

2003-05-28

Effect of SCN⁻ on the Transition Current of Zn during the Electrodeposition Zn-Co Alloys

Ren-he Yin

Wei-min Cao

Zheng-hua Fang

Recommended Citation

Ren-he Yin, Wei-min Cao, Zheng-hua Fang. Effect of SCN⁻ on the Transition Current of Zn during the Electrodeposition Zn-Co Alloys[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2003 , 9(2): 240-244.

DOI: 10.61558/2993-074X.1512

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol9/iss2/19>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号:1006-3471(2003)02-0240-05

SCN⁻对 Zn-Co 合金共沉积 Zn 转移电流的影响

印仁和*,曹为民,方正华

(上海大学理学院化学系,上海 200436)

摘要: 在硫酸盐电解液中的 Zn-Co 合金共沉积,存在着由正常共沉积转变成异常共沉积的 Zn 转移电流密度,该值随着电解液中所含 SCN⁻ 浓度的增加而增加,pH 值的增加而减小.这主要是因为 SCN⁻ 降低了 Co 的析出过电位,但不影响 Zn 及 H₂ 的析出过电位之故.

关键词: Zn-Co 合金;转移电流;异常共沉积;析出过电位

中图分类号: O 646.5; TQ 153.2

文献标识码: A

Zn-Fe 族元素合金镀层钢板,因其出色的耐腐蚀性而被广泛用作于汽车的防蚀钢板^[1].关于以铁族元素作为合金成分的有关电沉积研究已有不少报道,但主要集中在合金电沉积与单组分电沉积的特异性方面,诸如异常合金共沉积^[2],诱导型合金共沉积^[3]以及 Zn 的欠电势沉积^[4,5]等等.另外,从有关 Ni 的极谱研究发现,含 S-键,N-键的化合物(S₂O₃²⁻,SCN⁻)^[6]及 O-键的化合物(MoO₄²⁻,WO₄²⁻)^[7]以及 Cl⁻对 Zn 的电沉积都有催化作用^[8].我们已研究了氯化物电解液中 Cl⁻对 Zn 转移电流密度的影响^[9].本文再从 Zn-Co 合金共沉积的类型出发,确认了 Zn 转移电流的存在,并讨论了在含少量 SCN⁻ 硫酸盐电解液中,SCN⁻对 Zn 转移电流的影响,以及产生该影响的原因.相关研究至今未见报道.

1 实验

采用三电极体系.阳极为 Pt 电极,阴极为 Cu 电极(1 cm ×1 cm),饱和 Hg-Hg₂SO₄ 为参比电极.用 ZF-5 恒电位仪测定电量(10 C/cm²),恒温 40 °C 电沉积,电流密度 0.01 ~ 200 A/dm².在不搅拌的情况下,以高纯氮驱氧.电解液组成如表 1 所示,由硫酸调节其 pH 值.采用 3200 型原子吸收光谱仪(上海分析仪器厂)测定 Zn-Co 合金中各成分含量.根据分析结果,计算出相应的电流效率,百分含量及组分极化曲线.

收稿日期:2002-05-17,修订日期:2002-06-18

* 通讯联系人, Tel: (86-21) 66134850, E-mail: yinrenhe@hotmail.com

固体表面物理化学国家重点实验室(9917)资助

表 1 Zn-Co 合金共沉积电解液组成

Tab. 1 Composition of the solution for Co-electrodeposition of Zn-Co alloys

	1	2	3	4	5	6
ZnSO ₄ / mol · dm ⁻³	0.5	0.5	0.5	0	0	0
CoSO ₄ / mol · dm ⁻³	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.0
NaSCN/ mmol · dm ⁻³	0.0	1.0	10.0	0.0	1.0	10.0
CH ₃ COONa/ mmol · dm ⁻³	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2

2 结果与讨论

图 1 分别给出在不含和含有 SCN⁻ (浓度各为 1 mmol · dm⁻³ 和 10 mmol · dm⁻³, pH=3) 的硫酸盐电解液中进行 Zn-Co 合金共沉积时,合金的 Co 含量,电沉积电流效率随电流密度的变化.图中 CRL 线为电解液中 Co 的含量与合金中 Co 含量相等时的参考线.从图 1 可看到,3 条 Co % ~ j 变化曲线(——)与 CRL 线分别相交于 J₁, J₂, J₃ 点,据此,不妨将该图分成 3 部分:1) 各曲线相交点(J₁, J₂, J₃)的左侧部分依次对应于该实验条件下的低电流密度区,此时合金中 Co 含量高于电解液中的含量,表明电位较正的 Co 先于电位较负的 Zn 析出,电流效率较低,属正常共沉积;2) 处在各曲线 J₁, J₂, J₃ 点右侧的一段电流密度范围内,合金中 Co 含量低于电解液中 Co 的含量,即电位较负的 Zn 表现为欠电位沉积,先于电位较正的 Co 析出,并且保持较高的电流效率,合金组成稳定,属异常共沉积;3) 在远离 J₁, J₂, J₃ 点更高的电流密度范围内 Co 含量又开始上升而电流效率相应下降.这里定义 J₁, J₂, J₃ 点的电流密度为 Zn 的转移电流.按图 1 所示 J₁ > J₂ > J₃,表明随着电解液中 SCN⁻ 的浓度的增加,Zn 的转移电流也增加.关于 Zn-Co 合金发生异常共沉积的原因,目前常用氢氧化物抑制机理^[10,11]解释.认为:当 Zn-Co 共沉积时,随着阴极表面 H₂ 的析出,表面因 pH 值升高,而生成 Zn(OH)₂ 膜,抑制了 Co 的优先析出,况且,电极表面 Zn(OH)₂ 又易于放电还原为 Zn,这才发生了 Zn 优先析出的异常共沉积.图 2 表明 Zn 的转

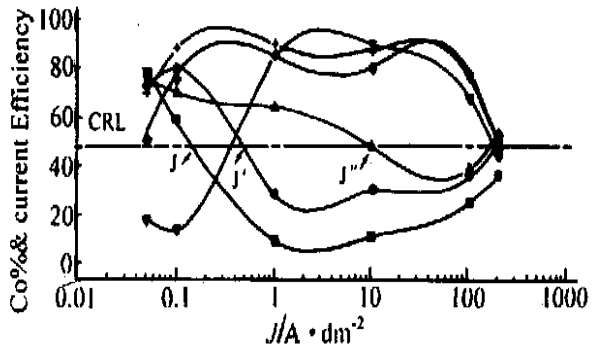


图 1 Zn-Co 合金共沉积 Co 含量、电流效率随电流变化关系 (pH=3)

Fig. 1 Effect of current density on content and current efficiency of Co (pH=3)

- Co % SCN⁻ free
- Co % SCN⁻ 1 mmol · dm⁻³
- Co % SCN⁻ 10 mmol · dm⁻³
- ▼ Current Efficiency SCN⁻ free
- current Efficiency SCN⁻ 1 mmol · dm⁻³
- + Current Efficiency SCN⁻ 10 mmol · dm⁻³

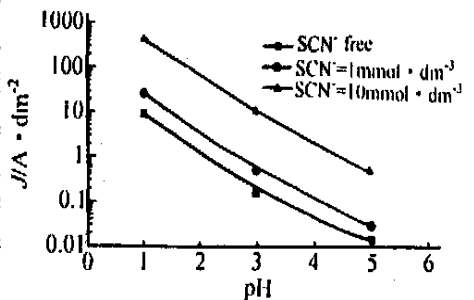


图 2 Zn-Co 合金共沉积 SCN⁻ 浓度及 pH 值与 Zn 转移电流变化关系

Fig. 2 The relations between transition current of Zn and pH value in different SCN⁻ concentrations

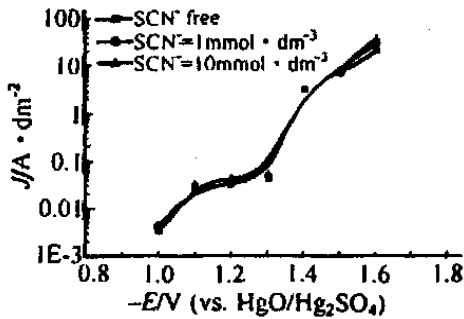


图 3 Zn-Co 合金共沉积 Zn 的分极化曲线
Fig. 3 Partial polarization curves on Zn in Zn-Co alloy in electrodeposition bath

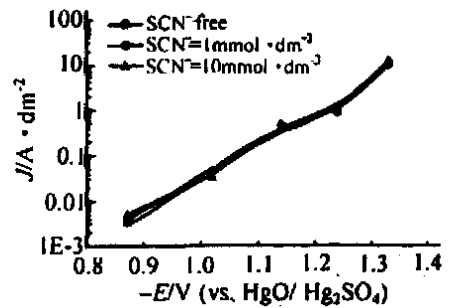


图 4 Zn-Co 合金共沉积中的析氢极化曲线
Fig. 4 Polarization curves of H₂ evolution in Zn-Co alloy in electrodeposition bath

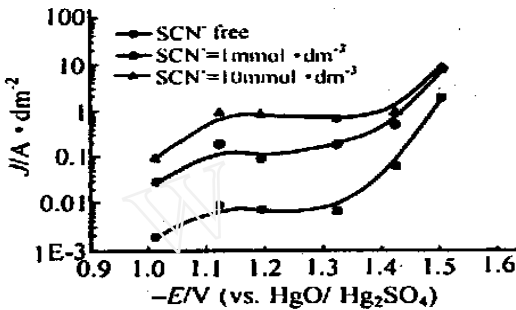


图 5 Zn-Co 合金共沉积 Co 的分极化曲线
Fig. 5 Partial polarization curves of Co in Zn-Co alloy in electrodeposition bath

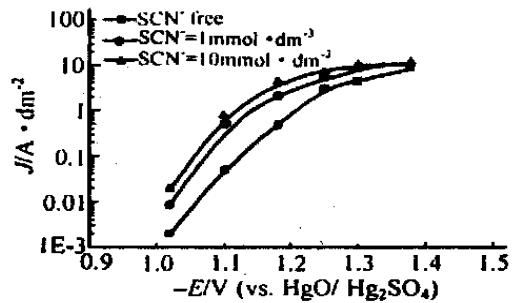


图 6 电沉积 Co 的分极化曲线
Fig. 6 Partial polarization curves of Co in Co²⁺ solution

移电流密度随 SCN⁻ 浓度增加而增加, pH 值的增加而减小. 图 3 ~ 图 5 分别示出 Zn-Co 合金共沉积中 Zn, H₂, Co 的分极化曲线. 从图 3, 图 4 可知, Zn-Co 合金共沉积中随着电解液中 SCN⁻ 浓度的增加, Zn 和 H₂ 的极化曲线几乎不发生变化, 可见 SCN⁻ 对 Zn 和 H₂ 的析出基本上无影响. 然而, 从图 5 可知, 随着电解液中 SCN⁻ 的浓度的增加, Co 的开始析出电位向正方向移动. 如将图 5 中 SCN⁻ 浓度分别为 10 mmol/L 和 0 的两条极化曲线外延至电流密度近似为 0 处即 X 轴的交点处, 可发现 Zn-Fe 合金共沉积中前者 Co 的始析电位约正移近 180 mV, 即 SCN⁻ 对 Co 析出有明显的催化作用, 从而抑制了 Zn 的析出, 使 Zn 的转移电流密度随 SCN⁻ 浓度的增加而增加. 为了进一步验证以上论点, 排除电解液中 Zn²⁺ 对 Co 析出的影响, 另外测定了在不含 Zn²⁺ 的硫酸盐电解液 (组成见表 1 序号 4, 5, 6) 中 Co 的极化曲线, 结果如图 6 所示. 发现随着电解液中 SCN⁻ 的浓度的增加, Co 的开始析出电位亦朝正向移动, 且正移的幅度与 Zn²⁺ 存在时基本一致. 这说明导致 Co 始析电位正移的因素恰恰是 SCN⁻. 至于硫酸盐电解液中 Zn 的

转移电流随 pH 的增加而迅速减少的原因,主要是在硫酸盐中存在着 $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ 的缓冲对,电解池的缓冲量在 $\text{pH} > 2$ 及 $\text{pH} < 2$ 时发生较大的变化. 当 pH 值每增加或减少 1 时,则 $\text{HSO}_4^- / \text{SO}_4^{2-}$ 比值(电解池的缓冲量)相应缩小或扩大 10 倍^[9]. 因此溶液的 pH 降低将使电解池的缓冲量增加,这意味着要达到在阴极表面使 Zn^{2+} 开始水解形成 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的临界 pH 值(约 5.8),则需要大的氢析出速度,即 H_2 的过电位增大, Zn 的析出过电位亦增加, Zn 的转移电流也就增加了. 而在氯化物电解液中因不存在缓冲反应,故溶液 pH 值对 Zn 的转移电流的影响不大.

3 结 论

硫酸盐电解液的 Zn-Co 合金共沉积中存在着 Zn 的转移电流. 它随着电解液中所含 SCN^- 浓度的增加而增加,这是因为 SCN^- 降低了 Co 的析出过电位之故. 但 SCN^- 对 Zn 及 H_2 的析出过电位无影响. Zn 的转移电流随 pH 值的增加而迅速减少.

Effect of SCN^- on the Transition Current of Zn during the Electrodeposition Zn-Co Alloys

Yin Ren-he^{*}, Cao Wei-min, Fang Zheng-hua
(Shanghai University, Shanghai 200436 China)

Abstract: For co-deposition of Zn-Co alloys at sulfate baths with micro-concentration of SCN^- the transition current of Zn was found with the deposition process changing from normal Co-deposition to anomalous co-deposition, and the value of transition current increased with increasing SCN^- concentration, but decreased with increasing value of pH. The existence of SCN^- decreases the evolution overpotential of Co metal, but has no effects on the evolution overpotential of Zn metal and H_2 .

Key words: Zn-Ni alloys, Anomalous co-deposition, Transition current, Evolution overpotential

References:

- [1] Tu Z M. The present situation and development of electrodepositing zinc and zinc base alloys, plating & finishing[J]. Plat. Surf. Finish (in chinese), 1994, 16:3.
- [2] Li H W, Liu Y I, Che Ch H. Current status of system zinc alloys plating electroplating & protection control [J]. Plat. Prot(in chinese), 1998, 101:16.
- [3] Aklyama T, Fu Kushima I I, Iigashi K. Mechanism of abnormal type alloy deposition[J]. J. Iron Steel Inst., Japan. 1986, 72:918.

- [4] Aklyama T, Lef J, Fu Kusima H, et al. Effect of pH and stirring on the electrodeposition behavior of Zn-Fe alloys from sulfate solutions [J]. J. Iron Steel Inst Japan. 1988,74:130.
- [5] Nakano H, Aklyama T, Fu Kushima H. Underpotential deposition of Zn with iron-group metals[J]. J. Surf. Finish. Soc. Japan, 1998, 49:1 209.
- [6] Ya I Iuryan, Malyavinskaya O N. The polarographic catalytic pre-waves of nichel () in presence of thiocyanate[J]. Electrochimica Acta, 1972,17:1 181.
- [7] Fu Kushima H, Akiyama T, Yoshichika Toyoshima, et al. Electrodeposition of Re-Ni alloys from ammoniacal citrate solution [J]. Journal of the Metal Finishing Society of Japan, 1985,36:198.
- [8] Yin R H, Fang Zh H, Cao W M, et al. Catalytic effect of Cl^- on electrodeposition of binary zinc alloys with iron-group metals[J]. Electrochem (in chinese) 2001, 7:85.
- [9] Yin R H, Fang Zh H, Zhang L, et al. Effect of Cl^- on the transition current density of Zn during the electrodeposition Zn-Co, Zn-Fe alloys[J]. Acta Chim. Sinica (in chinese), 2002,60(3),404.
- [10] Fu Kushima H, Akiyama T, Lee J, et al. Meehanism of the electrodeposition of zinc with iron-group metals from sulfate Baths[J]. Trans. Japan Inst. Metals, 1983,24:125.
- [11] Mitsuhiro Y, Izumi O, Shiro I I. Role of chloride ion on nickel plating [J]. J. Surf. Finish. Soc. Japan, 1990,41:312.