



# Quantum Chemistry Research on Iron-Zinc Alloy Electrodeposition

Zhiliang Chen

Chongqing Chang'an Industry (Group) Co., Ltd., Chongqing, China

Email: chenzhiliang1929@163.com

**How to cite this paper:** Chen, Z.L. (2021) Quantum Chemistry Research on Iron-Zinc Alloy Electrodeposition. *Open Access Library Journal*, 8: e7703.

<https://doi.org/10.4236/oalib.1107703>

**Received:** June 27, 2021

**Accepted:** July 24, 2021

**Published:** July 27, 2021

Copyright © 2021 by author(s) and Open Access Library Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## Abstract

Employing gaussian 09 Software, and using ub3lyp/6-311+(3df) method, first do research on iron-zinc alloy electrodeposition, indicating that this method is in good agreement with the experimental data. The result has shown that at the electrode surface, the HOMO of Fe atoms is much higher than that of Zn atoms, the HOMO of Fe atoms is close to the LUMO of  $\text{Fe}^{2+}$ , and these make Fe atoms easy to transfer electrons to  $\text{Fe}^{2+}$ , and the Fe atoms formed on the electrode surface are not stable enough and are easy to dissolve again, and the polarization process adsorbs the positive ions and repels negative ions, and this makes LUMO of  $\text{Zn}^{2+}$  almost equal to LUMO of  $\text{Fe}^{2+}$ , even greater at the electrode surface, although the standard electrode potential of Fe is higher than that of Zn, the  $\text{Fe}^{2+}$  has no priority to get electrons, these are the reasons of abnormal co-deposition in zinc-iron alloy coating; while the HOMO energy level of Zn atoms is much lower than LUMO energy level of  $\text{Zn}^{2+}$ , so the Zn atoms are not easy to lose electrons, and are relatively stable and can move and spread on the electrode surface. Electroplating additives can affect the electronic energy level of atoms or ions on the surface of the electrode, and so affect the tunnel electron transfer between atoms and ions, and influence electrode deposition velocity. No less than 4 Zn atoms or no less than 2 Fe atoms forms a stable nucleus, so zinc is more prone to nuclear deposition at higher current density. The electric deposition process is divided into de-solvation of ions (also includes eliminating negative-ion effects), electron transferring and atoms forming nuclei then forming coating, deciding the free energy change (electrode potential) of one metal element. The content of each metal element in the alloy coating is not only related to its free energy change (electrode potential) but also related to its corresponding reaction speed. From the electrical point of view, it depends not only on the electrode potential factor but also on the resistance factor. Therefore, the electrode potential alone cannot determine the metal element content of the alloy coating.

---

## Subject Areas

Quantum Chemistry and Electrochemistry

## Keywords

Alloy Electrodeposition, Iron-Zinc Alloy, Quantum Chemistry, Gaussian 09

---

## 1. 引言

电镀锌铁合金因具有良好的耐蚀性、涂覆性、焊接性和较高的硬度等特点，在工业领域得到广泛应用。锌铁合金耐腐蚀性比镀锌层高 2~5 倍，同时锌铁合金镀层是阳极性镀层[1]，不会使基体受到损坏。锌铁合金属于异常共沉积，对此提出了若干解释机理[2] [3] [4] [5] [6]，但这些机理都不能完全解释电沉积过程中的异常共沉积现象。

对于电沉积的量子化学研究，目前绝大多数都是通过量子化学方法，研究添加剂一类物质，在电极表面，尤其是活性点的吸附，由此对电沉积的影响[7]-[12]。张昭[13]等用量子化学方法研究锌铁合金异常共沉积，发现锌的 HOMO (最高占据轨道，它处同) (4s) 能量比铁的 HOMO 能量低，因此根据隧道跃迁，锌容易在电极表面得到电子。但该研究没对电场作用下，原子的 HOMO 与离子的 LUMO (最低空轨道能量，它处同) (4s) 能级计算，无法判断电子在 HOMO 与 LUMO 能级间的转移。Plieth W [14] 等指出，电极通过隧道效应向电极表面离子转移电子形成吸附原子，吸附原子在电极表面自由运动扩散，当运动到扭结点就结合进了镀层。这种电子隧道转移与提供和接受电子的双方的电子能级密切相关。电子能量大于或等于接收电子轨道能级能量的情况下，才可能发生电子隧道转移，也就是电子从能量高处向低处隧道转移 [15]，Marcus [16] [17] [18] [19] [20] 等认为在电子能量高于接受电子能级的情况下发生的隧道转移效应，多余能量会使接收电子分子在弛豫过程中转移。

采用量子化学计算，国内外对几个原子结合在一起的能量变化和成键情况也有许多研究[21] [22]。但尚未有在电场作用下，量子化学应用于锌铁合金电沉积方面的研究报道。

目前量子化学已经能够比较准确地计算原子及其电子能级能量，使得通过量子化学计算，研究电子在电极表面的隧道跃迁及原子碰撞结核稳定性成为可能。

本研究正是在前人研究的基础上，通过计算电极表面原子与离子的 HOMO、LUMO 能级，进行电子转移研究；通过计算电极表面几个原子碰撞在一起的能量变化，研究结核的稳定性，通过电沉积去溶剂化、获取电子、结核等过程的研究，以期对电沉积的各种实验现象，如添加剂作用原理、Zn 的 HOMO 能量低电极电位却较负、以及异常共沉积现象做出解释。

## 2. 研究方法

采用 GAUSSIAN 09 软件计算，计算不同方法和基函数条件下各种元素原

子的电离能,发现  $ub3lyp/6-311+G(3df)$ 与实验值符合最好,这种开壳层的密度泛函方法,内层由 6 个 GTO 模拟一个电子轨道,外层由 3 个 GTO 组合+1GTO+1GTO 模拟一个电子轨道,外加一个极化函数和由 3df 决定的弥散函数。采用该法计算原子与离子的 HOMO 与 LUMO,电子隧道跃迁时,电子跃迁出的轨道能量必然高于或等于接受电子的轨道能量,以此判断电沉积快慢。对电极表面几个原子结合作构型优化,计算最优构型的能量变化与密立根(mulliken,下同)键级等,判断成核的稳定性以及对电沉积速度的影响。在电极表面的计算,电场强度设置为软件能够模拟的最小电场强度 0.0001au,GAUSSIAN 09 电场强度设置比实际应用大得多,因此该种设置能够体现出电场强度对电沉积过程的影响。

### 3. 研究结果与讨论

#### 3.1. 电离能计算

根据 2 节方法计算,一些元素与离子的能量计算值见表 1。多重度(multiplicity)不同,原子与离子能量不同,表 1 所列为能量最低的那种多重度的能量,括号内标识了计算能量的多重度。

电离能的计算严格按照电离能的定义,不考虑溶剂和电场的影响,采用  $ub3lyp/6-311+G(3df)$ 方法,首先计算气态原子能量,再计算气态原子失去电子后离子的能量,二者之差即为电离能。一些元素第一电离能和第二电离能的计算值与实验值比较见表 2。

从表 2 看出,该方法计算单个原子与实验值符合较好,因此,用于计算几个原子的碰撞结核应该是可靠的。

从表 2 及表 3 都得出一致结论,Zn 原子的 HOMO 能级比 Fe 的 HOMO 能级低了许多,锌原子比铁原子更不容易失去电子。但金属锌比金属铁更容易失去电子,这是不争的事实。这只有一个理由,就是金属原子结合为固体的过程中,各原子电子相互作用屏蔽,使外层电子能级发生了变化,其机理与计算还有待于进一步研究。

**Table 1.** Energy calculations for some elements and ions ( $\text{MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**表 1.** 一些元素与离子的能量计算值

element	energy at gas state			energy in water
	atom (multiplicity)	monovalent ion	divalet ion	divalet ion
Zn	-4672.36 (1)	-4671.45 (2)	-4669.68 (1)	-4671.49 (1)
Cu	-4307.68 (2)	-4306.9 (1)	-4304.89 (2)	-4306.32 (2)
Ni	-3960.48 (3)	-3959.72 (2)	-3957.91 (3)	-3959.68 (3)
Fe	-3318.14 (5)	-3317.42 (6)	-3315.83 (5)	-3317.55 (5)
Co	-3630.81 (4)	-3630.06 (3)	-3628.32 (4)	-3630.07 (4)
Sc	-1997.3 (2)	-1996.51 (1)	-1995.4 (2)	
Ti	-2230.29 (3)	-2229.66 (4)	-2228.3 (3)	
Mn	-3022.3 (6)	-3021.57 (7)	-3020.04 (6)	

A(N) In **Table 1** indicate when multiplicity is N, the energy is the lowest value A.

**Table 2.** Comparison of calculated and experimental values of first ionization energy and second ionization energy of some elements**表 2.** 一些元素第一电离能和第二电离能的计算值与实验值比较(MJ·mol<sup>-1</sup>)

element	First ionization energy		Second ionization energy	
	experiment value [15]	calculated value	experiment value [15]	calculated value
Zn	0.9064	0.9099	1.7333	1.7738
Cu	0.7455	0.7756	1.9579	2.0077
Ni	0.7367	0.7628	1.753	1.8068
Fe	0.7594	0.7212	1.561	1.5906
Co	0.758	0.7448	1.646	1.74336
Sc	0.631	0.6245	1.235	1.2682
Ti	0.658	0.6377	1.31	1.3573
Cr	0.6528	0.6784	1.496	1.6349
Mn	0.7174	0.7258	1.5091	1.5341

**Table 3.** HOMO and LUMO of some elements and ions**表 3.** 一些元素与离子的 HOMO 与 LUMO (MJ·mol<sup>-1</sup>)

element	Zn		Fe	
	HOMO	LUMO	HOMO	LUMO
Gaseous atom	-0.631103	-0.068509	-0.38133	-0.267288
Gaseous M <sup>2+</sup>	-3.24689	-2.10359	-2.48697	-2.07917
atom in water	-0.485524	0.0496553	-0.250246	-0.149465
MCl <sub>2</sub>	-0.861366	-0.210359	-0.7141	-0.45475
MCl <sub>2</sub> in water	-0.796297	-0.122103	-0.651558	-0.263218
M <sup>2+</sup> in water	-1.4515	-0.389995	-0.790283	-0.38154
M <sup>2+</sup> in water and field	-1.45148	-0.389995	-0.786922	-0.385373
MCl <sub>2</sub> in water and field	-0.79627	-0.122103	-0.651611	-0.263218
atom in wate and field	-0.485524	0.0496553	-0.356489	-0.16971

In **Table 3**, The multiplicity of Zn, Zn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> in water (include in air, water and field) is 1; The multiplicity of Fe, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> in water (include in air, water and field) is 5; in these states, the energy is the lowest.

但锌的标准电极电位却较负，这是由于电极电位代表了一系列过程(见 3.4)，后续结核等其他过程释放自由能变化不同的原因。锌的汽化热比铁的汽化热小得多 [23]，后续过程释放能量较少，同时溶液中负离子 Cl<sup>-</sup> 影响 Zn<sup>2+</sup>LUMO，影响电子得失能量，导致锌的电极电位更负。

### 3.2. 一些元素原子与离子的 HOMO 与 LUMO

采用 ub3lyp/6-311+G(3df)方法，计算一些元素与离子的 HOMO 与 LUMO 见表 3。

表 3 中气态原子的 HOMO 与 LUMO 计算与文献 [23] [24] 报道一致，也与 3.1 节实验结果一致，就是锌原子的 HOMO 能级比铁原子低。

阴极表面对  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Zn}^{2+}$  吸附, 对负离子的  $\text{Cl}^-$  排斥, 在电极表面无  $\text{Cl}^-$  的情况下, 从表 3 可以看出,  $\text{Zn}^{2+}$  的 LUMO 比较与  $\text{Fe}^{2+}$  接近, 甚至可能略高, 虽然铁的电极电位更正, 但在电极表面却不能优先获取电子。而电极表面水溶剂中 Fe 原子的 HOMO 能量较高, 甚至高于水溶剂中  $\text{Fe}^{2+}$  的 LUMO, 当一原子 HOMO 能量比另一原子 LUMO 高, 电子会从能量高处向低处转移。HOMO 能量越高, 越易转移出电子; LUMO 能级低, 越容易得到电子。所以形成的 Fe 原子不稳定, 容易将电子通过隧道效应传递给  $\text{Fe}^{2+}$  或其它能量较低的离子轨道, 其效果就是  $\text{Fe}^{2+}$  的沉积速度比  $\text{Zn}^{2+}$  低, 也就是锌铁合金镀层中铁含量低, 发生异常共沉积的原因。而锌原子 HOMO 能级较低, 就比较稳定。

可见, 负离子  $\text{Cl}^-$  对溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的 HOMO 与 LUMO 产生较大影响, 这就是在无电场情况下,  $\text{Fe}^{2+}$  能获取 Zn 的电子发生置换反应, 而在电极表面,  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  同等程度获取电子的原因。电极表面  $\text{Zn}^{2+}$  的 LUMO 与  $\text{Fe}^{2+}$  的接近, 由于各种因素影响, 并不能确定哪种离子更易获取电子, 不能得出结论这就是产生异常共沉积的唯一原因。实际溶液中不会存在单独的  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$ , 如果阴极电场强度不够, 不足以对  $\text{Cl}^-$  完全排斥, 它们旁边就会存在  $\text{Cl}^-$ , 其效果是使  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  的 LUMO 能量更高。旁边负离子的影响不好计算处理, 对于  $\text{Fe}^{2+}$ , 计算水溶剂中  $\text{FeCl}_2$  的 LUMO, 其值为  $-0.263218 \text{ MJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 其值就比水溶剂中  $\text{ZnCl}_2$  低了, 也就更容易获取电子了。

电极表面形成原子后, 就不容易受到溶液中负离子影响, 因为电场作用将负离子排斥。但由于电沉积结核最初只有 2~4 个原子, 吸附一个原子就可能使其 HOMO 与 LUMO 发生变化, 从而对沉积速度产生影响, 添加剂一类物质的作用机理, 应该就是这样, 这样的机理, 还有待于进一步研究。

影响原子的 HOMO 与离子的 LUMO 的因素, 也就是影响电沉积的因素。

总之, 由于电极表面  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  对电子的获取没有优先, 锌原子 HOMO 与 LUMO 能级间隔较大, 使得其沉积形成的吸附原子非常稳定, 有利于其扩散到扭结点或碰撞成核, 有利于锌的沉积。而形成的铁原子则不稳定, 容易失去电子变成离子, 这就是产生异常共沉积的主要原因。只有形成了去溶剂化的结核, 才能稳定存在。单个原子容易再溶解, 整块金属中原子却不一定容易溶解, 金属中原子还包括原子脱出过程, 金属铁的气化热比锌多得多, 不容易脱出, 而且金属块的 HOMO 能级也与单个原子不一致, 金属原子间电子相互屏蔽, 有可能使其 HOMO 升高。金属离子的电沉积过程包括一系列的步骤, 与各个步骤的速度都有关, 其中一个步骤可能决定合金镀层中金属沉积量的多少。

### 3.3. 锌与铁在电极表面的结核

电沉积时, 离子获取电子, 在阴极表面形成吸附原子, 吸附原子在阴极表面自由运动[14], 当运动到扭结点, 吸附原子结合到镀层, 同时也存在数个原子碰撞在一起的几率, 如果几个原子碰撞在一起, 从能量降低及密立根键级等判断原子间形成了化学键, 也就形成了稳定的新核, 也就是新的镀层生长点。不同数目原子碰撞结合时的能量与键级见表 4。

**Table 4.** Energy and bond levels when atoms united**表 4.** 不同数目原子碰撞结合时的能量与键级

	3Zn(1)	4Zn(1)	2Fe(5)	2Fe(9)	3Fe(7)
E (MJ·mol <sup>-1</sup> )	-14,015.8	-18,689.5114	-6636.33	-6636.4888	-9954.67
ΔE	1351 (kJ/mol)	-12,319 (J/mol)	95.2 (kJ/mol)	-69.2 (kJ/mol)	-3385 (J/mol)
N	-0.068796	0.085483, 0.09543	0.266279	0.291777	0.246605
R (埃)	2.92, 2.95	2.945, 2.812, 2.71	2.51	2.3957	2.32
EA (MJ·mol <sup>-1</sup> )	4672.375(1)		-3318.2098(5)		

In **Table 4**, N indicates Mulliken bond, R indicates the distance between two atoms, EA indicates single atom energy, 3Zn(1) indicates three Zn atoms to combine and multiplicity is 1, the other is similar.

原子以及几个原子结合的能量，结果如表 4。计算方法中考虑了电场和溶剂，采用 `ub3lyp/6-311+G(3df) field = z-1scrf(solvent=water)` 计算，因为这样更切合实际。从表 4 可以看出，2 个以上 Fe 原子结合，4 个 Zn 原子结合，能量降低，形成了密立根键，得出一致结论：形成了稳定的核。

2 个铁原子结合，虽然不一定是最优构型，但已经能够表明能形成稳定的键。与实验[21]及过去计算结果[21] [22]比较吻合。

2 个 Zn 碰撞结合在一起结果是能量升高，Mulliken 键级为负，不能成键，在表中未列出。从表 4 可以看出，当 3 个及 3 个以下锌原子碰撞在一起，不会形成稳定的核；当 4 个锌原子碰撞在一起，能量降低，密立根键级为正，能形成稳定的结核。各种计算方法计算结果得出一致结论。

对于电沉积锌而言，电沉积过程由去溶剂化、离子得到电子形成原子和原子结合到镀层多个过程共同决定，而原子结合到镀层又有扩散到扭结点和碰撞成核两种方式，根据前面的研究，锌的吸附原子稳定存在，当电流密度较大时，4 个原子碰撞一起的几率增加，有利于锌的沉积。当电流密度较低时，4 个锌碰撞在一起的几率极低，只能通过吸附原子自由运动，随机碰撞到扭结点结合到镀层中，所以沉积速率较低。

根据表 4 我们可以得出结论，在较高电流密度下，Zn 更容易碰撞结核，锌的沉积速度增加。这很好解释了异常共沉积时，往往在电流密度较高情况下发生的现象。

对于电沉积铁而言，2 个及以上铁原子碰撞在一起形成稳定的核，较小的电流密度就能形成稳定的结核。电极表面形成的原子不稳定，对通过扩散到扭结点及碰撞形成新核两种原子结合到镀层的过程都产生影响。

总之，合金沉积由去溶剂化、得到电子、扩散到扭结点及与碰撞结核过程决定，合金沉积时，各金属元素的得到电子趋势、结合到镀层速度不一样，从而影响各金属元素在镀层中的含量。而电流密度不同，对扩散到扭结点和碰撞结核方式产生影响，从而影响各元素在镀层中含量。

### 3.4. 电沉积锌铁合金电极电位计算

前面从量子化学角度对电沉积锌铁合金进行了研究。本节则从热力学角度对电沉积过程进行研究。采用 `ub3lyp/6-311+G(3df)` 方法，不考虑电场的施

加。因为标准电极电位的测定是在开路情况下测定的，并未施加电场，因此这种方法更符合实际情况。

电沉积过程分为离子的去溶剂化、得到电子变为原子及原子结核沉积为镀层等过程构成，测定的标准电极电位由这些过程耦合。计算结果如表 5。

表 5 中去溶剂化能量根据表 1 计算，即  $M^{2+}$  的溶剂化与非溶剂化能量之差。这一步并不代表实际情况，在这里只是作计算的说明。因为实际的水溶液中  $M^{2+}$  周围存在许多  $Cl^-$ ，其去溶剂化能量计算，如果考虑这些因素，计算会更加准确，这里不再赘述。

表 5 中的 1.0 相当于氢的电极电位，氢电极电位计算比较复杂，这里不在赘述。

表 5 中电极电位的计算没有考虑负离子  $Cl^-$  的影响，基本代表了电极表面沉积的电位。可见锌与铁电子转移时电极电位基本相同，两者在具体过程中获取电子时并无优先。而铁的标准电极电位较正，是由于测定时负离子  $Cl^-$  的影响。也就是计算过程忽略了排斥负离子  $Cl^-$  的极化过程。

根据以上研究，锌铁合金的电沉积不仅仅是原子得到电子，而是几个过程的耦合。测定的标准电极电位也就包括了这些过程，这些过程并不仅仅是得失电子，还包括其他过程，因此存在一个反应速度问题。

因此，根据过程能量变化，也就是自由能变化，能够计算电极电位。测定的标准电极电位，体现了过程的自由能变化。而自由能变化确定的化学反应过程，不但取决于该过程自由能变化，还取决于反应速度因素。对于电沉积锌铁合金而言，虽然铁的标准电极电位较正，但沉积在电极上的铁原子不稳定，不利于扩散到扭结点或碰撞结核沉积，也就是反应速度较慢，所以镀层中含量较低。

### 3.5. 电沉积锌铁合金讨论

根据前面研究，电沉积过程分为去溶剂化、电子转移形成原子以及原子结核形成镀层等一系列过程，我们测定的标准电极电位就是这一系列过程的综合结果。这就是 Zn 原子 HOMO 能量更低(表示原子核对电子有更强的吸附)，但后续形成镀层释放能量较少，加上  $Cl^-$  的作用，使得其电极电位却更负的原因。而合金镀层中各成分含量由电沉积一系列过程决定的沉积速度决定。

一当电压施加，必然发生对正离子吸附，对负离子排斥，由此引起正离子的 LUMO 能级发生变化，影响电子隧道转移。这就是为什么电沉积过程中，

**Table 5.** Energy change of electrodeposition process and calculation of electrode potential  
表 5. 电沉积过程能量变化与电极电位的计算

Electrodepositional element	Energy (MJ·mol <sup>-1</sup> )			electrode potential (V)	
	Desolvation	get electron [24]	atoms to combine coating [23]	Calculated -1.0 (V)	standard [15]
Zn <sup>2+</sup> →Zn	1.81405	-2.6397	-0.1142	-0.51	-0.763
Fe <sup>2+</sup> →Fe	1.725465	-2.3204	-0.3402	-0.51	-0.44

总存在偏离标准电极电位的极化过程。

电沉积锌铁合金过程中,在电极表面的这种极化过程,导致了  $Zn^{2+}$  与  $Fe^{2+}$  的 LUMO 能级接近,对电子的获取没有优先;一方面锌的 HOMO 较低,其形成的原子非常稳定,能在电极表面形成稳定的吸附原子;另一方面,单个铁原子在电极表面却不稳定,容易溶解,传递给其它能量相等或较低的离子轨道。这就是锌铁合金异常共沉积的主要原因。

形成的锌原子在低电流密度情况下,不容易碰撞结核,在高电流密度下则更容易碰撞结核。但电流密度对沉积速度的影响有两方面,一是电流密度增加,有利于锌原子碰撞结核,增加其沉积速度。另一方面,电流密度增加,必然增加电压,使  $Zn^{2+}$  与  $Fe^{2+}$  沉积速度增加,而增加的程度与  $Zn^{2+}$  与  $Fe^{2+}$  的 LUMO 能级有关,LUMO 能级又受到多种因素影响。同时电压增加,能降低 Fe 原子的 HOMO 能级,在一定程度增加 Fe 原子的稳定性。电流的影响是这些因素的综合影响。

电沉积的过程就是在基体 - 原子 - 离子间的电子转移,隧道转移过程与原子提供电子的 HOMO 能级及离子获取电子的 LUMO 能级密切相关。其中离子电子能级受到溶液中其他各种离子及分子的影响,电极表面原子,由于电场排斥了负离子,能级容易受到添加剂的影响。电极表面的吸附原子,即使与一个原子吸附,其能级也会受到影响,从而影响它向离子的电子转移。这毫无疑问就是电镀添加剂作用的机理之一。

电镀添加剂与电极表面的吸附原子或原子结核作用,能够降低原子或结核的 HOMO 能量,阻止原子或原子团向离子的电子转移,使电沉积的电压更负,使电极表面吸附原子或原子结核更加稳定。因此,能够降低金属原子及其结核的 HOMO 能级者,也就应当是有效的电镀添加剂。

原子获取电子后,结合到扭结点,或形成新的晶核。目前普遍被接受的有即时成核与连续成核理论[25],可以与此相对应。对于连续不断成核的理论,几个原子碰撞结核是一种最好的解释。当几个原子碰撞结核后,能量降低就形成了稳定的核。不同金属元素形成稳定核的原子数不同。温度增高,原子碰撞速度增加,有利于锌原子碰撞结核。而 NGC 理论[25]也强调电沉积反应过程中 Nucleation(结核)——Growth(生长)——Collision(碰撞)的综合过程,更强调一种原子失去电子的逆向过程,失去电子的过程与电极电位密切相关,随着电极电位的变化,电极可能由沉积变为溶解,这些都与过去的理论与实验事实符合较好。

总之,电沉积锌铁合金过程中,锌铁各成分含量不但与自由能(电极电位)有关,还与反应速度有关,在一系列反应步骤中,反应最慢的步骤决定沉积反应速度。

从电学角度,则不但取决于电极电位因素,还取决于电阻因素。电沉积锌铁合金过程中,锌与铁经历了不同的反应过程,因此具有不同的电阻。

#### 4. 结论

采用 gaussian 09 软件,在 ub3lyp/6-311+(3df)水平上对电沉积锌铁合金进行研究,表明该方法计算电离能与实验值符合较好,相应计算结果能很好地



解释锌铁合金沉积过程中的实验事实。研究显示, 虽然铁的电极电位较正, 但在电极表面, 由于排斥了负离子  $\text{Cl}^-$ , 使得  $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  对电子的获取没有优先; 电极表面或水溶液中 Zn 原子的 HOMO 能级都比 Fe 原子低, 不容易失去电子, 比较稳定。而水溶液中形成的单个 Fe 原子 HOMO 能级甚至比其相应的  $\text{Fe}^{2+}$  的 LUMO 能级高, Fe 原子容易向  $\text{Fe}^{2+}$  转移电子, 不稳定, 容易将电子传递给其它能量相等或较低的离子轨道, 再次溶解, 这就是合金镀层 Fe 含量低的原因。4 个 Zn 的吸附原子碰撞能形成稳定的结核, 2 个 Fe 原子碰撞能形成稳定的核, 所以升高温度和增加电流密度, 对锌的结核沉积有利。但电流的影响需具体分析, 影响是多方面的, 增高电压有利于增加 Fe 原子的稳定性。

电沉积的过程就是在基体 - 原子 - 离子间的电子转移, 影响原子的 HOMO 能级与离子的 LUMO 能级因素, 也就影响原子与离子间电子的隧道转移过程, 由此可以解释添加剂的作用原理。

电沉积过程分为离子的去溶剂化、得到电子变为原子及原子结核结合到镀层等过程耦合。不考虑极化过程排斥负离子  $\text{Cl}^-$  的影响, 根据沉积过程自由能变化计算的电极电位, 锌与铁的电极电位基本相同。表明锌与铁标准电极电位的差异由负离子  $\text{Cl}^-$  引起, 若考虑负离子  $\text{Cl}^-$  的影响, 结果会更加接近标准电极电位。

研究结果也能很好解释锌原子 HOMO 能级高, 原子核对电子吸附能力强, 但电极电位却较低的事实。

各金属元素沉积速度不但与自由能变化(电极电位)有关, 还与反应速度有关, 在一系列反应步骤中, 最慢的步骤决定反应速度。从电学角度, 则不但取决于电极电位因素, 还取决于电阻因素。因此, 单纯的电极电位不能决定合金镀层各金属元素含量。锌与铁经历了不同的反应历程, 铁反应速度较慢, 也就是具有较高的电阻, 因而具有较低含量。

研究显示, 量子化学作为实验手段的补充, 能够在实验手段不方便或无法检测时, 很好地应用于电沉积相关应用的研究。

## 致 谢

本作者陈治良感谢长安工业(集团)有限责任公司为本文所做的保密与宣传审查, 感谢我的家人、亲友、老师及同学对我的大力支持。

## Conflicts of Interest

The author declares no conflicts of interest.

## References

- [1] 舒余德, 等. 锌铁合金电镀层中铁含量影响因素的研究[J]. 电镀与精饰, 1998, 17(1): 22-23.
- [2] Higashi, K., Fukushima, H., Urakawa, T., *et al.* (1981) Mechanism of the Electrodeposition of Zinc Alloys Containing a Small Amount of Cobalt. *Journal of the Electrochemical Society*, **128**, 2081-2085. <https://doi.org/10.1149/1.2127194>
- [3] Dahms, H. and Crolli, M. (1965) The Anomalous Code Poseidon of Iron-Nickel

- Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, **112**, 771-775.  
<https://doi.org/10.1149/1.2423692>
- [4] Yunus, M., Capel-Boute, C. and Decroy, C. (1965) Inhibition Effect of Zinc on Cathodic Deposition of Cobalt. *Journal of the Electrochemical Society*, **112**, 885-890.  
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(65\)80001-9](https://doi.org/10.1016/0013-4686(65)80001-9)
- [5] Falloni, L., Frmesi, R., Quadrini, E., *et al.* (1987) Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloys from Chloride Solution. *Journal of Applied Electrochemistry*, **17**, 574-582.  
<https://doi.org/10.1007/BF01084132>
- [6] Nicol, M.J. and Philip, H.I. (1976) Under Potential Deposition and Its Relation to the Anomalous Deposition of Metals in Alloys. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **70**, 233-237. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(76\)80109-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(76)80109-X)
- [7] Moës, N., Dolbow, J. and Belytschko, T. (1999) A Finite Element Method for Crack Growth without Remeshing. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, **46**, 131-150.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0207\(19990910\)46:1<131::AID-NME726>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0207(19990910)46:1<131::AID-NME726>3.0.CO;2-J)
- [8] Whiting, C.H. and Jansen, K.E. (2001) A Stabilized Finite Element Method for the Incompressible Navier-Stokes Equations Using a Hierarchical Basis. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, **35**, 93-116.  
[https://doi.org/10.1002/1097-0363\(20010115\)35:1<93::AID-FLD85>3.0.CO;2-G](https://doi.org/10.1002/1097-0363(20010115)35:1<93::AID-FLD85>3.0.CO;2-G)
- [9] Chen, S., Cheung, C., Zhao, C., *et al.* (2017) Simulated and Measured Surface Roughness in High-Speed Grinding of Silicon Carbide Wafers. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **91**, 719-730.  
<https://doi.org/10.1007/s00170-016-9805-8>
- [10] Kumar, P. and Panda, S.S. (2017) Numerical Simulation of Al1070 Alloy through Hybrid SPD Process. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, **91**, 835-846. <https://doi.org/10.1007/s00170-016-9768-9>
- [11] Liu, C., Fu, J. and Xu, Q. (2011) Simultaneous Mixed-Integer Dynamic Optimization for Environmentally Benign Electroplating. *Computers & Chemical Engineering*, **35**, 2411-2425. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.07.004>
- [12] Simona, F., Hai, N.T.M., Broekmann, P., *et al.* (2011) From Structure to Function: Characterization of Cu(I) Adducts in Leveler Additives by DFT Calculations. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **2**, 3081-3084.  
<https://doi.org/10.1021/jz201430h>
- [13] 张昭. Zn-Fe-P 合金电镀工艺及基础理论研究[D]: [博士学位论文]. 长沙: 中南大学, 1999: 31, 43.
- [14] Plieth, W. 材料电化学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 36.
- [15] 李荻. 电化学原理[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2009: 73, 347, 352.
- [16] Marcus, R.A. (1956) On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I. *The Journal of Chemical Physics*, **24**, 966-978.  
<https://doi.org/10.1063/1.1742723>
- [17] Marcus, R.A. (1956) Electrostatic Free Energy and Other Properties of States Having Nonequilibrium Polarization. I. *The Journal of Chemical Physics*, **24**, 979-989.  
<https://doi.org/10.1063/1.1742724>
- [18] Marcus, R.A. (1957) On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. II. Applications to Data on the Rates of Isotopic Exchange Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, **26**, 867-871.  
<https://doi.org/10.1063/1.1743423>

- [19] Marcus, R.A. (1957) On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer III. Applications to Data on the Rates of Organic Redox Reactions. *The Journal of Chemical Physics*, **26**, 872-877.  
<https://doi.org/10.1063/1.1743424>
- [20] Marcus, R.A. (1963) On the Theory of Oxidation. Reduction Reactions Involving Electron Transfer V. Comparison and Properties of Electrochemical and Chemical Rate Constants. *The Journal of Chemical Physics*, **67**, 853-857.  
<https://doi.org/10.1021/j100798a033>
- [21] Gutsev, G.L. and Bauschlicher Jr., C.W. (2003) Electron Affinities, Ionization Energies, and Fragmentation Energies of  $F_{en}$  Clusters ( $n = 2 - 6$ ): A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**, 7013-7023.  
<https://doi.org/10.1021/jp030288p>
- [22] Dieguez, O., Alemany, M.M.G. and Rey, C. (2001) Density-Functional Calculations of the Structures, Binding Energies, and Magnetic Moments of Fe Clusters with 2 to 17 Atoms. *Physical Review B*, **63**, Article ID: 205407.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.205407>
- [23] 周公度, 段连运. 结构化学基础[M]. 第2版. 北京: 北京大学出版社, 1999: 389.
- [24] 麦松威, 周公度, 李伟基. 高等无机结构化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 2001: 39.
- [25] Manuel, U.M., Rafael, R., Eulogia, M., *et al.* (1994) Use of Cyclic Voltammetry for Studying Two-Dimensional Phase Transitions: Behaviour at Low Scan Rates. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **373**, 31-37.  
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(94\)03317-X](https://doi.org/10.1016/0022-0728(94)03317-X)