

Ag包覆弹性体微球的制备及其电性能

高达利 詹茂盛 程静 闫文娟 王凯

(北京航空航天大学材料科学与工程学院,北京 100083)

文 摘 采用置换反应法和化学沉积法制备了微米级镀 Ag 丙烯酸酯橡胶 (ACM) 微球,研究了镀 Ag 导电弹性体微球的电性能。结果表明:置换反应法通过对微球基体先化学镀铜再置换镀 Ag,能够得到镀层均匀致密、包覆完善的镀 Ag 弹性体微球;所制备镀 Ag 微球的体积电阻率随外加压力及温度的升高,均呈现规律性降低,并且不受热循环的影响,表明所制备的镀 Ag 导电弹性体微球具有一定的弹性、热膨胀性以及良好的热稳定性。

关键词 弹性体微球,化学镀 Ag,体积电阻率

Fabrication and Electricity Properties of Ag Covered Elastomer Microspheres by Electroless Plating

Gao Dali Zhan Maosheng Cheng Jing Yan Wenjuan Wang Kai

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083)

Abstract Electroless silver plating on polyacrylate rubber (ACM) microspheres of micron scale by replacement reaction method and chemical deposition method is studied. The morphology and composition of Ag deposits and the electrical properties of the Ag-coated elastomer microspheres are investigated. It is found that the replacement reaction method can achieve the continuously and uniformly Ag-coated conductive elastomer microspheres with low density and core-shell structure. The replacement reaction method prepares Cu deposits on elastomer microspheres by electroless plating at first and then displaces the Cu deposits by Ag. The Ag-coated conductive elastomer microspheres present a resistance behavior that the volume resistivity declines remarkably with the increase of pressure and temperature, but is impervious from thermal cycle. It denotes that the Ag-coated conductive elastomer microspheres are elastic, thermal expansionary and thermostable.

Key words Elastomer microspheres, Electroless silver plating, Volume resistivity

1 前言

采用化学镀可对纳、微级有机、无机粒子进行表面金属包覆,赋予或改善其导电及导热等性能,已成为功能材料的研究热点之一。以高分子材料为芯核制备的表面镀 Ag 复合导电微球具有可设计性强及导电性高等优点,作为导电功能填料,广泛应用于航空航天等行业。

化学镀制备包覆型镀 Ag 微粒子主要有两种方法:一种是置换反应法^[1-2],另一种是化学沉积法^[3-4]。目前微粒子表面化学镀的对象多为金属粒子和无机粒子,如铜粉^[5]、纳米 TiO₂^[6]、SiC^[7]、玻璃

微珠^[8]等。高分子微球由于其亲水性差,微球表面不易活化,施镀难度较大。本文开展了对微米级镀 Ag 丙烯酸酯橡胶 (ACM) 微球的制备方法及其电性能的研究。通过对比置换反应法和化学沉积法制备的镀 Ag 弹性体微球的镀层形貌和包覆程度,对制备方法进行选择,力求制备出镀层均匀致密、包覆完善的低密度核壳结构 Ag 镀覆弹性微球;并通过与刚性的炭黑和金属粒子的导电性能进行对比,阐述镀 Ag 导电弹性体微球的镀层结构、形貌、导电性能及其阻-温特性。

2 实验

收稿日期:2007-09-30

基金项目:国家高技术研究发展专项经费资助(2006AA03Z562)

作者简介:高达利,1980年出生,博士研究生,主要从事高分子基功能复合材料的研究

2.1 原料及试剂

全硫化丙烯酸酯橡胶 (ACM) 微球由北京化工研究院提供, 平均粒径为 $23.5 \mu\text{m}$ 、密度为 1.1183 g/cm^3 ; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 HCHO 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaOH 、 AgNO_3 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 均为国产 AR 级; 溶液全部使用去离子水配制。

2.2 镀 Ag 导电弹性体微球的制备

2.2.1 置换反应法

镀 Ag 微球的工艺过程如下:

(1) ACM 微球经碱洗、敏化、活化处理。

(2) 经处理后的微球, 加入到镀铜液中镀 Cu。由于微球基体与金属镀层的线胀系数相差较大, 需选择高铜含量、室温反应的镀铜液。

(3) 将所制备的镀 Cu 微球, 按一定量在去离子水中通过超声震荡协同机械搅拌的方式充分预分散后, 采用镀液滴加法, 滴加足量 0.4 mol/L [9] 的银氨溶液进行置换反应, 最终制得灰白色的镀 Ag 微球。

2.2.2 化学沉积法

ACM 微球经敏化前处理后, 直接加入到以甲醛为还原剂的镀 Ag 液中, 进行沉积 Ag 反应, 镀液配方及反应条件见表 1。采用滴加法加入甲醛后, 镀液变色反应开始, 反应时间 1 h, 反应结束得到镀 Ag 微球。

表 1 化学沉积法镀 Ag 溶液配方及反应条件

Tab 1 Composition of Ag plating bath and reaction conditions of chemical deposition method

$\text{AgNO}_3 / \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} (25\%) / \text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$	$\text{HCHO} (37\%) / \text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$
20	100	10
装载量 / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	pH 值	温度 /
3.5	12.5 ~ 13	25 ~ 30

2.3 性能表征方法

采用 Hitachi S-530 型 X 射线能谱显微镜 (SEM-EDS) 和 D8 Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD) 观察和分析镀 Ag 导电弹性体微球表面镀层的形貌和元素含量; 依据 GB/T 5161—1985 [10], 通过液体浸透法标定镀 Ag 微球的密度; 使用自制的柱塞式微粒子电阻率测试仪, 测量不同压强、不同通电时间和不同温度下镀 Ag 微球的体积电阻率。

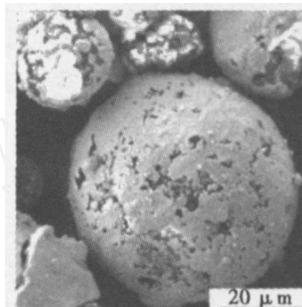
3 结果与讨论

3.1 镀 Ag 导电弹性体微球的制备

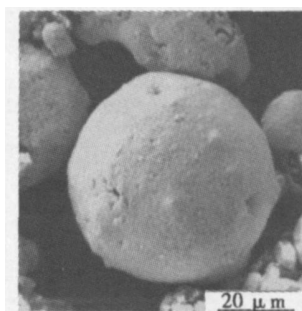
3.1.1 置换反应法

置换反应法镀 Ag, 首先要求在弹性体微球表面形成镀 Cu 层, Cu 镀层的包覆形貌, 直接影响最终镀 Ag 层的制备, 需要对化学镀 Cu 的反应程度进行控制。本文通过控制化学镀 Cu 的反应程度, 制备了不同包覆形貌的镀 Cu 弹性体微球试样。图 1 为镀 Cu

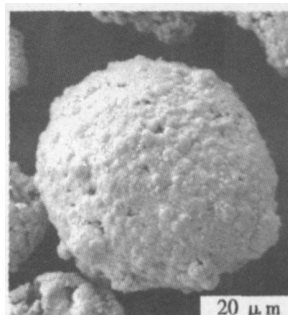
微球 1[#]、2[#] 和试样 3 表面镀层形貌的 SEM 照片。对比可见, (1) 镀 Cu 微球 1[#] 反应程度不足, 表面镀层存在缺陷; (2) 镀 Cu 微球试样 3 反应进行过度, 金属 Cu 被大量还原, 沉积在镀层表面, 使得镀层松散、粗糙; (3) 镀 Cu 微球 2[#], 通过对化学镀 Cu 的反应程度进行适当控制, 制备出的镀 Cu 弹性体微球镀层均匀致密、包覆完善。



(a) 1[#]



(b) 2[#]



(c) 3[#]

图 1 镀 Cu 微球试样表面镀层形貌

Fig 1 SEM micrographs of Cu-coated elastomer microspheres

结合表 2 及表面镀层能谱 (EDS) 分析, 可知镀 Cu 1[#]、2[#] 和 3[#] 随表面镀层 Cu 含量增加, 镀 Cu 微球密度相应上升。选取表面镀层包覆完善且密度适中的 2[#], 作为下步镀 Ag 所需镀 Cu 弹性体微球。

选取所制备的镀 Cu 微球 2[#], 制备镀 Ag 微球, 其表面镀层形貌见图 2。由图 2 可见, 置换反应法镀 Ag 后, 微球表面镀层形貌无明显变化, 根据置换反应法原理, 金属 Ag 只置换了镀层表面的 Cu 原子, 并未对镀层结构产生改变, 因而所制备的镀 Ag 层较薄, 镀层致密、包覆均匀。此外, 密度及能谱 (EDS) 分析可知, 镀 Ag 微球密度为 2.4719 g/cm^3 , 表面 Ag 质量分

数达 82.77%,表明镀层表面形成 Ag 包覆。

表 2 镀 Cu 微球试样密度及表面镀层 EDS 分析

Tab 2 Density and EDS results of Cu-coated microspheres by electroless plating

试样编号	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	表面 Cu 质量分数 /%
1 [#]	2.3061	95.24
2 [#]	2.4587	96.68
3 [#]	2.6222	98.96

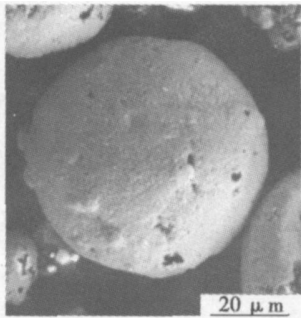


图 2 置换反应法镀 Ag 微球表面镀层形貌

Fig 2 SEM micrographs of Ag-coated microspheres by replacement reaction method

3.1.2 化学沉积法

图 3 为化学沉积法制备镀 Ag 微球表面镀层形貌的 SEM 照片。

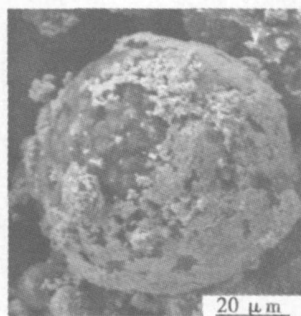


图 3 化学沉积法镀 Ag 微球表面镀层形貌

Fig 3 SEM micrographs of Ag-coated microspheres by chemical deposition method

由图 3 可见,所制备的 Ag 镀层松散粗糙、包覆不连续,并且在洗涤处理过程中出现镀层剥离现象。分析认为,由于甲醛还原金属 Ag 的反应速度较快,经化学反应还原出的 Ag 颗粒较大,颗粒间不易融合,导致沉积形成的镀层松散,且与基体结合强度较低。

上述表明,置换反应法制得的镀 Ag 微球镀层均匀致密、包覆完善,而化学沉积法制得的镀层松散粗糙、包覆性差,且与基体结合不佳。

3.2 置换反应法镀 Ag 微球的电性能

3.2.1 体积电阻率与外加压力和通电时间

图 4 表示镀 Ag 微球、镀 Cu 微球 2[#] 和炭黑及镀银铜粉的体积电阻率与外加压力的关系。

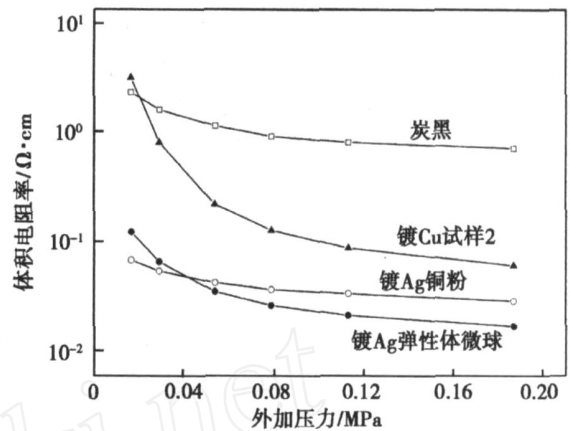


图 4 镀 Ag 微球体积电阻率与外加压力的关系

Fig 4 Variation of volume resistivity of Ag-coated microspheres with pressure

分析图 4 可知, (1) 在初始压力 17 kPa 时, 镀 Ag 微球的体积电阻率为 $0.12 \Omega\cdot\text{cm}$, 镀 Cu 微球 2[#] 为 $3.19 \Omega\cdot\text{cm}$, 炭黑约为 $2.39 \Omega\cdot\text{cm}$, 镀银铜粉约为 $0.07 \Omega\cdot\text{cm}$; 镀 Ag 微球的体积电阻率远低于炭黑和镀 Cu 2[#], 与镀银铜粉的电阻率相近。可见, 表面镀 Ag 后能够显著提高金属镀覆高分子微球的导电性; (2) 随外加压力增加, 镀 Ag 微球和镀 Cu 微球 2[#] 的体积电阻率均呈显著下降趋势, 而刚性粒子炭黑和镀银铜粉的电阻率随压力变化较小。分析认为, 以 ACM 微球为基体制备的镀 Ag 导电弹性体微球具有一定弹性, 压缩使得颗粒间堆积密实, 增加了镀层间的接触面积, 增大了导电通路, 从而提高了镀 Ag 微球的导电性。

图 5 表示镀 Ag 微球、炭黑和镀银铜粉的体积电阻率与通电时间的关系 (测试压力 29 kPa)。可见, 通电时间几乎不影响这些试样的电阻率, 所制备的镀 Ag 微球具有稳定的电性能。

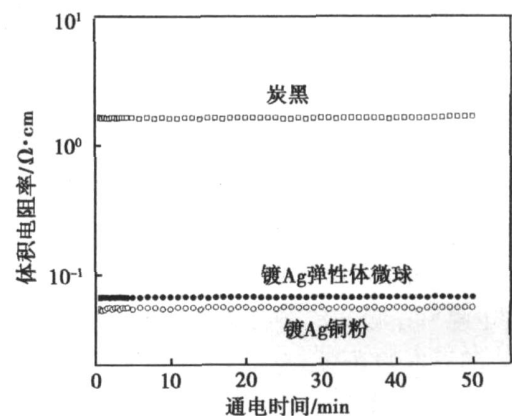


图 5 镀 Ag 微球体积电阻率与通电时间的关系

Fig 5 Variation of volume resistivity of Ag-coated microspheres with electrifying time

3.2.2 体积电阻率与温度

图 6 为镀 Ag 微球前 2 次热循环, 以及炭黑和镀

银铜粉的体积电阻率随温度的变化(测试压力 29 kPa),图 7为镀 Cu微球 2[#]前 2次热循环的体积电阻率随温度的变化(测试压力 29 kPa)。

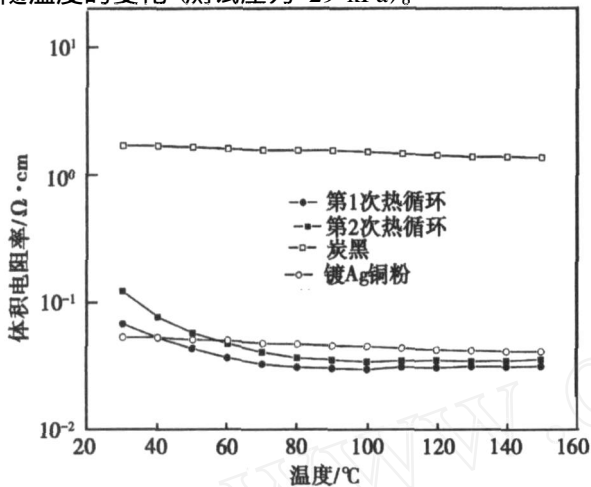


图 6 镀 Ag微球热循环阻—温曲线

Fig 6 Thermal cycle variation of volume resistivity of Ag-coated microspheres with temperature

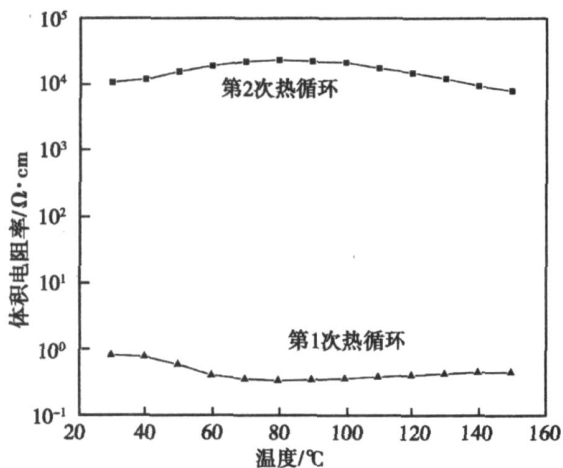


图 7 镀 Cu微球 2[#]热循环阻—温曲线

Fig 7 Thermal cycle variation of volume resistivity of Cu-coated conductive elastomer microspheres with temperature

由图 6、图 7可知, (1)第 1次热循环中,镀 Ag微球和镀 Cu微球 2[#],在低于 80 的区域,其体积电阻率随温度的升高均有明显降低;在高于 80 的区域,其体积电阻率随温度变化不显著。而炭黑和镀银铜粉的电阻率在测试范围内几乎不随温度变化。分析认为,随温度的升高,镀 Ag微球和镀 Cu微球 2[#],因其橡胶微球基体发生体积热膨胀,增加了微球间的堆积密实度和微球之间的接触面积,使得微球体积电阻率下降;根据金属镀覆弹性体微球的结构,由于金属镀层的线胀系数远远小于微球基体的,微球的热膨胀,受到了镀层壳体的约束,温度升高使得镀层与基体间的界面应力增大。温度高于 80 后,镀 Ag微球

和镀 Cu微球 2[#]的体积热膨胀受到包覆完善的金属镀层的制约,因此体积电阻率不再变化;而炭黑和镀银铜粉因粒子呈刚性,因此在测试温度范围内的体积电阻率变化不大。(2)对比镀 Ag微球与镀 Cu微球 2[#]的第 1和第 2次热循环的阻—温曲线,可见,镀 Cu2[#]的第 2次热循环体积电阻率跃升达到 4个数量级,而镀 Ag微球两次热循环的阻—温曲线变化不大。分析认为,2[#]的表面 Cu镀层极易被氧化,在第 1次热循环受热后,氧化严重,导致 2次热循环的电阻率发生较大跃升;对于金属镀覆弹性体微球,表面镀 Ag后起到了较好的抗氧化作用,因此所制备的镀 Ag微球具有良好的热稳定性。

4 结论

采用置换反应法和化学沉积法对微米级 ACM微球进行了表面镀 Ag;置换反应法能够制得镀层均匀致密、包覆完善的镀 Ag导电弹性体微球,镀层表面 Ag质量分数达 82.77%;镀 Ag微球 ACM的体积电阻率随外加压力及温度的升高而降低,是镀 Ag弹性体微球弹性和热膨胀性所致。表面镀 Ag能够大大提高其导电性及热稳定性。

参考文献

- 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. 无机化学学报, 2000; 16(4): 669 ~ 674
- 刘志杰,赵斌,张宗涛等. 超细核壳壳银双金属粉的制备. 无机化学学报, 1996; 12(1): 30 ~ 34
- 廖辉伟,李翔,彭汝芳等. 包覆型纳米铜—银双金属粉研究. 无机化学学报, 2003; 19(12): 1327 ~ 1330
- 袁颖,宋佩维,赵康. 微米级镀银铜粉的镀层结构及热稳定性. 表面技术, 2007; 36(1): 11 ~ 13
- Xu Xinrui, Luo Xiaojun, Zhuang Hanrui et al. Electroless silver coating on fine copper powder and its effects on oxidation resistance. Materials Letters, 2003; 57: 3 ~ 987
- Ramesh S, Prozorov R, Gedanken A. Ultrasound driven deposition and reactivity of nanophasic amorphous iron clusters with surface silanols of submicrospherical silica. Chemical Material, 1997; 12(9): 2996 ~ 3004
- Haijun Zhang, Xiangwei Wu, Quanli Jia et al. Preparation and microwave properties of Ni-SiC ultrafine powder by electroless plating. Materials and Design, 2007; 28: 1369 ~ 1373
- Qiuyu Zhang, Min Wu, Wen Zhao. Electroless nickel plating on hollow glass microspheres. Surface and Coatings Technology, 2005; 192: 213 ~ 219
- 蒋红梅. 铜—银双金属粉的制备机理研究. 沈阳农业大学学报, 2001; 32(2): 141 ~ 143
- GBT 5161-1985, 金属粉末有效密度的测定—液体浸透法. 北京: 中国标准出版社, 1985

(编辑 吴坚)