

新型纳米硫酸铅乙炔黑复合材料辅助再生氧化铅 制备铅酸蓄电池电性能研究

曹靖¹, 李江敏¹, 张俊丰², 黄妍², 陈彪²

(1. 湘潭大学化学学院, 湖南 湘潭 411105; 2. 湘潭大学环境与资源学院, 湖南 湘潭 411105)

[摘要] 从废铅酸蓄电池回收铅膏制得的氧化铅可直接作为铅蓄电池电极活性材料,但是与球磨铅粉相比,整体电性能比较优势不明显。本文通过微波辅助方法来制备新型纳米硫酸铅乙炔黑($\text{PbSO}_4 @ \text{Pb}/\text{AB}$)复合材料作为废旧铅酸电池回收氧化铅制备的负极材料添加剂,系统研究了其理化特性及制备的铅蓄电池的性能。结果表明,与AB和AAB黑相比,PPA复合材料用作碳添加剂能够显著增大铅炭电极的电化学活性,有效保持回收铅粉制作的铅酸电池HRPSoC循环性能,且大幅提高其电池放电容量;添加3.0%纳米硫酸铅乙炔黑复合材料制作电池的高倍率部分荷电状态(HRPSoC)循环寿命(11 551次)是空白电池(2 960次)的3.9倍,尤其0.2C放电容量约942.5 mAh,是空白电池94.8 mAh的9.9倍。

[关键词] 铅蓄电池;铅膏;氧化铅;纳米硫酸铅;乙炔黑;放电容量;回收;HRPSoC循环寿命

[中图分类号] TF812; X758; TM912 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)01-0032-09

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.01.004

铅酸电池是一种广泛使用的二次电源,与其他二次电源相比安全性高、稳定性好,特别是高资源循环利用率是其他电池无法比拟的。废铅酸蓄电池由4部分组成:10%~25%电解质,20%~30%铅和铅合金栅极,35%~60%铅膏,7%~10%有机物。其中,铅膏是最重要的含铅成分,主要由 PbSO_4 、 PbO_2 和少量的 PbO 和铅金属组成^[1-2]。目前,铅膏回收主要有火法冶炼再生铅技术、电解沉积浸取^[3-5]、湿法冶金工艺等^[6-8]。其中,湿法冶金工艺一直被认为是从废铅酸蓄电池中回收铅的一个有效方法^[9],这个过程通常需通过冶金还原形成金属铅,经电解后得到精铅再次氧化成球磨铅粉,实现铅酸电池工业中铅资源的循环。然而,此过程流程过长,会消耗大量的能源

和产生较多的污染物。如果能利用回收铅膏获得氧化铅并用于制作铅酸电池电极活性材料,则可以大幅缩短铅资源循环过程,具有很好的经济前景和巨大的环境效益。Sonmez等^[10]、Zhu等^[11]和Li等^[12]用水溶液处理柠檬酸生成柠檬酸铅,可煅烧制得细 PbO 粉末。Karami等^[13-14]制得的纳米 PbO 可以用作铅酸电池的正负极材料,放电容量达到140 mAh/g。国内也有部分专家在废铅膏利用方面做了很多工作^[15-20]。虽然最近研究都表明废旧铅酸电池直接制得的氧化铅作为电极活性材料是可行的,并且性能也有一定的优势,但是与球磨铅粉相比,整体的电性能仍然不具备显著优势。

为此,本文设计了一种新型纳米硫酸铅乙炔黑复合材料用于废铅膏回收氧化铅粉制备的铅酸电池负极材料,主要有2个优点:①利用碳材料增加导电能力来克服因氧化铅粉不含铅单质造成电化学性能差的弊端;②利用铅和硫的抑制析氢能力减低甚至抵消所添加碳材料引起的析氢效应。目前,利用纳米硫酸铅乙炔黑复合材料用于改善回收氧化铅制备的电池性能尚未见文献报导。本文采用微波法快速复合纳米 PbSO_4 和乙炔黑碳材

[收稿日期] 2022-07-30 [修订日期] 2022-09-11

[录用日期] 2022-09-15 [出版日期] 2023-02-28

[作者简介] 曹靖(1975—),男,湖南南县人,教授,研究方向为铅锂电池资源循环。

[基金项目] 国家自然科学基金面上项目(52070159);湖南省高新技术产业科技创新引领计划(2021GK4061)。

[引用格式] 曹靖,李江敏,张俊丰,等.新型纳米硫酸铅乙炔黑复合材料辅助再生氧化铅制备铅酸蓄电池电性能研究[J].中国有色金属,2023,52(1):32-40.

料,并系统研究了其理化特性及制备的铅蓄电池性能。

1 材料与试验方法

1.1 制备回收铅粉

首先废铅膏用去离子水清洗 2~3 次后过滤烘干,然后在 1 L 烧杯中加入 150 g 铅膏,按固液比 1:3 加入去离子水,搅拌下滴加 46.5 mL HNO_3 和 19.5 mL H_2O_2 ,溶液颜色由红褐色变为灰色后过滤,获得 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。然后往溶液中加入 1.84 g/mL H_2SO_4 生成白色 PbSO_4 后,过滤,烘干。此硫酸铅加入固液比为 1:3 的去离子水,搅拌下分批加入 3.1 倍(物质的量)的 NH_4HCO_3 ,搅拌 2 h 后过滤,水洗,烘干,马弗炉中 450℃ 煅烧 2 h,制得 PbO 粉末。

1.2 制备 $\text{PbSO}_4@ \text{Pb}/\text{AB}$ (PPA) 复合材料

使用乙炔黑(AB)作为碳源,先将 AB 和 KOH 以 1:3 的质量比混合在适量的去离子水中,浸泡 24 h,然后洗涤至中性,并在 55℃ 下真空干燥 24 h。然后,通过微波加热 30 s(间歇微波加热,700 W 微波功率,为防止反应过于剧烈,加热 15 s 后,静置 15 s,后面操作相同),得到活性炭黑(AAB)。

将制备的 AAB 材料 0.1 g 加入到 50 mL 80% 乙醇溶液中,超声波分散 30 min,然后加入 19 mL 0.1 mol/L $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 搅拌 3 h,接着滴加 19 mL 0.1 mol/L

Na_2SO_4 ,在 AAB 表面上原位沉淀出 PbSO_4 ,再微波加热沉积有 PbSO_4 的 AAB 2 min(微波反应条件与上相同),得到 $\text{PbSO}_4@ \text{Pb}/\text{AAB}$ (PPA) 复合材料。

样品比表面积由 N_2 吸收/解吸等温线(Tristar II 3020 系列)测试;通过扫描电子显微镜(JSM-6610LV)观察样品的形态;利用 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构;X 射线光电子能谱(XPS,Thermo Scientific K^-Alpha^+)测试样品的组成和表面官能团。

1.3 负极板的制备

1) 铅膏的制备。将回收氧化铅粉、乙炔黑(0.32%)、短纤维(0.08%)、硫酸钡(0.8%)、腐殖酸(0.13%)、木质素(0.18%)、 $1.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ H_2SO_4 (8%)、 H_2O (12.5%) 分别与 AB、AAB 和不同含量 PPA 在坩埚中混合均匀。

2) 负极板的制备。将制备的铅膏 27 g 涂覆在 $3.5 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ $\text{Pb}-\text{Sn}-\text{Ca}$ 合金网格上,铅膏 1.0 g 涂覆在 $0.8 \text{ cm} \times 1.9 \text{ cm}$ 铅-钙合金网格上;然后,在一定条件下固化 63 h;最后,将这些固化的负极板在 $1.04 \text{ g}/\text{cm}^3$ H_2SO_4 溶液化成,在 $1.28 \text{ g}/\text{cm}^3$ H_2SO_4 溶液中进行电化学试验或 HRPSoc 循环寿命试验。在本文中,没有 AB、AAB 和 PPA 的负极板被认为是空白板,按表 1 中添加剂命名制备的 3 种负极板。

表 1 不同类型的负极板
Table 1 Different kinds of negative electrode plates %

负极板名称	添加剂	复合物中碳含量	复合物种硫酸铅含量	电池中添加剂含量	电池中碳含量
空白极板	—	—	—	—	—
AB 极板	AB	—	—	0.54	0.54
AAB 极板	AAB	—	—	0.54	0.54
PPA 极板	PPA	18	82	3.00	0.54

1.4 电化学试验

三电极系统组装参数:以 $0.8 \text{ cm} \times 1.9 \text{ cm}$ 的几何区域制备的负极板用作工作电极;使用大面积铂片电极作为对电极; $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (饱和 K_2SO_4) 电极作为参比电极。电解液是 H_2SO_4 溶液,密度为 $1.28 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。在扫描速率为 $10 \text{ mV}/\text{s}$ 的扫描速率下、 $-1.5 \sim -0.5 \text{ V}$ 的电位范围内进行 CV 测试;从开路电位至 -1.6 V ,以 $5 \text{ mV}/\text{s}$ 的扫描速率测量阴极曲线(LSV);恒定电位 1.5 V 时进行阻抗测试(EIS)。

1.5 电池测试

1) 2 V 2 Ah 铅酸电池的组装。该铅酸电池由 1 块负极板、2 块正极板、玻璃纤维(AGM)和电池盒组成,将 100 mL H_2SO_4 ($1.28 \text{ g}/\text{cm}^3$) 注入电池盒中。

2) 充电/放电循环过程。以 0.1C 速率完全充电,并以 1C 放电速率放电到 50% 再进行充电(SoC),在 1C 的速率下循环 15 s,静置 5 s,放电 15 s,静置 5 s,以此循环下去,记录测量每个充电和放电过程结束时的电池电压,并记为放电电压

($V_{\text{discharge}}$) 和充电电压 (V_{charge})。当 $V_{\text{discharge}}$ 降至 1.70 V 或 V_{charge} 高于 2.9 V 时, 结束 HRPSOC 循环测试。所有测试均在室温 (25 °C) 下进行。扫描显微镜 (JSM-6610LV) 用于在电池 HRPSOC 循环试验之前和之后观察活性物质变化。

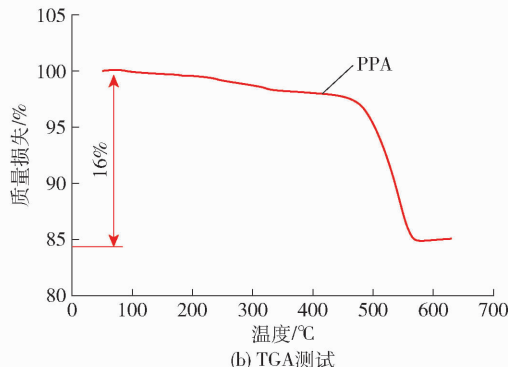
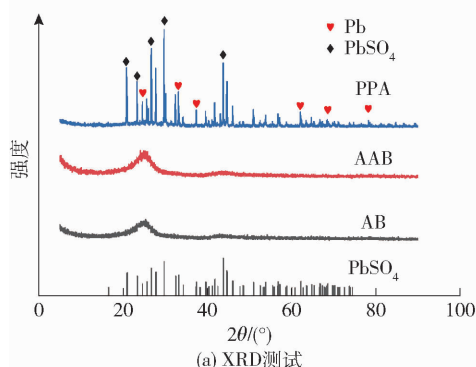


图1 AB、AAB 和 PPA 材料表征

Fig.1 Characterization of AB、AAB 和 PPA

图 1(a) 中 XRD 测试表明, 所观察到的 AB ($2\theta = 24^\circ$ 和 43°) 的衍射峰是具有低结晶度的无定形碳的特征结构, AAB 和 PPA 均有无定形碳特征结构。结果表明, 通过微波活化后所形成的衍射峰 AAB 与 AB 基本一致。同时, PPA 的主要成分是 PbSO_4 , 并有少量的 Pb, 表明微波反应时, 有少部分的 PbSO_4 被 AB 还原为 Pb。从图 1 (b) 可以看到, 复合

材料 PPA 加热到 400 °C 时重量开始减少, 这是由于纤维素、半纤维素和木质素的热解导致的。500 °C 后, 由于碳完全燃烧, 质量损失加大, 整体损失占原始质量的 16%, 这与理论计算的复合材料碳含量 18% 相差不大。

AB、AAB 和 PPA 材料比表面积的数据测试如图 2 所示。

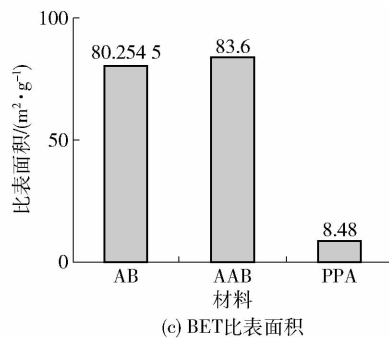
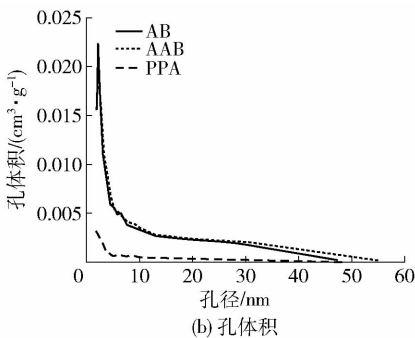
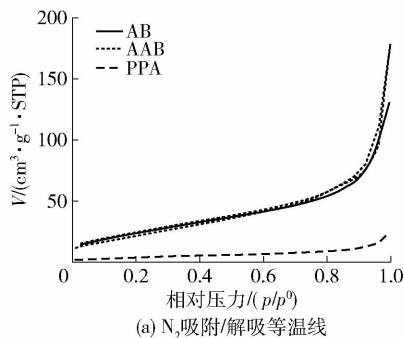


图2 AB、AAB 和 PPA 材料比表面积数据测试

Fig.2 Test of specific surface area of AB、AAB and PPA materials

图 2(a) 的 N_2 吸附/解吸等温线表明, P/P^0 在 0.0 ~ 1.0 时, N_2 吸附/解吸等温线为典型的 IV 型等温线, 存在滞后环, 表明 2 种样品中存在大量的介孔^[21]。表 2 中列出了回收铅粉和各种添加剂的比表面积和孔隙分析结果。图 2(b) 中的 AB、AAB 和 PPA 样品的微孔孔径主要分布在 1.0 ~ 2.0 nm, 这一现象可以解释为乙炔黑原有的微孔。PPA 的

BET 比表面积为 $8.4778 \text{ m}^2/\text{g}$, 小于 AB 的 $80.2545 \text{ m}^2/\text{g}$, 这主要是由于活性炭表面涂覆了原位生成的硫酸铅导致。AB 的总孔体积为 $0.2012 \text{ cm}^3/\text{g}$, 而 PPA 的孔体积仅为 $0.0229 \text{ cm}^3/\text{g}$, 表明硫酸铅不仅分布在活性炭的外表面, 也分布在活性炭的内表面。少量硫酸铅被还原为铅后, 活性炭内外孔通道含有大量硫酸铅和铅, 这种结构能有

效提供更多的电化学反应位点。

表 2 不同类型材料比表面积数据

Table 2 Specific surface area data of different kinds of materials				
样品	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	平均孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	中孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
AB	80.254 5	8.881 1	0.201 2	0.007 7
AAB	83.552 6	11.602 2	0.279 6	0.006 5
PPA	8.477 8	25.207 6	0.029 9	0.001 9

AB、AAB 和 PPA 的 XPS 测量谱图如图 3(a) 所示,由图可知,在光谱中除了 C、O、Pb 元素外,没有其他峰,表明 PPA 主要由 C、O、Pb 元素组成^[22]。

图 3(b~e)显示了用于识别表面官能团的光谱 O1s 区域的精细谱图,并被 4 个主峰拟合,为醇中的 (—OH Be = 531.7 eV)、醚中 C—O (Be = 532.5 eV)、羧基 (O—C=O (Be = 534.8 eV) 和 S—O (Be = 531.5 eV)^[23-24]。表 3 列出了每种含氧官能团中的氧含量与总氧含量的比例。结果表明,复合材料 PPA 中碱性官能团含量下降,而酸性官能团增加,这可能是由于微波活化过程中碳被氧化成羧酸等官能团导致的。如图 3(f) 所示,XPS 光谱进一步证实了在微波活化过程中部分硫酸铅在高温下被还原形成铅,这与 XRD 的结果一致。少量铅能抑制负极板析氢,同时增加电化学反应活性位点。

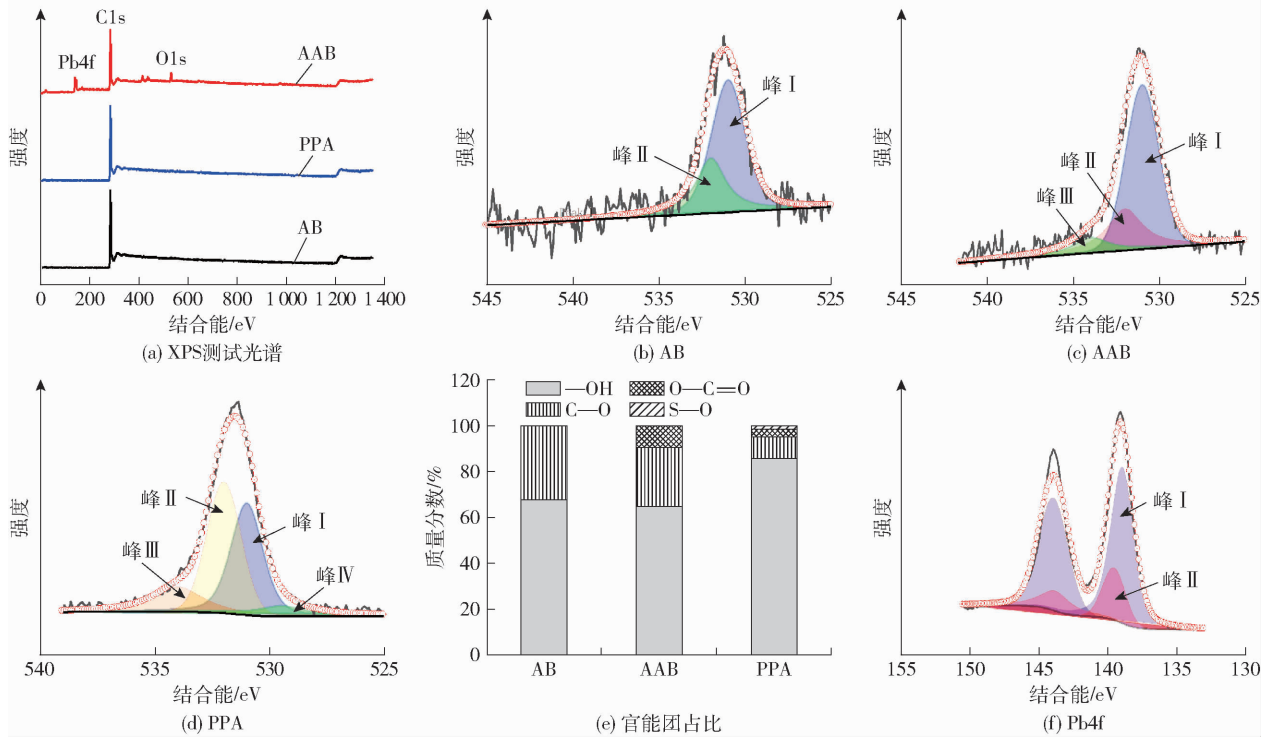


图 3 不同材料的 XPS 测试光谱及其 O1s 的精细谱图

Fig.3 XPS test spectrum and fine spectrum of O1s

表 3 每个 O1s 组分氧含量与从图 2 中 XPS 光谱定量分析获得的总 O1s 的比率

Table 3 Ratio of each O1s component to total O1s obtained from XPS spectral quantitative analysis in figure 2				
样品	$\text{—OH}/$ O_{total}	$\text{C—O}/$ O_{total}	O—C= $\text{O}/\text{O}_{\text{total}}$	$\text{S—O}/$ O_{total}
AB	68	32	0	0
AAB	65	26	9	0
PPA	86	9	4	2

为了更直观看到不同材料的形态特征,测试不同材料的 SEM,如图 4 所示。从图 4(a~b)可看出 AAB 和 AB 的颗粒大小和形貌基本一致。从图 4(c)中可以看出 Pb 具有小尺寸,其分布在 50~200 nm,表明生成的 Pb 颗粒是纳米级。

2.2 不同添加剂负极板的电化学性能

不同添加剂负极板的循环伏安(CV)曲线和线性扫描伏安(LSV)曲线如图 5 所示。

从图 5(a)中可看出,所有 CV 曲线中存在一对

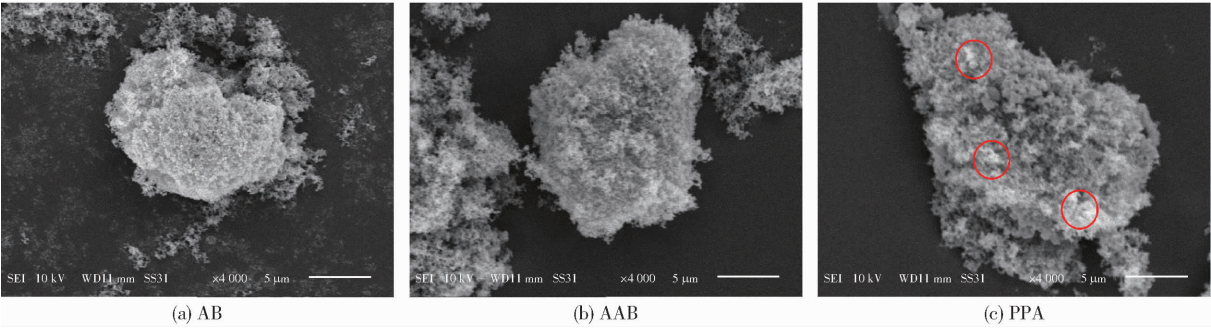


图 4 不同材料的扫描电镜图像

Fig.4 SEM images of different materials

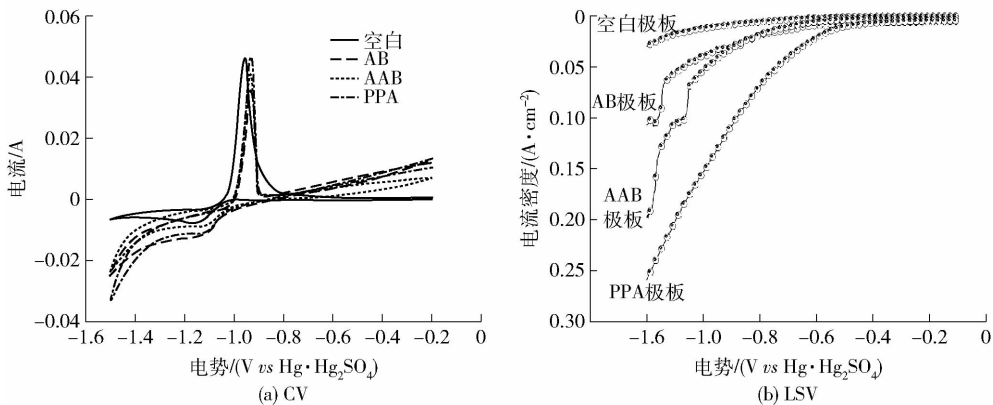


图 5 不同添加剂负极板的 CV 和 LSV 曲线

Fig.5 Cyclic voltammetry (CV) curve and linear sweep voltammetry (LSV) curve of negative electrode plates with different additives

氧化还原峰,表明 Pb 和 PbSO₄之间存在氧化还原过程。一般来说,铅炭电极氧化峰电压向左,还原峰电压向右,表明电池极化加强。PPA 复合材料铅炭电极比其他电极的峰电流值高,表明 PPA 复合材料铅炭电极能够为铅炭电极中铅沉积提供额外的电化学反应面积。同时,所有负极板的氧化峰值电流远大于还原电流,这表明 PbSO₄晶体将不可避免在负极板中积聚。

如图 5(b)所示,在 H₂析出之前,所有的 LSV 曲线呈现出类似的水平线,表明没有析氢电流。当样品开始析氢时,电流起始电位确定为析氢起始电位(EH)。为了定量比较样品的析氢能力,从 LSV 曲线得到 -1.6 V 的电流密度,所有样本的起始电位和 -1.6 V 时的电流密度值见表 4。可以看出,PPA 表现出相对较高的正电位,这意味着 PPA 在铅炭电池充电初期有析氢的倾向。与 AB、AAB 相比,PPA 复合材料电流密度较大,这进一步表明 PPA 在抑制

析氢方面较差。这可能是由于 PPA 复合材料与导电炭黑的球形形貌不同,乙炔黑为片状形貌,原位生成的纳米铅粒子未能进入乙炔黑内部,导致其抑制析氢能力较差;而微波过程中,会导致含氧官能团增多,进一步增强其析氢能力。

表 4 不同材料制备电极电化学参数

Table 4 Electrochemical parameters of electrodes prepared from different materials

样品	空白板	AB 板	AAB 板	PPA 板
<i>EH/V</i>	-1.45	-1.30	-1.26	-1.22
<i>I</i> _{-1.6V} /(A·cm ⁻²)	0.03	0.11	0.19	0.25

2.3 模拟测试电池的电化学性能

图 6 为铅炭电池 AB、AAB 和 PPA 电池的放电曲线。与空白铅酸电池相比,AB、AAB 和 PPA 电池的比容量有明显提高。在 0.2 C、0.4 C、1 C、2 C 条件下,铅炭电极作为负极板时,电池比容量分别为

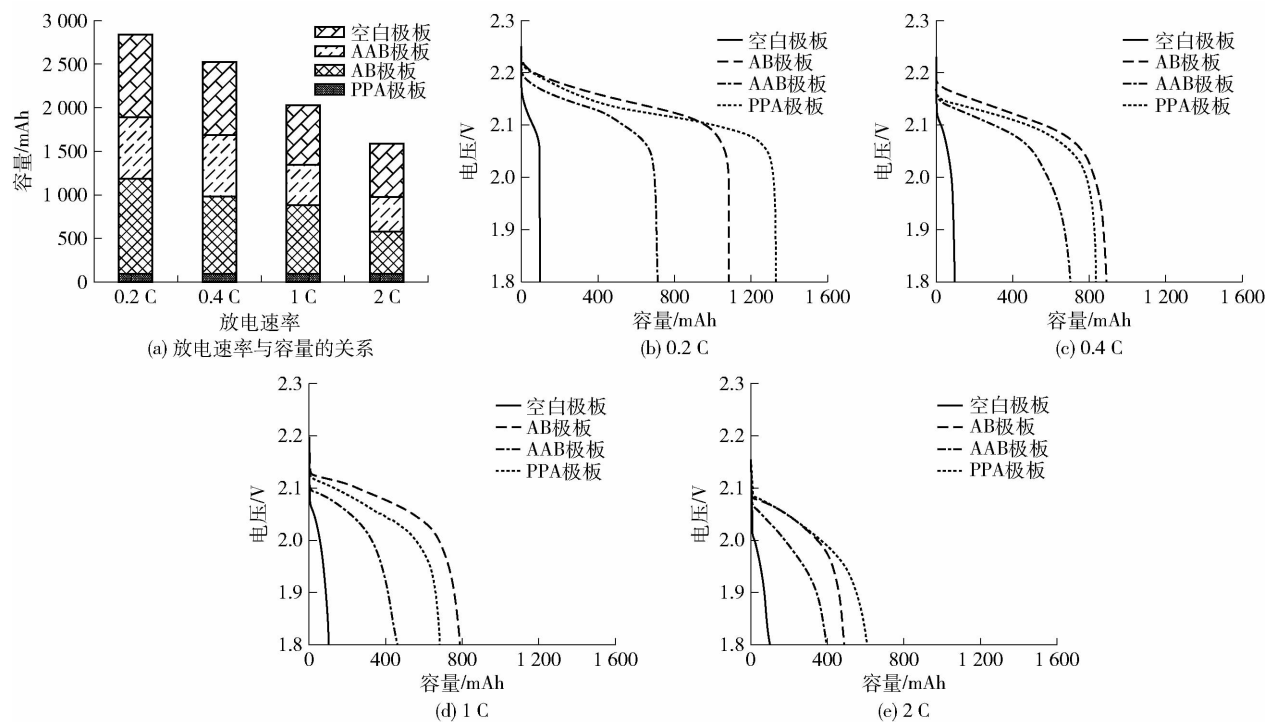


图 6 不同材料制备电极材料制备的铅炭电池的放电曲线

Fig. 6 Discharge curve of lead-carbon batteries with different electrode materials

942.2 mAh、846.2 mAh、697.8 mAh、607.1 mAh, 在 0.2 C 放电电流下, PPA 电池放电容量是空白电池放电容量的 9.9 倍。这表明在低放电电流时, 添加少量复合材料可以大幅提高回收铅粉制备电池的容量。这是因为 Pb-C 电极中的碳材料主要用于改善其电容器的性能, 同时也可以固定活性材料, 防止活性材料在固化和充放电过程中脱落到双极电极的基片上。当放电电流在 2 C 时, PPA 材料电池的比容量有了很大的提高, 这是因为当 PPA 复合材料通过

增强铅炭电极内的铅/炭连接结构提升对多级孔道的利用率, 进而增大铅炭电极的电化学活性面积。

恒流极化测试结果如图 7(a) 所示, 可看出添加 PPA 添加剂的电池在相同荷电状态下电压更高。对于添加 PPA 的电池, 在恒流充电下内阻很大, 充电电压需要较大。恒压极化测试结果如图 7b 所示, 可知添加 PPA 添加剂的电池在相同荷电状态下电流更小。对于添加 PPA 的电池, 在恒压充电下内阻很大, 电流很难上升。这可能是因为乙炔黑为片状石墨, 经过

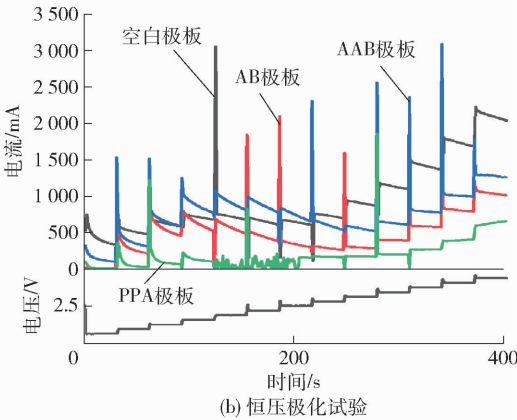
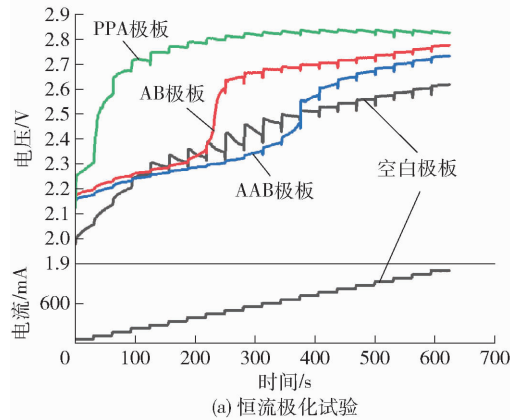


图 7 极化试验

Fig. 7 Polarization test

微波活化后体积膨胀导致形态发生变化,从而其导电能力降低。

在 HRPSoC 操作下,铅炭电极的循环寿命如图 8 所示。使用 AB、AAB 和 PPA 的铅炭电极的循环寿命分别达到 10 915、10 579 和 11 551 次,远远长于空白电极的 2 960 次循环。其中 PPA 电极分别是空白电极和 AB 电极的 3.9 倍和 1.09 倍。结果表明,添加少量 PPA 可以有一定程度地改善电池的 HRP-SoC 循环性能,这与上述电化学测试结果一致。

2.4 HRPSoC 循环试验前、后负极板的微观结构和晶体形态

图 9 显示了 HRPSoC 操作前、后铅炭电极的表面形貌。可以看出,所有负极板的 Pb 颗粒的晶粒非常相似,但是,不同添加剂负极板 HRPSoC 之后 Pb 颗粒有不同的形状和分布,在 1C 速率下 HRPSoC 循环试验之后,空白和 AB 负极板硫酸盐化非常严重,

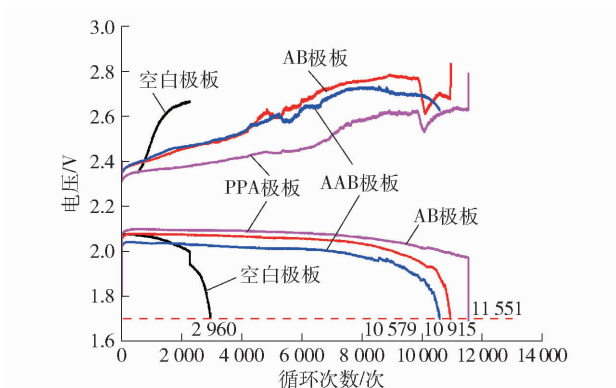


图 8 不同负极添加剂的 2 V 2A 模拟试验电池的 HRPSoC 循环数据曲线

Fig. 8 HRPSoC cyclic data curve of simulated test battery with different negative electrode additives

这表明添加 PPA 和 AAB 将阻碍负极板板中 PbSO_4 晶体的生长。

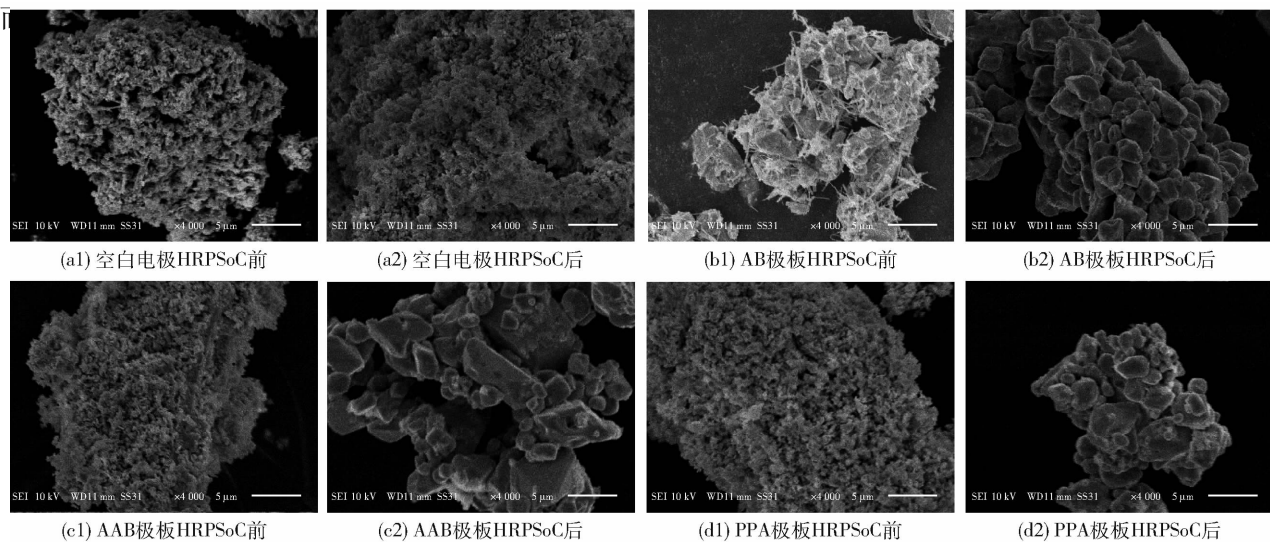


图 9 含有不同添加剂的电池在 HRPSoC 循环试验前后负极板的 SEM 图像

Fig. 9 SEM images of negative electrodes of batteries containing different additives before (1) and after (2) the HRPSoC cycle test

3 结论

本文研究了活化和快速微波加热反应成功制备 PPA 复合材料作为碳添加剂在铅炭电极中的应用技术特性及作用机制,得到以下结论。

1) 与 AB 和 AAB 相比,PPA 复合材料用作碳添加剂能够显著增大铅炭电极的电化学活性。

2) 添加 3.0% PPA 复合材料制作电池的 HRP-SoC 循环寿命(11 551 次)是空白电池(2 960 次)的

3.9 倍,特别地,其 0.2 C 放电容量约 942.5 mAh,是空白电池 94.8 mAh 的 9.9 倍。

3) 该复合材料的添加,可以有效在保持回收铅粉制作的铅酸电池的 HRPSoC 循环性能时,大幅度提高其电池放电容量。

[参考文献]

- [1] Luiz C Ferracin, Abel E Chácon-Sanhueza, Rogério A Davoglio, et al. Lead recovery from a typical brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process[J]. Hy-

- drometallurgy, 2002, 65(2): 137 – 144.
- [2] CHEN T T, DUTRIZAC J E. The mineralogical characterization of lead-acid battery paste[J]. Hydrometallurgy, 1996, 40(1): 223 – 245.
 - [3] MARUTHAMUTHU S, DHANIBABU T, VELUCHAMY A, et al. Electrokinetic separation of sulphate and lead from sludge of spent lead acid battery[J]. J Hazard Mater, 2011, 193: 188 – 193.
 - [4] XING P, WANG C Y, WANG L, et al. Hydrometallurgical recovery of lead from spent lead-acid battery paste via leaching and electrowinning in chloride solution[J]. Hydrometallurgy, 2019, 189: 105134 – 105141.
 - [5] FAN Y Y, LIU Y, NIU L P, et al. Preparation of metal lead from waste lead paste by direct electrochemical reduction in $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ solution[J]. JOM, 2019, 71(12): 4518 – 4527.
 - [6] YANG Tianzu, XIE Boyi, LIU Weifeng, et al. An environment-friendly process of lead recovery from spent lead paste[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 233: 116035 – 116035.
 - [7] YU Wenhao, ZHANG Peiyuan, YANG Jiakuan, et al. A low-emission strategy to recover lead compound products directly from spent lead-acid battery paste: key issue of impurities removal[J]. J Clean. Prod. 2018, 210(10): 1534 – 1544.
 - [8] PAVLOV D, RUEVSKI S. Semi-suspension technology for preparation of tetrabasic lead sulfate pastes for lead-acid batteries[J]. J. Power Sources, 2001, 95(1): 191 – 202.
 - [9] LIU K, YANG J K, LIANG S, et al. An emission-free vacuum chlorinating process for simultaneous sulfur fixation and lead recovery from spent lead-acid batteries [J]. Environ Sci Technol, 2018, 52(4): 2235 – 2241.
 - [10] SONMEZ M S, KUMAR R V. Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO_2 [J]. Hydrometallurgy, 2009, 95(1): 53 – 60.
 - [11] ZHU Xinfeng, LI Lei, SUN Xiaojuan, et al. Preparation of basic lead oxide from spent lead acid battery paste via chemical conversion[J]. Hydrometallurgy, 2012, 117: 24 – 31.
 - [12] LI Lei, ZHU Xinfeng, YANG Danni, et al. Preparation and characterization of nano-structured lead oxide from spent lead acid battery paste[J]. J. Hazard. Mater, 2012, 203: 274 – 282.
 - [13] KARAMI H, KARAMI M A, HAGHDAR S. Synthesis of uniform nano-structured lead oxide by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries[J]. Mater. Res. Bull, 2007, 43(11): 3054 – 3065.
 - [14] KARAMI H, KARAMI M A, HAGHDAR S, et al. Synthesis of lead oxide nanoparticles by sonochemical method and its application as cathode and anode of lead-acid batteries[J]. Mater Chem Phys, 2007, 108(2): 337 – 344.
 - [15] GAO P R, LIU Y, BU X F, et al. Solvothermal synthesis of $\alpha\text{-PbO}$ from lead dioxide and its electrochemical performance as a positive electrode material [J]. J. Power Sources, 2013, 242: 299 – 304.
 - [16] GAO P R, LIU Y, LYU W, et al. Methanothermal reduction of mixtures of PbSO_4 and PbO_2 to synthesize ultrafine $\alpha\text{-PbO}$ powders for lead acid batteries [J]. J Power Sources, 2014, 265(1): 192 – 200.
 - [17] GAO P R, LYU W, ZHANG R, et al. Methanothermal treatment of carbonated mixtures of PbSO_4 and PbO_2 to synthesize $\alpha\text{-PbO}$ for lead acid batteries[J]. J. Power Sources. 2014, 248(15): 363 – 369.
 - [18] ZHU X F, YANG J K, GAO L X, et al. Preparation of lead carbonate from spent lead paste via chemical conversion[J]. Hydrometallurgy, 2013(134): 47 – 53.
 - [19] MA C, SHU Y H, CHEN H Y. Preparation of high-purity lead oxide from spent lead paste by low temperature burning and hydrometallurgical processing with ammonium acetate solution [J]. RSC Advances, 2016, 6(25): 1148 – 21155.
 - [20] CHENG M, SHU Y, CHEN H. Recycling lead from spent lead pastes using oxalate and sodium oxalate and preparation of novel lead oxide for lead-acid batteries [J]. RSC Advances, 2015, 5(115): 94895 – 94902.
 - [21] SUI Z Y, MENG Y N, XIAO P W, et al. Nitrogen-Doped Graphene Aerogels as Efficient Supercapacitor Electrodes and Gas Adsorbents [J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(3): 1431 – 1438
 - [22] DENG H J, LI Q, LIU J J, et al. Active sites for oxygen reduction reaction on nitrogen-doped carbon nanotubes derived from polyaniline[J]. Carbon, 2017, 112: 219 – 229
 - [23] ZHONG Haixia, WANG Jun, ZHANG Yuwei, et al. ZIF-8 derived graphene-based nitrogen-doped porous carbon sheets as highly efficient and durable oxygen reduction electrocatalysts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(51): 14235 – 14239.
 - [24] YANG S B, ZHI L J, TANG K, et al. Efficient synthesis of heteroatom (N or S)-doped graphene based on ultrathin graphene oxide-porous silica sheets for oxygen reduction reactions[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(17): 3634 – 3640.

Study on electrical properties of lead-acid battery prepared from recovered lead oxide with nanosized lead sulfate and acetylene black composite additive

CAO Jing¹, LI Jiangmin¹, ZHANG Junfeng², HUANG Yan², CHEN Biao²

(1. College of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China;

2. College of Environment and Resources, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: Lead oxide from waste lead paste can be directly used as active material for lead battery electrode, but its overall electrical performance is often not very well compared with ball-milled lead powder. In the paper, a new nanosized lead sulfate/acetylene black (PbSO₄@Pb/AB) composite was prepared by microwave method as a negative electrode active additive for recovery of lead oxide from spent lead-acid batteries, and the physical and chemical properties and the performance of the lead-acid battery were systematically studied. The results showed compared with AB and AAB black, PPA composite used as additive could greatly improve the performance of batteries made from the recovery of lead powder, effectively maintain the HRPSoC cycle performance of the lead-acid battery made of recycled lead powder, and greatly improve its battery discharge capacity; the HRPSoC cycle life (11 551 times) of 3.0wt% lead sulfate and acetylene black composite cell was 3.9 times longer than that (2 960 times) of blank battery, in particular, 0.2C discharge capacity was about 942.5 mAh, 9.9 times that (94.8 mAh) of blank battery.

Key words: lead-acid battery; lead paste; lead oxide; nanosized lead sulfate; acetylene black; discharge capacity; recovery; HRPSoC cycle life

《有色冶金节能》更名为《绿色矿冶》公告

经国家新闻出版署批准(国新出审[2022]1251号),《有色冶金节能》期刊更名为《绿色矿冶》。自2023年第1期开始,期刊正式启用新刊名《绿色矿冶》,同时停用原刊名。《绿色矿冶》国内统一连续出版物号为CN10-1873/TF,公开发行,中文双月刊,仍由中国有色金属工业协会主管、中国有色工程有限公司主办,出版单位变更为《绿色矿冶》编辑部。

投稿网址:<https://yjnn.cbpt.cnki.net/>;投稿邮箱:ysjn100@126.com;电话:010-63936593

