

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.01.003

电沉积法制备掺铋金属锌及其性能表征

李晓峰^{1*}, 孟芳², 董会超¹, 宋延华¹, 古亚丽¹

(1. 郑州轻工业大学材料与化工学院, 河南 郑州 450001;

2. 河南国能电池有限公司, 河南 郑州 451450)

摘要: 以铜片为基体, 分别在酸性或碱性镀液中电沉积得到掺铋的金属锌电极。采用X射线衍射(XRD)、电感耦合等离子光谱(ICP)和扫描电子显微镜(SEM)等测试手段对制备的材料进行了表征。结果表明, 在碱性镀液中添加Bi离子并不能从根本上改变金属锌疏松的树枝状沉积形态, 随着镀液中Bi含量的增加, 沉积层中的金属铋含量几乎不发生变化; 而在酸性镀液中添加Bi离子后, 金属锌由致密的树枝状沉积改变为颗粒状沉积, 且随着镀液中Bi含量的增加, 金属铋在锌沉积层中的含量线性增加。后者能够在一定程度上提高二次锌负极在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ ZnSO}_4$ 溶液中的放电容量并改善其循环性能, 这可能得益于金属锌结晶形态的改变。

关键词: 电沉积; 金属锌电极; 铋掺杂

中图分类号: TM912, TQ152

文献标识码: A

Electrodeposited Preparation of Bi-Doped Metal Zinc and Its Performance Characterization

LI Xiaofeng^{1*}, MENG Fang², DONG Huichao¹, SONG Yanhua¹, GU Yali¹

(1. School of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China; 2. Henan Guoneng Battery Co. Ltd., Zhengzhou 451450, China)

Abstract: Bismuth-doped metal zinc electrode was prepared on the copper substrate by electrodeposition in acidic or alkaline bath, respectively. X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) and scanning electron microscope (SEM) tests were used to characterize the performance of the prepared materials. The results show that the dendritic deposition morphology of loose zinc metal can not be changed fundamentally by the addition of Bi ions into alkaline bath, and the Bi content in the deposit layer hardly changes with the increase of Bi content in the bath. On the contrary, the dendritic deposition morphology of dense metal zinc changes to granular deposit with the addition of Bi ions in acidic bath, and the Bi content in the deposit layer increases linearly with the increase of Bi content in the bath. The latter can improve the discharge capacity and cycle performance of secondary zinc anode in $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ ZnSO}_4$ solution to a certain extent, which may be due to the crystalline morphology change of zinc metal.

Keywords: electrodeposition; metal zinc electrode; Bi-doped

收稿日期: 2019-07-15

修回日期: 2019-08-11

通信作者: 李晓峰, email: lixiaofeng630@163.com

基金项目: 河南省科技攻关项目(182102210163)

金属锌的电极电位比较负,电化当量较小,价格低廉,绿色环保,特别是在碱性溶液中的交换电流密度很大,电极过程的可逆性好,是一种很好的负极材料,广泛应用于商业化的锌锰、锌银、锌镍电池及具有良好商业化前景的锌离子电池。铋是改善锌电极腐蚀和放电性能最常用的元素,加入极少量的铋就能显著改善电极表面氧化膜的沉积形态和固液界面的传质条件,大大降低锌的腐蚀速率,并且少量的铋也可以提高碱锰电池中锌电极的持续放电性能^[1-3]。

近年来,锌离子电池由于其较高的比能量、环境友好性、高安全性及低廉的价格受到电池工作者的广泛关注,但目前的研究主要集中在电池正极材料方面,负极则一般使用容量远大于正极的大面积锌箔,对其研究甚少。与常规化学法得到的金属锌粉相比,采用电沉积方法制备的金属锌具有更好的电化学活性^[4],同时在合适的工艺条件下可以得到与基体结合力很好的电沉积层,制得一体化电极,避免在电极成型过程中使用粘接剂,从而进一步提高电极性能。Sun等人^[5]在硫酸锌电镀液中加入不同的有机添加剂后,电沉积得到的金属锌电极在水系Zn/LiMn₂O₄电池中表现出更低的腐蚀速度和更好的循环性能,其中添加十二烷基硫酸钠的效果最佳。本文则尝试在常用的不同类型电镀锌溶液中加入Bi离子,得到Bi掺杂的电沉积锌层,较为系统地考察电沉积工艺对材料的结构、形貌及其放电性能的影响。

1 实验部分

1.1 材料的制备

电沉积锌的镀液组成和工艺条件如表1所示,镀液中Bi(NO₃)₃·5H₂O的含量分别为ZnSO₄·7H₂O或ZnO含量的0.0%,0.5%,1.0%和1.5%(质量百分比)。由于Bi(NO₃)₃·5H₂O难溶于水,需注意镀液的配制顺序。配置镀液时,应首先通过C₁₀H₁₄N₂O₈Na₂·2H₂O的络合作用将Bi(NO₃)₃·5H₂O完全溶于水中,之后,再加入剩下的其它试剂。电沉积在镀液不搅拌的情况下进行,阴极为1 cm × 1 cm的铜片,阳极为DSA,采用稳压直流电源恒电流电沉积。电沉积之前铜片基体表面经金相砂纸打磨和稀盐酸酸洗等前处理工序。

表1 电沉积锌的镀液组成和工艺条件

镀液组成及工艺条件	酸性镀液	碱性镀液
$c(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	50	—
$c(\text{ZnO})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	—	10
$c(\text{NaOH})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	—	120
$c(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	5	5
$c(\text{H}_3\text{BO}_3)/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	10	—
$c(\text{C}_6\text{H}_5\text{K}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	50	—
$c(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	0~0.75	0~0.15
$c(\text{DPE光亮剂})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	—	6
$J/(\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$	10	
pH	4~5	—
温度/°C	25	

1.2 材料的表征

采用EVO10扫描电子显微镜对电沉积锌的表面形貌进行表征,采用D8 Advance X射线衍射仪测定电沉积锌层的结构。采用IRIS Advantage电感耦合等离子光谱仪(ICP)分析电沉积锌层的Bi含量。

1.3 电池性能测试

以电沉积得到的金属锌电极为负极,涂膏式二氧化锰电极为正极组装成模拟电池,采用6 mol·L⁻¹的KOH溶液或1 mol·L⁻¹的ZnSO₄溶液为电解液。模拟电池的电性能检测在BTS电池测试系统上进行。充放电制度为:100 mA·g⁻¹恒电流放电至终止电压1.0 V;100 mA·g⁻¹恒电流1.9 V恒压充电7 h,100 mA·g⁻¹恒电流放电至终止电压1.0 V,循环10次。

2 实验结果和讨论

2.1 碱性镀液中电沉积掺铋金属锌

在如表1所示的碱性镀液中分别添加0、0.05、0.10和0.15 g·L⁻¹的Bi(NO₃)₃·5H₂O后,所得掺铋电沉积金属锌的XRD图谱如图1所示。由图可知,在36.3°、38.9°、43.3°、54.2°、70.1°、70.6°和77.2°出现的衍射峰,分别表征Zn的(002)、(100)、(101)、(102)、(103)、(110)和(004)晶面的特征峰(PDF卡片号65-5973)。在50.6°和74.2°处出现Cu的衍射峰(PDF卡片号04-0836),42.1°出现Cu₄Zn的微弱衍射峰(PDF卡片号65-6066)。Cu衍射峰的出现表明在碱性镀液中得到的电沉积金属锌层不致密,无法

完全覆盖铜基体。

ICP测试结果显示,在镀液中分别添加0.05、0.10和0.15 g·L⁻¹的Bi(NO₃)₃·5H₂O后,所得电沉积金属锌中Bi的含量为3.02%、3.10%和3.05%(质量百分比),均远高于镀液中的Bi/Zn质量比,这说明由于理论上Bi在碱性镀液中的沉积电位远正于Zn而发生优先沉积,故沉积层中Bi/Zn的质量比大于镀液中的Bi/Zn质量比;但沉积层中Bi/Zn的质量比

几乎不随镀液中Bi(NO₃)₃·5H₂O含量的增加而发生变化,这可能与Bi的沉积机理有关,需要进一步的实验探究。

结合图1的XRD谱图表征结果,Cu₄Zn衍射峰的出现亦表明在碱性镀液中,最初沉积的Zn可能是以Cu基体作为晶核沉积长大。同时由于沉积层中的Bi含量较低或者Bi主要以ZnBi合金的形式存在,故XRD图谱上并没有出现Bi的衍射峰。

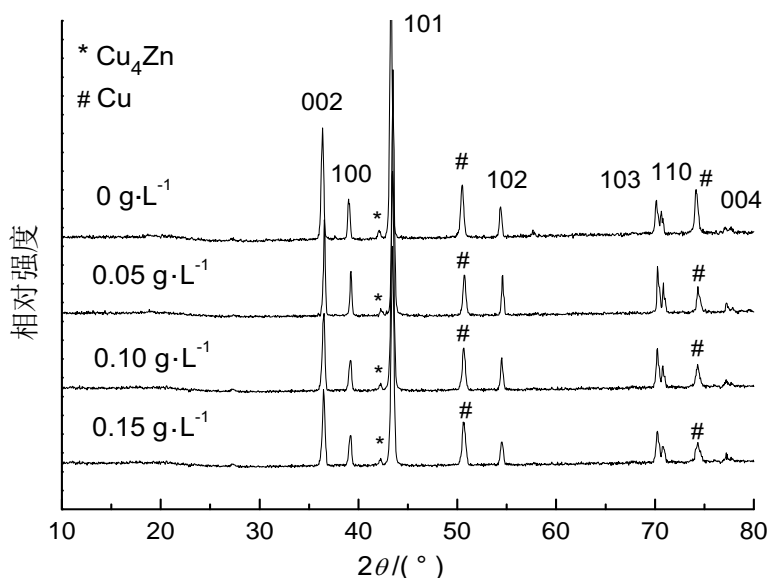


图1 Bi(NO₃)₃·5H₂O含量不同的碱性镀液中制得的金属锌沉积层的XRD图谱

图2给出碱性镀液中得到的金属锌沉积层的SEM图片。由图可知,由于锌离子在Cu基体表面电沉积反应的电化学极化较小,反应受锌离子扩散造成的浓差极化控制,故得到的锌沉积层呈疏松的树枝状(枝晶)分布。铋离子的加入能够在一定程度上细化结晶,使枝晶尺寸降低,但并不能从根本上改变枝晶的形态,也不能改善沉积层与基体的结合力,故在图1的XRD图谱中仍然表现出明显的Cu基体的衍射峰。

2.2 酸性镀液中电沉积掺铋金属锌

在如表1所示的酸性镀液中分别添加0、0.25、0.50和0.75 g·L⁻¹的Bi(NO₃)₃·5H₂O后,所得掺铋电沉积金属锌的XRD图谱如图3所示。与图1类似,在36.3°、38.9°、43.3°、54.2°、70.1°、70.6°和77.2°出现Zn的衍射峰。与图1不同的是,镀液中加入Bi离子后,XRD图谱上(002)晶面的衍射峰强度明显增大,而(100)晶面的衍射峰强度则明显降低,说明金

属锌沉积层的结晶形态可能发生了改变。另外,在27.0°、37.8°、39.5°和48.6°出现Bi的衍射峰(PDF卡片号44-1246),且随着镀液中Bi离子含量的增加衍射峰强度也增强,这说明沉积的Bi主要以单相而非合金的形式存在,且沉积量随镀液中Bi离子含量的增加而增大。另外,与图1相比,图3中50.6°和74.2°处Cu衍射峰的强度亦显著降低甚至消失,说明与碱性镀液相比,酸性镀液中得到的电沉积金属锌层的致密性明显提高,对铜基体的覆盖度明显增强。图3中Cu₄Zn衍射峰的消失则表明,酸性镀液中锌离子在Cu基体表面电沉积反应的电化学极化增加,可能达到了金属锌的结晶过电位而形成锌的晶核,最初沉积的锌不再像碱性镀液中那样以Cu基体作为晶核沉积长大。

ICP测试结果显示,在酸性镀液中分别添加0.25、0.50和0.75 g·L⁻¹的Bi(NO₃)₃·5H₂O后,所得电沉积金属锌中Bi的含量为5.12%、9.38%和15.2%

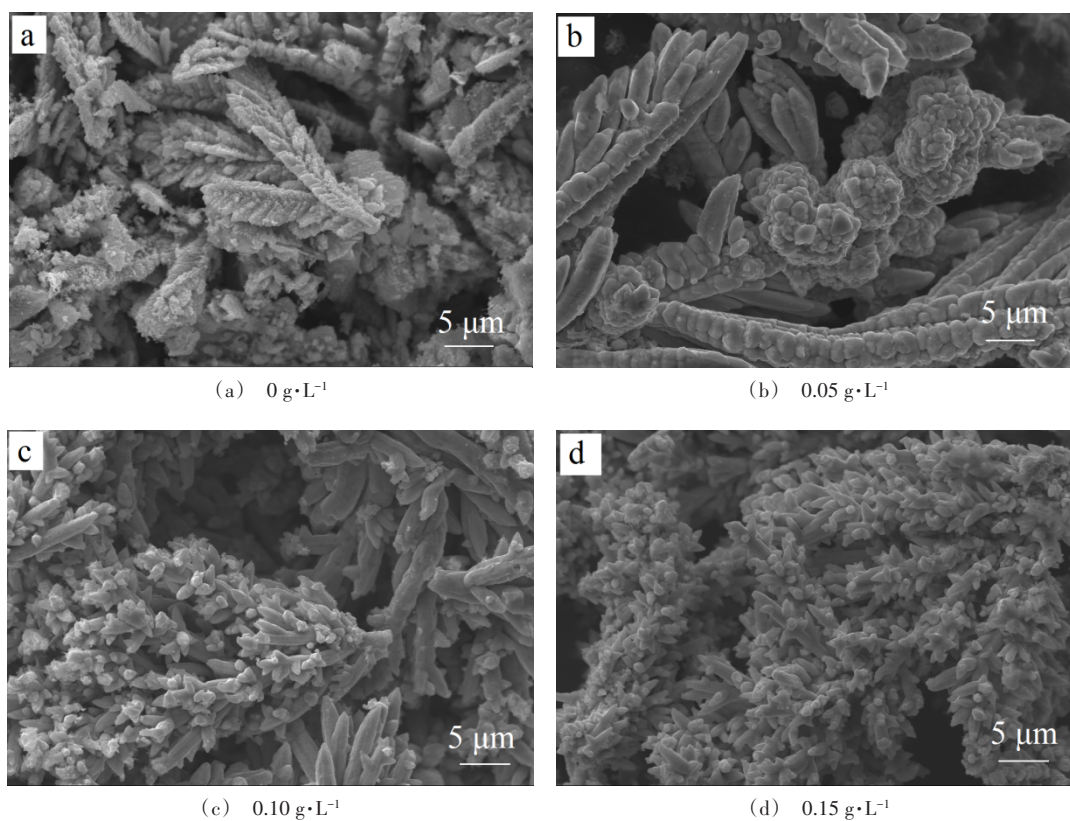


图2 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量不同的碱性镀液中得到的金属锌沉积层的SEM图片

(质量百分比),均远高于镀液中的Bi/Zn质量比。这个结果说明与碱性镀液中类似,Bi在酸性镀液中的沉积电位高于Zn而发生优先沉积;但不同的是,随着镀液中 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的含量增加,沉积层中

Bi/Zn的质量比几乎线性增加,这说明在酸性镀液中Bi的沉积机理与碱性镀液中不同,需要进一步的实验研究。

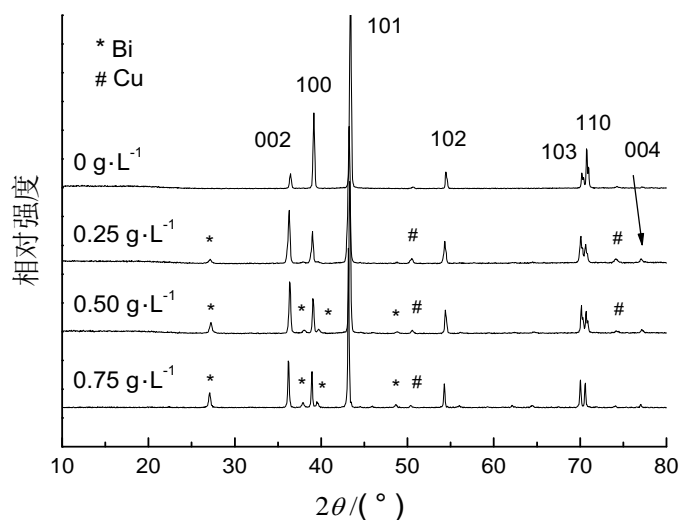


图3 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量不同的酸性镀液中得到的金属锌沉积层的XRD图谱

图4给出酸性镀液中得到的金属锌沉积层的SEM照片。由图可知,镀液中未加入 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 时,由于锌离子在Cu基体表面电沉积反应的电化学极化虽较碱性溶液中有所增加,但反应依然受锌离子扩散造成的浓差极化控制,故得到的锌沉积层呈彼此结合较紧密的树枝状(枝晶)分布,与基体的结合力增强,这与图3中Cu衍射峰的强度显著降低的结果是一致的。而在镀液中加入 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 后,金属锌的沉积状态从根本上发生改变,不

再以枝晶的形态而是以颗粒状分布,且随着镀液中Bi离子含量增加,沉积的金属铋在金属锌颗粒表面以近似10 nm厚度的皱褶状均匀分布。这些结果说明,酸性镀液中加入铋离子可能显著增加了锌离子在Cu基体表面电沉积反应的电化学极化,反应不再受锌离子扩散造成的浓差极化控制,从而在根本上改变了锌沉积层的形态。这与图3 XRD图谱上金属锌的(002)和(100)晶面衍射峰强度变化趋势是一致的。

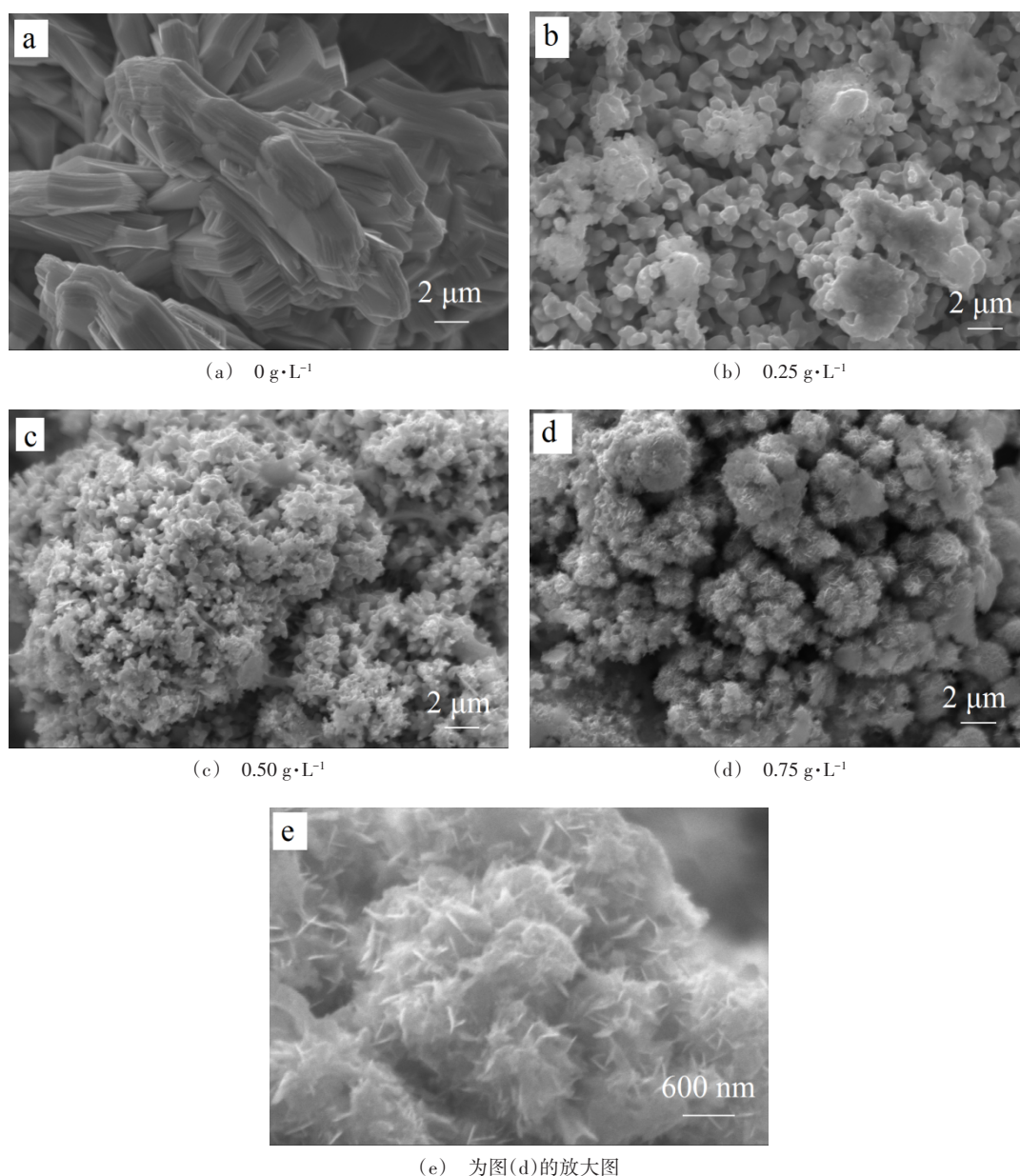


图4 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量不同的酸性镀液中得到的金属锌沉积层的SEM照片

2.3 掺铋电沉积金属锌的电化学性能

采用碱性镀液中得到的电沉积锌装配了模拟电池,测试了其在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的放电性能。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 恒电流放电至终止电压 1.0 V 的测试条件下,碱性镀液中分别添加 0 、 0.05 、 0.10 和 $0.15 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 后,所得电沉积锌的放电比容量分别达到 621 、 519 、 515 和 $510 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Bi 的加入能够有效降低 Zn 负极在储存期间的自放电^[6],在本实验中可能由于电沉积锌中铋的含量过高,从而导致其放电容量有所下降,最佳的铋含量及工艺条件有待实验进一步研究。另一方面,由于在碱性镀液中得到的电沉积锌均为树枝状,放电后在对其充电的过程中容易发生短路,因此,不适于作为二次碱性电池的负极活性物质。

对于酸性镀液中得到的电沉积锌,在镀液中加入铋离子能够改变其结晶形态,本实验尝试了将其作为二次锌离子电池的负极活性物质,用其装配了模拟电池并测试了其在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 溶液中的充放电性能,结果如图 5 所示。

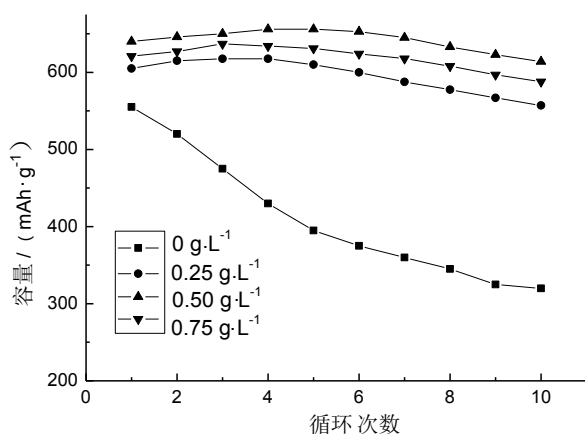


图5 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量不同的酸性镀液中得到的金属锌沉积层的充放电循环容量

由图 5 可见,在酸性镀液中分别添加 0 、 0.25 、 0.50 和 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 后,所得电沉积锌的放电比容量分别达到 555 、 605 、 640 和 $621 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;经过 10 次循环后,镀液中不含硝酸铋的电沉积锌电极容量保持率为 57.6% ,而镀液中含有 0.25 、 0.50 和 $0.75 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的电沉积

锌电极容量保持率分别为 92.0% 、 95.9% 和 94.7% 。这些结果说明,电沉积金属锌中掺铋能够在一定程度上提高二次锌负极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 溶液中的放电容量并改善其循环性能,这可能得益于其结晶形态的改变。

3 结论

(1)在碱性镀液中电沉积得到的金属锌呈疏松的树枝状,不能完全覆盖铜基体;随着镀液中 Bi 离子含量的增加,沉积层中的金属铋含量几乎不发生变化,金属锌的沉积状态亦没有明显改变。

(2)在酸性镀液中电沉积得到的金属锌呈致密的树枝状并完全覆盖铜基体;随着镀液中 Bi 离子含量的增加,沉积层中的金属铋含量几乎呈线性增加,金属锌的沉积状态则从树枝状改变为颗粒状。金属铋在电沉积层中主要以单相而非合金的形式存在。

(3)采用酸性镀液中电沉积得到的掺铋金属锌作负极,能够在一定程度上提高二次锌负极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 溶液中的放电容量并改善其循环性能,这可能得益于其结晶状态的改变。

参考文献

- [1] 李思振,孙岚,胡融刚,等. 铋合金电极在溶胶电解液中的电化学行为[J]. 物理化学学报, 2009, 25(8): 1635-1640.
- [2] 王志林. 强碱溶液中铋、铜对锌电极电化学行为的影响[D]. 厦门大学化学系, 2007.
- [3] 闫洪. 热浸镀涂层的耐蚀性和应用[J]. 化工腐蚀与防护, 1996(2): 49-52.
- [4] Ming J, Guo J, Xia C, et al. Zinc-ion batteries: materials, mechanisms, and applications [J]. Materials Science & Engineering R, 2019, 135: 58-84.
- [5] Sun K E K, Hoang T K A, Doan N L, et al. Suppression of dendrite formation and corrosion on zinc anode of secondary aqueous batteries [J]. Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 9681-9687.
- [6] 吴涛,刘志宏,张多默. 无汞碱锰电池负极材料缓蚀剂的研究[J]. 电池, 2003, 33(6): 373-374.