

铅酸蓄电池负极板不可逆硫酸盐化的研究进展

韩联欢^{1,2,3}, 林珈羽^{1,2,3}, 欧阳裕^{1,2,3}, 潘宇凡^{1,2,3}, 石杰^{3,4}, 熊建文^{3,4*}, 詹东平^{1,2*}

(1. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 厦门大学萨本栋微米纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361005;

3. 厦门大学化学化工学院-江西和润宇电源科技有限公司联合研发中心, 福建 厦门 361005;

4. 江西和润宇电源科技有限公司, 江西 赣州 341214)

摘要: [背景] 由于安全可靠, 成本低廉, 铅酸蓄电池仍是固定式储能电池的优选项。当植入可再生能源储能系统时, 铅酸蓄电池长期处于高倍率部分荷电的运行状态, 导致负极板的不可逆硫酸盐化, 大大缩短了电池服役寿命, 严重阻碍了其在新型储能市场的推广和应用。[进展] 本文综述了负极板硫酸盐化的成因与危害, 总结了解决负极板不可逆硫酸盐化的改进策略。在负极板中引入碳材料可在活性物质中构建导电网络及多孔结构, 并发挥超级电容器、空间阻隔和电催化效应等作用, 是缓解不可逆硫酸盐化最有效的手段。然而, 该策略加剧了析氢反应, 且存在铅碳之间亲和性较差等问题。如何发挥策略的优势并尽可能缩小其带来的一系列问题, 是近年来的研究重点。[展望] 系统研究碳基材料的作用机制、制备方法并评估其在电池中的综合性能, 对合理设计多功能碳基材料、解决负极板不可逆硫酸盐化问题、延长铅酸蓄电池的服役寿命具有重要意义。

关键词: 铅酸蓄电池; 负极板失效模式; 不可逆硫酸盐化; 碳添加剂

中图分类号: O646.541

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0063-12

Research progress on irreversible sulfation of negative plates in lead-acid batteries

HAN Lianhuan^{1,2,3}, LIN Jiayu^{1,2,3}, OUYANG Yu^{1,2,3}, PAN Yufan^{1,2,3},
SHI Jie^{3,4}, XIONG Jianwen^{3,4*}, ZHAN Dongping^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 2. Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University-Jiangxi Herun Yu Power Technology Co., Ltd. Joint Research and Development Center, Xiamen 361005, China; 4. Jiangxi Herun Yu Power Technology Co., Ltd., Ganzhou 341214, China)

Abstract: [Background] Lead-acid batteries (LABs) have been widely adopted as one of the most reliable and cost-effective energy storage solutions for stationary applications, including grid energy storage and backup power for telecommunication systems. Their high safety standards, low cost, and high recyclability make them a favorable option, especially when compared to other types of batteries like lithium-ion systems. However, in applications where LABs are integrated into renewable energy storage systems, they often operate in a high-rate partial state of charge (HRPSoC). This operational mode exposes LABs to rapid and incomplete charging and discharging cycles, which accelerates the formation of large, insoluble lead sulfate ($PbSO_4$) crystals on the negative active material (NAM). These crystals significantly reduce the charge acceptance of the negative plate, leading to capacity degradation, water loss, and ultimately, the premature failure of the battery. Addressing the challenge of irreversible sulfation in the negative plates is critical for improving the performance and extending the life cycle of LABs in demanding energy storage applications, particularly

收稿日期: 2024-08-28 录用日期: 2024-12-14

*通信作者: dpzhan@xmu.edu.cn(詹东平); oursun@jxoursun.com(熊建文)

引文格式: 韩联欢, 林珈羽, 欧阳裕, 等. 铅酸蓄电池负极板不可逆硫酸盐化的研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 63-73, 84.

Citation: HAN L H, LIN J Y, OUYANG Y, et al. Research progress on irreversible sulfation of negative plates in lead-acid batteries[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 63-73, 84. (in Chinese)



within the context of renewable energy integration. [Progress] Recent researches have identified several strategies to combat the irreversible sulfation of the NAM in LABs. Among these, incorporating carbon-based additives into the negative plates has emerged as one of the most effective methods for improving battery performance. Carbon materials, such as graphene, activated carbon, carbon nanotubes, and carbon black, contribute to the formation of conductive networks within the NAM, which enhances electrical conductivity and reduces the formation of large PbSO_4 crystals. Moreover, carbon materials help create a porous structure that allows for better electrolyte penetration and promotes the dissolution of PbSO_4 , facilitating more efficient electrochemical reactions. Furthermore, carbon additives exhibit supercapacitor-like behavior, providing additional capacity during high-rate charge/discharge cycles, and exert steric hindrance effects to prevent the growth of large sulfate crystals. Despite these benefits, the use of carbon materials is not without challenges. One significant issue is the promotion of the hydrogen evolution reaction (HER) at the negative plate, which can lead to battery inefficiencies and water loss. To address this, researchers have explored hybrid approaches, such as the introduction of metal oxides (e. g. , Bi_2O_3 , In_2O_3) alongside carbon and doping of carbon with heteroatoms like nitrogen and phosphorus, which have been shown to suppress HER and further improve the charge acceptance and cycle life of LABs. These innovative approaches hold great promise for extending the operational lifespan of LABs under HRPSoC conditions, making them more competitive in the renewable energy storage market. [Perspective] Looking forward, further research is needed to optimize the performance of LABs, particularly through the refinement of carbon-based additives and their interaction with the NAM. One promising direction is the development of lead-carbon composites, which combine the benefits of carbon's conductivity and porosity with lead's chemical stability. These composites have the potential to significantly improve the cycle life and performance of LABs while minimizing the drawbacks associated with pure carbon additives, such as HER. Another key area for future exploration is the use of biomass-derived carbon materials, which offer sustainable and cost-effective solutions with high surface areas and well-structured porosity. These materials could further enhance LAB performance by providing better ion transport pathways and facilitating more efficient electrochemical reactions. However, challenges remain, including ensuring uniform distribution of additives within the NAM, preventing material aggregation, and developing scalable production methods. Overcoming these obstacles will be crucial for the large-scale industrial application of advanced LAB technologies, helping to meet the growing demand for efficient, durable, and environmentally friendly energy storage solutions in the renewable energy sector.

Keywords: lead-acid battery; failure mode of negative plate; irreversible sulfation; carbon additive

为缓解全球气候变化并减少对化石燃料的依赖,目前电网发电、通讯基站、工业生产等固定式电力使用领域正迅速向可再生能源转型^[1]。然而,太阳能和风能这类可再生能源的供电,因其固有的间歇性和随机性,给电力系统的稳定供电带来了挑战。为克服这一难题,电池储能技术正在成为确保电力系统稳定性的关键手段^[2-3]。

在众多电池储能技术中,铅酸蓄电池(lead-acid battery, LAB)具有高技术成熟度、高性价比、高安全性及高回收率等明显优势。尽管与锂离子电池相比,其在能量密度方面明显不足,但在固定式储能应用领域,LAB的这种劣势并不显著^[4-5]。因此,LAB技术在大规模固定式储能领域中仍占据不可撼动的主导地位^[5]。

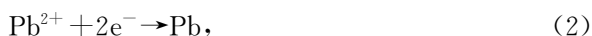
然而,在可再生能源接入储能系统的新型储能方式中,LAB在特定条件下需要在高倍率部分荷电(high rate partial state of charge, HRPSoC)的运行模式下工作^[6-7]。此模式下,充放电持续时间短且倍率高,容易引发负极板活性物质的不可逆硫酸盐化问题,降低负极的充电接受能力,从而造成电池早期容量下降、电池失水等负面影响。目前,这种效应已成为

导致电池失效的主要原因^[8],极大制约了LAB在储能市场的竞争力。

本文针对LAB在储能应用中存在的负极活性物质(negative active material, NAM)不可逆硫酸盐化问题进行深入探讨,详细分析其失效成因;同时,总结近年来的相关研究进展,并指出当前研究中仍存在的问题,旨在为未来可能的优化策略和研究方向提供有价值的参考。

1 负极板的不可逆硫酸盐化机制

在电池的充放电过程中,负极板上的活性物质通过溶解-沉积机制进行Pb与 PbSO_4 的循环转化^[9]。充电过程中第一个基本过程是 PbSO_4 晶体的溶解,形成 Pb^{2+} [式(1)];接着 Pb^{2+} 扩散到电极表面,并电化学还原为Pb[式(2)];随后正极板反应产生的 H^+ 迁移到负极板,与 SO_4^{2-} 反应生成 H_2SO_4 [式(3)]。在进行以上基本反应的同时,还进行着 PbSO_4 晶体的再结晶过程。





而在负极板的放电过程中, NAM 中 Pb 的正常放电产物为细小的 PbSO_4 颗粒, 它们溶解度高, 极易参与后续的电化学还原过程. 然而, 如图 1 所示^[10]; 在 HRPSoC 条件下的大电流放电过程中, Pb 转变为 Pb^{2+} 的速率加快, 并与 SO_4^{2-} 迅速反应; 但由于电解液相的 SO_4^{2-} 向活性物质内部孔隙的扩散速率较慢, 反应界面上 H_2SO_4 浓度迅速下降, 同时过饱和的 Pb^{2+} 会加速 PbSO_4 晶体的生长, 形成较大的 PbSO_4 颗粒并沉积于 NAM 中具有电化学活性的海绵 Pb 表面上^[11].

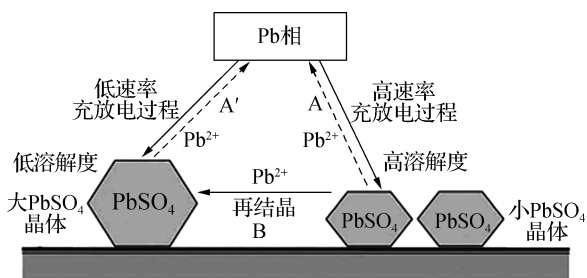


图 1 负极不可逆硫酸盐化的形成机制^[10]

Fig. 1 Formation mechanism of negative irreversible sulfation^[10]

这些大颗粒由于溶解度较低, 不易进行可逆转化, 会阻断离子的迁移通道, 阻碍内部活性物质的放电, 导致高速率放电过程中负极的充电接受能力降低, 电池容量衰减^[8]. 此时, 负极板的极化效应以及同时发生的析氢副反应, 造成电池失水的负面影响, 最终缩短电池的使用寿命.

2 研究进展

针对负极板不可逆硫酸盐化问题, 已提出的解决方法包括使用电解质添加剂, 引入碳材料、双极板以及凝胶电解质等, 而将碳材料应用于负极板是抑制不可逆硫酸盐化的最优方案^[12]. 目前已发展了几种添加导电碳材料的方法, 并设计了不同的电池结构^[6, 13], 如: 铅碳电池 (lead-carbon battery, LCB) 技术, 即向负极铅膏中加入不同类型的碳添加剂; 超级碳电池 (ultra-carbon battery, UCB) 技术, 即附加一个平行于负板的超电容(碳)电极, 或在 NAM 表面涂覆碳层. 此外, 其他方法包括使用碳基集流器来负载 NAM (arc-active), 及将 NAM 完全替换为碳材料的负极板 (PbC axion battery). 其中, 向负极中加入碳材料添加剂是提高负极板充电接受能力、缓解负极板的不可逆硫酸盐化的主流改进策略, 其作用影响和优化策略如图 2 所示.

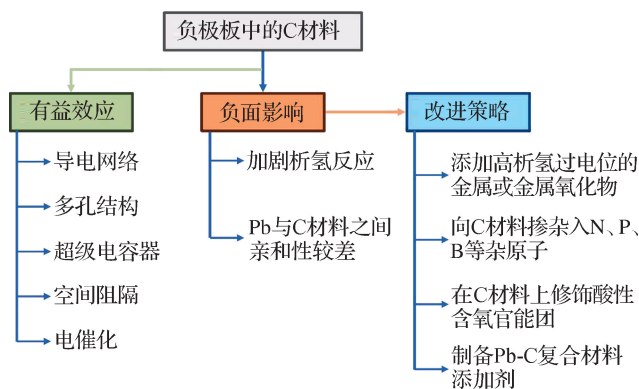


图 2 负极板中引入碳材料的影响及相应的优化策略

Fig. 2 Influence of introducing carbon material into negative plate and corresponding optimization strategy

2.1 碳材料的作用机制

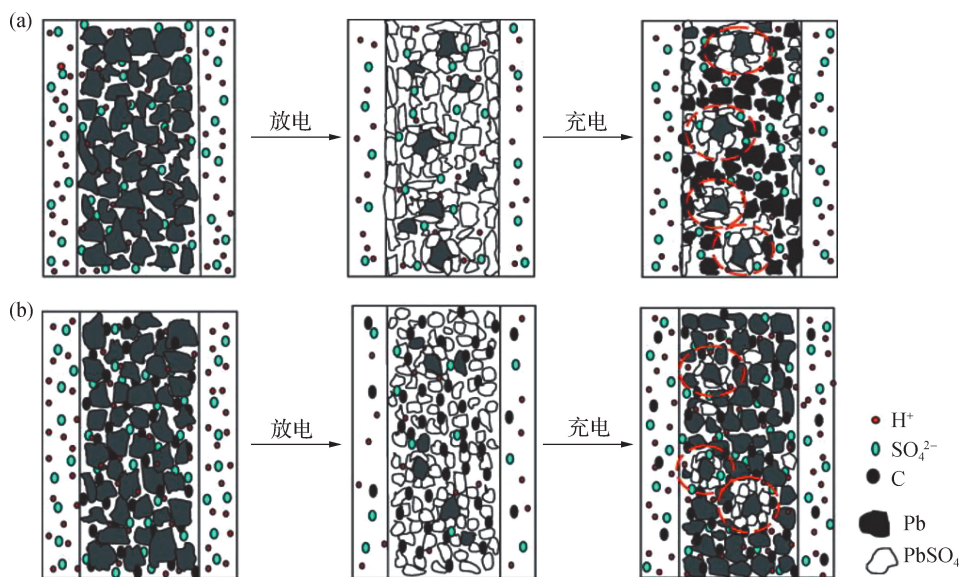
引入碳材料能有效抑制负极板的不可逆硫酸盐化^[14] (图 3), 其作用机制主要包括构建导电网络、构筑多孔结构、超级电容器效应、空间阻隔效应和电催化效应等.

2.1.1 导电网络

当电池在 HRPSoC 状态下运行时, NAM 表面逐渐覆盖致密且绝缘性的 PbSO_4 层, 使其电导率下降, 进而降低活性物质的利用率; 而导电性优异的碳材料可在其中构建导电网络, 减小充放电过程的欧姆阻抗, 促进 PbSO_4 向 Pb 的转变, 抑制负极板的硫酸盐化^[15]. Shiomi 等^[16] 指出, 在 NAM 中混合的碳材料会在 PbSO_4 颗粒之间形成导电路径, 提高负极板上电化学反应的可逆性. Blecua 等^[17] 的研究表明, 具有高纵横比、低电阻的石墨化碳纳米纤维 (graphitized carbon nanofibers, GANFs) 能在 NAM 中创建导电网络, 在 PbSO_4 富集的环境中 GANFs 仍可进行电流的传导. Wang 等^[18] 将氧化石墨烯纳米片 (graphene oxide nanosheets, GONs) 添加至铅膏中, 形成由一维多孔 Pb 纳米棒构成的海绵状 NAM 导电网络, 为电子传输提供了快速通道, 且 Pb 纳米棒之间的空隙还能促进电解质向 NAM 内部扩散, 加速 PbSO_4 与 Pb 之间的电化学反应. Witantyo 等^[19] 将石墨烯添加剂作为导电材料, 能降低负极板的内阻, 增加小尺寸 PbSO_4 颗粒的成核位点数量, 有效抑制了 PbSO_4 的进一步生长和积累.

2.1.2 多孔结构

负极板的不可逆硫酸盐化所形成的 PbSO_4 层坚固而紧凑, 导致 NAM 中的离子传输受阻, 会极大降低电



(a)不含碳添加剂的负极板;(b)含碳添加剂的负极板。

图3 HRPSoC 状态下碳添加剂对负极板的影响^[14]

Fig. 3 Influence of carbon additives on negative plate under HRPSoC^[14]

池的充放电效率. Shen 等^[20]的研究表明,在 NAM 中添加具有高比表面积、分层多孔性结构的竹叶层状多孔碳 (bamboo-leaf hierarchical porous carbon, BLHPC), 在充放电过程中能促进电解质向 NAM 内部流动. Lin 等^[21]发现具有三维多孔结构的稻壳活性炭 (rice-husk-based activated carbon, RHAC) 是良好的电解质离子存储器,能为 PbSO₄ 溶解-沉积过程中的反应离子提供丰富的转移位点和扩散通道,从而抑制 HRPSoC 过程中大颗粒 PbSO₄ 的形成.

碳材料除本身具有的孔隙特征外,还能与 NAM 共同构建多孔结构,增加活性物质的孔隙率. Mithin-Kumar 等^[22]的研究表明,在 NAM 中加入多壁碳纳米管 (multi walled carbon nanotubes, MWCNTs) 所形成的宽且深的孔隙结构,能确保 SO₄²⁻ 扩散进入 NAM 内部与电化学活性 Pb 充分反应,从而提高 NAM 的利用率. Assunção 等^[23]使用超微量的剥离石墨纳米片作为 NAM 的添加剂,组建的多孔结构也能存储电解质离子,增加 NAM 内部的反应活性位点. 在 HRPSoC 过程中,补充足够 SO₄²⁻ 以匹配电极反应中的消耗速率,可抑制负极板表面 PbSO₄ 大颗粒的形成,进而提高负极板承受高倍率充放电运行条件的能力,延长电池的服役寿命.

2.1.3 超级电容器效应

Pavlov 等^[24]的研究表明:活性炭 (activated carbon, AC) 颗粒与 Pb 具有较高的亲和性,能作为结构成分

嵌入 NAM 的 Pb 骨架中;在充电过程中,AC 颗粒充当小型超级电容器,可以将电荷存储其中并沿着 Pb 骨架欧姆电阻最低的分支进行分布,使 NAM 成为一个动态荷电系统,有利于充放电过程的顺利进行,提高负极板的充电接受能力,使其不可逆硫酸盐化过程得到减缓. 相关研究^[25-26]指出:具有高比表面积的 AC 可以形成大面积的双电层,在高倍率充放电条件下能快速存储质子和电子,促进 PbSO₄ 与 Pb 的相互转变;同时, NAM 中添加的 AC 起到功率缓冲器的作用,能承担大部分的瞬态电流,否则将触发析氢副反应. 此外, Tao 等^[27]的研究表明,添加电容性的碳材料,如还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, rGO), 能降低 Pb²⁺ 的溶解速率,使其与体相中 SO₄²⁻ 的扩散速率相匹配,从而减缓负极板表面的硫酸盐化进程.

2.1.4 空间阻隔效应

碳添加剂可作为 NAM 中的第二相,改善活性物质的孔隙率,阻隔 PbSO₄ 的生长,从而抑制不溶性 PbSO₄ 大颗粒的形成,提高 LAB 在 HRPSoC 条件下的循环寿命^[28]. 已有研究表明,负极板的石墨添加剂能减小 NAM 的孔径尺寸,压缩 PbSO₄ 的生长空间,防止形成较大的 PbSO₄ 晶体^[29-30]. Valenciano 等^[31]的研究表明,膨胀石墨增加了 NAM 的电导率,其具有大的比表面积,提升了负极板充电接受能力; Zhang 等^[32]对此做出了进一步解释,认为 NAM 中的膨胀石墨还具有空间阻隔效应,能阻断 PbSO₄ 的连续生长,有助

于在负极板上生成尺寸小且电化学活性高的 PbSO_4 。然而,由于物化性质的差异,高比面积的碳材料与铅膏的均匀混合可能存在困难,且该作用效应实际上并不要求碳材料具备导电性。因此,Calábek 等^[33]和 Micka 等^[34]尝试向 NAM 中加入 TiO_2 、玻璃纤维等惰性材料,发现它们会占据部分 NAM 中的大孔隙,阻碍 PbSO_4 晶体的连续生长,经长期充放电循环后形成小颗粒 PbSO_4 ,有效缓解了负极板的硫酸盐化。

2.1.5 电催化效应

由于电子在碳/溶液界面转移的势垒小于铅/溶液界面,加入碳材料有助于电子转移,以加速 Pb^{2+} 的还原,降低电极界面 Pb^{2+} 的过饱和度^[11]。NAM 中的碳材料可作为电荷反应的催化剂,电化学反应会在海绵 Pb 和碳表面平行进行,阻止 PbSO_4 大颗粒的积累。

Zou 等^[14]发现添加 AC 或碳黑(carbon black, CB)能在 NAM 内部大大增加电化学活性面积,为 PbSO_4 的沉积提供额外的成核位点,有利于形成高溶解度且分布均匀的 PbSO_4 小晶体,促进后续 PbSO_4 的还原。Zhang 等^[32]将具有微米级孔隙的多孔碳(rice-husk-derived hierarchical porous carbon, RHHPC)应用于 NAM 中,为活性 Pb 的沉积提供更多的电化学活性位点,提高了 Pb 与 PbSO_4 之间反应的可逆性。Chang 等^[35]的研究表明,含有高质量少层石墨烯(few-layer graphene, FLG)的 NAM 多孔结构能促进离子扩散;此外,FLG 的高比表面积使得电化学反应过程不仅发生在 NAM 中的 Pb 表面,也可在 FLG 表面进行,促进反应的电子转移。这些协同效应的作用在循环使用时有助于形成颗粒小、溶解度高的 PbSO_4 ,从而抑制负极板的不可逆硫酸盐化。

此外,许多高比面积的碳材料与酸性溶液间强烈的相互作用能产生“电渗析”效应,协助硫酸电解质进入 NAM 内部,减少负极板中 PbSO_4 的不均匀分布^[36]。Naresh 等^[37]的研究表明,UCB 负极上电聚合的聚噻吩[poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT]涂层与碳相似,可作为“电渗透泵”,促进电解质向 NAM 内部扩散,形成易于溶解的小且孤立的 PbSO_4 颗粒,提高电池在 HRPSoc 条件下的倍率性能和循环寿命。特别是 UCB 负极板表面涂覆的碳层,还能减轻电解质的分层现象^[36]。

上述碳材料的协同作用能有效地抑制负极活性材料的不可逆硫酸盐化,最终提升电池在 HRPSoc 运行模式下的循环寿命。因此,在选择碳材料时,需要综合评估碳材料的本征特性及其与 NAM 的兼容性等。

2.2 改进策略

上述负极板中引入的碳材料在发挥积极效用的同时,也带来了一些问题^[38-39]。一方面,添加单一的碳材料往往由于较低的析氢过电位,加剧了电池在充电结束时负极板上的析氢反应(hydrogen evolution reaction, HER)^[40-41],这不仅会降低库仑效率,破坏极板的微观结构,还会加速水分流失,导致电池失效。另一方面,由于铅膏与碳材料固有的密度差异,以及二者之间较差的界面相容性^[42-43],在混合过程中易引发“浮碳”现象,且 HER 会导致电池在长期循环使用后 NAM 与碳的两相分离,严重时还将导致电池短路的致命损害,大大降低了碳材料本应带来的有益效应。为了最大程度地避免负面影响,除选择合适的碳材料类型,将负极板中碳的质量分数控制在 2% 左右(具体数值随碳种类变化),并限定负极板使用时的充电持续时间或上限电位外^[36],现有的解决方案还包括采用碳材料与金属或金属氧化物混合添加剂、杂原子掺杂、官能团修饰以及 Pb-C 复合材料添加剂等。

2.2.1 金属或金属氧化物

将碳材料和高析氢过电位的金属或金属氧化物物理混合入铅膏中,是降低析氢速率的简捷手段。Zhao 等^[25,44]的系列研究表明:在添加 0.5% (质量分数,下同)电化学活性炭(electrochemically active carbon, EAC)的 NAM 中,分别混入 0.02% In_2O_3 、0.02% Bi_2O_3 和 0.01% Ga_2O_3 这些具有高析氢过电位的惰性材料,能有效降低 EAC 在充电过程中的 HER 速率;混入上述金属氧化物的电池循环寿命至少是未添加电池的 3~4 倍。他们还采用化学沉淀法在 EAC 表面修饰 8.0% In 或 8.7% $\text{In}(\text{OH})_3$ 成分;吸附在 EAC 上的 In 或 $\text{In}(\text{OH})_3$ 也是高析氢过电位材料,可以抑制电极/溶液界面上氢原子的形成,使对应的电池循环寿命最高可增加近 2 倍^[45]。Xiang 等^[46]研究了在铅酸电池中引入各种杂质金属的利弊,尝试在 NAM 中加入 0.6% EAC 和 0.006% ZnO 的混合添加剂,结果表明溶出的 Zn^{2+} 在 C 和 Pb 上的还原沉积先于 HER,从而减少了碳材料表面的析氢活性位点,使电池的产气量减少 58%。然而,通过物理混合或化学沉积将上述析氢抑制剂引入负极板中,可能由于其在铅膏中分布的均匀性问题而影响最佳性能的发挥。为此,Lian 等^[47]采用水热法制备 4% $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CO}_3$ / AC 复合材料,其晶格中存在的氧空穴不利于吸附态氢的形成,使得析氢电流降低了 93.1%,相应的电池循环寿命为仅添加 AC 电池的 2 倍以上。Vangapally 等^[48]的研究结果显示,

由溶剂热法合成的 0.5% TiO₂/rGO 复合材料能使析氢电流下降 49.6%, 相应的电池循环寿命是传统铅酸电池的 3 倍, 表明 TiO₂ 也是一种可用的析氢抑制剂. Sun 等^[49]对 SnO₂/C 复合材料的研究发现, 该材料中的 SnO₂ 也具备良好的析氢抑制作用.

然而, 碳与金属/金属氧化物的混合添加剂存在引入金属杂质的隐患, 特别是电解质中溶出的金属离子可能对电极反应或正负极性能产生不良影响, 反而加速电池析氢、析氧副反应的进行. 因此, 需要全面考察能增加析氢过电势的金属类型及其最佳的添加方式; 同时, 混合添加剂在铅膏中的分散均匀性、电池材料的回收难度等问题也需改进.

2.2.2 杂原子掺杂

依据 HER 的“火山型”关系, 在碳材料中掺杂入适量的 N、P、B 等原子, 调控 M—H 键(M=N, P, B, C)强度, 是抑制 HER 的有效方法. Jiang 等^[50]在 AC 上掺杂了吡咯-N(pyrrole N-doped AC, NAC), 由于 N 元素的电负性强于 C 元素, 掺杂后的 C 原子电子密度减小, 削弱了 C—H 键合强度, 而更易形成 N—H 键, 而 N—H 键的结合能非常高, 抑制了 HER 的进行; 改造后的电池比电容与仅加入 AC 的电池相比提高了 51.6%, 析氢电流大小降低为改造前的 81.7%. 而 Hong 等^[51]的研究发现苯胺-N 掺杂的 AC 可拓宽负极板的工作电位窗口, 其比电容可提高 142.5%, 析氢电流仅为添加未处理 AC 的 12%. Wang 等^[52]提出以碱性弱还原剂乙二胺(ethylenediamine, EDA)为氮源, 在还原氧化石墨烯(graphene oxide, GO)表面含氧官能团的同时将 N 原子掺杂入 GO, 以增大碳材料的析氢过电位; 相较于添加等量(质量分数 0.5%)的 GO, 含有该添加剂的负极板的析氢电流减小 30.1%, 对应电池在 HRPSoC 下的循环寿命是不含添加剂电池的 3.8 倍. Wang 等^[53]的研究表明, 在 NAM 中添加 P 原子掺杂的 AC(P-doped AC, PAC), 能增加 HER 的交换电流密度, 这是由于 P 的电负性小于 C 原子, P 邻近的 C 将荷负电, 同时 H⁺在 PAC 上有较高的吸附能, 使得 H⁺的脱附变得困难; 其析氢电流降低程度高达 98.5%, 显著抑制了 HER. Sun 等^[54]研究发现, 由磷酸活化的 RHAC 引入了大量的含 P 官能团, 不仅增加了 H⁺的吸附能, 而且其与 Pb²⁺的络合可减少 HER 的活性位点, 提高 Pb 的沉积速率. Naresh 等^[55]的研究表明, B 原子的掺杂可在石墨烯晶格中引入缺陷, 加快邻近 C 原子之间的电荷转移, 提高负极板的荷电能力; 与传统 LAB 相比, 其析氢电流降低了 37.4%.

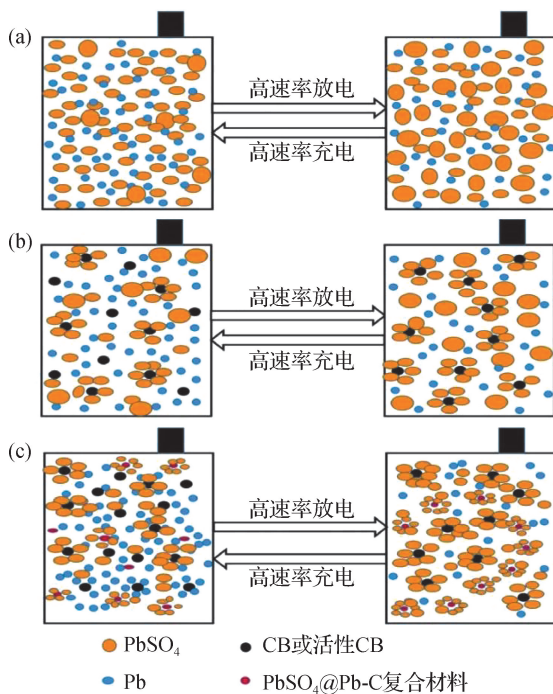
2.2.3 官能团修饰

对于 LAB, 其负极的工作电压下限低于析氢电势, 因此可通过热处理、酸碱处理、液/气相氧化以及微波处理等方式对碳材料表面进行官能团修饰, 改变其电化学特性, 促进后续循环过程中高析氢过电位的活性 Pb 在碳材料上的电沉积, 以此抑制氢的析出. Wang 等^[7]研究发现, AC 上修饰适量的酸性官能团比碱性官能团更有利于 Pb 的电沉积, 覆盖在 AC 表面的高活性 Pb 可同时抑制负极板的析氢和不可逆硫酸盐化; 此电池在 HRPSoC 条件下的循环寿命是未修饰电池的 3.4 倍. Yang 等^[56]进一步研究了多种碳材料的性能差异, 并指出某些材料的良好性能可能来源于其表面丰富的羧基官能团的协同效应. Wu 等^[57]制备了定量海绵多孔碳(quantitative filter paper spongy porous carbon, SQFPC), 直接在其表面修饰含 S、O 的酸性官能团, 可促进 Pb 在碳材料表面的沉积, 从而抑制 HER 的进行; 含有 0.5% SQFPC 的电池循环寿命是未添加电池的 9.3 倍. 类似地, Hsieh 等^[6]在对 UCB 技术的探究中发现, 以纯 Pb 板栅为基底, 采用化学氧化法对碳纤维(carbon fibers, CF)进行表面改性, 使其产生更多的羧酸等含氧基团, 可提高 Pb 与 C 之间的亲和性; 在后续热压过程中, 有效捕获 Pb 原子, 使 Pb 涂层与 CF 紧密键合, 最终成功制备 Pb/CF/Pb 复合电极, 减轻了单一碳材料引发 HER 的损害. 此外, Tao 等^[58]在 rGO 纳米片上修饰了 g-C₃N₄ 官能团, 将覆盖在 rGO 表面的 g-C₃N₄ 作为绝缘介电层, 使 rGO 上的电子难以传递到其表面发生析氢; 其中的 N 原子还增加了 H⁺的吸附能, 最终拓宽了 rGO 在负极板工作的下限电位, 更好地匹配 Pb/PbSO₄ 氧化还原电对的工作电位范围, 在抑制 HER 的同时增加了电容; 在 HRPSoC 下的循环测试表明, 其循环寿命是未添加电池的 3.5 倍. 然而, 该研究指出这一添加剂对 NAM 的亲合力较差, 会在电池反复充放电过程中脱落, 成为电池失效的主要原因. 因此, 应系统地评估在不同类型碳上修饰官能团对析氢抑制效果的影响, 以及碳材料与 NAM 的亲合性.

2.2.4 复合材料

针对上述改进策略存在的问题, 开发碳材料与 Pb 或 Pb 化合物复合材料已成为增强铅碳负极板稳定性而不引入其他杂质组分的最佳方法之一; 且该方法比低密度纯碳添加剂更有利于铅膏中的均匀分布^[59-60]. 负载于碳材料的 Pb 或 Pb 化合物不仅具有高析氢过电位, 而且是 NAM 的主要成分, 能提高铅膏与碳材料

之间的亲和力,有效防止循环过程中添加剂与 NAM 的分离,其作用效果如图 4 所示^[61].



(a) 空白组; (b) 纯碳添加剂; (c) Pb-C 复合材料添加剂。

图 4 负极板中复合材料的作用效果^[61]

Fig. 4 Effects of composite materials in the negative plate^[61]

不少研究揭示了复合材料组分在进一步提升电池性能中的协同作用机制。Hong 等^[62]制备了质量分数 1% 的纳米-Pb@AC 复合材料,研究表明 AC 表面沉积的 Pb 提高了氢的吸附阻抗,同时填充了 AC 孔隙,减小了 AC 比表面积,从而抑制氢的析出;此外,AC 与 NAM 之间的界面相容性得以改善,减少了“浮碳”现象,使其电池循环寿命增加了 2.4 倍。类似地,Thangarasu 等^[63]将 Pb@AC 复合材料涂敷于 NAM 表面,使 AC 微孔结构中嵌入的纳米 Pb 颗粒的析氢过电势升高,减小了 AC 的活性比表面积,且有效控制了 PbSO₄ 大晶体的形成,最终使涂覆该复合材料的 UCB 循环寿命增加了 10 倍。Hu 等^[61]的研究表明,纳米 Pb/PbSO₄@CB 复合材料添加剂在放电过程中,以 CB 为 PbSO₄ 成核中心,再以形成的纳米级 PbSO₄ 颗粒为模板的生长模式,可显著抑制负极的不可逆硫酸盐化过程,同时负载的 Pb 和 PbSO₄ 掩盖了 CB 表面的酸性基团,抑制了 HER;含 3% Pb/PbSO₄@CB 复合材料电池的循环寿命是含相同用量 CB 添加剂电池的 8.5 倍,是未添加电池的 31.2 倍。Li 等^[64]则指出负载的纳米 Pb 也可作为后续海绵 Pb 沉积的晶核。乙炔黑

(acetylene black, AB) 是一种广泛用作传统铅酸蓄电池负极板的碳添加剂, Hu 等^[65]采用 Pb/PbSO₄@AB 复合材料(PPA)作为负极板添加剂,其负载的 Pb 和 PbSO₄ 颗粒占据了 AB 表面的活性位点,抑制了 HER;使用 5% PPA 的 LCB 在 HRPSoC 下的循环寿命是未添加电池的 33.1 倍。Sun 等^[66]在 RHAC 上负载了不同尺寸的 Pb₃(PO₃)₂ 颗粒[质量分数 2% 的 Pb₃(PO₃)₂@RHAC],其中大尺寸的 Pb₃(PO₃)₂ 颗粒有利于形成更紧密的铅碳连接间相,使负极板的 HER 受到抑制,相应的电池循环寿命比商用电池增加了 2.3 倍。Tao 等^[27]对 1% PbAs@rGO 复合材料的研究表明,负载的 PbAs 不仅占据了 rGO 表面的析氢活性位点,降低了 HER 速率,还能作为成核“种子”诱导活性 Pb 分枝的三维生长,增强 rGO 对 NAM 的亲和力,有助于降低 Pb/C 接触的欧姆电阻,使电池在深度放电状态下的循环寿命增加了 4.6 倍,相较于含 PbO@rGO 复合材料添加剂的 LCB 具有更长的使用寿命。

此外值得关注的是, Yang 等^[67]发现聚吡咯 (polypyrrole, PPy)@GO 复合材料作为 NAM 添加剂,可以降低其平均孔宽,增加负板的比表面积和总孔隙体积,改变 NAM 的微观结构;而 PPy 在酸性介质中具有较高的析氢过电位和良好的稳定性,能减轻因添加 GO 加剧 HER 的负面影响,其在 HRPSoC 下的循环寿命可增加 5.3 倍。类似地, Escanio 等^[68]为抑制 CF 基板栅上的析氢过程,在其表面覆盖了 Pb@聚苯胺 (polyaniline, PANI) 复合材料,但在一定的循环周期后, LAB 会由于复合材料的分层而加剧 HER。由此显露出复合材料中存在 Pb 或 Pb 化合物负载与碳材料载体之间亲和性较差的问题。为此, Tao 等^[38]利用 GO 材料表面本身丰富的含氧官能团作为金属离子络合的锚定点,能有效吸附 Pb²⁺, 后经过化学还原和煅烧,可将 PbO 纳米颗粒化学键合在 rGO 上 (PbO@rGO 复合材料),该复合材料使电池在 HRPSoC 下的循环寿命增加了 2.6 倍。而 Liu 等^[69]直接在 rGO 基材上掺杂 N 原子,以增加 PbO 沉积的活性位点,采用水热-煅烧法获得 PbO@N-rGO 复合材料;负载的 PbO 纳米颗粒不仅提高了碳材料的析氢过电位,避免了 rGO 薄片的团聚,还提高了复合材料与 NAM 的亲和力,对应的电池循环寿命是未添加电池的 6.3 倍;碳材料上修饰的酸性官能团有利于 Pb 在其表面的沉积。Wang 等^[60]则通过氢氧化钠活化和空气氧化步骤,使改性介孔为主的多孔碳 (modified mesopore-dominated porous carbon, MMC) 具有良好的介孔结构和适量的酸性基

团;通过促进 PbSO_4 颗粒在 MMC 上的均匀沉积,制备了 PbSO_4 @MMC 复合材料,使电池的循环寿命增加 1.7 倍. Yin 等^[70]以具有高比表面积和孔隙率的 RHHPC 作为碳骨架,在其表面预先化学沉积 Pb,以促进后续 Pb 负载的沉积,由化学镀法制备了 Pb @RHHPC 复合材料;通过优化不同铅负载条件下的 Pb-C 复合材料结构,使 HER 速率降低了 6 倍,电池循环寿命增加了 11 倍.

复合材料的低孔隙率以及碳材料上负载 Pb 或 Pb 化合物的分布均匀性差等也是当前面临的挑战^[71-72]. 近年来,生物质碳材料因其成本低、来源广和可再生等特点受到广泛关注^[73]. 特别是由生物质衍生的三维层级多孔碳,其丰富的介孔结构和活性基团、高比表面积、优异的导电性和电容特性等,已成为提升 LCB 性能的核心材料^[74],是制备高孔隙率、高比表面积且负载物质均匀分布的复合材料优良的碳基载体. Gu 等^[75]以葡萄糖和醋酸铅为原料,原位合成了纳米结构的 $\text{Pb}/\text{PbO}@C$ 复合材料作为 NAM 添加剂,二者之间形成的多孔结构在高倍率充放电过程中可以提高 NAM 的电导率,并发挥电催化作用,促进 PbSO_4 向 Pb 的转化同时还能缓解碳材料上的 HER;该复合材料与 NAM 之间具有高亲和力,与未添加电池相比其循环寿命增加了 2.8 倍. Yin 等^[59]以稻壳为碳源制备了新型 $\text{PbO}_{1-x}@RHHPC$ 复合材料,强相互作用的 $\text{Pb}/RHHPC$ 中间相可抑制 HER,并增强 NAM 与复合材料之间的亲和力;协同其分层高孔隙率特征,还有助于建立二者之间的导电网络,提高负极板的充电接受能力,其电池循环寿命是未添加电池的 3 倍. Wang 等^[71]采用玉米秸秆衍生的三维碳材料(three-dimensional corn straw hierarchical porous carbon, 3DCSHPAC)为载体,可扩大负载纳米 PbO 的活性位点($\text{PbO}@3DCSHPAC$ 复合材料),防止其团聚;而 PbO 能有效抑制 HER,并作为活性 Pb 的生长晶核,诱导海绵 Pb 分支的生长,从而细化 Pb 颗粒,保持电极的高电活性面积,相应的电池循环寿命是未添加电池的 9.4 倍. 此外,将生物质碳材料的合成与废旧铅膏的回收相结合,能改善回收 PbO 粉末作为活性物质的活性较差问题^[64],降低二次回收能耗及污染. Hu 等^[43]将合成的蚕粪基多孔碳(silkworm excrement-based porous carbon, SEPC)与脱硫废铅膏混合煅烧制备 $\text{PbO}@SEPC$ 复合材料,表面负载的 PbO 有助于 SEPC 和 NAM 的均匀混合,并抑制 SEPC 界面处氢的析出,提升了电池在深度充放电条件下的循环性能.

由此可见,制备性能优异的 Pb-C 复合材料需要

选择适宜的碳基载体,而具备合适的孔径大小和孔隙结构可将沉积的活性 Pb 及后续转化成的 PbSO_4 颗粒限制在纳米级尺寸,抑制负极板的不可逆硫酸盐化. 同时,碳载体上适量的酸性官能团或含氮基团的掺杂可促进负载 Pb 或 Pb 化合物的沉积.

3 总结与展望

为满足可再生能源存储发电领域对低成本、长寿命、安全可靠的电池储能技术的市场需求,LAB 在负极板的不可逆硫酸盐化失效模式方面面临重大挑战. 向负极板中引入碳材料是解决此问题的有效途径. 碳材料不仅可与 NAM 形成导电网络、构建多孔骨架,而且能发挥空间阻隔效应;更重要的是,高比表面积碳材料具备的电容缓冲特性,可分担高倍率充放电过程中的硫酸盐化电流,同时提供额外的电化学反应活性位点,催化电极反应的进行,从而显著抑制负极板的不可逆硫酸盐化.

然而,单一的碳添加剂诱发了高速率的 HER 以及 NAM 的亲合力不足等问题,并限制了电池寿命的延长. 与已提出的优化策略(如金属/金属氧化物添加剂、杂原子掺杂或官能团修饰等)相比,采用 Pb-C 复合材料被认为是最具潜力的改进方法,其负载的 Pb 或 Pb 化合物能提供高的析氢过电位,强化碳材料与活性物质的亲合力,同时发挥碳材料的有益效应. 这些效应的协同作用能进一步提高 LAB 在 HRPSoC 运行模式下的服役寿命.

目前 Pb-C 复合材料在实际应用中仍面临挑战,包括 Pb 或 Pb 化合物负载在碳载体上的分布均匀性、低孔隙率以及制备过程中的团聚现象等. 针对这些问题,未来首先需要进一步探讨碳基材料的作用机制,这是合理选择碳载体,科学设计、优化及应用多功能复合材料的重要基础;同时,关于复合材料如何发挥其作用的潜在机制仍有待阐明. 其次,为避免材料团聚问题,以期实现大规模工业化生产,复合材料的制备方案也需要改进. 再者,简化生物质材料的回收处理方式,加大对利用生物质碳材料与废铅膏高效制备复合材料的研究,对推动资源的有效利用具有重要意义. 需要指出的是,对负极板的改进举措应确保不损害正极板的性能,以保证电池整体性能的平衡优化.

参考文献:

- [1] MICHAELIDES E E. Thermodynamics, energy dissipation, and figures of merit of energy storage systems: a critical

- review[J]. *Energies*, 2021, 14(19):1-41.
- [2] ZHU Z, JIANG T, ALI M, et al. Rechargeable batteries for grid scale energy storage[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(22):16610-16751.
- [3] KEBEDE A A, COOSEMANS T, MESSAGIE M, et al. Techno-economic analysis of lithium-ion and lead-acid batteries in stationary energy storage application [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 40:102748.
- [4] OLABI A G, ONUMAEGBU C, WILBERFORCE T, et al. Critical review of energy storage systems[J]. *Energy*, 2021, 214:118987.
- [5] YANAMANDRA K, PINISETTY D, DAOUD A, et al. Recycling of Li-ion and lead acid batteries: a review[J]. *Journal of the Indian Institute of Science*, 2022, 102(1): 281-295.
- [6] HSIEH S H, HSIEH C T, XIAO C H. Application of carbon fibers in thin-plate pure lead batteries[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, 152: 105175.
- [7] 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.
- [8] YIN J, LIN H B, SHI J, et al. Lead-carbon batteries toward future energy storage: from mechanism and materials to applications[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2022, 5(3):2.
- [9] PAVLOV D, NIKOLOV P. Lead-carbon electrode with inhibitor of sulfation for lead-acid batteries operating in the HRPSoc duty [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(8):A1215-A1225.
- [10] PAVLOV D, ROGACHEV T, NIKOLOV P, et al. Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191(1):58-75.
- [11] VANGAPALLY N, PENKI T R, ELIAS Y, et al. Lead-acid batteries and lead-carbon hybrid systems: a review [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 579:233312.
- [12] ROSSINI M, GANCI F, ZANCA C, et al. Nanostructured lead electrodes with reduced graphene oxide for high-performance lead-acid batteries [J]. *Batteries*, 2022, 8(11):211.
- [13] JHABLI O, BOUTAMART M, EL MOUCHTARI E M, et al. New insights into carbonaceous materials and lead/carbon composites in lead carbon battery [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56:106019.
- [14] 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.
- [15] HAO Z D, XU X L, WANG H, et al. Review on the roles of carbon materials in lead-carbon batteries [J]. *Ionics*, 2018, 24(4):951-965.
- [16] 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, 64(1/2):147-152.
- [17] BLECUA 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.
- [18] WANG J J, DONG L, LIU M M, et al. Significantly improved high-rate partial-state-of-charge performance of lead-acid batteries induced by trace amount of graphene oxide nanosheets[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 29:101325.
- [19] WITANTYO, MERDEKA O P, AMALIA L, et al. Effects of graphene addition on negative active material and lead acid battery performances under partial state of charge condition[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2021, 16(8):21082.
- [20] SHEN C Q, FENG C, ZHANG N Q, et al. Hierarchical porous carbon material regenerated from natural bamboo-leaf: how to improve the performance of lead-carbon batteries? [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 516:230664.
- [21] LIN Z Q, ZHANG W L, LIN N, et al. Long-life lead-acid battery for high-rate partial-state-of-charge operation enabled by a rice-husk-based activated carbon negative electrode additive[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(8):2551-2558.
- [22] MITHIN-KUMAR S, ARUN S, MAYAVAN S. Effect of carbon nanotubes with varying dimensions and properties on the performance of lead acid batteries operating under high rate partial state of charge conditions[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 24:100806.
- [23] ASSUNÇÃO A L C, SANCHES R M, GONÇALVES E S. Effects of exfoliated graphite addition in ultra-trace concentration on industrial-scale lead-acid battery performance[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 58:106429.
- [24] PAVLOV D, NIKOLOV P, ROGACHEV T. Influence of carbons on the structure of the negative active material of lead-acid batteries and on battery performance [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(11):5155-5167.

- [25] ZHAO L, CHEN B S, WANG D L. Effects of electrochemically active carbon and indium (III) oxide in negative plates on cycle performance of valve-regulated lead-acid batteries during high-rate partial-state-of-charge operation [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 34-38.
- [26] XIANG J Y, DING P, ZHANG H, et al. Beneficial effects of activated carbon additives on the performance of negative lead-acid battery electrode for high-rate partial-state-of-charge operation [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 150-158.
- [27] TAO D W, LIU X, LI Z M, et al. Lead single atoms anchored on reduced graphene oxide as multifunctional additive for lead-carbon battery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 461: 141992.
- [28] MOSELEY P T, NELSON R F, HOLLENKAMP A F. The role of carbon in valve-regulated lead-acid battery technology [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 3-10.
- [29] PAVLOV D, NIKOLOV P. Capacitive carbon and electrochemical lead electrode systems at the negative plates of lead-acid batteries and elementary processes on cycling [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 242: 380-399.
- [30] BAČA P, MICKA K, KŘIVÍK P, et al. Study of the influence of carbon on the negative lead-acid battery electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(8): 3988-3992.
- [31] VALENCIANO J, SÁNCHEZ A, TRINIDAD F, et al. Graphite and fiberglass additives for improving high-rate partial-state-of-charge cycle life of valve-regulated lead-acid batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(2): 851-863.
- [32] ZHANG W L, YIN J, LIN Z Q, et al. Lead-carbon electrode designed for renewable energy storage with superior performance in partial state of charge operation [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 342: 183-191.
- [33] CALÁBEK M, MICKA K, KŘIVÁK P, et al. Significance of carbon additive in negative lead-acid battery electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(2): 864-867.
- [34] MICKA K, CALÁBEK M, BAČA P, et al. Studies of doped negative valve-regulated lead-acid battery electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 191(1): 154-158.
- [35] CHANG S H, KUNG K C, HUANG W C, et al. Few-layer graphene as an additive in negative electrodes for lead-acid batteries [J]. *Thin Solid Films*, 2022, 753: 139273.
- [36] MOSELEY P T, RAND D A J, DAVIDSON A, et al. Understanding the functions of carbon in the negative active-mass of the lead-acid battery; a review of progress [J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 19: 272-290.
- [37] NARESH V, ELIAS L, MARTHA S K. Poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) coated lead negative plates for hybrid energy storage systems [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 301: 183-191.
- [38] TAO D W, LIU X, LI Z M, et al. PbO nanoparticles anchored on reduced graphene oxide for enhanced cycle life of lead-carbon battery [J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 432: 141228.
- [39] HU Y T, LI J C, WU X L, et al. Inhibition of irreversible sulfation of lead-acid batteries by hierarchical porous carbon with *in-situ* grown carbon nanotube clusters [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 51: 104420.
- [40] HU J, YANG F, LAI C G, et al. Pb₃(OH)₂(CO₃)₂-acetylene black composites for enhanced hydrogen evolution reaction inhibition of lead-acid batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, 169(6): 060538.
- [41] WANG F, HU C, ZHOU M, et al. Research progresses of cathodic hydrogen evolution in advanced lead-acid batteries [J]. *Science Bulletin*, 2016, 61(6): 451-458.
- [42] 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.
- [43] HU Y T, LI J C, ALI A, et al. Using silkworm excrement and spent lead paste to prepare additives for improving the cycle life of lead-acid batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 41: 102785.
- [44] ZHAO L, CHEN B S, WU J Z, et al. Study of electrochemically active carbon, Ga₂O₃ and Bi₂O₃ as negative additives for valve-regulated lead-acid batteries working under high-rate, partial-state-of-charge conditions [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 1-5.
- [45] ZHAO L, ZHOU W, SHAO Y B, et al. Hydrogen evolution behavior of electrochemically active carbon modified with indium and its effects on the cycle performance of valve-regulated lead-acid batteries [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(83): 44152-44157.
- [46] XIANG J Y, HU C, CHEN L Y, et al. Enhanced performance of Zn (II)-doped lead-acid batteries with electrochemical active carbon in negative mass [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 328: 8-14.
- [47] LIAN J L, LI W, WANG F, et al. Enhanced performance of lead acid batteries with Bi₂O₂CO₃/activated carbon additives to negative plates [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(7): A1726-A1730.
- [48] VANGAPALLY N, JINDAL S, GAFFOOR S A, et al.

- Titanium dioxide-reduced graphene oxide hybrid as negative electrode additive for high performance lead-acid batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 20: 204-212.
- [49] SUN D, LI W, GUO R T, et al. Preparation of N-doped biomass C@SnO₂ composites and its electrochemical performance[J]. *Diamond and Related Materials*, 2021, 120:108674.
- [50] JIANG Z Y, WANG T, SONG L, et al. High overpotential nitrogen-doped activated carbon towards hydrogen evolution inhibition in sulfuric acid solution[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 29(16):14170-14179.
- [51] HONG B, YU X Y, JIANG L X, et al. Hydrogen evolution inhibition with diethylenetriamine modification of activated carbon for a lead-acid battery[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(63):33574-33577.
- [52] WANG X R, ZHONG J, ZHU K D, et al. Nitrogen-doped redox graphene as a negative electrode additive for lead-acid batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 44:103454.
- [53] WANG F, HU C, LIAN J L, et al. Phosphorus-doped activated carbon as a promising additive for high performance lead carbon batteries[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(7):4174-4178.
- [54] SUN X F, LIU W B, XU D, et al. The influence of the characteristics of rice husk-based activated carbon on the performance of lead-carbon batteries and its potential mechanisms[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 403:139688.
- [55] NARESH V, BHATTACHARJEE U, MARTHA S K. Boron doped graphene nanosheets as negative electrode additive for high-performance lead-acid batteries and ultracapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 797:595-605.
- [56] YANG Y L, CAO J, LIU X W, et al. Rapid preparation of new carbon materials from pure six-carbon alkane and their use as a negative electrode additive for lead-carbon batteries[J]. *Energy Technology*, 2023, 11(7):2300038.
- [57] WU L, CAO J, RAO Y Z, et al. Ash-free porous carbon as the negative additive of lead-acid batteries and supercapacitors[J]. *Energy Technology*, 2023, 11(4):2201394.
- [58] TAO D W, LIU X, HUANG S M, et al. Suppressing hydrogen evolution and eliminating sulfation in lead-carbon batteries via potential-matching *g*-C₃N₄@rGO nanosheets [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474:145880.
- [59] YIN J, LIN N, LIN Z Q, et al. Hierarchical porous carbon@PbO_{1-x} composite for high-performance lead-carbon battery towards renewable energy storage[J]. *Energy*, 2020, 193:98-107.
- [60] WANG L Y, ZHANG H, ZHANG W F, et al. A new nano lead-doped mesoporous carbon composite as negative electrode additives for ultralong-cyclability lead-carbon batteries[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 337: 201-209.
- [61] HU C K, LI J M, LI Q, et al. Rapid preparation of nano lead sulfate-lead carbon black composite by microwave method as a negative electrode additive for lead-carbon batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 384:138411.
- [62] HONG B, JIANG L X, 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.
- [63] THANGARASU S, PALANISAMY G, ROH S H, et al. Nanoconfinement and interfacial effect of Pb nanoparticles into nanoporous carbon as a longer-lifespan negative electrode material for hybrid lead-carbon battery [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(23): 8868-8879.
- [64] LI J M, CAO J, CHEN Z Y, et al. Improving the performance of recovered lead oxide powder from waste lead paste as active material for lead-acid battery[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(10):14268-14282.
- [65] HU C K, LI J M, CHEN Z Y, et al. A new type of activated acetylene black and PbSO₄ hybrid material as a high-performance lead-carbon batteries anode additive [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 48:104001.
- [66] SUN X F, LIU Y J, ZHAO Y, et al. Investigation of lead particles loading on the surface of activated carbon on the performance of lead carbon batteries and its potential mechanisms[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 60: 106641.
- [67] 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.
- [68] ESCANIO C A, DOS SANTOS S S, NATALE J M, et al. Polyaniline-lead composites as inhibitors for the hydrogen evolution reaction, relevant for lead-acid batteries [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2024, 128(13): 5490-5504.

- conditions for electric vehicle applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2019, 12(7): 2174-2184.
- [28] TAN J, MATZ J, DONG P, et al. A growing appreciation for the role of LiF in the solid electrolyte interphase[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(16): 2100046.
- [29] WU H P, JIA H, WANG C M, et al. Recent progress in understanding solid electrolyte interphase on lithium metal anodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 11(5): 2003092.
- [30] GUO Y P, NIU P, LIU Y Y, et al. An autotransferable $g\text{-C}_3\text{N}_4$ Li^+ -modulating layer toward stable lithium anodes[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(27): 1900342.
- [31] JIANG G Y, LI K Y, YU F, et al. Robust artificial solid-electrolyte interfaces with biomimetic ionic channels for dendrite-free Li metal anodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(6): 2003496.
- [32] LI Y Z, LI Y B, PEI A, et al. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo-electron microscopy[J]. *Science*, 2017, 358(6362): 506-510.
- [33] ZHANG J H, LI S Y, WANG X Y, et al. Construction of stable Li_2O rich solid electrolyte interphase for practical PEO based Li metal batteries [J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(5): 2302587.

(责任编辑:曾礼娜)

[上接第 73 页]

- [69] LIU X, TAO D W, LI Z M, et al. N-doped reduced graphene oxide loading nano lead oxide as negative additive for enhanced properties of lead-carbon batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2023, 146: 107422.
- [70] YIN J, LIN N, LIN Z Q, et al. Optimized lead carbon composite for enhancing the performance of lead carbon battery under HRPSOC operation[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2019, 832: 266-274.
- [71] WANG M, YU Q, LI S T, et al. A novel three-dimensional hierarchical porous lead-carbon composite prepared from corn stover for high-performance lead-carbon batteries[J]. *Energy*, 2023, 283: 128560.
- [72] HU Y C, YANG J K, HU J P, et al. Synthesis of nanostructured $\text{PbO}@C$ composite derived from spent lead-acid battery for next-generation lead-carbon battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(9): 1705294.
- [73] ABIOYE A M, ANI F N. Recent development in the production of activated carbon electrodes from agricultural waste biomass for supercapacitors: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 52: 1282-1293.
- [74] SETTELEIN J, OEHM J, BOZKAYA B, et al. The external surface area of carbon additives as key to enhance the dynamic charge acceptance of lead-carbon electrodes [J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 15: 196-204.
- [75] GU J, ZHONG J, ZHU K D, et al. *In-situ* synthesis of novel nanostructured $\text{Pb}@C$ composites for improving the performance of lead-acid batteries under high-rate partial-state-of-charge operation[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 33: 102082.

(责任编辑:徐婷婷)