doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.05.004

# 丁二酰亚胺体系银的电沉积过程\*

# 朱雅平,王 为

(天津大学 化工学院,天津 300072)

**摘** 要:采用循环伏安法(CV)测试,结合量子化学计算和扫描电子显微镜(SEM)分析,研究了配位剂丁二 酰亚胺对银电沉积过程的影响。结果表明:Ag<sup>+</sup>与丁二酰亚胺配位后,还原电位负移。不同丁二酰亚胺浓度 和 pH 值条件下,丁二酰亚胺与 Ag<sup>+</sup>形成的配合物形式以及配合物稳定性均不同。随着丁二酰亚胺浓度增 大以及 pH 值升高,形成的配合物也更稳定。当 pH 为 10 时,丁二酰亚胺与 Ag<sup>+</sup>能够形成稳定的配合物  $[Ag(C_4 H_4 NO_2)_2]^-, [Ag(C_4 H_4 NO_2)_3]^2 - 和[Ag_2(C_4 H_4 NO_2)_4]^2 - 。在适宜的电位范围内能够制备出结构致$ 密、表面平整的银镀层。

关键词:银离子;电沉积;丁二酰亚胺;配合物体系 中图分类号:TG174.441;O641 文献标志码:A 文章编号:1007-9289(2014)05-0039-06

### Silver Electrodeposition Process in Succinmide Solution

ZHU Ya-ping, WANG Wei

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract**: Effects of succinimide on the electrochemical reduction process of  $Ag^+$  in solution were investigated by cyclic voltammetry (CV), quantum chemical calculation and scanning electron microscope (SEM). The results show that reduction potential of  $Ag^+$  negatively shifts with the addition of complexing agent. Variation of the solution pH and complexing agent concentration affects the complex forms and stability. The compound complexed by succinimide and  $Ag^+$  is more stable when the complexing agent concentration and pH is higher.  $Ag^+$  are reduced as the form of  $[Ag(C_4 H_4 NO_2)_2]^-$ ,  $[Ag(C_4 H_4 NO_2)_3]^{2-}$  and  $[Ag_2 (C_4 H_4 NO_2)_4]^{2-}$  that are stable in the succinimide solution when pH is 10. The coating obtained under the optimum conditions is compact smooth.

Key words: silver ion; electrodeposition; succinimide; complexing

### 0 引 言

金属银以其特有的银白色金属光泽、延展 性、焊接性能和稳定的化学性质被广泛应用于各 类工业生产<sup>[1]</sup>、日常生活<sup>[2]</sup>及高技术行业和军工 生产领域<sup>[3]</sup>。金属银的导电率高且常温的导热 性好<sup>[4]</sup>,在电子通讯等工业领域应用很广<sup>[5-6]</sup>。但 是金属银有较高的标准电极电势(+0.799 V), 所以单纯的离子电沉积形貌、性能较差<sup>[7]</sup>。多年 来,氰化物电镀始终是电镀行业中应用最广泛的 镀种<sup>[8-9]</sup>,在电镀技术研究开发的早期,金属银成 为首先通过电沉积方法制得的几种金属之一<sup>[10]</sup>, 从而开创了电镀行业的新时代。但是氰化物有 极强的毒性,污染环境的同时更在危害人类健 康,所以开发无氰镀银工艺具有重要意义。长期 以来,人们一直在致力于开发无氰镀银工艺<sup>[11]</sup>。 截止目前,文献报道的无氰镀银工艺主要有甲基 磺酸镀银<sup>[12]</sup>、亚硫酸盐镀银<sup>[13]</sup>、硫代硫酸镀 银<sup>[14-15]</sup>、磺基水杨酸镀银<sup>[16]</sup>、烟酸镀银<sup>[17]</sup>、丁二酰 亚胺镀银<sup>[18]</sup>和 DMH<sup>[19-21]</sup>等,相关研究也都侧重 在工艺方面,而对电沉积机理的研究很少<sup>[22-23]</sup>,

**收稿日期**:2014-06-25;修回日期:2014-09-03;基金项目:\*国家重点基础研究发展计划(973计划)(2013CB632500) 作者简介:朱雅平(1990-),女(汉),山东德州人,硕士生;研究方向:电沉积铜、银合金

网络出版日期: 2014-09-12 08: 25; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140924.0918.001.html 引文格式: 朱雅平, 王为.丁二酰亚胺体系银的电沉积过程 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(5): 39-44.

从分子络合机理角度研究的也较少<sup>[24]</sup>。文中从 量子化学计算<sup>[25]</sup>,理论计算丁二酰亚胺与银络合 产物的能量,分析丁二酰亚胺与银离子络合产物 种类、同时从电化学测试入手<sup>[26]</sup>,结合对镀层的 形貌分析<sup>[27]</sup>,对丁二酰亚胺配位体系银的电沉积 过程进行了研究。

# 1 材料与方法

#### 1.1 测试溶液

试验所用丁二酰亚胺配位体系的溶液组成 及其浓度、pH值分别列于表1和表2。

 Table 1
 Composition of the succinimide solutions

No.	$C_{\mathrm{Ag}_2\mathrm{SO}_4}$ /	$C_{\rm C_4H_5NO_2}$ /	$C_{\mathrm{K_2}\mathrm{SO}_4}$ /	
	$(mol \cdot L^{-1})$	$(mol \cdot L^{-1})$	$(mol \bullet L^{-1})$	рп
$A_1$	25	0.1	0.2	9
$A_2$	25	0.15	0.2	9
$A_3$	25	0.2	0.2	9
$A_4$	25	0.25	0.2	9

表 2 不同 pH 值的丁二酰亚胺配位体系

Table 2 Different pH of the succinimide solutions

No	$C_{\mathrm{Ag}_2\mathrm{SO}_4}$ /	$C_{\rm C_4  H_5  NO_2}$ /	$C_{{ m K}_2  { m SO}_4}$ /	ъЦ
110.	$(mol \cdot L^{-1})$	$(mol \cdot L^{-1})$	$(mol \cdot L^{-1})$	pm
$B_1$	25	0.2	0.2	8
$B_2$	25	0.2	0.2	9
$B_3$	25	0.2	0.2	10

# 1.2 量子化学计算

采用 Gaussian03 程序,对丁二酰亚胺配位体 系进行量子化学计算。选择密度泛函方法 (DFT),基于电荷密度自洽的方法<sup>[28]</sup>,考虑电子 之间的相互作用<sup>[29]</sup>。运用混合基组对比配合物 分子结构,之后计算谐波振动频率,最终给出优 化后的配合物分子能量。丁二酰亚胺与银形成 的配合物分子中,C、O、H、N原子选用 B3LYP/6-31+g(d)基组,根据所采用的相关和交换泛函,可 以选择不同的 DFT 方法,其中 B3LYP 方法是使 用最为广泛的 DFT 方法<sup>[30]</sup>。银原子选用 LANL2DZ 赝势基组,银原子失去一个电子得到 银离子,价电子结构为 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>3d<sup>10</sup> 4s<sup>2</sup>4p<sup>6</sup>4d<sup>10</sup>, 赝势即不计算内层电子, 外层价电子 采用一般的基组。一方面减少不必要的计算量, 另一方面可以重金属相对论效应的修正<sup>[31]</sup>。计 算输入配合物初始结构摘自有机晶体结构数据 库, 并通过 Gaussview 进行调整。计算过程未考 虑溶剂化效应<sup>[32]</sup>。

## 1.3 循环伏安曲线测试

在 PARSTAT 2273 (Princeton applied research)电化学工作站上进行电化学测试。采用三 电极二回路的电化学测试体系,以金电极(1 cm× 1 cm)为工作电极,铂网(3.5 cm×6.5 cm)为辅 助电极,饱和甘汞电极为参比电极,测试温度控 制在(25±1)℃。测试前工作电极先经布轮抛光, 之后进行电化学除油,以保证电极表面平整洁净。 循环伏安(CV)测试的扫描速度为 200 mV/s,起扫 电位为开路电位,扫描范围为-1.7~1.5 V,测试 过程中不搅拌。所给电位均为相对于饱和甘汞电 极的电位。

## 1.4 银镀层制备

采用厚度为2mm的纯铜试片作为基体进行 恒电流电沉积银镀层,电流密度为25mA/cm<sup>2</sup>, 温度为(25±1)℃,施镀时间为2h,镀液为丁二 酰亚胺配位体系优化工艺。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 量子化学计算结果分析

 $Ag^+$ 还原为银原子的标准电极电位为 0.799 V。 能提供孤对电子,与  $Ag^+$ 形成配位键的元素一般 有 N、O、S 和 P 等。含 N 元素的基团主要有氨 基( $-NH_2$ )、直链或成环的仲胺(-NHR)和叔 胺( $-NR_2$ ),含 O 元素的基团主要有羧基 (-COOH)、羟基(-OH)和羰基(C=O),含硫 元素的基团主要有巯基(-SH)和硫代羰基 (C=S);含 P 元素的基团主要有磷酸根、焦磷酸 根、有机磷酸。

丁二酰亚胺分子(图 1)具有环形羰基结构,且 羰基连有一个 NH 键,这使得丁二酰亚胺能像弱



Fig. 1 Molecular structure of succinimide

酸一样,在碱性环境下形成阴离子与金属配位。 相关研究<sup>[33]</sup>指出,丁二酰亚胺与Ag<sup>+</sup>存在多种配 位形态,目前尚无相关研究确切证实哪几种较为 常见。根据有机晶体数据库可以推测,丁二酰亚 胺与Ag<sup>+</sup>的配位形态可能有 $[Ag(C_4H_4NO_2)]$ 、  $[Ag(C_4H_4NO_2)_2]^-$ 、 $[Ag(C_4H_4NO_2)_3]^{2-}$ 和  $[Ag_2(C_4H_4NO_2)_4]^2-$ 几种,相关方程式为:

$$C_4 H_5 NO_2 \rightleftharpoons C_4 H_4 NO_2^- + H^+$$
(1)

$$C_{4}H_{4}NO_{2}^{-} + Ag^{+} \Longrightarrow [Ag(C_{4}H_{4}NO_{2})] (2)$$

$$2C_{4}H_{4}NO_{2}^{-} + Ag^{+} \Longrightarrow [Ag(C_{4}H_{4}NO_{2})_{2}]^{-}$$
(3)

$$3C_4 H_4 NO_2^{-} + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(C_4 H_4 NO_2)_3]^{2-}$$
(4)

$$4C_4 H_4 NO_2^{-} + 2Ag^+ \rightleftharpoons [Ag_2 (C_4 H_4 NO_2)_4]^{2-}$$
(5)

相关量子化学计算结果列于表 3。银离子与 丁二酰亚胺形成配合物的能量越低,配合物的稳 定性就越高。可以看出,银离子与丁二酰亚胺形 成 配 合 物 的 稳 定 性 递 减 顺 序 为:  $[Ag_2(C_4H_4NO_2)_4]^{2-} > [Ag(C_4H_4NO_2)_3]^{2-} >$  $[Ag(C_4H_4NO_2)_2]^- > [Ag(C_4H_4NO_2)]_0$ 配合 物的稳定性越高,电沉积过程就越难在阴极上被 还原。上述量子化学计算结果表明,丁二酰亚胺 配位体系中,配位离子还原由难至易的顺序为:  $[Ag_2(C_4H_4NO_2)_4]^{2-} > [Ag(C_4H_4NO_2)_3]^{2-} >$  $[Ag(C_4H_4NO_2)_4]^{2-} > [Ag(C_4H_4NO_2)_3]^{2-} >$  $[Ag(C_4H_4NO_2)_2]^- > [Ag(C_4H_4NO_2)]_0$ 

表 3 量子化学计算结果

Table 3 Results of the quantum chemical calculation

	())
Molecular formula	Complexes energy
$\left[\operatorname{Ag}(\operatorname{C}_{4}\operatorname{H}_{4}\operatorname{NO}_{2})\right]$	-1 432.624
$\left[\operatorname{Ag}(\operatorname{C}_{4}\operatorname{H}_{4}\operatorname{NO}_{2})_{2}\right]^{-}$	-1 677.462
$\left[\operatorname{Ag}(\operatorname{C}_4\operatorname{H}_4\operatorname{NO}_2)_3\right]^{2-}$	-1 999.065
$[Ag_2(C_4H_4NO_2)_4]^{2-}$	-2 190.652

### 2.2 丁二酰亚胺浓度对银离子沉积电位的影响

金电极在不同丁二酰亚胺浓度溶液(表1中  $A_1 \sim A_4$ )中的循环伏安曲线如图2所示。其中, 图2(a)为整体图,图2(b)为阴极局部放大图。扫 描电位范围是 $-1.7 \sim 1.5$ V。循环伏安曲线数据 列于表4和表5。可以看出,丁二酰亚胺体系中 循环伏安曲线的阴极扫描过程有4个还原峰(记 为 $P_a \sim P_d$ ),随着加入的丁二酰亚胺浓度的增加,  $P_a$ 的峰值电流逐渐减小,最终消失,而 $P_b$ 、 $P_c$ 和  $P_d$ 的峰值电流逐渐增大。电位负移至-1.5 V 后,可以在金电极表面观察到明显的气泡析出, 电极开始析氢。可以认为,阴极峰 $P_a$ 、 $P_b$ 、 $P_c$ 和  $P_d$ 分别对应丁二酰亚胺与银离子形成的不同配 合物的还原。峰电位越负,对应的配合物越难还 原。随着配位剂浓度的增高,不稳定的配位形态 都继续配位,形成更稳定的配位形态,使反应的还 原反应阻力增大,还原电位负移,且配位剂浓度越 高,稳定配位形态的浓度越大,峰值电流越高。

由表 4 和表 5 数据及量子化学计算结果可以 推测,形成还原峰  $P_a$  的配合物应该为  $[A_g(C_4 H_4 NO_2)],与 P_b 对应的配合物应该为$  $[A_g(C_4 H_4 NO_2)_2]^-,与 P_c 对应的配合物应该为$  $[A_g(C_4 H_4 NO_2)_3]^{2-},与 P_d 对应的配合物应该为$  $[A_{g_2}(C_4 H_4 NO_2)_4]^{2-}$ 。



图 2 金电极在不同丁二酰亚胺浓度溶液中的循环伏安 曲线

Fig. 2 CV curves of Au electrode in the solution of different concentration

# 表 4 不同丁二酰亚胺浓度溶液(表 1)的循环伏安 曲线峰值电位

Table 4CV peak potential data for the solution of dif-ferent concentration(V)

No.	$E_{P_{a}}$	$E_{P_{\mathrm{b}}}$	$E_{P_{c}}$	$E_{P_{\mathrm{d}}}$
$A_1$	0.1	-0.3	-0.8	-1.2
$A_2$	0.1	-0.3	-0.8	-1.2
$A_3$		-0.3	-0.8	-1.2
$A_4$		-0.3	-0.8	-1.2

### 表 5 不同丁二酰亚胺浓度溶液(表 1)的循环伏安曲线 峰值电流

Table 5CV peak current data for the solution of differ-<br/>ent concentration(mA)

No.	$i_{P_a}$	$i_{P_{ m b}}$	$i_{P_{ m c}}$	$i_{P_{\mathrm{d}}}$
$A_1$	0.5	0.8	5.6	3.0
$A_2$	0.5	0.8	5.6	3.0
$A_3$	0	0.9	5.8	3.3
$A_4$	0	1.0	6.0	3.3

### 2.3 pH 值对银离子沉积电位的影响

金电极在不同 pH 值溶液中的循环伏安曲线 如图 3 所示。其中图 3(a)为整体图,图 3(b)为阴 极局部放大图。扫描电位范围是-1.7~1.5 V。 循环伏安曲线相关数据列于表 6 和表 7,溶液 pH 值对丁二酰亚胺与银离子形成配合物的电化学 还原过程影响显著。

弱碱性(pH=8、pH=9)溶液中,阴极扫描过 程有4个还原峰,分别记为 $P_e$ 、 $P_f$ 、 $P_g$ 和 $P_h$ 。随 着 pH值的增加, $P_e$ 、 $P_f$ 两个峰的峰电流逐渐减 小且峰值电位负移,至 pH=10时 $P_e$ 最终消失,  $P_g$ 和 $P_h$ 峰的峰值电流逐渐增大且峰电位负移, 电位负移至一1.5 V后,金电极表面开始析出气 泡,为析氢过程。循环伏安曲线上不同的还原峰对 应不同配合物的还原。随着溶液 pH值的增加,丁 二酰亚胺与银离子形成的配合物逐渐向更稳定的 配位状态转变。丁二酰亚胺体系中,pH值较低时 溶液中游离的 C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 比较少,所以形成的 [Ag(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>逐渐增多。pH值越高,溶 液中稳定状态配合物[Ag(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>的浓度 越大,表现出循环伏安曲线上的峰电流越高。综 合考虑  $Ag^+$ 与丁二酰亚胺不同配合物的量子化 学计算结果以及循环伏安曲线特征,可以认为峰  $P_e 应该为[Ag(C_4H_4NO_2)]$ 的还原,峰  $P_f$ 则应该 为 $[Ag(C_4H_4NO_2)_2]^-$ 的还原,而峰  $P_g$ 应该为  $[Ag(C_4H_4NO_2)_3]^2^-$ 的还原,第4个峰  $P_h$ 应该为  $[Ag_2(C_4H_4NO_2)_4]^2^-$ 的还原。



图 3 金电极在不同 pH 值丁二酰亚胺溶液中的循环伏 安曲线

Fig. 3 CV curves of Au electrode in the solution of different concentration

# 表 6 不同 pH 值丁二酰亚胺溶液(表 2)的循环伏安曲线 峰值电位

Table 6 CV peak potential data for the solution of different pH (V)

No.	$E_{P_{\mathrm{e}}}$	$E_{P_{\mathrm{f}}}$	$E_{P_g}$	$E_{P_{\mathrm{h}}}$
B <sub>1</sub>	0	-0.27	-0.75	-1.15
$B_2$	0	-0.28	-0.80	-1.20
B <sub>3</sub>		-0.30	-0.90	-1.23

# 表 7 不同 pH 值丁二酰亚胺溶液(表 2)的循环伏安 曲线峰值电流

Table 7CV peak current data for the solution of differ-ent pH(mA)

No.	$i_{P_{\mathrm{e}}}$	$i_{P_{\mathrm{f}}}$	$i_{P_{\mathrm{g}}}$	$i_{P_{\mathrm{h}}}$
$B_1$	0.3	1.0	5.3	3.0
$B_2$	0.2	0.7	5.5	3.2
$B_3$	0	0.3	6.8	3.5



(a) Surface morphology

### 2.4 银镀层表面形貌分析

以丁二酰亚胺为配位剂,在表2第3组溶液 中电沉积制备了厚度约20μm的金属银镀层,其 表面形貌如图4所示。可以看出,图4(a)银镀层 表面均匀、平整、细致,放大后(图4(c))银镀层表 面呈现细小的粒状。上述结果表明,以丁二酰亚 胺为配合剂的配合物体系,在适宜的电流密度下 能够制备出表面形貌良好的银镀层。



(b) Magnification of area in (a)

图 4 最优工艺条件下银镀层表面的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM morphologies of silver plating obtained under the optimum conditions

# 3 结 论

采用量子化学计算与循环伏安测试相结合的方法,研究了以丁二酰亚胺为配位剂的配位体系中银的电沉积过程。结果表明:

(1) 在组成为 0.025 mol/L 的  $Ag_2SO_4$ , 0.3 mol/L的  $C_4H_5NO_2$  和 0.2 mol/L 的  $K_2SO_4$ 的碱性溶液中,丁二酰亚胺与银形成的配合物有  $[Ag(C_4H_4NO_2)]$ 、[ Ag (  $C_4H_4NO_2$  )<sub>2</sub> ]<sup>-</sup>、  $[Ag(C_4H_4NO_2)_3]^{2-}$ 和 $[Ag_2(C_4H_4NO_2)_4]^{2-}$ 4种 形态。

(2)不同形态配合物在阴极电沉积由难至易的顺序依次为: [Ag2 (C4H4NO2)4]<sup>2-</sup>、
[Ag(C4H4NO2)3]<sup>2-</sup>、[Ag (C4H4NO2)2]<sup>-</sup>、
[Ag(C4H4NO2)]。

 (3) 当溶液的 pH 值为 10 时,配位体系稳定存在的配合物为[Ag(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2-</sup>和 [Ag<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>。

(4) 以丁二酰亚胺为配合剂的配合物体系, 在适宜的电流密度下能够制备出表面平整光亮的银镀层。

# 参考文献

- [1] 胡进,吴慧敏. 氰化镀银光亮剂的研究现状及发展 [J]. 材 料保护,2002,35(1):31-34.
- [2] 赵怀志. 银的主要应用领域和发展现状 [J]. 云南冶金, 2002, 31(3): 118-122.
- [3] 杨维生.印制板化学镀银涂覆处理工艺研究及质量控制探 讨[J].电子电路与贴装,2004(2):1-22.
- [4] Cullon D, 丁志廉. 各种基板材料的表面涂覆对高频信号 损失的影响[J]. 印制电路信息, 2002(4): 48-52.
- [5] 蔡建九, 唐电, You S X. 印制电路板表面终饰工艺的研究 与发展趋势 [J]. 金属热处理, 2006, 31(1): 8-12.
- [6] 李贤成. 镀银防变色处理 [J]. Electroplating & Pollution Control, 2002, 22(6): 36-37.
- [7] 罗耀宗. 餐具的装饰性局部镀金、银 [J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(5): 45-46.
- [8] 蔡积庆. 耐热耐蚀性镀银工艺 [J]. 电镀与环保, 2003, 23 (1): 19-21.
- [9] Blair A. Silver plating [J]. Metal Finishing, 2004, 102
   (4A): 255-263.
- [10] Leahy, Elizabeth P, Karustis. Non-cyanide acidic silver electroplating bath and additive therefore [P]. US: 4067784. 1978-01-10.
- [11] 张庆,成旦红,郭国才.无氰镀银技术发展及研究现状

[J]. 电镀与精饰, 2007, 29(5): 12-17.

- [12] 王兵,郭鹤桐,于海燕.甲基磺酸电镀银镀层工艺的研究 [C].中国电子学会电子制造与封装技术分会.电子电镀 年会论文集,北京:2001,198-201.
- [13] 刘奎仁, 吕久吉, 谢锋. 亚硫酸盐无氰镀银工艺 [J]. 沈阳 黄金学院学报, 1997, 16(4): 258-263.
- [14] 岑启成.硫代硫酸铵无氰镀银新工艺[J]. 电机电器技术, 1982,2(11):32-35.
- [15] 苏永堂,成旦红,李科军,等.硫代硫酸盐无氰脉冲镀银工 艺研究[J].电镀与精饰,2005,27(2):14-18.
- [16] 田洪丽,于锦,单颖会. 脉冲参数对磺基水杨酸镀液镀银 性能的影响[J]. 电镀与精饰,2009,31(9):9-16.
- [17] 徐晶,郭永,胡双启.双脉冲烟酸电镀银 [J]. 材料保护, 2010,43(3):44-46.
- [18] 周永璋,丁毅,陈步荣.丁二酰亚胺无氰镀银工艺[J].表 面技术,2003,32(4):51-52.
- [19] 卢俊峰,安茂忠,郑环宇,等.5,5-二甲基乙内酰脲无氰 镀银工艺的研究 [J]. 电镀与环保,2007,27(1):9-11.
- [20] 杨培霞, 吴青龙, 安茂忠. 焦磷酸钾对 DMH 无氰镀银的 影响 [J]. 电镀与环保, 2008, 28(5): 22-24.
- [21] 肖文涛, 王为. 2,2-联吡啶光亮剂对 5,5-二甲基乙内酰脲 无氰镀银性能的影响 [J]. 材料保护, 2010, 43(4): 98-100.
- [22] Jayakrishnan S, Natarajan S R. Alkaline non-cyanide bath for electro-deposition of silver [J]. Metal Finishing, 1996, 94(5): 12-15.
- [23] Sriveeraraghavan S, Krishnan R M, Natarajan S R. Silver electro-deposition from thiosulfate solutions [J]. Metal Finishing, 1998, 87(1): 115-117.
- [24] Masaki S, Inoue H, Honma H. Mirror-bright silver plating from a cyanide-free bath [J]. Metal Finishing, 1998, 96(1): 16-20.
- [25] 方景礼. 电镀配合物-理论与应用 [M]. 北京: 化学工业 出版社, 2007.
- [26] Yukio N, Shuichi Y, Kimiko K. Non-Cyanide silver electroplating liquid [P]. JP: 11302893A. 1999-11-02.

- [27] Johnson R, Donald R. Silver electrodeposition process [P]. US: 4265715. 1981-05-05.
- [28] Suman Roy, Tapan Kumar Mondal, Partha Mitra, et al. Synthesis, structure, spectroscopic properties, electrochemistry, and DFT correlative studies of N-[(2-pyridyl) methyliden]-6-coumarin complexes of Cu(I) and Ag(I) [J]. Polyhedron, 2011, 29(16): 913-922.
- [29] Papia Dattaa, Ambika Prasad Mukhopadhyaya, Prasenjit Mannab. Structure, photophysics, electrochemistry, DFT calculation, and in - vitro antioxidant activity of coumarin schiff base complexes of group 6 metal carbonyls [J]. Journal of Inorganic Biochemistry, 2011, 105: 577-588.
- [30] Papia Datta, Dibakar Sardar, Ambika Prasad Mukhopadhyay. Group-6 metal carbonyl complexes of pyridylbenzoxazole and pyridylbenzothiazole: synthesis, structure, electrochemistry, photophysical property and DFT calculations [J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2011, 696: 488-495.
- [31] Suman Roy, Tapan Kumar Mondal, Partha Mitra. Copper (I)/silver(I) phosphine N-{(2-pyridyl)methyliden}-6- coumarin complexes: syntheses, structures, redox inter-conversion, photophysical properties and DFT computation [J]. Polyhedron, 2013, 51(22): 27-40.
- [32] Mihaylov Tz, Trendafilova N, Kostova I, et al. DFT modeling and spectroscopic study of metal-ligand bonding in La (III) complex of coumarin-3-carboxylic acid [J]. Chemical Physics, 2006, 327(2/3): 209-219
- [33] Pavlovich George Z, Luthy Richard G. Complexation of metals with hydantoins [P]. Great Britain: 0043-1354. 1988-03-22.

 作者地址:天津市南开区卫津路 92 号
 300072

 天津大学 11 教学楼 323 室
 Tel: (022) 2740 2895 (王为)

 E-mail: wwangg11@tju, edu, cn

(责任编辑:常青)