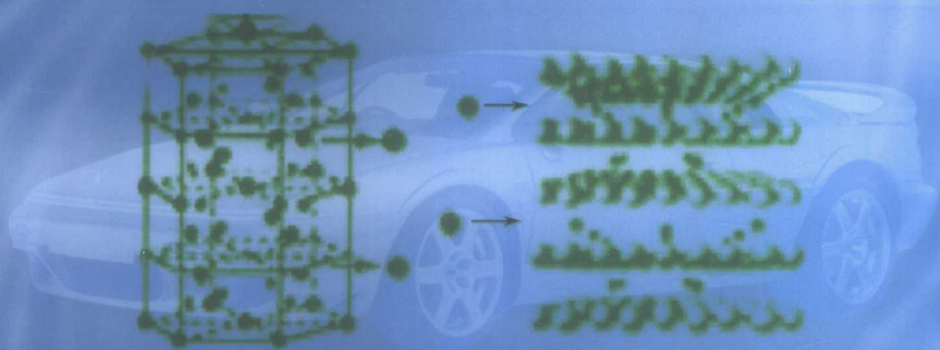


电化学方法应用

陈国华 王光信 等编著



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

电化学方法应用/陈国华,王光信等编著. —北京:化学工业出版社, 2003.1
ISBN 7-5025-4236-1

I. 电… II. ①陈… ②王… III. 电化学-基本知识
IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 107317 号

电化学方法应用

陈国华 王光信 等编著

责任编辑:叶露

文字编辑:徐雪华 赵媛媛

责任校对:顾淑云

封面设计:潘峰

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

发行电话:(010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市燕山印刷厂印刷

北京市燕山印刷厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 23 字数 574 千字

2003 年 2 月第 1 版 2003 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4236-1/TQ·1660

定 价: 50.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书在介绍电化学方法及其原理的基础上,全面介绍了电化学方法在金属电
解精炼、湿法电冶炼、金属电铸、金属电镀、金属与非金属制品表面处理、电致
变色材料、废水治理、有机电合成、材料腐蚀与防护、化学电源及纳米材料制备
等领域的应用,将基本原理和方法与实际及未来的应用紧密结合起来。可供高等
院校应用化学专业、电化学专业学生以及金属电镀、电冶金、金属电解、化学电
源、有机电合成、水处理、材料腐蚀与防护等相关专业工程技术人员和管理人员
参考。

目次

电化
学社
SB

·
06

中国

前 言

电化学是物理化学的一门重要分支学科, 电化学方法、原理在金属电解精炼、湿法电冶炼、电铸、电镀、材料表面处理、化学电源、材料腐蚀与防护、水处理、新材料制备、电分析等诸多领域都有重要的应用, 对国民经济的发展起重要的促进作用。

本书的前身《应用电化学》是本校应用化学专业的专业选修课教材, 1994年由青岛海洋大学出版社出版。随着科学技术的发展, 电化学应用领域迅速扩展, 新的科研成果不断出现, 本书是在应用电化学原有传统内容的基础上, 补充了诸多新内容而成。主要内容包括金属电解精炼、金属电镀、金属电铸、金属湿法电冶炼、金属及非金属表面处理方法、有机电合成、电化学在废水处理中的应用、电化学在材料腐蚀与防护方面的应用、电化学在化学电源方面的应用及电化学在纳米材料制备方面的应用等内容。本书收集的内容中反映了电化学应用最新的文献报道及本书各位作者本人的部分科研成果。

首都机械厂张欣义高工撰写第5章, 青岛科技大学的王光信教授撰写本书第7章, 青岛海洋大学杜敏副教授和中国科学院海洋研究所李焰研究员撰写本书第8章, 青岛海洋大学曹晓燕副教授撰写本书第9章和第4章第4节, 青岛海洋大学高荣杰副教授撰写本书第10章, 其余由陈国华教授撰写并最后统稿完成此书。

青岛海洋大学张增辉高工为本书绘制部分插图, 我的学生侯进、王丽莎、穆振军参加了本书部分书稿的打印和编排工作。青岛澳柯玛新能源技术有限公司熊俊威工程师帮助审阅本书第9章。中国科学院海洋研究所侯保荣研究员为本书第8章提供丰富的科研成果素材。作者在此表示衷心感谢。

由于作者水平有限, 书中不妥或错误之处在所难免, 敬请同行与读者批评指正。

青岛海洋大学 陈国华

2002年10月15日

第1章 金属电沉积过程的基本原理与概念

1.1 金属电沉积的定义与范畴

在电解池或化学电池中离子的行为可概括为阳极过程、阴极过程和液相传质过程（电迁移、对流和扩散）三部分。还应强调，无论阳极过程或阴极过程并不是单纯在固体金属表面上进行的过程，实际也包括在电极表面附近一层极薄的液体层中进行的过程。由于溶液的黏滞性，不论是否进行搅拌和对流，附着在电极表面上的这层极薄液体总是相对处于静止状态，而且这一薄层液体的存在对离子的电迁移、扩散等过程均有很大的影响，极大地控制电极过程的速度。因此，通常人们将在这薄层液体中发生的过程与固体电极表面上发生的过程的总和统称为电极过程。

金属的电沉积过程属阴极过程，电极反应属还原反应。所谓金属电沉积过程是在金属电解过程中，金属离子在电流的作用下在阴极还原并沉积为金属的过程。在金属的电冶金、电精炼、电镀和电铸过程中都发生金属的电沉积过程。金属电冶炼的目的是制备金属材料，电精炼的目的在于进一步提纯金属，制取更纯的金属材料；电镀的主要目的是为零件或材料表面提供防护层或改变基体材料的表面特性，例如改善外观、提高耐蚀性能、抗磨损，易焊接，提供特殊的磁、电、光、热等表面特性，以及其他物理性能等；而电铸则是用电镀的方法制造金属制品，例如制造印刷线路板的铜箔、电动剃刀的外刀刃、金属网、模具、工艺装饰品等。金属的电冶炼、电精炼要求电沉积金属达到一定的纯度，而对沉积物的结构、外观、机械性质及表面性质并不重视；但金属的电镀、电铸则重视金属沉积物的结构、外观、机械性质和表面特性，而对金属的纯度并不重视。

1.2 金属电沉积过程的主要特征及其研究方法

金属电沉积过程的反应属于还原反应，但由于固体金属与溶液接触，此反应并不是单纯在固体金属表面上进行，实际上电极表面附近的一层极薄液体层也参与进行反应，因此实际上是一种异相化学反应。外加电压、电极上电流密度、固体电极表面性质（如真实表面积、活化中心形成与毒化、表面吸附及表面化合物的形成等）、晶体新相的生成动力学、液体层中传质过程动力学（如反应粒子的迁移与扩散等）、电极表面双电层、电极电势、溶液组成、温度等因素都对此电极过程有影响。

金属的电沉积过程通常由下列个别步骤（又称分部步骤、分部反应或单元步骤）串联组成：

- ① 金属离子向电极表面的传质步骤；
- ② 金属离子在电极表面去水化、吸附等表面转化步骤；
- ③ 金属离子在电极表面得到电子还原生成金属原子的电化学反应步骤；
- ④ 金属原子结晶形成金属晶体的新相生成步骤；
- ⑤ 金属原子向金属固体相内部扩散的固相扩散步骤；
- ⑥ 对于比较复杂的反应产物，在电极表面还可能进行分解、复合、歧化、脱附等后续

表面转化步骤。

上述各分步骤的速率通常是不等的，但由于各分部步骤必须连续地串联进行，当整个过程进行速率达到稳定值时，各分部步骤就都以相同的速率进行了。显然这时整个金属电沉积过程的进行速率，主要由各分部步骤中进行得最慢的那个步骤的速率所控制，此步骤称作“控制步骤”，此时电极过程的状态称作稳态。金属的性质、电解液的组成、电解条件等因素不同，各金属电沉积过程的控制步骤也不相同。弄清影响电极反应速度的基本因素，从而有可能有效地控制电极反应进行的方向与进行的速度是电极过程动力学的主要任务。

对金属电极过程比较系统地研究是在 20 世纪 50 年代以后才开始的，已成功地发展了一些研究电极/溶液界面构造和测量电化学步骤反应速度的实验方法；应用静电模型解释表面电场及其分布情况对电化学步骤反应速度的影响，也取得了很大成绩；还用流体力学的分析方法研究液相中的传质过程。由于在金属电极上的电化学反应大都进行得较快，这些电化学反应过程与结晶过程又互相交叠难以分开来进行研究，加上固体电极表面的不均匀性，以及电解液成分的复杂性都给理论研究带来很大困难，现今理论研究远不能满足实际生产的需要。

1.3 法拉第定律和电流效率

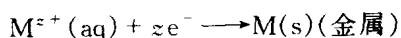
电沉积过程的重要定律就是法拉第定律，法拉第自 1833 年发现该定律以来科学已有很大发展，当时他所用的名词术语现在有的已不使用，用现在的科学语言来描述该定律如下：通于电解质溶液之后，①在电极上发生化学反应的物质与通入电量成正比；②若将几个相同的电解池串联，通入一定的电量后，在各个电解池的同号电极上发生反应的物质的量等同，电极上析出的物质的质量与其摩尔质量成正比。

1mol 质子的电荷（即 1mol 电子所带电量的绝对值）称为法拉第常数，用 F 表示：

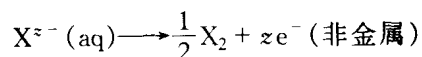
$$F = N_A e = 6.022\ 045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.602\ 189\ 22 \times 10^{-19} \text{ C} \\ = 96\ 484.56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \approx 96\ 500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

式中， N_A 为阿伏伽德罗常数； e 为质子电荷； C 为库仑。在电解工业中习惯用“安培小时”表示电量，此时 $F = 26.801 \text{ A} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

对于溶液中的半反应：



或



在上述每一情况中，1mol 电子（即 $1F$ 电量）产生 $1/z$ mol 元素，其电化摩尔质量为 $k = M/zF$ ，单位为 $\text{kg}/(\text{A} \cdot \text{h})$ 。式中， z 是出现在电极反应式中的电子计量系数； M 为析出物的原子量。其物理意义是表示电解时，通过单位电量（ $1\text{A} \cdot \text{h}$ ）时所析出物质的质量（ kg ）。若通过的电量为 Q 时，电沉积出该金属的物质的量（ n ）为：

$$n = \frac{Q}{zF}$$

或一般写作：

$$Q = nzF \quad (1-1)$$

所沉积的该金属的质量为：

$$m = \frac{Q}{zF} M = kQ \quad (1-2)$$

式 (1-1) 或式 (1-2) 是法拉第定律的数学表示式。

法拉第定律可适用于任何温度和压力下的水溶液、非水溶液及熔融盐的电解过程，而且实验愈精确，所得结果与法拉第定律愈吻合，其准确程度在科学定律中是不多见的。已根据此定律发展了电量分析法（库仑分析）。电量计（化学库仑计）是基于银或铜的电解沉积，或是碘的电解游离，或基于电解析出氢或氧气的体积。在这些电解中，电流效率几乎是 100%，但在实际电解工业中，由于物质、溶液不纯、电解条件控制不理想等因素的影响，电极上常发生副反应或次级反应或是化学自溶解过程，实际消耗的电量要比按照法拉第定律计算所需的理论电量多或少一些，此两者之比称为电流效率，通常用百分数表示。当析出一定数量的某物质时

$$\text{电流效率 } \eta = \frac{\text{按法拉第定律计算所需理论电量}}{\text{实际所消耗的电量}} \times 100\%$$

或者当通过一定电量后

$$\text{电流效率 } \eta = \frac{\text{电极上产物的实际质量}}{\text{按法拉第定律计算应获得的产物质量}} \times 100\%$$

工业电解或电镀时，阴极除了金属电沉积外，常伴有析氢和杂质金属的析出等副反应，因此阴极电流效率往往小于 100%。对阳极而言，除了金属的电化学溶解外，尚有金属的化学溶解、析氧等副反应，影响复杂，电流效率有时小于 100%，有时大于 100%。根据电解或电镀前后阳极或阴极由于金属的溶解和析出产生的质量变化及通的电量，可计算实际电流效率。阴极实际析出物质的质量也可由电镀面积和镀层厚度来确定。

电解时，阳极或阴极上单位面积通过的电流大小称为电流密度（ A/dm^2 或 A/m^2 ）。有时也用电解液单位容积流过的电量表示，称为电流浓度（ A/dm^3 或 A/m^3 ）。由于阳极和阴极面积不同，两极电流密度一般不等。电镀的电流密度在 $0.5 \sim 5A/dm^2$ ，快速电镀可达数十 A/dm^2 至一百几十 A/dm^2 。金属电解的电流密度在 $1 \sim 10A/dm^2$ 至几十 A/dm^2 。

1.4 金属离子在阴极的电沉积

1.4.1 金属离子在阴极电沉积的可能性

金属离子在阴极还原为金属既要考虑热力学条件，还要满足动力学条件。从原则上说，只要电极电势足够负，任何金属离子都有可能在阴极还原为金属。但是，溶液中还有其他组分的影响，例如水溶液中氢离子的影响，即使在高氢超电势的金属表面上，当电势达到 $-2.0 \sim -1.8V$ 时，氢气将剧烈析出，因此，也就不能实现比此数值更负的阴极过程了。金属离子在阴极电沉积次序还决定于金属离子的活度、溶液 pH 值、金属离子在溶液中存在的形态和是简单离子还是络合离子、何种络合离子、析出金属的形态以及是纯金属形式析出还是合金形式析出（或是以汞齐形式析出）、溶剂种类、溶液成分等多种因素。元素周期表中根据金属活泼性顺序能大致说明金属离子还原过程的可能性，见表 1-1。

一般说来在周期表中愈靠近左边的金属元素，在阴极还原及电沉积的可能性也愈小；反之，愈靠近周期表右边的金属元素愈容易被还原及电沉积。在水溶液中大致可以铬分族为分界线，位于铬分族左方的金属元素不能在电极上电沉积，铬分族中的钨与钼的电沉积已很困难了。位于铬分族右方各金属元素的简单离子都能比较容易地自水溶液中电沉积出来。氰化物镀液中以铜分族为界，铜分族右边的金属（除铝和锆以外）都能电沉积出来，左边的金属则不能被电沉积出来。

表 1-1 金属离子还原可能性的规律

| 族 | IA | IIA | IIIB | IVB | VB | VIB | VII B | VIII | | IB | II B | IIIA | IVA | VA | VIA | VII A | 0 | |
|----------|--------|-----|------|-----|----|----------------|-------|------|----|----|-----------------|------|-----|----|-----|---------|----|----|
| 第三 | Na | Mg | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar | |
| 第四 | K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| 第五 | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| 第六 | Cs | Ba | 稀土金属 | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| 金属离子还原规律 | → 金属元素 | | | | | → 水溶液中有可能电沉积出来 | | | | | → 氰化物溶液中可以电沉积出来 | | | | | → 非金属元素 | | |

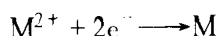
1.4.2 简单金属离子的还原过程

金属离子在阴极电沉积过程至少包括金属离子放电还原为金属原子与金属原子电结晶复杂步骤。由于在液体电极上根本不存在电结晶步骤，因此可用液态汞齐电极（汞熔点为 -38.89°C ）或采用暂态方法消除电结晶过程的干扰作用专门研究金属离子的还原过程。

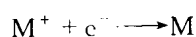
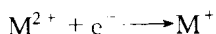
单价金属离子在阴极还原过程大致是，在电场作用下电极表面液层中的金属离子周围水分子重排或水化程度减少，然后电子在电极与离子之间跃迁，形成仍然保留部分水化层的吸附金属原子，接着是吸附金属原子失去剩余的水化层，成为金属晶格上或液态金属中的金属原子。

多价离子的还原过程要复杂得多。以二价金属离子为例，主要有 4 种可能的反应历程：

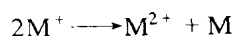
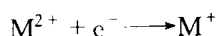
(1) 一步还原反应历程



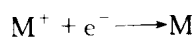
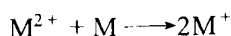
(2) 分步还原反应历程



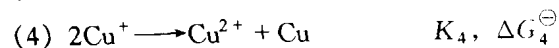
(3) 中间价离子歧化反应历程



(4) 中间价离子还原反应历程

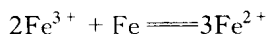


根据对双电子电极反应的动力学分析表明，二价离子按 (1) 方式同时得到两个电子一步还原为金属原子的可能性较小，从铜阳极与阴极极化曲线看两者斜率有明显差异，证实其反应历程不同，可能生成一价铜离子，已利用高速旋转圆盘电极在 CuSO_4 电解液中检测到 Cu^{+} 存在。已知铜离子的各种还原电势如下：



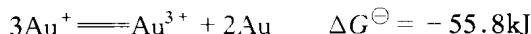
根据 $\Delta G^\ominus = -n\varphi^\ominus F = -RT \ln K_a$ 热力学公式, 已知 $\Delta G_4^\ominus = 2 \times \Delta G_2^\ominus - \Delta G_1^\ominus$, 算得 $\Delta G_4^\ominus = -34.7 \text{ kJ}$ ($K_4 = 1.2 \times 10^6$)。可见一价铜离子歧化反应是一自发过程, 电解液中 Cu^+ 含量极少, 主要以二价铜离子形式存在。

对于铁离子, 依同样方法可求得下列反应的 $\Delta G^\ominus = -2.20 \times 10^2 \text{ kJ}$:



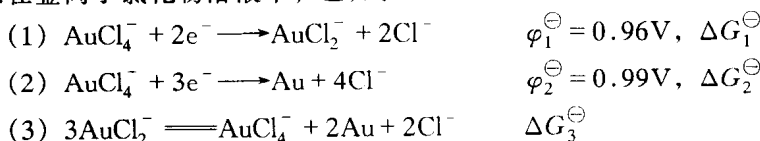
可见电解液以 Fe^{2+} 存在形式为主, Fe^{3+} 数量极少。

对于金离子, 可求得:



可见电解液中以 Au^{3+} 存在形式为主。

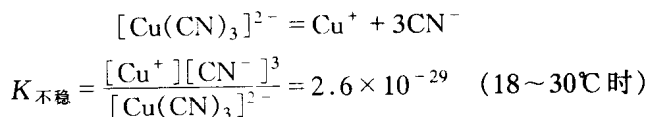
但是应注意, 金属离子电极过程往往与溶液中的阴离子有关, 特别是卤素离子对大多数金属电极体系的阳极过程与阴极过程均有显著的活化作用, 增加了金属电极反应的可逆性。例如在金离子氯化物溶液中, 已知:



根据热力学关系式, $\Delta G_3^\ominus = 2 \times \Delta G_2^\ominus - 3 \times \Delta G_1^\ominus = 52.0 \text{ kJ}$, $K_3 = 7.6$, 可见此溶液中 AuCl_2^- 与 AuCl_4^- 的平衡浓度相差无几, 两种离子同时存在于溶液中。这里卤化物是金属离子的络合剂, 由于存在一系列的络合-离解平衡, 改变了金属离子还原历程。由于两种价型的离子在阴极还原没有简单的定量关系, 析出的金属量实际在两种价型离子还原的相应数量之间, 例如通 1mol 电子电量, 析出的金小于 1mol (全部由 Au^+ 放电还原) 而大于 1/3mol (全部由 Au^{3+} 放电还原)。此类金属的电解过程由于阳极与阴极过程不同, 因此使两极电流效率不同, 往往阳极的电流效率高于阴极电流效率, 从而增加了电解生产过程的复杂性。

1.4.3 金属络离子的阴极还原过程

由于溶液中金属离子与络合剂之间存在一系列的络合离解平衡, 溶液中存在多种的络离子存在形态, 其阴极还原过程就比较复杂。例如铜的氰合络离子可有 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$ 等不同形态。根据电镀液的配方及络合离解平衡的不稳定常数, 可估算各种络合离子的平衡浓度。对氰化物镀铜溶液, 可以认为溶液中铜离子主要以 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 形态存在。在水溶液中 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 的电离平衡为:



电极过程动力学的计算已表明, 在大多数场合下, 并不是络离子先离解为简单离子, 然后才能在电极上还原的, 也不是以主要存在形态直接在电极上还原的。在绝大多数含络合剂的电镀液中, 络合离子的不稳定常数皆很小, 实际游离的简单金属离子数目极少, 由其放电而产生的电流与实际的交换电流值相比较, 简单离子直接放电而产生的电流可以完全忽略。通常以主要存在形式而存在的络离子往往具有较高或最高的配位数, 同时也就具有较低的化学势, 与其他络离子比较, 它在放电时需要较高的活化能。同时因其配位数最多, 体积最大, 荷负电最多 (通常络离子荷负电荷), 阴极则也荷负电, 因此这种络离子经受双电层电荷的排斥最大, 最不容易靠近阴极放电。从化学势、体积因素及静电斥力等因素考虑, 最

有可能在阴极放电的是配位数较低、浓度适中、化学势不太小、体积及静电斥力不太大的络离子。带负电荷的络离子在荷负电的阴极表面放电机理可能是在电场作用下，络离子的偶极先正极端趋向阴极，然后在强大的双电层电势梯度的作用下直接放电还原为金属原子。例如铜的氰合络离子中， $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ 是主要存在形态，而直接在电极上放电的是 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ；金的氰合络离子中， $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 是主要存在形态，也是直接放电的络离子；在银的氰合络离子中， $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ 是主要存在形态，在 CN^- 浓度 $<0.1\text{mol/L}$ 时， AgCN 是直接放电的络合离子，当 $\text{CN}^- > 0.2\text{mol/L}$ 时， $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 是直接放电络离子。可见放电络离子形态也受络合剂浓度的影响。

在电镀工业中经验证明，在较高超电势条件进行电沉积时，电镀层的质量较好。而使用络合剂电镀液往往有较高的超电势，因而广泛地被用来改善镀层的质量。经验指出， $pK_{\text{不稳}}$ 值较大的络离子，金属析出时的超电势也较高，如氰化物镀液（镀 Ag、Au、Cu、Cd、Zn 等，络离子的 $pK_{\text{不稳}}$ 在 17~38 之间）、焦磷酸盐镀液（镀铜， $pK_{\text{不稳}} \approx 9$ ）、硫代硫酸盐镀液（镀银， $pK_{\text{不稳}} \approx 9$ ）、氨三乙酸镀液（镀锌， $pK_{\text{不稳}} \approx 11$ ）、乙二胺四乙酸镀液（镀镉， $pK_{\text{不稳}} \approx 16.5$ ）等。影响电极反应超电势主要因素是直接参加放电反应的粒子在电极上的吸附热以及中心离子周围配位体层（包括水化层）改组形成活化络合物时涉及的能量变化。那些能在溶液中与金属离子形成稳定络离子的配位体大多也参与电子交换步骤。一般有较大 $pK_{\text{不稳}}$ 值的络离子，其配位体与中心离子之间相互作用也较强，金属离子还原时的活化能就较高，超电势值较大。近代电镀工业中还使用混合络合剂电镀液（通常分为主络合剂和辅助络合剂），通过不同络合剂对金属离子不同的络合作用，影响镀液中金属络合离子的主要存在形态，及电极反应的络合离子形态，从而改变镀层的成分和质量。

主要金属离子为络合离子的电镀液，其极化作用强、分散能力和深镀能力较好，镀层比较细致紧密，比简单离子镀液所得镀层质量好，因此生产中采用络盐镀液比较多。络盐电镀中，过去大量地采用氰化物，由于氰化物剧毒，对环境污染和工人安全危害大，所以人们在加紧研究无氰电镀液。现已发现很多络合剂具有较好的络合性能，如焦磷酸盐、氨络盐、氨三乙酸盐、三乙醇胺、乙二胺柠檬酸盐、EDTA、有机膦酸盐等，它们已在电镀工业中得到应用。经验表明，凡含有能与镀层金属离子络合的阴离子盐类，按其络合倾向大小，络合能力愈大者，愈易获得均匀细致的结晶镀层。一些盐的络合能力顺序如下：

氰化物 > 柠檬酸盐 > 乳酸盐 > 乙酸盐 > 硫酸盐 > 硝酸盐

1.4.4 金属在阴极共沉积

本节介绍的金属共沉积是指存在于同一镀液中的两种或两种以上金属离子在同一电极电势值下共同在阴极（镀件）上析出，形成合金镀层的过程。从合金组成上指其中一种金属含量不低于合金质量的 1%，从工艺角度看，共沉积的金属能形成结构和性能合乎使用要求的镀层，则这种工艺就是所谓的电镀合金。目前已经知道可以实现共沉积的合金近 110 多种，但已得到实际应用的合金镀层仅有黄铜、铜锡、镍钴、镍钨、镍铁、镍锡、铅锡、锌铁、铜铈、金锌铜、金锡、金镍、金银、铜锡锌、铜锡镍等为数不多的金属镀层，其中主要包括二元合金和三元合金。

通过电沉积得到的合金，往往具有比单金属更优良的性质，例如结晶细致、光泽好、硬度高、耐蚀性高。一些磁性合金，可通过控制合金成分得到不同磁性质的合金材料，一些装

饰性合金镀层（如仿金镀层），可通过控制合金成分，改变镀层的颜色，满足较广泛的装饰要求。通过电沉积制备合金只是合金制备的其中一种方法，但已知道由电沉积方法制得的合金比通常火法冶炼制得的合金硬度更高、更耐磨和耐腐蚀。因此，金属电共沉积具有重要的应用价值。

金属电共沉积比单金属电沉积过程的机理更复杂，有关金属电共沉积的实验资料已积累很多，但是理论研究还远不能满足实际应用的需要。

1.4.4.1 合金镀层的结构

合金镀层的结构归纳有 3 种：机械多相混合物、单相固溶体和单相金属化合物。合金镀层的性质与其组成和结构形式均有密切的关系。机械多相混合物型的合金其实不是真正的合金，只是两种或两种以上不同金属的混合物，各自仍保持其原有的性质，如色泽、电化学性质等。当作为阳极溶解时或化学溶解时，总是合金中电负性强的较活泼金属先溶解。因此这种合金性能不好，不是人们所要求的。固溶体型的合金属于两种或两种以上金属以分子（原子）状态混合的固态溶液，属于均相结构，像一些青铜、黄铜、金银等合金属此类合金。固溶体合金往往具有与单金属不同的特征性质，如具有均一的色泽，特征的熔点、溶解电势和极化曲线等，作为阳极溶解时为均匀溶解。金属化合物则是两种金属按特定的化学分子式比例形成的金属化合物，这类合金具有自己独特的物理的和化学的性质，如固定的熔点、沸点、溶解电势等，如镍锡合金（NiSn）、铜锡合金（Cu₆Sn₅）均属化合物。作为阳极溶解时也是均匀的溶解。图 1-1 为形成固溶体金属的平衡电势，其横坐标为较正性金属的原子质量分数，如 Sn-Bi 合金中的 Bi，Cu-Ag 合金中的 Ag。当合金中的 Bi 含量低于 90% 时，合金的平衡电势与纯锡的平衡电势（-0.136V）无区别，因而可判断此时锡在合金中是以游离状态存在；而当 Bi 含量高于 90% 时，电势骤然升高，图中斜线表示 Sn-Bi 固溶体的存在。Cu-Ag 合金与 Sn-Bi 合金不同，含 Ag 80% 以下或含 Ag 80% 以上时均为斜线，皆代表着固溶体的存在，其固溶体有无限的互溶度，两条合金平衡电势斜线显著不同于纯铜或纯银，介于两种纯金属平衡电势的中间数值。图 1-2、图 1-3 为生成化合物的合金平衡电势曲线，横坐标为较正性金属铜的原子质量分数，可见其特征为出现平台形曲线。在图 1-2 Cd-Cu 合金的曲线呈阶梯状升高，每个平台出现代表一种化合物的形成。例如在含 33% Cu 时水平线，表示 Cd₂Cu 的生成，其平衡电势为 0.26V，超过纯镉的平衡电势；在 25%~33% Cu 之间形成固溶体；在高于 80% Cu 时，出现的倾斜线表示 Cd₂Cu 和 Cu 之间形成的固溶体。固溶体的平

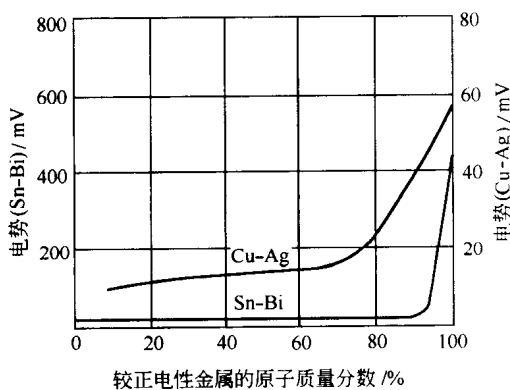


图 1-1 Cu-Ag 及 Sn-Bi 合金固溶体平衡电势与组成关系

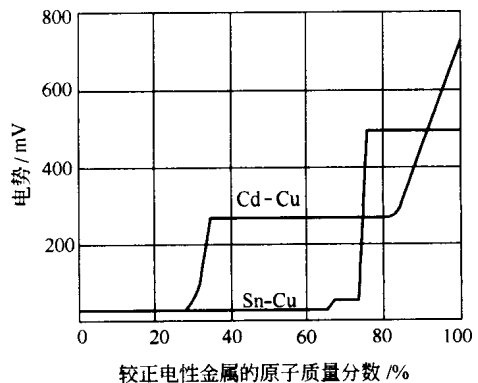


图 1-2 Cd-Cu 及 Sn-Cu 化合物合金平衡电势与组成关系

平衡电势值介于两种金属（化合物）的平衡电势值之间，其具体数值与组成有关，形成固体溶液后无论哪种金属的活度均减小了。合金中较电负性金属含量高时，固溶体电势与该金属平衡电势接近。提高合金中较正性金属的含量，固溶体就获得更正的平衡电势，越来越接近较正性金属的平衡电势。Sn-Cu合金曲线说明有Cu₂Sn(Cu的原子质量分数为67%)和Cu₃Sn(Cu的原子质量分数为75%)两种化合物生成。图1-3为Zn-Cu合金形成的平衡电势与Cu原子质量分数之间的关系，图中可见到多达4个平台，有4种合金化合物生成。

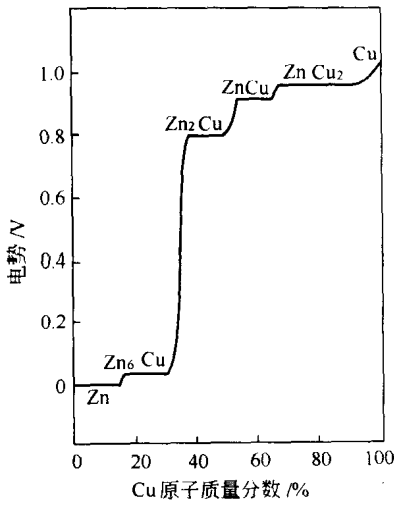


图 1-3 Zn-Cu 化合物合金平衡电势与组成关系

1.4.4.2 合金电共沉积的条件和类型
两种金属电共沉积基本条件，是两金属的析出电势十分相近，同时各自能从其盐类溶液中电沉积：

$$\varphi_1 = \varphi_1^\ominus + \frac{RT}{n_1 F} \ln a_1 - \eta_1 \approx \varphi_2^\ominus + \frac{RT}{n_2 F} \ln a_2 - \eta_2 = \varphi_2 \quad (1-3)$$

但个别金属，如钼和钨，虽不能单独从其盐类的溶液电沉积出来，但当它们与铁族金属（如镍）在一起时，则能被诱导而发生电沉积。

根据电沉积过程的特征，可将金属电共沉积分为5种类型：正规共沉积、非正规共沉积、平衡共沉积、异常共沉积和诱导共沉积。

(1) 正规共沉积 是指其电沉积过程基本上受扩散控制的过程。采用简单盐电解液进行电沉积时常出现正规共沉积。对这类金属共沉积过程，我们可用一般的溶液扩散理论进行处理，理论估算与实测结果一致性很好。

(2) 非正规共沉积 主要是指受阴极电势控制的电沉积过程。通常的络合物电解液的电沉积体系属此类型。一些平衡电势十分相近而且它们能形成固溶体的金属电共沉积过程也属此类型。用扩散理论只能部分解释该过程。

(3) 平衡共沉积 是指两金属从与其处于化学平衡的溶液中的共沉积过程。只有少数金属能进行平衡共沉，例如铜和铋及铅与锡在酸性镀液中的电沉积过程。其特征是在低的电流密度下（阴极极化不明显）合金沉积物中的金属质量比等于电解液中金属离子的质量比。

上述3种共沉积又统称为常态共沉积。其共同点是两金属在合金中的相对含量可以定性地依据它们在对应的溶液中的平衡电势来估算，较贵的金属总是优先沉积。

(4) 异常共沉积 是指两种金属中较活泼的那种金属反常的优先沉积。此类共沉积比较少见，只有铁族金属有可能发生异常共沉积。

(5) 诱导共沉积 即前已叙述的钼、钨或锆等少数金属，它们不能单独从其盐类水溶液中电沉积，但可以与铁族金属一起共沉积出来。

异常共沉积和诱导共沉积又统称为非常规共沉积。

金属共沉积时单金属电沉积与合金电沉积过程的极化曲线之间大致有下列7种关系（参见图1-4~图1-10，取自黄子勋等编《电镀理论》图5-4）。

实验结果表明，某一电势下实现合金的电沉积不需要各单金属沉积的极化曲线在对应的电势值处相交。合金沉积的极化曲线位置与组成一般没有对应关系，只有固溶体合金极化曲

线常处于两个金属单独沉积时的极化曲线中间位置，其平衡电势与组成间存在一定的关系（参见图 1-1~图 1-3）。因此，一般说来不能用个别金属的极化曲线或合金的极化曲线来估算合金的组成。

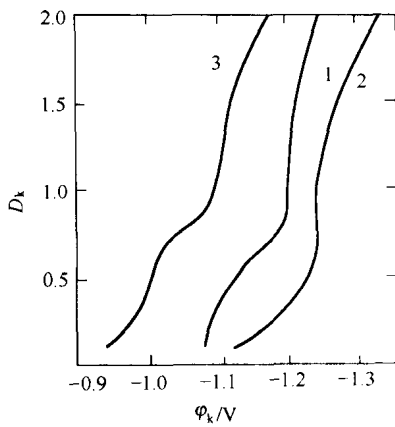


图 1-4 氰化物镀 Ag-Cd 合金的 D_k - φ_k 曲线
1—镀纯 Ag；2—镀纯 Cd；3—镀 Ag-Cd
(曲线 3 溶液中金属浓度与曲线 1、曲线 2 的相同)

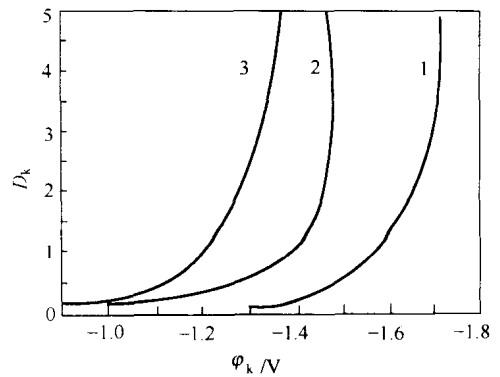


图 1-5 氰化物镀 Ag-Zn 合金的 D_k - φ_k 曲线
1—镀纯 Zn；2—镀纯 Ag；3—镀 Ag-Zn
(曲线 3 溶液中金属含量为曲线 1、曲线 2 的相加)

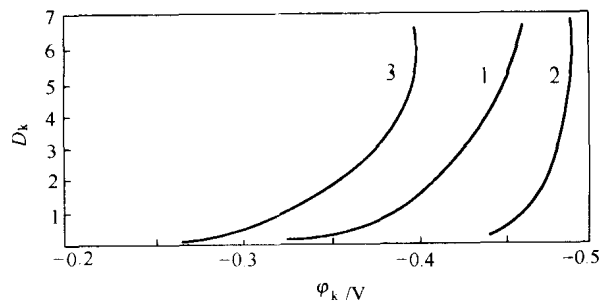


图 1-6 镀 Ni-Sn 合金的 D_k - φ_k 曲线
1—镀纯 Ni；2—镀纯 Sn；3—镀 Ni-Sn
(曲线 3 溶液同曲线 2，但按曲线 1 的 Ni 含量补加 Ni)

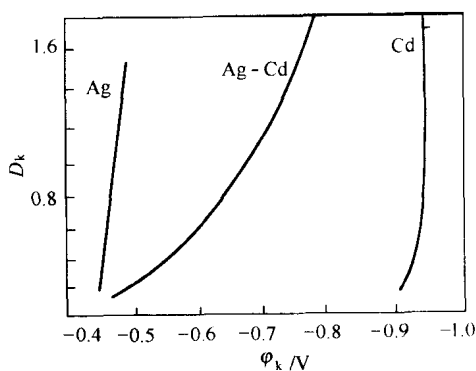


图 1-7 氰化物镀 Ag-Cd 合金的 D_k - φ_k 曲线
曲线 Ag 含 Ag 20g/L；曲线 Cd 含 Cd 20g/L；
曲线 Ag-Cd 含 Ag、Cd 各 20g/L

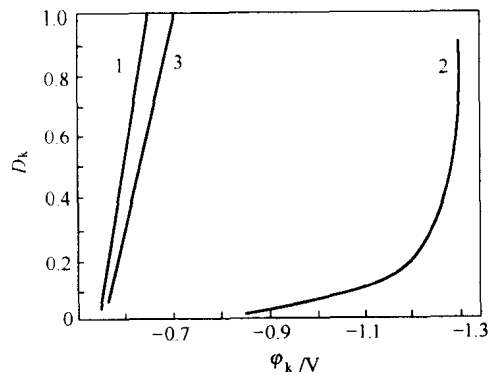


图 1-8 氰化物镀 Ag-Pb 合金的 D_k - φ_k 曲线
1—Ag；2—Pb；3—合金 Ag-Pb
(曲线 3 溶液中金属含量同曲线 1、曲线 2)

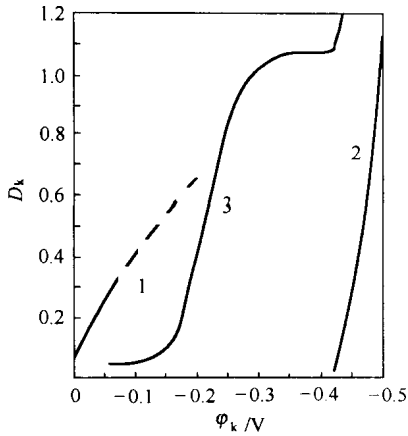


图 1-9 酸性氟化物溶液
镀 Cu-Pb 合金的 D_k - φ_k 曲线
1—Cu; 2—Pb; 3—合金

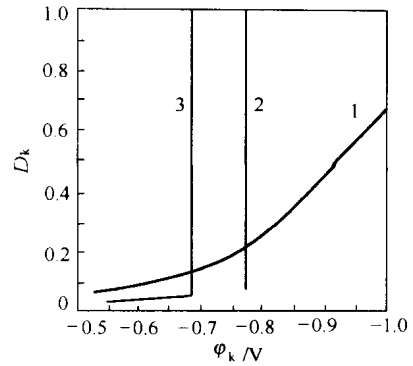


图 1-10 碱性丙二酸盐溶液中
镀 Cu-Pb 合金的 D_k - φ_k 曲线
1—Cu; 2—Pb; 3—合金
(曲线 3 溶液是曲线 1 与曲线 2 的加合)

对于受扩散控制的金属正规电共沉积过程，可根据扩散理论由浓度、迁移数、扩散系数和电流密度等参数估算合金的组成。设有 M 和 N 两种金属同时共沉积， t_m 和 t_n 分别为两种金属离子的迁移数； D_m 和 D_n 分别为这两种离子的扩散系数； Δc_m 和 Δc_n 分别为这两种离子在阴极-溶液界面上的浓度改变值； c_m 和 c_n 分别为这两种金属离子在镀液中的浓度； δ 为阴极扩散层的厚度。根据式 (1-12) 有：

$$I_m = n_1 D_m F \frac{\Delta c_m}{\delta} + I_k t_m \quad (1-4)$$

$$I_n = n_2 D_n F \frac{\Delta c_n}{\delta} + I_k t_n \quad (1-5)$$

设两种金属离子达到极限扩散时，上两式变为：

$$\frac{I_m}{I_k} = n_1 D_m F \frac{c_m}{\delta I_k} + t_m \quad (1-6)$$

$$\frac{I_n}{I_k} = n_2 D_n F \frac{c_n}{\delta I_k} + t_n \quad (1-7)$$

$$\frac{I_m}{I_n} = \frac{n_1 D_m F c_m + I_k \delta t_m}{n_2 D_n F c_n + I_k \delta t_n}$$

当有大量惰性电解质存在时：

$$\frac{I_m}{I_n} = \frac{n_1 D_m c_m}{n_2 D_n c_n}$$

假定金属电沉积的电流效率为 100%，由于离子的迁移数随浓度的变化很小，可视为常数， $\frac{I_m}{I_k}$ 和 $\frac{I_n}{I_k}$ 可分别代表合金中金属 M 和金属 N 占的质量分数，可见各金属在合金中占的质量分数与其扩散系数成正比，与其浓度成正比。已知电流密度、扩散系数、离子迁移数及离子浓度，根据式 (1-6) 和式 (1-7) 可以估算合金中各金属的质量分数。

1.5 金属电结晶过程理论与模型

通常所说的金属电结晶过程主要包括水化金属离子放电还原为金属原子，然后长入晶格

形成晶体新相两个步骤，从宏观看包括晶核和晶面的生长。金属电结晶过程与别的结晶过程（例如盐类从其饱和溶液中结晶、熔融金属在冷却过程中结晶、通过气相沉积在固体表面上形成金属层等）不同，它是在电场的存在下进行的。在电镀和电铸工业中，特别重视金属沉积物的结构、外观、密致程度、分布的均匀程度、镀层和基体金属的结合强度以及机械性能等等，而这些性能与金属的电结晶过程密切相关。能影响金属电结晶过程的因素很多，如基体金属表面性质和种类、溶液中进行的化学与电化学过程、电解液的组成（络合剂、阴离子、有机、无机添加剂等）、电极电势、电流密度、电流波形、温度、pH、搅拌等。

金属电结晶过程是一个相当复杂的过程，按其复杂性顺序大致可分为：①理想晶面上未完成的晶面（包括二维晶核）的继续生长；②理想平整晶面上晶核的形成和生长；③实际金属沉积层的生长。

在未完成晶面上电结晶过程有可能按照两种不同的方式进行：①离子只在晶面的“生长点”上放电同时结晶（进入晶格）；②离子可在晶面任何地点放电，形成晶面上的“吸附原子”，然后在晶面上扩散转移到“生长点”上结晶，即离子放电过程与结晶过程是分别进行的。前者称为“直接转移”机理，后者称为“表面扩散机理”。“生长点”通常是指晶面上具有最低能量的位置，如图 1-11 所示的 a、b、c、d、e 5 种位置，其能量顺次减低，金属原子将倾向占有能量最低的位置。晶体的生长是由“生长点”到“生长线”一排排地完成的。到每一

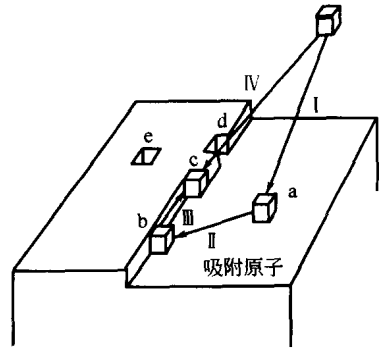


图 1-11 未完成晶面上结晶成长

层晶面长满以后，就不存在“生长点”和“生长线”了，此时新的晶面的形成需要在晶面上生成二维晶核（图 1-12）。已经发展了理想平整的 Ag(100) 晶面的电化学方法，并且已用实验验证了在这种晶面上仍有可能形成二维晶核并生长成完整的晶面。

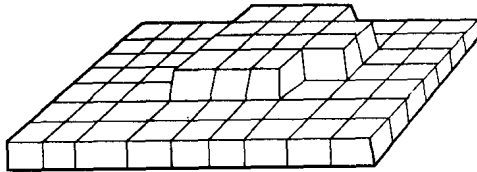


图 1-12 平整晶面上晶核的形成与生长

在实际晶体中总是包含大量的位错，这些位错都是结晶的生长点，如果晶面绕着位错线生长，特别是绕着螺旋位错生长，生长线就永远不会消失，有时用显微镜就可以观察到这种螺旋形的生长阶梯。

金属电沉积层的结晶类型，取决于沉积金属本身的晶相学特性，但其形态与结构则在很大程度

上决定于电结晶过程的条件。电结晶的主要形态（参见图 1-13）有：

① 均匀细致状。

② 层状（图 1-13a）。当其阶梯的平均高度达到 50nm 左右时即可观察到，有时每层还包括许多小的显微阶梯。

③ 金字塔状（图 1-13b）。

④ 块状（图 1-13c），像截头角锥。

⑤ 屋脊状（图 1-13d），表面吸附杂质后生成的一种特殊的层状组织。

⑥ 立方层状（图 1-13e），属于块状与层状之间的过渡结构。

⑦ 螺旋状（图 1-13f），成金字塔形的螺旋，其阶梯高度可以小至 10nm。

⑧ 晶须（图 1-13g），属于线状的单晶，在高电流密度和有机杂质存在时生成。

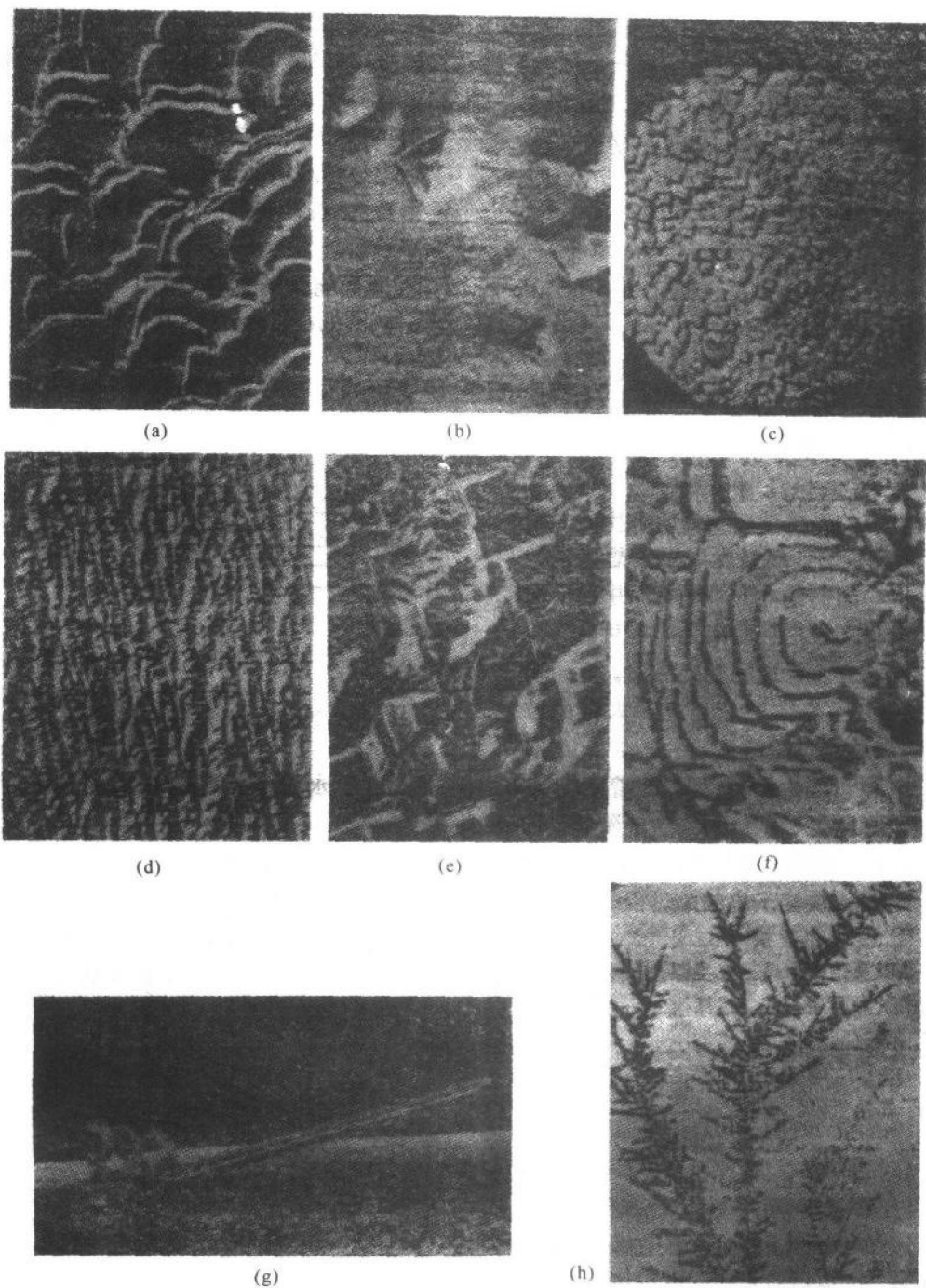


图 1-13 电结晶的主要形态
 (摘自黄子勋等编《电镀理论》p.24)

⑨ 枝晶 (图 1-13h), 树枝状的结晶, 可以是二维或三维的, 易从简单盐类镀液中出现。经验证明电流密度和超电势对铜的结晶形态有影响, 随电流密度和超电势增大, 其结晶形态依下列方式转变:

屋脊状→层状→块状→细致的多晶状

一般说来, 交换电流大的金属, 溶液纯而离子浓度低时, 通常沉积层松散、毛糙或生成枝晶; 反之, 交换电流小, 离子浓度高并有表面活性剂存在时, 有利于获得致密的沉积层。另外, 简单盐镀液易生成粗结晶镀层, 络合盐镀液易形成细致结晶镀层。

从动力学考虑, 金属电结晶过程主要包括离子扩散步骤、离子放电-电子交换步骤或界面反应步骤和结晶步骤。交换电流大小表征电子交换步骤快慢, 结晶步骤速度决定于吸附原子的表面浓度、表面扩散系数和生长点的表面密度等。离子扩散步骤速度决定于浓度梯度、温度、离子种类等。金属电沉积过程纯粹由扩散步骤控制时, 晶粒生成数目不多, 易形成粗晶。电化学极化增强时, 过程受界面反应控制, 此时交换电流小, 容易取得细结晶。当电沉积过程同时受到扩散步骤和界面反应步骤的联合控制时, 电结晶的形态就将取决于极化曲线的具体特征。

1.6 金属电沉积过程中的阴极极化作用和超电势

电极在通电流以后, 其电极电势偏离平衡电势的现象称为电极的极化(作用)。金属电极附近由于离子充放电引起浓度变化而产生的极化叫浓差极化; 若由放电-离子化步骤的迟缓性所引起的极化称做电化学极化, 描述带电粒子通过相界面动力学规律性的理论, 称为迟缓放电理论。反应粒子在电极表面上或表面近邻的液层中发生于氧化还原反应前的转化步骤引起的极化, 称为转化反应极化, 例如简单金属离子水化程度的降低和重排、络离子配位体的变换或配位数的降低等引起的极化。另外还有电结晶过程产生的极化。

超电势或过电位是极化电极电势与平衡电极电势之差值, 为了使极化超电势为正值, 阴极极化超电势 η 值等于阴极平衡电势减阴极极化电势(也称析出电势), 即有:

$$\eta_k = \varphi_{\text{平}} - \varphi_k$$

阴极极化超电势是上述各项极化超电势的总和。各项极化超电势对阴极极化超电势的贡献不是等同的, 它与实际电极过程的特征有关, 例如大部分金属以简单离子形态在阴极电沉积时, 浓差极化是电极过程的控制步骤, 电极极化以浓差极化为主; 而当金属从其络合物溶液中电沉积时却以电化学极化为主, 电化学反应过程是电极过程的控制步骤; 另外还有的电极过程是由这两种极化联合控制的等。

电极极化作用影响电流效率、金属电沉积的速度及金属电沉积层的质量。电极极化作用增加了槽电压, 提高了电能消耗, 因此对于化学电源、金属电冶炼、电解精炼工业, 极化作用是不利因素, 应力求尽量减少的, 但是在电镀工业中往往通过增加电极极化来改善金属镀层的质量, 极化是一种需要创造的有利因素。

极化电势与电流的变化曲线叫极化曲线。极化超电势与电流的关系曲线也属极化曲线。极化曲线可通过实验实际测定, 根据极化曲线可确定交换电流、传递系数等电极过程动力学常数, 同时可考察电极过程的控制步骤, 研究金属(包括合金)的沉积条件和电极反应的机理。

1.6.1 受扩散控制的浓差极化特征

金属电沉积过程中的传质过程有电迁移、对流和扩散3种不同的形式。电迁移是液相中荷电粒子在电场作用下向电极传质的过程。参加电迁移的除电极反应粒子外, 尚有大量不参加电极反应的“惰性电解质”, 例如导电盐、络合剂等。在电解液中含有大量惰性电解质时, 有时甚至可以把反应粒子的电迁移忽略不计。由搅拌作用或液体各部因为密度差异而引起的液体流动叫对流, 对流可使电解槽内溶液浓度均匀, 但对电极表面极薄液体层浓度变动影响