

电液组成对电沉积锌粉腐蚀性能的影响

李清文* 杨 琴 夏 熙

(新疆大学应用化学研究所 乌鲁木齐 830046)

摘要 利用扫描电镜及交流阻抗技术研究不同电液组成(四种体系,即中性、EDTA络合、柠檬酸络合、KOH体系)及某些添加物(InCl_3 、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 及三乙醇胺等)的存在对电沉积锌粉形貌及腐蚀性能的影响,结果表明,若在中性或碱性介质中加入某些添加物如In盐或Pb盐或采用Zn-EDTA介质可以改善锌粉的腐蚀性能

关键词 电沉积锌粉, 电液组成, 腐蚀性能

合金锌是当今碱性一次或二次电池广泛采用的负极活性物质 合金锌粉的制备方法主要有喷雾法和电解法 至今已有大量的专利报导了采用喷雾法通过加入某些成份如Pb、Sn、In、Bi、Al等形成二元或多元合金锌粉以提高锌粉电极在电液中的缓蚀能力^[1,3] 由于锌粉可以直接从 ZnCl_2 或 $\text{ZnO} + \text{KOH}$ 槽中电解制得^[4,5],且具有纯度高、比表面大、操作工艺较简便等优点 此外在电解过程中还能较容易地通过控制电解的条件来改变锌粉的粒度、微观结构及电化学性能 本文主要结合SEM和EIS技术探讨了四种不同的体系即: ZnCl_2 、Zn-EDTA、柠檬酸锌(CISZn)及 $\text{ZnO} + \text{KOH}$ 对电沉积锌粉性能的影响

1 实 验

1.1 锌粉的电解条件

中性 ZnCl_2 体系: ZnCl_2 (30 g/L) + NH_4Cl (100 g/L)

EDTA体系: ZnCl_2 (30 g/L) + NH_4Cl (100 g/L) + EDTA (82 g/L)

pH = 6~8(氨水调节)

柠檬酸体系: ZnCl_2 (30 g/L) + NH_4Cl (100 g/L) + 柠檬酸钠 (68 g/L)

pH = 6~8

$\text{ZnO} + \text{KOH}$ 体系: KOH (78 g/L ~ 273 g/L) + 饱和 ZnO

正极为锌片,负极为不溶性铅板

电流密度: 10 A/dm^2 , 温度为 25 ± 1

将沉积出的锌粉用乙醇洗涤并置于真空干燥器中保存

1.2 实验方法

电解锌粉的形貌用SEM观察,电化学性能的测试采用PAR公司M378系统,工作电极是将一定量的锌粉先与少量的PTFE均匀混合,再将其压置在不锈钢网上,参比电极为

Hg/HgO (5 mol/L KOH), 对电极为铂电极, 电液为 5 mol/L KOH + 饱和 ZnO, EIS 谱用 E-quivcrt 软件进行解析

2 结果与讨论

2.1 电液组成对沉积锌粉微观结构的影响

从四种不同体系中所得到的沉积锌粉的 X-Ray 衍射谱基本一致, 如图 1 所示 SEM 的结果表明电液组成不同对沉积锌粉的形貌有很大影响, 在中性 ZnCl₂ 体系及低浓度的氢氧化钾溶液中, 锌粉以枝晶形式析出, 而从络合体系或高浓度氢氧化钾介质中沉积的锌粉, 枝晶结构可以得到明显抑制(见图 2)。

2.2 电液组成对沉积锌粉腐蚀性能的影响

图 3 为从 ZnCl₂ 体系中沉积出来的锌粉样品电极在 5 mol/L KOH 的 Nyquist 图, 其它样品的 EIS 谱也均出现了二个容抗弧 根据 Zn 粉在碱液中的腐蚀行为, 我们采用了图 3 中的等效电路对各种样品的 EIS 谱进行了拟合, 拟合结果见表 1. 其中极化电阻 R_p 为 $R_f + R_{ct}$

表 1 不同锌粉的 EIS 谱的拟合结构

Tab 1 Electrochemical parameters of zinc powders simulated from EIS

| 电 液 组 成 | Q_f (E-4) | n | R_f | R_{ct} | C_{dl} (E-3) | R_p |
|--|-------------|------|-------|----------|----------------|-------|
| ZnCl ₂ /NH ₄ Cl | 1.17 | 0.78 | 0.65 | 0.44 | 6.35 | 1.09 |
| ZnCl ₂ /NH ₄ Cl+ InCl ₃ | 0.50 | 0.65 | 5.79 | 23.80 | 1.95 | 29.59 |
| ZnCl ₂ /NH ₄ Cl+ Pb(AC) ₂ | 30.60 | 0.65 | 1.88 | 11.72 | 5.14 | 13.60 |
| ZnCl ₂ /NH ₄ Cl+ 三乙醇胺 | 8.42 | 0.75 | 4.08 | 5.15 | 0.51 | 9.23 |
| EDTA Zn/pH= 8 | 24.60 | 0.66 | 1.32 | 1.72 | 18.10 | 3.04 |
| EDTA Zn/pH= 8 | 49.00 | 0.52 | 8.78 | 57.77 | 2.23 | 66.55 |
| CISZn/pH= 6 | 52.30 | 0.70 | 0.70 | 0.70 | 5.95 | 1.40 |
| CISZn/pH= 8 | 7.15 | 0.77 | 0.98 | 0.93 | 3.73 | 1.91 |
| ZnO/KOH | 3.31 | 0.84 | 1.22 | 0.88 | 2.11 | 2.11 |
| Grillb Zn | 6.09 | 0.72 | 7.14 | 7.99 | 0.49 | 15.13 |

$$Q_f: F/cm^2, R: \Omega/cm^2, C_{dl}: F/cm^2$$

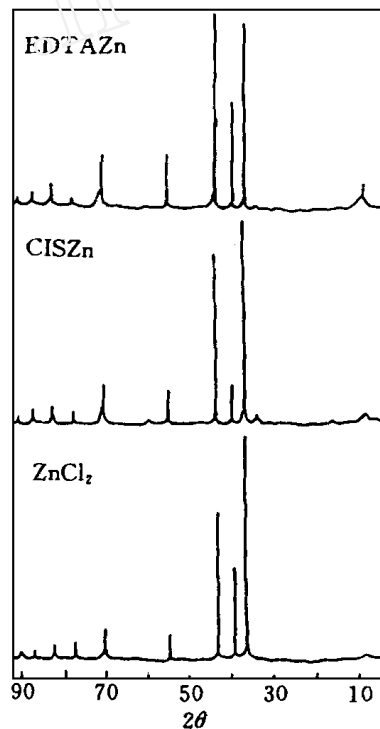


图 1 由不同体系中制得的锌粉的 X-Ray 衍射图

Fig 1 X-Ray diffraction patterns of zinc powders from different systems (ZnCl₂, EDTA Zn, CISZn)

在 ZnCl₂ 体系中, Zn 粉易以枝晶态析出, 而枝晶 Zn 不利于 Zn 粉电极的可充及缓蚀性能 为此我们在电解液中分别添加了 0.1~0.5 g/L 的 InCl₃、Pb(AC)₂ 及三乙醇胺, SEM 的结果表明枝晶得到了抑制 从表 1 交流阻抗数据可以看出无机盐的加入明显提高了沉积 Zn 粉的反应电阻 R_{ct} 及极化电阻 R_p 值, 而有机物的加入则增加程度要小些, In 及 Pb 盐的加入之所以



图 2 锌粉的 SEM 照片
a) ZnCl_2 体系 b) 络合体系 c) ZnO 体系

Fig 2 SEM pictures of zinc powders from a) ZnCl_2 system b) Complex system c) ZnO system

能明显改善 Zn 粉缓蚀性能的原因主要在于它们可与 Zn^{2+} 共放电,析出的金属 In 或 Pb 一方面可以充当活性格点,改变锌的沉积态^[6],另一方面又作为析 H_2 的高过电位金属而明显减缓锌的溶解。三乙醇胺本身作为一种优良的有机缓蚀剂,加入至电解液中后会吸附在电极表面从而影响锌粉沉积的过程,并使之具有较高的钝化膜电阻 R_f 。

对比四种不同的电解液体系,从电解过程参数来看,偏酸性的络合体系的电流效率都较低(约 50%),析氢情况较严重。而在 ZnCl_2 体系,偏碱性的络合体系及 ZnO 体系中电解

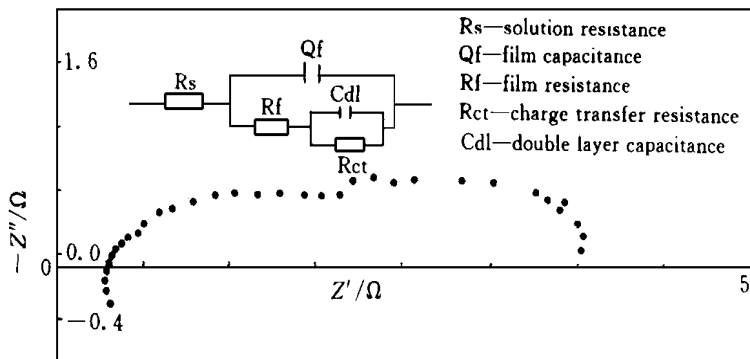


图 3 由 ZnCl_2 体系制得的锌粉的 Nyquist 图

R_s : 溶液电阻; Q_f : 膜电容; R_f : 膜电阻; R_{ct} : 反应电阻; C_{dl} : 双电层电容

Fig 3 Nyquist plots of zinc powders

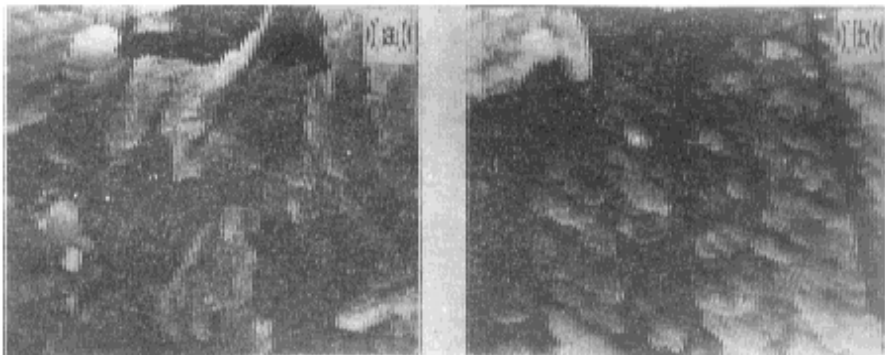


图 4 从 EDTA Zn 体系得到的锌粉的 SEM 照片
a) 电解液的 pH = 6 b) 电解液的 pH = 8

Fig 4 SEM pictures of zinc powders electrodeposited from EDTA Zn system s

制备锌时的电流效率均可接受 100%。表 1 的交流阻抗数据亦表明, 碱性环境下所得锌粉的 R_p 值均不同程度地高于相应的酸性介质, 其中 Zn-EDTA 介质的情况尤为明显, SEM 的结果表明在碱性环境下, 晶体生长有序性及均匀性明显强于酸性介质的(见图 4)。将我们制备的锌粉与从德国 Grillo 公司进口的无汞锌粉的性能相比表明, 通过选择适当溶液体系, 并加入一定添加剂是有可能制备出高抗蚀性能的锌粉

3 结 论

- 1) 电液组成的不同会对锌粉的沉积形态产生极大的影响, 采用络合体系及浓 KOH 体系可以抑制枝晶的生成
- 2) 在电液中通过添加适当的无机或有机缓蚀剂可以明显地改善锌粉的腐蚀性能

The Effect of Solution Composition on the Corrosion Behavior of Electrodeposited Zinc Powder

Li Qingwen* Yang Qin Xia Xi

(Applied Chem. Inst. of Xinjiang Univ., Urumqi 830046)

Abstract Zinc powder as a widely anode material can be electrowon from ZnCl_2 or $\text{ZnO} + \text{KOH}$ media. The properties of zinc powder are likely to be modified with electrolytic conditions such as the composition of bath solution, electrolysis manner, current density and additives etc. In this paper, we have discussed the effect of the compositions of bath solution on the microstructure and corrosion resistance of zinc powder.

Key words Electrodeposited, Zinc powder, Solution composition, Corrosion resistance

References

- 1 U. S. pat., 5, 281, 497
- 2 JP pat., 61, 153, 952
- 3 U. K. pat., 2, 054, 252 B
- 4 Jean St-Pierre and Dominique Pirow. *J. Appl. Electrochem.*, 1986, 16: 447
- 5 冯绍彬等. 电池, 1993, 23: 55
- 6 F. Mansfield, S. Gilman. *J. Electrochem. Soc.*, 1970, 117: 51, 1970, 117: 1154