

文章编号: 1004-0609(2003)02-0497-05

含铈和钇的铅酸蓄电池板栅合金添加剂^①

魏 杰, 赵 力, 孙芬莉, 杨 红, 褚德威

(哈尔滨工业大学 应用化学系, 哈尔滨 150001)

摘 要: 影响铅酸蓄电池深循环的关键在于板栅界面腐蚀膜的导电性。通过循环伏安和交流阻抗等测试, 考察了在铅钙合金和铅锑合金中添加金属铈和钇对合金性能的影响。结果表明: 金属铈和钇能提高铅钙合金和铅锑合金的析氢、析氧过电位和合金的耐蚀性能, 并且可以抑制放电时腐蚀膜中 PbO_2 的还原及非化学计量 PbO_n 的生成, 使腐蚀膜更具导电性, 提高板栅合金的深循环性能。

关键词: 铅酸蓄电池; 板栅合金; 铈; 钇

中图分类号: TG 146

文献标识码: A

目前在阀控密封铅酸蓄电池(VRLA)中广泛使用的板栅材料主要是铅锑合金和铅钙合金两大类^[1]。因为铅锑合金具有优良的抗拉强度、延展性、硬度、铸造性能及耐蚀性^[2], 所以铅锑合金始终在铅酸蓄电池制造业中占有一席之地; 但是由于铅锑合金具有较低的析氢过电位, 故使用铅锑合金板栅的蓄电池无法制成密封式, 需要经常向电池中补加水。

随着计算机、电讯、电子工业的迅速发展, 人们对电池的免维护性能需求日益增高, 因此铅钙板栅合金应运而生。铅钙合金的析氢过电位高于铅锑合金, 具有较好的免维护性能; 但铅钙合金再充接受能力较差, 易发生早期容量损失^[3], 不适合作深放电循环蓄电池的正极板栅材料。

Ce 和 Y 具有与钙相近的较负电极电位, 且具有较高的硬度和优良的力学性能, 在冶金方面已经得到广泛应用, 并且关于铈在铅酸电池板栅合金中的应用已有相关文献报道^[4, 5]。因此, 本文作者拟通过在铅钙和铅锑合金中添加 Ce 和 Y, 以克服两种合金目前存在的缺点^[6]。

1 实验

1.1 试样制备

所有合金均由母合金和纯铅按照一定比例配制。浇铸后合金成分用原子发射光谱进行分析。试验合金试样组成为:

1[#] 合金 Pb-0.09% Ca-1.2% Sn-0.005% Al;

2[#] 合金 Pb-1.7% Sb-0.25% Sn-0.2% As-0.01% Ag-0.04% Se;

3[#] 合金 Pb-0.09% Ca-1.2% Sn-0.005% Al-0.05% Ce;

4[#] 合金 Pb-1.7% Sb-0.25% Sn-0.2% As-0.01% Ag-0.04% Se-0.05% Ce;

5[#] 合金 Pb-0.09% Ca-1.2% Sn-0.005% Al-0.05% Y;

6[#] 合金 Pb-1.7% Sb-0.25% Sn-0.2% As-0.01% Ag-0.04% Se-0.05% Y。

1.2 电化学测试

所有电化学实验都是在 SOLARTRAN S1280B 电化学综合测试仪上完成。采用三电极体系, 参比电极为 Hg/Hg₂SO₄ 电极, 并且该电极所采用的硫酸浓度与研究体系所采用的硫酸浓度相同, 文中所给出的电位均为相对于该参比电极的电极电位, 辅助电极为海绵铅电极。采用密度为 1.280 的硫酸溶液。试样进入实验体系后, 先通阴极电流去极化, 除去电极表面的氧化物, 然后再开路 5 min 使体系稳定, 随后进行电化学测量。

循环伏安测试^[7]扫描速度选为 5mV/s, 电位扫描范围为 -1.7~1.8 V。

采用恒电流阳极质量损失^[8]考察合金的耐腐蚀性能, 电流密度为 100 A/m², 试验温度 25 ℃, 腐蚀时间为 30 d。

① 基金项目: 黑龙江省博士后启动基金资助项目(GFCQ45000045)

收稿日期: 2002-08-15 修订日期: 2002-11-26

作者简介: 魏 杰(1964-), 女, 副教授, 博士。

通讯联系人: 魏 杰, 副教授, 哈尔滨工业大学应用化学系; 电话: +86-451-6413721; E-mail: wjwdt64@sohu.com

合金在 1.5 V 电位下阳极极化 20 min 后, 测量其交流阻抗^[9]。电位叠加 10 mV, 频率范围为 3 000 ~ 0.5 Hz, 测试在 SOLARTRAN SI280B 电化学综合测试仪和 ZPIOT 软件包上进行。

2 结果与讨论

2.1 电极反应

在电池工作过程中, 电位变化范围较大, 研究板栅合金在整个电位变化范围内发生的所有反应, 不仅有助于从本质上了解电化学反应, 而且可以人为的控制某些我们不希望的反应^[10]。

图 1 和 2 所示分别为 1[#] 合金和 2[#] 合金的循环伏安曲线, 由于 3[#] ~ 6[#] 合金的循环伏安曲线与图 1 和图 2 的类似, 文中没有列出。从 1[#] ~ 6[#] 合金的循环伏安曲线所得各峰电流和电位列于表 1 中。

由图 1 可以看出 1[#] 钙锡铝四元合金的循环伏安曲线在正向扫描过程中依次出现两个阳极峰 A1, A2, 逆向扫描过程中出现一个阳极峰 A3。根据各个峰所对应的电极电位可以推断 A1 峰为 Pb/PbSO₄ 的转化峰^[11], 对应的峰电位为 -0.892V, 当生成 PbSO₄ 后, 电流急剧下降, 当电位达到 -0.813 V 时, 电极进入完全钝化区, 钝化区持续范围较大, 直到 1.603V 时, 出现 A2 峰, 其为 PbSO₄/PbO₂ 的生成峰和氧气析出峰的叠加峰。由于在 PbO₂ 的生成电位范围内, 氧气已有析出, 所以要把两者完全区分开来是很困难的。在逆向扫描过程中出现的阳极峰 A3, 一般认为是 PbSO₄ 生成后其下层生成非化学计量的氧化铅 PbO_n, 当 *n* 值大于 1.5 以上时, 腐蚀膜具有良好的导电性, 否则其导电性极差, 几乎相当于绝缘体。普遍认为这些铅的氧化物导电性很差, 是影响腐蚀膜导电性的关键。C1 峰为 PbO₂ 的还原峰, C2 峰认为是外层 PbSO₄ 膜下的 PbO 和 PbO_n 的还原, 或者是 α-PbO₂ 的还原, 或者是 PbSO₄ 层下 α-PbO₂ 早期还原形成的碱式二价化合物的还原, C3 峰为 PbSO₄/Pb 的转化峰, C4 峰是析氢反应峰。

图 2 中 2[#] 锡六元合金的循环伏安曲线和 1[#] 钙锡铝四元合金的循环伏安曲线基本类似, 只是在电位达到 -0.284V 时, 多出现一很小的 A4 峰, 此峰在 1[#] 铅钙合金上并不存在, 推断该峰为锡的氧化峰, 在此处发生反应:



在反向扫描过程中, 没有锡峰被记录下来, 这说明锡相已经被溶解且显然被排放到溶液中了。刘

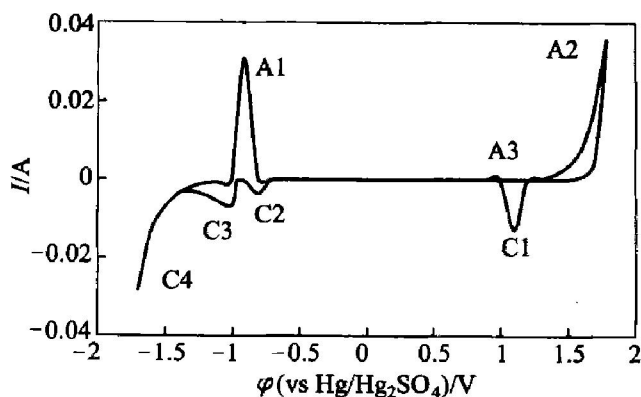


图 1 1[#] 合金的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammetry of 1[#] alloy

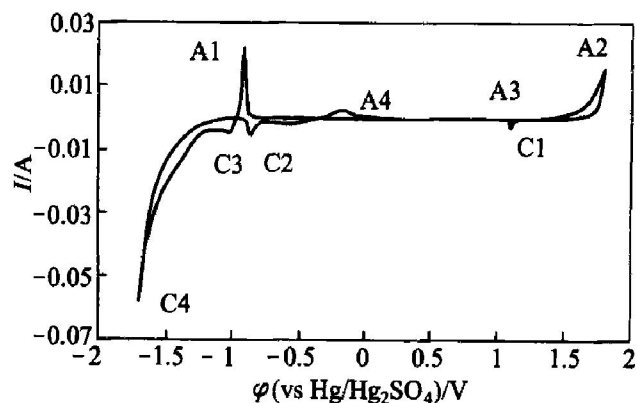


图 2 2[#] 合金循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammetry of 2[#] alloy

黎等^[12]采用旋转圆盘电极研究铅锡合金电极行为, 结果表明, 该峰确实为锡的反应峰, 且在锡的氧化过程中有可溶的中间产物生成。

由表 1 可以看出: 在氧化过程中, 随着铈和钇的添加 A1 峰电流减小, 说明临界钝化电流减小; A2 峰表明铈和钇的添加使析氧滞后, 析氧电流减小; 比较 A3 峰发现, 添加金属铈和钇后峰电流减少, 说明不容易生成导电性差的非化学计量的铅氧化物; A4 峰表明锡的氧化量随着稀土元素的添加而减少; 在逆向扫描过程中, C1 峰表明添加了金属铈和钇的合金在正向扫描过程中所生成的 β-PbO₂ 的稳定性增强, 在逆向扫描过程中不易被还原; C2 和 C3 峰的峰电位随金属铈和钇的添加均向正方向移动, 说明在添加了金属铈和钇的合金上, 所生成的非化学计量的氧化铅和硫酸铅的还原过程更容易, 因此有利于深放循环, 克服早期容量衰减现象的发生; C4 峰说明添加铈和钇后无论是铅钙合金, 还是铅锡合金其析氢过电位均提高, 析氢量减少, 而且添加钇比添加铈对提高析氢过电位更为有利。

表 1 合金循环伏安曲线对应峰比较

Table 1 Comparison of same peak in CV curves of different alloys							
Peak	Parameter	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
A ₁	φ/V	- 0.892 0	- 0.896 0	- 0.906 0	- 0.892 0	- 0.898 0	- 0.900 0
	$J/(A \cdot cm^{-2})$	0.033 5	0.021 8	0.007	0.006 7	0.009 0	0.005 9
A ₂	φ/V	1.050 7	1.065 8	1.122 4	1.114 9	1.115 1	1.116 0
	$J/(A \cdot cm^{-2})$	0.001 2	0.000 3	0.000 2	0.000 4	0.000 1	0.000 2
A ₃	φ/V	1.800 0	1.800 0	1.800 0	1.800 0	1.800 0	1.800 0
	$J/(A \cdot cm^{-2})$	0.035 3	0.015 4	0.004 0	0.002 4	0.003 1	0.001 2
A ₄	φ/V		- 0.158 6		- 0.010 9		- 0.342 5
	$J/(A \cdot cm^{-2})$		0.002 7		0.000 1		0.000 2
C ₁	φ/V	1.088 8	1.097 8	1.097 3	1.089 8	1.094 5	- 1.085 7
	$J/(A \cdot cm^{-2})$	- 0.015 3	- 0.003 0	- 0.000 3	6×10^{-6}	- 0.000 1	- 0.002 8
C ₂	φ/V	- 0.830 4	- 0.853 9	- 0.828 0	- 0.823 0	- 0.821 0	- 0.820 0
	$J/(A \cdot cm^{-2})$	0.006 4	- 0.005 4	- 0.003 0	- 0.005 0	- 0.005 5	- 0.004 1
C ₃	φ/V	- 1.090 0	- 1.007 2	- 1.016 0	- 1.006 7	- 1.013 0	- 1.000 8
	$J/(A \cdot cm^{-2})$	- 0.007 8	- 0.004 5	- 0.003 6	- 0.002 5	- 0.002 6	- 0.002 8
C ₄	φ/V	- 1.3080	- 1.179 6	- 1.416 1	- 1.223 8	- 1.429 7	- 1.285 7
	$J/(A \cdot cm^{-2})$	- 0.028 0	- 0.058 1	- 0.021 0	- 0.019 0	- 0.013 1	- 0.008 6

另外铅钙合金上的析氢过电位明显大于铅锑合金上的析氢过电位。

2.2 腐蚀质量损失

正极的腐蚀是引起铅酸蓄电池损坏的重要原因。因此研究实验合金的耐蚀性具有重要意义。恒流腐蚀质量损失测试结果如表 2 所示。

表 2 合金恒流腐蚀质量损失比较

Table 2 Comparison of constant current mass-loss corrosion of alloys				
Alloy	Mass before corrosion/ g	Mass after corrosion/ g	Corrosion mass-loss/ g	Corrosion rate/(mg·d ⁻¹)
1 [#]	29.125 0	28.853 4	0.271 6	9.053 0
2 [#]	25.560 0	25.296 4	0.263 6	8.786 7
3 [#]	29.068 3	28.867 5	0.200 8	6.693 3
4 [#]	30.460 1	30.215 3	0.244 8	8.160 0
5 [#]	30.616 6	30.405 0	0.211 6	7.053 3
6 [#]	30.511 1	30.310 9	0.200 2	6.673 3

由恒流腐蚀实验结果可见, 添加了 Ce 和 Y 后, 两种合金的腐蚀量均下降。这表明添加 Ce 和 Y 后对板栅合金的耐腐蚀性能有所改善, 这可能是由于金属铈和钇很容易沉积在合金凝固时正在生成中的晶界和相界之中, 阻碍晶粒的长大, 使晶粒细化, 从而提高了合金的耐蚀性。关于铈抑制铅基板栅合金阳极腐蚀的研究在文献[13] 中也有相关报导。

2.3 交流阻抗

实验体系电极过程的等效电路如图 3 所示, 其

中 R_s 为溶液电阻和板栅腐蚀膜电阻之和, R_p 为电化学反应的法拉第电阻, C 为膜的电容值。

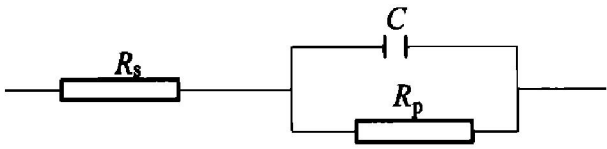


图 3 电极过程的等效电路
Fig. 3 Equivalent circuit of electrode process

交流阻抗测试结果见表 3。从表 3 可以看出, 铅钙合金(1[#]) 的膜层阻值 R_s 高于铅锑合金(2[#]) 的膜层阻值。因为在铅钙合金中, 钙以 $CaSO_4$ 的形式存在于腐蚀膜的微孔中, 由于 $PbSO_4$ 与 $CaSO_4$ 具有相似的晶格参数, 腐蚀膜中的 $CaSO_4$ 便成了 $PbSO_4$ 结晶的晶核, 导致铅钙合金板栅腐蚀膜中有大量导电性差的 $PbSO_4$ 存在, 使电池深放电后再充电接受能力差, 引起早期容量损失。添加金属铈和钇后无论是铅钙合金, 还是铅锑合金膜层阻值均减小, 这说明铈和钇的添加减少了腐蚀膜中导电性差的氧化铅及硫酸铅的生成量, 进而改善了腐蚀膜界面的导电性, 可以避免早期容量衰减现象的发生。

比较表 3 中 R_p 数值可以看出, 在铅钙和铅锑合金中加入金属铈和钇后, 电化学反应阻抗 R_p 增加, 表明加入金属铈和钇后能提高两种合金的耐蚀性, 该结论与 2.2 中的结论相吻合。

另外, 分析表 3 中微分电容的数值可以看出, 加入金属铈和钇后, 两种合金的电容值均高于不加

表3 合金在1.5 V 电位下的交流阻抗值

Table 3 AC impedance data of alloys at 1.5V

Alloy	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]
R_s/Ω	43.44	17.61	28.65	13.31	28.22	10.49
R_p/Ω	11.69	16.84	20.78	18.68	19.44	22.16
C/F	0.772	0.795	1.183	1.081	0.948	1.183

之前的电容值, 这表明添加金属铈和钇后板栅腐蚀膜厚度较小, 膜内载流子密度增大。

3 结论

1) 影响电池性能的关键在于板栅合金上形成的腐蚀膜的性质, 如何使腐蚀膜更具导电性, 是提高电池性能的途径之一。添加金属铈和钇可以抑制腐蚀膜中导电性差的非化学计量氧化铅的形成, 使腐蚀膜导电性增强, 以致消除早期容量衰减现象的发生。

2) 添加金属铈和钇可以提高铅钙和铅锑合金的析氢和析氧过电位, 有利于电池的密封。

3) 添加金属铈和钇可以提高铅钙合金和铅锑合金的耐腐蚀性能。

REFERENCES

- [1] 宋玉瑾, 朱松然. 密封铅酸蓄电池板栅材料的研究[J]. 蓄电池, 1995(3): 2-7.
SONG Yu-jin, ZHU Song-ran. Study of the grid materials of sealed lead-acid battery[J]. Chinese Labat Man, 1995(3): 2-7.
- [2] Cattaneo E, Stumpf H, Tillmann H G, et al. Continuous casting of lead-antimony alloys[J]. J Power Sources, 1997, 67: 283-289.
- [3] 胡信国, 王金玉. 阀控式密封铅酸蓄电池的发展[J]. 电源技术, 1998, 22(6): 265-268.
HU Xin-Guo, WANG Jin-yu. Development of valve-regulated sealed lead-acid battery[J]. J Power Sources, 1998, 22(6): 265-268.
- [4] Liu H T, Yang J, Liang H H, et al. Effect of cerium on the anodic corrosion of Pb-Ce-Sn alloy in sulfuric acid solution[J]. J Power Sources, 2001, 93(1-2): 230-233.
- [5] 杨 炯, 梁海河, 柳厚田, 等. 铅铈和常用板栅合金在

硫酸溶液中生长的阳极膜的比较[J]. 复旦大学学报(自然科学版), 2001, 39(4): 427-430.

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(Natural Science), 2001, 39(4): 427-430.

- [6] 赵金珠, 戴长松, 王金玉. 铅蓄电池板栅合金概述[J]. 电源技术, 2002, 26(2): 119-121.
ZHAO Jin-zhu, DAI Chang-song, WANG Jin-yu. General description of grid alloys of lead-acid batteries [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2002, 26(2): 119-121.
- [7] 田昭武. 电化学研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 1986. 201-202
TIAN Zhai-wu. Electrochemistry Study Methods[M]. Beijing: Sciences Press, 1986. 201-202.
- [8] 朱松然. 铅蓄电池技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002. 122-128.
ZHU Song-ran. Storage Battery Technology [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 2002. 122-128.
- [9] 史美仑. 交流阻抗谱原理及应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2001. 349-358.
SHI Mei-lun. AC Impedance Spectroscopy Principles and Applications[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2001. 349-358.
- [10] 周仲柏, 陈永言. 电极过程动力学基础教程[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 1987. 278-280.
ZHOU Zhong-bo, CHEN Yong-yan. Electrode Process Dynamical Study Basic Tutorial[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 1987. 278-280.
- [11] Babic R, Metikos-Hukovic M. The effect of alloying with antimony on the electrochemical properties of lead[J]. J Power Sources, 1994, 52: 17-24.
- [12] 刘 黎, 杨兰生. 铅锑合金和铅钙合金电极过程的研究[J]. 电池, 1996, 26(5): 203-205.
LIU Li, YANG Lan-sheng. Study of electrode process of lead-antimony and lead-calcium alloy [J]. Battery Bimonthly, 1996, 26(50): 203-205.
- [13] 张新华, 杨 炯, 周彦葆, 等. 温度对铅锑合金在硫酸溶液中阳极 Pb(II) 膜生长速率的影响[J]. 蓄电池, 2001, 4: 3-5.
ZHANG Xin-hua, YANG Jiong, ZHOU Yan-bao. Effects of temperature on the growth rates of the anodic Pb(II) film formed on lead-cerium alloys in sulfuric acid solution[J]. Chinese Labat Man, 2001, 4: 3-5.

Lead acid battery grid alloy additive containing cerium and yttrium

WEI Jie, ZHAO Li, SUN Feng-li, YANG Hong, CHU De-wei

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract The conductivity of grid interface corrosion film determines the deep cycle performance of lead acid battery. The effect of addition of Ce and Y in Pb-Ca and Pb-Sb alloy were studied by means of cycle voltammetry and AC impedance. The results show that Ce and Y can improve the overpotential of hydrogen and oxygen evolution on Pb-Ca and Pb-Sb alloy and can restrain the reduction of PbO_2 in the corrosion film and the formation of non-stoichiometric PbO_n during discharge. Furthermore, they can improve the conductivity of the corrosion film and increase the deep cycle performance of grid alloy.

Key words: lead acid battery; grid alloy; Ce; Y

(编辑 吴家泉)