
ELECTROCHEMICAL BEHAVIORS OF LEAD AND LEAD ALLOYS IN SULFURIC ACID SOLUTION FOR THE PRODUCTION OF LEAD ACID BATTERIES

VETITË ELEKTROKIMIKE TË PLUMBIT DHE LIDHJEVE TË PLUMBIT NË ACIDIN SULFURIK PËR PRODHIMIN E BATERIVE ACIDE TË PLUMBIT

NUSHE LAJÇI, MIRJANA METIKOS-HUKOVIC
Email: nushelajqi@yahoo.com)

AKTET IV, 2: 287-293, 2011

PERMBLEDHJE

Vetitë elektrokimike të plumbit të pastër dhe lidhjeve Pb-Sb, Pb-Ca-Sn në acid sulfurik është studiuar me anë të voltametrisë ciklike. Mikrostruktura e lidhjeve është ekzaminuar me anën e mikroskopit elektronik. Antimoni është një element lidhës me rendësi në që përdoret në prodhimin e baterive acidike të plumbit për shkak të vetive të tij pozitive. Megjithatë ai ka edhe ndikim negativ te bateritë prandaj është rritur tendenca e zvogëlimit të sasisë së tij në lidhje ose zëvendësimi me Ca. Antimoni ndikon në rritjen e mbitensionit të oksigjenit dhe zvogëlimit të mbitensionit të hidrogjenit prandaj bateria acidike e plumbit kërkon mirëmbajtje të rregullt. Lidhja e plumbit me kalcium dhe kallaj nuk ka ndikim në vetitë elektrokimike të plumbit në acid sulfurik. Kalciumi si element lidhës ka ndikim pozitiv në vetitë mekanike të plumbit prandaj po rritet përdorimi i tij për prodhimin e baterive pa mirëmbajtje.

Fjalë kyçe: elektodat e plumbit, plumb-antimon dhe plumb-kalcium.

SUMMARY

The electrochemical properties of pure lead, Pb-Sb and Pb-Ca-Sn alloys in sulfuric acid solution in potential range between hydrogen and oxygen evolution has been studied using cyclic voltammetry. The microstructure of investigated alloys was examined by using scanning electronic microscopy. Antimony is an important alloying agent in lead alloys for lead acid battery production due to its positive influence and some lacks too, there is tendency of lowering its amount in lead alloys or its replacement with Ca. It was found that that antimony increases the oxygen overvoltage and decreases the hydrogen one. Therefore the lead acid battery needs regular maintenance. Alloying lead with calcium and tin has no influence on its electrochemical behavior in sulfuric acid solution. Ca as alloying element has a positive effect on mechanical properties of lead alloy and therefore its use in the maintenance free lead acid battery production is increasing.

Key words: lead, lead-antimony and lead-calcium electrodes

1. HYRJË

Vetitë elektrokimike të elektrodës së plumbit në acid sulfurik korrepondojnë me vetitë elektrokimike të baterive acidike të plumbit. Edhe pse materiali i rretave të baterive nuk merr pjesë direkt në proceset primare të ngarkimit dhe shkarkimit, ai shpesh herë e kufizon shfrytëzimin e masës aktive dhe jetën e baterisë. Antimoni ende përdoret si element lidhës për prodhimin e

rretave të baterive acidike të plumbit. Ai shtohet për përmirësimin e vetive mekanike të plumbit, procesit të derdhjes dhe mikrostrukturës.¹⁻¹⁴ Antimoni poashtu përmirëson lidhjen e rretës së plumbit me masë aktive dhe jetëzgjatjen e baterisë. Por, shtimi i antimonit ka edhe ndikim negativ. Ai e ka mbitensionin e lirim të hidrogjenit më të ulët se plumbi dhe vjen deri të lirimi i gazeve dhe vetëzbrazja e pllakës negative.

Për këtë arsye lidhja Pb-Sb (4.5-11% Sb) nuk mundet të përdoret në bateritë e mbyllura pa mirëmbajtje. Vitet e fundit përbërja e antimonit në lidhje është zvogëluar ose eliminuar plotësisht.

Me zëvendësimin e rrjetave të legurës plumb-antimonit me legurën plumb-kalcium, reaksionet ndihmese (lirimi i oksigjenit në elektrodën pozitive dhe lirimi i hidrogjenit në elektrodën negative) janë kufizuar që ka rezultuar në baterinë pa mirëmbajtje.

Me qëllim të njohjes së ndikimit të elementeve leguruese, antimonit dhe kalciumit, në bateritë acidike të plumbit janë hulumtuar veti elektrokimike të plumbit të pastër dhe legurave Pb-Sb dhe Pb-Ca në mesin e acidit sulfurik me anën e voltametrisë ciklike dhe janë bërë hulumtimet e mikrostrukturës së këtyre legurave me anën e mikroskopit elektronik (Scanning Electron Microscopy, SEM).

2. MATERIALET DHE METODAT

Në këtë punim janë hulumtuar vetitë elektrokimike të plumbit të pastër, lidhjeve Pb-Sb dhe Pb-Ca në tretësirën 0,5 M H₂SO₄. Përqëndrimi prej 0,5 M H₂SO₄ është përqëndrimi i acidit të baterive.

2.1. Përbërja kimike e materialeve

Plumbi i pastër: 99.998 % Pb

Lidhja Pb-Sb:

(1) 4.50 Sb, 0.025 % Sn, 0.05 % Cu, 0.09 % As

2.75 Sb, 0.160 % Sn, 0.06 % Cu, 0.11 % As, 0.007 % S

1.30 Sb, 0.220 % Sn, 0.08 % Cu, 0.16 % As, 0.010 % S

Lidhja Pb-Ca:

0.1 % Ca, 0.21 % Sn, 0.03 % Al

2.2. Metodrat e matjeve

Elektrodat e hulumtuar punuese nga plumbi dhe legurat Pb-Sb dhe Pb-Ca në formë pllake, kundër elektroda nga platini dhe elektroda referente e Kalomelit, të gjitha potencialet në punim janë dhënë në raport me këtë elektrodë. Para çdo matje, mostra është gërryer me letër të lagësht zmerile SiC deri në madhësi 1000, është pastruar

në avullin e izopropanolit, shpërlarë në ujë dy herë të distiluar, pastruar ultrazë dhe tharë në ajër.

Matjet elektrokimike janë bërë në qelulën me tri elektroda Corrosion Cell System Model K47, me anë të aparaturës të firmës Princeton Applied Research (PAR&EGG (model 273) potenciostat/galvanostat. Te gjitha eksperimente janë bërë në temperaturë të dhomës (22°C). Para çdo matje, mostra është polarizuar katodikisht në potencialin -0.7 V për 60 s më qellim të reduktimit të oksidit të formuar spontanisht në sipërfaqen e elektrodës. Mikrostruktura e legurave të hulumtuara është bërë me anën e mikroskopi elektronik (Scanin Electron Microscopy, SEM).

3. REZULTATET DHE DISKUTIMI

3.1. Analiza e lidhjeve të Pb me anën e metodës "SEM"

3.4.1. Ndikimi i Sb në mikrostrukturën e legurave të Pb-Sb

Lidhjet plumb-antimon, të cilat përdoren për prodhimin e baterive acidike të plumbit, përmbajnë 4.5-12% Sb. Antimoni ndikon në përmirësimin e vetive mekanike të plumbit, lidhjen e rrjetës së plumbit me masë aktive dhe jetëzgjatjen e baterisë. Antimoni megjithatë ka ndikim negativ në disa karakteristika të baterive. Mbitensioni i lirimit të hidrogjenit në elektrodën nga legura plumb-antimon është më i ulët se sa i plumbit të pastër. Një nga metodat për pengimin e ndikimit të demshëm të antimonit pa zvogëlimin e ndikimit pozitiv të tij është zvogëlimi i sasisë së tij në legurë deri 1% Sb. Por me zvogëlimin e sasisë së antimonit në legurë keqësohen veti mekanike të legurës. Derdhja e lidhjes me përbërje 4-6% Sb bëhet pa pengesa. Rrjetat ngurtësohen shpejt dhe përmbajnë struktura të imët kristalore siç shihet në figurën 1. Me zvogëlimin e sasisë së antimonit në legurë deri 2-3% dhe matej deri 1% Sb prodhimi i rrjetave vështirësohet mjaft, legura ngurtësohet vështirë dhe formohen struktura të dendriteve të gjata.^{4, 10} Struktura kristalore e vrazhdë gjatë kohës së ftohjes shkakton çarje të rrjetave.

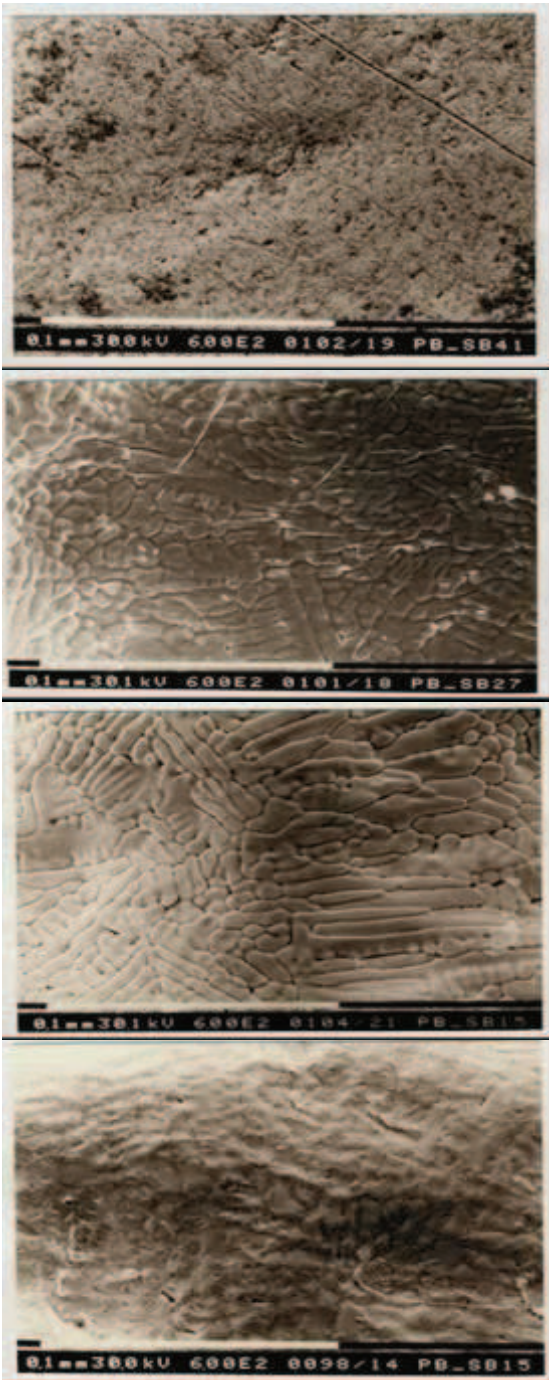


Figura 3.1. SEM mikrografitë e lidhjeve të plumbit: (a) 4.5% Sb, (b) 2.75% Sb pa praninë e nukleanteve, (c) 1.3% Sb pa praninë e nukleanteve, (d) 1.3% Sb me bakër dhe sulfur si nukleant.

Problemi i derdhjes së lidhjeve me sasi të zvogëluar të antimonit është zgjidhur me shtimin e bakrit dhe sulfurit si elemente nukleus. Elementet nukleus ndikojnë në formimin e strukturës së imët uniforme të rrjetave të plumbit siç shihet në figurën 1.d.

3.2. Ndikimi i Ca në mikrostrukturën e legura e të Pb-Ca

Problemi kryesor gjatë derdhjes së rrjetave të legurës Pb-Ca është kontrollimi i përbërjes së kalciumit dhe formimi i madh i skorieve që shkaktohet me oksidimin e kalciumit. Për përbërje normale të kalciumit (0.08-0.1%) rrjetat ngurtësohen dhe përmbajnë strukture të imët kristalore. Në mungesë të kalciumit rrjetat e derdhura përmbajnë strukturë të vrazhdë kristalore (figura 3.2.) janë relativisht të buta dhe nuk mund të pastohen.

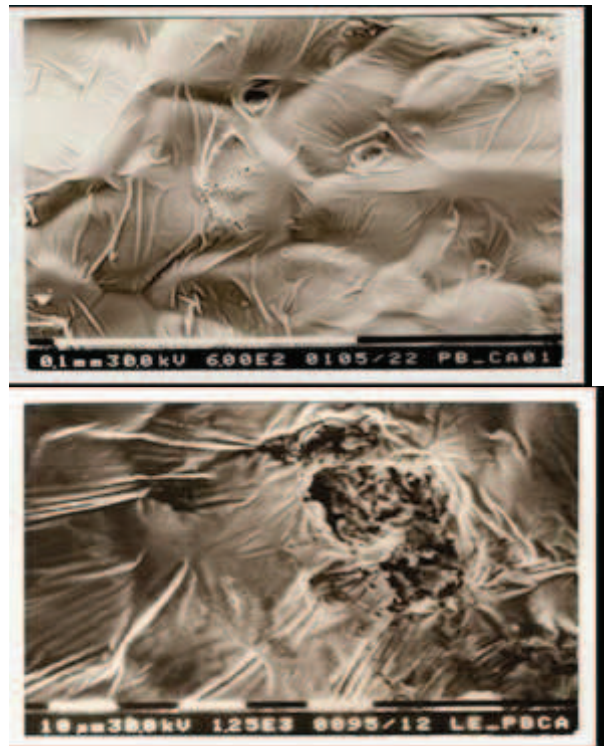


Figura 3.2. SEM mikrografitë e lidhjeve të plumbit: (a) 0.1% Ca, (b) 0.65% Ca.
Zmadhimi 600 X

Problemi i oksidimit të kalciumit dhe formimit të skories zgjidhet me shtimin e aluminit në lidhjen Pb-Ca. Alumini në lidhjet plumb-kalcium në sasi të prej 0.012% në mënyrë efikase e pengon oksidimin e kalciumit dhe kjo legure mund të zëvendësoj legurat plumb-antimon për prodhimin e baterive acidike të plumbit. Shtimi i aluminit në legurë përmirëson vetitë mekanike sepse e tërë sasia e kalciumit përdoret për ngurtësimin e rrjetës.

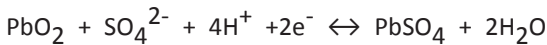
Faktor kufizues të vetive elektrokimike të legurës plumb-kalcium është që gjatë ngarkimit formohet cipa pasive (PbO-tetragonale) në sipërfaqen e rrjetës. Me shtimin e 0.2-0.3% Sn në lidhjet plumb-kalcium dhe lidhja plumb-antimon e përmirëson dukshëm procesin e ngarkimit dhe pas shkarkimit të thellë dhe e pengon formimin e cipës së PbO në mes rrjetës dhe masës aktive.^{11, 12}

3.2 Vetitë elektrokimike të Pb në 0.5 M H₂SO₄

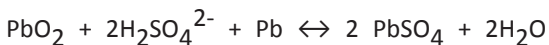
Kur elektroda e plumbit polarizohet në mes potencialeve të lirimit të hidrogjenit dhe oksigjenit zhvillohen një seri reaksioneve. Dy reaksione të cilat zhvillohen në potencialet reversibile Pb/PbSO₄/PbO₂/PbSO₄, iu përgjigjen reaksioneve të shkarkimit dhe ngarkimit të elektrodës negative dhe pozitive në bateritë acidike të plumbit, PbO₂/H₂SO₄/Pb:



$$E^0 = -0.356 \text{ V vs ENH} \quad 3.1$$

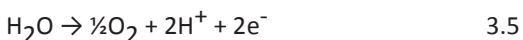


$$E^0 = 1.685 \text{ V vs ENH} \quad 3.2$$



$$E^0 = 2.041 \text{ V vs ENH} \quad 3.3$$

Reaksionet anësore gjatë ngarkimit të baterisë janë:



Në figurën 3.3 është dhënë voltamogrami ciklik i regjistruar në fushën e potencialeve prej -0.1 deri 2.3 V me shpejtësi të ndërrimit të potencialit prej

10 mV s⁻¹. Polarizimi anodik fillon në potencialin -0.1, dhe zhvillohet lirimi i hidrogjenit sipas reaksionit 3.4. Me rritjen e potencialit vije deri të rritja e rrymave anodike për shkak të rritjes së tretshmërisë së plumbit. Jonet e formuara të Pb²⁺ reagojnë me jonet SO₄²⁻ dhe fundërojnë si PbSO₄:

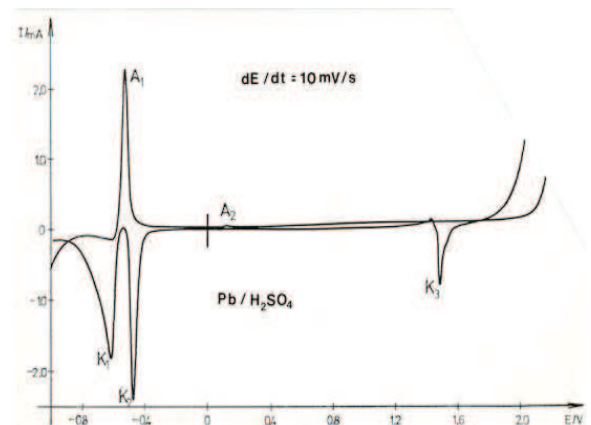
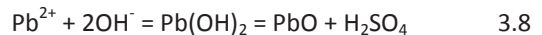
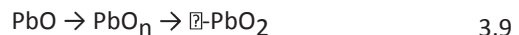


Figura 3.3. Voltamogrami ciklik i Pb-elektrodës në 0,5 M H₂SO₄, shpejtësia e ndërrimit të potencialit, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Si rezultat i formimit të PbSO₄ në voltamogram lajmërohet maksimumi anodik i rrymës A₁.¹⁻³ Me polarizimin e mëtejshëm rryma bije dukshëm dhe është e pavarur nga potenciali. Sipërfaqja e elektrodës mbulohet me shtresën poroze të PbSO₄. Në këtë mënyrë formohet sistemi elektrodik Pb/PbSO₄/H₂SO₄. Ndërsa në sipërfaqen kufitare Pb/PbSO₄ vije deri të formimi i PbO sipas reaksionit:

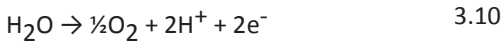


Si rezultat i këtij procesi në voltamogramin ciklik lajmërohet maksimumi i rrymës A₂.⁵⁻⁷ Në potencialet më pozitive në mënyrë të vazhdueshme ndërron stekiometria e oksidit. Oksidi PbO oksidohet në PbO_n (1 < n < 2) dhe vije deri të formimi i \square -PbO₂:



Me polarizimin e mëtejshëm anodik vije deri të oksidimi i PbSO₄ në \square -PbO₂ në sipërfaqen kufitare

$\text{PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$.^{6, 7} Rritja e madhe e rrymës në potencialet mbi 1.65 V është rezultat i lirimimit të oksigjenit dhe formimit të $\alpha\text{-PbO}_2$.



Maksimumi i rrymës së formimit të $\alpha\text{-PbO}_2$ është i mbuluar nga rryma e lirimimit të oksigjenit, megjithatë maksimumi i rrymës K_3 i përgjigjet reduktimit të këtij oksidi:



Në ciklin katodik maksimumi i rrymës K_2 lajmërohet si rezultat i reduktimit të PbO_2 , $\alpha\text{-PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$, ndërsa maksimumi i rrymës K_1 është rezultat i reduktimit të $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}$

3.3 Ndikimi i Sb në vetitë elektrokimike të Pb në 0.5 M H_2SO_4

Hulumtimi i elektrodave Pb-Sb me përbërje të ndryshme të antimonit është bërë me qëllim të njohjes së ndikimit të antimonit në vetitë elektrokimike të plumbit. Figura 3.4. ilustron voltamogramin tipik ciklik, i cili është fituar në elektrodën Pb, dhe Pb-Sb në potencialet prej -1.0 deri 2.3 V, në 0.5 M H_2SO_4 . Me krahasimin e voltamogrameve ciklike të fituara në plumb të pastër dhe elektrodën Pb-Sb në kushte të njëjta shihet se në ciklin anodik në potencialin 0.1 V lajmërohet maksimumi i rrymës A_s , ndërsa në ciklin katodik në potencialin -0.2 V maksimumi reduktues, të cilët iu përgjigjen oksidimit dhe reduktimit të antimonit të pranishëm në legurë.

Gjate polarizimit anodik, së pari oksidohet plumbi duke formuar shtresën poroze të PbSO_4 , që i përgjigjet maksimumit të rrymës A_1 . Prania e antimonit në legurë nuk ndikon dukshëm në këtë maksimum të rrymës. Me oksidimin e mëtejme të elektrodës vije deri oksidimi i antimonit në Sb_2O_3 , që në voltamogramin ciklik i përgjigjet maksimumit A_s .

Në potencialet më pozitive nga potenciali i oksidimit të antimonit (A_s) vije deri te formimi i oksidit i përzier PbSb_2O_6 .^{8, 9} Prania e Sb në shtresën e oksidit si PbSb_2O_6 favorizon formimin e $\alpha\text{-PbO}_2$ (tetragonik ngjyre e kuqe) dhe ngadalëson formimin e $\beta\text{-PbO}_2$ (ortorombik, ngjyrë e verdhë).^{13, 14} Procesi anodik i formimit të

PbO_2 dhe lirimimit të oksigjenit në elektrodën Pb-Sb zhvillohet në potencialet më pozitive në krahasim me elektrodën e plumbit.

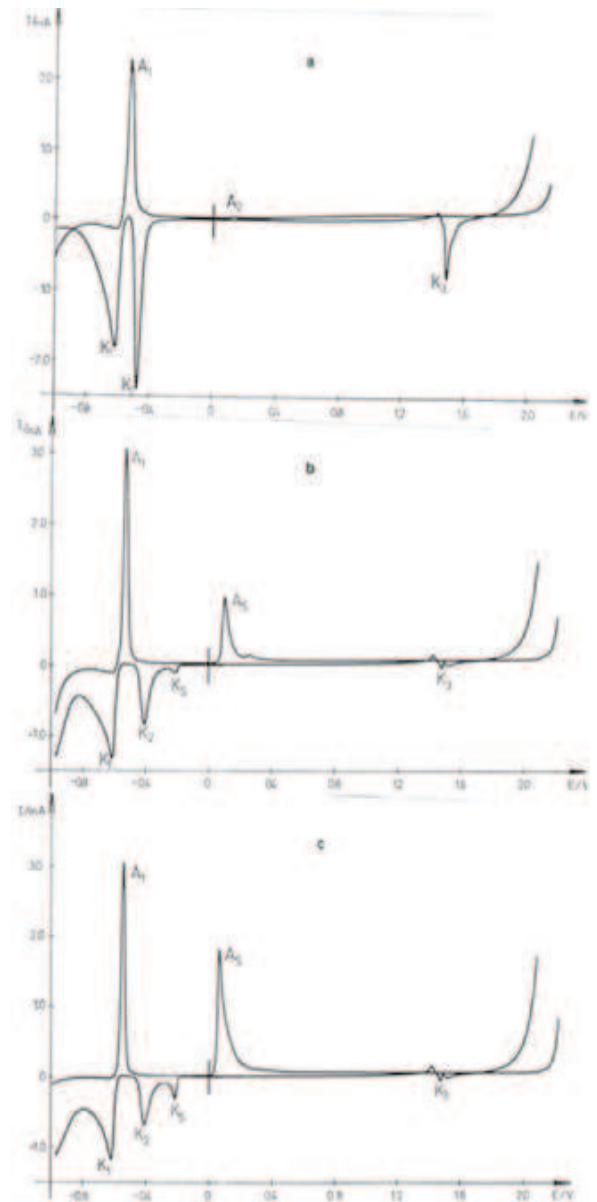


Figura 3.4. Voltamogramet ciklike në elektrodën: (a) Pb, (b) Pb-Sb 2.75% Sb, (c) Pb-Sb 4.5% Sb në 0,5 M H_2SO_4 , $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$

Në ciklin katodik madhësia e maksimumeve K_3 dhe K_2 që iu përgjigjen reduktimit të $\alpha\text{-PbO}_2$ (K_3)

dhe oksideve tjera të plumbit (K_2) janë dukshëm më të vegjël se sa të plumbit të pastër. Kjo nënkupton se antimoni ndikon në zvogëlimin e shpejtësisë së formimit të PbO_2 gjatë oksidimit anodik. Ky efekt ndikon në rritjen e jetëzgjatjes së pllakës pozitive të baterisë acidike të plumbit.¹¹

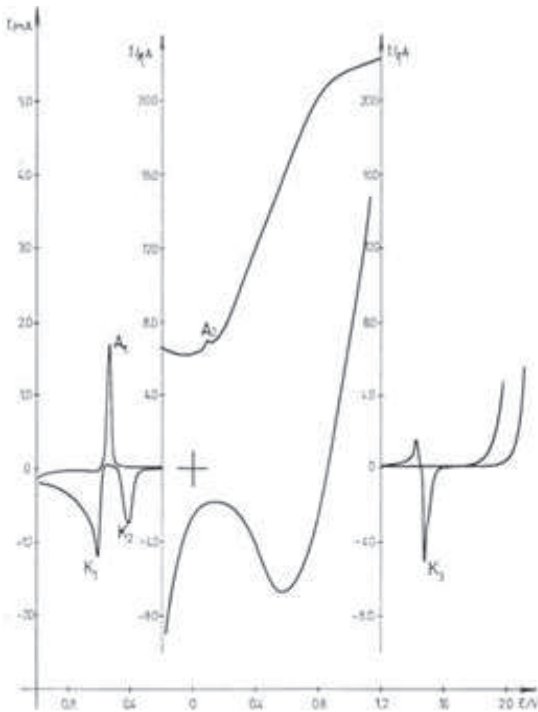


Figura 3.5. Voltamogram ciklik i fituar në elektrodën Pb-Ca-Sn në 0,5 M H_2SO_4 , $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

3.4. Ndikimi i Ca në vetitë elektrokimike të Pb në 0.5 M H_2SO_4

Hulumtimi i vetive elektrokimike të legurës Pb-Ca ka një rendësi të madhe për bateritë acidike pa mirëmbajtje. Kalciumi shtohet për përmasimin e vetive mekanike të plumbit. Prania e kalciumit në legure ndikon në vetitë elektrokimike të plumbit por jo aq dukshëm si antimoni. Sipas $I-E$ lakorëve të paraqitura në figurën 3.5 shihet qartë se legura Pb-Ca-Sn në pikëpamje elektrokimike është me e ngjashme me plumbin se sa me legurën Pb-Sb. Megjithatë në pikëpamje të vetive mekanike ajo është me e ngjashme me legurën plumb-

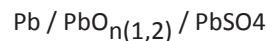
antimon. Për të parë më qartë ndikimin e kalciumit në $I-E$ karakteristikat, janë bërë matje të ndjeshme të rrymës në plato në mes potencialeve -0.2 dhe 1.2 V. Nga voltamogrami ciklik shihet se rrymat anodike janë me të ulëta në elektrodën Pb-Ca-Sn se sa në plumbin e pastër. Kjo nënkupton se që kalciumi e zvogëlon porozitetin e shtresës së $PbSO_4$, për çka dhe procesi i formimit të PbO fillon në potencialet më negative.

Në ciklin katodik të rrymës maksimumi i rrymës K_3 është më i vogël në krahasim me plumbin e pastër dhe është shfaqur në potencialet më negative. Elektroda pozitive e baterive acidike të plumbit nga rrjetat Pb-Ca-Sn pas ngarkimit përmban me shumë PbO_2 në krahasim me elektrodën Pb-Sb.^{4,12}

4. PËRFUNDIM

Janë hulumtuar vetitë elektrokimike të Pb dhe legurave Pb-Sb, Pb-Ca-Sn në 0.5 M H_2SO_4 në mes potencialit të lirimit të hidrogjenit dhe lirimit të oksigjenit. Për hulumtimin e proceseve oksido-reduktuese, të cilat janë me rendësi për punën e baterive acidike të plumbit, janë shfrytëzuar metoda e voltmetrise ciklike me ndërrimin e shpejtësisë së polarizimit dhe në kufij të ndryshëm të potencialit. Mikrostruktura e legurave Pb-Sb dhe Pb-Ca-Sn të hulumtuara është bërë me anën e metodës SEM.

Me polarizimin e plumbit të pastër në acid sulfurik formohet sistemi redoks:



Në voltamogramin ciklik maksimumi i rrymës i shfaqur paraqet formimin e $PbSO_4$. Karakteri membranë i këtij filmi shkakton rritjen e alkalinitetit në porët e tij dhe favorizon oksidimin e Pb në PbO, maksimumi i rrymës i shfaqur qartë në voltamogramin ciklik.

Rezultatet e matjes tregojnë se antimoni ndikon në kinetikën e proceseve oksido-reduktuese të plumbit në mesin e acidit sulfurik. Nga analiza e maksimeve të rrymës mund vërehet se antimoni ndikon në zvogëlimin e shpejtësisë së formimit të PbO_2 . Formimi favorizues i PbO_2 në raport me PbO_2 që ka ndikim pozitiv në jetëzgjatjen e baterisë acidike të plumbit.

Prania e kalciumit në legure ndikon në vetit elektrokimike të plumbit por jo aq dukshëm si antimoni. Megjithatë në pikëpamje të vetive mekanike ajo është me e ngjashme me legurën plumb-antimon.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Bojinov M, Salmi K, Sundholm G, J. *Electroanal. Acta* 39 (1994) 719.
2. Cartigny Y, Fiorani J. M, Maitre A. Vilasi M, *Materials Chemistry and Physics* 103 (2007) 270-277
3. Cooper A.J. *Power Sources* 133 (2004) 116-125.
4. Dimitrov M, Pavlov D, *Journal of Power Sources* 93 (2001) 2342-57
5. Maitre A., Bourguignon G., Fiorani J.M., Ghanbaja J., Steinmetz J., *Mater. Sci. Eng. A* 358 (2003) 233.
6. Mattesco P, Bui N, Simon P, Albert L, J. *Electrochim. Soc.* 144 (1997) 443.
7. Moseley P.T., Rand D.A.J., *J. Power Sources* 133 (2004) 104-109.
8. Pavlov D., Dinev Z., *J. Electrochem. Soc.* 127, (1980), p.855.
9. Pavlov D, *J. Electroanal.Chem.* 118, (1981), p.167.
10. Prengaman R. David, *Journal of Power Sources* 158 (2006) 1110-1116
11. Rocca E., Bourguignon G., J. Steinmetz, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 666-675
12. Rocca E, Steinmetz J, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 4611.
13. Toniazzo V, Lambert U, *J. Power Sources* 133 (2004) 94-103.
14. Wislei R. Osorio, Daniel M. Rosa, Amauri Garcia, *Journal of Power Sources* 175 (2008) 595-603.