

# 稀土镧在腈纶纤维化学镀银中的应用及其电化学性能

徐棚棚 杨 杰 俞 丹 王 炜\*

(东华大学化学化工与生物工程学院, 生态纺织教育部重点实验室 上海 201620)

**摘 要** 采用化学镀法(镀液中加入适量的稀土镧)在硅烷偶联剂改性后的腈纶纤维表面沉积金属银,由粒径分析、X射线衍射、扫描电子显微镜、阴极极化曲线以及循环伏安曲线等方法对其进行表征,研究了硝酸镧对化学镀银沉积速度、镀层质量和电化学性能的影响。结果表明,镀银液中加入适宜的硝酸镧,银的沉积速率和腈纶纤维表面银镀层的表面质量均有不同程度的提高。电化学测试表明,镀银液中增大硝酸镧的浓度(0~0.01 g/L),阴极极化曲线极化度增大,氧化还原峰的电流上升,电沉积的速度加快。

**关键词** 腈纶纤维,化学镀银,硝酸镧,电化学性能

中图分类号:O616

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)05-0590-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20321

化学镀银织物不仅可以赋予织物防辐射性能和导电性能,而且还具有很好的抗菌性能,因此备受人们的青睐。在传统的化学镀银过程中主要通过提高镀温、增加镀液中银离子的浓度或还原剂的浓度来提高镀速。但是,镀温越高,银离子的浓度或还原剂的浓度越大,镀液越易分解,降低了镀效(沉积的银的总量/镀液中初始银的总量),并且使得金属银晶核的尺寸增大<sup>[1]</sup>,影响了膜的致密性。

稀土元素处于周期表中第三副族(如La,Ce等),它们的4f电子对原子核的封闭不严密,其屏蔽系数比主量子数相同的其它内电子要小,因而有较大的有效核电荷数,表现出较强的吸附能力。它们能够优先被吸附在基体表面的晶体缺陷处(如空位、位错露头 and 晶界等),因而降低了表面能<sup>[2]</sup>,提高了合金镀层的形核率,使沉积加快。稀土元素能够促进镀液中金属离子的平衡离解,减小镀液自发分解的趋势,从而使镀液更加稳定不易分解,确保金属离子以适当的速率沉积。此外,稀土还能够降低晶界能,阻碍晶界的移动,从而促进了晶核的形成,抑制了晶粒的长大,使晶粒细化,提高了镀层的致密性<sup>[3]</sup>。

本文先采用2种硅烷偶联剂对腈纶纤维进行改性,获得了一种具有多种配位基的聚丙烯腈纤维<sup>[4-9]</sup>,改性后生成的基团(偕胺肟基)和硅烷的端基(巯基)基团对银离子有很强的螯合配位作用,在化学镀银过程中能使金属银粒子有效定位沉积到纤维表面,无需粗化、敏化和活化工艺。在其后的化学镀银液中加入一定量的稀土(硝酸镧),探讨其对银粒子的沉积速度、纤维表面银镀层质量和镀液电化学性能的影响。

## 1 实验部分

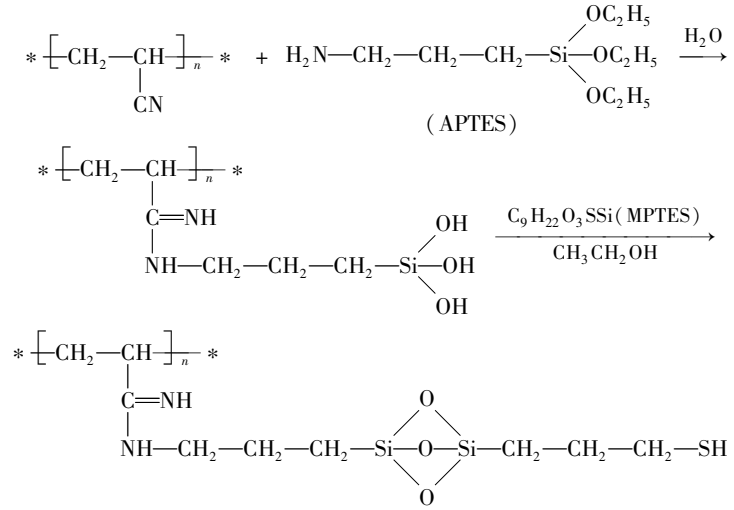
### 1.1 试剂和仪器

腈纶纤维(规格:150D/60F,上海世纶贸易有限公司),氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)、巯丙基三乙氧基硅烷(MPTES,江汉精细化工有限公司),无水乙醇、葡萄糖、酒石酸、氯化钠、氨水、氢氧化钠、硝酸银(国药集团化学试剂有限公司)、六水硝酸镧(阿拉丁试剂有限公司)均为分析纯试剂,纺织品洗涤剂(上海白猫专用化学品有限公司),去离子水。TM-1000型扫描电子显微镜(日本Hitachi公司),209 F1型热重分析仪(德国耐驰仪器制造有限公司),DF2002型电化学工作站(郑州杜甫仪器有限公司),Nano-ZS型纳米粒度仪(英国马尔文公司),D/MAS-2550PC型X射线衍射仪(日本Rigaku公司)。

### 1.2 化学镀银腈纶纤维的制备

**1.2.1 腈纶纤维改性** 称取一定量的腈纶纤维,加入到10 g/L的洗涤剂中,在80℃下洗涤30 min,取出腈纶纤维,用去离子水清洗2~3次,先用APTES对其改性(水作溶剂),反应条件如下: $w(\text{APTES}) =$

6%, 浴比 1:60 (织物质量与溶液的体积比 (g/mL), 下同), 80 ℃ 下反应 2 h。改性完成后用无水乙醇充分洗涤, 90 ℃ 下烘干, 再用 MP TES 对其处理 (无水乙醇作溶剂), 改性条件如下:  $w(\text{MP TES}) = 5\%$ , 浴比 1:100, 室温反应 2.5 h。反应结束后, 用无水乙醇充分洗涤, 90 ℃ 下烘干。反应机理如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Procedures for modifying PAN fiber

由 Scheme 1 可见,腈纶纤维 APTES 改性的目的是引入偕胺脲基配位基,并使腈纶纤维表面羟基化,APTES 改性后,MP TES 可通过羟基间的偶联反应在纤维表面形成一层自组装膜。在化学镀银工程中,自组装膜表面 MP TES 的端基 (巯基) 和新生成的偕胺脲基对银离子有很强的螯合配位作用,能使金属银粒子有效定位沉积到纤维表面形成一层银的初始层,再利用银的自催化反应使化学镀银不断进行。

1.2.2 化学镀银工艺 银氨溶液的配制:称取 30 g  $\text{AgNO}_3$ ,溶于 1 L 去离子水中,在不断搅拌下滴加氨水,直至析出的  $\text{Ag}_2\text{O}$  沉淀完全溶解,用 25 g/L NaOH 溶液调节 pH 值至 12 ~ 13,继续滴加氨水至澄清 (记为 A 液);还原液的配制:称取 40 g 葡萄糖、1 g 酒石酸溶于 1 L 去离子水中,煮沸 10 min,冷却后加入 100 mL 乙醇,并补充蒸发掉的水分 (记为 B 液)。使用时再将 25 mL 溶液 A 缓缓加入到 75 mL 溶液 B 中,搅拌均匀后,加入一定量的硝酸镧,准确称量 0.50000 g 腈纶纤维,放入上述镀液中,一定温度下反应 1 h。最后取出腈纶纤维,用水充分洗涤,60 ℃ 烘干并称重。

1.3 测试与表征

沉积速率的测定:施镀一定时间后,按增重法确定沉积速率,使用 AL104 电子天平 (灵敏度  $10^{-5}$  g) 称量样品化学镀银前后的质量,并由下式计算施镀过程中银的沉积速率:

$$v = \frac{(m_2 - m_1) \times 10^4}{\rho \cdot A \cdot t}$$

式中,  $v$  为沉积速率 ( $\mu\text{m/h}$ ),  $m_1$  和  $m_2$  分别为施镀前、后样品的质量 (g),  $\rho$  为镀银层的密度 ( $10.5 \text{ g/cm}^3$ ),  $A$  为样品的表面积 ( $\text{cm}^2$ ),  $t$  为施镀时间 (h)。

采用纳米粒度仪分析镀液中加入稀土前后银粒子粒径的变化;采用 X 射线衍射仪测试样品化学镀银前后晶体结构的变化;使用扫描电子显微镜观察样品改性及化学镀银前后形貌的变化和镀层银颗粒的表面分布情况;电化学测试包括阴极极化曲线 (线性扫描伏安法) 和循环伏安曲线 (线性扫描循环伏安法)。使用电化学工作站进行测试。三电极体系:参比电极为饱和甘汞电极,工作电极为 Pt/C,对电极为铂片。阴极极化曲线的测试参数:起始电位 1000 mV,终止电位 -1000 mV,扫描速率 50 mV/s。循环伏安曲线测试参数:起始电位 -1000 mV,终止电位 1000 mV,扫描速率 50 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 稀土 La 对腈纶纤维化学镀银沉积速度的影响

2.1.1 硝酸镧浓度的影响 图 1 示出在固定硝酸银浓度 30 g/L、葡萄糖浓度 40 g/L 和温度 50 ℃ 下,

镀液中硝酸镧浓度对金属银沉积速度的变化关系曲线。 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 浓度在  $0.0025 \sim 0.001 \text{ g/L}$  之间时,沉积速度逐渐增加,可能的解释为:随着  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 在镀液中的浓度不断增大,有更多的  $\text{La}^{3+}$  吸附到了基体表面的晶体缺陷处,它能够携带金属  $\text{Ag}^+$ ,使其能够快速的沉积到纤维表面,表面能降低,使得银晶核的形成速度大于银晶粒的生长速度<sup>[10]</sup>;稀土  $\text{La}^{3+}$  可以与  $\text{NH}_3$  形成配位物,消耗银氨溶液中的一部分  $\text{NH}_3$ ,使镀液中游离的主盐金属银离子浓度增大,从而增加了界面的电位差,促进了银粒子向催化表面的跃迁,提高了沉积速率<sup>[3]</sup>。因此,与未添加硝酸镧的镀液相比,添加了硝酸镧的镀液银粒子的沉积速度明显加快。在  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  浓度大于  $0.001 \text{ g/L}$  之后,沉积速度略微下降,这是由于过量的稀土元素  $\text{La}$  吸附在纤维表面,包覆在银粒子的外面,使得银的自催化作用受到限制,沉积速度略有下降<sup>[11]</sup>。因此,硝酸镧的添加量控制在  $0.001 \text{ g/L}$  左右为宜。

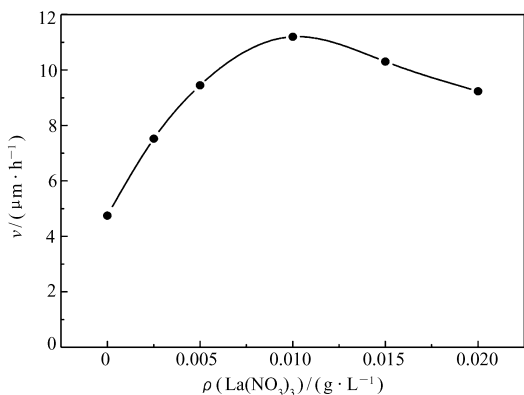


图1 硝酸镧浓度对化学镀银沉积速度的影响

Fig. 1 Effects of lanthanum nitrate concentration on the silver deposition rate on the PAN fiber by electroless plating

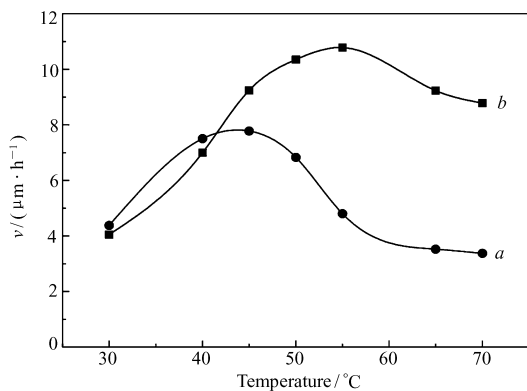


图2 温度对化学镀银沉积速度的影响

Fig. 2 Effects of bath temperature on the silver deposition rate on the PAN fiber by electroless plating  
a. without lanthanum nitrate; b. with  $0.01 \text{ g/L}$  lanthanum nitrate

**2.1.2 温度的影响** 图2示出在固定硝酸银浓度  $30 \text{ g/L}$ 、葡萄糖浓度  $40 \text{ g/L}$  和硝酸镧浓度(曲线  $b$ ,  $0.01 \text{ g/L}$ )下,镀温与镀速的关系曲线。从图2可知,未添加稀土的镀液(曲线  $a$ ),温度在  $30 \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$  之间时,银粒子的沉积速度快速上升,当温度超过  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  时其沉积速度又急剧下降,这主要是由于镀银液对温度的变化比较敏感,当温度超过  $45 \text{ }^\circ\text{C}$  时,银镜反应在加快的同时,镀银液也变的极不稳定、易分解,短时间内晶核大量生成,还没有在纤维表面排列之前,银粒子便大量沉积在器壁上,使得银的利用率降低<sup>[1]</sup>。添加稀土的镀银液(曲线  $b$ ),温度在  $30 \sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$  之间时,银的沉积速度随着温度的升高而加快,当温度超过  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  时,其沉积速度略有下降,但是与未添加稀土的镀液相比,仍然保持着较高的沉积速度,这主要是由于稀土具有较好的配合性能,其离子在水溶液中易与无机及有机配体形成一系列的配合物,这些配合物促进了镀液中金属离子的平衡离解减小了镀液自发分解的趋势,从而使镀液更加稳定不易分解,确保金属离子以适宜的速率沉积在基质表面。可以看出,在镀银液中加入稀土后可以提高银的沉积速度,并在一定程度上减小镀温对镀液稳定性和晶核尺寸的影响<sup>[10]</sup>。综上分析,在化学镀银过程中为了保持较高的沉积速度,且镀液具有较好的稳定性,添加了稀土的镀银液的温度应控制在  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  为宜。

## 2.2 粒径分析

图3示出在固定硝酸银浓度  $30 \text{ g/L}$ 、葡萄糖浓度  $40 \text{ g/L}$ 、温度  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  和时间  $15 \text{ min}$  下,不同硝酸镧浓度  $0(a)$ 、 $0.0025(b)$ 、 $0.005(c)$ 、 $0.01(d)$ 、 $0.02(e)$  和  $0.05 \text{ g/L}(f)$  的镀银液中银粒子粒径的分布图,对应的银粒子的平均粒径分别为  $1053$ 、 $486$ 、 $275$ 、 $132$ 、 $169$  和  $105 \text{ nm}$ 。由上述数据可知,镀银液中加入适量的稀土元素后银粒子的粒径大大减小,银晶粒变细,随着镀液中硝酸镧浓度的增加银粒子的粒径的分散也变的比较集中,与未添加稀土的镀液相比银粒子的粒径均匀性得到较大改善。稀土对晶粒的细化作用在于稀土为表面活性物质,具有较强的吸附能力,同时,稀土又具有很负的还原电位而不会沉积在载体表面,表现为暂时优先动态吸附于晶体生长的活性点上,促进了晶核的形成,抑制了晶核的生长,从而使生成的晶核尺寸较小。

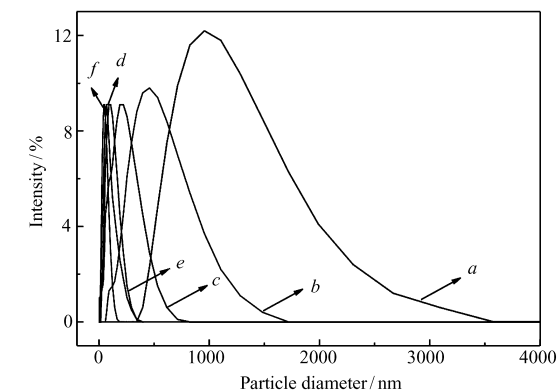


图3 添加和未添加硝酸镧化学镀银液中银粒子的粒径分布

Fig.3 Size distributions of silver particles in electroless plating bath containing different concentrations of lanthanum nitrate

$a \sim f$ : 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, 0.05 g/L

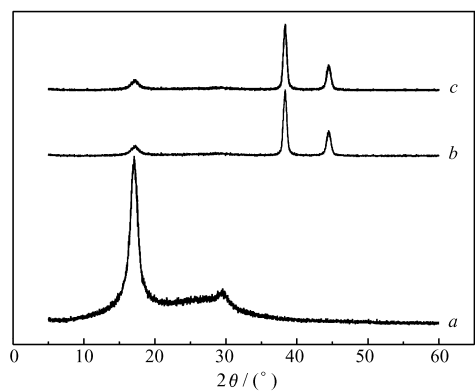


图4 腈纶纤维原样(a)、化学镀银样(b, 未添加稀土, c. 添加稀土0.01 g/L)的XRD谱图

Fig.4 X-ray diffraction patterns of the PAN fiber(a), silver-coated PAN fiber (b. without lanthanum nitrate, c. with 0.01 g/L lanthanum nitrate)

2.3 X射线衍射分析

图4示出腈纶纤维(谱线a)、腈纶改性后化学镀银样(谱线b, 未添加硝酸镧; 谱线c, 添加硝酸镧0.01g/L)的X射线衍射谱图。由图4谱线a可见, 在 $2\theta$ 为 $17.28^\circ$ 和 $29.42^\circ$ 处有强的衍射峰, 这是腈纶纤维的特征衍射峰。在图4谱线b和c中,  $2\theta$ 为 $38.34^\circ$ 和 $44.48^\circ$ 处出现的衍射峰分别代表银的(111)、(200)晶面, 镀层中没有检测到银的氧化态。比较图4谱线a和图4谱线b、c, 可以看到谱线b、c在 $2\theta$ 位于 $29.42^\circ$ 处的腈纶纤维的特征衍射峰消失,  $2\theta$ 位于 $17.28^\circ$ 处的腈纶纤维的特征衍射峰明显减弱, 表明添加稀土硝酸镧与未添加硝酸镧的腈纶纤维化学镀银的镀银层具有相同的晶体结构, 镀层比较致密。

2.4 扫描电子显微镜分析

图5为腈纶纤维原样(A)、腈纶纤维未添加稀土镀银样(B、C)、腈纶纤维添加稀土(硝酸镧0.01 g/L)镀银样(D、E)的扫描电子显微镜图。由图5B、C可见, 未添加稀土的腈纶纤维镀银样的镀层, 晶体表面有部分区域的位点存在缺陷, 均匀性和致密性欠佳, 而且镀层中银颗粒的尺寸不均匀, 银颗粒

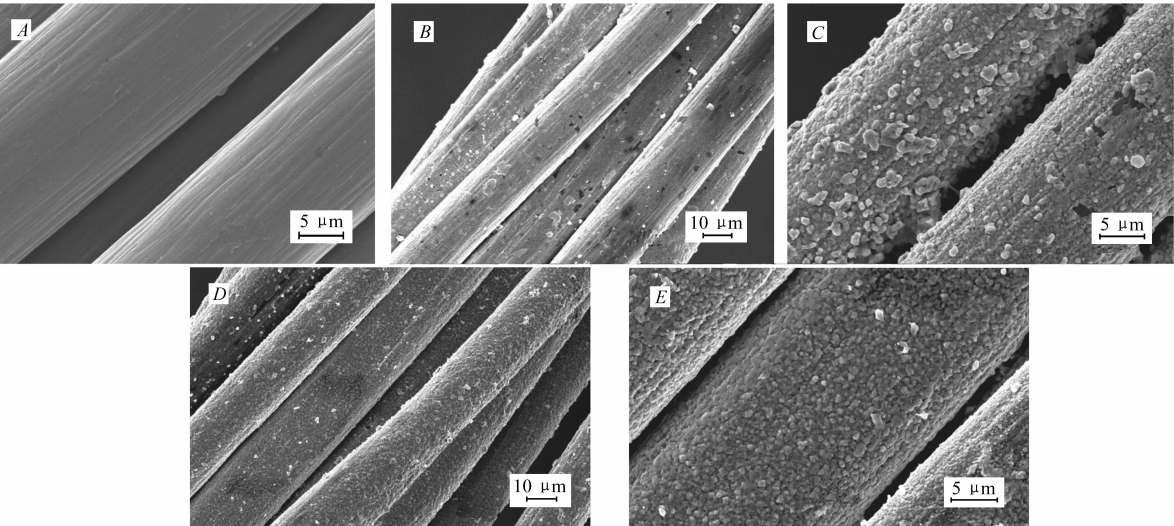


图5 腈纶纤维原样(A)、化学镀银样(B、C 未添加稀土, D、E 添加稀土)的SEM图

Fig.5 SEM images of the PAN fiber(A), silver-coated PAN fiber(B, C. without lanthanum nitrate, D, E. with 0.01 g/L lanthanum nitrate)

团聚现象比较严重,镀层表面的银颗粒较大,这会影响银镀层的牢度和耐腐蚀性能。添加了稀土的腈纶纤维镀银样(见图5D、E),晶体表面无明显缺陷,金属胞状颗粒较细小致密,镀层表面较为平整,胞状物隆起中心和边缘的落差小,层内金属含量分布相对均匀,成分起伏较小,这有利于降低电化学腐蚀倾向,有效提高镀层的耐腐蚀性能。镀层的整体质量优于未添加稀土的镀银样。

## 2.5 电化学性能测试

**2.5.1 极化曲线** 图6为添加不同含量的硝酸镧的镀银液的阴极极化曲线。从图6可以看出,化学镀银液中硝酸镧的含量增至0.01 g/L时,极化曲线的斜率增大,极化度增强,同等电位下还原峰的电流也随之上升,这说明硝酸镧对银沉积的促进作用随之增强,电极反应的阻力越来越小,电极过程也变的越容易,因此使得银粒子沉积的速度加快;当硝酸镧的浓度大于0.01 g/L后,阴极极化作用不再明显增大,银的沉积速度逐渐趋于恒定,这与腈纶纤维实际的化学镀银过程基本符合。

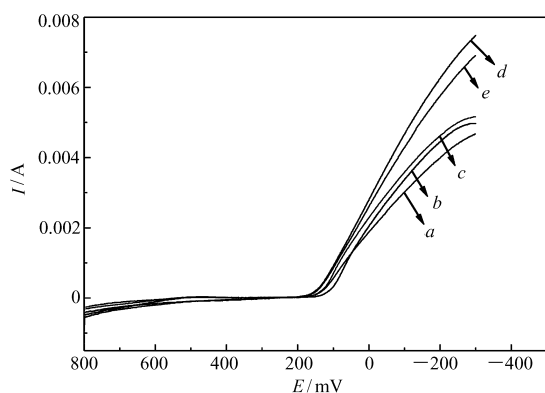


图6 不同硝酸镧浓度下化学镀银液的阴极极化曲线

Fig. 6 Cathodic polarization curves of the silver electroless plating bath in pH = 12 and 13, 30 g/L  $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$  solution containing different concentrations of lanthanum nitrate ( $a \sim e$ , 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02 g/L) with scan rate 50 mV/s

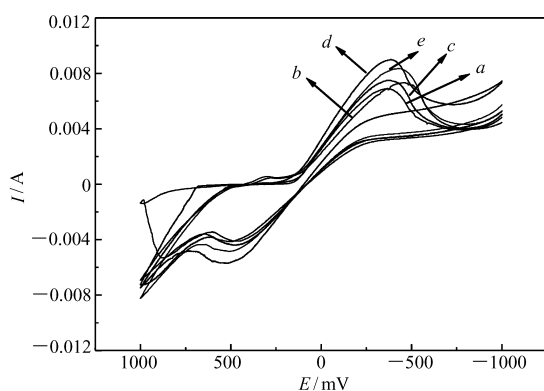


图7 不同硝酸镧浓度下化学镀银液的循环伏安曲线

Fig. 7 Cyclic voltammograms of the silver electroless plating solution in pH = 12 and 13, 30 g/L  $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$  solution containing different concentrations of lanthanum nitrate ( $a \sim e$ , 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02 g/L) with a scan rate 50 mV/s

**2.5.2 循环伏安曲线分析** 图7为添加不同含量的硝酸镧的镀银液的循环伏安曲线。由图7可以看出,在一定的范围内随着镀银液中硝酸镧含量的增加,氧化还原峰的电流显著上升,银粒子电沉积的速度不断增大,当硝酸镧的浓度超过0.01 g/L时,如图7曲线e所示,氧化还原峰的电流略有减小趋势。由此可见,硝酸镧对镀银液电化学沉积的促进作用是有限的,不会随着稀土含量的增加而不断增大,主要是由于镀银液中稀土的含量达到一定量时,吸附在基质表面的  $\text{La}^{3+}$  达到饱和,继续增加稀土的含量会使得多余的  $\text{La}^{3+}$  包覆在 Ag 晶核的周围使得电化学反应受到一定的限制,从而使得氧化还原峰的电流有所下降。综上分析,硝酸镧的浓度为0.01 g/L时,对镀银液的电化学沉积的促进作用较佳,这与腈纶纤维化学镀银过程测得的实际结果基本一致。

## 3 结论

将适量的稀土 La 添加到化学镀银液中用于腈纶纤维化学镀银时,镀液自发分解的趋势减小,镀液稳定不易分解,银粒子的沉积速度加快,银粒子的粒径变细,获得的银镀层均匀致密,与未添加稀土 La 时所获得的化学镀银腈纶纤维相比,银镀层的表面质量得到很大的改善。根据实验得到优化的化学镀银工艺为:硝酸银浓度 30 g/L,葡萄糖浓度 40 g/L,硝酸镧浓度 0.01 g/L,温度 55  $^{\circ}\text{C}$ ,时间 1 h。电化学测试表明,镀银液中增大稀土 La 的浓度(0~0.01 g/L),阴极极化曲线极化度增大,循环伏安曲线的氧化还原峰的电流上升,银粒子电沉积的速度加快。

## 参 考 文 献

- [1] JIANG Boquan, YU Qiang, GU Lai. Pd-Ag Alloy Simultaneously Deposited by Rare Earth Improved Electroless Plating[J]. *Chinese Rare Earths*, 2006, **27**(1):57-60 (in Chinese).  
蒋柏泉, 余强, 顾睐. 稀土改进化学镀共沉积钯-银合金膜[J]. *稀土*, 2006, **27**(1):57-60.
- [2] Li J Z, Tian Y W, Li Y, *et al.* Effect of Rare Earth Addition on Structure and Properties of Ni-P Coating on SiCp/Al Composites[J]. *Rare Earths*, 2010, **28**(5):769-772.
- [3] HUANG Qingrong, JIANG Boquan, CHEN Changqing, *et al.* Study Situation of Applications of Rare Earths in Electroless Plating[J]. *Chinese Rare Earths*, 2007, **28**(1):102-105 (in Chinese).  
黄庆荣, 蒋柏泉, 陈常青, 等. 稀土在化学镀中应用研究现状[J]. *稀土*, 2007, **28**(1):102-105.
- [4] Deng S, Bai R. Adsorption and Desorption of Humic Acid on Aminated Polyacrylonitrile Fibers[J]. *J Colloid and Interface Sci*, 2004, **280**:36-43.
- [5] Shin D, Ko Y G, Choi U S, *et al.* Design of High Efficiency Chelate Fibers with an Amine Group to Remove Heavy Metal Ions and pH-Related FT-IR Analysis[J]. *Chem Res*, 2004, **43**:2060-2066.
- [6] Yang Y Y, Yu D, Wang W. Preparation of Antibacterial Silver-coated PET Fibers with High Conductivity by Two-step Process[M]. Proceedings of 2011 International Forum on Biomedical Textile Materials, 2011:438-443.
- [7] Liu Z C, He Q G, Hou P, *et al.* Electroless Plating of Copper through Successive Pretreatment with Silane and Colloidal Silver[J]. *Colloids Surf A*, 2005, **257/258**:283-286.
- [8] Zhang C Q, Yang Q B, Zhan N Q, *et al.* Silver Nanoparticles Grown on the Surface of PAN Nanofiber: Preparation, Characterization and Catalytic Performance[J]. *Colloids Surf A*, 2010, **362**:58-64.
- [9] Li L L, Wang W. Electroless Silver Plating on the PET Fabrics Modified with 3-Mercaptopropyltriethoxysilane[J]. *Text Auxil*, 2011, **28**(3):29-31.
- [10] YU Qiang, JIANG Boquan, ZHANG Wenlong. Research on Preparation of Palladium Inorganic Composite Membrane by New Rare Earths-Electroless Plating Technique[J]. *J Nanchang Univ*, 2002, **24**(1):51-54 (in Chinese).  
余强, 蒋柏泉, 张文龙. Y-La, Y-Nd, Y-Pr 混合稀土元素对化学镀制备钯复合膜的影响[J]. *南昌大学学报*, 2002, **24**(1):51-54.
- [11] Jiang B Q, Ye Z Q, Peng J. Study on Physical and Chemical Behaviors of Rare Earths in Preparing Ceramic Tube Supported Palladium Film by Electroless Plating[J]. *Rare Earths*, 2006, **24**:259-262.

## Application of Lanthanum in Polyaniline Fiber's Electroless Plating and Its Electrochemical Properties

XU Pengpeng, YANG Jie, YU Dan, WANG Wei\*

(Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile, Ministry of Education,  
Donghua University, Shanghai 201620, China)

**Abstract** Modified by silane coupling agents, polyacrylonitrile (PAN) fiber was deposited with silver by electroless plating with solution containing rare earth lanthanum. The grain size of the silver particle, the crystal structure and surface morphology of the silver-coated fiber film, and the electrochemical property of the plating solution were characterized by nano particle sizer (Nano-ZS), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), cathodic polarization curves, and cyclic voltammetry (CV), respectively. The effects of lanthanum nitrate on the speed of plating, quality of the silver film and electrochemical property of the plating solution were analyzed. The results showed that the speed of metallic ion depositing and the quality of the silver-coated fiber film were improved with the addition of appropriate amount of lanthanum nitrate in the plating solution. With the concentration of lanthanum nitrate increase from 0 g/L to 0.01 g/L in the plating solution, the polarization degree was increased, and the redox current peak and the speed of metallic ion deposition were also increased.

**Keywords** polyacrylonitrile fiber, electroless silver plating, lanthanum nitrate, electrochemical property