



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113991069 A

(43) 申请公布日 2022.01.28

(21) 申请号 202111233751.4

H01M 10/42 (2006.01)

(22) 申请日 2021.10.22

(71) 申请人 安徽艾克瑞德科技有限公司

地址 245999 安徽省黄山市歙县循环经济
园区纬一路

(72) 发明人 谢发之 杨少华 张道德 方亮
邵永刚

(74) 专利代理机构 北京精金石知识产权代理有
限公司 11470

代理人 宋秀兰

(51) Int. Cl.

H01M 4/22 (2006.01)

H01M 4/57 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/06 (2006.01)

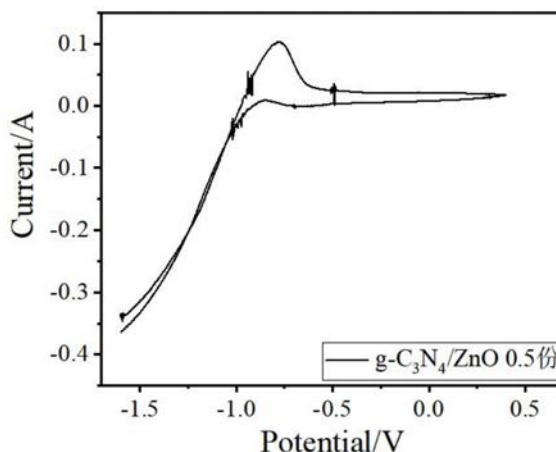
权利要求书1页 说明书8页 附图8页

(54) 发明名称

一种以 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的铅碳电池负极
的制备工艺

(57) 摘要

本发明涉及电池储能技术领域,具体涉及一种以 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的铅碳电池负极的制备工艺,包括如下步骤:(1)将木素、腐殖酸、纤维、硫酸钡和 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂在水中进行超声,得到混合溶液A;(2)将混合溶液A加入铅粉中,得到混合物B;(3)将混合物B和水加入和膏机中,再加入硫酸,搅拌至密度为4.2-4.4g/mL (40-50℃),得到混合物C;(4)将混合物C均匀涂覆在负极板上,用密度为1.1-1.5g/mL的 H_2SO_4 淋酸,固化、干燥,即得。本发明改善了电池的析氢缺陷,提高了电池性能,具有材料合成步骤简单、电池寿命长、无环境污染、成本低的优点。



1. 一种以 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的铅碳电池负极的制备工艺,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 将木素、腐殖酸、纤维、硫酸钡和 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂在水中进行超声,得到混合溶液A;

(2) 将混合溶液A加入铅粉中,得到混合物B;

(3) 将混合物B和水加入和膏机中,再加入硫酸,得到混合物C;

(4) 将混合物C涂覆在负极板上,淋酸、固化、干燥,即得。

2. 根据权利要求1所述的制备工艺,其特征在于,所述纤维包括聚丙烯纤维、聚丙烯腈纤维、复合导电纤维、碳纤维、聚乙炔纤维、聚苯胺纤维、聚吡咯纤维和聚酯纤维中的至少一种;所述 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂中的 ZnO 为纳米 ZnO 。

3. 根据权利要求1所述的制备工艺,其特征在于,步骤(3)中水的加入量与步骤(2)中铅粉的质量比为0.125-0.15:1;硫酸的加入量与步骤(2)中铅粉的质量比为0.074-0.085:1。

4. 根据权利要求1所述的制备工艺,其特征在于,所述 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂的制备工艺包括如下步骤:

S1将富氮前驱体加热至550-600℃,冷却后,取出样品,在乙醇中超声,洗涤、离心、干燥后即得 $g-C_3N_4$;

S2将 $g-C_3N_4$ 与 ZnO 混合,升温至400-500℃,冷却后即得 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂。

5. 根据权利要求4所述的制备工艺,其特征在于,步骤S1中所述富氮前驱体包括双氰胺、尿素、三聚氰胺、 LiN_3 、 NaN_3 和硫脲中的至少一种。

6. 根据权利要求4所述的制备工艺,其特征在于,步骤S1中所述富氮前驱体为尿素。

7. 根据权利要求4所述的制备工艺,其特征在于,步骤S1中所述富氮前驱体先以2-5℃/min的速率升温至60-80℃,保温120-180min,再升温至550-600℃。

8. 根据权利要求4所述的制备工艺,其特征在于,步骤S2中所述 $g-C_3N_4$ 与 ZnO 混合后,以2-5℃/min的速率升温至400-500℃,保温120-180min,冷却后即得 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂。

9. 根据权利要求4所述的制备工艺,其特征在于,步骤S2中所述 ZnO 与 $g-C_3N_4$ 的质量比为1:1-3。

10. 根据权利要求1所述的制备工艺,其特征在于,所述铅碳电池负极按照重量份数计,包括如下原料组分:0.1-0.15份木素、0.2-0.3份腐殖酸、0.05-0.1份纤维、0.5-1.5份硫酸钡、0.5-4份 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂、93-99份铅粉。

一种以 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的铅碳电池负极的制备工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及电池储能技术领域,具体涉及一种以 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的铅碳电池负极的制备工艺。

背景技术

[0002] 铅酸电池(VRLA),是一种电极主要由铅及其氧化物制成,电解液是硫酸溶液的蓄电池。铅酸电池放电状态下,正极主要成分为二氧化铅,负极主要成分为铅;充电状态下,正负极的主要成分均为硫酸铅。

[0003] 铅酸电池在高倍率部分荷电状态(HRPSOC)下的循环使用会造成负极不可逆硫酸盐化,大大减少铅酸电池的使用寿命,这大大影响了铅酸电池在很多领域的应用。为了改进传统铅酸电池这一不足,研究人员在酸电池的负极中添加少量的活性碳材料以增加负极材料的比表面积,铅碳电池得以诞生。

[0004] 铅碳电池同铅酸电池相比有着更好的充电能力和更高的安全稳定性,与锂离子电池相比也更加经济,可以在微混和轻混合动力车领域部分代替锂离子电池。铅碳电池在电力系统中的应用发展也还有很大的空间。

[0005] 目前美国研发出了一种基于铅碳技术的新型蓄电池,也就是铅碳电池,就是将高比表面碳材料(如活性碳、活性碳纤维、碳气凝胶或碳纳米管等)掺入铅负极中,发挥高比表面碳材料的高导电性和对铅基活性物质的分散性,提高铅活性物质的利用率,并能抑制硫酸铅结晶的长大。

[0006] 铅碳电池是一种电容型铅酸电池,是从传统的铅酸电池演进出来的技术,它是在铅酸电池的负极中加入了活性碳,能够显著提高铅酸电池的寿命。铅碳电池是一种新型的超级电池,是将铅酸电池和超级电容器两者合一:既发挥了超级电容瞬间大容量充电的优点,也发挥了铅酸电池的比能量优势,且拥有非常好的充放电性能。

[0007] 类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种导电聚合物半导体,碳原子和氮原子的杂化方式为 sp^2 杂化,所以石墨相氮化碳的结构和石墨烯的碳原子层的结构差不多。在石墨烯中,都是由碳原子构成的二维平面结构,在石墨相氮化碳中,部分碳原子被氮原子间隔替代,然后形成的单层 $g-C_3N_4$ 层通过范德华力连接形成最终的 $g-C_3N_4$ 。

[0008] 氮化碳是一种聚合物的衍生物,由碳原子和氮原子组成,它具有密度低、化学性质稳定、对人体没有危害、环保等特点。石墨相氮化碳是半导体聚合物,在光照条件下,受激发产生自由电子和空穴,同时石墨相氮化碳有大的平面结构,在这个平面结构上,形成了高度离域的共轭系统。

[0009] 对于类石墨相氮化碳的制备,有固相反应制备类石墨相氮化碳、容积热反应制备类石墨相氮化碳、化学沉积制备类石墨相氮化碳和热聚合制备类石墨相氮化碳,其中,热聚合合成是最简便的制备 $g-C_3N_4$ 的方法,它是通过热解含有氮的有机前驱体诸如双氰胺,尿素和三聚氰胺,然后使其自身发生缩聚从而形成的类石墨相氮化碳。类石墨相氮化碳的基本结构单元是通过末端氮原子相连,这样就形成了巨大的平面,所以类石墨相氮化碳具有二维

的平面、空间的网状结构。

[0010] 目前铅碳电池的电池析氢反应问题有待进一步解决,而且电极材料有一定的环境污染。氮化碳具有密度低、化学性质稳定、对人体没有危害、环保等特点,可以尝试作为电极材料中的碳源,但是,目前并未有研究将 $g-C_3N_4$ 用作铅碳电池的碳源,铅碳电池的电池析氢反应问题也并未得到解决。

[0011] 因此,利用开发一种能解决上述技术问题的以 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的铅碳电池负极的制备工艺是非常必要的。

发明内容

[0012] 本发明的目的是克服现有技术的不足而提供一种电池性能优异、寿命长、无环境污染、成本低的以 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的铅碳电池负极的制备工艺。本发明提供了一种新的铅碳电池配方,实现提高电池性能和寿命的同时也减少了环境污染。利用工业原料尿素等廉价原料制得的 $g-C_3N_4$ 与 ZnO 复合,制得一种可以大幅度提高电池性能,减少电池析氢反应,提高电池寿命的 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂,同时降低了成本。

[0013] 本发明是通过以下技术方案予以实现的:

[0014] 一种以 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的铅碳电池负极材料,按照重量份数计,包括如下组分:0.1-0.15份木素、0.2-0.3份腐殖酸、0.05-0.1份纤维、0.5-1.5份硫酸钡、0.05-4份 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂、93-99份铅粉。

[0015] 类石墨相氮化碳($g-C_3N_4$)是一种导电聚合物半导体,碳原子和氮原子的杂化方式为 sp^2 杂化,所以石墨相氮化碳的结构和石墨烯的碳原子层的结构差不多。 $g-C_3N_4$ 具有优异的化学惰性、较高的比表面积和种类丰富的纳米多级结构,常被用作传统催化领域绿色载体和储能材料。

[0016] $g-C_3N_4$ 由碳原子和氮原子组成,它具有密度低、化学性质稳定、对人没有危害、环保等特点。

[0017] 纳米 ZnO 为一种高性能的析氢抑制剂。纳米级氧化锌的突出特点在于产品粒子为纳米级,同时具有纳米材料和传统氧化锌的双重特性。与传统氧化锌产品相比,其比表面积大、化学活性高,产品细度、化学纯度和粒子形状可以根据需要进行调整,并且具有光化学效应和较好的遮蔽紫外线性能,其紫外线遮蔽率高达98%;同时,它还具有抗菌抑菌、祛味防霉等一系列独特性能。纳米氧化锌粒子为球形,粒径分布均匀,平均粒径20~30纳米,所有粒子的粒径均在50纳米以下。经比表面及孔径测定仪测试,纳米氧化锌粉体的BET比表面积在 $35m^2/g$ 以上。此外,通过调整制备工艺参数,还可以生产出棒状纳米氧化锌。 ZnO 在电解液中会首先与电子反应,从而抑制了氢离子与电子反应,生成氢气,从而达到抑制析氢的目的。

[0018] 优选地,所述的铅碳电池负极材料,按照重量份数计,包括如下组分:0.1-0.15份木素、0.2-0.3份腐殖酸、0.05-0.1份纤维、0.5-1.5份硫酸钡、0.05-1份 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂、93.45-98.65份铅粉。

[0019] 优选地,所述纤维包括聚丙烯纤维、聚丙烯腈纤维、复合导电纤维、碳纤维、聚乙炔纤维、聚苯胺纤维、聚吡咯纤维和聚酯纤维中的至少一种。

[0020] 优选地,所述 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂的制备工艺包括如下步骤:

[0021] (1) 将富氮前驱体加热至550-600℃,冷却后,取出样品,在乙醇中超声,洗涤、离心、干燥后即得 $g-C_3N_4$;

[0022] (2) 将 $g-C_3N_4$ 与ZnO混合,升温至400-500℃,冷却后即得 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂。

[0023] 更优选地,步骤(1)中所述富氮前驱体包括双氰胺、尿素、三聚氰胺、 LiN_3 、 NaN_3 和硫脲中的至少一种。优选为尿素。

[0024] 更优选地,所述 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂中的ZnO为纳米ZnO。

[0025] 更优选地,所述纳米ZnO的粒径为80-100nm。

[0026] 由于晶粒的细微化,其表面电子结构和晶体结构发生变化,产生了宏观物体所不具有的表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观隧道效应以及高透明度、高分散性等特点。

[0027] 更优选地,步骤(1)中所述富氮前驱体先以2-5℃/min的速率升温至60-80℃,保温120-180min,再升温至550-600℃。

[0028] 更优选地,步骤(1)中所述富氮前驱体置于坩埚中,放入马弗炉中,初始温度20℃,先以2-5℃/min的速率升温至70-80℃,保温120-180min,再升温至550-600℃。

[0029] 更优选地,步骤(1)中取出样品,在乙醇中超声6-12h,分别用乙醇和纯水洗涤,重复三次,离心、干燥后即得 $g-C_3N_4$ 。超声处理是为了获得更好的层片状结构和较大的比表面积。

[0030] 更优选地,步骤(2)中所述 $g-C_3N_4$ 与ZnO混合后,初始温度20℃,以2-5℃/min的速率升温至400-500℃,保温120-180min,冷却后即得 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂。

[0031] 更优选地,步骤(2)中所述ZnO与 $g-C_3N_4$ 的质量比为1:1-3。

[0032] 本发明还涉及一种铅碳电池负极,包括上述的铅碳电池负极材料。

[0033] 本发明还涉及上述铅碳电池负极的制备方法,包括如下步骤:

[0034] (1) 将木素、腐殖酸、纤维、硫酸钡和 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂在水中进行超声,得到混合溶液A;

[0035] (2) 将混合溶液A加入铅粉中,得到混合物B;

[0036] (3) 将混合物B和水加入和膏机中,再加入硫酸,搅拌至密度为4.2-4.4g/mL (40-50℃),得到混合物C;

[0037] (4) 将混合物C涂覆在负极板上,淋酸、固化、干燥,即得。

[0038] 更优选地,步骤(1)中将木素、腐殖酸、纤维、硫酸钡和 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂在8-10倍量的水中进行超声,超声时间1-3h,得到混合溶液A。即木素、腐殖酸、纤维、硫酸钡和 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂的总质量与水的质量比为1:10。

[0039] 超声有利于各原料分散,不易聚集。

[0040] 更优选地,步骤(3)中水的加入量与步骤(2)中铅粉的质量比为0.125-0.15:1。

[0041] 更优选地,步骤(3)中硫酸的加入量与步骤(2)中铅粉的质量比为0.074-0.085:1。

[0042] 步骤(3)将混合物B和水加入和膏机中,得到铅碳电池负极材料,再向其中缓慢加入浓度为1.4g/mL (25℃)的硫酸。

[0043] 更优选地,步骤(4)中将混合物C涂覆在负极板上,负极板约重25.5g,每块负极板涂膏混合物C 26.8g,将负极板用密度为1.1-1.5g/mL (25℃)的 H_2SO_4 淋酸,然后放入恒温恒湿箱中固化、干燥,得到合格的负极板,即可组装电池。

[0044] 铅碳电池由于初容量低,析氢反应剧烈,续航能力差而阻碍了其在很多领域的应用。本发明提供了一种铅碳电池负极材料, $g-C_3N_4$ 作为碳源。尿素是一种便宜易得的工业原料,利用尿素为原料制得的 $g-C_3N_4$ 成本低。 $g-C_3N_4$ 可以增加其导电性,与铅膏有很好的相容性,且制作方法简单。

[0045] 本发明的有益效果是:

[0046] (1) $g-C_3N_4$ 能通过多种富氮前驱体(如双氰胺、尿素、三聚氰胺、硫脲等)、多种制备手段制得,具有工艺流程短、使用设备少、对设备要求低、制备时间短等特点。

[0047] (2) 以 LiN_3 、 NaN_3 等作为氮源,在一定温度下进行固相反应制得 $g-C_3N_4$ 。该方法可灵活地调整C/N摩尔比、可控制材料的纳米结构和形貌,且有利于实现规模量产。

[0048] (3) $g-C_3N_4$ 材料由于具有优异的化学惰性、较高的比表面积和种类丰富的纳米多级结构,是一种很好的储能材料,且首次运用至铅碳电池中。

[0049] (4) 与现有技术相比,本发明具有较大的比容量,较小的阻抗,在初容量和大电流放电、100、200、300个循环后的电池性能依旧表现良好;

[0050] (5) 纳米级氧化锌的突出特点在于产品粒子为纳米级,同时具有纳米材料和传统氧化锌的双重特性。与传统氧化锌产品相比,其比表面积大、化学活性高,产品细度、化学纯度和粒子形状可以根据需要进行调整。

[0051] (6) 通过 $g-C_3N_4$ 与纳米氧化锌简单的复合,在增加其电池性能的前提下,弥补了其析氢的缺陷,延长了电池的寿命。

[0052] (7) 本发明改进了与纳米氧化锌的复合方式,是与成品 $g-C_3N_4$ 复合而不是与前驱体复合,这保留了 $g-C_3N_4$ 层片状的结构,提高了电池的性能。

附图说明

[0053] 图1为实施例1所制得 $g-C_3N_4$ 的X射线衍射分析(XRD)图。

[0054] 图2为实施例1所制得 $g-C_3N_4$ 的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0055] 图3为实施例1所制得 $g-C_3N_4$ 的的红外光谱图。

[0056] 图4为实施例1所制得 $g-C_3N_4/ZnO$ 的扫描电子显微镜(SEM)照片。

[0057] 图5为实施例1所制得 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的负极板循环伏安(CV)图像。

[0058] 图6为实施例2所制得 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的负极板循环伏安(CV)图像。

[0059] 图7为实施例3所制得 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的负极板循环伏安(CV)图像。

[0060] 图8为实施例4所制得 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的负极板循环伏安(CV)图像。

[0061] 图9为实施例5所制得 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的负极板循环伏安(CV)图像。

[0062] 图10为对比例4所制得 $g-C_3N_4$ 为碳源的负极板循环伏安(CV)图像。

[0063] 图11为对比例5空白对照组的负极板循环伏安(CV)图像。

[0064] 图12为实施例1、对比例1、对比例4所制得的负极板阴极极化测试(LSV)图像。

[0065] 图13为实施例1、对比例1、对比例4所制得的负极板交流阻抗测试测试图像。

[0066] 图14为实施例1所制得 $g-C_3N_4$ 的吸脱附曲线。

[0067] 图15为实施例1所制得 $g-C_3N_4$ 的孔隙分布图。

具体实施方式

[0068] 下面结合具体实施例来进一步描述本发明,本发明的优点和特点将会随着描述而更为清楚。但这些实施例仅是范例性的,并不对本发明的范围构成任何限制。本领域技术人员应该理解的是,在不偏离本发明的精神和范围下可以对本发明技术方案的细节和形式进行修改或替换,但这些修改和替换均落入本发明的保护范围内。

[0069] 实施例1

[0070] 一种以 $g-C_3N_4/ZnO$ 为碳源的铅碳电池负极材料,按照重量份数计,包括如下组分:0.1份木素、0.3份腐殖酸、0.1份复合导电纤维(购自北京高志高美科贸有限公司,由碳纤维和聚苯胺纤维复合而成)、1份硫酸钡、0.5份 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂、98份铅粉。

[0071] 所述 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂的制备工艺包括如下步骤:

[0072] (1) 将尿素置于坩埚中,放入马弗炉中,初始温度 $20^{\circ}C$,先以 $5^{\circ}C/min$ 的速率升温至 $80^{\circ}C$,保温120min,再升温至 $580^{\circ}C$,冷却后,取出样品,在乙醇中超声6h,分别用乙醇(分析纯、质量分数 $\geq 99.7\%$)和纯水洗涤,重复三次,离心、干燥后即得 $g-C_3N_4$;

[0073] (2) 将 $g-C_3N_4$ 与纳米 ZnO (粒径为80-100nm)按照质量比1:2混合,初始温度 $20^{\circ}C$,以 $5^{\circ}C/min$ 的速率升温至 $400^{\circ}C$,保温120min,冷却后即得 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂。

[0074] 一种铅碳电池负极,制备方法,包括如下步骤:

[0075] (1) 将木素、腐殖酸、纤维、硫酸钡和 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂加入10倍量的水中,在超声机中超声2h,得到混合溶液A;

[0076] (2) 将混合溶液A加入铅粉中,得到混合物B;

[0077] (3) 将混合物B和水加入和膏机中,水的加入量与步骤(2)中铅粉的质量比为0.125:1,得到铅碳电池负极材料,此时铅膏处于泥浆状,再向其中缓慢加入浓度为 $1.4g/mL$ 的硫酸,硫酸的加入量与步骤(2)中铅粉的质量比为0.078:1,放热至 $40^{\circ}C$,搅拌至密度为 $4.4g/mL$,手抓有握沙感,得到混合物C;

[0078] (4) 将混合物C涂覆在负极板上,负极板约重25.5g,每块负极板涂膏混合物C 26.8g,将负极板用密度为 $1.4g/mL$ ($25^{\circ}C$)的 H_2SO_4 淋酸,然后放入恒温恒湿箱中固化、干燥,得到合格的负极板,即得。

[0079] 实施例2

[0080] 与实施例1相比,该实施例的区别仅在于 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂的用量为1份。

[0081] 实施例3

[0082] 与实施例1相比,该实施例的区别仅在于 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂的用量为2份。

[0083] 实施例4

[0084] 与实施例1相比,该实施例的区别仅在于 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂的用量为3份。

[0085] 实施例5

[0086] 与实施例1相比,该实施例的区别仅在于 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂的用量为4份。

[0087] 对比例1

[0088] 与实施例1相比,该对比例的区别仅在于,将0.5份 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂替换为同等质量的活性炭。

[0089] 对比例2

[0090] 与实施例2相比,该对比例的区别仅在于,将1份 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂替换为同等

质量的活性炭。

[0091] 对比例3

[0092] 与实施例3相比,该对比例的区别仅在于,将2份g-C₃N₄/ZnO复合添加剂替换为同等质量的活性炭。

[0093] 对比例4

[0094] 与实施例1相比,该对比例的区别仅在于,将0.5份g-C₃N₄/ZnO复合添加剂替换为同等质量的g-C₃N₄。

[0095] 对比例5

[0096] 与实施例1相比,该对比例的区别仅在于,将0.5份g-C₃N₄/ZnO复合添加剂替换为同等质量的Pb粉。

[0097] 对比例6

[0098] 将尿素和纳米ZnO按1:1、2:1、3:1比例置于坩埚中,放入马弗炉中,初始温度20℃,先以5℃/min的速率升温至80℃,保温120min,再升温至580℃,冷却后,取出样品,在乙醇中超声6h,分别用乙醇(分析纯、质量分数>99.7%)和纯水洗涤,重复三次,离心、干燥后即得到样品,但相比于用g-C₃N₄复合,未见其层片状结构,直接复合会改变g-C₃N₄的结构,影响其性能。

[0099] 实验例1

[0100] (1) 将实施例1制得的g-C₃N₄进行XRD测试,结果如图1表明:在27.6°处出现了一个特征峰,表明这些样品中的确存在g-C₃N₄,是典型石墨相结构衍射峰,表明其晶体结构来自于共轭的芳香环的堆垛,晶格指向为石墨相结构的002方向,对应的晶格间d值经过计算为0.337nm。在2θ大约为12.3°处出现了另一个特征峰,表明制备的样品中存在有蜜勒胺,晶格的指向为石墨结构的100方向,对应的晶格距离经过计算为0.68nm。晶格的距离小,表明结构紧密,结晶度也就越大。

[0101] (2) 将实施例1制得的g-C₃N₄进行SEM测试,如图2所示。结果表明:由尿素所制得g-C₃N₄呈现一种花瓣状的层片和少数的纳米棒状结构,这种结构大大增加了其比表面积,也为电子转移,提供了更多的位点。

[0102] (3) 对实施例1制得的g-C₃N₄/ZnO进行SEM测试,如图4所示。结果表明:其棒状的ZnO机构已经成功复合嵌入g-C₃N₄层片中。

[0103] (4) 将实施例1制得的g-C₃N₄进行傅里叶变换红外光谱测试,如图3所示。结果表明:在波数为800cm⁻¹和1200-1700cm⁻¹处存在显著的红外吸收带,这些吸收带是含有C₃N₃三嗪芳环结构分子的典型红外吸收带。其中1600-1700cm⁻¹的吸收带对应共轭的C=N和C=C结构,1450-1600cm⁻¹的吸收带对应g-C₃N₄中芳环结构,1270-1340cm⁻¹的吸收带对应连接芳环的C-N结构,810-950cm⁻¹的吸收带对应1、3、5位取代的芳环结构。红外光谱表征进一步证实以尿素为前驱体,进行简单的热处理即可制备出层状类石墨相氮化碳。

[0104] (5) 将实施例1中制得的g-C₃N₄进行N₂吸附脱附实验,吸脱附曲线和孔隙分布结果分别如图14、图15所示。结果表明:其孔径主要分布在0-50nm之间,其5-20nm的最多。以尿素为前驱体合成的g-C₃N₄的比表面积为226.58m²/g。

[0105] (6) 将实施例1-5和对比例4、对比例5制得的铅碳电池负极放入1.4g/mL的硫酸中作为工作电极,Hg/Hg₂SO₄做参比电极,Pt为对电极。扫描范围为-1.6-0.4V,扫速为10mV/s,

测得负极板的循环伏安曲线;测试结果见图5实施例1加入0.5份g-C₃N₄/ZnO的负极板循环伏安(CV)图像、图6实施例2加入1份g-C₃N₄/ZnO的负极板循环伏安(CV)图像、图7实施例3加入2份g-C₃N₄/ZnO的负极板循环伏安(CV)图像、图8实施例4加入3份g-C₃N₄/ZnO的负极板循环伏安(CV)图像、图9实施例5加入4份g-C₃N₄/ZnO的负极板循环伏安(CV)图像、图10对比例4加入0.5份g-C₃N₄的负极板循环伏安(CV)图像、图11对比例5空白对照组的负极板循环伏安(CV)图像。

[0106] 根据比电容计算公式 $\frac{A}{2S \times \Delta V \times m}$ 可以计算其比电容,式中S为扫描速度,A为循环伏安曲线中的矩形面积, ΔV 为扫描电压范围,m为活性物质碳材料的质量。

[0107] 比电容测试结果如表1所示。

[0108] 表1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 4	对比例 5
[0109] 比电容 (F/g)	2.777	2.97	2.44	1.33	0.1266	3.1	0.04926

[0110] (7) 将实施例1、对比例1和和对比例4制得的铅碳电池负极放入1.4g/mL的硫酸中作为工作电极,Hg/Hg₂SO₄做参比电极,Pt为对电极。测得负极板的阻抗如图13所示。其中加入g-C₃N₄/ZnO的电阻最小。奈奎斯特图中的半圆被压低,这可能是由于电极/电解质界面的电阻和电容成分随电极位置、电极厚度不均匀等的变化。

[0111] (8) 将实施例1、对比例1和和对比例4制得的铅碳电池负极放入1.4g/mL的硫酸中作为工作电极,Hg/Hg₂SO₄做参比电极,石墨电极为对电极。测得负极板的析氢电位。结果如图12,在相同电位上,加入活性炭的析氢电流要远大于Hg/Hg₂SO₄和对比例5空白对照组。相比于空白对照组,g-C₃N₄/ZnO的析氢电流要小。因此,加入g-C₃N₄/ZnO既起到超电容的作用,又不容易发生析氢反应。

[0112] (9) 将实施例1-5和对比例4、5制得的铅碳电池负极配比正极板,制成电池,测试电池的充电接受能力、大电流放电、动力循环寿命。100循环为一个周期。

[0113] 电池具体测试步骤如下:

[0114] (1) 静至10s;

[0115] (2) 0.5A恒流放电2h;

[0116] (3) 0.5A恒流放电4h;

[0117] (4) 恒压2.35V,限流0.5A,充电4h;

[0118] (5) 将(3)(4)循环100次;

[0119] (6) 0.5A放电至1.8V;

[0120] (7) 恒压2.35V,限流0.5A,充电20h;

[0121] (8) 0.5A放电至1.8V;

[0122] (9) 恒压2.35V,限流0.5A,充电20h;

[0123] (10) 从(1)开始循环,至(6)容量低于70%结束。

[0124] 测试结果如表2所示。

[0125] 表2

[0126]

	第三步第 1 次放电电压	第三步第 100 次放电 电压	100 次充放 电循环后, 第 6 步直接 10hr 放电时 间	100 次充放 电循环后, 经第 7 步补 足, 第 8 步 10hr 放电时 间	容量剩余
实施例 1	2.031	1.987	7:40:55	12:27:10	63.84%
实施例 2	2.028	1.964	6:40:42	12:08:48	54.21%
实施例 3	2.019	1.973	6:53:56	11:17:57	62.40%
实施例 4	2.015	1.960	5:59:24	10:47:19	58.36%
实施例 5	2.023	1.815	3:58:56	9:12:36	45.57%
对比例 4	2.028	1.996	9:00:43	12:17:06	73.84%

[0127]

对比例 5	2.027	1.958	6:43:37	12:12:03	49.65%
-------	-------	-------	---------	----------	--------

[0128] 实验表明加入 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂的电池板比电容、初容量有明显提升、其阻抗降低、析氢减少, 电池寿命增加。

[0129] 实施例1-5及对比例1-3中, 在相同条件下测试其性能, 可知加入等量的 $g-C_3N_4$ 、 $g-C_3N_4/ZnO$ 复合添加剂, 相比于加入活性碳, 加入 $g-C_3N_4$ 的负极比电容和初容量提升最大, 但加入 $g-C_3N_4/ZnO$ 的析氢电位比仅仅加入 $g-C_3N_4$ 要低。上述各实施例列举的铅碳电池负极配方, 用于铅蓄电池改进其初容量低、析氢反应剧烈等, 有着明显的功效, 且其添加剂便宜易得, 无毒环保, 可规模化应用至铅蓄电池。

[0130] 上述详细说明是针对本发明其中之一可行实施例的具体说明, 该实施例并非用以限制本发明的专利范围, 凡未脱离本发明所为的等效实施或变更, 均应包含于本发明技术方案的范围。

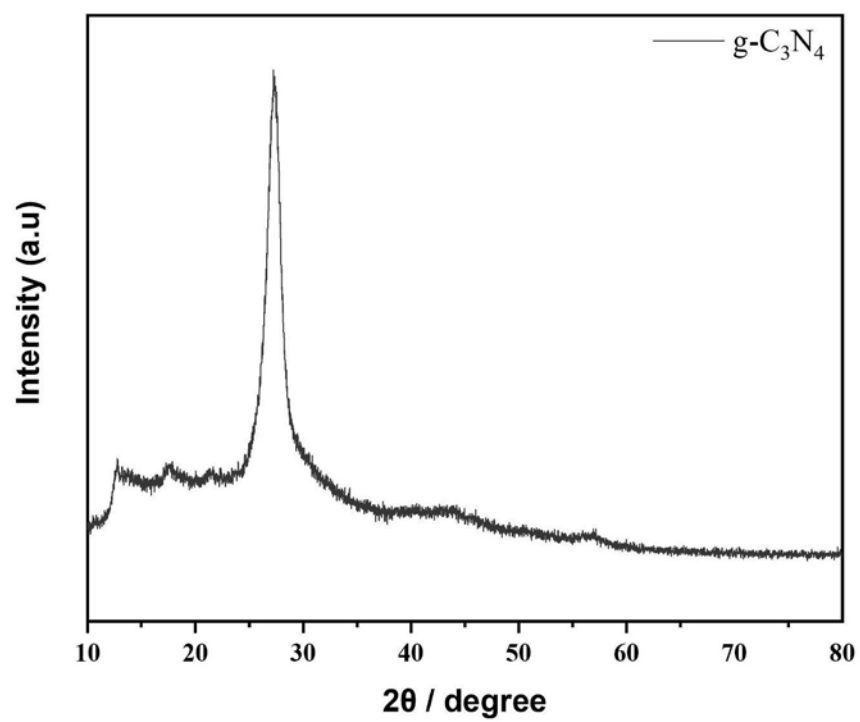


图1

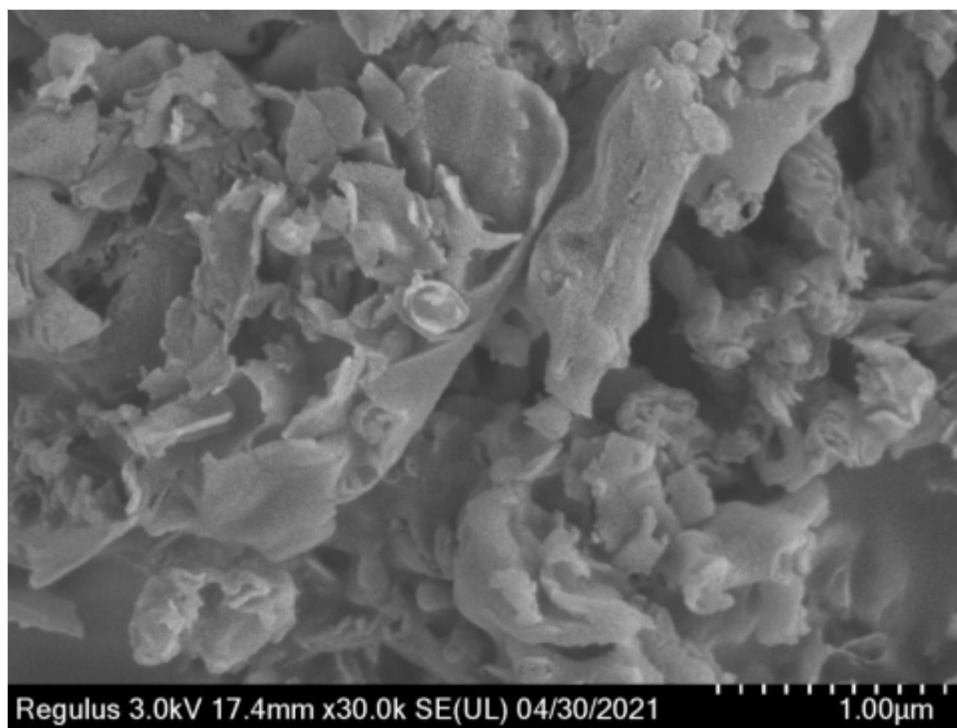


图2

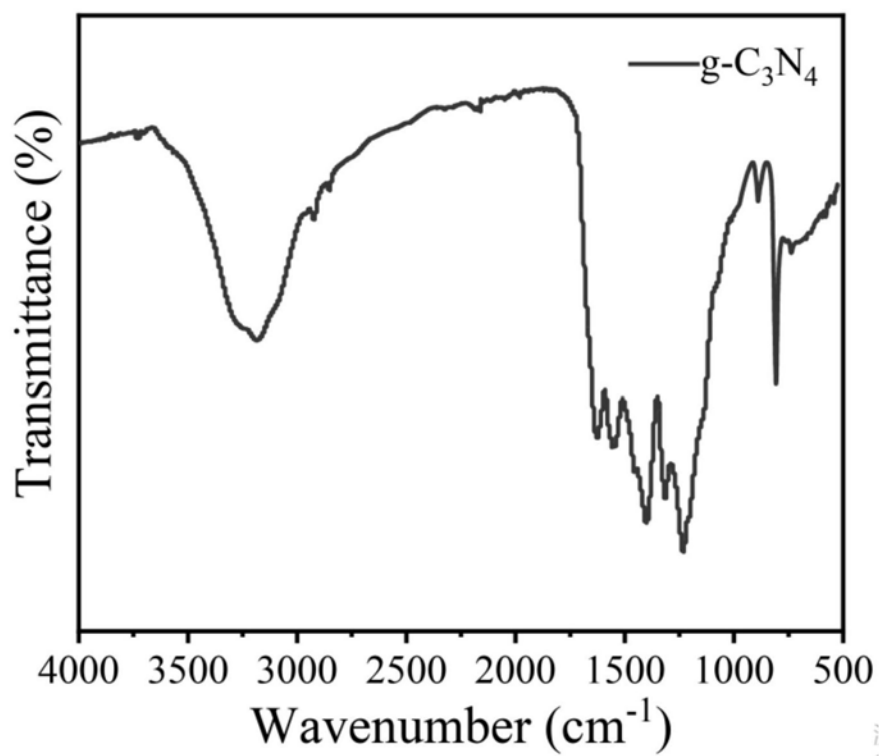


图3

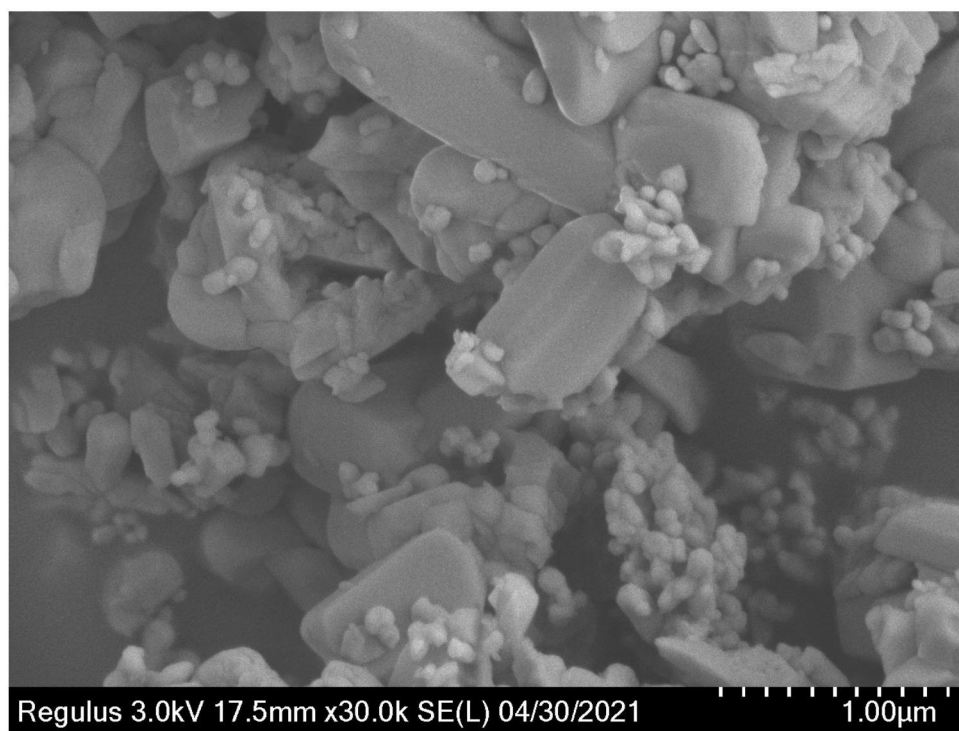


图4

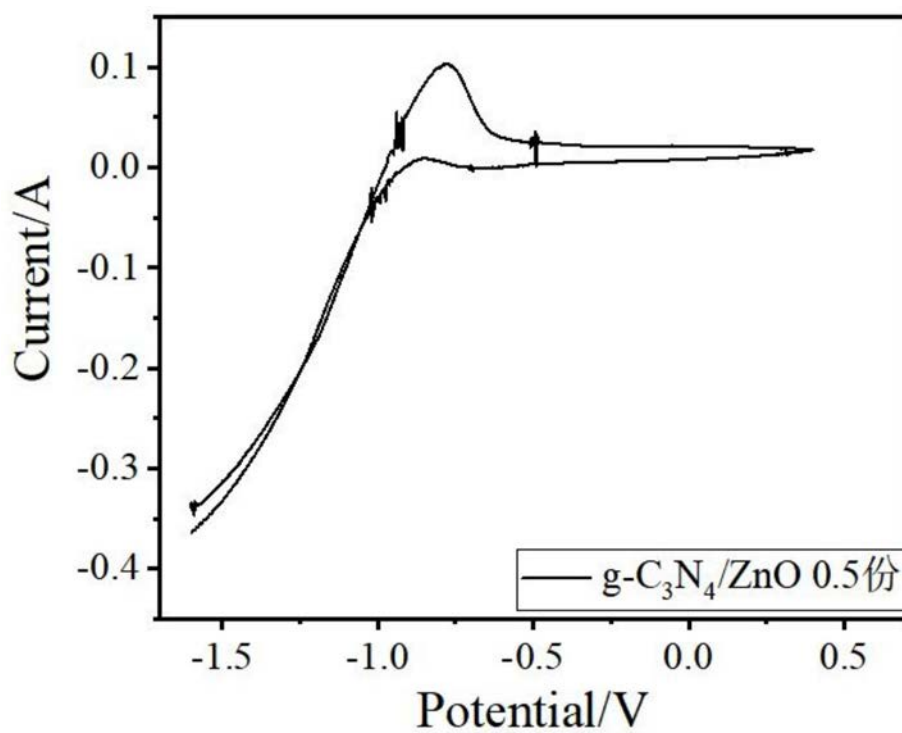


图5

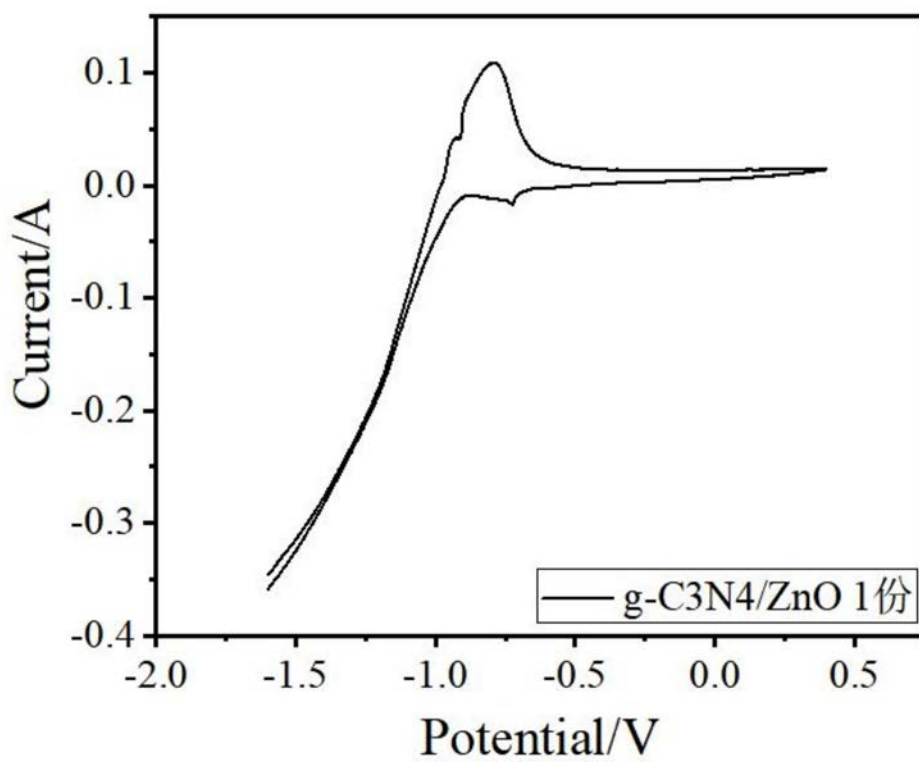


图6

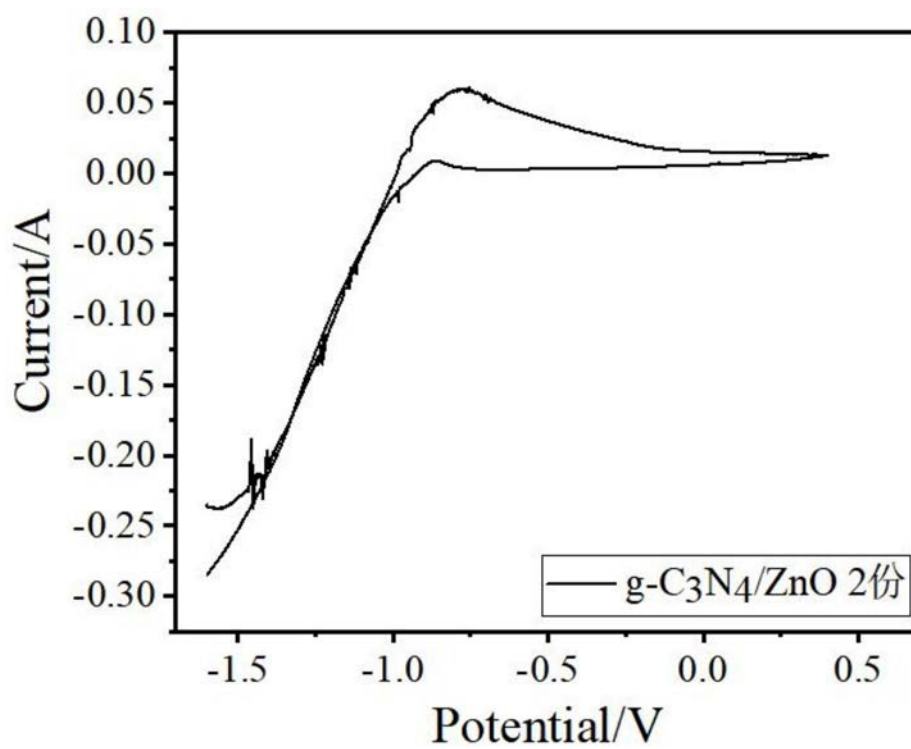


图7

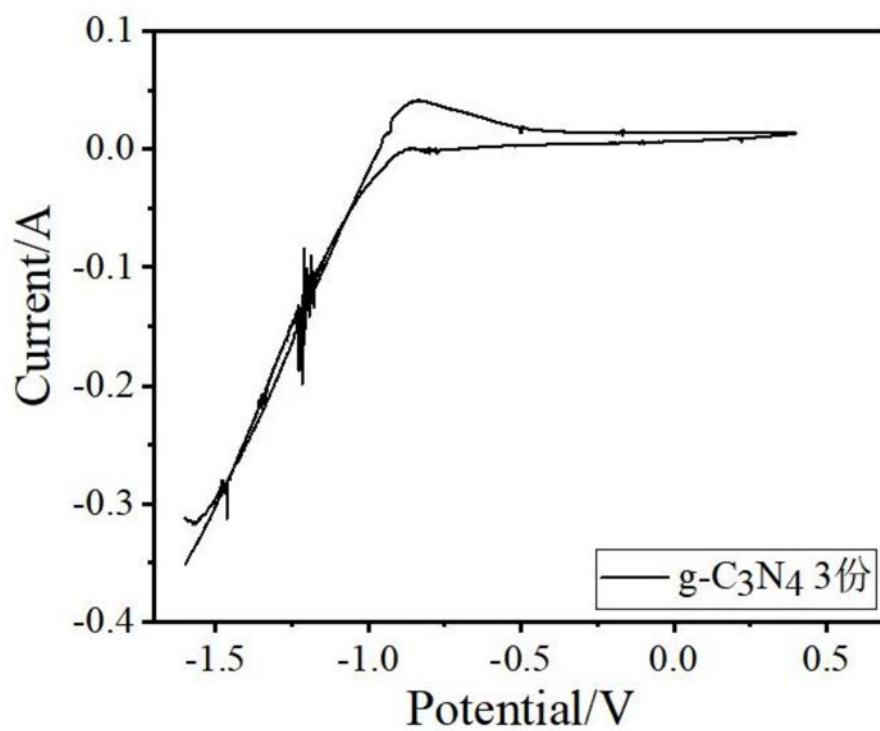


图8

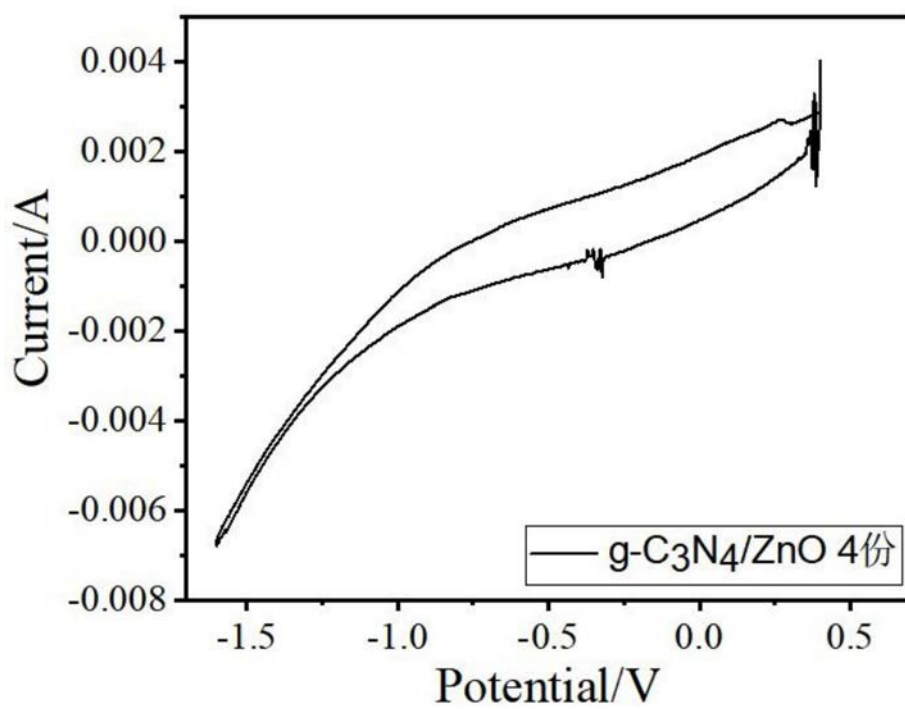


图9

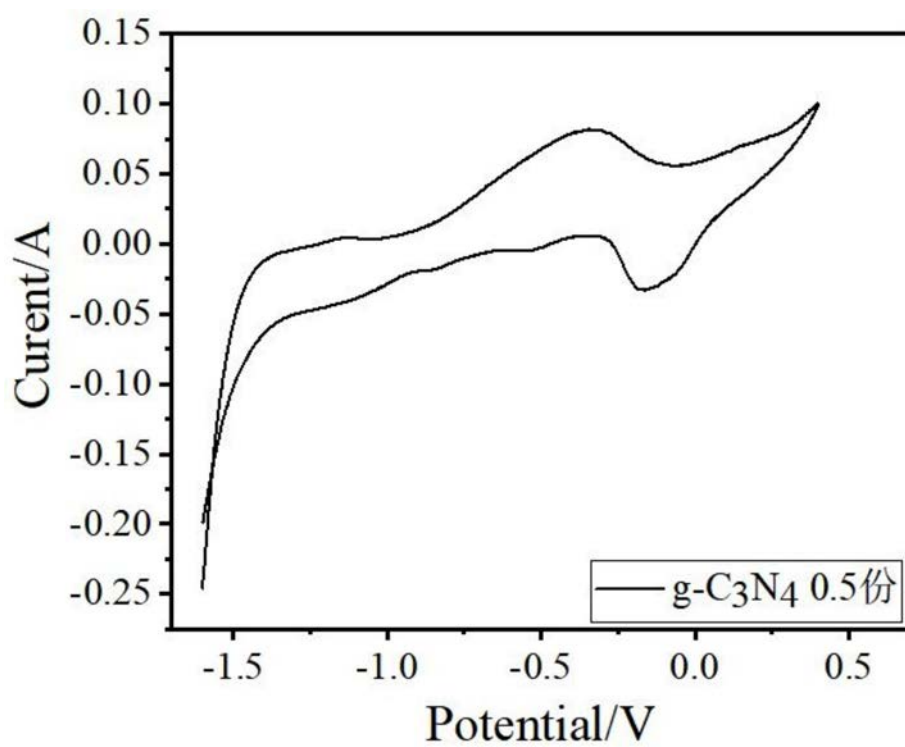


图10

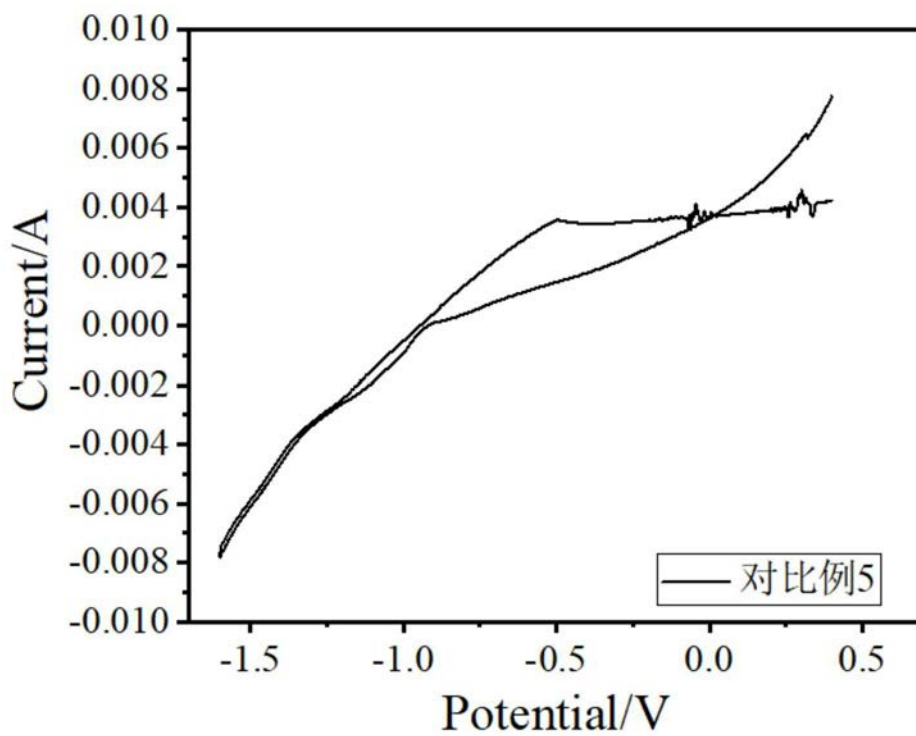


图11

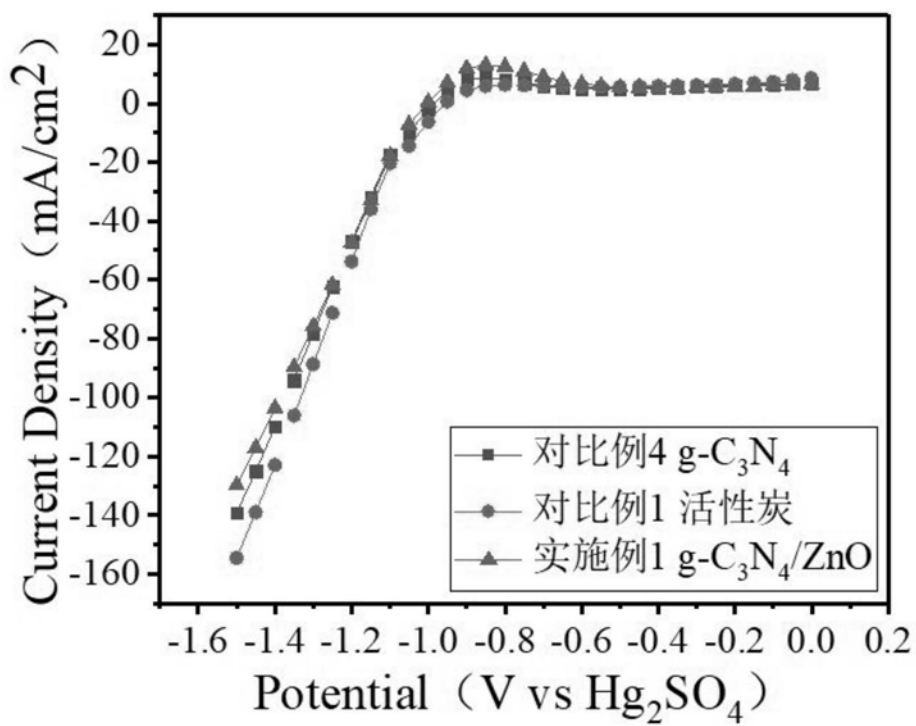


图12

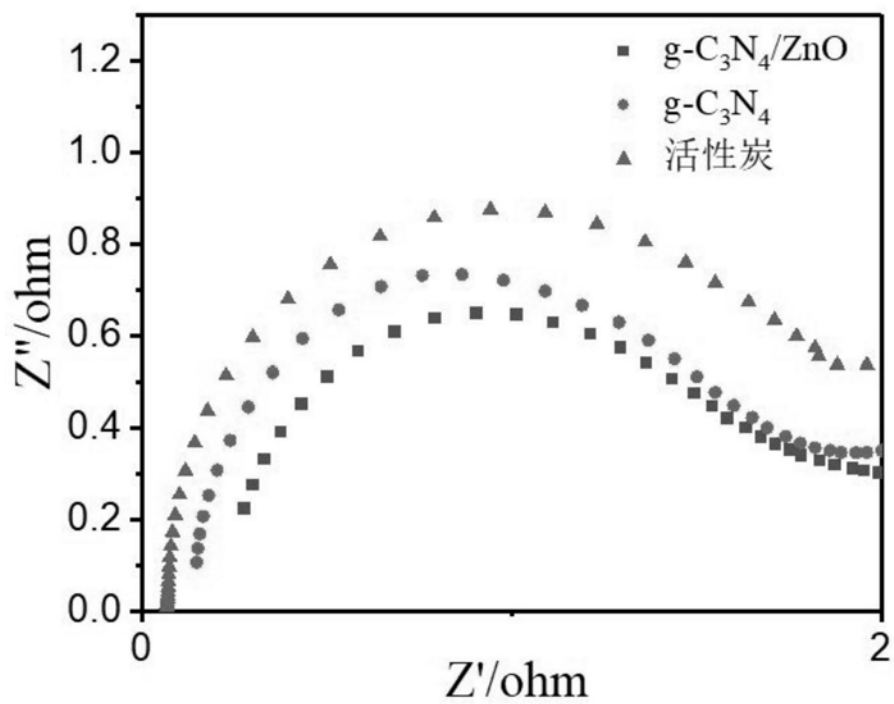


图13

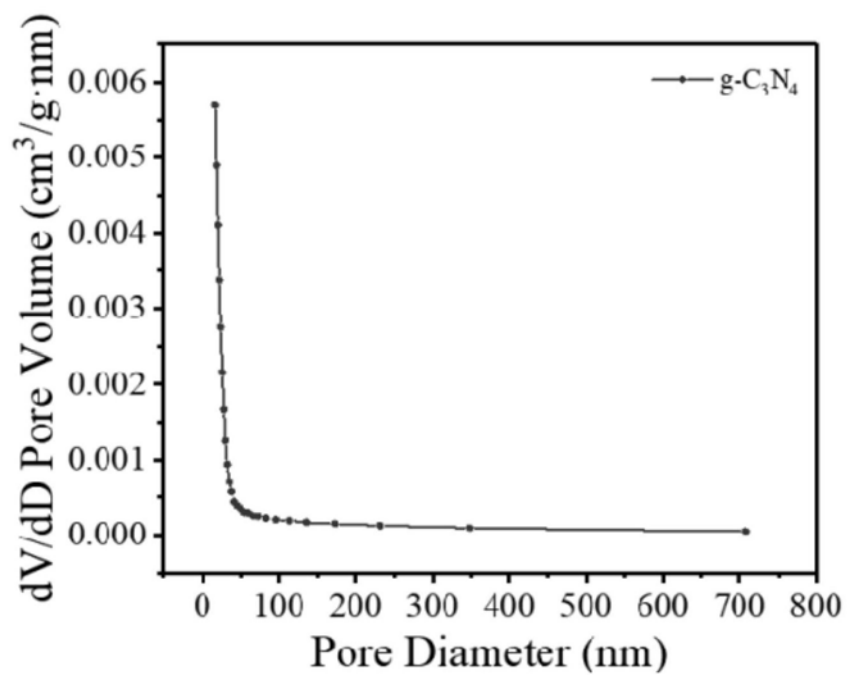


图14

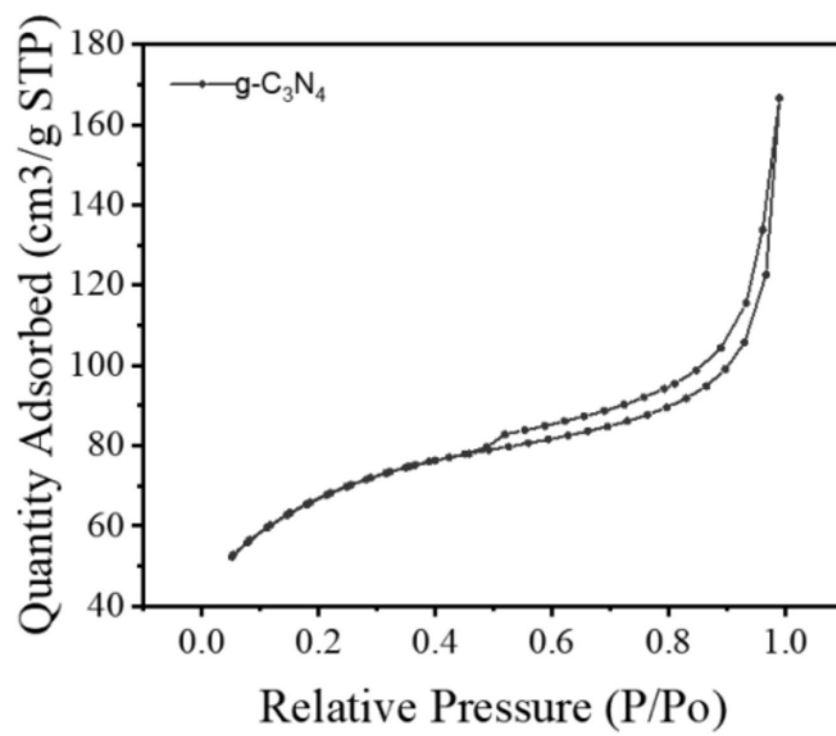


图15