

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C25D 3/46 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510127335.0

[43] 公开日 2006 年 7 月 19 日

[11] 公开号 CN 1804143A

[22] 申请日 2005.12.14

[21] 申请号 200510127335.0

[71] 申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西大直街 92 号

[72] 发明人 安茂忠 卢俊峰

[74] 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所  
代理人 单 军

权利要求书 1 页 说明书 3 页

## [54] 发明名称

无氰镀银光亮剂及其制备方法

## [57] 摘要

无氰镀银光亮剂及其制备方法,属于电沉积技术领域。针对上述无氰镀银液中加入光亮剂后得到的镀银层不光亮、易变色、脆性较大、可焊性较差的问题,本发明的无氰电镀银光亮剂由 0.1~1mol/L 胡椒醛、0.1~2mol/L 亚硫酸氢钠、0.1~2mol/L 三乙醇胺、0.1~1mol/L 丁炔二醇制成。其制备方法为:将胡椒醛加到饱和的亚硫酸氢钠溶液中,超声震荡;另将三乙醇胺、丁炔二醇溶解于上述溶液中,加入溶剂稀释至 1L。本发明的光亮剂不含参与反应的含硫化合物,克服了含硫光亮剂易于使镀层变色的缺点。同一般的无氰镀银光亮剂相比,在操作工艺上具有不含参与反应的含硫化合物、易于配制、分散能力好等优点。

1、无氰镀银光亮剂，其特征在于所述无氰镀银光亮剂由 0.1~1mol/L 胡椒醛、0.1~2mol/L 亚硫酸氢钠、0.1~2mol/L 三乙醇胺、0.1~1mol/L 丁炔二醇制成。

2、根据权利要求 1 所述的无氰镀银光亮剂，其特征在于所述丁炔二醇为 1,4-丁炔二醇、丙氧基丁炔二醇、乙氧基丁炔二醇中的一种或几种的混合物。

3、根据权利要求 1 所述的无氰镀银光亮剂，其特征在于光亮剂由 0.1mol/L 胡椒醛、0.2mol/L 亚硫酸氢钠、2mol/L 三乙醇胺、1mol/L 1,4-丁炔二醇制成。

4、根据权利要求 1 所述的无氰镀银光亮剂，其特征在于光亮剂由 1mol/L 胡椒醛、1.5mol/L 亚硫酸氢钠、0.5mol/L 三乙醇胺、0.2 mol/L 丙氧基丁炔二醇制成。

5、根据权利要求 1 所述的无氰镀银光亮剂，其特征在于光亮剂由 0.3mol/L 胡椒醛、1mol/L 亚硫酸氢钠、1.5mol/L 三乙醇胺、0.1mol/L 乙氧基丁炔二醇制成。

6、根据权利要求 1 所述的无氰镀银光亮剂，其特征在于光亮剂由 0.7mol/L 胡椒醛、2mol/L 亚硫酸氢钠、1mol/L 三乙醇胺、0.5mol/L 1,4-丁炔二醇制成。

7、根据权利要求 1 所述的无氰镀银光亮剂，其特征在于光亮剂由 0.1mol/L 胡椒醛、0.5mol/L 亚硫酸氢钠、1mol/L 三乙醇胺、0.5mol/L 1,4-丁炔二醇、0.5mol/L 丙氧基丁炔二醇制成。

8、权利要求 1 所述无氰镀银光亮剂的制备方法，其特征在于所述光亮剂按照下述步骤进行制备：a、将 0.1~2mol 亚硫酸氢钠配成饱和溶液；b、将 0.1~1mol 胡椒醛加到 a 步骤配制的饱和的亚硫酸氢钠溶液中，超声震荡 30~60min，使全部的胡椒醛变成亚硫酸氢钠的加成产物；c、另将 0.1~2mol 三乙醇胺、0.1~1mol 丁炔二醇溶解于 c 步骤配制的溶液中，加入溶剂稀释至 1L，经混合均匀后即得所需之光亮剂。

9、根据权利要求 8 所述的无氰镀银光亮剂的制备方法，其特征在于所述溶剂为水，或者为水和乙醇的混合液。

10、根据权利要求 8 所述的无氰镀银光亮剂的制备方法，其特征在于所述丁炔二醇为 1,4-丁炔二醇、丙氧基丁炔二醇、乙氧基丁炔二醇中的一种或几种的混合物。

## 无氰镀银光亮剂及其制备方法

### 技术领域

本发明属于电沉积技术领域，涉及一种无氰镀银光亮剂及其制备工艺，特别涉及一种以乙内酰脲-硝酸银为主要成分 of 无氰镀银工艺中所用的光亮剂及其制备工艺。

### 背景技术

银是一种可锻、可塑的贵金属，同金一样，由于其在地壳中的含量少，同时具有光亮外观，因而在装饰行业中得到广泛的应用。装饰性电镀银要求镀层与基体的结合强度高、耐磨、抗腐蚀及抗变色能力强，外观光亮细致。以往使用最广泛、研究最多的光亮镀银体系为碱性氰化物光亮电镀银体系，但随着人们环保意识的增强，有氰电镀银必将逐渐被淘汰。因此，以往研制的氰化镀银光亮剂已不适合未来的发展方向，开发无氰镀银光亮剂应当是今后的主要发展方向。无氰光亮电镀银工艺从 20 世纪 70 年代开始研究以来，虽然取得了一些成果，但其工艺仍不很成熟，为了获得光亮银镀层，通常需要对电镀得到的暗银镀层进行机械抛光或化学出光，这样不仅浪费大量的人力、物力，还在抛光过程中浪费大量的白银。也有采用在无氰镀银液中加入光亮剂直接得到镜面光亮镀银层的报道，但至目前为止，光亮镀银一般是采用有机添加剂（大多数是含易于参与反应的含硫化合物）来获得光亮镀银层，这样获得的镀层由于含硫，镀层易变色、脆性较大，可焊性较差。也有在镀液中添加铋盐或硒盐的报道，但并不能得到满意的光亮镀层。

### 发明内容

本发明的目的在于针对无氰镀银液中加入光亮剂后得到的镀银层不光亮、易变色、脆性较大、与基体结合力不牢固的问题，提供一种无氰电镀银光亮剂及其制备方法。这种光亮剂用于无氰镀银体系，特别是以乙内酰脲-硝酸银为主要成分 of 无氰镀银体系，可获得镜面光亮 of 镀银层，而且所得镀层与基体结合力牢固，不易变色。

本发明的无氰镀银光亮剂由 0.1~1mol/L 胡椒醛、0.1~2mol/L 亚硫酸氢钠、0.1~2mol/L 三乙醇胺、0.1~1mol/L 丁炔二醇制成。上述无氰镀银光亮剂的制备方法按照如下步骤进行：a、将 0.1~2mol 亚硫酸氢钠配成饱和溶液；b、将 0.1~1mol 胡椒醛加到 a 步骤配制的饱和的亚硫酸氢钠溶液中，超声震荡 30~

60min, 使全部的胡椒醛变成亚硫酸氢钠的加成产物; c、另将 0.1~2mol 三乙醇胺、0.1~1mol 丁炔二醇溶解于 c 步骤配制的溶液中, 加入溶剂稀释至 1L, 经混合均匀后即得所需之光亮剂。

本发明所得光亮剂, 可用在光亮无氰镀银工艺中。将本发明制备的光亮剂, 加入乙内酰脲-硝酸银系无氰镀银液中, 可得到表面平整、结晶细致、与基体结合力强的镜面光亮镀层。另外由于本发明的光亮剂不含参与反应的含硫化合物, 克服了含硫光亮剂易于使镀层变色的缺点。同一般的无氰镀银光亮剂相比, 在操作工艺上具有不含参与反应的含硫化合物、易于配制、分散能力好等优点。

### 具体实施方式

具体实施方式一: 本实施方式的无氰镀银光亮剂由 0.1~1mol/L 胡椒醛、0.1~2mol/L 亚硫酸氢钠、0.1~2mol/L 三乙醇胺、0.1~1mol/L 丁炔二醇制成。其中溶剂为可以使上述四种成分互溶的任意溶剂, 例如水, 或乙醇和水的混合液。

本实施方式中所述丁炔二醇可以是 1,4-丁炔二醇、丙氧基丁炔二醇、乙氧基丁炔二醇中的一种或几种的混合物。

本实施方式的无氰镀银光亮剂适用于无氰镀银液体系, 尤其适用于乙内酰脲-硝酸银系无氰镀银液。本领域的技术人员根据上述原理进行的改进都应属于本发明的保护范畴。

具体实施方式二: 本实施方式的无氰镀银光亮剂由 0.1mol/L 胡椒醛、0.5mol/L 亚硫酸氢钠、1mol/L 三乙醇胺、0.5mol/L 1,4-丁炔二醇、0.5mol/L 丙氧基丁炔二醇制成。

具体实施方式三: 本实施方式的光亮剂由 0.1mol/L 胡椒醛、0.2mol/L 亚硫酸氢钠、2mol/L 三乙醇胺、1mol/L 1,4-丁炔二醇制成。

具体实施方式四: 本实施方式的光亮剂由 1mol/L 胡椒醛、1.5mol/L 亚硫酸氢钠、0.5mol/L 三乙醇胺、0.2mol/L 丙氧基丁炔二醇制成。

具体实施方式五: 本实施方式的光亮剂由 0.3mol/L 胡椒醛、1mol/L 亚硫酸氢钠、1.5mol/L 三乙醇胺、0.1mol/L 乙氧基丁炔二醇制成。

具体实施方式六: 本实施方式的光亮剂由 0.7mol/L 胡椒醛、2mol/L 亚硫酸氢钠、1mol/L 三乙醇胺、0.5mol/L 1,4-丁炔二醇制成。

具体实施方式七: 本实施方式按照如下方法制备无氰镀银光亮剂: a、将 0.1~2mol 亚硫酸氢钠配成饱和溶液; b、将 0.1~1mol 胡椒醛加到 a 步骤配制的饱和的亚硫酸氢钠溶液中, 超声震荡 30~60min, 使全部的胡椒醛变成亚硫酸氢钠的

加成产物；c、另将 0.1~2mol 三乙醇胺、0.1~1mol 丁炔二醇溶解于 c 步骤配制的溶液中，加入溶剂稀释至 1L，经混合均匀后即得所需之光亮剂。

本实施方式中所述溶剂为水，或者为水和乙醇的混合物；所述丁炔二醇可以是 1,4-丁炔二醇、丙氧基丁炔二醇、乙氧基丁炔二醇中的一种或几种的混合物。

具体实施方式八：本实施方式按照如下步骤制备无氰镀银光亮剂：将 0.2mol 亚硫酸氢钠配成饱和溶液；然后将 0.1mol 的胡椒醛加到前述配制的饱和的亚硫酸氢钠溶液中，超声震荡 30min，使全部的胡椒醛变成亚硫酸氢钠的加成产物；另将 2mol 三乙醇胺、1mol 丁炔二醇溶解于前述配制的溶液中，以水或乙醇稀释至 1L，经混合均匀后即得所需之光亮剂。

将本实施方式提供的光亮剂加入无氰镀银镀液中按常规方法进行电镀，即可得到表面平整、结晶细致的镜面光亮镀层，且该光亮剂同一般的无氰镀银光亮剂相比在操作工艺上具有以下特点：

1. 本实施方式提供的光亮剂在电沉积过程中不含参与反应的含硫化合物，获得的镀层不含硫，镀层的抗变色能力强。
2. 将本实施方式提供的光亮剂加入无氰镀银镀液中按常规方法进行电镀，获得的镀层经锉刀试验法和弯曲试验法测试镀层与基体的结合强度，试验后镀层未出现起皮、脱落等现象，说明镀层与基体结合良好。
3. 将本实施方式提供的光亮剂加入无氰镀银镀液后，镀液的电流效率高，分散能力好，在本发明推荐使用的最佳电镀工艺条件中电流效率为 99.1%，分散能力为 86.2%。

本发明推荐使用的最佳电镀工艺条件为：

|        |                          |
|--------|--------------------------|
| 硝酸银    | 35g/L;                   |
| 乙内酰脲   | 170 g/L;                 |
| 碳酸钾    | 50 g/L;                  |
| 硼酸     | 10 g/L;                  |
| 柠檬酸钾   | 100 g/L;                 |
| 光亮剂    | 10~15mL/ L;              |
| 温度     | 20~100℃;                 |
| 阴极电流密度 | 0.1~2A/dm <sup>2</sup> ; |
| 阳极     | 99.99%纯银板。               |