

# 铅酸蓄电池电极材料的 XRD 表征

## XRD-014

**摘要：**电极材料的组分和结构很大程度上决定了铅酸蓄电池的性能。本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了铅酸蓄电池电极材料制造过程各工艺环节的样品，进行了物相解析并使用 K 值法粗略分析了各物相的含量。从物相解析结果中可以看到各工艺环节中 Pb 元素赋存状态的演变。了解 Pb 元素赋存状态以及物相相对含量的变化，对于改善铅酸蓄电池的制造工艺，开发满足不同行业需要的蓄电池，有着重要的意义。类似的步骤可以拓展用于铅酸蓄电池电极材料的研发和质量控制工作。

**关键词：**铅酸蓄电池 电极材料 物相 K 值法 岛津 X 射线衍射仪

铅酸蓄电池至今已有 150 多年的历史，在众多行业取得了广泛应用。铅酸蓄电池安全性较高，性能稳定，成本较低。起动铅酸蓄电池用于汽车启动和车载用电设施；电动三轮车和低速电动车用铅酸蓄电池作为行驶电源；通讯基站、银行、电力广泛采用铅酸蓄电池作为备用电源；在铁路机车、船舶、矿山、航空、军用、民用照明领域，铅酸蓄电池也取得了广泛的应用<sup>[1]</sup>。即使在锂电池行业迅速发展的今天，铅酸蓄电池仍然在全部电池市场占据了超过 40% 的市场份额，尤其在高纬度地区，锂电池都会面临低温时放电性能急剧衰减的问题。而铅酸蓄电池就低温性能和大电流性能而言，拥有无与伦比的优势。

铅酸蓄电池生产过程中，电极材料的组分和结构很大程度上决定了电池的性能。从初始的铅粉制造，到合膏与涂板，以及最后的化成，都伴随着复杂的物理变化和化学变化，深入理解铅元素在各个工艺环节中的赋存状态，对于改善铅酸蓄电池的制造工艺，开发满足不同行业需要的蓄电池，有着重要的意义。

粉末 X 射线衍射仪广泛应用于材料结构分析，是铅

酸蓄电池电极材料的必备表征手段。目前广泛采用的铅粉制造工艺，有所谓的岛津粉和巴顿粉，两种制造工艺得到的铅粉相组成并不相同。岛津粉主要物相为  $\alpha$ -PbO 和金属 Pb，而巴顿粉中则包含了  $\alpha$ -PbO 和  $\beta$ -PbO 和金属 Pb，巴顿铅粉生产温度提高，得到的  $\beta$ -PbO 含量增加。而合膏产物中，Pb 元素和 S 元素结合形成了多种复杂的产物，通常有 PbO、PbSO<sub>4</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、三碱式硫酸铅（3BS）、四碱式硫酸铅（4BS）、碱式硫酸铅（1BS）等。这些物相组成的不同将会极大的影响后续工艺参数，并进而影响电池的性能。如合适晶粒尺寸的 4BS 能够延长电池的循环寿命，已得到了大量实验的证实<sup>[2]</sup>。但是 4BS 含量高的生极板，其化成时间远远超出常规 3BS 为主的生极板<sup>[1]</sup>。XRD 在研究这些工艺的过程中发挥了不可或缺的作用。

本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了某铅酸蓄电池厂家电极材料制造过程各工艺环节的样品，对各环节中 Pb 元素的赋存状态进行了物相解析，使用 K 值法粗略分析了各物相的含量。这些数据对于铅酸蓄电池电极材料的工艺开发有着特别的意义。

## 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000



## 1.2 分析条件

样品制备：

样品均为粉末，由某铅酸蓄电池企业提供，取适量放于铝制样品池，轻轻压实；

表1 测试参数

仪 器	： XRD-7000	发 散 狭 缝	： 1°
激 发 源	： CuK $\alpha$ , $\lambda=0.15406$ nm	防 散 射 狭 缝	： 1°
单 色 化	： 石墨单色器	接 收 狭 缝	： 0.3 mm
管 压 / 管 流	： 40 kV / 30 mA	步 长 / 时 间	： 0.02° / 1 s
扫 描 模 式	： 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan)	角 度 范 围	： 5-90°

## 结果与讨论

### 2.1 铅粉的测试谱图及物相解析

铅粉作为生产电池极板最重要的原料，其组成和性能将直接影响铅膏的性能，进而影响蓄电池的性能，如容量、寿命等。铅粉样品的 XRD 衍射谱图及物相解析见图 1 和表 2。

表2 铅粉物相分析结果

卡片编号	化学式/矿物名称	布拉菲格子	空间群	K 值法含量
65-2873	Pb / Lead	面心立方	Fm-3m(225)	5.6%
85-1739	$\alpha$ -PbO / Litharge	简单四方	P4/nmm(129)	87.4%
71-0561	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> / Minium	简单四方	P42/mbc(135)	6.9%

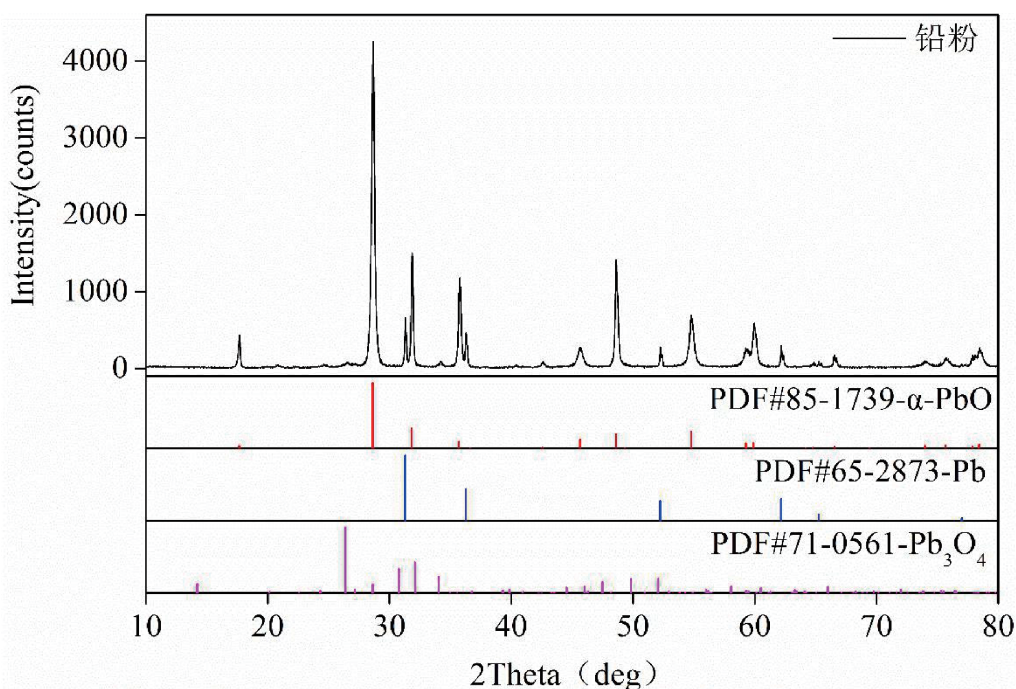


图1 铅粉物相解析结果

该铅粉样品的衍射谱图中峰形较尖锐，说明样品结晶良好，主物相为  $\alpha$ -PbO 和单质金属 Pb，未观察到明显的  $\beta$ -PbO 衍射峰，说明这是岛津法制作的球磨铅粉。在铅粉的工艺参数中，铅粉的氧化度即铅粉中 PbO 的含量是个重要的指标，氧化度低，铅膏不好涂板，填涂工艺性较差，固化后的生极板，游离铅的含量较高，并可导致极板变形。

需要注意的是，表 2 中 K 值法所得的 PbO 含量只是一个半定量的值，并非准确含量。但用来控制工艺参数还是可行的。这里的含量值只是参与衍射的体积中铅与氧化铅的含量，它受到 X 光在铅粉中的穿透深度与铅粉颗粒大小的影响，并且由于  $\alpha$ -PbO 是层状结构<sup>[3]</sup>，制样时难免产生择优取向，从而导致 K 值法求得的 PbO 含量有较大的偏差。要想得到较准确的 PbO 含量，可以仔细研磨铅粉，并通过 Rietveld 精修对择优取向进行校正。

## 2.2 生极板的测试谱图及物相解析

将铅粉、净化水，稀硫酸和添加剂一同放入合膏机，按照一定的工艺要求制作成铅膏，再经过涂板和固化，即可得到生极板。合膏过程和固化过程是铅酸蓄电池制造的关键环节。合膏过程存在着复杂的化学变化；固化过程也是活性物质重新结晶的过程。合膏过程和固化过程形成的晶体结构，对铅蓄电池的性能和寿命都有重要的影响。生极板样品的 XRD 粉末衍射谱图及物相解析见图 2 和表 3。

表3 生极板物相分析结果

卡片编号	化学式/矿物名称	布拉菲格子	空间群	K 值法含量
88-0551	$(\text{PbO})_3(\text{PbSO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O} / 3\text{BS}$	三斜晶系	P-1(2)	87.9%
75-0572	$(\text{PbO})(\text{PbSO}_4) / 1\text{BS}$	单斜晶系	C2/m(12)	2.6%
85-1739	$\alpha$ -PbO / Litharge	简单四方	P4/nmm(129)	9.6%

从生极板的物相解析结果来看，铅粉和硫酸不是简单的物理混合，而是发生了化学变化，Pb 和硫酸根组成了多种化合物。结合生极板和铅粉的物相组成，可以清晰的看到该工艺过程中 Pb 元素赋存状态的演变。在合膏和固化过程中，金属 Pb 被氧化成 PbO，和铅粉中原有的 PbO 一起和稀硫酸发生复杂的化学反应，形成以 3BS 为主物相的生极板。

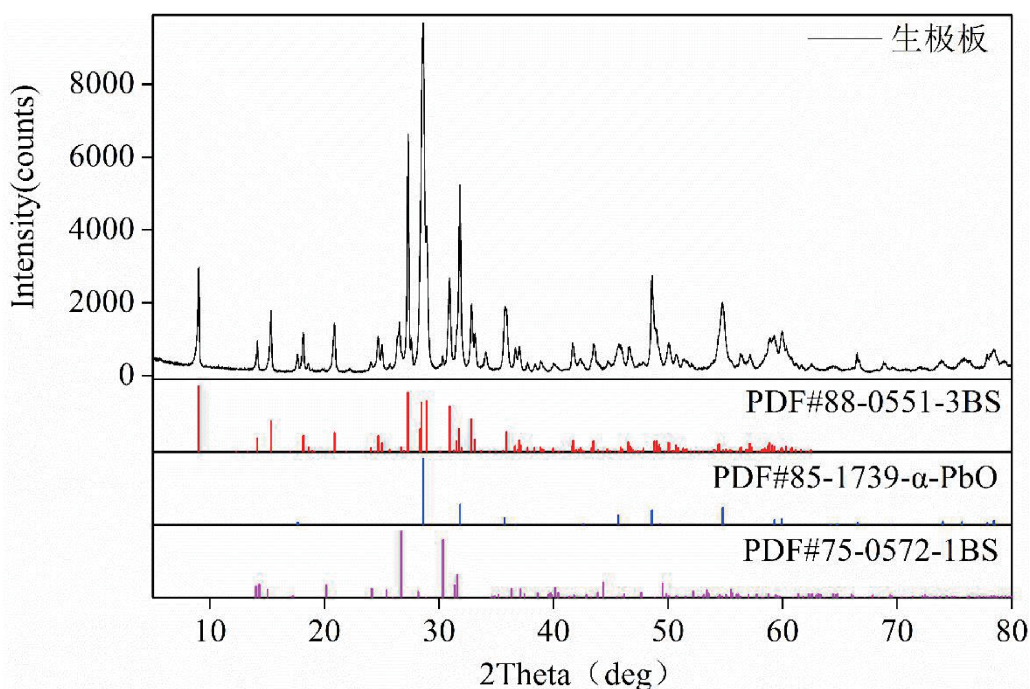


图2 生极板物相解析结果

事实上，生极板中的反应产物很大程度上取决于合膏温度、固化温度和硫酸浓度这些工艺参数。合膏和固化温度低的，反应产物以 3BS 为主，合膏和固化温度高的，反应产物以 4BS 为主<sup>[4]</sup>。本次测试的样品以 3BS 为主物相，未观察到明显的 4BS 衍射峰。

同样需要说明的是，表 3 中 K 值法求得的含量只是一个半定量的结果。部分原因是因为合膏工艺中会添加非晶成分的添加剂如腐植酸、木素等。非晶成分的存在将大大影响 K 值法定量结果的准确程度。较为准确的结果需要通过添加内标后进行 Rietveld 精修来获得。

### 2.3 熟极板的测试谱图及物相解析

生极板中的含 Pb 物质用电化学的方法最终转化成蓄电活性物质的过程称为化成。化成过程中，铅膏中碱式硫酸铅， $PbSO_4$ 、氧化铅及少量的铅等物质，在正极板进行阳极氧化转化成  $PbO_2$ ；在负极板中通过阴极还原转化成海绵状的金属 Pb。化成结束后即得到熟极板。

熟极板正极材料样品的 XRD 粉末衍射谱图及物相解析见图 3 和表 4。

表4 熟极板物相分析结果

卡片编号	化学式/矿物名称	布拉菲格子	空间群	K 值法含量
73-0851	$\beta$ - $PbO_2$	简单四方	P42/mnm(136)	68.1%
75-2416	$\alpha$ - $PbO_2$	简单正交	Pbcn(60)	31.9%

从熟极板正极材料的物相解析结果来看，化成后 3BS、1BS 等物相消失了，在电化学作用下，转变为活性物质  $PbO_2$ 。当然，熟极板中通常还会有少量的  $PbSO_4$  留。 $PbO_2$  有两种不同的晶型，分别是  $\beta$ - $PbO_2$  和  $\alpha$ - $PbO_2$ 。一般  $\beta$ - $PbO_2$  占量较多。 $\alpha$ - $PbO_2$  起到骨架的作用，保证结构稳定<sup>[4]</sup>。 $\beta$ - $PbO_2$  和  $\alpha$ - $PbO_2$  的含量比例能够决定铅酸蓄电池的初始性能和循环寿命。对于不同类型的蓄电池来说，合适的比例至关重要。事实上，化成的产物很大程度上取决于温度和化成电量。当温度不足或化成电量不足时会出现  $PbSO_4$  或  $PbO$  含量偏高的情况<sup>[1]</sup>。正极板中  $PbO_2$ 、 $PbSO_4$  含量是电池化成的重要测试指标。

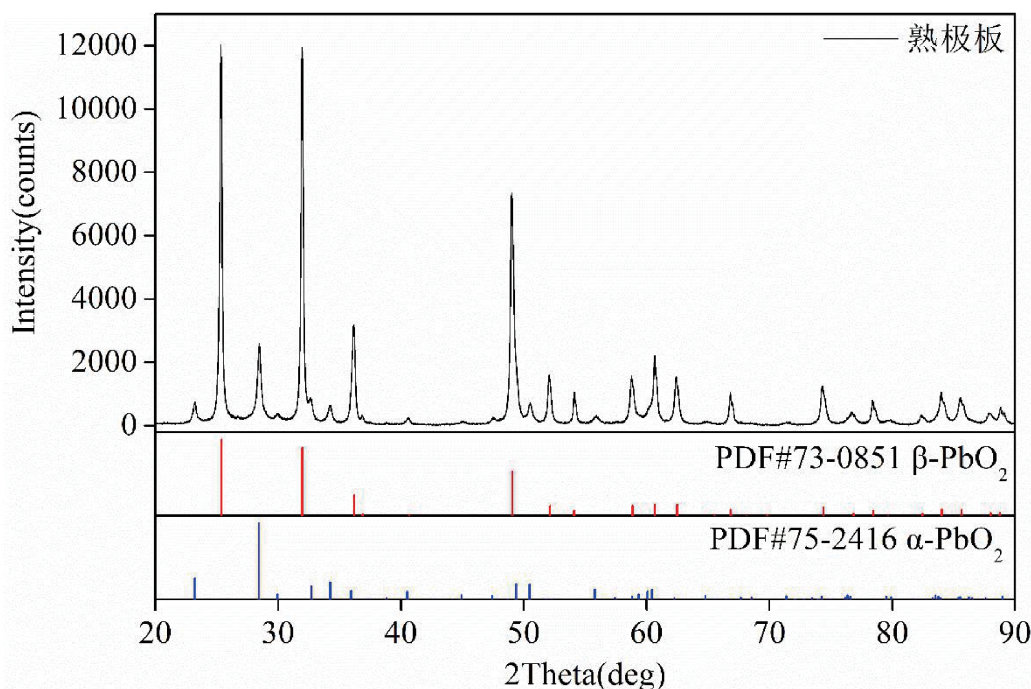


图3 熟极板物相解析结果

## 结论

本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了铅酸蓄电池电极材料制造过程各工艺环节的样品，对照 ICDD 卡片库进行了物相解析，使用 K 值法粗略分析了各物相的含量。从物相解析结果中可以看到各工艺环节中 Pb 赋存状态的演变。在最初始的铅粉中，Pb 以单质金属和 PbO 的形态存在，经过合膏和固化以后，铅粉与硫酸发生了复杂的反应，生成的生极板中以三碱式硫酸铅 (3BS) 为主物相，经过通电化成后，3BS 进一步转化为 PbO<sub>2</sub>，铅的价态和赋存状态都发生了变化。了解 Pb 赋存状态以及物相相对含量的变化，对于改善铅酸蓄电池的制造工艺，开发满足不同行业需要的蓄电池，有着重要的意义。

## 参考文献

- [1] 柴树松.《铅酸蓄电池制造技术》[M] 机械工业出版社, 2017;
- [2] Shin J H et al. Effects of synthesized 4PbO•PbSO<sub>4</sub> on the Initial capacity and cycle performance of lead dioxide electrode prepared by cementation leady oxide[J]. Metals and Materials International, 2001, 7(5): 485-492.
- [3] Perry D L. Synthesis of high-purity  $\alpha$ - and  $\beta$ -PbO and possible applications to synthesis and processing of other lead oxide materials[J]. Applied Physics A, 2007, 89(1): 77-80.
- [4] 阎新华等. 铅酸蓄电池固化条件的研究 [J]. 蓄电池, 2001(04):9-11.