

# 阀控密封铅酸电池正极板栅在不同硫酸 电解液中的电化学反应

伊廷锋<sup>1,2,3</sup>, 刘 计<sup>2</sup>, 王振波<sup>1</sup>, 陈体銜<sup>3</sup>, 刘孝伟<sup>3</sup>, 郝国栋<sup>4</sup>, 左朋建<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 化工学院, 150001 哈尔滨; 2. 安徽工业大学 化学与化工学院, 243002 安徽 马鞍山;  
3. 超威电源有限公司, 313100 浙江 湖州; 4. 牡丹江师范学院 化学与化工学院, 157012 黑龙江 牡丹江)

**摘要:** 为研究正极板栅的腐蚀对阀控密封铅酸(VRLA)蓄电池失效的影响,分别采用循环伏安(CV)、电化学阻抗谱(EIS)和塔菲尔曲线研究了VRLA电池正极板栅在不同硫酸密度电解液的电化学行为.结果表明:氧化峰和还原峰的峰值电势均随硫酸密度的降低发生正移,说明Pb向PbSO<sub>4</sub>转化变困难,而PbSO<sub>4</sub>还原为Pb变得更容易;峰电流值随着硫酸密度的降低而增大,说明硫酸密度越小转化速率越快.酸密度影响正极板栅腐蚀膜的导电性,硫酸密度在1.30 g·cm<sup>-3</sup>左右时,板栅腐蚀膜的导电性较好.适当降低酸密度对提高板栅腐蚀膜的导电性有利.

**关键词:** 阀控密封铅酸电池;正极板栅;硫酸;电化学反应

中图分类号: TM912.1 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2014)10-0065-04

## Electrochemical behavior of positive-electrode grid for VRLA battery in different density sulfuric acid electrolyte

YI Tingfeng<sup>1,2,3</sup>, LIU Ji<sup>2</sup>, WANG Zhenbo<sup>1</sup>, CHEN Tixian<sup>3</sup>, LIU Xiaowei<sup>3</sup>, HAO Guodong<sup>4</sup>, ZUO Pengjian<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, 150001 Harbin, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University of Technology, 243002 Maanshan, Anhui, China; 3. Chilwee Power Co., Ltd, 313100 Huzhou, Zhejiang, China; 4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Mudanjiang Normal University, 157012 Mudanjiang, Heilongjiang, China)

**Abstract:** To investigate the effect of positive-electrode grid on the failure of valve-regulated lead acid (VRLA) battery, the electrochemical behavior of positive-electrode grid for VRLA battery in the different density sulfuric acid electrolyte is studied by cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel curves, respectively. The result shows that the peak potential of oxidation and reduction peaks move to positive direction with the decrease of sulfuric acid density, indicating that lead can difficultly convert into lead sulfate, but lead sulfate easily convert into lead. The peak current increases with the decrease of sulfuric acid density, revealing that the lower sulfuric acid density is, the faster rate of conversion is. The acid density affects the conductivity of positive grid corrosion film, and the conductivity of positive grid corrosion film is good when the sulfuric acid density is about 1.30 g·cm<sup>-3</sup>. It is beneficial to improve the conductivity of grid corrosion film by decreasing the acid concentration.

**Keywords:** VRLA battery; positive-electrode grid; sulfuric acid; electrochemical behavior

收稿日期: 2013-11-08.

基金项目: 浙江省博士后科研择优资助项目(Bsh1201013);牡丹江市科技攻关项目(G2012g0008);黑龙江省教育厅科技项目(11521575);中国博士后科学基金资助项目(2012M520749);安徽工业大学创新团队资助项目(TD201202).

作者简介: 伊廷锋(1979—),男,教授,博士后;  
王振波(1973—),男,教授,博士生导师;  
左朋建(1980—),男,副教授,博士生导师.

通信作者: 王振波, wangzhib@hit.edu.cn.

目前,铅酸电池因具有成本低廉、原材料来源丰富、使用可靠等优点成为电动车的首选电源<sup>[1]</sup>.作为铅酸电池非活性部件的板栅,主要具有两大功能:支撑活性物质,充当活性物质的载体;传导和汇集电流,使电流均匀分布在活性物质上.板栅是铅

酸电池的基本物质之一,占蓄电池总质量的 20%~30%,因此,铅蓄电池板栅材料的选择非常重要<sup>[2]</sup>. 正极板栅腐蚀是电池失效的一种方式,对电池影响很大,故研究板栅腐蚀的意义不言而喻.

## 1 实验

### 1.1 电极的制备及预处理

取生产线上的普通正极板栅(6-DZM-12, 成分为 Pb-Ca-Sn-Al 合金),将两边的极耳剪下,并用环氧树脂封住四周露出一个栅格的面积(1 cm×1 cm),然后用不同目数(1 000, 1 500)的耐水性砂纸打磨至光滑,去离子水清洗干净,以  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  的扫描速度对研究电极进行阴极还原,从  $-1.1 \sim -1.2 \text{ V}$ (相对于参比电极),去除电极表面可能存在的氧化膜,然后进行电化学测试.

### 1.2 循环伏安及 Tafel 曲线测试

采用上海辰华 CHI1140A 型电化学工作站进行循环伏安(CV)和 Tafel 曲线测试,实验在三室电解槽中进行,大面积纯铅电极作为辅助电极,汞-硫酸亚汞( $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , 饱和  $\text{K}_2\text{SO}_4$ )电极作为参比电极,  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  电极的标准电极电势为  $0.621 \text{ V}$ (vs. SHE,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ),硫酸溶液为电解液.扫描速度为  $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,扫描电位范围:  $-1.6 \sim 1.6 \text{ V}$ (相对于参比电极).

### 1.3 电化学阻抗谱测试

电化学阻抗谱测试使用 PARSTAT4000 电化学综合测试仪,测试频率范围为  $0.05 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$ ,正弦波信号的波动幅度为交流  $5 \text{ mV}$ ,测试温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同密度硫酸溶液中的循环伏安行为

图 1 为不同硫酸密度下的循环伏安曲线.可以看出,电极在正向扫描过程中依次出现 A1 和 A2 两个氧化峰,在负向扫描过程出现一个氧化峰 A3,并且依次出现了 C1、C2、C3、C4 4 个还原峰.根据各峰对应的电极电位可以推断:A1 峰为 Pb/PbSO<sub>4</sub> 的转化峰,A2 峰为 PbSO<sub>4</sub>/PbO<sub>2</sub> 的转化峰和析氧峰的叠加峰<sup>[3]</sup>,A3 峰一般认为是 PbSO<sub>4</sub> 生成后其下层非化学计量 PbO<sub>x</sub> 的生成峰<sup>[4]</sup>.C1 峰为 PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub> 的转化峰<sup>[5]</sup>,C2 峰为 PbO 和 PbO<sub>x</sub> 的还原峰或者是碱式硫酸铅的还原峰,C3 峰为 PbSO<sub>4</sub>/Pb 转化峰<sup>[6]</sup>,C4 峰为析氢峰.

图 2、3 分别为图 1 中对应峰的局部放大图.可以看出,无论是氧化峰还是还原峰的峰值电势均随硫酸密度的降低发生正移.说明 Pb 向 PbSO<sub>4</sub>

转化变困难,而 PbSO<sub>4</sub> 还原为 Pb 变得更容易.峰电流值随着硫酸密度的降低而增大,说明硫酸密度越小转化速率越快.

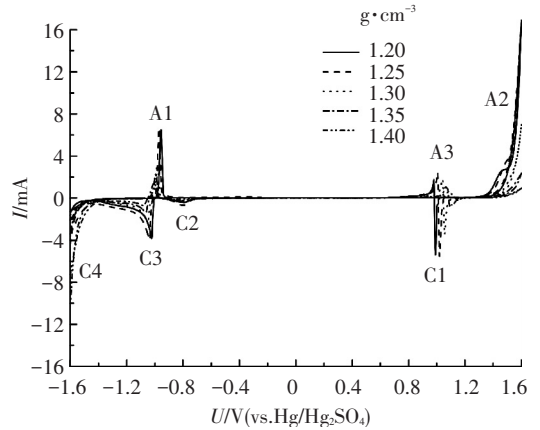


图 1 正极板栅在不同密度硫酸溶液中循环伏安曲线

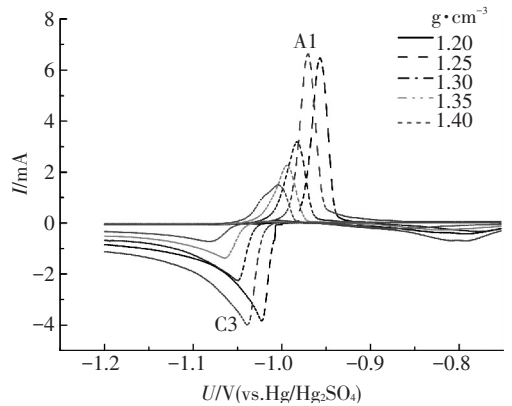


图 2 图 1 中 A1 峰与 C3 峰的放大图

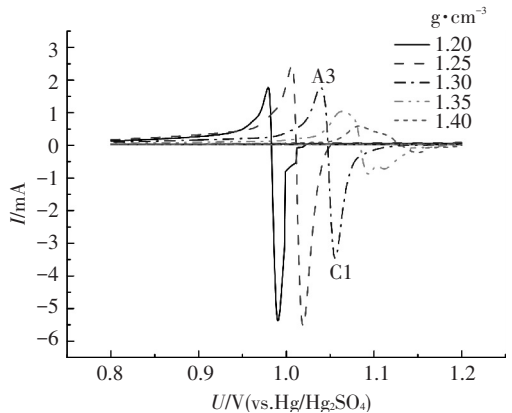
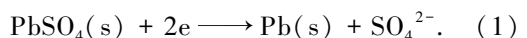


图 3 图 1 中 A3 峰与 C1 峰的放大图

由图 3 可知:无论是氧化峰还是还原峰的峰值电势均随硫酸密度的降低发生负移,说明 PbSO<sub>4</sub> 更容易被氧化为 PbO<sub>2</sub>.峰电流值也随硫酸密度的降低而增大,这些说明在蓄电池化成工艺阶段可适当降低硫酸密度.

峰值电势的移动与平衡电势有关,对于 A1 与 C3 峰值电势,当负向扫描时发生如下反应:

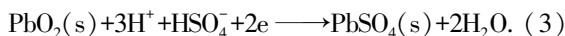


由能斯特方程可得

$$\phi_{(\text{PbSO}_4/\text{Pb})} = \phi_{(\text{PbSO}_4/\text{Pb})}^\theta - \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{SO}_4^{2-}}). \quad (2)$$

当硫酸的密度降低时,  $a_{\text{SO}_4^{2-}}$  减小,  $\phi_{(\text{PbSO}_4/\text{Pb})}$  增大, 故  $\text{PbSO}_4$  与  $\text{Pb}$  转化峰的峰电极电势会随硫酸密度的降低而发生正向移动。

C1 峰电势的移动与 C3 峰电势正好相反, 当负向扫描时发生如下反应:



由能斯特方程可得

$$\phi_{(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)} = \phi_{(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)}^\theta + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{H}^+}^3 a_{\text{HSO}_4^-}). \quad (4)$$

当硫酸密度降低时,  $a_{\text{H}^+}^3 a_{\text{HSO}_4^-}$  减小,  $\phi_{(\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4)}$  也减小, 故峰电势会发生负向移动。由图 2 可见, A3 峰的峰电势随硫酸密度的降低发生负向移动, 峰电流随硫酸密度的降低而增大, 说明随硫酸密度的降低板栅生成非化学计量的  $\text{PbO}_x$  越容易。非化学计量的  $\text{PbO}_x$  是影响腐蚀膜导电性的关键,  $x > 1.5$  时腐蚀膜有良好的导电性<sup>[7]</sup>, 否则其导电性极差, 几乎相当于绝缘体。可见适当降低酸密度对提高腐蚀膜的导电性有利, 有利于蓄电池的深循环、克服早期容量损失和延长使用寿命。

## 2.2 不同密度硫酸中的电化学阻抗谱行为

图 4 为不同硫酸密度下的电化学阻抗谱 (Nyquist 图), 数据拟合采用图 5 所示的等效电路<sup>[8]</sup>。可以看出, 正极板栅在硫酸溶液中的电化学阻抗谱在高频区是一个半圆弧, 属于电化学电荷传递控制, 半圆弧的半径越大说明电荷转移越困难; 在低频区为一条直线, 扩散控制过程。从总体上看, 该过程是一个在腐蚀膜内电荷转移与反应物或产物传递共同控制过程。其中,  $R_s$  为 Luggin 毛细管和研究电极表面之间的溶液电阻,  $C$  为纯电容元件,  $R_{ct}$  为腐蚀膜孔隙内金属腐蚀反应的电荷转移电阻,  $Z_w$  为电极反应界面双电层的 Warburg 阻抗<sup>[9-10]</sup>, 拟合结果见表 1。由表 1 可知,  $R_s$  值并未随硫酸密度的增加而减小, 而是先增大后减小再增大, 随硫酸密度变化呈波动变化。可见  $R_s$  并非简单的溶液电阻, 还包括导线电阻、接触电阻和板栅合金表面膜电阻。一般而言, 导线电阻、接触电阻基本不变,  $R_s$  的变化是由溶液电阻和合金表面膜电阻的变化引起的。溶液电阻主要与电极表面到 Luggin 毛细管的距离和溶液密度有关: 距离越小, 密度越大,  $R_s$  越小。腐蚀膜的导电性越好,  $R_s$  越小。从表 1 看到  $R_s$  差值不大, 而且与  $R_{ct}$  相比很小,  $1.35 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的溶液电阻最小。

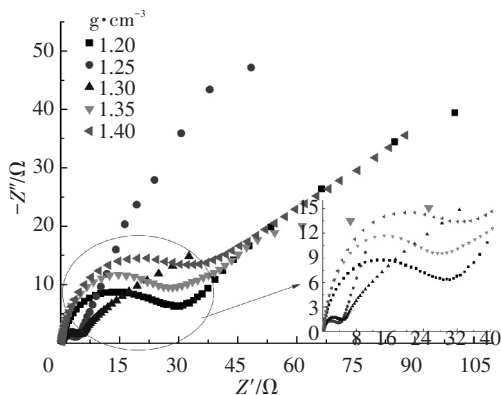


图 4 不同硫酸密度下正极板栅的 Nyquist 图

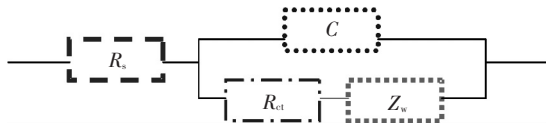


图 5 不同密度硫酸下 Nyquist 图拟合所用等效电路

表 1 正极板栅在不同硫酸密度下 EIS 数据的拟合值

酸密度/ ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	$R_s$ / $\Omega$	$C$ / $10^{-5} \text{F}$	$R_{ct}$ / $\Omega$	$Z_w$ / ( $\Omega^{-1} \cdot \text{s}^{1/2}$ )
1.20	0.445 4	4.305	19.38	0.022 32
1.25	0.507 2	6.723	4.40	0.023 10
1.30	0.351 4	7.034	3.68	0.058 36
1.35	0.286 5	6.131	21.18	0.012 09
1.40	0.414 8	8.234	29.94	0.0197 0

随着硫酸密度的增加,  $C$  增加, 这可能是生成的多孔性腐蚀产物如  $\text{PbO}$ 、 $\text{PbSO}_4$  在增加, 增加了双电层的面积, 所以  $C$  值增加; 但当酸密度大于  $1.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  时,  $C$  值又减小, 这可能是由于酸密度增加, 腐蚀层的厚度增大,  $C$  值减小。

当腐蚀膜孔率增加时, 一方面增大了由氧扩散控制的  $\text{PbO}$  膜的生长速度, 使得  $\text{PbO}$  膜的厚度增加; 另一方面使  $\text{PbO}$  更易被氧化成  $\text{PbO}_x$  ( $1 < x < 2$ ), 提高膜的导电性<sup>[11-12]</sup>。随着反应的进行, 膜不断增厚, 电化学反应速率降低, 离子迁移的难度增加, 从而  $R_{ct}$  增加。 $R_{ct}$  先减小的原因可能是酸密度增加, 迁移离子数目增加。

$Z_w$  的变化可能与膜的厚度有关, 从表 1 和图 4 可知, 正极板栅在密度为  $1.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  左右的硫酸电解质中的电化学反应电阻  $R_{ct}$  最小。从以上数据可知, 酸密度影响着正极板栅腐蚀膜的导电性, 密度在  $1.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  左右腐蚀膜的导电性较好, 有利于铅酸蓄电池的深循环。这与实际生产一致, 车间在灌酸工序中一般采用  $1.24 \sim 1.27 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的硫酸, 化成后酸密度升高, 一般在  $1.30 \sim 1.36 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 甚至更高。

## 2.3 不同密度硫酸中的 Tafel 行为

正极板栅在不同密度硫酸中的 Tafel 曲线如图 6 所示, 由曲线所得的腐蚀电位与腐蚀电流密度如表 2 所示。

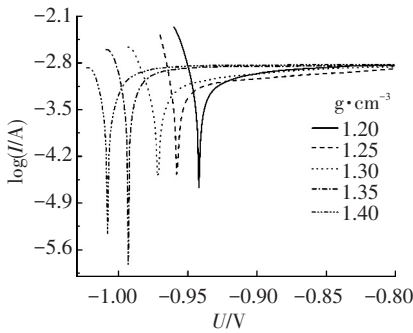


图 6 正极板栅在不同密度硫酸中的 Tafel 曲线

表 2 不同硫酸密度下 Tafel 曲线的数据

$\rho(\text{硫酸}) / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$J_{\text{corr}} / (\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$
1.20	-0.942 8	1.486
1.25	-0.957 9	1.265
1.30	-0.970 4	1.390
1.35	-0.992 6	1.455
1.40	-1.007 0	1.508

从表 2 可以看出,不同酸密度下 Tafel 曲线的腐蚀电位  $E_{\text{corr}}$  均在  $-1.0 \text{ V}$  左右,由前面的循环伏安测试结果可知,为 Pb 与  $\text{PbSO}_4$  转化峰的峰电势范围.硫酸密度增大,  $E_{\text{corr}}$  随之负移,表明正极板栅在硫酸密度较大时更容易发生腐蚀,这与前面的循环伏安测试结果一致.从腐蚀电流密度  $J_{\text{corr}}$  来看,硫酸密度小时,所得腐蚀电流一般也比较小,表明正极板栅在低密度的硫酸中耐腐蚀性较好.  $1.25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  硫酸的腐蚀速率最慢,  $1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  硫酸的腐蚀速率最快.值得指出的是,硫酸密度为  $1.20 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  时,腐蚀电流最大 ( $1.486 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ),这可能与铅合金板栅不易形成转化膜或膜较薄,故而耐蚀性较差有关.综合不同密度下的循环伏安曲线、电化学阻抗谱以及 Tafel 曲线,可知酸的密度不同,形成的  $\text{PbSO}_4$  层的结构和厚度不同.

### 3 结 论

1) 随着硫酸密度的降低,  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$  氧化峰和还原峰的峰值电势都发生正移,说明 Pb 向  $\text{PbSO}_4$  转化变困难,而  $\text{PbSO}_4$  还原为 Pb 更容易;  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  氧化峰还是还原峰的峰值电势均随硫酸密度的降低发生负移,说明  $\text{PbSO}_4$  更容易被氧化为  $\text{PbO}_2$ . 峰电流值也随着硫酸密度的降低而增大,说明在蓄电池化成工艺阶段可适当降低硫酸密度.

2) 随着硫酸密度的降低,板栅表面越容易生成非化学计量的  $\text{PbO}_x$ ,适当降低酸密度对提高腐蚀膜的导电性有利,有利于蓄电池的深循环、克服早期容量损失和延长使用寿命.

3) 硫酸密度影响着正极板栅腐蚀膜的导电性,密度在  $1.30 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  左右腐蚀膜的导电性较

好,有利于铅酸蓄电池的深循环.硫酸的密度不同,形成的  $\text{PbSO}_4$  层的结构和厚度不同.

### 参考文献

- [1] GAO P, LIU Y, BU X, et al. Solvothermal synthesis of  $\alpha\text{-PbO}$  from lead dioxide and its electrochemical performance as a positive electrode material [J]. J Power Sources, 2013, 242: 299-304.
- [2] MAY G J, MALESCHITZ N, DIERMAIER H, et al. The optimisation of grid designs for valve-regulated lead/acid batteries for hybrid electric vehicle applications [J]. J Power Sources, 2010, 195(14): 4520-4524.
- [3] LI H, LIU H, WANG Q, et al. Effects of covalently bonded siloxane on the electrochemical and physical behaviour of GEL-VRLA battery [J]. Electrochim Acta, 2010, 56(2): 663-666.
- [4] TANG L, LI A, CHEN H, et al. The electrochemical performances of a novel lead-sodium binary grid alloy for lead-acid batteries [J]. Electrochim Acta, 2011, 56(12): 4566-4570.
- [5] MONAHOV B, PAVLOV D, KIRCHEV A, et al. Influence of pH of the  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution on the phase composition of the  $\text{PbO}_2$  active mass and of the  $\text{PbO}_2$  anodic layer formed during cycling of lead electrodes [J]. J Power Sources, 2013, 113(2): 281-292.
- [6] PAVLOV D, RUEVSKI S. Semi-suspension technology for preparation of tetrabasic lead sulfate pastes for lead-acid batteries [J]. J Power Sources, 2001, 95(1/2): 191-202.
- [7] 闫智刚, 包有富, 胡信国. 极化时间与电位对铅锡合金钝化层性能的影响[J]. 电源技术, 2001, 25(20): 88-90.
- [8] 戴长松, 王殿龙, 伊廷锋, 等. 泡沫铅对 VRLA 电池负极活性物质结构及性能影响 [J]. 无机化学学报, 2005, 21(12): 1875-1879.
- [9] GUO W X, SHU D, CHEN H Y, et al. Study on the structure and property of lead tellurium alloy as the positive grid of lead-acid batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 475(1/2): 102-109.
- [10] LI A, CHEN Y, CHEN H, et al. Electrochemical behavior and application of lead-lanthanum alloys for positive grids of lead-acid batteries [J]. J Power Sources, 2009, 189(2): 1204-1211.
- [11] 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]. J Power Sources, 1998, 73(1): 30-35.
- [12] 胡信国, 林道勇, 包有富, 等. 铅酸蓄电池板栅合金的 EIS 研究[J]. 电池, 2003, 33(3): 139-141.

(编辑 刘 彤)