

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.09.010

## 不同还原剂条件下的化学镀银研究

赵明<sup>1</sup>, 郭国才<sup>2\*</sup>, 宫尚霞<sup>1</sup>, 张培培<sup>1</sup>, 王兆成<sup>1</sup>, 方代号<sup>1</sup>

(1. 上海仁盛标准件制造有限公司, 上海 201412; 2. 上海应用技术大学 化学与环境工程学院, 上海 201418)

**摘要:** 本论文在化学镀银溶液中分别以葡萄糖、酒石酸钾钠和甲醛作为还原剂, 于玻璃表面进行了化学镀银的实验研究, 讨论分析了还原剂种类对化学镀银溶液中银起始沉积时间和沉积速度的影响。结果表明, 以甲醛为还原剂的化学镀银溶液中银起始沉积时间最短, 沉积速度最快; 以酒石酸钾钠为还原剂的化学镀银溶液中银起始沉积时间最长, 沉积速度最慢; 而以葡萄糖为还原剂的化学镀银溶液中银起始沉积时间和沉积速度适中。试样表面化学镀银沉积层均匀细致, 结晶尺寸为0.1~0.5  $\mu\text{m}$ 。

**关键词:** 化学镀银; 还原剂; 表面形貌

**中图分类号:** TQ153      **文献标识码:** A

## Study on Electroless Plating of Silver with Different Reductants

ZHAO Ming<sup>1</sup>, GUO Guocai<sup>2\*</sup>, GONG Shangxia<sup>1</sup>, ZHANG Peipei<sup>1</sup>, WANG Zhaocheng<sup>1</sup>,  
FANG Daihao<sup>1</sup>

(1. Shanghai Rensheng Standard Parts Manufacturing Co., Ltd., Shanghai 201412, China; 2. School of Chemical and Environmental Engineering, Shanghai Institute of Technology, Shanghai 201418, China)

**Abstract:** Electroless plating of silver on the surface of non-conducting material of glass were carried out in plating solutions using glucose, potassium sodium tartrate and formaldehyde as reductant, respectively. The effects of reductant on the initial deposition time and deposition rate of silver in electroless silver plating solution were discussed and analyzed. The results show that in the electroless silver plating solution with formaldehyde as reductant, the initial deposition time of silver is the shortest and the deposition speed is the fastest. In the electroless silver plating solution with potassium sodium tartrate as reductant, the initial deposition time of silver is the longest and the deposition speed is the slowest. The initial deposition time and deposition rate of silver in electroless silver plating solution with glucose as reductant are moderate. The silver deposition layer on the sample surface is uniform and fine, and the crystal size is 0.1~0.5  $\mu\text{m}$ .

**Keywords:** electroless plating of silver; reductant; surface morphology

化学镀银是在没有外电流通过的情况下, 用还原的方法将碱性氨基银盐溶液中的银粒子在呈催化

活性的物体表面还原, 使之形成金属沉积层的方法。化学镀银在实施过程中因其操作设备简单、工

收稿日期: 2022-06-25

修回日期: 2022-07-11

作者简介: 赵明(1982—), 男, 本科, 助理工程师, email: jeremy.zhao@aircraftmetal.com.cn

\*通信作者: 郭国才, email: ggc@sit.edu.cn

艺温度低、获得的沉积层均匀且与基体结合力优良、适用于不同形状的基体等优点而被广泛应用。由于银具有电导率高的性质,因此,化学镀银在微电子及半导体工业得到广泛应用<sup>[1-6]</sup>。各种形状的金属及非金属粉末材料当其表面经过化学镀银处理后,常常可用作导电填料、导电涂料、电磁屏蔽材料及雷达吸收波等功能性材料<sup>[7-20]</sup>。本研究分别以葡萄糖、酒石酸钾钠、甲醛作为化学镀银溶液的还原剂,在玻璃表面进行了化学镀银,并通过反应速度、沉积层厚度、化学镀银沉积层表面形貌的测定和表征分析了不同还原剂的影响和效果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及实验仪器

化学镀银实验采用的材料为厚度 60 mm、直径 50 mm 的普通玻璃试样,扫描电子显微镜为日立 3400N 型,用于观察化学镀银层微观表面形貌;费希尔 XMDVM-T7.1 型 X-Ray 测厚仪用于测定试样化学镀银沉积层的厚度,每个试样选取 3 个测试点,厚度取其平均值。

### 1.2 化学镀银工艺流程及前处理溶液液组成

试样采用如下工艺流程进行化学镀银:超声波除油→纯水清洗→粗化→纯水清洗→敏化→纯水清

洗→活化→纯水清洗→化学镀银→纯水清洗→烘干。

表 1 为化学镀银前处理工序各溶液组成及操作条件,电解液用纯水配制,所用化学试剂均为分析纯试剂。

### 1.3 化学镀银溶液组成

化学镀银溶液由银氨溶液和还原液混合形成,银氨溶液和还原液所用试剂均为分析纯试剂,采用纯水配制。

表 2 为不同还原剂化学镀银溶液的组成。玻璃试样经过前处理后进入化学镀银实验步骤,用量筒量取相同体积的银氨溶液和还原液混合后配制化学镀银溶液,于恒温条件下进行化学镀银,镀银时间为 2 min,镀银后的试样取出后用纯水清洗干净,用电吹风冷风状态下吹干 15 min。经验表明,当化学镀银溶液温度在 20 °C~25 °C 之间时,化学镀银沉积速度适中,有利于非导体材料表面的均匀镀覆。同时,由于不同的还原剂在化学镀银溶液中的还原反应能力不相同,随着化学镀反应时间的延长,化学镀银液分解严重,镀液颜色逐渐由透明向黑色渐变,直至反应终止。在本论文研究中,化学镀银实验分别在恒温 20 °C 和 22 °C 的条件下进行。

表 1 化学镀银前处理溶液组成及操作条件

Tab.1 Composition and operation conditions of electroless silver pre-treatment bath

前处理工序	溶液组成及浓度		温度/°C	时间/min
超声波除油	$c(\text{NaOH})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	10	40~50	5
	$c(\text{Na}_2\text{CO}_3)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	10		
	$c(\text{Na}_3\text{PO}_4)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	20		
粗化	$c(\text{HF})/(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$	20	25	2~3
	$c(\text{NaF})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	2		
敏化	$c(\text{SnCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	15	25	1~2
	$c(\text{HCl}(1.19\text{ g/cm}^3))/(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$	25		
活化	$c(\text{PdCl}_2)/(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$	0.5	25	2~3
	$c(\text{HCl}(1.19\text{ g/cm}^3))/(\text{mL}\cdot\text{L}^{-1})$	5		

## 2 实验结果讨论

### 2.1 银粒子起始沉积时间的测定

玻璃试样经过前处理工序后,试样放置到化学镀银溶液中的瞬间,试样表面并不能立即有银粒子还原,置放一段时间后试样表面才有银粒子还原析出且形成沉积层,记录下该时间即为银粒子起始沉

积时间。在本化学镀银实验中,银粒子起始沉积时间通过宏观观察并记录,即当试样放置在镀液中到其表面突然形成浅薄、较均匀且有光泽的沉积层的时间。表 3 为不同还原剂的化学镀银溶液在镀液温度分别为 20 °C 和 22 °C 条件下银粒子起始沉积时间。同时我们观察银起始沉积时间这一时刻的实验现象,发现葡萄糖还原剂的镀液,银沉积层均匀,镀液

表2 不同还原剂的化学镀银溶液组成

Tab.2 Composition of electroless silver plating bath with different reducing agents

还原剂种类	银氨液组成及浓度		还原液组成及浓度	
葡萄糖 ( $C_6H_{12}O_6$ )	$c(AgNO_3)/(g \cdot L^{-1})$	20	$c(C_6H_{12}O_6)/(g \cdot L^{-1})$	45
	$c(NH_3 \cdot H_2O)/(mL \cdot L^{-1})$	35	$c(C_4H_6O_6)/(g \cdot L^{-1})$	4
	$c(NaOH)/(g \cdot L^{-1})$	25	$c(C_2H_5OH)/(mL \cdot L^{-1})$	100
酒石酸钾钠 ( $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ )	$c(AgNO_3)/(g \cdot L^{-1})$	20	$c(KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O)/(g \cdot L^{-1})$	100
	$c(NH_3 \cdot H_2O)/(mL \cdot L^{-1})$	35		
甲醛 ( $HCOH$ )	$c(AgNO_3)/(g \cdot L^{-1})$	35	$c(HCOH(38\%))/(mL \cdot L^{-1})$	1.5
	$c(NH_3 \cdot H_2O)/(mL \cdot L^{-1})$	70	$c(C_2H_5OH)/(mL \cdot L^{-1})$	100

开始变灰色、较透明;酒石酸钾钠还原剂的镀液,银沉积层均匀,镀液透明;甲醛还原剂的镀液,银沉积层较均匀,镀液开始变灰黑色。

由实验现象以及表3中给出的化学镀银溶液中银开始沉积时间可以得出,在化学镀银液温度为20℃和22℃的实验条件下,甲醛作为还原剂进行化学镀银时还原能力最强,银起始沉积时间最短;酒石酸钾钠作为还原剂化学镀银时还原能力最弱,银起始沉积时间最长,而葡萄糖作为还原剂的化学镀银溶液,其还原能力居中,银起始沉积时间较适中。

表3 不同还原剂的化学镀银溶液中银起始沉积时间

Tab.3 Evolution time of silver in electroless silver plating bath with different reducing agents

还原剂种类	银起始沉积时间/s	
	镀液温度	镀液温度
	20℃	22℃
葡萄糖( $C_6H_{12}O_6$ )	68	27
酒石酸钾钠( $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ )	139	71
甲醛( $HCOH$ )	58	14

## 2.2 银沉积层厚度测定及镀液沉积速度分析

在化学镀银液温度分别为20℃和22℃实验条件下,将前处理后的试样置于不同还原剂的化学镀银溶液中进行镀银后测试镀层厚度。结果表明,20℃和22℃两个温度下,葡萄糖还原剂的化学镀银溶液其银沉积层平均厚度分别为0.42 μm和0.57 μm,酒石酸钾钠还原剂的化学镀银溶液银沉积层平均厚度分别为0.26 μm和0.39 μm,甲醛还原剂的化学镀银溶液其银沉积层厚度分别为0.66 μm和0.86 μm。

如果以化学镀时间2 min计算,可以得出在镀液温度为20℃和22℃时,不同还原剂化学镀银溶

液的镀液沉积速度,结果如图1所示。根据图1分析比较3种不同还原剂作用下化学镀银溶液的沉积速度,可以看出,无论镀液温度是20℃还是22℃,甲醛为还原剂的化学镀银溶液,其沉积速度最快,酒石酸钾钠为还原剂的化学镀银溶液,其沉积速度最慢,而葡萄糖为还原剂的化学镀银溶液,其沉积速度居中。另外,从图1中还观察到,同种类还原剂化学镀银溶液的沉积速度随着镀液温度的升高而增加。

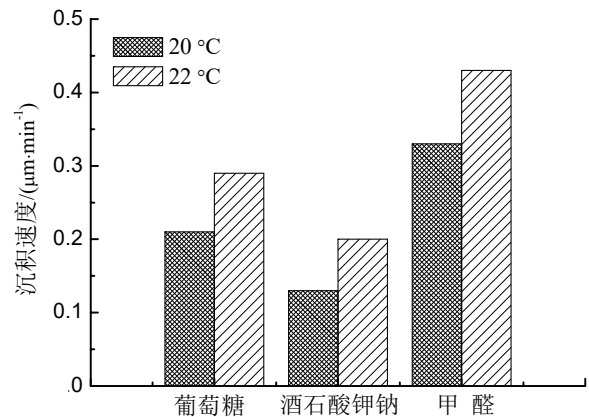


图1 不同还原剂化学镀银溶液的沉积速度

Fig.1 Plating rate of electroless silver plating bath with different reducing agents

## 2.3 银沉积层表面形貌分析

在温度为22℃的实验条件下,将3种不同还原剂的化学镀银液中化学镀银2 min所获得的试样,采用日立3400N型扫描电镜在放大倍数10000倍条件下观察银沉积层的微观表面形貌,结果如图2所示。从微观表面形貌图分析可知,3种不同还原剂的化学镀银溶液所得到的银沉积层致密、颗粒尺寸分布均匀,其中酒石酸钾钠还原剂的化学镀银溶液银沉积层粒径最大,为0.3~0.5 μm;甲醛还原剂的化

学镀银溶液银沉积层粒径最小,小于 $0.1\ \mu\text{m}$ ;而葡萄糖还原剂的化学镀银溶液银沉积层粒径居中,为 $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 。

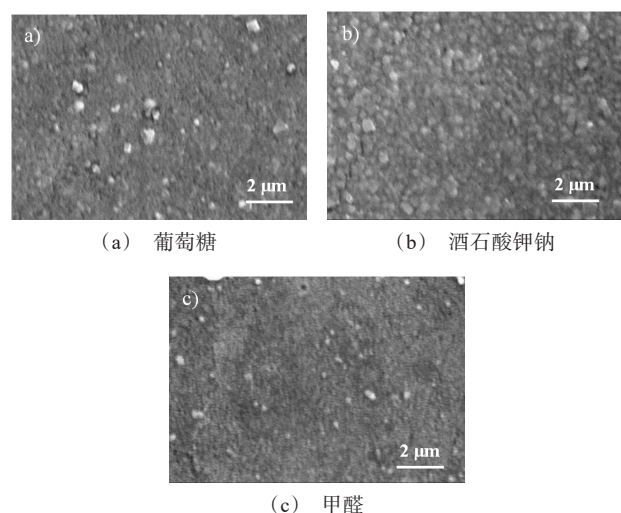


图2 22 °C时不同还原剂化学镀银溶液银沉积层表面形貌  
Fig.2 Surface morphology of silver deposits in electroless silver plating bath with different reducing agents at 22 °C

### 3 结论

在化学镀银溶液温度分别为 $20\ ^\circ\text{C}$ 和 $22\ ^\circ\text{C}$ 时,含甲醛还原剂的化学镀银溶液还原能力最强,镀液中银起始沉积所需时间最短,镀液沉积速度最快;含酒石酸钾钠还原剂的化学镀银溶液还原能力最弱,镀液中银起始沉积时间最长,镀液沉积速度最慢;而含葡萄糖还原剂的化学镀银溶液还原能力适中,镀液中银起始沉积时间和沉积速度适中。通过对镀液温度为 $22\ ^\circ\text{C}$ 时,不同还原剂的化学镀银溶液得到的试样表面形貌分析发现,银沉积层分布均匀、晶体粒径细致,甲醛还原剂的化学镀银溶液银沉积层晶粒小于 $0.1\ \mu\text{m}$ ;酒石酸钾钠还原剂的化学镀银溶液银沉积层晶粒为 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ ;葡萄糖还原剂的化学镀银溶液银沉积层晶粒为 $0.1\sim 0.2\ \mu\text{m}$ 。

### 参考文献

- [1] Chen J E, Wang Q F, Shull K R, et al. Control over electroless plating of silver on silica nanoparticles with sodium citrate[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 576: 376-384.
- [2] Mao Y, Zhu M, Wang W, et al. Well-defined silver conductive pattern fabricated on polyester fabric by screen printing a dopamine surface modifier followed by electroless plating[J]. Soft Matter, 2018, 14: 1260-1269.
- [3] 周瑞华, 罗永晋, 韩涛. 镀银空心玻璃微珠柔性导电膜的研制[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(11): 804-810.
- [4] 周柘宁, 王翀, 周国云, 等. 化学镀银对微带线插入损耗的影响[J]. 印制电路信息, 2021, 29(S1): 8-14.
- [5] 周瑞华, 李月霞, 行琳, 等. 镀银粉煤灰制备及其在柔性导电膜中的应用[J]. 表面技术, 2021, 50(10): 177-185.
- [6] 强轶. 化学镀银工艺改进及其在5G通信领域中的应用探讨[J]. 材料保护, 2020, 53(10): 77-80.
- [7] 胡圣飞, 张冲, 赵敏, 等. 碳酸钙粉体无钎活化化学镀银研究[J]. 湖北工业大学学报, 2010, 25(2): 79-82.
- [8] 唐爱东, 李传常, 周涛. 化学镀银在材料表面金属化中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(10): 22-24.
- [9] 曹鹏飞, 刘少敏, 夏勇, 等. 基于化学镀银法制备尼龙6/银复合材料[J]. 包装学报, 2019, 11(5): 31-37.
- [10] 彭登耳, 甘卫平, 周健, 等. 玻璃粉表面化学镀银及其在太阳能电池的应用[J]. 工艺技术, 2017, 22(4): 531-538.
- [11] 裴付宇, 陈建勇, 张华鹏. 滑石粉化学镀银条件的探讨[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(3): 538-542.
- [12] Zuo R F, Chen J Y, Han Z H, et al. Electroless silver plating on modified fly ash particle surface[J]. Applied Surface Science, 2020, 513(30): 145857.
- [13] 刘宏辉. 化学镀银在材料表面金属化中的应用解析[J]. 天津化工, 2021, 35(3): 68-69.
- [14] 陈明. 一种PA6纤维表面化学镀银方法[J]. 材料保护, 2021, 54(1): 127-130.
- [15] 蔡艳霞, 陈兴刚. 化学镀银金属化对位芳纶的制备及其性能研究[J]. 合成纤维工业, 2020, 43(4): 25-29.
- [16] 汪从珍, 谢明, 易健宏, 等. CNTs增强金属铜复合泡沫的制备工艺及电磁屏蔽性能[J]. 表面技术, 2019, 48(12): 108-113.
- [17] 李金龙, 汪庆卫, 王宏志, 等. 巯基改性玻璃纤维化学镀银导电性的研究[J]. 功能材料, 2016, 47(11): 11051-11055.
- [18] 张爱女, 张琼瑶, 王红梅, 等. 铝球化学镀银工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2016, 36(1): 24-26.
- [19] 史金玲, 齐暑华, 张帆, 等. 银/石墨烯复合导电填充材料的制备与表征[J]. 化工新型材料, 2015, 43(9): 89-91.
- [20] 王振杰, 聂登攀, 吴素彬, 等. 硫酸钙晶须表面化学镀银的研究[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(2): 1-4.