

文章编号:1006-3471(2001)01-0090-06

## 钒化合物对酸性镀锡溶液的稳定作用

牛振江\*,林飞峰,杨防祖,姚士冰,周绍民

(厦门大学化学系,固体表面物理化学国家重点实验室,物理化学研究所,福建 厦门 361005)

**摘要:** 研究了钒化合物稳定剂对酸性  $\text{SnSO}_4$  溶液稳定性的影响. 可见光谱分析表明稳定剂中主要含有  $\text{VO}^{2+}$  和少量的  $\text{V}^{3+}$ , 循环伏安实验显示在  $-0.20 \sim -0.55 \text{V}$  (vs. SCE) 电位范围内  $\text{VO}^{2+}$  能够在阴极上还原为  $\text{V}^{3+}$ , 在更负的电位下  $\text{V}^{3+}$  能进一步还原到  $\text{V}^{2+}$ . 实验结果说明稳定剂中的低价钒离子有效地清除了镀液中的溶解氧, 因而防止了  $\text{Sn}^{2+}$  离子的氧化, 显著地提高了酸性锡镀液的稳定性.

**关键词:** 钒化合物; 酸性镀锡; 稳定作用

**中图分类号:** O646 JQ153.1

**文献标识码:** A

酸性镀锡具有沉积速度快、电流效率高、可得光亮镀层等特点而在工业上广泛应用. 但一个突出问题是镀液的稳定性较差, 当不含稳定剂或抗氧化剂时, 无论硫酸、氟硼酸或甲基磺酸镀液, 其中的亚锡离子都容易氧化和水解, 导致镀层质量降低. 高效稳定剂的研究开发对提高酸性镀锡沉积层的质量和经济效益有重要意义. 有关酸性镀锡体系的浑浊和稳定剂的研究已有不少报道<sup>[1~5]</sup>.

酸性镀锡液变浑浊主要是由于溶液中形成了难溶于酸的  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  锡酸, 其根源是  $\text{Sn}^{2+}$  离子的氧化及  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Sn}^{4+}$  离子的水解. 氧化的主要原因是溶液中的溶解氧对亚锡离子的氧化; 而且  $\text{Sn}^{2+}$  离子水解后, 更易被氧化. 水解的原因主要是溶液中局部 pH 的波动, 尤其在电极表面析氢、界面 pH 有较大变化的情况下, 水解更容易发生. 实际操作中, 溶液与空气的接触是不可避免的, 镀液中或多或少都会有溶解氧. 故有效的稳定剂应能够最大限度地消除溶解氧的氧化作用和抑制  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$  离子的水解.

我们合成了一种含钒化合物的稳定剂, 对硫酸和氟硼酸镀锡体系有较好的稳定作用. 加有该稳定剂的镀液在平均室温 30℃ 以上的夏季 (如厦门), 放置一个季节仍然保持清澈. 本文研究钒化合物对硫酸镀锡溶液的稳定作用, 并就其作用机理进行初步探讨.

收稿日期: 2000-06-30, 修订日期: 2000-08-28

\* 通讯联系人

基金项目: 福建省自然科学基金 (E0010005); 厦门大学自选课题基金 (994003) 资助项目

## 1 实验条件

### 1.1 稳定剂制备

将分析纯的  $V_2O_5$  在特定条件下反应还原,配成含钒 50 g/L 的溶液待用。

### 1.2 稳定性实验

基础溶液组成为  $SnSO_4$  50 g/L,  $H_2SO_4$  ( $d:1.84$ ) 60 mL/L, OP21 10 mL/L, FB 光亮剂 5 mL/L。溶液均由分析纯试剂和二次蒸馏水配置。取 50 mL 基础溶液,加入不同浓度稳定剂,露置于空气中,在室温 ( $20 \sim 25$ ) 下进行自然老化和间歇电解老化,并不时加入去离子水补充蒸发的水份。观察和记录溶液变化的情况和浑浊的时间。电解老化以紫铜片为阴极 ( $4\text{ cm}^2$ ), 金属锡为阳极,阴极电流密度为  $25\text{ mA/cm}^2$ 。每日电解两次,每次 30 min。相当于  $7\ 200\text{ C/L}\cdot\text{d}$ 。

### 1.3 光谱和电化学实验

溶液的电子光谱在 UV-2501PC 紫外-可见光谱仪上测试,二次水为参比溶液。电化学实验在 CHI660 电化学测试系统上进行,采用三电极体系,工作电极是面积为  $0.20\text{ cm}^2$  的玻碳电极,对电极是  $2\text{ cm}^2$  的铂片,参比电极为饱和甘汞电极。循环伏安测试扫描速度为  $50\text{ mV/s}$ ,电位扫描范围  $0.2 \sim -0.6\text{ V (vs. SCE)}$ 。电化学测试之前,玻碳电极经 6# 金相砂纸磨光,用二次水清洗后于  $0.5\text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$  中以同样的扫描速度多次循环至呈现稳定的伏安曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镀液的稳定性

基础溶液中加入不同浓度的稳定剂,进行自然老化和电解老化的实验结果见表 1。实验表明,1) 锡镀液中加入钒化合物后,在自然老化条件下,溶液变浑浊的时间延长 5~8 倍;在间歇电解的情况下,溶液出现浑浊的时间更可延长到 10 倍以上。这对实际生产过程是很有益的。可能的原因将在后面讨论。2) 加有稳定剂的镀液,同时加金属 Sn 粒,出现浑浊的时间和沉淀状态与不加 Sn 粒的镀液差别不大。3) 未加稳定剂的溶液浑浊后溶液呈不透明的橙黄色,因水解产物呈胶状很难沉淀,而加入稳定剂的溶液长时间放置后呈淡黄色,水解产物也容易自然沉降到容器的底部。这将有利的于生产中通过连续过滤除去产生的沉淀。4) 镀液中直接加入同样浓度的  $V_2O_5$  的  $H_2SO_4$  饱和溶液,虽然稳定性也有不同程度的提高,但效果明显不如本稳定剂。其原因是  $V_2O_5$  在酸性溶液中会生成  $VO_2^+$ ,  $VO_2^+$  能与  $Sn^{2+}$  发生氧化还原反应,生成  $VO^{2+}$  和  $Sn^{4+}$  (见下文可见光谱分析),从而降低了溶液的稳定性。实验结果还表明稳定剂有一个最佳的浓度范围,以  $0.1\text{ g/L}$  时效果较好。这可能是稳定剂浓度较大时,钒离子之间也会发生一系列复杂的水解及聚合反应,减弱了稳定效果。

表 1 酸性锡镀液稳定性实验的结果

Tab. 1 Results of the stabilization tests of the acidic tin(II)-plating solutions with the stabilizer containing vanadium compound

| Solution             |              | A | B  | C  | D  |
|----------------------|--------------|---|----|----|----|
| Time of precipitates | Rested       | 7 | 40 | 50 | 55 |
| taking place/ day    | Electrolysed | 6 | 57 | 89 | 80 |

Solution A:  $\text{SnSO}_4$  50 g/L,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $d:1.84$ ) 60 mL/L, OP21 10 mL/L, FB brighter 5 mL/L; Solution B: A + stabilizer 0.02 g/L; Solution C: A + stabilizer 0.1 g/L; Solution D: A + stabilizer 0.5 g/L.

Rested: the solution were set in beaker and exposed to air;

Electrolysed: the solution were intermittently electrolysed with 7200 C/L. d., copper plate and tin plate served as cathode and anode, respectively.

## 2.2 稳定剂的可见光谱和电化学行为

为了解稳定剂中钒的主要存在形式和可能的电极反应,对稳定剂进行了可见光谱和循环伏安测试.其电子光谱见图 1. 图 1 曲线 c 表明新配制的酸性  $\text{SnSO}_4$  溶液在可见光区没有吸收,而曲线 a 则在 750 nm 出现吸收峰,在 620 nm 有一肩峰.揭示稳定剂中钒主要以 IV 氧化态( $\text{VO}^{2+}$ )存在,而 620 nm 处的肩峰表明混有少量的氧化态( $\text{V}^{3+}$ )<sup>[6]</sup>. 直接加入酸性  $\text{V}_2\text{O}_5$  饱和溶液的镀液,开始时呈浅橙色,并出现少量沉淀,经过一段时间后,溶液变成与加稳定剂一样的浅蓝色,可见光谱也呈现类似的吸收特征(图 1 曲线 b). 说明在酸性溶液中,亚锡离子已将  $\text{VO}_2^+$  还原成  $\text{VO}^{2+}$ .

玻碳电极上的循环伏安实验结果表

明,  $\text{VO}^{2+}$  在电极上可以发生吸附和进一步还原(图 2),由图 2 可看出,从 -0.2 V 开始就出现明显的阴极还原电流,且随稳定剂浓度的提高,还原电流增大.在 -0.25 ~ 0.55 V 范围内,电流缓慢上升,至 -0.55 V 之后又迅速增大. Privman 等<sup>[7]</sup>研究了金属钒电极在酸性溶液中的阳极溶解产物,发现溶液中的  $\text{V}(\text{IV})$  在约 -0.2 V 下还原为  $\text{V}(\text{III})$ ,当溶液中的  $\text{V}(\text{IV})$  浓度较高时,在 -0.6 V 时出现  $\text{V}(\text{IV})$  到  $\text{V}(\text{II})$  的还原电流.我们的结果与此相近.对比玻碳电极在不

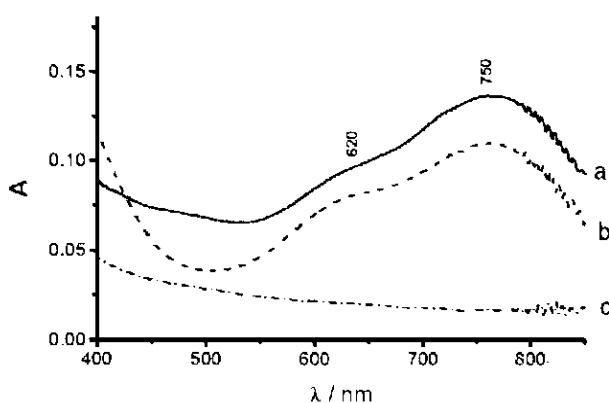


图 1 钒化合物稳定剂的电子光谱

Fig. 1 Electron spectra of the solutions of the stabilizer containing vanadium compound.

a.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 g/L + stabilizer 0.2 g/L; b.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 g/L +  $\text{SnSO}_4$  50 g/L +  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.2 g/L (after 10 days rested); c.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 g/L +  $\text{SnSO}_4$  50 g/L (fresh)

含稳定剂的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的循环伏安曲线(图2曲线a),并参照含少量  $\text{V}^{3+}$  离子的稳定剂溶液的电子光谱,可推知稳定剂在电极上有两个阴极过程,即在  $-0.2 \sim -0.55 \text{ V}$  处的阴极电流对应于  $\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{V}^{3+}$  的还原,在负于  $-0.55 \text{ V}$  后出现的阴极过程可能包含了析氢和  $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}$  两个还原反应.锡电沉积的电位大约在  $-0.6 \text{ V}$ ,实验结果表明在此电位下,稳定剂中的  $\text{VO}^{2+}$  能够在阴极上进一步被还原为  $\text{V}^{3+}$  和  $\text{V}^{2+}$ .

### 2.3 稳定剂作用机理

对于酸性镀锡溶液中加入  $\text{V}_2\text{O}_5$  等钒化合物,可提高酸性镀锡液稳定性的原因,文献<sup>[4]</sup>中认为主要是由于  $\text{V}_2\text{O}_5$  在酸性溶液中形成的钒酸根离子于电极界面的聚合—离解平衡缓冲了界面的 pH 变化,抑制了锡酸胶核的形成.但本文的实验结果显示,镀液中基本上没有

钒酸根存在,而且在自然老化过程中,界面缓冲作用也可以忽略,至少说明界面缓冲不是唯一的原因.文献<sup>[5]</sup>的作者则认为这是由于还原到低价的钒离子能催化  $\text{Sn}^{4+} + \text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+}$  反应,使镀液中生成的  $\text{Sn}^{4+}$  离子及时被还原而不水解形成  $\text{SnO}_2$  锡酸沉淀.本文结果表明,溶液中没有金属锡,钒化合物亦能显著地提高溶液的稳定性,说明低价钒并不是通过催化  $\text{Sn}^{4+}$  的还原来稳定镀液的.

文献<sup>[8]</sup>报道,含低价钒的络合物在有机溶剂中可催化  $\text{O}_2$  电还原为水.由此可以提供一点启示,由于稳定剂中已有少量的  $\text{V}^{3+}$  存在,在阴极电解过程中,电极表面将有更多的  $\text{V}^{3+}$  和  $\text{V}^{2+}$  离子生成.二者都是亲氧性很强的还原剂,可优先与溶解氧结合并将氧还原为水,从而减弱了溶解氧对  $\text{Sn}^{2+}$  离子的氧化,提高了酸性  $\text{SnSO}_4$  溶液的稳定性.这一效应与溶液中加入还原剂相似,但低价钒离子可以通过电极反应还原后再生,从而能显著提高镀液的稳定性.由于间歇电解使溶液中含有更多的低价钒离子,也说明为什么间歇电解老化实验的结果更好.对钒化合物催化溶解氧还原,稳定  $\text{Sn}^{2+}$  离子的详细机理和稳定剂对锡沉积过程及镀层各种性能的影响,正在进行进一步的实验之中.

### 3 结论

含有钒化合物的稳定剂,可显著提高酸性镀锡液的稳定性;可见光谱揭示稳定剂中钒主要

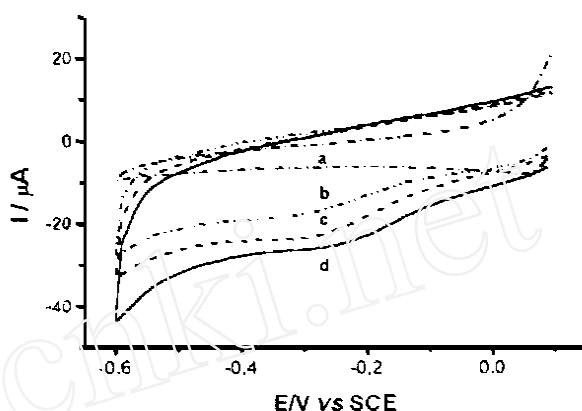


图2 钒化合物稳定剂在玻碳电极上的循环伏安曲线

Fig. 2 The curves of cyclic voltammetry of the stabilizer containing vanadium compound on glassy carbon electrode. Area of glassy carbon electrode:  $0.2 \text{ cm}^2$ , scan rate  $50 \text{ mV/s}$

- a.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 g/L; b.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 g/L + stabilizer 0.02 g/L; c.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 g/L + stabilizer 0.1 g/L; d.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 g/L + stabilizer 0.5 g/L

以 IV 氧化态( $\text{VO}^{2+}$ )和少量的 V 氧化态( $\text{V}^{3+}$ )存在,电化学研究表明在  $-0.2 \sim -0.55 \text{ V}$  电位范围内, $\text{VO}^{2+}$ 可还原为  $\text{V}^{3+}$ ,在电位负于  $-0.55 \text{ V}$  时, $\text{V}^{3+}$ 可进一步还原为  $\text{V}^{2+}$ . 低价钒离子能有效清除镀液中的溶解氧,防止  $\text{Sn}^{2+}$  离子的氧化.

致谢:厦门大学化学系方雪明、程大典老师在溶液电子光谱测试中给予了诸多帮助,谨致感谢.

## Effects of a Vanadium Compound on the Stability of an Acidic Tin(II) Plating Solution

NIU Zhen-jiang<sup>\*</sup>, LIN Fei-feng, YANG Fang-zu, YAO Shi-bing, ZHOU Shao-min  
(Dept. of Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of Sol. Surf. Inst. of Phys. Chem.,  
Xiamen Univ., Xiamen 361005)

**Abstract:** The effects of a vanadium compound on the stability of an acidic solution of tin ( ) sulfate were studied. The electron spectra of the solutions of stabilizer showed that the vanadium existed mainly in  $\text{VO}^{2+}$  with a small amount of  $\text{V}^{3+}$  in the stabilizer. The results of cyclic voltammetry revealed that  $\text{VO}^{2+}$  can be further reduced to  $\text{V}^{3+}$  on the cathode surface in potential range  $-0.2 \sim -0.55 \text{ V}$  (vs. SCE) and  $\text{V}^{3+}$  to  $\text{V}^{2+}$  at the potential more negative than  $-0.55 \text{ V}$ . Both  $\text{V}^{3+}$  and  $\text{V}^{2+}$  can effectively eliminate the dissolved oxygen in the bath hence prevent  $\text{Sn}^{2+}$  from oxidizing, which remarkably increased the stability of the tin (II) sulfate solution.

**Key words:** Vanadium compound, Acidic tin bath, Stabilization

## References:

- [1] Liao Yijia. Study of the turbidity problem of Sn-Ce alloy plating bath[J]. Electroplating & Pollution Control (in Chinese), 1987, 7(2): 15 ~ 18.
- [2] Fan Xiaolin, Dai zhen. An approach of the mechanism of unstability of the sulphate electroplating bath for bright tin plating[J]. Plating and Finishing (in Chinese), 1988, 10(4): 10 ~ 12.
- [3] Lai Long-jun. Studies on stabilizer of acid bright Sn plating[J]. Electroplating & Pollution Control (in Chinese), 1990, 10(2): 10 ~ 13.
- [4] Zhang Yong-qiang, Liu xing-quan. Study of the solderability of tin alloy and stabilizers for acidic tin plating [J]. Electroplating & Pollution Control (in Chinese), 1994, 14(4): 3 ~ 5.

- [5] Li Di, Gu Wen-bin, Tan Ying-heng, etc. A study on additives in acid bright Sn plating[J]. Materials Protecting (in Chinese), 1994, 27(9): 7~9.
- [6] S. C. Furman, C. S. Garner. Absorption Spectra of Vanadium ( ) and Vanadium(IV) ions in complexing and Non-complexing Media[J]. J. Am. Chem. Soc., 1950, 72: 1785~1797.
- [7] M. Privman and T. Hepel. Electrochemistry of vanadium electrodes. Part 1. Cyclic voltammetry in aqueous solutions[J]. J. Electroanal. Chem., 1995, 382: 137~144.
- [8] E. Tsuchida, K. Oyaizu, E. L. Dewi, etc. Anson, Catalysis of the Electroreduction of  $O_2$  to  $H_2O$  by Vanadium-salen Complexes in Acidified Dichloromethane[J]. Inorg. Chem., 1999, 38(16): 3704~3708.