

稀有金属表面电镀铂研究现状

杜继红, 李晴宇

(西北有色金属研究院, 西安 710016)

摘 要: 采用电镀的方法在稀有金属钛、钽、铌、钼表面制备铂涂层。镀铂体系主要有碱性和酸性溶液, 镀液主化合物是 P 盐、羟基络合物、氨(胺)络合物、氯络合物、硫酸盐等。稀有金属镀铂电极主要应用于水处理、化工、冶金、电子行业等领域。

关键词: 电化学工程; 铂; 稀有金属; 电镀; 应用

中图分类号: TG174.441, TQ153.1⁺9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2014)04-0065-04

Current Status of Electroplating Pt on the Surface of Rare Metals

DU Jihong, LI Qingyu

(Northwest Institute for Nonferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

Abstract: Platinum coatings are prepared by electroplating platinum on the surface of rare metals. Both alkaline baths and acid baths are employed as the solution system, and main salts include different water-soluble platinum complexes of ammine, hydroxide, chloride and sulfate. The platinum coatings so obtained on rare metals are applied to water disposal, chemical technology, metallurgy, electronic technology, etc.

Key words: electrochemical engineering; Pt; rare metals; plating; application

稀有金属包括钛、钼、钽、铌等, 具有熔点高、高温强度好、耐蚀性优良等特点, 广泛用于航天、航空、船舶、化工等领域。铂具有抗氧化性能与电催化性能好的特点, 尤其铂阳极电化学析氧电位高、耐蚀性好、稳定, 因此铂阳极材料主要应用于电化学领域如生产过氧化氢、过硫酸铵等。但铂资源稀缺、价格昂贵, 制约了铂电极的应用, 因此研究用镀铂材料来代替纯铂制品, 既降低成本, 又具有铂阳极的优良性能。

制备铂涂层的方法主要有: ① 冶金加工复合铂, 是采用轧制、拉拔、挤压等方式制备复合铂。这种方法制备的材料复合界面结合强度高、铂层连续无孔, 厚度可控, 但对于制备 10 μm 以下的铂层困难, 对于形状复杂的工件更难以加工^[1-2]。② 物理气相沉积制备铂, 是采用真空离子镀的方法制备涂层。这种方法制备的涂层与基体结合强度高、厚度可控, 但制备是在真空中完成, 因此受设备的

限制, 同时由于真空绕射作用的影响, 对于大面积及形状复杂工件涂层制备困难^[3]。③ 电镀方法制备铂涂层, 该方法是利用外加电流将电镀液中的金属离子在阴极(工件)上还原沉积为铂金属, 包括熔盐电镀和水溶液电镀 2 种方式。熔盐镀铂始于 20 世纪 30 年代, 电解质是 53% 的氰化钠和 47% 的氰化钾, 温度为 550℃, 铂离子浓度约 0.3%, 阴极电流密度为 30~300 A/m², 电解时用氩气保护, 不存在氧, 因此基体和镀层结合力好, 铂镀层应力小, 但这种方法工艺复杂, 操作环境差, 费用较高, 难于镀大面积工件^[4-5]。水溶液电镀是目前常用的获得铂复合层的较经济实用的方法, 电镀工艺较为完善, 镀液主化合物是 P 盐、羟基络合物、氨(胺)络合物、氯络合物、硫酸盐等体系, 有关新型溶液研究不多^[6-8], 这种方法制备的涂层与基体结合强度高、厚度可控, 适应性强。本文对稀有金属表面水溶液电镀铂研究现状作一介绍。

收稿日期: 2013-12-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50434030)、国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613801)。

第一作者: 杜继红, 女, 教授, 研究方向: 冶金、新材料研究。E-mail: dujh@c-nin.com

1 电镀铂的工艺

电镀利用外加电流将电镀液中的金属离子在阴极上还原成金属，是得到电子的过程。阳极反应金属溶解，为失去电子的过程(不溶性惰性阳极除外)。这种金属沉积的特点是从外电源得到电子。水溶液

电镀铂的溶液主要分酸性和碱性两大类，碱性镀铂溶液有：以二亚硝基二氨铂 $(\text{Pt}(\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ ，即“P 盐”)为主盐镀铂溶液和以六羟基铂酸钾为主盐的强碱性镀铂溶液等。酸性镀铂溶液有氨基磺酸盐型镀铂溶液和硫酸盐 DNS 镀铂溶液等。各种镀铂溶液工艺条件列于表 1^[9-10]。

表 1 镀液成分和工作条件

Tab.1 Bath composition and conditions for deposition

名称	1	2	3	4	5
$\text{Pt}(\text{NH}_2)_2(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} /(\text{g/L})$	20~30			10~20	5~20
$\text{NH}_4\text{NO}_3/(\text{g/L})$	100				
$\text{NaNO}_2/(\text{g/L})$	10				
$\text{NH}_4\text{OH}(28\%)/(\text{mL/L})$	50				
$\text{K}_2\text{Pt}(\text{OH})_6/(\text{g/L})$		10~30			
$\text{KOH}/(\text{g/L})$		10~25			
$\text{H}_2\text{PtCl}_6/(\text{g/L})$			4~10		
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4/(\text{g/L})$			40~60		
$\text{Na}_2\text{HPO}_4/(\text{g/L})$			100~200		
$\text{NH}_2\text{OSO}_2\text{H}/(\text{g/L})$				50~100	
$\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{SO}_4/(\text{mL/L})$					8~30
$\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{mL/L})$					调 pH
pH	>9	强碱性	7~8	<2	<2
温度/ $^{\circ}\text{C}$	95~100		70~90	60~80	30~70
阴极电流密度/ (A/m^2)	100~300	50~100	10~1000	100~500	150~300
阴极电流效率/%			25~30	45~55	20~40

1.1 碱性 P 盐镀铂溶液

这类槽液为表 1 中配方 1,最早出现于 1931 年,曾得到广泛应用。其中第 1 种的操作条件为铂(以 P 盐计) 20~30 g/L, 硝酸铵 100 g/L, 亚硝酸钠 10 g/L, 氢氧化铵 50 mL/L, pH>9, 温度 95℃, 阴极电流密度 100~300 A/m²。碱性 P 盐镀铂溶液中槽液 P 盐是主盐, 提供阴极反应所需要的铂离子。其含量低时, 镀层呈灰色, 甚至发黑, 提高主盐含量可相应提高阴极电流密度, 加快沉积速度, 但由于铂价格高, 同时过高的主盐还容易使镀层粗糙, 因此一般铂含量要严格控制在工艺范围内。亚硝酸钠是同离子效应盐, 能防止 P 盐的分解, 稳定镀液。控制好工艺条件, 可以得到光亮的铂镀层, 但若得到较厚铂镀层, 阴极应经常移动, 且中途还应多次取出镀件, 擦掉毛刺再镀, 由于内应力不断增大, 在这类槽液中沉积得到的铂镀层的厚度是有限的。

1.2 羟基铂酸盐酸性镀铂溶液

这种槽液为表 1 中配方 2。铂以羟基铂酸的钾

盐形式加入。该镀液电流效率高, 接近 100%, 镀层不易吸氢。镀薄铂层时一般都光亮, 但厚铂层乳白色, 如作装饰用需要抛光。

1.3 氯化物镀铂溶液

这种槽液为表 1 中配方 3。适合闪镀或镀薄铂层, 铂以氯化物形式存在。该镀液稳定性不好, 铂镀层均匀性也较差。添加柠檬酸盐可提高镀液的稳定性。氯化物镀铂溶液的实际应用并不多, 但作为铂黑电镀的基本槽液无疑是比较合适的。

1.4 氨基磺酸盐镀铂溶液

此类槽液为表 1 中配方 4。此镀液可以获得无应力、厚的铂镀层。操作条件为铂(P 盐计)10~20 g/L, 电流密度 100~500 A/m², 氨基磺酸 50~100 g/L, pH<2, 温度为 60℃~80℃。P 盐为主盐, 氨基磺酸为络合剂, 它能提高阴极极化, 使镀层结晶细致光亮。该镀液的缺点是镀液需定期更换。对于钛基镀铂, 该镀液很有前途, 关键是寻找合适的添加剂, 减少镀液的更换次数, 降低操作温度。

1.5 硫酸盐型镀铂溶液

此类槽液为表1中配方5。硫酸盐型镀铂液呈强酸性,在此溶液中能获得较厚的铂层,镀层表面光亮。可在各种基材上电镀,且操作温度低,电镀过程不会析出气体,镀层无针孔和疏孔。电镀过程需要搅拌,电流效率低,主盐二硝基硫酸铂的制备也较P盐要麻烦。操作条件为: $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{SO}_4$ (以铂计) 5~20 g/L,电流密度 150~300 A/m²,硫酸调节 pH<2,温度 30~70℃。

2 几种重要的稀有金属表面电镀铂及应用

2.1 钛表面电镀铂的应用

钛具有良好的耐蚀性,较高的机械强度和较小

的质量密度,因此被广泛应用于航空航天以及化学工业。钛是一种很活泼的金属,但钛在许多介质中十分稳定,这是由于钛在这些介质中发生钝化,因此在氧化性酸、中性盐、海水等中具有很好的耐蚀性,尤其钛是阀型金属,电解时只能单向导电,因此做阳极时不易腐蚀。由 Ti-O 相图(图1)可看出, Ti 极易与 O 结合形成一系列的 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 氧化物,该氧化物的电导率相较 Ti 显著减低,因此采用 Ti 作为阳极时,由于氧气的析出将严重降低其电导率,从而使阳极氧析出的过电位不断增加,使得电解槽压增加,能耗增大。并且,由于 $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ 氧化物很不稳定,极易发生从钛的低价氧化物到 TiO_2 的变化,如 $\text{TiO}-\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{Ti}_3\text{O}_5-\text{Ti}_3\text{O}_5-\text{TiO}_2$, 严重影响了阳极氧析出反应的电流效率。

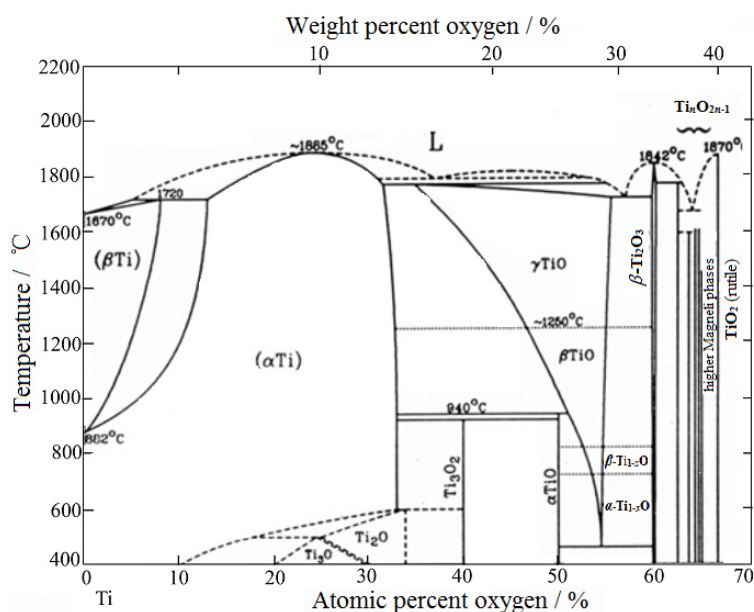


图1 Ti-O 体系相图

Fig.1 Phase diagram of Ti-O system

虽然钛的耐腐蚀性能优异,但由于钛析氢电位高,并且由于钛极易吸氢,少量吸氢即可导致钛材脆化,严重影响钛材的性能,造成钛材机械性能的严重退化,使得其疲劳寿命大大缩短,从而最终造成脆断。因此采用钛无论作阴极还是阳极材料时,均应涂覆涂层,钛电极涂层包括金属氧化物涂层、贵金属涂层等。

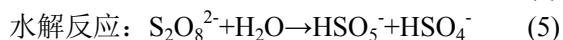
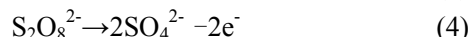
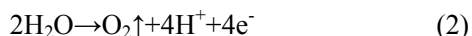
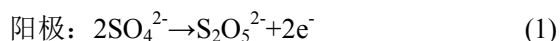
高效不溶性镀铂钛阳极具有好的导电性、化学和电化学稳定性、机械强度和催化性能高等特性,不仅优于石墨阳极、不锈钢阳极,而且经济实用性也好于金、铂等贵金属阳极,实验证明,经适当处

理过的铂镀层抗腐蚀性能并不比铂差。Warne M A 等^[11]报道,用于阴极保护的 M.A 型镀铂钛阳极在正常的工作电流密度下,铂的损耗量比纯铂电极少。阴极保护用阳极,是依靠外加直流电流或牺牲阳极使被保护的金属成为阴极,从而减轻或消除金属的腐蚀,使用镀铂钛电极,即使阳极表面有孔,在孔处也不会发生腐蚀,因此镀铂钛阳极是海水、淡水和土壤中工程结构防护的理想阳极材料,已应用在船舰、码头工程、滨海电厂循环水冷系统和冷凝器系统、地下和水下管线、电缆及油田采油装置等方面。另外镀铂钛阳极还在许多领域获得广泛应用,

用于电化学法制备无机、有机产品,如制备高氯酸盐、次氯酸盐及海水淡化、有机物电解合成;电沉积铬、金、钢板镀锌等,尤其用于镀铬时,其腐蚀率远低于铅及铅锡合金阳极,另外取代纯金或纯铂做阳极还可节约大量的贵金属;还用于电解制取离子水,电解生产的酸性离子水广泛用于消毒、灭菌,碱性离子水则作为饮用水。选用镀铂钛电极作为离子水机的阴极或阳极,可以经常改变电极的极性,既可增加电极的使用寿命,又可清除电极表面的污染物,保证离子水的质量,而且,和其它电极(不锈钢电极,钛基金属氧化物涂层电极等)相比,离子水 pH 值变化较大,酸性水值达 4.32,碱性水达 9.92^[12-14]。镀铂钛电极还用于固体聚合物电解质(SPE)电解水制氢(氧)技术,它是美国通用电气公司于 20 世纪 50 年代后期开始发展起来的,SPE 制氢技术具有其他现场制氢技术所不具备的优点,它除产品气体纯度高外,还有维护量少,制氢成本低,没有腐蚀性液体,对环境没有任何污染等优点。采用镀铂钛作阴、阳极既可保证其电化学性能,又能很好地控制成本。

2.2 钽表面电镀铂及应用

钽具有比钛更好的耐蚀性,在氧化、还原性介质中均具有很强的钝化倾向,因此在化工中有很好的应用,如电解(铵)法生产过氧化氢(H₂O₂)、电解硫酸铵溶液和硫酸溶液制备过硫酸铵等。在上述生产过程中:



反应(1)、(3)为主反应,可通过控制电解液配比和电流密度等因素,使其顺利进行。反应(2)使电流效率下降,必须抑制。氧的过电位高的阳极材料,如铂、铂系金属、金属氧化物等,能很好地抑制氧在阳极的析出,其中铂的效果最好,故电解中常以铂为阳极。但铂价格昂贵,使用成本极高。采用钽基体上制备镀铂层有更好的抗蚀性,损耗小,结构简单。采用盐酸二亚硝基铂盐加硫酸二亚硝基铂盐为络合基团的酸性络合物电镀液进行电镀,制得镀铂钽电极。研究结果显示:镀铂钽电极与纯铂电极相比其性能相近,但可节省 90% 的铂材,因此镀铂钽作为电解过氧化氢的阳极是高效、节能、稳定性好的较理想的电极材料^[15]。

2.3 铌表面电镀铂及应用

铌是一种阀型金属,其氧化膜具有可贵的“阀门”作用,即在阳极状态下不导电,而在阴极状态下可以导电。镀铂铌电极的优点是:可生产形状复杂的阳极,操作简便,结构牢固,不变形,而且可以再次镀铂,导电性好以及极高的防腐性能。和镀铂钛阳极相比,铌阳极具有高得多的击穿电压,特别是在使用含少量氟的电解液中,其使用寿命长,电流密度可达到 100 A/dm²;在其表面电镀铂后,即使镀层表面有孔隙,由于孔下的基体将自动地由其自身的氧化膜随机填充,因此在通阳极电流时也不会发生腐蚀,该氧化膜耐蚀性极强。制备出的镀铂铌综合了铂金属优良的电化学性能和铌金属较高的耐腐蚀性,电极强度高,导电性好,催化活性高,广泛应用于阴极保护、电解工业、离子水制备等领域中^[16]。

镀铂体系一般选用氨基磺酸型镀铂液,常用的电镀工艺参数为:15 g/L P 盐,100 g/L NH₂OSO₂H,4 g/L 有机胺类添加剂 L,电流密度 50~150 A/m²,温度 60~80℃。所得铂镀层细致光亮,镀层与基体结合力良好,耐蚀性优良,铂层厚度一般为 2~5 μm,最厚可达 20 μm。镀铂铌阳极有网状、板状、棒状、丝状和管状。

2.4 钼表面电镀铂及应用

钼及钼合金属于耐高温材料,但钼表面所生成的氧化膜不具有保护作用,因此,在高温环境下会产生强烈的氧化。用于电子材料领域的钼片,由于使用过程中温度偏高,因此要求在其上镀铂以改善钼片材料的导电性能、耐热性能、钎焊性能,并减少或防止材料的氧化。目前已广泛应用于理仪器具、电工材料、电镀电极、玻璃工业材料、化工、汽车尾气净化催化剂以及装饰品等领域中,如金属卤化物灯中镀铂钼片。由于钼的活性大,在钼片上直接镀铂结合力较差,因此需要采用多层镀并进行扩散处理,工艺较为繁琐。如在钼基体上先预镀镍,然后再镀铂,能够提高镀铂层的结合力和耐磨性^[16],简化制备工艺,是目前常用的工艺。

表 2 是 2 种在金属钼上镀铂的镀液配方^[17-18]。用氯铂酸配制镀铂液,所得镀铂层质量优良,镀液可全部回收循环使用,节约铂用量,所得到的镀铂层均匀和牢固,在点焊过程中镀铂层不脱落。镀层中的应力直接影响镀件的质量,在镀件中由于应力的存在,会导致工件变形,甚至会引起镀层表面开裂和镀层与基件结合力不良等缺陷。这种现象的产

生会大大降低镀件的耐蚀性，甚至会造成工件失去使用价值。镀层中所产生的应力与基材厚度的平方成正比，镀层的厚度也是产生应力的重要因素，镀层厚度与应力成正比。为了确保镀层有最佳机械性能，除选用最佳电镀工艺外，还要严格控制镀层与基材的厚度比，使镀层具有最小的应力，达到最佳的使用效果^[19]。

表 2 金属钼上镀铂的镀液成分和工作条件

Tab.2 Bath composition and conditions for depositing platinum on molybdenum base

钼基镀铂配方 1		钼基镀铂配方 2	
二亚硝基二氨铂	5 g/L	H ₂ PtCl ₆ (以 Pt 计)	10 g/L
磺酸	50 g/L	K ₂ SO ₄	50 g/L
氨基磺酸铵	10 g/L	K ₂ SO ₃	1.0 g/L
柠檬酸铵	1 g/L	—	—
pH 值(氨水调节)	2	pH 值(H ₂ SO ₄ 调节)	1.0
温度	45℃	温度	室温
电流密度	1 A/dm ²	电流密度	6 mA/dm ²

3 结语

难熔金属钛、铌、钽、钼表面镀铂，其电化学性能优异，耐腐蚀性好。水溶液电镀是目前常用的获得铂复合层的较经济实用的方法，电镀工艺较为完善，但近些年来电镀槽液的研究并无太大进展，有关新型电镀槽液及添加剂的研究报道很少。今后应研究新的铂化合物及合适的添加剂，加强铂化合物的离解机理研究以发明新的镀液，还需加强电镀工艺研究及基材前处理研究，以得到厚度可控、镀层均匀连续、致密、与基体结合牢固的铂复合电极，以满足不断增长的市场需求。

参考文献：

[1] 王佚, 李银娥, 马光, 等. 阴极保护用铂复合阳极的研究与应用[J]. 有色金属, 2002, 54(z1): 94-97.
Wang Y, Li Y, Ma G, et al. Advances in research on Pt composite anode for cathode protection of materials[J]. Non-ferrous Metals, 2002, 54(z1): 94-97.

[2] 黄拔帆, 袁弘鸣, 骆瑞雪. Cu 和 Fe 在 Pt 阳极复层中的扩散[J]. 稀有金属材料与工程, 1992, 21(3): 67-71.
Huang B, Yuan H, Luo R. The diffusion behaviour of Cu or Fe in Pt anode composite layer[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1992, 21(3): 67-71.

[3] 潘建跃, 陶自村, 罗启富. 纳米级镀铂的钛阳极研究[J].

机械工程材料, 2003, 27(12): 23-25.

Pan J, Tao Z, Luo Q. Nanometre platinized titanium anode research[J]. Mechanics Engineering Materials, 2003, 27(12): 23-25.

[4] Rhoda R M. Deposition of several platinum metals from molten cyanide electrolytes[J]. Plating, 1962, 49(1): 69-71.

[5] Harding W B. The electrodeposition of platinum metals from molten salts[J]. Plating and Surface Finishing, 1977, 64(9): 48-55.

[6] Skinner P E. Improvements in platinum plating[J]. Platinum Met Rev, 1989, 33(3): 102-105.

[7] Baumgätner M E, Raub Ch J. The electrodeposition of platinum and platinum alloys[J]. Platinum Met Rev, 1988, 32(4): 188-197.

[8] Hine F, Takayasu K, Koyanagi N. A platinized titanium anode for chromium electroplating[J]. J Electrochem Soc, 1986, 133(2): 346-349.

[9] 曾华梁. 电镀工艺手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 1989: 272-273.

[10] 电镀手册编写组. 电镀工艺手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980: 364-366.

[11] Warne M A, Haybiold P C S. Platinized titanium for use in cathodic protection[J]. Material Performance, 1976, 15(5): 39-44.

[12] 向国朴, 赵政利. 钛上镀铂阳极用于镀铬的探讨[J]. 电镀与涂饰, 1990(4): 12-15.
Xiang G, Zhao Z. Platinized titanium anode used in chromium plating[J]. Plating and Paint, 1990(4): 12-15.

[13] 姜素琨. 钛铂为阳极脉冲镀硬金工艺研究[J]. 电子工艺简讯, 1989(5): 2-4.
Jiang S. Pt-Ti anode is researched in pulse plating gold[J]. Electron Technology News in Brief, 1989(5): 2-4.

[14] 姜晓霞, 沈伟. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000: 382.
Jiang X, Shen W. Chemical Deposit Theory and Practice [M]. Beijing: Industry of National Defense Publishing House, 2000: 382.

[15] 丁道云, 朱青山, 唐全红. 电解过氧化氢用钼镀铂电极材料的研究[J]. 湖南冶金, 1993(5): 1-6.
Ding D, Zhu Q, Tang Q. Research platinised tantalum anodes in plating H₂O₂[J]. Hunan Metallurgy, 1993(5): 1-6.

(下转第 74 页)