

铅酸电池负极板栅用 Al/Pb 复合材料的制备及性能

郝科涛¹, 吕晓军¹, 贾明¹, 洪波¹, 蒋良兴^{1,2}, 方静¹, 赖延清^{1,2}, 李劼^{1,2}, 刘业翔¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;

2. 中南大学 先进电池材料教育部工程研究中心, 长沙 410083)

摘要: 采用熔盐化学镀-金属浴工艺在金属 Al 表面镀制 Pb 镀层, 并对复合材料的性能进行研究。利用扫描电镜和金相显微镜观察 Al/Pb 复合材料的表面形貌和结合界面的金相结构, 利用万能材料试验机测试 Pb 镀层与基体的结合力, 并对 Pb 镀层的完整性以及在 5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的耐腐蚀性和循环稳定性进行测试, 结果表明: Pb 镀层表面平整、光滑、无孔洞, 镀层厚度均匀, 且 Al/Pb 结合界面有明显的过渡层, 形成了冶金结合; 镀层与基体的结合强度均值达 2.621 MPa, 能够满足铅酸电池板栅的要求; 采用熔盐化学镀-金属浴工艺制备的铅镀层的完整性、耐腐蚀性和稳定性满足铅酸电池负极板栅的要求, Al/Pb 复合材料可以作为轻质板栅用于铅酸电池负极。

关键词: Al/Pb 复合材料; 轻型板栅; 耐腐蚀性

中图分类号: TF80

文献标志码: A

Preparation and performance of Al/Pb composite material for lead-acid battery negative grid

HAO Ke-tao¹, LÜ Xiao-jun¹, JIA Ming¹, HONG Bo¹, JIANG Liang-xing^{1,2}, FANG Jing¹,
LAI Yan-qing^{1,2}, LI Jie^{1,2}, LIU Ye-xiang¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Advanced Battery Materials Engineering Research Center, Ministry of Education,
Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Using molten salt electrolysis plating-metal bath process, Pb alloys were directly deposited on the surface of Al, and the properties of Al/Pb composite materials were studied. Using SEM and metallographic microscope, the surface morphology and combination interface of the Al/Pb composites materials were observed. Using universal testing machine, the combination strength between lead coating and matrix was tested. On the integrity, the corrosion resistance and cyclic stability of lead layer in 5 mol/L H₂SO₄ solution were tested. The results show that, the surface of lead layer is flat, smooth and non-holes, the thickness of the layer is uniform, and the interface of Al/Pb combination interface has obvious intermediate layer which indicates that a metallurgical combination is formed. The combination strength reaches 2.621 MPa, which can meet the requirements of lead acid battery. The integrity, corrosion resistance and stability of the lead coating prepared by this technology meet the grid requirements for lead-acid batteries, and Al/Pb composites can be used as a light-weight negative grid for lead-acid batteries.

Key words: Al/Pb composite material; light-weight grid; corrosion resistance

近些年来, 随着能源和环境问题的日益加剧, 新能源储能产业和电动汽车产业发展迅猛, 成为社会研

究的热点, 其关键和核心技术之一就是电池。相比其他化学电源, 铅蓄电池具有成本低廉、性能稳定、技

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划课题(2012BAA03B04); 中央高校基本科研业务费青年教师助推项目(2012QNZ7023)

收稿日期: 2011-12-08; 修订日期: 2013-02-18

通信作者: 蒋良兴, 讲师, 博士; 电话: 0731-88830474; E-mail: lxjiang@csu.edu.cn

术成熟的优点,但其比能量低,循环寿命短的问题限制了它的发展^[1-3]。普通铅酸电池目前的实际比能量为30~40 W·h/kg,而理论比能量大约为167 W·h/kg^[4]。分析铅酸蓄电池的结构和组成可知,其非活性物质Pb(主要用作Pb合金板栅材料)的用量较大,质量占铅酸电池的20%~30%,是造成电池的比能量低的主要原因之一。因此,研究轻型板栅,降低板栅的质量,可以达到提高铅酸蓄电池的比能量的目的^[3,5-6]。

轻型板栅就是利用密度比Pb低的材料作为基体,在基体表面涂覆一层金属Pb或Pb合金。目前轻型板栅基体主要有金属和非金属两大类,其中金属基体包括Cu^[7-13]、Ti^[14]和Al^[15-18],非金属基体主要包括碳纤维^[19-20]、玻璃纤维^[21]、塑料^[22]、碳化硅^[23-27]等。一般说来,非金属基体的导电性差、强度低,造成电池的内阻高,抗震性不好;而金属基体中Cu和Ti的价格较贵,且其上的镀层破坏后,基体金属离子进入电解液会对电池的性能产生较大影响。金属Al具有强度高、导电性好、质量轻、Al³⁺对电池性能影响较小等优点,被认为是一种很有前途的铅酸电池轻型板栅基体。

本文作者采用熔盐化学镀-金属浴工艺制备了基体为Al、表层为Pb的Al/Pb复合材料,并对镀层形貌、厚度和完整性、镀层与基体的结合力以及镀层在5 mol/L H₂SO₄溶液中耐腐蚀性和循环稳定性进行了研究,以验证所得Al/Pb复合材料作为铅酸电池负极板栅的可行性。

1 实验

1.1 Al/Pb复合材料的制备

实验选用的试剂均为分析纯,包括氯化钠(NaCl)、氯化钙(CaCl₂)、氯化铅(PbCl₂)和氯化亚锡(SnCl₂),所用Al片为纯铝,纯度>99.7%,Pb合金浴成分纯铅,纯度>99.99%。

金属Al表面熔盐化学镀Pb的过程包括以下步骤:1)熔盐准备:按要求称量一定量干燥的氯化物,搅拌均匀,并在马弗炉中加热至设定的温度熔融,保温3 h,获得PbCl₂-CaCl₂-NaCl-SnCl₂融熔盐;2)Al片预处理:Al片经过220#和240#砂纸打磨后,水洗、烘干待用;3)化学镀Pb:将处理好的Al片预热至一定温度,浸入熔盐中一定时间后取出;4)将Al基体从熔盐中提出后,立即浸入金属Pb熔体中一定时间,提出并自然冷却,用自来水将熔盐冲洗干净,获得Al/Pb复合材料。

1.2 性能测试方法

1.2.1 镀层完整性测试

用Al/Pb复合材料在5 mol/L H₂SO₄溶液中的开路电位来表征镀层的完整性。在测试前要先对电极进行预处理,预处理采用三电极体系,对电极为Pt电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。先将Al/Pb复合材料电极在30%(体积分数)醋酸溶液中浸泡5 min,再将电极用去离子水冲洗干净后,将电极垂直置于5 mol/L H₂SO₄溶液中,以-5 mA的电流预处理1 600 s,以完全除去电极表面的氧化物,获得干净、新鲜的镀铅电极表面。将经预处理的电极垂直置于5 mol/L H₂SO₄溶液中,记录自然腐蚀条件下电极开路电位随时间变化曲线(0.5 point/s)。

1.2.2 结合强度测试

镀层与基体的结合强度通过万能材料试验机测试镀层的剥离力来评价。试样的制备过程为将样品切割成10 mm×10 mm小片,用环氧树脂将样品与拉杆粘接,制成如图1所示拉伸试样。结合强度与剥离力之间的关系如式(1)所示:

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (1)$$

式中: σ 为界面结合强度,Pa; S 为样品面积,m²; F 为拉伸过程中镀层从基体分离时的最大力,即剥离力,N。

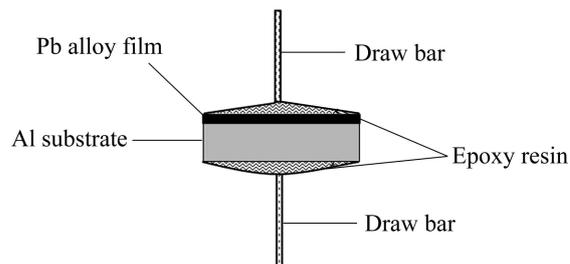


图1 结合强度测试试样

Fig. 1 Sample for combination strength tests

1.2.3 电化学性能测试

利用PARSTAT 2273电化学工作站对Al/Pb复合电极的电化学性能进行测试,测试过程中用Power Suit软件进行参数设置和控制。测试采用三电极体系,对电极为Pt电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),工作电极为1 cm²的Al/Pb复合电极,其他部分用环氧树脂密封。在各测试前,先将Al/Pb复合材料电极在30%醋酸溶液中浸泡5 min,再将电极用去离子水冲洗干净后,将电极垂直置于5 mol/L H₂SO₄溶液中,以-5 mA的电流预处理1 600 s,以完全除去电极表面的氧化物,获得干净、新鲜的镀铅电极表面。

1) Tafel 曲线测试

采用 Tafel 曲线测试 Al/Pb 复合材料的腐蚀电流和腐蚀电位, 并与纯 Pb 电极进行对比。测试条件为扫描区间为 -100 (vs OCP)~ 100 mV (vs OCP) (OCP: 开路电位), 扫描速度为 5 mV/s。

2) CV 测试

模拟铅酸电池负极工作条件, 对 Al/Pb 复合电极进行多次循环伏安扫描, 以考察电极的工作稳定性。测试条件: 扫描区间为 -0.9 (vs SCE)~ -0.4 V (vs SCE), 扫描速度为 10 mV/s, 扫描圈数为 300 圈。

2 结果与讨论

2.1 镀层基本性能测试

作为铅酸电池负极板栅, Al/Pb 复合材料必须满足以下基本要求: 1) 良好的镀层形貌; 2) 一定的镀层厚度; 3) 镀层与基底结合良好; 4) 完整的镀层。

2.1.1 镀层形貌与厚度

板栅是活性物质的载体, 板栅表面平整均匀才能保证涂覆的活性物质厚度均匀, 从而保证极板在充放电过程中放电均匀。图 2 所示为采用熔盐化学法-金属浴工艺制备的 Al/Pb 复合材料表面 Pb 镀层的形貌。从图 2 中看出, 通过该工艺制得的 Al/Pb 复合材料上的铅镀层表面平整无孔, 说明 Al/Pb 复合材料上的铅镀层基本满足铅酸电池对负极轻型板栅中要有良好的镀层形貌和完整的镀层这两个基本要求。

板栅在硫酸体系中铅会有一定的腐蚀, 因此要求铅镀层必须有一定的厚度。王素琴等^[28]通过对具有不同厚度铅镀层的铜拉网板栅铅酸电池的充放电性能进行对比, 认为板栅铅镀层厚度 > 15 μm 时就能满足铅酸电池负极板栅的应用要求。根据图 3 中 Al/Pb 复合材料 Pb 镀层与 Al 基体界面的 SEM 像可以看出, 采用熔盐化学法-金属浴工艺制备的 Al/Pb 复合材料上的铅镀层的厚度比较均匀, 且在 50 μm 左右, 因此能满足负极析栅的要求。

2.1.2 镀层与基体的结合强度

镀层与基体具有一定的结合力, 才能防止复合板栅在存储及搬运过程中刮擦脱落或电极反应过程中受应力作用脱落。Pb-Al-Sn 三元系存在三相共晶^[29], 因此, 在纯 Pb 镀层中加入元素 Sn 有利于镀层与基体 Al 形成冶金结合, 形成过渡层, 增加镀层与基体的结合力。将 Al/Pb 复合材料制成如图 1 所示的拉伸试样后, 测试 Pb 镀层与 Al 基体的结合强度, 结果如表 1 所列。

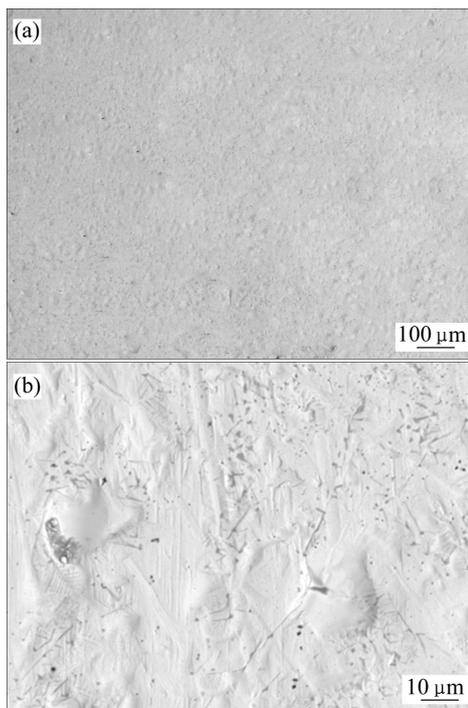


图 2 Al/Pb 复合材料铅镀层的形貌

Fig. 2 Morphologies of Pb film on Al substrate

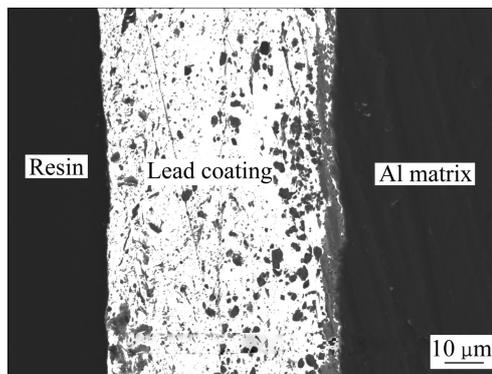


图 3 Al/Pb 复合材料铅镀层与铝基体界面的 SEM 像

Fig. 3 SEM image of Pb coating and Al matrix interface of Al/Pb composite material

表 1 铅镀层与铝基体结合强度

Table 1 Combination strength of Pb coating and Al matrix

Test No.	1	2	3	4	5
Combination strength/MPa	2.471	2.453	2.652	2.854	2.675

随机选取 5 个样品进行镀层结合强度测试, 测试结果如表 1 所列。由表 1 可看出, 各样品镀层与基体的结合强度均值为 2.621 MPa。查阅文献^[30]可知, 目前 ABS 塑料上镀 Pb 层的结合强度的报道最大值为 0.54 MPa, 软钢镀铬结合强度较大, 报道的最大值为 0.7845 MPa。采用熔盐化学法-金属浴工艺制备的复

合材料上 Pb 镀层与 Al 基体的结合强度值远远大于常用镀层的。图 4 所示为镀层与基体的界面金相照片。由图 4 可以看出,在两相界面处存在一层厚度均匀、连续的过渡层。铅镀层与铝基体产生了冶金结合,这也正是复合镀层结合强度高的原因所在。

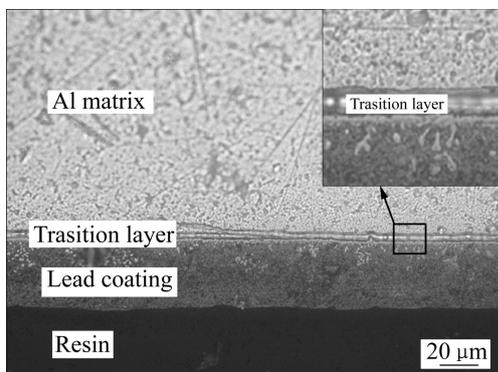


图 4 Al/Pb 复合材料界面金相照片

Fig. 4 Metallograph of Al/Pb composite material interface

2.1.3 镀层完整性

Pb 镀层如果不完整,则在硫酸存在的情况下,金属 Al 和 Pb 会在不完整处形成原电池,从而引起严重的腐蚀,导致板栅破坏。

一般说来,电极电位由电极表面的性质决定。若 Al/Pb 复合材料上 Pb 镀层完整,由于复合电极表面是纯 Pb,故其自然腐蚀条件下的开路电位应与纯 Pb 电极相近或者相同;若镀层不完整,电解液会渗入基体,使 Al 与 Pb 形成原电池,开路电位将表现出与纯 Pb 电极不一样的特性。因此,可以根据电极自然腐蚀条件下的开路电位来表征 Pb 镀层的完整性。测试所得 Al/Pb 复合电极在 5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的开路电位随时间变化曲线,并以纯 Pb 及纯 Al 电极为对比样,结果如图 5 所示。其中,部分覆盖 Al/Pb 复合电极(曲线 2)采用人为破坏的方式(砂纸打磨出部分 Al 基体)获得的,以验证测试理论的正确性。

从图 5 看出,纯 Pb 电极电位短时间内迅速稳定在 540 mV 左右,纯 Al 电极电位呈抛物线上升,而部分覆盖的 Al/Pb 电极的电位难以稳定,经过约 300 s 后超过纯 Pb 电极在硫酸中的开路电位,向纯 Al 的开路电位靠拢,这说明用开路电位表征镀层的完整性是可行的。从图 5 中还可以看出,用熔盐化学法-金属浴工艺制备的 Al/Pb 复合电极的开路电位稳定在纯 Pb 电极开路电位附近,这表明该工艺制备的复合电极的镀层完整性好。

2.2 Al/Pb 复合电极电化学性能测试

为了更好地应用于铅酸电池的负极,Al/Pb 复合

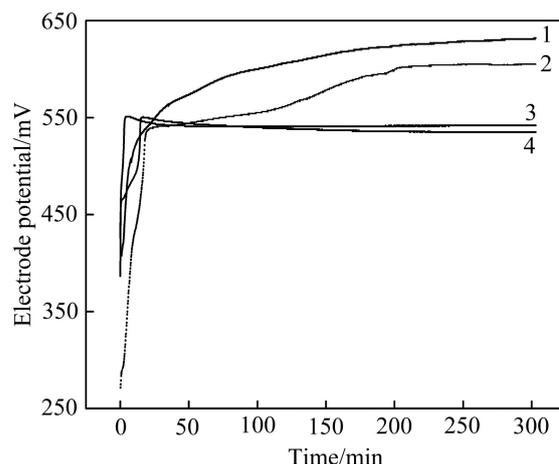


图 5 不同电极的电极电位随时间的变化

Fig. 5 Change of different electrode potentials of electrodes with time: 1—Pure Al electrode; 2—Destroyed Al/Pb electrode; 3—Al/Pb electrode; 4—Pure Pb electrode

电极除了满足以上基本条件外,在电化学性能方面还必须具有: 1) 良好的耐腐蚀性; 2) 较低的析氢电流; 3) 良好的工作稳定性。

2.2.1 Tafel 测试

铅酸电池的板栅需要长期浸泡在电解液为 5 mol/L H₂SO₄ 中进行充放电,因此要求电极具有较好的耐酸腐蚀性。对于活性溶解材料,常用腐蚀电流和腐蚀电位来评价其特定溶液中的耐腐蚀能力。电极浸入溶液中时,会发生金属元素的溶解和金属离子的还原,当电极表面稳定后,阴极反应和阳极反应的耦合电位就是腐蚀电位,此时的电流就是腐蚀电流。材料腐蚀电流越小,腐蚀电位越高时,材料的耐蚀性能越好。

利用 Tafel 测试 Al/Pb 复合材料在 5 mol/L H₂SO₄ 溶液中的腐蚀电流和腐蚀电位的大小,考察 Al/Pb 复合材料铅镀层的耐腐蚀性,其结果如图 6 所示。图中喇叭口尖所对应的电位即为腐蚀电位,对所得曲线的直线部分进行线性拟合(直线 *ab*),与过腐蚀电位点的直线 *cd* 的交点 *O* 所对应的电流值为腐蚀电流。

由图 6 可知,Al/Pb 复合材料电极的腐蚀电流为 0.186 mA,腐蚀电位为 -0.522 V; Pb 电极的腐蚀电流为 0.186 mA,腐蚀电位为 -0.514 V。Al/Pb 复合材料电极的腐蚀电流与 Pb 电极的相差不大,腐蚀电位相当,说明 Al/Pb 复合材料电极的耐腐蚀性与 Pb 电极的相当,镀制过程对 Pb 镀层的耐腐蚀能力没有明显影响。

2.2.2 CV 测试

铅酸电池要求板栅材料在电池的充放电过程中性能稳定,以防止电池因板栅的过早腐蚀、破坏而失效。

将 Pb 电极和 Al/Pb 复合材料电极在铅酸电池负极板工作电压区间(-0.4~-0.9 V (vs SCE))内循环 300 次, 扫描速度为 20 mV/s, 以 25 圈为间隔取出的 CV 曲线簇如图 7 所示。

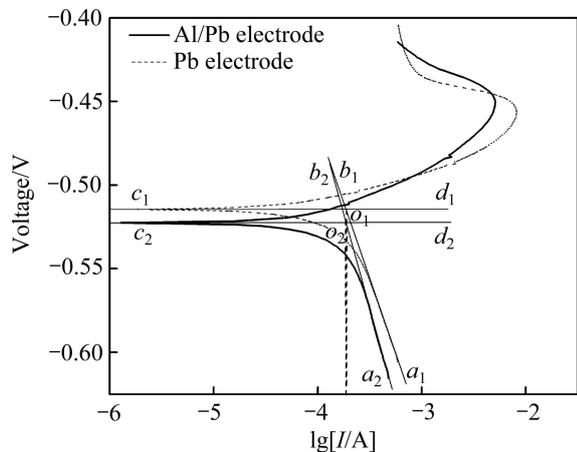


图 6 Pb 电极与 Al/Pb 复合材料电极的 Tafel 曲线
Fig. 6 Tafel curves of Pb electrode and Al/Pb composite electrode

从图 7 看出, Pb 电极和 Al/Pb 复合电极在 -0.4~-0.9 V 区间内循环时, 主要存在 3 个峰^[31-32], A: Pb→PbSO₄ 的转化峰; B: PbSO₄→Pb 的还原峰; C: H₂ 的析出峰。峰面积的大小表示参加反应的物质的量的大小。

对比图 7 中 A 峰可知, 在相同圈数时, Al/Pb 复合电极 PbSO₄ 生成峰面积较 Pb 电极的小, 则 Pb→PbSO₄ 物质的量越少, 说明 Al/Pb 复合电极用于铅酸电池负极板工作环境中时, 具有较 Pb 电极更好的耐腐蚀性。对比图 7 中 C 峰可知, 在相同电位和圈数下, 复合电极的析氢电流更小, Al/Pb 复合材料应用于负极板栅材料时, 将具有更小的析气量。

在 300 圈 CV 测试中, 随着循环圈数的增加, Pb 电极中各峰电流值逐渐增加。而 Al/Pb 复合电极的 CV 曲线在 180 圈之后基本重合, 表明镀层电极表面成分逐渐稳定, 且稳定性高于 Pb 电极的。

3 结论

1) 采用熔盐化学镀-金属浴工艺可以制备出镀层表面平整、光滑、无孔洞、厚度均匀的 Al/Pb 复合材料, 镀层厚度在 50 μm 以上, 满足用作铅酸电池负极板栅的形貌和厚度要求。

2) 铅镀层与铝基体界面为冶金结合, 结合强度均值达 2.621 MPa, 满足铅酸电池对镀层板栅结合强度的要求。

3) Al/Pb 复合电极的自腐蚀电流与 Pb 电极的相差不大, 腐蚀电位相当, 两者耐腐蚀性能相差不大, 能够满足铅酸电池对板栅耐腐蚀性能的要求。

4) 在 300 次循环伏安测试过程中, Al/Pb 复合电极的 CV 曲线与 Pb 电极的相似, 表现出良好循环的稳定性, 能满足铅酸电池对板栅服役寿命的要求。同时, Al/Pb 复合电极的析气量较 Pb 电极的小, 可望用作免维护阀控铅酸电池负极板栅。

REFERENCES

[1] 杨裕生. 用新技术武装铅酸电池为我国科学发展做出更大贡献[J]. 电池工业, 2010, 15(3): 1.
YANG Yu-sheng. Using new lead-acid battery technology for China's scientific development and make greater contributions to it[J]. Battery Industry, 2010, 15(3): 1.

[2] YOLSHINA L, KUDYAKOV V Y, ZYRYANOV V G. A lead-film electrode on an aluminium substrate to serve as a lead-acid battery plate[J]. Journal of Power Sources, 1999,

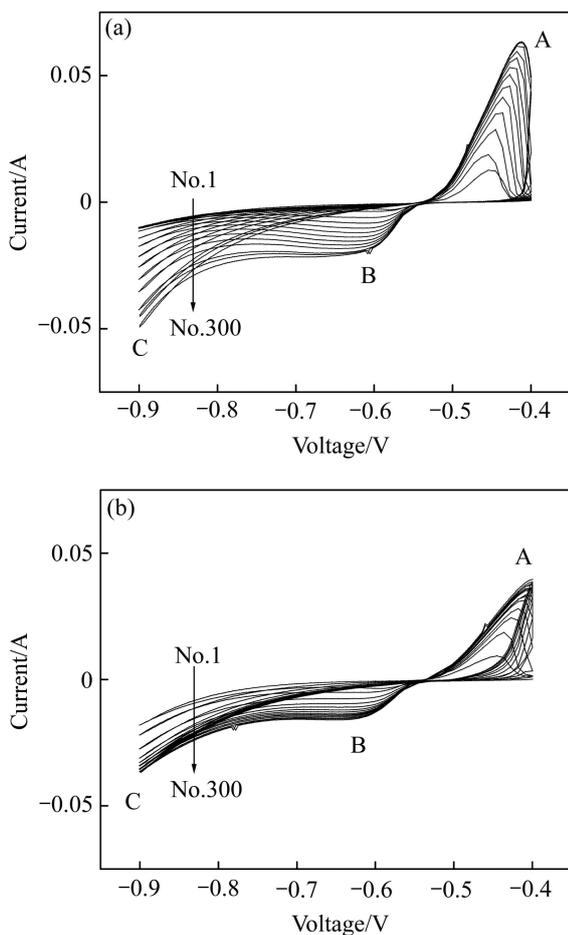


图 7 不同电极的循环曲线
Fig. 7 CV curves of different electrodes: (a) Pb alloy electrode; (b) Al/Pb electrode

- 78(1/2): 84-87.
- [3] 赵巍, 徐强, 周立新. 铅酸蓄电池轻型板栅材料的研究进展[J]. 电池, 2007, 37(4): 318-321.
ZHAO Wei, XU Qiang, ZHOU Li-xin. The research progress of lightweight lead-acid battery grid materials[J]. Battery, 2007, 37(4): 318-321.
- [4] 刘广林. 铅酸蓄电池工艺学概论[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009.
LIU Guang-lin. Introduction of lead-acid battery technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2009.
- [5] 朱松然. 铅蓄电池技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002.
ZHU Song-ran. Lead-acid battery technology[M]. Beijing: China Machine Press, 2002.
- [6] HARIPRAKASH B, GAFFOOR S. Lead-acid cells with lightweight, corrosion-protected, flexible-graphite grids[J]. Journal of Power Sources, 2007, 173(1): 565-569.
- [7] DAI C, YI T, WANG D. Effects of lead-foam grids on performance of VRLA battery[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(2): 885-890.
- [8] DAI C S, ZHANG B, WANG D L. Preparation and performance of lead foam grid for negative electrode of VRLA battery[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 99(2/3): 431-436.
- [9] DAI C S, ZHANG B, WANG D L. Study of influence of lead foam as negative electrode current collector material on VRLA battery charge performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 422(1/2): 332-337.
- [10] 戴长松, 王殿龙, 伊廷锋. 泡沫铅对 VRLA 电池负极活性物质结构及性能影响[J]. 无机化学学报, 2005, 21(12): 1875-1879.
DAI Chang-song, WANG Dian-long, YI Ting-feng. Study of influence of lead foam on the structure and properties of negative electrode active material[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 21(12): 1875-1879.
- [11] 戴长松, 伊廷锋, 王殿龙. 泡沫铅对 VRLA 电池性能的影响[J]. 电池, 2005, 35(3): 219-220.
DAI Chang-song, YI Ting-feng, WANG Dian-long. Study of influence of lead foam on the performance of VRLA battery[J]. Battery, 2005, 35(3): 219-220.
- [12] CHU Y S, ROBINSON I K, GEWIRTH A A. Properties of an electrochemically deposited Pb monolayer on Cu (111)[J]. Physical Review B, 1997, 55(12): 7945-7954.
- [13] de ALMEIDA M, CARLOS I, BARBOSA L. Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2002, 32(7): 763-773.
- [14] KURISAWA I, SHIOMI M, OHSUMI S. Development of positive electrodes with an SnO₂ coating by applying a sputtering technique for lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 2001, 95(1/2): 125-129.
- [15] YOLSHINA L A, KUDYAKOV V Y, ZYRYANOV V G. Development of an electrode for lead-acid batteries possessing a high electrochemical utilization factor and invariable cycling characteristics[J]. Journal of Power Sources, 1997, 65(1/2): 71-76.
- [16] 于紫阳. 阀控式铅酸蓄电池电镀铝合金负极板栅的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
YU Zi-yang. Research on electrodeposition on aluminum alloy grid for the cathode of the valve-regulated lead-acid batteries[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [17] 徐强, 于紫阳, 常林荣. 电镀铝基负极板栅铝蓄电池研究[J]. 电源技术, 2011, 35(9): 1086-1089.
XU Qiang, YU Zi-yang, CHANG Lin-rong. Research on electrodeposition on aluminum alloy grid for cathode of valve-regulated lead-acid batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2011, 35(9): 1086-1089.
- [18] 王媛媛. 铝基电镀铅锡合金轻型板栅的制备及性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2006.
WANG Yuan-yuan. Study on performance of the Pb-Sn alloy deposits on aluminum prepared for light-type grid[D]. Tianjin: Tianjin University, 2007.
- [19] WEININGER J L, MORELOCK C R. Lead-acid batteries: Use of carbon fiber-lead wire grids at the positive electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1975, 122: 1161-1168.
- [20] 华兰, 马如杰, 孔德龙. 卷绕式铅布电池初步试验[J]. 蓄电池, 2001(3): 3-6.
HUA Lan, MA Ru-jie, KONG De-long. The initial test of battery with coiled lead cloth[J]. Chinese Labat Man, 2001(3): 3-6.
- [21] 刘强华, 李国恩. 新型铅布蓄电池板栅材料——镀铅玻璃纤维的研究[J]. 玻璃纤维, 1998, 4: 2-7.
LIU Qiang-hua, LI Guo-en. New lead battery grid material research—Leaded glass fibers[J]. Glass Fibers, 1998, 4: 2-7.
- [22] 邱训高, 李光源. 铅酸蓄电池塑料镀铅负极板栅的研究[J]. 化学工业与工程, 2000, 17(5): 299-302.
QIU Xun-gao, LI Guang-yuan. The research of lead-acid battery negative plates coated plastic grid[J]. Chemical Industry and Engineering, 2000, 17(5): 299-302.
- [23] 陈亚. 铅酸电池用沥青基炭泡沫集流体的制备及应用研究[D]. 长沙: 中南大学, 2008.
CHEN Ya. Preparation and electrochemical properties of pitch-based carbon foam as current collectors for lead acid batteries[D]. Changsha: Central South University, 2008.
- [24] 邹智敏, 刘旭东, 曹小明. 铅酸蓄电池镀铅泡沫碳化硅正极集流体的性能[J]. 材料研究学报, 2004, 18(6): 635-640.
ZOU Zhi-min, LIU Xu-dong, CAO Xiao-ming. The performance of silicon carbide coated foam lead acid battery positive electrode current collector[J]. Journal of Materials Research, 2004, 18(6): 635-640.
- [25] CZERWINSKI A, ZELAZOWSKA M. Electrochemical behavior of lead deposited on reticulated vitreous carbon[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 410(1): 55-60.

- [26] CZERWINSKI A, OBREBOWSKI S, KOTOWSKI J. Electrochemical behavior of negative electrode of lead-acid cells based on reticulated vitreous carbon carrier[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(22): 7524–7529.
- [27] GYENGE E, JUNG J, MAHATO B. Electroplated reticulated vitreous carbon current collectors for lead-acid batteries: opportunities and challenges[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 113(2): 388–395.
- [28] 王素琴, 刘丽伟, 史鹏飞. 铅蓄电池中铜拉网负极板栅的研究[J]. *电池*, 1996, 26(1): 16–17.
WANG Su-qin, LIU Li-wei, SHI Peng-fei. The research of Copper wire net anode grid in lead-acid battery[J]. *Battery Bimonthly*, 1996, 26(1): 16–17.
- [29] 李松瑞. 铅及铅合金[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1996.
LI Song-ru. Lead and lead alloys[M]. Changsha: Central South University of Technology Press, 1996.
- [30] 袁诗璞. 第十三讲——镀层的结合力(一)[J]. *电镀与涂饰*, 2009, 28(8): 44–47.
YUAN Shi-pu. Lecture 13—Coating adhesion(one)[J]. *Plating and Finishing*, 2009, 28(8): 44–47.
- [31] YAMAMOTO Y, FUMINO K, UEDA T. A potentiodynamic study of the lead electrode in sulphuric acid solution[J]. *Electrochimica Acta*, 1992, 37(2): 199–203.
- [32] 朱松然. 循环伏安法在铅酸蓄电池中的应用[J]. *蓄电池*, 2003(3): 99–103.
ZHU Song-ran. Cyclic voltammetry in the application of lead-acid batteries[J]. *Chinese Labat Man*, 2003(3): 199–103.

(编辑 李艳红)