



锡含量对铅锡合金在硫酸溶液中 钝化膜性能的影响

李党国 周根树* 张 娟 郑茂盛

(西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 西安 710049)

摘要 利用线性电位扫描法(LSV)、循环伏安法(CV)和交流伏安法(ACV), 结合 Mott-Schottky 分析, 研究了锡含量对铅锡合金在硫酸溶液中形成的钝化膜性能的影响. 结果表明: 铅合金中加入 Sn 可以显著提高其耐腐蚀性能、减小其阳极膜电阻, 同时这些性能的改善随 Sn 含量的增加更为显著, 另外氧在铅合金上的析出过电位随合金中锡含量的增加而增加. Mott-Schottky 分析表明, 钝化膜呈 n 型半导体特征, 钝化膜中缺陷浓度随锡含量的增加而增加, 说明其施主密度 N_D 和膜的导电性能随锡含量的增加而增加.

关键词 铅锡合金 钝化膜 线形电位扫描 循环伏安 交流伏安 Mott-Schottky 分析

1 前言

随着经济发展和社会进步, 人们对少维护和免维护及全密封铅蓄电池的需求越来越大, 免维护和阀控式电池成为现代铅酸电池工业的发展趋势. 为满足铅酸电池免维护的性能要求, 大多采用铅钙合金或低锑合金作为板栅材料, 考虑到锑的析氢过电位较低^[1,2], 这样容易增加电池的水损耗和自放电, 需经常对电池进行维护. 铅钙合金最大的缺点在于: 正极板栅在深放电使用时, 表面很容易生成一层高阻抗的阳极膜, 主要组成为 PbO, 其电阻高达 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 阻碍了电流在板栅/活性物质界面间的传导, 导致电池早期容量损失^[3-6], 这严重影响了电池的深循环寿命. 铅和铅合金阳极极化时, 表面首先形成一层半透膜 PbSO₄, 它只允许 H⁺, OH⁻ 和 H₂O 透过, 而阻止 Pb²⁺ 和 SO₄²⁻ 的透过. 通过这种离子选择性透过, 使得 PbSO₄ 层下面的 pH 值可达到 9^[7]. 据文献^[8]报道, 在铅合金中加入一定量的 Sn 是有效的, 因为 Sn 可以

减小 PbO 层的厚度, 明显改善板栅/活性物质界面的阻抗特性, 减轻钝化现象. 但是, Bui 和柳^[9,10]研究表明, Sn 含量过高易在电解液中形成 Sn²⁺, 会增加铅酸电池的自放电. 对于 PbO 膜生长的动力学机理目前还不清楚, 一些学者提出了一些理论模型, 但存在分歧, 主要可分为溶解沉淀机理和氧扩散机理^[11,12].

为了更好地了解 Sn 对钝化膜传导率的影响和 PbO 的生长机理, 本文采用线性电位扫描(LSV)、循环伏安(CV)、交流伏安(ACV)、电化学阻抗谱测量方法, 借助 Mott-Schottky 分析, 来讨论 Sn 含量对 Pb-Sn 合金在硫酸溶液中形成的钝化膜性能的影响.

2 实验部分

试样采用纯度为 99.99%(质量分数)以上的铅和锡于坩埚中熔炼, 浇铸成棒状试样(20 mm×200 mm), 锡含量分别为 0.5%, 1.25%, 1.75%, 2.15% 和 2.5%(质量分数). 棒状试样经机械加工制成 5 mm×4 mm 的圆柱, 只露出一个面, 其余面用铜导线引出, 并用环

氧树脂密封于 L 形玻璃管内. 待固化后用 2000 号 SiC 金相砂纸粗磨, 再用 $0.5\ \mu\text{m}$ 氧化铝粉细磨, 最后用重蒸馏水清洗、烘干, 实验开始前先将电极在 $-1.6\ \text{V}_{\text{SCE}}$ 下阴极极化 20 min, 以去除试样制备过程中表面形成的氧化膜.

采用三电极体系, 所制得的电极为工作电极, 辅助电极用面积为 $2\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ 的铂片, 参比电极为饱和甘汞电极. 实验使用 CHI750 电化学工作站. 电解液为 $4.5\ \text{mol/L}$ 的 H_2SO_4 .

3 结果与讨论

3.1 线形电位扫描曲线

图 1 为铅和铅锡合金电极在 $4.5\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中阳极氧化 2 h 所形成氧化膜的线形电位扫描曲线. 对于纯 Pb 电极, 可以观察到两个阴极峰 a 和 b, 它们的峰电位分别约为 -0.57 和 $-0.5\ \text{V}$. 其中峰 a 对应 Pb(II) 化合物还原为 Pb, 峰 b 为 PbSO_4 还原为 Pb^[13]. 由图可以看出铅锡合金电极的 a, b 两峰的峰电位随 Sn 含量的增加而正向移动, 这表明锡的加入可以降低 Pb(II) 化合物和 PbSO_4 还原为 Pb 的还原电位. 另外还可以看出, a 和 b 两峰的峰电流随 Sn 含量的增加而变小, 说明 Sn 含量的增加可以抑制膜中 Pb(II) 化合物的生长, 这表明增加合金中的锡含量有可能提高铅合金的耐腐蚀性能. 另外, 由于 Pb(II) 化合物的高阻抗性能, 此实验结果同样也表明增加铅合金中的锡含量可以提高钝化膜的导电率, 这有利于铅酸电池的深循环性能的改善.

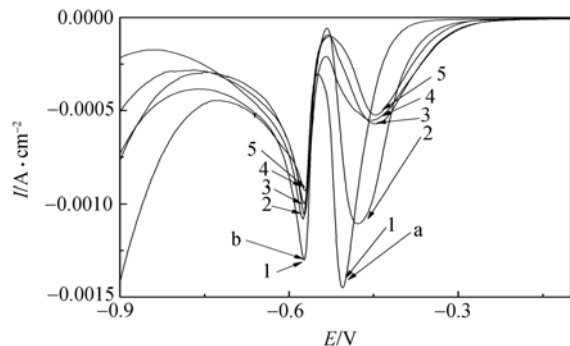


图 1 铅和铅锡合金在 $4.5\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的线形电位扫描曲线

1, Pb; 2, Pb0.5Sn; 3, Pb0.8Sn; 4, Pb1.78Sn; 5, Pb2.1Sn

3.2 铅和铅锡合金在 $4.5\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线

图 2 为铅和铅锡合金在 $4.5\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中

的循环伏安图. 从图中可以看到, 阳极扫描过程中有 a, b 和 c 3 个峰, 对应峰电位分别为 1.45 , 1.94 和 $2.1\ \text{V}$. 而在阴极扫描过程中形成一个大的阴极峰 d. a 峰相应于内层 PbO , PbSO_4 及少量基体 Pb 转化为 $\alpha\text{-PbO}_2$ 的反应. b 峰为外层 PbSO_4 转化为 $\beta\text{-PbO}_2$ 的反应, c 峰相应于氧气逸出的电流峰, 而 d 峰则相应于 $\alpha\text{-PbO}_2$ 还原为 PbSO_4 的电流峰^[14]. 从图 2 中可以看出, a, b, c 和 d 4 个峰的峰电流随锡含量增加而减小, 峰 c 的峰电位随 Sn 含量的增加而正移, 这说明 Sn 可以抑制氧在铅合金表面的析出.

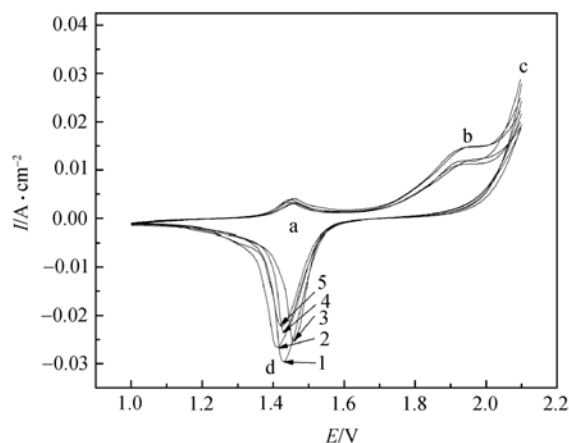


图 2 铅和铅锡合金在 $4.5\ \text{mol/L}\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中 $10\ \text{mV/s}$ 扫描速度下的循环伏安图

1, Pb; 2, Pb0.5Sn; 3, Pb0.8Sn; 4, Pb1.78Sn; 5, Pb2.1Sn

表 1 列出了循环扫描 100 次后 Pb 和 Pb-Sn 合金电极的氧化电量密度 (Q_{ox}) 和还原电量密度 (Q_{red}). 其中 Q_{ox} 和 Q_{red} 的不同主要由于氧气的析出造成. 根据 $(Q_{\text{ox}} - Q_{\text{red}})$ 的值可以判断氧气的电极上析出的难易程度, 比较后可以得到: Sn 的加入可能提高电极的析氧过电位.

表 1 100 次循环中氧化电量密度 (Q_{ox}) 和还原电量密度 (Q_{red}) 的比较

电极	$Q_{\text{ox}}/\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$Q_{\text{red}}/\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$	$(Q_{\text{ox}} - Q_{\text{red}})/\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$
Pb	110	30	80
Pb0.5Sn	105	28	77
Pb0.8Sn	96	24	72
Pb1.78Sn	93	22	71
Pb2.1Sn	90	20	70

3.3 铅和铅锡合金阳极膜的 Z' -E 曲线

阳极膜的导电率对铅酸电池的充放电性能有着显著影响, 由于 PbO 的电阻高达 $10^{11}\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, 所以 Pb(II) 氧化物在膜中的含量对电池的深循环性能影

响很大. 图3为纯Pb和Pb-Sn合金在1.28 V下、4.5 mol/L H_2SO_4 溶液中氧化成膜2 h后, 线性扫描还原过程中所测得的阻抗的实部(Z')和电位 E 的关系. 可以看出铅和铅锡合金表面氧化膜的阻抗相差很大, 并且随锡含量的增加阻抗逐渐减小, 与锡含量增大方向一致, 膜的阻抗依次为: 75, 75, 65, 53, 27 和 21 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. 这说明 Sn 能有效减小钝化膜的阻抗. 而且, Sn 含量超过0.8%时, 曲线上出现峰 f, 这与 PbO_{1+x} 的形成有关, 从 f 到 c, d 和 e 对应 PbO_{1+x} 转化为 PbO 的反应. 因为 PbO_{1+x} 的电导率随 x 减小而增加, x 值减到 0 时 PbO_{1+x} 变为 PbO, 而 PbO 具有很高的阻抗, 因此会出现 c, d 和 e 峰. 所有电极的钝化膜阻抗均在 -0.3 V 左右从 a~e 急剧下降到 g, 这是高阻抗的 PbO 还原为导电良好的 Pb 的结果. 因此, 在铅合金中添加一定量的 Sn 可以显著改善板栅在深放电条件下表面阳极腐蚀膜的导电性, 从而改善电池的充-放电性能.

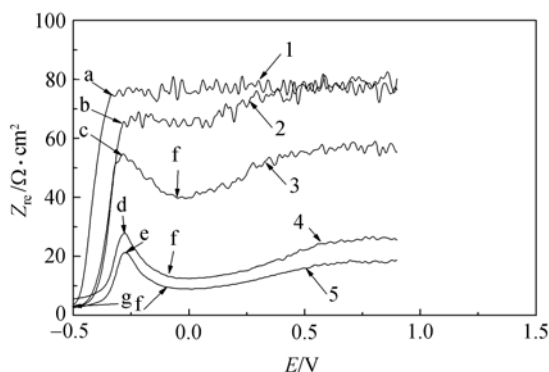


图3 纯铅和铅锡合金电极在1.28 V下、4.5 mol/L H_2SO_4 溶液中氧化成膜2 h后所形成阳极膜的阻抗的实部(Z')和电位 E 的关系

3.4 铅和铅锡合金阳极膜的半导体性能

Mott-Schottky分析常用于研究钝化膜的电性能, 它可以提供精确的信息如: 半导体类型、施主密度 N_D 或受主密度 N_A 、以及平带电位等. 对于n型半导体膜, 在进行Mott-Schottky分析时, 假设测定的电容主要对应于空间电荷电容, 其他串联电容像Hemholtz电容, 表面电容可以忽略不计. 这样在耗尽层测试电容的 C^{-2} 就会与电位 E 较好地符合Mott-Schottky方程. 因此, 耗尽层的空间电荷电容 C_{SC} 与电位 E 的关系可表示如下^[13,14]:

$$C_{SC}^{-2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} \left(E - E_{FB} - \frac{KT}{e} \right), \quad (1)$$

其中 ϵ_0 为真空电容率($8.85 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$), ϵ 为室温下钝化膜的介电常数取15.9, N_D 为施主浓度, E_{FB} 为平带电位, K 为玻尔兹曼常数, T 为温度, e 为电子电量($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$), 室温下 KT/e 约为 25 mV, 可以忽略不计. 根据 Mott-Schottky 图中 C_{SC} 与电位 E 直线的斜率可以求得施主密度 N_D , 然后根据直线的截距可以求得平带电位 E_{FB} .

图4表示Pb和Pb-Sn合金在电位1.28 V_{SCE} , 频率1000 Hz扫描速度10 mV/s条件下钝化膜的Mott-Schottky曲线. 从图中可以看出 Mott-Schottky 曲线是斜率为正的直线, 而斜率的正负可以描述半导体的类型, 由此得出 Pb 和 Pb-Sn 合金表面的阳极膜均为 n 型半导体. 而且, 斜率随 Sn 含量的增加而减小, 说明施主密度 N_D 随 Sn 含量增加而增加. 施主密度和平带电位的实验结果如表2, 可以看出施主密度在 $2.35 \times 10^{-21} \sim 1.445 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-3}$ 范围内, 表明这是高缺陷的 n 型半导体膜. 而且膜的施主密度随 Sn 含量的增加而增加. 平带电位不变约为 0 V_{SCE} .

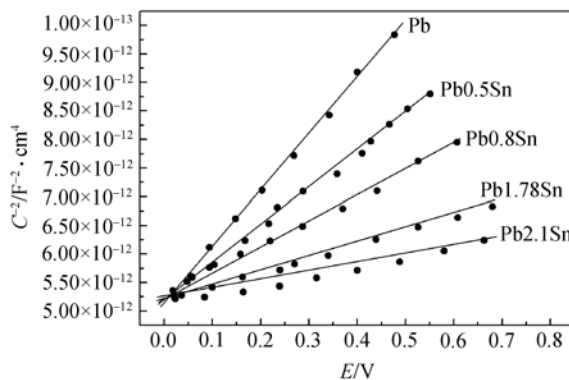


图4 Pb和Pb-Sn合金在1.28 V_{SCE} 成膜2 h的 Mott-Schottky 曲线

对于n型半导体, 缺陷是主要的导电介质, 铅钝化膜中可能有两种的掺杂: 铅离子空隙和氧空位. 但是铅离子空隙作为掺杂是不可能的, 因为铅原子太大, 不可能有太多铅原子跨越能垒. 因此只能是氧空位作掺杂. MacDonald^[15]研究表明, 钝化现象取决于受膜内静电场影响的点缺陷(对于铅合金的钝化膜是氧空位)的移动. 根据此理论模型, 随着膜内氧空位的增加, +2价铅氧化物可以氧化为+4价, 也就是氧空位含量较高会促进PbO转化为 PbO_{1+x} ($0 < x < 1$). 对于 Pb-Sn 合金, 膜中 Sn 利于提高钝化膜的传导率, 因为

表 2 施主密度 N_D 和平带电位 E_{FB} 的实验结果

电极	N_D/cm^3	E_{FB}/V
Pb1.78Sn	1.445×10^{-22}	0.008
Pb0.8Sn	9.750×10^{-21}	-0.033
Pb0.5Sn	5.570×10^{-21}	-0.070
Pb2.1Sn	3.588×10^{-21}	0.015
Pb	2.350×10^{-21}	-0.054

Sn 以 Sn^{3+} 形式进入 $\text{PbO}/\text{PbO}_{1+x}$ 晶格, 促使 PbO 转化为 PbO_{1+x} [16].

4 结论

研究 Sn 含量对 Pb-Sn 合金在 4.5 mol/L 硫酸溶液中电化学性能的影响可得出如下结论:

(1) 加入合金成分 Sn 可以阻止膜中 Pb(II) 混合物的增长, 随 Sn 含量增加而更显著;

(2) Sn 的添加可以提高析氧过电位, 析氧电流随 Sn 含量增加而减小;

(3) Sn 加入 Pb 合金的含量超过 0.8% 时, 可以明显降低铅合金在 1.28 V_{SCE} 下硫酸溶液中形成的阳极膜的阻抗;

(4) Pb 和 Pb-Sn 合金表面形成的阳极膜呈 n 型半导体特性, 膜的施主密度随 Sn 含量增加而增加, 表明 Sn 具有把半导体铅氧化物层转化为高传导性的作用.

参 考 文 献

- Mahato B K, Strebe J L, Wilkinson D F, Bullock K R. Effect of antimony on lead-acid battery negative. *J Electrochem Soc*, 1985, 132(1): 19—23 [DOI]
- Hirascuva T, Sasaki K, Taguchi M, Kaneko H. Electrochemical characteristics of Pb-Sb alloys in sulfuric acid solutions. *J Power Sources*, 2000, 85(1): 44—48 [DOI]
- Cailierie J L, Albert L. Lead-calcium alloy development: quality improvement. *J Power Sources*, 1997, 67(1-2): 279—281 [DOI]
- Pavlov D. Mechanism of action of Sn on the passivation phenomena in the lead-acid battery positive plate (Sn-free effect). *J Electrochem Soc*, 1989, 136(1): 27—33 [DOI]
- Brissaud C, Reumont G, Smaha J P, Foct J. Structural and morphological study of damage in lead/acid batteries during cycling and floating tests. *J Power Sources*, 1997, 64(1-2): 117—122 [DOI]
- Hollenkamp A F. When is capacity loss in lead/acid batteries 'premature'? *J Power Sources*, 1996, 59(1-2): 87—98 [DOI]
- Simon P, Bui N, Pebere N, Dabosi F, Albert L. Characterization by electrochemical impedance spectroscopy of passive layers formed on lead-tin alloys, in tetraborate and sulfuric acid solutions. *J Power Sources*, 1995, 55(1): 63—71 [DOI]
- Takehara Z, Kanamura K, Kawanami K. The oxidation reaction of lead sulfate formed at the interface between the lead plate and the porous active material of a lead acid battery. *J Electrochem Soc*, 1990, 137(3): 800—804 [DOI]
- Bui N, Mattesco P, Simon P, Steinmetz J, Rocca E. The tin effect in lead-calcium alloys. *J Power Sources*, 1997, 67(1-2): 61—67 [DOI]
- 柳厚田, 杨炯, 梁海河, 周伟舫. 铅酸蓄电池正极添加剂的研究. *复旦学报(自然科学版)*, 1999, 38(5): 572—577
- Roccca E, Steinmetz J, Weber S. Mechanism of formation of dense anodic films of PbO on lead and lead alloys in sulfuric acid: use of an ^{18}O tracer. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(1): 54—58 [DOI]
- Pavlov D. Processes in solid state at anodic oxidation of a lead electrode in H_2SO_4 solution and their dependence on the oxide structure and properties. *Electrochim Acta*, 1978, 23(9): 845—854
- Wilson H W. A model for the current-voltage curve of photoexcited semiconductor electrodes. *J Appl Phys*, 1977, 48(10): 4292—4297
- Dewald J F. The charge distribution at the zinc oxide-electrolyte interface. *J Phys Chem Solids*, 1960, 14: 155—161
- MacDonald D D. The point defect model for the passive state. *J Electrochem Soc*, 1992, 139(12): 3434—3449 [DOI]
- Culpin B. The effect of tin on the performance of positive plates in lead/acid batteries. *J Power Sources*, 1992, 38(1-2): 63—74 [DOI]