

文章编号:1001-3849(2012)01-0005-04

空心玻璃微珠偶联化学镀银的研究

朱国庆¹, 文力², 张辉¹

(1. 西安工程大学 纺织与材料学院, 陕西 西安 710048; 2. 西安工程大学 环境与化学工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 使用氨丙基三乙氧基硅烷偶联剂改性空心玻璃微珠表面, 然后直接实施化学镀银, 借助红外光谱、扫描电镜和 X-射线衍射测试手段对偶联改性效果、镀层表面形貌和结构进行了表征。测试结果表明, 与胶体钯活化法和硝酸银活化法化学镀银相比, 空心玻璃微珠偶联表面改性直接化学镀银的镀层更为致密、均匀, 银利用率高, 导电性好, 结合力强。

关键词: 空心玻璃微珠; 硅烷偶联剂; 化学镀银

中图分类号: TQ153.16 文献标识码: A

Electroless Silver Plating on Hollow Glass Microsphere Modified by Silane Coupling Agent

ZHU Guo-qing¹, WEN Li², ZHANG Hui¹

(1. School of Textile & Materials, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China; 2. School of Environmental & Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

Abstract: Surface of hollow glass microsphere was firstly modified by silane coupling agent, and then applying electroless silver plating directly. Surface morphology and structure of the coating were characterized by FTIR, SEM and XRD techniques. Results showed that compared with the colloidal palladium activation and silver ammonium solution activation methods, this silane coupling method could result in a uniform and compact coating with superior conductivity, higher adhesion and better silver utilization.

Keywords: hollow glass microsphere; silane coupling agent; electroless silver plating

引言

空心玻璃微珠具有质轻、介电常数和导热系数低、抗冲击和化学稳定性优良等特性^[1], 采用化学镀工艺在表面实施镀镍、镀铜和镀银, 能够得到包覆金属的导电粉体, 可用于电磁波屏蔽涂料^[2]。王宇等^[3-6]使用氯化钯活化空心玻璃微珠再化学镀银, 探讨了化学镀银工艺; 陈步明等^[7-9]研究了硝酸银活化化学镀银中不同表面活性剂对化学镀银的影响; 张秋禹等^[10-11]对空心玻璃微珠经硅烷偶联剂 KH550 偶联改性后再活化, 对预处理的玻璃微珠进

行化学镀镍, 可得到包覆镍层的空心玻璃微球。

以往使用钛酸酯偶联剂处理空心玻璃微珠, 在超声波辅助条件下化学镀银, 研究了不同还原剂化学镀银微珠的导电和光谱反射特性^[12]。本文选用进口空心玻璃微珠, 用硅烷偶联剂改性后直接化学镀银, 从结合牢度、质量增加率、银利用率、导电等方面研究了空心玻璃微珠化学镀银的性能。

1 实验部分

1.1 实验材料

空心玻璃微珠选用进口白色空心玻璃微珠, 抗

收稿日期: 2011-06-07

修回日期: 2011-07-13

压强度 5.50 kPa, 相对密度 0.38 g/cm³, 平均 d 为 40 μm 。

化学药品为氨丙基三乙氧基硅烷(硅烷偶联剂 Z6011)、缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷(Z6040)和甲基丙基酰氧基丙基三甲氧基硅烷(Z6030), 道康宁公司提供。硝酸银、氢氧化钠、氨水、葡萄糖、酒石酸、盐酸和无水乙醇等均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 空心玻璃微珠偶联改性

空心玻璃微珠的改性方法, 将一定量的硅烷偶联剂添加到 V (无水乙醇): V (去离子水) 为 1:1 溶液中, 待其充分水解, 加入适量的空心玻璃微珠, 磁力搅拌一定时间后真空抽滤, 在 110 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 10 min。

空心玻璃微珠处理方法为: 去油 \rightarrow 水洗 \rightarrow 真空抽滤 \rightarrow 干燥 \rightarrow 硅烷偶联剂改性 \rightarrow 真空抽滤 \rightarrow 干燥。

1.2.2 空心玻璃微珠化学镀银

将葡萄糖与酒石酸的混合溶液加热煮沸 5 min, 冷却后加入一定量的无水乙醇; 将改性后的空心玻璃微珠添加到银氨溶液中, 然后缓慢加入到葡萄糖与酒石酸的混合溶液中并不断搅拌, 待镀覆完成后用去离子水冲洗 3 次, 120 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h。采用单因素分析法研究硝酸银、葡萄糖、氢氧化钠、无水乙醇和装载量对空心玻璃微珠化学镀银的质量增加率、银利用率、体积电阻率、反应时间和耐磨等性能的影响, 优化无活化化学镀银工艺和配方, 并与氯化钾活化法化学镀银进行比较。

1.3 性能测试与表征

1) 质量增加率测定。用 BT124S 型分析天平分别称量空心玻璃微珠化学镀银前、后的质量, 计算质量增加率。

2) 银利用率测定。依据化学镀银反应式计算银利用率, $m = m_1/m_2 \times 100\%$ 。式中: m_1 为空心玻璃微珠实际包覆银的质量; m_2 为化学反应硝酸银理论析出的质量。

3) 导电性能测定。在非金属圆柱体中添加适量的镀银空心玻璃微珠, 以 200 kPa 的压力将空心玻璃微珠压实, 将 VC9806⁺ 型数字万用表两极埋入两端测量电阻 R , 计算电阻率 $\rho = (R \times S)/h$ 。式中: S 为圆柱体截面积; h 为填料高度。

4) 结合牢度测定。用分析天平称量 0.1 g 空心玻璃微珠化学镀银, 用约 1.96 N 载荷压在 A4 纸上, 以一点为中心画圆旋转摩擦 10 圈, 去除多余空心玻

璃微珠, 根据白纸上留下的摩擦痕迹判断镀层与空心玻璃微珠的结合牢度, 痕迹越重表明镀银层结合牢度越差。

5) 结构表征。采用溴化钾压片法用 Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪测试空心玻璃微珠偶联改性效果; 用 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜观察空心玻璃微珠表面形貌; 用 XRD-7000S 型 X-射线衍射仪对镀层结构进行分析, Cu 靶, $K\alpha_1$ 辐射, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 20 \sim 80 $^{\circ}$, 扫描速度 10 $^{\circ}/\text{min}$, 并根据谢乐公式计算晶粒尺寸 $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$, 其中 $K = 0.89$, $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$, β 为半高宽, θ 为 Bragg 角。

2 结果与讨论

2.1 空心玻璃微珠化学镀银比较

采用三种硅烷偶联剂对空心玻璃微珠进行改性, 然后化学镀银, 化学镀银性能测试结果见表 1。

由表 1 可以看出, 三种偶联剂改性的空心玻璃微珠化学镀银后的质量增加率、银利用率都相对较高, 电阻率相差较小, 但用 Z6011 改性后的空心玻璃微珠化学镀银摩擦痕迹较其他两种偶联剂明显浅淡, 表明化学镀银层与微珠结合相对牢固, 因此选用 Z6011 偶联剂对空心玻璃微珠进行改性。

表 1 改性空心玻璃微珠化学镀银测试结果

| 偶联剂名称 | 质量增加率/% | 银利用率/% | $\rho/(\Omega \cdot \text{cm})$ | 微珠颜色 | 反应残液 |
|-------|---------|--------|---------------------------------|------|------|
| Z6011 | 59.6 | 91.9 | 0.050 | 灰白色 | 澄清 |
| Z6040 | 58.9 | 90.8 | 0.054 | 灰白色 | 澄清 |
| Z6030 | 59.4 | 91.6 | 0.052 | 灰白色 | 澄清 |

2.2 偶联剂对空心玻璃微珠化学镀银的影响

选用 Z6011 偶联剂对空心玻璃微珠改性再化学镀银, Z6011 偶联剂的添加质量分数分别为 0.5%、1.5%、4.0%、6.0% 和 8.0%。化学镀银工艺配方为 0.06 mol/L 硝酸银, 0.01 mol/L 葡萄糖, 0.2 mol/L 氢氧化钠, 20 mL/L 无水乙醇, θ 为 20 $^{\circ}\text{C}$, 空心玻璃微珠化学镀银测试结果见表 2。由表 2 可以看出, Z6011 偶联剂质量分数对化学镀银质量增加率、银利用率和电阻率影响不明显。在结合牢度方面, 当偶联剂质量分数小于 4.0% 时, 摩擦痕迹较重, 当大于 6.0% 以后, 摩擦痕迹反而加重。这是因为当 w (Z6011) 较少时, 对空心玻璃微珠表面包覆不完

全,结合牢度较差;随着 $w(\text{Z6011})$ 的增加,包覆比较完全,牢度得到增强;当用量再增加时,包覆层太厚,反而导致镀银层脱落,原因是镀银层仅与最外层偶联剂分子发生反应,因此 $w(\text{Z6011})$ 确定为 4.0%。

表2 $w(\text{Z6011})$ 对空心玻璃微珠化学镀银的影响

| $w(\text{Z6011})$ /% | 质量增加率/% | 银利用率/% | $\rho/$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 微珠颜色 | 摩擦痕迹 |
|-------------------------|---------|--------|---|------|------|
| 0.5 | 60.4 | 93.2 | 0.044 | 灰白色 | 浅灰 |
| 1.5 | 60.1 | 92.7 | 0.042 | 灰白色 | 浅灰 |
| 4.0 | 60.3 | 93.1 | 0.042 | 灰白色 | 浅白 |
| 6.0 | 60.5 | 93.4 | 0.043 | 灰白色 | 浅白 |
| 8.0 | 60.6 | 93.5 | 0.043 | 灰白色 | 浅灰 |

2.3 改性时间对空心玻璃微珠化学镀银的影响

选用 4.0% 的 Z6011 偶联剂对空心玻璃微珠进行改性再化学镀银,水解搅拌 t 分别为 30、60、120、180 和 240 min,空心玻璃微珠化学镀银测试结果见表 3。

由表 3 可以看出,空心玻璃微珠经不同时间偶联处理后的质量增加率、银利用率均相对较高,电阻率较小,差距不明显。在结合牢度方面,随着改性时间的增加,摩擦痕迹由深变浅而后又变深。这是因为当改性时间较短时,偶联剂水解不充分,在空心玻璃微珠表面接枝率低,随着时间的延长,偶联剂水解充分接枝率增大,时间再延长,水解生成的硅醇间发生缩合,导致与空心玻璃微珠表面羟基反应的硅醇减少,影响化学镀银层的结合力。因此确定偶联改性 t 为 120 min。

表3 改性时间对空心玻璃微珠化学镀银的影响

| $t_{\text{改性}}/\text{min}$ | 质量增加率/% | 银利用率/% | $\rho/$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 微珠颜色 | 摩擦痕迹 |
|----------------------------|---------|--------|---|------|------|
| 30 | 60.4 | 93.2 | 0.043 | 灰白色 | 浅灰 |
| 60 | 60.3 | 93.1 | 0.042 | 灰白色 | 白灰 |
| 120 | 61.1 | 94.3 | 0.042 | 灰白色 | 浅白 |
| 180 | 60.5 | 93.4 | 0.043 | 灰白色 | 浅灰 |
| 240 | 60.2 | 92.9 | 0.043 | 灰白色 | 浅灰 |

2.4 化学镀银的比较

表 4 给出了空心玻璃微珠偶联改性直接化学镀银与氯化钯、硝酸银活化后化学镀银的比较。由表 4 可以看出,较氯化钯、硝酸银活化化学镀银层,使用 Z6011 偶联剂改性空心玻璃微珠直接化学镀银工艺,其质量增加率和银利用率有所提高,电阻率减

小。摩擦结果表明,偶联后空心玻璃微珠化学镀银层的牢度好于空心玻璃微珠硝酸银活化化学镀银层,而硝酸银活化的牢度好于钯活化化学镀银空心玻璃微珠。因为硝酸银活化镀银是以银为核进行生长沉积,保证了银颗粒的连续性和致密性,避免了钯活化中心分布不均匀造成的银颗粒沉积不均匀现象。偶联后直接化学镀银,可认为偶联剂一端基团与空心玻璃微珠表面形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}^{[13]}$,另一端基团 $-\text{NH}_2$ 具有一定的吸附作用,其中 N 有一对孤对电子, Ag^+ 离子的价电子轨道为 $4d^{10}5s^05p^0$,一般是 sp 杂化,各接受一个配位原子 N 的一对孤对电子形成 $\text{N}-\text{Ag} \sigma$ 配位键^[14], Ag^+ 被还原成银单质在空心玻璃微珠表面堆积,从而摩擦牢度得到提高。

表4 空心玻璃微珠化学镀银比较

| 工艺 | 质量增加率/% | 银利用率/% | $\rho/$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) | 微珠颜色 | 摩擦痕迹 |
|-------|---------|--------|---|------|------|
| 氯化钯活化 | 60.6 | 92.7 | 0.044 | 灰白色 | 浅灰 |
| 硝酸银活化 | 60.9 | 93.9 | 0.042 | 灰白色 | 白灰 |
| 偶联改性 | 61.1 | 94.3 | 0.042 | 灰白色 | 浅白灰 |

2.5 空心玻璃微珠偶联改性红外光谱分析

图 1 给出了硅烷偶联剂 Z6011 和空心玻璃微珠偶联改性前后的红外光谱图。

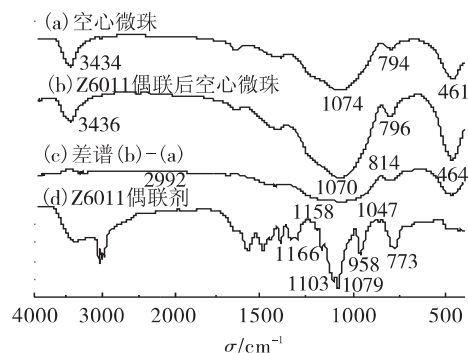


图1 空心玻璃微珠偶联前后红外光谱图

由图 1 可以看出,空心玻璃微珠偶联改性前后红外光谱区别不明显,为此进行了差谱分析。在差谱图中 2992 cm^{-1} 处出现偶联剂的 C—H 伸缩振动吸收峰, 1166 cm^{-1} 处脂肪族胺特征峰移至 1158 cm^{-1} , 1103 cm^{-1} 和 1079 cm^{-1} 处的 C—O 和 Si—O 对称伸缩振动吸收峰在 1047 cm^{-1} 处合并成一宽峰, 958 cm^{-1} 处硅羟基弯曲振动吸收峰消失, 773 cm^{-1} 处 Si—O 不对称伸缩振动吸收峰移至 814 cm^{-1} 。因此可以判断偶联剂的烷氧基与空心玻

璃微珠表面的一OH 发生化学反应,而偶联剂分子另一端的氨基有助于镀银层的沉积。

2.6 表面形貌和镀层结构分析

图2给出了空心玻璃微珠 Z6011 偶联剂改性后及化学镀银后扫描电镜照片。

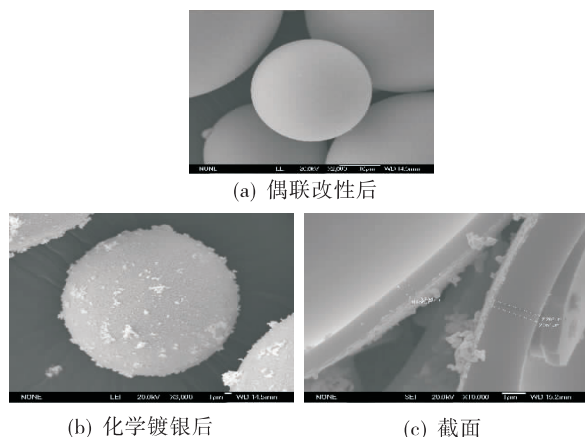


图2 空心玻璃微珠扫描电镜照片

由图2可以看出,偶联改性后的空心玻璃微珠表面比较光滑、洁净;经过化学镀银之后,表面覆盖了一层均匀致密的颗粒状物质;断面扫描电镜照片显示,空心玻璃微珠表面银镀层 δ 在 $0.14\ \mu\text{m}$ 左右。

图3给出了Z6011偶联剂改性后空心玻璃微珠化学镀银的X-射线衍射谱图。

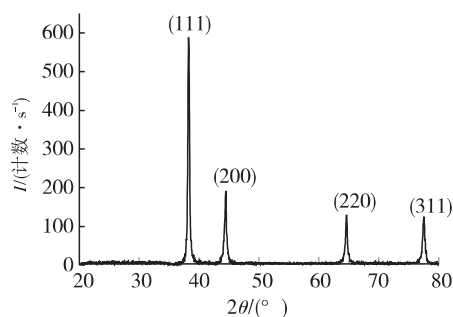


图3 空心玻璃微珠化学镀银的X-射线衍射谱图

由图3可以看出,空心玻璃微珠化学镀银的衍射峰 2θ 出现在 38.3° (111)、 44.5° (200)、 64.6° (220)和 77.6° (311)处,表明镀覆金属为单质银。由谢乐公式求取(111)、(200)、(220)和(311)晶面处晶粒平均 d 为 $27.7\ \text{nm}$ 。

3 结论

以提高空心玻璃微珠化学镀银结合牢度、导电性和实用性为目的,以质量增加率、银利用率和电

阻率等为考核指标,使用硅烷偶联剂对空心玻璃微珠表面进行改性,然后直接化学镀银,确定硅烷偶联剂 Z6011 质量分数为 4.0% ,改性 t 为 $120\ \text{min}$ 时,与氯化钯活化化学镀银、硝酸银活化化学镀银工艺相比,镀银空心玻璃微珠的银利用率、导电性能变化不大,镀银层的结合牢度得到明显增强。省去钯活化工序,简化了工艺,降低了成本。

参考文献

- [1] 姜鸿飞,王建江,胡文斌,等. 空心玻璃微珠的制备及其电磁性能的研究进展[J]. 硅酸盐通报,2010,29(5):1103-1108.
- [2] 毛倩瑾,于彩霞,王群,等. 空心玻璃微珠表面金属化及其电磁防护性能研究[J]. 北京工业大学学报,2003,29(1):108-111.
- [3] 王宇,张骁勇,毛丽,等. 空心玻璃微珠化学镀银的研究[J]. 材料科学与工程学报,2004,22(5):753-756.
- [4] 蔡楚江,俞晓正,沈志刚,等. 空心玻璃微珠表面金属化研究[J]. 现代化工,2006,26(增刊):241-244.
- [5] 陈坤,胡传群,王小波,等. 空心玻璃微球表面化学镀银工艺研究[J]. 材料保护,2006,39(8):29-31.
- [6] 常仕英,郭忠诚. 玻璃微珠化学镀[J]. 电镀与涂饰,2006,25(11):17-19.
- [7] 陈步明,郭忠诚,杨显万. 表面活性剂对空心玻璃微珠化学镀银影响的研究[J]. 电镀与涂饰,2007,26(2):25-28.
- [8] 陈天立,张海燕,郭慕思,等. 镀银空心玻璃微珠导电填料制备工艺的研究[J]. 材料研究与应用,2008,2(4):248-250.
- [9] 胡圣飞,张冲,赵敏,等. 空心玻璃微珠热碱液活化化学镀银[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2010,15(1):79-83.
- [10] 赵雯,张秋禹,土结良,等. 空心玻璃微球化学镀镍研究[J]. 精细化工,2005,22(1):5-8.
- [11] Zhang Qiuyu, Wu Min, Zhao Wen. Electroless nickel plating on hollow glass microspheres [J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 192(2-3): 213-219.
- [12] 张辉,孙洁,沈兰萍. 空心玻璃微珠化学镀银研究[J]. 电镀与涂饰,2007,26(1):26-29.
- [13] 易长海,周奇龙,许家瑞,等. 硅烷偶联剂处理玻璃纤维表面的形态及活化机理[J]. 荆州师范学院学报(自然科学版),2001,24(2):93-96.
- [14] 徐丽娜,徐鸿飞,周凯常. 自组装膜吸附钯的化学镀前活化研究[J]. 物理化学学报,2002,18(3):284-288.