

DOI: 10.13208/j.electrochem.150126

Artical ID:1006-3471(2015)04-0362-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(4): 362-367

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 利用 EQCM 研究铅电极在硫酸和硫酸钠溶液中的反应机理

邹献平<sup>1</sup>, 康宗轩<sup>1</sup>, 黄毓岚<sup>1</sup>, 舒东<sup>1,2,3\*</sup>, 钟雅云<sup>1</sup>, 郝俊南<sup>1</sup>, 廖雨清<sup>1</sup>

(1. 华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州 510006; 2. 广州市能源转化与储能材料重点实验室, 广东 广州 510006; 3. 电化学储能材料与技术教育部工程研究中心, 广东 广州 510006)

**摘要:** 使用电化学线性扫描伏安(LSV)、循环伏安(CV)和电化学石英晶体微天平(EQCM)方法研究了硫酸和硫酸钠溶液中铅电极表面的反应过程. 伏安曲线和电极表面质量变化结果分析表明, 从 -1.0 V 到 -0.4 V 正向扫描时, 铅在硫酸溶液中生成两种氧化产物, 在 -0.87 V 时生成硫酸铅, 在 -0.73 V 时生成  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ , 然后  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  转变成硫酸铅, 而铅在硫酸钠中的氧化产物只有硫酸铅. 因此, 酸性溶液是  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  形成的必要条件, 这进一步揭示了铅酸电池的负极放电机理, 也为铅酸电池负极反应过程提供了新的研究方法.

**关键词:** 铅酸电池; 电化学石英晶体微天平; 循环伏安; 铅电极

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

铅酸蓄电池已有 150 多年的历史, 相对于其他二次电源技术, 它具有成本低、效率高、安全性好等特点<sup>[1]</sup>, 是当今混合动力汽车(HEV)重要的备用电源之一. 但在 HEV 实际应用过程中, 电池需要持续地, 在高倍率荷电状态下工作, 从而导致负极不可避免地出现“硫酸盐化”现象, 使其难以达到预期的寿命和比功率<sup>[2-4]</sup>. 研究者对负极硫酸盐化现象进行了大量研究<sup>[5-17]</sup>, 同时运用拉曼光谱、X 射线衍射、扫描电镜等技术分析了负极在多次循环后活性物质的形貌和组成变化. 但是这些技术均各有局限性, 不能很好地辨别负极放电中间产物的具体形式以及表面反应过程变化. 电化学石英晶体微天平 (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM) 是一种表面分析方法, 可检测电极表面纳克级的质量变化, 为深入认识电化学反应机理提供定量分析, 从一个新的角度研究电极表面的变化和反应过程. 迄今为止, 已有报道应用 EQCM 技术研究铈化合物在氯离子溶液中的动力学机理<sup>[18]</sup>、层状二氧化锰电荷存储机理<sup>[19]</sup>、铂电极在正丙醇和硫酸溶液中的吸附和氧化机理<sup>[20-21]</sup>、高氯酸钠溶液中钠离子在活性炭表面的吸附过程<sup>[22]</sup>、氯离子对铅电极氧化过程的影响<sup>[23]</sup>、氢氧化

物的电沉积过程<sup>[24]</sup>以及电沉积二氧化铅电极在硫酸溶液中的放电机理<sup>[25]</sup>, 而应用 EQCM 技术研究电沉积铅电极在硫酸或硫酸钠溶液中的放电机理鲜有报道. 本文运用线性扫描伏安法(LSV)、循环伏安法(CV)和 EQCM 技术研究了恒电位沉积铅电极在硫酸或硫酸钠溶液中的反应过程及放电机理, 研究结果对防止负极硫酸盐化可起到一定借鉴作用.

## 1 实验

### 1.1 恒电位沉积铅

电沉积铅在三电极电解池中进行, 工作电极为石英晶体金电极(AT-cut), 参比电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极, 对电极为铂丝电极, 电镀液为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸铅混合溶液, 沉积电位为 -0.7 V, 沉积时间为 180 s.

### 1.2 铅电极的 LSV、CV 和 EQCM 测试

线性扫描伏安、循环伏安测试使用 CHI440B 型恒电位仪和三电极电解池, 研究电极为恒电位沉积的铅电极, 对电极为铂丝电极, 参比电极为  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  电极, 扫描速率为  $0.5, 1, 5, 10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电位区间 -1.0 V ~ -0.4 V, 电解液为硫酸或硫酸钠

溶液。

EQCM 测试利用石英晶体微天平 (QCA) 与 CHI440B 型恒电位仪相连接, 完成数据同步采集及分析. 工作电极为 AT-cut 石英晶体金电极 (基频  $f_0 = 8 \text{ MHz}$ , 几何面积约为  $0.205 \text{ cm}^2$ ), 对电极为铂丝电极, 参比电极为  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  电极。

### 1.3 数据处理

电极质量的变化根据 Sauerbrey 方程<sup>[26]</sup>计算, 当与电极相接处的溶液粘度和密度保持不变时, 电极表面质量变化  $\Delta m$  与晶振频率变化  $\Delta f$  之间变化关系为:

$$\Delta m = -K\Delta f \quad (1)$$

$K$  为质量灵敏度因子, 相当于晶振频率每改变  $1 \text{ Hz}$  时电极上质量的变化, 本实验中  $K$  为  $1.9 \text{ ng}\cdot\text{Hz}^{-1}$ 。

在电化学体系中, 电极质量的变化是由于发生了氧化还原反应, 根据法拉第定律:

$$\Delta Q = nF\Delta m/M \quad (2)$$

$$\text{即 } M/n = F\Delta m/\Delta Q \quad (3)$$

式中,  $n$  代表电子转移数,  $F$  是法拉第常数 ( $96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $M$  表示吸附物质的摩尔质量, 根据  $\Delta m$  对  $\Delta Q$  作图, 从直线斜率可得  $M/n$  值, 此即电极表面每  $1 \text{ mol}$  电子转移时引起的表面质量变化量. 利用  $M/n$  值可以确定电极表面沉积物种和沉积物的摩尔质量, 从而为判断电极表面反应机理提供新的信息。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铅的沉积与溶解研究

图 1 是石英晶体金电极在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸铅/ $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸混合溶液中的循环伏安曲线和质量变化曲线. 据 CV 曲线变化可以看出, 当进行阴极扫描时, 在  $-0.31 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ), 铅离子开始沉积为铅. 进行阳极扫描时, 在  $-0.3 \text{ V}$ , 沉积的铅开始溶解成离子. 由质量变化图得出, 铅沉积质量增加, 铅溶解质量减少, 且沉积的铅最终都溶解完全。

### 2.2 铅电极在硫酸溶液中的伏安行为和 EQCM 研究

图 2 是恒电位沉积的铅电极在不同扫速下从  $-1.0 \text{ V}$  (vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ) 到  $-0.4 \text{ V}$  的线性扫描伏安曲线. 从图 2 中可以看出, 正向扫描时, 铅的氧化过程中出现两个氧化峰, 分别在  $-0.87 \text{ V}$  和  $-0.73 \text{ V}$  左右, 这说明铅的氧化分为两个过程, 文献<sup>[27]</sup>报道铅被氧化为  $\text{PbSO}_4$  和  $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  (1BS) 的电极电位分别为  $-0.9 \text{ V}$  和  $-0.71 \text{ V}$ , 由此判断  $-0.87 \text{ V}$  和  $-0.73 \text{ V}$  分别为  $\text{PbSO}_4$  和 1BS 的转化峰. 随着扫速

的增加, 两个氧化峰电流也随之增加, 且在同一氧化峰下峰电位略向正偏移, 这是由于扫描速率增加使铅电极的极化增加。

图 3 是铅电极在  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  下的线性扫描曲线和质量变化曲线 (A) 以及沉积物质质量与电量变化关系曲线 (B). 从 A 图可以看出, 由  $-0.90 \text{ V}$  扫描至  $-0.81 \text{ V}$  出现 1 个氧化峰, 质量急剧增加, 这是  $\text{Pb} - 2\text{e} \rightarrow \text{PbSO}_4$  反应所致; 从  $-0.78 \text{ V}$  扫描至  $-0.72 \text{ V}$  出现 1 个较小的氧化峰, 质量也急剧增加, 这是  $\text{Pb} - 2\text{e} \rightarrow \text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$  反应所致. 从 B 图可以看出, 质量与电量变化比在两个区域大致呈线性关系, 斜率  $0.46 \mu\text{g}\cdot\text{mC}^{-1}$  的区间对应于  $-0.90 \text{ V}$  至

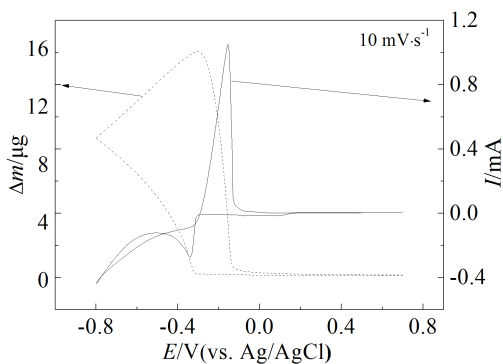


图 1 石英晶体金电极在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸铅/ $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  硝酸溶液中的循环伏安曲线和质量变化图

Fig. 1 Cyclic voltammogram and mass change curve during the electrodeposition of Pb on a gold-coated quartz crystal (the electrolyte was  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Pb}(\text{NO}_3)_2$  in  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$  solution and the sweep rate was  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ )

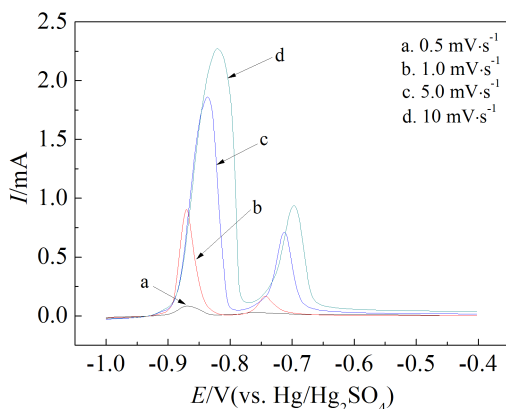


图 2 铅电极在不同扫速下的线性伏安曲线

Fig. 2 Linear sweep voltammograms of lead electrode in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at different scan rates

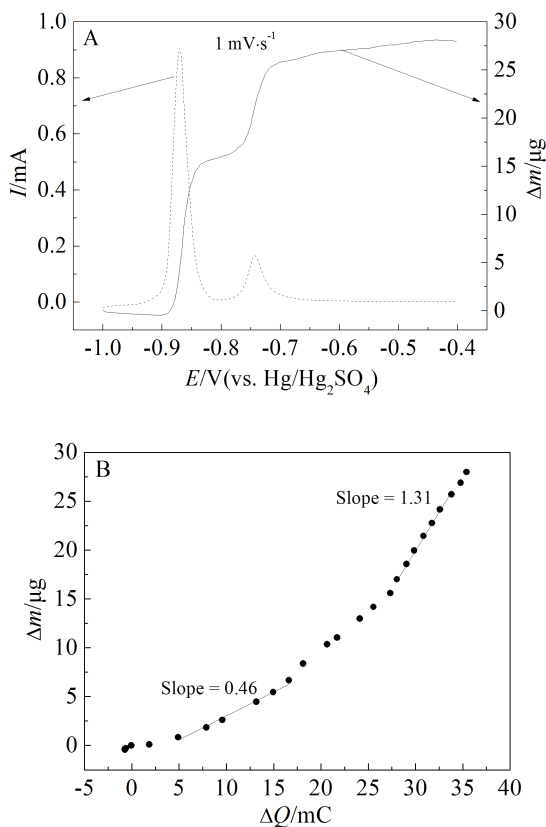


图 3 A. 铅电极在  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  下的线性扫描图和质变图; B. 表面沉积物的质量与电量变化关系图

Fig. 3 A. Linear sweep voltammogram and mass change curve of Pb electrode in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; B. The mass change with the charge calculated from the curves shown in A

$-0.81 \text{ V}$  的氧化峰, 可以算出对应的  $M/n$  值为  $44.4 \text{ g}$ , 而和  $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$  的  $M/n$  理论值  $48 \text{ g}$  基本吻合. 斜率为  $1.31 \mu\text{g} \cdot \text{mC}^{-1}$  的区间对应于  $-0.78 \text{ V}$  至  $-0.72 \text{ V}$  的氧化峰, 这个区间电流峰小很多而质量变化比第一个区间小  $1/3$  左右, 计算得出  $M/n$  值为  $126.4 \text{ g}$ , 然而  $\text{Pb}$  转化为  $1\text{BS}$  时  $M/n$  理论值为  $28.0 \text{ g}$ . 作者推断, 此时生成的  $1\text{BS}$  在硫酸体系中不断地化学转化为  $\text{PbSO}_4$ , 同时高电位下电极表面不断地吸附  $\text{HSO}_4^-$ , 这样导致  $M/n$  的实验值高于  $-0.90 \text{ V}$  至  $-0.81 \text{ V}$  区间的  $M/n$  值,  $-0.7 \text{ V}$  继续正向扫描时电流已很小而质量仍在增加, 说明此电位下不断有  $\text{HSO}_4^-$  被吸附, 但负向扫描时并没有  $1\text{BS} \rightarrow \text{Pb}$  的转化峰, 说明正向扫描时  $1\text{BS}$  已全部转化为  $\text{PbSO}_4$ .

图 4 是铅电极在  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速下 3 次循环的 CV 曲线(A)和质量变化与电位变化曲线(B). 从 A 图可以看出, 铅电极的氧化过程出现 2 个峰, 而

还原过程仅出现 1 个峰. 随着循环的进行, 氧化峰和还原峰电流逐渐减少. 而首次氧化电流远大于第二次氧化电流, 原因可能是铅电极在首次氧化过程中, 活性物质与电解液有充分的接触面积, 所以氧化反应效率高. 随着循环的进行, 氧化峰和还原峰电流逐渐减少, 且 CV 曲线面积也逐渐减少, 可能是不可逆硫酸铅的生成导致硫酸铅不能完全还原成铅. 从 B 图可以看出, 随着循环的增加, 电极质量逐渐增加, 这可能是循环过程中生成的不可逆硫酸铅所致, 与 CV 曲线的变化吻合. 氧化过程出现 2 个峰, 而还原过程只出现 1 个峰, 说明在  $-0.71 \text{ V}$  氧化生成的  $1\text{BS}$  在后面的扫描过程中已基本转化为  $\text{PbSO}_4$ .

### 2.3 铅电极在硫酸钠中的线性伏安行为和 EQCM 研究

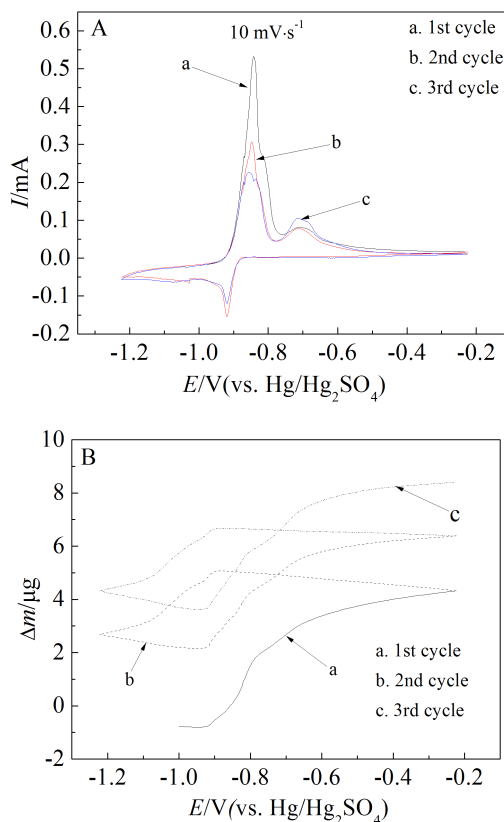


图 4 A. 铅电极在  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  扫速下循环伏安曲线; B. 质量变化与电位关系曲线

Fig. 4 A. Cyclic voltammograms of Pb electrode in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; B. The curve of mass change vs. potential on Pb electrode in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution at  $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

铅酸蓄电池负极板进行的氧化反应一直被认为是铅与硫酸氢根离子反应生成硫酸铅,且硫酸铅的其他形式存在是否与酸性条件有关?为探讨这个问题,本文研究了铅电极在硫酸钠溶液中的电化学行为。

图5是电沉积铅电极在硫酸钠溶液中在不同扫速下从-1.0 V到-0.4 V(vs.  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ )的线性扫描伏安图。从图5可以看出,正向扫描时,铅的氧化过程中只在-0.85 V左右出现1个氧化峰,这说明铅只进行1个氧化过程,由铅的氧化还原电位可知氧化过程是铅转化为硫酸铅。随着扫速的增加,氧化峰电流也随之增加,峰电位也向正偏移,这是因为扫速的增加促进了电极极化。

图6是铅电极在硫酸钠溶液中在  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  下的线性扫描曲线和质量变化曲线(A)以及质量变化

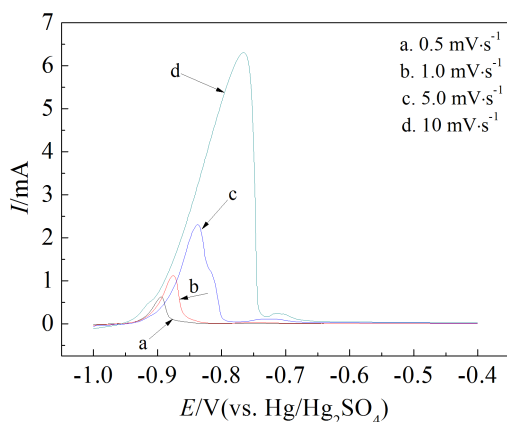


图5 铅电极在硫酸钠溶液中不同扫速下的线性伏安图

Fig. 5 Linear sweep voltammograms of lead electrode in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution at different scan rates

与电量关系曲线(B)。从A图可以看出,铅电极只在-0.85 V有1个氧化峰,在-0.9 V到-0.8 V间质量变化急剧增加,这个氧化峰是铅转化为硫酸铅的电流峰。从B图电极表面物质的质量变化与电量的变化曲线中可以看出,质量变化与电量变化基本上呈现线性关系,斜率大致为  $0.504 \mu\text{g} \cdot \text{mC}^{-1}$ ,从而可得出产物的  $M/n$  值为 48.6 g,这与铅转化为硫酸铅的理论  $M/n$  值(48.0 g)基本一致,说明铅在硫酸钠中的氧化产物只有硫酸铅。

根据图3、图6可以发现,铅电极在硫酸和硫酸钠中的氧化产物不一致。在硫酸溶液中,氧化产物包括硫酸铅和1BS,且1BS继续转化成硫酸铅。

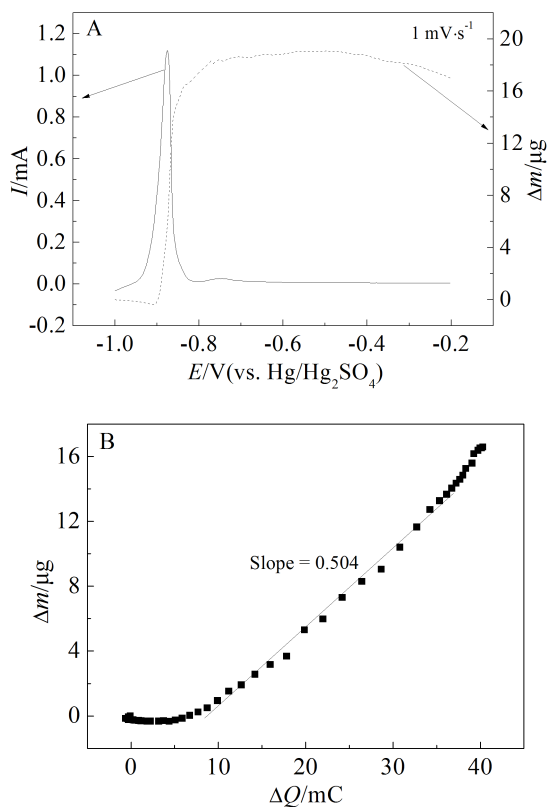


图6 A. 铅电极在硫酸钠溶液中  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  下的线性扫描曲线和质量变化曲线;B. 电极表面物质质量变化与电量关系曲线

Fig. 6 A. Linear sweep voltammogram and mass change curve of Pb electrode in  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution at  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; B. Variation of the mass change with the charge calculated from the curves shown in A

而在硫酸钠溶液中,氧化产物只有硫酸铅,原因可能是酸性溶液是1BS生成的必要条件。1BS又能够和硫酸铅生成多种物质,例如3BS和4BS等,3BS能提高电池初期容量,4BS有利于延长电池寿命。

### 3 结论

本文利用恒电位沉积的铅电极,在硫酸和硫酸钠溶液中,运用线性扫描伏安法、循环伏安法和EQCM技术研究了铅电极的表面反应过程,获得了电极表面物质质量变化新的数据,得到以下结论:

1)-1.0 V到-0.4 V正向扫描时,铅在硫酸溶液中的氧化反应产物有  $\text{PbSO}_4$  和  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ , 然后  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  转化成  $\text{PbSO}_4$ , 而铅在硫酸钠溶液中的氧化反应产物只有  $\text{PbSO}_4$ 。

2) 酸性溶液是  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  形成的必要条件,



PbO·PbSO<sub>4</sub> 与硫酸铅可以生成多种形式的物质如 3BS 和 4BS 等, 这些物质对铅酸蓄电池负极的性能提高有重要作用。

3)EQCM 技术可以验证铅在硫酸溶液中多次循环后生成不可逆硫酸铅, 为铅酸电池负极反应过程提供了新的研究方法。

### 参考文献(References):

- [1] Li H, Liu H P, Wang Q M, et al. Effects of covalently bonded siloxane on the electrochemical and physical behavior of GEL-VRLA battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 56 (2): 663-666.
- [2] 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 (1): 150-158.
- [3] Saravanan M, Ganesan M, Ambalavanan S. A modified lead-acid negative electrode for high-rate partial-state-of-charge applications batteries and energy storage[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2012, 159(4): A452-A458.
- [4] Gandhi K S. Role of electrical resistance of electrodes in modeling of discharging and charging of flooded lead-acid batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 277: 124-130.
- [5] Swogger S W, Everill P, Dubey D P, et al. Discrete carbon nanotubes increase lead acid battery charge acceptance and performance[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 261: 55-63.
- [6] Shanmugasundharam L, Ramasamy M. Influence of some nanostructured materials additives on the performance of lead acid battery negative electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 144(20): 147-153.
- [7] Shapira R, Nessim G D, Zimrin T, et al. Towards promising electrochemical technology for load leveling application: Extending cycle life of lead acid batteries by the use of carbon nano-tubes (CNTs)[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(2): 587-594.
- [8] Kumar S M, Ambalavanan S, Mayavan S. Effects of graphene and carbon nanotubes on the negative active materials of lead acid batteries operating under high-rate partial-state of charge operation[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(69): 36517-36521.
- [9] 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.
- [10] Saravanan M, Ganesan M, Ambalavanan S. An *in situ* generated carbon as integrated conductive additive for hierarchical negative plate of lead-acid battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 20-29.
- [11] 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.
- [12] Zhao L, Chen B S, Wang D L. Effects of electrochemically active carbon and indium 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.
- [13] Ellen E, Daniel B, Alexander B, et al. Carbon blacks for the extension of the cycle life in flooded lead acid batteries for micro-hybrid applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 239: 483-489.
- [14] Pavlov D, Nikolov P. Lead-carbon electrode with inhibitor of sulfation for lead-acid batteries operating in the HRPSOC duty batteries and energy storage[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2012, 159(8): A1215-A1225.
- [15] Krivik P, Baca P, Tonar K, et al. Improving the negative lead-acid battery electrodes by using extra additives[J]. *ECS Transactions*, 2012, 40(1): 145-152.
- [16] Wang L Z(王力臻), Zhang K Q(张凯庆), Zhang L S(张林森), et al. Effect of carbon material on electrochemical characteristic of negative electrodes of lead-acid battery [J]. *Chinese Journal of Power Sources(电源技术)*, 2012, 36(9): 1325-1329.
- [17] Long L(龙璐), Shi L Y(施利勇), Zhu J(朱健), et al. Effects of carbon material to the performance of ultra-battery[J]. *Battery Bimonthly(电池)*, 2014, 44(3): 147-149.
- [18] Mech K, Zabinski P, Kowalik R. Analysis of Rhodium electrodeposition from Chloride solutions[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2014, 161: D458-D461.
- [19] Mitsuhiro S, Takahiro T, Kazuaki T, et al. EQCM investigation on electrodeposition and charge storage behavior of birnessite-Type MnO<sub>2</sub>[J]. *ECS Transactions*, 2013, 50(43): 85-92.
- [20] Chen G L(陈国良), Lin H(林珩), Zheng X H(郑杏红), et al. Oxidation of *n*-propyl alcohol on Pt and Sb, S modified Pt electrodes using CV&EQCM[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2002, 18(2): 147-151.
- [21] Lin H(林珩), Chen S P(陈声培), Lin J M(林进妹), et al. An EQCM study of water adsorption and oxidation on Pt electrodes in sulfate acid solution[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2003, 9(1): 47-53.
- [22] Gao J C(高继超), Qi L(齐力), Wang H Y(王宏宇). EQCM studies on the effect of anti-freezing additives on the storage

- behavior of ions at activated carbon electrodes in  $\text{NaClO}_4$  aqueous solutions[J]. Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2014, 35(3): 608-612.
- [23] Maiara O S, Vitor L M, Roberto M T, et al. An EQCM-D study of the influence of chloride on the lead anodic oxidation[J]. Electrochimica Acta, 2012, 78(1): 347-352.
- [24] Peng X L(彭谢兰), Xie Q J(谢青季), Kang Q(康青), et al. Study on the electrodeposition of hydroxides in hydrated perchlorate + organic solvent systems using EQCM [J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2006, 22(11): 1361-1366.
- [25] Pech D, Brousse T, Bélanger D, et al. EQCM study of electrodeposited  $\text{PbO}_2$ : Investigation of the gel formation and discharge mechanisms[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(28): 7382-7388.
- [26] Bruckenstein S, Shay M. Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution[J]. Electrochimica Acta, 1985, 30(10): 1295-1300.
- [27] Chang W, Krishnan R. *In situ* characterization of lead corrosion layers by combined voltammetry, coulometry, and electrochemical quartz crystal[J]. Journal of Electrochemical Society, 1993, 140(8): L128-L130.

## Reaction Mechanisms Study of Pb Electrodes in Sulfuric Acid and Sodium Sulfate Solutions by EQCM

ZOU Xian-ping<sup>1</sup>, KANG Zong-xuan<sup>1</sup>, HUANG Yu-lan<sup>1</sup>, SHU Dong<sup>1,2,3\*</sup>,  
ZHONG Ya-yun<sup>1</sup>, HAO Jun-nan<sup>1</sup>, LIAO Yu-qing<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China;

2. Guangzhou Laboratory of Materials for Energy Conversion and Storage, Guangzhou 510006, China;

3. Engineering Research Center of Electrochemical Materials and Technology on Energy Storage,  
Ministry of Education, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Surface reaction processes of Pb electrodes were investigated in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solutions by LSV, CV and EQCM. The results in the voltammogram and the mass change curve of the Pb electrode indicated that the oxide products of lead included  $\text{PbSO}_4$  and  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  in sulfuric acid solution with a positive-going potential scan from -1.0 V to -0.4 V and then  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  transformed into  $\text{PbSO}_4$ . However, the oxide product of lead was only  $\text{PbSO}_4$  in sodium sulfate solution. The experimental results revealed that the acid solution is necessary for the formation of  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  and the negative discharge mechanism of lead-acid batteries was suggested. This study had also provided a new research method for the negative plates of lead-acid battery.

**Key words:** lead-acid battery; electrochemical quartz crystal microbalances; cyclic voltammetry; Pb electrode