离子液体添加剂对无氰电镀黄铜性能的影响

王倩^①, 杜文朝^①, 李腊梅^②, 吕兴梅^{①*}, 张锁江^{①*}

① 中国科学院过程工程研究所, 多相复杂系统国家重点实验室, 中国科学院绿色过程与工程重点实验室, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190;

② 航天资源循环科技有限公司, 北京 100176

* 联系人, E-mail: xmlu@home.ipe.ac.cn; sjzhang@home.ipe.ac.cn

2015-03-30 收稿, 2015-05-04 接受, 2015-06-12 网络版发表

国家自然科学基金(51404230, 51304183)、国家重点基础研究发展计划(2013CB632606)、四川省科技计划(13ZC2585)和国家重大科学仪器设备开发专项(2011YQ12003907)资助

摘要 钢帘线电镀黄铜常采用先镀铜再镀锌后加热的热扩散法和氰化法。热扩散法能耗较大, 而氰化法使用剧毒的氰化物, 污染严重。针对此类问题, 本文在优化后的一步无氰电镀黄铜镀液中加入离子液体添加剂来进一步改善镀层的性能。采用扫描电子显微镜(SEM)、能谱仪(EDS)和X射线衍射(XRD)分析了镀层的厚度、成分、形貌和组织结构。采用循环伏安法研究了离子液添加剂在电镀黄铜过程中的作用机理。结果表明, 在组分为 $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ 200~270 g/L, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1~2 g/L, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 35~45 g/L, H_2O_2 (30%) 0.1~0.6 mL/L的镀液中加入10~15 mg/L离子液体(1-己基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([OMIM]HSO₄))可以制备出与基体结合力牢固, 延展性好, 均匀、连续、致密的黄铜镀层, 所得镀层质量得到了显著提高。

关键词

离子液体
黄铜镀层
钢帘线
添加剂
循环伏安

电镀黄铜(铜锌合金)镀层, 在工业生产上有着广泛的用途。其中, 功能性黄铜电镀主要用于钢帘线的生产上。镀黄铜钢帘线是载重子午线轮胎的优质胎体和带束层骨架材料^[1~3], 因为钢帘线和橡胶是两种性质完全不同的材料, 两者之间几乎没有黏合力, 只有在钢丝表面镀覆铜、锌、青铜(铜锡合金)或黄铜之后, 才与橡胶有不同程度的黏合力, 其中黄铜镀层与橡胶的黏合力最好。

电镀黄铜传统上有2种方法: 氰化法和先镀铜再镀锌后加热的热扩散法^[2]。氰化法是传统的电镀黄铜工艺, 具有操作方便、质量稳定的优点; 其缺点也很明显, 氰化物是剧毒化学品, 运输、生产及管理难度大, 含氰污水的处理比较复杂, 环保成本高。生产中多采用先镀铜、再镀锌、后加热的3步热扩散法工艺^[4~10]。热扩散法是意大利等欧洲国家研究无氰电镀黄铜工艺的成果, 于20世纪70年代投入规模化生产^[11]。我国于20世纪80年代开始引进此项技术, 但

该工艺复杂、冗长、维护和管理难度大、耗能高。因此, 国内外开始研究开发采用一步法无氰电镀黄铜的新工艺^[12~17], 可望取代氰化法和热扩散法。迄今, 一步法无氰电镀还存在着一些问题, 主要表现为镀层的组分难控制、连续性差, 有时有漏镀现象等。目前研究的无氰电镀液主要有甘油-锌酸盐体系、酒石酸盐体系、焦磷酸盐体系。甘油-锌酸盐体系电流效率高, 分散能力好, 但是难以获得固溶体的黄铜^[18]; 酒石酸盐体系是研究最早的电镀体系, 但是其电流效率低而且在电镀的过程中阳极易钝化, 不利于连续生产^[19]; 焦磷酸根对铜、锌离子都有较好的络合能力, 工艺清洁, 加入合适的添加剂或辅助配位剂可获得所需要的黄铜镀层, 是有望得到工业应用的黄铜电镀液^[20]。

离子液体作为一种新型的电镀添加剂在改善镀层质量方面有较好的作用, 但这方面的研究还较少^[21~24], 用于无氰电镀黄铜体系的离子液体添加剂

引用格式: 王倩, 杜文朝, 李腊梅, 等. 离子液体添加剂对无氰电镀黄铜性能的影响. 科学通报, 2015, 60: 2553–2560

Wang Q, Du W C, Li L M, et al. The effect of ionic liquid additives on the electroplating brass from non-cyanide bath (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2553–2560, doi: 10.1360/N972015-00317

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972015-00317>

尚未见报道. 本文在焦磷酸盐无氰黄铜镀液中加入离子液体添加剂来改善镀层性能, 经过筛选离子液体添加剂, 优化离子液体添加剂的浓度、镀液pH、电流密度、施镀时间等沉积参数, 得到了铜含量为60%~70%(质量百分比, 下同), 主要由铜锌合金相组成且与基底结合力良好的黄铜镀层.

1 材料和方法

(i) 材料与试剂. 超纯水, 络合剂为三水焦磷酸钾($K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$)(国药集团化学试剂有限公司, 分析纯), 主盐为五水硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)和七水硫酸锌($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$)(陇西化工股份有限公司, 分析纯), 双氧水(30%)、丙酮、无水乙醇、浓盐酸(37%)(北京化工厂, 分析纯), 离子液体添加剂为1-丁基-3-甲基咪唑甲基磺酸盐([BMIM] CH_3SO_3)($\geq 97\%$)、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([BMIM] BF_4)($\geq 99\%$)、1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM] Cl)($\geq 99\%$)、1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([BMIM] HSO_4)($\geq 99\%$)、1-己基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([OMIM] HSO_4)($\geq 99\%$)和1-辛基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([HMIM] HSO_4)($\geq 99\%$)(林州市科能材料有限公司), 黄铜板(H68)及钢帘线基体材料.

(ii) 电镀液的配制. 先取700 mL的超纯水, 将220 g络合剂三水焦磷酸钾完全溶解于水中, 再分别取30和150 mL的水分别溶解2.0 g五水硫酸铜和42 g七水硫酸锌. 待其均完全溶解后, 在搅拌条件下, 将配制好的焦磷酸钾溶液按体积比1:6分别加入到五水硫酸铜和七水硫酸锌的溶液中. 开始加入络合剂时, 五水硫酸铜和七水硫酸锌溶液中分别有蓝色及白色絮状沉淀产生, 继续加入至絮状沉淀完全消失溶液变得澄清, 之后将二者混合搅拌, 加入双氧水, 再向混合后的镀液中加入超纯水定容至1 L, 最后加入离子液体添加剂并调节pH, 继续搅拌至镀液均匀备用.

(iii) 电沉积实验. 施镀过程在大气环境下进行, 阴极钢丝经过丙酮除油→乙醇洗→水洗→酸洗除锈→水洗→活化前处理工序; 阳极黄铜板(H68)经过打磨→水洗→丙酮除油→乙醇洗→水洗→酸洗→水洗前处理工序; 放入镀槽前阴阳极一定要保证洁净, 而且要防止其被再次氧化, 电镀液的pH为8.80~9.20, 阴极电流密度为1.5~2.0 A/dm², 镀液温度为室温(25±3℃), 施镀时间为5~10 min.

(iv) 检测与表征. 使用带有EDAX GENESIS能谱仪(EDS)和Quanta 250环境扫描电子显微镜

(SEM)的FEI MLA 250矿物解离分析仪(FEI电子光学公司)对黄铜镀层的厚度、表面形貌及成分进行分析, 采用Smartlab(9)型X射线衍射仪(XRD, 株式会社理学)分析镀层的组织结构, 使用CH I660D型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司)采用循环伏安法研究离子液体添加剂的作用机理.

(v) 循环伏安测试. 在大气环境下, 采用CH I660D型电化学工作站在三电极体系中进行电化学测试, 工作电极为钢帘线基材, 辅助电极为黄铜板, 参比电极为饱和甘汞电极, 循环伏安测试的温度为室温, 扫描区间为-1.5~0.8 V, 扫描速率为50 mV/s.

2 结果与讨论

2.1 无氰电镀黄铜工艺的优化

在室温下, 以焦磷酸盐电镀黄铜镀液为研究体系, 分别研究了镀液pH、电流密度、电镀时间和搅拌因素对镀层质量的影响, 重点研究了电流密度对镀层质量的影响, 电流密度对镀层成分及厚度的影响如图1所示. 在一定条件下, 随着电流密度的不断增大, Cu含量由大变小, 变化规律比较明显, 而且电流密度越大, 越容易将镀层成分控制在所要求的范围内; 镀层的厚度是由厚变薄, 电流密度 ≤ 1.08 A/dm²时镀层厚度在2.0 μm 左右, 电流 > 1.08 A/dm²时镀层厚度在1.5 μm 左右, 其中在电流密度最大和最小时制备的镀层的厚度与总体的变化趋势有偏离, 可能与测试前的样品制备过程中镀层脱落有关. 基于上述结果, 最终确定了镀液(基液)组成为 $K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ 200~270 g/L, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 1~2 g/L, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 35~45 g/L, H_2O_2 (30%)0.1~0.6 mL/L, 室温(25±3℃), pH为8.80~9.20, 电镀时间为5~10 min, 电流密度为1.5~2.0 A/dm²的电镀工艺.

在上述电镀黄铜镀液中加入离子液体添加剂, 考察不同离子液体在不同浓度条件下改善镀层质量的效果. 首先, 保持离子液体添加剂的阳离子[BMIM]⁺不变, 改变阴离子, 研究了[BMIM] CH_3SO_3 , [BMZM] Cl , [BMIM] BF_4 和[BMIM] HSO_4 对镀层质量的改善效果. 随后在确定阴离子为 HSO_4^- 基础上, 改变阳离子的碳链长度, 研究了[BMIM] HSO_4 , [HMIM] HSO_4 和[OMIM] HSO_4 对镀层质量的改善效果. 离子液体在不同浓度条件下对镀层质量的影响结果如表1所示, 从结果可知: (1) 各种离子液体添加剂对镀层厚度的影响是不

图1 电流密度对镀层成分和厚度的影响

Figure 1 The influence of current densities on the composition and the thickness

表1 不同浓度离子液体添加剂对镀层质量的影响

Table 1 The influence of ionic liquids on the coatings

离子液体	镀层的厚度(μm)/Cu含量(%)					
	0 mg/L	1 mg/L	5 mg/L	10 mg/L	15 mg/L	20 mg/L
[BMIM]CH ₃ SO ₄	0.643/78.40	0.927/78.97	0.992/79.44	0.972/80.94	1.225/84.36	0.824/82.07
[BMIM]Cl	1.056/79.91	0.816/81.08	0.641/78.70	0.408/77.97	1.229/84.70	0.874/82.72
[BMIM]BF ₄	1.400/ 83.12	0.816/77.77	0.924/73.00	1.068/79.80	0.633/81.17	1.107/80.75
[BMIM]HSO ₄	0.643/75.42	1.166/76.18	1.224/80.79	1.224/82.50	1.113/80.72	1.400/77.25
[HMIM]HSO ₄	0.879/80.38	0.882/75.79	1.075/82.15	1.224/82.44	1.342/83.87	1.287/84.17
[OMIM]HSO ₄	1.171/80.49	1.225/81.58	0.641/73.73	0.976/78.54	0.990/66.30	0.527/80.73

同的, [HMIM]HSO₄, [BMIM]HSO₄和[BMIM]CH₃SO₄的加入对增加镀层的厚度是有益的. [BMIM]Cl和[BMIM]BF₄的加入不利于镀层厚度的增加, 而[OMIM]HSO₄对镀层厚度的影响不明显. 各种离子液体对镀层成分的影响各异, 没有一致规律; (2) [BMIM]HSO₄和[HMIM]HSO₄在一定浓度范围内使得镀层的Cu含量升高, 且前者的作用强于后者. 但随着[OMIM]HSO₄浓度的增加, 镀层的Cu含量在逐渐降低, 当其浓度为15 mg/L时制备得到了所需镀层. [BMIM]CH₃SO₄使得镀层的Cu含量升高, [BMIM]Cl对镀层Cu含量的影响没有规律, 而[BMIM]BF₄虽然使镀层的Cu含量降低, 但没有达到所需范围内; (3) 综合以上实验结果发现, 向镀液中加入[OMIM]HSO₄后制备的黄铜镀层的质量最接近生产需要, 其改善镀层的效果最显著.

2.2 [OMIM]HSO₄浓度对镀层形貌的影响

向上述确定的电镀液中加入离子液体添加剂[OMIM]HSO₄, 考察不同浓度[OMIM]HSO₄对黄铜

镀层形貌的影响, 图2为加入不同浓度的[OMIM]HSO₄条件下制备的黄铜镀层的表观形貌. 结果表明, 当[OMIM]HSO₄的浓度较小时, 其对镀层表观形貌的改善不明显, 但随着其浓度的增大, 镀层变得更加均匀致密. 当[OMIM]HSO₄浓度为10和15 mg/L时, 镀层的均匀性和致密性最好, 且裂纹和微孔最少. 但当[OMIM]HSO₄的浓度进一步增大到20 mg/L时, 镀层的均匀性和致密性有所下降. 结果表明, 适当浓度[OMIM]HSO₄的加入有助于改善黄铜镀层的表观形貌, 且显著增强了镀层的均匀性和致密性.

2.3 [OMIM]HSO₄浓度对镀层厚度与成分的影响

图3是加入不同浓度[OMIM]HSO₄条件下制备的黄铜镀层的横截面图. 结果表明, 未添加离子液体时所得镀层的Cu含量为80.5%, 厚度为1.17 μm. 添加离子液体后, 所得镀层的Cu含量在离子液体含量较低时变化不明显, 随着离子液体浓度的增加镀层中Cu含量显著降低, 最低达到了66.3%; 但当离子液体浓度增加到20 mg/L时, Cu含量又恢复到了原来较高的

图2 [OMIM]HSO₄浓度对镀层形貌的影响. (a) 0 mg/L; (b) 1 mg/L; (c) 5 mg/L; (d) 10 mg/L; (e) 15 mg/L; (f) 20 mg/L

Figure 2 The influence of concentrations of [OMIM]HSO₄ on the morphology. (a) 0 mg/L; (b) 1 mg/L; (c) 5 mg/L; (d) 10 mg/L; (e) 15 mg/L; (f) 20 mg/L

图3 [OMIM]HSO₄不同浓度条下的镀层厚度. (a) 0 mg/L; (b) 1 mg/L; (c) 15 mg/L; (d) 20 mg/L

Figure 3 The influence of concentrations of [OMIM]HSO₄ on the thickness. (a) 0 mg/L; (b) 1 mg/L; (c) 15 mg/L; (d) 20 mg/L

水平. 加入添加剂[OMIM]HSO₄后, 尤其在其浓度较大时所制备的黄铜镀层的厚度有所减小.

2.4 镀层的XRD表征

以上SEM结果表明, 添加剂含量在12.5 mg/L左右镀层的表观形貌较好. 因此, 在固定添加剂为该浓度条件下, 考察了电流密度、温度和pH的变化对镀层组成和组织结构的影响.

(i) 电流密度的影响. 图4(a)和(b)分别为不同电流密度下制备的镀层的成分及组织结构的变化曲线, 镀层的衍射峰位于37.7°, 42.7°, 49.8°, 72.8°和88.4°, 其余为基体的衍射峰. EDS结果表明, 镀层中Cu含量随着电流密度的增大而减小, 之后随着电流密度的逐渐增大而增加. XRD结果表明, 黄铜镀层主要是由铜锌合金相Cu₃Zn构成的. 4个不同电流密度条件

下所得镀层的特征衍射峰的强弱没有显著改变, 表明随着电流密度的增大镀层的组织结构基本没有变化.

(ii) 温度的影响. 图5(a)和(b)分别为不同温度下制备的镀层的成分及组织结构的变化曲线. EDS结果表明, 镀层中Cu含量最初随温度的升高而显著降低, 随后呈现逐渐增大的变化趋势, 最后略有下降. XRD结果表明, 随着温度的升高镀层的组织结构基本不变. 但49.8°处的特征衍射峰随着温度的升高强度有所增大, 表明铜锌合金的成分有所增加.

(iii) pH的影响. 图6(a)和(b)分别为不同pH下制备的镀层的成分及组织结构的变化曲线. EDS结果表明, 镀层中Cu含量随着pH增大而逐渐升高, 当pH大于8.6后Cu含量在85%上下波动. XRD结果表明, pH由10降低至8.25的过程中, 镀层的特征衍射峰的峰位及峰强基本没有变化, 表明在此pH范围镀层的组织结

图4 不同电流密度下黄铜镀层的EDS和XRD结果

Figure 4 The EDS and XRD results of the brass coatings under different current densities

图5 不同温度下黄铜镀层的EDS和XRD结果

Figure 5 The EDS and XRD results of the electroplating brass under different temperatures

图6 不同pH下黄铜镀层的EDS和XRD结果

Figure 6 The EDS and XRD results of the electroplating brass under different pH

构及组成是基本稳定的；当pH进一步降低到8.0时，所制备的镀层的特征衍射峰有了显著的变化，其中49.8°，72.8°处的衍射峰消失，只存在42.9°处的衍射峰，表明镀层的组织结构和组成有了显著变化，镀层

中Cu含量大大降低。

2.5 电镀过程电化学行为研究

配制不同的电镀液(组成如表2所示)，用循环伏

表 2 不同镀液的组成
Table 2 The composition of different plating solutions

镀液种类	镀液组分			
	$K_4P_2O_7 \cdot 3H_2O$ (g/L)	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (g/L)	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (g/L)	H_2O_2 (mL/L)
空白液	220	0	0	0.4
镀锌液	220	42	0	0.4
镀铜液	220	0	2	0.4
镀黄铜液	220	42	2	0.4

安法研究电镀黄铜的电化学反应过程. 所测循环伏安曲线均以开路电位为起始电位, 向沉积电势方向扫描, 扫速均为 50 mV/s, 扫描区间为 -1.5~0.8 V, 各镀液测得的循环伏安曲线如图 7 所示.

空白液的循环伏安曲线上只有氧的还原峰($O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$)、氢的析出峰($2H_2O + 2e \rightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$)以及氧的氧化峰($4OH^- + 4e \rightarrow O_2 \uparrow + 2H_2O$). 电镀铜液的循环伏安曲线上多出了铜的还原峰($[Cu(P_2O_7)_2]^{6-} + 2e \rightarrow Cu + 2(P_2O_7)^{4-}$), 并且由于铜的还原与氢气的析出的竞争关系, 其电流密度显著下降. 回扫时, 在 -0.2 和 0.2 V 出现 2 个氧化峰, 分别是正移后的氧的氧化峰(因 Cu 对氧的氧化具有催化作用)以及铜的溶出峰. 电镀锌液的循环伏安曲线上同样存在氧的还原峰和氢的析出峰, 此外还有锌的还原峰($[Zn(P_2O_7)_2]^{6-} + 2e \rightarrow Zn + 2(P_2O_7)^{4-}$), 在氧化过程中沉积的锌率先溶出($Zn + 2(P_2O_7)^{4-} \rightarrow [Zn(P_2O_7)_2]^{6-} + 2e$), 之后随着电位正移发生了氧的氧化析出. 电镀黄铜液的循环伏安曲线上依然存在氧的还原峰和氢的析出峰, 此外还有合金镀层的析出峰, 其电流密度较小, 析出速度较慢, 在氧化过程为铜锌合金相的溶出.

图 7 不同镀液的循环伏安曲线

Figure 7 Cyclic voltammetry curves of different plating solutions

为研究离子液体添加剂在改善镀层质量过程中的作用机理, 采用循环伏安曲线分别研究了添加剂[OMIM]HSO₄的加入对镀铜、镀锌及镀黄铜过程的影响, 结果如图 8 所示. 结果表明, 3 条循环伏安曲线有一个共同特征, 在相同电位下, 加入[OMIM]HSO₄后测得的循环伏安曲线的电流密度均比没有加入[OMIM]HSO₄时测得的电流密度要小, 这是添加剂在电极表面吸附的电化学表现. 许多有机或无机添加剂能够吸附在阴极表面, 或选择性地吸附在阴极高电流密度区, 以阻化金属配离子的放电过程或金属吸附原子的表面扩散, 使阴极反应的过电位升高, 金属还原受阻, 电极反应速率减慢, 从而获得晶粒细小且平滑的沉积层^[25]. 这也解释了为什么加入[OMIM]HSO₄后黄铜镀层变得更加致密均匀平整.

3 结论

在进一步优化的无氰电镀黄铜工艺基础上, 筛选出了对镀层质量改善效果最佳的离子液体添加剂[OMIM]HSO₄, 通过对电镀工艺参数的优化及该电化学过程机理的研究得出了以下结论. (1) 离子液体添加剂[OMIM]HSO₄的加入显著地改善了镀层质量, 黄铜镀层的均匀性和致密性得到了显著提高. 当其浓度为 15 mg/L 时, 所制备的镀层质量最好. 厚度约为 1.5 μm, 铜含量约为 66.3%, 并且其对镀层成分也有一定的控制作用. (2) XRD 研究表明, 黄铜镀层主要是由铜锌合金相 Cu₃Zn 构成的. 温度与电流密度对镀层组织结构及组分的影响不大, 而 pH 对其影响较大, 尤其是当 pH 降低到 8.00 时, 镀层的成分与组织结构发生了很大的变化, 镀层中铜组分的含量大大降低. (3) 电化学研究表明, 在电沉积过程中有铜锌合金相沉积, 而不仅仅是 Cu²⁺ 和 Zn²⁺ 电沉积的简单叠加. 离子液体添加剂[OMIM]HSO₄起到了细化晶粒和整平镀层的作用.

图8 添加离子液体前后各电镀液的循环伏安曲线. (a) 镀铜; (b) 镀锌; (c) 镀黄铜
Figure 8 Cyclic voltammetry curves of plating baths with and without ionic liquid. (a) Copper plating; (b) zinc plating; (c) brass plating

参考文献

- Chen C L. Production of electroplating brass steel wire for high pressure hose (in Chinese). Met Prod, 2004, 30: 34–36 [陈春兰. 电镀铜高压胶管钢丝生产. 金属制品, 2004, 30: 34–36]
- Wang T C. Adjustment of thermodiffusion multiwire brass plating line (in Chinese). Met Prod, 2002, 28: 17–20 [王天冲. 热扩散法多丝电镀黄铜作业线的调试. 金属制品, 2002, 28: 17–20]
- He H L. Development and applications of copper coated steel wire (in Chinese). Electroplate Pollut Control, 2002, 22: 32–33 [何慧兰. 铜包钢线的研制与应用. 电镀与环保, 2002, 22: 32–33]
- Tu Z M. The principles and technologies of alloy electroplating (in Chinese). Beijing: National Defend Industry Press, 1993 [屠振密. 电镀合金原理与工艺. 北京: 国防工业出版社, 1993]
- Liang J F, Yuan X H. Study of imitating gold plating of non-cyanide (in Chinese). Appl Sci Technol, 2003, (10): 59–61 [梁均方, 苑星海. 无氰仿金电镀的研究. 应用科技, 2003, (10): 59–61]
- Kang Y D, Guo L M, Xie Z H. Study of technological conditions of imitating gold electroplating on ABS plastics (in Chinese). J Shenyang Norm Univ, 2002, 20: 289–291 [康彦丹, 郭丽鸣, 谢祯壑. ABS 塑料无氰仿金电镀工艺条件研究. 沈阳师范学院学报, 2002, 20: 289–291]
- Chen W S. Study of imitating gold plating of non-cyanide (in Chinese). Xinjiang Chem Ind, 2004, (3): 6–7 [陈胜伟. 无氰仿金电镀的研究. 新疆化工, 2004, (3): 6–7]
- He L F, Guo Z C. Research status of non-cyanide imitating gold electroplating (in Chinese). Electroplate Finish, 2006, 25: 51–54 [何丽芳, 郭忠诚. 无氰仿金电镀的研究现状. 电镀与涂饰, 2006, 25: 51–54]
- He X K, Chen B Z, Hu G S, et al. Process of electroless plating Cu-Sn-Zn ternary alloy. Trans Nonferrous Met Soc China, 2006, 16: 223–228
- Péter L, Kupay Z, Pádár J, et al. Electrodeposition of Co-Cu-Zn/Cu multilayers: Influence of anomalous codeposition on the formation of ternary multilayers. Electrochim Acta, 2004, 49: 3613–3621
- Jiang Y X. The strategies and methods of the introduction of foreign advanced technologies (in Chinese). Met Prod, 1992, 18: 29–31 [蒋治鑫. 关于引进国外先进技术的策略和方法之探讨. 金属制品, 1992, 18: 29–31]
- Survila A, Mockus Z, Kanapeckaitė S, et al. Kinetics of zinc and copper reduction in gluconate-sulfate solutions. Electrochim Acta, 2013, 94: 307–313

- 13 Carlos I A, Almeida M R H. Study of the influence of the polyalcohol sorbitol on the electrodeposition of copper-zinc films from a non-cyanide bath. *J Electroanal Chem*, 2004, 562: 153–159
- 14 Ferreira F B A, Silva F L G, Luna A S, et al. Response surface modeling and optimization to study the influence of deposition parameters on the electrodeposition of Cu-Zn alloys in citrate medium. *J Appl Electrochem*, 2007, 37: 473–481
- 15 Almeida M R H, Barbano E P, Carvalho M F, et al. Electrodeposition of copper-zinc from an alkaline bath based on EDTA. *Surf Coat Technol*, 2011, 206: 95–102
- 16 Senna L F, Diaz S L, Sathler L. Electrodeposition of copper-zinc alloys in pyrophosphate-based electrolytes. *J Appl Electrochem*, 2003, 33: 1155–1161
- 17 Juskenas V, Karpaviciene V, Pakstas A, et al. Electrochemical and XRD studies of Cu-Zn coatings electrodeposited in solution with D-mannitol. *J Electroanal Chem*, 2007, 602: 237–244
- 18 Yu X F. Study on plating Cu-Zn alloy in cyanide free bath (in Chinese). Master Dissertation. Dalian: Dalian University of Technology, 2008 [余向飞. 无氰铜锌合金电镀工艺研究. 硕士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2008]
- 19 Tang J H. Brass plating of the cord (in Chinese). *Met Prod*, 1990, 18: 29–32 [唐家汉. 钢帘线的黄铜镀层. 金属制品, 1990, 18: 29–32]
- 20 Liang C H, Yu X F. Progress in technology of imitation gold plating (in Chinese). *Electroplate Pollut Control*, 2008, 28: 1–4 [梁成浩, 余向飞. 电镀仿金工艺的研究进展. 电镀与环保, 2008, 28: 1–4]
- 21 Zhang Q B. The research of the mechanism of action of imidazolium ionic liquids in zinc electrodeposition (in Chinese). Doctor Dissertation. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2010 [张启波. 咪唑基离子液体在锌电沉积中的作用机理研究. 博士学位论文. 昆明: 昆明理工大学, 2010]
- 22 Zhang Q B, Hua Y X. Effect of the ionic liquid additive [BMIM]HSO₄ on the kinetics of oxygen evolution during zinc electrowinning (in Chinese). *Acta Phys Chim Sin*, 2011, 27: 149–155 [张启波, 华一新. 离子液体添加剂[BMIM]HSO₄对锌电沉积过程析氧反应动力学的影响. 物理化学学报, 2011, 27: 149–155]
- 23 Yuan X T, Wang L, Hua Z Q. An ionic liquid additives in the application of watt nickel plating solution (in Chinese). PRC Patent, CN101724869-A, 2010-06-09 [袁学韬, 王磊, 华志强. 一种离子液体添加剂在瓦特电镀镍溶液中的应用. 中国专利, CN101724869-A, 2010-06-09]
- 24 Hua Y X, Zhang Q B, Xu C Y. An application method of hydrogen sulfate imidazole ionic liquids in copper electrolysis refining (in Chinese). PRC Patent, CN101343750-B, 2010-07-28 [华一新, 张启波, 徐存英. 硫酸氢咪唑离子液体在电解精炼铜中的应用. 中国专利, CN101343750-B, 2010-07-28]
- 25 Fang J L. Theory and application of electroplating additives (in Chinese). Beijing: National Defense Industry Press, 2006 [方景礼. 电镀添加剂理论与应用. 北京: 国防工业出版社, 2006]

The effect of ionic liquid additives on the electroplating brass from non-cyanide bath

WANG Qian¹, DU WenChao¹, LI LaMei², LÜ XingMei¹ & ZHANG SuoJiang¹

¹ Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, Key Laboratory of Green Process and Engineering, State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

² The Arrt Company, Beijing 100176, China

There are two methods to electroplate of brass for steel cords. One is thermal diffusion method which consists of copper plating, zinc plating and thermal diffusion. The other one is cyanidation which needs to use cyanides as complexing agents. The former is a process of high energy consumption, and the latter involves cyanides which is hypertoxic. Aiming at these problems, ionic liquids, used as additives, were added into the non-cyanide electroplating baths to improve the performances of the brass coatings. The morphology, thickness, composition and structure of the obtained brass coatings were analyzed by SEM, EDS and XRD. The effect of the ionic liquid on the electroplating process was studied by cyclic voltammetry. The results showed that the ionic liquid, [OMIM]HSO₄, was an effective additive. When 10–15 mg/L of [OMIM]HSO₄ was added into the bath which was composed of K₄P₂O₇·3H₂O 200–270 g/L, CuSO₄·5H₂O 1–2 g/L, ZnSO₄·7H₂O 35–45 g/L and H₂O₂(30%) 0.1–0.6 mL/L, brass coatings which were uniform, compact, good adhesive and malleable were prepared.

ionic liquids, brass plating, steel cords, additives, cyclic voltammetry

doi: 10.1360/N972015-00317