

烟酸镀银体系及其添加剂的研究

陈家越

(福建船政交通职业学院职业教育研究院,福建 福州 350007)

摘要:当前镀银行业使用的镀液主要是氰化物镀银溶液,而氰化物镀银溶液在电镀过程中对操作工人造成的危害以及对环境造成的污染非常大。通过利用循环伏安法、线性扫描伏安法、恒电位等电化学方法对烟酸镀银体系进行分析,并对烟酸体系的添加剂进行筛选,得到较为优良的烟酸镀银液体系来替代氰化物镀银,以解决镀银液的危害和环境污染问题。

关键词:烟酸;添加剂;酒石酸锑钾;亚硒酸钾

烟酸在空气中稳定,不吸潮,在日用化学工业中,它可用于合成头发生长的促进剂、染发助剂,还可用于制造感光材料中的抗氧化剂和抗灰雾剂。烟酸是极佳的光亮剂,若镀隔、镀锌时,在每升电镀液中只要添加1~10g,即有显著的效果^[1]。

烟酸镀银化学性能比较稳定,成分简单,操作方便,杂质易除去。在镀前无需浸银和汞,便可直接进行电镀银,其镀层结合力好。另外,烟酸除了本身有表面活性剂的作用外,还可以在碱性溶液中对银起到很强的络合作用^[2]。烟酸镀银液中,银主要与铵根离子络合,烟酸具有较强的吸附能力,并能起辅助络合作用,增强了阴极极化,能得到外观光亮结晶细致、光亮、韧性好的银镀层,镀液的主要性能接近于氰化物镀银溶液。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

(1)仪器。①CHI 832 电化学工作站(上海辰华仪器公司),采用三电极系统:铂电极(直径25 μm)或银电极(直径200 μm)作为工作电极,银丝或 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 作为参比电极,铂柱电极作为对电极。②CHI 440 电化学石英晶体微天平(上海辰华仪器公司)。③PL 2002 电子精密天平(Mettler toledo)。④pH计:PD-501型便携式多功能测量仪(上海三信仪表厂)。⑤KQ 218 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。⑥Milli-Q超纯水系统(Millipore, Bedford, USA)。

(2)试剂。包括亚硒酸钾(Alfa Aesar试剂有限公司,AR)、硝酸银、硝酸钾、酒石酸锑钾、氢氧化钾(国药集团化学试剂有限公司,AR),其他试剂均采用分析

纯。本实验过程中配制溶液与冲洗电极均用去离子水,实验均在室温条件(25 $^{\circ}\text{C}$ 左右)下避光进行。

1.2 实验方法

烟酸镀液的配制:将硝酸银和烟酸溶解于1/3欲配制的溶液体积的去离子水中,加入氨水直至白色沉淀全部溶解,加入硫酸铵,待硫酸铵全部溶解后再加水至所需体积。

添加剂实验:取烟酸镀银液20mL于烧杯中,根据计算的量逐步加入添加剂,每次加入时搅拌溶液,并在超声波仪器中利用超声使添加剂分散均匀。为获得良好的重现性,实验使用的电极必须更新电极表面,使电极保持处在相同的状态,因此在每次实验之前,用0.05 μm 的氧化铝粉末抛光电极,并用二次水充分淋洗。

2 结果与讨论

2.1 实验条件的选择

在镀银体系中添加不同添加剂,并考察其对银沉积的影响,要求镀银体系的稳定性要好,同时,在相同的条件下必须能够获得好的重现性,这样才能够对有无添加剂、添加剂含量高低对银沉积的影响进行比较。经过文献调研,初步确定的烟酸镀银液配方见表1。

表1 烟酸镀银液配方

成分和操作条件	含量
硝酸银(AgNO_3)/(g/L)	42~50
烟酸($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$)/(g/L)	90~110
硫酸铵[(NH_4) $_2$ SO_4]/(g/L)	80~100
pH值	8~10
温度	室温

作者简介:陈家越(1968—),男,硕士,教授,主要从事电化学分析检测、水污染治理研究。

通过对正电位选择、主盐浓度、扫描正电位选择、pH 选择等 4 个方面对试验条件进行优化,以便在添加剂实验中对添加剂对银电沉积的影响作出正确的判断。

2.1.1 循环伏安分析

单纯硝酸银和烟酸钾的循环伏安曲线见图 1。扫描电位由 0.3V 扫到 -0.5V 后返回,银在 -0.4V 时发生沉积,受扩散的影响在 -4.5V 时出现阴极峰,往正扫描时在 -0.3V 时开始溶出。当扫描负电位设为 -0.4V 时,回扫电流增大,说明银的沉积是 1 个三维成核沉积的过程;当电位扫到 -0.5V 时回扫电流减小,说明沉积过程受扩散控制;另外,回扫的电流曲线与负扫的曲线相交于交叉点 a,也说明了沉积是 1 个三维成核沉积。

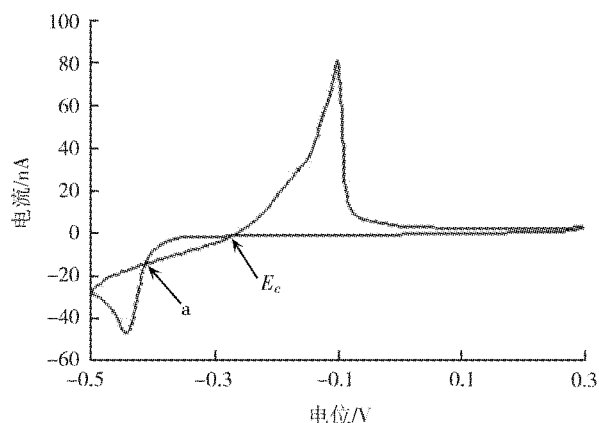


图 1 单纯硝酸银和烟酸钾循环伏安曲线

由于体系循环伏安图中的交叉电位 E_c 与体系中银氧化还原的平衡电位 E_{eq} 是相当的^[3], 由此, 可以根据能斯特方程计算出烟酸与银的络合物稳定常数近似值。从图 1 可知, $E_c = -0.265V$; 由能斯特方程计算 $E_{eq} = 0.7991 + 0.0591 \lg [Ag^+] = 0.393 (V)$, 得 $[Ag^+] = 10^{-6.87} \text{ mol/L}$, 从而 $\beta_2 = [AgY_2^-] / ([Ag^+][Y^-]^2) = 10^{6.27}$ 。

烟酸与银的络合物稳定常数 $\lg \beta_2 = 6.27$, 比铵根离子与银的络合物稳定常数 $\lg \beta_2 = 7.05$ 略小, 表明烟酸的络合能力略差于铵根离子, 因此在烟酸与铵根离子共同作为络合剂的烟酸镀银体系中, 主络合剂是铵根离子, 烟酸做辅助络合剂。

2.1.2 主盐浓度

首先, 在无银离子的硝酸钾、烟酸钠溶液中进行循环伏安实验, 在实验所选择的电位范围内, 烟酸钠无明显的氧化还原峰, 表明在所选择的电位范围内主要的电化学反应是银的氧化还原, 溶液其他组分不影响银沉积量和溶出量的判断。

镀液中银离子含量不宜过高。游离银离子量越大, 稳定性愈差, 从而造成器壁上有银和氧化银等沉淀物出现。此外, 银离子含量过高, 镀层较粗糙, 反之, 过低则镀速较慢, 镀层色泽较差。

2.1.3 扫描正电位选择

选择不同的起始电位, 进行镀液的循环伏安实验, 扫描速率选择为 50mV/s, 如图 2 所示。在实验过程中, 当循环伏安的起始电位 > 0.8V 时, 循环伏安曲线重合良好, 溶出峰峰面积变化较小, 可以得到好的重现性。其原因可能是在高的电位条件下, 电极表面发生有氧析出, 起到了清洗电极的作用。因此, 实验中选择起始电位为 0.9V。

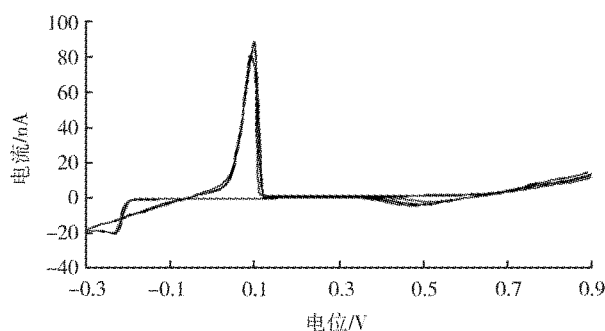


图 2 烟酸镀液循环伏安图

2.1.4 pH 的选择

调节 pH 值在 5 ~ 10, 进行镀液的循环伏安实验, 扫描速率 50mV/s。当镀液为弱酸性时, 镀液的循环伏安曲线复杂, 银溶出峰由多个峰组成, 且实验的重现性不好。出现多个峰可能是银被氧化为不同络合状态的络合银离子或者是银沉积的多种形态的溶出。当镀液为弱碱性时, 镀液的循环伏安曲线规则, 银溶出峰由单个峰组成, 且实验的重现性良好。因此, 实验中选择镀液的 pH 值为 9。

2.2 添加剂实验

在烟酸体系中分别添加酒石酸铈钾、亚硒酸钾等, 寻找对银的沉积有促进或抑制作用的添加剂, 并对其促进或抑制机理进行探讨。

2.2.1 添加酒石酸铈钾

在烟酸体系中添加酒石酸铈钾 0 ~ 20mg/kg, 扫描速率 2mV/s, 随着酒石酸铈钾含量的增加, 镀液的阴极极化的电流减小, 极化增大, 这表明酒石酸铈钾对银的沉积存在抑制作用。推测其可能的原因是由于酒石酸铈钾在电极表面发生共沉积, 在基体上形成这 2 种金属的固溶体, 影响了银沉积的反应势能。

取电位为 -0.13V, 当酒石酸铈钾添加量分别为 0、

4、6、10、15、20、30、40、50mg/kg时,如图3所示,其阴极电流随着添加剂含量的增加而减小,抑制作用在添加剂含量为20mg/kg的时候接近饱和。

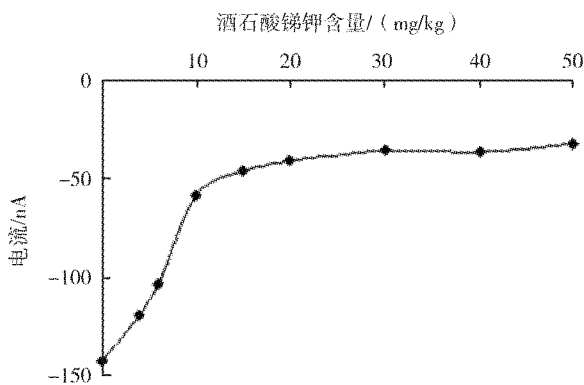


图3 -0.13V时酒石酸铯钾含量对阴极电流的影响

2.2.2 添加亚硒酸钾

在烟酸镀液中添加亚硒酸钾,考察其对银沉积速率的影响,扫描速率2mV/s,从阴极极化可以看出,随着亚硒酸钾添加量的增多,银沉积的过电位减小,相同电位下银的沉积电流增大,说明亚硒酸钾有加速银沉积的作用。

推测其可能的作用机理与亚硒酸在氰化镀银中的作用^[4]相似,即在镀液中加入亚硒酸钾时,阴极不发生亚硒酸中硒与银的共沉积,但能起到吸附催化的作用,导致交换电流密度增大,电化学极化减小,从而使电沉积银的阴极电流密度提高。在电沉积银过程中,亚硒酸根离子吸附于电极表面,并且在电极上与银氨离子转换,形成在阴极较易还原的活性中间物 Ag_2SeO_3 ,从而加速了银的还原。当电位取为-60mV时,亚硒酸钾添加量为0~40mg/kg,其银的沉积电流随着添加剂含量的增加而增大,如图4所示。在20mg/kg时电流大小约为0mg/kg时的4.5倍,表明亚硒酸钾可以有效增加银的沉积速度。

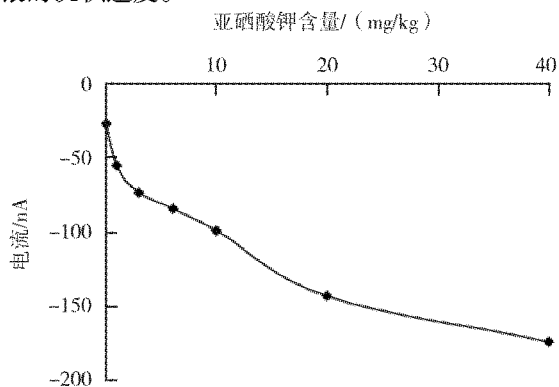


图4 -60mV时亚硒酸钾含量对银沉积电流的影响

2.2.3 镀液稳定性

在烟酸体系中做开路电位随时间变化的关系曲线,如图5所示。由图5可以看出,开路电位随时间的变化往正移动,在5h后移动了大约32mV,主要原因是烟酸和氨作为复合络合剂的体系由于氨的挥发,导致溶液中氨的浓度降低,体系中络合离子对银的络合降低,从而镀液稳定性较低。

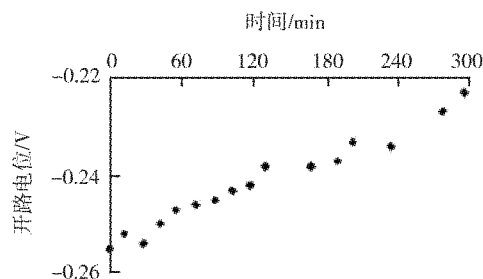


图5 烟酸镀液的路开电位与时间的关系

3 结论

(1)由计算得到烟酸与银的络合物稳定常数 $\lg\beta_2 = 6.27$,比铵根离子与银的络合物稳定常数 $\lg\beta_2 = 7.05$ 略小,因此在烟酸镀银体系中,主络合剂是铵根离子,烟酸作为辅助络合剂。

(2)在烟酸体系中,酒石酸铯钾可以增强银的极化,减小银的沉积电流,对银沉积存在抑制作用;亚硒酸钾可以减小银的极化,增大银的沉积电流,对银沉积具有促进作用。

(3)单一的烟酸做络合剂时,银离子的浓度较低,而烟酸和氨作为复合络合剂的体系由于氨的挥发,体系的路开电位随时间的变化加快,镀液稳定性较低。

(4)通过对烟酸镀银体系不同的添加剂进行研究,得到较为稳定的烟酸镀银液。

参考文献

- [1] PORTELA A L, LACCONI G I, TEIJELO M L. Nicotinic acid as brightener agent in copper electrodeposition[J]. Electroanalytical Chem, 2015, 495: 169-172.
- [2] 韩寿山. 电镀技术在电子工业中的应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2018.
- [3] MIRANDA - HERNÁNDEZ M, GONZÁLEZ I. Study of the silver electrodeposition with non-stationary technique in an ethylamine aqueous medium[J]. Electrochimica Acta, 2016, 42(15): 2295-2303.
- [4] 杨克立, 张国衡. 亚硒酸在氰化物镀银中的催化作用[J]. 电镀与精饰, 2017, 14(2): 7-10.