

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.08.001

聚吡咯/炭黑复合材料制备及其在铅酸电池中的应用

陈远强^{1,2}

(1. 中国科学院福建物质结构研究所, 光电材料化学与物理院重点实验室, 福州 350002; 2. 中国福建光电信息科学与技术创新实验室, 福州 350108)

摘要:采用原位化学聚合法制备聚吡咯(PPy)/炭黑(CB)复合材料并将其应用于铅酸电池负极中,通过扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱仪、拉曼光谱仪和X射线衍射仪等表征手段分别对复合材料的微观形貌、结构和物相组成进行分析,采用电化学线性扫描法和循环伏安法测试了复合材料的电化学性能。最后,讨论了复合材料对铅酸电池的高倍率部分荷电状态(HRPSoC)循环寿命性能的影响。结果表明,PPy/CB复合材料不仅保留CB原有结构特征,而且具有更高析氢过电位性能和更高的电容性能。将PPy/CB复合材料作为负极添加剂应用于铅酸电池负极中,改善了负极析氢问题以及不可逆“硫酸盐化”问题,最终显著提高了铅酸电池的HRPSoC循环寿命,循环寿命高达7578次,比对照组的电池(负极只添加CB)提高了约109%。

关键词:聚吡咯; 聚吡咯/炭黑复合材料; 铅酸电池; 硫酸盐化; 析氢

中图分类号: TQ326.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)08-0001-07

Preparation of Polypyrrole/Carbon Black Composites and Their Applications in Lead-Acid Batteries

Chen Yuanqiang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Optoelectronic Materials Chemistry and Physics, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China; 2. Fujian Science & Technology Innovation Laboratory for Optoelectronic Information of China, Fuzhou 350108, China)

Abstract: The polypyrrole (PPy)/carbon black (CB) composite were prepared by in-situ oxidation polymerization on CB and applied to negative plates of lead-acid battery. The micro-morphology, structure and phase compositions of as-prepared composite were characterized by scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (Raman) and X-ray diffraction (XRD). The electrochemical performances of the composite were analyzed by linear sweep voltammetry (LSV) and cyclic voltammetry (CV). Finally, the effect of PPy/CB composite on the high-rate partial-state-of-charge (HRP-SoC) performance of lead-acid batteries was investigated. The results show that the PPy/CB composite retains the structural feature of CB, and has a higher hydrogen evolution over-potential and a larger capacitance than CB. When PPy/CB is added in negative plate to prepare lead-acid battery, it effectively slows down the hydrogen evolution and the irreversible sulfation, which greatly prolongs the cycle life under the HRPSoC operation. The cycle life of the lead-acid battery reaches 7578 times, which is improved by about 109% compared with the control battery (only CB is added to the negative plate).

Keywords: polypyrrole; polypyrrole/carbon black composite; lead-acid battery; sulfation; hydrogen evolution

铅酸电池因具有高安全性、高可回收利用率、低成本、技术成熟等显著优势^[1-4]而广泛应用于交通运输、通讯、工业、备用电源、风光能绿色照明、军工等领域,其市场占有率极高。然而,尽管铅酸电池有诸多显著的优势,但是铅酸电池在储能以及混

合动力等高倍率部分荷电状态(HRPSoC)应用场景下,负极表面极易形成不导电、粗大的“惰性”硫酸铅晶体,在随后的充电过程中,不能可逆地转化为铅,导致电极活性物质利用率低、倍率性能差、电池的容量迅速丧失,由此造成铅酸电池的循环寿命变

基金项目: 中科院 STS 区域重点项目 (KFJ-STG-QYZD-2021-09-001), 福建省 STS 计划配套项目 (2020T3004, 2020T3030), 泉州市科技项目 (2020G17), 闽都创新实验室基金项目 (2021ZR137)

通信作者: 陈远强, 高级工程师, 主要从事储能材料的研究与应用

收稿日期: 2021-06-03

引用格式: 陈远强. 聚吡咯/炭黑复合材料制备及其在铅酸电池中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 1-7.

Chen Yuanqiang. Preparation of polypyrrole/carbon black composites and their applications in lead-acid batteries[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 1-7.

短,称为负极的“硫酸盐化”现象。为了解决铅酸电池负极的“硫酸盐化”问题,以提高电池在 HRPSoc 的循环寿命,人们通过研究发现,在铅酸电池的负极引入碳材料[包括炭黑(CB)、活性炭、石墨、碳纤维、石墨烯等]可以相对改善该问题,同种类碳材料的微观结构和物化性能差异很大,对铅酸电池的性能影响也不同^[5-12]。其中,CB 具有小粒径、高比表面、高导电性以及高稳定性的特点,在负极内部形成导电网络,提高了铅酸电池负极的导电能力。当电池处于 HRPSoc 下运行时,CB 不仅能够提供传递电子的通道,而且分散在硫酸铅晶体周围,形成第二相,可抑制硫酸铅晶体的长大,避免负极进一步不可逆“硫酸盐化”。另外,具有一定电容特性的 CB,在大电流充电时,电流先经过碳电极,再经过铅电极,碳电极起到缓冲作用,从而进一步减缓“硫酸盐化”现象。然而,导电 CB 的析氢过电位往往很低,在充电后期,会引起严重析氢反应,而且析氢问题会随铅酸电池负极中碳含量增加变得更加严重,进而导致电池电解液“干涸”,性能严重劣化,大大限制铅酸电池的循环寿命进一步提升^[13-16]。

被称为“导电塑料”的聚吡咯(PPy)自在二十世纪初被合成以来一直都是研究热点,研究表明,PPy 是一种含有共轭大 π 键结构的本征型导电聚合物,具有良好光学、电学性能,被广泛应用于储能、导电、防腐、传感、电催化、吸波、电磁屏蔽等领域^[17-19]。虽然 PPy 的导电能力比碳材料差,但其具有良好电化学和化学氧化还原稳定性、较大比电容,更重要的是其具有易合成、易加工、安全无毒等优点。目前与 PPy 的复合材料相关研究较多,但是 PPy 与 CB 复合材料相关的研究及其应用的报道较少,还没有在铅酸电池上应用的报道。朱嫦娥等^[20]用 CB 吸附化学氧化聚合法制备 PPy/CB 导电复合材料并作为锂/PPy 二次电池的正极膜;Ji Shiyu 等^[21]采用化学法制备了 PPy/CB 复合材料并作为超级电容器的电极;M. C. Bertolini 等^[22]采用熔融混合法制备了热塑性聚氨酯和 CB 与 PPy 的复合材料并作为电池屏蔽材料。

笔者以吡咯(Py)和铅酸电池用导电 CB 为原料,采用化学原位法成功制备了 PPy/CB 复合材料,并对复合材料样品的形貌、组成进行了表征,对其电化学性能进行测试。同时,将所制备 PPy/CB 复合材料应用于铅酸电池负极中,研究其对铅酸电池 HRPSoc 循环寿命性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

Py、乙醇、过硫酸铵、硫酸:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP):电子级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

聚偏氟乙烯(PVDF):HSV900,法国 Arkema 公司;

铅酸电池用 CB 及铅酸电池其它相关的正、负极材料:电子级,泉州凯鹰电源电器有限公司提供。

1.2 主要设备及仪器

扫描电子显微镜(SEM):SU-8010 型,日本 Hitachi 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS10 型,美国 Thermo Fisher 公司;

拉曼光谱仪:LabRAM HR Evolution 型,德国 HORIBA 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:Miniflex600 型,美国 Rigaku 公司;

Neware 高性能电池检测系统:CT-4008-5V6A-S1 型,深圳市新威尔电子有限公司;

电化学工作站:WaveDriver200 型,美国 PINE 公司。

1.3 试样制备

(1) PPy 制备。

将 0.5 g Py 单体溶解于 100 g 质量浓度 50% 乙醇水溶液中,将其移至冰水浴中;然后,将 100 g 的质量浓度 2% 过硫酸铵水溶液缓慢加入上述溶液中,滴加过程需要连续搅拌;其次,待上述两种溶液混合完毕后,连续搅拌反应 12 h 以上;接着,对产物进行抽滤和洗涤之后,收集粉末,并在 60℃ 下真空干燥 12 h 直至恒重;最后,研磨、过筛制备得到 PPy 粉体并作为负极添加剂。

(2) PPy/CB 复合材料制备。

首先,将 1.0 g CB 分散于 100 g 质量浓度 50% 乙醇水溶液中;接着,将 0.5 g Py 单体溶解于上述溶液中,将其移至冰水浴中;然后,将 100 g 的质量浓度 2% 过硫酸铵溶液缓慢加入上述溶液中,滴加过程需要连续搅拌;其次,待上述两种溶液混合完毕后,连续搅拌反应 12 h 以上;接着,对产物进行抽滤和洗涤之后,收集粉末,并在 60℃ 下真空干燥 12 h 直至恒重;最后,研磨、过筛制备得到 PPy/CB 复合材料粉体。

(3) 工作电极的制备。

制备分别以 CB, PPy 和 PPy/CB 复合材料为活性物质的工作电极。制备流程如下:首先,按质量比为 8:1:1 称取负极添加剂、导电助剂、粘结剂 PVDF 置于球磨罐中;其次,加入适量的溶剂 NMP,密封置于 300 r/min 行星球磨机上球磨 3 h,混合均匀后得到浆料;最后,将所得浆料均匀涂覆在经抛光的铅片和钛片上,在 120℃ 的真空烘箱中烘干 24 h。负极添加剂分别为 CB, PPy 和 PPy/CB 复合材料,由这三种负极添加剂材料分别制得电极对应命名为 N_{CB} , N_{PPy} 和 $N_{PPy/CB}$ 。其中,将涂覆于铅片的电极用于电化学线性扫描法 (LSV) 测试,涂覆于钛片的电极用于电化学循环伏安法 (CV) 测试。

(4) 电池制备。

负极板的制备流程如图 1 所示^[23-24]。首先,按比例称取负极添加剂、木素、硫酸钡、短纤维、硫酸、纯水;然后,将上述固态粉末置于烧杯中搅拌均匀;随后,缓慢地加入纯水和硫酸均匀搅拌制出铅膏;最后,均匀地将铅膏涂覆在合金铅板栅上,辊压后置于温度为 55℃、相对湿度为 90% 的恒温恒湿箱中固化 24 h。

“两正一负”铅酸电池的制备流程如图 1 所示。首先,根据以上步骤,将预先制备的三种添加剂材料应用于铅酸电池负极中,分别制备出相应实验负极板;然后,将单片实验负极与两片正极板匹配并组装;接着,将组装后的电极放入电池壳后进行封装;随后,在电池壳中注入硫酸电解液并进行密封;最后,对电池进行化成,化成结束后即完成“两正一负”铅酸电池制备(如图 2 所示)。根据以上制备流程,采用以上三种负极添加剂材料分别制备

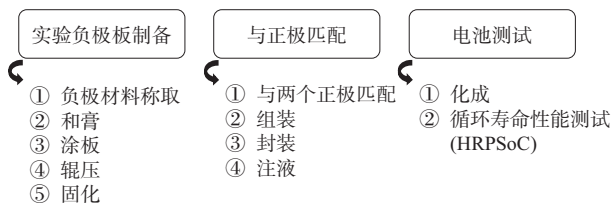


图1 实验负极板及“两正一负”铅酸电池制备流程图

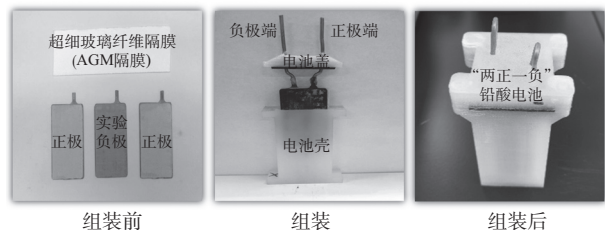


图2 铅酸电池组装过程

的相应电池对应命名为 B_{CB} , B_{PPy} 和 $B_{PPy/CB}$, 并用于 HRPSoC 循环寿命性能测试。

1.4 性能测试与结构表征

(1) 材料形貌与结构表征。

SEM 分析: 分辨率 1.3 nm, 加速电压 0.1 ~ 30 kV, 放大倍数 20 ~ 800 000 ;

XRD 分析: 扫描范围 $-3^{\circ} \sim 145^{\circ}$, 600 W Cu 靶, 闪烁计数器为碘化钠闪烁体;

FTIR 分析: 分辨率 $0.5 \sim 1 \text{ cm}^{-1}$, 扫描光谱范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$;

拉曼光谱分析: 光谱范围 200 ~ 2 100 nm, 焦长 800 mm。

(2) 材料电化学性能测试。

LSV 测试: 采用三电极体系, 其中, 参比电极为 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极, 对电极为铂网, 工作电极制备的铅片电极, 电解液为浓度 1.265 g/mL 的硫酸溶液, 扫描速率为 5 mV/s, 测试窗口为 $-1.2 \sim -1.6 \text{ V}$ 。

CV 测试: 采用三电极体系, 以 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极为参比电极, 铂网作为对电极, 制备的钛片电极作为工作电极, 电解液为浓度 1.265 g/mL 的硫酸溶液, 扫描速度为 10 mV/s。

(3) 铅酸电池的 HRPSoC 循环寿命性能测试。

图 3 为铅酸电池的 HRPSoC 循环寿命性能测试程序^[23-24]: 首先, 以 1 C 的恒流条件将电池放电至 40% 的部分荷电状态 (SoC); 接着, 以 1 C 的恒流条件进行充电 60 s; 然后, 静置 10 s; 紧接着, 以 1 C 恒流条件进行放电 60 s; 最后, 再静置 10 s。以此作为 1 个完整的 HRPSoC 循环, 进行多次循环, 直至放电电压低于 GB/T 32620.1-2016 参考电压 1.75 V 时^[25], 循环结束。实验中使用设备为 Neware 高性能电池检测系统。

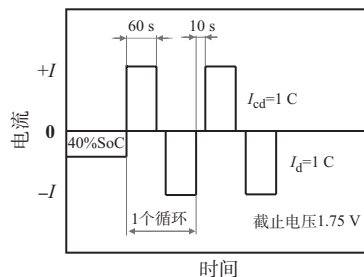


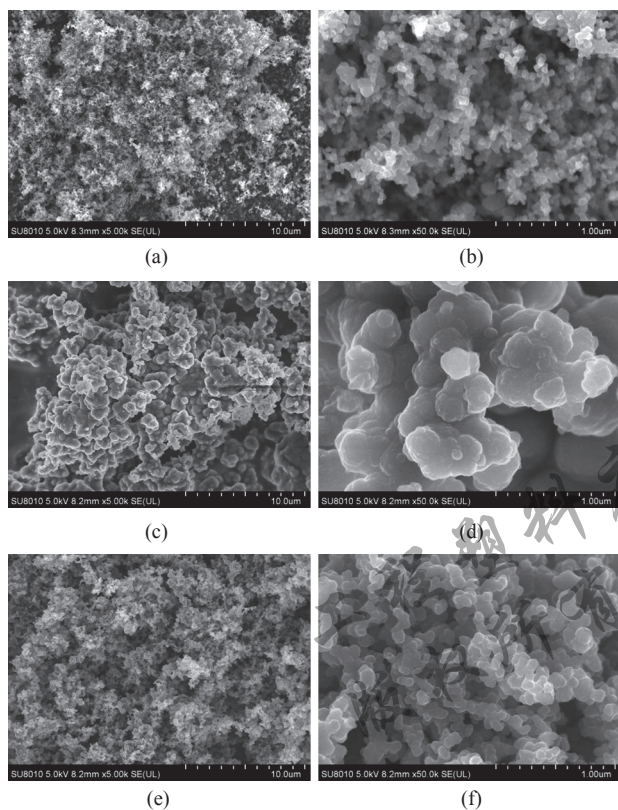
图3 铅酸电池的 HRPSoC 循环寿命性能测试程序

2 结果与讨论

2.1 材料形貌与结构

图 4 分别为 CB, PPy 和 PPy/CB 复合材料的 SEM 照片。图 4 显示, CB 粒度最小且呈现团聚状

态,而合成的 PPy 为花椰菜状的大颗粒。通过 PPy 包覆 CB 所得到 PPy/CB 复合材料基本维持 CB 的形态,粒度有所变大,但仍然小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 且相对松散,这将有利于 CB 在铅负极中分散。导电 PPy 的引入,可将 CB 表面性质进行改性,碳材料疏水性特性变为亲水性,使其在复合材料中避免团聚,更易于在电极中实现均匀分散。



CB: a—放大 5000 倍; b—放大 50000 倍

PPy: c—放大 5000 倍; d—放大 50000 倍

PPy/CB 复合材料: e—放大 5000 倍; f—放大 50000 倍

图 4 CB, PPy 和 PPy/CB 复合材料的 SEM 照片

图 5 是 CB, PPy 和 PPy/CB 复合材料的 FTIR 谱图。将 PPy/CB 复合材料与纯 PPy 的 FTIR 谱图相比较,结果显示:复合材料具有 PPy 的特征吸收峰,在 $995, 1039\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰反映了 C—H 和 N—H 键在吡咯环内的变形振动,在 $1125\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰反映了吡咯环的振动,在 $1201\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰说明了基团在吡咯链上的振动,在 $1287, 1389\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰则分别反映了 C—H 和 N—H 键的伸缩振动,在 $1493, 1664\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收峰反映了 C—C 和 C—N 在吡咯链上的伸缩振动,由此可见,PPy 已成功与 CB 复合。

图 6 是 CB, PPy 和 PPy/CB 复合材料的拉曼光谱分析谱图。图 6 显示, CB 的拉曼光谱中

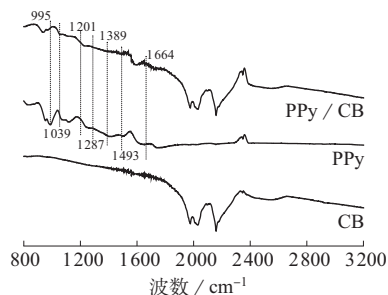


图 5 CB, PPy 和 PPy/CB 复合材料的 FTIR 谱图

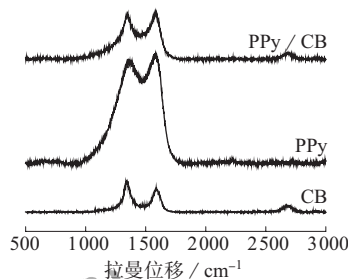


图 6 CB, PPy 和 PPy/CB 复合材料的拉曼谱图

$1353\ \text{cm}^{-1}$ 附近代表碳材料无序度和缺陷的 D 峰, $1583\ \text{cm}^{-1}$ 附近代表 SP^2 杂化碳原子面内有序振动的 G 峰,以及在 $2690\ \text{cm}^{-1}$ 处的 2D 峰。而 PPy 的特征峰主要位于 $1350\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1578\ \text{cm}^{-1}$ 处,这与聚合物骨架的环形伸缩共轭结构相关。将 PPy/CB 复合材料的谱图与 CB 和 PPy 两种材料的谱图对比显示,复合材料具有 CB 和 PPy 的特征峰,因此可以进一步说明 PPy 与 CB 已成功复合。

进一步利用 XRD 来表征所制备的 PPy/CB 复合材料的结构,并与 CB 和纯 PPy 的结构进行比较,如图 7 所示。图 7 显示,纯 PPy 在 2θ 为 24° 附近呈现馒头形的衍射峰,主要原因是化学原位聚合的 PPy 是一种有机高分子,大部分以无定型的非晶态存在,有序程度很低。CB 在 2θ 为 25° 附近出现较宽的 (002) 衍射峰,在 44° 附近出现强度很低的 (001) 衍射峰,说明其结晶性很差。而 PPy/CB 复合材料 XRD 谱图与 CB 的差异不大,表明制备的 PPy/CB 复合材料仍然与纯 CB 形态相近。

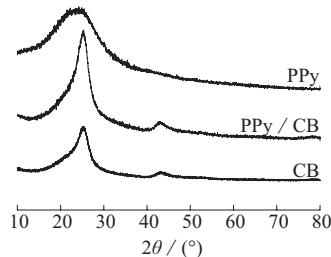


图 7 CB, PPy 和 PPy/CB 复合材料的 XRD 谱图

2.2 材料的电化学性能

利用电化学工作站分别对 N_{CB} , N_{PPy} 和 $\text{N}_{\text{PPy/CB}}$

进行 LSV 测试和 CV 测试, 结果如图 8 所示。从图 8a 可以看出, 由 CB, PPy 和 PPy/CB 三种材料单独制作的工作电极在 -1.6 V 电位下的析氢电流密度绝对值分别为 $58.5, 5.5, 27\text{ A/g}$ 。可见, 在 -1.6 V 电位下, CB 相比 PPy 的析氢要严重得多, 而 PPy/CB 复合材料的析氢性能有显著的改善, 析氢电流值不到 CB 的一半。另外一方面, 从图 8b 可以看出, 在 $-0.8 \sim 0\text{ V}$ 电位窗口中, 纯 PPy 的比容量可以达到 22.16 F/g , 而相对于 CB 仅含有少量表面包覆 PPy 的 PPy/CB 复合材料来说, 其比容量虽然仅有 3.19 F/g , 但是相对于 CB 的比容量 1.16 F/g , 已提高了近两倍。说明 PPy/CB 复合材料相对于 CB, 不仅具有更高析氢过电位性能, 而且在负电位具有更高的电容性能。如假定制备电池其它因素相同条件下, 仅考虑导电剂析氢行为及电容性能能力的强弱对铅酸电池性能的影响, 可以推断当 PPy/CB 复合材料作为铅酸电池负极板添加剂时, 不仅能够减少铅酸电池的析氢副反应, 而且也能够在大电流充电时更好起到缓冲作用。

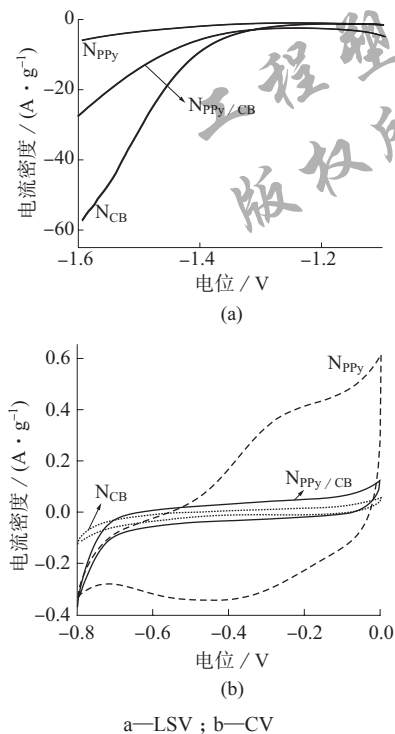


图 8 CB, PPy 和 PPy/CB 复合材料 LSV 测试和 CV 测试图

2.3 铅酸电池的 HRPSoC 循环寿命性能

为了研究制备的 PPy/CB 复合材料对铅酸电池的 HRPSoC 循环寿命性能的影响, 采用正极活性物质过量的实验模式, 即两个正极板和一个负极板组装成铅酸电池。实验电池在 1 C 倍率条件下

的典型充放电截止电压随 HRPSoC 循环寿命的变化曲线如图 9 所示 (充电电压变化范围为 $2.20 \sim 2.60\text{ V}$, 放电电压变化范围为 $1.75 \sim 2.00\text{ V}$)。由图 9 可以看出, 当放电结束电压低于下限电压 1.75 V 时, 添加 CB, PPy 和 PPy/CB 复合材料的铅酸电池 HRPSoC 循环寿命分别为 3620 次、 3400 次和 7578 次。可见, 负极板中仅添加 PPy 的铅酸电池 HRPSoC 循环寿命最差, 而采用 PPy/CB 复合材料作为添加剂对铅酸电池 HRPSoC 循环寿命有显著提升, 从 3620 次增加至 7578 次, 提升约 109% 。分析认为, PPy 单独作为负极板中的导电剂时, 相对于 CB, 虽然其抑制析氢能力强, 但是其粒度大、比表面小, 更重要的是导电性仍不够高, 不易于在负极中建立优异的导电网络, 因此铅酸电池 HRPSoC 循环寿命比较差。虽然 PPy/CB 复合材料相对于 CB 粒度有所变大, 但保留 CB 的基本结构特征: 小颗粒形态和高导电性, 而且更加松散, 同时复合材料的析氢过电位性能相对于 CB 更加优异, 当 PPy/CB 复合材料作为电极中的添加剂时, 不仅可在负极中建立优异的导电网络有助于电子的传输, 而且能够提供更多的硫酸铅成核点从而生成颗粒较小的多孔的硫酸铅, 促使硫酸铅更容易转化为铅, 更好抑制了表面的高致密性、低溶解度硫酸铅的连续沉积, 延缓了负极的“硫酸盐化”; 同时, PPy/CB 复合材料的电容性能相对于 CB 更高, 在充电时可以提供更多电流缓冲“容器”, 进一步改善“硫酸盐化”的问题; 更重要的是 PPy/CB 复合材料的析氢过电位更高, 在 HRPSoC 循环下, 铅酸电池的电解液更不易“干涸”, 因此铅酸电池的 HRPSoC 循环寿命性能有明显的改善。

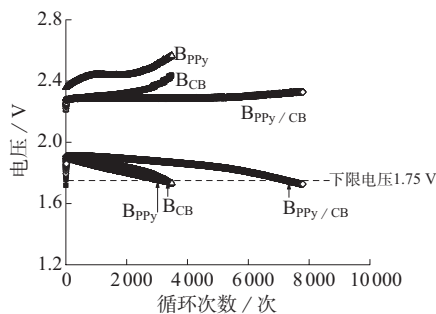
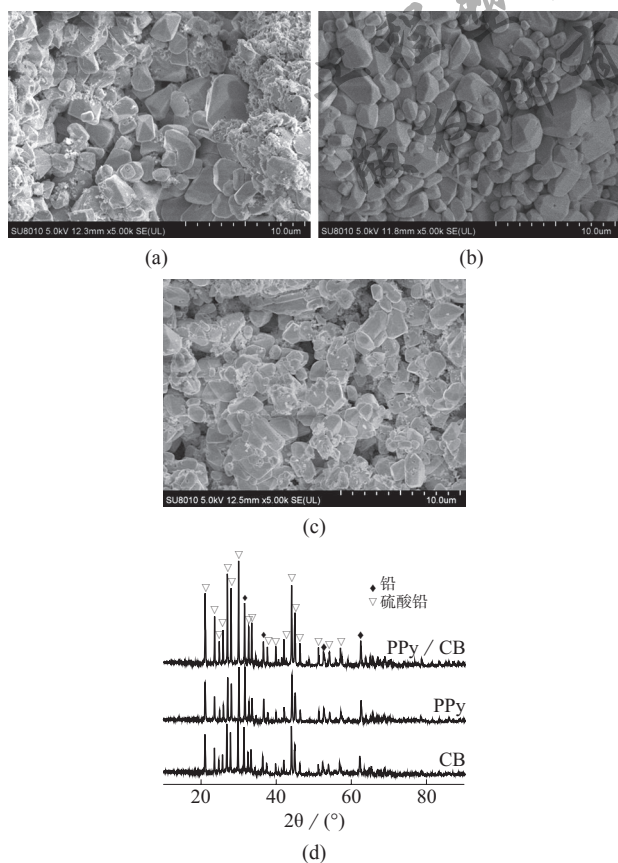


图 9 铅酸电池 HRPSoC 循环寿命图

2.4 循环寿命失效后负极的“硫酸盐化”情况

进一步对在 HRPSoC 循环寿命测试失效后的电池进行拆解并对电池的负极板进行 SEM 测试分析, 如图 10a~图 10c 所示。从图 10a~图 10c 可以

看出,电池的负极的颗粒状态各有不同,其中 B_{CB} 负极板颗粒形态虽然略有粗大但颗粒间略微松散, B_{PPy} 的负极板颗粒形态更为粗大且更加致密。而相对于 B_{CB} 和 B_{PPy} 的负极板颗粒, $B_{PPy/CB}$ 的负极板不仅颗粒较为细小,而且比较松散。进一步证明了在负极中引入复合材料后,与 CB 类似,其在负极内部形成合适导电网络有助于电子的传输,提供更多的硫酸铅成核点进而生成颗粒较小的多孔的硫酸铅,促使硫酸铅更容易转化为铅,更好抑制了表面的高致密性、低溶解度硫酸铅钝化层的连续沉积,延缓负极的“硫酸盐化”^[25-26]。利用 XRD 仪对循环测试后负极板样品进行物相表征,以进一步观察负极板“硫酸盐化”程度,如图 10d 所示。由图 10d 可以看出,三组电池的负极板都存在大量的硫酸铅相和铅相,相对于 B_{CB} 和 B_{PPy} 的负极板样品, $B_{PPy/CB}$ 的负极板样品峰值强度显示负极板样品的单质铅含量明显更高。因此,在负极中添加 PPy/CB 复合材料,更加有利于硫酸铅转化为单质铅,从而可以有效抑制负极的“硫酸盐化”问题,进而进一步延长铅酸电池的 HRPSoC 循环寿命。



a— B_{CB} SEM 照片; b— B_{PPy} SEM 照片;
c— $B_{PPy/CB}$ SEM 照片; d—XRD 表征结果

图 10 循环寿命失效后电池负极板的 SEM 照片及 XRD 表征结果

3 结论

(1) 通过 SEM, FTIR, 拉曼光谱和 XRD 等表征手段分别对 PPy/CB 复合材料的微观形貌、结构和物相组成进行分析,表明 PPy 成功包覆 CB 且复合材料继承了 CB 的基本结构特征。

(2) 采用 LSV 和 CV 测试了复合材料的电化学性能,结果显示复合材料具有更高析氢过电位性能和在负电位具有更高的电容性能。

(3) 将复合材料作为铅酸电池的负极添加剂,更好抑制了负极表面的高致密性、低溶解度硫酸铅的连续沉积,可有效延缓负极的“硫酸盐化”。同时,复合材料因具有更高析氢过电位性能和在负电位具有更高的电容性能,在 HRPSoC 循环下,电池更不易“干涸”,而且在充电时可以提供更多电流缓冲“容器”,进一步改善“硫酸盐化”的问题,对铅酸电池的 HRPSoC 循环寿命性能有明显的改善,循环寿命高达 7578 次,相对于空白组(负极只添加 CB)电池的循环寿命提高约 109%。PPy/CB 复合材料作为铅酸电池的负极添加剂可大幅改善电池性能,具有很好的实用价值。

参考文献

- [1] Garche J. On the historical development of the lead-acid battery, especially in Europe[J]. Journal of Power Sources, 1990, 31(1-4):401-406.
- [2] Lam L, Newnam R, Ozgun H, et al. Advanced design of valve-regulated lead-acid battery for hybrid electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2000, 88(1):92-107.
- [3] Albers J, Meissner E, Shirazi S, et al. Lead-acid batteries in micro-hybrid vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196:3 993-4 002.
- [4] Bungeler J, Cattaneo E, Riegel B, et al. Advantages in energy efficiency of flooded lead-acid batteries when using partial state of charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2018, 375:53-81.
- [5] Hao Z D, Xu X L, Wang H, et al. Review on the roles of carbon materials in lead-carbon batteries[J]. Ionics, 2018, 24(4):951-965.
- [6] Lach J, Wrobel K, Wrobel J, et al. Applications of carbon in lead-acid batteries: A review[J]. Solid State Electr, 2019, 23(3):693-705.
- [7] Moseley P T, Nelson R F, Hollenkamp A F. The role of carbon in valve-regulated lead-acid battery technology[J]. Journal of Power Sources, 2006, 157:3-10.
- [8] Valenciano J, Sanchez A, Trinidad F, et al. Graphite and fiberglass additives for improving high-rate partial-state-of-charge cycle life of valve-regulated lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(2):51-63.
- [9] Fernandez M, Valenciano J, Trinidad F. The use of activated carbon and graphite for the development of lead-acid batteries for hybrid vehicle applications[J]. Journal of Power Sources, 2010,

- 195:4458–4469.
- [10] Kumar S M, Ambalavanan S, Mayavan S. Effect of graphene and carbon nanotubes on the negative active materials of lead acid batteries operating under high-rate partial-state-of-charge operation[J]. RSC Adv, 2014, 4(36):517–36 521.
- [11] Banerjee A, Ziv B, Shilina Y, et al. Single-wall carbon nanotube doping in lead-acid batteries: a new horizon[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(4):3 634–3 643.
- [12] Logeshkumar S, Monoharan R. Influence of some nanostructured materials additives on the performance of lead acid battery negative electrodes[J]. Electrochim Acta, 2014, 144:147–153.
- [13] Gandhi K S, Electrochem J. Modeling of effect of double-layer capacitance and failure of lead-acid batteries in HRPSOC application[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164:E3092–E3101.
- [14] Yang J, Hu C, Wang H, et al. Review on the research of failure modes and mechanism for lead-acid batteries[J]. International Journal of Energy Research, 2017, 41(3):336–352.
- [15] Xiang J Y, Ding P, Zhang H, et al. Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead-acid battery electrode for high-rate partial-state-of-charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2013, 241:150–158.
- [16] Lam L T, Haigh N P, Phyland C G, et al. Failure mode of valve-regulated lead-acid batteries under high-rate partial-state-of-charge operation[J]. Journal of Power Sources, 2004, 133:126–134.
- [17] 黄永辉, 黄英, 李玉青. 导电聚吡咯/无机纳米复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2007, 35(6):78–81.
Huang Yonghui, Huang Ying, Li Yuqing. Advance on conductive polypyrrole / inorganic nanocomposite[J]. Engineering Plastics Application, 2007, 35(6):78–81.
- [18] 李永芳. 导电聚吡咯的研究 [J]. 高分子通报, 2005(4):51–57.
Li Yongfang. Studies on conducting polypyrrole[J]. Polymer Bulletin, 2005(4):51–57.
- [19] 李永锐, 石南林, 罗鲲, 等. 化学法制备导电高分子纳米复合材料研究进展 [J]. 材料导报, 2003, 17(S1):98–101.
Li Yongrui, Shi Nanlin, Luo Kun, et al. Recent developments in chemical preparation of conducting polymer nanocomposites[J]. Materials Reports, 2003, 17(S1):98–101.
- [20] 朱嫦娥, 任丽, 王立新, 等. 炭黑吸附聚合制备聚吡咯/炭黑导电复合材料 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(3):45–48.
Zhu Change, Ren Li, Wang Lixin, et al. Preparation of polypyrrole / carbon black conducting composites by adsorption polymerization[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(3):45–48.
- [21] Ji Shiyu, Yang Jie, Cao Jianyun, et al. A universal electrolyte formulation for the electrodeposition of pristine carbon and polypyrrole composites for supercapacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(11):13 386–13 399.
- [22] Bertolini M C, Ramoa S D A S, Merlini C, et al. Hybrid composites based on thermoplastic polyurethane with a mixture of carbon nanotubes and carbon black modified with polypyrrole for electromagnetic shielding[J]. Frontiers in Materials, 2020. doi:10.3389/fmats.2020.00174.
- [23] 陈远强. 聚苯胺/木素复合膨胀剂的制备及对铅酸蓄电池性能的影响 [J]. 电子元件与材料, 2021, 40(2):150–155.
Chen Yuanqiang. Preparation of polyaniline / lignosulfonate composite expander and the Influence of the Performance of Lead-acid Batteries[J]. Electronic Components and Materials, 2021, 40(2):150–155.
- [24] Chen C, Liu Y C, Chen Y Q, et al. Effect of polyaniline-modified lignosulfonate added to the negative active material on the performance of lead-acid battery[J]. Electrochimica Acta, 2020, 338. doi:10.1016/j.electacta.2020.135859.
- [25] 胡信国, 王殿龙, 戴长松. 铅碳电池 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2014:45–50.
Hu Xinguo, Wang Dianlong, Dai Changsong. Lead carbon battery[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014:45–50.
- [26] 德切柯·巴普洛夫. 铅酸蓄电池科学与技术 [M]. 段喜春, 苑松, 译. 北京: 机械工业出版社, 2015:263–278.
Pavlov D. Lead-acid batteries: Science and technology[M]. Duan Xichun, Yuan Song, translate. Beijing: China Machine Press, 2015:263–278.

欢迎订阅 2022 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

欢迎广大读者到当地邮政局(所)订阅 2022 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》杂志, 订阅杂志及合订本光盘及过期刊物的读者可直接向杂志社办理订阅。《工程塑料应用》为月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版, 2022 年定价 20 元/期, 全年 240 元。《化学分析计量》为月刊, 大 16 开本, 每月 20 日出版, 2022 年定价 20 元/期, 全年 240 元。

电话: (0531)85878223 85878057 传真: (0531)85947355