

源于钛基铅酸电池的再生钛基体作为板栅集电体的研究

刘德波, 吴昱澎, 许珂大, 林海波

(吉林大学化学学院, 无机合成与制备化学国家重点实验室, 长春 130012)

摘要 钛基铅酸电池能够大幅度提高铅酸电池的能量密度, 并且解决了传统铅酸电池正极板易腐蚀和软化的问题, 商业化潜力巨大. 然而, 相比于传统铅酸电池成熟的回收工艺和再生铅的利用, 钛基铅酸电池的回收方法以及回收材料的应用途径是未来钛基铅酸电池应用和发展的关键. 本文制备了源于钛基铅酸电池的再生钛基的正负极板栅, 将正极板栅组成为再生钛基体/锡锑中间层/铅, 将负极板栅组成为再生钛基体/铜/铅. 通过研究源于钛基铅酸电池的再生钛基体用于板栅集电体的电化学性能, 讨论了循环应用的可能性. 结果表明, 基于再生钛基正极板的活性物质放电比容量为 72.4 mA·h/g, 相应电池在 0.5C100%DoD(放电深度)下的循环寿命为 180 次; 基于再生钛基负极板的活性物质放电比容量为 98 mA·h/g, 相应电池在 0.5C100%DoD 下的循环寿命达到 332 次, 用再生钛基体制备的板栅及电池的性能与纯钛基体相同.

关键词 铅酸电池; 再生钛基体; 板栅; 循环利用; 循环寿命

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240222

Research on Recycled Titanium Matrix Derived from Titanium-based Lead-acid Batteries as Titanium-based Grid Current Collector

LIU Debo, WU Yupeng, XU Keda, LIN Haibo*

(State Key Laboratory of Inorganic Synthesis and Preparative Chemistry, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract The energy density of titanium-based lead-acid batteries can be remarkably enhanced, thereby greatly resolving the problem of the easy corrosion and softening of the positive plates that are typically observed in traditional lead-acid batteries. This also demonstrates significant commercialization potential. However, when compared with the mature recycling process of traditional lead-acid batteries and the utilization of recycled lead, the recycling method of titanium-based lead-acid batteries and the application of recycled materials become the key factors for the future application and development of these batteries. In this paper, recycled titanium-based positive and negative electrode grids derived from titanium-based lead-acid batteries were prepared. The positive electrode grid was composed of recycled titanium matrix/tin-antimony intermediate layer/lead, and the negative electrode grid was composed of recycled titanium matrix/copper/lead. The possibility of recycling applications was discussed by studying the electrochemical properties of recycled titanium matrix derived from titanium-based lead-acid batteries for grid current collectors. The results show that the discharge specific capacity of the active material based on the recycled titanium-based positive plate is 72.4 mA·h/g, and the cycle life of the corresponding battery at 0.5C100%DoD (depth of discharge) is 180 times. The discharge specific capacity of the active material based on the

收稿日期: 2024-05-05. 网络首发日期: 2024-05-17.

联系人简介: 林海波, 男, 博士, 教授, 主要从事电化学工程(电极材料和电化学反应器)、电催化和电合成、环境电化学及水系先进电池技术方面的研究. E-mail: lhb910@jlu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22279042, 21975101)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos.22279042, 21975101).

recycled titanium-based negative plate is 98 mA·h/g, and the corresponding battery has a cycle life of 332 times at 0.5C100%DoD. The performance of the grid and battery prepared with the recycled titanium matrix is the same as that of the pure titanium matrix. This finding provides a solid experimental basis for the recycling of the recycled titanium grid in titanium-based lead-acid batteries.

Keywords Lead-acid battery; Recycled titanium matrix; Grid; Recycling; Cycle life

铅酸电池由于大电流放电性能好、无记忆效应、生产工艺成熟、安全性高和电池可回收循环利用等优点,被广泛应用于汽车启动电池、低速动力电池、备用电源和其它储能装置,铅酸电池目前在全球电池市场上依然占据着最大的市场份额^[1-3]。但是,铅酸电池还存在能量密度低^[4-6]、正极板软化脱落^[7-9]和废旧铅酸电池回收利用污染严重等问题^[10-12],因而限制了铅酸电池的应用和发展。

提高铅酸电池能量密度的一个有效办法是使用轻质板栅材料替代传统笨重的铅合金板栅。在传统铅酸电池中,铅合金板栅占据了电池质量的20%~30%,这部分非活性铅板栅质量使得电池能量密度大大降低^[13-15]。轻质板栅一般是在轻质材料上镀一层金属铅,最真实地模拟了铅合金板栅。铝基体通过熔融法镀铅通常被用于铅酸电池的负极板栅^[16],但铝基体表面容易形成三氧化二铝钝化膜。碳基体用于板栅材料被研究得很多,如沥青碳^[17,18]、蜂窝碳^[19-21]、玻态碳^[22-24]以及石墨^[25],碳基体直接或通过镀一层金属铅用于铅酸电池的正负极板栅。虽然碳基材料导电性好,但是其机械强度低、可加工性差。另外,碳基正极板栅容易被氧化。铜基材料应用于铅酸电池负极板栅的电池放电具有优势^[26-28],但是铜的密度和铅相差不大,对提高电池能量密度不明显。

钛及其合金导电性良好、抗腐蚀性强、密度为铅的40%,是铅酸电池理想的轻质板栅材料,目前,我们^[29,30]已经成功开发出钛基铅酸电池。钛基铅酸电池能量密度能够达到70~90 W·h/kg,并且解决了传统铅酸电池正极板易腐蚀和软化的问题,70%DoD(放电深度)循环寿命可达3000次以上。该电池性能突出,适用于功率型、容量型、备用型储能及军事领域等多种应用场景,商业化潜力巨大。然而,相比于传统铅酸电池成熟的回收工艺和再生铅的利用,钛基铅酸电池的回收方法以及回收材料的应用途径是未来钛基铅酸电池应用和发展的关键。

我们^[31,32]提出了失效钛基铅酸电池回收得到再生钛基体并制备钛基正负极板栅的方法,但再生钛基体作为正负极板栅的集电体对于电池性能的影响尚未进行深入研究。为此,本文围绕再生钛基体作为钛基板栅集电体的再应用过程,采用扫描电子显微镜(SEM)、X射线衍射(XRD)、循环伏安法(CV)以及电池充放电实验考察了再生钛基板栅及其应用于电池的性能变化,为再生钛基体的重复利用提供了实验基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硫酸(H₂SO₄),分析纯,北京化工厂;五水合四氯化锡(SnCl₄·5H₂O)、三氯化锑(SbCl₃)、正丁醇(C₄H₁₀O)、氟硼酸铅[Pb(BF₄)₂,质量分数为50%的水溶液]、氟硼酸(HBF₄,质量分数为50%的水溶液)、明胶(C₆H₁₂O₆)、五水合硫酸铜(CuSO₄·5H₂O)、甲醛溶液(CH₂O)、氢氧化钠(NaOH)、四水合酒石酸钾钠(KNaC₄H₄O₆·4H₂O)、二水合乙二胺四乙酸二钠(C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂·2H₂O)、2,2'-联吡啶(C₁₀H₈N₂)和亚铁氰化钾(K₄FeC₆N₆),分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;纯铅板、氧化铅粉、短纤维、胶体石墨、硫酸钡、腐殖酸、乙炔黑、木素磺酸钠、商业铅合金正负极板栅和正负极板,电池级,浙江美能电器有限公司;去离子水(电阻率18.25 MΩ·cm)。

PMX18-2A型直流稳压电源(日本菊水电子工业株式会社);PMC1000型电化学工作站(美国阿美特克公司);Flex 1000型扫描电子显微镜(SEM,日本日立公司);D/max2500型粉末X射线衍射仪(日本Rigaku公司);Tescan mira型能量色散仪[EDS,泰思肯(中国)有限公司];BTS 5 V/6 A型电池测试系统(深圳新威电子有限公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 再生钛基正极板栅集电体的制备 参照文献[33,34]方法用再生钛基体制备钛基正极板栅集电体,再生钛基体[Ti(Re)]由失效的钛基铅酸电池按文献[31,32]方法回收得到.再生钛基正极板栅集电体通过电沉积铅来实现.在电沉积铅之前,参照文献[35]方法在再生钛基体上用热分解法制备 $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ 中间层,其中, $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ 中间层的负载量约为 1.5 mg/cm^2 ,Sn和Sb摩尔比为9:1,再生钛基体需在10%(质量分数)盐酸中于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下刻蚀1h,用去离子水冲洗后使用.带有 $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ 中间层的再生钛基体记为Ti(Re)/ $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$.

电沉积铅在氟硼酸铅电镀液[$100\sim 300\text{ g/L Pb}(\text{BF}_4)_2$ (质量分数50%)、 $30\sim 100\text{ g/L HBF}_4$ (质量分数50%)和 $1\sim 10\text{ g/L}$ 的明胶]中于室温下进行,Ti(Re)/ $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x$ 作为阴极,纯铅板作为阳极,电流密度控制为 $10\sim 50\text{ mA/cm}^2$,采用直流稳压电源通过控制电镀时间来控制铅层厚度,电镀时间为1h,制备得到再生钛基正极板栅集电体,记为Ti(Re)/ $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x/\text{Pb}$.

1.2.2 再生钛基负极板栅集电体的制备 参照文献[36]方法在再生钛基体上先化学镀铜之后再电沉积铅得到再生钛基负极板栅集电体.化学镀铜步骤如下:将上述处理好的再生钛基体参照文献[37]方法进行敏化活化,在 15 g/L 氯化亚锡和 40 mL/L 盐酸(体积比为1:1)的 250 mL 混合溶液中敏化5min,之后用去离子水冲洗干净.将上述敏化后的再生钛基体用带有氨水的 4 g/L 硝酸银溶液活化5min.活化结束后,将上述再生钛基体用去离子水冲洗干净.将敏化活化后的再生钛基体置于化学镀铜溶液中进行化学镀铜^[38],在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下沉积8h.化学镀铜溶液组成为: 10 g/L CuSO_4 , 10 mL/L 甲醛, 12 g/L NaOH , 14 g/L 四水合酒石酸钾钠, 25 g/L 二水合乙二胺四乙酸二钠, 20 mg/L 2,2'-联吡啶和 10 mg/L 亚铁氰化钾.根据化学沉积速率,化学沉积的铜层厚度大约为 $10\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ ^[39].将镀铜的再生钛基体标记为Ti(Re)/Cu.采用与正极板栅集电体相同的办法进行电沉积铅,电沉积时间为2h.制备的再生钛基负极板栅集电体记为Ti(Re)/Cu/Pb.

1.2.3 电化学性能测试 电化学性能测试采用电化学工作站在三电极体系中进行.电解液为 5 mol/L 硫酸,工作电极为再生钛基正负极板栅集电体和铅合金正负极板栅,参比电极为 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极,对电极为自制钛基钉钛锡氧化物电极.正极板栅CV测试的扫描电势范围 $0.6\sim 1.6\text{ V}$ [vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (0.656 V vs. SHE)],扫描速率 10 mV/s .负极板栅CV测试的扫描电势范围 $-0.5\sim -1.5\text{ V}$ [vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (0.656 V vs. SHE)],扫描速率 10 mV/s .Tafel曲线测试在 0 V (vs. V_{oc})到 1.6 V [vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (0.656 V vs. SHE)]之间进行,扫描速率为 0.1666 mV/s .

1.2.4 铅酸电池的组装与测试 将正极活性物质涂覆在Ti(Re)/ $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x/\text{Pb}$ 上,之后进行固化,得到Ti(Re)/ $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x/\text{Pb}$ 正极板^[33].正极活性物质组成为氧化铅粉末、短纤维和胶体石墨(质量比100:0.125:0.2).固化程序如下: $55\text{ }^\circ\text{C}/98\%$ 相对湿度(RH)下2h; $60\text{ }^\circ\text{C}/98\%$ RH下10h; $65\text{ }^\circ\text{C}/98\%$ RH下32h; $60\text{ }^\circ\text{C}/70\%$ RH下3h; $70\text{ }^\circ\text{C}/30\%$ RH下3h.固化结束以后,正极生极板活性物质的质量约为21g.测试电池由一块正极和两块负极组成,正极为Ti(Re)/ $\text{SnO}_2\text{-SbO}_x/\text{Pb}$ 正极板,负极为商业负极板,每块负极板活性物质质量为18g,电池性能仅受限于正极.正负极之间由AGM隔膜分隔开,加入 5 mol/L 的硫酸作为电解液,然后用塑料壳封装,电池设计的理论容量为 $1.4\text{ A}\cdot\text{h}(\text{C}_2)$.

铅酸电池负极板采用标准涂膏法制备^[40,41].将负极活性物质涂覆在Ti(Re)/Cu/Pb上,随后进行固化,得到Ti(Re)/Cu/Pb负极板,用同样方法制备常规钛基负极板(Ti/Cu/Pb负极板).负极活性物质组成为氧化铅粉、硫酸钡、腐殖酸、乙炔黑、短纤维和木素磺酸钠(质量比为100:0.8:0.2:0.18:0.13:0.2).固化程序如下: $50\text{ }^\circ\text{C}/98\%$ RH下24h; $55\text{ }^\circ\text{C}/98\%$ RH下10h; $55\text{ }^\circ\text{C}/80\%$ RH下15h; $60\text{ }^\circ\text{C}/30\%$ RH下3h; $70\text{ }^\circ\text{C}/30\%$ RH下3h.固化结束以后,每块负极生极板的活性物质质量约为20g.测试电池由一块负极和两块正极组成,负极为Ti(Re)/Cu/Pb负极板,正极为商业正极板,每块正极板活性物质质量为21g,电池性能仅受限于负极.正负极之间由AGM隔膜分隔开,加入 5 mol/L 的硫酸作为电解液,然后用塑料壳封装,电池设计的理论容量为 $2\text{ A}\cdot\text{h}(\text{C}_2)$.

用钛基正负极板栅作为集电体的电池按以下规则化成:(1)电流密度为 0.0667 , 0.25 和 0.1333 C_2

下,分别充电 1, 16 和 2 h, 在 0.4167 C₂ 下放电至 1.8 V; (2) 在 0.25, 0.2 和 0.1333 C₂ 下充电 7, 3 和 2 h, 在 0.4167 C₂ 下放电至 1.8 V, 重复两次; (3) 在 0.25, 0.125 和 0.0417 C₂ 下分别充电 4, 4 和 2 h, 至此化成结束, 分别制得基于 Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb 正极板的铅酸电池和基于 Ti(Re)/Cu/Pb 负极板的铅酸电池. 钛基正负极板电池化成时分别依照各自的 C₂ 容量进行.

用电池测试系统测试电池性能, 采用恒流充放电法完成. 为了表征电池的放电容量, 电池在满充电至 2.35 V 以后在 2 h 率下放电, 放电容量表示为 C. 为了表征其循环性能, 电池在 0.2C 倍率下充电至 2.35 V, 然后恒压充电 5 h, 接着在 0.5C 倍率下放电至 1.75 V (0.5C100%DoD). 如此循环, 记录其容量衰减, 当容量衰减为初始容量的 80% 时测试终止.

2 结果与讨论

2.1 再生钛基正、负极板栅集电体的结构与形貌

再生钛基体的数码照片如图 S1 (见本文支持信息) 所示, 为拉伸网状结构. 再生钛基体的 SEM 照片如图 S2 (见本文支持信息) 所示, 可知, 再生钛基体表面粗糙, 这种粗糙结构有利于再生钛基体和电池活性物质结合. 图 1(A) 为再生钛基体表面的 XRD 谱图. 由图 1(A) 可知, 再生钛基体 XRD 谱图的特征峰和纯钛的标准谱图吻合, 表明再生钛基体由纯钛组成.

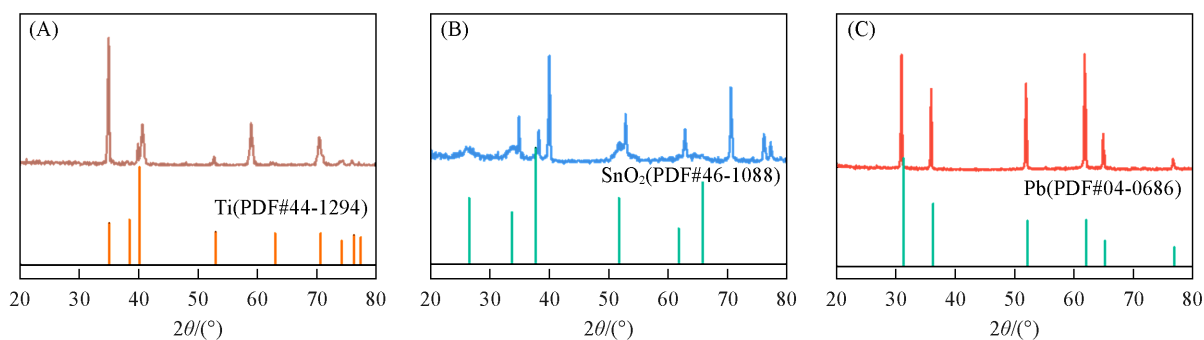


Fig. 1 XRD patterns of the recycled titanium matrix(A), Ti(Re)/SnO₂-SbO_x(B) and Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb(C)

图 2(A) 和 (B) 分别为 Ti(Re)/SnO₂-SbO_x 和 Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb 的 SEM 照片. 可见, 敷涂 SnO₂-SbO_x 中间层后, Ti(Re)/SnO₂-SbO_x 表面呈现龟裂结构^[35]; 电镀铅层之后, 铅金属层致密, 并且保持再生钛基体的粗糙结构. 图 1(B) 和 (C) 分别为 Ti(Re)/SnO₂-SbO_x 和 Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb 的 XRD 谱图. 由图 1(B)

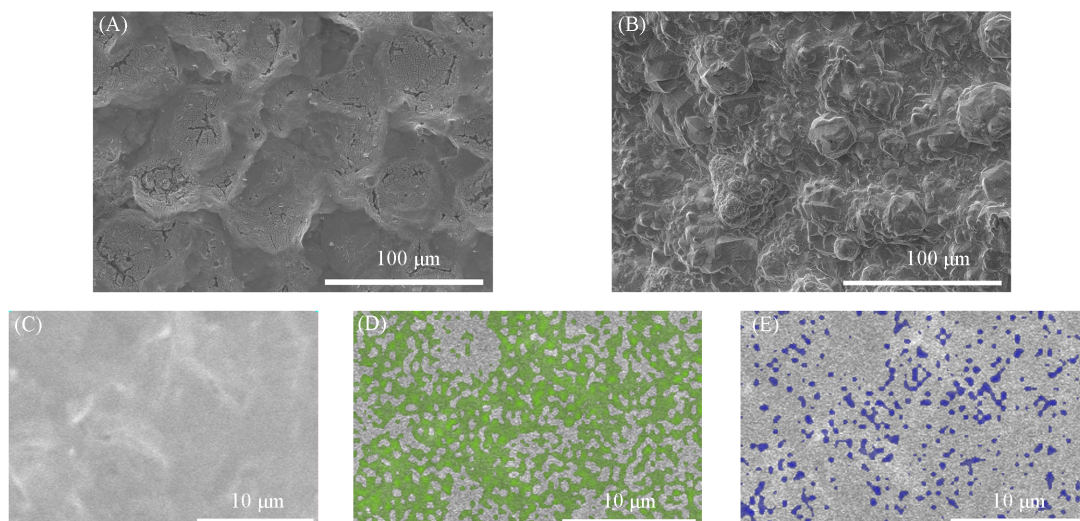


Fig. 2 SEM images of Ti(Re)/SnO₂-SbO_x(A) and Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb(B), selected area on the surface(C), EDS elemental mappings of Sn(D) and Sb(E) of Ti(Re)/SnO₂-SbO_x

可见, $\text{Ti(Re)/SnO}_2\text{-SbO}_x$ 表面与 SnO_2 的特征峰吻合, 由于 Sb 的含量太少, 因此在 XRD 谱图中未见 Sb 的峰, 剩余的峰为 Ti 的特征峰^[33]. 由图 1(C) 可知, $\text{Ti(Re)/SnO}_2\text{-SbO}_x/\text{Pb}$ 表面与纯铅的特征峰吻合, 表明铅金属已经沉积在 $\text{Ti(Re)/SnO}_2\text{-SbO}_x$ 表面上. 为了进一步表征 Sb 元素的存在, 对 $\text{Ti(Re)/SnO}_2\text{-SbO}_x$ 进行了 EDS 测试. 图 2(C) 为 EDS 测试选取的区域, 图 2(D) 和 (E) 证实了 Sn 和 Sb 的存在.

图 3 给出了用再生钛基体得到的沉积铜层 $[\text{Ti(Re)/Cu}]$ 和电镀铅 $[\text{Ti(Re)/Cu/Pb}]$ 的 SEM 和 EDS 测试结果. 由图 3(A) 和 (B) 可见, Ti(Re)/Cu 和 Ti(Re)/Cu/Pb 表面粗糙, 具有相似的形貌, 二者均保持再生钛基体的粗糙结构. Ti(Re)/Cu 表面粗糙有利于增大再生钛基体和铅层之间的界面应力, 减小再生钛基体和铅层之间的界面电阻, 有利于再生钛基板栅集电体的电子传输. Ti(Re)/Cu/Pb 表面致密可以在一定程度上阻止硫酸渗透, 对再生钛基体有一定的保护作用. Ti(Re)/Cu/Pb 表面维持粗糙形貌, 使再生钛基板栅集电体和活性物质有更大的接触面积. 由图 3(C) 和 (D) 可见, Ti(Re)/Cu 表面被铜元素覆盖, 而 Ti(Re)/Cu/Pb 表面被铅元素覆盖.

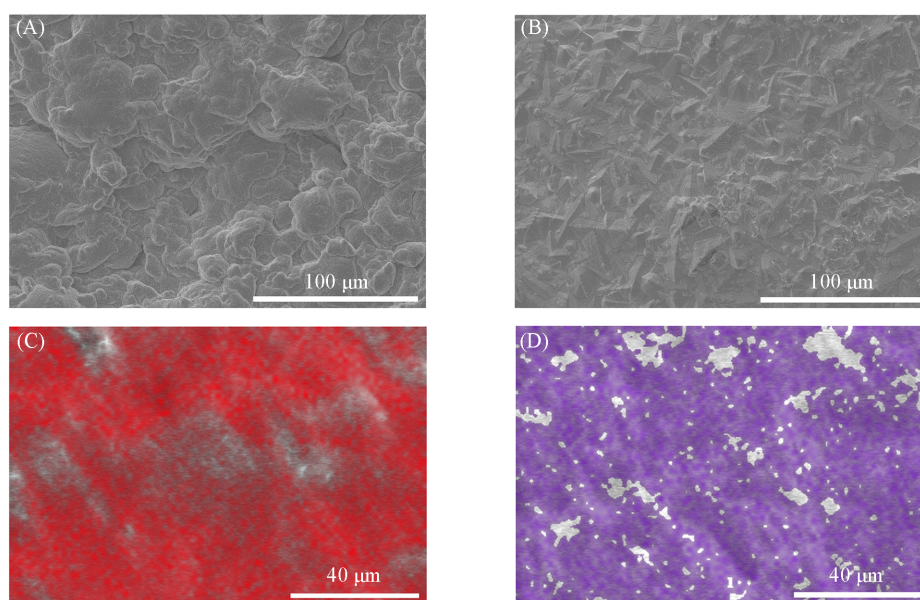


Fig. 3 SEM images(A, B) and EDS elemental mappings(C, D) of Ti(Re)/Cu (A, C) and Ti(Re)/Cu/Pb (B, D)

图 4(A) 和 (B) 分别为 Ti(Re)/Cu 和 Ti(Re)/Cu/Pb 的 XRD 谱图. 由图 4(A) 可知, Ti(Re)/Cu 表面衍射峰与铜吻合, 证实 Ti(Re)/Cu 表面为铜. 由图 4(B) 可见, Ti(Re)/Cu/Pb 表面衍射峰与铅吻合, 证实 Ti(Re)/Cu/Pb 表面为铅层.

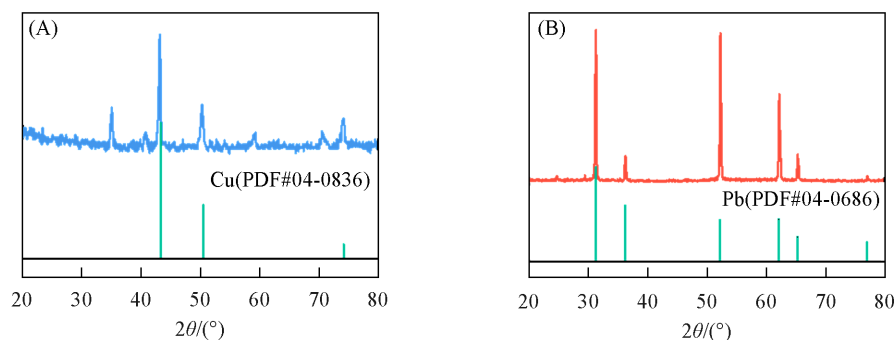


Fig. 4 XRD patterns of Ti(Re)/Cu (A) and Ti(Re)/Cu/Pb (B)

2.2 再生钛基板栅的电化学性能

作为铅酸电池的板栅集电体, $\text{Ti(Re)/SnO}_2\text{-SbO}_x/\text{Pb}$ 需要在硫酸中保持稳定. 通过 CV 法考察了 $\text{Ti(Re)/SnO}_2\text{-SbO}_x/\text{Pb}$ 在硫酸中的电化学性能. 图 5(A) 和 (C) 分别为 $\text{Ti(Re)/SnO}_2\text{-SbO}_x/\text{Pb}$ 和商业铅合金正极板栅的 CV 曲线. 可见, 它们具有相似的曲线, 在 200 次循环之后, 均未出现新的氧化还原峰, 说

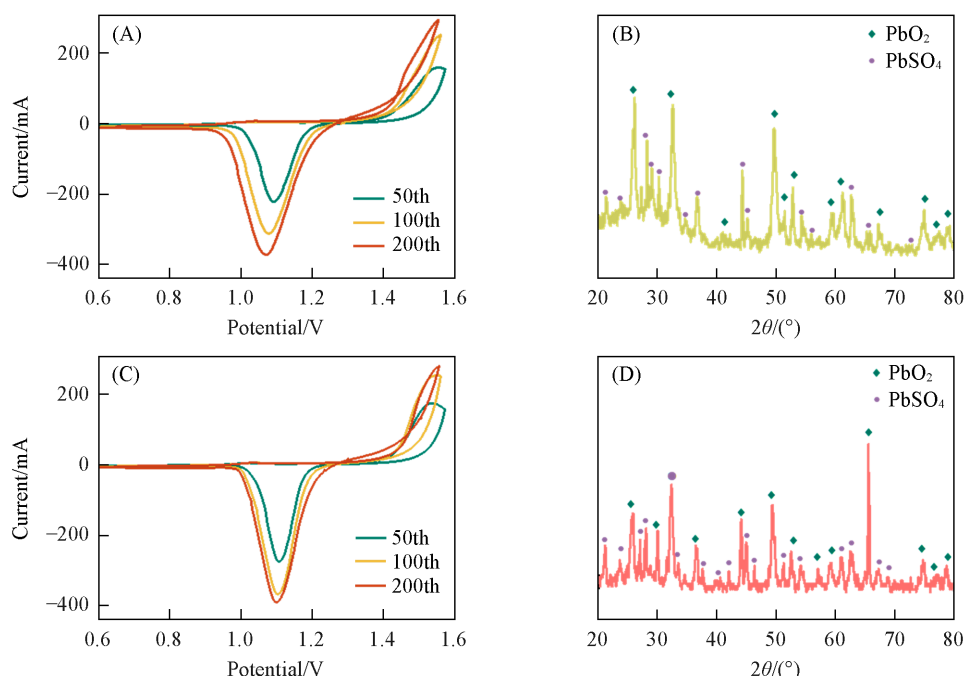


Fig. 5 Cyclic voltammograms of Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb grid(A) and the positive lead alloy grid(C), XRD patterns of Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb grid(B) and positive lead alloy grid(D) after 200 cycles of voltammetric testing

明两种板栅都比较稳定。随着循环次数增加,两种板栅的氧化还原电流逐渐增大,这是由于反应产物在电极上逐渐积累^[42]。当循环200次后,对两种板栅进行XRD测试分析[图5(B)和(D)],可见,两种板栅表面产物相似,均为硫酸铅和二氧化铅的混合物。在正向扫描过程中,Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb和铅合金正极板栅表面的铅均被氧化为二氧化铅,在负向扫描过程中,二氧化铅还原为硫酸铅^[43]。

图6(A)和(B)分别为Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb和铅合金正极板栅200次循环后的SEM照片。可见,两种板栅表面均有裂纹,铅合金板栅裂纹较少。这是由于Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb表面是纯铅层,纯铅的抗腐蚀性能不如铅合金。但是,在循环过程中,铅合金板栅会一直腐蚀直至断裂,而Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb有SnO₂-SbO_x中间层的保护,板栅内层的再生钛基体不会被腐蚀。

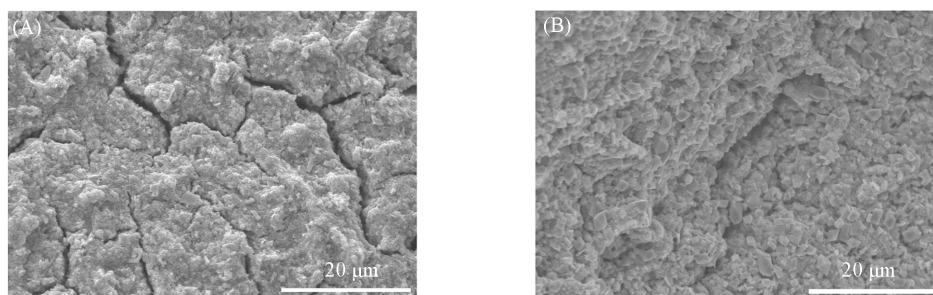


Fig. 6 SEM images of Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb grid(A) and the positive lead alloy grid(B) after 200 cycles of voltammetric testing

Ti(Re)/SnO₂-SbO_x和铅合金板栅的塔菲尔曲线如图7所示,可见,Ti(Re)/SnO₂-SbO_x的腐蚀速率远低于铅合金板栅。因此,Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb板栅具有更加优越的抗腐蚀性能。

图8(A)和(C)分别为Ti(Re)/Cu/Pb和商业铅合金负极板栅的CV曲线,可见,它们具有相似的曲线,在200次循环之后,均未出现新的氧化还原峰,说明两种板栅都比较稳定。随着循环次数增加,氧化还原的电流逐渐增大,与正极板栅相同,这是由于反应产物在电极上逐渐积累^[42]。当循环200次以后,对Ti(Re)/Cu/Pb和商业铅合金负极板栅进行了XRD测试[图8(B)和(D)]。可见,两种板栅表面的

产物均为硫酸铅和铅的混合物,在负极电压范围内,在正向扫描过程中,两种板栅表面的铅被氧化为硫酸铅,在负向扫描的过程中,硫酸铅还原为铅^[44].进行200次循环后,Ti(Re)/Cu/Pb和商业铅合金负极板栅表面产物的形貌如图9(A)和(B)所示.可见,两种板栅表面都是由细小晶体堆积,与正极不同,负极板栅表面未发生腐蚀断裂的现象,这主要是因为负极板栅主要发挥了导电和支撑活性物质的作用,在负极电压范围内,板栅不易腐蚀.循环结束后,Ti(Re)/Cu/Pb表面依然维持着粗糙结构,有利于与活性物质结合.结果表明,源于钛基铅酸电池的再生钛基体制备的钛基负极板栅集电体适合用于铅酸电池.

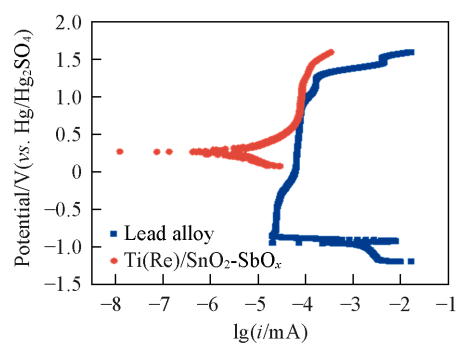


Fig. 7 Tafel curves of Ti(Re)/SnO₂-SbO_x and lead alloy

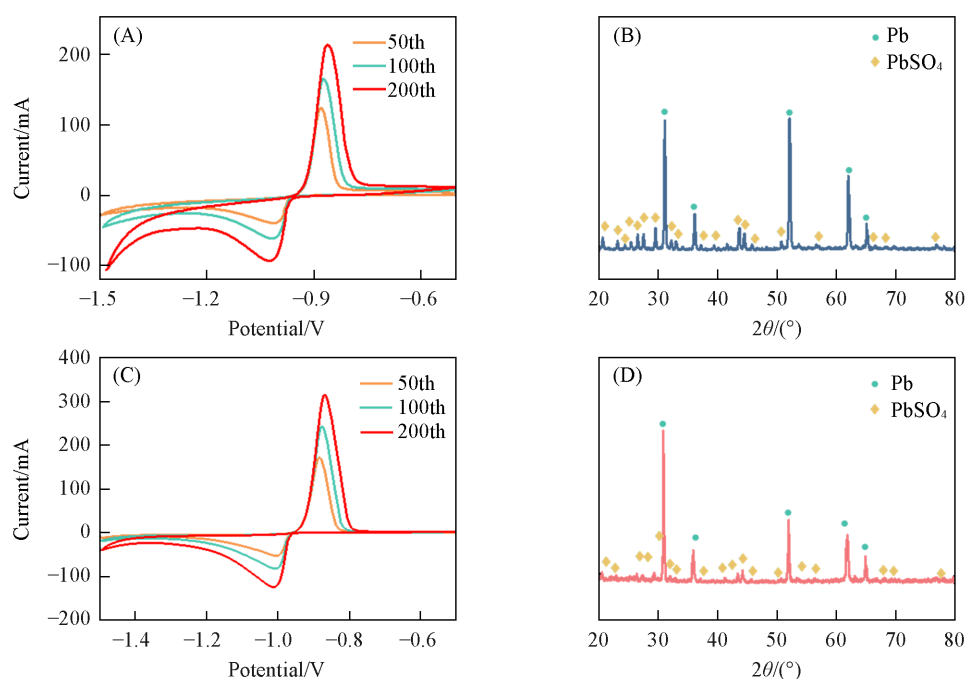


Fig. 8 Cyclic voltammograms of Ti(Re)/Cu/Pb grid(A) and negative lead alloy grid(C), XRD patterns of Ti(Re)/Cu/Pb grid(B) and negative lead alloy grid(D) after 200 cycles of voltammetric testing

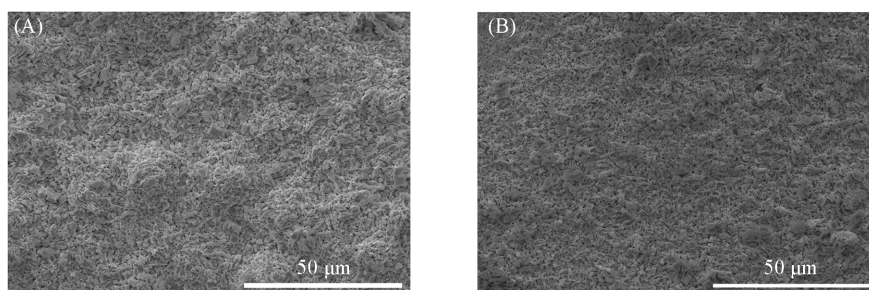


Fig. 9 SEM images of Ti(Re)/Cu/Pb grid(A) and negative lead alloy grid(B) after 200 cycles of voltammetric testing

2.3 基于再生钛基板栅集电体铅酸电池的充放电性能

将再生钛基体制备的正极板栅集电体应用于铅酸电池中,其放电容量和循环寿命分别如图10(A)和(B)所示.使用再生钛基体制备的正极板为Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb极板.使用常规钛基体制备的正极板为Ti/SnO₂-SbO_x/Pb极板.由图10(A)可见,Ti(Re)/SnO₂-SbO_x/Pb极板电池的正极活性物

质的放电比容量为 $72.4 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 与 $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{/Pb}$ 极板的放电容量 ($72.5 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 基本相同^[33]. 由图 10(B) 可见, 在 $0.5\text{C}100\%\text{DoD}$ 下, 基于 $\text{Ti(Re)/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{/Pb}$ 极板的电池循环寿命可达 180 次, 与基于 $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{/Pb}$ 极板的电池循环寿命 (185 次) 基本一致^[33]. 可见, 基于 $\text{Ti(Re)/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{/Pb}$ 正极板与 $\text{Ti/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{/Pb}$ 正极板的电池性能几乎没有变化.

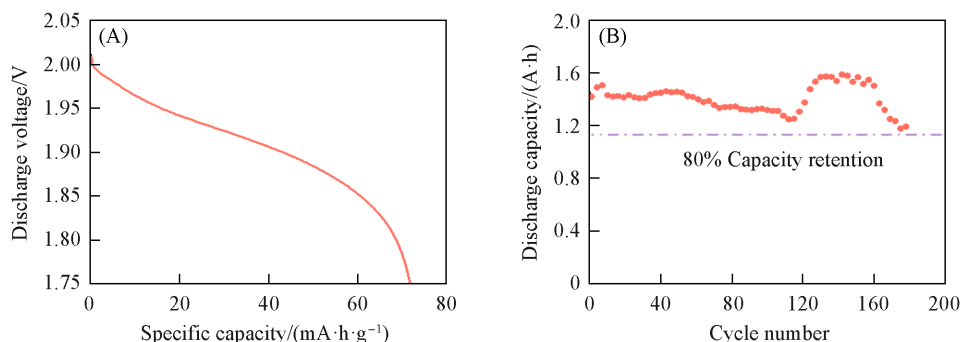


Fig. 10 Discharge-specific capacity(A) and the cycle performance(B) of $\text{Ti(Re)/SnO}_2\text{-SbO}_x\text{/Pb}$ positive plate battery

由图 10(A) 还可见, 放电容量出现大幅度波动, 是因为铅酸电池正极在化成期间发生的反应非常复杂, 而且反应很慢, 因此正极不能充分地化成, 正极铅膏不能充分转化为活性物质二氧化铅, 所以在电池循环的时候, 电池一边循环, 一边化成. 电池循环次数多, 化成次数也多, 将有更多的活性物质进行转化, 所以电池放电容量会出现大幅度波动, 与文献[45]的结果一致.

用 Ti(Re)/Cu/Pb 负极板组装的铅酸电池的放电比容量和循环寿命分别如图 11(A) 和 (B) 所示. 用 Ti/Cu/Pb 负极板组装的铅酸电池的放电比容量和循环寿命分别如图 11(C) 和 (D) 所示. 由图 11(A) 和 (C) 可见, Ti(Re)/Cu/Pb 负极板和 Ti/Cu/Pb 负极板在 2 h 率下放电负极活性物质的放电比容量分别为 98 和 $99 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 二者很接近. 由图 11(B) 和 (D) 可见, Ti(Re)/Cu/Pb 负极板和 Ti/Cu/Pb 负极板电池在 $0.5\text{C}100\%\text{DoD}$ 下分别能够循环 332 次和 335 次, 均远超文献中相同工况下铅合金负极板栅 250 次的循环寿命^[46].

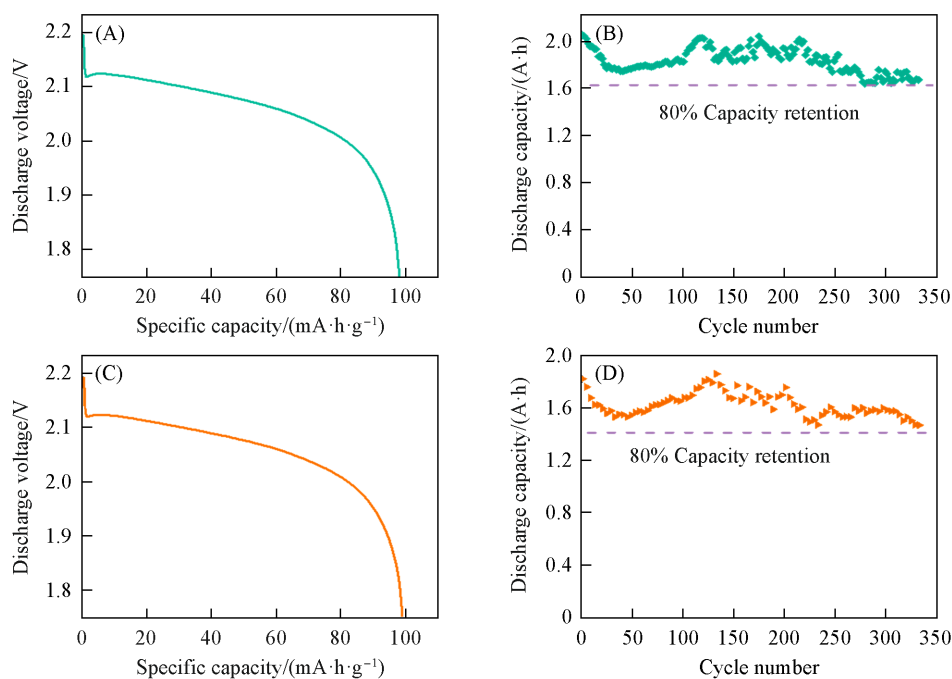


Fig. 11 Discharge-specific capacities(A, C) and cycle performances(B, D) of Ti(Re)/Cu/Pb negative(A, B) and Ti/Cu/Pb negative(C, D) plate batteries

2.4 失效后极板分析

传统铅酸电池正极面临着板栅容易腐蚀断裂、活性物质易脱落等问题, Ti(Re)/SnO₂-SbO₃/Pb 极板的电池失效以后, 将电池拆解开, 表面形貌如图 S3(见本文支持信息)所示. 可见, 再生钛基体正极板活性物质未脱落, 板栅也保持完整未断裂, 电极保持完好, 与之前制备的常规钛基正极板相似^[33]. 表明再生钛基体适合用于电池集电体材料.

3 结 论

源于钛基铅酸电池的再生钛基体能够制备钛基正负板栅, 并且用于组装钛基铅酸电池. 再生钛基体制备的钛基正负板栅和电池与纯钛材料没有区别, 具有相同的表面形貌和结构, 电化学性能稳定, 电池性能优异. 钛基铅酸电池大幅度提高了铅酸电池的能量密度, 解决了传统铅酸电池正极板易腐蚀和软化的问题, 电池性能突出, 商业化潜力巨大. 研究结果为再生钛基体在钛基铅酸电池中的循环利用提供了实验基础, 为未来钛基铅酸电池的回收方法以及回收材料推广应用奠定了基础.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240222>.

参 考 文 献

- [1] Liang Y. L., Yao Y., *Nat. Rev. Mater.*, **2023**, 8(2), 109—122
- [2] Mansuroglu A., Gencten M., Arvas M. B., Sahin M., Sahin Y., *J. Energy Storage*, **2023**, 64, 107224
- [3] Shi M. H., Yuan J. C., Dong L., Zhang D., Li A. J., Zhang J. J., *Electrochim. Acta*, **2020**, 353, 136567
- [4] Lopes B. P. P., Stamenkovic V. R., *Science*, **2020**, 369(6506), 923—925
- [5] Gabryelczyk A., Kopczyński K., Baraniak M., Łęgosz B., Walkiewicz F., Pernak J., Lota G., *J. Solid State Electrochem.*, **2018**, 22(3), 919—930
- [6] Zhao Z. Q., Liu B., Shen Y. H., Wu T., Zang X. X., Zhao Y., Zhong C., Ma F. Y., Hu W. B., *J. Power Sources*, **2021**, 510, 230393
- [7] Rocca E., Bourguignon G., Steinmetz J., *J. Power Sources*, **2006**, 161(1), 666—675
- [8] McGregor K., Hollenkamp A. F., Barber M., Huynh T. D., Ozgun H., Phyland C. G., Vu L. H., *J. Power Sources*, **1998**, 73(1), 65—73
- [9] Romero A. F., Tomey R., Ocón P., Valenciano J., Fricke H. M., *J. Energy Storage*, **2023**, 72, 108302
- [10] Karden E., Moseley P. T., *Lead-acid Batteries for Future Automobiles*, Elsevier, Amsterdam, **2017**, 575—598
- [11] Tan S. Y., Payne D. J., Hallett J. P., Kelsall G. H., *Curr. Opin. Electrochem.*, **2019**, 16, 83—89
- [12] Liu K., Tan Q. Y., Liu L. L., Li J. H., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, 8(9), 3547—3552
- [13] Jang Y. I., Dudney N. J., Tieggs T. N., Klett J. W., *J. Power Sources*, **2006**, 161(2), 1392—1399
- [14] Hossain M. D., Islam M. M., Hossain M. J., Yasmin S., Shingho S. R., Ananna N. A., Mustafa C. M., *J. Energy Storage*, **2020**, 27, 101108
- [15] Sajjad M., Zhang J., Zhang S. W., Zhou J. Q., Mao Z. Y., Chen Z. W., *Chem. Rec.*, **2024**, 24(3), e202300315
- [16] Hong B., Jiang L. X., Hao K. T., Liu F. Y., Yu X. Y., Xue H. T., Liu Y. X., *J. Power Sources*, **2014**, 256, 294—300
- [17] Chen Y., Chen B. Z., Ma L. W., Yuan Y., *Electrochem. Commun.*, **2008**, 10(7), 1064—1066
- [18] Chen Y., Chen B. Z., Ma L. W., Yuan Y., *J. Appl. Electrochem.*, **2008**, 38(10), 1409—1413
- [19] Kirchev A., Kircheva N., Perrin M., *J. Power Sources*, **2011**, 196(20), 8773—8788
- [20] Kirchev A., Dumenil S., Alias M., Christin R., De Mascarel A., Perrin M., *J. Power Sources*, **2015**, 279, 809—824
- [21] Kirchev A., Serra L., Dumenil S., Brichard G., Alias M., Jammot B., Vinit L., *J. Power Sources*, **2015**, 299, 324—333
- [22] Czerwiński A., Obrębowski S., Kotowski J., Rogulski Z., Skowroński J. M., Krawczyk P., Baraniak M., *J. Power Sources*, **2010**, 195(22), 7524—7529
- [23] Czerwiński A., Obrębowski S., Kotowski J., Rogulski Z., Skowroński J., Bajsert M., Kopczyk M., *J. Power Sources*, **2010**, 195(22), 7530—7534
- [24] Czerwiński A., Obrębowski S., Rogulski Z., *J. Power Sources*, **2012**, 198, 378—382
- [25] Hariprakash B., Gaffoor S. A., *J. Power Sources*, **2007**, 173(1), 565—569
- [26] Wagner R., Schroeder M., Stephanblome T., Handschin E., *J. Power Sources*, **1999**, 78(1), 156—163
- [27] Dai C. S., Zhang B., Wang D. L., Yi T. F., Hu X. G., *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, 99(2/3), 431—436
- [28] Yang T., Qian S., Luo Y., Wang X., Wang Z., *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **2021**, 18(3), 1—7
- [29] Lin H. B., Liu D. B., Lin N., *A Kind of Lead-acid Battery Using Titanium Substrate Grid and Preparation Method Thereof*, CN 116525972 A, 2023-05-12(林海波, 刘德波, 林楠. 一种使用钛基板栅的铅酸电池及其制备方法, CN 116525972 A, 2023-05-12)
- [30] Lin H. B., Liu D. B., Lin N., Gong X., *Titanium-based Lead-carbon Battery and Preparation Method Thereof*, CN 117954633 A,

- 2023-12-29(林海波, 刘德波, 林楠, 龚勋. 钛基铅炭电池及其制备方法, CN 117954633 A, 2023-12-29)
- [31] Lin H. B., Liu D. B., Lin N., *A Method for Recycling and Recycling Positive Electrode Plates of Titanium-based Lead-acid Batteries*, CN 117832668 A, 2024-01-08(林海波, 刘德波, 林楠. 一种钛基铅酸电池的正极板回收循环利用方法, CN 117832668 A, 2024-01-08)
- [32] Lin H. B., Liu D. B., Lin N., *A Recycling Method for Titanium-based Lead-acid Battery Negative Plates*, CN 117878468 A, 2024-01-12(林海波, 刘德波, 林楠. 一种钛基铅酸电池负极板的回收循环利用方法, CN 117878468 A, 2024-01-12)
- [33] Liu D., Lin N., Zhang W., Wang Y., You Q., Liu Z. Q., Li J. C., Gong X., Lin H. B., *J. Energy Storage*, **2023**, 73, 108880
- [34] Lin H. B., Liu D. B., Lin N., *A Kind of Titanium-based Positive Electrode Grid for Lead-acid Battery and Preparation Method Thereof*, CN 116314849 A, 2023-05-12(林海波, 刘德波, 林楠. 一种铅酸电池钛基正极板栅及其制备方法, CN 116314849 A, 2023-05-12)
- [35] Kong H. S., Lu H. Y., Zhang W. L., Lin H. B., Huang W. M., *J. Mater. Sci.*, **2012**, 47(18), 6709—6715
- [36] Lin H. B., Liu D. B., Lin N., *A Kind of Titanium-based Negative Electrode Grid for Lead-acid Battery and Preparation Method Thereof*, CN 116722149 A, 2023-05-12(林海波, 刘德波, 林楠. 一种铅酸电池钛基负极板栅及其制备方法, CN 116722149 A, 2023-05-12)
- [37] Tang C. H., *Electroplating & Finishing*, **2021**, 40(3), 212—215(唐春华. 电镀与涂饰, **2021**, 40(3), 212—215)
- [38] Zhang Y. C., Hu R. N., Xiang R., *Electroplating Handbook* (3rd Edition), National Defense Industry Press, Beijing, **2007**(张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册(第3版), 北京: 国防工业出版社, **2007**)
- [39] Ghosh S., *Thin Solid Films*, **2019**, 669, 641—658
- [40] Lin Z. Q., Lin N., Lin H. B., Zhang W. L., *Electrochim. Acta*, **2020**, 338, 135868
- [41] Yin J., Lin N., Zhang W. L., Lin Z. Q., Zhang Z. Q., Wang Y., Shi J., Bao J. P., Lin H. B., *J. Energy Chem.*, **2018**, 27(6), 1674—1683
- [42] Ji K., Xu C., Zhao H. H., Dai Z. D., *J. Power Sources*, **2014**, 248, 307—316
- [43] Yolshina L. A., Yolshina V. A., Yolshin A. N., Plaksin S. V., *J. Power Sources*, **2015**, 278, 87—97
- [44] Zhang S. K., Zhang H., Cheng J., Zhang W. F., Cao G. P., Zhao H., Yang Y. S., *J. Power Sources*, **2016**, 334, 31—38
- [45] Wang Y., Lin N., Liu D. B., Liu Z. Q., Li J. C., Lin H. B., *J. Power Sources*, **2024**, 602, 234345
- [46] Hu H. Y., Xie N., Wang C., Wang L. Y., Privette R. M., Li H. F., Pan M., Wu F., Yan X. L., Jiang B. B., Marvin H., Kizhanipuram V., Dai G. P., *ACS Omega*, **2018**, 3(6), 7096—7105

(Ed.: Y, K, S)