



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113862736 B

(45) 授权公告日 2024.01.26

(21) 申请号 202111235152.6

CN 111411376 A, 2020.07.14

(22) 申请日 2021.10.22

JP 2007308796 A, 2007.11.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

JP 2008208392 A, 2008.09.11

申请公布号 CN 113862736 A

JP 2014156643 A, 2014.08.28

(43) 申请公布日 2021.12.31

黄帅帅. 复合配位体系无氰镀银工艺、性能及机理研究. 中国知网. 2019, (第7期), 1-101.

(73) 专利权人 深圳市潮尊珠宝首饰有限公司

王春霞; 杜楠; 赵晴. 无氰镀银研究进展. 电镀与精饰. 2006, (06), 21-24.

地址 518000 广东省深圳市龙岗区平湖街道上木古社区平新北路103号

审查员 柯红阳

(72) 发明人 黄丽娜

(51) Int. Cl.

C25D 3/48 (2006.01)

C25D 5/00 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103741180 A, 2014.04.23

CN 104018193 A, 2014.09.03

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

无氰亚硫酸盐体系电镀金液及其应用

(57) 摘要

本申请公开了一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液及其应用, 该无氰亚硫酸盐体系电镀金液由包括如下浓度的原料组成: 亚硫酸金盐 (以金元素计) 10-30g/L、亚硫酸碱金属盐 50-250g/L、辅助络合剂 130-280g/L、导电盐 50-120g/L 和复合添加剂 0.08-1g/L, 所述复合添加剂包括有机添加剂和无机添加剂, 有机添加剂中至少含有醇类添加剂, 无机添加剂中至少含有铋、铈、铜、碲、铋中任意一种离子。本申请研发的无氰亚硫酸盐体系电镀金液含金量高, 成分简单, 性质稳定, pH 值范围宽广, 具有良好的深镀能力和较高的阴极电流密度, 电流效率高, 可应用于制备厚金层。

1. 一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液,由包括如下浓度的原料组成:亚硫酸金盐以金元素计10-30g/L、亚硫酸碱金属盐50-250g/L、辅助络合剂130-280g/L、导电盐50-120g/L、复合添加剂0.08-1g/L和有机胺5-20mL/L;

所述辅助络合剂为柠檬酸盐、酒石酸盐和磷酸盐,所述柠檬酸盐、酒石酸盐和磷酸盐的浓度比为1:1:0.5;

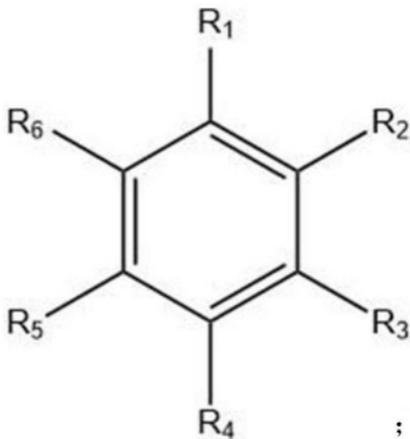
所述有机胺为三乙烯四胺;

所述复合添加剂包括有机添加剂和无机添加剂,其中所述有机添加剂和无机添加剂的浓度比为(7-13):1;

所述有机添加剂中至少含有醇类添加剂,所述有机添加剂中的醇类添加剂为聚乙二醇,所述聚乙二醇的重均分子量不超过1000;

所述无机添加剂中至少含有铈、铈、铜、碲、铋中任意一种离子,所述无机添加剂选自硫酸铈、硫酸铜、二氧化碲、柠檬酸铋、柠檬酸铋钾、硝酸氧铋和酒石酸铋钾中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液,其特征在于:所述有机添加剂中还包括含有如下结构的化合物:



其中,取代基R<sub>1-6</sub>中至少有一个羧基和一个硝基;

所述化合物的浓度为0.3-0.5g/L。

3. 根据权利要求1所述的一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液,其特征在于:所述有机添加剂中还包括聚乙烯亚胺及其衍生物,所述聚乙烯亚胺及其衍生物的浓度为0.01-0.1g/L。

4. 根据权利要求3所述的一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液,其特征在于:所述聚乙烯亚胺的重均分子量为300-1800。

5. 一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液的应用,其特征在于:按照如下步骤进行:

调节权利要求1-4中任意一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液溶液的pH值至7.5-9.5;用直流电源恒电流方式得到电镀金层。

6. 根据权利要求5所述的一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液的应用,其特征在于:所述直流电源恒电流方式的平均电流密度为0.5A/dm<sup>2</sup>-2A/dm<sup>2</sup>。

7. 根据权利要求5所述的一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液的应用,其特征在于:所述直流电源恒电流方式的电镀温度为35℃-55℃。

## 无氰亚硫酸盐体系电镀金液及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电镀金液领域,尤其是涉及一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液及其应用。

### 背景技术

[0002] 镀金制品外层上镀的金属能够使得镀金制品具备优异的导电性、导热性、耐腐蚀性、抗变色性能。因此,镀金制品被广泛应用于精密仪器、精饰加工、国防科技等行业。

[0003] 在电镀金行业中,早期使用氰化物电镀金技术。其使用的氰化物电镀金液性质稳定,覆盖能力优良,结晶细致,但氰化物为剧毒化学品,对工作人员的健康安全以及环境产生了巨大的威胁。随着社会的发展,传统的氰化物电镀金技术逐渐被安全无毒的无氰化合物电镀金技术所取代。

[0004] 无氰化合物电镀金技术使用的无氰镀金液体系主要包括:亚硫酸盐镀金液体系、硫代硫酸盐镀金液体系、丁二酰亚胺镀金液体系和乙内酰脲镀金液体系。目前,亚硫酸盐镀金液体系虽然具有一定的工业实用价值,但亚硫酸盐镀金液的稳定常数仍然远不及氰化物电镀金液,亚硫酸盐镀金液不稳定,易浑浊,镀液中杂质含量较高。为了保障金镀层的质量,亚硫酸盐镀金液的使用时间短暂。

[0005] 因此,亟需发展一种稳定性强的无氰亚硫酸盐体系电镀金液。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的无氰镀金液稳定性差的问题,提供一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液及其应用,该无氰亚硫酸盐体系电镀金液具有镀液稳定性好、并且在一定电流密度范围内电流效率高的特点。

[0007] 第一方面,本申请公开一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液,采用如下技术方案:

[0008] 一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液,由包括如下浓度的原料组成:亚硫酸金盐(以金元素计)10-30g/L、亚硫酸碱金属盐50-250g/L、辅助络合剂130-280g/L、导电盐50-120g/L、复合添加剂0.08-1g/L和有机胺5-20mL/L;

[0009] 所述复合添加剂包括有机添加剂和无机添加剂,其中所述有机添加剂和无机添加剂的浓度比为(7-13):1;

[0010] 所述有机添加剂中至少含有醇类添加剂;

[0011] 所述无机添加剂中至少含有铈、铈、铜、碲、铋中任意一种离子。

[0012] 通过采用上述技术方案,亚硫酸金盐作为电镀主盐,可以选择硫酸金钠、亚硫酸金钾和亚硫酸金铵中的至少一种,亚硫酸金盐中的金离子在电镀过程中得电子还原成金原子,沉积在镀件基体表面;

[0013] 亚硫酸碱金属盐可以选择亚硫酸铵、亚硫酸钠、亚硫酸钾中的至少一种,亚硫酸碱金属盐中的亚硫酸根为亚硫酸盐体系镀金液提供过量的硫酸根离子,保证亚硫酸根在电镀过程中不易还原出硫单质等杂质,提高镀层质量;

[0014] 有机添加剂中掺加醇类添加剂,有机添加剂中含有大量的醇羟基,与无机添加剂中的金属离子配合,能够加速金原子在镀件基体上的沉积,并且不影响镀液的稳定性,使得金原子能够快速整齐地按照标准晶格排列在镀件基体表面,镀件表面的电镀金层致密光亮,且不出现节瘤凹陷等缺陷;

[0015] 有机胺类的添加,会形成更加稳定的混合配位体配合物,进一步使得 $Au^+$ 更加稳定,不容易歧化为 $Au^{3+}$ 和金单质,同时也使得过电位提高,进而使得金属的晶粒得到细化,镀层更加平整光亮;

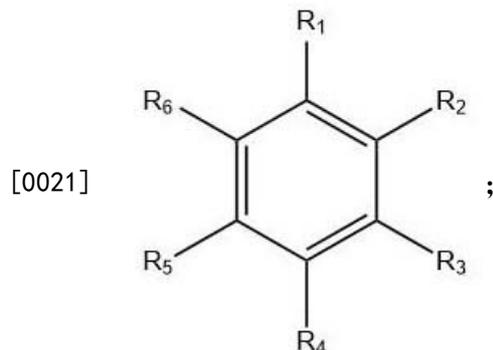
[0016] 辅助络合剂能够与 $Au(SO_3)_2^{3-}$ 络离子进行络合,提高镀液稳定性,阴极电化学极化,进一步提高镀层的质量;导电盐可以选择氯化钾、硫酸钾、硫酸钠中的至少一种,导电盐减少镀液电阻极化作用,提高溶液导电性能;

[0017] 因此,本申请中向亚硫酸盐体系中同时引入醇类添加剂,铈、铈、铜、碲、铋等金属离子,以及有机胺,三者复配使用,增加过电位,使得无氰亚硫酸盐电镀金液在电镀过程以及存储过程中稳定性佳,电镀金层的质量上佳,并且在一定电流密度范围内电流效率高。

[0018] 可选的,所述有机添加剂中的醇类添加剂为聚乙二醇、甘露醇中的一种或多种。优选的,所述聚乙二醇的重均分子量不超过1000。

[0019] 通过采用上述技术方案,甘露醇和一定分子量的聚乙二醇的羟基含量适中,镀层韧性佳,镀层质量进一步提升;聚乙二醇的分子量超过1000,得到的镀层脆性增大。

[0020] 可选的,所述有机添加剂中还包括含有如下结构的化合物:



[0022] 其中,取代基 $R_{1-6}$ 中至少有一个羧基和一个硝基;

[0023] 所述化合物的浓度为0.3-0.5g/L。

[0024] 优选的,所述化合物选自3,5-二硝基苯甲酸、对硝基苯甲酸中的一种或多种。

[0025] 通过采用上述技术方案,有机添加剂中添加带有羧基和和硝基的芳香化合物,此类芳香化合物的官能团较稳定,在电镀生产中不容易被氧化,使得电镀液经过5个MT0不分解,亚硫酸盐电镀金液体系的稳定性进一步提升。

[0026] 可选的,所述有机添加剂中还包括聚乙烯亚胺及其衍生物,所述聚乙烯亚胺及其衍生物的浓度为0.01-0.1g/L。

[0027] 优选的,所述聚乙烯亚胺的重均分子量为300-1800。

[0028] 优选的,所述聚乙烯亚胺衍生物为聚乙烯亚胺烷基盐和聚乙烯亚胺胺基盐中的一种或多种。

[0029] 通过采用上述技术方案,聚乙烯亚胺及其衍生物吸附能力和螯合金属离子的能力强,具有极强的阴极极化作用,能明显增强低电流密度区的光亮程度,与聚乙二醇联用,深

镀能力得到进一步的加强。

[0030] 可选的,所述无机添加剂选自硫酸铈、硫酸铜、二氧化碲、柠檬酸铋、柠檬酸铋钾、硝酸氧铋和酒石酸铋钾中的一种或多种。

[0031] 可选的,所述有机胺为乙二胺化合物、丙二胺、丁二胺、二乙烯三胺、三乙烯二胺和四乙烯五胺中的至少一种。

[0032] 可选的,所述原料中还包括浓度为5-20g/L掩蔽剂,所述掩蔽剂为乙二胺四乙酸盐。更优选的,乙二胺四乙酸盐可以为乙二胺四乙酸二钠或乙二胺四乙酸二钾,乙二胺四乙酸四钠。

[0033] 通过采用上述技术方案,掩蔽剂通过与金属离子进行络合,从而控制金属离子的浓度,维持电镀过程中金属离子的配位平衡,从而稳定镀液。

[0034] 可选的,所述辅助络合剂为柠檬酸盐、酒石酸盐和磷酸盐。

[0035] 优选的,所述柠檬酸盐、酒石酸盐和磷酸盐的浓度比为1:1:0.5。

[0036] 通过采用上述技术方案,柠檬酸盐、酒石酸盐和磷酸盐三者复配使用,能够增大阴极极化,使镀层结晶细密,促进阳极深解,在不影响镀层质量的前提下,络合主盐中的金属离子加速沉积。

[0037] 第二方面,本申请提供一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液的应用,采用如下技术方案:

[0038] 一种无氰亚硫酸盐体系电镀金液的应用,按照如下步骤进行:

[0039] 调节前述无氰亚硫酸盐体系电镀金液pH值至7.5-9.5;用直流电源恒电流方式得到电镀金层。

[0040] 可选的,所述直流电源恒电流方式的平均电流密度为  $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ - $2\text{A}/\text{dm}^2$ 。

[0041] 可选的,所述直流电源恒电流方式的电镀温度为  $35^\circ\text{C}$ - $55^\circ\text{C}$ 。

[0042] 通过采用上述技术方案,使用亚硫酸盐体系电镀金液的稳定性高,使得其pH值范围以及电流密度范围扩大,工艺难度降低,从而提高亚硫酸盐体系电镀金液的工业实用价值。

[0043] 综上所述,本申请提供的无氰亚硫酸盐体系电镀金液至少具有以下优点:

[0044] 1、本申请的无氰亚硫酸盐体系电镀金液中同时引入醇类添加剂,铋、铈、铜、碲、铋等金属离子,以及有机胺,三者复配使用,增加过电位,使得无氰亚硫酸盐电镀金液在电镀过程以及存储过程中稳定性佳,电镀金层的质量上佳,并且在一定电流密度范围内电流效率高;

[0045] 3、本申请的有机添加剂中还加入含有硝基和羧基的芳香化合物,此类芳香化合物的官能团稳定,在电镀生产中不容易被氧化,使得电镀液经过5个MTO不分解,亚硫酸盐电镀金液体系的稳定性进一步提升;

[0046] 4、本申请的有机添加剂中还掺加聚乙烯亚胺及其衍生物,聚乙烯亚胺及其衍生物与聚乙二醇联用,使得电镀金液的深镀能力得到进一步的加强;

[0047] 2、本申请制得的无氰亚硫酸盐体系电镀金含金量高,成分简单,性质稳定,电镀时的pH值范围宽广,具有良好的走位深镀能力和较高的阴极电流密度,可用于厚金层的制备。

## 具体实施方式

[0048] 以下实施例用于说明本申请提供的无氰亚硫酸盐体系电镀金镀液。

### 实施例

[0049] 实施例1

[0050] 一种无氰亚硫酸盐体系电镀金镀液,按照如下步骤进行制备:

[0051] 将含金量为10g的亚硫酸金钠、50g亚硫酸钠、65g柠檬酸钾、65g磷酸钾、50g氯化钾、0.07g聚乙二醇(重均分子量为500)、0.01g 酒石酸铋钾、5mL三乙烯四胺配置成1L镀液;

[0052] 按照如下步骤进行电镀:

[0053] 使用氢氧化钾调节镀液pH值为8.5,镀液在30℃下存放30天,未出现沉淀、浑浊和变色的情况;

[0054] 采用直流电源恒电流方式,电流密度为 $0.5\text{A}/\text{dm}^2$ ,阴极与阳极之间的距离为5cm,温度为40℃,采用铜片作为阳极,电镀时间10h,得到电镀金层;

[0055] 金层表面光亮,无节瘤、凹陷等缺陷。

[0056] 实施例2

[0057] 一种无氰亚硫酸盐体系电镀金镀液,按照如下步骤进行制备:

[0058] 将含金量为20g的亚硫酸金钠、150g亚硫酸钠、100g柠檬酸钾、100g磷酸钾、85g氯化钾、0.48g聚乙二醇(重均分子量为500)、0.06g 硝酸氧铋、10mL三乙烯四胺配置成1L镀液;

[0059] 按照如下步骤进行电镀:

[0060] 使用氢氧化钾调节镀液pH值为7.5,镀液在30℃下存放30天,未出现沉淀、浑浊和变色的情况;

[0061] 采用直流电源恒电流方式,电流密度为 $1\text{A}/\text{dm}^2$ ,阴极与阳极之间的距离为5cm,温度为35℃,采用铜片作为阳极,电镀时间9h,得到电镀金层;

[0062] 金层表面光亮,无节瘤、凹陷等缺陷。

[0063] 实施例3

[0064] 一种无氰亚硫酸盐体系电镀金镀液,按照如下步骤进行制备:

[0065] 将含金量为30g的亚硫酸金钠、250g亚硫酸钠、140g柠檬酸钾、140g磷酸钾、120g氯化钾、0.91g聚乙二醇(重均分子量为500)、0.08g酒石酸铋钾、20mL三乙烯四胺配置成1L镀液;

[0066] 按照如下步骤进行电镀:

[0067] 使用氢氧化钾调节镀液pH值为9.5,镀液在30℃下存放30天,未出现沉淀、浑浊和变色的情况;

[0068] 采用直流电源恒电流方式,电流密度为 $2\text{A}/\text{dm}^2$ ,阴极与阳极之间的距离为5cm,温度为55℃,采用铜片作为阳极,电镀时间7h,得到电镀金层;

[0069] 金层表面光亮,无节瘤、凹陷等缺陷。

[0070] 实施例1-3电镀3个MT0后不出现浑浊现象。

[0071] 实施例4-5

[0072] 实施例4-5的配方与实施例1的区别点在于:实施例4中还添加有0.3g3,5-二硝基

苯甲酸;实施例5中还添加有0.5g3,5-二硝基苯甲酸;

[0073] 实施例4-5均按照实施例1的步骤进行电镀;

[0074] 实施例4-5制得的镀液在50℃下存放30天,未出现沉淀、浑浊和变色的情况;

[0075] 实施例4的电镀时间缩短为7h,即可得到电镀金层;实施例5的电镀时间缩短为6.5h,即可得到电镀金层;

[0076] 金层表面光亮,无节瘤、凹陷等缺陷。

[0077] 实施例4-5电镀5个MT0后不出现浑浊现象。

[0078] 实施例6-9

[0079] 实施例6-9的配方与实施例1的区别点在于:

[0080] 实施例6中还添加有0.01g聚乙烯亚胺(重均分子量为300);

[0081] 实施例7中还添加有0.01g聚乙烯亚胺(重均分子量为600);

[0082] 实施例8中还添加有0.01g聚乙烯亚胺(重均分子量为1800);

[0083] 实施例9中还添加有0.1g聚乙烯亚胺(重均分子量为300);

[0084] 实施例6-9均按照实施例1的步骤进行电镀;

[0085] 实施例6-9制得的镀液在30℃下存放30天,未出现沉淀、浑浊和变色的情况;

[0086] 实施例6的电镀时间缩短为4h,即可得到电镀金层;实施例7的电镀时间缩短为4h,即可得到电镀金层;实施例7的电镀时间缩短为5.5h,即可得到电镀金层;实施例7的电镀时间缩短为3h,即可得到电镀金层;

[0087] 金层表面光亮,上金均匀,无节瘤、凹陷等缺陷。

[0088] 实施例6-9电镀4个MT0后不出现浑浊现象。

[0089] 实施例10

[0090] 实施例10的配方与实施例1的区别点在于:实施例10中将辅助络合剂65g柠檬酸钾和65g磷酸钾替换为52g柠檬酸钾、52g磷酸钾和26g酒石酸钾。

[0091] 实施例10按照实施例1的步骤进行电镀;

[0092] 实施例10制得的镀液在40℃下存放30天,未出现沉淀、浑浊和变色的情况;

[0093] 实施例10的电镀时间缩短为3h,即可得到电镀金层;金层表面光亮,无节瘤、凹陷等缺陷;实施例10电镀4个MT0后不出现浑浊现象。

[0094] 实施例11-12

[0095] 实施例11的配方与实施例1的区别点在于:实施例11中还添加5g乙二胺四乙酸二钠;实施例12中还添加20g乙二胺四乙酸二钠;

[0096] 实施例11-12按照实施例1的步骤进行电镀,可在电镀5个MT0后镀液不出现浑浊。

[0097] 实施例13

[0098] 实施例13的配方与实施例1的区别点在于:实施例13添加的聚乙二醇的重均分子量为1000;

[0099] 实施例13按照实施例1的步骤进行电镀;

[0100] 实施例13制得的镀液在30℃下存放30天,未出现沉淀、浑浊和变色的情况;

[0101] 电镀时间10h,得到电镀金层;金层表面光亮,无节瘤、凹陷等缺陷。

[0102] 实施例14

[0103] 一种无氰亚硫酸盐体系电镀金镀液,按照如下步骤进行制备:

[0104] 将含金量为10g的亚硫酸金钠、50g亚硫酸钠、52g柠檬酸钾、52g磷酸钾和26g酒石酸钾、50g氯化钾、0.07g聚乙二醇(重均分子量为500)、0.01g 酒石酸铈钾、0.3g3,5-二硝基苯甲酸、0.01g聚乙烯亚胺(重均分子量为300)、5g乙二胺四乙酸二钠、5mL三乙烯四胺配置成1L镀液;

[0105] 按照如下步骤进行电镀:

[0106] 使用氢氧化钾调节镀液pH值为8.5,镀液在50℃下存放60天,未出现沉淀、浑浊和变色的情况;

[0107] 采用直流电源恒电流方式,电流密度为0.5A/dm<sup>2</sup>,阴极与阳极之间的距离为5cm,温度为40℃,采用铜片作为阳极,电镀时间2h,得到电镀金层;金层表面光亮,上金均匀,无节瘤、凹陷等缺陷;电镀8个MT0后不出现浑浊现象。

[0108] 对比例

[0109] 对比例1

[0110] 一种无氰亚硫酸盐体系电镀金镀液,按照实施例1的方法制备无氰亚硫酸盐体系电镀金镀液;

[0111] 与实施例1的区别点在于镀液中不加入酒石酸铈钾。按照实施例1的电镀方法进行电镀金层制备。结果表明,使用该镀液制备的金层高位有颗粒状凸起,且金层发黑。

[0112] 对比例2

[0113] 一种无氰亚硫酸盐体系电镀金镀液,按照实施例1的方法制备无氰亚硫酸盐体系电镀金镀液;

[0114] 与实施例1的区别点在于镀液中不加入聚乙二醇。按照实施例1的电镀方法进行电镀金层制备。结果表明,使用该镀液制备的金层表面高低位上金不均,走位差。

[0115] 对比例3

[0116] 一种无氰亚硫酸盐体系电镀金镀液,按照实施例1的方法制备无氰亚硫酸盐体系电镀金镀液;

[0117] 与实施例1的区别点在于镀液中不加入三乙烯四胺。按照实施例1的电镀方法进行电镀金层制备。结果表明,使用该镀液在1个MT0内发生浑浊。

[0118] 本具体实施例仅仅是对本申请的解释,其并不是对本申请的限制,本领域技术人员在阅读完本说明书后可以根据需要对本实施例做出没有创造性贡献的修改,但只要在本申请的权利要求范围内都受到专利法的保护。