

# 碳作为铅酸电池集流体的研究进展

陈冬<sup>1,2</sup>, 程杰<sup>1</sup>, 潘军青<sup>2</sup>, 文越华<sup>1</sup>, 曹高萍<sup>1</sup>, 杨裕生<sup>1,2</sup>

(1. 防化研究院, 北京 100191; 2. 北京化工大学理学院, 北京 100029)

**摘要:** 轻质材料替代传统板栅是提高铅酸电池比能量的关键, 碳材料因其具有导电性好、密度小、耐腐蚀等独特的物理化学性能受到关注。综述了碳材料作为铅酸电池活性材料载体和集流体方面的研究现状, 着重介绍了网状玻璃态碳、石墨/碳泡沫等碳材料在此方面的研究进展, 并展望了其在铅酸电池中的应用前景。

**关键词:** 碳材料; 铅酸电池; 集流体

中图分类号: O646

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)11-0025-04

## Progress in carbon materials as active materials carrier and current collector for lead acid batteries

CHEN Dong<sup>1,2</sup>, CHENG Jie<sup>1</sup>, PAN Jun-qing<sup>2</sup>, WEN Yue-hua<sup>1</sup>, CAO Gao-ping<sup>1</sup>, YANG Yu-sheng<sup>1,2</sup>

(1. Research Institute of Chemical Defence, Beijing 100191, China;

2. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract:** Adopting lightweight materials instead of traditional lead grid is a key factor to improve the specific energy of Lead-acid battery. Among those potential substitutes, carbon materials attract much attention due to their low density, good corrosion resistance, and high electrical conductivity. The research progress in carbon materials as active materials carrier and current collector for lead acid batteries is reviewed, emphatically including reticulated vitreous carbons, graphite foams or carbon foams and other carbon materials. According to the research and development status, the predictions of the practical applications of the carbon materials as active materials carrier and current collector for lead acid batteries are also discussed.

**Key words:** carbon material; lead-acid battery; current collector

铅蓄电池价格便宜、性能可靠, 在大电流放电性能、浮充寿命、自放电、回收率及经济性等方面都有优势, 而在循环寿命、质量比能量等方面性能较差, 面临其他化学电源的挑战。对于铅酸电池而言, 正极活性材料软化脱落及板栅腐蚀和负极活性材料不可逆硫酸盐化是两大失效主因, 是提高电池循环寿命必须逾越的障碍。铅蓄电池传统使用的铅基板栅比表面积小且占电池质量的 20% ~ 30%, 改进板栅成为提高铅酸电池比能量研究最先考虑的方向。而板栅是活性物质的载体, 也是电池集流材料, 是决定电池性能的关键因素<sup>[1]</sup>。因此研究轻质板栅、高比表面积板栅材料是提高铅酸电池循环性能和比能量的当然途径之一。

轻质板栅材料已有较多探索和工程研究, 主要有铜<sup>[2-3]</sup>、铝<sup>[4]</sup>、钛<sup>[5]</sup>、泡沫金属<sup>[6]</sup>、导电塑料<sup>[7]</sup>和碳材料<sup>[8-11]</sup>等。在研究的板栅材料中, 碳材料由于其密度小、导电性高、耐腐蚀性好等优点, 成为最具应用前景的材料之一。先前的文献研究表明<sup>[8-10]</sup>, 碳[石墨、玻态碳或网状玻璃态碳(RVC)]表面沉积

铅后不影响 Pb 和 PbO<sub>2</sub> 的电化学过程, 因此可以作为铅酸电池正负电极的集流体。而将 Pb 和 PbO<sub>2</sub> 活性物质填入高比表面的碳材料中能够提高活性物质的利用率<sup>[12]</sup>, 因此多孔碳材料渐渐成为铅酸电池活性物质载体及集电极的研究热点。本文综述了碳材料作为铅酸电池活性物质载体和集流体的研究进展, 分析了今后的研究方向。

## 1 致密碳材料

致密碳材料系指比表面积不高的碳材料, 主要作为传统铅质板栅的替代材料。

Kaushik 等<sup>[11]</sup>研究了碳表面电镀金属铅和二氧化铅电极在硫酸溶液中的放电性能, 金属铅放电(氧化成硫酸铅)是扩散控制的过程, 二氧化铅放电(还原成硫酸铅)是表面过程(包含表面物种); 低放电倍率时沉积二氧化铅电极的放电比容量低于沉积金属铅电极; 碳表面电镀铅和二氧化铅的电极自放电较严重, 是主要缺点。其后 Kaushik 等<sup>[13]</sup>研究了碳上电沉积金属铅和二氧化铅(沉积铅后电化学

收稿日期: 2011-06-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50804050); 国家“973”项目子课题(2010CB227204)

作者简介: 陈冬(1984-), 男, 博士生; 程杰(1974-), 男, 博士, 副研究员, 从事化学电源研究, 010-66705840, chengjie\_chj@sohu.com。

氧化)的电极组成的铅酸电池。电池容量限制于负极,主要在于负极致密铅难于放电(由致密沉积层发展成海绵铅的充放电转化过程较缓慢);电池充电效率与充电电流关系为有极大值的曲线,而铅的沉积量有最优值,沉积更多的铅时活性物质利用率和容量均将下降;正极循环性能和硫酸的摩尔浓度很有关系,当硫酸摩尔浓度较高时,PbO<sub>2</sub>和碳的结合力差,容易脱落(如4 mol/L),而1.0~2.5 mol/L硫酸时结合力较高。这说明在适当的条件下,碳材料可以作为铅酸电池活性物质载体和集流体,但组配电池的特性与传统铅酸电池存在差异。Pettersson等<sup>[14]</sup>用旋转圆盘电极研究了碳(玻态碳)电沉积铅锡合金用作铅酸电池轻型板栅电极材料的可行性,结果显示碳包覆含锡合金层后,析氧电位较覆铅正移;当锡原子分数高于12%时,铅锡合金中会包含一种超固溶体相,该相氧化时形成的PbO层的导电性能比普通PbO好,而高锡相氧化不会形成PbO层。PbO钝化层是铅酸电池传统板栅钝化和早期容量损失的原因,因此包覆高锡的铅锡合金的碳材料可以用作铅酸电池轻型板栅。Hariprakash等<sup>[15]</sup>以柔性石墨片作为铅酸电池轻质板栅,该板栅机械加工出均匀的近六方排布的圆孔,电沉积包覆一层铅后再电沉积包覆一层耐腐蚀聚苯胺层,而后常规填铅和老化、化成。该板栅比传统铅板栅轻70%,组装了该板栅作为正负板栅的铅酸电池,C/5时比能量约40 W·h/kg。

这些研究表明,碳材料可以作为铅酸电池正负电极的集流体,并可降低板栅在电池中的质量比例。比表面积不高的碳材料使用中和传统铅质板栅基本相同,对于循环性能的提高不明显。

## 2 多孔碳

研究表明,采用铅酸电池电极中添加惰性材料

的方法将活性材料有效分散后,可以抑制硫酸盐化<sup>[16]</sup>。因而可以推测,采用多孔碳担载活性材料既能降低板栅在电池中的重量比例、提高活性材料利用率,又能提高电池循环性能。因此研究多孔碳作为铅酸电池活性材料载体和集流体的文献越来越多。

### 2.1 网状玻璃态碳(RVC)

RVC是一种由玻璃态碳泡沫组成的三维网状(蜂窝状)微孔材料<sup>[17]</sup>,孔隙率可达90%~97%,密度小(0.03 g/cm<sup>3</sup>),具有较高的化学稳定性、比表面积和导电率。

20世纪90年代,Czerwiński等<sup>[8-9]</sup>在RVC表面分别进行了电沉积Pb和PbO<sub>2</sub>的试验。他们采用了2种方法制备RVC覆铅电极:①在RVC基体上沉积一层PbO<sub>2</sub>/Pb;②先在RVC基体上电沉积一层金属铂,然后再沉积一层PbO<sub>2</sub>/Pb。结果表明,RVC本身是化学性质很稳定的导体,不参与电化学反应过程,其表面电沉积的Pb和PbO<sub>2</sub>可用作铅酸电池活性物质。因此,RVC经表面包覆后可以作为正负极板栅集流体。

Pettersson等<sup>[18]</sup>研究了电沉积铅、锡及铅锡合金的RVC基体,纯铅和纯锡可形成结晶致密的镀层;锡共沉积铅可形成类似于纯铅的微观合金结构,铅的存在可以抑制镀层中枝晶的形成。Gyenge等<sup>[19]</sup>采用RVC为基体,通过电沉积铅锡合金(锡质量分数1%),将其作为铅酸电池的板栅集流体,可使铅酸电池的体积和质量有较大幅度的缩小和减轻,电池的比能量和活性物质利用率得到较大的提高,该文报道其组装的实验电池已循环超过500次、1500h(137 cm<sup>2</sup>的电沉积铅锡合金网状玻璃态碳集流体制成正负电极组成的2V富液电池)。Gyenge等<sup>[20]</sup>比较了使用RVC/Pb-Sn板栅与普通铸型板栅的电池的充放电性能,27.5 A/kg电流(活性物质)下

(上接第24页)

- [13] 汪南方,华坚,尹华强. 微波辐照糠醛渣制备活性炭及其性能研究[J]. 环境污染与防治,2008,30(8):8-13.
- [14] 龚建平,邓先伦,朱光真,等. 玉米芯水解制糠醛的废渣制备活性炭新工艺研究[J]. 林产化学与工业,2010,30(6):97-101.
- [15] 李媛,尹华强,裴伟征,等. 糠醛渣球形碳的制备及脱硫性能[J]. 资源开发与市场,2005,21(6):489-490.
- [16] 王东旭,李爱民,毛燎原,等. 糠醛废渣制备活性炭对糠醛废水的脱色研究[J]. 环境科学研究,2010,23(7):908-911.
- [17] 张雅麟. 有机基质在番茄无土栽培中的应用研究[J]. 吉林农业,2011,(2):130-131.

- [18] 徐长英,陈乃光,宋维春,等. 糠醛渣栽培灵芝试验[J]. 山东农业科学,1999,(4):26.
- [19] 徐湘云,李德舜,张英. 糠醛渣栽培平菇的技术研究[J]. 环境污染与防治,1996,18(1):37-38.
- [20] 冯永军,李芬,王晓玲,等. 深陷废弃地复垦新途径探讨[J]. 中国土地科学,2004,18(5):44-47.
- [21] 李芬,冯永军,王兆峰,等. 一种新型复垦地再造耕作层材料[J]. 土壤通报,2005,36(4):635-637.
- [22] 张蕾娜,冯永军,王兆峰. 新型土地复垦基质配比试验及盐分冲洗定额研究[J]. 农业工程学报,2004,20(4):68-72.
- [23] 马万红,张培宗,毛陆原,等. 糠醛渣生产乙酰丙酸新工艺的研究[J]. 化工时刊,1993,(3):28-31. ■

RVC/Pb-Sn 板栅电池正极板的比容量比浇铸型板栅电池正极板提高 78%, 在 6.0 A/kg 的电流下放电, 也要高出 66%, 即在 20 小时率的放电条件下使用 RVC/Pb-Sn 板栅的铅酸电池, 其比能量比使用普通铸型板栅的电池高 60%。同时, RVC 基泡沫铅集流体循环寿命、工作时间较长。分析认为, RVC 是一种具有高孔隙率和大比表面积的电极材料, 单位面积上的活性物质质量比普通浇铸型板栅降低了 1 个数量级以上, 而 RVC 的三维网状结构也较普通二维结构的板栅更有利于电流的均匀分布和充放电的进行。这些都解释了 RVC/Pb-Sn 板栅与普通浇铸型板栅相比, 放电性能较优越的原因<sup>[21]</sup>。

目前, 美国 Power Technology Inc. (简称 PWTC)<sup>[22]</sup> 已经兴建了制备 RVC/Pb-Sn 板栅的试验工厂。根据 PWTC 发布的资料, 采用 RVC/Pb-Sn 板栅组装的 75 Ah 铅酸电池与普通铅酸电池相比可缩小 45% 的体积、减轻 40% 的质量, 集流体的表面积增加 4 倍, 活性物质的利用率由 30% ~ 40% 提高到 60% ~ 68%。可见网状玻璃态碳材料作为铅酸电池活性材料载体和集流体可明显提高铅酸电池比能量, 值得进一步研究开发。

## 2.2 石墨泡沫/碳泡沫

石墨泡沫具有同 RVC 相似的性质, 质轻 ( $0.6 \text{ g/cm}^3$ )、比表面积高 (约  $200 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ )、化学惰性, 而石墨泡沫相对于 RVC 具有更好的导电性 (约  $10^3 \text{ S/cm}$ , 而 RVC 约为  $1.3 \text{ S/cm}$ ), 具有更高的机械强度、刚度和加工性能,  $20^\circ\text{C}$  时石墨泡沫最大抗压强度为  $5.1 \text{ MPa}$  (RVC 为  $763 \text{ kPa}$ )<sup>[23]</sup>。

Jang 等<sup>[24]</sup> 以沥青为原料在  $2800^\circ\text{C}$  氩气保护下石墨化制得了石墨泡沫, 将其分别作为铅酸蓄电池的正负电极活性材料载体和集流体。实验发现, 石墨泡沫电极在电势范围为  $-1.2 \sim 0 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$  (饱和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液) 时是电化学稳定的, 而在电势范围为  $0 \sim 1.2 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$  (饱和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液) 时是电化学不稳定的 (高电位发生硫酸插入石墨层的反应)。Jang 等认为石墨泡沫可以作为负极集流体代替传统的铅合金, 但在作为正极集流体尚待进一步研究提高其稳定性。Chen 等<sup>[25]</sup> 用模板法制备了一种沥青基大孔径碳泡沫材料 (密度  $0.3 \text{ g/cm}^3$ ; 比表面积  $89 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ ; 导电率  $20 \text{ S/cm}$ ), 研究结果同文献<sup>[24]</sup>。该碳泡沫材料在负极电势范围内电化学性质稳定, 而作为正极集流体时需要提高碳泡沫上析氧反应的过电势。Chen 等<sup>[26]</sup> 将涂覆相同质量活性物质的碳泡沫和穿孔铅片分别作为电

池负极集流体进行比较研究 (电池处于负极容量控制), 以碳泡沫为集流体的电池放电容量高于以铅片为集流体的电池的放电容量, 以碳泡沫为集流体的电池循环寿命高于以铅片为集流体的电池, 说明以碳泡沫作为负极集流体提高了活性物质利用率和循环性能。

近来, Firefly 能源公司<sup>[27-28]</sup> 研发了一种新型铅酸电池, 采用碳/石墨泡沫复合体作为电池活性物质载体和集流体, 将活性材料担载在多孔碳泡沫体结构中。每个电极实际上由 2 个多孔碳泡沫体结构和中间的黏接结构组成, 黏接结构对于提高碳泡沫体电极的强度是很必要的。这种黏接结构同时作为电极极耳用于极群的电连接。碳泡沫体可以是无定型碳结构或石墨结构。Firefly 能源公司现在正在开发 2 种先进技术, 第一种, 采用碳/石墨泡沫复合材料作为负极活性物质载体和集流体, 保留传统的铅酸电池正极片 (3D 技术); 第二种, 采用碳/石墨泡沫复合材料作为电池的正极和负极活性物质载体和集流体 (双 3D 技术)。碳/石墨泡沫材料替代负极传统板栅对于低速放电电池而言质量下降 15% ~ 20%, 对于快速放电电池而言质量下降达 50%, 且几乎避免了硫酸盐化和腐蚀作用, 寿命是原来的 2 倍以上。Firefly 能源公司声称使用“双 3D 技术”的铅酸蓄电池比能量可达  $70 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ , 而一般铅酸电池仅约  $30 \text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 。同时通过采用石墨泡沫复合材料, 将节约 1/2 到 2/3 的铅, 石墨泡沫制成的铅酸电池采用现有铅酸电池的基础设施即可回收电池中的铅。Firefly 能源公司没有报道碳在正极上的腐蚀和析氧问题是如何解决的。

据称 Firefly 能源公司的碳/石墨泡沫基铅酸电池比传统铅酸电池成本高数倍, 面临较高的成本压力和工程化资本压力。但碳/石墨泡沫基铅酸电池相对传统铅酸电池而言, 其性能提升非常可观, 表明碳/石墨泡沫是非常有发展前景的一类轻质板栅材料。此外, 加强基础研究以大幅度降低成本、降低正极腐蚀等缺陷也是必须的。

## 3 结语

轻质板栅材料研究是提高铅酸电池比能量的重要途径, 其中碳材料作为铅酸电池活性物质载体和集流体的研究正逐步受到研究者重视和认可。研究表明, 碳材料可以作为铅酸电池正负电极的集流体, 并可降低板栅在电池中的质量比例。网状玻璃态碳和碳/石墨泡沫材料作为铅酸电池活性材料载体和

集流体可明显提高铅酸电池比能量和循环性能,可能与其比表面积高、导电性好等性能有关,也和活性物质在孔隙中填充有效降低了活性物质颗粒度有关。美国 Power Technology Inc. 公司和 Firefly 能源公司报道的数据表明,多孔碳用作铅酸电池活性材料载体和集流体在提高铅酸电池性能上具有非常明显的作用,说明多孔碳材料是非常有发展前景的一类轻质板栅材料。但目前多孔碳作为铅酸电池活性物质载体和集流体的研究还处于基础阶段,如何阻止正极氧化、提高机械强度、提高活性物质结合力以及降低自放电等问题还有待于进一步的研究。

### 参考文献

- [1] Prengaman R D. Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing[J]. J Power Sources, 2001, 95(1/2): 224 - 233.
- [2] Carlos I A, Matsuo T T, Siqueira J L P, *et al.* Voltammetric and morphological study of lead electrodeposition on copper substrate for application of a lead-acid batteries[J]. J Power Sources, 2004, 132(1/2): 261 - 265.
- [3] Kiessling R. Lead/acid batteries for load-levelling applications[J]. J Power Sources, 1987, 19(2/3): 227 - 230.
- [4] Yolshina L A, Kudyakov V Y, Zyryanov V G. A lead-film electrode on an aluminium substrate to serve as a lead-acid battery plate[J]. J Power Sources, 1999, 78(1/2): 84 - 87.
- [5] Correa-Lozano B, Comtnellis CH. Electrochemical properties of Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes prepared by the spray pyrolysis technique [J]. J Appl Electrochem, 1996, 26(7): 683 - 688.
- [6] Dai C S, Zhang B, Wang D L, *et al.* 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.
- [7] Kao W H. Substrate materials for bipolar lead/acid batteries[J]. J of Power Sources, 1998, 70(1): 8 - 15.
- [8] Czerwiński A, Zelazowska M. Electrochemical behavior of lead deposited on reticulated vitreous carbon[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1996, 410(1): 55 - 60.
- [9] Czerwiński A, Elazowska M. Electrochemical behavior of lead dioxide deposited on reticulated vitreous carbon (RVC) [J]. J Power Sources, 1997, 64(1/2): 29 - 34.
- [10] Friedrich J M, Ponce-de-León C, Reade G W, *et al.* Reticulated vitreous carbon as an electrode material[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2004, 561(1): 203 - 217.
- [11] Kaushik D, Aparesh M. Discharge behaviour of electrodeposited lead and dioxide electrodes on carbon in aqueous sulfuric acid[J]. J Power Sources, 1995, 55(2): 251 - 254.
- [12] Gyenge E, Jung J, Splinter S, *et al.* High specific surface area, reticulated current collectors for lead-acid batteries[J]. J. Appl Electrochem, 2002, 32(3): 287 - 295.
- [13] Kaushik D, Aparesh M. Studies on a lead-acid cell with electrodeposited lead and lead dioxide electrodes on carbon [J]. J Power Sources, 2000, 89(1): 112 - 116.
- [14] Petersson I, Ahlberg E. Oxidation of electrodeposited lead-tin alloys in 5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [J]. J Power Sources, 2000, 91(2): 143 - 149.
- [15] Hariprakash B, Gaffoor S A. Lead-acid cells with lightweight, corrosion-protected, flexible-graphite grids [J]. J of Power Sources, 2007, 173(1): 565 - 569.
- [16] Calábek M, Micka K, Křivák P, *et al.* Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes, J of Power Sources, 2006, 158(2): 864 - 867.
- [17] ERG Aerospace Corporation. Duocel reticulated vitreous carbon foam [EB/OL]. [2011 - 06 - 12]. <http://www.ergaerospace.com>.
- [18] Petersson I, Ahlberg E. Kinetics of the electrodeposition of Pb-Sn alloys [J]. Journal Electroanalytical Chemistry, 2000, 485(2): 166 - 177.
- [19] Gyenge E, Jung J, Mahato B. Electroplated reticulated vitreous carbon current collectors for lead-acid batteries: opportunities and challenges [J]. J Power Sources, 2003, 113(2): 388 - 395.
- [20] Gyenge E, Jung J, Snaper A. Current collector structure and methods to improve the performance of a lead-acid battery: USA, 7060391 [P]. 2006 - 06 - 13.
- [21] Pavlov D. A theory of the grid/ positive active-mass (PAM) interface and possible methods to improve PAM utilization and cycle life of lead-acid batteries [J]. J Power Sources, 1995, 53(1): 9 - 21.
- [22] Power Technology Inc. New battery technology [EB/OL]. [2008 - 11 - 02]. <http://www.pwtcbattery.com>.
- [23] Klett J W. ORNL Graphite Foam Experimental Properties. [EB/OL] [2008 - 11 - 02]. <http://www.ms.ornl.gov/research-groups/CMT/foam/foams.htm>.
- [24] Jang Y I, Dudney N J, Tieg S T N, *et al.* Evaluation of the electrochemical stability of graphite foams as current collectors for lead acid batteries [J]. J Power Sources, 2006, 161(2): 1392 - 1399.
- [25] Chen Y, Chen B Z, Shi X C, *et al.* Preparation and electrochemical properties of pitch-based carbon foam as current collectors for lead acid batteries [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(5): 2245 - 2249.
- [26] Chen Y, Chen B Z, Ma L W, *et al.* Effect of carbon foams as negative current collectors on partial-state-of-charge performance of lead acid batteries [J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(7): 1064 - 1066.
- [27] Dan Jurchenko, Kurt Kelley. Carbon foam liberates lead-acid batteries for emerging military missions [EB/OL]. [2011 - 06 - 12]. <http://rfdesign.com/mag/706RFDEF3.pdf>.
- [28] Firefly Energy Inc. Firefly's Composite Foam-Based Battery Technology [EB/OL]. [2011 - 06 - 12]. <http://www.fireflyenergy.com>. ■