

文章编号: 1004-0609(2004)07-1217-11

铅锡合金表面钝化层的 XPS 研究^①

徐 璟¹, 李晓刚^{1, 2}, 王泽力¹, 董超芳¹

(1. 北京科技大学 材料科学与工程学院 腐蚀与防护中心, 北京 100083;

2. 中国科学院 金属研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110016)

摘 要: 采用 X 射线光电子能谱(XPS)对铅锡合金表面钝化层的组分与结构进行分析, 目的是要确定钝化层中各元素的化学价态和存在形式, 并试图明确锡对钝化膜导电能力的影响。结果表明: 钝化膜具有分层结构, 表层由 SnO_2 , SnO , PbSO_4 , PbO_x ($1 < x < 2$) 和 $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 组成, 内层为 SnO_2 , SnO , PbO , PbO_x 和 $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 。内层钝化膜的导电性优于表层, 锡能促进生成电阻远小于 PbSO_4 和 PbO 的铅的过渡氧化物 PbO_x ($1 < x < 2$), 从而提高其电导率。但是, 内层的物质构成和分布并不均匀, 出现了非导电区(极少量)和导电区并存的现象, 而外层并没有类似情况发生。钝化膜自外向内含铅量和含锡量均呈上升趋势, 含氧量呈下降趋势, 锡的增值幅度随母体含锡量的减少而增大, 但铅浓度的变化规律与之相反。

关键词: 铅锡合金; 钝化膜; XPS

中图分类号: TM 912. 9

文献标识码: A

XPS research on passive layers on Pb-Sn alloys

XU Jing¹, LI Xiao-gang^{1, 2}, WANG Ze-li¹, DONG Chao-fang¹

(1. Corrosion and Protection Center, School of Materials Science and Engineering,

University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. The State Key Laboratory of Metals Corrosion and Protection,

Metal Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The composition and structure of the passive film on Pb-Sn alloys were studied by X-ray photo electron spectroscopy(XPS) in order to determine the chemical valence number and existing state of alloying elements in passive layers and to elucidate the effect of Sn content on the electronic conductivity of the passive layers. It is found that the passive film has two-layered structure with SnO_2 , SnO , PbSO_4 , PbO_x ($1 < x < 2$) and $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ in outer layer, and SnO_2 , SnO , PbO , PbO_x and $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ in inner layer. Sn can improve the formation of PbO_x ($1 < x < 2$) which results in the increase of conductivity of the passive film. From outer layer to inner one, the contents of Sn and Pb increase and O content decreases.

Key words: lead-tin alloy; passive layer; XPS

铅基合金是目前铅酸蓄电池的主要板栅材料, 锡可在合金表面(即板栅和电极活性物质之间)形成一层钝化膜^[1-4], 一方面它可以防止板栅在酸性环境下的腐蚀损失, 另一方面钝化膜自身的特点在一

定程度上决定了合金外在表征的综合性能^[5-7]。而钝化膜的性质与其组成和结构密切相关, 国内外学者在这方面做了大量工作^[8-10], 其中比较著名的有钝化层的双层结构模型^[11, 12]。就锡含量与钝化膜

① 基金项目: 科技基础性工作专项资金资助项目(2001DEA30040)

收稿日期: 2003-10-11; 修订日期: 2004-03-18

作者简介: 徐 璟(1979-), 女, 硕士研究生。

通讯作者: 徐 璟, 电话: 010-62333931, 13671390421; E-mail: xu.jing@163.net

导电性的关系问题,有学者已经对碱性环境($\text{pH}=9$)中膜层的规律予以研究并取得成果^[13]。但板栅合金的实际工作环境是硫酸溶液,在酸性介质中钝化膜的成膜机理、过程以及膜的组成、结构和性质与碱性介质中的膜层必然有所差异,然而这方面的工作至今仍未有人尝试。

因此,本文作者应用 XPS 研究硫酸溶液中铅锡合金表面的钝化膜层,对其组成与结构进行分析,探索母体锡含量对钝化膜电导的影响。这一工作有助于提高铅锡合金板栅材料的导电性能,同时也是延长铅酸蓄电池循环使用寿命、控制其耐腐蚀性的重要条件^[14]。

1 实验

实验所用合金材料为 4 种铸态铅锡合金,分别由 Pb(99.99%) 和 Sn(99.9%) 熔铸而成。合金成分如表 1 所示。实验用 4 mol/L 硫酸溶液由分析纯硫酸(98%)和去离子水在室温下配置而成。合金经铸造造成锭后,线切割为 1 cm^3 的正方体,采用环氧树脂+7% 乙二胺封样固化 24 h 以上。试样经砂纸逐级打磨后,用去离子水冲洗,干燥后备用。

表 1 4 种铅锡二元合金的化学成分(质量分数,%)

Table 1 Chemical composition of four lead-tin alloys(mass fraction, %)

Sample No.	$w(\text{Sn})/\%$
11	0.532
13	1.06
14	1.57
15	2.60

钝化膜的制备使用 EG&G PARC 273 控电位/控电流仪。电化学体系采用三电极系统:工作电极为铅锡合金试样,辅助电极为铂金片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。试样先在 4 mol/L H_2SO_4 溶液-1.20 V 电位下恒电位阴极还原 1 200 s(20 min)以去除预处理过程带来的表面氧化产物,接下来在钝化电位 0.60 V 下恒电位阳极氧化 3 600 s(1 h)得到表面钝化膜,用去离子水冲洗、干燥后进行 XPS 分析。每个样品均需采用 AG-21Ar⁺ 枪真空溅射刻蚀 3 min 和 30 min,然后采用 SEM 和 XPS 分别对这两种状态下的钝化膜层进行分析。

钝化膜的形貌观察在 LEO-1450 型扫描电子显微镜上进行。LEO-1450 型扫描电子显微镜的空间

分辨率为 3.5 nm,加速电压为 200 V~300 kV,放大倍数为 $15\sim 1\times 10^5$ 。XPS 分析用 VG Scientific MK II(ESCALAB)型光电子能谱仪测定,以 Mg K α X 射线($h\nu=1\,253.6\text{ eV}$; $P=12\text{ kV}\times 12\text{ mA}$)作激发源,分析室真空度 $5\times 10^{-7}\text{ Pa}$,靶电压 4 keV,靶电流 30 μA ,Ar⁺ 溅射用 VG AG-21Ar⁺ 枪,溅射面积 1 cm^2 ,X 射线束 0.1 cm^2 。背底扣除(Shirley 迭代法)及分峰拟合(Gaussian-Lorentzian 曲线)均运用 Origin6.1 计算程序实现。

2 实验结果

2.1 钝化膜微观形貌

铅锡合金在钝化电位下恒电位阳极氧化 1 h 后,其表面附着一层均匀的钝化膜,宏观观察发现此膜表面平整并呈鳞片状。以 15 号样品为例,其表面和截面的显微形貌如图 1 和 2 所示。

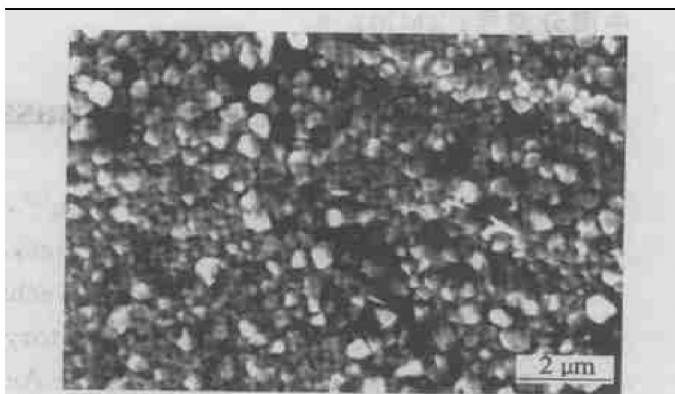


图 1 铅锡合金钝化膜表面显微形貌

Fig. 1 Surface morphology of passive film on Pb-Sn alloy

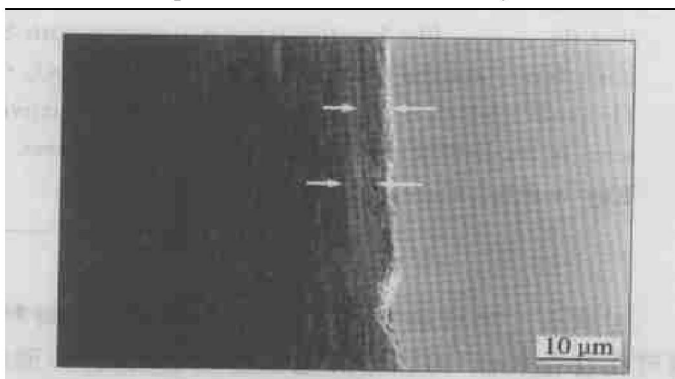


图 2 铅锡合金钝化膜截面显微形貌

Fig. 2 Cross section morphology of passive film on Pb-Sn alloy

2.2 钝化膜层组分

以含锡量 2.60% 的 15[#] 铅锡合金为例,图 3(a)所示是其钝化膜表层宽扫描 XPS 谱。钝化膜表面

存在 C, O, Pb, Sn 和 S 等元素。O 来自 Pb, Sn 与 O 形成的氧化物, 而 C 则可能是样品制备或分析过程中引入的污染元素。图 3(b) 所示是同一试样内层宽扫描 XPS 谱。钝化膜内层存在 O, Pb, Sn 等元素。与图 3(a) 比较可见, 图 3(b) 中没有出现 C 1s 和 S 2p 的谱峰, 而 O 1s 峰值强度明显减小, 但 Pb 4f 峰和 Sn 3d⁵ 峰值强度略有增大。这说明铅锡合金表面钝化膜组成确实具有分层现象, 膜中氧含量自外向内减少, 而铅和锡含量内层较外层略有增加, 并且内层膜中没有 PbSO₄ 或其它含 S 化合物存在。

为了进一步研究钝化膜中 Pb 与 Sn 的价态和结构, 仍以 15[#] 样品为研究对象, 参照宽扫描 XPS 谱, 通过 Gaussian 解析得到如图 4, 5 所示钝化膜中 Pb 和 Sn 的高分辨率谱, 其中图 4 是钝化膜表层和内层 Pb 的 XPS 谱图, 图 5 所示为 Sn 的 XPS 谱图。

结合表 2 和 3 中有关物质的结合能数据可知,

图 4(a) 中的 Pb 4f_{5/2} (非光滑的实测线) 是由 PbSO₄ 和 PbO_x (1 < x < 2) 两种物质里的 Pb 共同叠加的结果。这是因为光电子跃迁具有统计性质, 谱峰往往呈某种分布, 故峰位接近的谱线就会出现重叠。因此运用解谱系中的拟合分析法能将图 4(a) 中实测的谱峰强度分成二条光滑曲线 (PbSO₄ 和 PbO_x 所示的谱峰), 其中 PbSO₄ 谱峰在 140.1 eV; PbO_x 谱峰在 141.5 eV。图 4(b) 的 Pb 4f_{5/2} 峰 (非光滑的实测线) 是由 PbO 和 PbO_x 中的 Pb 共同叠加的结果, 其中 PbO 谱峰位于 138.1 eV; PbO_x 谱峰位于 141.6 eV。在图 4 Pb 4f 的谱图中并未发现单质铅的谱峰, 这是由于钝化膜中同时还生成锡的四价氧化物 SnO₂, SnO₂ 很稳定且具有相当的氧化性, 会发生反应 $\text{SnO}_2 + \text{Pb} \rightarrow \text{SnO} + \text{PbO}$ 。

图 5 中的 Sn3d_{3/2} 峰 (非光滑的实测线) 均是由 PbO_x·Sn_{1-x}O₂ (0 < x < 1) 和 SnO₂ 或 SnO 中的 Sn

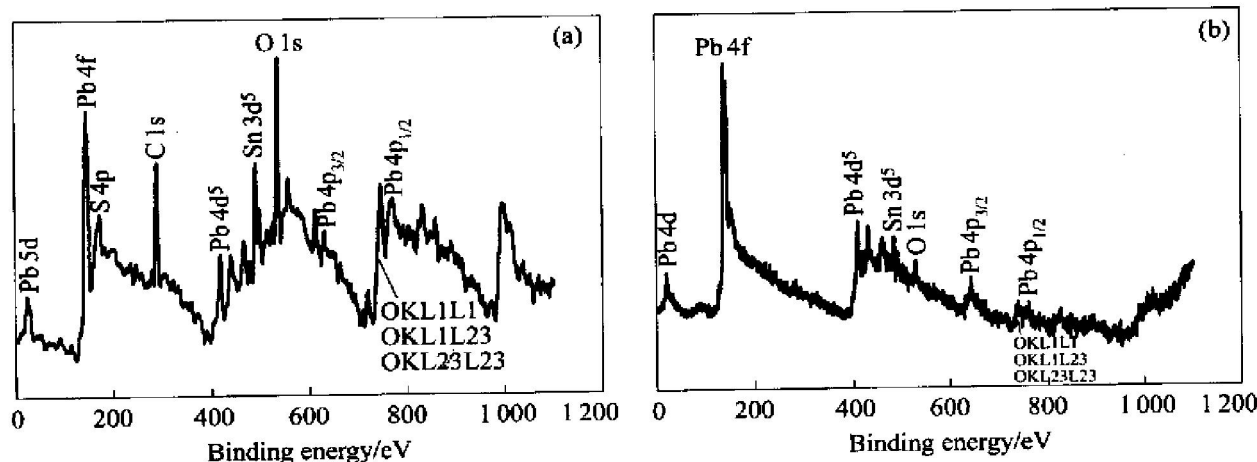


图 3 含 2.60% Sn 的铅锡合金钝化膜的 XPS 谱

Fig. 3 Survey spectra of passive films on Pb-Sn alloy containing 2.60% Sn

(a) —After 3 min sputtering; (b) —After 30 min sputtering

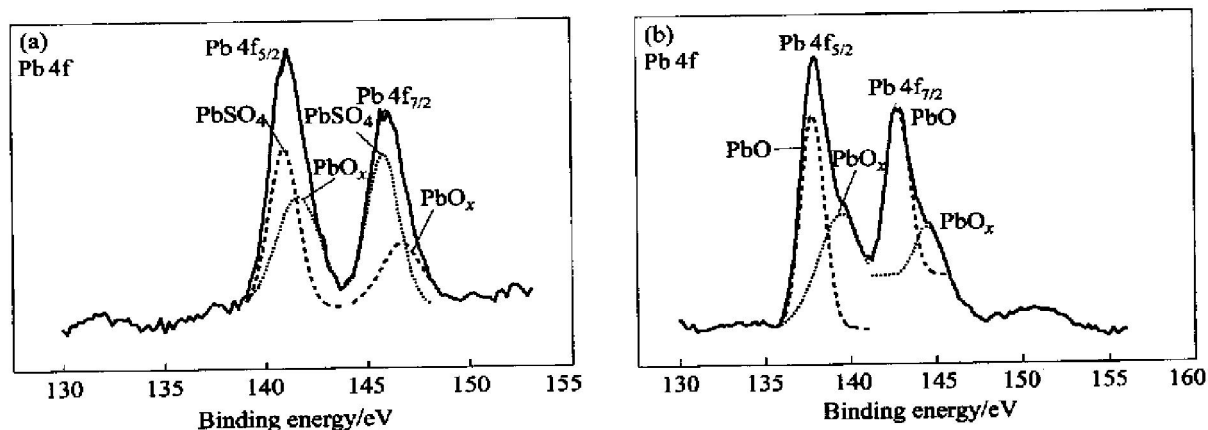


图 4 含 2.6% Sn 的铅锡合金钝化膜中 Pb 的 XPS 高分辨率谱

Fig. 4 Spectra of lead (4f_{5/2}, 4f_{7/2}) in passive films on Pb-Sn alloys containing 2.60% Sn

(a) —After 3 min sputtering; (b) —After 30 min sputtering

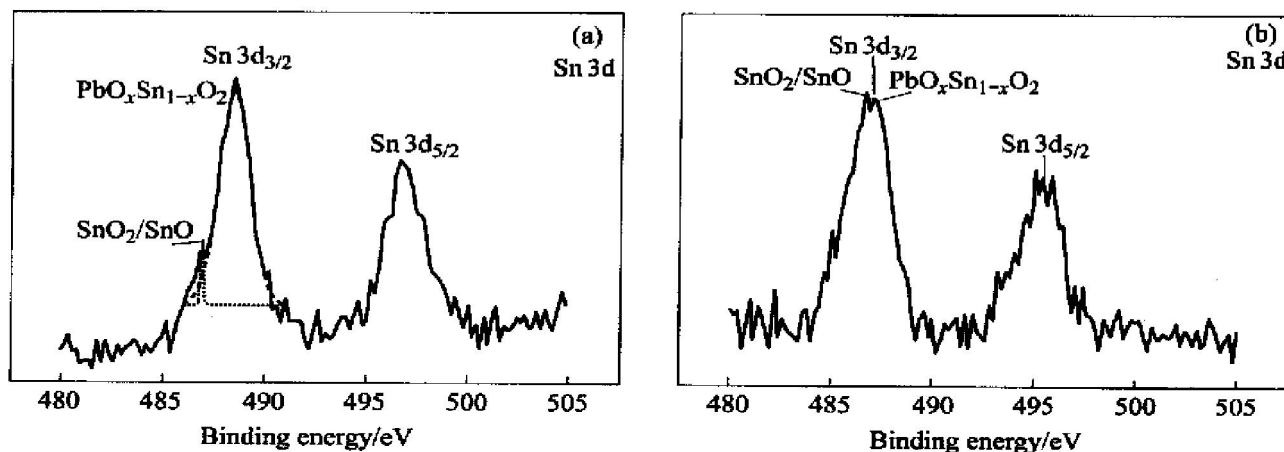


图 5 含 2.60% Sn 的铅锡合金钝化膜中 Sn 的 XPS 高分辨率谱

Fig. 5 XPS spectra of Sn($3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$) in passive films on Pb-Sn alloys containing 2.60% Sn
(a) —After 3 min sputtering; (b) —After 30 min sputtering

表 2 各种物质的结合能数据

Table 2 Binding energies of materials concerned

Element	Material	Binding energy/eV
O 1s	PbO(tetragonal)	531.60
	PbO ₂	529.00
	PbSO ₄	531.50
	SnO	530.10
	SnO ₂	530.60
Pb 4f _{7/2}	Pb	136.40
	PbO	138.85
	PbO ₂	137.40
	PbSO ₄	139.40
Sn3d ⁵	SnO	486.90
	SnO ₂	486.65

表 3 铅氧化合物的结合能数据

Table 3 Binding energies of different lead oxides(eV)

Compound	O 1s	Pb 4f _{7/2}	Pb 4f _{5/2}
PbO(tetragonal)	528.90	143.75	138.85
PbSO ₄	531.50	144.5	139.40

叠加的结果。图 5(a) 和(b) 中 $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 谱峰对应位置分别在 488.4 eV 和 488.3 eV; SnO_2 或 SnO 谱峰对应位置分别在 486.8 eV 和 486.7 eV。由于 SnO_2 和 SnO 谱峰位置相距非常近, 因此 XPS 无法将二者区分开来。

图 6 所示是同一钝化膜表层 O 1s 的 XPS 高分辨率谱图, 可以看出, O 1s 峰(非光滑的实测线)是

由 SnO_2 , SnO , PbSO_4 , PbO_x 和 $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 中的 O 共同叠加的结果。 SnO 谱峰在 530.4 eV, SnO_2 谱峰在 530.6 eV, PbSO_4 谱峰在 531.9 eV, PbO_x 谱峰在 533.3 eV, $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 谱峰在 534.0 eV。同理, 图 6(b) 中的 O 1s 峰则是由 SnO , SnO_2 , PbO , PbO_x 和 $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 中的 O 共同叠加的结果。 SnO 谱峰在 530.2 eV, SnO_2 谱峰在 530.8 eV, PbO 谱峰在 531.8 eV, PbO_x 谱峰在 533.0 eV, $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 谱峰在 533.8 eV。

上述事实证明铅锡合金钝化膜表层主要由 SnO_2 , SnO , PbSO_4 , PbO_x 和 $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 组成, 内层主要由 SnO_2 , SnO , PbO , PbO_x 和 $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 组成。其中 PbO_x ($1 < x < 2$) 是铅氧的非整比过渡型氧化物, 而 $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 是含铅和锡的非整比复杂氧化物。

2.3 合金元素锡对钝化膜层的影响

图 7 所示为 4 种不同含锡量的铅锡合金钝化膜表层(溅射 3min) 中 Sn 3d 的 XPS 高分辨谱, 其中峰 1 和峰 2 分别对应于 $\text{Sn } 3d_{3/2}$ 和 $\text{Sn } 3d_{5/2}$ 。合金中含锡量较高(2.60% Sn) 时, Sn 3d 能谱曲线中仅出现 1, 2 两峰, 见图 7(a); 当含锡量降低(1.57% Sn, 1.06% Sn) 后, Sn 3d 的谱图中除 1, 2 峰外, 还出现了 1', 2' 两个峰, 见图 7(b) 和(c)。

由铅锡合金钝化膜组分的有关讨论可知, 这些特征峰值均对应于 Sn 的不同氧化物, Sn 3d 的 XPS 高分辨谱中所有的峰值结合能数据汇总于表 4。从表 4 可以看出, 峰 2 和峰 1 的差值为 8.4 eV, 而

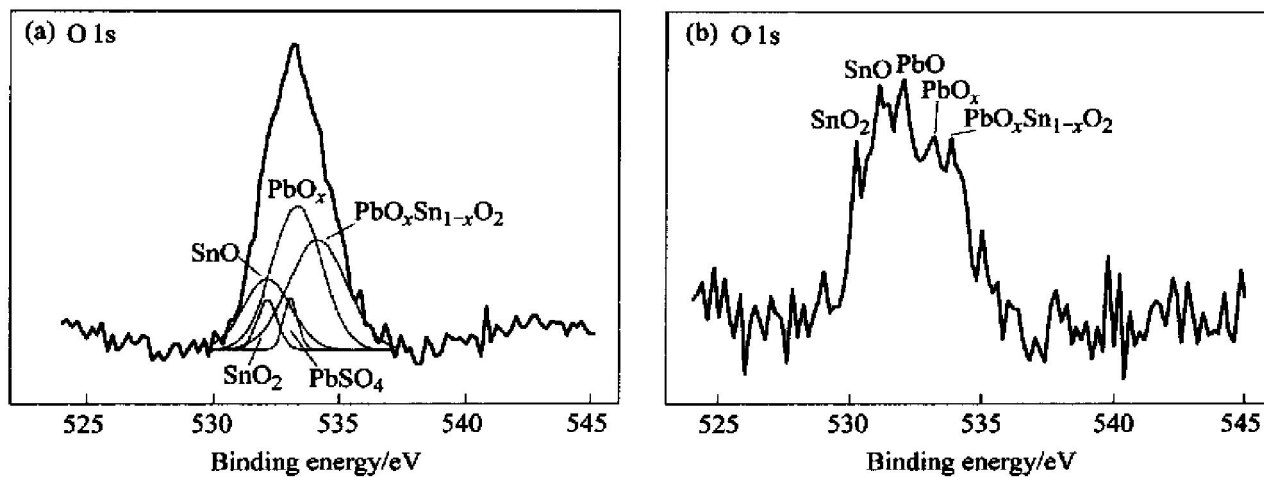


图 6 含 2.60% Sn 的铅锡合金钝化膜中 O 1s 的 XPS 高分辨率谱

Fig. 6 XPS spectra of O 1s in passive films on Pb-Sn alloys containing 2.60% Sn

(a) —After 3 min sputtering; (b) —After 30 min sputtering

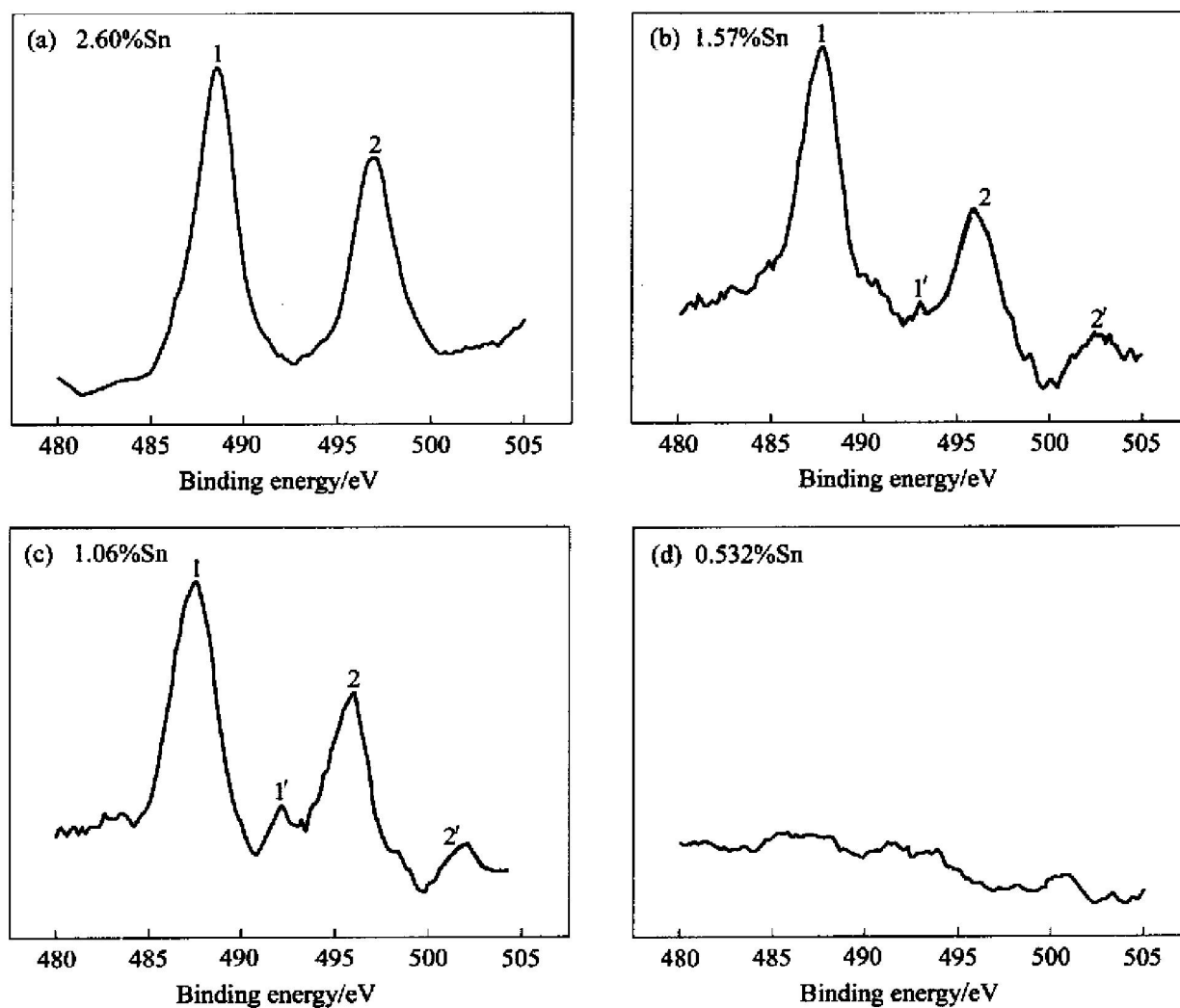


图 7 4 种铅锡合金钝化膜表层(溅射 3 min)中 Sn 3d 的谱峰(3d_{5/2}(2) 和 3d_{3/2}(1))

Fig. 7 Spectra of Sn 3d(3d_{5/2}(2) and 3d_{3/2}(1)) in passive films on Pb-Sn alloys containing different contents of Sn after 3 min sputtering

(a) —2.60% Sn; (b) —1.57% Sn; (c) —1.06% Sn; (d) —0.532% Sn

表 4 铅锡合金钝化膜中合金元素锡的峰值结合能数据

Table 4 Binding energies of various signals of tin in passive film on Pb-Sn alloys

Alloys	Binding energy/ eV					
	Sn _(ox) 3d _{5/2} (peak 2)	Sn _(ox) 3d _{3/2} (peak 1)	Peak 2'	Peak 1'	Peak 2-peak 1	Peak 2'-peak 1'
2. 60% Sn	496. 8	488. 4	—	—	8. 4	—
1. 57% Sn	496. 0	487. 6	501. 7	493. 2	8. 4	8. 5
1. 06% Sn	495. 8	487. 4	502. 6	494. 1	8. 4	8. 5
0. 532% Sn	—	—	—	—	—	—
Tin oxide	495. 3	486. 9	—	—	8. 4	—

峰 2' 和峰 1' 的差值为 8.5 eV。这说明 1' 和 2' 峰是 1, 2 峰右移的结果。峰值向结合能高的方向移动有两个原因: 一是元素的氧化态或化学环境发生变化而导致键能增强; 二是试样导电能力下降。表 4 的数据显示, 14[#] 合金(1.57% Sn) 的 1, 2 峰与 1', 2' 峰相差约 5.6 eV, 而 13[#] 合金(1.06% Sn) 的 1, 2 峰与 1', 2' 峰相差约 6.7 eV。这一数值要远远大于因化学环境变化(包括 Sn 继续氧化使化合价升高, 或 Sn 与电负性很强的元素键合)而使轨道电子结合能升高的数值。事实上, Sn 从 SnO 氧化为 SnO₂ 其结合能变化并不明显, 而 Sn 由 SnO 到 SnF₄ 其结合能变化仅为 1.2 eV。因此可以推断, 含锡量低于 1.57% 的铅锡合金, 其表面钝化层在 X 射线光电电子轰击下由于导电能力弱而在部分区域呈正电性, 向右移动和没有发生移动的峰值分别对应于钝化膜的带正电区(导电性差的区域)和不带电区(导电性好的区域)。随着合金中锡含量的降低, 钝化膜的导电能力随之变差^[15], 在含锡量为 0.532% 的 11[#] 合金的 XPS 谱中未发现明显的特征谱峰, 也即钝化膜表层的非导电区域不包含锡氧化物。

图 8 和 9 所示为不同含锡量的铅锡合金钝化膜表层中 Pb 4f 和 O 1s 的 XPS 高分辨谱。可见, Pb 4f 和 O 1s 的特征谱峰都没有随合金成分差异而发生变化。Pb 4f 和 O 1s 的 XPS 高分辨谱中所有峰值的结合能数据汇总于表 5 和表 6。从表 5 和 6 的数据可以看出, 尽管合金含锡量各不相同, 其 Pb 4f_{7/2} 的特征谱峰值均在 140.2 eV 左右(±0.2 eV), Pb 4f_{5/2} 的特征谱峰值均在 145.2 eV 左右(±0.2 eV), O 1s 的特征谱峰值均在 532.3 eV 左右(±0.3 eV)。这说明, 虽然合金 Sn 使钝化膜厚度减小, 但它对 Pb 4f 和 O 1s 整体峰位影响甚微。

2.4 “荷电效应”及钝化膜的导电性

当 X 射线轰击在导电性差的试样表面时, 由于光电子的连续发射得不到足够的电子补充, 使得样

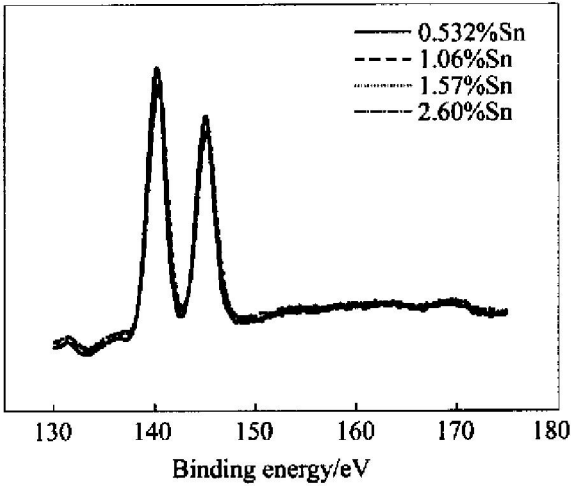


图 8 铅锡合金钝化膜表层中 (溅射 3 min) Pb 4f 的谱峰

Fig. 8 XPS spectra of Pb 4f in passive films on Pb-Sn alloys containing different contents of Sn after 3 min sputtering

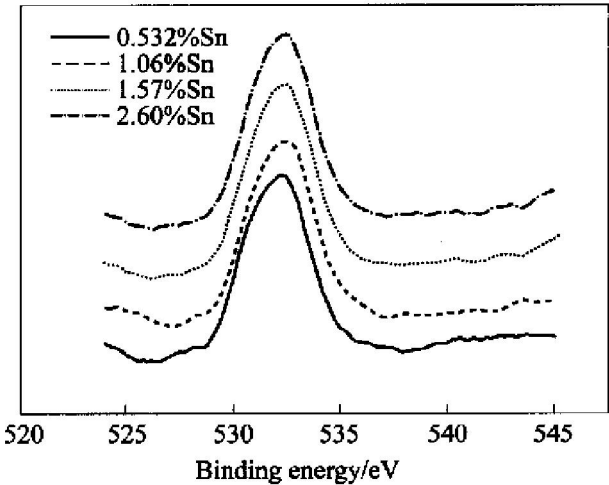


图 9 铅锡合金钝化膜表层中 (溅射 3 min) O 1s 的谱峰

Fig. 9 XPS spectra of O 1s in passive films on Pb-Sn alloys containing different contents of Sn after 3 min sputtering

表 5 铅锡合金钝化膜中铅的峰值结合能数据

Table 5 Binding energies of various lead signals from passive film on Pb-Sn alloys(eV)

Level	Alloys			
	2. 60% Sn	1. 57% Sn	1. 06% Sn	0. 532% Sn
Pb _(ox) 4f _{7/2}	145. 4	145. 2	145. 1	145. 0
Pb _(ox) 4f _{5/2}	140. 4	140. 2	140. 1	140. 0

表 6 铅锡合金钝化膜中氧的峰值结合能数据

Table 6 Binding energies of oxygen signal from passive film on Pb-Sn alloys(eV)

Level	Alloys			
	2. 60% Sn	1. 57% Sn	1. 06% Sn	0. 532% Sn
O 1s	532. 6	532. 4	532. 2	532. 0

品表面出现电子“亏损”，这种现象称为“荷电效应”。荷电效应使样品出现一稳定的表面电势 V_s ，它对光电子逃离有束缚作用，结果使得所测样品表面轨道电子结合能升高，在 XPS 谱上表现为峰值的右移，即向高能级移动。根据“荷电效应”，可以定性讨论样品表面的导电性。用电子轰击样品表面时，如果试样导电能力差，则连续发射的负电子聚集在样品表面，得不到足够的正电荷中和，样品表面就会出现电子“冗余”现象，而使所测样品表面轨道电子结合能降低，在 XPS 谱上表现为峰值的左移，即向低能级方向移动。

图 10 所示是铅锡合金钝化膜表层用电子束(6nA)溅射前后 Pb 4f 谱峰。随着合金中锡含量的增多，其钝化层表面不导电区域减小，钝化层外在

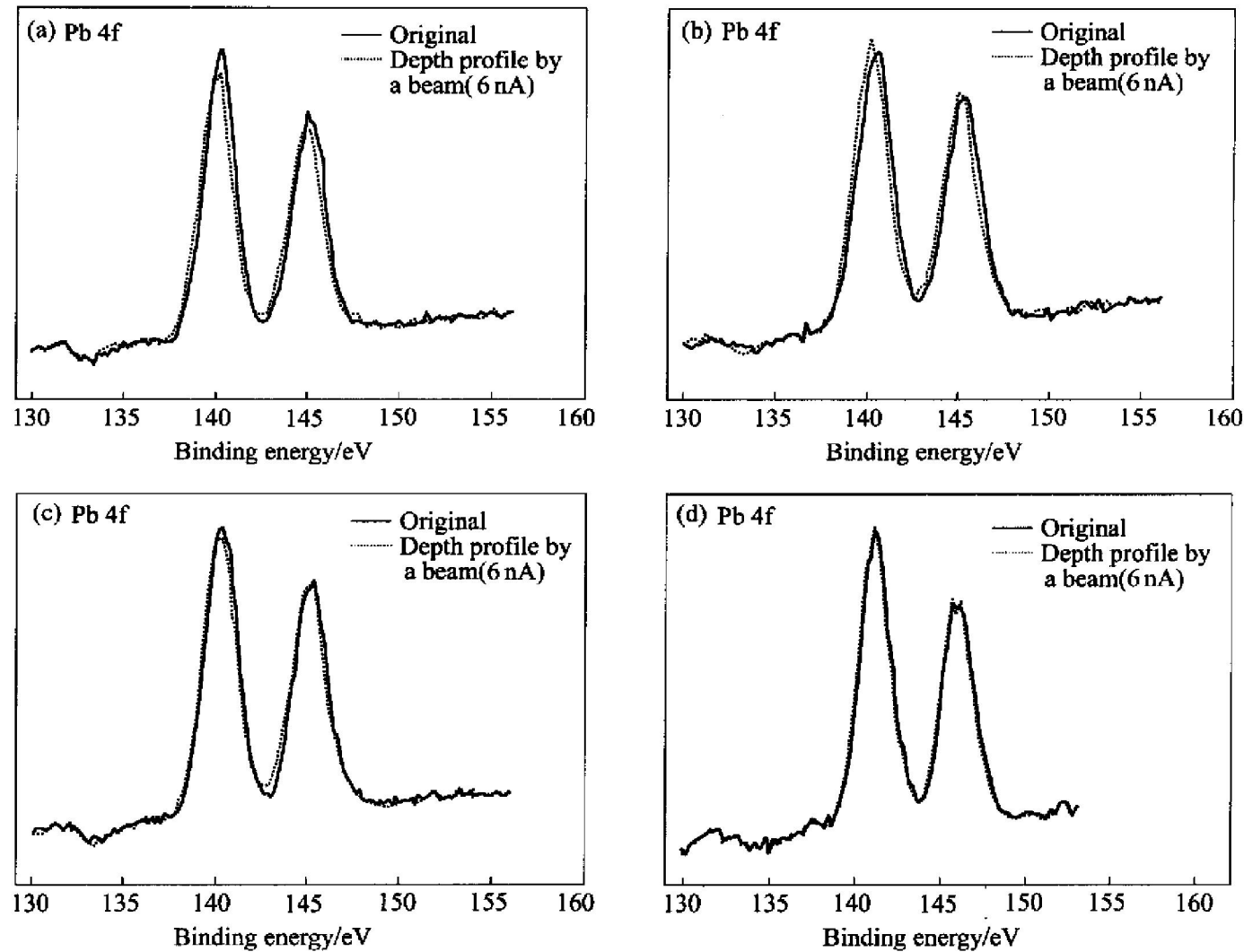


图 10 铅锡合金钝化膜表层用电子束溅射前后 Pb 4f 的谱峰

Fig. 10 XPS spectra of Pb 4f in passive films on Pb-Sn alloys before and after electron beam sputtering

(a) —Specimen containing 0. 532% Sn; (b) —Specimen containing 1. 06% Sn;
(c) —Specimen containing 1. 57% Sn; (d) —Specimen containing 2. 60% Sn

表现为导电能力提高。就合金锡提高钝化膜层电导这一点,有学者通过研究氧化还原动力学曾提出 Sn 的渗透机制。这一理论认为 Sn 能减小钝化膜厚度,促进生成 Pb 的过渡氧化物 PbO_x ($1 < x < 2$),而 PbO_x 的电阻远小于 PbSO_4 和 $\text{PbO}^{[13]}$,进而 Sn 能使钝化膜导电能力得以提高。通过前面对铅锡合金表面钝化膜组分的分析可知,钝化膜层中确实有过渡型氧化物 PbO_x 存在,验证了上述结论。同时,对比不同锡含量钝化膜的 XPS 谱发现,随着合金中锡含量的升高,元素锡的峰强度显著增大,意味着钝化膜中形成的锡氧化物量增加,锡氧化物的导电性强于铅氧化物,这也是钝化膜导电性提高的原因之一。此外,大量 Sn 在晶界位置富集,引起晶间腐蚀,破坏了钝化层的连续性和完整性,增强了钝化层整体的导电能力^[16]。

可见 Pb 4f 特征峰位没有随合金含锡量差异而

发生移动,钝化膜表面谱峰在电子束轰击前后移动不大(当含锡量较低时)或未发生移动(当含锡量较高时),根据这些实验结果可以推断,铅锡合金钝化膜表面导电总体来说良好,尽管随合金锡含量的减小,其电导率有所下降。

2.5 采用氩离子深度溅射技术测定的钝化膜组分

用 AG-21Ar⁺ 枪对铅锡合金表面的钝化膜层进行真空溅射,经 3 min 和 30 min 的刻蚀后,钝化膜组分的 XPS 高分辨率谱发生变化,图 11 和图 12 分别为 3 min 和 30 min 刻蚀后 4 种铅锡合金钝化膜层的 Sn 3d 和 Pb 4f 谱峰对比图。发现尽管各合金的含锡量不同,但 30 min 刻蚀后 Sn 3d 峰位(Sn 3d_{5/2} 峰, Sn 3d_{3/2} 峰)和 Pb 4f 峰位(Pb 4f_{7/2} 峰, Pb 4f_{5/2} 峰)较 3 min 刻蚀普遍左移,这说明钝化膜内层导电性优于表层。此外,就峰强度而言,深度刻蚀

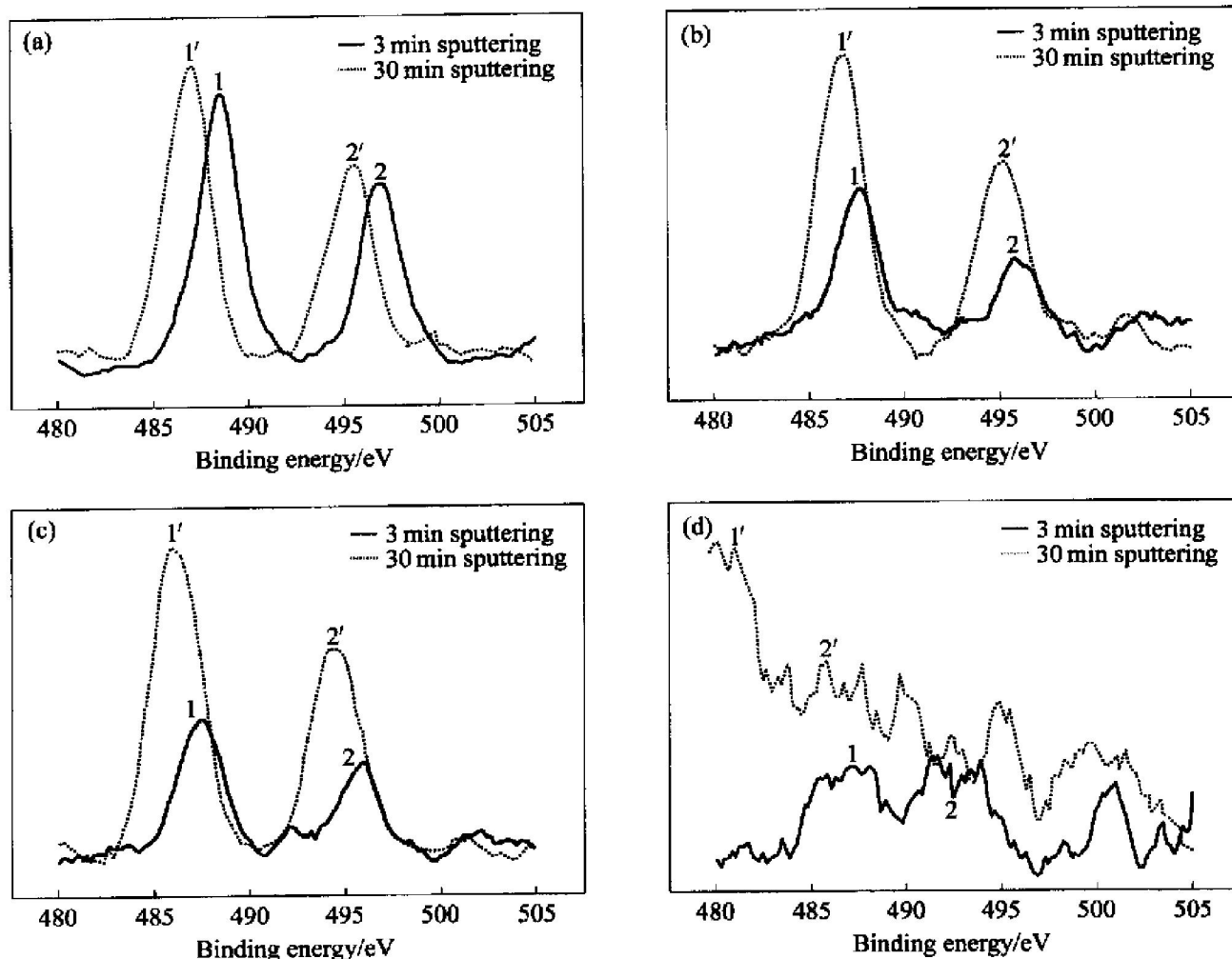


图 11 铅锡合金钝化膜表层用 Ar⁺ 束分别真空溅射 3 min 和 30 min 后 Sn 3d(3d_{5/2}(2) 和 3d_{3/2}(1)) 的谱峰

Fig. 11 Spectra of tin(3d_{5/2}(2) and 3d_{3/2}(1)) in passive films on Pb-Sn alloys after 3 min and 30 min sputtering

- (a) —Specimen containing 2.60% Sn; (b) —Specimen containing 1.57% Sn;
(c) —Specimen containing 1.06% Sn; (d) —Specimen containing 0.532% Sn

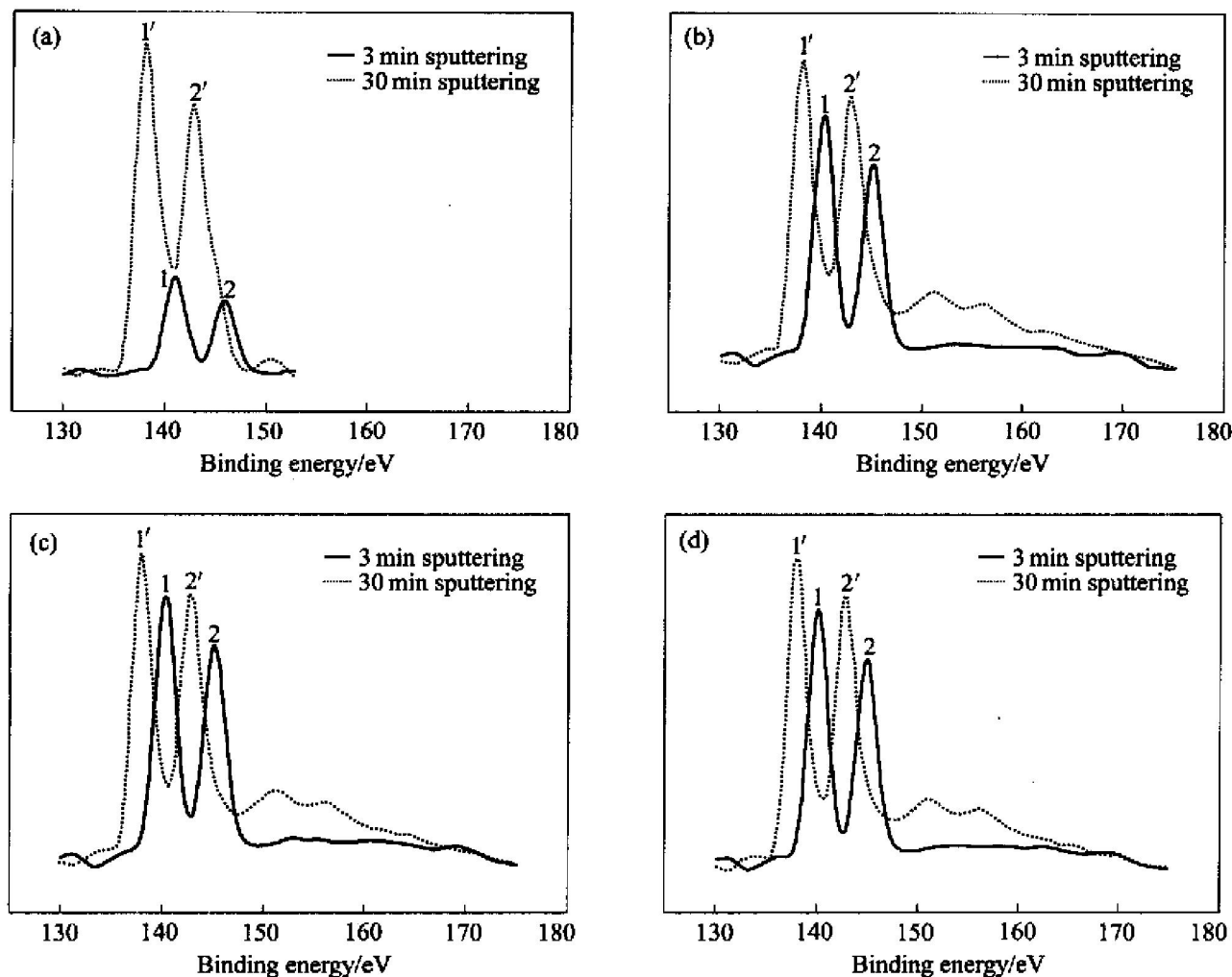


图 12 铅锡合金钝化膜表层用 Ar^+ 束分别真空溅射 3 min 和 30 min 后 Pb 4f($\text{Pb } 4f_{7/2}(2)$ 和 $\text{Pb } 4f_{5/2}(1)$) 的谱峰

Fig. 12 Spectra of lead($4f_{7/2}(2)$ and $4f_{5/2}(1)$) in passive films on Pb-Sn alloys after 3 min and 30 min sputtering

(a) —Specimen containing 2.60% Sn; (b) —Specimen containing 1.57% Sn;
(c) —Specimen containing 1.06% Sn; (d) —Specimen containing 0.532% Sn

(30 min) 与浅度溅射 (3 min) 相比, 其 Sn 3d 峰和 Pb 4f 峰强度均有不同程度的增大, 这意味着锡和铅元素含量自外向内呈升高趋势。但峰强度的增值幅度因合金成分差异而各不相同。由 Sn 3d 峰强度外层高于内层可以判断, 钝化膜内层锡氧化物含量高于外层。

基于锡氧化物电导大于铅氧化物电导, 且均大于硫酸铅电导这一事实, 结合钝化膜表层铅的存在形式是硫酸铅而非氧化铅, 可以解释钝化膜表面导电性劣于内部的原因。14[#] 样品 (1.57% Sn) 和 13[#] 样品 (1.06% Sn) 的钝化膜表层 Sn 3d 峰的两个主峰位 (Sn $3d_{5/2}$ 峰, Sn $3d_{3/2}$ 峰) 右侧分别出现了不导电伴峰, 这点在前面已有所讨论, 不再赘述; 但同一试样经氩离子深度刻蚀 (30min) 后, 内层 Sn 3d 峰并未出现伴峰 (即右移峰), 这证明表层电导确实低

于内层电导。

此外, 就峰强度而言, 各合金钝化膜经深度刻蚀 (30 min) 后, 其 O 1s 峰强度均明显降低, 这意味着氧自外向内逐渐减少, 膜外层的氧浓度较内层的高。显然, 氧与表面金属发生反应要比其与内层元素反应容易得多, 因为氧要和内部合金反应必须首先扩散穿过合金表面已然形成的致密钝化层, 而钝化膜作为阻挡层必然对氧扩散起阻碍作用, 也即溶液中氧化反应是由外向内随氧的扩散渗透而逐步进行的, 因此, 氩离子的溅射结果必然会显示钝化膜外层氧浓度远远高于内部。

图 13 所示为 3 min 和 30 min 刻蚀后 4 种铅锡合金钝化膜层的 O 1s 分谱对比图。可以看到, 与 Sn 3d 和 Pb 4f 谱图不同的是, 深度刻蚀前后各种铅锡合金钝化膜 O 1s 峰位没有发生明显移动, 而且

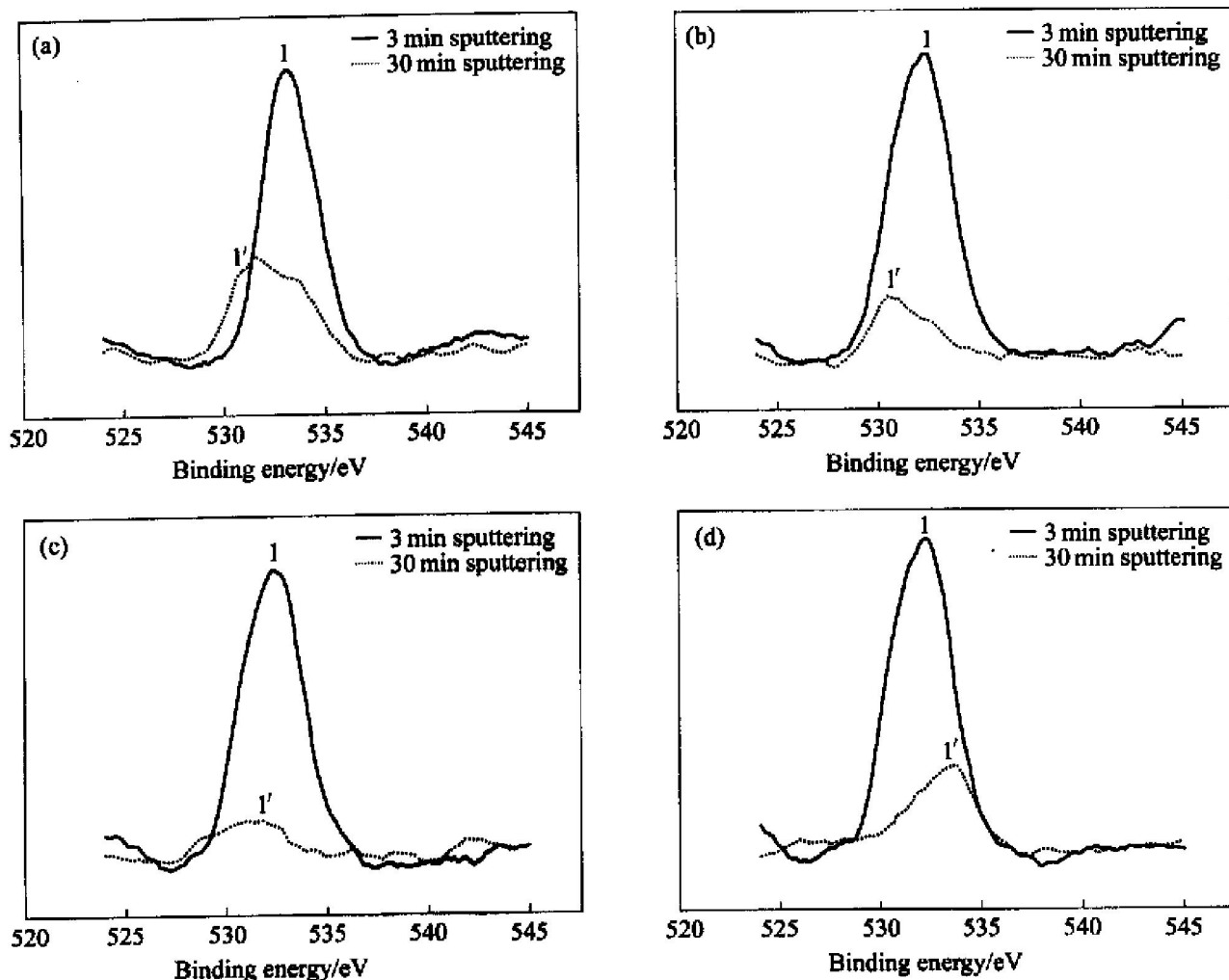


图 13 铅锡合金钝化膜表层用 Ar^+ 束分别真空溅射 3 min 和 30 min 后 O 1s 的谱峰

Fig. 13 Spectra of oxygen in passive films on Pb-Sn alloys after 3 min and 30 min sputtering

(a) —Specimen containing 2.60% Sn; (b) —Specimen containing 1.57% Sn;
(c) —Specimen containing 1.06% Sn; (d) —Specimen containing 0.532% Sn

这一点并未随各合金含锡量的不同而显现差异。

3 结论

1) 铅锡合金表面钝化膜出现分层结构, 表层和内层钝化膜的组成不同。

2) 铅锡合金钝化膜表层主要由 SnO_2 , SnO , PbSO_4 , PbO_x 和 $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 组成, 内层主要由 SnO_2 , SnO , PbO , PbO_x 和 $\text{PbO}_x \cdot \text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 组成。

3) 锡促进生成电阻远小于 PbSO_4 和 PbO 的铅的过渡氧化物 PbO_x ($1 < x < 2$), 提高钝化膜电导。随着合金中锡含量的升高, 钝化膜中的锡氧化物含量增加, 但铅和氧含量没有明显变化。

4) 铅锡合金钝化膜内层导电性优于表层。膜外层含锡量较内层低, 且由内到外锡的变化梯度随合金母体含锡量的减少而增大; 钝化膜中铅含量自外向内呈升高趋势, 且其增值幅度随合金母体含锡

量的升高而增大; 钝化膜中的氧自外向内逐渐减少, 膜外层的氧浓度较内层高。

REFERENCES

- [1] Karden, Eckhard, Buller, et al. Method for measurement and interpretation of impedance spectra for industrial batteries[J]. Journal of Power Sources, 2000, 85(1): 72-78.
- [2] Gruenstern, Robert G, Pierson, et al. Inspira TM—an enabling battery technology for high voltage automotive electrical systems[J]. Journal of Power Sources, 2000, 91(1): 62-67.
- [3] Bagshaw N E. Gaston plant medal address—metallic and alloy structures in battery grids[J]. Journal of Power Sources, 2000, 85(1): 9-14.
- [4] LIU Houtian, YANG Chun-xiao. 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]. Journal of Power Sources, 2002, 103(2): 173 - 179.
- [5] Takehara Z, Kanamura K, Kawanami M. Oxidation reaction of lead sulfate formed at the interface between the lead plate and the porous active material of a lead acid battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1990, 137(3): 800 - 804.
- [6] Culpin B, Hollenkamp A F, Rand D A J. The effect of tin on the performance of positive plates in lead acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 1992, 38(1): 63 - 74.
- [7] Hollenkamp A F, Constanti K K, Koop M J, et al. Effects of grid alloy on the properties of positive plate corrosion layers in lead acid batteries. Implications for premature capacity loss under repetitive deep discharge cycling service[J]. Journal of Power Sources, 1994, 48(1): 195 - 215.
- [8] CUI Rong-long, WU Shou-song. Lead alloys for maintenance-free and sealed lead acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 1993, 46(1): 327 - 333.
- [9] Bui N, Mattesco P, Simon P, et al. Fundamental research on the role of alloying tin as a means to eliminate the passivation phenomena in lead acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 1998, 73(1): 30 - 35.
- [10] Takahashi K, Hoshihara N, Yasuda H, et al. Phenomena at the interface between positive active material and lead-calcium-tin grids[J]. Journal of Power Sources, 1990, 30(1): 23 - 31.
- [11] Panesar H S, Portscher V. Left bracket lead sulfate distribution in discharged negative electrode plates of lead batteries right bracket[J]. Metalloberflaeche, 1972, 26(7): 252 - 253.
- [12] Peat R, Moseley P T, Hollenkamp A F, et al. Photocurrent imaging study of the distribution of lead monoxide in corrosion layers on lead acid battery grids[J]. Journal of Power Sources, 1993, 42(1-2): 119 - 135.
- [13] Simon P, Bui N, Dabosi F, et al. X-ray photo electron spectroscopy study of passive layers formed on lead-tin alloys[J]. Journal of Power Sources, 1994, 52(2): 31 - 39.
- [14] 张立新, 黄志刚, 杭 瑚. 铅酸蓄电池的过去、现在和未来[J]. 蓄电池, 1997, 4(1): 3.
ZHANG Li-xin, HUANG Zhi-gang, HANG Hu. The development of the lead acid battery[J]. Journal of Battery, 1997, 4(1): 3 - 7.
- [15] Hardy D, Marx R. New development in battery oxide production[J]. Journal of Power Sources, 1992, 38(1): 75 - 85.
- [16] Robert F N, David M W. Pure lead and the tin effect in deep-cycling lead acid battery applications[J]. Journal of Power Sources, 1991, 33(1): 165 - 185.

(编辑 杨 兵)