

無硼酸添加之綠色化學鍍鎳製程開發

林廉豪 / 大同大學機械與材料工程學系

何享穎 / 優勝奈米科技技術長

許景翔 / 優勝奈米科技董事長

本研究為開發一種無硼酸添加劑—UW-201 無硼鍍鎳添加劑，作為鍍鎳緩衝劑。相對於傳統的鍍鎳製程，「環保鍍鎳製程」有大於 98% 的電鍍沈積效率及較高的電流密度操作範圍，對提高產能、生產效率以及更簡易與便宜的廢水處理費用。目前各國對於永續發展日益重視，對環境低衝擊的製程將會越來越受到重視，故「綠色化學鍍鎳製程」對於永續發展目標有明顯的助益。

一、前言

鍍鎳的方法可以劃分為電鍍及化學鍍，而電鍍又可再依照其鍍浴類型分為氨基磺酸鎳型、硫酸鎳型等。由於鎳的質地堅硬，並具有良好的機械性及延展性，且鎳金屬與周圍空氣的反應速率則相當緩慢，因為在其表面則會形成一層帶保護性質的氧化層。由於鎳鍍層的內應力低、硬度高，且具有極為優越的

延展性，故鎳被廣泛被用作於各種表面的鍍材。

在電鍍鎳時，pH 值對鍍層性能及電解液性能影響極大，鎳鍍浴的 pH 值得最佳區間為 3~5 之間。當鍍鎳液的 pH 值過低、過高時，鍍層將易產生漏鍍。電鍍鎳的硼酸有 pH 緩衝作用，減少在高電流密度下的燒焦現象。故 pH 值緩衝劑的硼酸便成為電鍍鎳時相當重要的因素。

近年來國際各國正在立法，通過更為嚴格的环境法規，降低製造業對於環境的破壞。其中涉及到製造業在開發、製造、包裝、運輸等環節，皆限制諸多化學品的使用。其中被禁用的許多化學品中，即包含硼酸。歐盟化學總署已將硼酸列入高度關切物質 (SVHC) 的候選清單中⁽¹⁾，硼酸會導致水生生物生長與生育障礙的研究案例，特別是如果曝露量足夠高的情況下，情況會特別嚴重。

在台灣的依據水污染防治法⁽²⁾，金屬表面處理業者硼放流水標準為 12 ppm。並且逐年加嚴，預計於 2024 年標準為 10 ppm，2027 年標準為 5 ppm。也可看到目前立法也逐漸重視硼的排放。

根據行政院環境保護署毒物及化學物質局⁽³⁾指出：硼酸為會被人體腸胃道或是受損的皮膚迅速吸收，且不易排出的蓄積性毒物。倘若暴露量太大或累積量過多時，便會引起中毒。中毒現象包括皮膚紅疹、脫屑；噁心、嘔吐、腹瀉、休克、昏迷等，嚴重者可能對胃、肝、腎、肺，甚至對腦造成危害。因此現今全球規定的硼放流水排放標準為愈趨嚴格。

無硼酸的替代方式，Fumitaka Saito 等人提出採用蘋果酸取代硼酸作為添加劑，可獲得與硼酸相似的電鍍成果⁽⁴⁾。另外，Tadashi Doi 等人提出採用檸檬酸取代硼酸作為添加劑，會展現出優異的陰極電流效率與 pH 值緩衝能力⁽⁵⁾。然而取

表 1 世界各國廢水硼含量規定限值

國家	世衛組織	以色列	歐盟	日本	台灣
廢水硼含量限值	0.5 mg/L	0.4 mg/L	1 mg/L	1 mg/L	1 mg/L

代硼酸的添加劑，仍只能夠部分降低硼酸的添加量，而無法完全取代硼酸的使用。

業界處理含硼廢水多選擇化學沉澱法、硼選擇性樹脂等方式⁽⁶⁾。其中化學沉澱法所產生的固體廢棄物，以及硼選擇性樹脂中所使用的樹脂與吸附材，多半要價不菲且再生不易，又會成為環境處理中的一大問題，此種循環模式並無法解決環境問題。本研究開發出在電鍍鎳系統中不含硼酸的添加劑，不但不會衍生出更多危害，亦能符合現今所需的環保標準。

二、實驗方法

本研究對於傳統氨基磺酸鎳製程的硼酸取代測試。第一個部分會先對已獲得中華民國發明專利（發明第 1779884 號）的 UW-201 無硼鎳鍍添加劑進行實驗，改變添加量觀察對於陰極沉積效率的影響。第

二部分會對傳統的硼酸鎳系統與 UW-201 無硼鎳系統進行對比實驗，觀察在不同電流密度下的鍍層外觀與電子顯微鏡（SEM）下的表面形貌。第三部分會對傳統的硼酸鎳系統與 UW-201 無硼鎳系統的電鍍結果進行信賴性的對比性測試。其中電鍍鎳的流程，可參考圖 1 的電鍍鎳的流程。

整個電鍍鎳的流程，包含電解脫脂、硫酸酸洗、電鍍鎳、烘乾與水洗等流程。

針對 UW-201 無硼鎳添加劑對於陰極沉積效率的測試，使用氨基磺酸鎳為 100 g/L，氯化鎳為 15 g/L，UW-201 無硼鎳添加劑為 1.5-75 g/L。操作條件固定陰極銅片面積為 0.25 dm²，操作電流為 10 ASD，操作時間為 300 秒。改變不同的 UW-201 無硼鎳添加劑的添加量，觀察對陰極沉積效率的影響。

三、結果與討論

(一) UW-201 無硼鎳添加劑對於陰極沉積效率的結果

UW-201 無硼鎳添加劑的添加量為 1.5-75 g/L，觀察對陰極沉積效率的影響。其中的理論陰極沉積效率，根據法拉第電解第一定律，物質在電解過程中，物質生成的質量與通過電極的電量成正比，可得知以下方程式 (1)：

$$Q = I \times t \dots (1)$$

其中 Q 為庫倫，單位為 coul。
I 為電流，單位為 Amp。t 為時間，單位為秒。

根據法拉第電解第二定律，物質在電解過程中，產生物質的質量與化學當量成正比，可得知以下方程式 (2)：

$$\frac{Q}{96500} = \frac{W}{M} \times Z \dots (2)$$

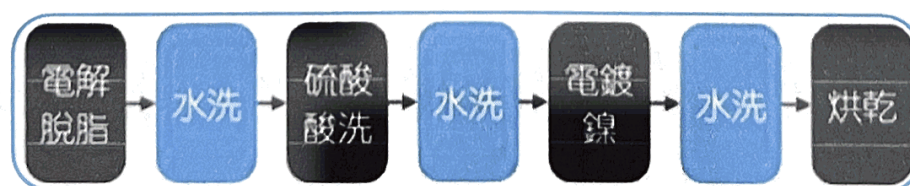


圖 1 電鍍鎳流程

其中 Q 為庫倫，單位為 coul。
 W 為電解過程中物質的重量，單位為公克。 M 為原子量，單位為 g/mole。 Z 為物質的化學當量。

綜合法拉第電解第一定律與第二定律，即方程式 (1) 與方程式 (2) 結合，可得到電解過程中，產生物質的重量會與電流、電解時間、物質的原子量與物質的化學當量有關，可得知以下方程式 (3)：

$$W = \frac{I \times T \times 3600 \times M}{96500 \times Z} \dots (3)$$

其中鎳的原子量 M 為 58.7 g/mole，鎳的化學當量 Z 為 2，可得知鎳的電解過程中，產生的重量與電流、電解時間之間的關係，可得知以下方程式 (4)：

$$W = 1.095 \times I \times T \dots (4)$$

其中 W 為電解鎳的重量，單位為公克。 I 為電流，單位為 Amp。 T 為電解時間，單位為小時。

因此當操作電流為 10 ASD，陰極面積為 0.25 dm^2 ，操作時間 300 秒，所獲得的理論陰極沉積重量為 0.228 公克。採用 UW-201 無硼鎳添加劑的添加量為 1.5-75 g/L，實驗結果整理於圖 2 所示。

實驗結果顯示，當 UW-201 無硼鎳添加劑的添加量在 1.5-37.5 g/L，陰極電流效率皆大於 98%。當添加量達到 75 g/L 時，陰極電流效率大幅度下降到 75.9%。因此 UW-201 無硼鎳添加劑的操作添加量為 1.5-37.5 g/L，並且最佳條件為 12 g/L 時，有最佳陰極電流效率 99.1%。

(二) 硼酸鎳系統與 UW-201 無硼鎳系統，在不同電流密度下的鍍層外觀與電子顯微鏡下的表面形貌對比測試結果

考慮在兩種不同的鍍鎳系統下，硼酸鎳系統採用氨基磺酸鎳

為 100 g/L，氯化鎳為 15 g/L，硼酸為 30 g/L。無硼酸鎳系統為氨基磺酸鎳為 100 g/L，氯化鎳為 15 g/L，UW-201 無硼鎳添加劑為 12 g/L。在不同的操作電流密度與時間下的表面形貌的實驗結果，可參考表 2 所示。

在硼酸鎳系統，當操作電流密度在 1-10 ASD 之間，外觀上沒有問題，皆為鍍層正常的外觀。但當操作電流密度在 15-25 ASD 的條件下，外觀上就出現異常，產生鍍層白霧的外觀。在高電流密度下，結晶顆粒變得粗大導致的外觀異常。另外，在 UW-201 無硼鎳系統，操作電流密度在 1-25 ASD，外觀皆為鍍層正常的外觀，未發現有鍍層白霧的情況發生。

(三) 硼酸鎳系統與 UW-201 無硼鎳系統的信賴性對比測試

選擇在兩種不同的鍍鎳系統下，硼酸鎳系統採用氨基磺酸鎳為 100 g/L，氯化鎳為 15 g/L，硼酸為 30 g/L。無硼酸鎳系統為氨基磺酸鎳為 100 g/L，氯化鎳為 15 g/L，UW-201 無硼鎳添加劑為 12 g/L。操作條件固定陰極銅片面積為 0.25 dm^2 ，操作電流密度為 10 ASD 樣品進行信賴性測試對比，其中信賴性測試包含三種測試，分別為折彎測試、百格測試與鹽水噴霧測試，測試結果如表 3 所示。

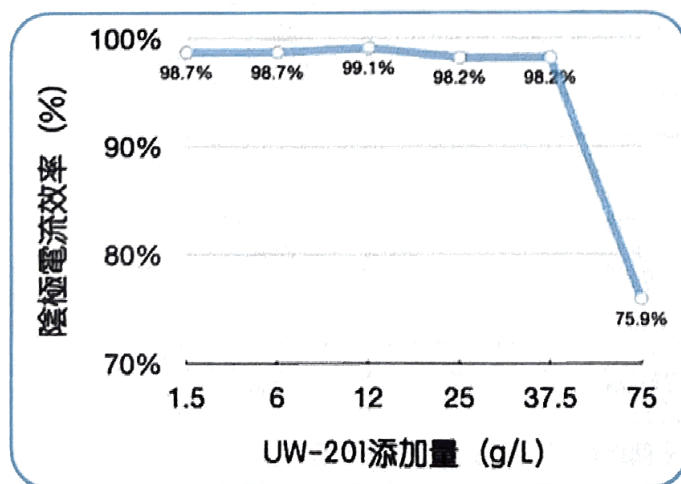


圖 2 不同 UW-201 無硼鎳鎳添加劑的添加量對陰極電流效率的影響

表 2 不同操作電流密度與時間下的表面形貌

鍍鍍系統	操作電流密度	操作時間	外觀
硼酸鍍鍍系統	1 ASD	300秒	OK
	5 ASD	60秒	OK
	10 ASD	30秒	OK
	15 ASD	20秒	NG
	25 ASD	12秒	NG
UW-201無硼鍍鍍系統	1 ASD	300秒	OK
	5 ASD	60秒	OK
	10 ASD	30秒	OK
	15 ASD	20秒	OK
	25 ASD	12秒	OK

表 3 不同鍍鍍系統中的信賴性測試結果整理

鍍鍍系統	操作電流密度	折彎測試	百格測試	鹽水噴霧測試
硼酸鍍鍍系統	10ASD	OK	OK	OK
UW-201無硼鍍鍍系統		OK	OK	OK

信賴性結果顯示，在操作電流密度為 10 ASD 下，不論硼酸鍍鍍系統與 UW-201 無硼鍍鍍系統中，皆無異常出現。可滿足折彎測試、百格測試與鹽水噴霧測試的規範。

四、結論

本研究對兩種鍍鍍系統進行對比，綠色環保鍍鍍製程「UW-201 無硼鍍鍍系統」可有效取代傳統的硼酸鍍鍍系統，其可增進鍍鍍的操作電流密度，並且可達到與硼酸鍍

鍍系統相同的鍍層信賴性。

綠色環保鍍鍍製程，其相對於傳統硼酸鍍鍍系統的優勢，可應用在各種欲鍍鍍工件作業。從源頭減少硼酸的使用，降低鍍鍍製程對於環境的衝擊，提升企業形象與競爭力。讓電鍍的製程提高效率亦能達到 ESG 的目標。

五、參考文獻

1. 歐洲化學總署公告高度關切物質 (SVHC) 清單，序號 30。
2. 全國法規資料庫，法規名稱：放流水標準。

3. 行政院環保署毒物及化學物質局，硼砂的毒性作用。
4. Fumitaka Saito, Keisuke Kishimoto, Yuzuru Nobira, Koichi Kobayakawa, Yuichi Sato, Nickel electroplating bath using malic acid as a substitute agent for boric acid, Metal Finishing, Volume 105, Issue 12, Pages 34-38, 59-60, (2007)
5. Tadashi Doi, Kazunari Mizumoto, Shin-ichi Tanaka, Tsugito Yamashita, Bright nickel plating from nickel citrate electroplating baths, Metal Finishing, Volume 102, Issue 4, Pages 26-35, (2004)
6. Noura Najid, Sanaa Kouzbou, Alejandro Ruiz-García, Soukaina Fellao, Bouchaib Gourich, Youssef Stiriba, Comparison analysis of different technologies for the removal of boron from seawater: A review, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 9, Issue 2, (2021)