

# 氯化胆碱-尿素低共熔溶剂中锌的电沉积研究

孙海静, 王贺, 杨帅, 付旭, 战充波, 张润佳, 周欣, 陈国亮, 孙杰

(沈阳理工大学 环境与化学工程学院, 沈阳 110159)

**摘要:** **目的** 研究锌在氯化胆碱-尿素低共熔溶剂 (ChCl-Urea DES) 中的电化学行为、电结晶机理、电沉积历程和耐蚀性。**方法** 采用循环伏安 (CV) 和计时电流技术 (CA), 研究了锌在玻碳电极上的电化学行为和电结晶机理。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射技术 (XRD) 对锌镀层的微观形貌和物相组成进行了表征。采用动电位极化曲线和电化学阻抗谱, 对比研究了 ChCl-Urea DES 和水溶液中锌镀层的耐蚀性。**结果** CV 测试表明, 在 Zn(II) 的氧化还原过程中仅出现了一对氧化还原峰, 这说明 Zn(II) 在 ChCl-Urea DES 中为一步还原及氧化, 且还原峰电位为  $-1.207\text{ V (vs. Ag)}$ 。不同扫描速度下的 CV 曲线表明, 还原峰和氧化峰的峰值电位  $E_p$  和峰值电流  $I_p$  均随扫描速率  $v$  的变化而有规律的偏移, 这符合不可逆电极反应的特征。对  $I_p$  和  $v^{1/2}$  的关系进行了线性拟合, 发现  $I_p$  与  $v^{1/2}$  之间符合线性关系, 故可认为 Zn(II) 的还原反应是受扩散控制的, 进一步计算出扩散系数  $D_{\text{Zn(II)}}$  为  $6.67 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。在  $-1.141 \sim -1.147\text{ V}$  下测定 CA 曲线, 通过对比拟合 CA 曲线和理论曲线发现, Zn(II) 在 ChCl-Urea DES 中的形核方式不符合三维瞬时成核和三维连续成核, 是一种具有两种形核方式特征的混合形核。SEM 结果表明, 不同沉积时间下锌镀层的微观形貌相差较大。随着沉积时间的增加, 锌晶粒由细小、粒径均一的颗粒逐渐变化成大小颗粒交叠存在的六方形立体结构, 然后又变成线状或棒状的结构, 最终转变为六方形的片状晶粒。XRD 表明, 锌镀层由六方晶相的多晶锌构成。动电位极化曲线测试和电化学阻抗图谱表明, 在没有任何添加剂的情况下, ChCl-Urea DES 可获得与水溶液中耐蚀性相当的锌镀层, 且 ChCl-Urea DES 中锌镀层的沉积速率略高于水溶液。**结论** Zn(II) 在 ChCl-Urea DES 中的电沉积过程是受扩散控制的不可逆电极过程, 形核方式不符合三维瞬时成核和三维连续成核, 是一种具有两种形核方式特征的混合形核。锌镀层是由六方晶相的多晶锌构成的。在 ChCl-Urea DES 中可获得与水溶液中耐蚀性相当的锌镀层, 且沉积速率略高于水溶液。

**关键词:** 低共熔溶剂; 离子液体; 电沉积; 锌; 形核机制; 微观形貌; 耐蚀性

**中图分类号:** TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2022)02-0268-08

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.02.026



## Electrodeposition Studies of Zinc in Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvents

SUN Hai-jing, WANG He, YANG Shuai, FU Xun, ZHAN Chong-bo,  
ZHANG Run-jia, ZHOU Xin, CHEN Guo-liang, SUN Jie

收稿日期: 2021-04-02; 修订日期: 2021-07-21

Received: 2021-04-02; Revised: 2021-07-21

基金项目: 辽宁省教育厅青年科技人才“育苗”项目 (LG201928); 辽宁省-沈阳材料科学国家研究中心联合研发基金项目 (2019JH3/30100021)

Fund: Supported by the “Seedling Cultivation” Project for Young Scientific and Technological Talents of Liaoning Education Department (LG201928); the Joint Research and Development Fund of Liaoning-Shenyang National Research Center for Materials Science (2019JH3/30100021)

作者简介: 孙海静 (1985—), 女, 博士, 副教授, 主要研究方向为表面处理。

Biography: SUN Hai-jing (1985—), Female, Ph. D., Associate professor, Research focus: surface engineering.

通讯作者: 孙杰 (1971—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为金属的腐蚀行为及先进防护方法。

Corresponding author: SUN Jie (1971—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: corrosion behaviors of metal and advanced surface engineering.

引文格式: 孙海静, 王贺, 杨帅, 等. 氯化胆碱-尿素低共熔溶剂中锌的电沉积研究[J]. 表面技术, 2022, 51(2): 268-275.

SUN Hai-jing, WANG He, YANG Shuai, et al. Electrodeposition Studies of Zinc in Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvents[J]. Surface Technology, 2022, 51(2): 268-275.

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

**ABSTRACT:** The work aims to study the electrochemical behavior, electrocrystallization mechanism, electrodeposition process of zinc and corrosion resistance in the Choline Chloride-Urea deep eutectic solvent (ChCl-Urea DES). The electrochemical behavior and electrocrystallization mechanism of zinc on glass-carbon electrode were studied by Cyclic Voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). The micro-morphology and phase composition of zinc coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Comparative study of the corrosion resistance and electrochemical impedance spectroscopy of zinc plating in ChCl-Urea DES and aqueous solutions using dynamic potential polarization curves. The CV test shows that only one pair of redox peaks appears in the whole redox process, which indicates that Zn(II) is a one-step reduction and oxidation in ChCl-Urea DES, and the reduction peak potential (vs. Ag) is  $-1.207$  V. The CV curves at different scan rates show that the peak potentials of both the reduction and oxidation peaks are regular with the scan rate  $v$ . The positive shift, and the regular decrease of both peak currents  $I_p$  with increasing scan rate  $v$ , are consistent with the irreversible electrode reaction. The relationship between  $I_p$  and  $v^{1/2}$  was fitted linearly, and the relationship between  $I_p$  and  $v^{1/2}$  was found to be good, so the reduction reaction of Zn(II) in ChCl-Urea DES could be considered to be controlled by diffusion, and the diffusion coefficient  $D_{\text{Zn(II)}}$  was further calculated to be  $6.67 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ . The nucleation mode of Zn(II) in ChCl-Urea DES is neither three-dimensional instantaneous nucleation nor three-dimensional continuous nucleation, but a hybrid nucleation with two nucleation modes. The microscopic morphology of zinc coatings varies considerably depending on the deposition time. The XRD shows that the coating is composed of polycrystalline zinc with hexagonal crystalline phase. Potentiodynamic polarization curve test and electrochemical impedance spectroscopy showed that without any additives, the corrosion resistance of zinc coating in ChCl urea DES was equivalent to that in aqueous solution, and the formation rate of zinc coating in ChCl urea DES was slightly higher than that in aqueous solution. The electrodeposition of Zn(II) in ChCl-Urea DES is a diffusion-controlled irreversible electrode process with a nucleation mode that is neither three-dimensional instantaneous nor three-dimensional continuous, but rather a hybrid nucleation mode characterized by two nucleation modes. The zinc coating is composed of polycrystalline zinc with a hexagonal crystal phase. Comparable corrosion resistance can be obtained in ChCl-Urea DES as in aqueous solutions.

**KEY WORDS:** deep eutectic solvent; ionic liquid; electrodeposition; zinc; nucleation mechanism; micro-morphology; corrosion resistance

锌及锌合金由于具有优异的耐蚀性能和能量存储性能而被广泛应用于金属防护、电池制造和能源存储等领域<sup>[1-2]</sup>。长久以来, 金属锌的电沉积通常是在氰化物镀液、锌酸盐镀液和氯化钠(钾)镀液等水溶液体系中进行的<sup>[3]</sup>, 但这些镀锌电解液毒性较高、腐蚀性较强, 并且在电沉积过程中存在析氢反应和镀层质量控制难等问题<sup>[4]</sup>, 因此寻找锌电沉积的替代电解质是十分必要的。近年来, 离子液体在电沉积领域的优异表现而受到研究者的广泛关注。但人们逐渐意识到离子液体制备工艺复杂、应用条件苛刻、毒性较大且成本较高<sup>[5]</sup>, 已不能满足当今可持续发展的时代潮流, 于是新一代离子液体的替代物——共熔溶剂(Deep Eutectic Solvents, DESs), 一经发现便受到了研究者的青睐。

氯化胆碱、尿素的物质的量比为 1 : 2 的氯化胆碱-尿素低共熔溶剂(ChCl-Urea DES)作为一种新型的价格低廉、合成简单的绿色溶剂, 其具有电化学窗口宽、液态温度范围大、无析氢反应、无毒性 and 溶解性能好等优良性质<sup>[6-9]</sup>, 是作为电沉积锌的优良电

液, 也是目前科研工作者最常用的电沉积锌低共熔体系。在 ChCl-Urea DES 中电沉积锌已有较多报道。如 Abbott 等<sup>[10]</sup>在物质的量比为 1 : 2 的 ChCl-Urea DES (含  $0.5 \text{ mol/L ZnCl}_2$ ) 中成功沉积了金属锌, 并以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为例证明了在 ChCl-Urea DES 中可沉积复合材料。Abbott 团队<sup>[11]</sup>发现, 在物质的量比为 1 : 2 的 ChCl-Urea DES 中, 锌镀层的表面形貌与锌的成核和生长速率有关。对于 Zn(II) 在 ChCl-Urea DES 中电沉积的基本动力学仍需要做进一步的研究。Abbott 团队首次研究了添加剂对在 ChCl-Urea DES 中电沉积锌的影响。结果表明, 氨水和乙二胺是锌电沉积的有效光亮剂<sup>[12]</sup>, 该研究仅对锌镀层的表面形貌进行了研究, 并未对锌镀层的性能(如耐蚀性)进行研究。雷震等<sup>[13]</sup>研究了在 ChCl-Urea DES (含 ZnO) 中锌的电沉积行为。结果表明, 在 ChCl-Urea DES 中 Zn(II) 的还原反应是受扩散控制的准可逆过程, 且扩散系数约为  $1.2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。此外, 在电沉积锌合金方面, 也有部分报道, 如 Zn-Ni<sup>[14]</sup>、Zn-Co<sup>[15]</sup>等。

目前为止, 在使用 ChCl-Urea DES 体系进行电沉

积锌的研究中, 锌镀层的制备、 $\text{Zn}(\text{II})$  的电化学行为及形核机制和添加剂的影响等方面, 都得到了一定的研究并取得了一些研究成果, 但在  $\text{Zn}(\text{II})$  的基本动力学和锌镀层的性能 (如耐蚀性) 等方面, 仍需要做进一步的研究。因此, 本文采用循环伏安 (CV) 和计时电流技术 (CA), 研究了锌在玻碳电极上的电化学行为和电结晶机理。采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射技术 (XRD), 对锌镀层的微观形貌和物相组成进行了表征。最后, 采用动电位极化曲线和电化学阻抗图谱, 对比研究了锌镀层在  $\text{ChCl-Urea DES}$  和水溶液中的耐蚀性。

## 1 实验

### 1.1 DES 体系制备

氯化胆碱 ( $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ ,  $\text{ChCl}$ )、尿素 ( $\text{H}_2\text{NCONH}_2$ ,  $\text{Urea}$ ) 和氯化锌 ( $\text{ZnCl}_2$ ), 均为分析纯。首先将  $\text{ChCl}$  和  $\text{Urea}$  放入  $80^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥 24 h, 然后称取物质的量比为 1:2 的  $\text{ChCl}$  和  $\text{Urea}$  置于烧杯中混合均匀, 在  $80^\circ\text{C}$  油浴锅中磁力搅拌 ( $500\text{ r/min}$ ) 24 h, 即得到  $\text{ChCl-Urea DES}$ , 将浓度为  $0.5\text{ mol/L}$  的  $\text{ZnCl}_2$  加入到  $\text{ChCl-Urea DES}$  中, 继续搅拌至澄清透明, 即得到  $\text{ChCl-Urea-ZnCl}_2\text{ DES}$ 。

### 1.2 电沉积及电化学测试

实验采用恒电位沉积法, 以纯铜为阴极。电沉积前需要对纯铜进行前处理。首先在  $65^\circ\text{C}$  的氢氧化钠 ( $50\text{ g/L}$ )、磷酸钠 ( $10\text{ g/L}$ ) 和碳酸钠 ( $50\text{ g/L}$ ) 的混合液中浸泡 30 min, 以除去表面油污; 用去离子水清洗后, 室温下放入稀盐酸和稀硫酸的混合液中活化 30 s; 然后在室温下超声波清洗 10 min; 最后用去离子水清洗后得到待用试样。沉积温度由  $\text{DZKW-D-2}$  型电热恒温油浴锅 (北京永光医疗器械) 控制。电沉积完毕后, 沉积片先用乙醇清洗, 再用去离子水清洗, 室温干燥后备用。

循环伏安和计时电流测试均采用 CS350 型电化学工作站 (武汉科斯特仪器股份有限公司), 测试采用三电极体系, 以玻碳电极 ( $\text{GC}$ ,  $d=3\text{ mm}$ ) 为工作电极, 银电极为参比电极, 铂电极 ( $d=1\text{ mm}$ ) 为辅助电极。测试前, 用 2000# 金相砂纸将玻碳电极打磨至光亮, 并用去离子水对各个电极表面进行清洗, 干燥后使用。循环伏安测试: 电位扫描区间为  $-1.5\sim 1.5\text{ V}$ , 扫描速率为  $40\sim 80\text{ mV/s}$ 。计时电流测试: 电位  $-1.141\sim -1.147\text{ V}$ , 时间 5 s。实验测试温度均为  $60^\circ\text{C}$ 。

### 1.3 镀层表征

采用 VEGA3XUM 型扫描电子显微镜 (SEM, 捷克 TESCAN 公司) 研究了不同沉积时间下锌镀层的表面形貌。采用  $\text{D/max-2200PC}$  型 X-射线衍射仪 (XRD,  $\text{Cu K}\alpha$  靶,  $\gamma=0.154\text{ nm}$ , 日本日立公司) 分析了锌镀层的物相组成。其中, XRD 测试电压为  $40\text{ kV}$ , 测试电流为  $100\text{ mA}$ , 扫描范围为  $10^\circ\sim 100^\circ$ , 扫描速度为  $8^\circ/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{Zn}(\text{II})$ 的循环伏安行为

#### 2.1.1 $\text{Zn}(\text{II})$ 在 $\text{ChCl-Urea DES}$ 中的还原行为

图 1 为  $-1.5\sim 1.5\text{ V}$  电位范围内  $\text{ChCl-Urea DES}$  和含  $0.5\text{ mol/L ZnCl}_2$  的  $\text{ChCl-Urea DES}$  的循环伏安曲线。由图 1a 可以看出,  $\text{ChCl-Urea DES}$  的阳极极限电位为  $0.93\text{ V}$ , 阴极极限电位为  $-1.11\text{ V}$ , 故  $\text{ChCl-Urea DES}$  的电化学窗口为  $2.04\text{ V}$ 。其中, 在  $-1.11\text{ V}$  处的还原峰可归因于体系中胆碱阳离子 ( $\text{Ch}^+$ ) 和体系中微量水的还原, 而在  $0.93\text{ V}$  处发生的氧化反应则主要是  $\text{Cl}^-$  被氧化为  $\text{Cl}_2$  所致<sup>[16]</sup>。由图 1b 可以看出, 当电位负扫描至  $-1.23\text{ V}$  和正扫至  $-0.86\text{ V}$  时, 各出现了一个还原峰和一个氧化峰, 这分别对应于锌的还原 ( $\text{Zn}^{2+}+2\text{e}^-\rightarrow\text{Zn}$ ) 和氧化 ( $\text{Zn}\rightarrow\text{Zn}^{2+}+2\text{e}^-$ ) 过程。此外, 从图 1b 中还可观察到, 在  $-1.25\sim 0.75\text{ V}$  电位

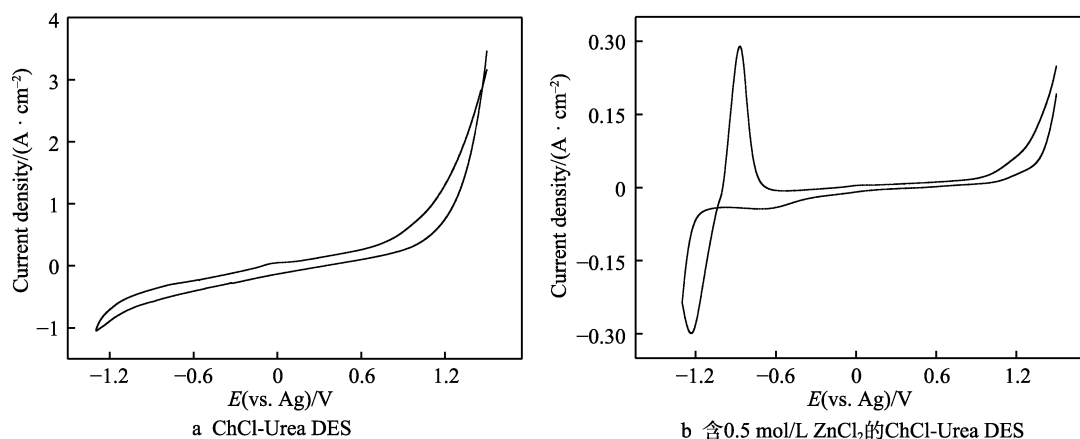


图 1  $-1.5\sim 1.5\text{ V}$  电位范围内  $\text{ChCl-Urea DES}$  和含  $0.5\text{ mol/L ZnCl}_2$  的  $\text{ChCl-Urea DES}$  的循环伏安曲线  
Fig.1 Cyclic voltammetry of  $\text{ChCl-Urea DES}$  (a) and  $\text{ChCl-Urea DES}$  with  $0.5\text{ mol/L ZnCl}_2$  (b) in the potential range of  $-1.5\sim 1.5\text{ V}$

范围内,出现了“电流滞环”现象,这说明在该电位范围内发生了  $\text{Zn}^{2+}+2\text{e}^{-}\rightarrow\text{Zn}$  的电结晶过程,生成了晶体锌<sup>[17]</sup>。在整个氧化还原的过程中,仅出现了一对氧化还原峰,这说明  $\text{Zn}(\text{II})$  在  $\text{ChCl-Urea DES}$  中为一步还原及氧化。

2.1.2  $\text{Zn}(\text{II})$  还原过程的可逆性及控制步骤分析

图 2 为  $-1.5\sim 1.5\text{ V}$  电位范围内含  $0.5\text{ mol/L ZnCl}_2$  的  $\text{ChCl-Urea DES}$  在不同扫描速率下的循环伏安曲线。根据  $\text{ChCl-Urea-ZnCl}_2\text{ DES}$  的 CV 曲线(图 2),得到不同扫描速率下的还原峰数据,结果列于表 1(其中,  $\nu$  为扫描速率;  $E_p$ 、 $E_{p/2}$  和  $I_p$  分别为还原峰的峰值电位、半峰电位和峰值电流)。从图 2 可观察到,还原峰和氧化峰的峰值电位  $E_p$  均随扫描速率  $\nu$  的变化而有规律的偏移,且两者峰值电流  $I_p$  均随扫描速率  $\nu$  的增加而有规律的减小。对于可逆电极反应而言,峰值电位和峰值电流均与扫描速率无关<sup>[17]</sup>。因此,可判断  $\text{Zn}(\text{II})$  在  $\text{ChCl-Urea DES}$  中的氧化还原反应为不可逆电极反应过程,且不可逆程度较大。为验证上述判断的正确性,作出并拟合了还原峰电位  $E_p$  与

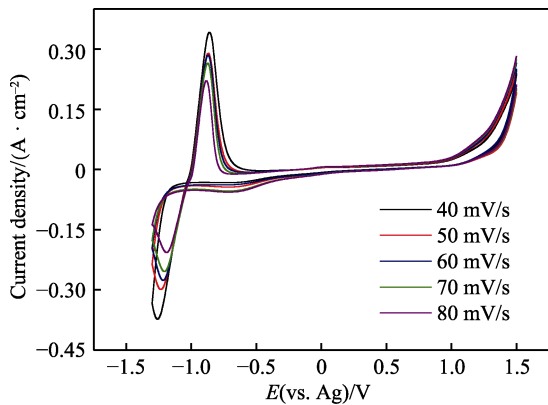


图 2  $-1.5\sim 1.5\text{ V}$  电位范围内含  $0.5\text{ mol/L ZnCl}_2$  的  $\text{ChCl-Urea DES}$  在不同扫描速率下的循环伏安曲线  
Fig.2 Cyclic voltammety of  $\text{ChCl-Urea DES}$  with  $0.5\text{ mol/L ZnCl}_2$  at different scan rates in the potential range of  $-1.5\sim 1.5\text{ V}$

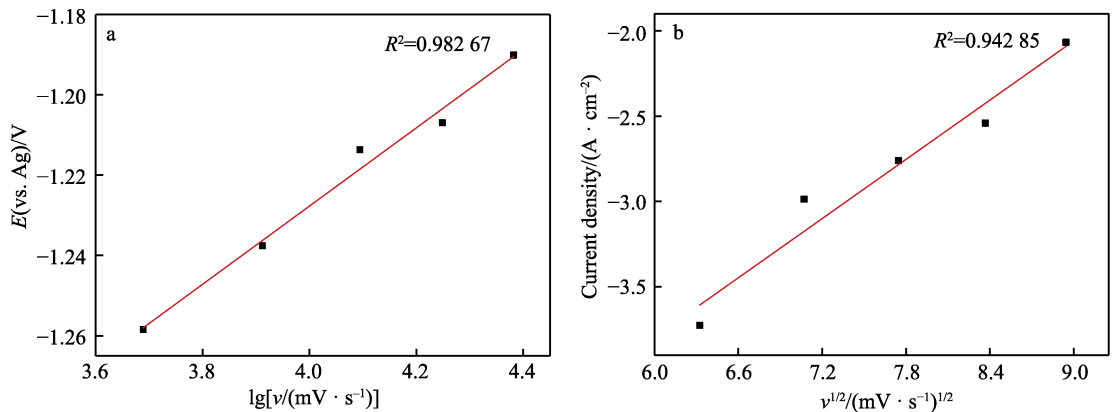


图 3 还原峰电位  $E_p$  和  $\lg \nu$  的关系 (a) 和还原峰电流  $I_p$  和扫描速率  $\nu^{1/2}$  的关系 (b)  
Fig.3 The relationship between  $E_p$  and  $\lg \nu$  (a) and the relationship between  $I_p$  and  $\nu^{1/2}$  of the reduction peak (b)

表 1  $\text{ChCl-Urea-ZnCl}_2$  体系在不同扫描速率下的循环伏安曲线还原峰数据  
Tab.1 Data of reduction peak of cyclic voltammetry at different scan rates in  $\text{ChCl-Urea-ZnCl}_2$  system

$\nu/(\text{mV}\cdot\text{s}^{-1})$	$E_p/\text{V}$	$E_{p/2}/\text{V}$	$J_p/(\times 10^{-5}\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2})$
40	-1.238	-1.115	-0.299
50	-1.214	-1.104	-0.276
60	-1.207	-1.096	-0.254
70	-1.190	-1.085	-0.207
80	-1.186	-1.117	-0.107

$\lg \nu$  的关系,如图 3a 所示。由图 3a 可看出,还原峰电位  $E_p$  与  $\lg \nu$  之间为线性关系,进一步证明了  $\text{Zn}(\text{II})$  在  $\text{ChCl-Urea DES}$  中的还原反应为不可逆电极反应。对氧化峰进行同样处理发现,  $\text{Zn}(\text{II})$  的氧化过程也为不可逆电极反应过程。

为进一步研究  $\text{ChCl-Urea DES}$  中  $\text{Zn}(\text{II})$  还原反应的控制步骤,对还原峰峰值电流  $I_p$  和  $\nu^{1/2}$  的关系进行了线性拟合,如图 3b 所示。还原峰峰值电流  $I_p$  与  $\nu^{1/2}$  之间为线性关系,这说明在  $\text{ChCl-Urea DES}$  中,  $\text{Zn}(\text{II})$  的还原反应是受扩散控制的。在受扩散控制的不可逆电化学反应体系中,数据之间存在以下关系<sup>[15]</sup>:

$$|E_p-E_{p/2}|=\frac{1.857RT}{\alpha n_a F}$$

(1)

$$J_p=0.4958\times nFAc_{\text{Zn(II)}}D_{\text{Zn(II)}}^{\frac{1}{2}}\nu^{\frac{1}{2}}\left(\frac{\alpha n_a F}{RT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

(2)

式中:  $J_p$  为峰值电流密度,  $\text{A}/\text{cm}^2$ ;  $n$ 、 $n_a$  为电子转移数;  $F$  为法拉第常数,  $F=96\,485\text{ C/mol}$ ;  $c$  为  $\text{Zn}(\text{II})$  的浓度,  $\text{mol/mL}$ ;  $D$  为  $\text{Zn}(\text{II})$  的扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $\nu$  为扫描速率,  $\text{V/s}$ ;  $\alpha$  为电子转移系数;  $R$  为气体常数,  $8.314\text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ;  $T$  为温度,  $\text{K}$ 。

将循环伏安曲线中的数据(表 1)带入式 1 可以得到电子转移系数  $\alpha_{\text{Zn(II)}}$  为 0.268。假定  $\text{ChCl-Urea DES}$  中锌离子的还原反应为严格的不可逆电极反应

过程,则由式2可以得到扩散系数  $D_{\text{Zn(II)}}$  为  $6.67 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。综上可知,锌在 ChCl-Urea DES 中发生的氧化还原反应是受扩散控制的不可逆电极反应过程。

## 2.2 Zn(II)的电结晶机理研究

液相体系中金属原子的成核方式一般分为二维形核和三维形核,这两种成核方式还可具体分为瞬时成核和连续成核。其中,瞬时成核为晶核快速、大量、均匀地在基体表面形成,成核点的数量与时间几乎无关,金属原子在各个晶核位点上生长;连续成核则是成核位点的数量随时间的增加而逐渐增多,金属原子的生长位置只能伴随时间的变化而从旧位点移到新位点。

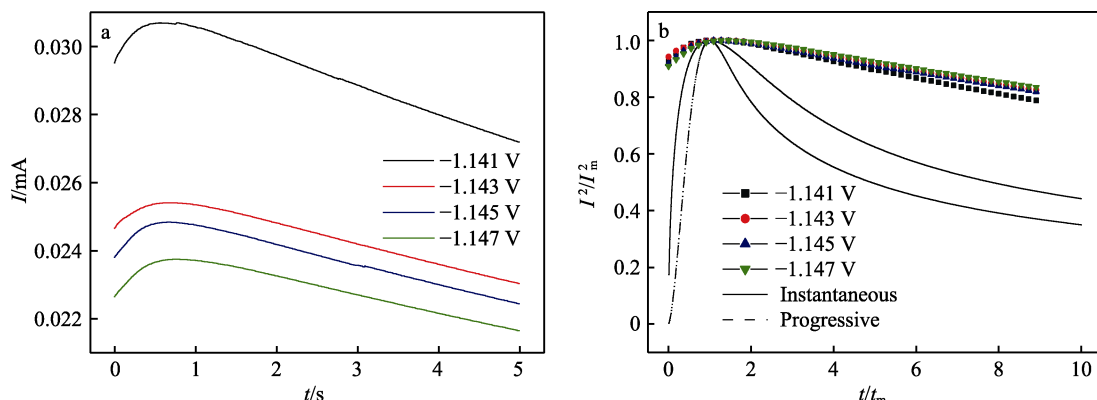


图4 不同电位下 ChCl-Urea-ZnCl<sub>2</sub> DES 的计时电流曲线 (a) 和  $(I^2/I_m^2)-(t/t_m)$  曲线 (b)  
Fig.4 Chronoamperometric curves of ChCl-Urea-ZnCl<sub>2</sub> system at different potentials (a) and  $(I^2/I_m^2)-(t/t_m)$  curves (b)

三维瞬时成核:

$$I^2/I_m^2 = 1.2254(t/t_m)^{-1} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (3)$$

三维连续成核:

$$I^2/I_m^2 = 1.9542(t/t_m)^{-1} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (4)$$

式中:  $I$  和  $I_m$  分别表示电流和电流的最大值;  $t$  和  $t_m$  分别表示时间和电流达到最大值时的时间。由图 5b 可以看出,其初期显示出较高的成核密度,曲线高于三维瞬时成核理论曲线,具有高爆发性,后期则由于扩散控制,曲线呈下降的趋势,整体趋势与三维瞬时成核和三维连续成核类似。但可以发现, Zn(II) 在 ChCl-Urea DES 中的形核方式均不满足这两类成核方式,而是一种具有两种成核方式特征的混合成核方式。

## 2.3 Zn 在 ChCl-Urea DES 中的电沉积历程

为进一步研究 ChCl-Urea DES 中锌的电沉积历程,在温度 60 °C 和沉积电位 -1.145 V 的条件下分别沉积 10、30、60、90 min,所得微观形貌如图 5 所示。从图 5 中可以观察到,沉积时间为 10 min (图 5a) 时,基材表面有灰黑色立体的、细小且粒径均一的颗粒状物质生成,且呈条带状分布,这是由于  $\text{Zn}^{2+}$  在 ChCl-Urea DES 中的扩散十分缓慢,且在短时间内锌的电结晶过程主要受瞬时成核的支配。而根据瞬时成

图 4a 为不同电位下 ChCl-Urea-ZnCl<sub>2</sub> DES 的计时电流曲线。由图 4a 可知,曲线均呈现出先升高后降低的趋势。初始阶段,由于金属锌的形核和生长,导致电流密度达到峰值,随后由于扩散控制生长而导致电流密度发生衰减。此外,由图 4a 可以发现,随着沉积电位的负移,形核弛豫时间  $t_m$  逐渐增大,且  $I_m$  值逐渐减小,这说明过电位的增大导致形核速率降低,从而使得形核诱导时间增加<sup>[18]</sup>。

金属在异质基体上的成核方式通常符合三维形核模式<sup>[19]</sup>。根据 Scharifker-Hill 三维形核模型<sup>[20]</sup> (式 3 和式 4) 对计时电流曲线 (图 4a) 进行相应的  $(I^2/I_m^2)-(t/t_m)$  无量纲处理,结果如图 4b 所示。

核机理,镀层在基体表面逐层生长,容易形成条带状痕迹,这也进一步表明在 ChCl-Urea DES 中锌初期的成核方式为瞬时成核。当沉积时间增加至 30 min (图 5b) 时,灰色颗粒状物质在原形核位点上生长变大,呈现大小颗粒交叠存在的六方形立体结构。此时,锌的电结晶过程倾向于三维连续成核,即电结晶过程中不断有新形核位点的形成,从而导致锌颗粒大小不一。沉积时间达到 60 min (图 5c) 时,成核速度加快,先前形成的小颗粒极易连成串,故晶粒由六方形结构逐渐变成线状或棒状的结构<sup>[21]</sup>。沉积时间达到 90 min (图 5d) 时,线状或棒状的结构逐渐堆叠合并,转变为六方形的片晶。这可能是由于电沉积时间较长,体系中  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度降低,  $\text{Zn}^{2+}$  向电极的扩散速度变慢,从而导致尺寸较小的颗粒逐渐将线状或棒状结构的晶粒连接成六方形片晶。

## 2.4 锌镀层的截面形貌及物相组成

ChCl-Urea DES 中,在沉积温度为 60 °C、沉积电压为 -1.145 V、沉积时间为 90 min 的条件下,所得锌镀层的截面形貌见图 6。由图 6 可以发现,锌镀层的厚度约为 40 μm,锌镀层均匀致密,无断带裂纹,且与基体结合良好。为了进一步确定 ChCl-Urea DES 中锌镀层的物相组成,对上述锌镀层进行 XRD 测试,结果如图 7 所示。与标准卡比对发现,锌镀层主要由



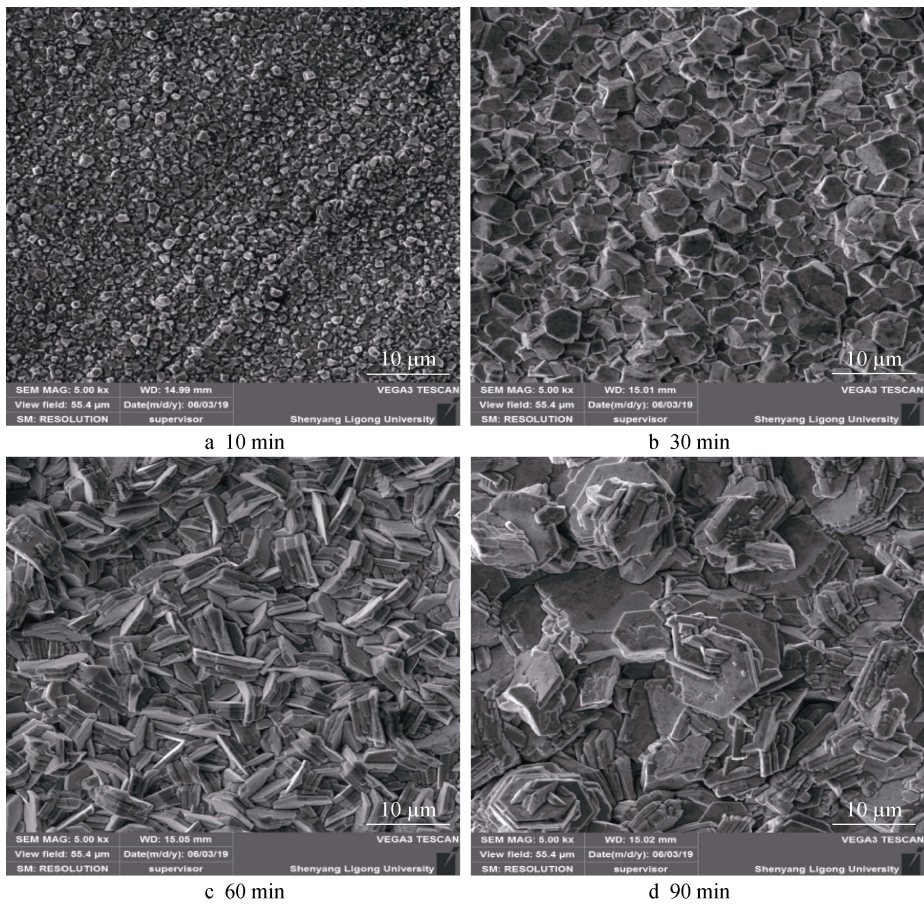


图 5 不同沉积时间下锌镀层的微观形貌  
Fig.5 Micromorphologies of zinc coatings from different deposition durations

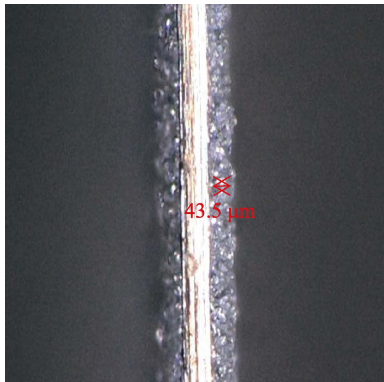


图 6 ChCl-Urea-ZnCl<sub>2</sub> 体系中锌镀层的截面形貌  
Fig.6 Section microscopic morphologies of zinc coatings in ChCl-Urea-ZnCl<sub>2</sub> system

六方结构的多晶锌组成。在 36.29°、38.99°、43.22°、54.32°、70.63°、77.05°、82.09°和 86.54°可以看到锌镀层的衍射峰,分别对应于(002)、(100)、(101)、(102)、(103)、(110)、(112)、(201)晶面。

2.5 耐蚀性结果

2.5.1 动电位极化曲线

在 3.5% NaCl 溶液中对 ChCl-Urea DES 和水溶液中得到的锌镀层分别进行动电位极化曲线测试,结果

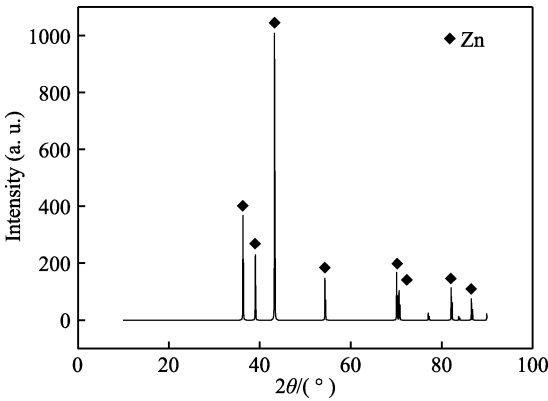


图 7 ChCl-Urea-ZnCl<sub>2</sub> 体系中锌镀层的 XRD 谱图  
Fig.7 XRD spectrum of zinc coatings in ChCl-Urea-ZnCl<sub>2</sub> system

如图 8 所示。其中,水溶液中的锌镀层是在氧化锌 10 g/L、氢氧化钠 130 g/L 和温度 40 ℃的条件下得到的。由图 8 可以看出,两个体系中锌镀层的动电位极化曲线相似,ChCl-Urea DES 和水溶液中的锌镀层均呈现出活性溶解的特征,且两者阴、阳极塔菲尔斜率十分相近。通过塔菲尔直线反推法拟合得到自腐蚀电位  $E_{corr}$  和自腐蚀电流密度  $J_{corr}$ ,结果列于表 2。由表 2 可以发现,两个体系中锌镀层的自腐蚀电位十分接近,水溶液中锌镀层的自腐蚀电流密度略低于

ChCl-Urea DES 中锌镀层的自腐蚀电流密度, 这表明 ChCl-Urea DES 中可获得与水溶液中耐蚀性相当的锌镀层。同时通过称量实验得到, ChCl-Urea DES 中锌镀层的沉积速率 ( $0.009\ 13\ \text{g}/(\text{dm}^2\cdot\text{min})$ ) 略高于水溶液中的沉积速率 ( $0.003\ 03\ \text{g}/(\text{dm}^2\cdot\text{min})$ )。

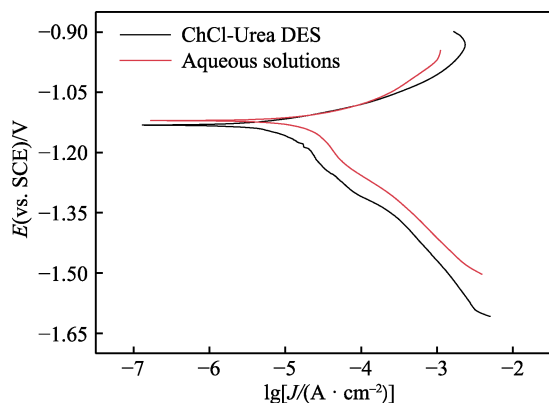


图 8 两个体系中锌镀层在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Fig.8 Potentiodynamic polarization curves of zinc coatings in deep eutectic solvents and aqueous solutions in 3.5% NaCl solution

表 2 ChCl-Urea DES 和水溶液中锌镀层极化曲线的拟合结果

Tab.2 Parameters extracted from potentiodynamic polarization curves of zinc coatings in ChCl-Urea deep eutectic solvents and aqueous solutions

Samples	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/(\text{A}\cdot\text{dm}^{-2})$
ChCl-Urea DES	-1.120	$2.009\times 10^{-5}$
Aqueous solutions	-1.133	$1.349\times 10^{-5}$

## 2.5.2 电化学阻抗谱

为了进一步研究 ChCl-Urea DES 中锌镀层的耐蚀性能, 对其进行电化学阻抗谱 (EIS) 测试, 相应的 Nyquist 曲线如图 9 所示。从图 9 可以看出, 在整个频率范围内, 两个体系的 Nyquist 图均呈现出相似的特征, 即由低频容抗弧和高频容抗弧组成。具体而言, 低频容抗弧来自于锌镀层在测试介质中的电荷转移电阻和双电层电容的贡献, 而高频容抗弧通常反映锌镀层腐蚀产物膜的信息<sup>[22]</sup>, 这表明两个体系中锌镀层在 3.5% NaCl 溶液中均产生了腐蚀产物膜。此外, 两个体系的阻抗谱均呈现出两个时间常数的特征, 即

表现为电极电位和表面覆盖率两个状态变量的弛豫过程。选取图 10 所示的等效电路图模型 (其中,  $R_s$  为溶液电阻,  $R_f$  为产物膜电阻,  $R_{ct}$  为电荷转移电阻,  $Q_f$  和  $Q_{dl}$  分别为产物膜电容和锌镀层双电层电容) 对 Nyquist 曲线进行拟合, 拟合数据如表 3 所示。由图 9 可以看出, 拟合结果 (红线) 与实验数据能较好的吻合。

图 10 所示的等效电路中, 一般来说, 电荷转移电阻  $R_{ct}$  可以代表锌镀层电化学反应速度; 产物膜电阻  $R_f$  反映产物膜对腐蚀介质的阻挡作用; 而它们之和的倒数, 即  $1/(R_f+R_{ct})$ , 一定程度上则可以表示腐蚀速率。由表 3 的结果可知, ChCl-Urea DES 中锌镀层的电荷转移电阻稍低于水溶液, 表明 ChCl-Urea DES 中所得锌镀层的电化学反应速度略慢; 而 ChCl-Urea DES 中锌镀层的产物膜电阻稍大于水溶液, 表明 ChCl-Urea DES 中所得锌镀层腐蚀后膜的阻挡作用略好; 而两种体系下  $1/(R_f+R_{ct})$  的值相当, 表明两种体系中锌镀层的腐蚀速率相当, 这与动电位极化曲线的结果相符。

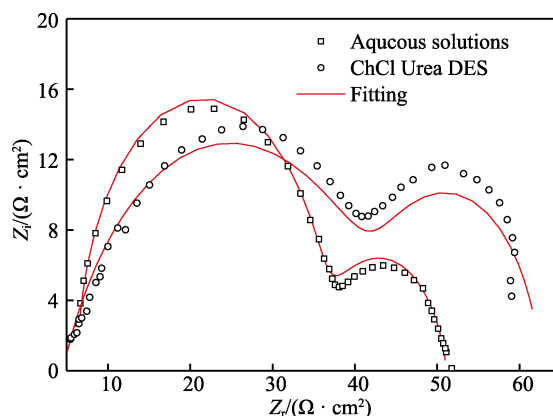


图 9 两个体系中锌镀层在 3.5% NaCl 溶液中的 Nyquist 图

Fig.9 Nyquist diagram of zinc coating in 3.5% NaCl solution in eutectic solvent and aqueous solution

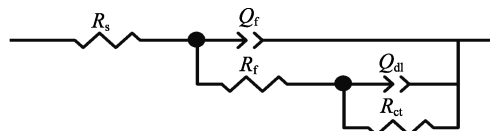


图 10 两个体系中锌镀层在 3.5% NaCl 溶液中 EIS 结果对应的等效电路图

Fig.10 Equivalent circuit of EIS results of zinc coating in eutectic solvent and aqueous solution in 3.5% NaCl solution

表 3 两个体系中锌镀层在 3.5% NaCl 溶液中 EIS 数据的拟合结果

Tab.3 Fitting results of EIS data of zinc coating in eutectic solvent and aqueous solution in 3.5% NaCl solution

Samples	$R_s/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_f/(\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_f/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$Q_{dl}/(\text{mF}\cdot\text{cm}^{-2})$	$R_{ct}/(\Omega\cdot\text{cm}^2)$	$\frac{1}{R_f+R_{ct}}/(\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$
ChCl-Urea DES	5.823	5.262	31.95	0.442	11.92	0.0228
Aqueous solutions	6.363	0.426	30.42	0.179	14.37	0.0223

### 3 结论

1) 循环伏安测试表明,  $\text{Zn}(\text{II})$  在  $\text{ChCl-Urea DES}$  中是一步还原及氧化, 还原反应是受扩散控制的不可逆电极反应过程, 且扩散系数  $D_{\text{Zn}(\text{II})}$  为  $6.67 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

2) 计时电流测试表明,  $\text{Zn}(\text{II})$  在  $\text{ChCl-Urea DES}$  中的形核方式既不符合三维瞬时成核, 也不符合三维连续成核, 而是具有两种形核方式特征的混合形核。

3) SEM 结果表明, 不同沉积时间下锌镀层的微观形貌相差较大。随着沉积时间的增加, 锌晶粒由最初细小、粒径均一的颗粒逐渐变化成大小颗粒交叠存在的六方形立体结构, 然后又变成线状或棒状的结构, 最终转变为六方形的片状晶粒。XRD 表明, 锌镀层是由六方晶相的多晶锌构成的。

4) 动电位极化曲线和电化学阻抗谱表明, 在不添加任何添加剂的情况下,  $\text{ChCl-Urea DES}$  可获得与水溶液耐蚀性相当的锌镀层, 且  $\text{ChCl-Urea DES}$  中锌镀层的沉积速率略高于水溶液。

### 参考文献:

- [1] 张启富, 刘邦津, 仲海峰. 热镀锌技术的最新进展[J]. 钢铁研究学报, 2002, 14(4): 65-72.  
ZHANG Qi-fu, LIU Bang-jin, ZHONG Hai-feng. Development Trend of Hot-Dip Galvanizing Technology[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2002, 14(4): 65-72.
- [2] ALESARY H F, CIHANGIR S, BALLANTYNE A D, et al. Influence of Additives on the Electrodeposition of Zinc from a Deep Eutectic Solvent[J]. Electrochimica Acta, 2019, 304: 118-130.
- [3] 安茂忠. 电镀锌及锌合金发展现状[J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(6): 35-40.  
AN Mao-zhong. Current Development of Zinc and Zinc Alloy Electroplating[J]. Electroplating & Finishing, 2003, 22(6): 35-40.
- [4] 焦莎, 刘燕, 万冰华, 等. 碱性无氰镀锌液组成和阴极电流密度对电流效率与锌层外观的影响[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(24): 1395-1399.  
JIAO Sha, LIU Yan, WAN Bing-hua, et al. Effect of Bath Composition and Cathodic Current Density on Current Efficiency of Cyanide-Free Alkaline Zinc Plating and Appearance of Zinc Coating[J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(24): 1395-1399.
- [5] KUDŁAK B, OWCZAREK K, NAMIEŚNIK J. Selected Issues Related to the Toxicity of Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents—A Review[J]. Environmental Science and Pollution Research International, 2015, 22(16): 11975-11992.
- [6] BRETT C M A. Deep Eutectic Solvents and Applications in Electrochemical Sensing[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2018, 10: 143-148.
- [7] TOMÉ L I N, BAIÃO V, DA SILVA W, et al. Deep Eutectic Solvents for the Production and Application of New Materials[J]. Applied Materials Today, 2018, 10: 30-50.
- [8] ABO-HAMAD A, HAYYAN M, ALSAADI M A, et al. Potential Applications of Deep Eutectic Solvents in Nanotechnology[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 273: 551-567.
- [9] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(21): 11060-11082.
- [10] ABBOTT A P, CAPPER G, MCKENZIE K J, et al. Electrodeposition of Zinc-Tin Alloys from Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2007, 599(2): 288-294.
- [11] ABBOTT A P, BARRON J C, RYDER K S. Electrolytic Deposition of Zn Coatings from Ionic Liquids Based on Choline Chloride[J]. Transactions of the IMF, 2009, 87(4): 201-207.
- [12] ABBOTT A P, BARRON J C, FRISCH G, et al. The Effect of Additives on Zinc Electrodeposition from Deep Eutectic Solvents[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(14): 5272-5279.
- [13] 雷震, 徐存英, 华一新, 等.  $\text{ChCl-Urea-ZnO}$  低共熔溶剂体系的电化学行为[J]. 化工学报, 2017, 68(8): 3301-3309.  
LEI Zhen, XU Cun-ying, HUA Yi-xin, et al. Electrochemical Behaviors of  $\text{ZnO}$  in Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvents[J]. CIESC Journal, 2017, 68(8): 3301-3309.
- [14] YANG H Y, GUO X W, CHEN X B, et al. On the Electrodeposition of Nickel-Zinc Alloys from a Eutectic-Based Ionic Liquid[J]. Electrochimica Acta, 2012, 63: 131-138.
- [15] CHU Qing-wei, LIANG Jun, HAO Jing-cheng. Electrodeposition of Zinc-Cobalt Alloys from Choline Chloride-Urea Ionic Liquid[J]. Electrochimica Acta, 2014, 115: 499-503.
- [16] YUE Du-yuan, JIA Yong-zhong, YAO Ying, et al. Structure and Electrochemical Behavior of Ionic Liquid Analogue Based on Choline Chloride and Urea[J]. Electrochimica Acta, 2012, 65: 30-36.
- [17] PEREIRA N M, PEREIRA C M, ARAÚJO J P, et al. Zinc Electrodeposition from Deep Eutectic Solvent Containing Organic Additives[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2017, 801: 545-551.
- [18] 李瑞乾, 梁军, 初青伟. 氯化胆碱-乙二醇低共熔溶剂中电沉积纳米晶镍[J]. 中国有色金属学报, 2014, 24(7): 1839-1845.  
LI Rui-qian, LIANG Jun, CHU Qing-wei. Electrodeposition of Nanocrystalline Ni from Choline Chloride and Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2014, 24(7): 1839-1845.

(下转第 305 页)