

文章编号:1006-3471(2001)04-0439-06

铅镧和铅钐合金在硫酸溶液中生长的 阳极膜性质的研究

柳厚田*,杨春晓,梁海河,杨炯,周伟舫

(复旦大学化学系,上海 200433)

摘要: 应用交流伏安法和线性电位扫描法研究了 Pb, Pb-1.0at %La 和 Pb-1.0at %Sm 电极在硫酸溶液中以 0.9V (vs. Hg/Hg₂SO₄) 生长的阳极 Pb()膜增长率和膜的阻抗实部变化,并采用循环伏安法研究了它们在 0.6~1.6 V (vs. Hg/Hg₂SO₄) 间的循环伏安特性,结果表明:在铅中添加 Sm 有利于抑制铅的阳极腐蚀和降低阳极 Pb()膜的阻抗,La 亦可降低阳极 Pb()膜的阻抗,但其作用不如 Sm 明显.

关键词: Pb; Pb-La; Pb-Sm; 阳极 Pb()膜

中图分类号: O646.6

文献标识码: A

目前,以铅钙合金作为电池板栅材料的阀控式铅酸蓄电池仍以其较好的免维护性能而被广泛地应用于各个领域,但铅钙合金的晶间腐蚀和阳极氧化时形成的高阻抗层仍是影响电池深充深放性能的主要原因之一^[1,2].

增加合金中的钙含量,有利于改善合金的机械强度,但过高的钙含量易使合金的晶粒变大,并形成更多的非均相区,易于发生晶间腐蚀;降低合金中的钙含量,则硬度不够,使板栅的机械强度变差^[2,3]. 曾试图在合金中添加 Sr, Ba 等可变晶元素,这在一定程度上能改变合金的耐蚀性能,但对合金的总体性能没有明显的改善^[4,5].

Sn 是改善铅钙合金铸造性能的一种合适的添加剂,还可降低 Pb-Ca-Sn 板栅的腐蚀速率、抑制板栅腐蚀而形成的高阻层^[6]. Sn 的添加,使 Pb-Ca-Sn 合金在阀控式铅蓄电池中得到较广泛的应用,但合金的耐腐蚀性能和深充放电能力仍不够理想. 且 Sn 的晶界析出还会影响其机械强度^[7]. 近期,我们发现,在铅钙锡合金中添加某些稀土元素,如 Ce,可增进铅钙锡合金的耐腐蚀性能,并显著降低 Pb()氧化物膜的电阻,从而有利于减轻电池深充放时正极板栅的钝化现象^[8]. 为进一步改善铅合金的性能,在本工作中采用循环伏安(CV)、线性电位扫描(LSV)和交流伏安(ACV)等方法研究了 Pb-La 和 Pb-Sm 合金在 0.9 V 电位下形成的 Pb()膜增长率及其阻抗实部(Z)的变化特性,并与纯铅电极进行了比较.

收稿日期:2001-04-09

* 通讯联系人

基金项目:国家自然科学基金(29873013)资助项目

1 实验部分

1.1 电极制备

研究电极为 Pb-1.0at %La、Pb-1.0at %Sm 和 Pb 电极(以下分别简称为 Pb-La、Pb-Sm 和 Pb 电极),它们是各以电解铅与金属镧或钐按上述原子比铸造而成.电解铅的纯度为 99.994%,金属镧、钐的纯度分别为 99.5%和 99.9%.将上述合金棒与铅棒(直径为 0.6 cm)各截成长度为 1.5 cm 的短棒,用环氧树脂密封于 L 形玻璃管下端.电极表面用 #01、#02、#03 金相砂纸依次打磨,再经 #04 金相砂纸充分磨平,蒸馏水洗净,垂直置于带玻璃活塞的三电极体系的电解池内.每次实验开始前,将电极在 -1.2 V 下预极化 20 min,以去除表面的氧化物.电解液为 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液(由 A. R. 级试剂和重蒸馏水配成).对电极为铂片电极.参比电极为同溶液的 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 电极.本文所报道的电极电位均相对于此参比电极.

1.2 仪器及实验方法

$Z \sim E$ (相对电位)曲线采用 CHI660 电化学工作站测得.将研究电极于 0.9 V 下生长阳极膜 60 min 后,随即外加 5 mV 的 1 000 Hz 正弦波交流电,并以 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度进行线性电位扫描至 -1.2 V,同时记录 $Z \sim E$ 曲线.

LSV 采用 EG&G PARC M273 恒电位仪及 270 软件进行.将研究电极置于 0.9 V 下分别经 60、120、180、240 min 阳极氧化后,随即以 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行负向电位扫描至 -1.2 V,并进行峰电量的分析.

CV 采用 CHI660 电化学工作站测得.扫描电位选择在 0.6 ~ 1.6 V,扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,循环次数为 75 次,每间隔 15 次循环进行一次电量分析.所有实验均在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下进行.

2 结果与讨论

2.1 膜的阻抗特性

由于 PbO 晶体具有高达 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 的电阻率^[7],而 0.9 V 下所生长的阳极 $\text{Pb}(\text{O})$ 膜主要成分为 PbO ,故阳极 $\text{Pb}(\text{O})$ 膜的高阻抗特性将极大的影响着电池的深充放电循环能力.为此我们采用交流伏安法对阳极 $\text{Pb}(\text{O})$ 膜在还原过程中的膜阻抗变化进行跟踪测量.

图 1 示出了 Pb、Pb-La 和 Pb-Sm 三种电极在 0.9 V 成膜 1 h 后,应用线性电位扫描测得的膜还原过程 Z 的变化特性.选择 0.9 V 作为阳极膜的生成电位,是因为该电位接近铅酸蓄电池深放电后正极板栅所处的电位^[9].从图 1 可明显看出,对 Pb、Pb-La 和 Pb-Sm 三种电极其膜的 Z 均在 -0.8 V 附近出现大幅度下降,这是由于高阻抗的 $\text{Pb}(\text{O})$ 膜开始转化为良

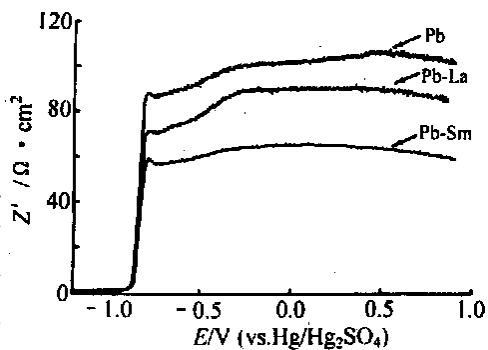


图 1 Pb、Pb-La 和 Pb-Sm 电极在 0.9 V 于 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 中生长阳极膜 1 h 后,膜的 Z 与 E 的关系图

Fig. 1 $Z \sim E$ plots of the anodic films formed on Pb, Pb-La and Pb-Sm electrodes at 0.9V in $4.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 for 1h
($v = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, $f = 1 \text{ 000 Hz}$)

导电性的金属 Pb 过程所致. 比较图中的三条曲线可知, 0.9 V 下三种电极上生长的 Pb() 膜, 以 Pb-Sm 电极的 Z 最小, Pb-La 电极的次之, Pb 电极的最大. 由此表明, 作为铅合金的添加剂, Sm 和 La 都具有降低铅阳极膜阻抗的作用, 但 Sm 的作用更为明显. 上述结果预示以 La, 尤其以 Sm, 作为合金添加剂制造铅蓄电池板栅合金, 有可能降低阳极 Pb() 膜的电阻, 改善铅蓄电池的深充深放电性能.

2.2 Pb() 增长率

图 2 为 Pb、Pb-La 和 Pb-Sm 电极在 0.9 V 电位下阳极氧化 120 min 后负向扫描至 -1.2 V 所得的线性电位扫描曲线. 从图 2 可以看到, 3 种电极均给出 a 和 b 两个还原峰, 其中 a 峰可认为对应于 Pb() (即 $\text{PbO} + \text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$) 还原为 Pb 的还原电流峰, b 峰则对应于 PbSO_4 还原为 Pb 的还原电流峰^[10]. a、b 两还原峰所对应的电位分别为: 铅电极, -0.906 V 和 -0.974 V; Pb-La 电极, -0.918 V 和 -0.975 V; Pb-Sm 的电极, -0.904 V 和 -0.975 V.

Pb 和 Pb-La 的 a 峰电流无明显差异, 但 Pb-Sm 电极的 a 峰电流显著低于 Pb 和 Pb-La 电极. 这表明: 合金中 Sm 添加, 能抑制 0.9 V 时阳极 Pb() 膜的生长.

表 1 列出 Pb、Pb-La 和 Pb-Sm 三种电极在 0.9 V 下以不同时间阳极极化采用线性电位扫描法求得的 a 峰和 b 峰的还原电量 ($Q_{\text{Pb}()/\text{Pb}}$ 和 $Q_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}$). 表 1 表明: 三种电极的 $Q_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}$

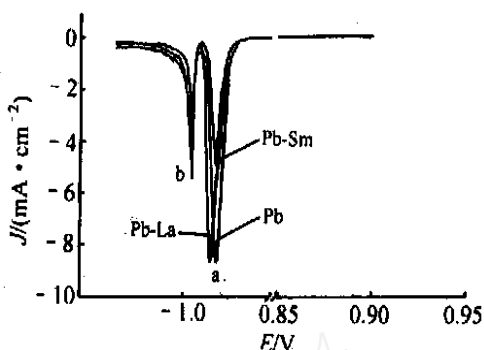


图 2 Pb、Pb-La、Pb-Sm 电极在 0.9 V 于 $4.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中生长 120 min 后的线性电位扫描曲线

Fig. 2 Voltammograms of the anodic films formed on Pb, Pb-La and, Pb-Sm electrodes at 0.9 V in $4.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ for 120 min ($v = 1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

表 1 Pb、Pb-La 和 Pb-Sm 三种电极阳极膜的还原电量

Tab. 1 Reduction charges of the anodic pb() film formed on Pb, Pb-La and Pb-Sm electrodes.

		anodizing time/h			
		1	2	3	4
Pb	$Q_{\text{Pb}()/\text{Pb}}/\text{C cm}^{-2}$	0.229 5	0.318 6	0.419 5	0.466 5
	$Q_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}/\text{C cm}^{-2}$	0.137 4	0.158 0	0.171 4	0.177 2
Pb-La	$Q_{\text{Pb}()/\text{Pb}}/\text{C cm}^{-2}$	0.237 3	0.325 8	0.424 1	0.510 2
	$Q_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}/\text{C cm}^{-2}$	0.161 6	0.161 9	0.168 2	0.193
Pb-Sm	$Q_{\text{Pb}()/\text{Pb}}/\text{C cm}^{-2}$	0.169 3	0.222 0	0.271 6	0.311 7
	$Q_{\text{PbSO}_4/\text{Pb}}/\text{C cm}^{-2}$	0.127 7	0.104 6	0.106 3	0.097 7

随着时间的增长相对于 $Q_{\text{Pb}(\cdot)/\text{Pb}}$ 而言要小得多,故在考虑阳极膜电量增长率时,暂略去 PbSO_4 膜的贡献. 以表中各电极阳极膜的 $Q_{\text{Pb}(\cdot)/\text{Pb}}$ 组分对成膜时间作图,得膜电量的线性增长率如图 3 所示. 据图 3 可求得 Pb 、 Pb-La 和 Pb-Sm 三种电极的 $Q_{\text{Pb}(\cdot)/\text{Pb}}$ 随成膜时间的增长率(即直线斜率)分别为 $0.0809 \text{ C cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 、 $0.0917 \text{ C cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ 和 $0.0477 \text{ C cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

由于 $Q_{\text{Pb}(\cdot)/\text{Pb}}$ 是阳极膜主要组成的电量,故可利用 $\text{Pb}(\cdot)$ 电量的增长率来表征不同合金的相对腐蚀率^[11]. 表 1 表明:在 0.9 V 阳极电位下, Pb-La 合金电极的腐蚀率稍大于纯 Pb 电极,而 Pb-Sm 合金电极的腐蚀率明显小于纯 Pb 和 Pb-La 两种电极. 由此可见, Sm 的添加,可显著降低阳极 $\text{Pb}(\cdot)$ 膜的生长速率,抑制铅合金的腐蚀.

2.3 循环伏安特性

图 4 示出了 Pb-Sm 电极在 4.5 mol dm^{-3} 的 H_2SO_4 溶液中,于 $0.6 \text{ V} \sim 1.6 \text{ V}$ 电位区间的循环伏安曲线. 选择正向扫描的终止电压为 1.6 V , 是为了模拟观察电极处于过充电位下的循环伏安特性. 图 4 给出 4 个电流峰,即三个完整的峰 a、b、d 和一个不完整的峰 c. 其中 a 峰对应于基体 Pb 氧化为 $\text{Pb}(\cdot)$ 或 $\text{Pb}(\cdot)$ 的反应, b 峰代表为 PbSO_4 转化为 PbO_2 , c 峰伴有氧气的逸出,而 d 峰则为 PbO_2 还原为 PbSO_4 的电流峰^[12]. 在该电位区间内 Pb-La 和 Pb 电极的循环伏安曲线形状与 Pb-Sm 电极的相似. 三者均具同一特征:即随着循环次数的增加, a、b 和 d 峰的峰面积逐次增大. 这可能是由下列因素所致: (1) 每次循环在阳极电位区引起的基体深层腐蚀均使铅的阳极氧化物量增多; (2) 阳极膜的比表面积随扫描次数的增加而增大,这是多孔性膜的特征^[13]. 图 4 的 a 峰所包含的阳极电量极少,且 c 峰又伴有氧气的逸出,故难以准确地求得 $0.6 \text{ V} \sim 1.6 \text{ V}$ 电位区间的阳极成膜电量. 由于阳极氧化产物在回扫时的还原电量均由 d 峰体现,故我们通过它的还原电量随循环次数的增长率来估测阳极过程的氧化电量. 表 2 列出了 Pb 、 Pb-La 、 Pb-Sm 三种电极在第 15、30、45、60、75 次循环中的阴极还原电量密度 Q_c 及其增长率.

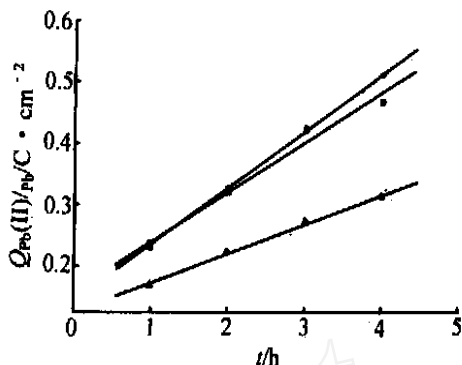


图 3 $\text{Pb}(\cdot)$ 、 $\text{Pb-La}(\cdot)$ 和 $\text{Pb-Sm}(\cdot)$ 电极 $\text{Pb}(\cdot)$ 膜还原电量随阳极氧化时间的变化关系

Fig. 3 Reduction charges vs. anodizing time for the anodic $\text{Pb}(\cdot)$ films formed on $\text{Pb}(\cdot)$ 、 $\text{Pb-La}(\cdot)$ and $\text{Pb-Sm}(\cdot)$ electrodes

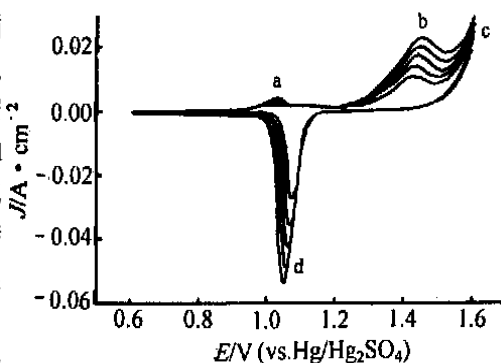


图 4 Pb-Sm 电极在 $4.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的第 15、30、45、60、75 次循环伏安曲线 ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$)

Fig. 4 Cyclic voltammograms for Pb-Sm electrode in $4.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ for the 15th, 30th, 45th, 60th, 75th cycles ($v = 5 \text{ mV s}^{-1}$)

表 2 Pb、Pb-La 和 Pb-Sm 三种电极的循环伏安曲线 d 峰电量密度 (Q_c) 及其增长率Tab. 2 Reduction charges of the peak $d(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)$, Q_c

cycles/ N	$Q_c/\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$		
	Pb	Pb-La	Pb-Sm
15	0.187 2	0.171 2	0.168 9
30	0.232 6	0.229 1	0.234 1
45	0.302 2	0.310 8	0.295 6
60	0.382 8	0.399 7	0.368 8
75	0.471 3	0.467 6	0.449 3
growth rate/ $\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{N}^{-1}$	0.004 8	0.005 1	0.004 6
R(Linear correlative coefficient)	0.993	0.998	0.999

从表 2 可以看到, Pb-Sm 电极的还原电量增长率最小, Pb-La 电极的大于纯 Pb 电极和 Pb-Sm 电极的. 这说明在 0.6 V ~ 1.6 V 电位区间的充放循环过程中, Pb-Sm 合金的腐蚀程度和膜的表面积随循环次数的增加程度均可能低于 Pb 和 Pb-La 电极的.

3 结 论

- 1) La 和 Sm 可降低 Pb-La 和 Pb-sm 合金的阳极 Pb() 膜的阻抗, 且 Sm 的作用较 La 更明显;
- 2) Sm 可抑制铅的阳极腐蚀.

Studies on the Properties of the Anodic Films Formed on Lead-Lanthanum and Lead-Samarium Alloys in Sulfuric Acid Solution

LIU Hou-tian^{*}, YANG Chun-xiao, LIANG Hai-heng, YANG Jiong, Zhou Wei-fang
(Dept. of Chem., Fudan Univ., Shanghai 200433, China)

Abstract: AC voltammetry, linear sweep voltammetry, and cyclic voltammetry were applied to study the anodic corrosion of Pb, Pb-1.0at %La and Pb-1.0at %Sm electrodes in 4.5 mol \cdot dm⁻³ H₂SO₄ solution (25). The experiment results show that samarium can inhibit the anodic corrosion of lead and decrease the impedance of anodic Pb() film. Lanthanum can also decrease the impedance of the anodic Pb() film, but the effect is smaller.

Key words: Pb, Pb-La, Pb-Sm, Anodic Pb() film

References :

- [1] Gess Herbert. The influence of calcium tin and grid thickness on corrosion induced grid growth[J]. J. Power Sources, 1995, 53(1) :31.
- [2] Takahashi K. , Yasuda H. , Takami N. , et al. Analysis of the conditions that promote passivation on calcium - alloy grids in lead/ acid batteries[J]. J. Power Sources, 1991, 36(4) :451.
- [3] Caillerie J. - L. , Albert L. . Lead - calcium alloy development : quality improvement [J]. J. Power Sources , 1997, 67(1 - 2) :279.
- [4] Liu Houtian , Wang Fengwen , Xu Pindi , et al. Anodic corrosion behavior of lead - strontium alloys in sulfuric acid solution[J]. J. Fudan University(Natural Science) ,1995, 34(1) :25.
- [5] Liu Yifei , Xu Pindi , Liu Houtian. Study on electrochemical behavior of Pb-Ba alloy in H₂SO₄ solution[J]. XuDianChi ,1995 , (2) :3.
- [6] Bui Nam , Mattesco Patrick , Simon Patrice. et al. The tin effect in lead - calcium alloys[J]. J. Power Sources ,1997 ,67(1 - 2) :61.
- [7] Pavlov D. Power Sources for Electric Vehicles(ed. by McNicol B D , Rand R A J) [M]. Amsterdam :Elsevier , 1984 :243 ;254.
- [8] Liu Houtian , Yang Jiong ,Liang Hai - he ,et al. The effect of cerium on the anodic behavior of Pb-Ca-Sn alloy in sulfuric acid solution[J]. Electrochemistry(in Chinese) , 2000 ,6(3) :265.
- [9] Liu Houtian , Zhou Weifang. Effect of charge voltage on performance of lead acid storage battery and its electrodes[J]. J. Fudan University(Natural Science) ,1988 ,27(1) :45.
- [10] Han Jun , Pu Cong , Zhou Weifang. Determination of the phase composition of anodic lead() film formed in sulfuric acid solution[J]. J. Electroanal. Chem. ,1994 ,368(1 - 2) :43.
- [11] Liu Houtian , Xu Pindi , Zhou Weifang. Effect of corrosion performance of low antimony - lead alloys on cycle life of lead - acid battery [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry , 1991 ,8(4) :60.
- [12] Zhou Weifang , Liu Houtian , Wei Chang , et al. The anodic film of lead - antimony alloys in sulfuric acid solution , . The effect of cyclic triangular wave potential sweep on the growth of the anodic film[J]. Acta chimica Sinica ,1986 ,44(4) :399.
- [13] Zhou Weifang , Cheng Xialing. The anodic film of lead - antimony alloys in sulfuric acid solution , I. The kinetics of the early stage anodic film growth[J]. Acta Chimica Sinica , 1985 ,43(4) :333.