

戴长松, 王振华, 王殿龙, 丁 飞, 胡信国

(哈尔滨工业大学应用化学系, 黑龙江 哈尔滨 150001, E-mail: changsd@hit. edu. cn)

摘要: 采用循环伏安法研究了铜上电沉积铅锡合金和铸造的铅合金在硫酸中的电化学行为, 并且在多次循环后, 比较两种电极的循环伏安曲线及表面形貌, 结果表明: 在硫酸电解液中, 铜上电沉积铅锡合金电极表面发生的主要电化学反应, 与铸造铅电极表面发生的主要的电化学反应基本相同, 多次循环后电沉积铅锡合金电极具有更加均匀的表面形貌和组织结构。

关键词: 电沉积铅合金; 铅酸电池; 循环伏安; 板栅

中图分类号: TM912. 1 文献标识码: A 文章编号: 0367-6234(2005)04-0530-03

Study on CV behavior of electrodeposited lead alloy in sulfuric acid

DAI Chang-song, WANG Zhen-hua, WANG Dian-long, Ding Fei, HU Xin-guo

(Dept. of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China, E-mail: changsd@hit. edu. ca)

Abstract: To study the electrochemical performances of lead foam electrode prepared from electrodeposited lead alloy on copper foam substrate and electrodeposited lead alloy electrode, cyclic voltammogram (CV) method was used. After several cycles, the CV curves and surface morphology of two electrodes were compared. Results show that in sulfuric acid the main electrochemical reactions on electrodeposited lead-tin alloy are about the same as that on cast lead alloy, and after several cycles the electrodeposited lead --tin alloy electrode possess more uniform surface morphology and structure.

Key words: electrodeposited lead alloy; lead acid battery; cyclic voltammogram; grid

铅酸电池虽然具有成本低廉,使用可靠,原材料来源丰富,铅回收率可达98%等优点,但作为电动车用动力电池,需要克服其比能量低的缺点。为此人们研究泡沫铅代替铸造板栅,提高电池的比能量和比功率^[1~5]。而以泡沫铜为基体,电沉积铅合金制备的泡沫铅具有更轻的重量,更好的均匀性,更大的比表面积,更好的机械性能和导电性,因此更加受人关注^[1]。铸造铅合金在硫酸中的循环伏安行为已有人研究^[6],但对以泡沫铜为基体电沉积方法制备的泡沫铅,在硫酸中的循环伏安行为研究不多。

1 实 验

1.1 电极的制备

1) 电镀 Pb-Sn 合金(Sn 质量分数为1.2%)
电极:以厚5 mm的紫铜片为基体,背面焊接铜导

线,只露出面积为1 cm²的研究部分,其余部分用环氧树脂密封。先用砂纸打磨至镜面光亮平整后,再经过弱酸侵蚀,蒸馏水冲洗,然后在氟硼酸电镀铅锡合金溶液中电镀。考虑到泡沫铅的面密度,镀层厚度控制在20~30 μm。

2) 铸造 Pb 电极:用普通板栅合金(Pb-Ca 0.09%-Sn 1.10%-Al 0.008%)浇铸而成,背面用铜导线焊接,只露出面积为1 cm²的研究部分,其余部分用环氧密封。表面经砂纸依次打磨至平整后,待用。

两种电极在测试前用丙酮除油,蒸馏水冲洗。

1.2 测试条件

电极循环伏安曲线的测试采用三电极体系,在CHI电化学综合测试仪上进行。实验温度(20±2)℃。参比电极为Hg/Hg₂SO₄电极(硫酸溶液密度为1.280 g/cm³),它的平衡电极电位为0.621 0 V(20℃,vs SHE)。辅助电极为大面积铅电极。电解液的配制采用优级纯硫酸和高纯水。

收稿日期:2003-09-10。

作者简介:戴长松(1964-),男,副研究员,博士;

胡信国(1939-),男,教授,博士生导师。

扫描范围一般为 $-1.6 \sim 1.6$ V, 扫描速度取 5 mV/s. 每次扫描从研究电极的稳定电位开始, 先向负向扫描, 然后回到研究电极的稳定电位.

电极的形貌用日本日立(株)生产的 S-570 扫描电镜(SEM)观察, 电极的腐蚀膜的组成和结构采用 D/max- γ B X 射线衍射仪(XRD)测定.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安曲线的测试

图 1、2 为铸造铅合金电极与电沉积的 Pb-Sn 合金电极的第 2 次扫描的循环伏安曲线.

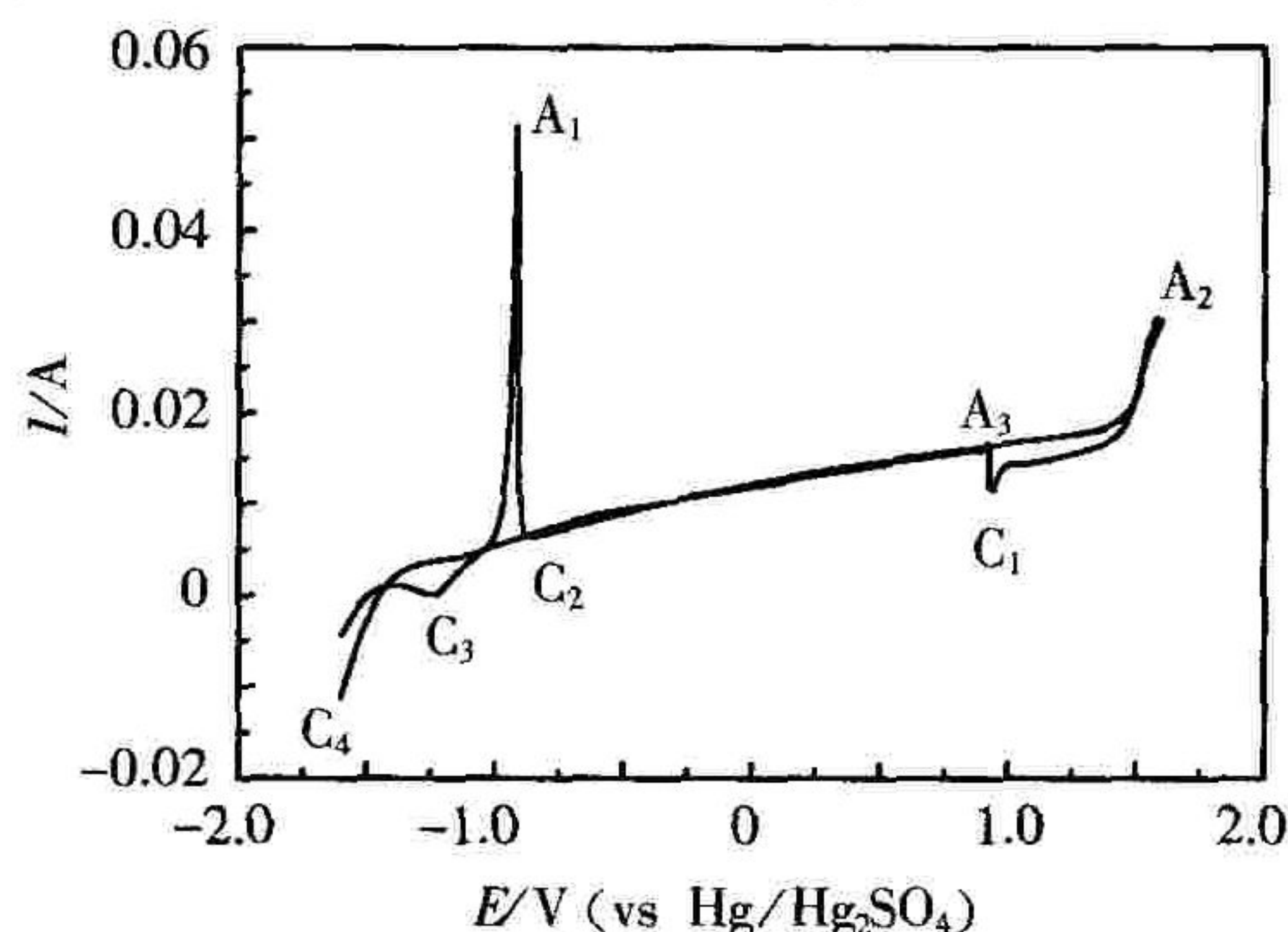


图 1 铸造电极第二次扫描的循环伏安图

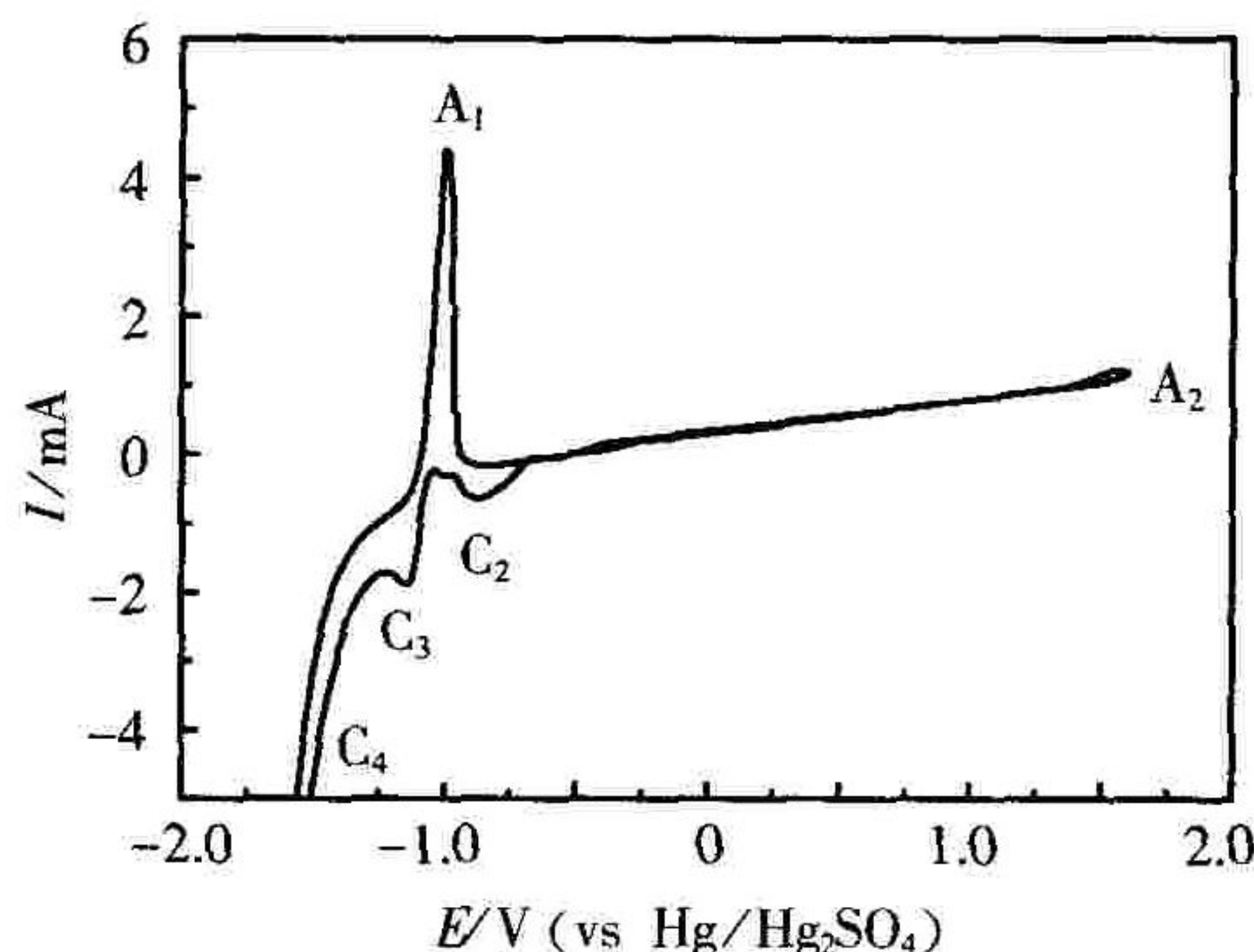


图 2 电沉积 Pb-Sn 合金第二次扫描的循环伏安图

由图 1、2 可知, 两种电极在正向扫描时出现 A_1 和 A_2 两个氧化峰, 在负向扫描时出现氧化峰 A_3 , 并且还依次出现了 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 4 个还原峰. 根据各个峰所对应的电极电位可以推断 A_1 峰为 Pb/PbSO₄ 的转化峰, A_2 峰为 PbSO₄/PbO₂ 的生成峰和氧气析出峰的迭加峰, A_3 峰在 PbO₂/PbSO₄ 的反应后随即出现, 一般认为 A_3 峰为非化学计量氧化铅 PbO_x 的生成峰. PbO_x 是影响腐蚀膜导电性的关键, 当 $x > 1.5$ 时, 腐蚀膜有良好的导电性, 否则其导电性极差, 几乎相当于绝缘体. C_1 峰为 PbO₂ 的还原峰, C_2 峰为 PbO + PbO · PbSO₄ (简称 Pb(II)) 的还原峰, C_3 峰为 PbSO₄/Pb 的还原峰, C_4 峰是析氢反应峰.

由图 1、2 可知, 在硫酸电解液中, 两种电极的循环伏安行为基本相同. 电沉积 Pb-Sn 合金与铸造铅合金相比, A_1 峰的峰值电位正、峰值电流

小. 由于 A_1 峰为 Pb/PbSO₄ 的转化峰, 可知在电沉积 Pb-Sn 合金的电极上, Pb/PbSO₄ 的氧化反应变得更难进行. 比较 C_2 峰的峰值电流和电位可知, 电沉积 Pb-Sn 合金的峰值电流比铸造铅合金电极的峰值电流小得多, 电沉积 Pb-Sn 合金电极的峰值电位更负, 这表明: 电沉积 Pb-Sn 合金与铸造铅合金相比, 具有更好的稳定性.

对电沉积 Pb-Sn 合金电极作多次的循环伏安扫描, 10 次循环与 20 次循环的循环伏安曲线其形状差异很小. 比较而言, 20 次循环的循环伏安曲线, A_1 峰正移, A_3 峰负移, 而 C_1 峰变得明显. 具体数据见表 1.

表 1 电沉积 Pb-Sn 合金第 10 次和第 20 次循环曲线比较

峰	第 10 次循环		第 20 次循环	
	E/V (vs Hg/Hg ₂ SO ₄)	I/mA	E/V (vs Hg/Hg ₂ SO ₄)	I/mA
A_1	-1.021 5	11.79	-1.009 0	11.79
A_3	1.148 3	18.11	1.062 1	18.03
C_1	-	-	1.084 9	13.98
C_3	-1.209 1	-6.18	-1.206 6	-9.97

由表 1 可知, 随着循环次数的增加, 发生 Pb 氧化成 PbSO₄ 的反应需要更高的电位, 电极的稳定性增加. A_3 峰为非化学计量氧化铅 PbO_x 的生成峰, 它的负移表明 PbO_x 生成反应发生推迟. 分析 C_1 峰可知, 从开始循环到第 10 次循环, 电极表面均未形成 PbO₂ 氧化膜, 到第 20 次循环时就已经有一定数量的 PbO₂ 生成了, 虽然含量很少, 但仍可见明显的峰电流. C_3 峰为 PbSO₄/Pb 的还原峰, 其电流随着循环次数的增加有所增大, 并且逐渐与析氢反应峰分开.

2.2 电极的表面形貌

铸造铅合金循环 20 次外观形貌如图 3 所示, 电沉积 Pb-Sn 合金经过 10 次循环和 20 次循环后的电极形貌如图 4、5 所示.

由图 4、5 可见, 电沉积 Pb-Sn 合金电极表面的腐蚀膜比较均匀, 晶粒较小, 缺陷较少, 并且随着循环次数的增加, 腐蚀膜有逐渐致密的趋势. 铸造铅合金电极表面的腐蚀膜晶粒较大, 缺陷较多. 这是由于铸造电极与电沉积电极本身组成和组织结构不同所致.

2.3 电极表面腐蚀膜的 XRD 分析

图 6~8 是两种电极不同循环次数下的 X 射线衍射图.

由图 6~8 可知, 两种电极的腐蚀膜主要含 Pb 和 PbSO₄, 其他成分含量极少, 并未发现非化学计量氧化铅 PbO_x 的存在. 这表明, 电镀 Pb-Sn 合金电极和铸造铅合金电极上发生的主要电化

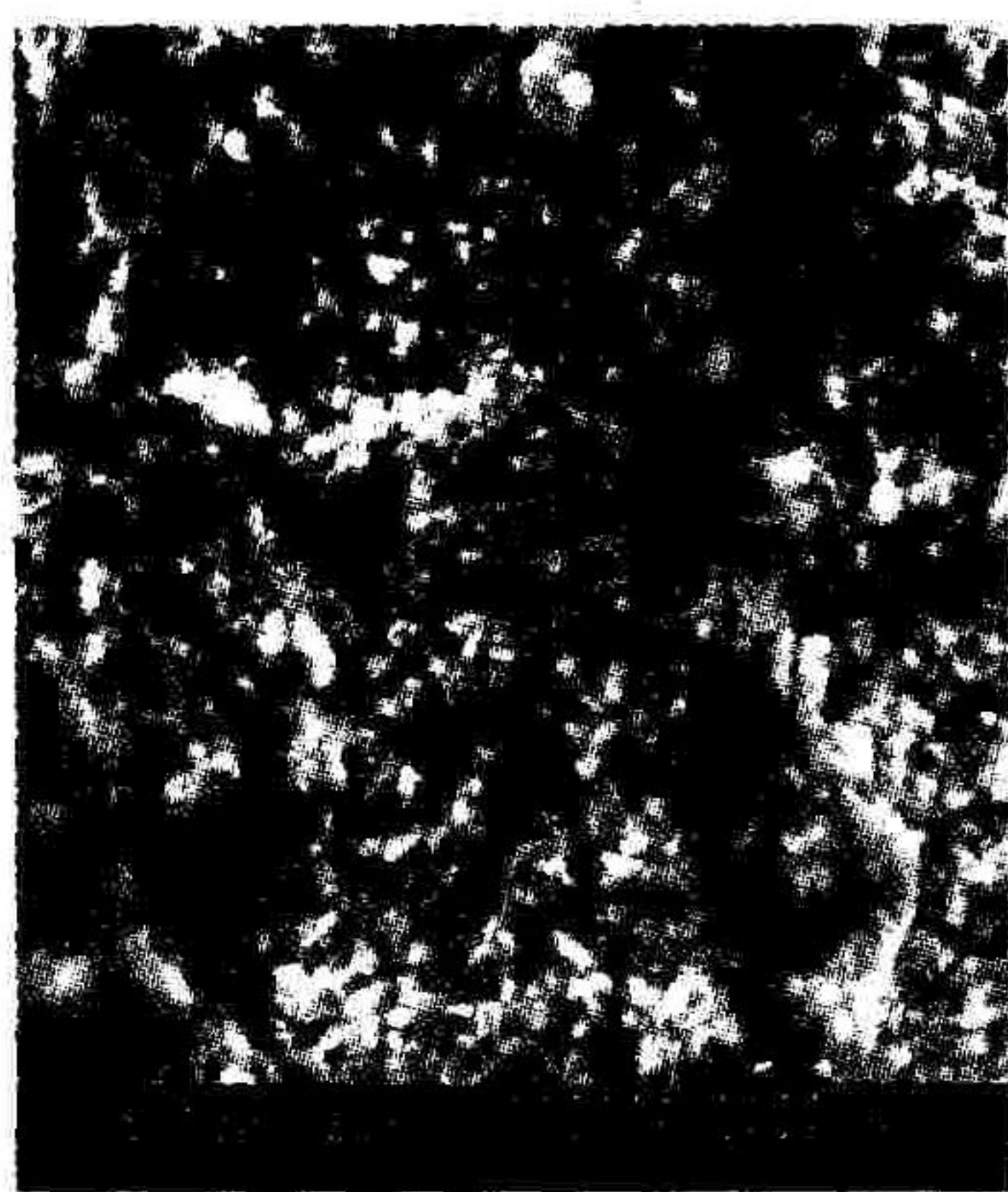


图3 铸造铅合金循环 20 次后的 SEM



图4 电沉积 Pb-Sn 合金循环 10 次后的 SEM

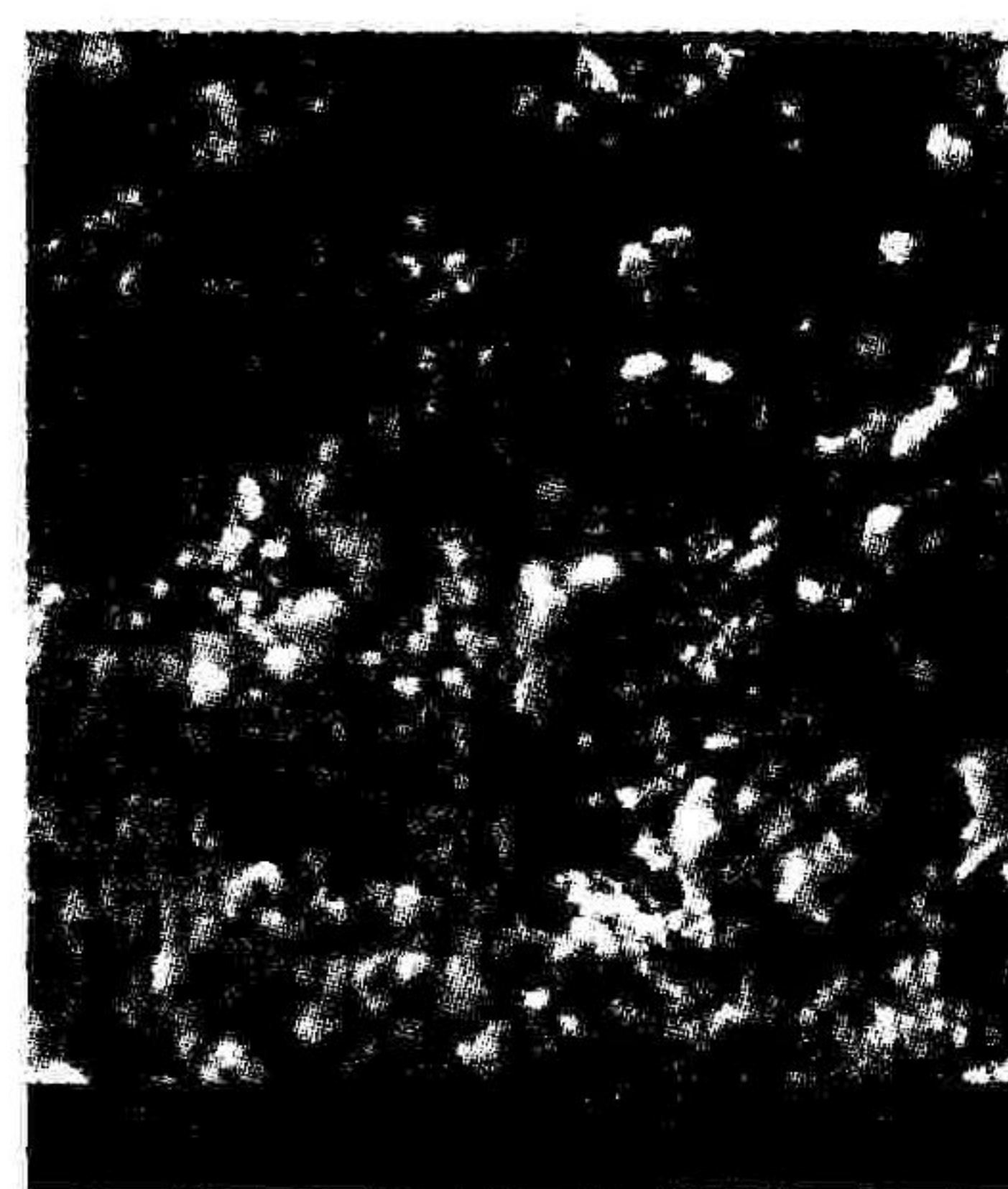


图5 电沉积 Pb-Sn 合金循环 20 次后的 SEM

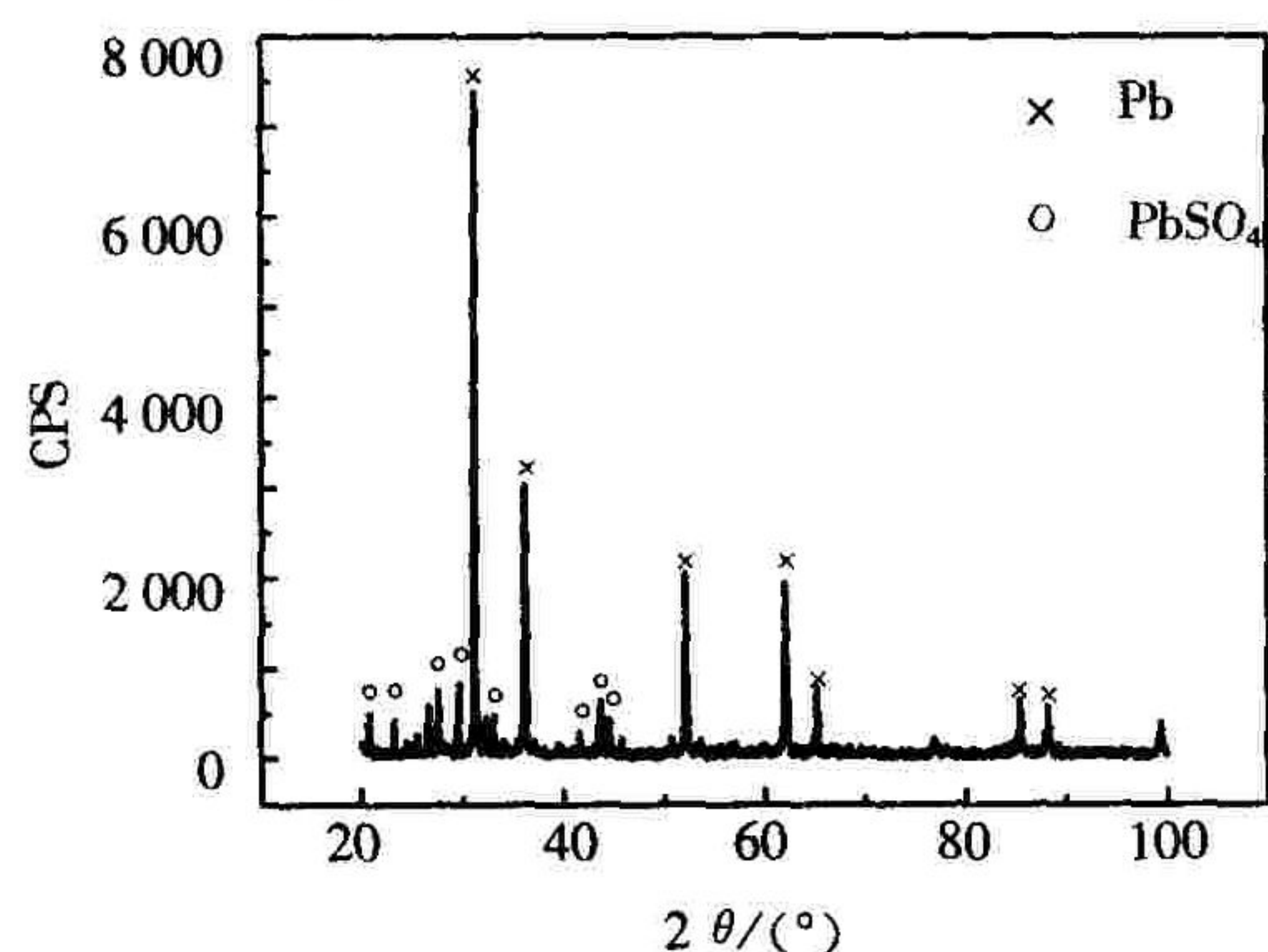


图6 铸造铅合金循环 20 次后的 XRD 图

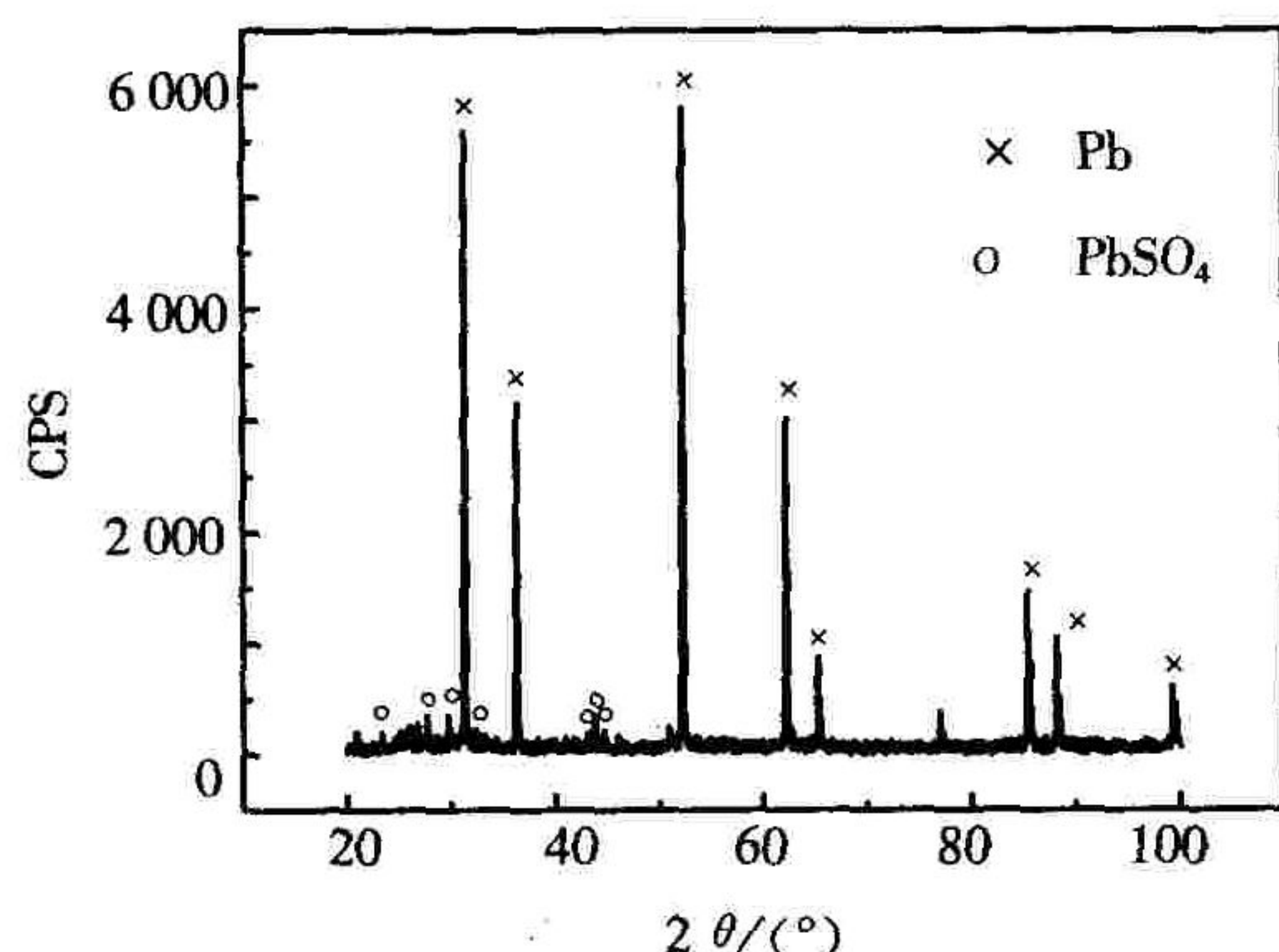


图7 电沉积的 Pb-Sn 合金循环 10 次后的 XRD 图

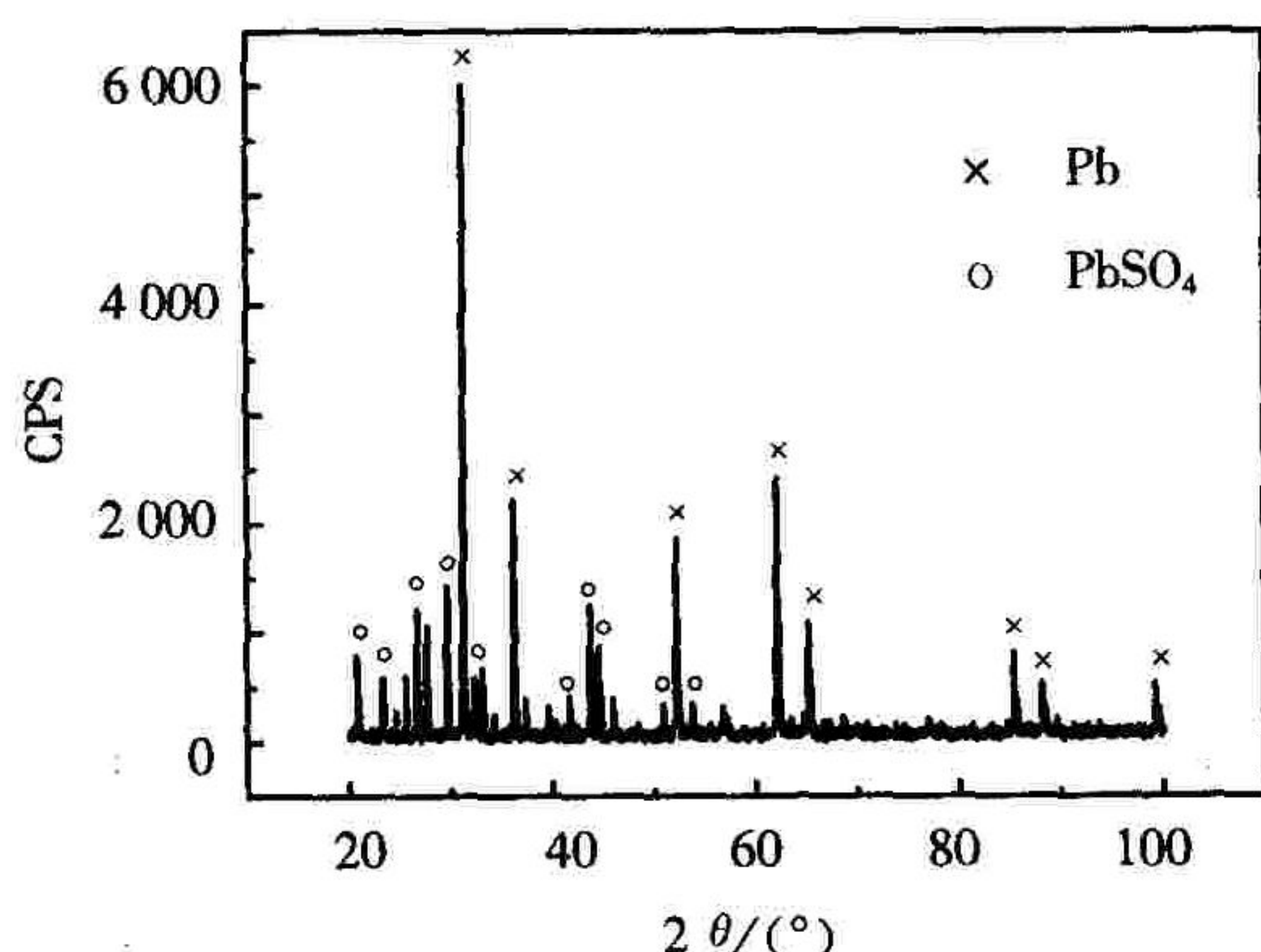


图8 电沉积的 Pb-Sn 合金循环 20 次后的 XRD 图
反应相同. 在 20 次循环过程中, 整个电化学反应的可逆性较好, 电极表面只有一部分 PbSO_4 . 同时发现, Pb-Sn 合金循环次数的增加使得 PbSO_4 的

含量相应增大, 由此可以证明随着氧化反应的加深, 还原反应逐渐变难, 导致 PbSO_4 在电极表面的残余量增多.

3 结 论

1) 在硫酸电解液中, 铜基体上电沉积铅合金电极与铸造铅合金电极的循环伏安曲线形状大致相同, 峰值电位差别很小, 两种电极表面发生的主要电化学反应相同.

2) SEM, XRD 的测试结果表明: 随着循环次数的增加, 电沉积 Pb-Sn 合金电极表面的腐蚀膜比较均匀, 晶粒较小, 缺陷较少, 并且随着循环次数的增加, 腐蚀膜有逐渐致密的趋势. 铸造铅合金电极表面的腐蚀膜晶粒较大, 缺陷较多.

参考文献:

- [1] 董为毅, 朱松然, 陈 国. 铅酸蓄电池负极泡沫铅板栅的制作方法 [P]. CN Patent: 1062084 C, 2001-02-14.
- [2] 刘荣培, 左孝青, 杨晓源. 泡沫铅的制备及预制块的研究 [J]. 兵器材料科学与工程, 2001, 24 (4): 38-41.
- [3] GYENG E, JUNG J, MAHATO B. Electroplated reticulated vitreous carbon current collectors for lead-acid batteries: opportunities and challenges [J]. J Power Sources, 2003, 113(2): 388-395.
- [4] GYENGEL E, JUNG J, SPLINTER S, *et al.* High specific surface area, reticulated current collectors for lead-acid batteries [J]. J Appl Electrochem, 2002, 32 (2): 287-295.
- [5] PRENGAMAN R D. Lead-acid Technology: A look to possible future achievements [J]. J Power Sources, 1999, 78 (1): 123-129.
- [6] 魏 杰, 赵 力, 孙芬莉, 等. 含铈和钇的铅酸板栅合金添加剂 [J]. 中国有色金属学报, 2003, 13 (2): 497-501.

(编辑 杨 波)