

2002-02-28

## Effect of the Brightener on the Behavior of the Silver Electrodeposition

Jin HU

Hui-min WU

Xiang-ming FENG

Wei-dong LI

Zheng-zhong ZUO

Yun-hong ZHOU

---

### Recommended Citation

Jin HU, Hui-min WU, Xiang-ming FENG, Wei-dong LI, Zheng-zhong ZUO, Yun-hong ZHOU. Effect of the Brightener on the Behavior of the Silver Electrodeposition[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2002 , 8(1): 78-85.

DOI: 10.61558/2993-074X.1447

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol8/iss1/5>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2002)01-0078-08

# 光亮剂对银电沉积行为的影响

胡 进, 吴慧敏, 冯祥明, 李卫东, 左正忠\*, 周运鸿

(武汉大学化学系, 湖北 武汉 430072)

**摘要:** 用电势阶跃法和旋转圆盘电极法(RDE)以及 SEM 和 XRD 测试手段, 初步研究了光亮剂对氰化体系中银电沉积行为的影响。研究表明, 光亮剂的加入并未导致银电沉积成核机理的改变, 但显著增强了镀液的微观平整效应, 并且所得镀层的表观光滑程度明显改善。XRD 测试亦同时表明光亮剂的加入并未改变镀层的择优取向。

**关键词:** 氰化体系; 镀银; 电沉积; 光亮剂

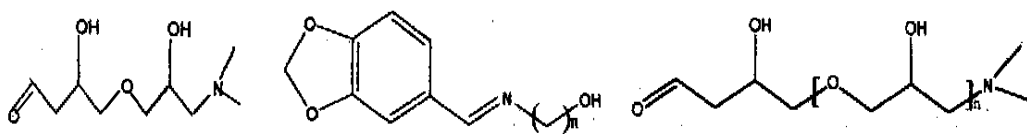
**中图分类号:** TQ 153.2

**文献标识码:** A

随着电子及信息产业的发展以及日常装饰水平的不断提高, 光亮镀银需求量与日俱增。同氰化镀银相比, 无氰体系存在着成本较高、操作工艺复杂, 尤其是镀液及光亮剂的稳定性一直不甚理想, 难以长时间连续操作, 因而至今镀银仍以氰化体系为主<sup>[1]</sup>。目前商品化的氰化镀银光亮剂绝大部分含硫, 在电沉积过程中容易分解, 生成的小分子硫化物会夹杂在镀层中, 不仅易使镀层变色, 而且还将导致其导电性与可焊性等物理性能变差, 此外还存在着施镀时工作电流密度范围较窄、操作温度较低而不适宜气温较高地区使用等缺点<sup>[2]</sup>。

本电镀实验室研制的 WD-01 新型氰化镀银光亮剂不含硫, 克服了含硫光亮剂易使镀层变色的缺点。使用 WD-01 氰化镀银光亮剂得到的光亮镀银层色泽均匀, 硬度较高, 耐磨性能好, 与基体结合力强。并且该光亮剂同一般的氰化镀银光亮剂相比在操作工艺上具有工作温度高、光亮电流密度范围较宽、深镀能力好等优点。

WD-01 是一种由若干种胺、多醛、杂环类化合物合成的缩聚物, 结构较为复杂, 可能存在下列几种形式<sup>[3]</sup>:



本文采用电势阶跃法和旋转圆盘电极法(RDE)并结合 SEM、XRD 等测试手段, 初步研究了 WD-01 光亮剂对银电沉积过程的影响。

收稿日期: 2001-10-17

\* 通讯联系人

## 1 实 验

### 1.1 实验溶液与试样的制备

基本镀液组成为  $\text{AgNO}_3$   $40 \text{ g L}^{-1}$   $\text{KCN}$   $120 \text{ g L}^{-1}$   $\text{K}_2\text{CO}_3$   $8 \text{ g L}^{-1}$ . WD-01 光亮剂的加入量为  $2.5 \text{ ml L}^{-1}$ . 所用药品皆为分析纯,以二次蒸馏水配制. 取  $2 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$  的不锈钢片作阴极,去污粉水洗除油、丙酮超声波清洗之后,在  $D_k = 1.5 \text{ A/cm}^2$ 、 $T = 25$  条件下,小槽中电镀  $30 \text{ min}$ . 将所得镀层刮下,干燥保存,备测试之用.

### 1.2 实验仪器与方法

用美国产 CHI-660 电化学工作站和上海产 ATA-1A 型旋转圆盘电极进行电化学测试. 实验在三电极电解池中进行. 工作电极为套在聚四氟乙烯管内的镍盘电极,纯度为  $99.9\%$ ,  $\varnothing = 1.68 \text{ mm}$ . 每次测试前均用金相砂纸打磨成镜面. 对电极是  $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  纯度  $99.9\%$  的银片. 参比电极为  $\text{Ag/AgCl}$  电极.

以日本产 Hitachi-650 型电子扫描显微镜观察镀层表面观形貌, XD-3A 型 X 射线衍射仪作 XRD 测试.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光亮剂对成核机理的影响

Scharifker 等考虑到无规则排列生长核心间的相互重叠,导出了当生长中心为半球状且微晶的生长速度受溶液中电活性离子扩散控制时,其瞬时成核和连续成核的恒电位暂态电流随时间变化方程依次为<sup>[4]</sup>:

$$I = (ZFD^{1/2}C) [1 - \exp(-N_0 KDt)] / (t^{1/2}) \quad K = (8cM/\rho)^{1/2} \quad (1)$$

$$I = (ZFD^{1/2}C) [1 - \exp(-AN_0 K'Dt^2/2)] / (t^{1/2}) \quad K' = 4(8cM/\rho)^{1/2}/3 \quad (2)$$

式中  $ZF$  为沉积离子的摩尔电荷,  $C$  和  $D$  分别是该离子是浓度 ( $\text{mol L}^{-1}$ ) 和扩散系数,  $M$  和  $\rho$  分别为沉积相的摩尔质量和密度,  $N_0$  是晶核密度数 ( $\text{cm}^{-2}$ ),  $A$  为金属原子进入晶格的速度常数 ( $\text{s}^{-1}$ ). 瞬时成核式 (1) 与连续成核式 (2) 是两种极端情况,虽然溶液中一些金属离子的电结晶行为并不能完全适用于这两种极端情况<sup>[5]</sup>,但在很多情况下该模型具有一定的适用性<sup>[6~8]</sup>.

如将式 (1)、式 (2) 转化成无因次函数即  $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$  关系式,分别为:

$$I^2/I_m^2 = 1.9542 \left\{ 1 - \exp[-1.2564(t/t_m)] \right\} / (t/t_m) \quad (\text{瞬时成核}) \quad (3)$$

$$I^2/I_m^2 = 1.2254 \left\{ 1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2] \right\} / (t/t_m) \quad (\text{连续成核}) \quad (4)$$

图 1(a) 和图 2(a) 分别给出基础镀液含或不含光亮剂在不同超电势下于镍电极上的恒电势阶跃曲线. 而在图 1(b) 和图 2(b) 中,曲线 和 则分别是按式 (3)、式 (4) 描绘出的瞬时成核与连续成核的  $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$  理论曲线.

即如图 1(a)、图 2(a) 所示,当基础镀液和添加了 WD-01 光亮剂后,在不同超电势下其恒电势阶跃曲线的共同特征是当阶跃电位输入后,电流开始迅速上升,然后逐渐下降,并于  $t_m$  时刻出现电流极大值  $I_m$ . 这是由于晶核生长扩散场向四周生长使表面增大并相互重叠所致. 当晶核生长扩散场覆盖整个电极表面时,电流衰减遵循 Cottrell 方程,阶跃电位越大,  $I_m$  值越大,

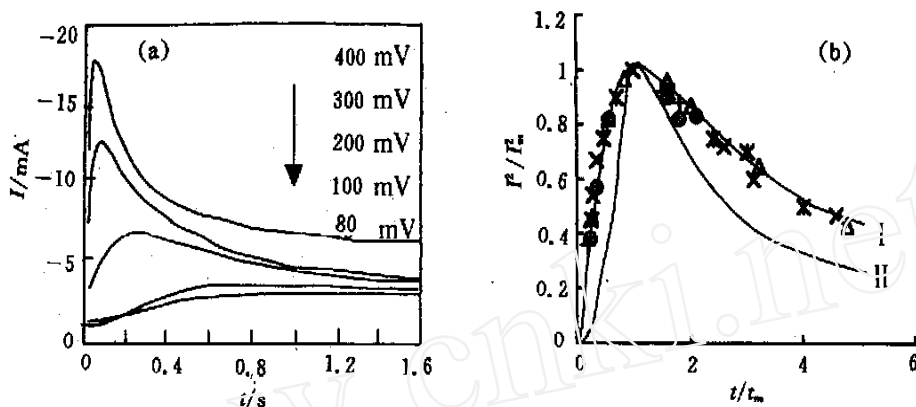


图 1 基础镀液在不同超电势下的恒电势阶跃曲线(a)及相应的  $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$  关系图(b)

Fig. 1 The potentiostatically steps curves of the fundarmental solution at different over potential (a) and the corresponding plot of  $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$  relation (b).

○ : 400 mV; × : 300 mV; \* : 200 mV; □ : 100 mV; + : 80 mV  
 ( ) : theory figure of instantaneous nucleation  
 ( ) : theory figure of continuous nucleation

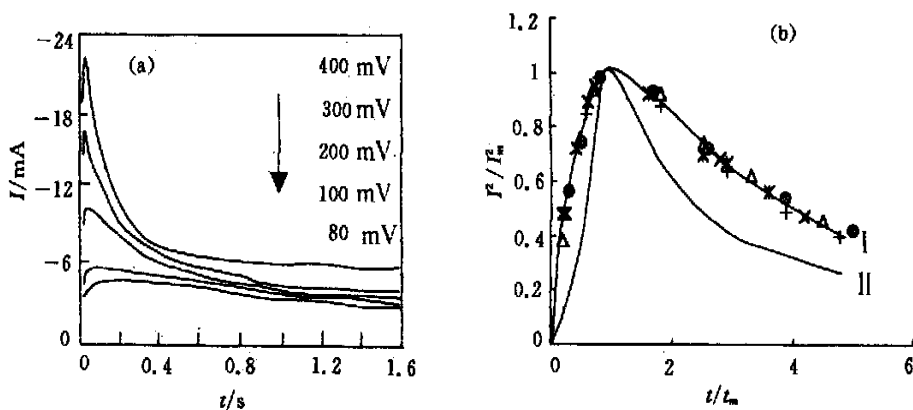


图 2 基础镀液 + WD-01 ( $2.5 \text{ ml} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 在不同超电势下的恒电势阶跃曲线(a)及相应的  $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$  关系图(b)

Fig. 2 The potentiostatically steps curves of the fundarmental solution + WD-01 ( $2.5 \text{ ml/L}$ ) at different over potential(a) and the corresponding plot of  $I^2/I_m^2 \sim t/t_m$  relation (b)

○ : 400 mV; × : 300 mV; \* : 200 mV; □ : 100 mV; + : 80 mV  
 ( ) : theory figure of instantaneous nucleation  
 ( ) : theory figure of continuous nucleation

$t_m$  越小;反之,则  $I_m$  越小,  $t_m$  越大<sup>[9]</sup>.

据图 1(a)和图 2(a)所给曲线,将两镀液中于不同过电位下记录的  $I - t$  数据,按  $I^2/I_m^2 \sim$

$t/t_m$ 处理后分别在图 1(b)、图 2(b)中标出。可以看出,不同的超电势下,其数据基本上均落在曲线 1 上,据此可以认为,镀液中不论是否添加 WD-01 光亮剂,银的电沉积机理基本上都遵循瞬时成核机理,且改变超电势不影响其电结晶机理。

## 2.2 光亮剂对银电沉积过程微观平整性能的影响

关于金属电沉积过程的微观平整作用, Kardos 提出了添加剂扩散控制限化理论<sup>[10]</sup>。根据旋转圆盘电极理论<sup>[11]</sup>,盘电极上的有效扩散层厚度与其转速的平方根成反比,因而可用较低转速来模拟金属电沉积过程中电极微观面上的“谷”位,而用较高转速模拟其“峰”位。根据通过电极的电流密度大小与转速的关系,可分析添加剂的微观平整性能。在同一电极电势下,若电流随电极转速的增大而增大,则为负平整作用;若电流不随电极转速而改变,则为几何平整;若电流随电极转速的升高而降低,则具有正平整作用,此时可以认为添加剂对峰位上电极反应的阻化作用大于谷位的,或言之金属在谷上的沉积速度大于在峰上的沉积速度,从而达到使镀层平整的效果,也就是通常意义上的整平作用。

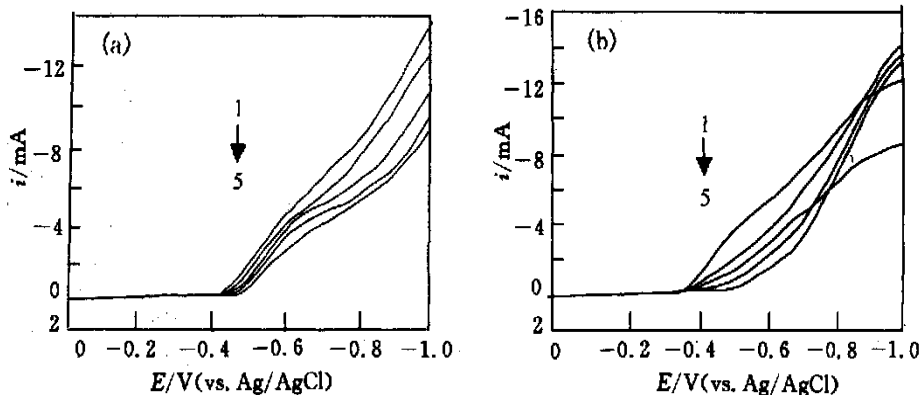


图 3 基础镀液(a)和基础镀液 + WD-01 ( $2.5 \text{ ml L}^{-1}$ ) (b)在不同转速下旋转圆盘电极上的阴极极化曲线(扫描速度  $50 \text{ mV/s}$ )

Fig. 3 The cathodic polarization curves at different rotating rate on RDE. (scan rate  $50 \text{ mV/s}$  scan potential range:  $0 \sim -1.0 \text{ V vs Ag/AgCl}$ )

(a) fundamental solution (b) fundamental solution + WD-01

1) 500 rpm 2) 1 000 rpm 3) 1 500 rpm 4) 2 000 rpm 5) 2 500 rpm

图 3 示出基础镀液不加和加入 WD-01 光亮剂后,该镀液在 Ni 盘电极上于不同转速下的极化曲线。于图 3 中取  $E = -0.50 \text{ V}$  时的  $i$  (银在  $E = -0.42 \text{ V}$  开始结晶成核,而当  $E < -0.60 \text{ V}$  后,由于 Ni 电极上析氢导致曲线信噪比降低),作  $i \sim \omega^{1/2}$  关系曲线,如图 4。

图 4 表明,不含添加剂的基础镀液仍具有一定的正的微观平整作用。此对很多以氰化物作络合剂的镀种皆然,尽管氰化电镀与环保相悖,但这也是氰化电镀相对于无氰电镀性能优良的一个表现,图 4 同时示出加入 WD-01 光亮剂后,电流随转速的增加急剧减小,微观平整效应明显加强。微观平整作用可从镀层的 SEM 照片得一定程度的反映。但应指出,电沉积过程的微

观平整性与镀层的表观形貌是两个不同的概念.

### 2.3 光亮剂对镀层形貌的影响

图 5 为基础镀液加入 WD-01 光亮剂前后镀层的 SEM 照片(放大 500 倍). 如图, 加入光亮剂前镀层表面凹凸不平, 较粗糙, 晶粒大小约为 60  $\mu\text{m}$ , 呈菜花状, 晶粒间有直径约 20  $\mu\text{m}$  的深孔. 我们认为, 在晶粒的生长过程中, 在它的三维扩散场所覆盖的电极表面因溶液的贫化和电场屏蔽很难形成新的晶核. 前文已证实此体系为瞬时成核机理. 因此在银的电沉积过程中主要是原有晶核的长大和在生长的晶粒上长出新的晶粒, 以至于镀层疏松多孔<sup>[9]</sup>. 加入 WD-01 光亮剂后, 由于 WD-01 光亮剂所具有的良好微观平整效应, 镀层表面明显改善, 非常平滑, 在放大 500 倍条件下已基本看不出单个晶粒. 可见 WD-01 光亮剂的加入对镀层表观形貌的改善十分显著.

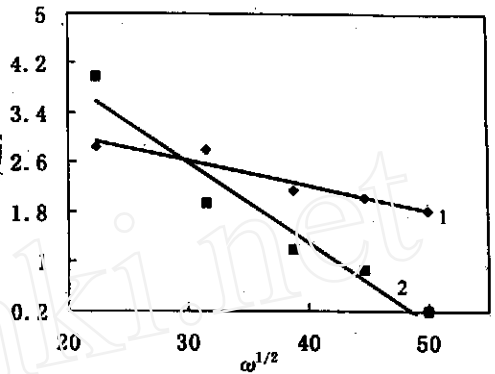
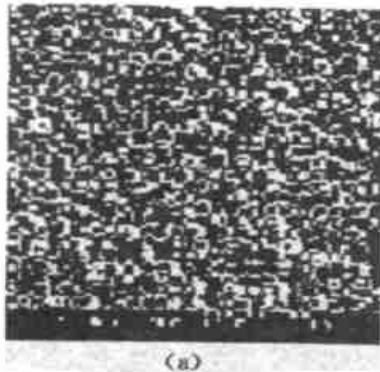


图 4 基础镀液加入 WD-01 前后  $I$  与  $\omega^{1/2}$  关系图

Fig. 4 The relation between  $I$  and  $\omega^{1/2}$  at different solution

- 1) fundamental solution
- 2) fundamental solution + WD-01

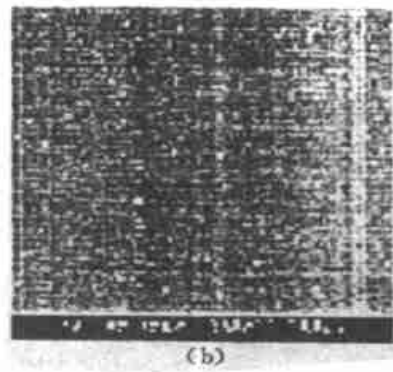


图 5 基础镀液加入光亮剂前(a)后(b)所得镀层的 SEM 图

Fig. 5 The SEM photograph of the coating plated by fundarmental solution(a) and fundarmental solution + WD-01(b)

### 2.4 镀层的 XRD 测试

XRD 是研究电沉积层结构的有效工具, 采用织构系数 T. F. 来表征各晶面的择优程度<sup>[12]</sup>:

$$T. F. = n ( I_{hkl} / I_{hkl}^0 ) / \sum ( I_{hkl} / I_{hkl}^0 )$$

式中  $I_{hkl}$  和  $I_{hkl}^0$  分别表示所得镀层和标准银粉末样品在 (hkl) 晶面的积分衍射强度,  $n$  为晶面数. 图 6 为基础镀液加入光亮剂前后所得镀层的 X-射线衍射图, 表 1 为加入光亮剂前后

所得镀层的 T. F. 值.

表 1 基础镀液不加和加入 WD-01 光亮剂所得镀层的 T. F. 值

Tab. 1 The T. F. of the coating plated from different solution

	111	200	220	311	222	400	331	420
Standard silver power	2.99	1.20	0.75	0.78	0.36	0.12	0.45	0.36
Fundamental plating solution	2.85	0.97	0.97	0.97	0.34	0.09	0.48	0.34
Fundamental plating solution + WD-01	4.38	0.88	0.40	0.66	0.25	0.03	0.16	0.18

从表 1 中数据可看出,加与不加 WD-01 光亮剂,所得镀层都以(111)晶面为择优取向面.只是加入光亮剂后该晶面的择优取向更加明显.根据电结晶动力学,添加剂吸附于某一晶面,增加了该晶面的电结晶活化能,从而使该晶面在电沉积过程中转化为慢生长面而最终保留下来.上面已经讲到,WD-01 的加入基本上没有改变银电沉积的成核机理.我们认为 WD-01 在银电极上的综合作用可能以 N 原子的吸附为主<sup>[13]</sup>,并且对银的不同晶面具有明显不同选择性.这种吸附造成表面阻化作用,以至于金属络离子必须穿过吸附层的空隙或单分子空隙才能达到电极表面沉积.此过程中必须克服一定的附加势垒.其相应的宏观表现就是使电沉积过程的晶粒细化,而且析出电位区加宽<sup>[14]</sup>.这和目前氰化镀银广泛使用的含硫光亮剂不同,后者在电极上分解后生成的小分子硫化物容易与银结合而生成  $Ag_2S$  夹杂在镀层中,使得银电沉

积过程的成核机理与镀层的择优取向都有可能发生较大变化.不仅造成镀层易变色,而且使得镀层的一些物理性能与纯银相比有较大的改变而影响镀层质量.

此外,XRD 测试表明,于基础镀液加入 WD-01 光亮剂后,其表征(111)晶面( $2\theta = 37.84^\circ$ )的半峰宽明显增大,而据 Scherrer 所提出的估算微晶尺度  $D_{hkl}$  公式<sup>[12]</sup>.则在相同的实验条件下,半峰宽越大,镀层的晶粒越小,反之,晶粒越大.由此可见,基础镀液加入光亮剂后其晶粒明显小于未加 WD-01 的,这与由 SEM 观察到的镀层表面形貌结果一致.

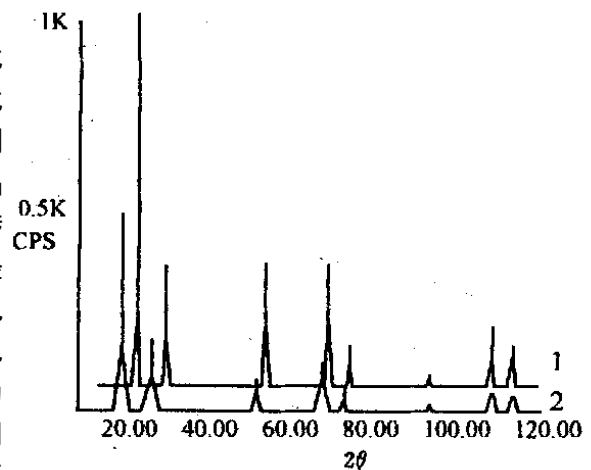


图 6 基础镀液不加和加入 WD-01 光亮剂所得镀层的 X-射线衍射图

Fig. 6 The X-ray diffraction patterns of the coating plated from different solution

- 1) the coating plated from fundamental solution
- 2) the coating plated from fundamental solution + WD - 01

表 2 加入光亮剂前后(111)晶面得半峰宽(  $\times 10^3$  弧度)Tab. 2 The half-peak width of (111) crystal face of different solution(  $\times 10^3$  radian)

Fundamental plating solution	0.270
Fundamental plating solution + WD-01	0.450

### 3 结 论

(1) 于基础镀液中 WD-01 光亮剂并不改变银电沉积过程的成核机理与镀层晶面的择优取向,这可能是由于 WD-01 光亮剂在电极上的综合作用.系以 N 原子在银上的吸附为主,并且这种吸附作用对银的不同晶面具有明显不同的选择性.

(2) 加入 WD-01 光亮剂后镀液的微观平整作用明显提高,并且所得镀层外观形貌光滑平整,晶粒明显细化.

## Effect of the Brightener on the Behavior of the Silver Electrodeposition

HU Jin , WU Hui-min , FENG Xiang-ming , LI Wei-dong ,  
ZUO Zheng-zhong , ZHOU Yun-hong

( Department of Chemistry , Wuhan University , Wuhan 430072 , China )

**Abstract :** The effect of the brightener on the behavior of the silver electrodeposition in cyanide solution was studied by potentiostatically step and rotating disc electrode (RDE) as well as X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). It was found that the silver electrodeposition was not changed by the addition of the brightener to the fundamental solution. But it apparently increased the solution's micro-leveling effect and remarkably improved the coating's surface lightness. The coating's orientation isn't changed by the addition of the brightener in the light of the XRD result. The effectiveness of the brightener was also discussed by the half-width of the XRD.

**Key words :** Cyanide solution , Silver electrodeposition , Brightener , Electroplating

### References :

- [1] Zhang Da-chang. Technology and practice of electro-deposition of silver in cyanide bath[J]. Electroplating & Pollution Control (in Chinese) ,1987 ,7(1) :17.



- [2] Li Hua-wei. Decorative silver electroplating process[J]. Electroplating & Finishing (in Chinese), 1998, 17(2): 36.
- [3] Zhang Hong-xiang, Zhang Guo-heng, Yang Ke-li. A study of cyanide bright silver plating[J]. Plating and Finishing (in Chinese), 1989, 11(6): 20.
- [4] Scharifker B R, Hills G J Hills. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochim. Acta, 1983, 28: 879.
- [5] Palomar-pardave M, Teresa Ramirez M A, Gomez J A, et al. Silver electrocrystallization on vitreous carbon from ammonium hydroxide solution[J]. J. Electrochim. Soc., 1996, 143: 1 551.
- [6] Soto A B, Arce E M, Gonzalez I. Electrochemical nucleation of cobalt onto gassy carbon electrode from ammonium chloride solution[J]. Electrochim. Acta, 1996, 41: 2 647.
- [7] Holzel M H, Zwing V, Kolb D W. The influence of steps on the deposition of Cu onto Au(111) [J]. Electrochim. Acta, 1995, 40: 1 237.
- [8] Holzel M H, Apsel C W, Will Tand Kolb D M. Copper deposition onto Au(111) in the presence of thiourea [J]. J. Electrochim. Soc., 1995, 142: 3 741.
- [9] Wu Huihuang, Xu Shukai, Zhou Shaomin. Electrochemical nucleation of zinc on vitreous carbon[J]. Acta Physico-Chemica Sinica(in Chinese), 1985, 1(4): 357 ~ 364.
- [10] Dennis J K. New Technology for Nickel and Chromium Electroplating[M]. Gerny Science and Technology Documents Press, 1987.
- [11] Zha Quan-xing. Introduction to Electrode Kinetics (2nd edition) [M]. Beijing: Science Publishing House(in Chinese), 1985. 105.
- [12] Ye G C, Lee D N. Orientation and microstructure of dull nickel electrodeposition[J]. Plating and Surface Finishing, 1981, 68(4): 60.
- [13] Zhao Wen-tao. Adsorption behaviors of isoquinoline and its derivatives on Ag electrode[J]. Materials Protection (in Chinese), 1994, 27(10): 1.
- [14] Jiang Gui-feng, Guo Zan-he. A Preliminary discussion on behavior of brighteners in cyanide silver plating solution[J]. Electroplating and Pollution Control (in Chinese), 1995, 15(2): 5.