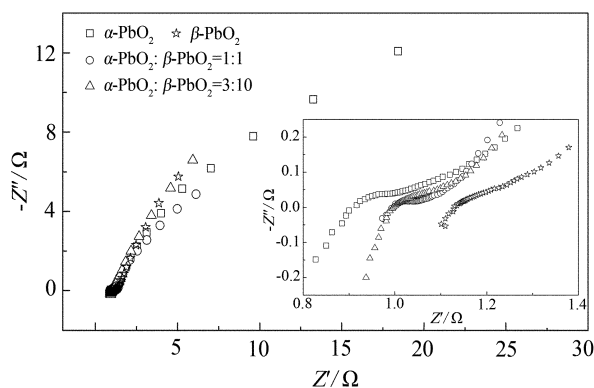


图5 开路电位下 α - PbO_2 、 β - PbO_2 以及不同质量配比的 α - PbO_2 与 β - PbO_2 混合电极在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中的电化学阻抗谱图(插图为高频部分阻抗)

Fig. 5 EIS of the PbO_2 electrodes fabricated by pure α - PbO_2 , pure β - PbO_2 and α - PbO_2 + β - PbO_2 mixtures with different weight ratios in $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 solutions at open-circuit potentials (the inset shows the EIS in the high frequency region)

积为 $0.573 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径 1.874 nm . 这说明反应物溶液浓度较低更利于 α - PbO_2 晶核的增长. 反应物浓度变化对 β - PbO_2 微粒的晶型结构有较大的影响 (图 6B). $1/2$ 反应物溶液浓度合成的 β - PbO_2 (b) 样品在 27° 附近有一个杂峰, 表明其晶体结构不规则, 且其比表面积及其平均孔径也减小. β - PbO_2 样

品(a)比表面积为 $11.111 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 1.895 nm , β - PbO_2 样品(b)的比表面积为 $0.573 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均孔径为 1.874 nm . β - PbO_2 样品比表面积减小是反应物溶液浓度减小致使其核增长占优势.

图7展示了反应物溶液浓度减少 $1/2$, 30°C 合成 α - PbO_2 和 70°C 合成 β - PbO_2 的 SEM 照片. 从图7看出, α - PbO_2 形状呈不规则, 表面粗糙, 颗粒尺度为 $1.0 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 之间, 其间夹杂着一些小颗粒(A); β - PbO_2 样品主要由较大的颗粒组成, 平均粒径为 $1 \mu\text{m}$ 以上, 小颗粒数量不多, 比表面积较小(B).

2) 不同粒径的 α - PbO_2 和 β - PbO_2 电极的充放电性能

图8给出不同原反应物溶液浓度合成 α - PbO_2

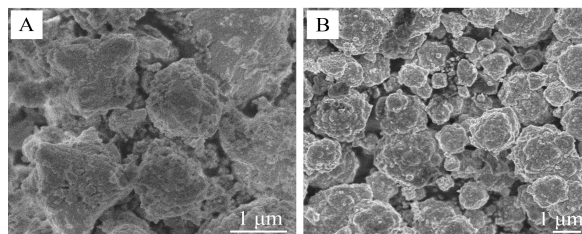


图7 反应物溶液浓度减少 $1/2$ 时 30°C 合成 α - PbO_2 (A) 和 70°C 合成 β - PbO_2 (B) 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of the PbO_2 powders synthesized with a half concentration of the reacting solution at 30°C for α - PbO_2 (A) and 70°C for β - PbO_2 (B)

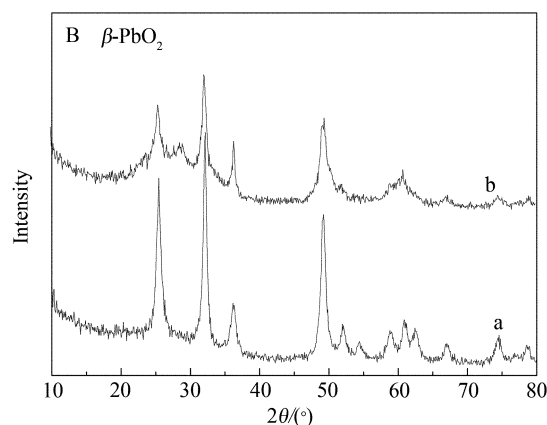
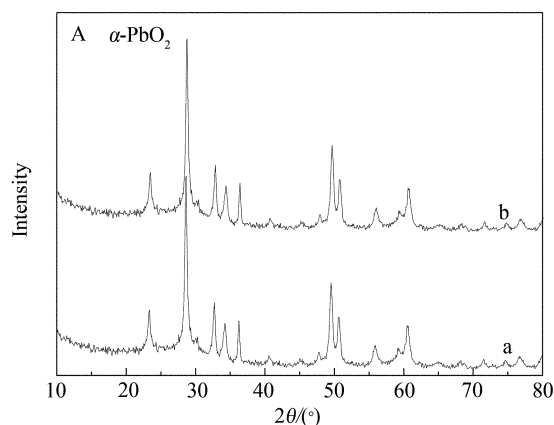


图6 化学氧化法合成 PbO_2 粉末的 XRD 谱图

A. 原反应物溶液浓度(a)和 $1/2$ 反应物溶液浓度(b)合成的 α - PbO_2 ; B. 原反应物溶液浓度(a)和 $1/2$ 反应物溶液浓度(b)合成的 β - PbO_2

Fig. 6 XRD patterns of the PbO_2 powders synthesized by chemical oxidation method

A. α - PbO_2 synthesized with the original concentration (a) and a half concentration (b) of reacting solutions; B. β - PbO_2 synthesized with the original concentration (a) and a half concentration (b) of reacting solutions

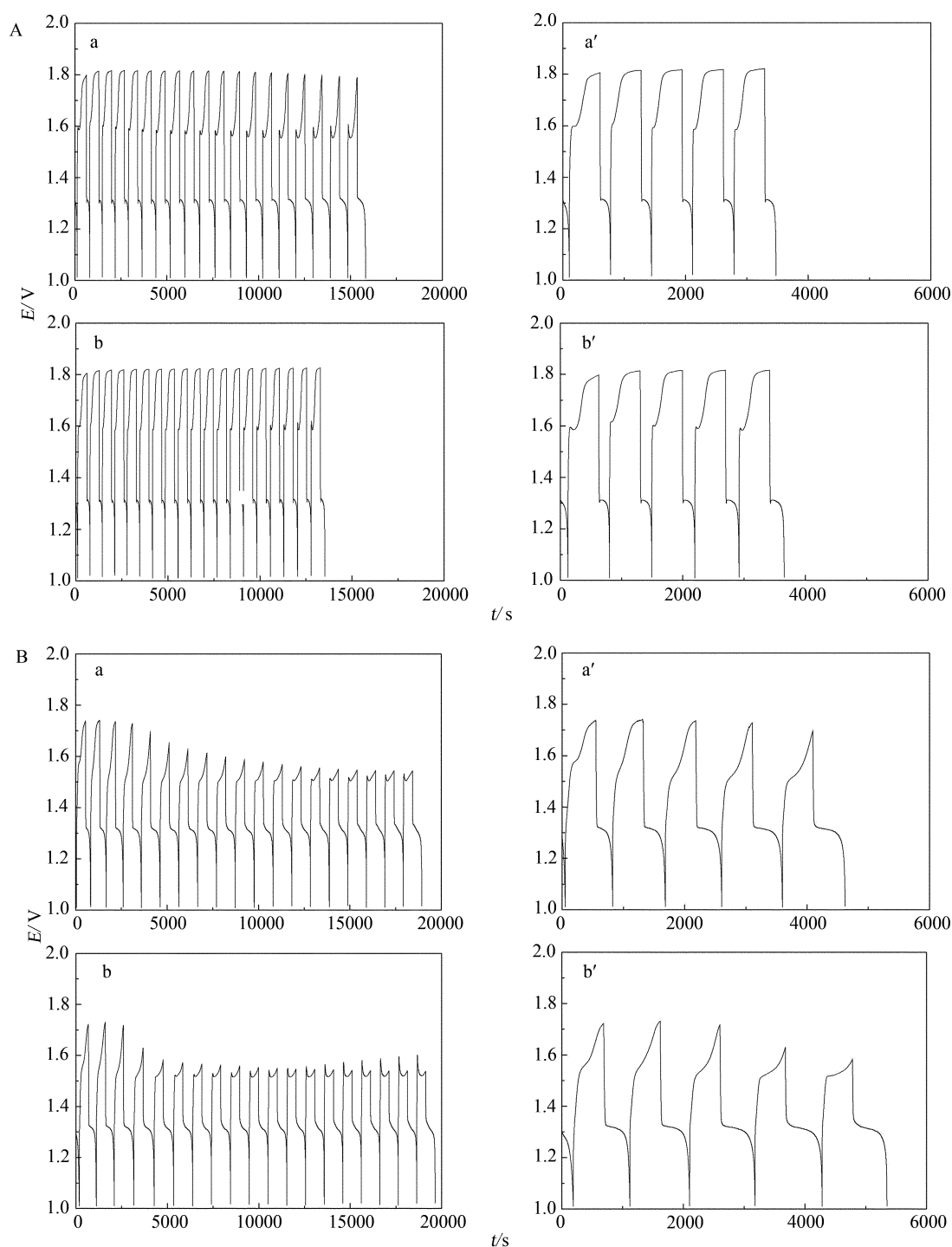


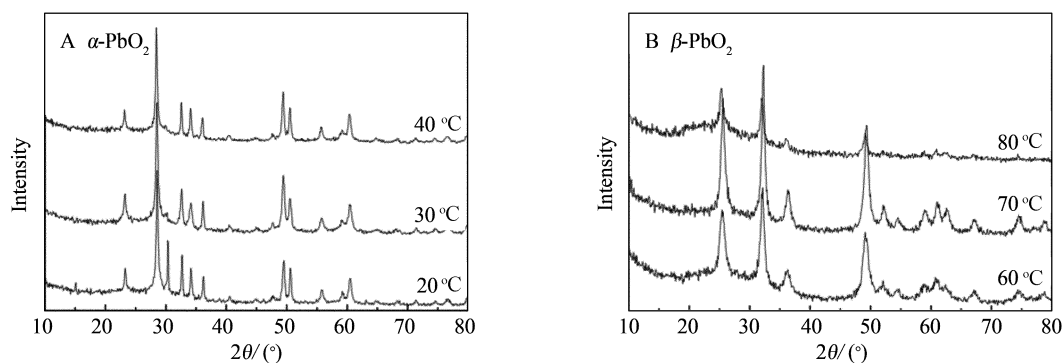
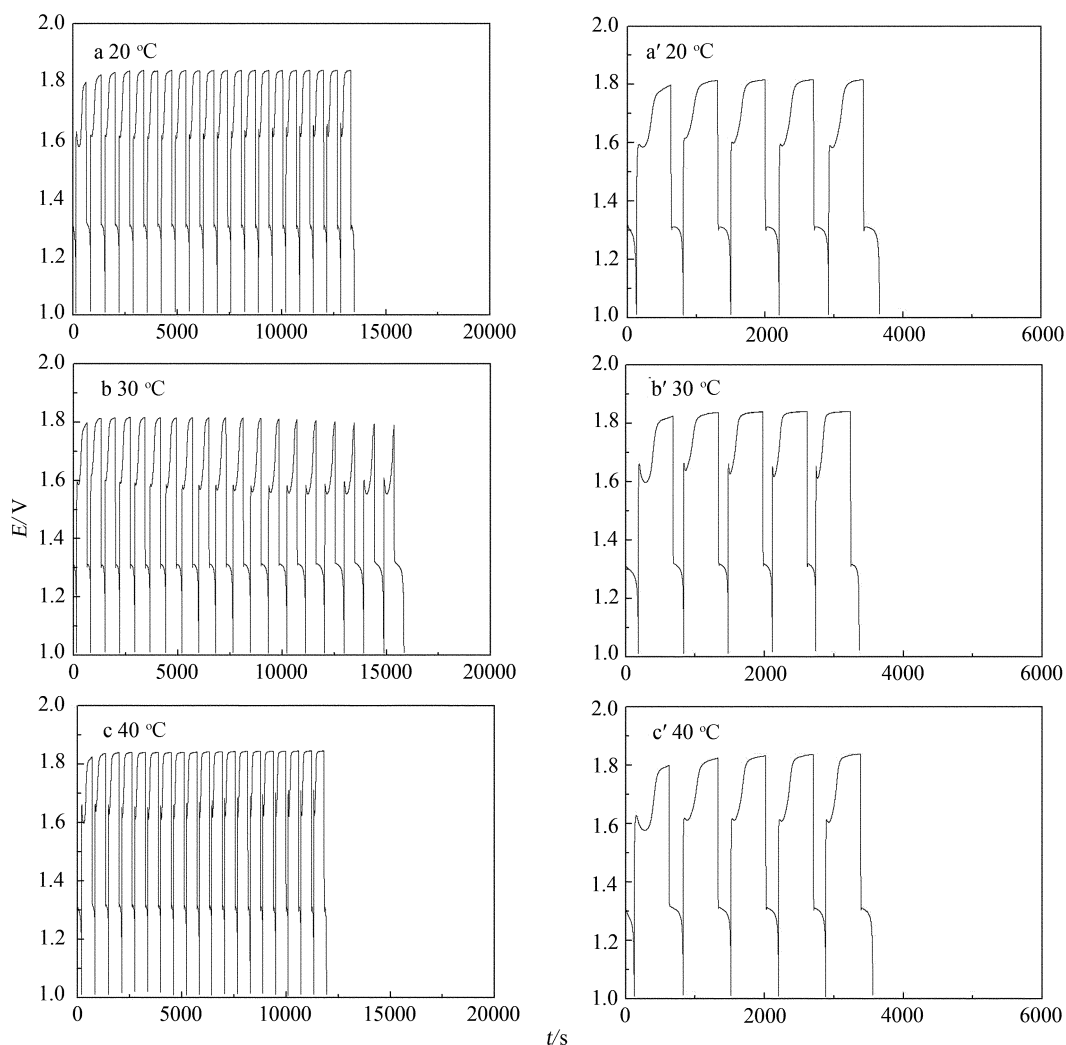
图 8 不同 PbO_2 电极充放电曲线

A. 原反应物溶液浓度(a,a')和 1/2 反应物溶液浓度(b,b'), 30 °C 下合成的 $\alpha\text{-PbO}_2$; B. 原反应物溶液浓度(a,a')和 1/2 反应物溶液浓度(b,b'), 70 °C 下合成的 $\beta\text{-PbO}_2$

Fig. 8 Galvanostatic charge-discharge curves of the PbO_2 electrodes synthesized with the different concentrations of reacting solutions and at different temperatures

A. $\alpha\text{-PbO}_2$ with the original concentration (a, a') and a half concentration (b, b') at 30 °C; B. $\beta\text{-PbO}_2$ with the original concentration (a, a') and a half concentration (b, b') at 70 °C scan rate was $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

电极(A)和 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极(B)的充放电曲线. 从图 8A 中可以看出, 合成的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极的充放电时间

图 9 不同温度合成的 PbO_2 样品的 XRD 谱图A. $\alpha\text{-PbO}_2$; B. $\beta\text{-PbO}_2$ Fig. 9 XRD patterns of the PbO_2 synthesized at different temperaturesA. $\alpha\text{-PbO}_2$; B. $\beta\text{-PbO}_2$ 图 10 不同合成温度的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极的充放电曲线(a, b, c)及放大的前 6 次充放电曲线(a', b', c')A 充放电电流 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 充电时间 500 s, 截止电压 1 VFig. 10 Galvanostatic charge-discharge curves(a, b, c) and the enlarged curves for the first 6 cycles (a', b', c') of the $\alpha\text{-PbO}_2$ electrodes synthesized at different temperatures (the charge-discharge current densities, charge time and cut-off potential are $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 500 s and 1 V, respectively)

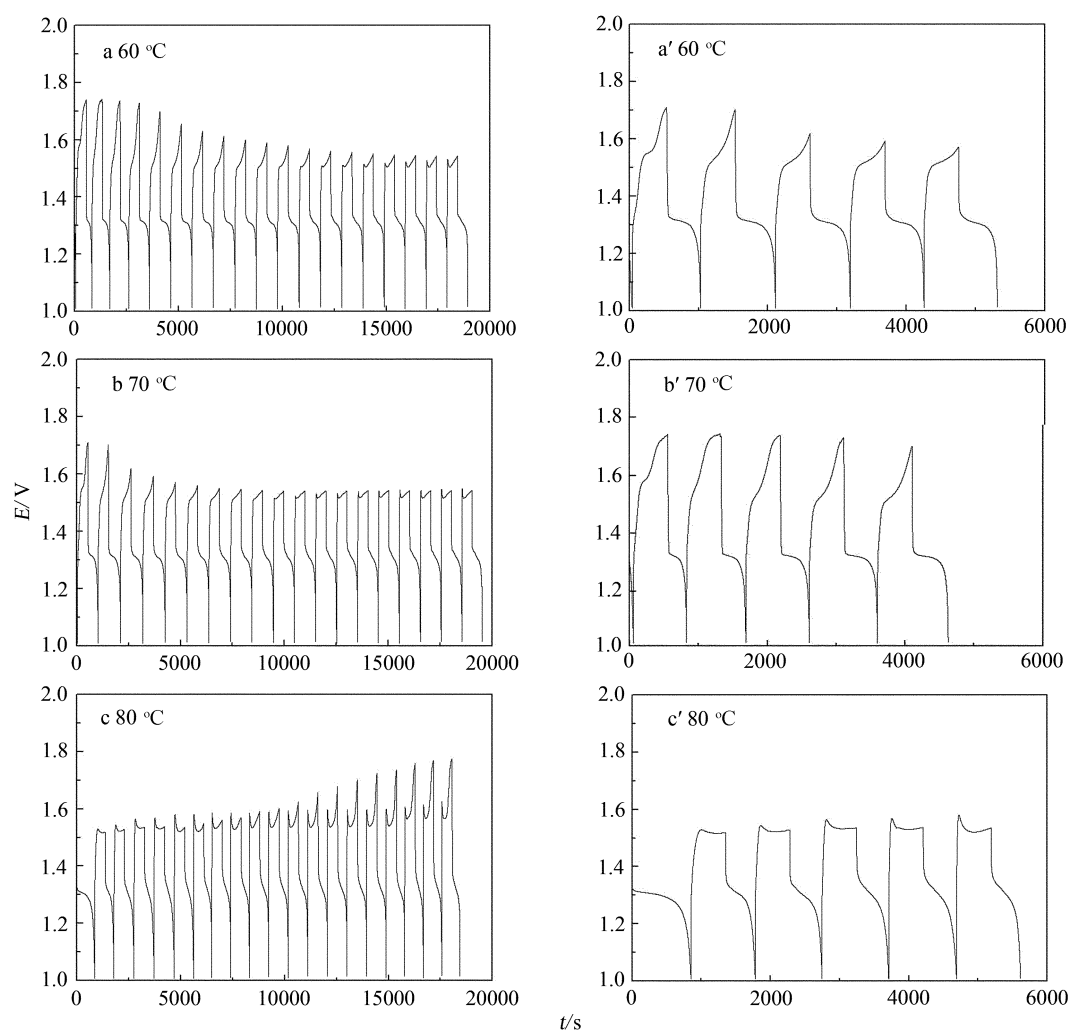


图 11 不同合成温度的 α - PbO_2 电极的充放电曲线(a, b, c)及放大的前 6 次充放电曲线(a', b', c')

充放电电流 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 充电时间 500 s, 截止电压 1 V

Fig. 11 Galvanostatic charge-discharge curves (a, b, c) and the enlarged curves for the first 6 cycles (a', b', c') of the α - PbO_2 electrodes synthesized at different temperatures (the charge-discharge current densities, charge time and cut-off potential are $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 500 s and 1 V, respectively)

较长,而后期出现严重的电极极化.在放电过程中,可能由于 α - PbO_2 大颗粒间的大空隙更适合于 PbSO_4 的生成与附着,使放电时间加长.充放电后期,骨架的坍塌不利于 PbSO_4 的生成,电极出现了严重的极化.图 8B 表明, β - PbO_2 电极的充放电时间稍长.大颗粒间隙增大,利于硫酸在电极中的扩散,生成 PbSO_4 .较大的 β - PbO_2 颗粒更有利于充放电.

2.6 不同温度下合成的 PbO_2 电极的充放电性能

1) 不同温度下合成的 PbO_2 之 XRD 谱图

不同温度下合成 α - PbO_2 和 β - PbO_2 样品的 XRD 谱图如图 9 所示. 从图 9A 可以观察到, 20 °C

下合成的 α - PbO_2 样品在 15° 处有一个杂峰, 而且在 $\theta = 30^\circ$ 处的峰强度比 30 °C 下合成的样品明显增强, 30 °C 下合成的样品有较好晶型结构. 图 9B 显示 60 °C 和 80 °C 合成 β - PbO_2 的 XRD 谱图的基线均没有 70 °C 所合成样品的基线平整, 其峰强度也较低, 且在 60 °C 和 80 °C 两种温度下合成的 β - PbO_2 的晶型结构不好.

2) 不同温度合成 PbO_2 电极的充放电曲线

图 10、11 示出不同温度下合成 α - PbO_2 和 β - PbO_2 电极的充放电曲线. 从曲线可以发现, 30 °C 合成的 α - PbO_2 电极放电时间最长, 其循环性能最佳, 但充放电后期电极极化严重. 20 °C 和 40 °C 合成

的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极的放电时间均较短(图10)。 $\beta\text{-PbO}_2$ 的20周期恒电流充放电曲线差别并不显著。60℃合成的 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极充放电时间稍长;80℃合成的 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极首次放电时间最长,此后其放电时间明显变短,放电电位衰减,放电平台不明显,这可能与活性物质的结晶状态有关(图11)。

3 结 论

用化学合成法制得较高纯度的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 和 $\beta\text{-PbO}_2$ 样品, $\alpha\text{-PbO}_2$ 颗粒较大,颗粒间较疏松; $\beta\text{-PbO}_2$ 颗粒较小,颗粒相互聚集,表面形态呈多孔状。 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极放电容量低, $\beta\text{-PbO}_2$ 电极放电容量高,以 $\alpha\text{-PbO}_2$ 为活性物质骨架可以提高正极的循环寿命。若将两种晶型 PbO_2 按适当比例配比,可以提高电极容量和循环性能。与商用铅酸电池的铅合金板栅不同,由铂网作集流体,可消除板栅放电对电极性能的影响,更精准地确定两种不同晶型的 PbO_2 的充放电性能。其颗粒较大均有利于提高两种晶型的 PbO_2 充放电性能。合成温度对 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极的充放电性能影响更大,30℃下合成的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 电极充放电容量最高;而合成温度对 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极充放电性能的影响则相对较小。鉴于70℃下合成的 $\beta\text{-PbO}_2$ 的XRD谱图的基线最平整,峰强度高,此温度合成的 $\beta\text{-PbO}_2$ 电极的电化学性能更具代表性。

参考文献(References):

- [1] Cart J P, Hampson N A. Lead dioxide electrode [J]. Chemical Reviews, 1972, 72(6): 679-703.
- [2] Munichandraiah N, Sathyanarayana S. Insoluble anode of α -lead dioxide coated on titanium for electrosynthesis of sodium perchlorate [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1988, 18(2): 314-316.
- [3] Karami H, Alipour M. Synthesis of lead dioxide nanoparticles by the pulsed current electrochemical method [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2009, 4 (11): 1511-152.
- [4] Cao M H, Hu C W, Peng G, et al. Selected-control synthesis of PbO_2 and Pb_3O_4 single-crystalline nanorods [J]. Journal of the American Chemical Society, 2003, 125(17): 4982-4983.
- [5] Xi G C, Peng Y Y, Xu L Q, et al. Selected-control synthesis of PbO_2 submicrometer-sized hollow spheres and Pb_3O_4 microtubes [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2004, 7(5): 607-610.
- [6] Wu C Z, Hu S Q, Lei L Y, et al. $\beta\text{-PbO}_2$ hollow nanostructures from the complex precursor: A self-produced intermediate template route [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006, 89(1/3): 300-305.
- [7] Perkins J. Materials and mechanisms determining the performance of lead-acid storage batteries an invited review [J]. Materials Science and Engineering, 1977, 28 (2): 167-199.
- [8] Fitas R, Zerroual L, Cheladi N, et al. Heat treatment of α - and β -battery lead dioxide and its relationship to capacity loss [J]. Journal of Power Sources, 1996, 58 (2): 225-229.
- [9] Bervas M, Perrin M, Geniès S, et al. Low-cost synthesis and utilization in mini-tubular electrodes of nano PbO_2 [J]. Journal of Power Sources, 2007, 173(1): 570-577.
- [10] Moseley P T, Bridger N J. Lead-acid battery, cathodes incorporating chemically prepared PbO_2 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1984, 131(3): 608-610.
- [11] Taylor E J, Shia G A, Peters D T. A "precharged" positive plate for the lead-Acid automotive battery I positive plate allowing direct incorporation of PbO_2 [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1984, 131(3): 483-487.
- [12] Baker S V, Moseley P T, Turner A D. The role of additives in the positive active mass of the lead/acid cell [J]. Journal of Power Sources, 1989, 27(2): 127-143.
- [13] Devilliers D, Dinh Thi M T, Mahé E, et al. Electroanalytical investigations on electrodeposited lead dioxide [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 573 (2): 227-239.
- [14] Herron M E, Pletcher D. A combined electrochemical and *in-situ* X-ray diffraction study of the cycling of well-defined lead dioxide layers on platinum [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992, 332(1/2): 183-197.

A Comparative Study of Charge-Discharge Behaviors of α -PbO₂ and β -PbO₂ Cathodes

CUI Cong-ying¹, MA Xue-mei¹, KONG De-long², MA Hou-yi^{1*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. Shandong Sacred Sun Power Sources Co. LTD., Qufu 273100, Shandong, China)

Abstract: The α -PbO₂ and β -PbO₂ powders were prepared using simple chemical synthetic methods, and their crystalline structures and surface morphologies were characterized with X-ray powder diffraction spectroscopy (XRD) and scanning electron microscopy. Using the as-synthesized α -PbO₂ and β -PbO₂ powders as positive active materials, the electrochemical performance of the two PbO₂ materials was investigated by means of cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge tests and electrochemical impedance spectroscopy. The results indicate that the discharge capacity of α -PbO₂ electrode is larger than that of β -PbO₂. Moreover, the composite electrode made by α -PbO₂ and β -PbO₂ mixtures with different proportions are favorable for enhancing the charge-discharge cycle performance of PbO₂ positive electrode.

Key words: lead dioxide; lead acid battery; charge-discharge performance; electrochemical impedance spectroscopy