

2020-12-28

Effect of 18-Crown-6 Additive on Chromium Electrodeposition in Ionic Liquid

Yi-jie WANG

Dong-fang NIU

Xin-sheng ZHANG

State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200030, China; xszhang@ecust.edu.cn

Recommended Citation

Yi-jie WANG, Dong-fang NIU, Xin-sheng ZHANG. Effect of 18-Crown-6 Additive on Chromium Electrodeposition in Ionic Liquid[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(6): 859-867.

DOI: 10.13208/j.electrochem.191009

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss6/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.191009

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(6): 859-867

Article ID:1006-3471(2020)06-0859-09

Http://electrochem.xmu.edu.cn

离子液体中 18-冠醚-6 添加剂对 三价铬电沉积的影响

王怡捷, 钮东方, 张新胜*

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200030)

摘要: 在 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 ([BMIM]HSO₄) 电镀液中, 探究了 18-冠醚-6 添加剂对电沉积铬的影响. 紫外-可见光谱结果表明, 18-冠醚-6 与 Cr³⁺ 形成配合物, 使最大吸收波长发生红移. 循环伏安研究表明, Cr³⁺ 的还原经历了两步. 18-冠醚-6 的添加使 Cr³⁺ 的峰电位和起始还原电位均正移了 220 mV. 能谱仪 (EDS) 结果显示, 在 18-冠醚-6 的作用下镀层中铬含量有所提高. 铬镀层的扫描电子显微镜 (SEM) 表征结果表明, 加入 18-冠醚-6 后, 所得镀层的颗粒变大. 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 电镀液中工艺优化的结果为: 在温度为 50 °C、pH 值为 3.5、电流密度为 1200 A·m⁻²、电镀时间为 1.5 h 的最佳工艺条件下, 铬镀层的厚度达到 72.5 μm, 电流效率为 42.3%.

关键词: 三价铬; 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐; 18-冠醚-6; 铬镀层; 电流效率

中图分类号: O646; TQ153.1+1

文献标识码: A

镀铬在电镀工业中一直占据重要地位, 是世界上三大镀种之一. 铬具有良好的硬度、耐磨性、耐蚀性等性质, 被广泛应用于航空航天、汽车零部件等领域^[1]. 1856 年 Geuter^[2] 从铬酸中沉积出金属铬, 之后六价铬电镀一直被广泛应用^[3-6]. 但是含铬酸的电镀液毒性大、致癌性强, 严重污染环境, 许多国家都限制六价铬在工业上的应用^[4-5,7]. 三价铬的毒性明显低于六价铬^[8], 为了适应绿色发展的理念, 三价铬的电沉积越来越受到人们的关注. 由于三价铬的析出电位 (Cr³⁺/Cr = -0.74 V vs. SHE) 比水的析氢电位 (H⁺/H₂ = -0.12 V vs. SHE (pH = 2)) 更负^[9], 在水溶液中电沉积铬会出现严重的析氢现象, 使镀层的品质和电流效率降低^[10]. 离子液体的出现为电沉积铬开辟了一条新的研究方向, 是一种清洁、高效的电镀铬工艺.

离子液体作为一种新兴的绿色溶剂, 有较宽的电化学窗口, 范围在 2 ~ 6 V 之间^[11-12], 为沉积电位较负的金属提供了可能, 如 Ti、Al、Ge 等. 2004 年 Abbott^[13] 首次在摩尔比为 2:1 的 CrCl₃·6H₂O/氯化胆碱的离子液体中, 成功电沉积出厚度大、附着力强、无裂纹的铬镀层. 2014 年, Eugénio^[7] 等通过循环伏安法和计时电流法研究了在 1-丁基-3-甲基

四氟硼酸 ([BMIM][BF₄]) 离子液体中电沉积铬机理, Cr³⁺ 还原为 Cr⁰ 的过程为两步反应. 在基底上电沉积得到无定形的黑铬, 镀层主要成分是 Cr₂O₃ 以及金属铬, 经过 4 h 高温煅烧才可以得到晶型铬. He^[14] 等选用 [BMIM]HSO₄ 离子液体为溶剂, 成功的电沉积出表面致密、无微裂纹的晶型铬, 同时发现在高电位下可以获得耐蚀性较好的铬镀层. 但他们选择的铬盐是无水 CrCl₃, 制备困难, 且价格昂贵, 不适合工业应用. 目前电沉积中的主要铬盐为 CrCl₃·6H₂O, 由于铬盐在离子液体中的溶解度有限, 常加入少量水, 增大铬盐的溶解量, 同时水的加入可以降低离子液体的粘度, 有利于 Cr³⁺ 扩散.

在水存在的情况下, Cr³⁺ 会和水分子形成复杂的配位结构 ([Cr(H₂O)₆]³⁺), 这是稳定的八面体结构, 很难直接被还原成金属铬. 在电镀液中加入配位剂, 如甲酸铵、乙酸铵、草酸铵和柠檬酸铵等^[15], 有助于增大水分子与 Cr³⁺ 之间的距离, 使得 Cr³⁺ 在电极表面更易得电子, 促进电沉积铬的进行. Sharif^[16] 等在电沉积铬的镀液中加入甘氨酸, 他们认为甘氨酸能和 Cr³⁺ 发生络合反应, 而络合反应和羟桥反应是竞争反应, 从而能够减少羟桥反应的产物. Protsenko^[17] 等研究了不同分子量的聚乙烯吡咯烷

酮(PVPs)对电沉积铬的影响,结果发现使用 PVP 添加剂可以得到高质量的铬镀层,其厚度可达几十微米.近年来,稀土阳离子添加剂、有机阴离子添加剂及复合添加剂成为镀铬添加剂的研究热点,添加剂的加入能提高电沉积铬的电流效率,并且可以抑制析氢反应,提高镀层铬的含量,但仍存在一些不足:稀土添加剂往往是稀土阳离子的氟化物或氟化络合物,会引发低电流区的腐蚀问题,且稀土添加剂成分复杂,分析检测困难,导致镀液维护困难;而有机盐添加剂可能会腐蚀工件及阳极,因此探索新型高效的镀铬添加剂具有重要意义.

研究发现冠醚对许多金属离子有良好的络合作用^[18]. Tu 等^[19]合成了一种新型对叔丁基杯[4]芳烃-1,3-硫代冠醚-5 醚作为萃取剂,结果表明,该配体可以较好地络合 Ba^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Hg^{2+} . Tsukube^[20]等将胺、酰胺、酯、腈和吡啶等基团连接到重氮-12-冠-4 环上,制备了多种双冠醚,研究发现它们能很好地络合 Li^+ . 本文尝试在 $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 电镀液中加入 18-冠醚-6,探究它对 Cr^{3+} 的配位状态和电沉积的影响,同时在 18-Crown-6/ $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 电镀液中进行工艺优化,并确定最优的工艺条件.

1 实验

1.1 试剂与仪器

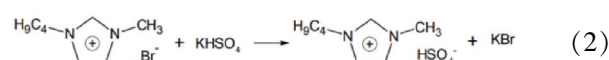
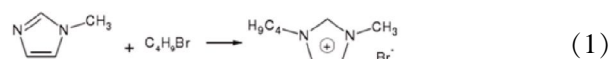
N-甲基咪唑、溴代正丁烷、硫酸氢钾、18-冠醚-6、甲醇、六水合三氯化铬、丙酮、无水乙醇均为分析纯,购自阿拉丁试剂有限公司.

CHI660D A15526 电化学工作站(上海辰华有限公司);Auto85857 电化学工作站(瑞士万通中国有限公司);Feb-85 恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司);SCQ-250B3 超声清洗仪(上海声彦超声波仪器有限公司);DZF-6020 真空干燥箱(上海和呈仪器制造有限公司);ZX98-1 旋转蒸发器(上海诚献仪器设备有限公司).

1.2 $[\text{BMIM}]\text{HSO}_4$ 离子液体的制备

制备 $[\text{BMIM}]\text{HSO}_4$ 离子液体的过程为两步合成^[21]. 第一步为制备 $[\text{BMIM}]\text{Br}$ 离子液体. 将 N-甲基咪唑(1 mol)加入装有冷凝回流装置的三口圆底烧瓶中,在 60°C 下逐滴滴加溴代正丁烷(1.1 mol),然后升温至 80°C 反应 3 h. 反应结束后溶液冷却至 60°C 时,向合成的离子液体中加入丙酮和 $[\text{BMIM}]\text{Br}$ 晶种,并不断搅拌使溶液中的 $[\text{BMIM}]\text{Br}$ 全部结

晶,趁热过滤,用丙酮多次洗涤至洗涤液为无色,得到白色 $[\text{BMIM}]\text{Br}$ 固体,最后将 $[\text{BMIM}]\text{Br}$ 固体放入 80°C 的真空干燥箱中干燥 24 h. 第二步为制备 $[\text{BMIM}]\text{HSO}_4$ 离子液体. 以 100 mL 甲醇为溶剂,将反应物 $[\text{BMIM}]\text{Br}$ (0.3 mol)和 KHSO_4 (0.31 mol)加入三口烧瓶中,在 40°C 条件下搅拌 24 h. 反应结束后溶液冷却至室温过滤,旋蒸除去甲醇溶剂后放入真空干燥箱中, 80°C 干燥 12 h,最终得到黄色粘稠的 $[\text{BMIM}]\text{HSO}_4$ 离子液体. 其反应方程式如式(1)和(2)所示.



1.3 电镀液的配制

6.72 g 的氯化铬($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)和 2.73 g 的超纯水加入到 10 mL 的 $[\text{BMIM}]\text{HSO}_4$ 离子液体中,得到摩尔比为 0.5:1:6 的 $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 电镀液,电镀液须充分搅拌以确保铬盐完全溶解. 同时配制摩尔比 0.01:0.5:1:6 的 18-Crown-6/ $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 和摩尔比为 1:6 的 $[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 电镀液用于紫外-可见光谱分析和循环伏安测试.

1.4 循环伏安测试

在 40°C 下以玻碳(0.07 cm^2)为工作电极,铂丝为参比电极,铂网($0.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$)为对电极,分别对摩尔比为 1:6 的 $[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 、0.5:1:6 的 $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 和 0.01:0.5:1:6 的 18-Crown-6/ $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 三种电镀液进行循环伏安扫描,扫速为 $0.05\text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.5 电沉积实验和镀层的表征

作为电镀基底的铜片先经过粗细砂纸打磨,之后用 $0.25\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 的乙醇溶液碱洗,再用 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸酸洗,最后用无水乙醇清洗,干燥备用. 使用 WYJ30 V/10 A 电源进行电镀,阳极使用铂网($0.5\text{ cm} \times 1.5\text{ cm}$),阴极使用铜片($1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$),非工作区域均采用绝缘胶带包覆,在搅拌的条件下进行电沉积实验. 电镀结束后,用无水乙醇洗涤镀层,至洗涤液无色,再将镀层干燥备用.

镀层厚度采用重量法测算,如公式(3)所示:

$$\delta = \frac{m_1 - m_0}{\rho A} \times 10^4 \quad (3)$$

式中, δ 为镀层厚度, μm ; m_1 为镀件电镀后质量, g;

m_0 为镀件电镀前质量, g ; ρ 为镀层密度, $7.18 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;
 A 为镀件面积, cm^2 .

电流效率由公式(4)计算所得:

$$\eta = \frac{m_1 - m_0}{kIt} \times 100\% \quad (4)$$

式中: η 为电流效率, %; m_1 为镀件电镀后质量, g ;
 m_0 为镀件电镀前质量, g ; k 为三价铬的电化学当量,
 $0.647 \text{ g}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$; I 为阴极电流, A ; t 为电镀时间, h .

使用 RigakuD/Max 2550X 射线衍射仪测定镀层粉末的晶体结构;使用 Nova NanoSEM 场发射扫描电子显微镜观察镀层的微观形貌和结构;使用 TEAMEDS 能谱仪对镀层的组成和含量进行表征.

2 结果与讨论

2.1 [BMIM]HSO₄ 离子液体的红外光谱分析

图 1 为制备所得的 [BMIM]HSO₄ 离子液体的红外谱图,表 1 为其具体峰值及其对应的特征官能团,此结果与文献^[22]基本吻合.表明制备的物质为目标产物 [BMIM]HSO₄ 离子液体.

2.2 铬盐配合物的研究

使用 Agilent 8453 紫外分光光度计在室温下对 CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 和 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 电镀液分别进行紫外-可见光谱(UV-vis)分析,结果如图 2 所示. Cr³⁺ 在水中存在的形式复杂, Cr³⁺ 与 Cl 和 H₂O 会形成多种配合物,它们的配位离子之间存在动态平衡,其中最主要的配合物受溶液环境的影响,而离子液体中 Cr³⁺ 的配体主要是 [Cr(H₂O)₆]³⁺^[23]. 从图 2 可见,无论电镀液中是否存在 18-冠醚-6, UV-vis 吸收光谱线均出现两个吸收峰. CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 中 Cr³⁺ 的两个特征峰分别为 487 nm 和 671 nm,对应 Cr³⁺ 的主

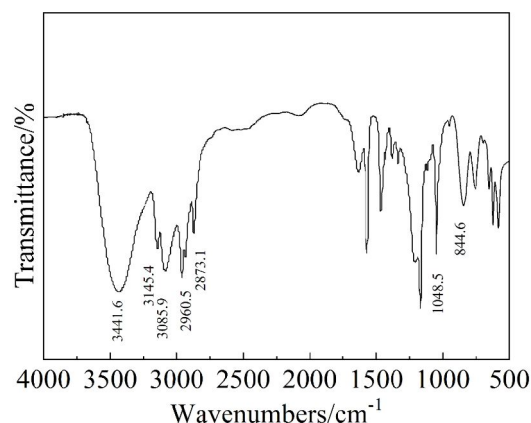


图 1 [BMIM]HSO₄ 离子液体的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectrum of [BMIM]HSO₄ ionic liquid

要配位为 [Cr(H₂O)₆]³⁺,与文献中报道的离子液体中 Cr³⁺ 的配体基本一致^[23]. Surviliene^[24]等提出,随着 Cl 取代 CrCl₃·6H₂O 的水分子成为第二配体, Cr³⁺ 周围的水分子减少, Cr³⁺ 的波长会发生红移. 由图中可以看出,电镀液中 18-冠醚-6 的加入使 Cr³⁺ 的紫外图谱发生红移,说明 Cr³⁺ 和冠醚形成新的配体,使 Cr³⁺ 的配体水分子减少.

2.3 Cr³⁺电还原行为研究

图 3 为 [BMIM]HSO₄/H₂O、CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 和 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 三种电镀液在 40 °C 下的循环伏安图. 由图中可以看出,此体系在 0.5 V 发生 Br⁻ 的氧化,在 0.25 V 出现单质溴的还原. 可能是离子交换合成 [BMIM]HSO₄ 离子液体时反应不完全,有部分 [BMIM]Br 残留. 当电镀液含有 CrCl₃·6H₂O 时,在 -1.52 V 和 -1.9 V 附近分别出现了还原峰 A 与 B, B 峰的峰电流明显大于

表 1 [BMIM]HSO₄ 离子液体的红外谱图分析结果

Tab. 1 Infrared spectrum analysis results of [BMIM]HSO₄ ionic liquid

Vibration type of functional groups	Wave number/cm ⁻¹
O-H stretching vibration peak	3440
C-H telescopic vibration peaks on imidazole ring	3150, 3071
-CH ₃ - and -CH ₂ - telescopic vibration peaks of side chains of imidazole	2959, 2873
C=C framework vibration peaks on imidazole ring	1570, 1464
C-H plane internal deformation vibration peak of imidazole ring	1170
S=O telescopic vibration peak	1047
S-O telescopic vibration peak	826

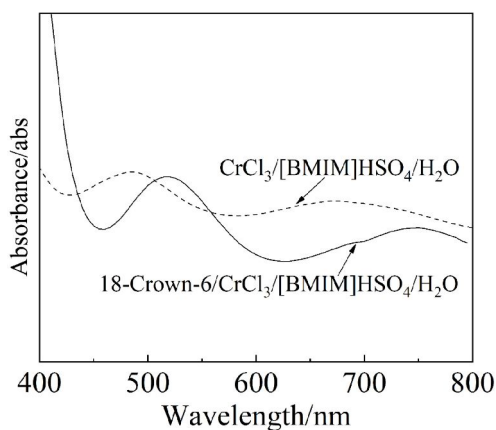


图 2 CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 和 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 电镀液的 UV-vis 光谱

Fig. 2 UV-vis spectra of CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O and 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O plating solutions

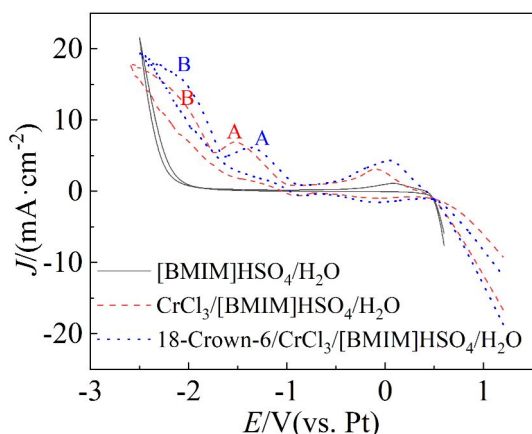


图 3 [BMIM]HSO₄/H₂O、CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 和 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 电镀液中在玻碳电极表面电镀铬的循环伏安图(温度 40 °C, 扫描速率为 0.05 V·s⁻¹)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of electrochemically deposited Cr coatings on GC electrodes in [BMIM]HSO₄/H₂O, CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O and 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O plating solutions (Temperature: 40 °C, scan rate: 0.05V·s⁻¹)

A 峰的峰电流, 表明 Cr³⁺ 的还原经历了两步. Cr³⁺ 首先得一个电子还原为 Cr²⁺ (峰 A), Cr²⁺ 再得两个电子还原为 Cr⁰(峰 B). 当电镀液中加入 18-冠醚-6 后, 峰电流有微弱的提高, 峰电位和起始电位均正移 220 mV. 这是因为当电镀液中加入 18-冠醚-6 后, 破坏了 [Cr(H₂O)₆]³⁺ 的稳定结构, 使 Cr³⁺ 从水合

物中脱离出来而更易被还原, 从而降低了 Cr³⁺ 的还原电位, 因此 Cr³⁺ 的还原峰向正电位偏移.

2.4 电镀工艺优化

1) 18-冠醚-6 的含量对电镀铬的影响

为了研究 18-冠醚-6 的含量对铬镀层质量与电流效率的影响, 控制 CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 电镀液的摩尔比不变, 为 0.5:1:6, 而电镀液中 18-冠醚-6 摩尔比分别为: 0、0.0025、0.005、0.0075、0.01、0.0125, 结果如图 4 所示(实验条件: 温度为 40 °C, pH 值为 5, 电流密度为 1000 A·m⁻², 电镀时间为 1 h).

从图 4 可以看出, 随着 18-冠醚-6 含量的增加, 镀层的质量和电流效率先增大后减小, 当电镀液中 18-冠醚-6 的摩尔比为 0.01 时, 镀层的电流效率和电镀质量达到最大. 这是因为 18-冠醚-6 与 Cr³⁺ 形成配合物, 破坏了 [Cr(H₂O)₆]³⁺ 的八面体稳定结构, 提高了 Cr³⁺ 的得电子能力, 有利于电沉积铬. 但是铬盐在离子液体中的溶解度有限, 过量的 18-冠醚-6 反而会减少铬盐的溶解, 从而使其浓度降低, 不利于电沉积铬. 因此电镀液中 18-冠醚-6 的最佳摩尔比为 0.01, 配制摩尔比为 0.01:0.5:1:6 的 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 电镀液进行进一步工艺优化.

2) 温度的影响

温度是电镀过程中一项重要的工艺参数, 在电沉积过程中, 为了增大 Cr³⁺ 电迁移率和扩散速率, 需要维持一定的温度. 如图 5 所示(实验条件: pH 值为 5, 电流密度为 1000 A·m⁻², 电镀时间为 1 h)的单因素分析可以看出, 随着温度升高, 镀层质量和电流效率都先增加后减小.

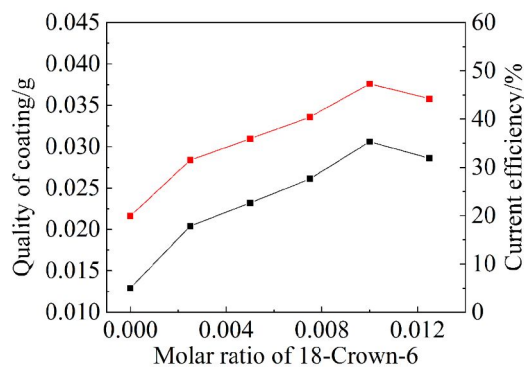


图 4 18-冠醚-6 的含量与镀层质量和电流效率的关系
Fig. 4 Effects of 18-Crown-6 content on coating quality and current efficiency

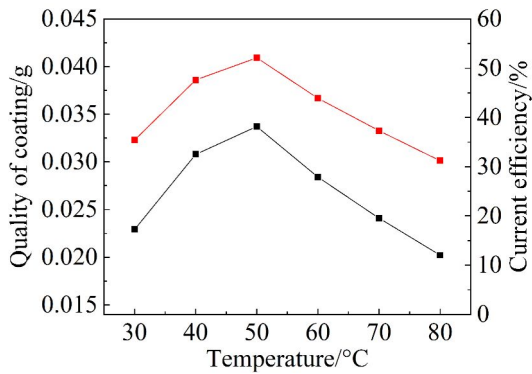
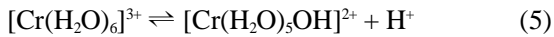


图 5 温度与镀层质量和电流效率的关系
Fig. 5 Effects of temperature on coating quality and current efficiency

温度升高, Cr^{3+} 的迁移速率加快, 电镀液的导电性提高, 有利于 Cr^{3+} 的电沉积. 但是 Cr^{3+} 的水配合物的一个显著特征就是很容易水解, 如式(5)所示. 温度升高会促进式(5)向右进行, 加重了阴极的析氢反应, 从而降低了电流效率, 使能耗增加, 故镀液温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 较为适宜.



3) pH 值的影响

镀液的酸碱度是影响镀液性能的重要因素之一, 在电沉积铬的过程中, 阴极上发生析氢反应, 镀液的 pH 值会发生一定程度的变化. 如图 6 所示 (实验条件: 温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 电流密度为 $1000\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$, 电镀时间为 1 h) 的单因素分析可以看出, 随着 pH 值的增加, 镀层质量和电流效率先增大后减小, 在 pH 值为 3.5 时, 镀层质量和电流效率达到最优. pH 值过低时, 溶液中的 H^+ 浓度较高, 析氢反应剧烈, 阻碍了 Cr^{3+} 的电沉积. 但当 pH 值过高时, Cr^{3+} 与

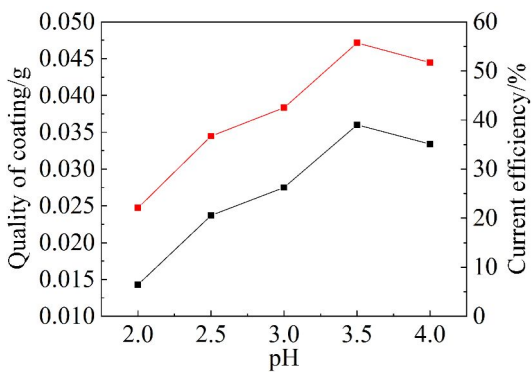


图 6 pH 值与镀层质量和电流效率的关系
Fig. 6 Effects of pH on coating quality and current efficiency

OH^- 容易生成氢氧化铬胶体, 该氢氧化物会进一步生成铬的氧化物^[9], 使铬镀层的增厚难以正常进行, 电流效率下降. 因此确定最优的 pH 值为 3.5.

4) 电流密度的影响

电流密度是电沉积铬过程中的一项重要工艺参数. 如图 7 所示 (实验条件: 温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, pH 值为 3.5, 电镀时间为 1 h) 的单因素分析可以看出, 随着电流密度的增大, 镀层质量先增大后减小, 而电流效率却是呈下降趋势. 电流密度增大, 电沉积速率提高, 镀层的质量有明显增加. 但当电流密度大于 $1200\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ 时, 会出现鼓泡现象, 使得镀层和基底的结合力变弱, 而电沉积铬严重的析氢现象, 会扰动阴极表面, 使得刚沉积的镀层脱落. 且析氢副反应产生大量氢气会占据电极表面, 阻碍 Cr^{3+} 的电沉积. 综合考虑, 选择最佳的电流密度为 $1200\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$.

5) 电镀时间的影响

电镀时间是电镀工艺的关键因素之一, 随着电镀时间的延长, 镀液会发生一定程度的变化. 如图 8 所示 (实验条件: 温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, pH 值为 3.5, 电流密度为 $1200\text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$) 的单因素分析可以看出, 镀层厚度随着电镀时间的增加而增加, 且电沉积的速率越来越缓慢, 电流效率随着电镀时间的增加而则不断下降. 随着电镀时间增加, 镀液阴极附近的 pH 值不断增大, 使阴极附近的羟桥化反应程度严重, Cr^{3+} 的电沉积受阻, 电镀后期的电量主要用于析氢反应, 电流效率不断下降. 综合考虑, 确定最优的电镀时间为 1.5 h, 既保证铬镀层不能太薄, 又避免电流效率太低, 在此最佳条件下所得镀层厚度为 $72.5\text{ }\mu\text{m}$, 电流效率为 42.3%.

6) 电镀过程电压变化

在上述最佳条件下 (实验条件: 温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$,

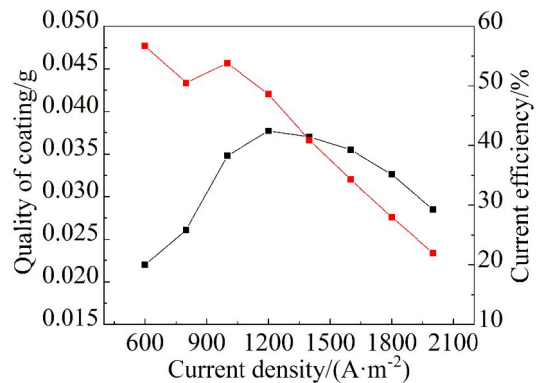


图 7 电流密度与镀层质量和电流效率的关系
Fig. 7 Effects of current density on coating quality and current efficiency

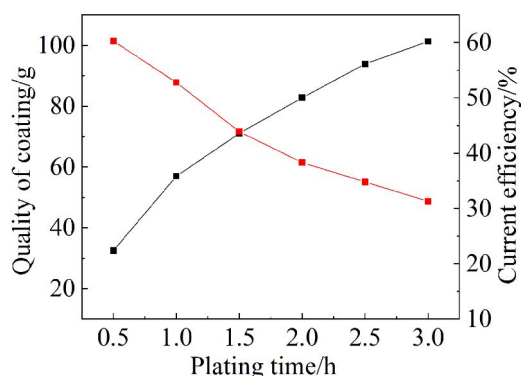


图 8 电镀时间与镀层质量和电流效率的关系

Fig. 8 Effects of plating time on coating quality and current efficiency

pH 值为 3.5, 电流密度为 $1200 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 电镀时间为 1.5 h) 进行恒电流电镀, 电镀过程中每隔 15 min 记录阴阳极之间的电压值, 结果如图 9 所示. 从图中可以看出, 随着时间的延长, 槽电压逐渐增加, 通电量达到 300 C 之后槽电压的增加幅度明显减缓.

2.5 镀层的 XRD 分析

在恒电位为 -3.0 V、温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下电镀 1 h 后, 对所得的镀层进行 XRD 表征, 结果如图 10 所示. 从图中可以发现, 在 2θ 为 39.43° 、 44.36° 、 48.88° 三处检测到了 XRD 衍射峰. 通过比对标准 XRD 卡片 (JCPDS # 19-0323), 其分别对应了 Cr 的 $\langle 200 \rangle$ 、 $\langle 210 \rangle$ 、 $\langle 211 \rangle$ 晶面, 证明了沉积层为金属铬.

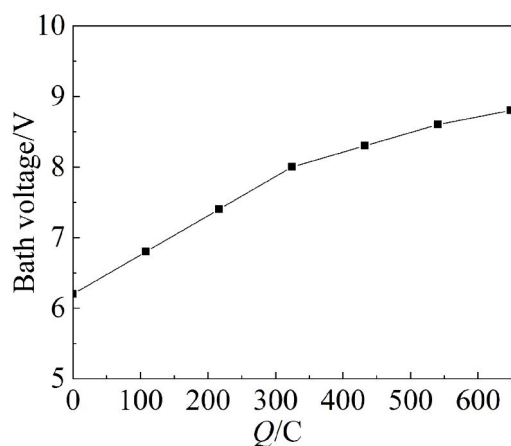


图 9 通电量与槽电压的关系

Fig. 9 Relationship between the amount of current and bath voltage

2.6 EDS 镀层含量分析

在恒电位为 -3.0 V、温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 分别在 $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 和 $18\text{-Crown-6}/\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 两种电镀液中电镀 1 h 后得到黑色镀层, 对其分别进行 EDS 表征, 分析各镀层所含元素种类与各自的含量, 如图 11 所示. 图 11(A) 检测到少量的 S 元素, 可能是镀层上有 $[\text{BMIM}]\text{HSO}_4$ 残留. 从图中可以观察到明显的 Cr 和 O 的能级峰, 通过计算峰面积, 得到在 $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 和 $18\text{-Crown-6}/\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 电镀液中所得到镀层的 Cr:O 的摩尔比分别为 2.7 和 4.7. 此结果说明在含有 18-冠醚-6 的电镀液中所得到镀层的铬的纯度增加, 同时也印证了 18-冠醚-6 对 Cr^{3+} 具有配位效应, 能够破坏 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的稳定结构, 使 Cr^{3+} 更易还原.

2.7 SEM 形貌分析

铬镀层的微观形貌对其耐蚀性、硬度和耐磨性等镀层性能有较大的影响, 这与其晶粒大小和堆积方式有关. 图 12 分别给出在 $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (A, B) 和 $18\text{-Crown-6}/\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (C, D) 电镀液中所得到铬镀层的 SEM 图像. 两者的镀层都比较致密, 但在 $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 电镀液中所得到镀层晶粒细小, 具有微裂纹结构, 这主要归因于镀层具有内应力; 在 $18\text{-Crown-6}/\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 电镀液中所得到镀层晶粒较大, 说明 18-冠醚-6 对 Cr^{3+} 的沉积有明显的促进作用.

2.8 耐腐蚀测试

在恒电位为 -3.0 V、温度为 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 在 $18\text{-Crown-6}/\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ 电镀液中电镀

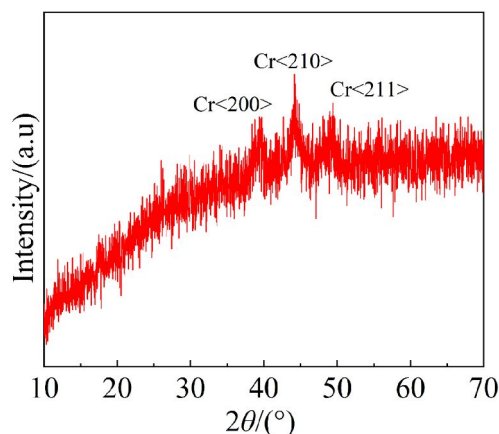
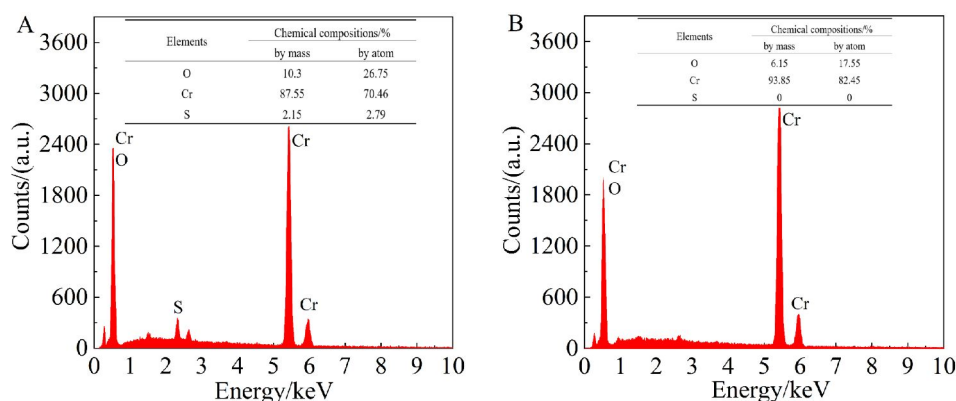
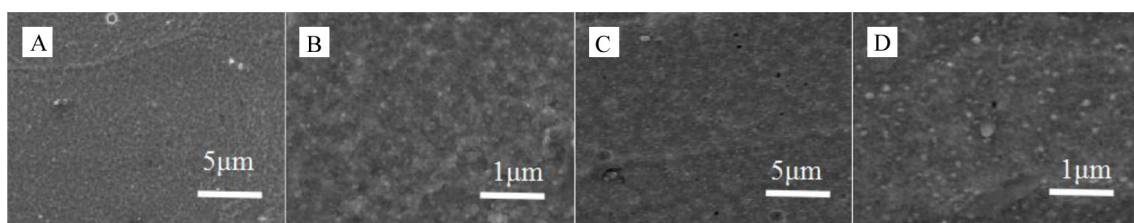


图 10 铬镀层粉末的 XRD 谱图

Fig. 10 XRD spectrum of Cr coating powder

图 11 CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O(A)和 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O(B)电镀液中所得到镀层的 EDS 谱图Fig. 11 EDS data for the coatings obtained in CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O (A) and 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O (B) plating solutions图 12 (A, B)CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 和(C, D)18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 电镀液中所得到镀层的 SEM 图像Fig. 12 SEM images of the coatings obtained in (A, B) CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O and (C, D) 18-crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O plating solutions

1 h 后得到铬镀层, 图 13 是铜基底和铬镀层在 1 mol·L⁻¹ HCl 溶液中得到的 Tafel 曲线. 与铜基底相比, 铬镀层的腐蚀电位正移, 说明在 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 电镀液中, 铜基底经镀铬后, 腐蚀性能得到了增强.

3 结论

在 CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 电镀液中, 探究了 18-冠醚-6 添加剂对电沉积铬的影响. 紫外谱图结果显示, 加入 18-冠醚-6 的电镀液中, Cr³⁺ 和冠醚形成配位体, 使得 Cr³⁺ 的配体水分子减少, Cr³⁺ 的吸收峰发生明显的红移. 同时循环伏安测试结果表明, Cr³⁺ 的还原经历了两步, 即 Cr³⁺ + e → Cr²⁺ 和 Cr²⁺ + 2e → Cr⁰. 加入 18-冠醚-6 后, Cr³⁺ 与其形成了新的配位体, 提高了 Cr³⁺ 的得电子能力, 使 Cr³⁺ 的起始还原电位正移, 有利于 Cr³⁺ 的电沉积. 在摩尔比为 0.01:0.5:1:6 的 18-Crown-6/CrCl₃/[BMIM]HSO₄/H₂O 的电镀液中的优化结果表明, 控制温度为 50 °C, pH 值为 3.5, 在电流密度为 1200 A·m⁻² 下电镀 1.5 h, 所得镀层厚度为 72.5 μm, 电流效率

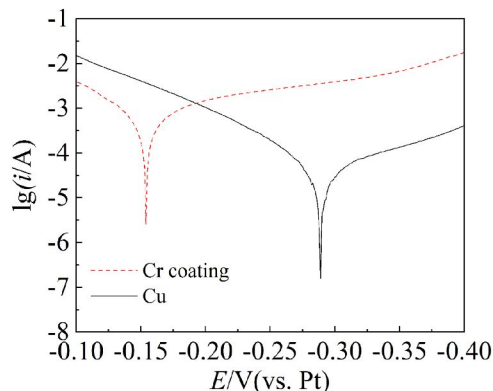


图 13 铜基底和铬镀层的 Tafel 耐腐蚀曲线

Fig. 13 Tafel plots showing corrosion resistances of Cu substrate and Cr coating

为 42.3%. XRD 结果表明沉积层为金属铬. 镀层的 EDS 表征显示, 在 18-冠醚-6 的作用下, 镀层中 Cr:O 的摩尔比由 2.7 增至 4.7, 铬镀层的纯度有了显著的提升. SEM 结果表明, 加入 18-冠醚-6 会使所得镀层较为致密, 结晶晶粒较大. Tafel 曲线表明,

所得铬镀层的耐腐蚀性优于铜基底。

参考文献(References):

- [1] Giovanardi R, Orlando G. Chromium electrodeposition from Cr(III) aqueous solutions[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2011, 205(15): 3947-3955.
- [2] Soragni E, Fontanesi C, Barani G, et al. Dynamic aspects of the electroreduction of chromic acid solutions[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2000, 30(9): 1069-1079.
- [3] Lu C E, Pu N W, Hou K H, et al. The effect of formic acid concentration on the conductivity and corrosion resistance of chromium carbide coatings electroplated with trivalent chromium[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 282: 544-551.
- [4] de Lima-Neto P, da Silva G P, Correia A N. A comparative study of the physicochemical and electrochemical properties of Cr and Ni-W-P amorphous electrocoatings[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(23): 4928-4933.
- [5] Zeng Z X, Sun Y L, Zhang J Y. The electrochemical reduction mechanism of trivalent chromium in the presence of formic acid[J]. *Electrochemistry Communications*, 2009, 11(2): 331-334.
- [6] Abbott A P, Ryder K S, Konig U. Electrofinishing of metals using eutectic based ionic liquids[J]. *Transactions of The Institute of Metal Finishing*, 2008, 86(4): 196-204.
- [7] Eugenio S, Rangel C M, Vilar R, et al. Electrochemical aspects of black chromium electrodeposition from 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(28): 10347-10352.
- [8] Saravanan G, Mohan S. Corrosion behavior of Cr electrodeposited from Cr(VI) and Cr(III)-baths using direct (DCD) and pulse electrodeposition (PED) techniques [J]. *Corrosion Science*, 2009, 51(1): 197-202.
- [9] Del Pianta D, Frayret J, Gleyzes C, et al. Determination of the chromium(III) reduction mechanism during chromium electroplating[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 284: 234-241.
- [10] Abbott A P, McKenzie K J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, 8(37): 4265-4279.
- [11] Galiński M, Lewandowski A, Stępnik I. Ionic liquids as electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2006, 51(26): 5567-5580.
- [12] Rao Zh, Feng K, Tang B B, et al. Surface decoration of amino-functionalized metal-organic framework/graphene oxide composite onto polydopamine-coated membrane substrate for highly efficient heavy metal removal[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2594-2605.
- [13] Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Electrodeposition of chromium black from ionic liquids[J]. *Transactions of the IMF*, 2004, 82(1/2): 14-17.
- [14] He X K, Li C, Zhu Q Y, et al. Electrochemical mechanism of Cr(III) reduction for preparing crystalline chromium coatings based on 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ionic liquid[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(109): 64174-64182.
- [15] Survilienė S, Nivinskienė O, Češunienė A, et al. Effect of Cr(III) solution chemistry on electrodeposition of chromium[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, 36(6): 649-654.
- [16] El-Sharif M, Mcdougall J, Chisholm C. Electrodeposition of thick chromium coatings from an environmentally acceptable chromium(III)-glycine complex[J]. *Transactions of the IMF*, 1999, 77(4): 139-144.
- [17] Protsenko V, Gordiienko V, Butyrina T, et al. Hard chromium electrodeposition from a trivalent chromium bath containing water-soluble polymer[J]. *Turkish Journal of Chemistry*, 2014, 38(1): 50-55.
- [18] Su N, Bradshaw J S, Zhang X X, et al. Syntheses and metal ion complexation of novel 8-hydroxyquinoline-containing dazaz-18-crown-6 ligands and analogues[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1999, 64(24): 8855-8861.
- [19] Tu C Q, Surowiec K, Bartsch R A. Novel calix[4]arene-thiacrown ether for selective and efficient extraction of Ba(II), Pb(II), and Hg(II)[J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2007, 58(3/4): 361-366.
- [20] Tsukube H, Shinoda S, Mizutani Y, et al. Enhanced Li⁺ ion-selective ionophoric properties of double armed diaza-12-crown-4 derivatives[J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(10): 3487-3496.
- [21] Kim K S, Shin B K, Lee H. Physical and electrochemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, 1-butyl-3-methylimidazolium iodide, and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2004, 21(5): 1010-1014.
- [22] He X K, Zhu Q Y, Hou B L, et al. Electrodeposition of nanocrystalline chromium coatings from 1-butyl-3-methylimidazolium-hydrogen sulfate ionic liquid[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2015, 262: 148-153.
- [23] Sun L Y, Brennecke J F. Characterization of imidazolium chloride ionic liquids plus trivalent chromium chloride for chromium electroplating[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(17): 4879-4890.
- [24] Survilienė S, Eugenio S, Vilar R. Chromium electrodeposition from [Bmim][BF₄] ionic liquid [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41(1): 107-114.

Effect of 18-Crown-6 Additive on Chromium Electrodeposition in Ionic Liquid

WANG Yi-jie, NIU Dong-fang, ZHANG Xin-sheng*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200030, China)

Abstract: Trivalent chromium ion (Cr^{3+}) is used for electrodeposition due to its low toxicity. Electrodeposition in ionic liquids can greatly solve for hydrogen evolution problem. However, as a widely used Cr(III) precursor, chromium chloride hydrate ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), still contains water. In the presence of water, Cr^{3+} will form a complex coordination structure with water molecules ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$), which is a stable octahedral structure and is difficult to be directly reduced to chromium metal. Therefore, coordination agents should be added into the bath. In this work, the effect of 18-Crown-6 additive on chromium electrodeposition was investigated in $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ plating solution. The UV-Vis spectra showed that 18-Crown-6 formed a complex with Cr^{3+} , destroyed the stable coordination structure formed by Cr^{3+} and water molecules, making a red shift in the maximum absorption wavelength. The cyclic voltammograms indicated that the electroreduction of Cr^{3+} occurred in a two-step process, namely, $\text{Cr}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ and $\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cr}^0$. Both of the peak potential and initial reduction potential of Cr^{3+} had positive shifts by 220 mV after adding 18-Crown-6. The reason for this phenomenon was that when 18-Crown-6 was added to the plating solution, the stable structure of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ was destroyed, Cr^{3+} became more readily to be reduced, thereby, lowered the reduction potential of Cr^{3+} . The EDS data showed that the chromium content in the coating was increased under the action of 18-Crown-6. The improvement indicated that 18-Crown-6 was beneficial to the chromium electrodeposition. The SEM characterizations indicated that the coating obtained in 18-Crown-6/ $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ plating solution had a larger particle size. Tafel curves suggested that the corrosion resistance of chromium coating was better than that of brass substrate. The optimized process in 18-Crown-6/ $\text{CrCl}_3/[\text{BMIM}]\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}$ plating solution could be proceeded at the temperature of 50 °C, pH of 3.5, current density of 1200 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$, and plating time of 1.5 h. The thickness of the chrome plating reached 72.5 μm and the current efficiency was 42.3%.

Key words: trivalent chromium; 1-butyl-3-methyl imidazole sulfate; 18-Crown-6; chromium electrodeposition; current efficiency