

次亚磷酸盐溶液电镀三价铬工艺的电化学^①

蒋汉瀛 王先友 郭炳昆

(中南工业大学冶金研究所, 长沙 410083)

摘 要 研究了次亚磷酸盐溶液电镀三价铬工艺的溶液化学性质, 对镀液中三价铬离子与次亚磷酸根离子的配位化合物进行了探讨。用线性电势扫描法、循环伏安法研究了镀液的电化学特征及镀液中氟离子、次亚磷酸根离子、溶液 pH 值对阴极析氢反应的影响。讨论了获得最佳电流效率的条件。

关键词 三价铬电镀 惰性配体 析氢反应

工业上为了改进产品的外观、耐蚀性和耐磨性, 广泛采用在空气中稳定、长期放置不变色的铬镀层作为表面层。然而, 传统的镀铬工艺是二十世纪二十年代由 Sargent、Fink 和 Eldridge^[1] 等人开发和完善起来的, 该工艺在使用中存在着如电流效率低、分散能力差、覆盖能力差、能耗大、小零件滚镀困难及电镀过程中不能断电等许多缺陷, 尤其是六价铬带来的严重环境污染。据报导^[2], 约有 41%~51% 的铬酐在清洗过程中流失, 流失的铬酸造成了严重的环境污染。为了改进镀铬工艺, 电镀工作者进行了长期而艰苦的努力, 研究从三价铬溶液中电镀铬的工艺。

目前报导的三价铬电镀工艺较多^[3-5], 除了甲酸盐工艺已成功地在北美和欧洲许多国家应用外, 其它工艺应用的尚不多。国内对三价铬电镀也进行了一些研究^[6, 7], 但至今未见有关某工业应用的报导。

Barnes 等^[8] 曾对次亚磷酸盐电镀工艺进行过研究, 但由于镀层色泽较暗而未获工业上的应用。Hwang^[9] 对该工艺作了进一步的研究, 也未能在工业上应用。作者提出了光亮三价铬电镀工艺^[10], 主要研究了 Cr^{3+} 与 H_2PO_2^- 形成配合物的溶液化学及用电化学方法探讨各组分对电极行为的影响。

1 实验方法

实验溶液由分析纯试剂和去离子水配制。电化学实验用 Pt 丝作研究电极, 实验前用金相砂纸抛光, 用丙酮除油。电化学测试的溶液组成见表 1。

表 1 电化学测试的溶液组成(g/L)

组分	图 3	图 4	图 5
NH_4Cl	186	186	186
H_3BO_3	12	12	12
NaF	变量	4	
NaH_2PO_2		变量	
pH	变量	1.52	1.52

实验仪器是用 EG & G PARC M273 恒电位/恒电流仪与计算机联机, 用 M352 软件测试和进行数据处理。溶液 pH 值用 pHs-2A 型酸度计测定。

2 结果讨论

2.1 三价铬离子溶液的化学性质

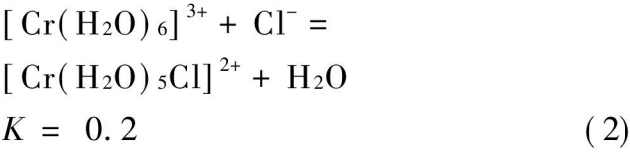
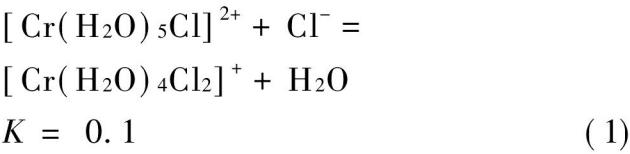
铬元素价电子构型是 $3d^5 4s^1$, Cr^{3+} 价电子构型是 $3d^3$ 。根据配位化学理论, d^3 构型的离

① 国家教委博士点基金资助项目(9453302) 收稿日期: 1995-04-15; 修回日期: 1995-11-09

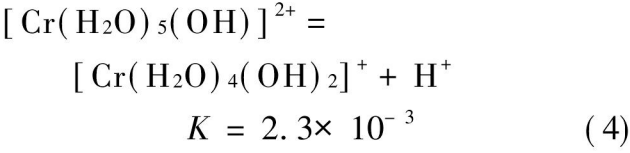
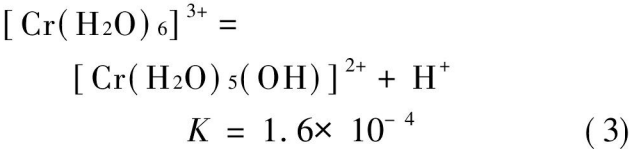
蒋汉瀛, 男, 68 岁, 教授, 博士生导师

子形成配合物是惰性很大的内轨型配合物，氧化和还原惰性都很高。

实验中用的铬盐是 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，其结构为 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。在水溶液中，配离子发生相互转化^[11]：



水解产生的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ 和 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 在溶液中将进一步水解^[11]：



反应(2)、(3)和(4)中的各级配离子在水溶液中能进一步水解，形成 μ -羟桥基的多核配合物，例如二聚的 $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、三聚的 $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 和有两个同分异构体的 $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$ 以及高聚的配合物。图 1 是各类配离子聚合物的结构^[12]，表 2 是各级聚合物的

$\text{p}K_a$ 值^[12]，图 2 是根据表 2 的结果计算的各级配离子在溶液中不同 pH 下的分布。

从图 1 可见，随着多核配离子的形成，其结构也越来越复杂，铬配离子的放电也就更加困难。

表 2 Cr(III) 配离子各级聚合物的 $\text{p}K_a$ 值

各级聚合物	$\text{p}K_a$
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	4.29
$[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}(\text{OH})_5]^{5+}$	1.6
$[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$	3.68
$[\text{Cr}_3(\text{OH})_4]^{5+}$	4.35
$[\text{Cr}_4(\text{OH})_6]^{6+}$ (异构体 I)	3.53
$[\text{Cr}_4(\text{OH})_6]^{6+}$ (异构体 II)	0.89

从图 2 可见：当溶液的 pH 值小于 2 时，溶液中的 Cr^{3+} 以单聚形式存在；当 pH 为 2~3 时，仍是单聚物占多数，但有一定的三聚物和少量的二聚物及四聚物。

由此可见，要维持铬连续不断地电沉积，应尽量控制溶液的 pH 值在 2.5 左右，使 Cr^{3+} 主要以单聚物的形式存在于溶液中。

2.2 各组分对镀液电化学行为的影响

2.2.1 pH 值的影响

镀液 pH 值直接影响 Cr^{3+} 在溶液中形成配体的种类及 H_2PO_2^- 的分布。而从图 3 可见，pH 值从 1.52 增加到 2.5 时，阴极极化略有增

图 1 Cr(III) 配离子各类聚合物的结构

图 2 不同聚合物中 Cr 分布
随溶液 pH 的变化

($[\text{Cr}]_{\text{tot}} = 0.1 \text{ mol/L}$)

1—单聚物; 2—二聚物; 3—三聚物;
4—四聚物; 5—五聚物

图 3 pH 值对析 H_2 反应的影响

1— $\text{pH} = 1.52$; 2— $\text{pH} = 2.5$

大, 峰电流略有下降, 故在所选范围内, pH 值对析 H_2 反应的影响不明显。

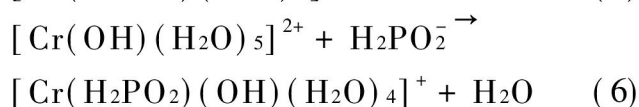
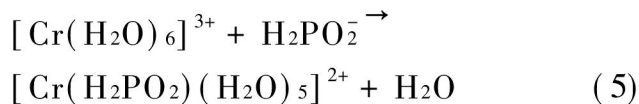
2.2.2 NaF 浓度的影响

从图 4 可见, NaF 的浓度对电极过程的影响比较大。随着 NaF 浓度的提高, 镀液的阴极极化逐渐增大, 析 H_2 反应越来越困难, 有利于提高镀铬的电流效率。但 F^- 的浓度不宜太高, 否则 F^- 将进入 $\text{Cr}(\text{III})$ 配离子的内界, 形成更为稳定的配离子, 从而降低镀铬的电流效

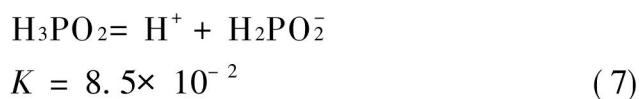
率, 故选择 4 g/L 较为适宜。

2.2.3 NaH_2PO_2 的影响

控制溶液的 pH 在 2.5 左右时, Cr^{3+} 以单聚物的形式存在, 但是单聚的 Cr^{3+} 的结构是 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, 仍是惰性很高的物质。为了改善其结构, 防止形成多核配离子, 加入 H_2PO_2^- 作为配体, H_2PO_2^- 和 Cr^{3+} 之间的络合反应如下:



H_2PO_2^- 是一个弱单基酸, 在溶液中电离 (见式(7)), 并与三价铬形成 1: 1 的配合物。



从图 4 可见, 增加 NaH_2PO_2 的含量会降低阴极极化, 使 H_2 易于析出, 从而降低镀铬的电流效率。这一方面是由于 H_2PO_2^- 与 Cr^{3+} 形成配离子后, 致使其放电困难; 另外从图 5 中可见 H_2PO_2^- 对析 H_2 反应有催化作用, 能降低其阴极极化。

图 4 NaF 含量对析 H_2 反应的影响

(扫描速度: 5 mV/s);

1—NaF 2 g/L ; 2—NaF 3 g/L ;

3—NaF 4 g/L ; 4—NaF 5 g/L

3 结论

三价铬离子在溶液中形成多核配合物, 其配合物的种类随溶液 pH 值而变化。 H_2PO_2^- 能

与 Cr^{3+} 形成 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{H}_2\text{PO}_2)]^{2+}$ 和 $[\text{Cr}$

参考文献

- 1 Brassard J. Met Fin, 1988, 86(7): 105.
- 2 刘培哲. 电镀与环保, 1984, 4(9): 15.
- 3 Smart D, Such T E, Wake S J. Trans Inst Met Fin, 1983, 61: 105.
- 4 Hsieh A K, Ee Y H, Chen K N. Met Fin, 1993, 92(5): 11.
- 5 Howarth J N, Pletcher D. J Appl Electrochem, 1988, 18: 644.
- 6 姚守拙, 李克平. 电镀与环保, 1988, 5(6): 1.
- 7 李惠东等. 材料保护, 1993, 26(9): 8.
- 8 Barnes C, Ward J J, House J. Trans Inst Met Fin, 1977, 53: 73.
- 9 Jin-Yih Hwang. Plat Surf Fin, 1991, 78(5): 18.
- 10 王先友, 蒋汉瀛. 电镀与环保, 1995, 15(4): 7.
- 11 Cotton F A, Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons Inc, 1972: 641.
- 12 Hans Stunzi, Leone Spicca. Inorg Chem, 1989, 28: 66.

$(\text{H}_2\text{PO}_2)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ 等配离子; H_2PO_2^- 是

图5 NaH_2PO_2 加入对析 H_2 反应的影响

(扫描速度: 5 mV/s)

1— NaH_2PO_2 194 g/L; 2— NaH_2PO_2 0 g/L

单基酸, 和 Cr^{3+} 的配合物是 1: 1 型的。镀液的 pH 值在 1.5~2.5 之间对析 H_2 反应影响不明显, 但能影响形成配离子的速度。 NaF 能抑制 H_2 的析出, 提高镀铬电液效率。 NaH_2PO_2 可加速析出 H_2 。

ELECTROCHEMICAL STUDY OF PROCESS FOR TRIVALENT CHROMIUM PLATING CONTAINING HYPOPHOSPHITE BATH

Jiang Hanying, Wang Xianyou, Guo Bingkun

Institute of Metallurgical Physicochemistry and Materials,

Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT The properties of solution chemistry for the process of trivalent chromium plating containing hypophosphite have been investigated. The coordination compounds between trivalent chromium ions and hypophosphite ions have also been discussed. By means of potentiodynamic scanning and cyclic voltammetry, effects of electrochemical characteristics and hydrogen evolution on bath components have been studied.

Key words trivalent chromium plating inert ligand hydrogen evolution

(编辑 李 军)