

# 化学镀银

化学镀银是人们开发最早的化学镀方法。通常的化学镀银溶液很不稳定，因此常将银盐和还原剂分开配制，开始使用前才混合。

## 第一节 化学镀银溶液组成及反应机理

与化学镀镍和化学镀铜相似，化学镀银溶液同样包含：主盐、还原剂、配位体、稳定剂等。

(1) 主盐。在化学镀银中，选用的主盐一般是  $\text{AgNO}_3$ ，由它提供银源 ( $\text{Ag}^+$ )。

(2) 还原剂。由于银的标准电极电势很正 (+0.8V)，极易还原，因此，许多还原剂都可使用，如甲醛、葡萄糖、酒石酸盐、硫酸肼、乙二醛、硼氢化钠、二甲基胺硼烷、三乙醇胺和丙三醇等。

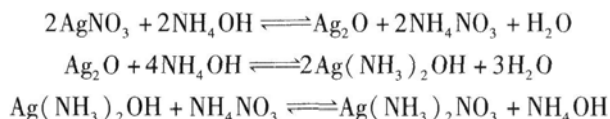
葡萄糖因价格低廉，因而应用较多。为了把葡萄糖转化完全，必须在溶液中加入酸，如浓度  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  或酒石酸，煮沸几分钟后冷却、备用。

(3) 配位体。化学镀银常用的配位体是氨水，在溶液中存在形式是  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ，其不稳定常数  $\text{pK}=7.2$ 。

(4) 稳定剂。化学镀银溶液非常不稳定，寿命短，必须加入稳定剂，防止溶液混浊和分解。常用的稳定剂有明胶、碘化物，含  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  及  $\text{Pb}^{2+}$  等无机盐，含硫化物(硫脲、硫代硫酸钠、二巯基苯并噻唑 MBT、巯基丙烷磺酸钠)，肼氨酸和半胱氨酸等。

化学镀银的反应机理目前仍有争议。①一种解释是 Ag 的沉积与化学镀镍和化学镀铜不同，不是一个自催化过程。Ag 的沉积发生在溶液本体中，由生成的胶体微粒 Ag 聚集而成。这种说法的依据是未经活化的表面也能沉积出 Ag，而且有时能观察到诱导期。②一种解释则认为，Ag 的沉积仍然是自催化过程，只是自催化能力较弱。其依据是在活化后的镀件表面能立即沉积上 Ag，并且化学镀银溶液只在 10min~30min 内稳定。

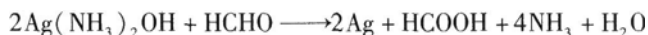
几种常用的还原剂的反应过程介绍如下。在化学镀银溶液配制时，首先将少量  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入少量的氨水，析出黑褐色  $\text{Ag}_2\text{O}$  沉淀，再加过量的氨水形成银氨配合物而使  $\text{Ag}_2\text{O}$  溶解



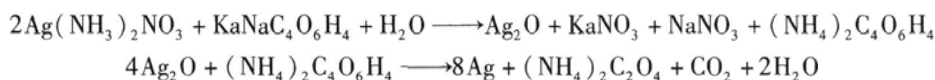
银溶液中的银配合物与还原剂反应而沉积出银：



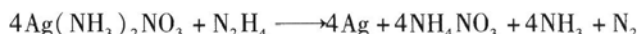
甲醛作还原剂的反应，又称为银镜反应，19 世纪初就用来制银镜，其反应为



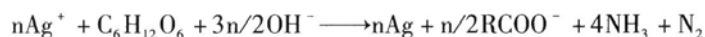
酒石酸盐作还原剂的反应为



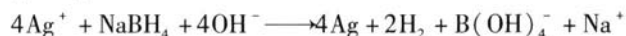
肼作还原剂的反应为



用葡萄糖作还原剂的反应为



用硼氢化钠作还原剂的反应为



采用较强还原剂的化学镀银溶液的沉积速度快。

### 第二节化学镀银的溶液组成及工艺参数

以葡萄糖、甲醛、酒石酸盐和肼为还原剂的化学镀银的溶液组成及工艺参数见表 7—3—1。

表 7—3—1 化学镀银的溶液组成

	A 液		B 液	
葡萄糖溶液	AgNO <sub>3</sub>	3.5g	葡萄糖	45g
	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	适量	酒石酸	4g
	NaOH	2.5g/100mL	乙醇	100mL
	H <sub>2</sub> O	60mL	H <sub>2</sub> O	1L
	A,B 液 1:1 使用。温度 15℃~20℃			
甲醛溶液	AgNO <sub>3</sub>	3.5g	38% HCHO	1.1mL
	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	适量	乙醇	95mL
	H <sub>2</sub> O	100mL	H <sub>2</sub> O	3.9mL
	A,B 液 1:1 使用。温度 15℃~20℃			
酒石酸盐溶液	AgNO <sub>3</sub>	20g	KNaC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ·4H <sub>2</sub> O	100g/300mL
	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	适量	H <sub>2</sub> O	700mL
	H <sub>2</sub> O	1L		
	A,B 液 1:1 使用。温度 10℃~15℃			
肼溶液	AgNO <sub>3</sub>	114g	硫酸肼	42.5g
	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	227mL	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	45.5mL
	该镀液还原速度快,适用于喷淋。A,B 液分别稀释到 4.55L,使用时 1:1 混合			

上述传统的化学镀银沉积速度较慢,一般为  $2.5\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ,稳定工作寿命较短。改进的化学镀银是以二甲基胺硼烷(DMAB)或硼氢化钠为还原剂。这种镀液的沉积速度为  $4\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}\sim 10\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$ ,稳定工作时间为 4h~5h。

以二甲基胺硼烷为还原剂的化学镀银的溶液组成及工艺参数见表 7—3—2。  
表 7—3—2 二甲基胺硼烷为还原剂的化学镀银的溶液组成及工艺参数(g·L<sup>-1</sup>)

NaAg(CN) <sub>2</sub>	1.83	NaOH	0.75
NaCN	1.0	硫脲	0.25mg·L <sup>-1</sup>
DMAB	2.0	工作温度	60℃

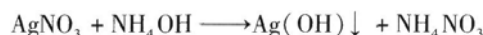
在施镀以前,葡萄糖、甲醛、酒石酸盐和肼为还原剂的化学镀银均是将溶液配成两部分,一部分是主盐,一部分是还原剂。以二甲基胺硼烷为还原剂的溶液却是可以预先配在一起,而不分解。

尽管以二甲基胺硼烷为还原剂的化学镀银溶液的沉积速度随 NaAg(CN)<sub>2</sub> 浓度上升而增加,但浓度超过  $1.83\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,镀液变的不稳定。游离 NaCN 浓度增加沉积速度降低,反之沉积速度增加,镀液稳定性下降。既要保证镀液稳定,又不降低镀速,NaCN 浓度以  $1.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  为宜。还原剂 DMAB 增加,沉积速度上升,但浓度大于  $2.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  时,溶液稳定性大大降低,容易分解。这些规律与化学镀镍和化学镀铜相类似。

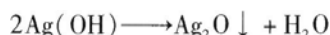
### 第三节化学镀银溶液的配制

以葡萄糖、甲醛、酒石酸盐和肼为还原剂的化学镀银溶液的配制方法是,先将硝酸银溶

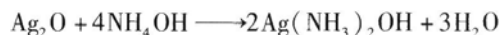
于蒸馏水中，待完全溶解后，边搅拌边慢慢加入浓氨水，开始生成褐色的氢氧化银沉淀



继而褐色的氢氧化银很快分解成黑褐色的氧化银沉淀



当继续加入过量氨水时， $\text{Ag}_2\text{O}$  被氨水溶解，形成无色透明的银氨配合物溶液



还原剂溶液是将还原剂加入蒸馏水中，加入辅助剂，搅拌溶解，两种溶液使用前混合。

以二甲基胺硼烷为还原剂的化学镀银溶液的配制方法是，将  $\text{NaCN}$  先溶解在去离子水中，然后加入  $\text{AgCN}$  至完全溶解。然后加入  $\text{NaOH}$  溶解后，在搅拌条件下加入以溶解好的 DMAB，除去沉淀物，稀释至一定体积备用。

## 第四节化学镀银溶液的维护

目前化学镀银溶液基本上是一次性的。如何使之在一次施镀过程中得到最大的沉积速度和镀层厚度是值得研究的问题。一般的规律是既要保证镀液稳定，同时使之能够获得最大的沉积速度和镀层厚度。

实验表明增大银离子的浓度，虽然能够增加化学镀银的沉积速度和镀层厚度，但银离子超过  $0.03\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，这种影响不明显，甚至起到反作用。还原剂浓度的影响也是如此，例如转化糖浓度大于某一值时，反而使最小厚度减小。配位体浓度过高，沉积速度减小。碱浓度大，沉积速度快，过高的碱浓度会降低镀层质量。温度高沉积速度快，但最大厚度和稳定性下降。

为了提高镀液的稳定性，应适当提高配位体浓度、碱浓度、加稳定剂、施镀温度不要过高、装载量合适、经常保持容器和挂具清洁。为了提高银的利用率和稳定性，镀液最好是现用现配。

## 第五节化学镀银层的性能及应用

化学镀银层的外观较暗，但容易抛光擦亮。与电镀银一样，化学镀银也容易在空气中变色，需做防变色处理，例如涂有机膜。一般化学镀银层的纯度较高，但以二甲基胺硼烷为还原剂时，镀层中含  $0.01\% \text{B}$ 。

化学镀银层与金属银一样，具有完整的晶体结构。化学镀银层的硬度较低，二甲基胺硼烷溶液获得的镀层的 Knoop 硬度为  $137\text{MPa}$ 。与电镀银层相比，化学镀银层具有同样优异导电性、导热性和可焊性。

除用于制作反光镜和制造微波导波管，化学镀银在一些新技术领域获得了越来越多的研究和应用。

在碳纳米管上化学镀银改善碳纳米管与金属基的相容性。玻璃纤维及二氧化硅微粒表面的化学镀银制备高导电性电磁屏蔽材料。王宇等人对  $3\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$  的空心玻璃微珠进行化学镀银，制备出了吸波用银包覆空心玻璃微珠粉体。在镀覆过程中施加了超声波，镀液中添加含量为  $1\text{mg} / \text{L} \sim 5\text{mg} / \text{L}$  硫脲作为稳定剂。

谢广文等人研究了高分子材料表面化学镀银工艺。并用此配方在用高分子材料制成的球囊表面镀银，获得了具有临床使用价值的介入疗法球囊电极。

刘正春等人用三甲氧基巯基丙基硅烷作偶联剂，通过溶剂抽提法获得单分子层自组装巯基化的玻璃。将所得的玻璃用于化学镀银，XPS 分析表明，溶液中新生的银通过  $\text{S}-\text{Ag}$  键的形成结合在自组装膜上，银进一步沉积生成光亮的银镜。对沉积在巯基单分子层自组装后的玻璃上的化学镀银层进行 SEM 和 x 射线衍射分析，结果表明用这种方法得到的镀层结合力优于常规化学镀银所得银层，并且晶体结构与常规化学镀银所得银层以及金属银的晶体结构一

致。

J. E. Gray, 等人研究了在活性聚酰亚胺上化学沉积银的人造血管和导尿管的生物学特性。T. N. Khoperia, 采用化学镀银的方法来形成微电路和微机械。

综上所述,除用于一些传统领域,化学镀银以其优异的性能,在印制电路板、电接触材料、微电子微机械、甲烷重整催化剂、薄膜材料和人体植入材料等一些新技术领域获得了越来越多的研究和应用。