

2006-02-28

Anodic Behaviors of Pb-Ca-Sn-Re Alloy and Traditional Pb-Ca-Sn Alloy in Sulfuric Acid Solutions

Dang-guo LI

Gen-shu ZHOU

Recommended Citation

Dang-guo LI, Gen-shu ZHOU. Anodic Behaviors of Pb-Ca-Sn-Re Alloy and Traditional Pb-Ca-Sn Alloy in Sulfuric Acid Solutions[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2006 , 12(1): 46-49.

DOI: 10.61558/2993-074X.1696

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol12/iss1/9>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

稀土铅钙合金与传统铅钙合金在硫酸溶液中的阳极行为研究

李党国, 周根树*, 姚 靓, 郑茂盛

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 应用交流阻抗, 交流伏安和循环伏安等方法研究了 Pb-Ca-Sn-Re 合金和 Pb-Ca-Sn 合金在 1.28 V (vs SCE) 和 4.5 mol/L 硫酸溶液中的阳极行为。结果表明: 稀土铅钙合金提高了合金的耐腐蚀性能, 同时抑制其阳极膜中 Pb() 化合物的生长, 从而降低阳极膜的阻抗, 提高膜的导电性能, 这对改善电池的深循环性能十分有利。

关键词: Pb-Ca-Sn-Re 合金; 阳极膜; Pb() 化合物

中图分类号: TG 174.3

文献标识码: A

现今, 铅酸电池的板栅材料主要为铅锑和铅钙合金两大类^[1-3]。铅锑合金以其优良的深循环性能和机械性能使其成为铅酸电池发明以来最主要的板栅材料, 但铅锑合金的免维护性能较差, 难以适应铅酸电池免维护的发展趋势。铅钙合金可以弥补这一缺陷, 原因是铅钙合金的析氢过电位比铅锑合金的高 200 mV, 这样, 在电池的充电过程中水的损耗就会大大减少, 从而提高电池的免维护性能。但是, 铅钙合金的早期容量损失现象“PCL”严重, 主要是由于该合金在电池充放电过程中板栅表面易形成一层导电性差的钝化膜, 其主要组成为高阻抗性的二价铅化合物^[4-5]。解决钝化膜的导电性便成为提高电池免维护的根本问题, 而使用添加剂已成为解决合金不利因素的主要手段。锡可以阻止导电性良好的 PbO₂ 的还原, 抑制高电阻的 Pb() 的生成, 并提高钝化膜的导电性从而改善电池的深循环性能。但是, 锡不能彻底改善电池的深充放电性能, 而且锡易从合金中溶解下来并在电解液中形成 Sn²⁺ 离子, 有可能增加电池的自放电^[6]。研究新型添加剂以改善板栅合金的性能成为研究新型板栅合金的重要手段。鉴于低钙高锡型基体合金的稳定性和耐腐蚀性能较高钙低锡型铅钙合金好, 本文选

择将稀土元素 (Re) 加入低钙高锡型铅钙合金制成稀土铅钙合金, 并以交流阻抗法, 循环伏安法和交流伏安法研究了该稀土铅钙合金在硫酸溶液中的电化学性能, 考察此合金作为免维护铅酸电池板栅材料的可能性。

1 实验部分

1.1 电极

电极原材料为 Pb、Ca、Sn、Re 等金属, 纯度均为 99.99% 以上, 按表 1 配方于金属锅中熔炼, 经快速凝固冷却后浇铸成棒状, 各用环氧树脂密封于 L 型玻璃管下端, 电极表面依次用 01~04# 金相砂纸逐级打磨, 最后用 05# 砂纸充分磨平, 二次蒸馏水冲洗干净待用。

三电极体系, 以铂片电极做辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极 (文中所提电位均相对于 SCE), 工作电极为上述稀土铅钙合金或传统铅钙合金。电解液为 4.5 mol/L 的硫酸溶液, 室温 (25) 下实验。每次实验前, 先将工作电极置于 -1.2 V 下片刻, 以去除打磨过程初始试样于表面形成的氧化膜。

表 1 Pb-Ca-Sn-Re 和 Pb-Ca-Sn 合金的化学组分
Table 1 Chemical compositions of the Pb-Ca-Sn-Re and Pb-Ca-Sn alloys

Alloy code	Mass content of fraction/%			
	Sn	Ca	Re	Pb (others)
Pb-Ca-Sn-Re alloy	1.35	0.05	0.05	98.55
Pb-Ca-Sn	0.80	0.10	0.00	99.10

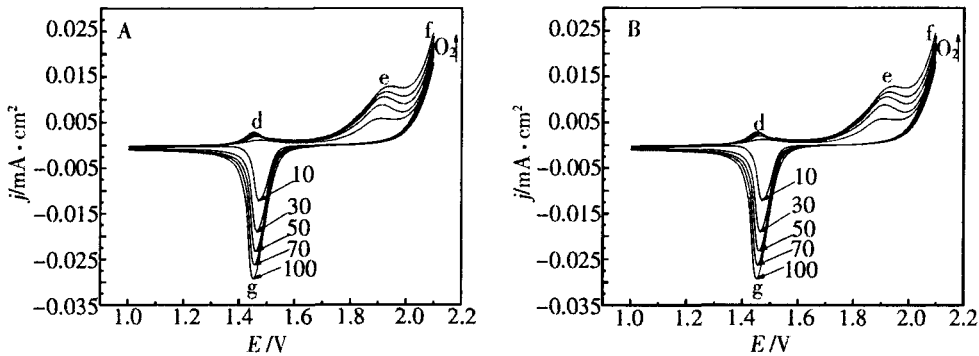


图 1 传统铅钙合金电极 (A) 和稀土铅钙合金电极 (B) 于 4.5 mol/L 硫酸溶液中扫描 10, 30, 50, 70, 100 周次的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of the traditional Pb-Ca-Sn alloy electrode (A) and Pb-Ca-Sn-Re alloy electrode (B) in 4.5 mol/L H_2SO_4 solution after 10, 30, 50, 70, 100 cycles

1.2 仪器及测试方法

电化学实验使用 CHI660 电化学工作站。

循环伏安电位扫描范围 1.0 ~ 2.1 V, 扫描速率为 2 mV/s, 循环 100 次, 每隔 10 次作一次电量分析。

交流伏安测试: 先将研究电极于 1.28 V 下阳极成膜 2 h 后, 随即外加 10 mV、1000 Hz 的正弦波交流电并以 2 mV/s 的速率作线性电位扫描至 -1.2 V, 同时记录阻抗实数部分 (Z') 随电位 (E) 的变化。

交流阻抗测试使用 M237A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器 (EC, &G 公司)。三电极系统, 辅助电极为大面积铂电极, 参比电极仍用饱和甘汞电极, 频率范围: 1 Hz ~ 100 kHz, 信号幅值为 10 mV 正弦波。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安特性

图 1 分别示出传统铅钙合金 (A) 和稀土铅钙合金 (B) 于 4.5 mol/L 硫酸溶液中扫描 10, 30, 50, 70 和 100 次的循环伏安曲线。比较图 A 和 B 可见,

两合金电极的 $j \sim E$ 曲线形状相似, 而且随着扫描次数的增加, 各电流峰的面积呈增大的趋势。周伟航^[7]认为, 膜的比表面积随着扫描次数的增加而增加, 从而导致各电流峰上增, 反映了膜的多孔结构特性。图 1 显示, 其 (A, B) 正向扫描均出现了 d, e, f 3 个电流峰, 负向扫描仅出现了一个电流峰 g。其中, d 峰对应于内层 PbO , PbSO_4 及少量基体铅转化为 $\alpha\text{-PbSO}_2$ 的反应, e 峰为外层 PbSO_4 氧化为 $\beta\text{-PbSO}_2$, f 峰为氧气的逸出峰; 负向扫描的 g 峰乃 $\beta\text{-PbSO}_2$ 还原为 PbSO_4 的还原峰^[8]。如图, 稀土铅钙电极各峰的峰电流均明显小于传统铅钙合金各峰的峰电流, 而且, 前者峰 g 的峰电位稍向正移。此表明使用稀土铅钙合金不仅能抑制膜中 α 和 $\beta\text{-PbSO}_2$ 的生长乃至 $\beta\text{-PbSO}_2$ 向 PbSO_4 的转换。同时还会提高其析氧过电位, 这对降低电池在充电过程中水的损耗、提高电池的免维护性能很有益处。

实验发现, 稀土铅钙合金电极和传统铅钙合金电极经 10, 20, …, 90 和 100 次循环扫描后, 其阳极的氧化总电量 Q 随循环次数 N 的增加均呈良好的线性关系, 前者的腐蚀增长率 (m_a) 为 5.36 mC/cyclic (相关系数 0.986), 后者的腐蚀增长率 (m_a)

为 8.68 mC/cyclic (相关系数 0.962). 此处可以用 m_a 来表征合金耐腐蚀能力的大小, m_a 越大, 耐腐蚀能力越差. 如上, 稀土铅钙合金的耐腐蚀性能明显优于传统铅钙合金.

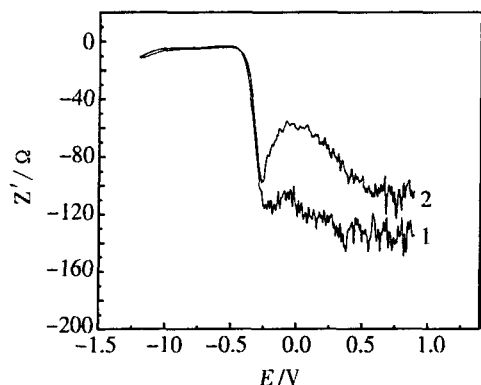


图 2 传统铅钙合金电极 (1) 和稀土铅钙合金电极 (2) 阳极膜阻抗实数部分 (Z') 随电位变化关系

Fig 2 Variation of Z' with potential (E) for the anodic film formed on the traditional Pb-Ca-Sn alloy electrode (1) and Pb-Ca-Sn-Re alloy electrode (2) at 0.9 V for 2 h in $4.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

2.2 $Z' \sim E$ 曲线

$\text{Pb}(\text{ })$ 化合物属于高阻抗物质, 其中 PbO 的阻抗高达 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 因此, 板栅合金阳极膜中 $\text{Pb}(\text{ })$ 化合物的存在非常显著地影响着电池深循环性能的好坏. 如何减少 $\text{Pb}(\text{ })$ 化合物的生成, 改善钝化膜的导电性能便成为开发新型板栅合金必须考虑的问题. 图 2 为传统铅钙和稀土铅钙两种合金试样在阳极 0.9 V 下成膜 2 h 后, 由线性电位扫描测得的该膜于还原过程中 Z 的变化特性. 如图可见, 以上两种合金膜的 Z 分别在 -0.25 V 和 -0.24 V 处出现了大幅度的下降, 这相当于高阻抗的 $\text{Pb}(\text{ })$ 膜还原为良导体金属铅的阻抗变化. 比较发现, 稀土铅钙合金膜的阻抗实数部分变化明显低于传统铅钙合金, 说明在 1.28 V 下, 前者生长的 $\text{Pb}(\text{ })$ 膜的阻抗小于传统铅钙合金. 也就是, 其阳极钝化膜的导电性能优于后者, 从而可以改善电池的深循环性能.

2.3 交流阻抗结果

当合金电极在 1.28 V 下阳极氧化时, 合金表面将形成一层复杂的化合物体系, 即 Pb/PbO/

$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O/PbO} \cdot \text{PbSO}_4/\text{PbSO}_4$ 和 PbO , PbSO_4 或 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ [9]. 由于 1.28 V 接近于电池放电后正极板栅所处的电位, 因而研究该电位下板栅的阳极腐蚀膜具有现实意义. 图 3 是上述两种合金经交流阻抗测定的 Nyquist 谱图. 图 4 是其对应的等效电路图, 其中, R_1 为溶液电阻, R_2 和 C_3 分别为 PbSO_4 和 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 膜的电阻和电容; R_5 和 C_4 为 PbO 的电阻和电容; R_6 是极化电阻; C_7 代表双层膜的电容. 从图 3 可以看出, 实验值和拟合值非常接近. 再比较等效电路中各参数, 稀土铅钙合金阳极膜中的 PbO 膜电阻 (R_5) 要低于传统铅钙合金, 同时前者膜中的 PbSO_4 和 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ 膜电阻 (R_2) 也远小于后者; 对稀土铅钙合金, 该阳极膜中各化合物膜的电容 (C_3 , C_4 和 C_7) 均大于传统铅钙合金. 这表明稀土铅钙合金阳极腐蚀膜的导电性能要优于传统铅钙合金, 膜中二价铅的生长得到了抑制, 同时膜的空隙率增加.

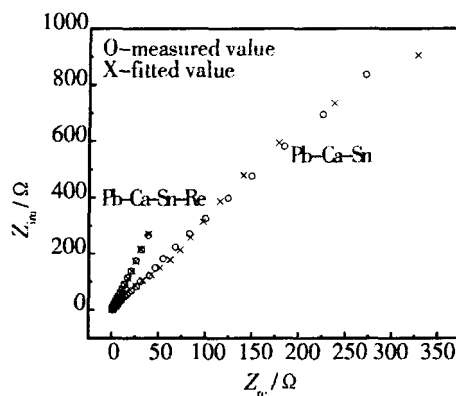


图 3 Pb-Ca-Sn 和 Pb-Ca-Sn-Re 合金的 Nyquist 曲线

Fig 3 Nyquist plots of the anodic film formed on the Pb-Ca-Sn and Pb-Ca-Sn-Re alloys at 0.9 V for 2 h in $4.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$

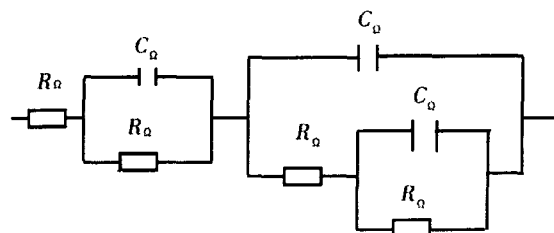


图 4 交流阻抗的等效电路图

Fig 4 Equivalent circuit of the a.c. impedance

稀土铅钙合金阳极 PbO 膜电阻率降低的原因可能是: 1) 稀土元素能抑制二价铅化合物的生长,

表 2 Pb-Ca-Sn 和 Pb-Ca-Sn-Re 各电化学参数拟合值
Tab. 2 The fitting value of some electro-chemical parameters for Pb-Ca-Sn-Re and Pb-Ca-Sn electrodes

Electrode	$R_1 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_2 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_3 / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$C_4 / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_5 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$R_6 / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_7 / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$
Pb-Ca-Sn-Re	0.812	361	5.95E-6	1.14E-5	20.22	8.14	9.46E-6
Pb-Ca-Sn	1.448	3504	1.65E-6	9.27E-7	79.95	21.95	1.03E-6

促使二价铅化合物向导电性良好、非化学计量的 PbO_{1+x} 转变,从而提高了膜的导电性能;2)稀土的加入可以增加膜的空隙率,增加离子通道,进而提高膜的导电性;3)对高钙低锡型基体合金,其阳极膜存在的锡会增加 PbO 晶格缺陷,导致晶格发生畸变,从而增加孔穴导电,提高了膜的导电性能。

3 结 论

稀土 (Re) 铅钙合金的耐腐蚀性能优于传统铅钙合金,其阳极膜的 $\text{Pb}(\text{II})$ 化合物生长得到了抑制,并且降低了 $\text{Pb}(\text{II})$ 化合物膜的阻抗,增加了膜的空隙率. 从而提高了膜的导电性能,这就有可能从根本上改善电池的深循环性能。

参考文献 (References)

[1] Zhong S, Liu H K, Dou S X, Skylas-Kazacos M. Evaluation of lead-calcium-tin-aluminium grid alloys for valve-regulated lead/acid batteries [J]. J. Power Sources, 1996, 59: 123 ~ 129.

[2] Metikos-Hukovic M, Babic R, Brinic S. Influence of antimony on the properties of the anodic oxide layer formed on Pb-Sb alloys [J]. J. Power Sources, 1997, 64 (1-2): 13 ~ 19.

[3] Ball R. J., Stevens R. Design aspects of the valve regulated lead/acid battery [J]. J. Power Sources, 2003, 113 (2): 228 ~ 232.

[4] Hollenkamp A. F. When is capacity loss in lead/acid batteries premature? [J]. J. Power Sources, 1996, 59: 87.

[5] Brissaud C, Reumont G, Smaha J. P., et al. Structural and morphological study of damage in lead/acid batteries during cycling and floating tests [J]. J. Power Sources, 1997, 64: 117.

[6] Bui N, Mattesco P, Simon P, et al. The tin effect in lead-calcium alloy [J]. J. Power Sources, 1997, 67: 61 ~ 67.

[7] Zhou Weifang (周伟肪), Cheng Xialing (程霞玲). The anodic film of lead-antimony alloys in sulfuric acid solution, . The Kinetics of the early stage anodic film growth [J]. J. Acta Chimica Sinica, 1985, 43 (4): 333.

[8] Han J (韩江), Pu C (浦琮), Zhou W. F (周伟肪). Determination of the phase composition of anodic lead (Pb) formed in sulfuric acid solution [J]. J. Electroanal Chem, 1994, 368 (1): 43 ~ 46.

[9] Liu Hou-tian (柳厚田), Liang Hai-he (梁海河), Yang Jiong (杨炯), et al. The Growth Mechanism of the Anodic Pb () Film Formed on Lead-tin Alloy in sulfuric Acid Solution [J]. J. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, 23 (1): 116 ~ 119.

Anodic Behaviors of Pb-Ca-Sn-Re Alloy
and Traditional Pb-Ca-Sn Alloy in Sulfuric Acid Solutions

L I Dang-guo, ZHOU Gen-shu*, YAO Liang, L N Guan-fa, Zheng Mao-sheng

(State key laboratory for mechanical behavior of materials, Xi'an Jiaotong University; Xi'an 71004, Shanxi, China)

Abstract: The anodic behaviors of Pb-Ca-Sn-Re and Pb-Ca-Sn alloys were investigated at 1.28 V (vsHg/ H_2SO_4) in 4.5 mol/L sulfuric acid solution by means of ac voltammetry, ac impedance and cyclic voltammetry. The results showed that the corrosion-resistance property of Pb-Ca-Sn-Re alloy is better than that of traditional Pb-Ca-Sn alloy, the growth of $\text{Pb}(\text{)}$ compounds was inhibited in the film of Pb-Ca-Sn-Re alloy, and the film impedance of Pb-Ca-Sn-Re alloy was decreased, indicating that the conductivity of the film was increased, which is helpful to enhance the deep recycling property for lead acid battery.

Key words: Pb-Ca-Sn-Re alloy, anodic film, $\text{Pb}(\text{)}$ compound