

2005-11-28

Electrochemical Oxidation of Organic Additives in Tin Plating Electrolytes

Yin-mei CHENG

Lan-kun CAI

Qiang SONG

Recommended Citation

Yin-mei CHENG, Lan-kun CAI, Qiang SONG. Electrochemical Oxidation of Organic Additives in Tin Plating Electrolytes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 450-452.

DOI: 10.61558/2993-074X.1686

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/19>

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.

镀锡电解液中有有机添加剂的电化学氧化

成银梅, 蔡兰坤*, 宋 强

(华东理工大学环境工程系, 上海 200237)

摘要: 应用循环伏安法 (CV) 研究镀锡液有机添加剂 PSA (苯酚磺酸)、EN (萘酚聚氧乙烯醚) 和 ENSA (萘酚磺酸聚氧乙烯醚) 的阳极伏安行为。实验证明, PSA 溶液在 1.2 V 附近产生一个阳极氧化峰, EN 和 ENSA 溶液在 0.95 V 和 1.3 V 都出现阳极氧化峰。恒电流电解后用 HPLC (高效液相色谱) 和 EIMS (电子轰击质谱) 分析该有机添加剂的阳极氧化产物, 讨论其相关的电化学反应机理。

关键词: 镀锡电镀液; 有机添加剂; 阳极氧化反应; 循环伏安法

中图分类号: TQ 153.1⁺3

文献标识码: A

弗洛斯坦硫酸亚锡法的有机添加剂有苯酚磺酸 (PSA)、萘酚聚氧乙烯醚 (EN) 和萘酚磺酸聚氧乙烯醚 (ENSA)^[1], 其作用主要是改善镀锡液的稳定性, 提高电镀效率和镀锡板表面质量。由于使用了全不溶性阳极技术^[2], 电镀液中的有机添加剂会因阳极氧化而失效。

本文应用循环伏安法和恒电流电解研究上述镀锡有机添加剂在不溶性阳极上的电化学反应, 并使用高效液相色谱 (HPLC) 和质谱法 (EIMS) 分析该有机添加剂的阳极氧化产物, 提出相关的可能反应机理。

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器: Solartron Electrochemical Measurement Unit SI 1208B, HP1100 系列高效液相色谱仪 (美国 Agilent 公司), 二极管矩阵检测器 (DAD), 馏分收集仪和 Micromass GCT 质谱仪 (美国 Micromass 公司)。镀锡有机添加剂: PSA、ENSA 和 EN。

1.2 实验方法

() 循环伏安测试: 以镀铂钛阳极极板作工作电极 (面积 1 cm²), 金属铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极 (SCE) 作参比电极, 由盐桥连接, 以消减电镀液对参比电极的污染。实验溶液: 0.2 mol · L⁻¹

L⁻¹ H₂SO₄、5.2 g · L⁻¹ PSA + 0.2 mol · L⁻¹ H₂SO₄、3.56 g · L⁻¹ EN + 0.2 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 和 6 g · L⁻¹ ENSA + 0.2 mol · L⁻¹ H₂SO₄, 电位范围 -0.35 V ~ 1.5 V, 扫描速率 0.01 V · s⁻¹ ~ 0.05 V · s⁻¹。

() 恒电流电解产物分析: 分别将含有 1 g · L⁻¹ 的 PSA 或 EN 及 ENSA 的 3 种溶液 (介质为 0.5 mol · L⁻¹ 的 K₂SO₄ 溶液) 在 30 A · dm⁻² 电流密度下, 恒电流电解 8 h 实验结束后, 各取阴、阳极板附近溶液作 HPLC 分离和 EIMS 分析。

2 结果和讨论

2.1 含不同添加剂的电解液的循环伏安扫描比较

实验表明: 对不含以上添加剂的 0.2 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 溶液, 其循环伏安曲线在扫描电位区间 (-0.35 ~ 1.5 V) 不出现任何氧化峰, 回扫时于 0.4 V 附近显示一还原峰, 该峰对应于电极表面吸附态的氧被还原或者是因过程析氢而产生的 (图略)。

图 1 为含有 PSA 的 H₂SO₄ 溶液的 CV 曲线。如图, 于 1.2 V 附近出现了 1 个可指认为 PSA 在镀铂钛电极上发生阳极氧化的电流峰, 很有可能与 PSA 分子的磺基断裂有关。作为镀锡液的主要添加剂, PSA 的作用是可为导电盐提供 SO₄²⁻, 使电镀液保持良好的导电率和足够的酸度。但在酸性镀锡液的

不溶性阳极表面, PSA 及其盐类会发生阳极氧化, 其变性产物会在镀液中进行聚合, 黏附在镀锡板表面, 降低镀锡板表面的质量^[3].

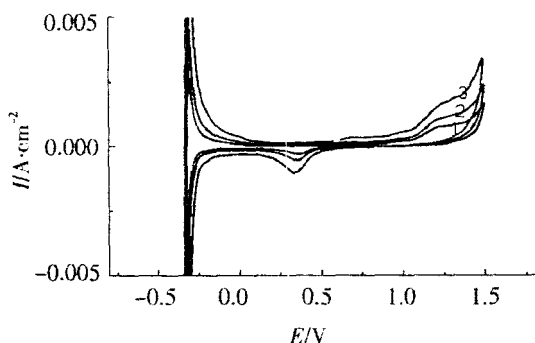


图 1 0.2 mol · L⁻¹ H₂ SO₄ + 5.2 g · L⁻¹ PSA 溶液的循环伏安曲线

Fig 1 Cyclic voltammograms of the PSA (5.2 g · L⁻¹) in 0.2 mol · L⁻¹ H₂ SO₄ solutions scan rates/V · s⁻¹: 1) 0.01, 2) 0.02, 3) 0.05

图 2 和图 3 分别为在含有 EN 和 ENSA 的 H₂ SO₄ 溶液中于不同的扫速下的循环伏安曲线. 由图可见, 各 CV 曲线在 0.95 V 和 1.3 V 附近均分别出现阳极氧化峰, 这可能是由于 EN 或 ENSA 发生醚键断裂, 并被分解为低 EO 数的 EN 类物质产生的. 根据该氧化峰出现的顺序, 可推测 0.95 V 的氧化峰可能是 EN 或 ENSA 分子发生醚键断裂所致, 而 1.3 V 的氧化峰则可能是醚键断裂后的物质进一步氧化成芳香羧酸类物质产生的. 图 3 中, ENSA 的氧化峰比 EN 的 (图 2) 更为明显, 这可能

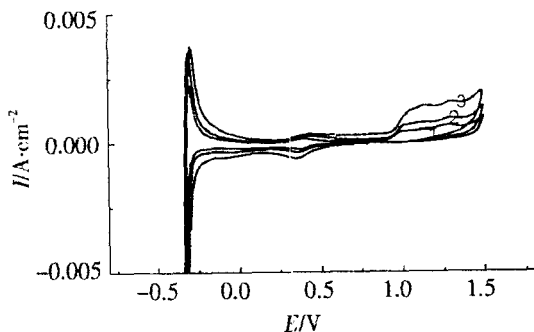


图 2 0.2 mol · L⁻¹ H₂ SO₄ + 3.56 g · L⁻¹ EN 溶液的循环伏安曲线

Fig 2 Cyclic voltammograms of the EN (3.56 g · L⁻¹) in 0.2 mol · L⁻¹ H₂ SO₄ solutions scan rates/V · s⁻¹: 1) 0.01, 2) 0.02, 3) 0.05

是阳极氧化过程伴随发生 ENSA 醚基断裂所致. EN 和 ENSA 由于受温度、光照和电流等的作用, 可能发生化学或者电化学降解反应^[4], 生成低 EO 数的 EN 类物质 (即阳极氧化的产物), 此类物质具有亲油性, 熔点低, 会在镀液中聚集, 容易与其它杂质形成油污, 造成镀锡板表面出现电镀污迹缺陷^[5].

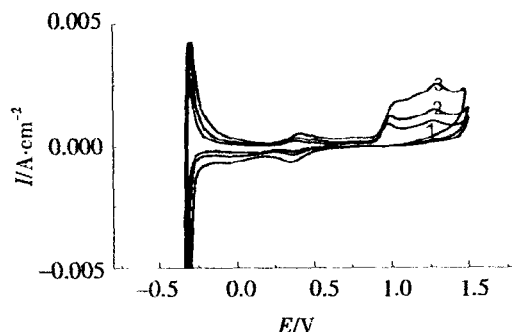


图 3 0.2 mol · L⁻¹ H₂ SO₄ + 6 g · L⁻¹ ENSA 溶液的循环伏安图

Fig 3 Cyclic voltammograms of ENSA (6 g · L⁻¹) in 0.2 mol · L⁻¹ H₂ SO₄ solutions scan rates/V · s⁻¹: 1) 0.01, 2) 0.02, 3) 0.05

图 1 至图 3 同时显示, 各 CV 曲线氧化峰峰电流均随扫描速率的增加而增大. 同时, 这 3 种添加剂的电位扫描都没有出现相应的还原峰, 表明它们均不会在阴极上发生还原反应.

2.2 阳极氧化产物的 HPLC 分析

按实验方法 (), 分别于三室电解槽恒电流电解 PSA, EN 和 ENSA 后, 其阴阳极区电解产物经 HPLC 分析, 结果如下:

1) 3 种添加剂阴极区产物的 HPLC 谱图皆与所用添加剂 (商品) 的 HPLC 谱图基本相似, 未出现新物质峰. 此与循环伏安法测试结果不显示对应的阴极还原峰一致.

2) 阳极区产物的 HPLC 谱图与 3 种添加剂的都不一样, 均出现新物质峰, 各对应于 PSA、EN 和 ENSA 的阳极氧化反应^[6]. 其于 HPLC 谱图中, 该新物质峰出现的保留时间分别为: 5.5 min (PSA) 和 1.48 min (EN, ENSA), 可见后两者 (ENSA 和 EN) 的含量较之 PSA 减少很多.

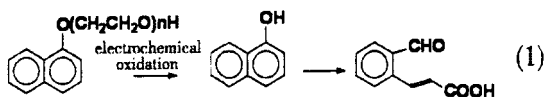
2.3 质谱分析

1) 将 PSA 阳极氧化后于 HPLC 分析中出的保

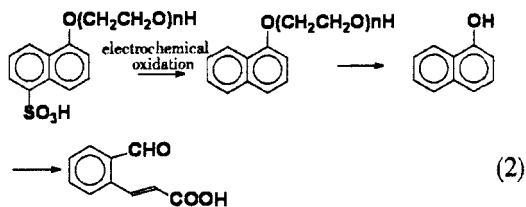
留时间为 5.5 min 的新物质作 EIMS 质谱分析, 发现有碎峰片 151、133、105 和 77 存在, 作者认为这可能是 PSA 被电化学氧化后发生变性聚合生成的羧酸类物质.

2) 将 EN 和 ENSA 阳极氧化后于 HPLC 谱图保留时间为 1.48 min 的新物质作 (LC-APCIMS) 分析, 则显示准分子离子峰 $[M + K]^+$, 该准分子离子 $[M + K]^+$ 的 m/z 为 214.3, 对应的分子量为 $214.3 - 39 = 175.3$. 由此推测, 在电化学氧化作用下, EN 发生乙氧基断裂反应, 萘环开环形成芳香羧酸类物质; 而 ENSA 则发生脱磺基反应变为 EN, EN 再发生乙氧基断裂反应, 萘环开环也形成芳香羧酸类物质. 以上反应分别表示如下:

EN:



ENSA:



3 结 论

1) 有机添加剂 PSA、EN 和 ENSA 在不溶性阳极附近会发生阳极氧化反应, 引起有机添加剂的失效.

2) PSA 电化学氧化后发生变性聚合生成羧酸类物质, 而 EN 和 ENSA 电氧化的最终产物都是芳香羧酸类物质.

参考文献 (References):

- [1] William R Johnson. Electrodeposition of tin [P]. US: 3860502, 1975.
- [2] Song Jia (宋加). The production progress and the domestic market of tinned sheet [J]. Steel Rolling, 1999, 3: 61 ~ 64.
- [3] Naoyuki Ooniva, Yoshinori Yomura, Tomoyoshi Ohkita. Method for continuously electro-tin plating metallic material [P]. US: 2126549, 1982.
- [4] Mu Jian-hai (牟建海), Li Can-zuo (李干佐), Chen Wen-jun (陈文君), et al. Effect of polymers on the cloud point of dodecyl-polyoxyethylene polyoxypropylene ether nonionic surfactants [J]. Chinese Chemical Physics, 2001, 14 (1): 119 ~ 124.
- [5] Song Qiang (宋强), Cai Lan-kun (蔡兰坤), Fan Guang-jie (范光杰), et al. Forming mechanism of the oil contaminants in high speed tin plating electrolyte [J]. Electing and Pollution Control, 2004, 24 (2): 11 ~ 13.
- [6] Song Qiang (宋强), Cai Lan-kun (蔡兰坤), Fan Guang-jie (范光杰), et al. Formation and prevention of oily contaminant in continus tin plating electrolyte [J]. Materials Protection, 2004, 37 (10): 40 ~ 42.

Electrochemical Oxidation of Organic Additives in Tin Plating Electrolytes

CHENG Yin-mei, CAI Lan-kun*, SONG Qiang

(East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Cyclic voltammetry (CV) was used to characterize the voltammetric behaviours of organic additives, e.g. PSA (phenolsulfonic acid), EN (ethoxylated-naphthol) and ENSA (ethoxylated-naphthol sulfonic acid), on the anode surface. In PSA solutions, an anodic peak was obtained and the peak potential was about 1.2V. In EN and ENSA solutions, two anodic peaks were obtained and the peak potentials were about 0.95V and 1.3V. The products of galvanostatic electrolysis were separated by HPLC (high performance liquid chromatography) and analyzed by EIMS (electron ionizing mass spectrometry). The mechanism of the electrochemical oxidation was also discussed.

Key words: Tin plating electrolyte, Organic additives, Anodic oxidation, Cyclic voltammetry