

## 【工艺开发】

DOI:10.19289/j.1004-227x.2015.24.004

## 涤纶织物上激光诱导沉积银粒子活化种用于化学镀铜的研究

宋春雨, 延亚峰, 李晓强, 葛明桥\*

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 用激光辐射预先经聚乙烯吡咯烷酮(PVP)-AgNO<sub>3</sub>胶体溶液处理的涤纶织物, 在涤纶织物表面制备出银纳米粒子, 再以银纳米粒子为活化点成功地催化织物进行化学镀铜。采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)对涤纶织物表面上银粒子的形态、结构和粒径分布进行了表征, 探讨了PVP在激光诱导银粒子沉积过程中的保护作用。激光辐射能有效地将涤纶织物表面的Ag<sup>+</sup>还原成金属Ag纳米粒子。在激光辐射过程中, PVP能保护银粒子并起到辅助还原作用。适宜的PVP与AgNO<sub>3</sub>的质量比为2:1。在银粒子的催化作用下, 涤纶织物表面能够顺利进行化学镀铜而得到均匀分布的铜沉积层。

**关键词:** 化学镀铜; 涤纶织物; 聚乙烯吡咯烷酮; 纳米银颗粒; 激光诱导沉积; 活化种

**中图分类号:** TQ153.14

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-227X(2015)24-1400-05

**Study on silver particles obtained by laser-induced deposition as an activator for electroless copper plating on polyester fabric // SONG Chun-yu, YAN Ya-feng, LI Xiao-qiang, GE Ming-qiao\***

**Abstract:** Silver nanoparticles were deposited on the surface of polyester fabric pretreated by polyvinyl pyrrolidone (PVP)-AgNO<sub>3</sub> colloid solution under laser irradiation. Electroless copper plating was successfully conducted on the surface of polyester fabric under the catalysis of the silver nanoparticles as activator. The configuration, structure and particle size distribution of silver particles deposited on the surface of polyester fabric were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM). The protection effect of PVP on silver particles during the laser-induced deposition process was discussed. The Ag<sup>+</sup> ions on the surface of polyester fabric can be effectively reduced to metal Ag nanoparticles under laser irradiation. PVP has not only a protective effect on silver particles but also an auxiliary effect on the reduction of silver ions during the laser irradiation deposition process. The suitable mass ratio of PVP to AgNO<sub>3</sub> is 2:1. Electroless copper plating is successfully conducted and a uniformly distributed copper coating can be obtained on the surface of polyester under the catalysis of silver nanoparticles.

**Keywords:** electroless copper plating; polyester fabric; polyvinyl pyrrolidone; silver nanoparticle; laser-induced deposition; activator

**First-author's address:** Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi 214122, China

要在纤维表面化学镀金属需使其具有一定的催化活性以催化化学反应的进行, 因此通常需要对纤维表面进行复杂的前处理, 使其附着一些能够使化学镀进行的活化种, 诸如钯、金、银等<sup>[1]</sup>。银粒子因具有独特的催化特性且比钯等便宜, 在催化材料领域有着广阔的应用前景, 常作为基体表面化学镀的活化种来诱发材料表面化学反应的进行<sup>[2-4]</sup>。

激光辐射能高效地还原金属离子, 金属离子在激光作用下从周围环境直接获得电子, 生成金属原子后团聚成金属纳米粒子。激光辐射相对于传统化学方法具有操作简单、节约材料、无污染等优点, 因此采用激光诱导沉积贵金属粒子成为当下研究中令人关注的课题之一<sup>[5]</sup>。孙克等<sup>[6]</sup>利用脉冲Nd:YAG激光成功地在单晶Si基底上沉积了金属Ag和Au。聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种高分子聚合物, 其分子中含有疏水性的亚甲基碳链和强极性的内酰胺基, 在控制颗粒生长及尺寸分布等方面有很好的作用, 在制备金属纳米粒子的过程中常作为保护剂与分散剂使用<sup>[7]</sup>。陈东升等<sup>[8]</sup>以PVP/AgNO<sub>3</sub>为原料, 采用激光辐射在聚酰亚胺膜上成功制备出纳米银粒子。

**收稿日期:** 2015-07-17 **修回日期:** 2015-09-24

**基金项目:** 教育部创新团队资助项目(IRT1135)。

**作者简介:** 宋春雨(1990-), 男, 安徽合肥人, 在读硕士研究生, 主要研究方向为功能纤维制备。

**通信作者:** 葛明桥, 教授, (E-mail) gemingqiao@126.com。

本文以浸润 PVP-AgNO<sub>3</sub> 胶体溶液的涤纶织物为基体, 采用一定强度的激光照射该涤纶织物, 利用激光辐射作用和 PVP 的促进作用将 Ag<sup>+</sup> 还原成金属 Ag 粒子, 并紧密地沉积在涤纶纤维表面, 再以银离子为活化种进行化学镀铜。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、原子力显微镜 (AFM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 分析了布面银粒子的形态结构和粒度分布, 探讨了 PVP 在激光诱导银粒子沉积过程中的保护与还原作用。

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

涤纶经编织物, 面密度 300 g/m<sup>2</sup>, 尺寸 5 cm × 5 cm; 无水乙醇、硝酸银、硫酸铜、氢氧化钠、次磷酸钠、硫酸镍、硼酸、柠檬酸均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司提供; 聚乙烯吡咯烷酮 (重均分子量 1 300 000), 百灵威科技 (J&K Scientific) 有限公司提供。

### 1.2 涤纶织物前处理

将涤纶织物浸于乙醇中, 超声振荡 10 min 以除去布面的油污杂质; 取出织物后放入烘箱, 在 50 °C 下烘干。

### 1.3 涤纶织物/银粒子复合布的制备

(1) 称取一定量的 PVP 溶于 100 mL 无水乙醇中, 常温下磁力搅拌至无色透明, 再加入 1.5 g AgNO<sub>3</sub>, 持续搅拌得到均匀透明的 PVP-AgNO<sub>3</sub> 胶体。

(2) 将涤纶织物浸入 PVP-AgNO<sub>3</sub> 胶体液中约 5 min, 并使用玻璃棒不断搅拌胶体液, 以使织物与胶体液充分接触, 取出织物后用毛刷将织物表面的胶体液均匀涂覆于其表面, 自然干燥后得到含有 PVP-AgNO<sub>3</sub> 的涤纶织物, 织物手感较之前硬挺。

(3) 如图 1 所示, 采用小型激光雕刻机作激光电源对织物进行激光辐射。该设备的主要部件为封闭式激光二极管, 其发出蓝色激光, 激光功率为 500 mW, 输出光波长为 405 nm, 激光头可以在 X、Y 轴方向移动。激光的扫描区域 (图案)、强度、速率和方向由计算机软件来设定和控制。操作过程和参数为: 将涤纶织物固定在试样台上, 激光扫描速率为 50 mm/s, 使激光头在 5 cm × 5 cm 的矩形区域往复照射扫描, 激光与布面之间接触点的烧刻时间为 20 ms, 工作环境为室温 (25 °C)。激光扫描后布面由白色变为黄褐色, 用去离子水和无水乙醇清洗若干次织物上残留的胶体后自然晾干。

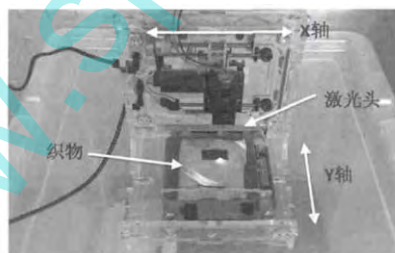


图 1 激光辐射织物照片

Figure 1 Photo showing the laser irradiation on polyester fabric

编者注: 图 1 原为彩色, 请见 C1 页。

### 1.4 涤纶织物化学镀铜

对经激光处理的织物进行化学镀铜, 基础配方和工艺条件为: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O 8 g/L, NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 35 g/L, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> (柠檬酸) 20 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 25 g/L, NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.5 g/L, pH 9.5 (以氢氧化钠溶液调节), 温度 60 °C, 时间 25 min。

### 1.5 测试方法

采用荷兰 FEI 公司的 Quanta-200 扫描电子显微镜、广州本源科技有限公司的 CSPM4000 原子力显微镜分析织物表面的粒子形貌和分布。采用德国 Bruker 公司的 SMART-APEX II X 射线衍射仪分析织物表面的化学组成。

## 2 结果与讨论

### 2.1 织物表面 XRD 分析

采用 X 射线衍射仪对激光辐射前后涤纶纤维的表面进行分析, 结果见图 2。

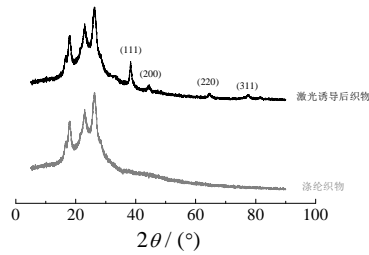


图2 激光辐射前后涤纶织物表面的XRD谱图

Figure 2 XRD patterns for the surface of polyester fabric before and after laser irradiation

从图2可知,光刻前涤纶纤维分别在 $2\theta$ 为 $18^\circ$ 、 $22^\circ$ 和 $26^\circ$ 处有涤纶的衍射峰。激光光刻后,涤纶纤维在 $2\theta$ 为 $38.12^\circ$ 、 $44.30^\circ$ 、 $64.44^\circ$ 和 $77.40^\circ$ 处出现了衍射峰,分别对应(111)、(200)、(220)、(311)晶面,与Ag标准卡片的数据一致,表明织物表面存在面心立方晶系的单质银。谱图中没有出现其他物质的衍射峰。与涤纶的特征衍射峰相比,银粒子的特征衍射峰强度较弱,这是因为均匀分布在织物表面的银粒子含量较低。

## 2.2 织物表面AFM形貌分析

采用原子力显微镜及其附带的后处理软件观察和分析经激光诱导后织物的形貌及银颗粒的粒径分布情况,结果如图3所示。从图3a可以明显看出织物表面沉积了均匀、致密且大小相近的纳米金属银颗粒。从图3b可知,织物表面的银颗粒中较大或较小的粒子比较少,银粒子的尺寸分布较为集中,表明激光光刻后布面的银粒子成型良好,大小较为均匀。由图3b生成的粒度报告可得,银粒子的平均粒径约为 $97.60\text{ nm}$ 。

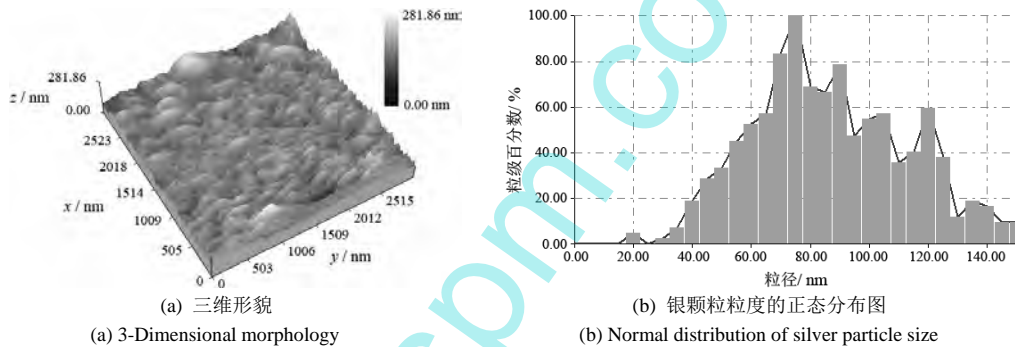


图3 激光诱导沉积银后涤纶织物的AFM照片及银粒子粒度的正态分布

Figure 3 AFM image of polyester fabric after laser-induced deposition of silver and the normal distribution of silver particle size

## 2.3 涤纶织物经激光光刻后的SEM形貌

图4为织物激光辐射前后不同放大倍数的SEM照片。

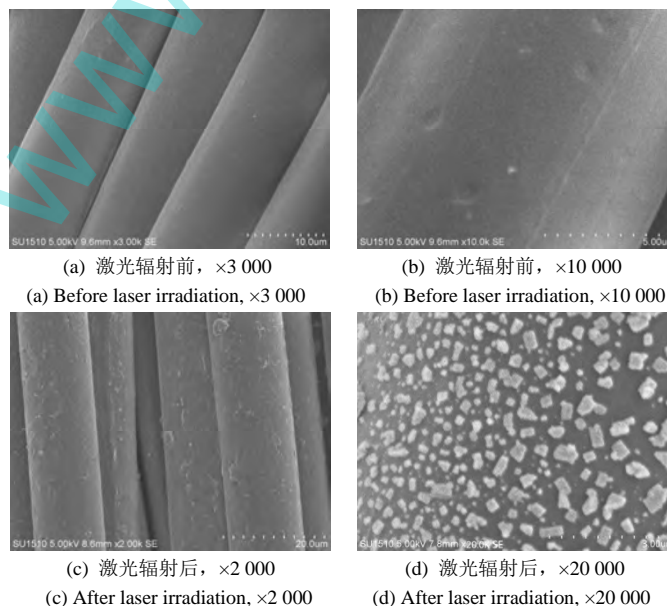


图4 激光辐射前后织物的SEM照片

Figure 4 SEM images of polyester fabric before and after laser irradiation

从图4可知,激光辐射后,有大量颗粒状物质附着在纤维表面,结合XRD分析可知,银粒子已经形成并成功地负载到织物表面。经激光辐照的纤维表面粗糙度增大,这是由于经激光热辐射处理的纤维表面受到一定程度的损伤,从而使表面粗糙度增大,同时纤维表面粗糙度的增大可以使金属粒子更好地吸附在纤维上,增强了化学镀过程中金属粒子与纤维的结合力。从图4d可以看出,银纳米颗粒很好地分散在纤维上,且银粒子大小较为一致。

#### 2.4 PVP在激光诱导银粒子沉积过程中的作用机理

若直接在织物上用激光诱导银粒子沉积,银粒子易发生团聚而成型不良,因此辐射过程中需要添加保护剂<sup>[3]</sup>。PVP常被用作制备金属纳米粒子的保护剂,因PVP的大分子链结构和官能团能够控制银纳米颗粒的尺寸和形貌,并且加快银离子还原反应的进行<sup>[9-10]</sup>,同时PVP对布面也起到一定的保护作用,可防止涤纶纤维被激光过分损伤。因此,先采用不同质量比的PVP-AgNO<sub>3</sub>胶体液处理涤纶织物,再用蓝光激光诱导在涤纶织物表面形成纳米银粒子,对应的表面形貌见图5。从图5可知,当PVP与AgNO<sub>3</sub>的质量比为1:1时,银粒子的粒径较小并团聚在一起;当PVP与AgNO<sub>3</sub>的质量比为2:1时,银粒子的粒径增大,并且分布均匀;当PVP与AgNO<sub>3</sub>的质量比为3:1时,织物表面的银粒子开始变小,数量也减少,分布得较为稀疏。

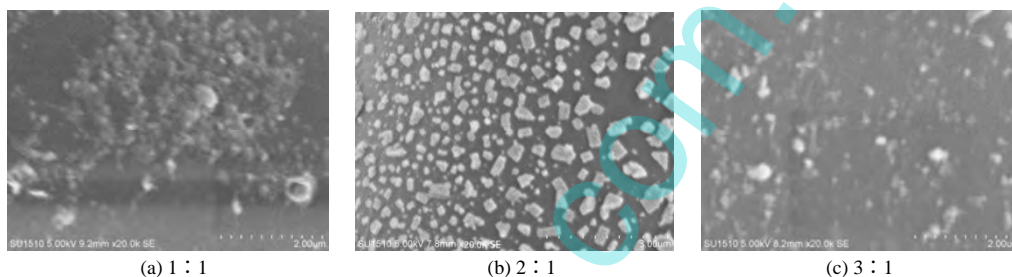


图5 PVP和AgNO<sub>3</sub>的质量比不同时涤纶织物的SEM照片

Figure 5 SEM images of polyester fabric obtained at different mass ratios of PVP to AgNO<sub>3</sub>

PVP对纳米银粒子的保护和辅助还原机理<sup>[8, 11-12]</sup>可以解释如下: PVP分子中极性酰胺基团的N、O原子具有较强的配位作用,它可以为银离子的sp轨道提供孤对电子,从而使PVP与Ag<sup>+</sup>形成配合物; PVP具有辅助还原作用是因为PVP与Ag<sup>+</sup>形成Ag<sup>+</sup>-PVP配合物后, PVP提供了电子云,使Ag<sup>+</sup>的电子云密度增大,加速了Ag晶核的形成, Ag<sup>+</sup>更易被还原; PVP是线型聚合物,其大分子链具有很大的柔顺性,其中的亲油性亚甲基基团能够较好地包覆在疏水性纳米银粒子表面,加之PVP的空间位阻效应阻止了颗粒的生长和团聚,从而控制了纳米银粒子的大小。相关配位机理表明, PVP与AgNO<sub>3</sub>的质量比至少要达到1.54:1才能完全配位<sup>[8]</sup>,当PVP与AgNO<sub>3</sub>的质量比为1:1时, PVP无法与银离子完全配位,致使Ag<sup>+</sup>的电子云密度较小而还原效率较低,生成的银粒子的粒径较小;另外, PVP较少时,银粒子会团聚。当二者质量比为2:1时, PVP与银离子可以完全配位,促进了还原反应的进行,使还原效率提高,而增大PVP含量可防止银粒子团聚,粒子分布较均匀。当两者质量比为3:1时, PVP含量较高,完全包裹了银离子,阻碍了激光对银离子的辐射,使激光辐射银离子的效率降低,生成的银粒子数量减少。因此适宜的PVP/AgNO<sub>3</sub>质量比为2:1。

#### 2.5 织物化学镀铜

对经激光辐射的涤纶织物进行化学镀铜并观察其表面形貌,结果见图6。

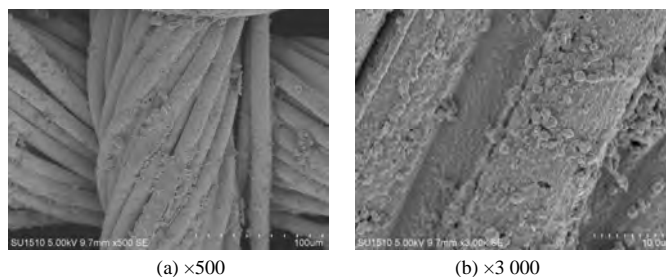


图6 织物表面化学镀铜后的SEM照片

Figure 6 SEM images of polyester fabric after electroless copper plating

### 3 结论

- (1) 将制得的 PVP-AgNO<sub>3</sub> 胶体涂覆于涤纶织物上, 利用激光诱导, 成功地在织物上制备出了银纳米粒子。
- (2) 在激光辐照过程中, PVP 能够辅助银离子还原并保护银粒子, 最终控制银纳米粒子的尺寸, 使粒子分布均匀, 不团聚。适宜的 PVP 与 AgNO<sub>3</sub> 的质量比为 2:1。
- (3) 涤纶表面的银粒子能够作为化学镀铜反应的活化种, 催化织物进行化学镀铜。

#### 参考文献:

- [1] 孟云, 赵亚萍, 蔡再生. 锦纶织物无钯活化化学镀银工艺及性能研究[J]. 电化学, 2011, 17 (4): 380-386.
- [2] 潘湛昌, 张鹏伟, 张晃初, 等. 聚酰亚胺薄膜表面无钯活化化学镀铜[J]. 电镀与涂饰, 2014, 33 (15): 641-643.
- [3] YANG C C, WANG Y Y, WAN C C. Synthesis and characterization of PVP stabilized Ag/Pd nanoparticles and its potential as an activator for electroless copper depositi-on [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152 (2): C96-C100.
- [4] ZHOU Q H, CHEN H W, WANG Y. Region-selective electroless gold plating on polycarbonate sheets by UV-patterning in combination with silver activating [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55 (7): 2542-2549.
- [5] 王俊俏, 张心正, 孙立萍, 等. 激光诱导银纳米颗粒薄膜和微结构[J]. 中国激光, 2011, 38 (1): 174-178.
- [6] 孙克, 赵岩, 张彩霞, 脉冲 Nd:YAG 激光诱导化学沉积金属 Ag 和 Au [J]. 应用激光, 2002, 22 (1): 15-18.
- [7] 刘晓莉, 魏清渤, 陈小莉, 等. PVP 作为保护剂制备 Ag 纳米粒子[J]. 应用化工, 2014, 43 (8): 1373-1376.
- [8] CHEN D S, LU Q H, ZHAO Y. Laser-induced site-selective silver seeding on polyimide for electroless copper plating [J]. Applied Surface Science, 2006, 253 (3): 1573-1580.
- [9] 易早, 李恺, 牛高, 等. 聚乙烯吡咯烷酮相对分子质量对银纳米结构的影响[J]. 强激光与粒子束, 2010, 22 (10): 2317-2320.
- [10] WILEY B, SUN Y, MAYERS B, et al. Shape-controlled synthesis of metal nanostructures: the case of silver [J]. Chemistry-A European Journal, 2005, 11 (2): 454-463.
- [11] ZHANG Z T, ZHAO B, HU L M. PVP protective mechanism of ultrafine silver powder synthesized by chemical reduction process [J]. Journal of Solid State Chemistry, 1996, 121(1): 105-110.
- [12] WANG H S, QIAO X L, CHEN J G, et al. Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 94 (2/3): 449-453.

[编辑: 韦凤仙]

## 关注微信, 分享资讯, 免费获取电子阅读卡

- Step 1: 关注《电镀与涂饰》杂志微信号 (ddyts1982)。
- Step 2: 回复“阅读卡”, 朋友圈分享收到资讯。
- Step 3: 集齐 3 个赞, 截图发送给杂志微信号。
- Step 4: 免费获取电子阅读卡。



**电子阅读卡** 300元 (年卡)

上海脉诺金属表面处理技术有限公司  
Shanghai Mirror Metal Surface Treatment Technology Co., Ltd.

- 无磷型不锈钢电解抛光液、中性不锈钢钝化液
- 无铬型铝合金电解抛光液、无镍封闭剂、无铬钝化剂、无磷化剂、高硅压铸铝氧化稳定剂、铝合金常温硬膜氧化添加剂
- 铝镁钛合金微弧氧化
- 不锈钢着色、钛合金着色
- 钨合金代硬铬镀层

WWW.MIRRORGLABROUS.COM

地址: 上海市奉贤区南桥镇南亭公路秀南1279号 PC: 201400  
电话: +86 021 54419140 / 54419141 王琪 15921887786

**使用说明**

网站免费注册 (www.sfceo.net) → 会员升级 → 个人VIP会员

电子杂志阅读全文 ← 提交等待审核 ← 输入优惠码

优惠码: 8888888888

最终解释权归《电镀与涂饰》杂志所有

微信扫码: 电镀与涂饰 微信号: ddyts1982