

2002-05-28

Effect of Cl⁻ on the Transition Current Density of Zn during the Electrodeposition of Zn-Ni Alloys

Ren-he YIN

Zheng-hua FANG

Wei-min CAO

Recommended Citation

Ren-he YIN, Zheng-hua FANG, Wei-min CAO. Effect of Cl⁻ on the Transition Current Density of Zn during the Electrodeposition of Zn-Ni Alloys[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002, 8(2): Article 19.

DOI: 10.61558/2993-074X.3293

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/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.

研究简报 ·

文章编号: 1006-3471(2002)02-0228-04

Cl⁻ 对 Zn-Ni 合金共沉积 Zn 转移 电流密度的影响

印仁和*, 方正华, 曹为民
(上海大学理学院化学系 上海 200436)

摘要: 在氯化物电解液中 Zn-Ni 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, 该转移电流密度随着 Cl⁻ 浓度的增加而增加, 而与溶液 pH 值基本无关. 这是由于 Cl⁻ 的存在降低了 Ni 的析出过电位, 并对 Ni 的析出有催化作用之故.

关键词: Zn-Ni 合金; 转移电流密度; 异常共沉积; 催化作用

中图分类号: O 646.5; TQ 153.2

文献标识码: A

Zn-Ni 合金镀层具有比单纯锌镀层优良的耐腐蚀性能而受到广泛的关注^[1~2]. 栗本树夫等^[3]认为锌镀层表面因生成 Zn(OH)₂ 膜, 故耐蚀性较好. 但当 Zn(OH)₂ 转变成 ZnO 时, 腐蚀速度加快, 而 Zn-Ni 合金镀层则因可抑制 Zn(OH)₂ 向 ZnO 的转变, 从而提高了耐腐蚀性. 今井庸二等^[4]根据 Zn-Ni 的相图, 认为因其形成合金单相, 不产生局部电池, 所以耐蚀性好. 本文从 Zn-Ni 合金共沉积的类型出发, 确认 Zn 转移电流密度的存在, 并讨论了 Cl⁻ 对 Zn 转移电流密度的影响, 以及产生该影响的原因, 国内外学者对此研究甚少, 至今鲜有报导.

1 实验

采用三电极体系. 阳极为 Pt 电极, 阴极为 Cu 电极 (1 × 1 cm²), 饱和 Hg-Hg₂SO₄ 为参比电极. 用 ZF-5 恒电位仪定电量 (10 C · cm⁻²), 恒温 40 °C 电沉积. 电流范围为 0.01 ~ 200 A · dm⁻². 在不搅拌的情况下, 用高纯度氮气驱氧, 测氢极化曲线时阴极用纯镍. 电解液组成如表 1 所示. 用上分厂 3200 型原子吸收光谱仪测 Zn-Ni 合金中各成分含量, 根据分析结果, 计算相应的电流效率, 质量百分含量及组分极化曲线.

2 结果与讨论

图 1 示出电解液中 Cl⁻ 浓度为 2 mol · dm⁻³ (pH = 5) 时电沉积电流效率及合金中 Ni 含量与随电流密度的变化关系. 图中 CRL 线为电解液中 Ni 的含量与合金中 Ni 含量相等时的参考

收稿日期: 2001-09-04, 修订日期: 2002-12-14

* 通讯联系人: Tel: (+86-21) 6613485 E-mail: yinyg@mail.xinlian.com.cn

基金项目: 固体表面物理化学国家重点实验室 (9917) 资助项目

表 1 Zn-Ni 合金共沉积电解液组成

Tab. 1 Electrolytic composition for the Zn-Ni alloys electrodeposition

Composition	Concentration mol · dm ⁻³
NiSO ₄ · 6H ₂ O	0.5
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	0.5
CH ₃ COONa	0.5
Cl ⁻	free
ZnCl ₂	0.5
NiCl ₂ · 6H ₂ O	0.5
NaCl	0.2, 4
Cl ⁻	2, 4, 6

线,两者于左侧相交于J点.该图可分成三部分:在J点的左侧即低电流密度范围内,合金中Ni含量高于电解液中Ni的含量,即电位较正的Ni先于电位较负的Zn析出,其电流效率较低,属正常共沉积;而在J点的右侧的一段电流密度范围内,合金中Ni含量低于于电解液中Ni的含量,此时因电位较负的Zn出现欠电位沉积,故先于电位较正的Ni析出,并保持较高的电流效率,合金组成变化不大,属异常共沉积;在高电流密度范围内,Ni含量又开始上升,电流效率再次下降.J点的电流密度为转移电流密度.对于Zn-Ni合金共沉积发生异常共沉积的原因,目前常用氢氧化物抑制机理^[5,6]来解释.即当Zn-Ni在阴极共沉积时,随着阴极表面H₂的析出,表面pH值升高,由此而生成Zn(OH)₂胶体薄膜,抑制了Ni的优先析出,于是发生了Zn的异常共沉积.

图2示出随电解液中Zn转移电流密度Cl⁻浓度及pH值的变化.图3是Zn-Ni合金共沉积时Ni的极化曲线.图4是电解液中无金属离子时Ni阴极上析氢的极化曲线.从图2可见,随着电解液中Cl⁻的浓度的增加,Zn转移电流密度亦增加.此原因有二.其一,随着电解液中Cl⁻的浓度的增加,Ni的起始析出电位向正方向移动(见图3),即Cl⁻对Ni的析出有催化作用,从而抑制了Zn的析出,其转移电流密度增加.其二,随着Cl⁻浓度的增加,H₂的析出电位变负(见图4),即Cl⁻对H₂的析出有抑制作用,从而抑制了阴极表面Zn(OH)₂薄膜的形成,同样起到促进Ni析出抑制Zn析出的作用,故Zn的转移电流密度增加.图2显示在氯化物电解液中Zn的转移电流密度与pH值基本无关,而在硫酸盐电解液(无Cl⁻)中的Zn,由于存在着HSO₄⁻解离成SO₄²⁻的缓冲反应,故Zn的转移电流密度随pH的增加而减少.计算表明,在硫酸盐溶液中,HSO₄⁻明显随pH降低而增加,若要达到在阴极表面使Zn开始水解并形成Zn(OH)₂的临界pH值(约5.8),这就必须产生更大的氢析出速度,从而Zn的析出过电位以及Zn的转移电流密度亦因此而增加.而在氯化物电解液中因不存在缓冲反应,故溶液pH值对Zn的转移电流密度的影响很小.

3 结 论

1) Zn-Ni合金共沉积中存在着Zn的转移电流密度.它随Cl⁻浓度的增加而增加,这是因为Cl⁻对Ni的析出有催化作用,对H₂的析出有抑制作用的缘故.

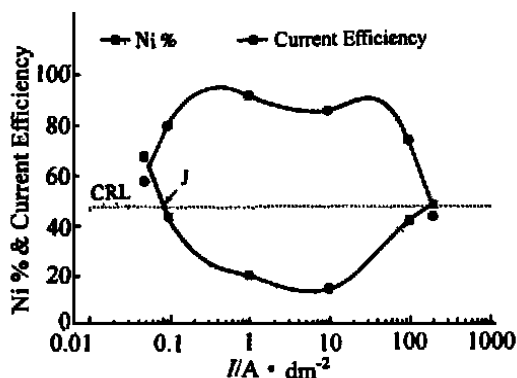


图 1 Ni 的含量及电流效率与电流密度的关系

Fig. 1 Effect of current density on content and current efficiency of Ni

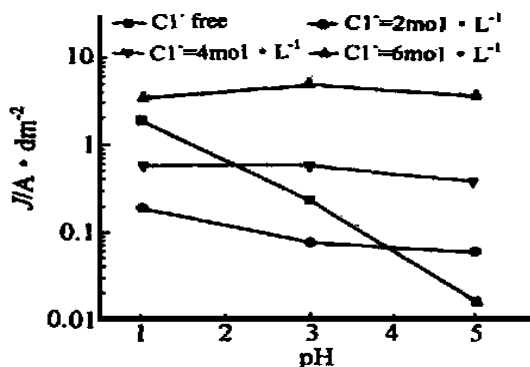


图 2 不同 Cl⁻ 浓度及 pH 值时 Zn-Ni 中 Zn 转移电流密度

Fig. 2 The relations between transition current density of Zn and pH value in several chloride concentrations

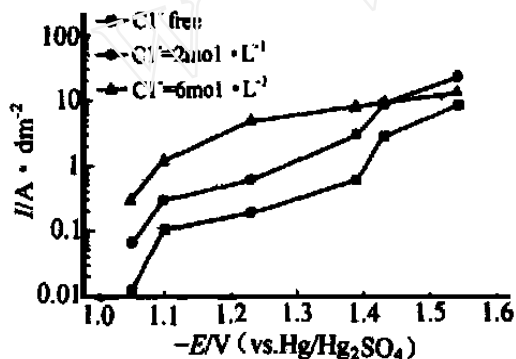


图 3 Zn-Ni 合金中 Ni 的极化曲线

Fig. 3 Partial polarization curves of Ni in Zn-Ni Alloy in electrodeposition bath

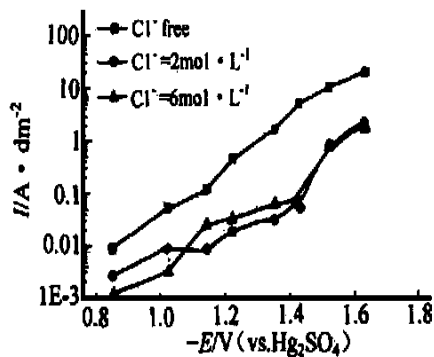


图 4 电解液中无金属离子时的析氢极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of Ni electrode for H₂ evolution in the solution without any metal ions

2) 在氯化物电解液中 Zn-Ni 合金共沉积中的 Zn 转移电流密度与 pH 值基本无关,而在硫酸盐电解液中 Zn 的转移电流密度随 pH 值的减少而增加。

Effect of Cl⁻ on the Transition Current Density of Zn during the Electrodeposition of Zn-Ni Alloys

YIN Ren-he^{*}, FANG Zheng-hua, CAO Wei-min
(Shanghai University, Shanghai 200436, China)

Abstract : There exists a transition current density of Zn when the normal co-deposition of Zn-Ni alloys at chloride baths turns to anomalous type. The value increases with Cl⁻ concentration, but is independent of pH, this is because the existence of Cl⁻ decreases the evolution overpotential of Ni metal and has a catalytic effect on it.

Key words : Zn-Ni alloys, Transition current density, Anomalous co-deposition, Catalytic effect,

References :

- [1] Tu Zhenmi. The present situation and development of electrodeposition zinc and zinc base alloys [J]. Plating & Finishing, 1994, 16(3) : 3. (in Chinese).
- [2] Li Huawei, Liu Yuli, Che Chenhuan. Current status of system zinc alloys plating [J]. Electroplating & Protection Control, 1998, 101 : 16. (in Chinese).
- [3] Atsuyoshi Shibuya, Tatsuo K, Kimitake K, Kohji N. Corrosion surface treatment [J]. J. Iron. Steel. Inst. Japan, 1980, 66 : 771.
- [4] Yoji Imai, Tsuyuki Watanabe, Mitsuo Kurachi. Electrodeposition of Ni-Zn alloys and their thermodynamic evaluation [J]. Electrochem Japan, 1978, 46 : 202.
- [5] Fu Kushima H, Aklyama T, Lee J, Yamaguchi M, Higashi K. Mechanism of the electrodeposition of zinc with Iron-group metals from sulfate baths [J]. Trans. Japan. Inst. Metals, 1983, 24 : 125.
- [6] Mitsuhiro Yasuda, Izumi Ohno, Shiro H. Role of chloride ion on nickel plating [J]. J. Surf. Finish. Soc. Japan, 1990, 41 : 312.