

# 外加剂对醋酸锌溶液电沉积的影响

魏良丰<sup>1</sup>, 王永刚<sup>2</sup>

<sup>1</sup>南通轨道交通集团有限公司, 江苏 南通

<sup>2</sup>同济大学材料科学与工程学院, 上海

收稿日期: 2024年4月2日; 录用日期: 2024年4月22日; 发布日期: 2024年4月30日

## 摘要

电沉积修复是一种混凝土裂缝的修复技术。针对如何提升电沉积修复效果, 本研究主要探索外加剂对醋酸锌溶液电沉积的影响。本工作主要研究了外加剂存在时醋酸锌溶液的沉积速度、沉积产物成分、形貌, 对拓展电沉积修复技术的应用场景具有重要意义。

## 关键词

电沉积, 外加剂, 混凝土裂缝修复

# The Effect of Additives on the Electrodeposition of Zinc Acetate Solution

Liangfeng Wei<sup>1</sup>, Yonggang Wang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nantong Rail Transit Group Co., Ltd., Nantong Jiangsu

<sup>2</sup>School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai

Received: Mar. 2<sup>nd</sup>, 2024; accepted: Apr. 22<sup>nd</sup>, 2024; published: Apr. 30<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Electrodeposition repair is a technique for repairing concrete cracks. This study mainly explores the effect of additives on the electrodeposition of zinc acetate solution to improve the restoration effect of electrodeposition. This work mainly investigates the deposition rate, composition and morphology of zinc acetate solution in the presence of additives. It is of great significance for expanding the application scenarios of electrodeposition repair technology.

文章引用: 魏良丰, 王永刚. 外加剂对醋酸锌溶液电沉积的影响[J]. 土木工程, 2024, 13(4): 523-530.

DOI: 10.12677/hjce.2024.134057

## Keywords

Electrodeposition, Additive, Concrete Crack Repair

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers 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

## 1. 引言

电沉积修复是一种适用于海工工程中混凝土裂缝的修复技术。修复时对开裂部位施加直流电场, 在电场作用下, 海水中的钙、镁等阳离子向裂缝中迁移, 并发生反应生成沉淀, 封堵裂缝。电沉积技术应用于混凝土裂缝修复后, 针对如何提升修复效果开展了一系列研究。

对影响电沉积修复效果的因素进行了比较全面的研究后, 有学者发现, 向电解液中引入外加剂也能够影响沉积产物的结构和性质。目前研究较多的外加剂主要为表面活性剂。表面活性剂加入到电解液后, 通过电荷吸附、空间位阻等方式, 影响离子间作用力、离子在电场中的迁移速度、晶粒的择优取向、沉积产物与基体的结合等, 最终造成沉积产物性质发生变化[1] [2] [3] [4]。在电化学修复领域, Zeng [5]研究了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对  $MgSO_4$ 、 $ZnSO_4$  溶液的沉积效果的影响。结果表明, 两种电解液中的修复效果都随 CTAB 浓度的增加得到优化, 但表面活性剂对沉积产物的深层次影响机理还不明确, 其他类型的外加剂如阴离子表面活性剂、非离子表面活性剂等对电沉积修复的研究也较少, 有必要开展更多的相关研究。

本章主要探索醋酸锌溶液体系的电沉积效果及其影响因素。采用醋酸锌溶液主要考虑到: 如电解液是  $MgSO_4$ 、 $ZnSO_4$ 、 $MgCl_2$ 、 $ZnCl_2$  等强酸盐溶液时, 存在侵蚀混凝土基体的风险[6]。当采用弱酸盐溶液时, 可有效避免侵蚀的发生。且已经证明醋酸镁溶液具有一定的电沉积修复效果[6] [7] [8] [9]。目前, 在电场中外加剂与电解液的作用机理复杂, 并不具有普适性, 可以优化醋酸锌溶液电沉积的外加剂还未见报道。本工作主要研究了外加剂存在时醋酸锌溶液的沉积速度、沉积产物成分、形貌, 对拓展电沉积修复技术的应用场景具有重要意义。

## 2. 实验设计

### 2.1. 原材料

试验所用试剂均为分析纯试剂, 购自上海麦克林生化科技有限公司。试验用水为超纯水。试验所用阴极为 304 不锈钢圆钢, 直径 10 mm, 长约 120 mm; 阳极为  $50 \times 100$  mm 含钎铍镀层的钛网。直流可调电源(PS-6005D-2)购自深圳兆信电子仪器设备有限公司。

### 2.2. 电沉积装置

电沉积实验在 500 mL 烧杯中进行。各组电解液均使用超纯水按比例配制 500 mL, 根据不同的沉积速度, 沉积时间为 2~3 天。电沉积刚开始时电流波动较大, 为在 5~7 mA, 约 0.5 小时后逐渐稳定, 保持恒为 5 mA。该试验在室内环境下进行, 室温约 26℃。

电沉积装置可反复使用。一组试验结束后, 使用超纯水冲洗烧杯及电极, 避免引入其他离子对试验造成干扰。沉积产物从阴极刮下后, 用 5000 目砂纸打磨钢筋表面至光亮。确保每组试验开始时, 阴极表

面具有相同的粗糙程度。同时进行多组电沉积试验时, 每组采用串联方式连接, 以保证具有相同的电流密度。沉积过程中使用亚克力板封盖烧杯, 避免水分蒸发引起电解液浓度的变化。

## 2.3. 测试方法

### 2.3.1. 沉积速度

先使用超纯水缓慢冲洗电极上的沉积产物, 洗去表面吸附的电解液。再使用无水乙醇冲洗脱水, 冲洗过程中避免沉积产物脱落。将电极放置烘箱中, 在 50℃ 条件下烘干 2 小时, 使沉积产物完全干燥。最后, 用小刀刮下沉积产物, 使用分析天平(JA2003, 上海上平仪器有限公司)称量, 精确至 0.001 g。由于各组沉积速度不同, 沉积时间也不相同。当阴极沉积产物足够准确称取质量时即停止试验, 通过计算平均每 24 小时的沉积产物质量评价沉积速度。收集到的沉积产物放置在 10 ml 离心管中干燥保存, 以备其他测试。

### 2.3.2. 沉积产物成分

取适量沉积产物放置于玛瑙研钵内研磨, 使之全部通过 200 目筛。采用 X 射线衍射仪(D8ADVANCE, 德国布鲁克)在分析沉积产物成分, 扫描范围为 10°~90°, 扫描速度为 2°/min。

### 2.3.3. 沉积产物形貌

采用扫描电镜观察沉积产物微观形貌, 观测前对沉积产物喷金处理, 以提高成像质量。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 表面活性剂对醋酸锌溶液电沉积的影响

首先进行了六组试验, 选择了几种常见的表面活性剂和络合剂柠檬酸钠, 如表 1 所示。醋酸锌溶液为 0.1 mol/L, 外加剂掺量均为 2 g/L。由于醋酸锌的水解反应, 室温下 0.1 mol/L 的醋酸锌溶液中有絮状沉淀, 呈白色, 如图 1 所示。为保持各组试验中相同的锌离子浓度, 配置好的溶液中滴加 2~3 滴醋酸, 使溶液呈澄清透明状态。具体试验现象见表 1。沉积结束后, 收集 A1、A2、A3 组的沉积产物计算每 24 小时的平均沉积质量得, 加入柠檬酸钠后沉积质量比 A1 组(Ref.)提高约 50%, 加入十二烷基硫酸钠使沉积质量降低约 18%。成分分析如图 2 所示, 三组沉积物均为金属锌。

**Table 1.** Types of additives and properties of sedimentary products

**表 1.** 外加剂种类及沉积产物性质

	外加剂	试验现象
A1	-	阴极有较多气泡, 沉积物团聚成球状附着在阴极表面
A2	柠檬酸钠(SC)	阴极有较多气泡, 沉积物团聚成球状附着在阴极表面
A3	十二烷基硫酸钠(SDS)	气泡很小, 且不附着在阴极表面, 沉积产物较少
A4	乙二胺四乙酸二钠	阴极无沉淀
A5	十六烷基三甲基溴化铵	阴极无沉淀, 阳极出现黄色粉末状沉积物
A6	十二烷基三甲基磺酸钠	阴极附着致密颗粒状沉积物, 有金属光泽



Figure 1. Cathode sediment morphology  
图 1. 阴极沉积物形貌

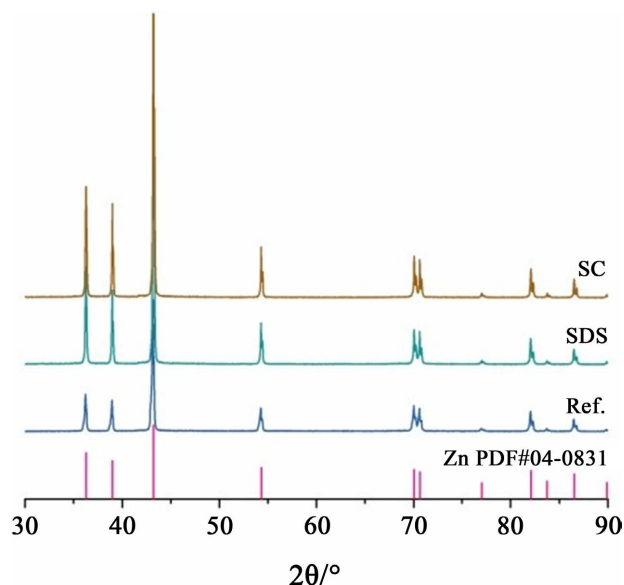
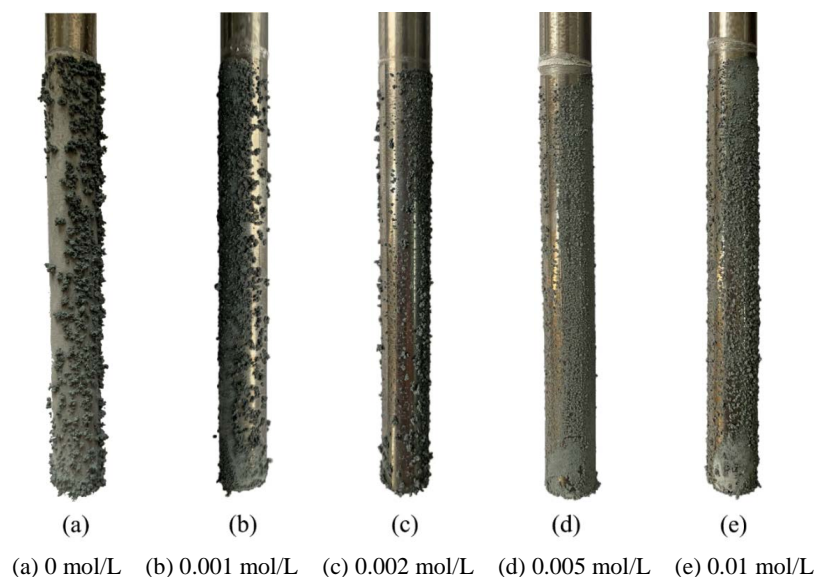


Figure 2. Composition of sedimentary products from groups A1 to A3  
图 2. A1~A3 组沉积产物成分

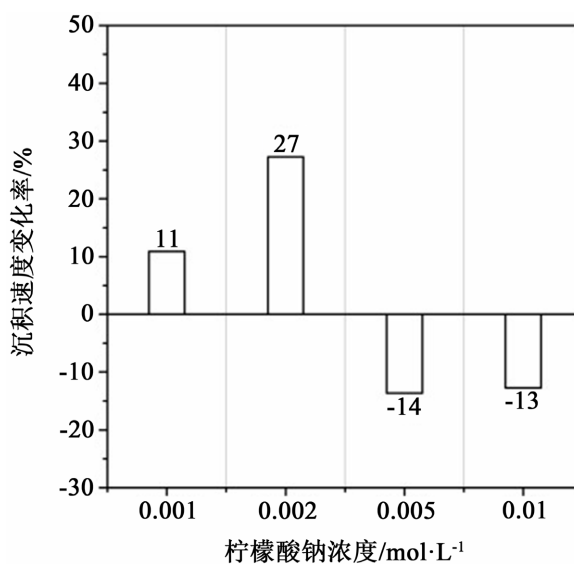
### 3.2. 柠檬酸钠对醋酸锌溶液电沉积的影响

经过初步筛选后发现柠檬酸钠对醋酸锌溶液电沉积具有促进作用, 接下来对其影响规律做了进一步探究。选用柠檬酸钠浓度分别为 0.001 mol/L、0.002 mol/L、0.005 mol/L、0.01 mol/L, 醋酸锌溶液仍为 0.1 mol/L。通电后的沉积产物在阴极上的附着状态如图 3 所示。不掺柠檬酸钠时, 沉积团聚成较大的颗粒状, 结构疏松, 容易脱落。沉积产物的团聚体分布不均匀, 在朝向阳极一侧分布更多, 背向阳极一侧几乎没有团聚体附着(图 3(a))。随柠檬酸钠浓度增加, 沉积产物的团聚体明显逐渐变小, 如图 3(b)~(e)所示。沉积产物的附着更为牢固, 不易脱落, 分布也更为均匀, 沿阴极周围附着。阴极没有明显裸漏区域。这可能是由于柠檬酸钠的引入起到了络合作用, 给锌的沉积提供了更为均匀的成核位点, 使得沉积产物的生长更为均匀。



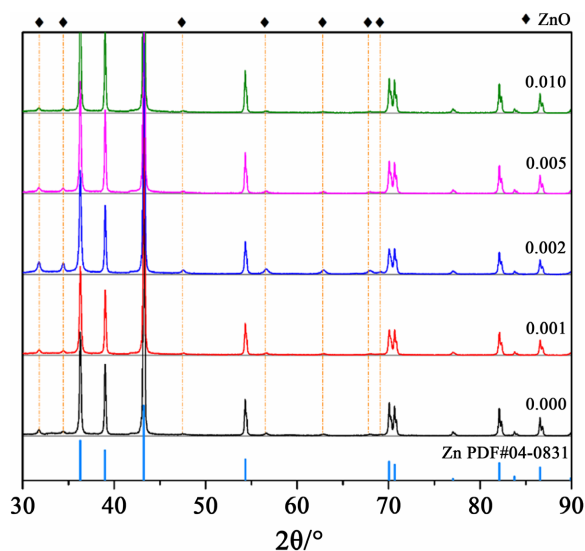
**Figure 3.** Morphology of sedimentary products under different concentrations of sodium citrate  
**图 3.** 不同柠檬酸钠浓度下沉积产物形貌

加入柠檬酸钠后, 各组的沉积速度变化率如图 4 所示。当柠檬酸钠浓度为 0.001~0.002 mol/L 时, 沉积速度得到促进, 分别增加了 11% 和 27%。继续增加柠檬酸钠浓度会抑制沉积速度, 柠檬酸钠浓度为 0.005 mol/L 和 0.01 mol/L 时, 沉积速度分别降低了 14% 和 13%。这可能是由于过量的柠檬酸钠与锌离子大量络合, 导致参与反应的沉积离子减少, 降低了沉积速度。由于各组沉积速度以平均值计量, 且存在沉积产物脱落的现象。所以图中阴极上附着沉积产物的量并不等同于沉积速度。



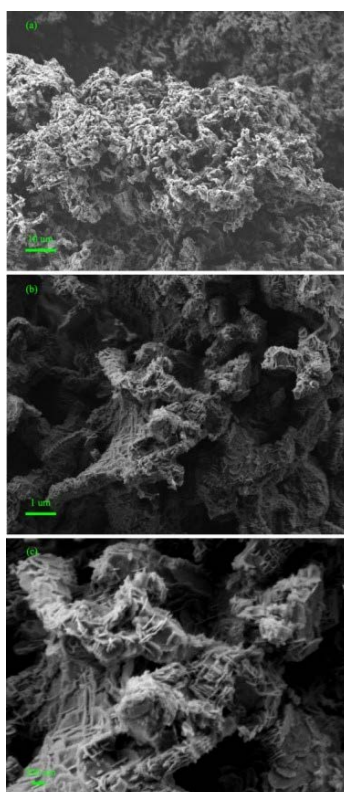
**Figure 4.** The influence of sodium citrate concentration on sedimentation rate  
**图 4.** 柠檬酸钠浓度对沉积速度的影响规律

加入柠檬酸钠后, 各组的沉积产物成分如图 5 所示。由 XRD 图谱可知, 沉积产物主要衍射峰分布于 30°~90°, 主要成分是金属锌。加入柠檬酸钠不会改变沉积产物的成分。沉积产物中还含有少量氧化锌, 且氧化锌的衍射峰强度随柠檬酸钠浓度的增加表现出先增强后减弱的规律。



**Figure 5.** The influence of sodium citrate concentration on composition of sedimentary products  
**图 5.** 柠檬酸钠浓度对沉积产物成分的影响规律

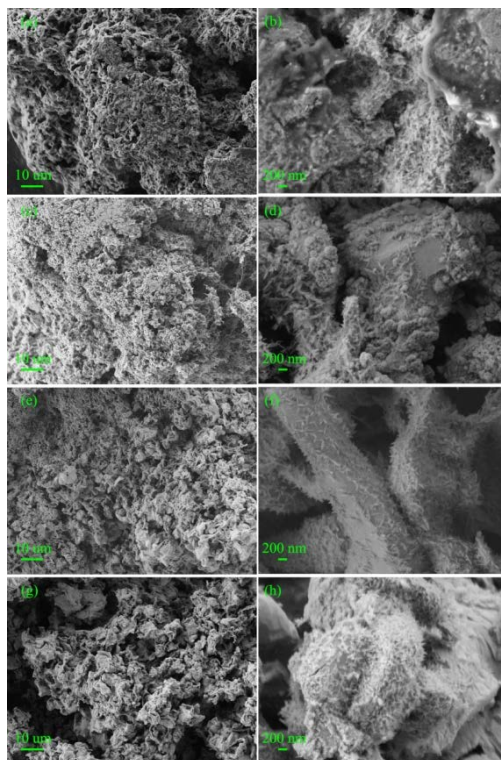
此外,对沉积产物微观形貌也进行了分析。不加柠檬酸钠时,沉积产物的团聚体呈不规则疏松结构,如图 6(a)所示。进一步放大后,发现沉积产物由不规则片层状单元堆叠而成,如图 6(b)所示。由于每片层并不平整,所以堆叠成的团聚体结构也不密实,存在明显的层间间隙,如图 6(c)所示。这也是沉积产物宏观上表现出疏松、易碎、易脱落的原因。



**Figure 6.** Microscopic morphology of electrodeposited products from zinc acetate solution  
**图 6.** 醋酸锌溶液电沉积产物微观形貌。(a) 放大 1000 倍; (b) 放大 10000 倍; (c) 放大 20000 倍



加入柠檬酸钠后沉积产物微观形貌如图7所示。由图7(a)、图7(c)、图7(e)、图7(g)可知,随柠檬酸钠浓度的增加,沉积产物团聚体结构的孔洞数量先减小后增多。当柠檬酸钠浓度为0.002 mol/L时,沉积产物中的孔洞最小(图7(c))。孔洞数量减少是因为加入柠檬酸钠后,团聚颗粒的尺寸得到细化,堆积的更为紧密。图7(e)中明显存在大小颗粒团聚体混杂的现象,小颗粒的团聚体具有填充孔隙的作用。当柠檬酸钠浓度增加到0.010 mol/L时,小颗粒团聚体消失,结构又变得疏松。进一步放大后如图7(b)、图7(d)、图7(f)、图7(h)所示,团聚体在纳米尺度上的形貌类似,在较光滑的颗粒表明有一层细长的柳叶状沉积物。由于柳叶状产物的吸附在颗粒表面,使得颗粒无法紧密堆积。当柠檬酸钠浓度为0.002 mol/L时,出现部分球状产物,与柳叶状产物共同吸附在颗粒状产物表面。小球状沉积物的出现丰富了团聚体的颗粒分布,使得沉积物在微米尺度上呈现出较小的孔洞数量,宏观上更密实。综合以上分析,柠檬酸钠加入后几乎不影响沉积产物的成分,对沉积产物颗粒大小、分布区域、微观结构有明显影响。



**Figure 7.** The effect of sodium citrate concentration on the microstructure of sedimentary products

**图7.** 柠檬酸钠浓度对沉积产物微观形貌的影响。((a), (b)) 0.001 mol/L; ((c), (d)) 0.002 mol/L; ((e), (f)) 0.005 mol/L; ((g), (h)) 0.010 mol/L

#### 4. 结论

通过对醋酸锌溶液电沉积行为研究,发现适量柠檬酸钠对醋酸锌溶液的电沉积具有促进作用。具体结论如下:

- (1) 在醋酸锌溶液中引入添加剂柠檬酸钠后,沉积产物的附着更为牢固,不易脱落,分布也更为均匀,沿阴极周围附着。
- (2) 在醋酸锌溶液中引入添加剂柠檬酸钠后,几乎不影响沉积产物的成分,但对沉积产物颗粒大小、分布区域、微观结构有明显影响。添加剂的引入使小球状沉积物出现,丰富了团聚体的颗粒分布,使得沉积物在微米尺度上呈现出较小的孔洞数量,宏观上更密实。

## 参考文献

- [1] Pignolet, C., Euvrard, M., Foissy, A., *et al.* (2010) Electrodeposition of Latex Particles in the Presence of Surfactant: Investigation of Deposit Morphology. *Journal of Colloid and Interface Science*, **349**, 41-48. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.05.004>
- [2] Yang, Y., Han, J., Ning, X., *et al.* (2014) Controllable Morphology and Conductivity of Electrodeposited Cu<sub>2</sub>O Thin Film: Effect of Surfactants. *ACS Applied Materials and Interfaces*, **6**, 22534-22543. <https://doi.org/10.1021/am506657v>
- [3] Kartal, M., Uysal, M., Gul, H., *et al.* (2015) Effect of Surfactant Concentration in the Electrolyte on the Tribological Properties of Nickel-Tungsten Carbide Composite Coatings Produced by Pulse Electro Co-Deposition. *Applied Surface Science*, **354**, 328-336. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.023>
- [4] Yasin, G., Arif, M., Nizam, M.N., *et al.* (2018) Effect of Surfactant Concentration in Electrolyte on the Fabrication and Properties of Nickel-Graphene Nanocomposite Coating Synthesized by Electrochemical Co-Deposition. *RSC Advances*, **8**, 20039-20047. <https://doi.org/10.1039/C7RA13651J>
- [5] Zeng, Y., Zuo, Q., Jiang, S., *et al.* (2022) Effect of CTAB on the Healing of Concrete Cracks Repaired by Electrodeposition and the Durability of Repaired Concrete. *Construction and Building Materials*, **326**, Article ID: 126757. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.126757>
- [6] Ryou, J. (2003) New Waterproofing Technique for Leaking Concrete. *Journal of Materials Science Letters*, **22**, 1023-1025. <https://doi.org/10.1023/A:1024797511048>
- [7] Nishida, T., Otsuki, N., Miyazato, S., *et al.* (2000) The Investigation of Electrodeposition Conditions for the Crack Closure of the Land Reinforced Concrete. *Proceedings of the 25th Conference on Our World in Concrete and Structures*, Singapore, 23-24 August 2000, 469-476.
- [8] Ryou, J. (2005) Surface Coating of Concrete Materials by Deposition Process. *Surface Review and Letters*, **12**, 233-237. <https://doi.org/10.1142/S0218625X05006998>
- [9] Nishida, T., Otsuki, N. and Saito, A. (2014) Development of Improved Electrodeposition Method for Repair of Reinforced Concrete Structures. *Proceedings of the 4th International Conference on the Durability of Concrete Structures*. West Lafayette, 24 July 2014, 393-402. <https://doi.org/10.5703/1288284315428>