

炭热原位合成 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ /剑麻纤维基碳复合材料 及在铅碳电池中的应用研究

陈则胜¹, 刘 峥¹, 艾慧婷¹, 吕奕菊¹, 王 浩¹, 何坤欢², 张淑芬³

(1. 桂林理工大学 化学与生物工程学院 电磁化学功能物质广西重点实验室, 广西 桂林 541004)

(2. 北部湾大学 石油与化工学院, 广西 钦州 535011)

(3. 大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘 要: 利用炭热原位合成制备了 Bi_2O_3 、 In_2O_3 2 种不同的析氢抑制剂/剑麻纤维基碳复合材料, 利用 XRD, SEM, EDS、 N_2 吸附-脱附曲线等方法对碳复合材料进行表征。结果表明, 复合材料结晶程度均较好, 剑麻纤维基碳材料表面可以观测到大量嵌入到纤维内部的析氢抑制剂微粒, 且分布均匀。将制备的碳复合材料与电池辅剂进行混合, 制备成铅碳电池负极材料。电化学测试结果表明, In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料制备的负极材料具有更长的循环寿命以及更好的电化性能, 其最终容量可达到 102.25 mAh/g, 循环 150 次后比容量占最初比容量的 79.8%。

关键词: 剑麻纤维; 析氢抑制剂; 铅碳电池; 电化性能

中图分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)10-3612-08

储能电池技术是制约目前新能源储能产业发展的关键技术之一, 而铅碳电池、锂离子电池和液流电池是新能源储能电池的三大发展方向^[1]。铅碳电池是兼具铅酸蓄电池和超级电容器双重功能的储能器件, 这是由于碳材料的加入部分解决了铅碳电池在高倍率放电时, 负极硫酸盐化的问题^[2,3]。碳材料在铅碳电池负极中的作用主要是影响电池中硫酸铅晶体的生长率, 使得硫酸铅晶体的增长及再结晶速度放缓^[4,5]。但是, 碳材料的加入会部分降低充电时的析氢过电势, 使得充电时析氢速度增加, 造成电池失水, 充电效率降低^[6,7]。Conway 等人^[8]通过电化学析氢反应 (HER) 极化曲线对析氢反应的速率控制步骤进行分析, 提出析氢体积分取取决于电极电位或过充电电压。充电过程刚开始时, 只要保持过电压相当小, 析氢反应发生就相当缓慢, 而当过电压超过某些值时, 析氢反应会剧烈加快。当电池过充电时, 析氢反应就变成了主要反应, 加快了电解液损失, 致使铅碳电池循环寿命降低。Zheng 等人^[9]对电催化析氢反应电催化剂的理论和实验进行了重点研究, 提出了析氢反应主要有 3 个过程, 首先是电化学氢气吸附过程, 其次是电化学脱附过程, 最后是化学脱附过程。这为更好地理解析氢反应机理提供了理论基础, 有效解决了碳材料的加入致使负极析氢、过电

位降低的问题, 对铅碳电池性能的提升有很大的贡献。

为抑制析氢问题, 通常的做法是向负极材料中添加析氢抑制剂。但这一做法也导致了碳材料同析氢抑制剂之间存在相界面, 造成电池在高倍率充放电工况长时间使用下运行中断。针对这一问题, 本研究采用将碳材料与析氢抑制剂复合的办法, 以减小相界面, 获得更好的抑氢效果, 提高了铅碳电池的电化性能。剑麻纤维作为很好的碳源已经应用在锂离子电池^[10,11]、以及铅碳电池^[12]中。本工作以剑麻纤维为碳源, 采用炭热原位合成的方法, 对剑麻纤维基碳材料与 Bi_2O_3 、 In_2O_3 2 种不同的析氢抑制剂进行复合, 制备了 2 种不同的析氢抑制剂/剑麻纤维基碳复合材料, 利用线性伏安曲线、循环伏安曲线、电化学阻抗谱图、X 射线粉末衍射谱图、扫描电镜图、EDS 能谱图, 以及 N_2 吸附-脱附曲线对碳材料的电化性能、相结构、表面形貌、元素分布、比表面积及孔径分布进行分析, 并将制备的析氢抑制剂/剑麻纤维基碳复合材料与电池辅剂进行混合, 制备成铅碳电池负极材料, 组装成模拟铅碳电池, 对电池的首次放电性能以及循环性能进行分析研究。

1 实 验

将烘干后的预处理剑麻纤维置于封闭式磨机中

收稿日期: 2019-11-12

基金项目: “广西特聘专家” 专项经费资助项目 (2401007012)

作者简介: 陈则胜, 男, 1996 年生, 硕士, 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004, 电话: 0773-8996098, E-mail: 1580554328@qq.com

进行研磨, 研磨成粒度 38~50 μm 的剑麻纤维粉末^[13]。将 2.0 g 剑麻纤维粉末与 50 mL 无水乙醇置于烧杯中混合, 在不断机械搅拌的情况下缓慢加入 0.3 g $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 粉末, 再继续磁力搅拌 1 h。搅拌完成后, 将混合液置于 60 $^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 6 h, 直至乙醇挥发完全。将干燥之后的样品倒入玛瑙研钵中, 人工研磨 20 min。将研磨好的样品倒入石英舟中。将石英舟置于真空管式炉中, 设定管式炉 N_2 流速为 100 mL/min、升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 、在 500 $^\circ\text{C}$ 下加热 1 h, 然后自然冷却至室温, 即可制得 Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料。

In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料制备方法基本同上, 仅在石英舟置于真空管式炉中后, 控制的温度改为 550 $^\circ\text{C}$ 。

采用荷兰帕纳科公司生产的 X'Pert3-Power X 射线粉末衍射仪(测试电压 40 kV, 电流 40 mA, Cu K α 靶, $\lambda=0.154\ 426\ \text{nm}$, 扫描速率 16 $^\circ/\text{min}$, 扫描范围 10 $^\circ$ ~90 $^\circ$), 对氮掺杂剑麻纤维基碳材料的相结构进行表征。采用岱美有限公司的 Bruker 能谱系统(XFlash6110)测定氮掺杂剑麻纤维基碳材料的元素含量; 采用北京金埃谱科技有限公司生产的 V-Sorb 2800TP 型比表面吸附仪, 分析测试氮掺杂剑麻纤维基碳材料的孔容、孔径及比表面积等参数。

分别称取 0.5 g 析氢抑制剂/剑麻纤维基碳复合材料, 0.15 g 乙炔黑, 1.8 g 硫酸钡, 0.9 g 硬脂酸钡, 10 g 铅粉, 3 g 氧化铅, 0.09 g 腐殖酸, 将所有称取的样品倒入玛瑙研钵中研磨 20 min。再将混合均匀的粉末倒入烧杯中, 分别加入 6 mL 质量分数 60% 的聚四氟乙烯(PTFE)乳液、适量蒸馏水以及 6 mL 的 1.38 g/cm³ 硫酸溶液, 机械搅拌至生成膏状物质, 即获得铅碳电池负极材料。

分别称取 10 g 二氧化铅, 3 g 氧化铅, 0.15 g 乙炔黑, 0.9 g 硬脂酸钡, 1.8 g 硫酸钡, 将所有称取的样品倒入玛瑙研钵中研磨 20 min 使其混合均匀。再将混合均匀的粉末倒入烧杯中, 再分别加入 6 mL 质量分数 60% 的聚四氟乙烯(PTFE)乳液、一定量的蒸馏水以及 6 mL 的 1.38 g/cm³ 硫酸溶液, 机械搅拌至生成膏状物质, 即获得铅碳电池正极材料。

将所制得的铅碳电池负极、正极材料分别均匀地涂覆到正负极板栅上并压实, 再将制得的电极板放入烘箱中, 在 60 $^\circ\text{C}$ 的温度下固化 12 h, 即获得铅碳电池正、负极。

采用上海辰华公司生产的 CHI760 电化学工作站对含有氮掺杂剑麻纤维基碳材料的负极材料进行测试。测试主要采用三电极体系, 以自制负极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂丝电极为对电极, 电解液为 1.05 g/mL 的硫酸溶液。采用 CT-3008-5V-20A 型

Neware 电池测试系统, 通过恒流循环充放电方式对装配好的模拟铅碳电池进行高倍率工况下充放电性能测试。测试范围为首次放电曲线以及循环寿命曲线。

2 结果与讨论

2.1 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ /剑麻纤维基碳复合材料的物相分析

图 1 为炭热原位合成 In_2O_3 , Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的 XRD 谱图。从图中可以看出, 2 种材料的衍射峰都很明显, 且均为尖峰。说明 2 种复合材料均结晶程度较好。图中氧化物(析氢抑制剂)标准图谱为蓝色, 自制的复合材料为红色。从图 1a 中可以看出, 氧化铟的特征衍射峰主要分布在 20 $^\circ$ 至 90 $^\circ$ 区间内, 其衍射峰较强, 在 2θ 为 21.493 $^\circ$ 、30.580 $^\circ$ 、35.451 $^\circ$ 、51.019 $^\circ$ 以及 60.663 $^\circ$ 特征衍射峰与标准图谱吻合程度较好。从图 1b 中可以看出, 氧化铋的特征衍射峰在全谱中均有分布, 其主要特征衍射峰也能够同标准卡片相吻合。

XRD 结果表明, 在碳复合材料中分别存在 2 种析氢抑制剂 (In_2O_3 、 Bi_2O_3), 与 Bi_2O_3 碳复合材料相比, In_2O_3 衍射峰较强, 说明其在碳复合材料中含量较高。

2.2 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ /剑麻纤维基碳复合材料的微观形貌分析

图 2, 图 3 分别为 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ /剑麻纤维基碳复合

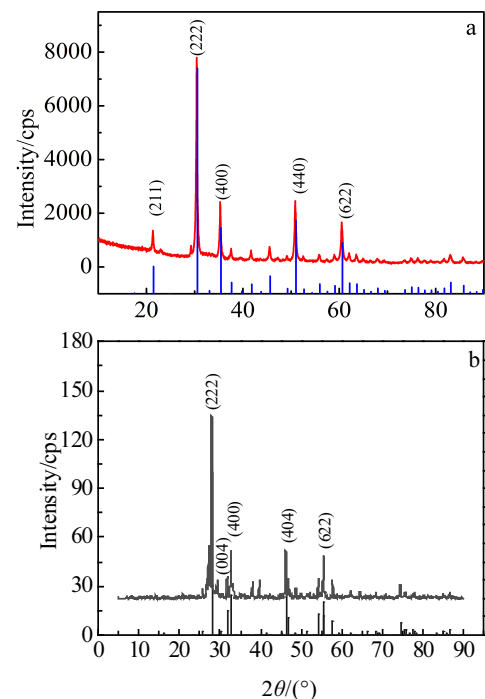


图 1 炭热原位合成 In_2O_3 , Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of In_2O_3 (a), Bi_2O_3 (b)/sisal fiber-based carbon composites synthesized by in situ carbon heating

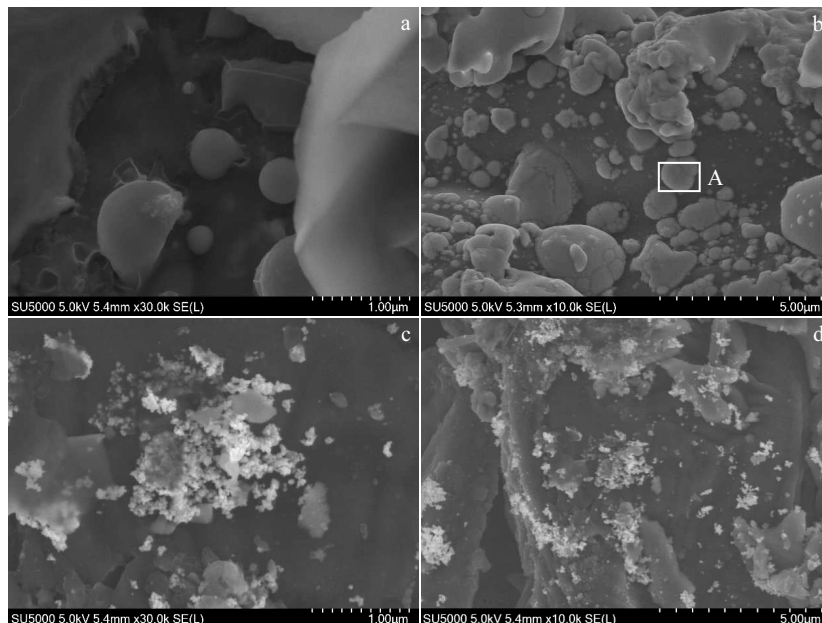


图 2 炭热原位合成及物理研磨合成 In_2O_3 /碳复合材料扫描电镜形貌

Fig.2 SEM images of In_2O_3 /carbon composites: (a, b) in-situ synthesis of carbon heating and (c, d) physical grinding synthesis

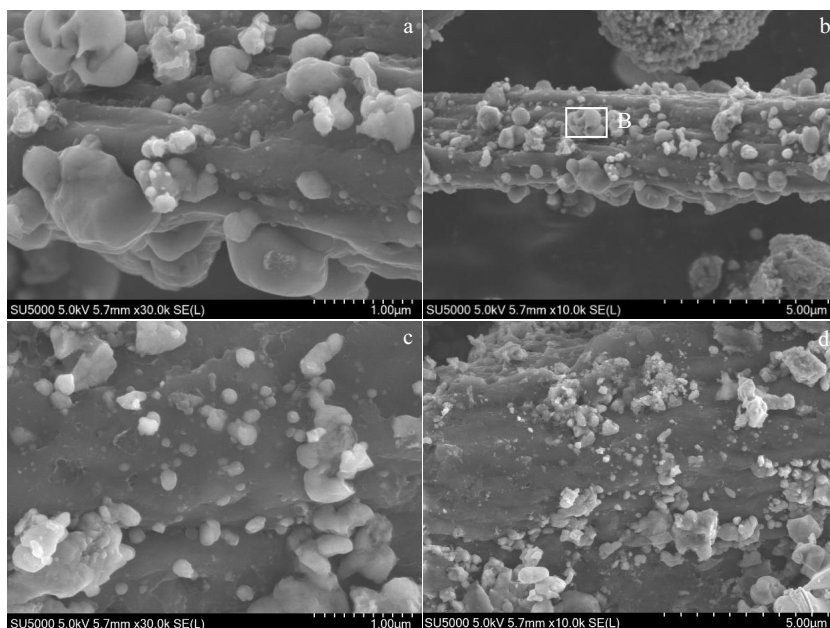


图 3 炭热原位合成及物理研磨合成 Bi_2O_3 /碳复合材料扫描电镜形貌

Fig.3 SEM images of Bi_2O_3 /carbon composites: (a, b) in-situ synthesis of carbon heating and (c, d) physical grinding synthesis

材料的扫描电镜形貌。由图 2a、2b 可知，针对炭热原位合成 In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料，在剑麻纤维基碳材料表面上，可以观测到在氮气保护下制备出的碳复合材料具有大量嵌入到纤维内部的析氢抑制剂 In_2O_3 微球，这是炭热原位合成最显著的特点。从物理

研磨方法制备出的对照样品材料（图 2c、2d）的电镜图像，可以明显观测到 In_2O_3 附着在剑麻纤维碳表面，并发生团聚，分布不均匀。

从图 3a、3b 可知，针对炭热原位合成 Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料，在剑麻纤维基碳材料表面可以观

测到在氮气保护下制备出的材料具有大量嵌入到纤维内部的析氢抑制剂 Bi_2O_3 微球，这是炭热原位合成最显著的特点。而从物理研磨方法制备的对照样品材料（图 3c、3d）的电镜图像，可以明显观测到 Bi_2O_3 附着在剑麻纤维碳表面，并发生团聚，分布不均匀。

SEM 分析表明，采用炭热原位合成方法制备的碳复合材料中，析氢抑制剂在碳纤维表面分布均匀，为有效降低析氢现象的发生提供了条件。

2.3 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ /剑麻纤维基碳复合材料的能谱

图 4 为 2 种炭热原位合成析氢抑制剂/剑麻纤维基碳复合材料的能谱，将主要元素组成列于表 1。根据表 1 可以看出，碳元素在材料中的含量超过 50%，析氢抑制剂中金属元素占比为 8%至 10%。由于氧为轻元素，在 EDS 测试中，发生轻元素效应，导致 2 种析氢抑制剂氧化物中金属与氧的比值与理论值略有不同。通过能谱分析，证明利用炭热原位合成法成功制备了析氢抑制剂/剑麻纤维基碳复合材料。 In_2O_3 、 Bi_2O_3 具有相同的理论原子配比，均为 2:3。从表 1 可知，铟元素含量高于铋元素，析氢抑制剂在复合材料中含量高，为抑制析氢现象的发生提供了基础。

2.4 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ /剑麻纤维基碳复合材料的比表面吸附曲线分析

图 5 为 In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的 BET 吸附

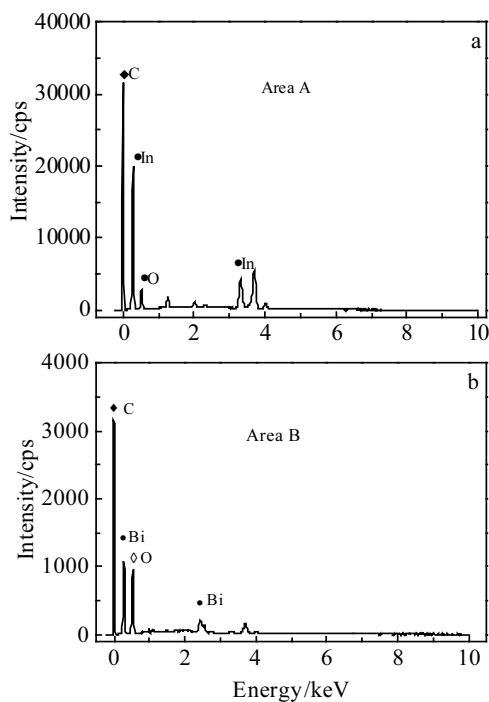


图 4 图 2b 中 A 区和图 3b 中 B 区的 EDS 能谱图
Fig.4 EDS spectra of area A in Fig.2b (a) and area B in Fig.3b (b)

表 1 图 4 的炭热原位合成析氢抑制剂/剑麻纤维基碳复合材料元素组成

Table 1 Elemental composition of hydrogen evolution inhibitor/sisal fiber-based carbon composites in situ synthesis of carbon heating of Fig.4

Area	Composition, ω/%				
	C	O	Zn	In	Bi
A ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ composite)	67.72	14.59	0	10.87	0
B ($\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{C}$ composite)	57.86	28.49	0	0	8.73

脱附曲线图。从图 5 中可以看出，2 种方法制备的 In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料均在相对压力为 0.4 附近出现明显的滞后环。这说明 2 种方法制备的碳材料均为介孔材料。采用炭热原位合成制备的 In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料比表面积为 $194.8720 \text{ m}^2/\text{g}$ ，而采用物理研磨法制备的对照样品的比表面积为 $69.6663 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

图 6 为 In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的孔径分布图。从图 6 中可以看出，2 种方法制备的材料均在孔径为 4 nm 变化率最为明显，但变化率数值，前者大于后者，表明炭热原位合成法制备的碳复合材料，具备 4 nm 孔径的孔数较多。

图 7 为 Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的 BET 吸附

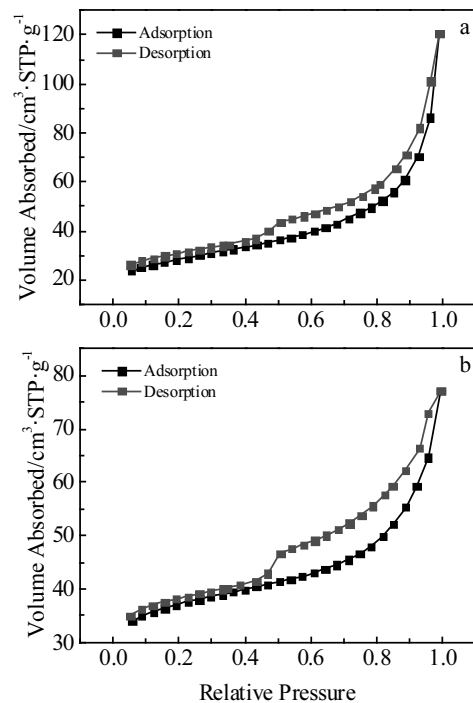


图 5 In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的 BET 吸附-脱附曲线
Fig.5 BET adsorption and desorption curves of In_2O_3 /sisal fiber-based carbon composite materials: (a) in situ methods and (b) physical grinding

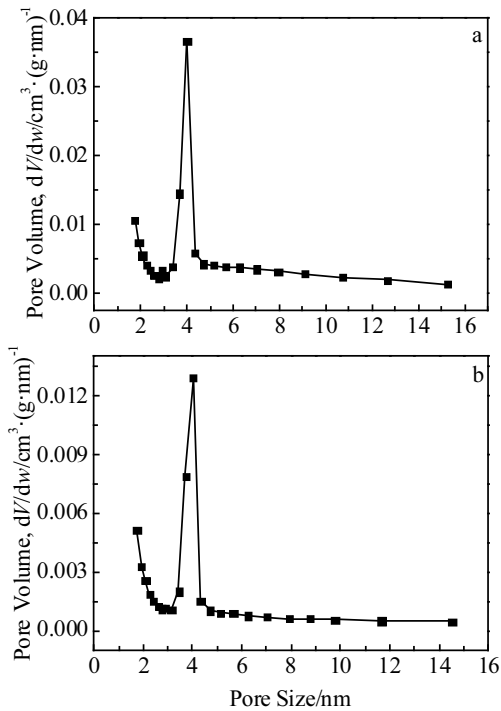


图 6 In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的孔径分布图

Fig.6 Pore size distribution curves of In_2O_3 /sisal fiber-based carbon composite materials: (a) in situ methods and (b) physical grinding

-脱附曲线图。从图 7 中可以看出, 2 种方法制备的 Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料均在相对压力为 0.45 附近出现明显的滞后环。这说明 2 种方法制备的碳材料均为介孔材料。采用炭热原位合成制备的 Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料比表面积为 $147.8410 \text{ m}^2/\text{g}$, 而采用物理研磨法制备的对照样品材料的比表面积为 $113.7107 \text{ m}^2/\text{g}$ 。图 8 为 Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的孔径分布图。从图 8 中可以看出, 2 种方法制备的材料均在孔径为 3.5 nm 变化最为明显, 但变化率数值, 前者大于后者, 表明炭热原位合成法制备的碳复合材料, 具备 3.5 nm 孔径的孔数较多。

将 2 种炭热原位合成析氢抑制剂/剑麻纤维基碳复合材料进行对比, 结果见表 2。从表 2 可以看出, In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的比表面积最高。物理研磨法制备的对照样品材料, 比表面积较小, 这可能是由于物理研磨法会使析氢抑制剂堵塞高温下形成的碳材料孔隙, 这与扫描电镜测试结果相一致。

2.5 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ /剑麻纤维基碳复合材料电化学性能分析

图 9 为 2 种复合材料的线性伏安曲线。从图 9 中可以看出, 添加了 0.5 g In_2O_3 , Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复

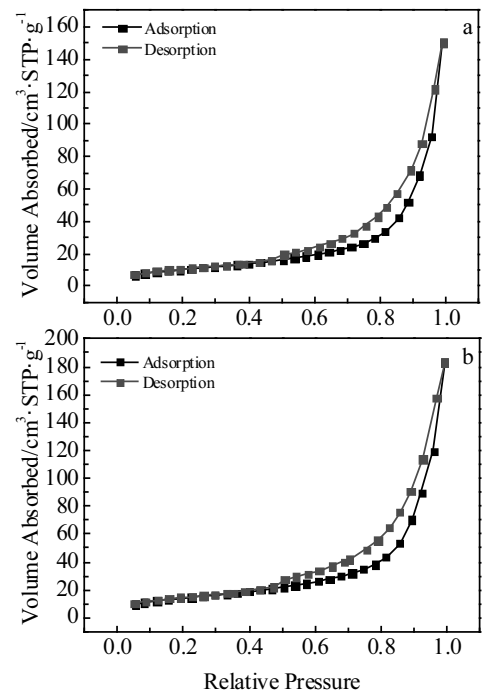


图 7 Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的 BET 吸附-脱附曲线

Fig.7 BET adsorption and desorption curves of Bi_2O_3 /sisal fiber-based carbon composite materials: (a) in situ methods and (b) physical grinding

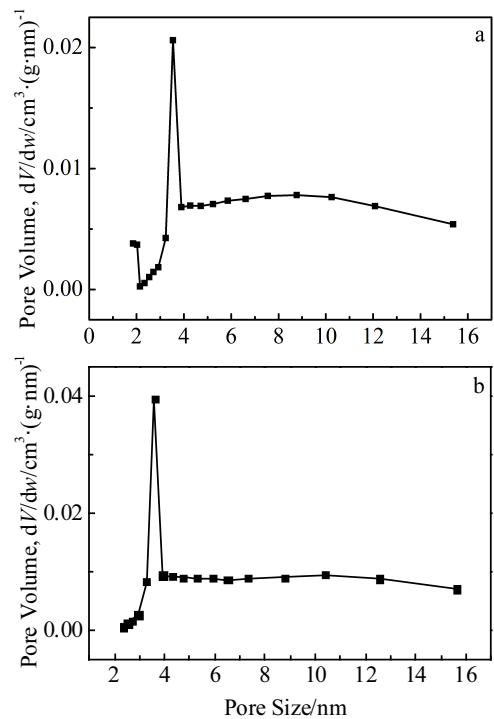


图 8 Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的孔径分布图

Fig.8 Pore size distribution curves of Bi_2O_3 /sisal fiber-based carbon composite materials: (a) in situ methods and (b) physical grinding

表 2 碳复合材料 BET 以及孔径数据

	Surface area/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	Adsorption pore size/nm	Desorption pore size/nm	Pore size/nm
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ (In situ)	194.872	4.3576	4.849	3.965
$\text{In}_2\text{O}_3/\text{C}$ (Physical grinding)	69.6663	3.7897	4.186	4.040
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{C}$ (In situ)	147.841	7.3646	7.448	3.541
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{C}$ (Physical grinding)	113.710	7.2179	7.760	3.503

合材料与空白碳材料相比，负极析氢电流均有不同程度的减小，析氢电位不同程度负移，抑制析氢现象作用明显。另外，与物理研磨法制备的对照样品材料相比，在加入量相同情况下（即 0.5 g）时， In_2O_3 、 Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料抑制析氢现象效果更加明显。这是因为炭热原位合成方法能够使 In_2O_3 、 Bi_2O_3 在剑麻纤维碳材料上分布的更加均匀，而 In_2O_3 、 Bi_2O_3 在酸溶液中的存在形式具有较多的氧空位，占据吸附氢

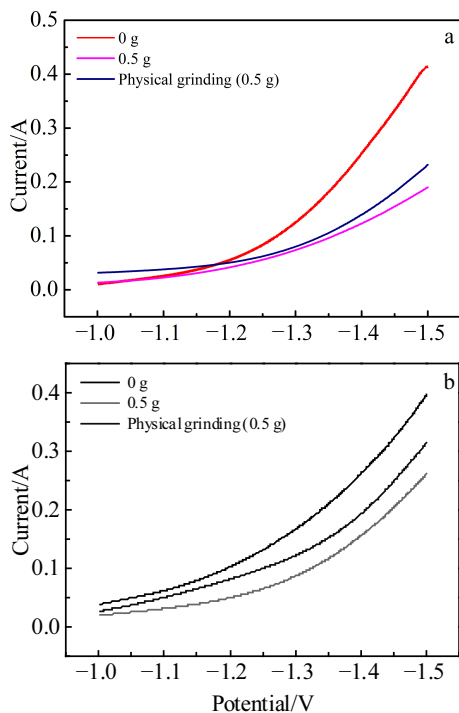


图 9 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ /剑麻纤维基碳复合材料不同添加量下的负极材料线性伏安曲线

Fig.9 Linear sweep voltammetry curves of carbon material with different amounts of In_2O_3 (a), Bi_2O_3 (b)/sisal fiber-based carbon composites

在碳材料上的活性位点，从而抑制析氢^[14]。

图 10 为 2 种复合材料的循环伏安曲线。表 3，表 4 为不同添加量下 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ /剑麻纤维基碳复合材料的比电容数据。从图 10 以及表 3、4 中可以看出，添加了 0.5 g In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料与空白碳材料相比，具有更优异的循环性能和更大的比电容，而

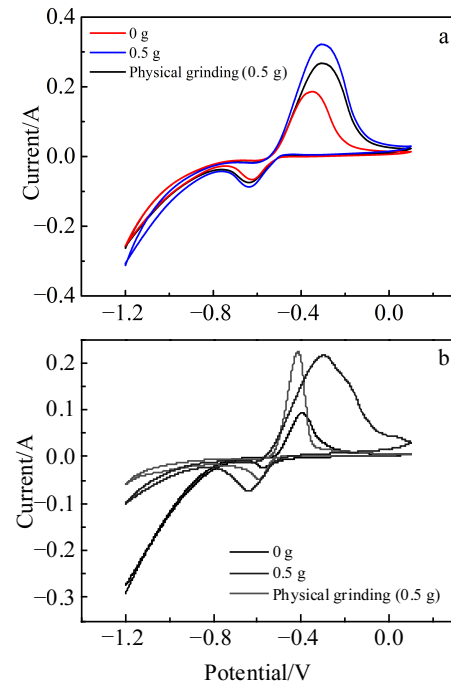


图 10 $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ /剑麻纤维基碳复合材料不同添加量下的负极材料循环伏安曲线

Fig.10 Cyclic voltammetry curves of carbon material with different amounts of In_2O_3 (a), Bi_2O_3 (b)/sisal fiber-based carbon composites

表 3 不同添加量下 In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的比电容
Table 3 Specific capacitance of carbon material with different amounts of In_2O_3 sisal fiber-based carbon composites

Additive amount of composite material/g	Area enclosed by the figure/ cm^2	Specific capacitance/ $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$
0	0.1496	19.179
0.5	0.4469	57.295
Physical grinding, 0.5	0.3744	48.000

表 4 不同添加量下 Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料的比电容
Table 4 Specific capacitance of carbon material with different amounts of Bi_2O_3 sisal fiber-based carbon composites

Additive amount of composite material/g	Area enclosed by the figure/ cm^2	Specific capacitance/ $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$
0	0.1290	16.538
0.5	0.1283	16.449
Physical grinding, 0.5	0.0554	7.103

Bi₂O₃/剑麻纤维基碳复合材料的比电容则无明显变化。另外,与物理研磨法制备的对照样品材料相比,在加入量相同情况下(即 0.5 g)时,In₂O₃, Bi₂O₃/剑麻纤维基碳复合材料的电化学性能也更加优异。这也说明利用炭热原位合成方法制备的碳复合材料,能够为电极反应过程中离子和电子迁移提供更加顺畅的通道^[15]。

一系列电化学性能测试表明, In₂O₃ 相对于 Bi₂O₃ 而言,是一个更好的析氢抑制剂。其原因可能是因为氧化铟加入至铅膏后,主要以氧化铟、In⁺以及 In³⁺的形式存在,3 种形式均有一定程度的抑制析氢作用^[16],但是过氧化铟的加入会在负极材料中发生团聚,使电化学性能有所降低。由此可见,采用高氢过电位元素 In 进行修饰碳材料,能够有效抑制析氢现象的发生。

2.6 模拟铅碳电池性能表征分析

图 11,表 5 分别为模拟铅碳电池的首次充放电曲线和测试数据表。将 2 种复合材料首次充放电曲线测试结果进行对比,由表 5 可知,In₂O₃/剑麻纤维基碳复合材料的最终比容量最大,可达 102.25 mAh/g,这与之前测试结果相吻合。表 5 还表明,物理研磨法制备的对照样品材料,最终比容量比炭热原位合成法制备的碳复合材料小。造成这种现象的原因是由于采用炭热原位合成的碳复合材料添加到负极材料中,能够增

表 5 碳复合材料首次充放电测试数据

Table 5 First charge and discharge test data of carbon composite material

Material	In ₂ O ₃ /C (In situ)	In ₂ O ₃ /C (Physical grinding)	Bi ₂ O ₃ /C (In situ)	Bi ₂ O ₃ /C (Physical grinding)
Specific discharge capacity/mAh·g ⁻¹	102.25	70.49	86.57	59.54

加负极材料各组分之间的相容性,并且由于碳复合材料的加入,在负极材料表面形成了较大的导电网络体系,有利于充放电过程中电解液的渗透和电子的传输。

图 12 为模拟铅碳电池循环寿命图。对比 2 种材料的循环寿命曲线,发现含有含 In₂O₃/剑麻纤维基碳复合材料的铅碳电池性能更高,容量保持率为 79.8%。Bi₂O₃/剑麻纤维基碳复合材料的铅碳电池容量保持率只有 78.6%,这可能与氧化铟在硫酸溶液中的存在形式有很大关系。物理研磨法制备的对照样品材料,其容量保持率比炭热原位合成法制备的复合材料小。这是因为采用炭热原位合成的方法能够使得析氢抑制剂在碳材料上分布更加均匀,具有更高的反应活性位点,从而更加有效地抑制析氢现象的发生,减少了电解液的损失,延长电池使用寿命。

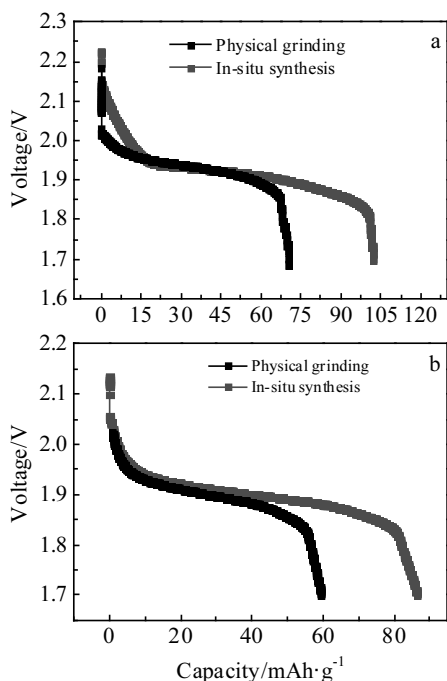


图 11 含析氢抑制剂/剑麻纤维基碳复合材料的铅碳电池首次充放电曲线

Fig.11 First charge and discharge curves of lead-carbon battery containing carbon composite materials: (a) In₂O₃ and (b) Bi₂O₃

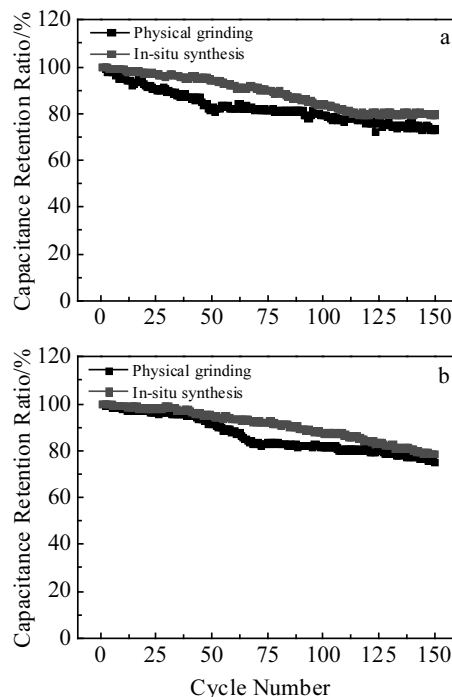


图 12 含析氢抑制剂/剑麻纤维基碳复合材料的铅碳电池循环寿命

Fig.12 Cycling life curves of lead-carbon battery containing carbon composite materials: (a) In₂O₃ and (b) Bi₂O₃

3 结 论

1) In_2O_3 , Bi_2O_3 2 种析氢抑制剂在碳复合材料中, 结晶度较高, 与物理研磨法相比具有更高的比表面积, 更多的介孔, 证明了炭热原位合成方法的可行性。 In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料相比于 Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料电化学性能更好, 其主要表现为析氢电流更小、比电容更大。

2) 析氢抑制剂的加入有效地减缓了析氢现象的发生, Bi_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料和 In_2O_3 /剑麻纤维基碳复合材料是具有应用前景的铅碳电池负极材料。

参考文献 References

- [1] Hu Xinguo(胡信国). *Lead Carbon Battery*(铅碳电池)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014: 18
- [2] Shiomi M, Funato T, Nakamura K *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 1997, 64(1-2): 147
- [3] Fernández M, Valenciano J, Trinidad F *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(14): 4458
- [4] Lam L T, Haigh N P, Phyland C G *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2004, 133(1): 126
- [5] Yamaguchi Y, Shiota M, Nakayama Y *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2000, 85(1): 22
- [6] Lam L T, Louey R. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 158(2): 1140
- [7] Furukawa J, Takada T, Monma D *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(4): 1241
- [8] Conway B E, Tilak B. *Electrochimica Acta*[J], 2002, 47(22,23): 3571
- [9] Zheng Y, Jiao Y, Jaroniec M. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2015, 54(1): 52
- [10] Qin A M, Ji J Y, Du R *et al.* *Composites Communications*[J], 2018, 7: 47
- [11] Yu X L, Zhang K Y, Tian N *et al.* *Materials Letters*[J], 2015, 142(1): 193
- [12] Wang H, Liu Z, Liang Q Q *et al.* *Journal of Cleaner Production*[J], 2018, 197(1): 332
- [13] Liao Shuangquan(廖双泉). *Cellulose Science and Technology* (纤维素科学与技术)[J], 2002, 2: 37
- [14] Lian Jiali(廉嘉丽), Wang Feng(王峰), Yan Jie(颜杰) *et al.* *The 18th National Solid State Ionology Conference and International Electrochemical Energy Storage Technology Forum* (第 18 届全国固态离子学学术会议暨国际电化学储能技术论坛)[C]. Beijing: Chinese Silicate Society, 2016: 69
- [15] Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C *et al.* *Nano Letters*[J], 2008, 8(1): 36
- [16] Zhao Li(赵力), Liu Zhihao(刘志豪), Zhou Wei(周伟) *et al.* *The 29th National Conference on Chemical and Physical Power Sources* (第 29 届全国化学与物理电源学术年会)[C]. Tianjin: China Chemical and Physical Power Industry Association, 2011: 265

In-situ Synthesis of $\text{In}_2\text{O}_3(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ /Sisal Fiber-Based Carbon Composites by Carbon Heating and Their Application in Lead Carbon Batteries

Chen Zesheng¹, Liu Zheng¹, Ai Huiting¹, Lv Yiju¹, Wang Hao¹, He Kunhuan², Zhang Shufen³

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Guangxi Key Laboratory of Electrochemical and Magnetochemical Functional Materials, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

(2. College of Petroleum and Chemical Engineering, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China)

(3. Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Two different hydrogen evolution inhibitors Bi_2O_3 and In_2O_3 /sisal fiber-based carbon composites were prepared by in-situ synthesis of carbon heating. The carbon composites were characterized by XRD, SEM, EDS and N_2 adsorption-desorption curves. The results indicate that the composites have a good degree of crystallization. A large amount of hydrogen evolution inhibitor particles embedded in the fiber inside can be observed on the surface of the sisal fiber-based carbon material, and their distribution is uniform. The prepared carbon composite material was mixed with a battery auxiliary agent to prepare a lead carbon battery anode material. The electrochemical test results show that the anode material of the In_2O_3 /sisal fiber-based carbon composite has a longer cycle life and better electrochemical performance. Its final capacity can reach 102.25 mAh/g; after 150 cycles, the specific capacity maintains 79.8% of the initial specific capacity.

Key words: sisal fiber; hydrogen evolution inhibitor; lead carbon battery; electrochemical performance

Corresponding author: Liu Zheng, Ph. D., Professor, College of Chemical and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, P. R. China, Tel: 0086-773-8996098, E-mail: lisa4.6@163.com