

• 研究论文 •

添加铈对铅钙合金在硫酸溶液中电化学性能的影响

李万千^a 唐有根^{*,a,b} 宋永江^b 刘小锋^a 黎福根^b 罗继^b

(^a 中南大学化学化工学院化学电源与材料研究所 长沙 410083)

(^b 丰日电气集团中南大学丰日化学电源研发中心 长沙 410331)

摘要 为了改善铅钙合金的耐腐蚀性能和提高铅蓄电池的循环寿命,应用交流阻抗,阳极极化曲线,交流伏安,恒流腐蚀等方法研究了在铅钙锡铝合金中添加铈对合金电化学性能的影响. 研究表明:铈能提高合金的耐腐蚀能力,添加铈使合金腐蚀膜的阻抗明显降低,有利于缓解早期容量损失(PCL-1)现象,实验电池的循环寿命也明显延长. 因此掺铈铅钙合金是一种性能优良的阀控式铅酸电池正极板栅合金材料.

关键词 铅酸蓄电池; 铅钙合金; 铈; 耐腐蚀性能

Effect of Cerium Addition On Electrochemical Performances of Pb-Ca Alloy in H₂SO₄

LI, Wan-Qian^a TANG, You-Gen^{*,a,b} SONG, Yong-Jiang^b LIU, Xiao-Feng^a
LI, Fu-Gen^b LUO, Ji^b

(^a Chemical Power Source and Material Institute, College of Chemistry & Chemical Engineering,
Central South University, Changsha 410083)

(^b Fengri Chemical Power Research and Develoment Center, Fengri Electric Group Co. LTD, Central South University,
Changsha 410331)

Abstract In order to improve corrosion-resistance property of Pb-Ca alloy and increase the cycle life of lead acid batteries, the effect of Ce addition on electrochemical performances of Pb-Ca-Sn-Al alloy in sulfuric acid solution was investigated by means of AC voltammetry, anodic polarization curve, AC impedance and constant current corrosion. The results show that the corrosion resistance property of Pb-Ca-Sn-Al was improved by Ce, and the impedance of corrosion film on the alloy was also decreased by the cerium addition, which is favorable for easing PCL(-1) phenomenon. The cycle life of the sample batteries was improved obviously. So Pb-Ca-Sn-Al-Ce alloy is an excellent anodic grid material for valve-regulated lead-acid batteries.

Keywords lead acid batteries; Pb-Ca alloy; cerium; corrosion-resistance behavior

目前阀控式铅酸蓄电池正极板栅主要采用 Pb-Sb 和 Pb-Ca 系合金. 铈的析氢电位较低, 铅铈板栅合金中溶解的铈在充电时候容易在负极还原, 使负极的析氢电位下降, 耗水量的增加不利于铅蓄电池的免维护性能. 铅钙合金板栅铅酸电池, 析氢过电位较高, 失水性能良好, 自放电小, 具有较好的免维护性能, 但循环寿命差, 在

充放电过程中阳极表面易生成一层紧密的氧化膜, 该氧化膜是一种 n 型半导体^[1], 容易产生界面电阻, 导致发生早期容量损失(PCL-1). 此外传统铅钙合金抗蠕变性能差^[2], 导致正极板栅长大严重. 为了满足铅钙合金作为阳极板栅的发展要求, 在铅钙合金中加入各种添加剂以改善板栅合金性能成为当前板栅合金研究的热

* E-mail: ygtang@263.net

Received December 26, 2007; revised March 6, 2008; accepted April 24, 2008.

点^[3-8]. 铈的原子半径和铅相近, 在合金凝固结晶时容易吸附富集在晶界表面上和晶界的边缘部分, 并生成阻碍晶粒继续长大的膜, 使晶粒细化, 均匀^[9-11]. 在铅钙合金中添加稀土元素有利于提高铅钙和铅锑板栅合金的析氧和析氢电位^[12-14], 本文应用电化学方法研究不同含量的铈对铅钙锡铝合金电化学性能的影响.

1 实验

1.1 电极制备

研究电极由 Pb-Ca-Sn-Al 母合金与 Ce 按一定的比例熔炼浇铸成圆柱状试样, 化学成分如表 1. 将浇铸成的电极合金制备成直径为 1 cm, 长为 2 cm 的圆柱形合金棒, 除工作面外, 其余面用环氧树脂密封, 电极工作面按次序用 800, 1000 和 2000 目的耐水磨金相砂纸打磨至光亮, 然后用无水乙醇和去离子水清洗. 电解液为 1.285 g/cm³ H₂SO₄ 溶液, 由重蒸馏水和分析纯浓硫酸配制而成, 辅助电极选用大面积精石墨惰性电极, Hg/Hg₂SO₄(饱和 K₂SO₄ 溶液)做参比电极. 实验开始前, 先将电极置于 -1.2 V 下预极化 20 min, 以除去表面氧化物, 实验在室温(20 °C)下进行.

表 1 合金的化学组成

Table 1 Chemical composition of alloys

Alloy	Mass content of fraction/%				
	Pb	Ca	Sn	Al	Ce
1#	98.610	0.050	1.300	0.040	0.000
2#	98.605	0.050	1.300	0.040	0.005
3#	98.590	0.050	1.300	0.040	0.020
4#	98.550	0.050	1.300	0.040	0.060

1.2 仪器与测试方法

电化学实验使用 CHI660C 电化学工作站.

交流伏安测试: 电极于 0.9 V 阳极成膜 1.5 h 后, 以 2 mV/s 的速度 1000 Hz 的频率负向扫描至 -1.2 V, 同时记录 $Z \sim E$ 曲线.

电化学阻抗测试: 电极于 0.9 V 下极化 2 h 成膜, 测试频率范围为 1~100 kHz, 振幅 5 mV. 采用 ZSIMPWIN 软件进行阻抗分析.

阳极极化曲线: 扫描速度 2 mV/s, 扫描范围 1.2~1.6 V.

恒流腐蚀实验: 实验前称量电极质量, 在 1.285 g/cm³ 的硫酸溶液中以 100 A·m⁻² 的电流阳极腐蚀 30 d. 实验结束后清除阳极腐蚀膜, 再称量电极质量. 对比实验前后质量损失.

电池性能测试: 采用微电脑蓄电池循环充放电测试

仪对组装的电池进行充放电测试. 测试温度 25 °C.

2 结果和讨论

2.1 交流伏安特性

阳极氧化膜中 PbO 晶体的电阻率高达 10¹¹ Ω·cm^[15], 是产生蓄电池早期容量损失(PCL-1)的主要原因. 图 1 为 1#, 2#, 3# 和 4# 合金电极在 0.9 V 阳极成膜 1.5 h 后, 应用线性电位扫描测得还原过程膜阻抗实数部分(Z')的变化特性. 研究在 0.9 V 下生成的阳极膜, 是因为该电位接近铅蓄电池在深放电时正极板栅所处的电位, 由图 1 可知, 四种合金阳极膜的 Z' 在 -0.5 V 附近出现大幅度下降. 在 $E < -0.75$ V 时均出现了阻抗峰, -0.93 V 附近阻抗达到最大值. 这一过程可能对应着非计量数的 PbO_{1+x} ($0 < x < 1$) 还原成 PbO, 随着 x 值的减小 PbO_{1+x} 的电阻率逐渐增大. 在 -0.93 V 后阻抗值急剧下降, 此过程对应着高阻抗的 PbO 还原成良导电性金属铅, 因此膜电阻下降. 比较发现铅钙合金的阻抗实数部分明显大于添加了铈的铅钙合金. 随着铈含量的增加, 阳极膜阻抗值逐渐降低, 4# 合金阻抗实数部分最小. 上述结果表明, 铈作为合金的添加剂能降低阳极膜的电阻, 抑制合金中高阻抗 Pb(II) 化合物的生成^[16], 缓解铅蓄电池的早期容量损失(PLC-1).

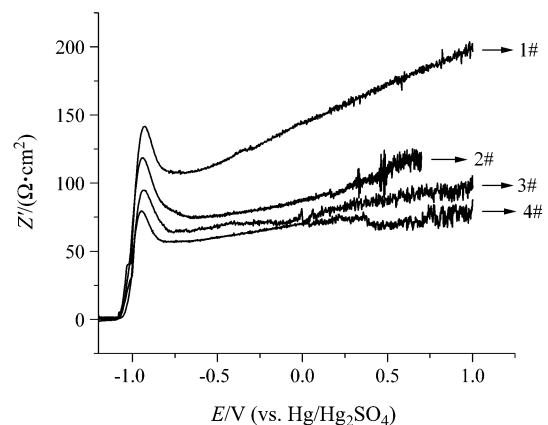


图 1 不同铈含量铅钙合金电极在 0.9 V 成膜 1.5 h 的 Z vs. E 曲线

Figure 1 Z vs. E plots of the films formed on Pb-Ca alloy electrodes with different contents of cerium at 0.9 V for 1.5 h

2.2 电化学阻抗特性

为了弄清铈对铅钙合金阳极膜电阻的影响机理, 本文采用电化学阻抗谱(EIS)研究了不同铈含量的铅钙合金的电化学阻抗行为. 图 2 是含有不同量铈的铅钙锡铝合金在 0.9 V, 1.285 g/cm⁻³ 硫酸溶液中的 Nyquist 曲线, 由于 0.9 V 处于 PbO 的生长电位区间(-0.4~+0.95 V),

是一种复杂的电极体系，主要成分是 PbO 、 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 和 PbSO_4 。因此在分析等效电路图的膜阻抗时主要考虑 PbO 、 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 和 PbSO_4 的阻抗。等效电路图如图 3，应用此等效电路图对阻抗谱进行拟合，拟合结果如表 2。 R_1 是 Luggin 毛细管与电极间溶液的电阻， R_2 和 C_2 分别代表膜中除 PbO 膜外的其它有关的铅化合物的电阻和电容， R_3 和 C_3 又分别表示 PbO 的电阻和电容， C_4 为双电层电容， CPE_1 为电路的 Warburg 阻抗。

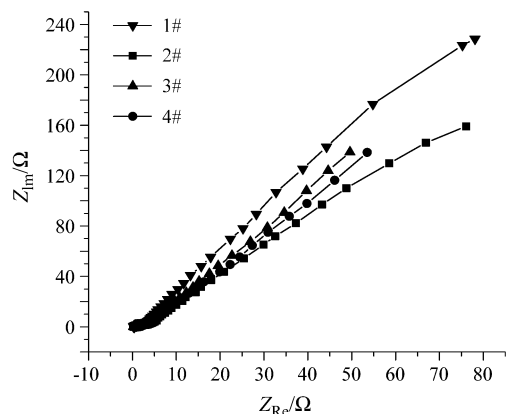


图 2 不同铈含量铅钙合金电极在 $1.285 \text{ g/cm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 中成阳极膜的 Nyquist 曲线

Figure 2 Nyquist plots of anodic film formed on Pb-Ca alloy electrodes with different contents of cerium in $1.285 \text{ g/cm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$

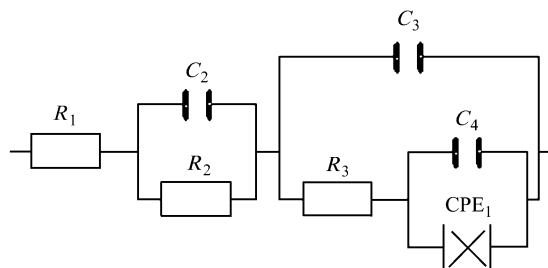


图 3 电化学阻抗谱的等效电路图

Figure 3 Equivalent circuit of the electrochemical impedance spectroscopy

从表 2 数据可以明显地看到 1# 试样阳极膜的电阻要高于 2#、3#、4# 试样，随着铈含量的增加，阳极膜阻抗逐

渐减小，其电容值也逐渐增大。膜电阻的减小可能来自两方面：(1) PbO 有部分转变成导电率较低的其他铅氧化物，如 PbO_{1+x} ($0 < x < 1$)；(2) 添加铈改变了阳极膜的形貌，使阳极膜表面晶粒细化和膜的孔率增加，最终导致 HSO_4^- 透过氧化膜与铅反应的阻力减小。其中膜孔率增加，可能是由于 Ce(III) 、 Ce(IV) 嵌入 PbO/PbO_n ($1 < n < 2$) 和 PbO_n ($1 < n < 2$) 晶格中。由 $\text{Ce}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Ce}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{O}_i^{\prime\prime} + 2\text{O}_0$ 和 $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_{\text{Pb}}^{\bullet} + \text{O}_i^{\prime\prime} + \text{O}_0$ 可知，膜内空穴浓度和空穴灵敏度增大，从而增大 PbO 膜和 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4/\text{PbSO}_4$ 膜的孔隙率。由膜电容值的增大可以证明膜电阻的减小主要是由于铈对阳极膜表面形态的改变。

2.3 阳极极化曲线

铅酸电池在充电后期不可避免地有氧气的析出，而氧气的析出电位和 PbO_2 的形成电位区间重叠，不容易得到氧气析出电位。为了得到作为正极板栅合金在高电位充电时的析氧行为，电极在 1.7 V 电位下极化 30 min 使表面生成一层有相同晶型的氧化物，这样氧气在同一氧化物上的析氧过电位一致^[17]，然后测试各电极的阳极极化曲线。从图 4 可以看出，1# 试样在 1.4 V 开始有氧气析出，2#、3# 和 4# 试样在 1.418 V 后开始有氧气析出。从图中曲线也可以看出，在相同的电位下，2#、3# 和 4# 试样的析氧电流密度均低于铅钙合金，在 1.6 V 时，1# 试样最大析氧电流密度达到 $51.3 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，4# 试样的最大析氧电流密度为 $26.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。上述结果表明，添加铈有

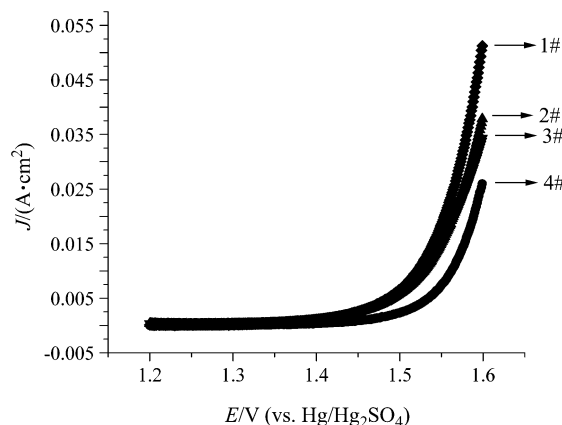


图 4 1#、2#、3# 和 4# 合金的阳极极化曲线

Figure 4 Anodic polarization curves of 1#, 2#, 3# and 4# alloys

表 2 1#、2#、3# 和 4# 电极的参数

Table 2 Parameters for 1#, 2#, 3# and 4# electrodes

Alloy	R_1/Ω	R_2/Ω	C_2/F	R_3/Ω	C_3/F	C_4/F	$\text{CPE}_1/\text{k}\Omega$
1#	0.3874	1.776	$1.861\text{E}-5$	3.695	0.0001046	0.0006652	1.186×10^4
2#	0.3717	2.587	$1.128\text{E}-5$	3.824	0.0001263	0.0009312	1259
3#	0.4042	2.172	$1.164\text{E}-5$	3.000	0.0001329	0.001249	5.183×10^{12}
4#	0.4312	0.7895	$5.273\text{E}-5$	2.083	0.000145	0.001436	1.426×10^{12}

利于降低铅钙合金在硫酸溶液中的析氧电流密度,但是当铈的质量分数为 0.005% 和 0.02% 时,铈对抑制氧气析出的作用不明显。

2.4 腐蚀膜结构与形貌

图 5 为 1[#] 和 2[#] 试样在硫酸溶液中 0.9 V 极化 2 h 后合金表面腐蚀层的 SEM 图。可以看出图 5 中 1[#] 试样的腐蚀产物结构紧密并且成条状,这种结构能防止 HSO_4^- 与腐蚀膜内层的合金进一步反应,对蓄电池的放电性能有较大影响。此外腐蚀膜之间的孔穴较大,而且数量较多,这样活性物质与板栅之间的接触电阻变大,增大了阳极膜的腐蚀阻抗,这与前面的交流阻抗实验结论相符。从图 5 中 2[#] 试样腐蚀膜的 SEM 可以看出,膜之间的孔穴明显减少,腐蚀比较均匀,腐蚀层结构较疏松,离子能进一步透过腐蚀膜与铅合金反应,有利于提高电池的放电容量。

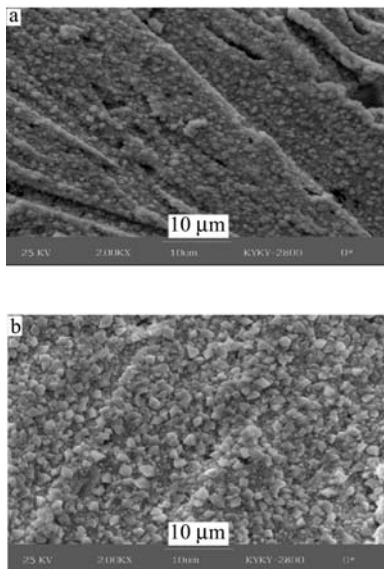


图 5 1[#] (a) 和 2[#] (b) 合金表面腐蚀膜的电镜扫描

Figure 5 SEM analysis of corrosion film on 1[#] (a) and 2[#] (b) alloy

2.5 恒流腐蚀分析

图 6 是试样在电流密度为 $100 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 下腐蚀 30 d 后的腐蚀表面微观图。1[#] 合金腐蚀表面 a 处为未被腐蚀产物覆盖的表面和 b 处为被腐蚀产物覆盖的表面,图 6 中 1[#] 合金大部分表面都被腐蚀产物所覆盖。可以明显地看到 2[#] 合金表面未被腐蚀产物覆盖的比例增大。

恒流腐蚀的结果见表 3, 结果表明, 4[#] 试样的腐蚀速率最小, 1[#] 试样的腐蚀速率最大, 2[#] 试样的腐蚀速率略低于 3[#] 试样。上述说明稀土铅钙合金的耐腐蚀性能明显要高于普通铅钙合金。这可能是因为铈具有较大的原子半径, 易于占据合金中的空位, 合金凝固时沉积在正在

生长的晶界和相界中, 阻碍了晶粒的长大, 使晶粒细化, 合金表面生成一层致密的保护性膜, 导致合金的耐腐蚀能力增强^[14]。

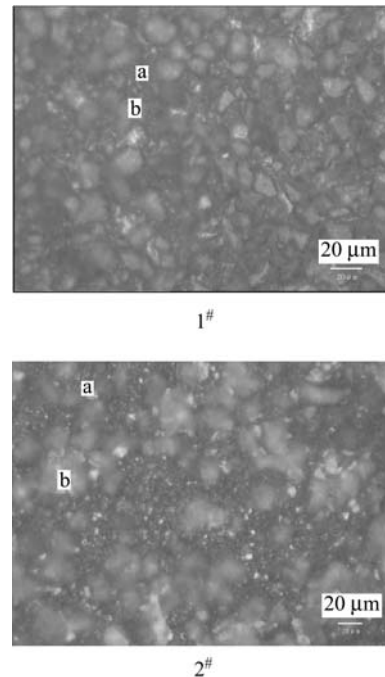


图 6 1[#] 和 2[#] 合金的腐蚀表面观图

Figure 6 Corrosion exterior view of 1[#] and 2[#] alloy

表 3 合金恒流腐蚀质量损失比较

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

Alloy	Mass before corrosion/g	Mass after corrosion/g	Corrosion mass-loss/g	Corrosion rate/($\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}$)
1 [#]	14.105	13.925	0.180	6.000
2 [#]	15.183	15.012	0.171	5.700
3 [#]	14.574	14.407	0.167	5.567
4 [#]	14.605	14.496	0.109	3.633

2.6 电池的循环寿命测试

综合以上各实验结果, 认为含铈量为 0.06% 的 Pb-Ca-Sn-Al-Ce 合金为较理想的阳极板栅合金。以此合金和普通 Pb-Ca-Sn-Al 合金为阳极板栅组装成 DM-170 电池, 进行循环寿命性能测试。电池的额定电压 2 V, 额定容量 170 Ah。以 2.4 V 恒压充电, 限流 37.4 A。充电 4 h, 恒流 102 A 放电 1 h 为 1 个充放电实验周期。两种合金的电池的容量随循环寿命的变化如图 7。普通铅钙合金的初容量略高, 第 30 次循环结束时两种合金电池的容量均有所下降, 但是铅钙合金的下降幅度较大。随着循环次数的增加, 其容量衰减的差别也越来越大, 稀土铅钙合金电池的放电平台较长, 容量衰减要明显低于铅钙合金。以上表明, 添加铈较大程度地延长了铅酸电池

的循环寿命。从交流伏安和交流阻抗的结果可以看出, 添加铈后, 铅钙合金电池的优异循环性能可能与稀土铈抑制了阳极膜中低导电率的 Pb(II) 化合物的形成以及改善了阳极膜的结构形貌有关。

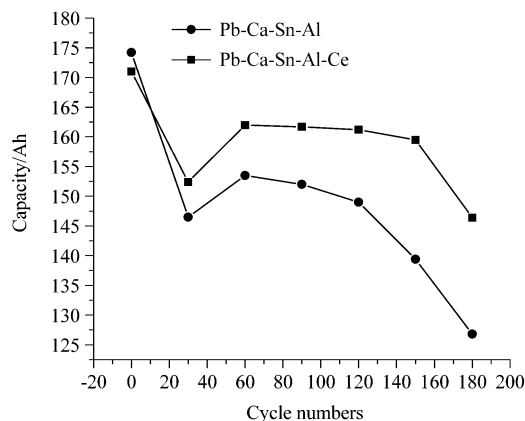


图7 采用 Pb-Ca-Sn-Al 和 Pb-Ca-Sn-Al-Ce 阳极板栅合金的铅酸电池在充放电循环时容量损失对比(25 °C)

Figure 7 Comparison of capacity loss at charge/discharge cycles for the lead acid batteries with the Pb-Ca-Sn-Al and Pb-Ca-Sn-Al-Ce positive grids (25 °C)

2.7 电池的放电性能

充电方式: 以 2.4 V 恒压充电, 限流 37.4 A; 放电方式: 17 A 恒流放电, 终止电压 1.8 V。以含铈量为 0.06% 的 Pb-Ca-Sn-Al-Ce 合金与 Pb-Ca-Sn-Al 合金为正极板栅组装成 DM-170 电池, 测试 10 h•rate 的恒流放电曲线, 如图 8。添加了铈的铅钙合金电池的放电电压高, 有利于提高电池的放电容量。

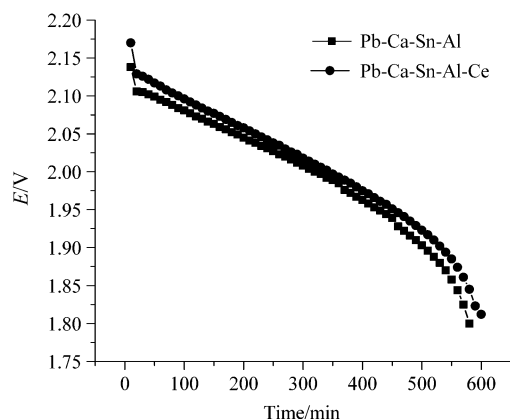


图8 Pb-Ca-Sn-Al 和 Pb-Ca-Sn-Al-Ce 正极板栅在恒流放电时的时间与电压曲线

Figure 8 Time-voltage curves of Pb-Ca-Sn-Al and Pb-Ca-Sn-Al-Ce positive grids during constant current discharge

3 结论

(1) 稀土铅钙合金的阳极腐蚀膜阻抗明显减小, 交

流伏安实验说明了铈能有效地抑制 Pb(II) 化合物的生长, 腐蚀膜的颗粒也趋于均匀, 改善了合金阳极膜的阻抗特性, 有利于缓解电池的早期容量衰减现象。

(2) 添加了铈后, 合金耐腐蚀性能有明显的提高, 随着铈含量的增加, 耐腐蚀能力逐渐增强。

(3) 添加铈可以提高合金析氧电位, 当 $x(\text{Ce}) = 0.06\%$ 时效果最明显。

(4) 电池性能测试说明添加了铈的铅钙合金电池在循环寿命, 放电容量方面均有明显的提高。

References

- Zhou, W.-F. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **1994**, *10*, 348 (in Chinese). (周伟舫, 物理化学学报, **1994**, *10*, 348.)
- Li, S.-R.; Tian, R.-Z. *Lead and Lead Alloy*, Central South University Press, Changsha, **1996** (in Chinese). (李松瑞, 田荣章, 铅及铅合金, 中南大学出版社, 长沙, **1996**.)
- Chen, H. Y.; Li, S. *J. Power Sources* **2007**, *168*, 79.
- Chen, H. Y.; Wu, L.; Ren, C. *J. Power Sources* **2001**, *95*, 108.
- Long, X.-M.; Li, W.-S. *Battery Bimonthly* **2003**, *33*, 55 (in Chinese). (龙雪梅, 李伟善, 电池, **2003**, *33*, 55.)
- Liu, H.-T.; Liang, H.-H. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, *18*, 116 (in Chinese). (柳厚田, 梁海河, 高等学校化学学报, **2002**, *18*, 116.)
- Mao, X.-X.; Tang, Z.; Hu, X.-G.; Wang, Y. *Battery Bimonthly* **2003**, *33*, 345 (in Chinese). (毛贤仙, 唐征, 胡信国, 王瑜, 电池, **2003**, *33*, 345.)
- Li, W. S.; Chen, H. Y.; Long, X. M. *J. Power Sources* **2006**, *158*, 902.
- Li, Y.-G.; Zhu, Y.-Q.; Xue, T. *Journal of the Chinese Rare Earth Society* **1999**, *17*, 373 (in Chinese). (李亚国, 朱奕庆, 薛涛, 中国稀土学报, **1999**, *17*, 373.)
- Ma, Y.-Z.; Huang, B.-Y.; Xiong, X. *Journal of The Chinese Rare Earth Society* **2005**, *23*, 85 (in Chinese). (马运柱, 黄伯云, 熊翔, 中国稀土学报, **2005**, *23*, 85.)
- Hu, X.-Z.; Liang, C.; Yu, J. *Journal of The Chinese Rare Earth Society* **2004**, *22*, 247 (in Chinese). (胡宪正, 梁超, 于金, 中国稀土学报, **2004**, *22*, 247.)
- Liu, H.-T.; Zhang, X.-H.; Yang, J. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 643 (in Chinese). (柳厚田, 张新华, 杨炯, 化学学报, **2002**, *60*, 643.)
- Yang, J.; Liang, H.-H.; Liu, H.-T. *Journal of Fudan Univ. (Nat. Sci.)* **2000**, *39*, 427 (in Chinese). (杨炯, 梁海河, 柳厚田, 复旦学报(自然科学版), **2000**, *39*, 427.)
- Wei, J.; Zhao, L.; Sun, F.-L. *The Chinese Journal of Non-ferrous Metals* **2003**, *13*, 497 (in Chinese).

- (魏杰, 赵力, 孙芬莉, 中国有色金属学报, **2003**, 13, 497.)
- 15 D, Pavlov. *Power Sources for Electric Vehicles*, Elsevier, Amsterdam, **1984**, 228.
- 16 Liu, H.-T.; Yang, J. *J. Power Sources* **2001**, 93, 230.
- 17 Li, D.-G.; Zhou, G.-S; Lin, G.-F. *Journal of The Chinese Rare Earth Society* **2005**, 23, 224 (in Chinese).
(李党国, 周根树, 林冠发, 中国稀土学报, **2005**, 23, 224.)

(A0712261 CHEN, J. X.; FAN, Y. Y.)