

# Research on Oxygen Behavior of New Lead-Calcium Alloy with Lanthanum in Sulfuric Acid Solution

Wen-qing Zhang<sup>1,3,4,a</sup>, Ai-ju Li<sup>1,2,3,4,b</sup>, Hong-yu Chen<sup>1,3,4</sup>,  
Tian-ren Zhang<sup>2</sup>, An-fu Ren<sup>2</sup>

<sup>1</sup>School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangdong 510006, Guangzhou, P. R. China;

<sup>2</sup>Zhejiang tianneng Battery co.ltd. Zhejiang 313117, Huzhou, P. R. China; <sup>3</sup>Base of Production, Education & Research on Energy Storage and Power Battery of Guangdong Higher Education Institutes, Guangdong 510006, Guangzhou, P. R. China; <sup>4</sup>Engineering Research Center of

Materials and Technology for Electrochemical Energy Storage of Ministry of Education, Guangdong 510006, Guangzhou, P. R. China

Email: <sup>a</sup>wenqing1208@yahoo.com.cn, <sup>b</sup>liaiju@scnu.edu.cn

**Abstract:** The anodic oxygen behavior of new lead-calcium alloys with different lanthanum content were investigated in 1.28g·cm<sup>-3</sup> sulfuric acid solution by means of linear sweep voltammetry (LSV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The experimental results showed that the oxygen overpotential and the resistance of oxygen reaction on the electrodes of lead-calcium alloys with lanthanum are higher than that on the Pb electrode, It was found that the addition of La can inhibit the oxygen evolution reaction on the lead-calcium alloys electrodes, and La amounts of 0.005 wt.% in lead-calcium alloys electrodes can lead to a more effective inhibition.

**Keywords:** lead-calcium alloys; the oxygen overpotential; lanthanum

## 添加镧的新型铅钙合金在硫酸溶液中的析氧行为研究

张文清<sup>1,3,4</sup>, 李爱菊<sup>1,2,3,4</sup>, 陈红雨<sup>1,3,4</sup>, 张天任<sup>2</sup>, 任安福<sup>2</sup>

<sup>1</sup>华南师范大学化学与环境学院, 广东 广州, 中国, 510006; <sup>2</sup>浙江天能电池有限公司, 浙江 湖州, 中国, 313117; <sup>3</sup>广东高校储能与动力电池产学研结合示范基地, 广东 广州, 中国, 510006; <sup>4</sup>电化学储能材料与技术教育部工程研究中心, 广东 广州, 中国, 510006

Email: wenqing1208@yahoo.com.cn, liaiju@scnu.edu.cn

**摘要:** 本文采用线性电位扫描 (LSV)、交流阻抗 (EIS) 方法研究了添加了不同镧含量的铅钙合金在硫酸溶液中的阳极析氧行为。实验结果表明, 镧的添加能够增加析氧过电位, 提高析氧反应电阻, 对氧气的析出有一定的抑制作用, 其中镧含量为 0.005% 的合金电极其析氧反应抑制作用较明显, 析氧量较小。

**关键词:** 铅钙合金; 析氧过电位; 镧

### 1 引言

传统的铅钙合金用于铅酸电池的板栅合金时, 由于太阳能和风能特有的不稳定性和间歇性, 容易导致储能电池的季节性过压过充、欠流欠充。这些容易引起电池的早期容量损失 (PCL), 大大减少寿命。本文研究开发的光伏系统储能电池用新型稀土铅基合金既可以改善阀控密封铅酸蓄电池免维护性能问题, 也可以将类似的稀土铅合金应用于我国电动自行车行业替代有毒有害的铅锑镉合金。

资助信息: 储能电池用铅基稀土合金的制备与电化学性能研究基金资助项目 (9151063101000052)

### 2 实验

研究电极为空白纯铅电极和在 Pb-0.08%Ca 合金中加入稀土镧的电极, 镧的含量分别为: 0%、0.005%、0.01%、0.03%、0.05%、0.1%, 分别称为 1#、2#、3#、4#、5#、6#合金, 电化学测试采用三电极体系, 电解液为 1.28g/cm<sup>3</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液, 由 A.R 试剂和重蒸水配制而成, 各研究电极作为工作电极, 辅助电极为 Pt 电极, 参比电极为 Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 电极, 本文电位均相对于该参比电极而言。电化学实验线性电位扫描使用 CHI660 电化学工作站, 交流阻抗测试使用 Autolab

PGSTAT-30 型电化学系统、 M237A 恒电位仪和 M5210 锁相放大器(EG, &G 公司), 频率范围: 1Hz-100kHz, 信号幅值为 10mV 正弦波。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 线性电位扫描(LSV)

在析氧电位下, 氧气的析出是在阳极膜和硫酸溶液界面进行, 即氧气是在铅合金表面被氧化成的  $PbO_2$  膜上析出,  $PbO_2$  膜的厚度直接影响铅上氧的过电位, 因而只有铅电极在析氧电位下进行预处理即氧化一段时间后, 才能得到相同条件下的数据。因此, 在每次实验开始前, 先将研究电极于 -1.2V 下预极化 10min, 除去电极表面可能的氧化层, 然后在较高阳极电位 (1.7V) 下成膜一定时间(1h), 使研究电极表面生成的  $PbO_2$  膜达到一个比较稳定的厚度, 再从 +1.7V 负向扫描至 +1.2V, 测量线性电位扫描曲线 (LSV)。这是由于一旦电位下降, 氧化膜实际停止生长, 此时发生的主要是析氧反应, E-LogI 关系几乎不受氧化膜厚度的影响。

图 1 所示为各电极在  $1.28g/cm^3$  硫酸溶液中的析氧曲线, 扫速为  $5mV/s$ , 图 2 为拟合线性关系得到的电位与电流对数的关系。图 1 显示相同电位下纯铅电极的析氧电流都比添加镧的铅钙合金的大, 图 1 所示为各电极在  $1.28g/cm^3$  硫酸溶液中的析氧曲线, 扫速为  $5mV/s$ , 图 2 为拟合线性关系得到的电位与电流对数的关系。图 1 显示相同电位下纯铅电极的析氧电流都比添加镧的铅钙合金的大, 图 2 发现添加镧的铅钙合金电极的析氧过电位都比纯铅要高, 由此可知, 添加镧对铅酸蓄电池析氧行为是有抑制作用, 且镧含量为 0.005% 和 0.03% 的 Pb-0.08%Ca 合金电极的析氧过电位较高, 析氧的抑制作用<sup>[1-3]</sup>相对较明显。减少氧气的

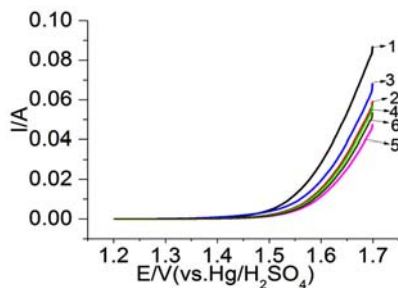


Fig 1. Anodic polarization curves of lead and lead-0.08%calcium-lanthanum alloy electrodes ( $v=5mV/s$ )

图 1. 纯铅电极和 Pb-0.08%Ca-La 合金电极的析氧曲线( $v=5mV/s$ )

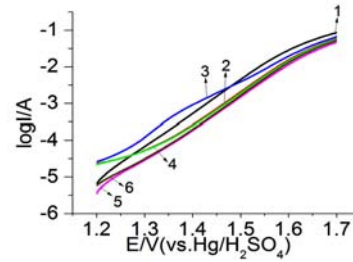


Fig 2. The relationship between potential and logarithm of current

图 2. 电位与电流对数的关系

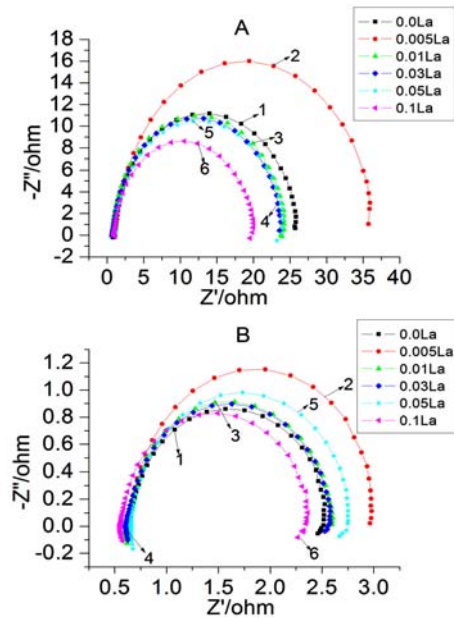


Fig 3. Nyquist plots of oxygen evolution reaction on lead and lead-0.08%calcium-lanthanum alloy electrodes in  $1.28 g/cm^3 H_2SO_4$  solution at different potentials (A: 1.5V, B: 1.6V)

图 3. 纯铅电极和 Pb-0.08%Ca-La 合金电极在  $1.28g/cm^3 H_2SO_4$  溶液中不同电位下的复数平面阻抗谱

(A: 1.5V, B: 1.6V)

的产生, 可以减少电池的自放电行为, 满足电池的免维护性能要求。

#### 3.2 交流阻抗 (EIS)

图 3 分别是各工作电极在 1.5V 和 1.6V 电位下的复数平面阻抗谱。从图中可以看出, 相同电位下, 各电极上析氧反应的阻抗谱相似, 高频时都呈现半圆, 属于电荷传递步骤控制。从图中可以看到随着电位的增加, 反应电阻越来越小, 这说明在较低的析氧电位下, Pb-0.08%Ca-La 合金电极的析氧量较少, 镧对铅

酸蓄电池的析氧行为有抑制作用。还可以看到, 在不同电位下镧含量为 0.005% 的电极电阻都相对较大, 析氧量较小。

#### 4 结论

在正极板栅合金中添加稀土镧能增加析氧过电位, 抑制氧气析出, 有利于铅酸蓄电池免维护性能的提高和提高电池的深循环寿命, 且镧含量为 0.005% 的铅钙合金电极析氧反应电阻相对较大, 析氧量最小。

#### References (参考文献)

- [1] Aiju Li, Yiman Chen, Hongyu Chen. Electrochemical behavior and application of lead-lanthanum alloys for positive grids of lead-acid batteries[J]. Journal of Power Sources, 189 (2009) : 1204-1211.
- [2] D.G.Li, G..S.Zhou, J.Zhang, Mh.S.Z eng. Investigation on characteristics of anodic film formed on PbCaSnCe alloy in sulfuric acid solution[J]. Electrochimica Acta, 52(2007): 2146-2152.
- [3] Lin Guanfa, Zhou Genshu, Li Dangguo, Zheng Maosheng. Effect of Cerium on Gas Evolution Behavior of Alloy[A]. JOURNAL OF RARE EARTHS, 24 (2006) : 232-237