

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2026.01.002

无氰预镀银工艺研究

敖天近, 曹俊斌, 赵健伟

(嘉兴大学 材料与纺织工程学院, 浙江 嘉兴 314001)

摘要: 预镀银工艺作为镀银工艺中的关键前处理步骤, 对保证镀银层的稳定性和可靠性至关重要, 这在无氰镀银工艺中更为凸显。基于预镀银工艺在实际应用中的重要作用, 本研究提供了一种低银含量的预镀工艺, 针对含银量低至 1.0 g/L 的无氰预镀银工艺进行了系统研究。通过电化学方法系统分析了低浓度条件下银离子的电沉积行为, 发现其沉积过程呈电化学不可逆性, 以瞬时成核机制为主。通过优化实验, 确定了可获得优异电镀效果的工艺条件范围: 镀液温度介于 23~38 °C, 电流密度在 0.5~1.0 A/dm² 范围内。在推荐的预镀银工艺参数范围内, 选取了若干具有代表性的条件, 制备了一系列镀层样品, 并对镀层性能进行了表征。结果表明, 在此条件范围内镀液电流效率普遍在 30%~50%, 最高可达 83%, 分散能力为 37%~80%。所得镀层硬度为 80~100 HV, 光泽度 194~430 GU, 紫外反射率 60%~80%, 镀层结合力能够满足工业生产需求。X 射线衍射结果显示(111)晶面为择优取向, 扫描电子显微镜测试观察到 14.0~20.0 nm 的致密颗粒结构。推荐的最佳工作范围为: 镀液温度 30~35 °C, 电流密度 0.5~1.0 A/dm²。该研究不仅为低银含量无氰预镀银工艺提供了可靠的理论依据和工艺窗口, 也为低银无氰镀银工艺提供了重要参考价值。

关键词: 无氰镀银; 预镀工艺; 工艺参数; 微观结构

中图分类号: TQ153.2 **文献标志码:** A

Study on cyanide-free pre-plating silver process

AO Tianjin, CAO Junbin, ZHAO Jianwei

(College of Materials and Textile Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China)

Abstract: Pre-silver plating, as a critical pre-treatment step in silver plating processes, is essential for ensuring the stability and reliability of the silver coating, particularly in cyanide-free silver plating where its importance is even more pronounced. Based on the important role of the preliminary silver plating process in practical applications, this study provides a preliminary plating process with low silver content. An in-depth study was conducted on the cyanide-free pre-silver plating process with an ultra-low silver content of only 1.0 g/L. Through electrochemical methods, the electrodeposition behavior of low-concentration silver ions was systematically analyzed, revealing an electrochemically irreversible process dominated by instantaneous nucleation. Optimization experiments identified the optimal process parameter range for excellent plating performance: bath temperature between 23 and 38 °C, with current density maintained at 0.5~1.0 A/dm². Within this recommended pre-plating silver parameter range, a series of coating samples were prepared under representative conditions, and their properties were characterized. The results indicate that, under these conditions, the current efficiency of the plating solution typically ranges from

收稿日期: 2025-05-15 修回日期: 2025-06-30

作者简介: 敖天近(1998—), 男, 硕士生, 研究方向为电化学, e-mail: 1432897645@qq.com

通信作者: 赵健伟, e-mail: jwzhao@zjxu.edu.cn

引用信息: 敖天近, 曹俊斌, 赵健伟. 无氰预镀银工艺研究[J]. 电镀与精饰, 2026, 48(1): 8-17.

AO Tianjin, CAO Junbin, ZHAO Jianwei. Study on cyanide-free pre-plating silver process[J]. Plating and Finishing, 2026, 48(1): 8-17.

30% to 50%, with a maximum achievable value of up to 83%, and a throwing power of 37%~80%. The obtained coatings demonstrated a hardness of 80~100 HV, glossiness of 194~430 GU, and UV reflectivity of 60%~80%. The adhesion of the coating can meet the industrial production requirements. XRD analysis revealed a preferential (111) crystal orientation, while SEM observations confirmed a dense granular structure with particle sizes ranging from 14.0 to 20.0 nm. The recommended optimal operating range is as follows: plating solution temperature 30~35 °C, current density 0.5~1.0 A/dm². This study not only provides a reliable theoretical basis and process window for low-silver cyanide-free pre-plating silver technology but also offers significant reference value for the development of low-silver cyanide-free silver plating processes.

Keywords: cyanide-free silver plating; pre-plating process; process parameters; microstructure

预镀银工艺旨在正式镀银前,通过在基体表面沉积一层极薄但结合力良好的银层,来有效解决银镀层与基体结合力不佳的问题,同时减少后续镀银过程中杂质对镀液的污染,并在保证镀层性能满足使用要求的前提下,最大程度降低镀液中银离子的浓度,从而实现节约银资源、降低生产成本的目的,对提高产品质量和性能具有重要意义^[1-3]。

预镀银工艺作为关键的电镀技术,能够在基材表面均匀沉积薄银层,为后续镀层提供优质基底,显著提升结合力、均匀性和耐久性,其中镀层结合力的强弱受基材预处理、镀液成分、沉积参数及界面特性等多因素影响,镀层结合力不足易导致剥落、起泡或开裂等问题,严重影响产品的可靠性和使用寿命^[4-6]。预镀银工艺不仅优化了镀层结构,提高耐磨性和导电性能,还能降低生产成本。此外,环保型无氰预镀银工艺的发展进一步减少了环境污染,符合可持续发展要求^[7-8]。研究表明,在铜基底上引入预镀银过渡层可显著增强界面结合强度,抑制铜迁移,细化镀层结构,并提升加工效率,为高精度电子器件制造提供了创新解决方案^[9]。同时,基于“DMH+烟酸”复合体系的无氰预镀银工艺通过优化pH值,提高了阴极极化和分散能力,可有效抑制铜基体置换反应,使后续银镀层呈现更致密的结晶结构^[10]。

基于预镀银工艺对工业生产的重要作用,以及目前针对该工艺的系统性研究较少的情况,本研究提供了一种新型环保预镀银液体系,旨在深入探究低银含量预镀银工艺的电沉积行为与成核机理,通过优化工艺参数,如镀液温度、电流密度等,提升预镀银层的工艺窗口与工艺性能。同时,对预镀银层的硬度、结合力、反射率和微观结构等性能进行表征,以揭示不同工艺条件对镀层性能的影响规律。通过这些研究,期望能为低银含量预镀银工艺的工业化应用提供理论支持和技术指导,推动该工

艺在提升产品质量、降低生产成本及环保可持续发展等方面的广泛应用。

1 实验

1.1 试剂与仪器

实验所用试剂均为分析纯,未进一步纯化。采用的试剂及溶液包括:弱碱性无氰镀银基础镀液(Ag⁺含量为1.0 g/L, pH=9.5)、主络合剂(DMH, 麦克林)、辅助络合剂(HEDP, 麦克林)、导电盐(碳酸钾, 麦克林)以及pH调节剂(氢氧化钾, 麦克林)。表面活性剂(一种非离子型活性剂)和主光亮剂及次光亮剂(均为含氮的杂环分子)等均由嘉兴锐泽表面处理技术有限公司提供。

采用的仪器包括:DH7000D单通道电化学工作站(江苏东华测试技术股份有限公司);DHV-1000型维氏显微硬度计(上海尚材试验机有限公司);白度计(湖南力辰仪器科技有限公司);光泽度计(天津市其立科技有限公司);X射线薄膜衍射仪(德国Bruker);扫描电子显微镜(日立S-4800型,日本)。

1.2 样品制备与表征方法

镀银成核机理的研究采用三电极体系。选用直径3 mm的玻碳电极为工作电极、饱和甘汞电极为参比电极、螺旋状铂丝电极为对电极。实验前分别用直径为0.30和0.05 μm的Al₂O₃抛光粉对玻碳电极进行抛光预处理,然后用去离子水清洗干净备用。进行循环伏安法(CV)测量时,电势扫描范围设置为-1.2~0.6 V(vs. SCE),初始电位为0.6 V,起扫方向为负向,扫描速率为0.002~0.1 V/s;在镀银液体系中测量计时电流法(CA)时,阶跃电势分别为-0.95、-1.00、-1.05和-1.10 V。

铜库仑计^[11]是电镀研究中一种能便捷测量电流效率的仪器,其电解液配比为:硫酸铜125.0 g/L,硫酸25.0 mL/L,乙醇50.0 mL/L,能够实现近乎理想的电流效率。电流效率的计算公式如下:

$$\eta = \frac{m_{Ag} \times M_{Cu}}{2m_{Cu} \times M_{Ag}} \times 100\% \quad (1)$$

式中： m_{Ag} 和 m_{Cu} 分别代表镀银槽中镀银铜片与铜库仑计铜片的实际质量增量，g； M_{Cu} 和 M_{Ag} 则为铜与银的相对原子质量，数值分别为63.54和107.9。

镀液温度及电流密度对镀液的分散性能，即镀层厚度均匀性的影响同样显著。分散性能可以通过远近阴阳法(称重法)、弯曲阴极法和霍尔槽法等多种方法评估^[12-13]。本研究采用远近阴极法，表征分散性能的公式如下：

$$T = \frac{K - \frac{m_1}{m_2}}{K + \frac{m_1}{m_2} - 2} \times 100\% \quad (2)$$

式中： K 为远、近阴极与阳极距离之比($K=5$)； m_1 和 m_2 分别为近阴极和远阴极的增重，g。

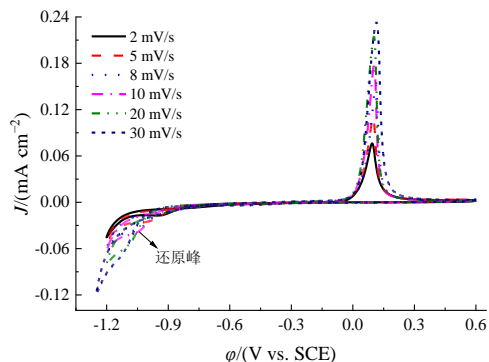
镀层性能的研究中，所用的试片为15 mm × 15 mm × 0.5 mm预处理好的紫铜片，电镀区域面积为4.5 cm²。试片预处理流程包括：物理除油(分别在丙酮、乙醇、去离子水中进行超声处理)、电化学抛光(在5%磷酸和3%硫酸的水溶液中利用电镀电源进行阳极抛光，时间10 s左右)和活化处理(活化溶液为H₂SO₄和HCl的混合水溶液，H₂SO₄占总体积的10%，HCl占总体积的5%)。采用稳压电源进行电镀，镀液温度变化范围为20~45 °C，电流密度范围为0.1~3.0 A/dm²。采用硬度计对不同条件下制备的镀层样品进行表面硬度测试，测试荷载为0.245 N，加载时间15 s。其中每个特定条件均制备了两个样本以确保数据的可靠性。镀层的厚度维持在4.0 μm以上，每个样本均经过至少5个不同测试点的硬度测定，并据此计算得出平均值，以增强数据的统计显著性。利用超景深光学显微镜观察镀层的形貌特征，放大倍数均为500倍。X射线衍射仪用于表征样品的晶型结构，测试过程中采用CuKα辐射，2θ在(25°~85°)范围内进行连续扫描，扫描速度为5°/min。

2 结果与讨论

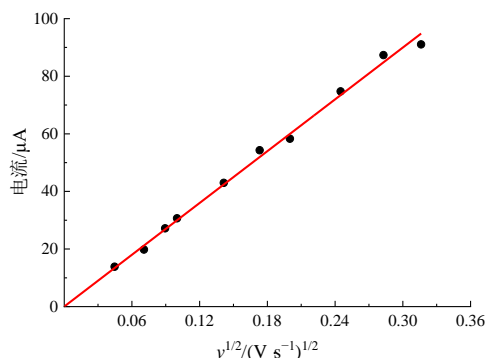
2.1 电沉积行为与成核机理

图1(a)展示了在低银含量条件下电沉积过程中的循环伏安曲线。相较于常见的挂镀工艺中的银含量，如烟酸体系(硝酸银浓度15.0 g/L)^[14]、硫代硫酸

盐体系(硝酸银浓度40.0 g/L)^[15]、亚氨基二磺酸氨体系(硝酸银浓度25.0~30.0 g/L)^[16]，以及之前报道的ZHL-02无氰镀银工艺(22.5 g/L)^[17]，本研究中银含量低至1.0 g/L，导致循环伏安曲线的阴极还原部分呈现出极为负向移动的银离子的还原峰。这一现象揭示了在含银量极低的镀液中，银的还原沉积与析氢反应重叠。通过观察CV曲线可以看出，当扫描速度为2 mV/s时，可于-0.943 V的位置清晰观察到银离子的还原峰；当扫描速度提升至5 mV/s时，还原峰电位移至-1.008 V，表明随着扫描速度的增加，峰电位呈现出向负向移动的趋势。然而，当扫描速度超过10 mV/s时，银离子的还原峰与析氢过程重叠，导致无法形成理想的扩散控制的电流峰。这一特征暗示了低银含量的预镀液的阴极电流效率可能不高。此外，沉积峰电位随扫描速度的变化关系也反映了银电沉积过程的速率特性。该过程相对缓慢，交换电流小，表现出电化学的不可逆性。因此，在电镀工艺应用中，若要实现较高的电流密度，电极需处于较高的极化状态。



(a) 不同扫速下的 CV 曲线



(b) 还原峰电流与扫速平方根的关系

图1 不同扫速下的 CV 曲线以及还原峰电流与扫速平方根的关系图

Fig.1 CV curves at different scan rates and the relationship between reduction peak current and the square root of scan rate

图1(b)显示了还原峰电流与扫速平方根的线性关系。根据Randles-Sevcik方程^[18],在不可逆电化学反应的情况下,电流峰值(i_p)与扫速的平方根($v^{1/2}$)的关系如下:

$$i_p = (2.9910^5) \alpha^{1/2} A C_O^* D_O^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

式中: i_p 为峰电流, A; α 为转移电子数; A 为电极表面积, cm^2 ; D_O 为电活性物质的扩散系数, cm^2/s ; C_O^* 为电活性物质的浓度, mol/cm^3 ; v 为扫速, V/s 。

对于一个电化学反应不可逆的体系,还原峰电流与扫速的平方根也同样成正比关系。这意味着,如果扫描速率(v)增加,那么峰电流(i_p)也会增加,但其增速是与扫速的平方根成正比的。根据线性关系的斜率以及公式(3)可以求出其扩散系数约为 $2.35 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。

此外,在该体系中,阳极的溶解是一个相对稳定的过程。从伏安曲线可以看出,在改变扫速时,

氧化峰的峰电位随扫速变化不明显,在测试范围内基本维持在0.1 V左右,仅随扫速增加略微正移。这表明在高含量主络合剂的存在下,阳极的溶解得到了较好的保障,不会出现钝化现象。

采用计时电流法,在惰性玻碳电极上能够深入探究低浓度银离子环境下结晶成核的行为特性,并据此进一步推测其潜在的成核机制。图2(a)直观展示了在25 °C时,不同阶跃电位下,电流随时间演变的曲线图。当电位从开路电位向负向跃迁至预设电位时,可以清晰地观察到,在阶跃后的极短时间内,电流迅速攀升(负号代表发生了还原反应),达到一个峰值后,又经历了一个较为平缓的下降阶段。这一现象归因于,在较长时间尺度上,银离子的扩散逐渐成为了主导界面电沉积行为的关键因素,尤其在本研究中采用的极低银离子浓度条件下,这一特征尤为显著。因此,对电流-时间曲线峰值前后的行为进行深入剖析,更能凸显本研究的独特之处。

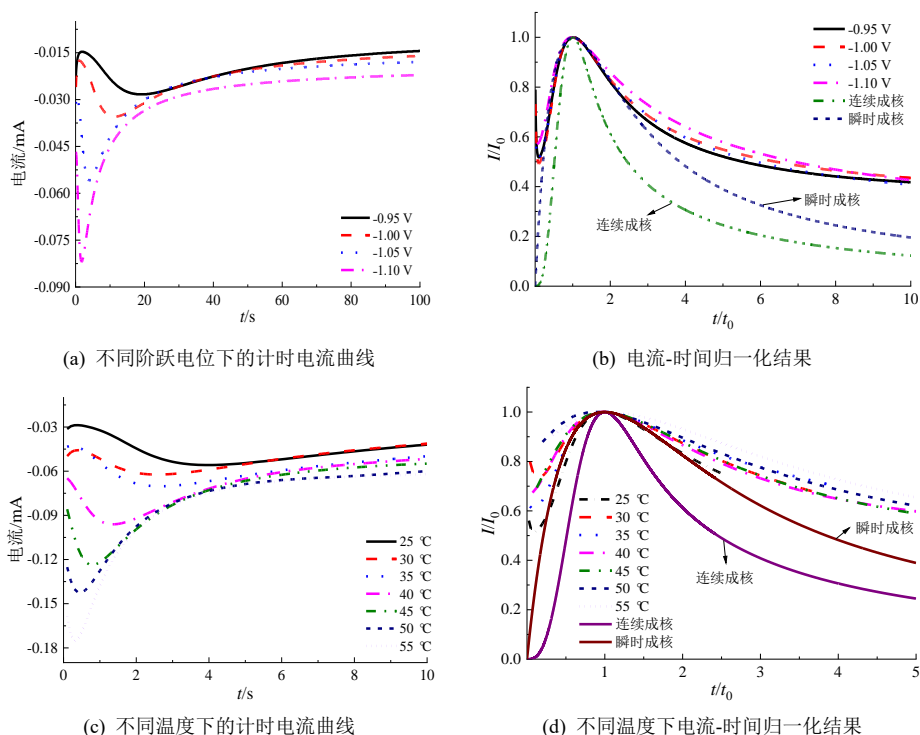


图2 不同条件下的计时电流法曲线图及其归一化结果

Fig.2 Chronoamperometry plots under various conditions and corresponding normalized data

基于Scharifker-Hills(SH)的经典电沉积模型理论^[19],成核过程可分为瞬时成核与连续成核两种机制。

对于瞬时成核模型,其归一化电流(I/I_0)与时间(t/t_0)的关系遵循以下方程:

$$(I/I_0)^2 = 1.9542(t/t_0)^{-1} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_0)]\}^2 \quad (4)$$

而对于连续成核模型,其归一化后的电流-时间关系则表达为:

$$(I/I_0)^2 = 1.2254(t/t_0)^{-1} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_0)^2]\}^2 \quad (5)$$

式中： I 为瞬态电流，A； I_0 为峰值电流，A； t 为电流到达瞬态电流对应的时间，s； t_0 为电流达到峰值 I_0 时的时间，s。

图2(b)呈现了25 °C时，电流与时间均经过归一化处理的电流-时间曲线。从图中可以看出，在归一化时间小于2的范围内，当阶跃电位从-0.95 V变化至-1.1 V时，曲线与理想的瞬时成核曲线高度吻合，这表明在银含量极低的体系中，瞬时成核机制占据主导地位，与一些常规银含量镀银工艺有所区别^[20-23]。然而，在更长的时间尺度上，归一化电流则高于理想的瞬时成核和连续成核曲线。与其他含银量的体系相比^[24-26]，低银含量的归一化电流呈现出明显偏高的趋势，归因于镀液银离子含量过低，传质效应受到了限制，需要更高的过电位来维持反应，电流也随之增大。降低银离子含量不仅导致峰电流 I_0 减小，同时也减少了扩散通量。更为关键的是，它极大地缩短了到达峰值时的时间 t_0 。从图2(b)的结果可以推断，银离子含量的降低对 t_0 的影响更为显著，使得归一化峰形变得更为宽泛，从而使成核机理偏离瞬时成核，但在不同的阶跃电位下，峰形变宽的程度并未表现出显著差异。

图2(c)则展示了在-0.95 V阶跃电位下，不同镀银温度的计时电流曲线。提升温度不仅能够加速电极反应速率，还有助于提高传质效率。随着温度的升高，沉积电流峰值对应的时间逐渐向零时刻逼近，同时峰高显著增加，峰形也变得更加尖锐。当阶跃时间超过6 s后，电流主要受扩散过程的制约。从图2(c)可以明显看出，温度升高对扩散效率具有直接影响。温度从25 °C升至55 °C，扩散电流增加了约37.0%，而峰值电流 I_0 则发生了更为显著的变化，增加了近2.1倍。同时，时间 t_0 由4.0 s缩短至0.3 s，这表明升温极大地缩短了达到峰值的时间。因此，归一化的电流(I/I_0)-时间(t/t_0)曲线变得更宽泛，如图2(d)所示。从图2(d)中还可以进一步观察到，尽管在较高温度下，曲线偏离了两种理想的成核机理，但更接近于瞬时成核曲线，这意味着在较高的镀液温度下，电沉积行为将变得更加复杂多变。文献^[27]中不同温度条件下的计时电流曲线表明，温度升高导致峰电流增大，峰时间缩短，表明核的形成速度增加，并且证实了温度确实对银成核速率有促进作用，与本研究体系低银含量的成核机理保持一致。

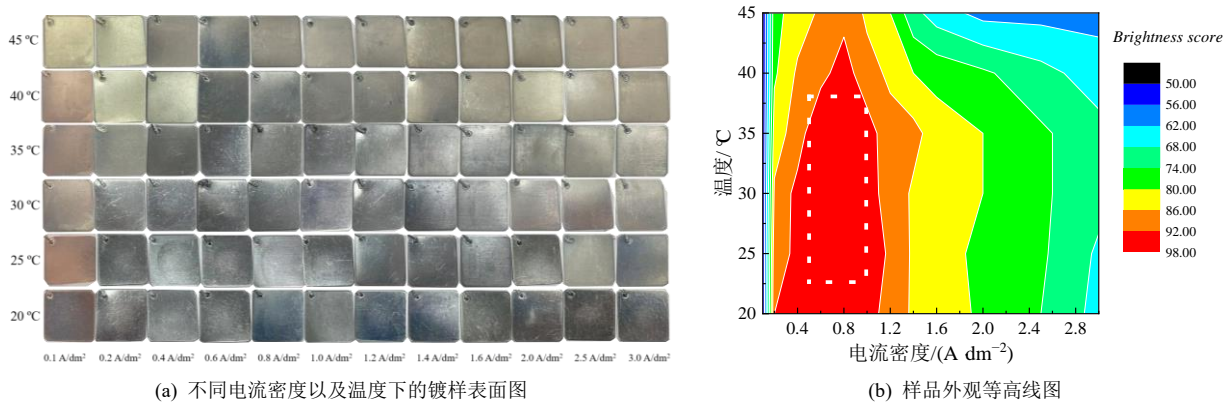
2.2 预镀银液的工艺窗口与工艺性能

对于众多电镀体系而言，霍尔槽实验是一种能够定量评估光亮电流区间的有效方法，进而界定工

艺窗口。然而，在处理阳极易于钝化的无氰镀银体系时，实施霍尔槽实验面临挑战，尤其是在电镀时间较长的情况下，阳极钝化现象会显著阻碍测试进程。因此，本研究采用了一种大规模的试片测试方案。具体而言，选用了尺寸为1.5 cm×1.5 cm×0.5 cm的紫铜片作为试片，经过物理除油、电化学抛光及活化等预处理后，在预设的温度和电流密度条件下，通过控制反应电量(即电流密度 I 与时间 t 的乘积保持为定值)，进行了电镀实验。所得试片样品在相同条件下进行固定拍摄，结果如图3(a)所示。通过观察样品外观发现，在较低的电流密度(如0.1 A/dm²)和较高的温度(如40和45 °C)下，样品表面呈现黄色，略显粗糙。而在较高的电流密度(如2.0 A/dm²以上)和较高的温度(如45 °C)下，镀件颜色发暗，出现“烧焦”特征，降低温度后这一现象有所缓解。为了更直观地评估样品质量，基于不同温度和电流密度下镀银铜片的光亮度评分数据，进行定量评价，并绘制了二维样品外观的等高线图(图3(b))。从图中可以看出，当温度介于23~38 °C，电流密度在0.5~1.0 A/dm²范围内时，可获得良好的电镀效果(如图中白色点线所示)。

在允许的工作范围内，进一步比较了预镀银沉积厚度的效率，即在每平方米面积上单位电量所能沉积的银层厚度，如图4(a)所示。分析图表可知，在不同电流密度下，镀层厚度均随沉积电量的增加而线性增长，且均通过原点。具体而言，0.5 A/dm²对应的直线斜率更大，表明其沉积效率更高，也即在小电流密度下，电流效率更为优越。根据斜率计算，0.5 A/dm²在达到1.0 μm厚度时约需165 s，而1.0 A/dm²则需约215 s。

电流效率作为电镀工艺的一个核心评价参数，通过计算单位电量下实际沉积银量与理论沉积银量的百分比，定量研究电流效率，在预镀银领域显得尤为重要。在银含量极低的环境下，游离银离子稀缺，为确保必要的电流密度，电极需承受更高的极化状态，进而引发阴极析氢等副反应。图4(b)展示了工艺窗口内多个典型条件下的镀银电流效率。每个条件均至少测试3个样品，取其平均值及误差范围。可以看出，在相同温度(如20 °C或35 °C)下，电流密度的增加反而导致电流效率下降，这揭示了高极化条件下析氢等副反应加剧，尤其在低温环境下，电流效率甚至下降至30%左右，显著区别于常规镀银的电流效率^[28-30]。从图中还可以看出，在相同的电流密度下，更高的镀液温度利于获得更高的

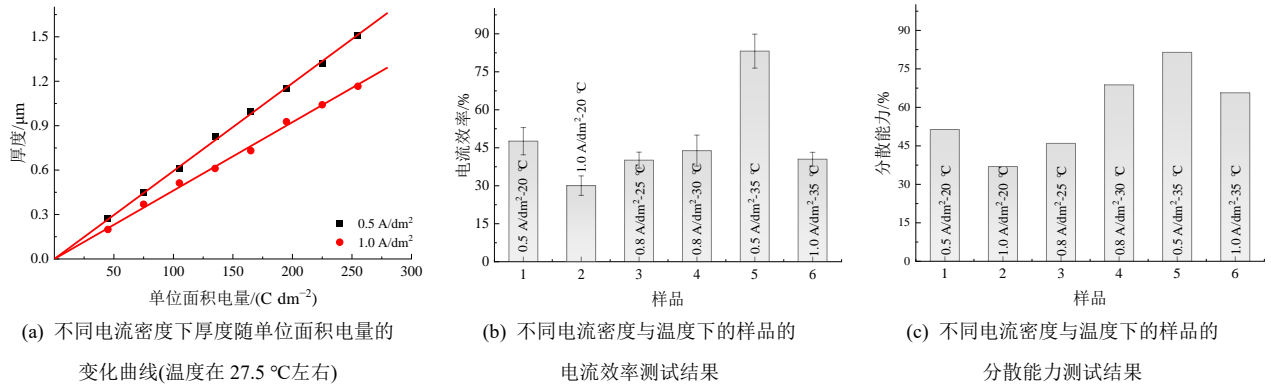


(a) 不同电流密度以及温度下的镀样表面图

(b) 样品外观等高线图

图3 镀样表面图及其等高线图

Fig.3 Surface morphology and corresponding contour map of the plated sample



(a) 不同电流密度下厚度随单位面积电量的变化曲线(温度在 27.5 °C左右)

(b) 不同电流密度与温度下的样品的电流效率测试结果

(c) 不同电流密度与温度下的样品的分散能力测试结果

图4 不同条件下镀层厚度随单位面积电量的变化关系、电流效率及分散能力图

Fig.4 Variation of coating thickness with charge per unit area, current efficiency, and throwing power under different conditions

电流效率,特别是对于较低的电流密度提升作用更加明显。例如在0.5 A/dm²电流密度下,温度从20 °C升至35 °C,电流效率从47.6%左右提升至83.2%左右,超过了83%,已接近一般镀银的电流效率^[31-32]。

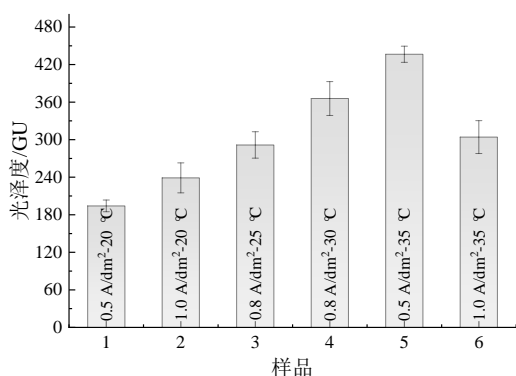
图4(c)展示了不同条件下镀液的分散能力。随着镀液温度的升高,分散能力显著提升,温度从20 °C升至35 °C,分散能力提升幅度约65.2%。同时,结合图4(c)可知,降低电流密度也有助于增强分散能力,如在35 °C下,电流密度从1.0 A/dm²降至0.5 A/dm²时,分散能力从65.7%提升至81.4%,提高了约15.7%。

2.3 镀层性能

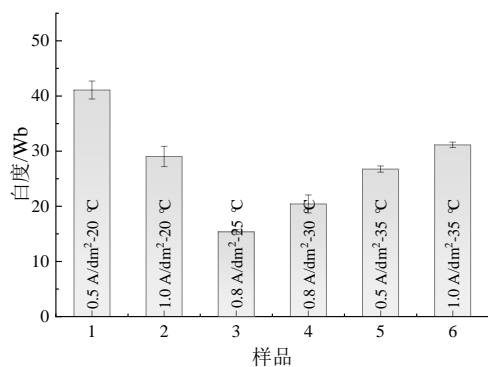
在工艺窗口内,对几个代表性条件下的镀层做了进一步表征。图5(a)展示了6个不同条件下制备的样品的光泽度图,通过观察这6个样品在不同温度和电流密度条件下的光泽度值,发现温度和电流密度是影响样品光泽度的两个关键因素。相同电流密度下,随着温度的升高,样品的光泽度值总体呈现

增加的趋势,表明温度对光泽度有显著的正向影响,例如电流密度在0.5 A/dm²时,温度从20 °C上升到35 °C,样品光泽度从194.1 GU增大到436.5 GU。然而,电流密度对光泽度的影响相对复杂,它在较低温度下能显著提升光泽度,但在较高温度下这种提升效应可能减弱甚至产生负向影响。因此,在制备具有特定光泽度要求的样品时,需要综合考虑温度和电流密度的组合效应,以达到最佳制备效果。

图5(b)展示了6个不同条件下制备的样品的白度图。从图中可以看出,在较低电流密度以及较低温度下(例如0.5 A/dm²、20 °C下制备的样品),测得的白度相对于其他样品都要高,达到了41.08 Wb,说明在较低温度以及较低电流密度下测得的白度相对更好。另外,当电流密度在0.8 A/dm²时,温度从25 °C上升到30 °C,样品的白度逐渐增大,当温度在35 °C时,随着电流密度的增大样品的白度也有所增大,但是都要小于样品1(0.5 A/dm²、20 °C下制备的样品)的白度。



(a) 光泽度测试结果

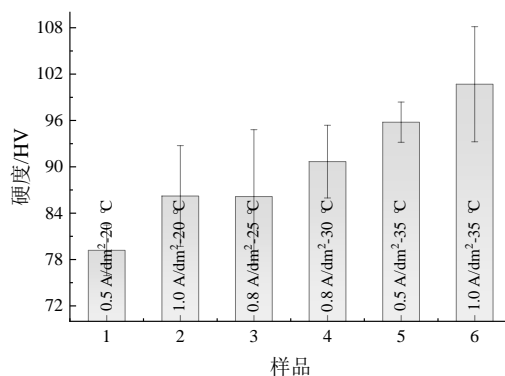


(b) 白度测试结果

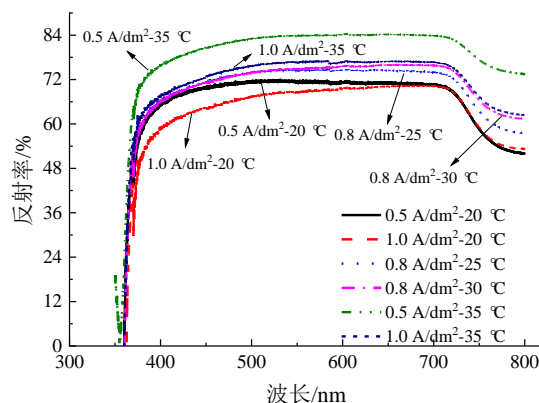
图5 不同电流密度与温度下样品的光泽度和白度测试结果
Fig.5 Test results of glossiness and whiteness of samples under different current densities and temperature

图6(a)展示了各条件下样品的硬度数据，从图示数据中可以发现，镀层的硬度与温度之间存在更为显著的依赖关系。在相对较低的温度条件下，例如20 °C时，所获得的镀层硬度相对较低，其值接近于银的块体材料的硬度。而在较高的温度条件下，镀层的硬度有所提升，这对于改善材料的抗摩擦磨损性能具有一定的改善作用。进一步对比在相同温度下电流密度对镀层硬度的影响可知，当温度在20 °C时，电流密度从0.5 A/dm²提升至1.0 A/dm²，镀层的硬度从79.2 HV提升至86.2 HV，提升了8.8%左右；温度在35 °C时，镀层的硬度从95.8 HV提升至100.7 HV，提升了5.1%左右，说明适当提高电流密度对于增加镀层的硬度具有一定的正面效应。值得指出的是，本研究中的工艺属于预镀银工艺范畴，通常并不旨在通过预镀过程制备较厚的银层。预镀层的厚度一般控制在0.5~1.0 μm，因此，银镀层的最终硬度仍然在很大程度上依赖于后续的镀厚银工艺步骤。

图6(b)展示了预镀银层的紫外-可见反射光谱图，该光谱图对于深入理解镀层色泽特性具有直接



(a) 不同电流密度与温度下的样品对硬度的影响



(b) 不同电流密度与温度下的样品的紫外-可见反射光谱图

图6 不同条件下镀样的硬度变化及紫外光谱图
Fig.6 Hardness variation of the plated samples and UV-Vis spectra under different conditions

的辅助意义，同时，也为揭示镀层微观形貌特征提供了有益的参考框架。鉴于银镀层颗粒尺寸极其细微，特别是在达到十余纳米级别时，其对光的散射效应会导致样品呈现出轻微的蓝色调。通过分析紫外-可见反射光谱图，可以清晰地观察到在720~800 nm波长范围内存在显著的吸收现象^[33-34]。进一步观察图6(b)可知，除在20 °C、电流密度为1.0 A/dm²的条件下制备的样品，其反射光谱曲线在400~700 nm区间内反射率略有降低的趋势外，其余样品的反射光谱均展现出较为平坦的特征，这与样品所呈现的银白色、明亮外观特征相吻合。通过进一步的对比分析，可以得出结论：在较高的温度和较低的电流密度条件下，可以获得更优的反射率性能。特别值得注意的是，在35 °C、电流密度为0.5 A/dm²的条件下制备的样品，在较宽的波长范围内均能实现超过80%的反射率。这一特性对于某些需要高反射率镀银的应用领域，如LED框架以及太阳能电池引线等，具有重要的参考价值。

图7展示了在工艺窗口内两个典型条件下样品

的X射线衍射(XRD)图谱,样品的镀层厚度在 $5.0\ \mu\text{m}$ 以上,足以有效屏蔽铜基材的衍射峰。参考银的衍射峰标准图谱,如图7底部所示的竖短线标记,从左至右的衍射峰依次对应于银的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面。(111)晶面的峰强最为显著,其强度约为(200)晶面衍射峰的5倍,这一比例远高于标准图谱中的相应值。其中,样品1($0.8\ \text{A}/\text{dm}^2$ - $25\ ^\circ\text{C}$)各晶面对应的织构系数分别为1.329、0.578、1.010、1.148和0.735;样品2($0.8\ \text{A}/\text{dm}^2$ - $30\ ^\circ\text{C}$)各晶面对应的织构系数分别为1.228、0.568、1.042、1.054和0.825。这一现象表明,在此预镀银体系中,(111)晶面呈现出明显的择优取向特性^[35]。值得注意的是,这一特征与弱碱性及中性条件下的无氰镀银工艺的择优取向面存在差异^[17,36]。对比两个条件下镀层的XRD峰位,可以发现它们均在一定程度上向右侧偏移。根据以下布拉格衍射公式可以计算晶面间距。

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (6)$$

式中: d 为晶面间距; a 为立方晶体的晶格常数; h 、 k 及 l 为布拉格平面的密勒指数。

由该公式可知,峰位的右移意味着 d 值的减小,即镀层的密度相较于银本体材料有所提升。然而,在对比预镀银层与弱碱性工艺镀银层时,发现预镀银层的密度略低于弱碱性工艺镀银层^[35]。此外,图

谱中的衍射峰均展现出较宽的形态,这暗示了在特征晶面上的晶粒尺寸相对较小,尽管在两个不同温度条件下,这种差异并不显著。

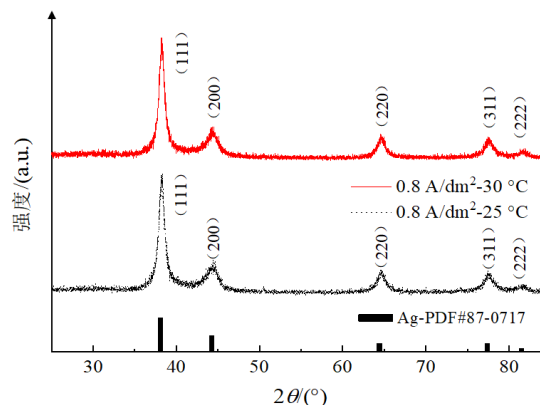


图7 不同样品的XRD图

Fig.7 XRD patterns of different samples

针对本研究涉及的弱碱性镀银工艺而言,在适宜的电流密度范围内进行电镀,通常能够获得结晶细腻、颗粒圆润的微观结构,其尺寸可低至十余纳米^[37],这一尺寸远低于光波波长的二分之一。因此,受光散射效应的影响,样品会略带蓝色光泽,展现出较高的活性,可作为拉曼光谱分析的活性基底^[38-41]。在本文研究的预镀银体系中,亦观察到了类似的形貌特征。图8展示了在工艺窗口内4种典型条件下制备的样品的扫描电子显微镜(SEM)图像。

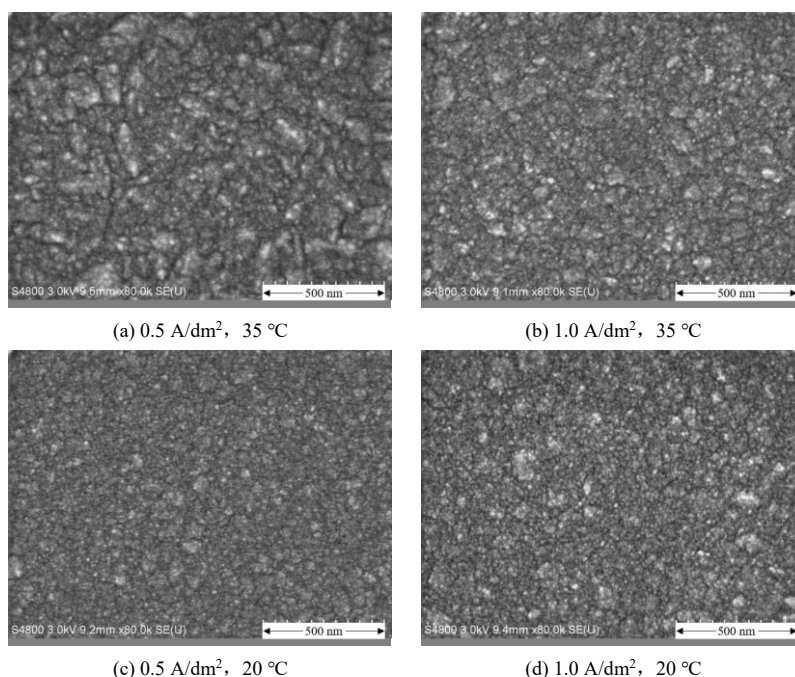


图8 不同电流密度及温度条件下镀样的SEM图

Fig.8 SEM images of the electroplated samples under different current densities and temperatures

尽管这4个样品在外观上均呈现出光亮洁白、无明显差异的特点,但通过细致的SEM图像对比,仍可捕捉到细微的形态差异。在温度因素的影响下,较低的镀液温度所制备的镀层颗粒尺度相对较小,这与之前报道的弱碱性无氰镀银工艺的一般性特征相吻合^[42],特别是在0.5 A/dm²的电流密度条件下,这一特征尤为显著。经过统计分析,当温度从35 °C降低至20 °C时,颗粒尺寸由(20±4.1) nm减小至(14±2.1) nm;然而,在较高的电流密度下,温度对颗粒尺寸的影响则相对减弱。具体而言,在1.0 A/dm²的电流密度下,两个不同温度条件下所获得的镀层颗粒尺寸差异不大,但低温条件下制备的样品颗粒仍展现出更为细腻的微观结构。

通过对上述镀层性能的研究,并结合工艺窗口与条件,可以确定在此预镀银工艺中,在温度30~35 °C、电流密度在0.5~1.0 A/dm²条件范围内时可获得综合性能最佳的镀层。该工艺范围下得到的镀层性能优于其他几个条件下得到的镀层。

3 结论

本研究借助电化学分析手段,深入探究了低浓度银离子环境下的电沉积行为特征,揭示了沉积过程的内在机理,全面分析了不同工艺条件对镀层性能的影响,获得以下主要结论:

(1) 在含有低浓度银离子(1.0 g/L)的镀液中,银的电沉积过程呈现出较为明显的电化学不可逆性,沉积速率相对缓慢。计时电流法研究结果表明,瞬时成核机制在极低银含量的电镀体系中为占据主导地位的结晶成核行为,这一发现对于理解预镀银的初期沉积过程具有重要意义。

(2) 在工艺窗口与工艺性能的研究方面,设计并实施了一套大规模的试片测试方案,明确了获得优异电镀效果的工艺条件范围。研究结果表明,镀液温度介于23~38 °C,电流密度在0.5~1.0 A/dm²的范围内时,能够获得理想的电镀效果。

(3) 在镀层性能研究方面发现,镀液温度介于30~35 °C,电流密度在0.5~1.0 A/dm²的范围内时,能够获得综合性能最佳的镀层。

综上,在此预镀银工艺中,推荐的最佳工艺条件范围为:镀液温度30~35 °C,电流密度0.5~1.0 A/dm²。在此条件下,镀层性能表现出良好的稳定性和一致性。本预镀银工艺不仅在预镀工艺方面有着一定参考价值,而且也作为低银含量镀银的工业化生产提供了具有实际应用价值的技术参考。

参考文献

- [1] 房成玲, 何为, 齐国栋, 等. 无氰镀银技术的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(8): 59-66.
- [2] 陈永亮. 无氰镀银新工艺[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(4): 14-17.
- [3] 张庆, 成旦红, 郭国才, 等. 无氰镀银技术发展及研究现状[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(5): 12-16.
- [4] 杨威, 吴程浩, 吴明孝, 等. 铜基银镀层表面形貌及其摩擦磨损性能的研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(5): 51-57.
- [5] 陈婧. 厚度与粗糙度对紫铜镀银层温升的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(8): 19-22.
- [6] 索帅, 李文, 杜宝帅, 等. 无氰电刷镀银镀层性能研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(2): 7-11.
- [7] 刘明星, 欧忠文, 胡国辉, 等. 无氰镀银新工艺的研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(3): 13-18.
- [8] 冯明. 镁合金镀银工艺[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(9): 40-44.
- [9] LENG Z H, XU K, SHEN W R, et al. Experimental investigation on laser-induced electrochemical silver plating technology[J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2023, 39(41): 14550-14561.
- [10] 李智勇, 王春霞, 邹俊文, 等. “DMH+烟酸”复合体系的无氰预镀银工艺及性能研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(10): 68-73.
- [11] 覃奇贤, 刘淑兰. 电镀液的电流效率及其测定方法[J]. 电镀与精饰, 2008, 30(4): 27-29.
- [12] 覃奇贤. 电镀原理与工艺[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1993.
- [13] 覃奇贤, 刘淑兰. 分散能力和覆盖能力(II)(续完)[J]. 电镀与精饰, 2008(9): 31-34.
- [14] 徐晶, 郭永, 胡双启, 等. 双脉冲烟酸电镀银[J]. 材料保护, 2010, 43(3): 44-46, 80.
- [15] REN F Z, YIN L T, WANG S S, et al. Cyanide-free silver electroplating process in thiosulfate bath and microstructure analysis of Ag coatings[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(12): 3822-3828.
- [16] XI C, ZHAO Y W. Research status and main problems of cyanide-free silver electroplating process at home and abroad[J]. Electronic Product Reliability and Environmental Testing, 2019, 37(4): 93-97.
- [17] 赵健伟, 朱海锋, 于晓辉, 等. 蚀刻引线框架用的弱碱

- 性无氰镀银工艺的研究[J]. 电化学, 2022, 28(6): 123-133.
- [18] 阿伦·J·巴德, 拉里·R·福克纳. 电化学方法原理和应用[M]. 邵元华, 朱果逸, 董献堆, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005:162-163.
- [19] SCHARIFKER B, HILLS G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(7): 879-889.
- [20] 赵健伟, 于晓辉, 袁桂云, 等. 无氰镀银液的浓度对成核机理、镀液和镀层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(12): 1-10.
- [21] 徐铭孝, 战充波, 张司琪, 等. 丁二酰亚胺对低共熔溶剂中银成核机理的影响[J]. 电镀与精饰, 2024, 46(3): 34-38.
- [22] 刘星岑, 李寒松, 高维泽, 等. 电流密度对混合无氰镀银体系镀层性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(2): 23-29.
- [23] 王曦, 李乐坤, 刘静, 等. 金属杂质对碱性DMH体系无氰镀银的影响[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(15): 1-8.
- [24] LIU A, REN X, AN M. A composite additive used for a new cyanide-free silver plating bath (II): an insight by electrochemical measurements and quantum chemical calculation[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(19), 11104-11112.
- [25] REYNA-GONZÁLEZ J M, REYES-LÓPEZ J C, AGUILAR-MARTÍNEZ M. Silver and silver-copper electrodeposition from a pyridinium-based ionic liquid[J]. *Electrochimica Acta*, 2013(94): 344-352.
- [26] HE P, LIU H T, LI Z Y, et al. Electrochemical deposition of silver in room-temperature ionic liquids and its surface-enhanced Raman scattering effect[J]. *Langmuir*, 2004, 20(23): 10260-10267.
- [27] 黄帅帅, 刘诚, 金磊, 等. 玻碳电极表面复合配位银电结晶机理研究[J]. 电化学, 2018, 24(4): 344-350.
- [28] 杜朝军, 刘建连, 喻国敏. 以DMDMH为配位剂的无氰镀银工艺[J]. 电镀与涂饰, 2010, 29(5): 23-25.
- [29] 何光耀, 刘燕, 丁运虎, 等. 高稳定性无氰镀银工艺研究[J]. 材料保护, 2023, 56(7): 141-144.
- [30] 毕晨, 刘定富, 曾庆雨. 丁二酰亚胺体系无氰镀银工艺的优化[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(3): 126-130.
- [31] LIU A, REN X, ZHANG J, et al. A composite additive used for an excellent new cyanide-free silver plating bath[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(4): 2409-2412.
- [32] 赵健伟. 温度和电流密度对无氰镀银层微观形貌的影响[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(7): 12-15, 19.
- [33] SAGITHA P, SARADA K, MURALEEDHARAN K. One-pot synthesis of poly vinyl alcohol (PVA) supported silver nanoparticles and its efficiency in catalytic reduction of methylene blue[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(10): 2693-2700.
- [34] ZHANG N, CUI L Y, YU X H, et al. Fabrication of blue silver substrate with 10 nm grains by an electrochemical deposition and application in SERS[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, 946: 117700.
- [35] 程娜, 孙志, 赵健伟. 无氰镀银层的 XRD 研究[J]. 电镀与精饰, 2018, 40(12): 41-46.
- [36] 卢俊峰, 安茂忠, 吴青龙. 5,5-二甲基乙内酰脲无氰脉冲镀银工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2007(6): 13-15.
- [37] 高昀莽, 赵健伟. 具有纳米尺寸晶粒结构银层的制备与形貌研究[J]. 复旦学报: 自然科学版, 2014, 53(2): 181-186.
- [38] 赵博儒, 沈劲松, 孙志, 等. 表面增强拉曼光谱活性基底的制备与性质研究[J]. 分析化学, 2020, 48(2): 282-288.
- [39] 陈峰, 程娜, 赵健伟, 等. 纳米颗粒银层的电沉积机理及 SERS 效应[J]. 高等学校化学学报, 2021, 42(6): 1891-1898.
- [40] ZHANG N, ZHAO J W, CHEN D L. Electrodeposition of a silver nanoparticle substrate with application for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS)[J]. *Analytical Letters*, 2022, 55(13-15): 2409-2417.
- [41] 于晓辉, 赵健伟, 陈峰, 等. 辅助络合剂对银结晶的影响及纳米银基底的应用[J]. 中国科学: 化学, 2021, 51(11): 1520-1529.
- [42] 史天静, 俞巧珍, 王成, 等. 无氰镀银后处理工艺对镀层表面状态的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(4): 13-18.