

2020-12-28

## Effect of Stereotaxically-Constructed Graphene on the Negative Electrode Performance of Lead-Acid Batteries

Pin-song Chen

Yi-tao Hu

Xin-yi Zhang

*Collaborative Innovation Center of Sustainable Energy Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;* zhangxinyi@gxu.edu.cn

Pei-kang Shen

*Collaborative Innovation Center of Sustainable Energy Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China;* pkshen@gxu.edu.cn

---

### Recommended Citation

Pin-song Chen, Yi-tao Hu, Xin-yi Zhang, Pei-kang Shen. Effect of Stereotaxically-Constructed Graphene on the Negative Electrode Performance of Lead-Acid Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(6): 834-843.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200306

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss6/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200306

Article ID:1006-3471(2020)06-0834-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(6): 834-843

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 立体构造石墨烯材料对 铅酸蓄电池负极性能影响的研究

陈品松, 胡一涛, 张信义\*, 沈培康\*

(广西大学可再生能源材料协同创新中心, 广西 南宁 530004)

**摘要:** 以具有高比表面积、优良的导电性和高稳定性的立体构造石墨烯材料(stereotaxically-constructed graphene, SCG)作为添加剂, 加入到铅酸蓄电池负极活性材料中, 通过 XRD、SEM 和电化学测试手段系统地分析其对电池性能的影响。结果表明, SCG 材料可以抑制硫酸铅晶体的生长, 促进硫酸铅向海绵状铅的转变, 延缓不可逆硫酸铅在负极的积累, 在 0.1 C 放电速率下, 添加有 SCG 材料的铅酸蓄电池的负极活性材料的初始放电容量为 173.8 mAh·g<sup>-1</sup>, 比未添加碳材料的(151.6 mAh·g<sup>-1</sup>)高 14%。在高速率部分荷电状态(HRPSoC)条件下, 添加 SCG 材料的电池循环寿命达到 10,889 圈, 是未在负极活性材料中添加碳材料的电池的循环寿命的 303%。这些结果验证了立体构造石墨烯材料对铅酸蓄电池的积极影响, 展现了其在铅酸蓄电池中的良好的应用前景。

**关键词:** 立体构造石墨烯; 铅酸蓄电池; 负极活性材料; 不可逆硫酸盐化; 循环寿命

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

随着社会能源形式的变化, 可再生能源在能源市场的占比不断提高, 储能系统也因为其在可再生续能源的开发和应用中发挥着不可替代的作用, 而越来越受到人们的重视<sup>[1-2]</sup>。能源产业迫切需要一个适宜能源存储系统, 解决风能、太阳能等可再生能源供需失衡的问题<sup>[3-6]</sup>。铅酸蓄电池具有成本低、可靠性高、生产工艺简单、易于维护和回收利用等优点, 是储能系统的理想选择<sup>[7-10]</sup>。然而, 由于其活性材料的绝缘性和充电/放电过程中的体积变化, 硫酸铅会逐渐在负极上积聚, 这被称为负极的不可逆硫酸盐化<sup>[11]</sup>。高倍率部分荷电状态(HRPSoC)条件下的循环寿命是评价铅酸蓄电池性能的重要指标。不幸的是, 在 HRPSoC 条件下, 不可逆硫酸铅会迅速积累, 导致电池失效<sup>[12]</sup>。

负极中的不可逆硫酸盐化问题的限制了铅酸蓄电池的性能和电池的广泛应用, 提出有效的解决方案以提高电池性能至关重要。为了实现这一目标, 许多材料, 特别是碳材料, 如炭黑<sup>[13]</sup>、活性炭<sup>[14]</sup>、石墨<sup>[15]</sup>、碳纳米管<sup>[16]</sup>等, 被添加到铅酸蓄电池中, 并进行了研究。Shiomi 等<sup>[17]</sup>和 Nakamura 等<sup>[18]</sup>研究发

现, 增加负极中的碳含量可以有效抑制不可逆硫酸铅的积累, 电池的循环寿命性能显著提高。Tong 等<sup>[19]</sup>指出, 在负极电极活性材料中添加活性炭可以促进 PbSO<sub>4</sub> 与 Pb 的转化, 减小 PbSO<sub>4</sub> 晶体的尺寸。Bleucia 等<sup>[20]</sup>制备了石墨化碳纳米纤维, 发现当它加入电池时, 可以在电极板中形成导电网络, 从而提高电池在部分充电状态下工作的循环寿命。

石墨烯以其独特的结构和优异的导电性, 自发现以来备受瞩目<sup>[21-23]</sup>。研究人员进行了研究, 证明石墨烯作为活性材料或组分加入催化剂<sup>[24]</sup>、超级电容器<sup>[25]</sup>、锂离子电池<sup>[26]</sup>、锂硫电池<sup>[27]</sup>等可以取得有益的效果。对于铅酸蓄电池来说, 石墨烯的加入可以带来很多好处, 例如作为导电网络/骨架<sup>[28]</sup>, 可以抑制 PbSO<sub>4</sub> 晶体颗粒的生长<sup>[29]</sup>。然而, 有几个问题阻碍了它们的商业化。首先, 石墨烯易受氧化环境影响, 氧化的石墨烯导电性差, 使活性材料性能下降。其次, 二维石墨烯容易聚集、重叠, 导致活性表面积损失、活性材料的利用率降低。

本文以一种经济有效的热裂解方法来合成立体构建的石墨烯(stereotaxically-constructed

收稿日期: 2020-03-06, 修订日期: 2020-04-09. \* 通讯作者, Tel: (86)18376681405, (86)13377082493, E-mail: zhangxinyi@gxu.edu.cn; pkshen@gxu.edu.cn

广西壮族自治区科技重大专项(No. AA17204083, No. AB16380030)和国家自然科学基金(No. 21972027)资助

graphene, SCG)材料,将其应用于铅酸蓄电池负极中,其活性材料在 0.1C 放电速率下的初始放电比容量达到  $173.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,比不添加 SCG 材料时高 14%;在 HRPSoC 条件下,循环寿命显著提高到 300%以上(3594-10,077)。

## 1 实验

### 1.1 材料和电池的制备

SCG 材料的制备:通过热裂解阳离子交换树脂来制备<sup>[30]</sup>,简单地说,阳离子交换树脂经过清洗后,使用镍盐溶液充分浸泡,再进行清洗和干燥,置入高浓度的 KOH/乙醇溶液中,80 °C 下搅拌造孔,经过 6 h 的静置后,在 70 °C 条件下干燥,得到的混合物使用粉碎机打碎后,样品在氮气氛下高温裂解,再经过酸洗、干燥得到 SCG 材料。

负极铅膏的制备:首先将碳添加剂、腐殖酸、木质素磺酸钠和硫酸钡置于一定量的乙醇中,经过搅拌和超声处理,得到混合均匀的悬浊液再加入氧化铅粉,搅拌均匀后,经干燥,得到混合铅粉,加入去离子水和硫酸溶液( $1.4 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )搅拌均匀,调节水的添加量,控制铅膏的视密度在 4.3 ~ 4.4 之间,得到铅酸蓄电池负极铅膏。作为对比,以同样的方法制备了未添加碳材料(blank),添加 Cabot 碳粉(cabot)和乙炔黑(acetylene black, AECT)的负极铅膏,铅膏的组分如表 1 所示,各组分含量相对氧化铅粉的质量计算。

测试电池的制备:试验电池的制备:将铅膏涂覆到尺寸为  $3.9 \times 2.7 \text{ mm}$  的 Pb-Sn-Ca 合金板栅上,压实,将极板置入温度为 60 °C,湿度 >95% 的烘箱中,固化 48 h,得到铅酸蓄电池生极板。作为对比,以同样的组成比例和步骤制备了碳添加剂为 Cabot carbon (标记为:Cabot)、acetylene black (标记为:AECT)和不含碳添加剂的(标记为:Blank)的负

极板。采用两块商业的铅酸蓄电池正极板(尺寸为  $39 \times 27 \times 1.5 \text{ mm}$ )将自制的铅酸蓄电池负极板夹在中间,使用吸液式玻璃纤维隔板(AGM)将正负极板隔开,并注入适量的密度为  $1.24 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的硫酸溶液,组装、经过化成得到测试用的电压为 2 V 铅酸蓄电池单元。

### 1.2 样品的物理表征

采用扫描电子显微镜(Hitachi SU8220)和球差校正环境投射电镜(Titanic G2 ETEM, FEI)观察了这些样品的微观形貌。采用拉曼光谱仪(LabRam HR Evolution, Horiba Jobin Yvon)测定了样品的拉曼分析光谱。X 射线衍射(SmartLab, Rigaku, Cu  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ )表征了 NAM 的物质组分和晶体结构。使用多站比表面积测试系统(ASAP2460, Micromeritics)对材料的氮气吸附脱附曲线、孔径分布、比表面积和孔体积等进行了测试。

### 1.3 测试

#### 1) 电化学测试

采用电化学工作站(IM6e, Zahner-Elektrik)对工作电极进行循环伏安(CV)、线性扫描伏安(LSV)和交流阻抗(EIS)测试,参比电极为 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(vs. REH = 0.615 V)参比电极,电解液为  $1.28 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$  的硫酸溶液。

#### 2) 电池测试

采用电池充放电测试系统(BTS-5V6A, Neware)对测试电池进行充放电性能测试。倍率性能测试:在电池充满后,电池以不同倍率(0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C)的电流放电,测定电池的倍率性能;HRPSoC 循环寿命测试:在电池充满电后,使用 1C 的电流,将电池放电至 50% SOC,然后以 2 C 电流充电 20 s,静置 5 s, 2 C 电流放电 20 s 的循环充放电程序模拟电池在高倍率部分荷电下

表 1 负极铅膏的组分

Tab. 1 Contents of anode pastes

Type	Carbon additive	Carbon additive in NAM/wt. %	Other additive material/wt. %			
			Short fibers	Humic acids	Sodium ligniusulfonate	BaSO <sub>4</sub>
Blank	-	-				
SCG	SCG	0.10%				
Cabot	Cabot carbon	0.10%	0.05%	0.10%	0.20%	0.50%
AECT	Acetylene black	0.10%				

的工作状态,测定其循环寿命。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SCG 材料的表征

如图 1 所示的立体构造石墨烯的 SEM 和 TEM 图像显示,立体构造石墨烯材料具有多孔的三维网状结构,并且具备有较少层数的石墨烯片层.图 1D 所示为 SCG 材料的拉曼图谱,D 峰位于  $1321\text{ cm}^{-1}$  处,强度较大,说明碳晶格中存在缺陷和有序,G 峰位于  $1572\text{ cm}^{-1}$  处,其  $I_D/I_G$  值为 1.08,表明样品的石墨烯层数较少<sup>[31]</sup>.

如图 2 所示的几种碳材料的吸附脱附曲线,对于 SCG(图 2-A),等温线为典型的 IV 型曲线<sup>[32]</sup>,表明此种碳材料具有微孔和介孔混合结构. Cabot 和 AECT 的等温线也是 IV 型,但是因为比表面积和孔径分布的不同,展现出了不同的形态.几种碳材料的比表面积分别为  $1014\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $139\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  和  $16\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .通过微观形貌图像和比表面积分析可以发现,SCG 材料具有较大的比表面积,其多孔结构可以提供丰富的离子通道,并加强与电池活性材料的接触,形成导电网格,有利于提高活性材料的利用率<sup>[33]</sup>.

### 2.2 碳材料的电化学性能分析

如图 3 所示的几种碳材料的 CV 曲线和 LSV

曲线.显然,SCG 材料的 CV 曲线在这三种材料中面积最大,且所有曲线都接近矩形(图 3(A)),说明这些碳材料具有理想的电容性和低接触电阻.碳材料的电容通常用以下公式计算:

$$C = \frac{1}{mv\Delta v} \int_{v_2}^{v_1} I(V)dV \quad (1)$$

式中, $C$  代表了材料具有的电容( $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ ), $m$  是工作电极碳材料的质量( $\text{g}$ ), $v$  代表扫描速度( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ ), $\Delta v$  是电势范围( $\text{V}$ ), $\int_{v_2}^{v_1} I(V)dV$  表示曲线的积分面积<sup>[7]</sup>.

经计算,在  $0\text{ V} \sim -0.8\text{ V}$  的电势窗口,SCG、Cabot 和 ACET 三种碳材料的比电容分别为  $187.4\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $64.9\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$  和  $16.2\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ .与 Cabot 和 AECT 相比,SCG 具有更大的电容,在高速充放电过程中,SCG 材料可以优先容纳部分电荷,缓解大电流对活性材料冲击,帮助维持活性材料的稳定.同样,根据图 3 (B) 中的 LSV 曲线,SCG 材料的析氢起始电位为  $-1.16\text{ V}$ ,Cabot 为  $-1.11\text{ V}$ ,AECT 为  $-1.20\text{ V}$ .更重要的是,SCG 电极在电位为  $-1.5\text{ V}$  时的析氢的电流为  $-6.25\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,远小于 Cabot( $-12.1\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 和 AECT( $-9.65\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) 电极在  $-1.5\text{ V}$  电位下的析氢电流.因此,可以推断添加 SCG 的负极板上发生的析氢反应更加轻微.

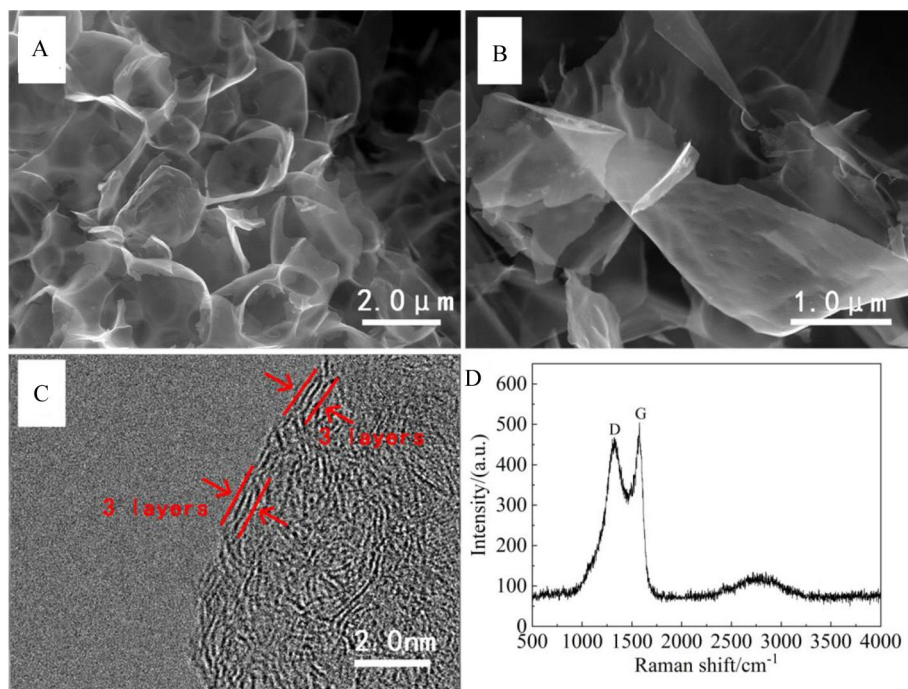


图 1 SCG 材料的 SEM 图像(A, B)、TEM 图像(C)和拉曼图谱(D)

Fig. 1 SEM images (A, B), and (C) TEM image, and Raman curve (D) of SCG material

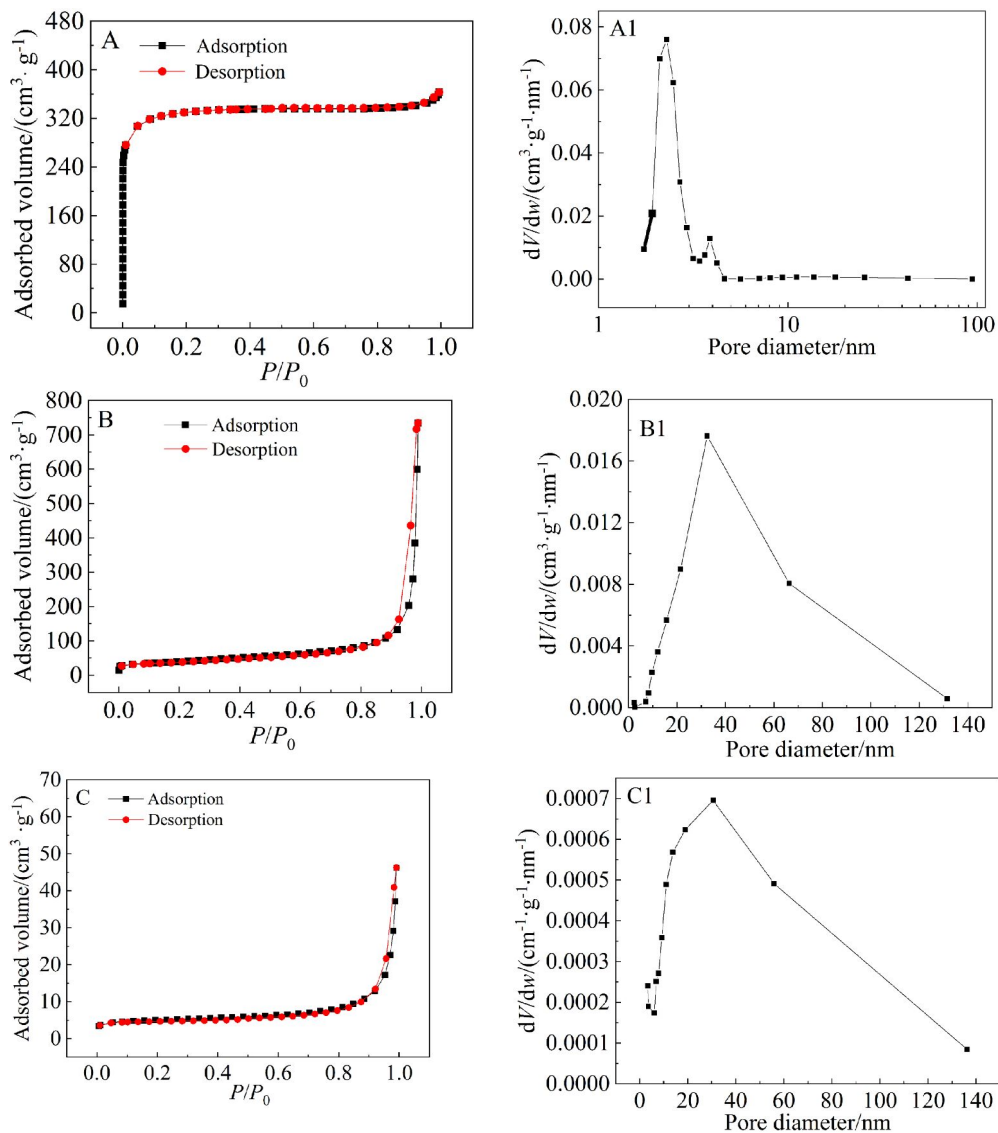


图 2 SCG(A, A1)、Cabot(B, B1)和 AECT(C, C1)材料的吸脱附曲线(A, B, C)和孔径分布曲线(A1, B1, C1)

Fig. 2 Adsorption-desorption isotherms (A, B, C) and pore size distribution curves (A1, B1, C1) of (A, A1) SCG, (B, B1) Cabot, (C, C1) AECT

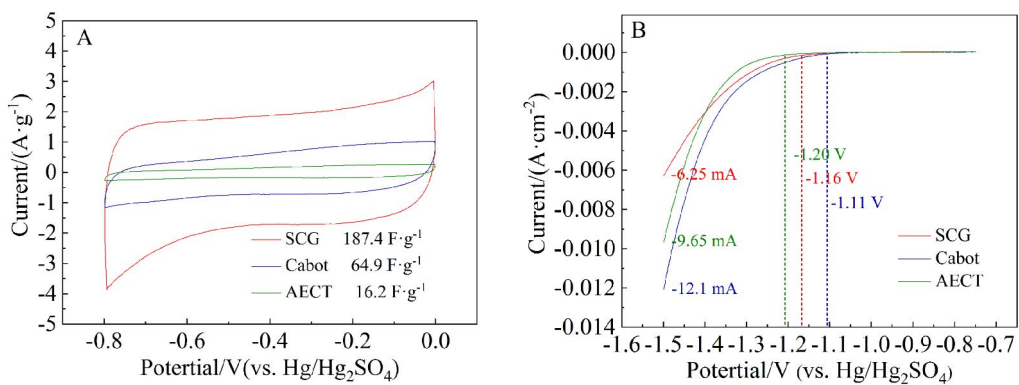


图 3 几种碳材料的 CV 曲线(A)和 LSV 曲线(B)

Fig. 3 (A) CV and (B) LSV curves of different carbon materials

### 2.3 SCG 对负极活性物质的影响

图 4(A)显示了 4 个负极板(Blank, SCG, Cabot, AECT)在相同扫描速率( $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ )下的 CV 曲线. 峰 1 和峰 3 分别为还原反应( $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$ )和氧化反应( $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$ ). 可见, 氧化反应的峰值电流明显大于还原反应的峰值电流, 说明负极板的不可逆硫酸盐化是铅酸蓄电池失效的主要因素, 而 SCG 电极氧化还原反应的峰值电流最大. 这表明, 添加的 SCG 提高了 NAM 的导电性和转化效率. 也可以看出, SCG 电极的析氢峰(峰 2)并不是最高的, 这说明 SCG 电极产生的析氢反应更轻微, 可以减少电解液的损失, 从而提供更好的稳定性.

在  $-1.3 \text{ V}$  直流电位下进行了 EIS 测量, Nyquist 图和等效电路如图 4(B)所示, 拟合结果如表 2 所示.  $R_1$  表示电极材料本身具有的欧姆阻抗, 可由曲线半圆与 X 轴交点坐标显示,  $R_2$  表示析氢反应的电化学阻抗, 可由阻抗曲线半圆直径显示<sup>[34-35]</sup>, 代表了析氢反应中的电荷转移过程. 碳材料的析氢电位低于铅, 所以不含碳材料的 Blank 电极的表现出了最大析氢阻抗( $R_2, 72.548 \Omega$ ), 而

SCG、Cabot 和 AECT 电极的  $R_2$  值分别为  $53.481$ 、 $38.552$  和  $42.785 \Omega$ . SCG 电极的  $R_2$  值大于 Cabot 和 AECT 电极的, 说明添加 SCG 不会导致无法控制的析氢反应. 在等效电路模型中,  $R_1$  表示板的欧姆阻抗. Blank、SCG、Cabot 和 AECT 电极的  $R_1$  值分别为  $0.256$ 、 $0.221$ 、 $0.241$  和  $0.245 \Omega$ . SCG 电极的欧姆阻抗最小, 即添加 SCG 材料可以有效提高负极活性材料的电导率.

### 2.4 测试电池的性能

图 5 所示为不同测试电池的性能测试曲线. 如图 5A 所示, Blank、SCG、Cabot 和 AECT 测试电池在  $0.1 \text{ C}$  放电速率下的负极初始比容量分别为  $151.6$ 、 $173.8$ 、 $164.8$  和  $157.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ . 显然, 与 Blank 测试电池相比, 含有碳添加剂的电池的负极板初始容量均有不同程度的提高. 添加有 SCG 材料的测试电池在  $0.1 \text{ C}$  的放电电流下, 其负极活性物质的首次放电比容量可达  $173.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 比 Blank 负极 ( $151.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ) 高  $14\%$ . 而 Cabot 和 ACET 电池的 NAM 的首次放电比容量分别为  $164.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $157.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 均高于 Blank 负极. 而制备的测试

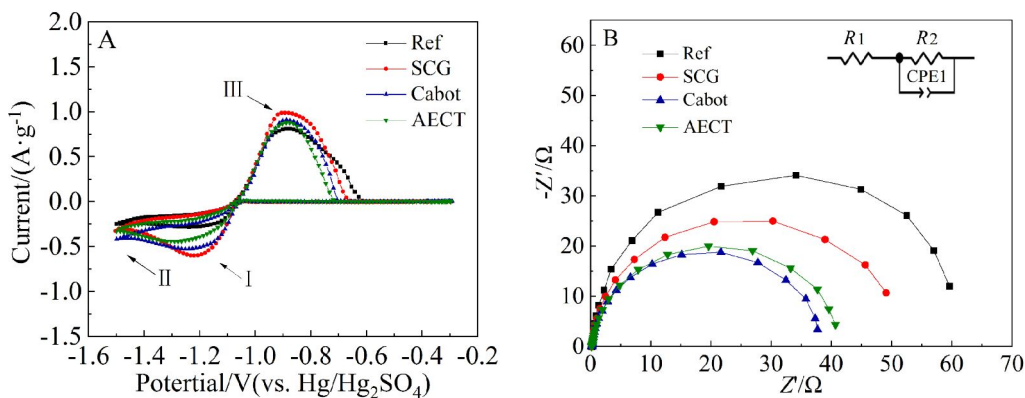


图 4 (A)含有不同碳材料的负电极 CV 曲线;(B)EIS 曲线和等效电路图

Fig. 4 (A) CV curves and (B) Nyquist plots of negative electrodes with various carbon materials. The inset in B is an equivalent circuit model

表 2 不同样品在  $-1.3 \text{ V}$  直流电位下的 EIS 数据等效电路拟合值

Tab. 2 Fitting values by an equivalent circuit for EIS data of various samples at  $-1.3 \text{ V}$

Working electrode	$R_1/\Omega$	$R_2/\Omega$	CPE1-T	CPE1-P
Blank	0.256	72.548	0.003	0.923
SCG	0.221	53.481	0.002	0.945
Cabot	0.241	38.552	0.001	0.938
AECT	0.245	42.785	0.002	0.917

的正极相对于负极是过量的, 电池的各种性能表现主要由负极控制. 由此说明, SCG 有效地提高了铅酸蓄电池负极活性物质的利用率.

图 5(B)所示为测试电池的倍率和循环性能曲线. SCG 在各倍率下的比容量均高于 Blank、Cabot 和 AECT 电池, 表现出优异的高速率性能. 在放电倍率为 0.1C 时, Blank 电池平均有  $144.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的放电容量, 而添加的 SCG 材料的测试电池的容量为  $164.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 放电比容量较 Blank 电池高出 13%. 在 2C 放电倍率下, SCG 电池仍具有  $102.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量, 这比 Blank 电池高出 17% ( $86.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ). 更重要的是, 当放电速率恢复到 0.1C 时, SCG 电池保持了较高的容量, 显示出良好的循环性和稳定性. 在倍率性能测试结束后, 电池以 0.1C 的倍率循环 100 圈, 其容量/循环性能曲线如图 5(C)所示, 可以发现, 经过 100 圈的循环后, 含有 SCG 材料的测试电池的负极活性材料仍保持了  $131.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的比容量, 而 Blank、Cabot 和 AECT

活性材料的比容量分别降至了 50.9、102.8 和  $63.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 低于 SCG 活性材料保持的比容量.

模拟的 HRPSoC 条件下电池的循环寿命曲线如图 5(D)所示. 显然, 碳材料的添加对电池的 HRPSoC 循环寿命产生了积极的影响. Cabot 和 ACET 电池比 Blank 电池具有更好的循环寿命, 前者为 7,533 个循环, 后者为 4,414 个循环, SCG 电池的 HRPSoC 周期寿命明显优于 Blank 电池, 从 3,594 个周期提高到 10,889 个周期, 提高到 303% 以上.

HRPSoC 测试结束后, 重新对电池充电, 并进行开路阻抗测试, 分析电池的内阻, 结果如图 6 所示. 电池的欧姆阻抗是指电池材料的电阻, 包括电解质、电流收集器、电池端子和内部连接的电阻. SCG 电池的的欧姆电阻为  $0.276 \Omega$ , 小于 Blank 电池 ( $0.321 \Omega$ ), 也小于 Cabot 的电池 ( $0.284 \Omega$ )和 AECT 电池 ( $0.305 \Omega$ ). 显然, SCG 电池具的内阻更低, 表明 SCG 材料可以有效抑制活性材料的不可

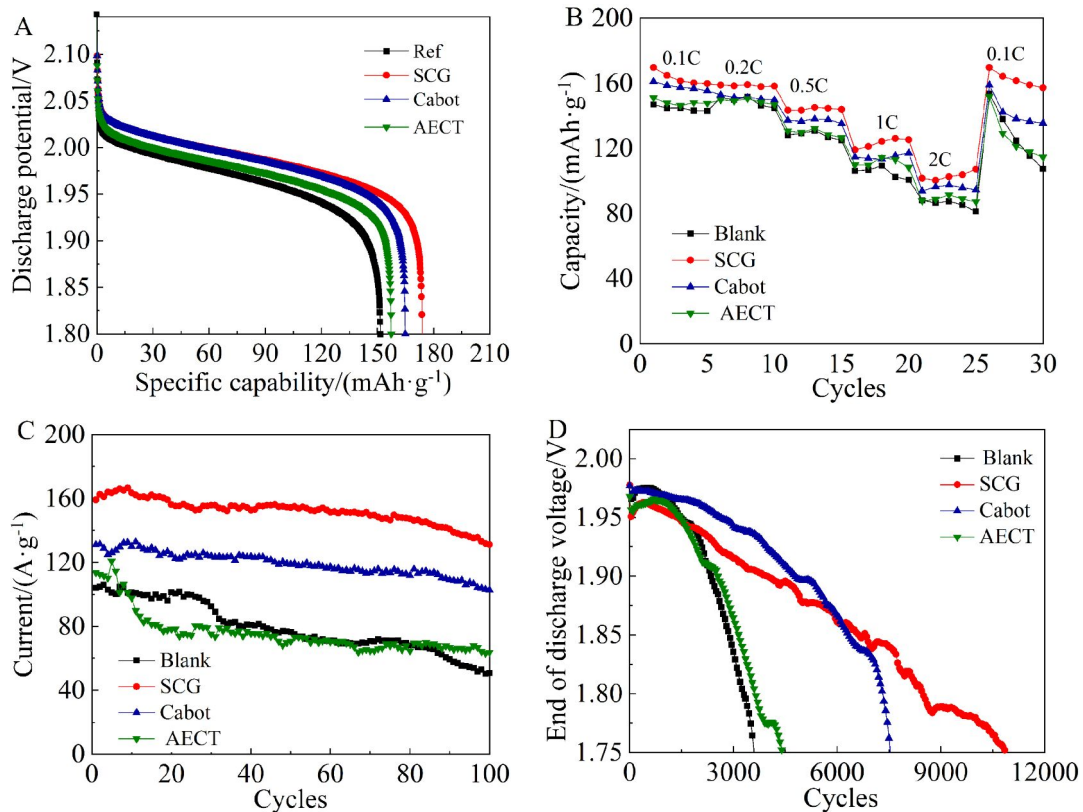


图 5 (A) 2.0V 测试电池的首次放电容量; (B) 不同电池的倍率性能曲线; (C) 电池的容量/循环性能曲线; (D) 电池在 HRPSoC 下的循环寿命曲线

Fig. 5 (A) Initial discharge capacity curves of the 2.0 V tested batteries at 0.1 C discharge rate, (B) Rate performance curves, (C) Cycle performance curves and (D) HRPSoC cycling performance curves of batteries.

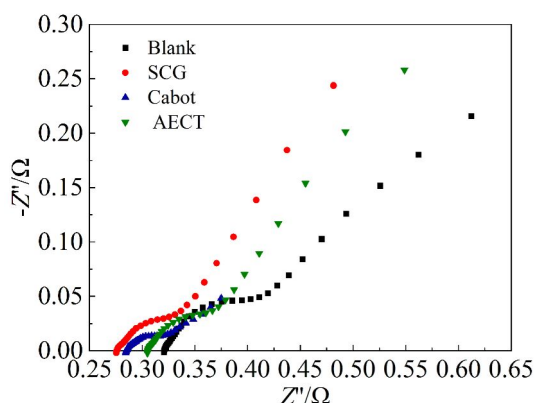


图 6 电池在 HRPSoC 循环测试后再充电状态下的 EIS 测试曲线

Fig. 6 Electrochemical impedance spectra for the tested batteries after the HRPSoC cycle-set and recharge

逆硫酸盐化,使负极板内积累的不导电硫酸铅减少,并增强负极板的导电性,使电池在经历长时间使用后仍具有良好的可充电能力。

### 2.5 NAM 的物理表征

循环测试测试后,极板上的活性物质被取下来进行 SEM 和 XRE 测试. SEM 图像如图 7 所示.很明显,在未添加碳材料的 Blank 的活性物质中(图 7(A)),有很多直径较大的 PbSO<sub>4</sub> 颗粒,而且在 AECT 活性物质(图 7(D))中有类似的情况,但颗粒的直径稍小,在和 SCG(图 7(B))和 Cabot(图 7(C))中,PbSO<sub>4</sub> 颗粒直径更小,这表明硫酸盐化作用的现象已经缓解.样品中直径最小的是 SCG 活性材

料中的 PbSO<sub>4</sub> 颗粒.此外,将电池重新组装、充电后,再次从负极板上取下一些样品进行观察,如图 7 所示.在 Blank 电极板样品中(图 7(A1)),大部分材料仍以较大直径颗粒的形式存在.而对于添加了 SCG 材料的样品(图 7(D1)),绝大多数活性物质已经转化为海绵状的铅.通过对比 Pb 和 PbSO<sub>4</sub> 的主要特征峰(最高的一个)强度的比值  $I_{Pb}/I_{PbSO_4}$ ,可以在一定程度上反映出活性物质中 Pb 和 PbSO<sub>4</sub> 的相对含量<sup>[34]</sup>,通过 XRD 测试(图 8(A))发现在循环试验后的状态下,所有样品的  $I_{Pb}/I_{PbSO_4}$  值均较低(Blank、SCG、Cabot、AECT 分别为 0.47、0.71、0.59、0.50),说明这些平板中的活性物质大部分转化为硫酸铅.充电后的  $I_{Pb}/I_{PbSO_4}$  的值产生了一些变化(图 8(B)).对于 SCG,其  $I_{Pb}/I_{PbSO_4}$  比值为 2.25,且远大于其他样品(Blank、Cabot、AECT 分别为 0.49、0.69、0.82),说明 SCG 板比其他三个电极板含有更多的 Pb,不可逆 PbSO<sub>4</sub> 较少.说明与 Cabot 和 AECT 材料相比,SCG 在抑制负活性材料的不可逆硫酸盐化和提高电荷接受度方面具有更好的效果,电池经过循环后仍具有较高的容量。

### 3 结 论

本文将立体构造石墨烯材料添加到铅酸蓄电池负极活性材料中,研究了其对铅酸蓄电池负极活性材料的影响.在 SCG 材料添加量为 0.1wt.% 时,可以有效地提高负极活性物质利用率,获得 173.8 mAh·g<sup>-1</sup> 的初始放电比容量;在高速率部分充电状态测试中,含有 SCG 的负极板的测试电池

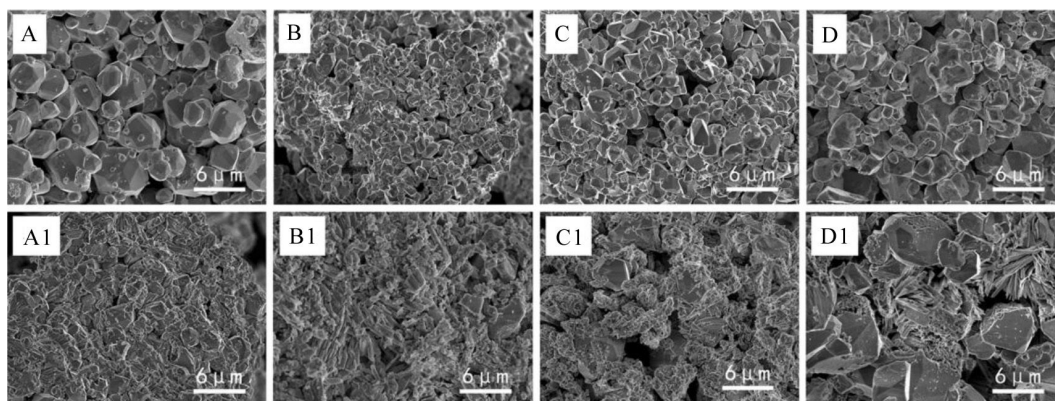


图 7 循环试验后含有不同碳材料的负极活性物质(A) Blank、(B) SCG、(C) Cabot 和(D) AECT 的微观结构,循环试验和重新充电后的活性物质的 SEM 图像: (A1) Blank、(B1) SCG、(C1) Cabot 和(D1) AECT

Fig. 7 Microstructures of negative active materials with various carbon materials after the cycle test: (A) Blank, (B) SCG, (C) Cabot and (D) AECT. SEM images of negative active materials after cycle test and recharge: (A1) Blank, (B1) SCG, (C1) Cabot and (D1) AECT.



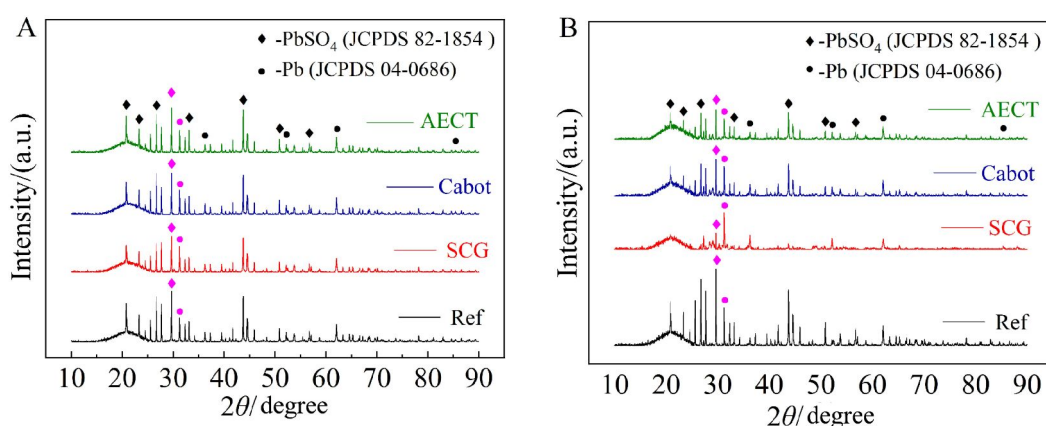


图8 含有不同碳材料的负极活性物质的 XRD 图谱: (A) 循环测试后, (B) 循环测试且再充满电后

Fig. 8 XRD patterns for negative active materials with various carbon materials at different states. (A) After cycle test and (B) after cycle test and recharge

显示了优异的循环寿命 (10,889 次循环, 2C)。即使经过 HRPCoC 测试, 活性材料仍可以有效地转化为海绵铅。通过电化学测试、XRD 和 SEM 测试的方法探究了 SCG 材料在铅酸蓄电池负极活性材料中的作用机制, 得出以下结论: 1) SCG 材料具有三维结构和超大的比表面积, 可在活性材料内形成导电网络, 提高其的电导率; 2) SCG 材料的多孔结构可以在活性材料中建立离子通道, 加快离子的传输速率, 提高电池在高速率下充放电的效率; 3) SCG 是一种碳材料, 作为负极活性材料中的第二相, 可以有效抑制放电状态下  $\text{PbSO}_4$  晶体颗粒的生长, 延缓活性物质的不可逆硫酸盐化, 延长电池的循环寿命; 4) SCG 材料具有高电容性, 可作为充放电过程的缓冲器, 使电池具有更好的充电接受性能。5) SCG 材料具有较高的析氢电位和小的析氢峰值电流, 不会造成严重的析氢反应, 防止电解液中水的损失, 增强电池的稳定性。

### 参考文献(References):

- [1] Hamelink M, Opendakker R. How business model innovation affects firm performance in the energy storage market [J]. *Renewable Energy*, 2019, 113: 120-127.
- [2] Blanco H, Faaij A. A review at the role of storage in energy systems with a focus on Power to Gas and long-term storage[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81: 1049-1086.
- [3] Laslett D, Carter C, Creagh C, et al. A large-scale renewable electricity supply system by 2030: Solar, wind, energy efficiency, storage and inertia for the South West Interconnected System (SWIS) in Western Australia[J]. *Renewable Energy*, 2017, 113: 713-731.
- [4] Li Y, Li Y B, Ji P F, et al. Development of energy storage industry in China: A technical and economic point of review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 49: 805-812.
- [5] Braff W A, Mueller J M, Trancik J E. Value of storage technologies for wind and solar energy[J]. *Nature Climate Change*, 2016, 6: 964-969.
- [6] Palizban O, Kauhaniemi K. Energy storage systems in modern grids-matrix of technologies and applications [J]. *Journal of Energy Storage*, 2016, 6: 248-259.
- [7] Lach J, Wróbe K, Wróbel J, et al. Applications of carbon in lead-acid batteries: a review[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2019, 23(3): 693-705.
- [8] McAllister S D, Patankar S N, Cheng I F, et al. Lead dioxide coated hollow glass microspheres as conductive additives for lead acid batteries[J]. *Scripta Materialia*, 2009, 61 (4): 375-378.
- [9] Newell J D, Patankar S N, Edwards D B. Porous microspheres as additives in lead-acid batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188(1): 292-295.
- [10] Wang L Y (王乐莹), Zhang H (张浩), Hu C (胡晨), et al. Review of carbon materials energy storage mechanism in lead-carbon battery[J]. *Journal of Electrochemistry (电化学)*, 2014, 20(5): 476-481.
- [11] Kumar S M, Kiran U V, Raju A K, et al. Effect of boron-carbon-nitride as a negative additive for lead acid batteries operating under high-rate partial-state-of-charge conditions[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(79): 75122-75125.
- [12] Lam L T, Haigh N P, Phyland C G, et al. Failure mode of valve-regulated lead-acid batteries under high-rate par-

- tial-state-of-charge operation[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 133(1): 126-134.
- [13] Ebner E, Burow D, Börger A, et al. Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro-hybrid applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 239: 483-489.
- [14] Wang L Y, Zhang H, Cao G P, et al. Effect of activated carbon surface functional groups on nano-lead electrodeposition and hydrogen evolution and its applications in lead-carbon batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 186: 654-663.
- [15] Zhang S K, Zhang H, Cheng J, et al. Novel polymer-graphite composite grid as a negative current collector for lead-acid batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 334: 31-38.
- [16] 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): 3634-3643.
- [17] Shiomi M, Funato T, Nakamura K, et al. Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead-acid batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 94: 147-152.
- [18] Nakamura K, Shiomi M, Takahashi K, et al. Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 1996, 59: 153-157.
- [19] Tong P Y, Zhao R R, Zhang R B, et al. Characterization of lead (II) - containing activated carbon and its excellent performance of extending lead-acid battery cycle life for high-rate partial-state-of-charge operation[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 286: 91-102.
- [20] Bleuca M, Fatas E, Ocon P, et al. Graphitized carbon nanofibers: new additive for the negative active material of lead acid batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 257: 109-117.
- [21] Mayorov A S, Gorbachev R V, Morozov S V, et al. Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature[J]. *Nano Letter*, 2011, 11(6): 2396-2399.
- [22] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(3): 183-191.
- [23] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [24] Chen D, Wang W J, Liu C L. Ni-encapsulated graphene chainmail catalyst for ethanol steam Blankorming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(13): 6560-6572.
- [25] Stoller M, Park S, Zhu Y, et al. Graphene-based ultracapacitors[J]. *Nano letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [26] Shi W P, Zhang Y M, Key J, et al. Three-dimensional graphene sheets with NiO nanobelt outgrowths for enhanced capacity and long term high rate cycling Li-ion battery anode material[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 379: 362-370.
- [27] Huang S Z, Zhang L L, Wang J Y, et al. *In situ* carbon nanotube clusters grown from three dimensional porous graphene networks as efficient sulfur hosts for high-rate ultra-stable Li-S batteries[J]. *Nano Research*, 2017, 11(3): 1731-1743.
- [28] Li X L, Zhang Y Y, Su Z L, et al. Graphene nanosheets as backbones to build a 3D conductive network for negative active materials of lead-acid batteries[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2017, 47(5): 619-630.
- [29] Yang H, Qiu Y B, Guo X P. Effects of PPy, GO and PPy/GO composites on the negative plate and on the high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 215: 346-356.
- [30] Li Y Y, Li Z S, Shen P K. Simultaneous formation of ultrahigh surface area and three-dimensional hierarchical porous graphene-like networks for fast and highly stable supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2013, 25(17): 2474-2480.
- [31] Xu W G, Mao N N, Zhang J. Graphene: a platform for surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Small*, 2013, 9(8): 1206-1224.
- [32] Wang H, Liu Z, Liang Q Q, et al. A facile method for preparation of doped-N carbon material based on sisal and application for lead-carbon battery[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 197: 332-338.
- [33] Connolly D, Lund H, Mathiesen B V, et al. The technical and economic implications of integrating fluctuating renewable energy using energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2012, 43: 47-60
- [34] Hong B, Jiang L G, Xue H T, et al. Characterization of nano-lead-doped active carbon and its application in lead-acid battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 332-341.
- [35] Zhang S K(张淑凯), Zhang H(张浩), Xue W H(薛维华), et al. Preparations and applications of layered carbon and layered carbon-PbSO<sub>4</sub> composite[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2015, 21(3): 268-272.
- [36] Zou X P, Kang Z X, Shu D, et al. Effects of carbon additives on the performance of negative electrode of lead-carbon battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 151: 89-98.

## Effect of Stereotaxically-Constructed Graphene on the Negative Electrode Performance of Lead-Acid Batteries

Chen Pin-song, Hu Yi-tao, Zhang Xin-yi\*, Shen Pei-kang\*

(*Collaborative Innovation Center of Sustainable Energy Materials, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China*)

**Abstract:** With the advantages of high ratio surface area, excellent conductivity and high stability, the stereotaxically-constructed graphene (SCG) material was added to the negative active material (NAM) of lead-acid battery for improving battery performance. XRD, SEM and cyclic voltammetry tests were carried out to analyze the influence of SCG on negative active material. It is found that the conversion efficiency of lead sulfate to lead in the negative active material added with SCG material was higher than that of control group, and the particle size of the lead sulfate obtained after the discharge reaction was smaller, which are favorable factors for inhibiting the irreversible sulfation of the negative active material. At the discharge rate of 0.1 C, the initial discharge capacity of the NAM with SCG added was  $173.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , being 14% higher than that of the NAM without carbon adding ( $151.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ). The cycle life under the high-rate partial-state-of charge (HRPSoC) state reached 10,889 cycles, which was 303% longer than the control one. Finally, for explaining the benefits of SCG materials in lead-acid batteries, possible mechanism is proposed as below: SCG material has a porous structure and excellent conductivity, which allows it to build a conductive network in the NAM and provides an ion channel for the electrolyte, thereby, reducing the ohmic resistance of the negative plate, improving the efficiency of material exchange in chemical reaction as well as the charge acceptance ability of the battery. Furthermore, LSV and EIS tests confirmed that the addition of SCG material would not cause serious hydrogen evolution reaction to the NAM, which can reduce the loss of electrolyte and maintain the stability of the battery. These results verify the positive effect of SCG on lead-acid battery, and show potential application prospect in lead-acid battery.

**Key words:** stereotaxically-constructed graphene; lead-acid battery; negative active material; irreversible sulfation; cycle life