

文章编号: 1004-0609(2006)10-1817-06

添加富铈稀土对低锑合金结构及电化学性能的影响^①

杨习文, 唐有根, 舒 宏, 申建斌

(中南大学 化学化工学院 化学电源与材料研究所, 长沙 410083)

摘 要: 应用线性电位扫描、计时电势分析法、交流伏安法和腐蚀质量损失法研究在含砷锡的低锑合金中添加混合稀土(85% Ce, 10% Y, 3% La)对合金性能的影响, 利用金相显微镜观察合金的微观组织。结果表明: 富铈稀土能细化铅锑合金晶粒, 薄化晶界, 减少晶体缺陷, 降低整体腐蚀速度和腐蚀的危害性; 富铈稀土能抑制阳极膜中的 PbO 生长, 生成的 PbO 也易于还原, 降低阳极膜的阻抗, 提高板栅合金的深循环性能; 当富铈稀土含量为 0.5% 时, 铈与铅生成金属间化合物(Pb_xCe_y), 锑在合金中分布均匀。

关键词: 铅锑合金; 富铈稀土; 铅酸蓄电池

中图分类号: TG 146.1; TM 912.1

文献标识码: A

Effect of Ce-rich rare earths additive on structure and electrochemical performances of Sb-low lead alloy

YANG Xi-wen, TANG You-gen, SHU Hong, SHEN Jian-bin

(Institute of Chemical Power Source and Material, School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The effect of Ce-rich rare earths(85% Ce, 10% Y, 3% La) on the performance of lead-low antimony alloy was studied using linear sweep voltammetry, chronopotentiometry, AC voltammetry and corrosion mass loss. The microscopic structure was observed in metallomicroscope. The results show that the addition of Ce-rich rare earths can minish the crystal grain and thin the grain boundary; it can also decrease the crystal defects, slow down total corrosion and reduce harm of corrosion; it also makes PbO of anode film easier deoxidized, and can restrain the creation of PbO in the corrosion film, so the resistance of anode film is reduced, and the capability of deep cycle can be increased. The metal compound (Pb_xCe_y) is observed and antimony is even in the alloy when the content of rich Ce rare earths is 0.5%.

Key words: Pb-Sb alloy; Ce-rich rare earths; lead-acid batteries

迄今为止, 阀控密封铅酸电池正极板栅采用的主要是低锑合金和铅钙合金^[1]。但低锑合金只能做到少维护, 而铅钙合金的早期容量损失的问题至今没能解决。人们希望在低锑合金和铅钙合金的基础上开发出更能适应深循环应用的免维护铅酸电池的板栅合金。目前的研究主要集中在向低锑合金中添加改性元素和在铅钙合金方面发展低钙高锡合金^[2], 而在合金中添加稀土元素近来也成为研究热

点^[3~11]。

稀土属表面活性类元素, 结晶时, 它吸附富集在晶界表面上和晶界的边缘部上, 从而降低了晶体长大时的表面能, 降低形成临界尺寸的晶核所需要的功, 从而急剧增多结晶, 使晶粒细化、均匀^[12~14]。细化和均匀合金晶粒可能提高合金的硬度和耐腐蚀等性能。本文作者把混合稀土掺入到含砷锡硫的低锑合金中, 应用线性电位扫描、交流伏安法、计时

① 收稿日期: 2005-12-12; 修订日期: 2006-03-07

通讯作者: 唐有根, 教授, 博士; 电话: 0731-8830886; E-mail: ygtang@mail.csu.edu.cn

电势分析法和腐蚀质量损失法, 研究含富铈稀土的五元低铈合金在硫酸溶液中的阳极腐蚀膜, 并用金相显微镜观察了合金的微观组织。

1 实验

1.1 电极

采用配置中间合金的方法研制了 3 种合金样品, 添加稀土气体保护。实验合金试样组成见表 1。将合金试样加工成 $d 10 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的圆柱体, 留一圆面为电极工作表面, 其他表面用环氧树脂密封。

表 1 合金样品的组成

Table 1 Composition of alloys

Alloy	Elemental composition of alloys
1 [#]	Pb
2 [#]	Pb 1.5% Sn 0.07% As 0.04% Sn 0.01% S
3 [#]	Pb 1.5% Sn 0.07% As 0.04% Sn 0.01% S 0.05% RE
4 [#]	Pb 1.5% Sn 0.07% As 0.04% Sn 0.01% S 0.5% RE

RE represents Ce rich rare earth, 85% Ce, 10% Y and 3% La

1.2 仪器及实验方法

用 Leica MeF-3A 及其软件分析合金的微观组织形态。金相样品用水性砂纸磨平后, 用抛光剂 (30% 双氧水 3 份, 98% 冰醋酸 1 份) 化学抛光约 5 s。刻蚀剂采用含钼酸铵 0.35 g/L、柠檬酸 0.75 g/L 的水溶液, 刻蚀时间为 5 s。

用武汉力兴电源有限公司电池程控测试仪做恒电流腐蚀质量损失实验, 将所有电极以串联形式接入腐蚀体系, 电流密度为 100 A/m^2 。电极腐蚀 25 d 后, 腐蚀产物在含 NaOH 100 g/L, 甘露醇 20 g/L, 胍 4 g/L 的混合溶液中加热溶解, 计算其腐蚀质量损失。

所有电化学测试在上海辰华公司的电化学工作

站 Chi660b 上进行。实验开始前, 电极在 -1.2 V 下预极化 20 min, 以完全除去表面氧化物。电解液为 1.285 g/cm^3 的硫酸溶液, 参比电极为与电解池同电解液的 $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ 电极, 辅助电极为铂电极。电化学测试实验在 $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ 下进行。

线性电位扫描法 (LSV) 是将研究电极于 0.9 V 下分别阳极极化 15、30、60、90 和 120 min 后, 随即以 1 mV/s 的扫描速度进行负向电位扫描至 -1.2 V 。

计时电势分析法是将研究电极于 0.9 V 下分别阳极极化 120 min 后, 随即以 0.1 mA 还原电流还原电极电位至 -1.1 V 。交流伏安法 (ACV) 则是将研究电极于 0.9 V 下阳极极化 1 h 后, 随即外加 1 mV 的 1000 Hz 的正弦波交流电以 1 mV/s 的速度进行线性电位扫描至 -1.2 V 。

2 结果与讨论

2.1 合金的微观组织形态

合金样品 2[#]、3[#] 和 4[#] 的微观组织形貌如图 1 所示。图 1(a) 和 (b) 中黑色的是 α 固溶体, 白色网状结构的是 β 铈固溶体 (主要存在于晶界), 图 1(c) 中无富铈相存在; 图 1(a) 中可以清晰看到大的晶粒和晶界以及晶体缺陷, 而图 1(b) 的晶粒小且晶界薄; 图 1(c) 中, 合金生成很多均匀分布的黑点。图 2 中所示的能谱分析结果显示, 黑点处为铈富集相, Ce 含量达 30.03%。低稀土含量的低铈合金是固溶体结构, 稀土使低铈合金晶粒细化均匀, 使晶界变薄, 减少了晶体裂痕。根据金属学原理, 合金类型主要决定于元素的电负性差, 电负性相差越大, 形成中间相的倾向越大, 反之越有利于形成固溶体^[15]。Pb、Ce 的电负性差与 Pb、Ca 的电负性差相近, 因此当铈含量为 0.5% 时, 因 Pb 和 Ce 的高

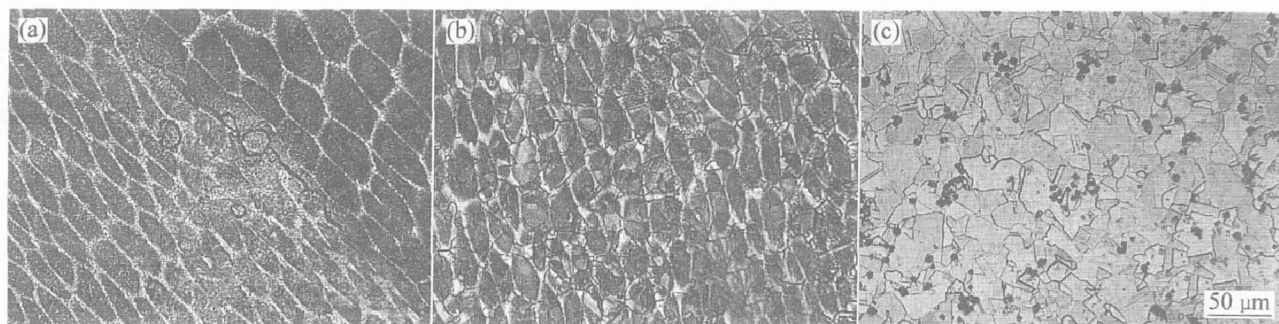


图 1 合金样品的金相照片

Fig. 1 Metallographs of alloys 2[#] (a), 3[#] (b) and 4[#] (c)

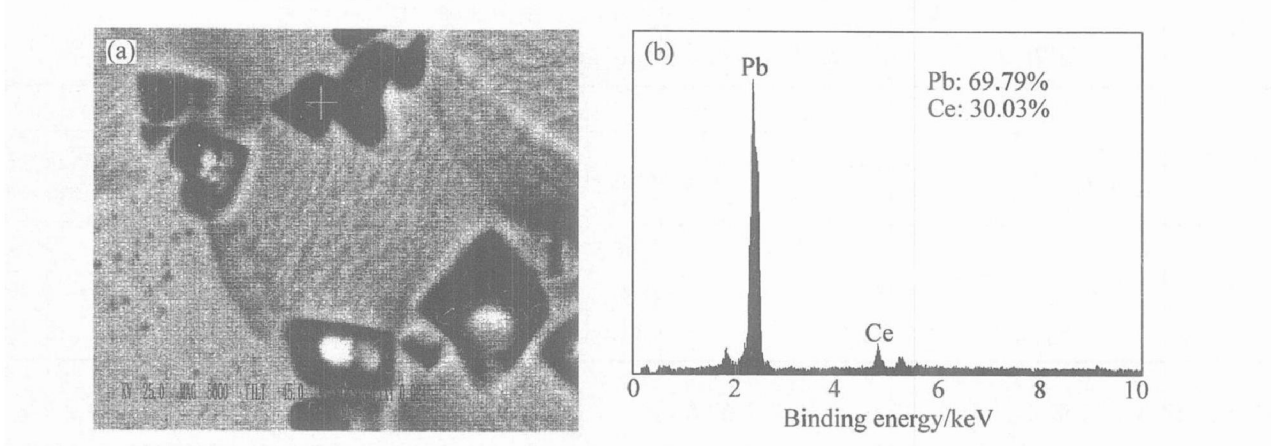


图 2 合金样品 4[#] 的扫描电镜图及其 X 射线能谱

Fig. 2 SEM image(a) and EDS pattern(b) of alloy 4[#]

电负性差而易形成金属键, 生成类似 Pb_3Ca 的金属间化合物 (Pb_xCe_y), 使铈在合金中分布均匀。

2.2 合金阳极腐蚀膜还原特性

图 3 和 4 分别列出了合金 1[#]、2[#] 和 3[#] 电极在 0.9 V 阳极极化 2 h 后所得的线性电位扫描曲线和计时电势曲线。表 2 列出线性电位扫描曲线的几个还原峰电位和峰电流。

图 3 显示, 在 $-1.2\sim 0\text{ V}$ 之间纯铅电极只有 2 个还原峰, 合金 2[#] 和 3[#] 电极有 3 个还原峰。由文献[16]得知, a 峰是铈的还原峰, 在 -0.6 V 附近, 而在 -0.8 V 左右的 b 峰是 PbO 和 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 的还原峰, -1.0 V 附近的 c 峰是 PbSO_4 的还原峰。添加富铈稀土的合金 3[#] 的 b 峰较纯铅和不含稀土的合金 2[#] 向正移, 表明富铈稀土的添加有助于降低 Pb(II) 的还原电位, 使得 PbO 和 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 更易还原为金属 Pb 。分析 b 峰峰电量, 可知添加富铈稀土的合金 3[#] 生成的 Pb(II) 远少于纯铅和不含稀土的合金 2[#], 腐蚀膜中高阻抗 PbO 膜的厚度最小。实验还发现, PbSO_4/Pb 峰电量不会随阳极极化时间的增长而明显变化, 但 PbO/Pb 峰电量会随极化时间的增长而逐渐增大, 而添加富铈稀土可以降低该峰电流随极化时间增长而增大的增加率。这都表明富铈稀土的添加可抑制阳极氧化过程中 PbO 膜的生长。

图 4 显示合金 1[#]、2[#] 和 3[#] 的恒流还原曲线都可以分为 AB 、 BC 和 CD 3 段, 且分别在 $0.7\sim -0.9\text{ V}$ 、 $-0.9\sim -0.95\text{ V}$ 和 $-0.95\sim -1.0\text{ V}$ 之间。根据文献[17], 可知 AB 、 BC 和 CD 分别代表 PbO 、 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 和 PbSO_4 的还原过程。从图中合金在 AB 、 BC 和 CD 段还原时间的长短, 分别可以看出, 纯铅腐蚀膜中生成的 PbO 、 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$

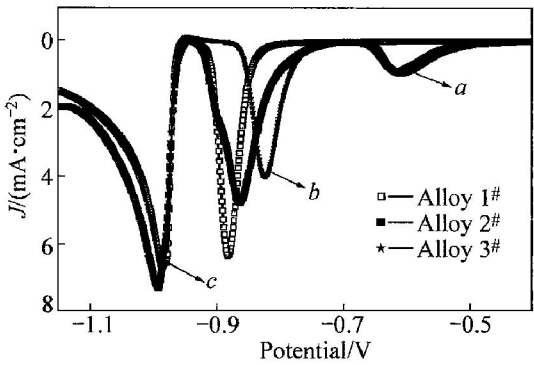


图 3 合金样品 1[#]、2[#] 和 3[#] 电极在 0.9 V, 1.285 g/cm³ H_2SO_4 溶液中成膜 2 h 后的 LSV 曲线

Fig. 3 Voltammograms of anodic films formed on alloys 1[#], 2[#] and 3[#] at 0.9 V in 1.285 g/cm³ H_2SO_4 for 2 h ($v=1\text{ mV/s}$, $0.9\sim -1.2\text{ V}$, $-0.4\sim 0.9\text{ V}$ omitted)

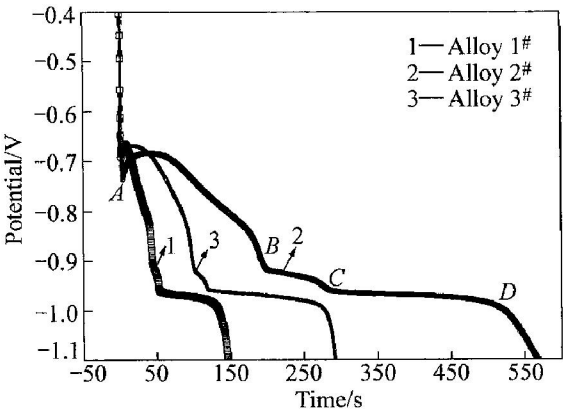


图 4 合金样品 1[#]、2[#] 和 3[#] 电极在 0.9 V, 1.285 g/cm³ H_2SO_4 溶液中成膜 2 h 后的恒流还原曲线($I=0.1\text{ mA}$)

Fig. 4 Chronopotentiometry of anodic films formed on alloys 1[#], 2[#] and 3[#] at 0.9 V in 1.285 g/cm³ H_2SO_4 for 2 h ($I=0.1\text{ mA}$)

表 2 合金 1[#]、2[#] 和 3[#] 线性电位扫描曲线峰电位和峰电流

Table 2 Potential and current of peaks in LSV of alloys 1[#], 2[#] and 3[#]

Alloy	Peak a		Peak b		Peak c	
	Peak potential/V	Peak current/(mA·cm ⁻²)	Peak potential/V	Peak current/(mA·cm ⁻²)	Peak potential/V	Peak current/(mA·cm ⁻²)
1 [#]	—	—	- 0.882 0	6.342	- 0.985 9	6.656
2 [#]	- 0.615 0	89.47	- 0.863 7	4.775	- 0.993 1	7.293
3 [#]	- 0.611 5	94.26	- 0.825 5	4.118	- 0.988 4	7.158

和 PbSO₄ 最少, 含稀土的合金 3[#] 比不含稀土的合金 2[#] 生成得少。结果表明, 富铈稀土的添加可抑制阳极氧化过程中 PbO, PbO·PbSO₄ 和 PbSO₄ 的生成。

2.3 合金阳极腐蚀膜交流伏安特性

阳极 Pb (II) 膜的高阻抗特性主要决定于铅合金氧化形成的氧化膜的组成, 其中 PbO 晶体的电阻率高达 10¹¹ Ω·cm^[18], 因此阳极 Pb (II) 膜的高阻抗特性极大地影响着电池的深循环能力。采用交流伏安法对阳极 Pb (II) 膜在还原过程中的膜阻抗变化进行跟踪测量。图 5 示出合金 2[#] 和 3[#] 在 0.9 V 成膜 1 h 后, 应用线性扫描测得的还原过程膜阻抗实数部分(*Z'*) 变化特性。从图中可以发现合金 2[#] 和 3[#] 分别在- 0.662 V 和- 0.687 V 阻抗出现 *a* 峰, 这对应于非计量数的 PbO_{*n*} (1< *n*< 2) 转化为 PbO 和高阻抗的 Pb(II) 转化为良导电性金属 Pb 的阻抗变化^[19]。比较发现含稀土的合金 3[#] 阻抗曲

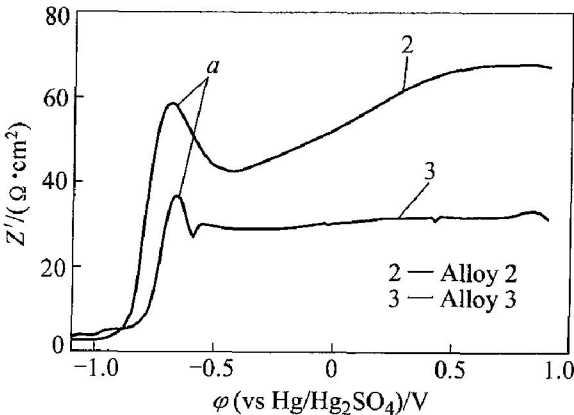


图 5 合金样品 2[#] 和 3[#] 在 1.285 g/cm³ H₂SO₄ 中 0.9 V 下成阳极膜负向扫描得到的阻抗实数部分(*Z'*) 与电位的关系 (*v*= 1 mV/s, *f*= 1 000 Hz)

Fig. 5 Plot of *Z'* vs *φ* of anodic films formed on alloys 2[#] and 3[#] at 0.9 V in 1.285 g/cm³ H₂SO₄ for 1 h (*v*= 1 mV/s, *f*= 1 000 Hz)

线阻抗实数部分明显低于不含稀土的 2[#] 电极, 由此证明富铈稀土的添加能改善铅阳极膜的阻抗特性。

2.4 合金腐蚀质量损失实验

铅铈合金的腐蚀可分为整体腐蚀和晶间腐蚀, 晶间腐蚀危害性大于整体腐蚀^[2]。腐蚀质量损失实验只能测整体腐蚀速率。表 3 所列是合金 1[#]、2[#] 和 3[#] 在腐蚀实验中所得实验数据。结果显示, 纯铅腐蚀速率最小; 含稀土的合金 3[#] 的腐蚀速率明显低于不含稀土的合金 2[#], 高稀土含量的合金 4[#] 耐腐蚀性能优于其它合金。这可以从铅合金微观结构和腐蚀特性得到说明。铅合金的腐蚀首先从能量高的相界或晶界处开始, 晶粒粗大, 晶界较厚, 形成的腐蚀产物不易覆盖晶界和合金表面, 腐蚀得以深入合金内部; 晶体缺陷也会引起腐蚀的严重深入, 容易出现腐蚀裂痕, 导致合金失效。低稀土含量能细化晶粒且无稀土富集, 从而使晶界变薄和减少晶体缺陷, 使合金表面容易形成完整腐蚀膜, 阻止腐蚀的深入, 提高耐腐蚀能力, 降低了腐蚀危害性。高稀土含量合金呈近似纯铅的耐腐蚀性能, 可能是因为合金中铈分布均匀, 消除了铈的选择性溶蚀的缘故, 具有铅钙合金的强耐腐蚀性能。

表 3 合金样品恒流腐蚀质量损失比较

Table 3 Comparison of constant current mass loss of alloys after corrosion

Alloy	Mass before corrosion/g	Mass after corrosion/g	Corrosion rate/(g·cm ⁻² ·d ⁻¹)	Comparative corrosion rate/%
1 [#]	25.000	24.815	0.009 4	100
2 [#]	23.088	22.850	0.012 1	129.12
3 [#]	24.584	24.370	0.010 9	115.62
4 [#]	27.458	27.358	0.010 0	106.38

3 结论

1) 低铈合金中添加 0.05% 的富铈稀土可使合金晶粒细化均匀, 薄化晶界, 消除晶体缺陷, 提高合金的耐腐蚀性能, 降低腐蚀的危害性, 也改善了铅阳极膜的阻抗特性。

2) 低铈合金中添加 0.5% 的富铈稀土可使铈在合金中分布均匀, 并形成金属间化合物(Pb_xCe_y), 使其耐腐蚀性近于纯铅。

3) 添加富铈稀土能抑制腐蚀膜中导电性能差的非化学计量氧化铅的形成, 降低 PbO 的还原电位, 使阳极氧化膜变薄, 提高腐蚀膜的导电性能, 消除早期容量损失的出现。

REFERENCES

- [1] 朱松然, 张勃然. 铅蓄电池技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1988: 71.
ZHU Song-ran, ZHANG bo-ran. Storage Battery Technology [M]. Beijing: China Machine Press, 1988: 71.
- [2] 徐品弟, 柳厚田. 铅酸蓄电池—基础理论和工艺原理[M]. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1996: 399.
XU Pin-di, LIU Hou-tian. Lead-Acid Battery-Basic Theory and Technics Theory[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Literature Press, 1996: 399.
- [3] 杨兰生, 刘 黎, 潘颖辉, 等. 稀土铅铈合金的性能[J]. 电源技术, 1995, 19(3): 15-17.
YANG Lan-sheng, LIU Li, PAN Ying-hui, et al. Performances of Pb-Sb-RE alloys[J]. Chinese Journal of Power Sources, 1995, 19(15): 15-17.
- [4] 魏 杰, 赵 力, 孙芬莉, 等. 含铈和钇的铅酸蓄电池板栅合金添加剂[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(2): 497-500.
WEI Jie, ZHAO Li, SUN Fen-li, et al. Lead acid battery grid alloy additive containing cerium and yttrium [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(2): 497-510.
- [5] 毛贤仙, 唐 征, 胡信国, 等. 铅钙锡铈合金腐蚀膜的结构和性能[J]. 电池, 2003, 33(6): 345-347.
MAO Xian-xian, TANG Zheng, HU Xin-guo, et al. Study on the structure of corrosion film and the performance of the Pb-Ca-Sn-Ce alloy [J]. Battery Bi-monthly, 2003, 33(6): 345-347.
- [6] 柳厚田, 杨 炯, 梁海河, 等. 铈对铅钙锡合金在硫酸溶液中阳极行为的影响[J]. 电化学, 2000, 6(3): 265-271.
LIU Hou-tian, 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, 2000, 6(3): 265-271.
- [7] 杨 炯, 梁海河, 柳厚田, 等. 铅铈和常用板栅合金在硫酸溶液中生成的阳极膜的比较[J]. 复旦大学学报, 2000, 39(4): 427-431.
YANG Jiong, LIANG Hai-he, LIU Hou-tian, et al. Comparison of the anodic films formed on Pb-Ce alloy and on common grid alloys in sulfuric acid solution[J]. Journal of Fudan University, 2000, 39(4): 427-431.
- [8] 周彦葆, 马 敏, 张新华, 等. 稀土元素 Sm 代替 Pb-Ca-Sn 合金中的 Ca 对铅合金在硫酸溶液中的阳极行为的影响[J]. 复旦大学学报, 2003, 42(6): 930-934.
ZHOU Yan-bao, MA Min, ZHANG Xin-hua, et al. The effect of samarium replacing calcium on the anodic behavior of lead alloy in sulfuric acid solution[J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2003, 42(6): 930-934.
- [9] 张新华, 杨 炯, 周彦葆, 等. 温度对铅铈合金在硫酸溶液中阳极 Pb(II) 膜生长速率的影响的研究[J]. 蓄电池, 2001(4): 3-5.
ZHANG Xin-hua, YANG Jiong, ZHOU Yan-bao, et al. Effects of temperature on the growth rates of the anodic Pb(II) film formed on lead-cerium alloys in sulfuric acid solution[J]. J Chinese Labat Man, 2001(4): 3-5.
- [10] 张绍辉, 闫智刚, 陈怀林, 等. 铈对铅铈合金电化学性能的影响[J]. 蓄电池, 2003(1): 3-6.
ZHANG Shao-hui, YAN Zhi-gang, Chen Hua-lin, et al. The effect of Ce on the performance of lead-antimony alloys[J]. J Chinese Labat Man, 2003(1): 3-6.
- [11] 李党国, 周根树, 林冠发, 等. 稀土-铅合金在硫酸溶液中阳极行为研究[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(2): 224-227.
LI Dang-guo, ZHOU Gen-shu, LIN Guan-fa, et al. Anodic behavior of lead alloy with rare earth additive in sulfuric acid solution[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(2): 224-227.
- [12] 李亚国, 朱奕庆, 薛 涛, 等. 铈对 ZZn4-1 锌合金性能和微观组织的影响[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(4): 373-376.
LI Ya-guo, ZHU Yi-qing, XUE Tao, et al. Effect of cerium on mechanical properties and morphology of ZZn4-1 alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 1999, 17(4): 373-376.

- [13] 马运柱, 黄伯云, 熊翔, 等. 镧、钇对 90W-Ni-Fe 合金显微结构及性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2005, 23(1): 85-90.
MA Yun-zhu, HUANG Bo-yun, XIONG Xiang, et al. Influence of La and Y on microstructure and mechanical properties of 90W-Ni-Fe alloy[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2005, 23(1): 85-90.
- [14] 胡宪正, 梁超, 于金, 等. 稀土对 AlTiC 细化剂组织及细化效果的影响[J]. 中国稀土学报, 2004, 22(2): 247-250.
HU Xian-zheng, LIANG Chao, YU Jin, et al. Effect of rare earths on structure and refining efficiency of AlTiC refiner[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(2): 247-250.
- [15] 李超. 金属学原理[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1996: 62-63.
LI Chao. Metallography Theory[M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 1996: 62-63.
- [16] Mrc I. Electrochemical behavior of some lead alloys[J]. J Electrochem Soc, 1987, 13(12): 2960-2965.
- [17] 柳厚田, 梁海河, 杨炯, 等. 阳极 Pb(II) 氧化物膜的阴极还原[J]. 化学学报, 2002, 60(3): 427-431.
LIU Hou-tian, LIANG Hai-he, YANG Jiong, et al. The cathodic reduction process of the anodic Pb(II) oxides film formed on lead[J]. Acta Chimica Sinica, 2002, 60(3): 427-431.
- [18] Pavlov D, McNicol B D, Rand D A J. Power Sources for Electric Vehicles[M]. Amsterdam: Elsevier, 1984: 254.
- [19] Liu H T, Yang Ch X, Liang H H, et al. The mechanisms for the growth of the anodic Pb(II) Oxides films formed on Pb-Sb and Pb-Sn alloys in sulfuric acid solution[J]. J Power Soc, 2002, 103(2): 173-179.

(编辑 龙怀中)