

硫酸铈铵对甲烷磺酸浸镀银结晶过程的影响

吴道新¹, 杨荣华¹, 肖忠良¹, 王毅玮¹, 姚文娟¹, 周光华², 王伟业²

(1.长沙理工大学 化学与生物工程学院, 长沙 410114;

2.奥士康科技股份有限公司, 湖南 益阳 413000)

摘要: **目的** 探究添加剂硫酸铈铵对铜基材上进行置换镀银的影响, 提高对置换镀银相成核机理的认识。**方法** 应用循环伏安 (CV)、塔菲尔曲线、交流阻抗 (EIS)、电化学噪声 (EPN) 等电化学方法及扫描电子显微镜 (SEM) 技术对不同浓度的硫酸铈铵镀银液环境进行研究。**结果** 随着硫酸铈铵浓度的增加, $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+$ 络合物量增加, 导致阴极还原阻力增大, 同时 Ce^{4+} 吸附在铜表面, 阻碍了铜的氧化反应和银离子的还原反应, 阳极与阴极交换电流密度分别下降 33.9% 和 13.4%。当硫酸铈铵的质量浓度达到 6 mg/L 时, EIS 中频区容抗弧直径显著增大, 硫酸铈铵对置换镀银阳极的影响大于阴极。电化学噪声时域信号与 SEM 图像结合比较显示, 具有大电位漂移的结晶 EN 对应于银沉积物松散且不均匀的结构, 而具有小电位漂移的 EN 对应于致密层。基于小波变换的电化学噪声能量分布图 (EDP) 表明, 随着硫酸铈铵浓度的增加, B、C 区累积的相对能量减小, 区域 A 的能量增加。**结论** 硫酸铈铵镀银液中, Ce^{4+} 在凹凸不平的铜层表面吸附, 形成不同厚度的吸附层, 来实现银层结构的致密性与平整性。由于硫酸铈铵对镀银阴极与阳极的阻碍作用, 使得银沉积系统控制步骤为“扩散控制—混合控制—活化控制”逐步转变。

关键词: 置换镀银; 塔菲尔; 交流阻抗; 成核机理; 电化学噪声; 印制电路板

中图分类号: TG153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)09-0266-07

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.09.031

Effect of Ceric Ammonium Sulfate Sulphate on Crystallization Process of Immersion Silver Plating in Methane Sulfonic Acid System

WU Dao-xin¹, YANG Rong-hua¹, XIAO Zhong-liang¹, WANG Yi-wei¹,
YAO Wen-juan¹, ZHOU Guang-hua², WANG Wei-ye²

(1.School of Chemistry and Biological Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2.Aoshikang Technology Co., Ltd, Yiyang 413000, China)

收稿日期: 2019-01-04; 修订日期: 2019-02-20

Received: 2019-01-04; Revised: 2019-02-20

基金项目: 国家自然科学基金 (51604042, 51774051, 31527803, 21275022, 21545010 & 21501015); 中国科学院环境监测 STS 项目 (KFJ-SW-STS-173); 湖南省科技计划项目 (2015GK1046); 湖南省战略性新兴产业科技攻关与重大成果转化项目 (No.2015GK1046); 国家工业和信息化部、财政部绿色制造系统集成项目; 长沙市科技计划项目 (kq1701077, kq1706063)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51604042, 51774051, 31527803, 21275022, 21545010 & 21501015); Chinese Academy of Sciences Environmental Monitoring STS Project (KFJ-SW-STS-173); Hunan province Science and Technology Plan Project (2015GK1046), The Hunan Province Strategic Emerging Industry Science and Technology Research and Major Achievement Transformation Project (No.2015GK1046), Ministry of Industry Informatization and Green Manufacturing System Integration Project of Financial Department, Scientific and Technological Plan Project of Changsha (kq1701077, kq1706063)

作者简介: 吴道新 (1970—), 男, 教授, 主要研究方向为电子精细化学品、功能材料。

Biography: WU Dao-xin (1970—), Male, Professor, Research Focus: electronic fine chemicals, functional materials.

通讯作者: 肖忠良 (1964—), 男, 教授, 主要研究方向为材料合成、化学动力学。邮箱: xiaozhongliang@163.com

Corresponding author: XIAO Zhong-liang (1964—), Male, Professor, Research focus: material synthesis. E-mail: xiaozhongliang@163.com

ABSTRACT: The work aims to study the effect of the additive ammonium cerium sulfate on displacement silver plating on copper substrate and improve the understanding of the heterogeneous nucleation mechanism during displacement plating. The ammonium cerium sulphate of different concentrations for silver plating was studied by cyclic voltammetry (CV), Tafel curve, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), electrochemical noise (EPN) and scanning electron microscope (SEM). As the concentration of ceric ammonium sulfate increased, the amount of $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+$ increased, thus resulting in larger resistance in cathode reduction. The adsorption of Ce^{4+} on the copper surface hindered the oxidation reaction of copper and the reduction reaction of silver ions. The exchange current density of anode and cathode were decreased by 33.9% and 13.4%, respectively. When the concentration of ceric ammonium sulfate reached 6 mg/L, the capacitive reactance arc in the middle of the EIS was significantly increased, so the effect of ceric ammonium sulfate on the anode was greater than that of the cathode. Electrochemical noise time-domain signal and SEM image displayed that the crystalline EN with large potential drift corresponded to the loose and uneven structure of silver deposit, while EN with small potential drift corresponded to the dense layer. The energy distribution plot (EDP) based on wavelet transformation showed that the accumulated relative energy in region B and C decreased, while the energy of region A increased significantly with the increase of ceric ammonium sulfate concentration. Ce^{4+} can realize dense and flat silver layer structure by forming adsorption layer of different thickness at the pit sites and protrusion sites in silver-plating bath with ceric ammonium sulfate. The ceric ammonium sulfate can inhibit the cathode and anode in the process of silver plating, so the control step of silver deposition system changes from diffusion-control through mixing control to activation control.

KEY WORDS: displacement silver plating; polarization curve; electrochemical impedance spectroscopy; nucleation mechanism; electrochemical noise; printed circuit board

印制电路板 (PCB) 是电子产品的重要组成部分, 但是 PCB 铜面易被氧化, 从而降低了其物理化学性能。化学镀银作为一种重要的 PCB 表面处理技术, 可以增强 PCB 金属表面的抗氧化性、导电性及热稳定性^[1-7]。镀银可以分为置换镀^[5-8]、气相沉积^[9]、电镀^[10-13]及还原镀^[14-16]。相比于气相沉积、电镀、还原镀而言, 置换镀银具有设备要求低、操作简单、耗能低等优点。然而, 铜银之间的较大电势差会引起置换反应速率过快, 使得银的沉积物出现松散、不细腻均匀的镀层结构。要获得细致均匀的镀层结构, 在镀银液中添加适当的添加剂是一种重要的有效手段。如已采用的 $\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、PVP 和柠檬酸、线性脂肪胺、 α -联吡啶等添加剂^[6-7,17-18]。

由于化学镀中置换反应的特殊性、体系的复杂性及难控性等, 导致该过程异相成核反应过程变得十分复杂。X. Xu 等^[19]提出, 在氨溶液中, 银还原过程主要通过铜表面氧化物和氢氧化物的溶解以及涂覆本身来控制。这些方法所呈现的结果尽管可以对镀层结构及晶体取向进行一些解释, 但是仍然没有涉及对置换镀银异相成核过程的本质描述, 尤其从动力学角度来解释这方面问题的报道是非常欠缺的。滕培秀等^[20-21]虽然建立了以乙醇为溶剂的置换镀银的动力学方程, 但是在乙醇体系中, 镀银目前无法进行实际生产。有研究者另外采用一些电化学方法, 如交流阻抗 (EIS) 和塔菲尔曲线^[22]、计时库伦法^[23]、伏安法等^[24]对电镀银过程进行了研究, 但上述方法在置换镀机理研究中没有引起足够的关注。目前关于添加剂在

置换镀银过程中如何影响银晶体的成核与生长机理尚未见报道, 通过电化学方法来研究置换镀银结晶过程的扩散、活化及混合控制机理, 对于提高置换镀银机理的认识具有重要意义。

文中提出以硫酸铈铵作为镀银添加剂在铜基材上进行置换镀银, 并通过 CV、塔菲尔、EIS 研究其在镀银反应过程中的作用机制。利用电化学噪声, 结合小波变换^[25], 对镀层结构的表面变化信息、晶胞能量的分布进行计算和探讨, 以期获得硫酸铈铵对银结晶过程中成核与生长的影响规律。

1 实验过程

将铜片进行抛光打磨, 去除表层氧化膜, 用去离子水清洗, 再通过乙醇清洗, 吹干, 并在干燥的环境中密封保存 24 h, 得到光亮的紫铜片。然后剪成 1 cm×4 cm 的小铜片, 将铜片中间 1 cm×2 cm 部分用环氧树脂密封保存。采用含有 0.01 mol/L 银离子和 0.5 mol/L 甲烷磺酸的溶液, 分别配制硫酸铈铵质量浓度为 0、0.5、2、6 mg/L 的电解液, 通过 KOH 调节 pH 为 0.1, 所用溶剂均为去离子水。

三电极体系中, 铜片作为工作电极, 铂片作为对电极, Ag/AgCl 作为参比电极, 分别测试交流阻抗 (开路电位下, 频率为 0.01~100 000 Hz)、电化学噪声 (采样率为 4 Hz)。所有测量均在 25 °C 的静止溶液中进行。电化学测量之后, 通过扫描电子显微镜 (SEM, Hitachi SU70) 观察铜的表面形态。

2 结果与讨论

通过在镀液中添加硫酸铈铵,铜表面的银涂层发生显著变化,如图1所示。图1a是未添加硫酸铈铵的铜镀银照片。铜表面有很多黑点,几乎没有银白色,表明镀层结构不够细致。部分区域还存在紫色,说明

银的结合力不够好,易脱落。随着硫酸铈铵浓度的增加,铜表面的黑点明显减少,逐渐呈现银白色,最终形成亮银色,表明镀层结构比较细腻平整,如图1b—d所示。添加剂添加前后银沉积表面形貌的明显差异表明,硫酸铈铵对铜板表面的置换镀银具有良好的促进作用。

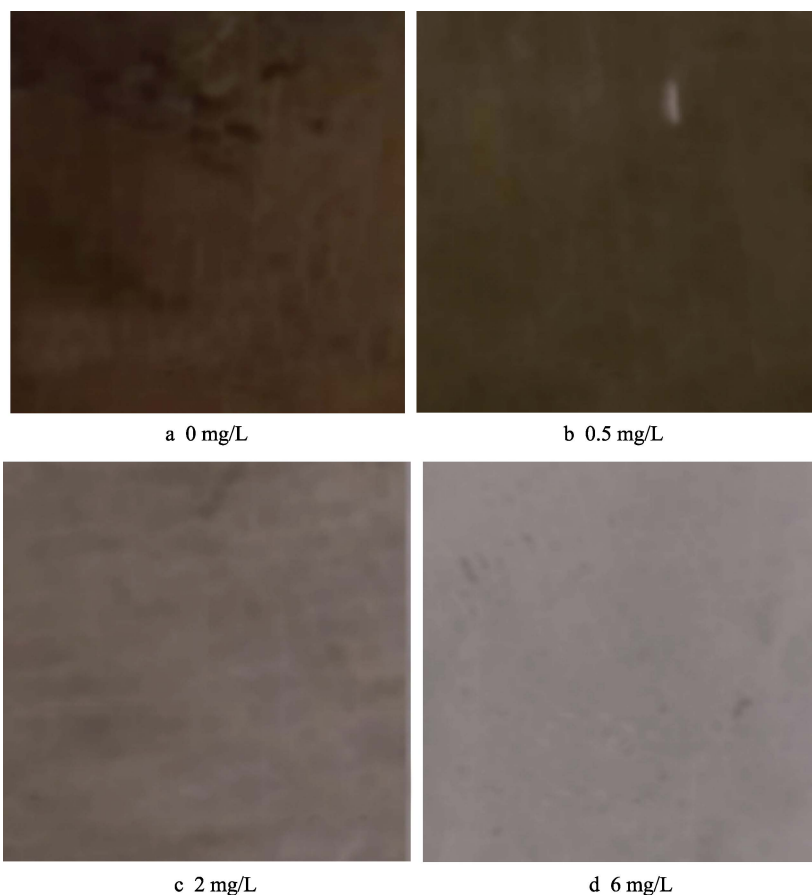


图1 不同硫酸铈铵浓度的甲烷磺酸镀银体系镀银铜片 10×
Fig.1 Silver-plating on copper sheet processed before (including microetching and degreasing) in methanesulfonic acid system with different ceric ammonium sulfate concentrations 10×

2.1 循环伏安分析

为了探究硫酸铈铵对镀银层的影响,进行循环伏安测试,结果如图2所示,图中黑色箭头表示线性扫描方向。从图2中明显观察到,随着硫酸铈铵浓度的升高,银的还原峰电流密度呈现规律性地减少,说明添加剂硫酸铈铵对银离子的阴极还原反应起到了阻碍作用。可能是因为由硫酸铈铵溶解产生的 NH_3 与 Ag^+ 络合,降低了游离的银离子浓度,使得银离子的扩散速率下降,因此银的还原速率下降。同时在阳极溶解过程中,随着硫酸铈铵浓度的增加,阳极受到的阻碍作用也明显增大,主要的原因是由于 Ce^{4+} 吸附在铜表面,形成一层吸附膜,阻碍了阳极的溶解^[26-27]。同时 NH_3 与置换反应产生的铜离子形成 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 络合物,也可能吸附在铜电极表面^[28],从而使铜的氧化反应速率降低。

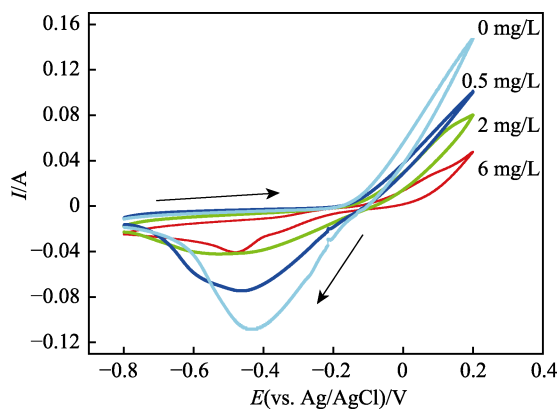


图2 不同硫酸铈铵浓度下置换镀银的循环伏安曲线(扫描速率为0.1 V/s)
Fig.2 Cyclic voltammograms for displacement silver plating in ceric ammonium sulfate concentrations (scanning rate of 0.1 V/s)

2.2 塔菲尔曲线分析

为了进一步了解硫酸铈铵对置换镀银的影响,采用塔菲尔曲线对电镀银过程进行了研究,如图 3 所示。随着硫酸铈铵浓度的增加,开路电位正移,明显的特征是塔菲尔曲线阳极部分变化比阴极部分更大。塔菲尔曲线参数见表 1, β_a 、 β_c 分别表示阳极和阴极塔菲尔斜率, i_c^0 、 i_a^0 表示阴极与阳极交换电流密度。显然,随着硫酸铈铵浓度的增加,阴极的交换电流密度参数变化 (4.061~3.517 mA, 下降 13.4%) 小于阳极的变化 (0.546~0.361 mA, 下降 33.9%), 而且阳极塔菲尔斜率也远远大于阴极。说明硫酸铈铵对阴极与阳极反应都有阻碍作用, 相比而言, 对阳极的阻碍作用更加明显。

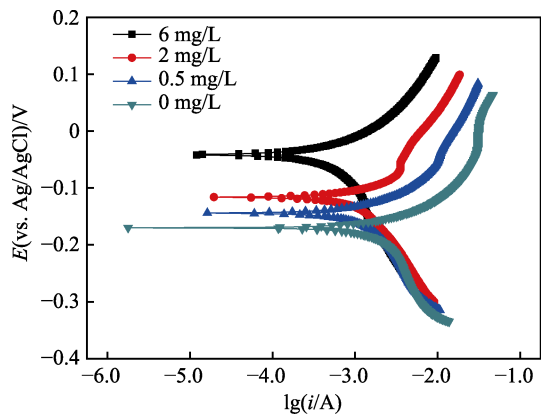


图 3 不同硫酸铈铵浓度的甲烷磺酸体系置换镀银的极化曲线

Fig.3 Polarization curve for displacement silver plating in methanesulfonic acid system with different ceric ammonium sulfate concentrations at open circuit potential

表 1 塔菲尔参数
Tab.1 Tafel parameters

$c/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\beta_a/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	i_c^0/mA	i_a^0/mA
0	10.945	4.625	4.061	0.546
0.5	14.625	5.061	3.781	0.513
2	14.687	6.360	3.675	0.423
6	18.787	9.585	3.517	0.361

2.3 交流阻抗测试

塔菲尔曲线以及塔菲尔参数可以反映硫酸铈铵的浓度变化对镀银阳极与阴极阻碍影响的大小,交流阻抗谱可以进一步说明静态表面信息变化。不同硫酸铈铵浓度下,镀银过程的 EIS 图谱如图 4 所示。高频区容抗弧对应银离子的还原反应,随着硫酸铈铵浓度的增加,其容抗弧直径不断增加,说明被络合银离子的数量也在增加,因此阻抗增加。中频区则对应铜的氧化反应。另外可以观察到,随着硫酸铈铵的添加,低频区出现明显的感抗弧,因此该感抗弧应该是 Ce^{4+} 在工作电极表面吸附所产生的。结合塔菲尔曲线可以说明,随着硫酸铈铵浓度的增加,中频区的容抗弧显

著增大,表明对阳极的阻碍作用明显增加,尤其是硫酸铈铵浓度达到 6 mg/L 时,其中部的容抗弧显著增大,说明阳极的影响已经远远大于阴极了,这与塔菲尔的结论具有一致性。

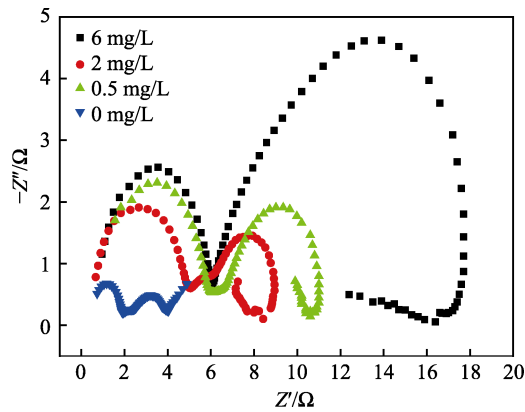


图 4 不同硫酸铈铵浓度的甲磺酸系统中在铜上镀银的交流阻抗谱

Fig.4 AC impedance spectrum for silver-plating on copper in methanesulfonic acid system with different ceric ammonium sulfate concentrations

2.4 电化学噪声分析

为了将 EN 的特征与不同浓度硫酸铈铵下银的结晶结构联系起来,通过电化学噪声监测技术原位研究其成核生长、扩散控制或混合控制过程,来说明银的沉积质量。时域中的 EN 特征如图 5 所示,即具有较大电位漂移的结晶 EN 对应于银沉积物的大松散粗颗粒结构,而具有小的电位漂移的 EN 对应于致密层。随着硫酸铈铵浓度的增加,沉积物结构从树枝状颗粒变为致密层结构,其 SEM 形貌如图 6 所示。

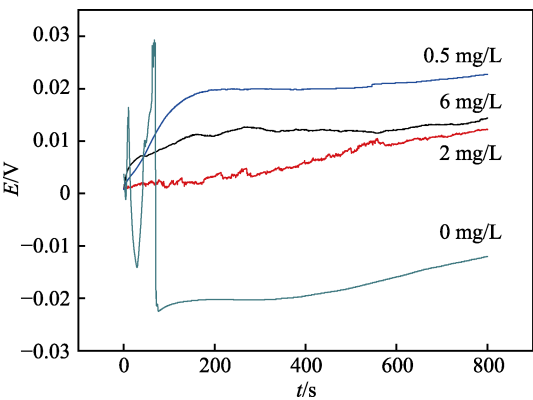


图 5 不同硫酸铈铵浓度下银离子在铜基材上沉积的电化学噪声

Fig.5 Electrochemical potential noise of silver deposition on a copper substrate in different ceric ammonium sulfate concentrations

为了更详细地表征结晶 EN, 选择使用正交 db4 小波进行小波变换, 整体噪声能量的计算参考文献 [25,29-31]。每个晶体累积的相对能量与晶体名称的

关系图被称为能量分布图 (EDP)。同时, 为了从噪声的整体能量中去除直流漂移的能量贡献, 通过从集合信号能量中减去 S_8 晶体的贡献来重新绘制 EDP (如图 7 所示), 即为 RP-EDP。可以根据银沉积过程中各步骤时间常数的差异, 将 RP-EDP 图分为三个区间: 能够描述成核过程的 D_1 和 D_3 之间的 A 区间; 能够描述生长过程的 D_3 和 D_6 之间的 B 区间; 能够描述扩散过程的 D_6 和 D_8 之间的 C 区间。

在图 6 中, 当镀银体系中不含硫酸铈铵时, 银的沉积物由大的聚集颗粒组成, 呈现树状或者海绵状结构。原因可能是银结晶反应受 Ag^+ 从本体溶液扩散到电极表面的控制, 到达铜电极表面的活性正离子 (Ag^+) 将优先在均匀微晶上, 如边缘的出现点、螺

旋位错和扭结等部位。这些区域的表面吉布斯自由能相对较高^[25], 这将导致区域 B、C 中累积的相对能量高于区域 A, 并产生银沉积物的聚集体结构。

当加入硫酸铈铵之后, Ce^{4+} 优先吸附在铜表面凸显处或者已经沉积的银颗粒部位, 使得新的晶核数增加, 导致微晶周围的局域扩散。因而随着硫酸铈铵浓度增加, 银的结晶反应将从扩散控制通过混合控制开始转变为活化控制。由 SEM 图中观察到的是生长中的晶粒发生合并, 结果形成了致密的镀层, 银结晶的振幅 EN 和电位漂移减小, 银沉积的结构从树枝状结构转变为致密团簇结构。在这种情况下, 区域 B、C 累积的相对能量将减少, 区域 A 的能量明显增加, 说明此时表现为活化控制。

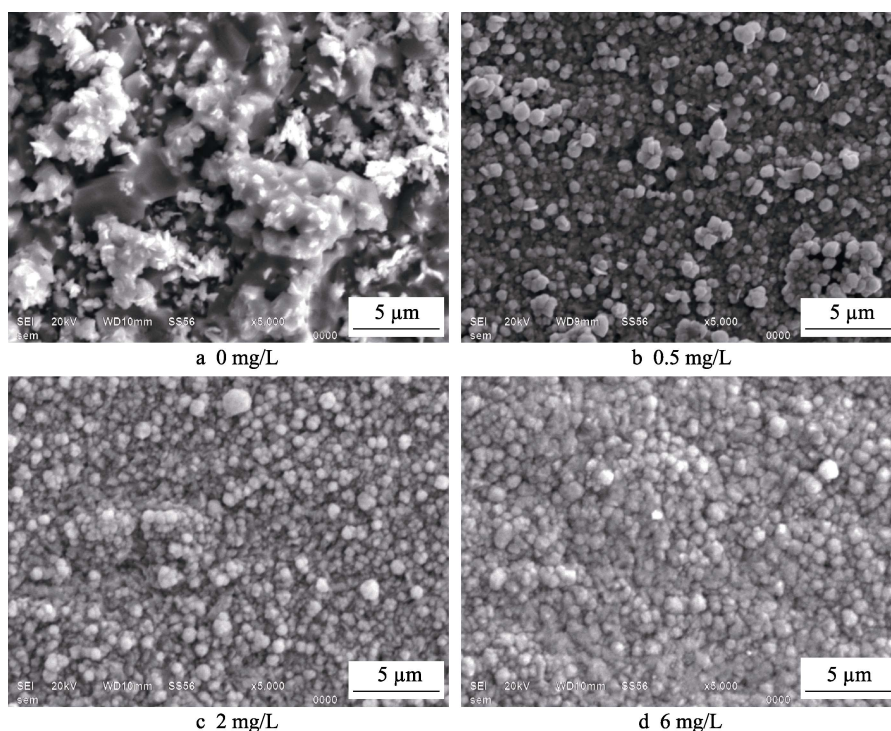


图 6 20 kV 下不同硫酸铈铵浓度镀银体系中沉积物的 SEM 图
Fig.6 SEM micrographs of Ag layers deposited at 20 kV in silver plating system with different ceric ammonium sulfate concentrations

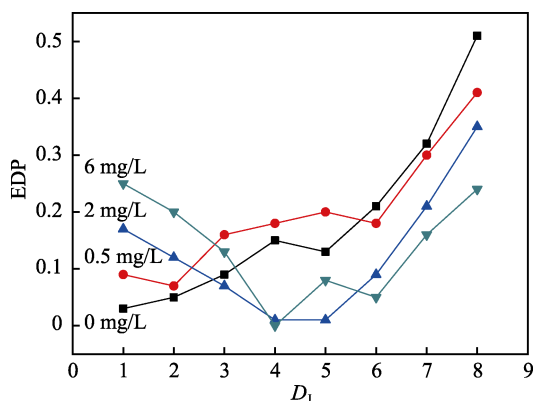


图 7 不同硫酸铈铵浓度下银沉积的 RP-EDP 图
Fig.7 RP-EDP of silver deposition in different ceric ammonium sulfate concentrations

2.5 银沉积机理初探

在硫酸铈铵镀银液中进行置换镀银机理描述如图 8 所示。即使经过打磨的铜表面, 也有显微不平整, 而银离子传质到铜/镀液界面过程中, 由于凹坑的扩散层厚度大于凸起处, 将导致银离子在铜表面凹陷处的浓度、沉积速度低于凸起处, 最终导致铜表面凹凸面的高度差变大, 表面平整度增加, 见图 8a。

当镀液中含有硫酸铈铵时, 由于铜片表面凸起处的扩散层厚度低于凹陷处, 会使得凸起处的 Ce^{4+} 浓度高于凹陷处。当浓度达到临界值时, 会在铜表面凸起处形成完整的吸附层, 明显抑制电子从铜基体向其界

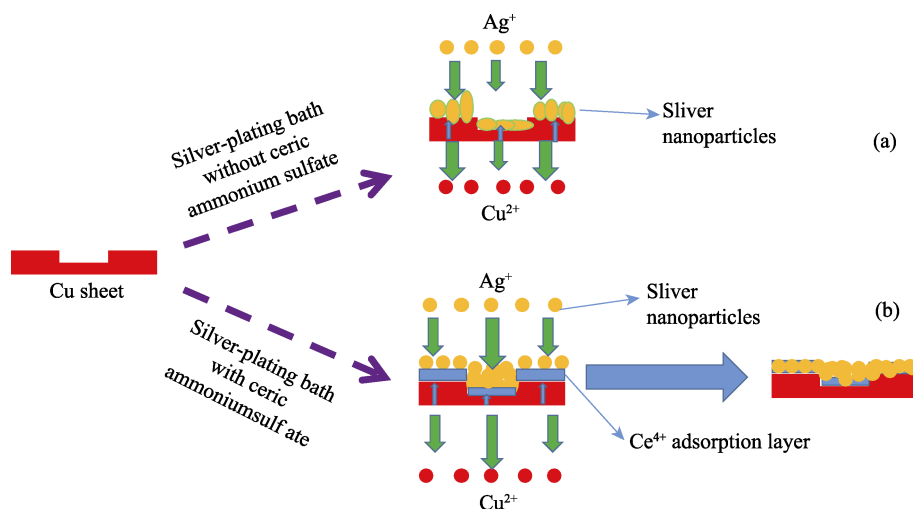


图 8 硫酸铈铵在铜基材上置换镀银机理的作用

Fig.8 Effect of ceric ammonium sulfate on mechanism for displacement silver plating on copper

面的传递(即阳极过程)。而凹陷处由于 Ce^{4+} 浓度低, 难以形成完整的吸附膜, 对电子从铜基体向界面传递的抑制作用不明显。另一方面, 吸附膜对银离子从铜/镀液界面获得电子(即阴极过程)也会构成阻碍。相对于不完整的吸附膜, 完整吸附膜的阻碍作用更大。因此, 银在铜表面凸起处的沉积速度会低于凹陷处, 使得凹凸面的高度差逐渐变小, 最终获得平整细致的银镀层, 见图 8b。

3 结论

在置换镀银液中加入添加剂硫酸铈铵, 可以有效抑制银的沉积速度, 获得光亮平整的镀银层。硫酸铈铵同时阻碍镀银的阳极与阴极反应, 阳极与阴极交换电流密度分别下降 33.9% 和 13.4%。EIS 谱与塔菲尔曲线结合说明硫酸铈铵对阳极的影响大于阴极; EPN 与 SEM 图像结合比较显示, EPN 电位漂移程度与银沉积物的镀层结构的粗糙度呈现正相关; EDP 中随着硫酸铈铵浓度的增加, B、C 区累积的相对能量减小, 区域 A 的能量增加, 表明硫酸铈铵使得银沉积系统控制步骤由扩散控制通过混合控制向着活化控制转变。

参考文献:

- [1] CAO Xiao-guo, ZHANG Hai-yan. Preparation of silver-coated copper powder and its oxidation resistance research[J]. Powder technology, 2012, 226: 53-56.
- [2] JUNG D S, LEE H M, KANG Y C, et al. Air-stable silver-coated copper particles of sub-micrometer size[J]. J colloid interface sci, 2011, 364(2): 574-581.
- [3] LIN Yung-sen, CHIU Sheng-Shiang. Effects of oxidation and particle shape on critical volume fractions of silver-coated copper powders in conductive adhesives for micro-

electronic applications[J]. Polymer engineering & science, 2004, 44(11): 2075-2082.

- [4] YU Xing, LI Jun-jie, SHI Tie-lin, et al. A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics[J]. Journal of alloys & compounds, 2017, 724: 365-372.
- [5] 李叶凡, 王群, 施楣梧. 化学镀银铝镁合金粉末的工艺[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44: 2633-2636.
- LI Yan-fan, WANG Qun, SHI Mei-wu. Process of electroless silver coated Al-Mg alloy powder[J]. Rare metal materials and engineering, 2015, 44: 2633-2636.
- [6] HAI H T, AHN J G, KIM D J, et al. Developing process for coating copper particles with silver by electroless plating method[J]. Surface & coatings technology, 2006, 201(6): 3788-3792.
- [7] ZHAO Jun, ZHANG Dong-ming, SONG Xing-juan. Simple and eco-friendly preparation of silver films coated on copper surface by replacement reaction[J]. Applied surface science, 2012, 258(19): 7430-7434.
- [8] PARK Y S, AN C Y, KANNAN P K. Fabrication of dendritic silver-coated copper powders by galvanic displacement reaction and their thermal stability against oxidation[J]. Applied surface science, 2016, 389: 865.
- [9] PERRENOT P, PAIRIS S. Sulphur corrosion effect on the electrical performance of silver films elaborated by physical vapor deposition[J]. Vacuum, 2019, 163: 26-30.
- [10] ADRIANA I, MANUEL P, KHANH H, et al. Electrochemical deposition of silver from 1-ethyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate[J]. Electrochimica acta, 2011, 56: 10332-10339.
- [11] BASILE A, BHATT A I, ANTHONY P, et al. An investigation of silver electrodeposition from ionic liquids: Influence of atmospheric water uptake on the silver electrodeposition mechanism and film morphology[J]. Electrochimica acta, 2011, 56(7): 2895-2905.

- [12] AABOUBI O, HOUSNI A. Thermoelectrochemical study of silver electrodeposition from nitric and tartaric solutions[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2012, 677-680: 63-68.
- [13] HU Yong-jun, ZHANG Hai-yan, CHENG Xiao-ling, et al. Electroless plating of silver on cenosphere particles and the investigation of its corrosion behavior in composite silicon rubber[J]. *Applied surface science*, 2011, 257(7): 2813-2817.
- [14] YU Dan, KANG Gen-gen, TIAN Wei-cheng, et al. Preparation of conductive silk fabric with antibacterial properties by electroless silver plating[J]. *Applied surface science*, 2015, 357: 1157-1162.
- [15] MU Shi-peng, XIE Hua-yang, WANG Wei, et al. Electroless silver plating on PET fabric initiated by in situ reduction of polyaniline[J]. *Applied surface science*, 2015, 353: 608-614.
- [16] HUANG Bei, GAN Wei-ping, GUO Gui-quan, et al. Electroless silver plating on Pb-based glass frits by a one-step activation method without stannum and palladium[J]. *Ceramics international*, 2014, 40(1): 393-397.
- [17] NJAGI J I, NETZBAND C M, GOIA D V. Deposition of hermetic silver shells onto copper flakes[J]. *Journal of colloid and interface science*, 2017, 488: 72-78.
- [18] 刘海萍, 毕四富, 常健, 等. 铜基体无氰置换镀银工艺研究[J]. *表面技术*, 2011, 40(2): 69-71.
LIU Hai-ping, BI Si-fu, CHANG Jian, et al. Study on cyanide-free silver plating process for copper substrate[J]. *Surface technology*, 2011, 40(2): 69-71.
- [19] XU X, LUO X, ZHUANG H, et al. Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance[J]. *Materials letters*, 2003, 57(24): 3987-3991.
- [20] GABORONE D, LESABE N M, POOE E. EIS combined with SERS: A tool to study the adsorption of $S_2O_3^{2-}$ and PMT in silver electroplating conditions[J]. *Electrochimica acta*, 1999, 44(24): 4129-4137.
- [21] MIRANDAHERNANDEZ M, GONZALEZ I. Study of the silver electrodeposition with non-stationary techniques in an ethylamine aqueous medium[J]. *Electrochimica acta*, 1997, 42(15): 2295-2303.
- [22] OLIVEIRAG M D, BARBOSAL L, BROGGI R L, et al. Voltammetric study of the influence of EDTA on the silver electrodeposition and morphological and structural characterization of silverfilms[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2005, 578(1): 151-158.
- [23] 滕培秀, 魏喆良. 铜基材乙醇体系浸镀银工艺的研究[J]. *表面技术*, 2011, 40(4): 65-68.
TENG Pei-xiu, WEI Zhe-liang. Immersion silver-plating process research on copper substrate in ethanol system[J]. *Surface technology*, 2011, 40(4): 65-68.
- [24] 滕培秀, 魏喆良, 赵伟. 乙醇体系中铜基材浸镀银的动力学研究[J]. *表面技术*, 2012, 41(2): 45-49.
TENG Pei-xiu, WEI Zhe-liang, ZHAO Wei. The kinetic study of immersion silver-plating process research on copper substrate in ethanol system[J]. *Surface technology*, 2012, 41(2): 45-49.
- [25] LI J, DU C W, LIU Z Y, et al. Effect of microstructure on the corrosion resistance of 2205 duplex stainless steel. part 2: Electrochemical noise analysis of corrosion behaviors of different microstructures based on wavelet transform[J]. *Construction and building materials*, 2018, 189 (20): 1294-1302.
- [26] LIU Gui-chang, HUANG Zong-xiang, WANG Li-da, et al. Effects of Ce^{4+} on the structure and corrosion resistance of electroless deposited Ni-Cu-P coating[J]. *Surface & coatings technology*, 2013, 222(19): 25-30.
- [27] ASHASSI-SORKHABI H, MORADI-HAGHIGHI M, HOSSEINI M G. Effect of rare earth (Ce, La) compounds in the electroless bath on the plating rate, bath stability and microstructure of the nickel-phosphorus deposits[J]. *Surface & coatings technology*, 2008, 202(9): 1615-1620.
- [28] 高保娇, 蒋红梅, 张忠兴. 用银氨溶液对微米级铜粉镀银反应机理的研究[J]. *无机化学学报*, 2000, 16(4): 669-674.
GAO bao-qiao, JIANG Hong-mei, ZHANG Zhong-xing. Study on mechanism of silver plating reaction of micron copper powder with silver ammonia solution[J]. *Journal of inorganic chemistry*, 2000, 16(4): 669-674.
- [29] SWITZER J A, HUNG C J, HUANG L Y, et al. electrochemical self-assembly of copper/cuprous oxide layered nanostructures[J]. *Journal of the American Shemical Society*, 1998, 120(14): 3530-3531.
- [30] BOHANNAN E W, HUANG L Y, MILLER F S, et al. In situ electrochemical quartz crystal microbalance study of potential oscillations during the electrodeposition of Cu/Cu₂O layered nanostructures[J]. *Langmuir*, 1999, 15(3): 813-818.
- [31] BUDEVSKI E, OBREtenov W, BOSTANOV W, et al. Noise analysis in metal deposition—expectations and limits[J]. *Electrochimica acta*, 1989, 34(8): 1023-1029.