

文章编号: 1001-3849(2006)06-0018-04

# 无氰镀银研究进展<sup>①</sup>

王春霞, 杜楠, 赵晴

(南昌航空工业学院, 江西 南昌 330034)

**摘要:** 综述了十种典型的无氰镀银工艺配方和无氰镀银所采用的添加剂类型。根据使用不同的络合剂, 无氰镀银可分为硫代硫酸盐镀银、亚硫酸盐镀银、甲基磺酸镀银、丁二酰亚胺镀银、烟酸镀银等; 无氰镀银通常采用的无机添加剂主要是可溶性金属化合物, 有机添加剂主要是非离子型表面活性剂、聚胺类化合物、含氮杂环化合物、含硫化合物和氨基酸化合物等。

**关键词:** 无氰镀银; 络合剂; 添加剂

**中图分类号:** TQ 153.16 **文献标识码:** A

## Research Progress in Cyanide-free Silver Plating

WANG Chun-xia, DU Nan, ZHAO Qing

(Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, China)

**Abstract** Ten typical formulas and some kinds of additives used for cyanide-free silver plating were introduced. Cyanide-free silver plating can be classified as thiosulfate silver plating, sulphite silver plating, methylsulphonic acid silver plating, succinimide silver plating, niacin silver plating, etc. based on the complexant used. The inorganic additives are soluble metal compounds, and the organic additives are nonionic surfactants, polyamine compounds, nitrogen heterocyclic compounds, sulfur compounds, amino acid compounds, etc.

**Keywords** cyanide-free silver plating; complexant; additive

## 引言

银是一种银白色、可锻、可塑及有反光能力的贵金属, 镀银广泛应用于电器、电子、通讯设备和仪器仪表制造等工业。迄今为止, 镀银基本上采用氰化物电镀, 氰化物是一种剧毒物质, 对环境造成严重污染, 危害人类健康。于是无氰镀银研究迫在眉睫。

无氰镀银的历史表明主要从两方面开展研究:

1) 寻找或合成无毒或低毒络合剂, 使其与银离子络合的稳定常数尽可能与银氰络离子接近或相当; 2) 研制有机与无机添加剂, 改善镀液与镀层性能<sup>[1, 2]</sup>。

## 1 无毒或低毒络合剂的研究

根据使用不同的络合剂, 无氰镀银可分为硫代硫酸盐镀银、亚硫酸盐镀银、甲基磺酸镀银、丁二酰亚胺镀银、烟酸镀银、亚氨基二磺酸铵镀银(N-S镀银)、硫脲镀银、碘化钾镀银、海因镀银、磺基水杨酸镀银等。其典型的配方如下:

1) 硫代硫酸盐镀银<sup>[3~5]</sup>

硝酸银	35~45 g/L
硫代硫酸钠	200~250 g/L
亚硫酸氢钾	35~45 g/L

① 收稿日期: 2005-12-02

作者简介: 王春霞(1976-), 女, 江西彭泽人, 南昌航空工业学院实验师, 南昌航空工业学院硕士研究生。

pH	5.0~ 6.0
$J_K$	0.1~ 0.3 A/dm <sup>2</sup>
$\theta$	20~ 35°C

2)亚硫酸盐镀银<sup>[6~ 8]</sup>

硝酸银	30 g/L
亚硫酸钠	220~ 260 g/L
磷酸二氢钠	30~ 40 g/L
柠檬酸钠	30~ 40 g/L
pH	8.5~ 9.5
$J_K$	0.4~ 2.0 A/dm <sup>2</sup>
$\theta$	10~ 25°C

3)丁二酰亚胺镀银<sup>[9, 10]</sup>

甲基磺酸银	30 g/L
丁二酰亚胺	11.5~ 55.0 g/L
硫酸钾	45 g/L
pH	8.5
$J_K$	1 A/dm <sup>2</sup>
$\theta$	25°C

4)甲基磺酸镀银<sup>[11, 12]</sup>

甲基磺酸银	92 g/L
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O <sub>2</sub> N	148 g/L
PEI (聚环己亚胺)	0.5 g/L
pH	10
$J_K$	2.0 A/dm <sup>2</sup>
$\theta$	25°C

5)烟酸镀银<sup>[6, 13]</sup>

硝酸银	42~ 50 g/L
烟酸	92~ 110 g/L
醋酸铵	77 g/L
氨水	8 mL/L
碳酸钾	69~ 72 g/L
氢氧化钾	40~ 50 g/L
pH	7.9~ 9.5
$J_K$	0.2~ 0.5 A/dm <sup>2</sup>
$\theta$	室温

6)亚氨基二磺酸铵镀银<sup>[14]</sup>

AgNO <sub>3</sub>	40~ 50 g/L
NS	140~ 180 g/L
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	120~ 160 g/L
光亮剂 A	8~ 12 mL/L
光亮剂 B	4~ 6 mL/L
pH	8.0~ 9.5

$J_K$	0.2~ 2.0 A/dm <sup>2</sup>
$\theta$	室温

7)碘化钾镀银<sup>[9, 15]</sup>

AgI	20~ 45 g/L
KI	300~ 600 g/L
HI或 HCl	5~ 15 g/L
明胶	1~ 4 g/L
pH	5~ 6
$J_K$	0.1~ 1.5 A/dm <sup>2</sup>
$\theta$	20~ 60°C

8)三偏磷酸盐镀银<sup>[9]</sup>

Ag <sub>2</sub> HP <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	3~ 4.5 g/L
Na <sub>6</sub> B <sub>6</sub> O <sub>18</sub>	100~ 160 g/L
Na <sub>3</sub> P <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	50~ 175 g/L
EDTA	34~ 45 g/L
NaF	3~ 5 g/L
pH	7.9~ 9.5
$J_K$	0.5~ 2.5 A/dm <sup>2</sup>
$\theta$	50~ 60°C

9)硫脲镀银<sup>[9]</sup>

氯化银	10 g/L
硫脲	30 g/L
氯化铝	10 g/L
pH	5~ 6
$J_K$	< 1.5 A/dm <sup>2</sup>
$\theta$	室温

10)海因镀银<sup>[16]</sup>

AgNO <sub>3</sub>	15~ 17 g/L
海因 (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	34~ 45 g/L
氯化钾	7~ 10 g/L
pH	9~ 10
$J_K$	1 A/dm <sup>2</sup>
$\theta$	15~ 25°C

## 2 有机和无机添加剂的研究

无氰镀银添加剂主要有无机添加剂和有机添加剂两种。无机添加剂主要是可溶性金属化合物,通常为 As Bi Co Cd In Ni Pb Se Sb Te和 Ti等金属的硫酸盐、硝酸盐等无机酸盐氧化物和氢氧化物,其中以 As Bi Sb Se Te等的可溶性金属化合物为佳。有机添加剂主要是非离子型表面活性剂、聚胺类化合物、含氮杂环化合物、含硫化合物和氨基酸化合物。

物。非离子型表面活性剂最好使用亲疏平衡值 HLB > 11 的聚乙二醇 (分子量为 1 000~ 10 000)、聚氧乙烯烷基醇等;聚胺类化合物有乙二胺、二乙三胺、EDTA、二乙三胺五乙酸、三乙四胺六乙酸、聚乙撑亚胺 (分子量为 1 000~ 10 000)、聚乙胺等,其中以聚乙撑亚胺和聚乙胺为佳;环状含氮化合物有咪唑、1-甲基咪唑、苯并咪唑、苯并三氮唑、 $\alpha, \alpha$ -联吡啶、邻菲罗啉等。含硫化合物有 NaSCN、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、硫脲、乙基硫脲、氨基噻唑、巯基苯并噻唑;氨基酸化合物有酪氨酸、蛋氨酸、组氨酸、色氨酸和丝氨酸等<sup>[17]</sup>。

上海大学的苏永堂等<sup>[18]</sup>对添加剂进行了分类,在酸性条件下对镀层起光亮或半光亮作用的添加剂有:硫代氨基脲、2-巯基苯并噻唑、2-甲基吡啶等含硫化合物和含氮杂环化合物;在碱性条件下,对镀层起光亮或半光亮作用的添加剂有: L-组氨酸、L-谷氨酸、聚乙撑亚胺、乙二胺、聚乙胺等氨基酸和聚胺类化合物。

Seishi Masaki等<sup>[11]</sup>研究的无氰光亮镀银,发现增加硼酸有助于提高镀液的稳定性,增加聚环己亚胺有助于提高镀层的光亮性。酒石酸锑钾、酒石酸钾钠、硫脲、聚乙撑亚胺、丁二酰亚胺、聚乙烯己二醇等有机添加剂能提高镀层的硬度<sup>[19]</sup>。本课题组正在研究的烟酸镀银溶液,通过添加硫代硫酸钠,可获得半光亮镀层。硫代氨基脲可促使硫代硫酸盐镀银溶液阳极溶解,并使镀层结晶细化<sup>[20]</sup>。醛类及含氮羧酸的衍生物含 C=S 结构的化合物可提高界面活性,镀层光亮及整平的能力<sup>[21]</sup>。单价金属的无氰镀液中,选用有机磺酸盐化合物,促使镀液中硫代硫酸根离子稳定的氨基酸既具有胺的性质,又具有羧酸的性质<sup>[21]</sup>。酚酞和聚烷基氧化烷基酚可以提高镀层的光亮性<sup>[22]</sup>。Kruik等<sup>[23]</sup>提供了一种化学镀银溶液,除了含无氰化物的金属络合物、硫代硫酸盐外,还添加有机氨基酸,以达到提高化学镀速的目的。Nes<sup>[24]</sup>披露了一种金-银合金的镀液,选用了聚乙撑亚胺这种水溶性化合物为光亮剂,还选用了柠檬酸或酒石酸为导电盐,可以镀出均匀、光亮的金-银合金镀层。Perovetz<sup>[25]</sup>介绍了一种无毒、抗变色的镀银液,采用了二乙烯醇、三丙烯醇、乙烯醇作为润湿剂。

### 3 存在问题

尽管国内外电镀工作者对无氰镀银进行了大量

研究,至今为止,还没有一个可以完全取代氰化物镀银。大致存在的问题有以下几点: 1)镀银层易变色。银在大多数有机酸、强碱及盐溶液中有良好的化学稳定性,但在含有卤化物、硫化物的空气中,银表面很快变色。这是所有镀银普遍存在的问题,所以一般要进行后处理。2)镀层结合力差。镀银件一般是铜和铜合金,由于铜的标准电位比银负得多,当铜及其合金零件进入镀银液时,在未通电前即发生置换反应,表面形成置换银层,它与基体的结合力差,同时还有部分的铜杂质污染镀液,经常采用浸银方式避免此类问题发生。3)镀液稳定性较差,寿命较短。主要是镀液中络合剂络合能力不够,  $\text{Ag}^+$  很容易被器壁吸附,添加剂使用不理想,很容易引起镀液产生沉淀物。4)镀液成本较高,工业实用价值不高。无氰镀银所使用的络合剂和添加剂价格高,购买困难,虽然其小槽实验镀液和镀层性能都能接近氰化镀银,但如果应用于实际生产,厂家很难接受,前几年的上海国际表面处理技术展上美国电化学产品公司 (Electrochemical Products Inc.) 在其产品目录中列出了 E-Brite50/50 环保型、高科技产品,但是成本非常高。

### 4 结束语

1)无氰镀银仍处于研发阶段。据报道,无氰镀银已研制了十多种工艺,但至今仍无较成熟的工艺应用于市场,完全取代氰化镀银。

2)无氰镀银的研究,大都侧重于工艺方面,如络合剂和添加剂对镀层形貌的影响,而对镀液的电化学性能研究较少。目前,在各种电镀工艺中都采用了不同类型的络合剂和添加剂,但对络合剂和添加剂的作用机理研究比较少,而了解络合剂和添加剂的作用机理,对电镀工艺的确定及优化具有理论指导意义。

### 参考文献:

- [1] 冯绍彬,孙喜莲,商士波. 推行无氰工艺,重塑行业形象 [J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(2): 47-48.
- [2] Jayakrishnan Sobha. Electrodeposition of Silver from Nonconventional Baths [J]. Transactions of the SAEST, 1996, 31(1-2): 1-10.
- [3] 谷会军. 无氰无汞镀银工艺实践 [J]. 材料保护, 1997, 30(9): 35-36.
- [4] 王克和. “SL-80硫代硫酸铵镀银工艺”应用报告及后

- 处理的改进 [J]. 电镀与精饰, 1985, 7(6): 14-15.
- [5] 周永章. 硫代硫酸钠无氰镀银 [J]. 电镀与环保, 2004, 24(1): 15-16.
- [6] 电镀手册编写组. 电镀手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1997. 460.
- [7] 魏立安. 无氰镀银清洁生产技术 [J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(5): 27-29.
- [8] 刘奎仁, 谢锋. 亚硫酸盐无氰镀银工艺 [J]. 沈阳黄金学院学报, 1997, 16(4): 258-263.
- [9] Alan Blair. Silver plating [J]. Plating and Finishing, 1998, 96(10): 16-20.
- [10] 周永章, 丁毅, 陈步荣. 丁二酰亚胺无氰镀银工艺 [J]. 表面技术, 2003, 32(4): 51-52.
- [11] Seishi Masak, Hiroyuki Inoue, Hideo Honma. Mirror-bright silver plating from a cyanide-free bath [J]. Metal Finishing, 1998, 96(1): 16-20.
- [12] 李基森. 甲基磺酸盐体系电镀液研究 [J]. 中国表面工程, 2000, 13(2): 1-3.
- [13] 黄明珠, 李澄, 李尧达, 等. 脉冲无氰电镀凸点银电极 [J]. 电镀工艺简讯, 1989, (11): 2.
- [14] 白祯遐, 黄锁让. 无氰光亮镀银 [J]. 电镀与环保, 2001, 21(1): 21.
- [15] 安茂忠, 张鹏, 刘建一, 等. 磺化物镀液脉冲电镀 Ag-Ni合金工艺 [J]. 电镀与环保, 2003, 23(2): 15-18.
- [16] 扬勇彪, 张正富, 陈庆华, 等. 铜基无氰镀银的研究 [J]. 云南冶金, 2004, 33(4): 21.
- [17] 王丽丽. 无氰镀银 [J]. 电镀与精饰, 2001, 23(4): 42.
- [18] 苏永堂, 成旦红, 张烯, 等. 无氰镀银添加剂的研究 [J]. 电镀与环保, 2005, 25(2): 12.
- [19] 吴水清. 微量铈在电镀中应用 [J]. 电镀与涂饰, 1991, 10(2): 52.
- [20] 吴水清. 镀银溶液中的有机添加剂 [J]. 五金科技, 1996, 3(6): 25-28.
- [21] Nobel, Fred I, Brasch, et al. Cyanide-free plating solutions for monovalent metals [P]. US Pat 5302278. 1994-04-12.
- [22] 吴水清. 镀银有机添加剂的研究进展 [J]. 电镀与环保, 1998, 18(6): 7-10.
- [23] Krulik, Gerald A, Mandich, et al. Plating rate improvement for electroless silver and gold plating [P]. 美国专利: US 5318621. 1994-06-07.
- [24] Nes, Per Sigurd. Holder for loose filing sheets [P]. US Pat 4121982. 1978-10-24.
- [25] Perovetz Lawrence M. Pickthall. Solutions and creams for silver plating and polishing [P]. US Pat 4925491. 1990-05-15.

## 《中国表面工程》2007年征订启事

《中国表面工程》杂志是我国表面工程领域发行较早的工程类学术性期刊,其办刊宗旨是促进我国表面工程学科发展,学术交流,促进表面工程转化为生产力、为机电产品提升性能、提高质量和解决维修难题服务。其编委会由 81位国内外知名专家学者组成。本刊综合报导国内外表面科学与工程发展方向、现状,重点刊登我国表面工程的理论研究和实际应用成果,传播最新科技动态与实用信息。主要内容有热喷涂、电刷镀、离子渗扩和浸没、高能束熔覆与表面改性、喷丸强化及表面工程技术设计、纳米表面工程方面的理论研究、工艺试验、工程应用及前瞻综述等。本刊办刊理念:“表面工程出效益出生产力”。本刊是高等院校、科研院所、工矿企业中从事表面工程研究、教学、生产的科技人员进行学术交流的园地,教学科研的助手,新产品进入市场的载体,资料查询的知识库。本刊为双月刊,大 16开,52页,双月末 23日出版,国内外公开发行。欢迎读者到当地邮局订阅,也可直接与本刊编辑部联系(可整订,也可破期订阅)。

国内邮发代号 82-916 编辑部地址 北京丰台区杜家坎 21号

国内发行 北京报刊发行局 邮政编码 100072

国内定价 10元/期,60元/年 电话 (010) 66719325 66718873

国外发行代号 1393B 传真 (010) 66718873

国外发行 中国国际图书贸易总公司(北京 399信箱) 电子信箱 cse1988@263.net

广告经营许可证 京丰工商广字第 0035号 联系人 陈素珍