

泡沫锌电沉积制备研究

田庆华, 薛平, 段炼, 郭学益

(中南大学冶金科学与工程学院, 湖南 长沙 410083)

qinghua4321@sohu.com

摘 要: 泡沫锌由于具有三维网状结构、孔隙率高、比表面积大、质量均匀、活性好, 因此将是替代锌粉成为锌-空气电池新的理想的电极材料, 并在许多领域得到广泛应用。本研究以聚氨酯泡沫为基体, 经脱脂、粗化、活化、化学镀、电沉积等工艺制备了泡沫锌材料。同时, 全面探讨了溶液组成(硫酸盐的浓度)及操作条件(极距、阴极电流密度、电镀液温度、pH 值)对泡沫锌镀层形貌以及电镀过程中电流效率的影响。确立了电沉积制备泡沫锌的优化工艺参数, 制备得到了三维网状结构的、高孔隙率且光亮性好的泡沫锌材料。

关键词: 电沉积, 泡沫锌, 化学镀, 聚氨酯, 泡沫金属

中图分类号: TQ153

1 前言

锌-空气电池, 是以空气中的氧作为正极活性物质, 金属锌作为负极活性物质的化学电源, 具有比能量高、原材料便宜易得、工作电压平稳、安全性好等优点, 能广泛应用于电动汽车、通讯、照明等领域, 被称为是“面向二十一世纪的绿色能源”^[1]。传统锌-空气电池常用雾化锌粉压制并还原烧结成型作为负极活性物质; 部分锌-空气电池的研发机构提出了采用比表面积远大于雾化锌粉的树枝状锌粉作为其负极材料, 使电池具有大功率和高能量等优点^[2]。

为了进一步改进锌-空气电池的性能, 我们提出了采用具有更高比表面积、更高能量密度的金属锌泡沫材料(以下简称“泡沫锌”)替换锌粉, 以显著提高锌-空气电池的功率和能量。泡沫金属制备方法有多种, 如铸造法、烧结法、粉末冶金法、电沉积法、气相蒸发沉积法等^[3-5], 采用聚氨酯泡沫为基体的电沉积法生产的泡沫金属孔隙率高、结构均匀、机械性能好^[6], 本文详细介绍了用电沉积方法制备泡沫锌的工艺。

2 实验

2.1 试剂与仪器

主要试剂及材料: 无水乙醇、NaOH、 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 、 KMnO_4 、 H_2SO_4 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、HCHO、 PdCl_2 、HCl (37%)、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、NaCl、 ZnSO_4 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ 、 Na_2SO_4 等均为分析纯, 聚氨酯泡沫(日本BRIDGESTONE公司产);

主要仪器设备: 直流稳压电源、霍尔槽、恒温水浴锅、真空干燥箱、精密pH计、电沉积槽、JSM-5600LV扫描电镜。

2.2 实验流程

泡沫锌的制备步骤: 聚氨酯泡沫→有机溶剂脱脂→化学脱脂→粗化→除膜→活化→化学镀→电沉积→泡沫锌。

3 结果与讨论

3.1 预处理

聚氨酯泡沫为非导体, 不能直接进行电沉积, 必须在电沉积前对泡沫基体进行导电化处理, 这一步骤又称为表面金属化, 包括脱脂、粗化-除膜、活化、化学镀四个主要步骤。

3.1.1 脱脂

脱脂又称除油, 其目的在于除去聚氨酯泡沫表面的脱模剂及污垢, 以确保非金属制件表面能均匀的进行表面活化。有机溶剂脱脂是利用有机溶剂能溶解可皂化油和不可皂化油的物理性质将聚氨酯泡沫的表面油污除去的过程, 其特点是能除去各类油脂, 脱脂速度快, 对基体腐蚀小或无腐蚀^[7, 8]。由于附着在泡沫基体表面的有机溶剂挥发后, 其所带的油污就被留在零件的表面上形成一层油膜, 导致脱脂不彻底, 因此还需要化学脱脂进行补充处理。

本实验选用有机溶剂脱脂和化学脱脂结合进行, 先采用无水乙醇作为有机脱脂剂, 将聚氨酯泡沫在室温下浸入其中处理60s; 取出水洗5min后, 浸入采用NaOH (35 g/L)、Na₂CO₃ (25 g/L)、Na₃PO₄ (10 g/L)、OP乳化剂 (0.5ml/L) 组成的化学脱脂剂中, 在室温下处理5min, 并用清水冲洗5min。通过联合脱脂, 有效地保证了聚氨酯泡沫脱脂的彻底性, 保障了后续活化溶液的寿命。

3.1.2 粗化-除膜

化学粗化又名浸蚀, 具有除油污能力强、粗化速度快、适用范围广、溶液配制简单等优点, 是非金属表面金属化最为关键的工序, 对后续镀层的结合力及平整性有很大的影响。

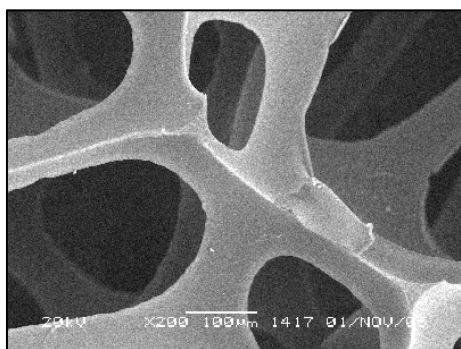


图1 粗化前泡沫基体的形貌图

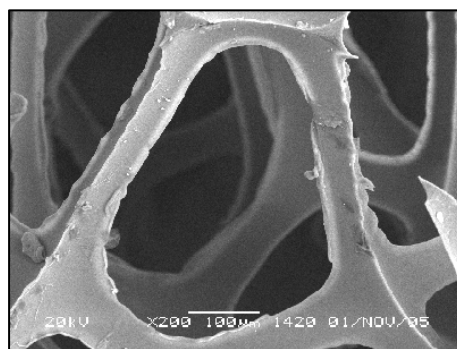


图2 粗化后泡沫基体的形貌图

本实验选用KMnO₄ (1g/L)、H₂SO₄ (0.05ml/L) 组成的粗化剂, pH值保持在2~3之间, 加热溶液温度至45℃, 将脱脂处理后的泡沫基体浸入粗化液中5min。图1和图2分别为粗化前后的泡沫基体微观形貌图, 可以清楚的看到粗化后的聚氨酯泡沫骨架上呈显微粗糙, 产生很

多“毛刺”，使泡沫基体表面产生了一定的粗糙度，有效地提高了金属镀层与非金属基体的结合力。由草酸（10g/L）配制成的弱除膜液可以有效的消除粗化工艺后残留在泡沫表面的大量高锰酸钾残留物。

3.1.3 活化

活化的作用是使基体表面形成一层非连续的催化活性颗粒，以便诱发随后的化学镀。活化不仅决定着化学镀层的优劣，而且也决定着后续电沉积质量的好坏^[9]。

本实验先将恒温水浴控制在一定的温度下，然后把装有适量的活化液烧杯放入进行预热；10min后，将经过粗化-除膜工艺的泡沫基体放入活化液中，不断用玻璃棒挤压搅拌；取出清洗干净，随后将泡沫基体在30℃左右的解胶液中，解胶5min；取出清洗干净后，将解胶好的泡沫基体在常温下放入预浸溶液中，预浸1min。

本实验针对自制的酸性胶体钯活化液和盐基胶体钯活化液进行了对比，从表1可以看出，盐基胶体钯活化液具有较高的活性，各项性能指标都高于酸性胶体钯活化液，故选其作为本实验优化条件活化液。

表 1 两种活化液活化性能的比较
Table.1. the comparison of two activation solution

比较内容	酸性胶体钯活化液	盐基胶体钯活化液
活化温度（℃）	35	30
活化时间（s）	6	9
诱导时间（s）	50	5
全部镀覆时间（s）	60	50
使用寿命（次）	15	6
配制成本（元/升）	80	20

3.1.4 化学镀

化学镀是指在没有外加电流的条件下，利用处于同一溶液中的金属盐和还原剂在具有催化活性的基体表面上进行自催化氧化还原反应的原理，在基体表面化学沉积形成金属镀层的一种表面处理技术^[10]。由于传统的锌-空气电池负极材料采用将锌粉压制于铜板集流体上，本实验采用化学镀铜的方式，以铜的化学沉积层为基层进行电沉积锌的实验研究。

本实验通过对比实验，确定了化学镀铜的优化配方和工艺条件：

硫酸铜	16 g/L		
酒石酸钾钠	30 g/L		
Na ₂ EDTA	20 g/L	pH 值	12.5
甲醛（HCHO）	5 ml/L	温度	50℃
α, α' -联吡啶	25 mg/L		
亚铁氰化钾	25 mg/L		
PEG-1000	1 g/L		

在此工艺条件下,进行10min化学镀铜就可以得到光亮均匀的铜镀层,达到进一步电沉积的要求。

3.2 电沉积

由于泡沫基体材料多孔柔软、结构复杂,传统的平面或线状镀锌工艺不能使金属锌有效的沉积到泡沫基体表面。本实验从实验仪器设备的选型到各项工艺参数的确定对金属锌在泡沫基体电沉积进行了研究。

本实验对锌酸盐、氯化物和硫酸盐三种常规镀锌体系进行霍尔槽实验发现,硫酸盐镀液体系的电流密度范围最宽、光亮度最好,故本实验选择硫酸盐镀液体系进行导电化泡沫基体的电沉积研究,研究了不同添加剂对电沉积效果的影响,并最终选定3种添加剂以提高镀液的稳定性和镀层的光亮性。同时,根据聚氨酯泡沫基体柔软易动的特性,设计了四边接触式导电的阴极挂具。

本实验对电镀液的pH值、温度、硫酸盐的浓度以及电沉积过程的阴极电流密度、异极距等各项工艺参数的探索实验,确立了泡沫基体电沉积锌的各项优化参数区间:

硫酸锌浓度 (g/L)	200~300
阴极电流密度 (A/dm^2)	0.03k~0.06k
镀液温度 ($^{\circ}C$)	25~40
镀液 pH 值	3.0~4.0
异极距 (cm)	3~5

按照优化条件方案进行电沉积实验,制备得到了镀覆完整、结构均匀、光亮性好、孔隙率高的泡沫锌材料(如图3)。

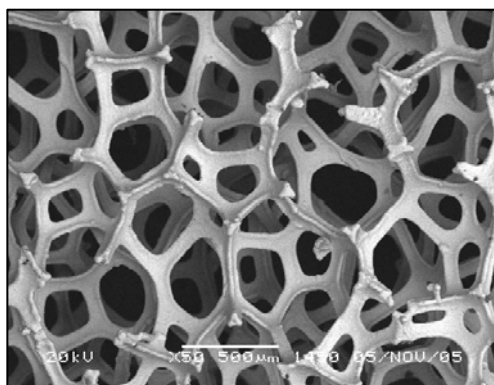


图3 优化条件下泡沫锌样品的形貌图

4 结语

采用电沉积法可制得内部为三维网络骨架的高质量泡沫锌材料,其开孔孔洞贯通、分布

均匀, 孔隙率达90%以上, 具备相当大的比表面积, 适宜用作制备锌-空气电池的负极活性物质。

参考文献

- [1] 郭炳昆, 李新海, 杨松青. 化学电源: 电池原理及制造技术[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004 年, 126~134.
- [2] 博信电池(上海)有限公司锌-空气技术之锌阳极燃料 [EB/OL]. <http://www.powerzinc.com/china/te04.asp>.
- [3] H.P.蒂吉斯切, B.克雷兹特, 主编, 左孝青, 周芸, 译. 多孔泡沫金属[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 48~57.
- [4] P. S. Liu, B. Yu, A. M. Hu, et al. Techniques for preparation of porous metals[J]. J Mater Sci. Technol, 2002, 18(4): 299~305.
- [5] 刘培生. 多孔材料引论[M]. 北京: 清华大学出版社, 2004 年, 98~208.
- [6] J. Banhart. Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams[J]. Progress in Materials Science, 2001, 46: 559~632.
- [7] 屠振密, 韩书梅, 杨哲龙, 等编著. 防护装饰性镀层[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004 年: 35~40.
- [8] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 58~60.
- [9] 张永锋, 崔昭霞, 马玲俊. 电沉积法制备泡沫镍吸声材料[J]. 新技术与新工艺, 2001, (8): 38~39.
- [10] 田庆华, 闫剑锋, 郭学益. 化学镀铜的应用与发展概况[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26 (4): 38-41.

Study on the Preparation of Foamed Zinc by Electrodeposition

TIAN Qing-hua, Xue Ping, Duan Lian, GUO Xue-yi.

(School of Metallurgical Science & Engineering , Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: It is very possible for the foam zinc materials to take the place of zinc powder and became the new ideal material of electrode of zinc-air battery, because of its excellent three dimensional reticulated structure, high porosity, high specific surface area and uniform quality, and was widely used in many other fields. A novel method for preparing very porous zinc foam was proposed, in which the polyurethane foam as substrate was processed by degreasing process, roughening process, activation, electroless plating and zinc electrodeposition. Then, experiments were carried out to explore the effects of solution composition (concentration of ZnSO_4) and operation conditions (such as the interelectrode distance; current density and the temperature, pH value of electroplating solution and so on) on the morphology of the foam zinc and the current efficiency. Optimum experiment conditions were got by optimizing the factors. By this condition the foam zinc presents a three-dimensional network structure with high porosity, uniformity, and the outward appearance of the coating is bright.

Key words: electrodeposition, foam zinc, electroless plating, polyurethane, foam metal