

锡阴电极的制备及析氢性能的研究

别汉波¹, 宋宁^{1*}, 俞小花¹, 和晓才^{2,3}, 俞双林¹

(1.昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南昆明 650093; 2.昆明冶金研究院, 云南昆明 650021;
3.云南冶金集团创能金属燃料电池股份有限公司, 云南昆明 650031)

摘要:为了提高锡电结晶过电位,改善锡镀层表面形貌和制备较好的镀锡电极,通过电镀技术在室温条件下制备了不同电镀液条件下的锡镀层,运用线性伏安法、交流阻抗法和电势阶跃法等电化学方法和 SEM 技术研究了酸性镀锡体系中明胶对锡沉积的影响。阴极极化曲线和交流阻抗曲线表明,明胶能增大锡沉积反应的电荷传递内阻,提高锡电沉积过电位,延缓锡电沉积反应。电势阶跃表明,锡的电结晶过程遵循扩散控制瞬时成核和三维生长方式的结晶机理。SEM 分析结果表明,添加明胶能使锡镀层光滑致密、晶粒细小。电极的极化曲线表明,镀锡电极能提高析氢电位,其中添加明胶所得的锡电极的析氢效果最好。

关键词:电镀;锡;明胶;过电位;析氢电位

中图分类号:TG115

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)12-0099-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.12.022

Preparation of tin cathode electrode and its properties in hydrogen evolution

BIE Han-bo¹, SONG Ning^{1*}, YU Xiao-hua¹, HE Xiao-cai^{2,3}, YU Shuang-lin¹

(1.Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China; 2.Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650021, China;
3.Chuang Neng Metal Fuel Battery Co., Ltd., Yunnan Metallurgical Group, Kunming 650031, China)

Abstract: In order to lift the crystallization overpotential of tin, improve the surface morphology of tin coating and prepare a better tin-plating electrode, tin coating is prepared through electroplating under the different electroplating solution conditions at room temperature. Effects of gelatin within acidic tin electroplating system on tin deposition are investigated by electrochemical methods such as linear voltammetry, AC impedance generation and potential step method, and SEM technique. The cathodic polarization curves and AC impedance curves show that Gelatin can increase the charge transfer resistance of tin deposition reaction, lift the overpotential of tin electrodeposition and delay reaction of tin electrodeposition. The potential step indicates that the electro-crystallization process of tin follows the mechanism of diffusion control, instantaneous nucleation and three-dimensional growth. SEM analysis shows that the addition of gelatin can make the tin coating smooth and compact with small grains. Polarization curves of electrode show that tin-plating electrode can increase hydrogen evolution potential and the hydrogen evolution exhibits better under the tin electrode with addition of gelatin.

Key words: electroplate; tin; gelatin; overpotential; hydrogen evolution potential

锡金属可塑性强、质地柔软、熔点较低,是一种较好的高过电位析氢材料,在电池集流体表面处理方面得到广泛地应用^[1-3]。锡的电沉积是在电化作用下亚锡离子从电解液中沉积出来形成金属晶体的过程,包括晶体形核和晶体长大 2 个过程,2 个过程都要在电场作用下完成,容易受到阴极表面状态、电极附近溶液物化性质、阴极表面状态和阴极极化作用等诸多因素的影响。电解溶液中金属离子能否被还原为金属取决于其对应的阴极电位,但平衡电位下晶核不能形成,电沉积不能发生,阴极极化产生

一定的过电位时电结晶才能顺利进行。阴极极化程度即阴极过电位大小决定了电结晶镀层的粗细程度^[4],阴极过电位越大,越容易形成晶核,晶核数量越多,沉积层越致密;反之,阴极过电位小,晶核形成较为困难,晶粒粗大^[5]。

明胶(Gelatin)是由动物皮肤、骨、肌膜、肌腱等结缔组织中的胶原部分降解而成为白色或淡黄色、半透明、微带光泽的薄片或粉粒,故又叫做动物明胶、胶。明胶的实验式为 $C_{102}H_{151}O_{39}N_{31}$,其化学组成可以表示为 $H_2NCHR\text{COOH}$,由于其分子式中

收稿日期:2018-03-15;修回日期:2018-10-13

基金项目:云南省科技厅计划项目;铝空气电池用空气电极催化剂机理研究(2016FC004)

作者简介:别汉波(1993-),男,硕士研究生,研究方向为有色金属冶金和新能源开发,1622043744@qq.com;宋宁(1960-),女,博士,教授,研究方向为有色金属冶金及纳米材料制备,通讯联系人,songn2002b@163.com。

含有羧基和氨基,因此具有两重化学性质,能和碱、酸形成化合物。在碱性溶液中,明胶分子中的羧基失去氢原子而成为阴离子,而在酸性溶液中,明胶分子中的氨基得到氢离子而成为阳离子^[6]。有研究表明^[7],明胶在电解过程中能对阴极表面起平整作用是由于明胶在酸性溶液中水解的 $H_3+NCHRCOOH$ 的带正电荷的粒子被吸附在阴极活性点表面,使电化学极化,从而使阴极获得致密的沉积物。笔者采用电沉积法在铜片上电镀锡金属,研究了明胶锡镀层形貌的影响、锡的成核机理和镀锡电极的析氢性能。

1 实验方法

1.1 基体的预处理

以 $5\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 的铜片为基材,依次用 240[#]、600[#]、1200[#] 砂纸打磨并在酸溶液中浸泡,以除去铜片表面氧化层薄膜,再置于碱溶液中浸泡和丙酮中超声 10 min 以去除铜基体表面油脂,用去离子水洗净后,在烘箱中烘干。在铜片下部预留 1 cm^2 面积,上部预留空白部分面积,其余面积用环氧树脂封住。这种试样的主要优点是保证在长时间的恒电流极化过程中有一个恒定地 1 cm^2 的工作面积^[8]。

1.2 锡电极的制备

将预处理好的铜片作阴极,石墨片作阳极,空白电镀液($100\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ 、 90 g/L SnSO_4 混合溶液)和 2~4 g 明胶+空白电镀液分别作电液,在电解槽中电沉积金属锡。槽间距为 5 cm,电沉积温度为常温,电沉积时间为 1 h,电流密度为 2 mA/cm^2 。待电镀完后,用清水洗净并用烘干机烘干,然后密封保存。

1.3 组织结构与电化学行为表征

镀层表面形貌与结构分别用 XRD、SEM 进行表征。电化学行为分别采用以下表征方法:线性扫描

伏安法:初始扫描电位为 -2.2 V ,终止扫描电位为 -0.7 V ,扫描速度为 10 mV/s ;交流阻抗法:频率范围为 $0.1 \sim 10^5\text{ Hz}$,正弦波电位幅值为 5 mV ;电势阶跃,时间范围为 $0 \sim 100\text{ s}$ 。

利用日本日立生产的 S-570 型扫描电子显微镜观察电极的表面形貌;利用日本理学生产的 D-max/3C 型 X 射线衍射仪分析镀层的成分结构;通过测定循环伏安曲线、交流阻抗曲线和线性极化曲线研究电极的电化学性能。测试仪器为荷兰 AUTOLAB 的 PGSTAT302 型电化学工作站,测试采用标准三电极体系,工作电极为待研究的镀锡电极(镀层面积 1 cm^2),参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂片电极。

2 结果与讨论

2.1 阴极极化曲线

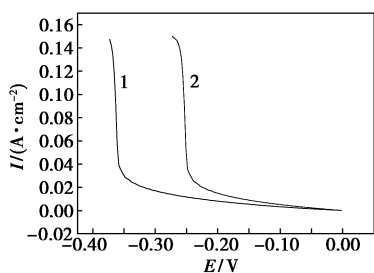
不同电镀液中的酸性镀锡体系的阴极极化曲线如图 1 所示。查电极电势表可知,在酸性条件下电沉积锡的标准电极电势为 -0.1375 V ,从图 1 中可以看出,电镀液不加添加剂时,析锡电位为 2.4 V 左右,明显高于电沉积锡的标准电极电势。这是因为锡的阴极析出需要在比锡的理论析出电位更负的情况下实现。添加明胶时锡的析出电位比无添加剂时的更负,即析锡过电位更大。这是由于:一是明胶在酸性溶液中水解的 $H_3+NCHRCOOH$ 的带正电荷的粒子被吸附在阴极活性点表面,阻碍了锡晶体的继续成长速度,使析锡过电位增大;二是明胶在溶液中与锡离子络合形成正电性的胶体,锡在阴极析出时,先解络合,然后才在阴极上进行络合析出,延缓了 Sn^{2+} 的放电过程,使阴极极化作用增强,过电位增大^[9]。由电结晶公式可知: $W = K \exp(-b\eta^2)$, 式中: η 为阴极过电位, K 、 b 为常数, W 为晶核形成几率。由

(上接第 98 页)

- [13] Jin C, Zhang X Y, Xin J N, *et al.* Clickable synthesis of 1,2,4-triazole modified lignin-based adsorbent for the selective removal of Cd (II) [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(5): 4086-4093.
- [14] Qin H F, Kang S F, Wang Y G, *et al.* Lignin-based fabrication of Co @ C core-shell nanoparticles as efficient catalyst for selective fischer-tropsch synthesis of C_{5+} compounds [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(3): 1240-1247.
- [15] Qin H F, Kang S F, Huang Y K, *et al.* Lignin based synthesis of carbon nanocages assembled from graphitic layers with hierarchical pore structure [J]. Materials Letters, 2015, 159: 463-465.
- [16] Gong T C, Zhu Y, Zhang J, *et al.* Study on surface-enhanced Raman

scattering substrates structured with hybrid Ag nanoparticles and few-layer graphene [J]. Carbon, 2015, 87: 385-394.

- [17] Fu D L, Dai W W, Xu X C, *et al.* Probing the structure evolution of iron-based fischer-tropsch to produce olefins by operando raman spectroscopy [J]. Chemcatchem, 2015, 7(5): 752-756.
- [18] Agbenyega J. Graphene from worm-like graphite carbon [J]. Materials Today, 2009, 12(6): 10-10.
- [19] Qi P Y, Chen S S, Chen J, *et al.* Catalysis and reactivation of ordered mesoporous carbon-supported gold nanoparticles for the base-free oxidation of glucose to gluconic acid [J]. ACS Catalysis, 2015, 5(4): 2659-2670.
- [20] Fan Z L, Chen W, Pan X L, *et al.* Catalytic conversion of syngas into C_2 oxygenates over Rh-based catalysts—Effect of carbon supports [J]. Catalysis Today, 2009, 147(2): 86-93. ■



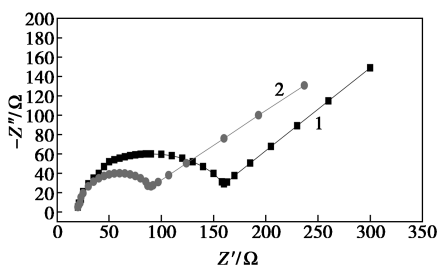
1—空白电镀液;2—明胶+空白电镀液

图 1 酸性镀锡体系的阴极极化曲线

该式可知,锡的阴极过电位越大,锡的晶核形成几率越大,相应的晶核生成速率越大,晶核成长速率得到抑制,最后锡的电结晶致密、光滑。说明添加明胶所得的锡的镀层会更好。

2.2 阻抗图谱

交流阻抗图是由高频区的半圆和低频区的 45° 的直线构成,其中高频区为电荷传递过程控制,低频区为电化学反应的扩散控制。本实验中,交流阻抗是在 -0.8 V 电位下进行测量的,其频率范围为 0.1~10⁵ Hz,正弦波电位幅值为 5 mV。不同电镀的测试结果如图 2 所示。由图 2 可以看出,添加明胶时的交流阻抗曲线中的圆弧与 Z' 轴的交点明显大于空白电镀液的交流阻抗曲线,这说明明胶阻碍了锡在阴极上的电荷传递过程,使得锡析出的电极极化增大,这与阴极极化曲线中所得结果相同。图 2 中 2 条交流阻抗曲线的低频区即直线部分斜率相近,说明少量明胶的加入对放电粒子在溶液中的扩散无影响。综合可知,明胶对锡沉积有一定的阻化



1—空白电镀液;2—明胶+电镀液

图 2 酸性镀锡体系交流阻抗图

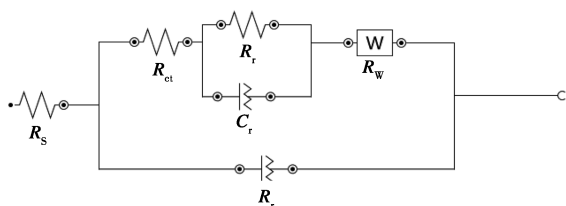


图 3 锡电沉积等效电路图

作用。根据交流阻抗图谱得到一个简单等效电路图如图 3 所示。图 3 中等效电路由电解液电阻 R_s 、化学反应容抗 C_t 、电荷传质阻抗 R_{ct} 、Warberg 阻抗 R_w 、化学反应阻抗 R_r 和双电层电容 C_d 构成。

2.3 电势阶跃

计时电流法是一种反应电流瞬变的非常重要的电化学测试技术。Scharifker and Hills^[10]发现了电结晶过程遵循的扩散控制和三维成核的生长模型。根据这个模型,可以将电结晶成核过程分为瞬时成核和连续成核:瞬时成核是指晶核在所有被激活的活性位点上同时结晶生长;连续成核是指在电还原过程中晶核在活性位点上结晶生长^[11]。铜片电极上亚锡离子电沉积初期的电势阶跃的电流-时间暂态曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出,2 条曲线均出现电流随着时间的增大先是急剧上升,然后慢慢平稳下降,中间出现最大电流的现象,说明 Sn 的电结晶经历了成核过程和所形成晶核的成长过程;在电流达到最大值后出现衰减,此时电流与线性扩散电流相接近。由电结晶三维成核过程的瞬时成核和连续成核机理,其无因次方程分别为^[12]:

瞬时成核:

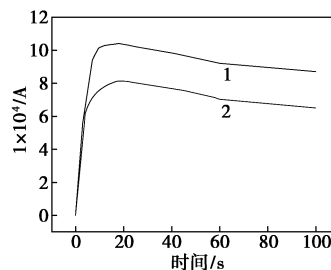
$$I^2/I_m^2 = 1.9542 \times (t/t_m)^{-1} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (1)$$

连续成核:

$$I^2/I_m^2 = 1.2254 \times (t/t_m)^{-1} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (2)$$

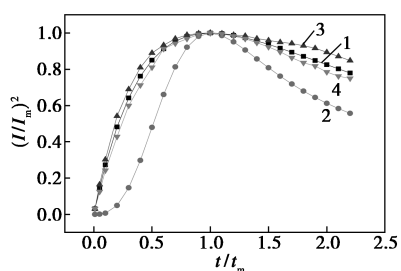
式中: t 为时间; t_m 为电流达到最大值时的时间; I 为电流; I_m 为电流的最大值。

式(1)和式(2)为区分这 2 种成核动力学过程提供了一个简单方便的标准。对图 4 进行数学处理得到 $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$ 无因次曲线,如图 5 所示,利用无因次曲线来预测锡电结晶的成核机理。从图 5 中可以看出,空白电镀液和添加明胶后的电镀液中,Sn 电沉积的 $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$ 实验曲线都与理论曲线 1 接近,说明锡的电结晶过程遵循扩散控制瞬时成核和三维生长方式的结晶机理。



1—空白电镀液;2—明胶+电镀液

图 4 不同电镀液锡沉积的 I~t 曲线



1—理论瞬时成核曲线;2—理论连续成核曲线;
3—空白电镀液;4—明胶+空白电镀液

图 5 $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$ 无因次曲线

2.4 XRD 测试

在铜片上锡镀层的 XRD 谱图如图 6 所示。将图 6 中特征衍射峰与锡晶体的标准 X 衍射峰卡对比可知, 2θ 为 30.644° 、 32.018° 、 44.902° 、 55.330° 处的衍射峰与锡晶体基本一致, 分别对应于锡晶体的 (200)、(101)、(211) 和 (301) 晶面, 证明电沉积镀层为锡金属层。其次衍射峰中出现铜相和锡铜合金相, 铜为镀锡基体, 锡铜合金相出现的原因因为阴极过电位较小时, 锡原子在铜片表面扩散速度小, 锡放电粒子在铜基体表面放电, 形成吸附原子, 然后扩散到铜晶体表面的晶格缺陷位置延续生长, 并形成锡铜合金。

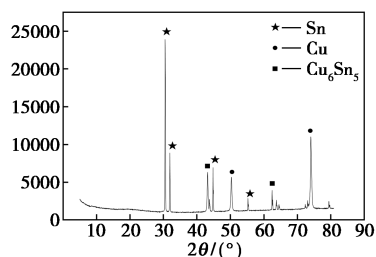
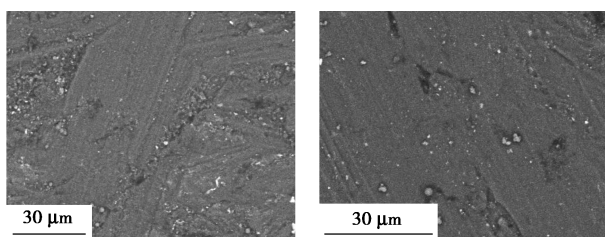


图 6 镀锡铜电极的 XRD 图

2.5 SEM 测试

铜片上电沉积锡镀层的 SEM 图如图 7 所示。从图 7 中可以看出, 未添加明胶时, 镀层较粗糙, 晶粒较大; 添加明胶时, 锡镀层较光滑且致密, 晶粒较小。说明明胶可以细化晶粒, 使镀层表面光滑, 这是



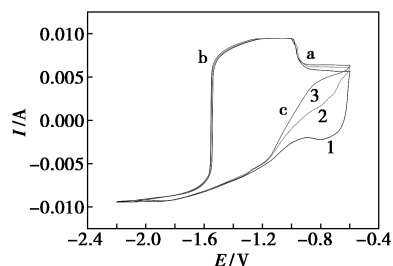
(a) 空白电镀液 (b) 明胶+空白电镀液

图 7 酸性体系中电沉积锡的 SEM 图

因为明胶的加入使得锡电沉积时过电位增大, 更容易锡晶体的形核。SEM 测试结果与上述实验测试分析结果相同。

2.6 镀锡电极的循环伏安曲线

不同电极在 6 mol/L NaOH 和 20 g/L ZnO 混合溶液中的循环伏安曲线如图 8 所示。从图 8 中可以看出, a 处为锌的沉积反应, 其反应方程式为 $\text{ZnO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$, 镀锡电极的沉积锌电位较铜的大, 明胶条件下所得锡电极的沉积锌电位较空白锡电极大, 说明镀锡能增大锌沉积的过电位, 而锡的晶粒越大, 锌的沉积电位越大, 这是因为锡的导电率较铜小, 镀锡能增大电极本身的电阻, 提高锌沉积的过电位, 降低锌沉积反应速率; b 处为不同电极的析氢反应, 从图 8 中可以看出, 3 种电极的析氢反应区别不大; c 处为锌的溶解反应, 相同电压下, 铜电极的循环曲线中的电流最大, 说明铜电极表面的锌溶解最快, 这是因为铜电极的沉积锌的过电位小, 沉积速度快, 造成锌表面粗糙, 锌表面积增大, 溶解锌的速率增大, 溶解电流变大。



1—铜电极;2—空白锡电极;3—条件锡电极

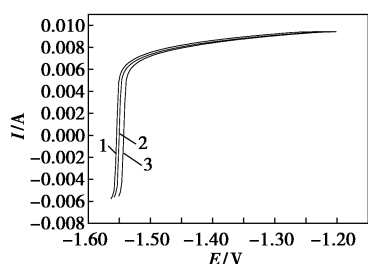
图 8 不同电极的循环伏安曲线

2.7 镀锡电极的阴极极化曲线

不同电极在 6 mol/L NaOH 和 20 g/L ZnO 溶液中的析氢反应极化曲线如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 铜电极的析氢电位为 1.525 V , 空白锡电极的析氢电位为 1.54 V , 条件锡电极的析氢电位为 1.545 V 。通过比较可知, 镀锡能增大电极的析氢过电位, 这是由于锡比铜对于阻碍氢离子与电子的反应或阻碍氢原子的复合反应的催化作用更大, 因而镀锡使析氢反应变得更困难, 析氢过电位增大, 此外, 锡比铜吸附氢的能力小, 这也会增大镀锡电极的析氢过电位。析氢过电位与电流密度成塔菲尔关系:

$$\eta = a + b \log j \quad (3)$$

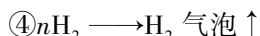
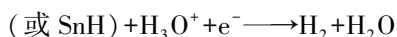
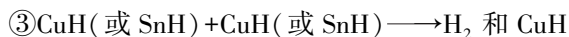
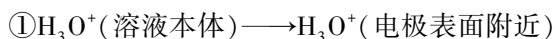
式中: η 为过电位; j 为电流密度; a 和 b 为实验常数。



1—铜电极;2—空白锡电极;3—条件锡电极

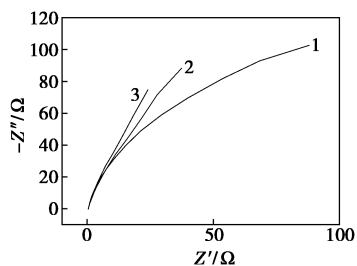
图9 不同电极的析氢反应极化曲线

经查阅资料可知,在碱性溶液中,铜的 $a = 0.96, b = 0.12$,锡的 $a = 1.28, b = 0.23$,将锡与铜的 a 和 b 的值带入式(3)可知,在电流密度相同的情况下,锡金属的析氢过电位更大,这与本实验结果一致。比较极化曲线 2、3 可知,条件锡电极的析氢过电位更大,这是因为锡电镀液中添加明胶能增大电荷传递内阻,使锡镀层更光滑,表面活性降低,电极反应的活化能降低,析氢反应难以进行;另一方面,相较于粗糙的锡表面,光滑的锡镀层的真实面积较小,电流密度变大,由式(1)可知,电流密度增大时,过电位增大。氢离子在阴极的还原过程可表示为:



2.8 镀锡电极的阻抗图谱

不同电极在 6 mol/L NaOH 和 20 g/L ZnO 溶液中的阻抗图谱如图 10 所示。对图 10 进行拟合可得,铜电极、空白锡电极和条件锡电极的 R_{ct} 值分别是 241、350 Ω 和 380 Ω 。 R_{ct} 值越大,则反应过程中的电荷传递阻抗(R_{ct})越大,电化学反应越难以进行,电极的极化作用越大。条件锡电极的电荷传递阻抗最大,说明条件锡电极上的电荷难以传递,反应



1—铜电极;2—空白锡电极;3—条件锡电极

图10 不同电极的析氢反应极化曲线

速率慢,析氢反应难以进行,其与阴极极化曲线所得结果一致。

3 结论

运用线性伏安法、交流阻抗法和电势阶跃法等电化学方法和 SEM 技术研究了酸性镀锡体系中明胶对锡沉积的影响和镀锡电极的析氢性能。结果表明:

(1) 由阴极极化曲线可知,添加明胶后,锡沉积过电位增大近 60 mV;由阻抗曲线可知,添加明胶后,电荷传递内阻增大,过电位增加。说明明胶可以延缓锡电沉积反应,提高沉积过电位,增大锡形核速率。

(2) 电势阶跃图表明,锡的电结晶过程遵循扩散控制瞬时成核和三维生长方式的结晶机理;SEM 图表明,电镀液中添加明胶能使锡镀层光滑致密、晶粒细小。

(3) 从不同电极的线性极化曲线可以看出,锡电极可降低阴极析氢反应的动力学过程,提高铜基阳极的析氢电位。锡的电镀液中添加明胶时,提高析氢电位效果最明显。

参考文献

- [1] 费锡明,彭历.化学镀层对无汞碱锰电池性能的影响[J].电池,2002,32(1):32-33.
- [2] 裴妙云,黄锦文.无汞碱锰电池负极集流体的表面处理[J].电池,1997(2):72-73.
- [3] Yano M, Fujitani S, Nishio K, et al. Effect of additives in zinc alloy power on suppressing hydrogen evolution [J]. Journal of Power Sources, 1998, 74(1): 129-134.
- [4] Popov K I, Kostić T M, Nikolić N D, et al. A new approach to metal electrodeposition at a periodically changing rate Part I. The reversing overpotential method [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1999, 464(2): 245-251.
- [5] 李荻.电化学原理[M].北京:北京航空航天大学出版社,2008.
- [6] 缪进康.从明胶分子学的角度讨论明胶的功能性质[J].明胶科学与技术,2008,28(4):196-201.
- [7] 吕玉国.添加剂明胶在铜电解中的电化学行为研究[D].昆明:昆明理工大学,2010.
- [8] Yang H T, Liu H R, Guo Z C, et al. Electrochemical behavior of rolled Pb-0.8%Ag anodes [J]. Hydrometallurgy, 2013, 140(140): 144-150.
- [9] 朱祖泽,贺家齐.现代铜冶金学[M].北京:科学出版社,2003.
- [10] Hills G, Pour A K, Scharifker B. The formation and properties of single nuclei [J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 891-898.
- [11] Palomar-Pardavé M, Ramirez M T, Gonzalez I, et al. Silver electrocrystallization on vitreous carbon from ammonium hydroxide solutions [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143(5): 1551-1558.
- [12] 李俊华,费锡明,徐芳.2种有机添加剂对锡电沉积的影响[J].应用化学,2006,23(9):1042-1046. ■