

## 表面分析仪器在铅蓄电池测试中的应用

Application of surface analysis instruments in Lead-acid battery

**前言：**铅酸蓄电池以其价格低廉、原材料易于获得、电压稳定、适用于大电流放电及广泛的环境温度范围等优点，在化学电源中一直占有绝对的优势。

铅酸蓄电池正极主要是二氧化铅，负极的主要材料是铅，电解液是硫酸溶液。放电时，正极发生反应： $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$ ；负极发生反应： $Pb + SO_4^{2-} - 2e^- \rightarrow PbSO_4$ 。充电时， $2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4$ 。正极的  $PbO_2$  氧化性很强，且放电产物  $PbSO_4$  与之相比摩尔体积相差比较大，极易造成正极板栅膨胀，破裂脱落；而负极上产生的  $PbSO_4$  结晶堆积，此产物是不良导体，在充电时其内层不能较好的反应，这将会限制  $PbSO_4$  的转化，进一步造成  $PbSO_4$  的堆积，尤其是其晶粒长大之后，会导致负极板的充电接受能力下降，最终导致难以充电，电池失效。

在不同的老化 (Aged) 实验阶段，确认  $PbSO_4$  的堆积分布情况，就可以评估电池的有效寿命。表面分析仪器在此类实验中可以发挥重要的作用。

下面对某实验阶段的铅蓄电池负极材料进行测试，并分别使用 EPMA 和 EDS 及 SEM+WDS 对比不同表面仪器的测试情况。

**关键词：**岛津 电子探针 EPMA-1720 电池 WDS EDS

### 1. 元素面分布测试

为了确认负极材料的老化情况，需要使用特定元素去表征。根据铅酸蓄电池的正负极材料、电解液及充放电时发生反应的特点，一般使用元素 S 和 Pb 的元素分布图去描述。

测试仪器波谱仪 (WDS) 为岛津 EPMA-1720, 能谱仪 (EDS) 使用的是 SDD EDS 附件。图 1 为 Pb 与 S 的 EPMA 面分析结果，显示了来自于电解液的元素 S 在负极上的汇聚情况 (以  $PbSO_4$  的形式结晶堆积)。图 2 为 EDS 测试结果，显示 Pb 与 S 元素分布区域基本一致的现象，此为假象。这是由于两个元素的主峰相互重叠，在能量上已不能被仪器区分开的缘故。

另外，此 EPMA 和 EDS 的测试条件是一样，从计数情况看，EPMA 的灵敏度亦优于 EDS。

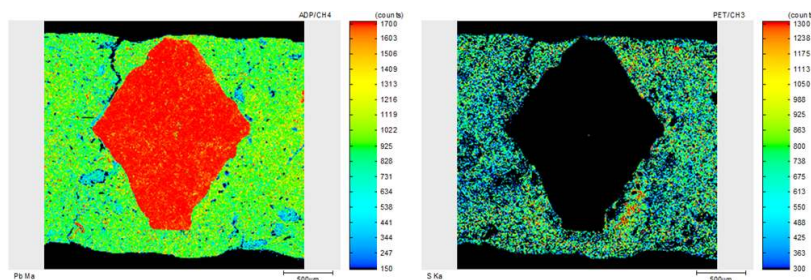


图 1 EPMA 测得 Pb 与 S 的面分布



岛津企业管理(中国)有限公司 大型分析仪器部

北京 北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14F  
上海 上海市淮海西路570号红坊C栋401-403  
广州 广州市流花路109号之9 达宝广场703-706室

邮政编码 100020  
邮政编码 200052  
邮政编码 510010

电话 (010) 8525-2365  
电话 (021) 2201-3881  
电话 (020) 8710-8619

传真 (010) 8525-2327  
传真 (021) 2201-3800  
传真 (020) 8710-8698

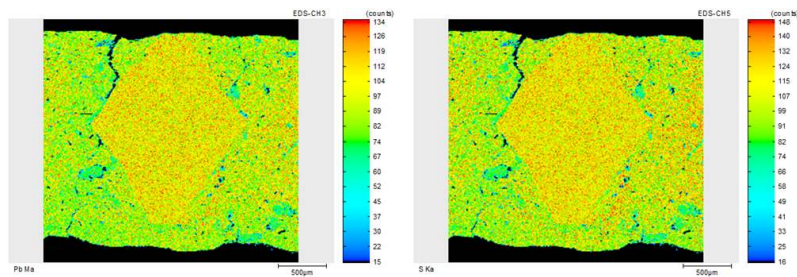


图2 EDS测得Pb与S的面分布

## 2. 不同仪器的分辨率对比

为了确认上述的假象问题，使用定性分析的谱图进行解析。结果显示无论是EPMA-1720上的ADP晶体还是PET晶体，其分辨率都毫无疑问地能把S Ka（特征波长0.5373nm）和Pb Ma（特征波长0.5285nm）明显的区分开来，呈现的是分开的两个峰，见图3中的红色线内。而相同测试条件下的EDS谱图中S Ka峰（特征能量2.308keV）已然不能使用软件自动识别标出，手动添加的结果见图4，其与Pb的Ma峰（特征能量2.343keV）重叠在一起，不能分开。我们把此两个谱图放到一个坐标轴上就能更好的对比，组合中图5的横轴为能量（单位keV），WDS的分辨率比EDS高出一个数量级。

如果试样在某种仪器的图谱解析上就存在一定的问题，那么后续的不不管是定量还是面分析结果或许就应该存疑。虽然现在在软件上可以努力去弥补此类的不足，如通过算法实现重叠峰的分离和扣除，不过此种数据总不如实际测得的结果那么真实可靠。

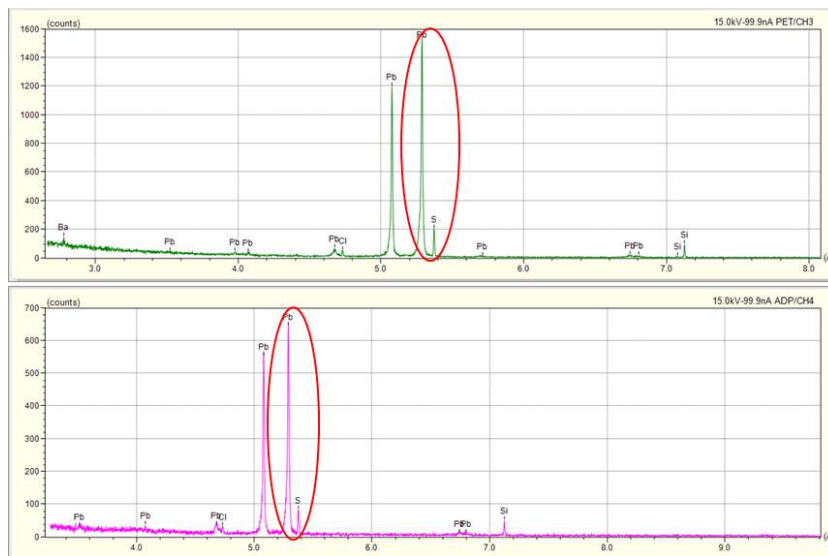


图3 EPMA上ADP与PET的定性谱图



岛津企业管理(中国)有限公司 大型分析仪器部

北京 北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14F 邮政编码 100020 电话 (010)8525-2365 传真 (010)8525-2327  
 上海 上海市淮海西路570号红坊C栋401-403 邮政编码 200052 电话 (021)2201-3881 传真 (021)2201-3800  
 广州 广州市流花路109号之9达宝广场703-706室 邮政编码 510010 电话 (020)8710-8619 传真 (020)8710-8698

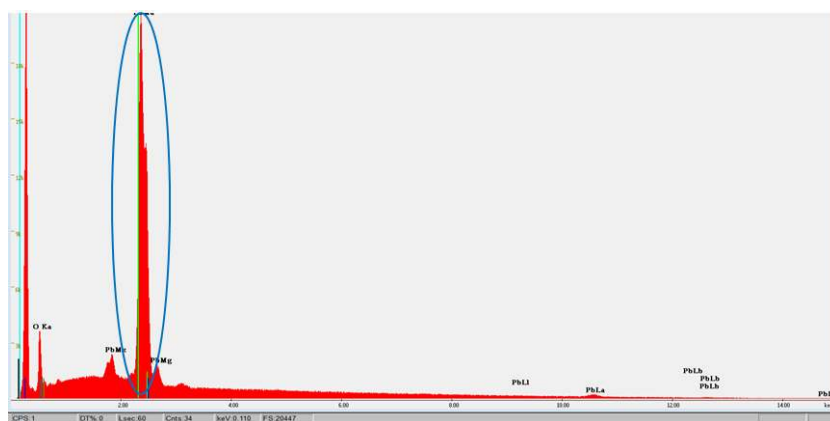


图 4 EDS 定性谱图

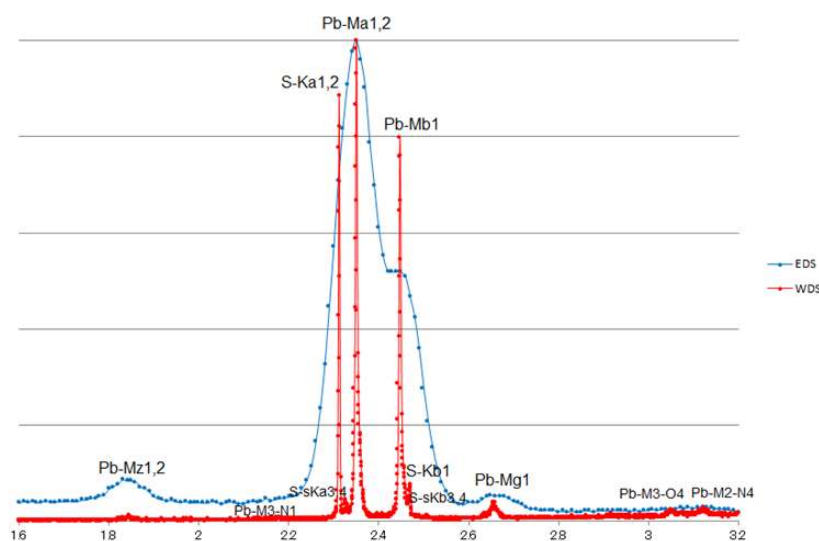


图 5 WDS 与 EDS 谱图同轴比较

### 3. 那么 SEM+WDS 呢

WDS 的分辨率和灵敏度均优于 EDS。也有厂商生产由于 SEM 配套的 WDS。此类 WDS 附件是在一个检测器配置了 4 个不同分光波长范围的分光晶体，通过旋转更换晶体来进行分析。通常不单独使用，而是与 EDS 构成联动，元素分析主要还是靠 EDS。

使用 SEM+WDS 对此样品进行元素面扫描。受限于 SEM 的设计和结构，由于样品台在测试过程中不能二维移动，只能靠电子束移动实现区域扫描。这就存在一个问题，当需要分析的区域稍大一些的时候，即电子图像的倍数相对较低的时候，会存在低倍畸变的现象。通过增大工作距离实现的低倍，也会使得试样离开 WDS 探头测试工作空间，导致灵敏度降低。

特征 X 射线的计数与束流成正比。相对于 EPMA，SEM 为实现更好的图像分辨率而使用较小的束流。这会导致灵敏度进一步被压缩，对测试较低含量的元素不利。

图 6 为某厂商生产的 SEM+WDS 测试结果。其测试的大小范围受限，还不到 EPMA 测试区域的一半，（EPMA 可以使用样品台扫描，实现更大区域的分析）也就不能查看整个负极板上待测元素的分布结果。由于 S 元素的含量很低，测试没有给出结果。



岛津企业管理(中国)有限公司 大型分析仪器部

北京 北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14F 邮政编码 100020 电话 (010)8525-2365 传真 (010)8525-2327  
 上海 上海市淮海西路570号红坊C栋401-403 邮政编码 200052 电话 (021)2201-3881 传真 (021)2201-3800  
 广州 广州市流花路109号之9达宝广场703-706室 邮政编码 510010 电话 (020)8710-8619 传真 (020)8710-8698

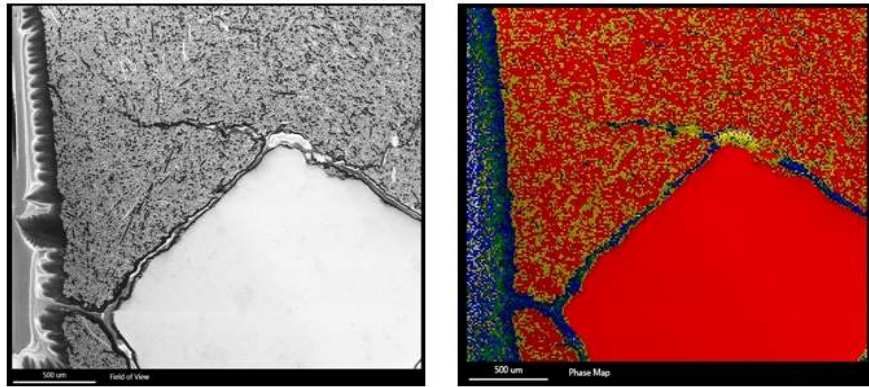


图6 SEM+WDS 测得 BSE 及 Pb 元素面分布

#### 4. 小结

①. EPMA 的束流较大，且束流稳定性更好，可以实现低含量元素的解析；②. EPMA 的高分辨率能够排除峰之间的相互干扰影响；③. 相对于测试时需要旋转的单通道 WDS 附件，EPMA 的多通道特性有更高的效率；④. EPMA 可使用样品台扫描模式，从而可以分析更大的区域，评估大面积内元素聚集或转化情况。这些因素使得 EPMA 在电池材料的测试中有着不可替代的突出优势。



岛津企业管理(中国)有限公司 大型分析仪器部

北京	北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14F	邮政编码 100020	电话 (010)8525-2365	传真 (010)8525-2327
上海	上海市淮海西路570号红坊G栋401-403	邮政编码 200052	电话 (021)2201-3881	传真 (021)2201-3800
广州	广州市流花路109号之9达宝广场703-706室	邮政编码 510010	电话 (020)8710-8619	传真 (020)8710-8698