

膜层材料与技术

# 柠檬酸钠对 Zn-Ni-Mn 合金电沉积行为的影响

齐海东, 郭昭, 卢帅, 李运刚, 杨海丽

(华北理工大学 冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

**摘要:** **目的** 通过研究柠檬酸钠对 Zn-Ni-Mn 合金电沉积行为的影响, 明确影响合金电沉积行为的决定性因素, 并找出最大电极反应速率对应的柠檬酸钠浓度。**方法** 采用循环伏安法 (CV)、旋转圆盘电极 (RDE)、电化学阻抗谱 (EIS)、计时电流法 (CA), 对不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金电沉积行为进行研究, 采用扫描电镜 (SEM)、能谱仪 (EDS) 对 Zn-Ni-Mn 合金的表面形貌和成分进行表征。**结果** CV 分析得出, Zn-Ni-Mn 合金的电沉积是一个不可逆过程, 当柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L 时, 合金共沉积还原峰电位最正 ( $-1.642\text{ V}$ , vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ )。RDE 分析结果表明, Zn-Ni-Mn 的电沉积受动力学和扩散过程混合控制, 随着柠檬酸钠浓度的增大, 沉积受扩散控制的程度减弱。EIS 分析得出, Zn-Ni-Mn 合金沉积的电极反应速率由吸附态中间产物造成的弛豫和离子扩散共同决定, 当柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L 时, 阻抗谱低频端出现了感抗弧, 使极化电阻 ( $R_p$ ) 减小并达到最低值 ( $349.68\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ )。CA 分析表明, Zn-Ni-Mn 合金的成核速率随柠檬酸钠浓度的增大而降低, 成核机理由瞬时成核向连续成核转变。SEM 与 EDS 分析表明, 随着柠檬酸钠浓度的增大, 合金晶粒尺寸逐渐变大。随着合金中 Mn 含量的减少, 晶粒由胞状转变为多边形。合金中 Zn 含量的变化规律与电极反应速率的变化规律相一致。**结论** 电解液中  $\text{Zn}^{2+}$  的主要存在形式对 Zn-Ni-Mn 合金的电沉积行为起着决定性作用; 当柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L 时,  $\text{Zn}^{2+}$  主要以  $[\text{ZnHCit}]^-$  的形式存在, 其中间产物  $[\text{ZnHCit}]_{\text{ads}}^-$  吸附在阴极表面, 大大削弱了浓差极化, 电极反应速率最快。

**关键词:** Zn-Ni-Mn 合金; 柠檬酸钠; 电沉积行为; 成核机理; 吸附; 浓差极化

**中图分类号:** TQ153.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0201-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.028

## Effect of Sodium Citrate on Zn-Ni-Mn Alloy Electrodeposition Behavior

QI Hai-dong, GUO Zhao, LU Shuai, LI Yun-gang, YANG Hai-li

(School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

**ABSTRACT:** The work aims to determine the decisive factor for influencing the alloy electrodeposition process and find out the concentration of sodium citrate corresponding to maximum electrode reaction rate by investigating the effect of sodium citrate on the electrodeposition behavior of Zn-Ni-Mn alloy. The electrodeposition behavior of Zn-Ni-Mn alloy in bath with different sodium citrate concentration was studied by cyclic voltammetry curve (CV), rotating disk electrode (RDE), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronoamperometry (CA). The surface morphology and elemental composition of alloy

收稿日期: 2018-08-14; 修订日期: 2018-09-23

Received: 2018-08-14; Revised: 2018-09-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51474088)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51474088)

作者简介: 齐海东 (1993—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为金属材料表面处理。

Biography: QI Hai-dong (1993—), Male, Master, Research focus: surface treatment of metal materials.

通讯作者: 杨海丽 (1968—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为新型材料的制备及其表面改性。邮箱: sjmsxmhl@126.com

Corresponding author: YANG Hai-li (1968—), Female, Doctor, Professor, Research focus: preparation and surface modification of new materials.  
E-mail: sjmsxmhl@126.com

were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and energy spectrum analysis (EDS). The electrodeposition of Zn-Ni-Mn was an irreversible process according to the CV analysis. When concentration of sodium citrate was 0.6 mol/L, co-deposition potential peak was most positive ( $-1.642$  V, vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ). It was demonstrated by RDE analysis that electrodeposition of Zn-Ni-Mn alloy was a process controlled by dynamics and diffusion and with sodium citrate concentration increased; the influence of mass transfer on alloy deposition became weakened. The EIS analysis indicated that the rate of electrode reaction was determined by relaxation caused by intermediate adsorbate and diffusion of ions. When sodium citrate concentration was 0.6 mol/L, an inductance arc appeared at low frequency, making the polarization resistance ( $R_p$ ) decrease and reach to the minimum ( $349.68 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ). From CA curves, alloy nucleation rate decreased and the nucleation mechanism changed from instantaneous nucleation to continuous nucleation gradually with sodium citrate concentration increased. SEM and EDS results showed that the grain of Zn-Ni-Mn alloy became coarser with increasing of sodium citrate concentration. Grain developed from the cellular to the polygonal shape with decreasing of Mn content in alloy. The variation regularity of Zn content in the alloy was consistent with the electrode reaction rate. The electrodeposition process of Zn-Ni-Mn is determined by dominant species of  $\text{Zn}^{2+}$  in electrolyte. When sodium citrate concentration is 0.6 mol/L,  $\text{Zn}^{2+}$  ions mainly exists as  $[\text{ZnHCit}]^-$  complexes in electrolyte. The intermediate product,  $[\text{ZnHCit}^{2-}]_{\text{ads}}$ , can be adsorbed on the surface of cathode, that decreases concentration polarization greatly and obtains the fastest electrode reaction rate.

**KEY WORDS:** Zn-Ni-Mn alloy; sodium citrate; electrodeposition behavior; nucleation mechanism; adsorption; concentration polarization

长期以来, Zn 镀层因其良好的耐腐蚀性被广泛应用于钢铁的防护领域。Zn 镀层属于阳极性镀层, 可以通过牺牲阳极的方法来保护钢铁基体不被腐蚀, 这就要求 Zn 镀层具有足够的厚度, 为了能让较薄镀层获得相同甚至超越传统 Zn 镀层的防护性能, 人们在 Zn 镀层的基础上开发了 Zn 基镀层<sup>[1-3]</sup>。典型的 Zn 基合金镀层有 Zn-Ni、Zn-Fe、Zn-Co、Zn-Sn 等<sup>[4-7]</sup>。其中, Zn-Ni 镀层具有良好的耐腐蚀和力学性能, 以及低氢脆性, 其应用最广泛<sup>[8-9]</sup>。研究表明, 向 Zn-Ni 二元合金中加入第三种元素可进一步提高合金的耐腐蚀性<sup>[10-12]</sup>。

金属 Mn 价格低廉且可提高 Zn 基合金的耐蚀性, 但  $\text{Mn}^{2+}$  在水溶液中的平衡电位 ( $-1.18$  V) 与  $\text{Ni}^{2+}$  ( $-0.25$  V)、 $\text{Zn}^{2+}$  ( $-0.76$  V) 相差较大, 化学镀无法使三者发生共沉积, 需要通过电沉积方法且加入适量的络合剂才能使三者的电极电位接近, 一起从电解液中沉积出来<sup>[13-14]</sup>。络合剂不仅有使金属离子沉积电位靠近的作用, 还可以增加阴极极化, 改善镀层质量, 更重要的是不同络合金属的化学性质会影响沉积反应的动力学, 加速或抑制沉积反应的发生, 对金属的电沉积行为有着十分重要的作用<sup>[15-16]</sup>。柠檬酸钠作为一种常见的络合剂, 对  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等离子均有很好的络合作用, 可增强镀液稳定性, 具有很好的 pH 缓冲能力, 且抗杂质能力强, 可降解, 绿色安全, 被广泛应用于电沉积领域<sup>[17-18]</sup>。Slupska 等人<sup>[19]</sup>研究了柠檬酸钠对 Sn-Zn-Cu 合金电沉积的影响, 得出在不同柠檬酸钠浓度下, 电解液中  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  的存在形式较为稳定,  $\text{Zn}^{2+}$  的存在形式多样化且对合金沉积过电位的影响较为明显。Sangmin 等人<sup>[20]</sup>对 Cu、Sn、Zn 在不同柠檬酸钠浓度下的循环伏安行为

进行了研究, 结果显示 Zn 在不同柠檬酸钠浓度下沉积电位的变化比 Cu、Sn 的明显。

合金沉积往往伴随着浓差极化, 特别是  $\text{Mn}^{2+}$  这种沉积电位很负的金属, 因浓差极化造成的扩散往往是沉积过程中的速率控制步骤, 浓差极化的影响不可被忽略。目前, 有关柠檬酸钠对 Zn-Ni-Mn 三元合金电沉积行为的研究还未见报道, 因此本文采用循环伏安、旋转圆盘电极、电化学阻抗谱和计时电流等方法, 研究了柠檬酸钠对 Zn-Ni-Mn 合金电沉积行为的影响, 利用扫描电镜和能谱仪对镀层的表面形貌和成分进行表征和分析。

## 1 试验

### 1.1 电解液组成与合金镀层的制备

电解液组成:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.10 mol/L,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.15 mol/L,  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  0.35 mol/L。柠檬酸钠浓度为 0.4、0.5、0.6、0.7、0.8 mol/L, 用质量分数均为 10% 的稀硫酸和 NaOH 溶液调节 pH 为 5.0, 所用药品均为分析纯。采用恒电位法在 Q235 钢基体 ( $20 \text{ mm} \times 18 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ) 表面制备 Zn-Ni-Mn 合金镀层, 经 320#、800#、1000# 和 1500# 砂纸打磨后, 放入质量分数为 10% 的 NaOH 溶液中浸泡 10 min, 清洗后用质量分数为 10% 的稀硫酸酸洗活化, 之后用去离子水清洗待用。沉积电位为  $-1.7$  V (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ), 沉积温度为  $25^\circ\text{C}$ , 沉积时间为 30 min。

### 1.2 测试方法

采用德国 ZAHNER 公司 IM6eX 电化学工作站研究柠檬酸钠对 Zn-Ni-Mn 合金电沉积行为的影响。选

用三电极体系: 工作电极为玻碳旋转圆盘电极 (美国 BASi, RDE-2 型, 电极面积约  $7.07 \text{ mm}^2$ , 转速  $1 \sim 10\,000 \text{ r/min}$ ), 参比电极为  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极, 对电极为铂丝电极。循环伏安测试扫速为 20、40、60、80、100  $\text{mV/s}$ , 扫描范围在  $-0.2 \sim -1.8 \text{ V}$  之间。旋转圆盘电极转速为 100、400、1600、3600  $\text{r/min}$ 。电化学阻抗谱测试扰动信号振幅 5  $\text{mV}$ , 测试频率范围为 100  $\text{mHz} \sim 100 \text{ kHz}$ 。采用日本日立公司 S-4800 型扫描电镜观察合金表面形貌, 并用其附带的能谱仪对合金成分进行测量。

## 2 结果及分析

### 2.1 循环伏安分析

图 1 是  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  在  $0.6 \text{ mol/L}$  柠檬酸钠水溶液中的循环伏安曲线, 扫描速率为  $60 \text{ mV/s}$ 。由图 1a 可知, 当电位负向扫描至  $-1.2 \text{ V}$  (vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ ) 附近时, 出现了由阴、阳极电流交错形成的电流环, 这说明 Zn 的沉积过程中存在成核行为<sup>[21]</sup>, 电位继续负移至  $-1.7 \text{ V}$  时, 出现了 Zn 的还原峰, 此时玻碳电极表面出现蓝白色沉积层; 当电位正向扫描至  $-1.0 \text{ V}$  时, 出现了 Zn 溶解对应的氧化峰。由图 1b 可知, 当电位负向扫描至  $-0.8 \text{ V}$  时, 出现了 Ni 的还原峰, 此时玻碳电极表面出现亮白色沉积层; 正向扫描至  $-0.4 \text{ V}$  时, 出现了 Ni 溶解对应的氧化峰。由图 1c 可以看出, 当电位负向扫描至  $-1.75 \text{ V}$  时, 出现了 Mn 的还原峰, 此时玻碳电极表面出现黑色沉积层, 且  $\text{Mn}^{2+}$  的循环伏安曲线上也出现了电流环, 说明 Mn 的沉积过程中也存在成核行为; 电位正向扫描至  $-1.45 \text{ V}$  附近时, 出现了 Mn 溶解对应的氧化峰。

图 2 是不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金共沉积的循环伏安曲线, 扫描速率为  $60 \text{ mV/s}$ , 图中所标浓度均为柠檬酸钠浓度, 下同。如图 2b 所示, 当电位负向扫描至  $-1.2 \text{ V}$  时, 玻碳电极表面开始出现蓝白色沉积层, 说明此时发生了 Zn 沉积, 随着柠檬酸钠浓度的增加, Zn 还原峰电位负移, 说明柠檬酸钠会使单金属 Zn 沉积的阴极极化加大。

如图 2c 所示, 当电位大于  $-1.6 \text{ V}$  后, 出现了 Zn-Ni-Mn 合金沉积对应的还原峰, 此时玻碳电极表面出现深灰色沉积层, 合金共沉积还原峰位置由 1、2、3、4、5 标识出来。由图 2c 可以看出, 当柠檬酸钠浓度为  $0.6 \text{ mol/L}$  时, 共沉积还原峰电位最正。由图 2b 可知, 仅  $0.6 \text{ mol/L}$  循环伏安曲线上未出现形核环 (阴、阳极电流不存在交错区), 不需要额外的过电位用于金属或合金的成核<sup>[22]</sup>, 故还原峰电位最正。

在室温、pH 值为 5.0、柠檬酸钠浓度为  $0.6 \sim 0.8 \text{ mol/L}$  的电解液中,  $\text{Ni}^{2+}$  主要以  $[\text{Ni}(\text{Cit})_2]^{4-}$  和  $\text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})^{3-}$  的形式存在<sup>[23-24]</sup>,  $\text{Mn}^{2+}$  主要以  $[\text{MnSO}_4]^0$  和  $[\text{MnH}_3\text{Cit}_2]^{3-}$  的形式存在<sup>[25]</sup>,  $\text{Zn}^{2+}$  主要以  $[\text{ZnHCit}]^-$ 、 $[\text{ZnH}_2\text{Cit}_2]^{4-}$  的形

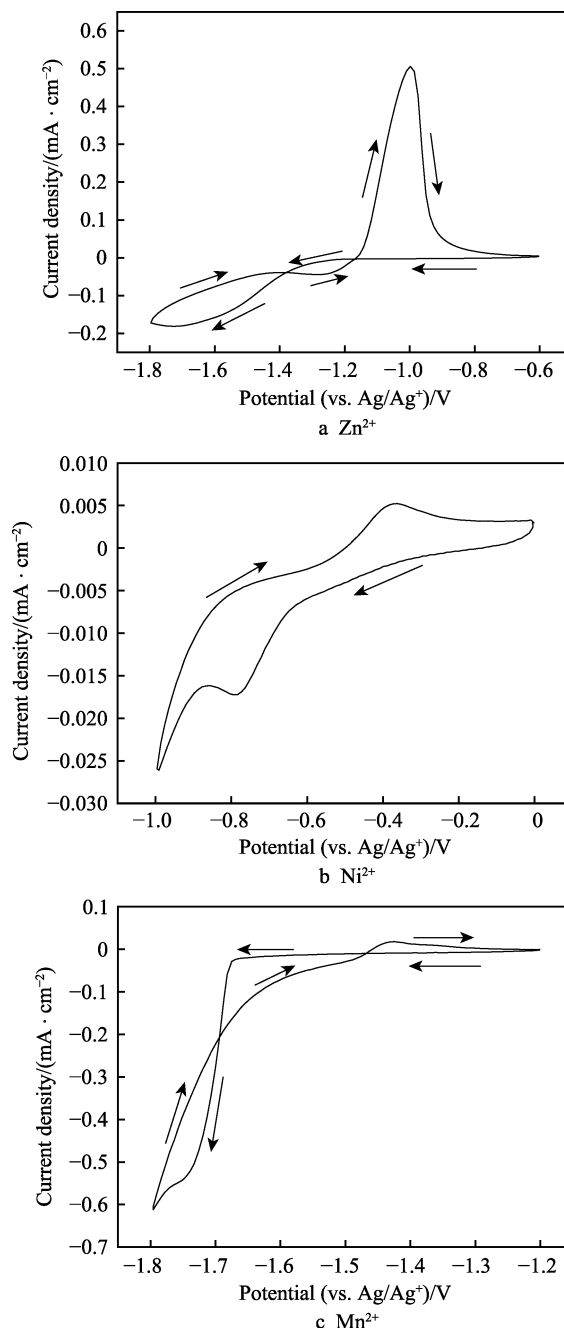


图 1  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  的循环伏安曲线  
Fig.1 Cyclic voltammograms of individual  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  ions

式存在, 且  $[\text{ZnHCit}]^-$  的电化学活性要明显高于  $[\text{ZnH}_2\text{Cit}_2]^{4-}$  的电化学活性<sup>[25-26]</sup>, 随着柠檬酸钠浓度的增大, 各金属的第一种离子存在形式在电解液中的比例逐渐增大, 增大到最大值后, 第二种离子存在形式会逐渐取代第一种, 成为电解液中主要的离子存在形式。在阴极扫描过程中, Zn 最先从电解液中沉积出来, 说明  $\text{Zn}^{2+}$  的电化学活性高于其他两种金属离子的电化学活性, 也就是说  $[\text{ZnHCit}]^-$  是电解液中具有最高电化学活性的金属离子存在形式, 其在电解液中的比例决定了合金沉积的难易程度。图 2c 中, 当柠檬酸钠浓度由  $0.4 \text{ mol/L}$  增大到  $0.5 \text{ mol/L}$  时, 共沉积还原

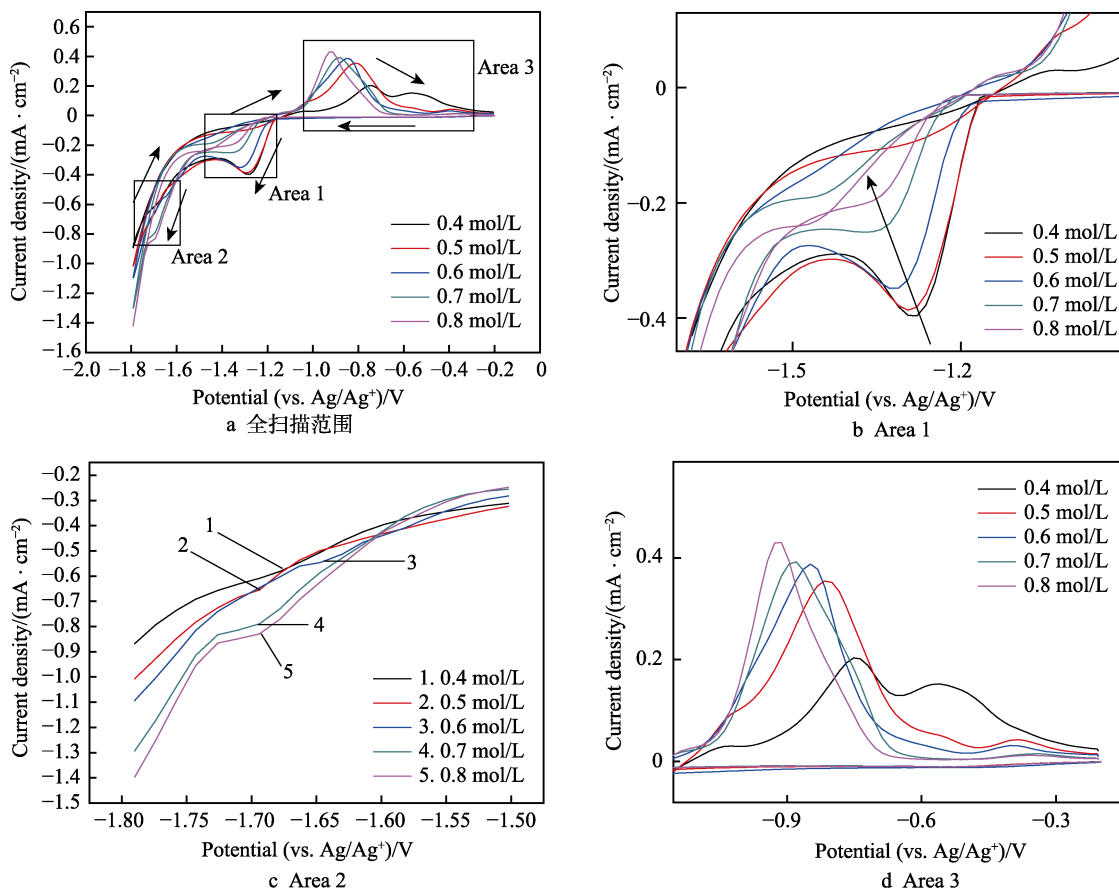


图2 不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金共沉积的循环伏安曲线

Fig.2 Cyclic voltammograms of Zn-Ni-Mn alloy co-deposited in bath with different concentration of sodium citrate (fig.a was the whole scan range)

峰负移,这是因为络合剂柠檬酸钠浓度的增大会使阴极极化加大,使还原峰电位负移<sup>[24]</sup>;当柠檬酸钠浓度增大到 0.6 mol/L 时,还原峰电位正移,说明此时电解液中 $[\text{ZnHCit}]^-$ 大幅度提高,有利于合金的沉积,使共沉积还原峰正移;当柠檬酸钠浓度增大到 0.7 mol/L 时,还原峰电位负移,这是因为柠檬酸钠浓度继续增大会使 $[\text{ZnHCit}]^-$ 向电化学活性较差的 $[\text{ZnH}_2\text{Cit}_2]^{4-}$ 转化,同时,过量的柠檬酸根会聚集在能量较高的阴极表面,阻碍金属离子扩散到阴极表面,使沉积变得困难,还原峰电位负移;当柠檬酸钠浓度增大到 0.8 mol/L 时,还原峰电位略有正移,这是因为大量的 $[\text{ZnH}_2\text{Cit}_2]^{4-}$ 生成会消耗掉一部分 $\text{Cit}^{3-}$ ,使得金属离子更容易扩散到阴极表面,沉积变容易。

由上述分析可知,电解液中 $\text{Zn}^{2+}$ 的存在形式对 Zn-Ni-Mn 合金的沉积起着十分关键的作用,当柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L 时, $\text{Zn}^{2+}$ 主要以具有高电化学活性的 $[\text{ZnHCit}]^-$ 的形式存在,有效抑制了成核环的产生,使合金的共沉积最容易发生。由图 2 可知,当电极电位为-1.7 V 时,各柠檬酸钠浓度下的 Zn-Ni-Mn 均发生了共沉积,故后续的电化学阻抗谱和计时电流法的测试电位均选为-1.7 V。

对比图 1 各金属离子氧化峰的分布,从图 2d 可以看出:电位正向扫描过程中,-1.0 V 附近的氧化峰

为 Zn 的氧化峰,且柠檬酸钠浓度越大,该氧化峰电位越负,峰电流越大,说明 $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 反应的可逆性随柠檬酸钠浓度的增加而增强;电位正向扫描至-0.4 V 附近时,出现了 Ni 对应的氧化峰,且随着柠檬酸钠浓度的增加,氧化峰电位正向移动,峰电流逐渐减小,说明 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$ 反应的可逆性随柠檬酸钠浓度的增加而减弱;在电位正向扫描过程中,未发现 Mn 溶解对应的氧化峰,说明该体系下 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$ 反应为完全不可逆过程。

图 3 是不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金共沉积还原峰电位 $E_{p,c}$ 与扫描速率对数 $\ln v$ 之间的关系曲线。由图 3 可以看出,不同柠檬酸钠含量下的 $E_{p,c}-\ln v$ 曲线均呈良好的线性关系,说明 Zn-Ni-Mn 合金的共沉积是一个不可逆过程<sup>[27]</sup>。

## 2.2 旋转圆盘电极分析

若电化学反应完全由扩散传质过程控制,则满足 Levich 方程<sup>[28]</sup>:

$$i_L = 0.62nFD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2}C_0 \quad (1)$$

其中, $i_L$ 是反应的极限扩散电流密度, $n$ 是反应转移的电子数, $F$ 为法拉第常数, $D$ 为扩散系数, $\nu$ 是溶液黏度系数, $\omega$ 为旋转圆盘电极转速, $C_0$ 为溶液本体浓度。

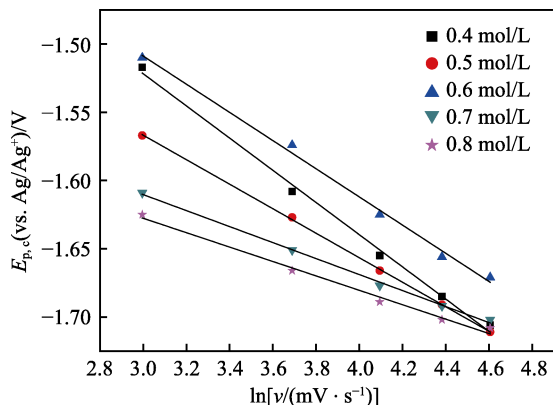


图 3 不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金共沉积的  $E_{p,c}$ - $\ln v$  关系曲线

Fig.3  $E_{p,c}$ - $\ln v$  relationship curves of Zn-Ni-Mn alloy co-deposited in bath with different concentration of sodium citrate

由公式(1)出发, 对于不可逆反应, 在扩散和动力学混合控制区, 总反应电流  $i$  应满足 Koutecky-Levich 关系<sup>[29]</sup>:

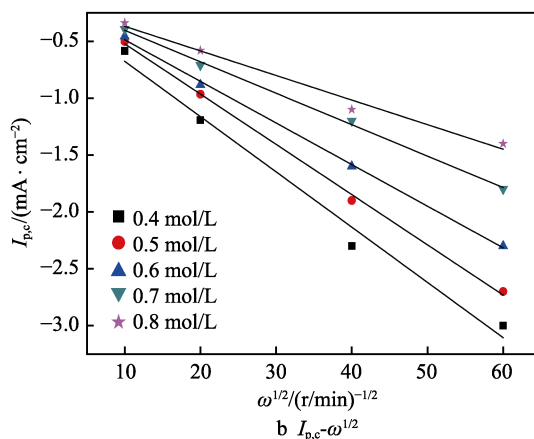
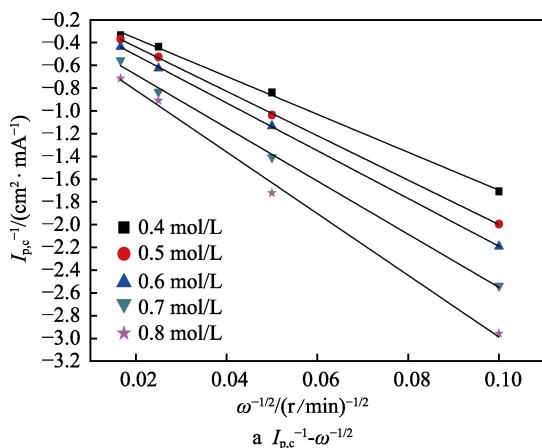


图 4 不同柠檬酸钠含量下 Zn-Ni-Mn 合金共沉积  $I_{p,c}^{-1}-\omega^{-1/2}$  和  $I_{p,c}-\omega^{1/2}$  关系

Fig.4  $I_{p,c}^{-1}-\omega^{-1/2}$  (a) and  $I_{p,c}-\omega^{1/2}$  (b) curves of Zn-Ni-Mn alloy co-deposited in bath with different concentration of sodium citrate

## 2.3 电化学阻抗谱分析

图 5 是不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金共沉积的电化学阻抗谱。由图 5a 可以看出, 不同柠檬酸钠浓度下阻抗谱的形式大致分为两种。

其一, 当柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L 时, Nyquist 图主要由高频端位于第一象限的容抗弧和低频端位于第四象限的感抗弧组成, 分别对应图 5b 中 Bode 图上的第一、第二个时间常数。高频端容抗弧通常被认为是由双电层电容 ( $C_{dl}$ ) 和电荷转移电阻 ( $R_{ct}$ ) 造成的, 容抗弧直径约等于  $R_{ct}$  的大小<sup>[31]</sup>; 低频端位于第四象限的感抗弧通常被认为是由于活性中间产物吸附于电极表面产生的弛豫现象造成的<sup>[32-33]</sup>, 用一个吸附电阻 ( $R_{ads}$ ) 和一个吸附电感 ( $L_{ads}$ ) 串联表示。

其二, 当柠檬酸钠浓度为 0.4、0.5、0.7、0.8 mol/L 时, Nyquist 图主要由高频端容抗弧和低频端与复平面实轴成一定角度的直线组成, 低频端的直线是平面

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_L} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{B\omega^{1/2}} \quad (2)$$

$$B = 0.62nFC_0D^{2/3}\nu^{-1/6} \quad (3)$$

其中,  $i_k$  是对应电位下反应完全由动力学过程控制所产生的电流密度,  $B$  为 Levich 斜率。

为研究不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金共沉积过程的速率控制步骤, 作合金共沉积还原峰电流倒数  $I_{p,c}^{-1}$  与转速平方根倒数  $\omega^{-1/2}$  的关系曲线, 如图 4a 所示, 伏安曲线扫描速率为 60 mV/s。由图 4a 可知, 不同柠檬酸钠浓度的  $I_{p,c}^{-1}-\omega^{-1/2}$  曲线均呈良好的线性关系, 满足公式(2), 说明不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金的共沉积均受扩散和动力学过程混合控制。

图 4b 是不同柠檬酸钠浓度下  $I_{p,c}-\omega^{1/2}$  关系曲线。由图 4b 可知, 随着柠檬酸钠浓度的增大, 沉积电流受转速的影响越来越小, 说明 Zn-Ni-Mn 合金的沉积受扩散控制的程度越来越小<sup>[30]</sup>。

电极半无限扩散 Warburg 电阻 ( $Z_w$ ) 特征<sup>[34-35]</sup>。高频端的容抗弧同样是由  $C_{dl}$  与  $R_{ct}$  造成的, 对应一个时间常数; 低频端的扩散阻抗因不改变电极的表面状态, 故不占用时间常数。值得注意的是, 除了柠檬酸钠浓度为 0.7 mol/L 时, Nyquist 图低频端具有典型的 Warburg 扩散电阻特征 (倾斜角度为 45°), 柠檬酸钠浓度为 0.4、0.5、0.8 mol/L 时, Nyquist 图扩散电阻对应的直线的倾角均小于 45°, 产生这种现象的原因是: 在低频端同时存在 Warburg 扩散 (使阻抗沿 45° 倾角向外侧发展) 和活性物质的吸附 (使阻抗向容抗弧内侧发展)<sup>[36]</sup>, 只不过活性物质吸附造成的弛豫效应要远小于 Warburg 扩散效应, 使得低频端阻抗呈现倾角小于 45° 直线的特征。类似的道理, 由图 4a、b 旋转圆盘电极分析可知, 柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L 时, 合金沉积会受到扩散过程的影响, 且受扩散控制的影响程度要大于 0.7 mol/L 和 0.8 mol/L 时的, 这意味着柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L 时, 阻抗谱 Nyquist



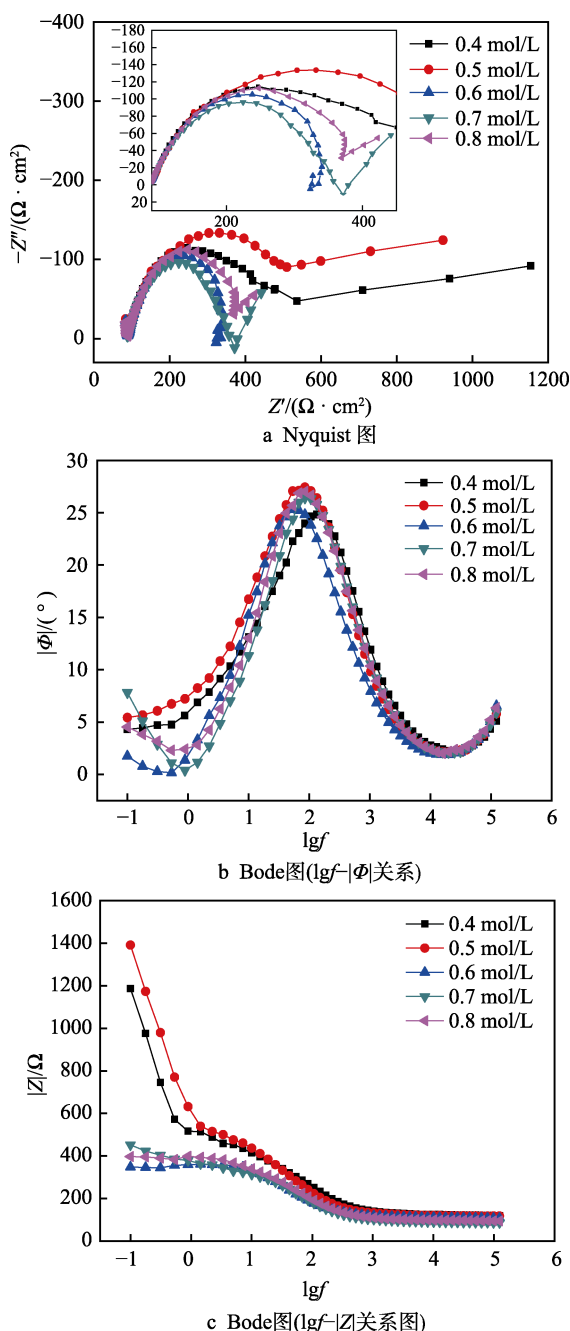


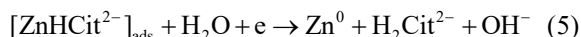
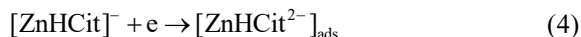
图5 不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金电沉积的交流阻抗谱

Fig.5 Impedance spectra for Zn-Ni-Mn alloys co-deposited in bath with different sodium citrate concentration: (a) Nyquist plots; (b) Bode plots,  $\lg f-|\Phi|$  diagrams; (c) Bode plots,  $\lg f-|Z|$  diagrams

图低频端本应存在 Warburg 扩散电阻特征,但由于活性物质吸附产生的弛豫效应远大于离子扩散时产生的浓差极化效应,使得在 Nyquist 图低频端并没有出现 Warburg 扩散电阻特征,而是出现了一个被缩小了的感抗弧,但仍保持着较好的感抗弧特征。

显然,与其他浓度下的阻抗谱相比,柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L 时,低频端出现了稳定存在的感抗弧,而其他浓度下低频端仅出现了扩散特征。由循环伏安分析可知,当柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L 时,电解液

中的  $\text{Zn}^{2+}$  以  $[\text{ZnHCit}]^-$  形式大量存在。H. kazimierczak 等人<sup>[37]</sup>提出  $\text{Zn}^{2+}$  以  $[\text{ZnHCit}]^-$  形式还原为 Zn 的反应是分步进行的: 第一步通过外球电荷转移机制 (The outer-sphere charge transfer mechanism) 将  $\text{Zn}^{2+}$  还原为  $\text{Zn}^+$ , 并以中间产物  $[\text{ZnHCit}^{2-}]_{\text{ads}}$  的形式吸附在阴极表面, 其反应见 (4) 式; 第二步, 吸附态中间产物  $[\text{ZnHCit}^{2-}]_{\text{ads}}$  会通过内球电荷转移机制 (The inner-sphere charge transfer mechanism) 进一步将  $\text{Zn}^+$  还原为单质 Zn, 其反应见 (5) 式。



当柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L 时, 在 Zn-Ni-Mn 合金发生共沉积的过程中, 因中间产物  $[\text{ZnHCit}^{2-}]_{\text{ads}}$  在发生内球电荷转移时需要打开  $\text{Zn}^+$  与柠檬酸根之间的键合作用, 造成了吸附产物在电极表面的弛豫, 使得阴极表面  $\text{Zn}^{2+}$  和其他金属离子的消耗速率降低, 削弱了因金属离子消耗过快造成的浓差极化, 使反应的阻抗在低频端有所减小, 向容抗弧的内侧发展。当柠檬酸钠浓度为其他浓度时, 具有高电化学活性的  $[\text{ZnHCit}]^-$  或是生成量不多, 或是转化为低电化学活性的  $[\text{ZnH}_2\text{Cit}_2]^{4-}$ , 使得反应在低频端主要受因浓差极化造成扩散过程控制, 体系的阻抗变大, 向容抗弧的外侧发展。

为了能直观地比较和分析不同柠檬酸钠浓度对 Zn-Ni-Mn 合金电沉积机理的影响, 用等效电路的方法对合金沉积反应过程进行拟合。图 6 为 Zn-Ni-Mn 合金电沉积对应的拟合电路, 采用 ZSimp Win 软件对等效电路图进行拟合, 拟合参数如表 1 所示, 其中  $R_s$  为溶液电阻。因 Nyquist 图高频端的容抗弧不是标准半圆, 说明电极表面存在弥散现象, 故用常相位元件  $Q$  代替双电层电容  $C_{\text{dl}}$ ,  $Q$  与  $C_{\text{dl}}$  之间的关系为<sup>[38]</sup>:

$$C_{\text{dl}} = [Q / (R_s^{-1} + R_{\text{ct}}^{-1})^{(1-n)}]^{1/n} \quad (6)$$

式中,  $n$  为弥散系数,  $n$  取 0~1 之间的小数,  $n$  值越接近 1, 容抗弧越接近标准半圆。

图 6a 是将吸附弛豫效应和扩散效应考虑到一起的电路图, 为 Zn-Ni-Mn 合金沉积过程的本质电路图。若吸附弛豫效应远大于扩散效应, 则忽略并去掉扩散电阻对应元器件  $Z_w$ , 变为图 6b 的电路形式; 若扩散效应要远大于吸附弛豫效应, 则去掉由吸附电阻 ( $R_{\text{ads}}$ ) 与吸附电感 ( $L_{\text{ads}}$ ) 造成的电路支路, 变为图 6c 的形式。为简化分析和拟合难度, 柠檬酸钠为 0.6 mol/L 时采用图 6b 的电路图, 其他浓度时均采用电路图 6c 进行拟合。

极化电阻  $R_p$  (测试频率为 0 时, 体系对应的阻抗值) 常用来判断电极反应速率的大小,  $R_p$  值越小, 电极反应速率越快<sup>[36]</sup>。为方便比较, 这里用测试最低频率 (100 mHz) 时的阻抗值粗略地代替  $R_p$  值。由表 1 可知, 当柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L 时,  $R_p$  值最小, 说明电极反应速率最快。

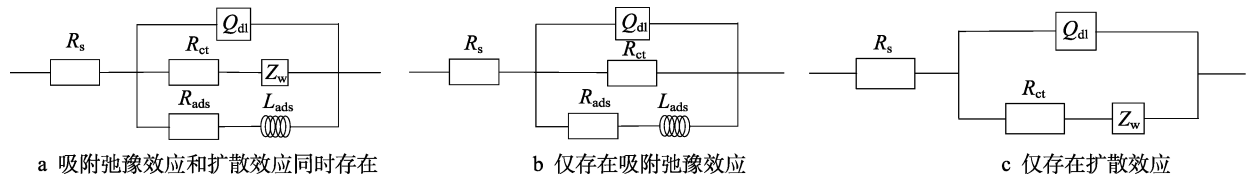


图 6 Zn-Ni-Mn 合金电沉积等效电路图  
Fig.6 Electrical equivalent circuit of Zn-Ni-Mn alloy electrodeposition: (a) Effect combining adsorption relaxation and diffusion; (b) Adsorption relaxation effect; (c) Diffusion effect

表 1 等效电路元件拟合参数  
Tab.1 Fitting parameters of the elements in equivalent circuit

$c(\text{Cit}^{3-})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	121.82	114.61	109.25	98.77	90.64
$Q/(\Omega^{-1}\cdot\text{s}^n\cdot\text{cm}^{-2})$	$3.32\times10^{-7}$	$1.04\times10^{-4}$	$7.02\times10^{-5}$	$5.96\times10^{-5}$	$4.73\times10^{-5}$
$n$	0.77	0.68	0.76	0.75	0.78
$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	308.66	636.61	281.97	317.26	268.62
$Z_w/(\Omega\cdot\text{s}^{0.5}\cdot\text{cm}^{-2})$	$1.74\times10^{-2}$	$1.15\times10^{-2}$	—	$2.19\times10^{-3}$	$8.90\times10^{-4}$
$R_{ads}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	—	—	189.21	—	—
$L_{ads}/(\text{H}\cdot\text{cm}^2)$	—	—	328.24	—	—
$R_p/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	1181.04	1393.56	349.68	453.13	404.45

2.4 计时电流分析

图 7a 是不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金电沉积的  $I-t$  暂态曲线，电位阶跃前，在开路电位下延迟 5 s 以稳定电极。图 7a 中，电位阶跃初期，电流迅速升高又迅速降低，这是由于双电层充电导致的。随后电流逐渐增大到最大值（ $I_m$ ），该阶段对应合金的形核和长大。之后电流减小并最终趋于稳定数值，这是典型的扩散控制形核过程的特征，即随着金属的形核和长大，本体溶液中的金属阳离子不断向电极表面扩散，使浓度梯度区向本体溶液逐渐延伸变厚，扩散阻力变大，电流随之减小，直至扩散层厚度达到稳态，电流趋于定值<sup>[39]</sup>。从图 7a 中可以看出，随着柠檬酸钠浓度的增大， $I-t$  曲线上达到最大形核电流（ $I_m$ ）所需的时间（ $t_m$ ）增大，合金的形核速率有所降低。

瞬时成核（公式 7）和连续成核（公式 8）模型常被用来解释金属或合金的三维成核机制<sup>[40]</sup>：

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -1.2564 \left( \frac{t}{t_m} \right) \right] \right\}^2 \quad (7)$$

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{ 1 - \exp \left[ -2.3367 \left( \frac{t}{t_m} \right)^2 \right] \right\}^2 \quad (8)$$

为研究不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金沉积的成核机制，作合金沉积的  $(I/I_m)^2-t/t_m$  无因次曲线，如图 7b 所示。从图 7b 可以看出，当柠檬酸钠浓度增大时，Zn-Ni-Mn 合金的成核机制由瞬时成核向连续成核机制转变。在相同电极电位下，合金呈爆发式瞬

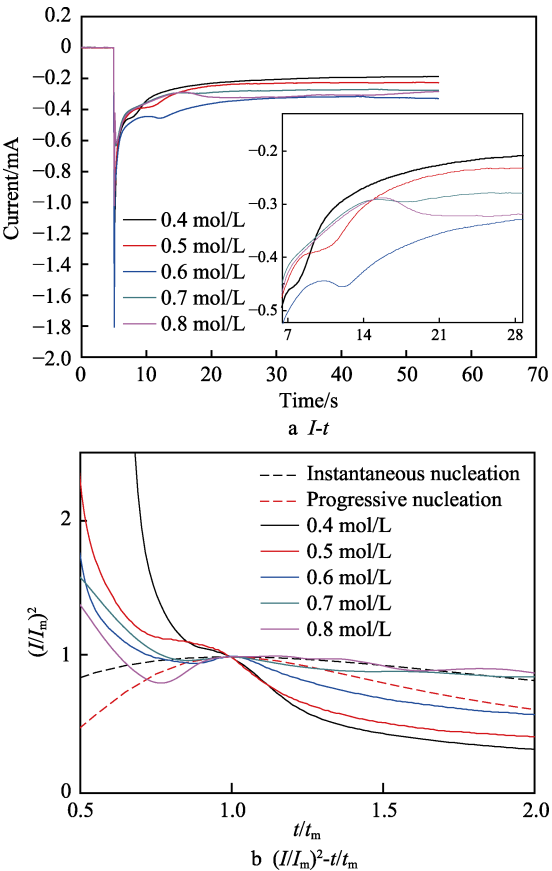


图 7 不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金电沉积  $I-t$  暂态曲线和  $(I/I_m)^2-t/t_m$  无因次曲线  
Fig.7 Potentiostatic  $I-t$  transients and dimensionless  $(I/I_m)^2-t/t_m$  curves of Zn-Ni-Mn alloys co-deposited in bath with different sodium citrate concentration

时成核, 容易造成阴极表面附近金属离子消耗过快, 从而造成严重的浓差极化, 沉积主要受扩散过程控制; 反之, 当成核方式为连续成核时, 沉积倾向于受动力学控制。所以, 由合金成核机制的转变规律判断, 随着柠檬酸钠浓度的增大, 沉积受扩散过程控制的程度逐渐减弱, 这与旋转圆盘电极分析的规律一致。

## 2.5 形貌与成分

图 8 和表 2 分别是不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金镀层的形貌与成分。由图 8 可以看出, 随着柠

檬酸钠浓度的增加, Zn-Ni-Mn 合金的晶粒尺寸逐渐增大。由旋转圆盘电极分析可知, 随着柠檬酸钠浓度的增大, 反应受扩散控制程度减弱, 说明浓差极化减小, 金属离子更容易扩散到阴极表面, 有利于晶粒的长大。由计时电流分析可知, 随着柠檬酸钠浓度的增大, 合金的形核速率降低, 结果导致晶粒尺寸随柠檬酸钠浓度的增加而变大。由图 8 和表 2 可知, 随着合金中 Mn 含量的减少, 晶粒由胞状转变为多形状, N. Loukil<sup>[41]</sup>、Selvarani<sup>[42]</sup>等人也得到类似的结论。

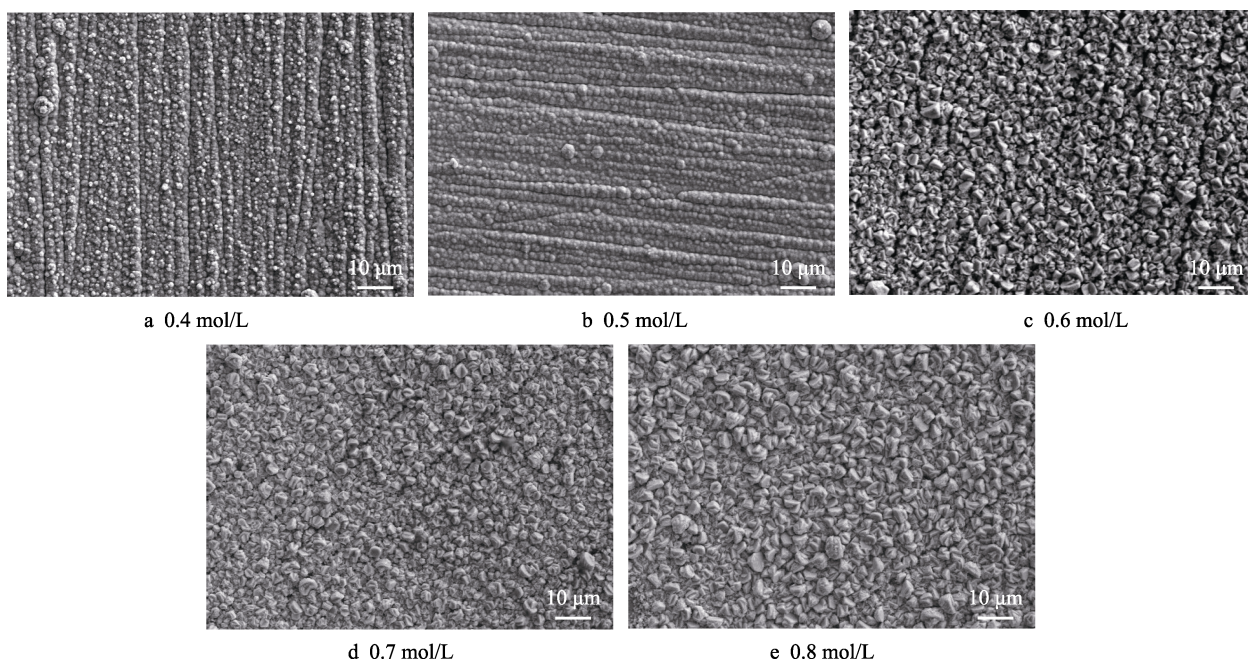


图 8 不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金镀层表面形貌

Fig.8 Surface morphology of Zn-Ni-Mn alloys co-deposited in bath with different concentration of sodium citrate

表 2 不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金镀层中各元素的含量

Tab.2 Content of elements of Zn-Ni-Mn coating in different concentration of sodium citrate

$c(\text{Cit}^{3-})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
Zn/wt. %	92.66	86.43	98.47	97.44	97.81
Ni/wt. %	2.64	8.46	0.79	2.09	1.89
Mn/wt. %	4.70	5.11	0.74	0.47	0.30

表 3 是不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金共沉积还原峰电位  $E_{p,c}$ 、极化电阻  $R_p$  和合金中 Zn 的含量。由表 3 可以看出, 随着柠檬酸钠浓度的增大,  $E_{p,c}$ 、 $R_p$  和合金中 Zn 的变化规律具有很高的关联性, 当  $E_{p,c}$  正移、 $R_p$  减小时, 即合金共沉积越容易进行时, 合金中 Zn 的含量越大; 反之, Zn 的含量越小, 说明 Zn-Ni-Mn 合金的电沉积行为与  $\text{Zn}^{2+}$  的还原有关, 而  $\text{Zn}^{2+}$  的还原取决于电解液中  $\text{Zn}^{2+}$  的存在形式<sup>[37]</sup>, 所以, 电解液中  $\text{Zn}^{2+}$  的存在形式对 Zn-Ni-Mn 合金的共沉积行为起着决定性作用。当柠檬酸钠浓度为

0.6 mol/L 时, 电解液中  $\text{Zn}^{2+}$  主要以具有高电化学活性的  $[\text{ZnHCit}]^-$  形式存在, 其中间产物  $[\text{ZnHCit}^{2-}]_{\text{ads}}$  吸附在阴极表面, 削弱了因离子消耗过快导致的浓差极化, 使电极反应速率加快。

表 3 不同柠檬酸钠浓度下 Zn-Ni-Mn 合金还原峰电位、极化电阻和合金中 Zn 的含量

Fig.3 Peak potential, the polarization resistance and Zn content of Zn-Ni-Mn alloys in different concentration of sodium citrate

$c(\text{Cit}^{3-})/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8
$E_{p,c}/\text{V}$	-1.674	-1.693	-1.642	-1.697	-1.695
$R_p/\Omega$	1181.04	1393.56	349.68	453.13	404.45
Zn content/wt. %	92.66	86.43	98.47	97.44	97.81

## 3 结论

1) 电解液中  $\text{Zn}^{2+}$  的存在形式对 Zn-Ni-Mn 合金的电沉积行为起着决定性作用。当柠檬酸钠浓度为 0.6 mol/L



时, 电解液中的  $\text{Zn}^{2+}$  主要以高电化学活性的  $[\text{ZnHCit}]^-$  形式存在, 其中间产物  $[\text{ZnHCit}^{2-}]_{\text{ads}}$  吸附在阴极表面, 大大削弱了因离子消耗过快产生的浓差极化, 电极反应速率最快。

2) 随着柠檬酸钠浓度的增加, Zn-Ni-Mn 合金受扩散控制的程度越小, 合金的成核机理逐步由瞬时形核转变为连续形核, 镀层晶粒尺寸越大; 随着合金中 Mn 含量的减少, 晶粒由胞状转变为多边形状。

#### 参考文献:

- [1] 王胜民, 赵晓军, 党建伟, 等. 批量热浸锌工艺机理的研究现状[J]. 表面技术, 2016, 45(5): 19-25.  
WANG Sheng-min, ZHAO Xiao-jun, DANG Jian-wei, et al. Research status of the process mechanism of batch hot-dip galvanizing[J]. Surface technology, 2016, 45(5): 19-25.
- [2] LI Q Y, LU H, CUI J, et al. Electrodeposition of nanocrystalline zinc on steel for enhanced resistance to corrosive wear[J]. Surface & coatings technology, 2016, 304: 567-573.
- [3] XIANG T F, ZHANG M X, LI C, et al.  $\text{CeO}_2$  modified  $\text{SiO}_2$  acted as additive in electrodeposition of Zn-Ni alloy coating with enhanced corrosion resistance[J]. Journal of alloy and compounds, 2018, 736: 62-70.
- [4] 王征, 安茂忠, 胡旭日, 等. 电沉积 Zn-Ni-Sn 合金工艺研究[J]. 材料工程, 2006(4): 37-40.  
WANG Zheng, AN Mao-zhong, HU Xu-ri, et al. Electrodeposition of Zn-Ni-Sn alloy[J]. Journal of materials engineering, 2006(4): 37-40.
- [5] NAYANA K O, VENKATESHA T V, CHANDRAPPA K G. Influence of additive on nanocrystalline, bright Zn-Fe alloy electrodeposition and its properties[J]. Surface & coatings technology, 2013, 235: 461-468.
- [6] ESFAHANI M, MUNIR K S, WEN C, et al. Mechanical properties of electrodeposited nanocrystalline and ultrafine-grained Zn-Sn coating[J]. Surface & coatings technology, 2018, 333: 71-80.
- [7] GARCIA J R, LOGO D C B D, CESAR D V, et al. Pulsed cobalt-rich Zn-Co alloy coatings produced from citrate bath[J]. Surface & coatings technology, 2016, 306: 462-472.
- [8] TAFRESHI M, ALLAHKARAM S R, FARHANGI H. Comparative study on structure, corrosion properties and tribological behavior of pure Zn and different Zn-Ni alloy coatings[J]. Materials chemistry and physics, 2016, 183: 263-272.
- [9] RASHMI S, ELIAS L, HEGDE A C. Multilayered Zn-Ni alloy coatings for better corrosion protection of mild steel[J]. Engineering science and technology, 2017, 20: 1227-1232.
- [10] 秦毅红, 黄草明. 电沉积 Zn-Mn 合金的工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(9): 8-12.
- [11] QIN Yi-hong, HUANG Cao-ming. Study on electrodeposition technology of Zn-Mn alloy[J]. Electroplating & finishing, 2006, 25(9): 8-12.
- [12] GANESAN S, PRABHU G, POPOV B N. Electrodeposition and characterization of Zn-Mn coating for corrosion protection[J]. Surface & coatings technology, 2014, 238: 243-251.
- [13] CLOSE D, STEIN N, ALLAIN N, et al. Electrodeposition, microstructural characterization and anticorrosive properties of Zn-Mn alloy coatings from acidic chloride electrolyte containing 4-hydroxybenzaldehyde and ammonium thiocyanate[J]. Surface & coatings technology, 2016, 298: 73-82.
- [14] LOUKIL N, FEKI M. Zn-Mn alloy coatings from acidic chloride bath: effect of deposition conditions on the Zn-Mn electrodeposition-morphological and structural characterization[J]. Applied surface science, 2017, 410: 574-584.
- [15] GUO J C, GUO X W, WANG S H, et al. Effect of glycine and current density on the mechanism of electrodeposition, composition and properties of Ni-Mn films prepared in ionic liquid[J]. Applied surface science, 2016, 365: 31-37.
- [16] TZEC F I L, CANUL L C, OSKAM G. Electrodeposition of copper into trenches from a citrate plating bath[J]. Electrochimica acta, 2011, 56: 9391-9396.
- [17] MECH K. Influence of organic ligands on electrodeposition and surface properties of nickel films[J]. Surface & coatings technology, 2017, 315: 232-239.
- [18] FRANK A C, SUMODJO P T A. Electrodeposition of cobalt from citrate containing baths[J]. Electrochimica acta, 2014, 132: 75-82.
- [19] WANG J, LIU S R, MU Y N, et al. Sodium citrate complexing agent-dependent growth of n- and p-type CdTe thin films for applications in CdTe/CdS based photovoltaic[J]. Journal of alloys and compounds, 2018, 748: 515-521.
- [20] SLUPSKA M, OZGA P. Electrodeposition of Sn-Zn-Cu alloy from citrate solutions[J]. Electrochimica acta, 2014, 141: 149-160.
- [21] SHIN S, PARK C, KIM C, et al. Cyclic voltammetry studies of copper, tin and zinc electrodeposition in a citrate complex system for CZTS solar cell application[J]. Current applied physics, 2015, 16(2): 207-210.
- [22] YUAN L, DING Z Y, LIU S J, et al. Effect of additives on zinc electrodeposition from alkaline zincate solution[J]. Transactions of nonferrous metals society of China, 2017, 27(7): 1656-1664.
- [23] MECH K. Influence of organic ligands on electrodeposition and surface properties of nickel films[J]. Surface & coatings technology, 2017, 315: 232-239.
- [24] WU W P, JIANG J J, JIANG P, et al. Electrodeposition of nickel-iridium alloy films from aqueous solutions[J]. Applied surface science, 2018, 307: 317.

- [24] KAZIMIERCZAK H, HARA A, BIGOS A, et al. Electrodeposition of Zn-Mn-Mo layers from citrate-based aqueous electrolytes[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 202: 110-121.
- [25] KAZIMIERCZAK H, OZGA P, SOCHA R P. Investigation of electrochemical co-deposition of zinc and molybdenum from citrate solutions[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 104: 378-390.
- [26] 王森. 柠檬酸盐在电沉积铁基合金中的行为研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2006.  
WANG Niao. The behavior research of citrate in electroplating ferrous alloys[D]. Changsha: Hunan University, 2006.
- [27] OSIPENKO A, MAERSHIN A, SMOLENSKI V, et al. Electrochemistry of oxygen-free curium compounds in fused NaCl-2CsCl eutectic[J]. *Journal of nuclear materials*, 2010, 396: 102-106.
- [28] 陈微, 廖玲文, 何政达, 等. 利用 K-L 方程估算旋转圆盘电极体系反应动力学电流的误差来源分析[J]. *电化学*, 2014, 20(5): 444-451.  
CHEN Wei, LIAO Ling-wen, HE Zheng-da, et al. On the origin of the error of IK as estimated from K-L equation in rotating disk electrode system[J]. *Journal of electrochemistry*, 2014, 20(5): 444-451.
- [29] MARANOWSKI B, STRAWSKI M, OSOWIECKI W, et al. Study of selenium electrodeposition at gold electrode by voltammetric and rotating disc electrode techniques[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2015, 752: 54-59.
- [30] LEHMAN E B, INDYKA P, BIGOS A, et al. Effect of hydrodynamic conditions of electrodeposition process on microstructure and functional properties of Ni-W/ZrO<sub>2</sub> nanocomposites[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2016, 775: 27-36.
- [31] LI C Q, LI X H, WANG Z X, et al. Mechanism of nanocrystalline nickel electrodeposition from novel citrate bath[J]. *Rare metal materials and engineering*, 2015, 44(7): 1561-1567.
- [32] AABOUBI O, DOUGLADE J, ABENAQUI X, et al. Influence of tartaric acid on zinc electrodeposition from sulphate bath[J]. *Electrochimica acta*, 2011, 56(23): 7885-7889.
- [33] RAEISSI K, SAATCHI A, GOLOZAR M A, et al. The effect of electrochemical adsorbates on texture and morphology development during zinc and zinc-cobalt electrodepositions[J]. *Electrochimica acta*, 2008, 53(14): 4674-4678.
- [34] 崔晓莉, 江志裕. 交流阻抗谱的表示及应用[J]. *上海师范大学学报(自然科学版)*, 2001, 30(4): 53-61.  
CUI Xiao-li, JIANG Zhi-yu. The plot formats and applications of electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of Shanghai Teachers University(natural sciences)*, 2001, 30(4): 53-61.
- [35] KAZAZI M. Effect of electrodeposition current density on the morphological and pseudocapacitance of porous nano-spherical MnO<sub>2</sub> electrode[J]. *Ceramics international*, 2018, 44: 10863-10870.
- [36] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.  
CAO Chu-nan, ZHANG Jian-qing. Introduction of electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2002.
- [37] KAZIMIERCZAK H, OZGA P, SOCHA R P, et al. Investigation of electrochemical co-deposition of zinc and molybdenum from citrate solutions[J]. *Electrochimica acta*, 2013, 104: 378-390.
- [38] CHEN Z H, MA Z P, SONG J J, et al. Novel one-step synthesis of wood-ball-like Ni-carbon nanotubes composite cathodes with favorable electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction in alkaline solution[J]. *Journal of power sources*, 2016, 324: 86-96.
- [39] WANG S H, GUO X W, TANG H Y, et al. Electrodeposition mechanism and characterization of Ni-Cu alloy coatings from a eutectic-based ionic liquid[J]. *Applied surface science*, 2014, 288: 530-536.
- [40] 李超群, 李新海, 王志兴, 等. 柠檬酸钠溶液中镍电结晶机制[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2015, 45(8): 2797-2803.  
LI Chao-qun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, et al. Mechanism of electrocrystallization of nickel in sodium citrate solution[J]. *Journal of Central South University (science and technology)*, 2015, 45(8):2797-2803.
- [41] LOUKIL N, FEKI M. Zn-Mn alloy coatings from acidic chloride bath: Effect of deposition conditions on the Zn-Mn electrodeposition-morphological and structural characterization[J]. *Applied surface science*, 2017, 410: 574-584.
- [42] GANESAN S, PRABHU G, POPOV B N. Electrodeposition and characterization of Zn-Mn coatings for corrosion protection[J]. *Surface & coatings technology*, 2014, 238: 143-151.