• 研究论文 •

无锡钢电镀溶液中氟离子电化学行为的研究

李建中* 王玉成 田彦文 陶绍虎 孙秀丽

(东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004)

摘要 采用交流伏安法、电化学阻抗谱(EIS)和 Mott-Schottky 分析技术研究了无锡钢电镀液中氟离子电化学行为。结果表明,在氧化还原过程中氟离子抑制铬离子化学状态转变,降低铅合金和铅氧化物阳极的氧化电流密度,改变铅合金和铅氧化物阳极的氧化还原历程。EIS 结果表明电场作用下溶液中铬氧离子团发生聚合,在铅合金阳极表面形成感抗现象。含氟溶液中铬氧离子团在阳极表面的感抗现象消失,溶液导电性提高。Mott-Schottky 曲线显示氟离子提高阳极材料的载流子密度,铅合金阳极和铅氧化物阳极均为 n 型半导体。

关键词 无锡钢; 阳极材料; 电化学行为; 氟离子

Studies of Electrochemistry Properties of F ions in Plating Solution for Tin Free Steel

Li, Jianzhong* Wang, Yucheng Tian, Yanwen Tao, Shaohu Sun, Xiuli

(School of Metallurgy and Materials, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract Electrochemistry action of F ions in the TFS (tin free steel) plating solution was investigated by means of A.C. voltammetry, electrochemical impedance spectrum (EIS) and Mott-Schottky analysis technology. The A.C. voltammetry results showed that F ions have a characteristic of inhibiting the chemical state transition of Cr ions, decreasing the oxide current density of lead alloy and lead oxide anode, and influencing the oxidation and reduction mechanism of lead alloy and lead oxide anode. Polymer for Cr and O ions cluster might be formed under conditions of electric field. In addition, inductive reactance phenomenon was observed on EIS for lead alloy anode in Cr ions solution. The properties of F ions solution were found to eliminate the inductive reactance phenomenon, and increase obviously the conducting ability of Cr ions solution. According to analysis of Mott-Schottky, carrier concentrations of anode materials were increased by being added F ions, and anode of lead alloy and lead oxide exhibited an n-type semiconductive character.

Keywords tin free steel (TFS); anodic material; electrochemical property; F ions

无锡钢板(Tin Free Steel)是在钢板表面进行电解铬酸盐处理,使钢板表面沉积一层金属铬及铬的水合氧化物,即铬系无锡钢板,其产品具有低成本、附着力强、耐高温性好、抗硫性强等特点,广泛地应用于皇冠盖、四旋盖、三片罐的顶底盖和浅冲罐等包装行业^[1,2]。无锡

钢生产工艺分为一步法和二步法,二者主要差别是电解液成分浓度的不同。但是,两种方法均含有氟化物添加剂。由于氟化物具有特殊的化学性质和腐蚀特性,给无锡钢生产过程提出了较多要求,尤其是阳极材料。此外,氟化物在电渣冶金、铝电解、金属的表面处理、化工等

* E-mail: lijz@smm.neu.edu.cn; Tel.: 0086-13704020960

Received June 10, 2011; revised July 20, 2011; accepted September 20, 2011.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51004028) and the Special Fund for Basic Scientific Research of Central Colleges (No. N100402002).

国家自然科学基金(No. 51004028)和中央高校基本科研业务费(No. N100402002)资助项目。

行业也有着重要的应用, 均面临着相同的问题. 因此, 弄清氟化物的电化学行为具有重要的理论价值和实际意义.

在电化学工业中, 阳极材料的选择是一个极为重要的问题. 阳极过程动力学、电极、电解槽的结构及工艺过程的动力指标等, 在很大程度上取决于阳极材料的性能. 由于阳极材料性能的复杂性以及对电化学反应机理缺乏足够的认识, 因此从理论上为一个工艺过程选择最适宜的阳极是较困难的^[3~5]. 目前, 国内外无锡钢电镀阳极材料为钢基芯复合铅-锡-银合金, 其在无锡钢强腐蚀性镀液中逐渐被腐蚀, 严重影响了阳极材料的使用寿命. 本文采用交流伏安法、电化学阻抗谱(EIS)和 Mott-Schottky 分析技术, 以无锡钢电镀液为基础溶液, 研究了不同阳极材料条件下氟离子电化学行为, 其不仅弄清氟化物的电化学行为, 而且对改善无锡钢电镀阳极材料耐蚀性提供重要的理论基础^[6~10].

1 实验方法与原理

电化学交流阻抗谱采用三电极系统, $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$ 电极作为参比电极, 辅助电极为大面积高纯石墨, 工作电极分别为铅-锡-银合金、铅氧化物和石墨阳极, 采用环氧树脂将其密封于 L 型玻璃管底, 工作面积为 1 cm^2 . 其中, 铅-锡-银合金和石墨阳极分别在 600#, 800#, 1000# 砂纸打磨, 依次用丙酮和去离子水清洗; 铅氧化物阳极为无锡钢电镀阳极, 即铅-锡-银合金在电流密度 10 A/dm^2 , 电解时间 2 h. 电解质溶液为铬酐浓度 150 g/L 含铬溶液, 改变氟化铵浓度依次为 3, 5, 7 g/L, 研究氟离子对阳极侵蚀行为.

电化学测试仪器采用美国 Princeton 公司的 PARSTAT 2273 型电化学工作站. 以扫描速度 2 mV/s , 频率 1000 Hz , 电位范围 $-1.5\sim 2\text{ V}$ 进行不同条件下的交流伏安曲线测试. 电化学阻抗谱采用频率范围为 $0.01\text{ Hz}\sim 100\text{ kHz}$, 叠加电位 10 mV , 并采用 Zsimpwin 软件进行 EIS 分析. Mott-Schottky 曲线的扫描电位范围为 $-0.4\sim 1.0\text{ V}$, 扫描速度为 20 mV/s .

文献结果表明^[11~14], 电极表面的半导体膜处于电解质溶液中, 半导体膜有耗尽的空间电荷层存在时, 其电容符合著名的 Mott-Schottky 公式.

对于 n 型半导体

$$\frac{1}{C_{\text{sc}}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_D} (U - U_{\text{fb}} - \frac{kT}{e})$$

对于 p 型半导体

$$\frac{1}{C_{\text{sc}}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_A} (U - U_{\text{fb}} - \frac{kT}{e})$$

式中, C_{sc} 为空间电荷层电容, ϵ 为半导体的介电常数(此处取 $25\text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$), ϵ_0 为真空介电常数($8.854\times 10^{-12}\text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$), e 为电子电量, N_D , N_A 为供体和受体密度, 对于掺杂半导体来说, 载流子密度与供体密度或受体密度大致相等, U 为外加电位, U_{fb} 为平带电位, k 为波尔兹曼常数, T 为绝对温度. 通过电位-电容测试得到 C_{sc}^2 与外加电位 U 的直线关系, 根据斜率可以求得 N_D , N_A , 通过截距可求得平带电位. 同时, Mott-Schottky 图也反映半导体的 $C\sim U$ 关系.

2 结果与讨论

2.1 氟离子对阳极的交流伏安曲线影响

图 1 为不同阳极条件下氟离子对交流伏安曲线的影响. 由图 1(a)可知, 氧化还原过程具有明显的可逆性, 在含铬溶液阳极扫描过程中有 a1, a2, a3, a4 和 a5 五个峰, 峰电位分别为 $-0.1, 0.7, 1.18, 1.50$ 和 2.0 V ; 阴极过程形成两个大的阴极峰 a6 和 a7. 由于溶液中只含有铬离子, 因此可推断氧化还原峰除了铬离子价态转变, 即六价铬、三价铬和二价铬之间转变, 还有可能存在铬氧离子团聚合, 因为其随着浓度增加聚合形式依次为 $\text{H}_2\text{CrO}_4\rightarrow\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\rightarrow\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}\rightarrow\text{H}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ 转变^[3]. 当铬酐浓度小于 200 g/L , 铬氧离子团形式为 H_2CrO_4 , 但是, 在电场作用下其可能沿着电力线发生聚合 $\text{H}_2\text{CrO}_4\rightarrow\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 可能对应 a1 峰. 随着电位、电流增加, 铬氧离子团进一步发生 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\rightarrow\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$, 即 a2 峰. 而 a3 和 a4 峰可能分别对应着二价铬到三价铬、三价铬到六价铬的转变, a5 峰对应着析氧峰. a6 和 a7 峰分别对应着六价铬 $\rightarrow$ 三价铬、三价铬 $\rightarrow$ 二价铬的转变. 但是, 当氟离子加入含铬溶液时 a2 处氧化峰消失, 而且在两个还原峰的电流密度绝对值增大. 这可能是由于氟离子抑制了二价铬到三价铬转变(三价铬可降低镀液电导率^[3]), 从而提高了溶液离子扩散, 改变其导电性. 由图 1(b)铝合金阳极在含铬溶液、铬氟溶液的交流伏安曲线可知, 氧化和还原过程存在明显的不对称性. 在阳极扫描过程, 含铬溶液和含铬氟溶液分别在电位 $-0.1, 0.2$ 和 1.3 V 出现三个小的氧化峰, 即 b1 峰可能对应着铅向 PbO 转变, b2 峰可能对应着基体铅、铬酸铅和 PbO 向 PbO_{1+x} ($0<x<1$) 转变, b3 峰对应着铬酸铅、 PbO_{1+x} 和少量的基体铅转化 $\beta\text{-PbO}_2$ 反应. 随着电位继续增加到 1.8 V , 在含铬溶液中电流密度迅速提高, 而在含铬氟溶液中的电流密度变化较小, 这可能是由于在含铬溶液中阳极表面 $\beta\text{-PbO}_2$ 膜有逐渐被氧化成导电性差的 $\alpha\text{-PbO}_2$ 趋势, 增加了阳极表面电阻, 而 F 离子加入腐蚀了生成的 $\beta\text{-PbO}_2$ 薄膜层, 导致无 $\beta\text{-PbO}_2\rightarrow\alpha\text{-PbO}_2$ 氧化过程. 在阴极扫描

图1 不同阳极条件下氟离子对交流伏安曲线影响

(a)碳阳极; (b)铅合金阳极; (c)铅氧化物阳极

Figure 1 A. C. voltammetry of different anode materials in F ions solution

(a) C anode; (b) lead alloy anode; (c) lead oxide anode

过程, 含铬溶液分别在电位 1.35 和 -0.6 V 出现了两个明显的还原峰 b4, b5, 其可能分别对应着 β -PbO₂ 向铬酸铅转变和铬酸铅向单质铅转变. 但是, 含铬氟溶液的还原过程只有一个 b5 峰, 这也说明了生成的 β -PbO₂ 可能被 F 离子腐蚀, 无 β -PbO₂ $\rightarrow$ 铬酸铅还原过程. 图 1(c) 为铅氧化物阳极在含铬、氟溶液的交流伏安曲线, 其分解为(c-1), (c-2)和(c-3)三个图, 即铬酐浓度 150 g/L 循环伏安曲线、铬氟溶液氧化过程曲线和还原过程曲线. 由图(c-1)可知, 氧化过程出现了两个小峰 c1, c2, 还原过程也出现了两个峰 c4, c5, 且四个峰电流密度均较小; 与图 1(a), 1(b)比较可知, c1 峰可能对应着铬酸铅生成峰,

而 c2 峰的位置与 b2 峰的位置基本相同, 可以推断 c2 峰处可能铅向 PbO 转变; 当电压大于 0.75 V 后, 电流密度迅速增加, 这可能发生 PbO $\rightarrow$ α/β -PbO₂ 转变或可能发生二价铬 $\rightarrow$ 三价铬 $\rightarrow$ 六价铬转变; 由图(c-2)含铬氟溶液氧化过程可知, 随着氟化物浓度的增加, 与 b₁ 峰位置相同的 c6 峰的电流密度减小, 而与 b₃ 峰位置相同的 c7 峰的电位逐渐增加. 由此可以推断, 溶液中氟离子腐蚀了 PbO₂, 而且随着浓度的增加腐蚀性越强. 图(c-3)为含铬氟溶液还原过程, 由图可知, 氟化物浓度为 3 g/L 时出现了两个还原峰, 峰电位分别为 -0.88 和 -1.14 V; 氟化物浓度为 7 g/L 时也出现了两个还原峰, 峰电位分

别为 -1.01 和 -1.09 V; 而氟化物浓度为 5 g/L 出现了一个还原峰, 其峰电位为 -1.02 V. 这可能是由于氟离子在电场作用下发生聚合, 形成多氟离子团, 如 HF_2^- , H_2F_3^- , H_3F_4^- [12~14], 其腐蚀特性有着明显差别 [10,11], 导致铅的氧化物不同程度腐蚀. 因此, 还原过程出现了 $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbO}_{1+x}$ ($0 < x < 1$) 转变, 再由 PbO_{1+x} ($0 < x < 1$) 还原成单质铅, 且峰的位置发生了漂移.

2.2 氟离子对阳极的交流阻抗谱影响

图 2 为不同阳极条件下氟离子对 Nyquist 曲线的影响及相应的等效电路图. 由图 2(a)可知, 对于碳阳极在

图 2 不同阳极条件下氟离子对 Nyquist 曲线的影响

(a)碳阳极; (b)铅合金阳极; (c)铅氧化物阳极

Figure 2 Nyquist plots of different anode materials in F ions solution

(a) C anode; (b) lead alloy anode; (c) lead oxide anode

溶液中的交流阻抗谱, 主要是单容抗现象, 氟离子加入只是减小容抗弧的半径. 这说明氟离子可以提高溶液的导电性. 对于图 2(b)铅合金阳极在含铬溶液和含铬氟溶液的交流阻抗谱及其等效电路, 在含铬溶液中的交流阻抗谱不仅出现容抗弧, 而且有明显的感抗现象. 对于交流阻抗谱图出现感抗现象可能是由于在电场作用下, 电极附近铬离子产生聚合现象, 且电极与离子之间的结合均为电子力结合, 而铬-氧离子团为化学键结合, 导致铬-氧离子团沿着电力线梯度变化, 从而形成感抗现象. 但是, 当氟离子加入含铬溶液, 高频区仍为容抗弧, 低频区则转变为 Warburg 阻抗, 感抗现象消失. 这说明了氟离子可以影响铬-氧离子聚合, 进而消除了感抗现象; 阳极膜的形成过程受扩散控制. 由图 2(c)铅氧化物阳极在含铬溶液和含铬氟溶液的交流阻抗谱和等效电路图可知, 铅氧化物阳极在两种溶液中阻抗谱图均由高频、中频容抗和低频 Warburg 阻抗组成, 不同的是氟离子加入含铬溶液中大大减小了交流阻抗谱容抗弧半径. 这也同样说明了氟离子可明显地提高铅氧化物阳极导电性.

2.3 氟离子对阳极半导体性能的影响

图 3 为不同阳极条件下氟离子对 Mott-Schottky 曲线的影响. 由图 3(a)可知, 在电位 $-0.4 \sim 0.3$ V, $0.3 \sim 0.5$ V 和 $0.5 \sim 1.2$ V 之间, 电容随着电位的变化均出现了一个峰值. 但是, 氟离子的加入, 大大降低了电容的峰值, 而且当电位大于 0.2 V 后电容值变化趋于平缓. 这可以用电介质极化理论解释 [12~14]. 聚合物作为一种电介质, 处于电解质溶液与导体基体之间, 可看作一个平行板电容. 当两极板间充满电介质时, 其电荷发生再分布, 产生了极化. 电介质在电场作用下的极化分为位移极化、偶极极化和空间电荷极化, 石墨电极是比较良好的导体, 与电解质溶液二者形成了平行板电容, 而电解质中铬氧离子团极易聚合, 在电场作用下极性分子铬酸根离子和氢氧根离子沿电场方向的偶极距矢量总和不为零, 产生了极化. 此外, 由于铬离子随着浓度增加, 其聚合形式产生了转变, 这也导致随着电位增加, 可能形成多个平行板电容. 而当氟离子加入电解质溶液后, 在电解质溶液侵蚀和电场作用下产生了较多的移动载流子, 减小了电介质电容, 促使了偶极极化向空间电荷极化转变. 由图 3(b)和 3(c)可知, 铅合金和铅氧化物阳极在溶液得到的 Mott-Schottky 曲线斜率均为正值, 说明二者均为 n 型半导体, 根据 Mott-Schottky 公式计算可知, 载流子密度均为 10^{18} cm^{-3} 数量, 但铅氧化物阳极的载流子密度要大于铅合金载流子密度级. 针对 n 型半导体, 导电是通过缺陷携带电子来实现, 对于铅氧化物阳极来说, 氧空位作为掺杂, 进而提高了载流子密度, 而对于铅合金阳极来说, 缺陷数量明显降低, 且其表面主要形

图3 不同阳极条件下氟离子对 Mott-Schottky 曲线的影响

(a)碳阳极; (b)铅合金阳极; (c)铅氧化物阳极

Figure 3 Effect of Mott-Schottky curves on different anode materials in Cr and F ions solution

(a) C anode; (b) lead alloy anode; (c) lead oxide anode

成了钝化膜, 导致载流子密度减小. 当溶液中添加氟离子时, Mott-Schottky 曲线斜率减小, 载流子密度增加. 这说明氟离子加入增强了溶液离子的扩散性, 提高了阳极的导电性, 但也提高了溶液的腐蚀性. 由此可知, 铅合金阳极抗腐蚀性要好于铅氧化物阳极. 在电位为 $-0.4 \sim 0.1$ V, 铅氧化物阳极在含铬溶液电容出现了一个明显的小峰, 而铅合金阳极出现的峰较小, 这主要是含铬溶液与电极在电场作用下形成了平行板电容, 也产生了偶极极化.

3 结论

氟离子对溶液中铬离子化学状态和阳极材料电化学特性有着重要的影响. 在氧化还原过程中, 氟离子消除了以石墨为阳极电位 0.7 V 处的氧化峰, 降低了铅合金和铅氧化物阳极的氧化电流密度, 改变了铅合金和铅氧化物阳极的氧化还原历程. 铬氧离子团在电场作用下发生聚合现象, 在铅合金阳极表面形成感抗现象, 阻抗较大. 氟离子消除了铬氧离子团在阳极表面的感抗现象, 降低了容抗弧半径, 提高阳极材料在含铬溶液中导电性. 铅合金阳极和铅氧化物阳极均为 n 型半导体, 载流子密度为 10^{18} cm^{-3} 数量级, 但铅氧化物阳极的载流子密度大于铅合金载流子密度. 氟离子提高了阳极材料的载流子密度.

References

- Han, M.-H.; Jegal, J. P.; Park, K. W. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 4948.
- Zumelzu, E.; Cabezas, C.; Delgado, F. *J. Mater. Process. Technol.* **2004**, *152*, 384.
- Hu, R.-N.; Chen, S.-Q. *Technology of Practical Chromium Plating*, National Defence Industry Press, Beijing, **2005**, p. 7 (in Chinese). (胡如南, 陈松祺, 实用镀铬技术, 国防工业出版社, 北京, **2005**, p. 7.)
- Li, D.-G.; Zhou, G.-S. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 617 (in Chinese). (李党国, 周根树, 化学学报, **2008**, *66*, 617.)
- Li, D.-G.; Zhou, G.-S.; Zhang, J.; Zheng, M.-S. *Sci. China* **2007**, *37*, 335 (in Chinese). (李党国, 周树根, 张娟, 郑茂盛, 中国科学(B 辑: 化学), **2007**, *37*, 335.)
- Bonnefonta, A.; Morschl, R.; Bauer, P. *Electrochim. Acta* **2009**, *55*, 410.
- Roto, R.; Villemure, G. *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 2539.
- Chen, M.; Du, C.-Y.; Yin, G.-P. *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 1522.
- Michael, E. G.; Michael, P. *J. Electroanal. Chem.* **2009**, *631*, 62.
- Li, J.-Z.; Huang, J.-G.; Tian, Y.-W.; Liu, C.-S. *Trans. Non-ferrous Met. Soc. China* **2009**, *19*, 50.
- Beijing Normal University, *Inorganic Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2003**, p. 1 (in Chinese). (北京师范大学, 无机化学, 高等教育出版社, 北京, **2003**, p. 1.)
- Jorcina, J. B.; Krawiec, H.; Pébèrea, N. *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 5775.
- Wang, C.; Zhong, Q.-D.; Chou, K.-C.; Lu, X.-G. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **2008**, *24*, 1277 (in Chinese). (王超, 钟庆东, 周国治, 鲁雄刚, 物理化学学报, **2008**, *24*, 1277.)
- Wang, C.; Sheng, M.-Q.; Zhong, Q.-D.; Chou, K.-C.; Lu, X.-G. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 709 (in Chinese). (王超, 盛敏奇, 钟庆东, 周国治, 鲁雄刚, 化学学报, **2009**, *67*, 709.)

(A1106103 Zhao, X.)