

• 研究简报 •

新型镀锌添加剂SD-1 对锌电沉积过程 作用机理的研究^①

吴华强 严怡芹 倪光明*

(安徽师范大学化学系, 芜湖市 241000)

试验和生产实践证明^[1],应用自制的新型SD-1 作为锌酸盐镀锌添加剂,可获得外观光亮、金相结构均匀、细致、结合力好的锌镀层,而且该锌镀层适用于低铬钝化. SD-1 作为锌酸盐镀锌单一添加剂明显地优于DPE-Ⅲ和KR-7 复合添加剂. DPE-Ⅲ和KR-7 对锌电沉积过程的作用机理作者已进行了研究^[2]. 本文研究SD-1 对锌电沉积过程的作用机理.

1 实验部分

仪器设备:DDC-2 型电镀参数测试仪,ATA-1 型旋转铂盘电极(RDE),HDV-7C 型恒电位仪,DCD-1B 型信号发生器,LZ-204 型记录仪等.

实验试剂:NaOH(A·R);ZnO(A·R);SD-1 为自制,经美国983G 型红外光谱仪测定,证明系由六次甲基四胺、2-硫醇基间(二)氮茛与环氧氯丙烷缩合而成的高聚物.

电化学测量:测试用电解液(简称试液)均用二次蒸馏水配制,每次测量前对试液(未含SD-1)通高纯N₂ 除去O₂. 研究电极为旋转铂盘电极(RDE, 0.125 6 cm²),每次测量前电极表面经乙醇除油,用4# 金相砂纸抛光并用二次蒸馏水冲洗;参比电极为饱和甘汞电极(SCE);辅助电极为铂片,实验温度均为15 ℃左右. 测量项目:(1) 不同转速下RDE 的微分电容曲线;(2) 不同转速下RDE 的阴极化曲线;(3) 恒电位下阴极电流密度与RDE 转速的关系曲线.

2 结果与讨论

2.1 不同转速下RDE 的微分电容曲线

研究电极为RDE,采用恒电位方波扫描法,扫速150 mV/s,图1 示出于基底(120 g/L NaOH 溶液)中加0.1 mL/L SD-1(此浓度为SD-1 在RDE 上的饱和吸附浓度)时,不同转速下的RDE 微分电容曲线.

图1 可见:(1) SD-1 能在RDE 表面发生吸附,吸附电位范围为+0.09 ~ -1.54 V(vs.

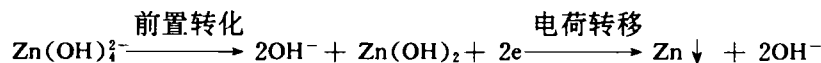
① 本文1995-01-23 收到,1995-04-18 收到修改稿

SCE); (2) 给定的电位下, 微分电容随RDE 转速增加而减少. 表明SD-1 在RDE 表面的吸附量随其转速的增加而加大, 这是因为转速增加, 扩散层厚度(δ)变薄所致; (3) 在研究的吸附电位范围内不出现假电容峰, 说明SD-1 不发生吸脱附过程, 且亦非电化学活性物质. 循环伏安法研究表明, 在吸附电位范围内SD-1 未发生电化学氧化还原反应, 说明SD-1 为非电化学活性物质.

2.2 不同转速下RDE 的阴极极化曲线

分别测定基液(120 g/L NaOH + 11 g/L ZnO)和基液中含一定量的SD-1 试液, 在RDE 不同转速下锌电沉积的阴极极化曲线(扫速 1.5 mV/s), 结果如图2 所示. 图3 给出, 在 -0.90 V (vs. SCE) 下, 相应的阴极电流密度(i)随 $\sqrt{\omega/2\pi}$ 变化关系. (角速度 $\omega = 2\pi f$, f 为转速(r/min)).

由图2 可见, 当基液中未加SD-1 时, 用四种不同转速测得的阴极极化曲线完全重合(曲线1), 转速对电极过程没有什么影响. 此表明锌电沉积过程的控制步骤乃是电荷传递步骤, 其反应历程为



比较图2 中的曲线1 与2, 虽两者转速相同, 但锌的电沉积极化增加, 表明SD-1 在RDE 表面的吸附对电化学反应起阻化作用. 而由图2 中2 至6 各曲线可见, 相同的SD-1 浓度下, RDE 转速增加, 锌的阴极析出过电位增高, 这是因为转速加快相当于搅拌速度增大, 有利于SD-1 分子扩散到电极表面, 从而使吸附量增加, 阴极过电位相应提高.

由图3 可见, 恒电位下, 阴极电流密度与转速的平方根成反比, 表明SD-1 在RDE 表面的吸附量随RDE 转速的增加而增大, 阻化作用增强, 阴极电流密度下降. 这是因为SD-1 从溶液本体向RDE 表面扩散速度加快所致. 由此表明: SD-1 的阻化作用与其扩散速度成正比; 在RDE 表面, SD-1 的吸附过程受其自身从溶液本体向电极表面的扩散步骤控制.

3 结 论

- 1) 新型镀锌添加剂SD-1 在RDE 表面能被吸附并对锌电沉积过程起阻化作用.
- 2) SD-1 在RDE 表面的吸附电位范围内属非电化学活性物质.
- 3) SD-1 在RDE 表面的吸附过程受其本身从溶液本体向电极表面的扩散步骤控制.
- 4) 锌的电沉积过程受电荷传递步骤控制.

综上, SD-1 同DPE-Ⅲ 和KP-7 对锌电沉积过程的作用机理是一致的, 属扩散控制阻化机理.

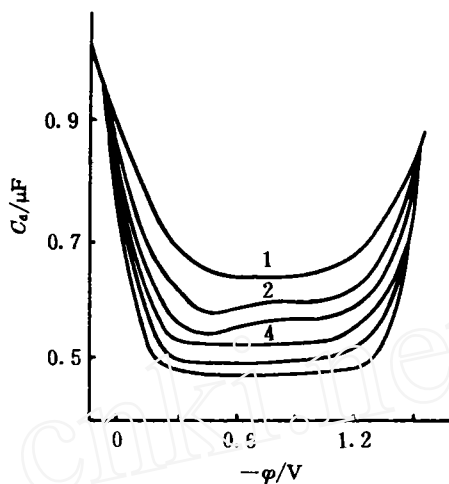


图1 不同转速下RDE 的微分电容曲线
1. 基液. 400、800、1000、1500、2000 r/min; 2. 基液 + 0.1 mL/L SD-1 (下同). 400 r/min; 3. 800 r/min; 4. 1000 r/min; 5. 1500 r/min; 6. 2000 r/min

Fig. 1 Differential Capacity curves for SD-1 at different rotation rates of RDE

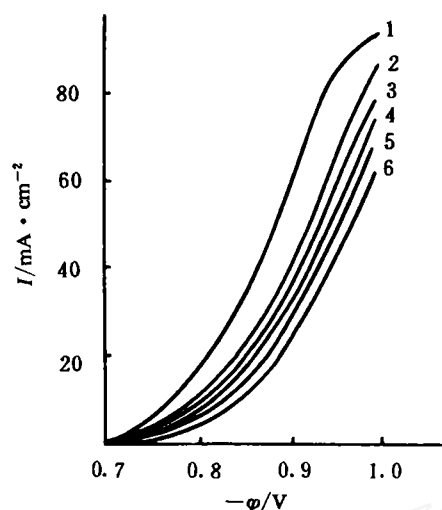


图2 阴极极化曲线

1. 基液, 400、700、900、1000 γ/min ; 2. 基液 + 0.1 mL/L SD-1 (下同), 400 γ/min ; 3. 1000 γ/min ; 4. 1600 γ/min ; 5. 2000 γ/min ; 6. 2500 γ/min

Fig. 2 Polarization curves of the cathode for SD-1 at different rotation of rates

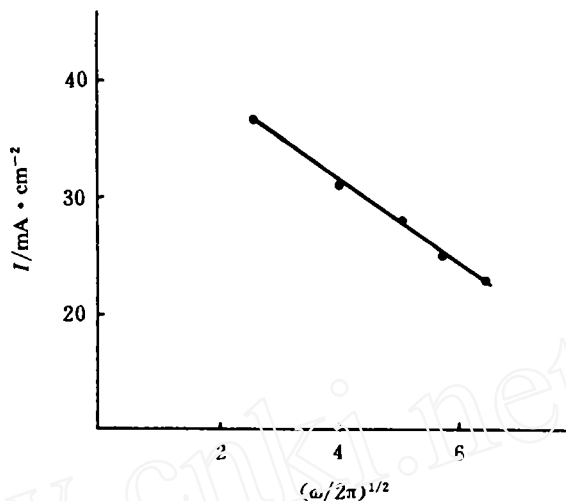
图3 阴极电流密度(I)与 $(\omega/2\pi)^{1/2}$ 的关系

Fig. 3 Relationship of the cathodic current density with $(\omega/2\pi)^{1/2}$ at the RDE

Study of the Action Mechanism of A New Type Additive SD-1 on the Electrodepositional Process of Zinc

Wu Huaqiang Yan Yiqin Ni Guangming

(Department of Chemistry, Anhui Normal University, Wuhu 241000)

Abstract The action mechanism of a new type additive SD-1 on the electrodepositional process of zinc is reported. The results showed that the additive SD-1 is not electrochemistry active substance in the range of adsorption potential at rotating disk electrode surface. The action of additive SD-1 on the electrodepositional process of zinc is considered to be fitting in with the diffusion control mechanism.

Key words Plating zinc, Additive, Electrodeposition, Action mechanism

References

- 1 严怡芹, 吴华强, 倪光明. 以SD-1为添加剂的锌酸盐光亮镀锌. 电镀与精饰, 1991, 13(2): 28~31
- 2 倪光明, 吴华强, 严怡芹. 有机表面活性剂DPE-Ⅱ和KR-7对锌电沉积作用机理的研究. 中国科学技术大学学报, 1990, 20(2): 249~253