

文章编号: 1004-0609(2003)04-1051-06

铅镉二元合金的共沉积添加剂^①

高云芳¹, 张鉴清², 张 昭², 李祖光¹, 刘文涵¹

(1. 浙江工业大学 化学与材料工程学院, 杭州 310014; 2. 浙江大学 化学系, 杭州 310027)

摘 要: 采用线性电位扫描法对铅、镉二元合金共沉积中适用的添加剂进行了筛选, 研究了不同种类添加剂对铅、镉电沉积的影响, 并分析讨论了添加剂的作用。通过对合金镀层中铅、镉元素含量的测定和合金镀层对应的阳极溶出极化曲线的测试和分析, 证明了合金镀层中的铅、镉是一种单金属混合物。研究表明, 采用本合金电沉积技术可获得镀层性能良好的、不同镉含量的铅、镉二元合金镀层。

关键词: 铅; 镉; 合金电沉积; 添加剂

中图分类号: TQ 153.2

文献标识码: A

铅镉合金镀层是一种较有用的铅合金镀层, 其传统用途为耐腐蚀防护镀层、耐磨材料(轴承中的轴瓦)等^[1-3]。近年来有研究表明, 铅镉合金镀层可用于制备铅晶电极^[4-6], 用于铅晶体蓄电池的开发^[7, 8], 而铅晶体蓄电池技术的开发有可能大大改进现有传统铅酸蓄电池的生产技术, 因此铅镉合金电沉积技术的开发具有较重要的现实意义。据文献^[1-3, 6-9]报道, 铅镉二元合金的电化学共沉积一般是在氟硼酸盐、氟硅酸盐、柠檬酸盐等镀液中进行的, 镀层中镉的质量分数为 1%~30%, 由于氟硼酸根离子浓度很高, 废水处理困难。最近有研究表明可采用高氯酸盐介质, 其关键是选用合适的有机添加剂。氨基磺酸($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$)是一种较常用的镀液组分, 在铅单组分电沉积中获得了良好的应用^[10, 11], 它易溶于水, 可以和很多金属离子形成络离子, 毒性小, 分散能力好。氨基磺酸镉和氨基磺酸铅都可以在较大浓度范围内工作, 废水处理也十分简单, 是一种良好的有待开发的镀液体系^[12]。本研究以氨基磺酸溶液为镀液体系, 研究铅、镉二元合金电化学共沉积技术的开发及添加剂的作用。

1 实验

1.1 仪器和试剂

实验中采用的仪器主要有 273A 电化学综合测试仪(美国 EG&G Princeton Applied Research), 三电极电解池(自制), SQ-10 高精度计量电源(浙江三强科技

工业有限公司), 85B-2 型恒温磁力搅拌器(江苏南通科学仪器厂), PZ-93 型自动量程数字电压表(上海电表厂), 恒温水浴锅(上海实验仪器厂)。

采用的试剂主要有: 氧化铅, 氧化镉, 氨基磺酸, 间苯二酚, 对苯二酚, 明胶, 脂肪醇聚氧乙烯醚, 十六烷基四甲基溴化铵, 碳酸胍盐, 氟硼酸铵。试剂中除脂肪醇聚氧乙烯醚外均为分析纯。实验中试剂均采用蒸馏水配制。

1.2 实验方法

1.2.1 添加剂对铅电沉积的影响

镀铅基础镀液含: Pb^{2+} 15.0 g/L (0.072 mol/L), 游离 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 48.5 g/L (即 0.5 mol/L); pH 约为 1.0。分别取 30 mL 基础镀液, 加入苯二酚、明胶、有机胍盐、十六烷基四甲基溴化铵等十几种不同的添加剂(1 g/L), 用 273A 电化学综合测试仪进行线性电位扫描测试, 从 -0.380 V (vs SCE) 开始扫描, 至 -1.000V, 获得相应的线性电位扫描图, 据此选择对铅电沉积有良好抑制作用的添加剂(具有较大的沉积过电位)。为简便起见, 文中各添加剂分别表示为: 间苯二酚(添加剂 A)、脂肪醇聚氧乙烯醚(添加剂 B)、明胶(添加剂 C)。文中除特别说明外, 所有电极电位均相对于饱和甘汞电极(SCE), 所有实验温度均为(30±2)℃。

1.2.2 添加剂对镉电沉积的影响

镀镉基础镀液含: Cd^{2+} 30.0 g/L (即 0.267 mol/L), 游离 $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 48.5 g/L (0.5 mol/L); pH 为 1.0

① 基金项目: 浙江省科委“九五”重点资助项目(962101066)

收稿日期: 2001-11-18; 修订日期: 2002-12-02

作者简介: 高云芳(1965-), 博士。

通讯联系人: 高云芳, 博士; 电话: 0571-88862271, 88320143; E-mail: Gaoyf@163.com

左右。分别取 30 mL 基础镀液, 用 273A 型电化学综合测试仪进行阴极方向线性电位扫描, 考察镀铅添加剂对 Cd^{2+} 电沉积的影响, 添加剂加入量为 1 g/L。

1.2.3 添加剂对铅、镉合金电化学共沉积的影响

镀铅、镉基础镀液含: Pb^{2+} 15.0 g/L (0.072 mol/L), Cd^{2+} 30.0 g/L (0.267 mol/L), 游离 $\text{NH}_2\text{-SO}_3\text{H}$ 48.5 g/L (0.5 mol/L)。分别取 30 mL 基础镀液, 同样进行阴极方向线性电位扫描测试, 考察添加剂 A (1 g/L)、B (1 g/L) 及组合添加剂 B (1 g/L) 与 C (0.5 g/L) 对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 电化学共沉积的影响。

1.2.4 铅镉合金共沉积层的成分及铅、镉的存在方式

从铅镉合金镀层中取出若干块位置对称、大小相同的试样片 (20 mm × 20 mm), 分别进行常规化学分析和电化学恒电流阳极溶出测试。化学分析采用化学滴定法^[13], 电化学恒电流阳极溶出测试中选用 0.2 mol/L NH_4FB_4 作介质, 以 0.01 A/cm² 恒电流阳极溶出, 实时测试阳极溶出过程中铅镉合金阳极的电位—时间—电量数据, 以绘制电位—时间曲线。

2 结果与讨论

2.1 铅镉合金电化学共沉积的可行性

不同金属离子实现电化学共沉积的基本条件是其还原电位相近, 在最简单的情况下 (假定在阴极上这些金属无相互作用) 必须达到如下要求:

$$\varphi_1^\ominus + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 - \eta_1 = \varphi_2^\ominus + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2 - \eta_2 \quad (1)$$

式中 $\varphi_1^\ominus$ 和 $\varphi_2^\ominus$ 分别为待沉积金属的标准电极电位; a_1 和 a_2 为溶液中待沉积金属离子的活度; η_1 和 η_2 为待沉积金属离子电沉积的阴极过电位; z_1 和 z_2 为待沉积金属离子电化学还原的电子数。共沉积层中不同金属的质量分数取决于给定条件下这些离子电化学还原的相对速度。实现合金共沉积的传统方法有 3 个: 改变浓度比; 采用络合剂; 采用添加剂。

对于铅、镉共沉积来说, 其标准电极电位分别为: $\varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^\ominus = -0.129 \text{ V}$ (vs SHE), $\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^\ominus = -0.402 \text{ V}$ (vs SHE), $\Delta\varphi^\ominus = 0.273 \text{ V}$ 。根据 Nernst 方程, 常温下二价金属离子浓度比改变一个数量级, 电极电位改变 29.6 mV。由此可见, 对于目前如此大的电位差, 只采用改变浓度比的办法显然行不通。对绝大多数络合剂来说, 其相应 Pb^{2+} 络合物与 Cd^{2+} 络合物的稳定常数十分接近^[14], 因此采用络

合物的方法也很难奏效。由此看来, 要实现铅镉合金共沉积, 最重要的办法就是采用添加剂。

2.2 添加剂对铅镉合金共沉积的影响

2.2.1 添加剂对铅电沉积的影响

在镀铅基础液中分别加入十几种不同的添加剂, 据所得线性电位扫描图 (LSV) 中铅电沉积的电位、电流改变情况进行添加剂的初步筛选, 选出 3 种效果良好的添加剂, 图 1 所示为其 LSV 图, 其相应的阴极还原峰电位 (φ_p)、峰电流密度 (J_p) 的改变情况如表 1 所示。

表 1 添加剂对铅电沉积的影响

Table 1 Influence of additives on electrodeposition of Pb

Additive	φ_p/V	$J_p/(\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$	$\Delta\varphi_p/\text{V}$	$J_{p, \text{add}}/J_{p, \text{blank}}$
Blank	-0.445	-315		
Additive A	-0.572	-201	0.127	63.8%
Additive B	-0.793	-179	0.348	56.8%
Additive C	-0.751	-128	0.306	40.6%

由图 1 可见, 与不加添加剂的空白镀液相比, 镀液中存在添加剂 A、B、C 时, Pb^{2+} 阴极还原电位均有较大幅度的负移, 表明这 3 种添加剂均能较为显著地提高铅电沉积的极化过电位, 而且相对来说, 添加剂 B 的极化增加幅度最大 ($\Delta\varphi_p = 0.348 \text{ V}$)。此外, 在沉积电位负移的同时, 沉积电流密度明显减小, 证明了添加剂的极化作用。电沉积实验也可证明有添加剂存在的镀液中所制得的铅镀层晶粒十分细致均匀, 且与基体结合优良。

2.2.2 添加剂对镉电沉积的影响

在镀镉基础液中, 加入上述对铅电沉积有良好抑制作用的 3 种添加剂, 获得如图 2 所示的 LSV 图, 其相应的阴极还原峰电位、峰电流密度的改变情况如表 2 所示。

表 2 添加剂对镉电沉积的影响

Table 2 Influence of additives on electrodeposition of Cd

Additive	φ_p/V	$J_p/(\text{A}\cdot\text{m}^{-2})$	$\Delta\varphi_p/\text{V}$	$J_{p, \text{add}}/J_{p, \text{blank}}$
Blank	-0.753	-1056		
Additive A	-0.810	-782	0.057	74.1%
Additive B	-0.775	-401	0.022	38.0%
Additive C	-0.793	-24.0	0.04	2.3%

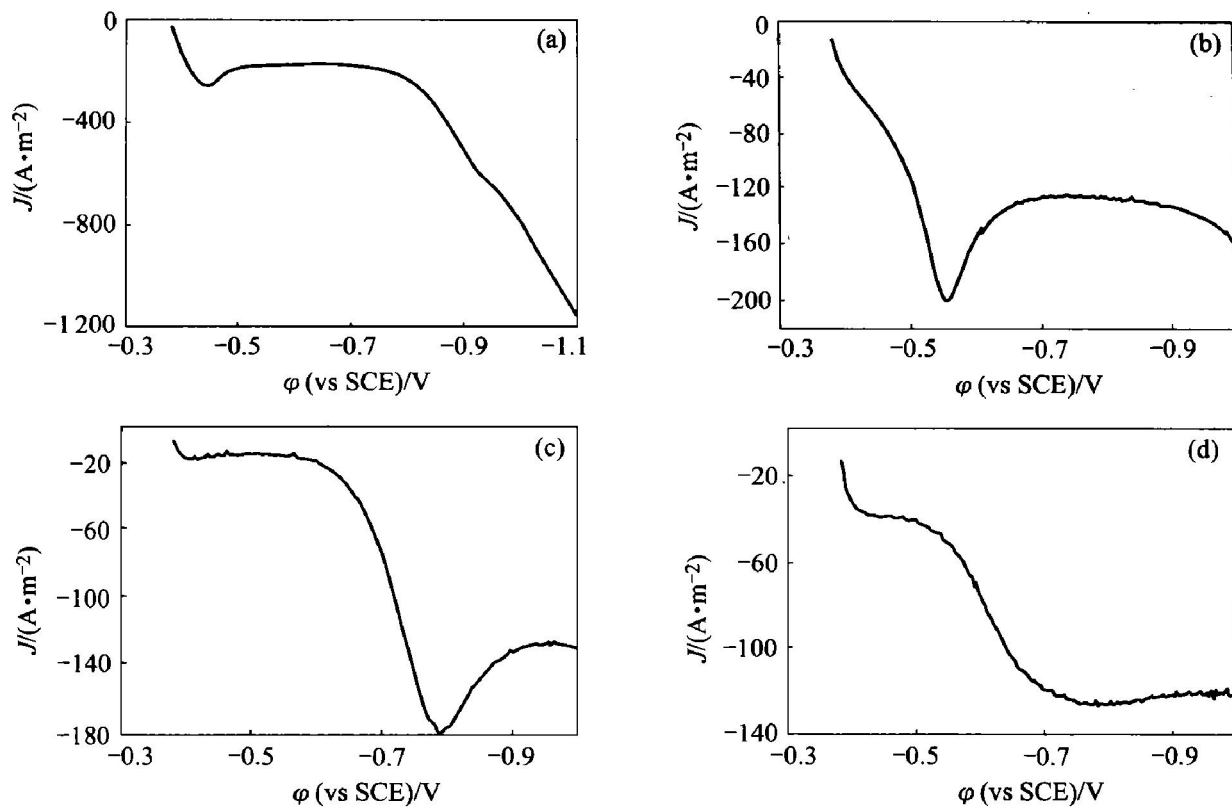


图 1 氨基磺酸镀液体系中添加剂对铅电沉积影响的线性电位扫描图(LSV)

Fig. 1 Linear sweep voltammograms of Pb electrodeposition in aminosulfuric acid with different additives

(a) —Blank bath; (b) —Additive A (1 g/L); (c) —Additive B (1 g/L); (d) —Additive C(1 g/L)

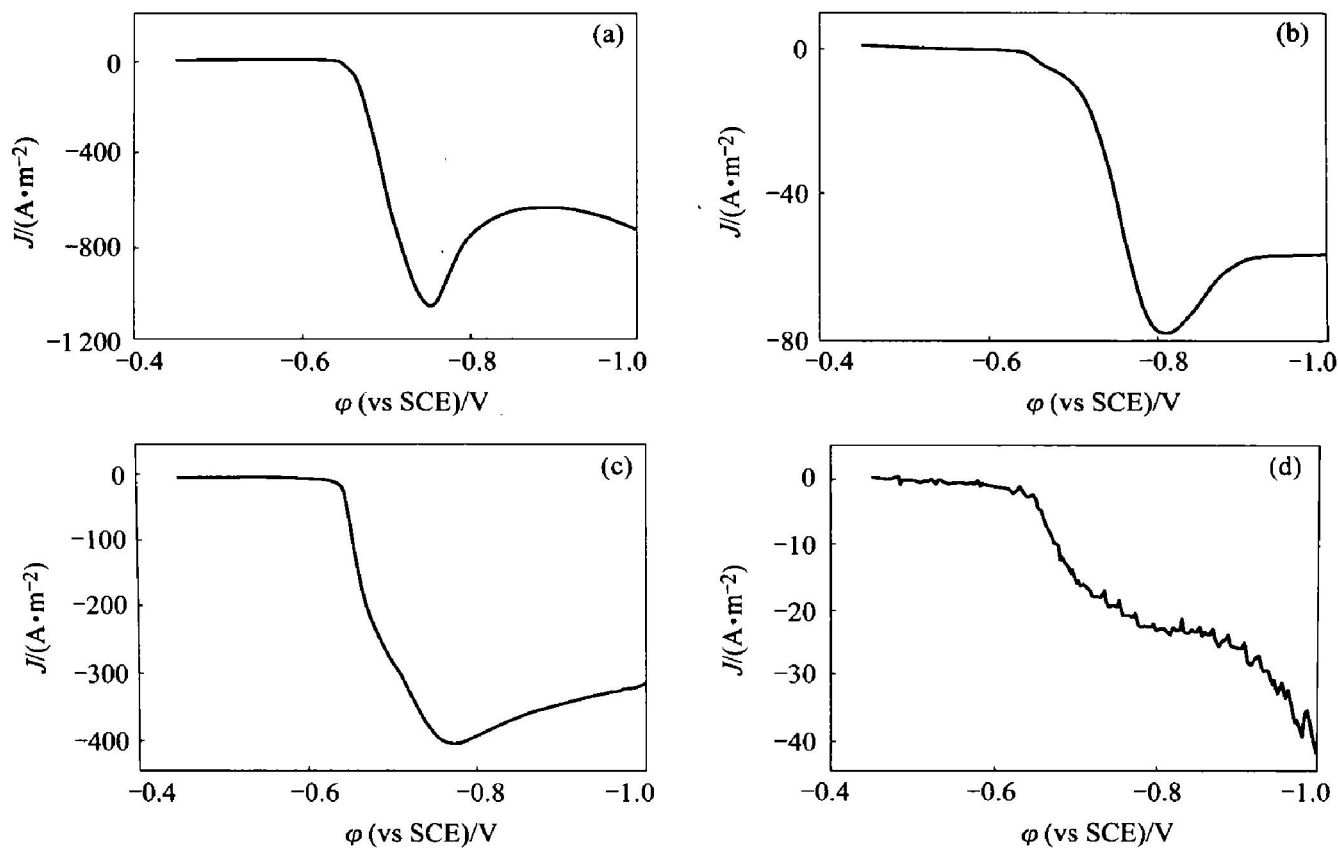


图 2 含不同添加剂的氨基磺酸镀液体系中镉电沉积的线性电位扫描图(LSV)

Fig. 2 Linear sweep voltammograms of Cd electrodeposition in aminosulfuric acid with different additives

(a) —Blank bath; (b) —Additive A(1 g/L); (c) —Additive B(1 g/L); (d) —Additive C(1 g/L)

由图2、表2可见,与不加添加剂的空白镀液相比,加有添加剂A、B、C的镀镉液中, Cd^{2+} 的阴极还原(电沉积)电位和电流密度均有不同程度的改变,其中添加剂A对镉的电沉积过程影响不大,沉积峰电位、峰电流密度改变较小,证明添加剂A对铅电沉积的极化作用具有明显的选择性,这正是对较难电沉积的镉与较易电沉积的铅实现共沉积所希望的。

添加剂B对镉的电沉积过程影响也不很大,沉积峰电位几乎没有改变,只是沉积峰电流密度有较大幅度的降低,但与图1(c)中该添加剂对铅沉积电流密度的影响相比,镉沉积电流密度较大,说明添加剂B对镉、铅实现共沉积比较有利。

添加剂C对镉的电沉积影响很大,尽管沉积峰电位并没有明显改变,但沉积电流密度有了很大的降低,证明添加剂C对镉的电沉积也具有显著的抑制作用。图1(d)中当电位大于 -0.660 V 时,添加剂C对铅沉积电流密度显著的抑制作用,说明添加剂C在铅镉合金共沉积镀液中被选用时,要考虑其与其它添加剂之间的协同作用,且要控制其用量。

2.2.3 组合添加剂对铅、镉共沉积的影响

在铅、镉合金共沉积基础镀液中,加入对铅电

沉积有良好抑制作用、对镉电沉积影响不大的添加剂A、B及由B、C组成的组合添加剂,获得如图3所示的LSV曲线。

由图3(a)可见,空白镀液中铅、镉的电沉积过程可清晰地分开,沉积峰电位拉得很开,且总体上铅、镉的电沉积电流密度都很大,表明铅、镉的电沉积过程进行得很快,但不能实现共沉积。

图3(b)中,加入添加剂A后,铅电沉积峰电位出现较大负移,沉积电流密度也有了一定降低,表明加入添加剂A可显著加大铅电沉积过程的极化,有效抑制了铅的电沉积。但图中仍可看到两个分开的铅、镉电沉积步骤,证明单独采用添加剂A的效果并不非常理想。

图3(c)中,镀液中加入添加剂B后,铅沉积电流密度有了更大的降低,沉积峰电位更加负移,表明添加剂B对铅电沉积过程的极化作用更大。图中还可明显看到,当电位负于 -0.800 V 后,沉积电流密度增加很快;与图1、图2的对比分析可知,该增加的沉积电流密度应主要为镉的沉积电流,由此证明,采用添加剂B后,可使铅镉实现共沉积。

由图3(d)可见,加入组合添加剂后,铅电沉积的电流密度变得很小,只及空白镀液中铅沉积电流

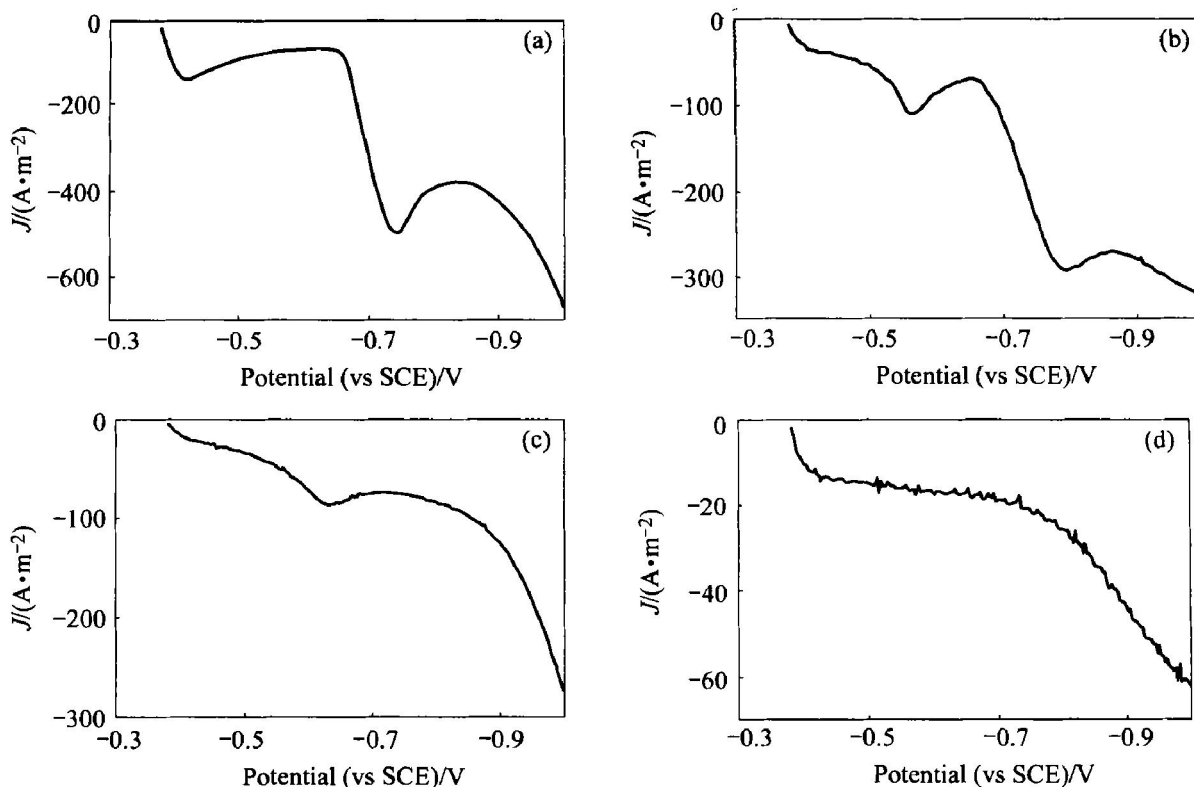


图3 氨基磺酸镀液体系中组合添加剂对铅、镉合金电沉积影响的LSV图

Fig. 3 Linear sweep voltammograms of Pb-Cd alloy electrodeposition in aminosulfuric acid bath with different additives

(a) —Blank bath; (b) —Additive A (1 g/L); (c) —Additive B(1 g/L); (d) —Additive B 1 g/L+ C 0.5 g/L

的十分之一, 铅的沉积电流峰已经消失, 铅沉积电流很平稳。而在镉析出电位区, 沉积电流几乎呈线性快速增大, 相应地可增加合金镀层中镉的含量, 同样可使铅镉实现共沉积。

2.3 铅镉合金镀层中铅、镉元素的含量分析和物相

在铅、镉合金电沉积基础液中加入组合添加剂 B 1 g/L+ C 0.5 g/L, 控制其它工艺条件为: 铅镉离子质量浓度比 15 g/L: 30 g/L、电流密度 200 A/m²、镀液温度 30 ℃等, 实施电镀并获得灰白色镀层。镀层外观十分致密, 与基体结合力很强, 按文献[8]中的化学滴定法分析其成分, 结果如表 3 所示。

由表 3 可见, 在含组合添加剂的镀液体系中进行电沉积, 可获得高镉含量的铅镉合金镀层。为进一步分析此合金镀层中铅、镉的存在状态, 进行了合金镀层的恒电流阳极溶出实验, 获得如图 4 所示的阳极电位—时间曲线。

由图4可见, 合金镀层在经历阳极溶出时, 呈

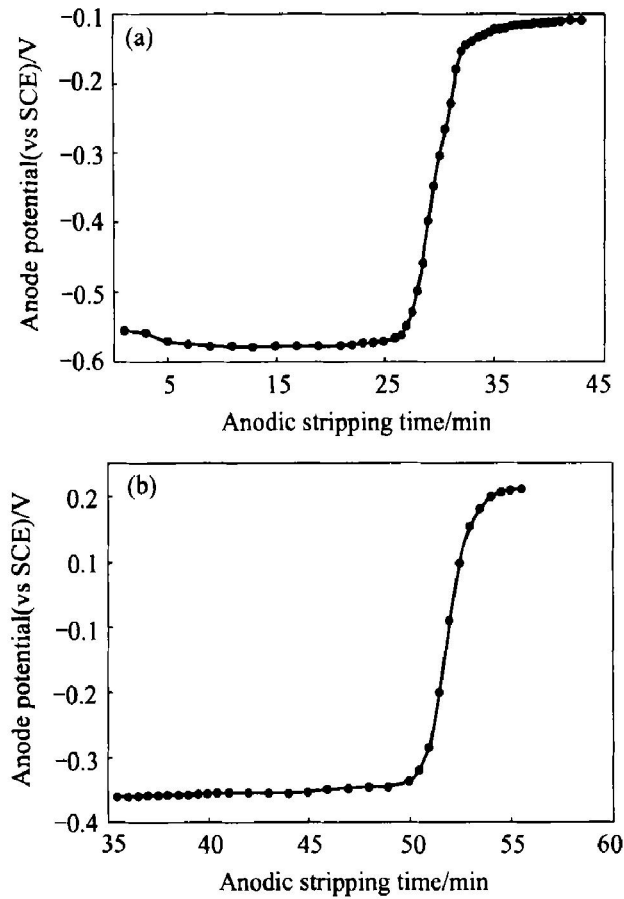


图 4 铅、镉合金共沉积层
恒电流阳极溶出的电位—时间曲线

Fig. 4 Potential—time curve of electrodeposited Pb-Cd alloy layer by galvanostatic anodic dissolution in 0.2 mol/L NH₄FB₄ at $J = 0.01 \text{ A/cm}^2$
(a) —First potential jump; (b) —Second potential jump

表 3 铅镉镀层的化学滴定法测试结果

Table 3 Result of elemental detection of electrodeposited Pb-Cd layer by chemical titration

Layer	V_1/mL	V_2/mL	$w(\text{Cd})/\%$	$w(\text{Pb})/\%$
Titration of cadmium	30.00	13.31	41.08	
Titration of lead	30.00	17.50		58.52

现出明显的二阶段特征, 且每一阶段溶出前期, 阳极电位先缓慢变化, 直到达到一定的溶出时间, 阳极电位才发生突变。由此证明, 第一阶段对应于镉的电化学阳极溶出, 第二阶段对应于铅的电化学阳极溶出, 合金镀层中铅、镉均以单金属状态存在, 属机械混合物, 不是固溶体。

3 结论

- 1) 采用线性电位扫描法分析了铅、镉合金共沉积中添加剂的作用、并对添加剂进行了筛选。
- 2) 获得了一种制备铅、镉二元合金镀层的有效添加剂, 可用于制备不同镉含量要求的铅镉合金镀层。
- 3) 合金镀层中, 铅、镉以单金属的机械混合物状态存在, 并非固溶体。

REFERENCES

[1] Eyre D, Gabet D R. Electrodeposition of cadmium-lead alloys: fluoborate electrolytes[J]. Plating and Surface Finishing, 1985, 72(4): 74-80.

[2] Eyre D, Gabet D R, Eastham D R. Electrodeposition of cadmium-lead alloys: Part 1—Fluosilicate electrolytes[J]. Plating and Surface Finishing, 1985, 72(4): 113-117.

[3] Campillo B, Genesca J, Avila J, et al. Electrodeposition conditions of Pb-Cd alloy for wear applications[J]. Surface Engineering, 1998, 14(4): 320-324.

[4] 余兴增, 蔡加勒, 周绍民. 铅晶电极的制备及性能[J]. 电源技术, 1994, 18(2): 9-12.

YU Xing-zeng, CAI Jia-le, ZHOU Shao-min. The preparation and characteristics of the lead crystal electrode [J]. Chinese Journal of Power Sources, 1994, 18(2): 9-12.

[5] 黄成德, 张昊, 朱松然. 二氧化铅电极的晶体结构对放电容量的影响[J]. 应用化学, 2000, 17(1): 31-34.

HUANG Cheng-de, ZHANG Hao, ZHU Song-ran. Effect of

- crystal structure of PbO_2 on its discharge capacity [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2000, 17(1): 31-34.
- [6] SHI Kang, YAO Si-bin, ZHOU Shao-min. Studies on relationship between structure and properties of lead crystal electrode [A]. 46th International Society of Electrochemistry Meeting [C]. Xiamen: Xiamen University Press, 1995, 2: 5-48.
- [7] 刘军贤, 杨秀敏. 铅晶体蓄电池的进展[J]. 蓄电池, 1994(4): 33-37.
- LIU Jun-xian, YANG Xiu-min. Progress of lead crystal storage cell [J]. Chinese LABAT Man, 1994(4): 33-37.
- [8] 董明光, 刘万林. 铅晶体蓄电池[J]. 电池, 1991, 21(5): 23-26.
- DONG Ming-guang, LIU Wan-lin. Lead crystal storage cell [J]. Battery, 1991, 21(5): 23-26.
- [9] Gusev V, Krinari G, Kochman E. Electrodeposition of cadmium-lead alloy from citrate-polyethylenepolyamine solutions [J]. Protection of Metals, 1977, 13(3): 295-296.
- [10] Frederick A L. 现代电镀[M]. 北京航空航天大学译. 北京: 机械工业出版社, 1982.
- Frederick A L. Modern Electroplating [M]. Beijing University of Aeronautics and Astronautics transl. Beijing: Mechanical Industry Press, 1982.
- [11] 曾华梁, 吴仲达, 陈钧武, 等. 电镀工艺手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989. 380.
- ZENG Hualiang, WU Zhong-da, CHEN Junwu, et al. The Handbook of Electroplating Technology [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1989. 380.
- [12] 张 昊, 黄成德, 赵秉英, 等. 电沉积铅镉合金镀层的工艺研究[J]. 材料保护, 1996, 29(3): 7-9.
- ZHANG Hao, HUANG Cheng-de, ZHAO Bing-ying. Pb-Cd alloy electroplating [J]. Materials Protection, 1996, 29(3): 7-9.
- [13] 第一机械工业部上海材料研究所. 金属材料化学分析方法[M]. 北京: 机械工业出版社, 1982. 372-375.
- Shanghai Material Institute. Chemical Analysis Method of Metal Material [M]. Beijing: Mechanical Industry Press, 1982. 372-375.
- [14] 朱元保, 沈子琛, 张传福, 等. 电化学数据手册[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1984. 142-177.
- ZHU Yuan-bao, SHEN Zi-chen, ZHANG Chuan-fu, et al. The Handbook of Electrochemical Data [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Press, 1984: 142-177.

Additives for electrodeposition of lead-cadmium alloy

GAO Yun-fang¹, ZHANG Jian-qing², ZHANG Zhao², LI Zu-guang¹, LIU Wen-han¹

(1. College of Chemistry and Materials Engineering,

Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;

2. Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The electrodeposition of lead-cadmium alloy in aminosulfate bath was studied. The additives suitable for lead-cadmium electrodeposition were chosen by the method of linear potential sweep electrochemical technique. The effect of additives on the electrodepositions of lead, cadmium and lead-cadmium alloy were analyzed. The mechanism of the function of additives was also discussed. The phase composition in the Pb-Cd alloy is detected by electrochemical anodic dissolution and it is confirmed that both lead and cadmium exist in the form of mechanically single metal phase (not solid solution). It is concluded that this technique can be used for the preparation of lead-cadmium alloy plating which contains different content of cadmium.

Key words: lead; cadmium; alloy electrodeposition; additive

(编辑 龙怀中)