

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2020.03.015

铅酸蓄电池板栅材料的研究进展

姚春玲^{1,2} 刘振楠^{1,2} 范兴祥³ 刘聪¹ 杨志鸿^{1,2}

(1. 昆明冶金高等专科学校, 昆明 650033;

2. 昆明市稀散及贵金属资源综合利用重点实验室, 昆明 650033;

3. 红河学院, 云南 蒙自 661100)

摘 要: 综述了国内外铅酸蓄电池板栅材料的研究进展, 主要介绍了铅锑合金、铅钙合金、铅石墨和铅石墨烯合金、铅稀土合金, 以及轻型复合材料作蓄电池板栅的相关研究成果。结果表明, 含镉或含砷的铅锑合金作板栅将受到限制, 铅钙合金需要进一步探索除锡、铝添加剂外第五种廉价合金剂来改善其性能。新型铅石墨烯合金、铅石墨合金、铅稀土合金展现了优良的性能, 需作更进一步研究。轻型铝基板栅材料具有很大的研究价值, 如何提高镀层与铝基体的结合力是难点。

关键词: 铅酸蓄电池; 板栅; 石墨烯; 稀土; 合金

中图分类号: TM912

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854 (2020) 03-0076-07

Research progress of grid materials for lead-acid batteries

YAO Chun-ling LIU Zhen-nan FAN Xing-xiang LIU Cong YANG Zhi-hong

(1. Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China;

2. Kunming Key Laboratory of Comprehensive Utilization Resources of Rare and Precious Metals, Kunming 650033, China;

3. Honghe University, Mengzi 661100, Yunnan, China)

Abstract: The research progress of grid materials for lead-acid batteries at home and abroad was reviewed. This paper mainly introduces the related research results of lead antimony alloy, lead calcium alloy, lead graphite and lead graphene alloy, lead rare earth alloy, and light composite material as battery grid. Lead antimony alloy containing cadmium or arsenic will be limited as grid. Lead calcium alloy needs to explore a fifth cheap alloy agent besides tin and aluminum additives to improve its performance. The new lead graphene alloy, lead graphite alloy and lead rare earth alloy show excellent properties and need further study. Light aluminum substrate grid material has great research value. How to improve the adhesion between coating and aluminum substrate is a difficult problem.

Key words: lead-acid battery; grid; graphene; rare earth; alloy

板栅是铅酸蓄电池主要组成部件, 是电极的集电骨架, 起传导、汇集电流并使电流分布均匀的作用, 同时对活性物质起支撑作用, 是活性物质的载体。制备板栅的材料应具有一定的机械性能、耐腐蚀性能、导电性能、优良的铸造性能和焊接性能,

而且要原料廉价易得, 对环境友好。目前研发的铅酸蓄电池板栅材料既有传统的铅锑合金和铅钙合金, 也有新型铅稀土多元合金、铅石墨合金和铅石墨烯合金, 以及为减轻板栅重量而发明的轻型复合板栅材料。本文主要对比介绍这五类板栅材料的研究现状和成果, 以期为相关生产和研究提供参考。

1 铅锑合金

铅锑合金机械性能好, 熔点低, 流动性好, 易于浇铸, 是制备铅酸蓄电池板栅的典型材料^[1]。最

收稿日期: 2020-02-11

基金项目: 云南省基础研究计划项目(2016FD064)

第一作者: 姚春玲, 硕士, 讲师, 主要从事冶金废弃物资源化利用研究。E-mail: yaochunling2015@sina.com

通信作者: 刘振楠, 硕士, 讲师; E-mail: 547430739@qq.com

初使用的铅锑合金中锑含量较高, 为 7%~12%, 之后广泛使用的是 5%~7%。铅锑合金在使用中存在四个问题, 一是电阻率会随锑含量的增加而增高; 二是充电时锑溶解后沉积在活性物质中, 降低了活性物质表面气体的析出超电位, 导致充电时水分分解和存放时电池的自放电; 三是过充电时有毒气体 SbH_3 逸出; 四是正极板栅的腐蚀速度会随锑含量的增加而加快。如果锑含量降低, 合金的铸造性能和机械性能也会随之降低。有选择性地加入少量的其它元素是改良和提升铅锑合金性能的好办法, 如添加砷、镉、锡、铜等。

较为成熟的 Pb-Sb-As 三元合金组成为 Pb-Sb (3.5%~6%)-As (0.1%~0.15%)。当砷含量超过 0.15% 时, 板栅变脆易断裂^[2-4]。为了克服 Pb-Sb-As 三元合金的缺点, 衍生出了 Pb-Sb-As-Sn 和 Pb-Sb-As-Cu 等四元合金。砷是剧毒物质, 通过各种途径进入环境和人体后会带来严重后果, 因此含砷合金将会逐渐被淘汰。

锑含量低于 2% 的合金也称为低锑合金, 低锑合金可以提高板栅的耐腐蚀性和减少水的损失, 低锑合金最大的问题是“热裂”。镉可以帮助板栅消除裂纹, Pb-Sb-Cd 合金性能非常优良, 常见的组成是 Pb-Sb (1%~2%)-Cd (1.5%~2.0%)。美国 GNB 蓄电池科技公司在生产免维护电池中使用了这种合金。顾秀峰^[5]、罗红宇^[6]的研究也证明 Pb-Sb-Cd 合金比 Pb-Sb 合金板栅更耐腐蚀, 电池循环使用寿命更长。基于镉对环境和人体有害, 国家已经严厉禁止这种合金的生产和使用^[7]。

2 铅钙合金

铅钙合金是免维护蓄电池的主流板栅材料, 具有众多优良的特性。但是其抗蠕变性能差, 铸造过程中钙易烧损, 深循环性能差等缺点也很突出, 常常加入铝、锡、银等元素来有针对性地弥补这些缺陷。目前, 铅酸蓄电池厂普遍使用 Pb-Ca-Sn-Al 合金。研究表明, 添加铝可以有效减少钙的氧化损失^[8], 原理是铝浮于熔液表面形成氧化物膜, 阻碍了空气与钙的接触。添加锡可以改善电池的早期容量损失, 提高循环寿命^[9]。许磊等^[10]研究发现添加锡还可以提高合金的硬度和耐腐蚀性。王力臻等^[11]通过研究锡对 Pb-Ca-Sn-Al 合金性能的影响也得到相同的结论。胡耀波等^[12]研究了 Pb-Ca-Sn-Al 四元合金中 Sn 对合金极化和腐蚀速率的影响及 Al 的烧损保护作用, 结果表明添加 1.3% 的 Sn 和

0.015% 的 Al 最为合适。

为进一步提高 Pb-Ca-Sn-Al 合金的抗蠕变性能、强度和深循环性能, 可添加第五种合金元素。银可以提高合金的耐蠕变能力^[13], 但因为银的价格昂贵, 使用受到一定限制。添加适量的钠可提高合金的强度^[1]。铋可以提高合金的硬度和铸造性能, 防止早期容量损失, 改善蓄电池的深循环性能^[13-14]。铋是否会降低合金析气超电势尚有争议^[15-18]。

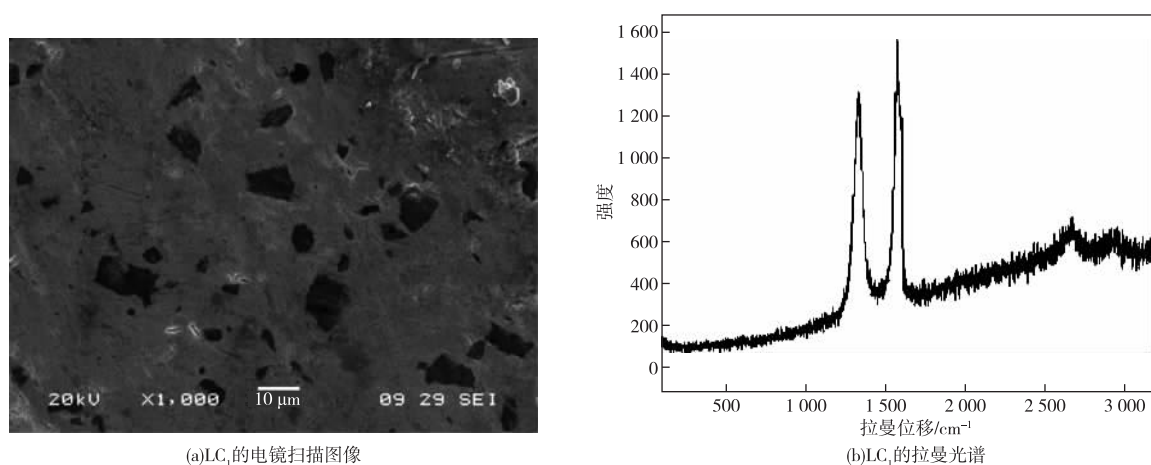
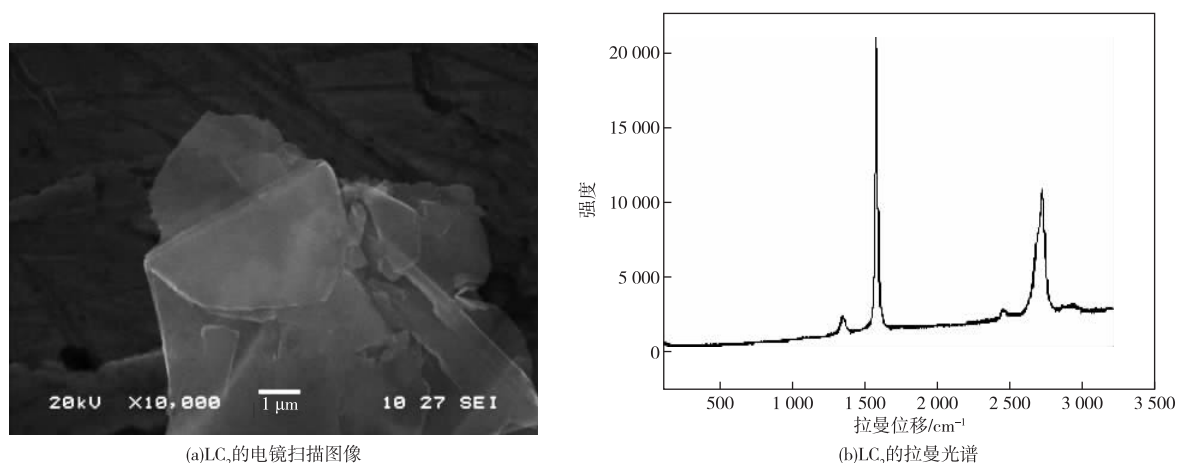
3 铅石墨和铅石墨烯合金

2004 年, 英国曼彻斯顿大学物理学家 NOVOSELOV 和 GEIM^[19]两人用微机械剥离法成功从石墨中分离出石墨烯, 自那以后石墨烯材料受到了极大的关注。国内外众多学者对石墨和石墨烯有关的材料在电池方面的应用也做了大量研究, 已取得了一系列重要进展。将石墨、石墨烯或碳纳米管添加到铅膏中可以维持负极的电化学活性, 从而提高电池的循环性能^[20-21]。侯超^[22]分别向负极中掺入 0.2% 膨化石墨烯和石墨烯纳米片制备出的电池循环次数均高达 12 000 余次。铅-石墨烯合金制备的板栅硬度高, 抗蠕变能力好, 易于铸造, 抗腐蚀能力强, 析气超电位高, 制成的电池循环寿命长。陈振富、石沫等^[23-25]均公布了铅酸蓄电池用铅石墨烯板栅合金的制备方法。

俄罗斯学者 YOLSHINA 等^[26]制备了铅-石墨 (LC_1) 和铅-石墨烯 (LC_2) 两种合金, 分别研究了 LC_1 和 LC_2 作为铅酸蓄电池正极板栅的电化学特性、腐蚀行为和腐蚀后的电化学特性。热轧铅-石墨合金箔中石墨的电镜扫描图像和拉曼光谱如图 1 所示。热轧铅-石墨烯合金箔中石墨烯的电镜扫描图像和拉曼光谱如图 2 所示。

图 1(b) LC_1 中碳的拉曼光谱证实了具有热解性质的完美石墨的存在。由于边缘良好的石墨晶体是由熔化的金属铅中的原子形成的, 所以它们完全湿润, 在轧制和抛光时不会碎裂。图 2(b) 代表典型的石墨烯拉曼光谱, 从图中可以看到, 所有的峰都非常清晰和对称, 分析可知有三层石墨烯形成。

腐蚀特性研究是在常温下将纯 Pb、 LC_1 和 LC_2 置于 32% 硫酸中连续腐蚀 14 周, 然后测量溶液中 Pb^{2+} 的浓度, 浓度最高的最不耐腐蚀。结果证明纯 Pb 最不耐腐蚀, 并且观察发现三种材料在腐蚀试验过程中均未发生膨胀、凹陷、晶间腐蚀等现象。

(a)LC₁的电镜扫描图像(b)LC₁的拉曼光谱图1 热轧铅-石墨合金箔中石墨的(a)电镜扫描图像和(b)拉曼光谱^[26]Fig. 1 SEM images of graphite inclusion in hot rolled lead-graphite composite foil a-SEM images of LC₁;
b-Raman spectrum of LC₁^[26](a)LC₂的电镜扫描图像(b)LC₂的拉曼光谱图2 热轧铅-石墨烯合金箔中石墨烯的(a)电镜扫描图像和(b)拉曼光谱^[26]Fig. 2 SEM images of graphene inclusion in hot rolled lead-graphene composite foil a-SEM images of LC₂;
b-Raman spectrum of LC₂^[26]

以 Ag/AgCl 电极为参比电极,在 0.7~2.2 V 的电位范围内使用 10 mV/s 的扫描速度,纯 Pb、LC₁ 和 LC₂ 电极在硫酸中第 50 次循环的循环伏安(CV)曲线如图 3 所示。纯 Pb、LC₁ 和 LC₂ 复合材料在硫酸溶液

中 50 和 100 次循环的电化学特性如表 1 所示。

通过表 1 和图 3 可以看出,LC₁ 和 LC₂ 具有很高的电化学活性,并且其电化学活性在腐蚀前后几乎无差别。

表1 Pb、LC₁ 和 LC₂ 在硫酸溶液中 50 和 100 次循环的电化学特性^[26]Table 1 Electrochemical characteristics at 50 and 100 cycles of lead, lead-graphene and Lead-graphite metallic composites in sulfuric acid solution^[26]

样品	循环 50 次		循环 100 次	
	$I_{\text{放电}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{放电}} / \text{V}$	$I_{\text{放电}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{放电}} / \text{V}$
Pb	-61.83	1.445	-68.63	1.435
Pb 腐蚀实验后	—	—	—	—
LC ₁	-85.26	1.374	-107.12	1.364
LC ₁ 腐蚀实验后	-94.01	1.435	-113.27	1.435
LC ₂	-194.63	1.395	-209	1.395
LC ₂ 腐蚀实验后	-156.80	1.435	-174.58	1.425

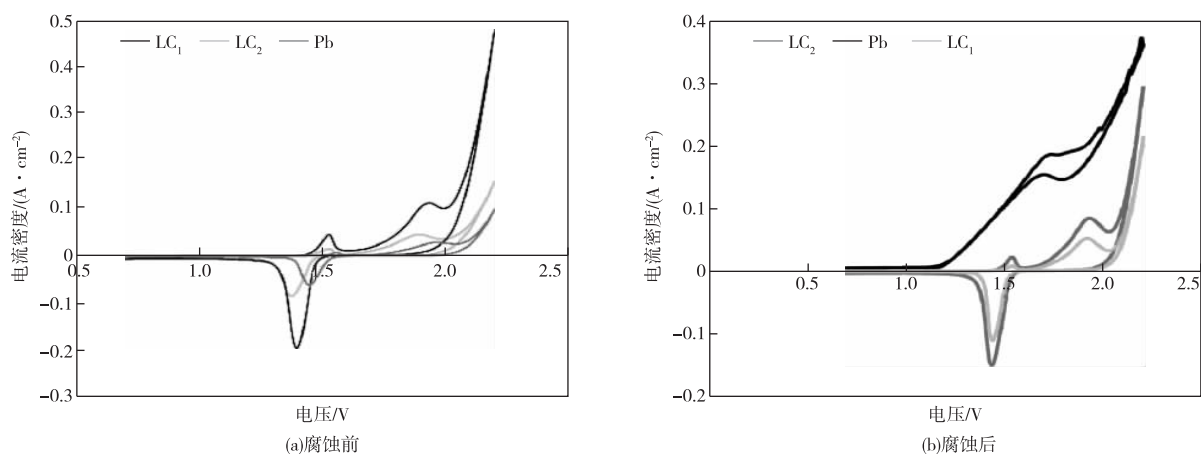
图3 纯 Pb、LC₁ 和 LC₂ 电极在硫酸中第 50 次循环的 CV 曲线^[26]

Fig. 3 CV curves of lead, lead-graphene and lead graphite electrodes at 50th cycle in H_2SO_4 a-Before prolonged corrosion; b-After prolonged corrosion^[26]

YOLSHINA L A 等^[26] 还分别研究了 LC₁ 和 LC₂ 作为铅酸蓄电池负极板栅的力学性能和电化学特性。结果表明在 $-1.0 \sim -0.1$ V 范围内循环 100 次后, LC₂ 电极的强度是硫酸铅电极的 8 倍, 是 LC₁ 电极的 3 倍。LC₂ 中的石墨烯可以大大促进 $PbSO_4$ 与 Pb 的转化, 抑制负极的硫酸化, 提高电池的循环寿命。

4 Pb 稀土合金

稀土被称为工业味精, 稀土可以提高铅合金的电化学性能^[27]。目前, 在铅合金中添加的稀土元素主要有镧、铈、钐等。陈奕曼等^[28] 研究了铅银镧合金作为铅酸蓄电池正极板栅的性能, 结果显示稀土镧可以抑制氧气的析出, 并且 Ag、La 的添加可抑制阳极 $Pb(II)$ 膜的生长, 改善深放电时铅合金上所形成的阳极 $Pb(II)$ 膜的阻抗特性, 抑制铅的阳极腐蚀。柳厚田等^[29] 的研究表明钐也有同样的效果, 而且比镧的效果更明显。Pb、Pb-La 和 Pb-Sm 电极在 0.9 V 于 4.5 mol/dm^3 硫酸溶液中生长阳极膜 1 h 后, 膜的阻抗实部 Z' 与相对电位 E 的关系如图 4 所示。

从图 4 可以看出 Pb-Sm 电极阳极膜的 Z' 值最小, Pb-La 电极的次之, Pb 电极的最大。镧和钐的添加有可能降低阳极 $Pb(II)$ 膜的电阻, 改善铅蓄电池的深充放电性能。若将钐添加到铅钙锡铝四元合金中, 可以进一步提高电池的深循环寿命, 达到与铅锡镉合金相同的寿命^[30]。

稀土钐的电位与钙相近, 全明信等^[31] 制备的铅-钙-锡-钐合金的耐腐蚀性和塑性明显高于铅-钙-

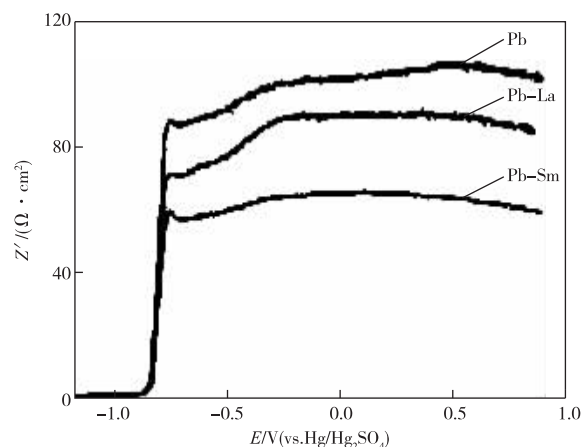
图4 Pb、Pb-La 和 Pb-Sm 电极阳极膜的阻抗实部 Z' 与相对电位 E 的关系^[29] ($v = 1 \text{ mV/s}$, $f = 1000 \text{ Hz}$)

Fig. 4 $Z'-E$ plots of the anodic films formed on Pb, Pb-La and Pb-Sm ($v = 1 \text{ mV/s}$, $f = 1000 \text{ Hz}$)

锡合金, 更易于加工。钐的加入还可以改善免维护电池的深循环性能^[32-34]。

5 轻型复合材料

现代电池的要求是高比能量, 长寿命, 而铅酸蓄电池因板栅材料为铅合金, 比能量较低。降低板栅质量是提高比能量的重要途径, 常采用轻型复合材料来代替铅合金板栅。轻型复合材料就是用密度较小的材料作基体, 表面镀上铅或铅合金。常用的金属基体材料有铜、铝、钛等, 非金属基体有碳纤维、玻璃纤维、塑料、碳化硅等。

德国 HAGEN 公司曾将镀铅拉网铜板栅用于牵引蓄电池中, 发现电池的能量和寿命都提高了。

30年前,盐见正昭等^[35]研究了铜基板栅的电化学特性和铅镀层的耐久性,结果表明铜基板栅蓄电池在放电容量和自放电方面与普通的铅合金板栅蓄电池没有多大差别。且在试验过程中,镀层保持完整无损,未发现有铜溶解。马万和等^[36]的研究还发现拉网铜板栅具有更好的电化学反应活性。戴长松等^[37]通过电沉积的方式在泡沫铜表面镀上泡沫铅,用于蓄电池的负极板栅,板栅质量减少了35%,而且电化学反应性较铸造板栅更高。铜基铅板栅与普通铅板栅相比,放电能量高,放电容量大,比能量高,使用寿命长,但在使用时要避免铜暴露,防止析氢和尖端极化溶解的问题。我国也已经成功研制了铜基铅板栅,并且已通过鉴定。

钛的机械强度极高,在硫酸中呈钝态,作板栅耐腐蚀又不易断裂。但是钛表面有一层氧化物钝化膜,钝化层中氧钛化学计量比高于1.9时,导电性会急剧恶化。二氧化钛是典型的半导体,当氧钛比低于2时,为N型半导体,采用掺杂技术可以大大提高电导率。褚德威等^[38]用热形成法制备的钛基氧化物半导体,可以满足铅酸电池的正极板栅导电要求,可承受10 mA/cm²电流通过。周琴等^[39]在钛基氧化物半导体上电镀铅,用作正极板栅,与铅-锑合金、铅-钙合金板栅相比,这种钛基板栅强度更高,耐腐蚀性更好,但是活性物质有脱落,表明板栅与铅膏结合力较弱。

铝密度小,导电能力强,价格便宜,轻型铝基板栅具有很大的研究价值。铝表面极易形成氧化物膜,使得镀层不能与铝基体紧密结合,而且金属铅和铝为互不相溶体系,很难生成合金。因此,镀铅之前需要对铝基体材料表面进行预处理。郝科涛等^[40-41]采用熔盐化学镀—金属浴工艺制备了铝基铅复合材料,表面光滑平整,铅镀层厚度在50 μm以上,复合材料的形貌、厚度、镀层铅与铝的结合强度均满足板栅要求。通过循环伏安法测试,铝基铅复合材料电化学性能稳定。

6 结论

1)含镉或含砷的铅-锑合金因对环境和人体有害,作为蓄电池板栅将受到限制。

2)铅-钙合金是免维护蓄电池的主流板栅材料,需要进一步探索除锡、铝添加剂外第五种廉价合金剂来改善其性能。

3)铅-石墨烯合金和铅-石墨合金用作板栅均表现出优异的性能,作为新一代铅酸蓄电池的板栅材

料还需做更多的研究。

4)铅稀土合金展现了优良的电化学性能,具有更进一步研究的价值。

5)轻型铝基板栅材料具有很大的研究价值,如何提高镀层与铝基体的结合力是难点。

参考文献

- [1] 朱松然. 蓄电池手册 [M]. 天津: 天津大学出版社, 1998.
ZHU S R. Battery manual [M]. Tianjin: Tianjin University Press, 1998.
- [2] 唐明成, 周华文. 铅酸蓄电池用铅合金的研究[J]. 湖南有色金属, 2005, 21(1): 27-29.
TANG M C, ZHOU H W. Research on lead-based alloy used in lead-acid battery[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2005, 21(1): 27-29.
- [3] 杨存龙, 杨迪帆, 吴寿松, 等. 板栅常用铅基合金特性概述[J]. 蓄电池, 2007, 44(4): 180-185.
YANG C L, YANG D F, WU S S, et al. Generalization of the characteristics of commonly used lead alloys for lead-acid battery[J]. Chinese LABAT Man, 2007, 44(4): 180-185.
- [4] 杨竞. 提高电动车用铅酸蓄电池循环寿命的探讨[J]. 机电工程技术, 2007(7): 102-104, 107.
YANG J. Discussion on improving cycle life of lead-acid battery for electric vehicle[J]. Mechanical & Electrical Engineering Technology, 2007(7): 102-104, 107.
- [5] 顾秀峰, 张忠明. 铅镉锑合金的研制[J]. 上海有色金属, 2005(1): 11-15.
GU X F, ZHANG Z M. Preparation of Pb-Cd-Sb alloy[J]. Shanghai Nonferrous Metals, 2005(1): 11-15.
- [6] 罗红宇, 张杰. 深循环铅酸蓄电池的研究[J]. 电源技术, 2002(5): 339-340.
LUO H Y, ZHANG J. Study on lead-acid battery for deep cycle application[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2002(5): 339-340.
- [7] 赵海敏, 张天任, 郭志刚, 等. 铅酸电池铅基合金发展现状概述[J]. 广州化工, 2017, 45(22): 12-13.
ZHAO H M, ZHANG T R, GUO Z G, et al. Present status of lead alloys for lead-acid battery[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(22): 12-13.
- [8] 张玉峰. 铅酸蓄电池正板栅铅钙合金耐腐蚀性的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2015.
ZHANG Y F. Study on Pb-Ca alloy corrosion

- Resistance of positive grid in lead-acid battery [D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2015.
- [9] SAWAI K, TSUBOI Y, SHIOTA M, et al. Corrosion of Pb-Ca-Sn alloy during potential step cycles [J]. Harbin: Journal of Power Sources, 2008, 175(1): 604-612.
- [10] 许磊, 竺培显, 李玉阁. 添加锡铋元素对铅钙电极合金性能的影响[J]. 材料导报, 2008, 22(增刊1): 264-266.
- XU L, ZHU P X, LI Y G. Influence of tin and bismuth addition on properties of Pb-Ca electrode alloys [J]. Materials Reports, 2008, 22 (S1): 264-266.
- [11] 王力臻, 张泽昌, 张林森, 等. 锡含量对 Pb-Ca-Sn-Al 合金性能的影响 [J]. 电池, 2016, 46 (2): 101-104.
- WANG L Z, ZHANG Z C, ZHANG L S, et al. Effect of the content of stannum on performance of Pb-Ca-Sn-Al alloys [J]. Battery Bimonthly, 2016, 46(2): 101-104.
- [12] 胡耀波, 张祖波. 铅酸蓄电池用拉网板栅合金 Pb-Ca-Sn-Al 研究 [J]. 蓄电池, 2008, 45 (4): 154-158.
- HU Y B, ZHANG Z B. Study on Pb-Sn-Al alloy of expanded grids for lead-acid batteries [J]. Chinese LABAT Man, 2008, 45(4): 154-158.
- [13] 闫智刚. 铋、银对铅钙合金腐蚀行为的影响[J]. 电动自行车, 2012(1): 27-29.
- YAN Z G. Effect of bismuth and silver on corrosion behavior of lead calcium alloy [J]. Electric Bicycle, 2012(1): 27-29.
- [14] 秦春段, 王涛, 苏勇. 铋对铅酸蓄电池用 Pb-Ca-Sn 合金性能的影响 [J]. 蓄电池, 2011, 48 (3): 104-107.
- QIN C D, WANG T, SU Y. The effect of bismuth on the performances of Pb-Ca-Sn alloy for lead-acid batteries [J]. Chinese LABAT Man, 2011, 48(3): 104-107.
- [15] 龙雪梅, 李伟善. 铋对铅酸蓄电池析氢和析氧行为的影响 [J]. 电池, 2003, 33(1): 55-57.
- LONG X M, LI W S. The influence of bismuth on hydrogen and oxygen evolution behavior in lead-acid battery [J]. Battery Bimonthly, 2003, 33 (1): 55-57.
- [16] WU Y M, LI W S, LONG X M, et al. Effect of bismuth on hydrogen evolution reaction on lead in sulfuric acid solution [J]. Journal of Power Sources, 2004, 144(2): 338-345.
- [17] LIANG J Z, CHEN H Y, TANG M C, et al. Properties and application of lead-calcium-tin-aluminium-bismuth alloys for positive grids [J]. Journal of Power Sources, 2005, 158(2): 908-913.
- [18] LI W S, CHEN H Y, LONG X M, et al. Oxygen evolution reaction on lead-bismuth alloys in sulfuric acid solution [J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(2): 902-907.
- [19] NOVOSELOV K S. Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. Science, 2004, 306 (5696): 666-669.
- [20] SUGUMARAN N, EVERILL P, STEVEN W, et al. Lead acid battery performance and cycle life increased through addition of discrete carbon nanotubes to both electrodes [J]. Journal of Power Sources, 2015, 279: 281-293.
- [21] 艾宝山, 张建华, 杨绍坡, 等. 石墨烯在电动自行车用铅酸蓄电池中的应用 [J]. 蓄电池, 2019, 56(1): 46-50.
- AI B S, ZHANG J H, YANG S P, et al. Application of graphene in lead-acid battery for electric bicycles [J]. Chinese LABAT Man, 2019, 56(1): 46-50.
- [22] 侯超. 石墨烯基碳材料在铅碳电池中的应用研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- HOU C. Study on the application of graphene-based carbons in the lead-carbon batteries [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [23] 厦门华天高科电池科技有限公司. 一种石墨烯铅合金制备方法及其用途: 201410190156.0 [P]. 2014-05-07.
- Xiamen Wata Battery Technology CO., LTD. Preparation and application of graphene lead alloy: 201410190156.0 [P]. 2014-05-07.
- [24] 超威电源有限公司. 一种铅酸电池用石墨烯铅板栅合金的制备方法: 201610639332.3 [P]. 2016-08-04.
- Chaowei Power Supply Co., Ltd.. Preparation of graphene lead grid alloy for lead-acid battery: 201610639332.3 [P]. 2016-08-04.
- [25] 超威电源有限公司. 一种蓄电池纳米铅碳板栅合金及其制备方法: 201410387643.6 [P]. 2014-08-08.
- Chaowei Power Supply Co., LTD. A nano lead carbon grid alloy for battery and its preparation method: 201410387643.6 [P]. 2014-08-08.
- [26] YOLSHINA L A, YOLSHINA V A, YOLSHIN A N, et al. Novel lead-graphene and lead-graphite metallic composite materials for possible applications as

- positive electrode grid in lead-acid battery [J]. Journal of Power Sources, 2015, 278: 87-97.
- [27] PAVLOV D. 铅酸蓄电池科学与技术 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2015: 145-165.
- PAVLOV D. Lead-Acid Batteries Science and Technology [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2015: 145-165.
- [28] 陈奕曼, 彭曙光, 魏文武, 等. 铅银和铅银镧合金作为正极板栅的性质研究[J]. 蓄电池, 2008, 45(1): 9-13.
- CHEN Y M, PENG S G, WEI W W, et al. Properties of lead-silver and lead-silver-lanthanum alloys as positive grid of lead-acid battery [J]. Chinese LABAT Man, 2008, 45(1): 9-13.
- [29] 柳厚田, 杨春晓, 梁海河, 等. 铅镧和铅钐合金在硫酸溶液中生长的阳极膜性质的研究[J]. 电化学, 2001(4): 439-444.
- LIU H T, YANG C X, LIANG H H, et al. Study on the properties of the anode films of lead lanthanum and lead samarium alloys grown in sulfuric acid solution[J]. Electrochemistry, 2001(4): 439-444.
- [30] CHEN H Y, LI S, LI A J, et al. Lead-samarium alloys for positive grids of valve-regulated lead-acid batteries [J]. Journal of Power Sources, 2007, 168(1): 79-89.
- [31] 全明信, 林冠发. 稀土铅基板栅材料的性能研究[J]. 理化检验(物理分册), 2006(2): 60-62, 71.
- TONG M X, LIN G F. The study of the properties of the lead based grid materials with rear earth additive[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part A: Physical Testing), 2006(2): 60-62, 71.
- [32] 柳厚田, 杨炯, 梁海河, 等. 铈含量对铅铈合金在硫酸溶液中的阳极行为的影响[J]. 复旦学报(自然科学版), 2001, 40(4): 400-403.
- LIU H T, YANG J, LIANG H H, et al. Effect of cerium content on anodic behavior of Pb-Ce alloy in sulfuric acid solution [J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2001, 40 (4): 400-403.
- [33] 柳厚田, 张新华, 杨炯, 等. 铈降低在硫酸溶液中生长的阳极 Pb(II)氧化物膜的电阻的研究[J]. 化学学报, 2002(4): 643-646, 761.
- LIU H T, ZHANG X H, YANG J, et al. Study of the effect of cerium on reducing the resistance of the anodic Pb(II) oxides film formed in sulfuric acid solution[J]. Acta Chimica Sinica, 2002(4): 643-646, 761.
- [34] 魏杰, 赵力, 孙芬莉, 等. 含铈和钇的铅酸蓄电池板栅合金添加剂[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 497-501.
- WEI J, ZHAO L, SUN F L, et al. Grid alloy additives for lead-acid batteries containing cerium and yttrium [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2003, 13(2): 497-501.
- [35] 盐见正昭, 徐红. 采用铜板栅的铅蓄电池(二)[J]. 蓄电池, 1988, 25(2): 42-47.
- YAN J Z Z, XU H. Lead battery with copper grid(2)[J]. Chinese LABAT Man, 1988, 25(2): 42-47.
- [36] 马万和, 康凯. 拉网铜板栅阀控密封铅酸蓄电池的研究[J]. 黑龙江大学自然科学学报, 2006(1): 96-99.
- MA W H, KANG K. Research on VRLA battery with expanded copper grid [J]. Journal of Natural Science of Heilongjiang University, 2006(1): 96-99.
- [37] DAI C S, YI T F, WANG D L, et al. Effects of lead-foam grids on performance of VRLA battery[J]. Journal of Power Sources, 2005, 158(2): 885-890.
- [38] 褚德威, 赵力, 江新芳, 等. 铅酸电池钛基氧化物正极板栅[J]. 电池, 2000, 30(3): 116-119.
- CHU D W, ZHAO L, JIANG X F, et al. Oxide-covered Ti substrate positive electrode grids for lead-acid battery[J]. Battery Bimonthly, 2000, 30(3): 116-119.
- [39] 周琴, 张富利, 熊涛, 等. 铅酸蓄电池新型正极板栅-复合钛板栅 [J]. 电源技术, 2003(增刊 1): 193-196.
- ZHOU Q, ZHANG F L, XIONG T, et al. Composite Ti expand grid, a new positive grid for lead-acid battery [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2003(S1): 193-196.
- [40] 郝科涛, 吕晓军, 贾明, 等. 铅酸电池负极板栅用 Al/Pb 复合材料的制备及性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(6): 1591-1597.
- HAO K T, LV X J, JIA M, et al. Preparation and performance of Al/Pb composite material for lead-acid battery negative grid [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metal, 2013, 23(6): 1591-1597.
- [41] HONG B, JIANG L G, HAO K T, et al. Al/Pb lightweight grids prepared by molten salt electroless plating for application in lead-acid batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 256: 294-300.