

# 半胱氨酸亚金钠的理化性质及化镍金工艺研究

刘慧敏<sup>1</sup>, 盛国军<sup>1</sup>, 李德良<sup>1,2</sup>, 黄世玉<sup>1</sup>, 刘慎<sup>2</sup>, 杨焰<sup>2</sup>

(1. 中南林业科技大学 环境科学与工程学院, 长沙 410004;

2. 中南林业科技大学 材料科学与工程学院, 长沙 410004)

**摘要:** 目的 合成一种新型水溶性亚金配合物,并分析其应用于无氰镀金的可行性。方法 以氯金酸为金液、半胱氨酸为配体,在弱碱性条件下合成半胱氨酸亚金钠,通过元素分析仪、红外光谱仪、紫外可见光谱仪、热重分析仪、电导率仪研究其理化性质。以温度、pH值和金质量浓度为变量,通过单因素试验分析它们对镀金的影响,通过正交试验获得适宜的镀金工艺条件。结果 该产物的分子式为  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$ 。该配合物的结构中,半胱氨酸里巯基和亚金进行配位并形成了很强的配位键,该配合物的特征吸收波长范围在 205~210 nm。差热曲线和电导率值测定结果显示,该配合物在 170 ℃ 以前的热稳定性较好,是典型的离子化合物。最佳的镀金工艺参数为:pH=2,金质量浓度 2 g/L,温度 45 ℃。在该条件下,镀层的结合力好,镀速可控,镀金效果良好。结论 合成了新型水溶性亚金配合物,其理化性质稳定,有望用于无氰镀金工业领域。

**关键词:** 亚金配合物; 半胱氨酸; 合成; 理化性质; 化镍金

中图分类号: TQ153.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2015)07-0006-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.07.002

## Physical and Chemical Properties of $\text{NaAu}(\text{Cys})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and Technology Research on Electroless Nickel/Immersion Gold

LIU Hui-min<sup>1</sup>, SHENG Guo-jun<sup>1</sup>, LI De-liang<sup>1,2</sup>, HUANG Shi-yu<sup>1</sup>, LIU Shen<sup>2</sup>, YANG Yan<sup>2</sup>

(1. College of Environmental Science and Engineering, Central South University of Forest and Technology, Changsha 410004, China;

2. College of Material Science and Engineering, Central South University of Forest and Technology, Changsha 410004, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To synthesize a novel aurous compound and to analyze the feasibility of its application in cyanide-free gold plating. **Methods** Chloroauric acid was used as the gold liquid and cysteine as the ligand. Aurous compound ( $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$ ) was synthesized under the alkaline environment, and related physical and chemical properties were studied by elemental analyzer, infrared spectroscopy, UV-Vis spectrometer, thermogravimetric analyzer and conductivity meter. **Results** The results indicated

收稿日期: 2015-01-27; 修订日期: 2015-04-29

Received: 2015-01-27; Revised: 2015-04-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20976201); 湖南省自然科学基金资助项目(07JJ6156)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (20976201), Natural Science Foundation of Hunan Province (07JJ6156)

作者简介: 刘慧敏(1990—),女,湖北人,硕士研究生,主要研究水溶性重金属配合物的合成及应用。

**Biography:** LIU Hui-min (1990—), Female, from Hubei, Master graduate student, Research focus: synthesis of water-solubility heavy metal compounds and its application.

通讯作者: 李德良(1963—),男,湖南人,博士,教授,主要从事无氰化学品及重金属络合物的研究。

**Corresponding author:** LI De-liang (1963—), Male, from Hunan, Doctor, Professor, Research focus: cyanide-free chemicals and the design, preparation and application of metal-complexes.

that the molecular formula of the product was  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$ . IR spectra revealed a strong coordinating bond formed between Au(I) and the aurous in cysteine. UV-Vis revealed its characteristic adsorption was in the range of 205 ~ 210 nm. The DTA curve explained the product was thermally stable before the temperature reached 170 °C. Conductivity data showed the complex was a typical ionic compound. By means of single factor and orthogonal tests the optimized electroless nickel/immersion gold indexes were obtained: operating temperature = 45 °C, pH = 2, aurous concentration = 2 g/L, respectively. Quality inspection under these conditions showed the deposited gold particles were in excellent bonding with controllable plating rate and good gold-plating effect. **Conclusion** A novel aurous compound was synthesized with stable physical and chemical properties, which is expected to be used in the cyanide-free gold plating industry.

**KEY WORDS:** aurous-cysteine complex; cysteine; synthesis; physical and chemical properties; ENIG

金配合物广泛应用于镀金行业<sup>[1-3]</sup>。传统的镀金盐采用氰化亚金钾,它在使用过程中会产生大量含有剧毒的游离氰根离子,对后续的废水处理以及操作人员的人生安全带来很大的问题。近30年来,随着环保要求的提高,镀液向环境友好的无氰方向发展的总体趋势越来越明显,对于无氰镀金液及其工艺,国内外都进行了相当广泛的研究<sup>[4-5]</sup>。无氰化学镀金最大的优点在于工艺操作安全、简单,对环境友好,能够在非金属材料表面施镀,镀层厚度均匀等,这些优势加快了该工艺的工业应用和推广<sup>[6-7]</sup>。目前的无氰镀金体系大致有亚硫酸盐体系、卤化物体系、硫代苹果酸体系和硫代硫酸盐体系<sup>[8]</sup>,但是这些无氰镀金液的稳定性远低于含氰金盐 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ ,而且在使用过程中还会出现分子内氧化还原、分解和歧化等不稳定性问题<sup>[9-12]</sup>。而含卤的氯化硫脲亚金、氯金酸等化合物在镀金过程中又存在“咬金”、变色等影响镀金产品品质的问题<sup>[13-14]</sup>。因此,有必要开展新型金配合物研究,开发新的无氰镀金体系。文中介绍了一种新型无氰金配合物  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$  的合成,并对该配合物的理化性质和化镍金<sup>[15-18]</sup>应用进行了研究。

## 1 实验

### 1.1 试剂

半胱氨酸、氯金酸、亚硫酸钠、氢氧化钠、乙醇胺和磷酸钠(Aldrich-Sigma公司)均为分析纯,使用前未再进行提纯,实验用水为去离子水。晶粒控制添加剂(Add1#,烷基二苯醚二磺酸钠)由长沙铂鲨环保设备有限公司提供。

### 1.2 半胱氨酸亚金钠的制备及表征

将含有2 g金的氯金酸溶液滴加到0.2 mol/L亚硫酸钠水溶液中,再加入足量2 g/L半胱氨酸钠溶

液,调节所得透明液的pH值至弱碱性,然后进行浓缩、冷却、结晶、重结晶,得到3.1 g浅灰色固体产物。

采用Vario-MACRO元素分析仪(德国Elementar公司)测定非金属元素含量;分别采用NICONET-365红外光谱仪(美国热电2501公司)和UV-2550紫外可见分光光度计(日本岛津公司)测试红外及紫外光谱;采用DTG60-H热重分析仪(日本岛津公司)分析热稳定性,测试温度20 ~ 800 °C,升温速率为15 °C/min,以 $\text{N}_2$ 保护,气体流量为50 mL/min;采用DDS-11A电导率仪(上海雷磁公司)测定电导率。

### 1.3 半胱氨酸亚金钠的化镍金

配制0.15 mol/L乙醇胺溶液、0.4 mol/L磷酸钠溶液和0.05 mol/L半胱氨酸亚金钠溶液作为工作母液,混合后制得镀液。

以化学镀镍基材(长沙铂鲨环保设备有限公司提供)作为镀金底材,其尺寸为20 mm×10 mm×0.5 mm。基材需进行以下预处理:先在30 ~ 40 °C水中,用酸性除油剂ICP CLEAN-91进行脱脂除油,再用硫酸(CP级)进行1 ~ 2 min酸洗,最后用硫酸、过硫酸钠(SPS)进行1 ~ 2 min的微蚀处理。

用磷酸和氨水作为pH调节剂,以温度、pH值和金质量浓度为变量,通过单因素试验分析它们对镀金的影响,通过三因素三水平的正交试验确定适宜的镀金工艺条件。采用KYKY-EM3900扫描电子显微镜(SEM)检测最优工艺制备的镀金层的颗粒和晶体特征。

## 2 半胱氨酸亚金钠的理化分析

### 2.1 元素分析

配合物采用两种方法进行元素分析。非金属元素C,H,N,O,S的分析在元素分析仪上进行,金属元素Au的分析采用原子吸收分析仪,Na采用火焰光度

计测定,所得结果(以质量分数计)见表1,对照的理论值也一并列于表1。分析结果表明,该产物的分子式符合  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$ 。

表1 亚金配合物的元素分析

Tab.1 Elemental analysis data of the complexes

元素	Au	Na	C	H	O	N	S
测定值	41.34	4.68	15.25	3.18	15.68	5.56	12.33
理论值	42.64	4.98	15.58	2.60	13.85	6.06	13.85

## 2.2 红外光谱分析

制得的半胱氨酸亚金钠产品的 IR(红外光谱)见图1。在  $2600 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$  范围内的巯基特征吸收峰消失了,表明来自半胱氨酸的巯基已与中心金属离子  $\text{Au}^+$  形成了配位,且配位基团的 IR 出现了一定的红移现象。双重峰表明产品  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$  已形成,  $3500 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$  与  $1600 \sim 1560 \text{ cm}^{-1}$  则分别对应于自由氨基和自由羧基的吸收峰,说明它们处于自由状态。

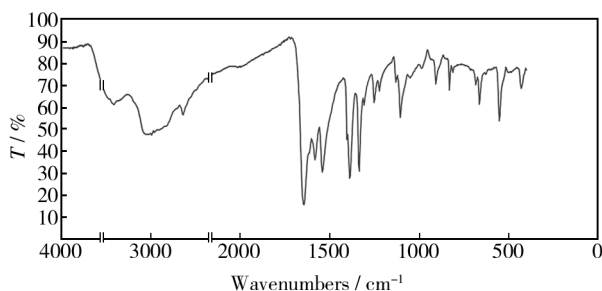


图1  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$  的红外光谱图

Fig.1 IR spectrum of  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$

## 2.3 紫外光谱分析

$\text{NaAu}(\text{Cys})_2$ ,  $\text{HCys}$  和  $\text{HAuCl}_4$  的紫外吸收图谱对比见图2。 $\text{HCys}$  的吸收谱中,  $235 \text{ nm}$  处存在一个

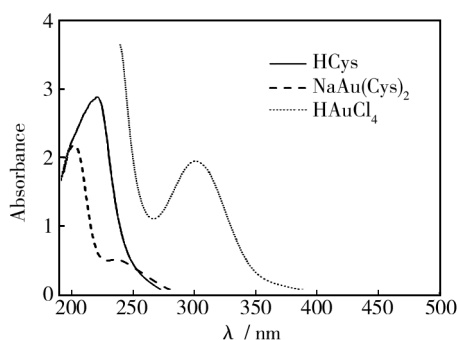


图2  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$ ,  $\text{HCys}$  及  $\text{HAuCl}_4$  的紫外光谱图

Fig.2 UV comparisons of  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$ ,  $\text{HCys}$  and  $\text{HAuCl}_4$

吸收峰,源于半胱氨酸; $\text{HAuCl}_4$  的吸收谱中,  $300 \text{ nm}$  处存在一个吸收峰,源于中心金属 ( $\text{Au}^{3+}$ ) 的 d-d 电子跃迁。对于  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$ , 其特征紫外吸收峰(来自  $\text{Au}^+$ ) 在  $205 \sim 210 \text{ nm}$  范围。由此可以得知,中心金属的价态对配合物的结构、颜色及稳定性起着主导作用。

## 2.4 热重分析

半胱氨酸亚金钠产品的热稳定性分析见图3。从图3可以看出,在室温到  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  的范围内,配合物的分解主要分两步进行。第一步热分解的温度在  $90 \sim 235 \text{ }^\circ\text{C}$  之间,质量减少  $24.2\%$ ,与失去一个半胱氨酸分子的计算值( $26.2\%$ )基本相符。第二步热分解的温度在  $235 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$  之间,分解过程进行较缓慢,温度为  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  时质量减少到  $46.5\%$ ,略大于  $\text{Au}$  的理论残余质量( $42.6\%$ ),主要是由配合物氧化还原分解不完全造成的,推测若继续加热,则可继续分解达到理论值。该化合物的开始热分解温度在  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  左右,目标产物在陶瓷饰金、电镀金以及化学沉金等方面具有良好的应用前景。

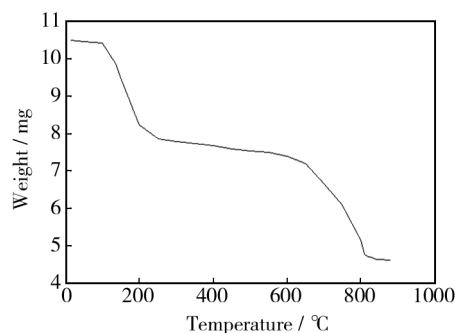


图3  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$  产品的热重曲线

Fig.3 TG curve of the target compound

## 2.5 电导率

测试表明,产品  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$  在水中的电导率为  $0.41 \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ ,表明它是一种典型的电解质,可望应用于电镀、化学镀和置换镀金等表面处理工序。

## 3 新型金配合物的镀金工艺条件

### 3.1 工艺参数对沉金速率的影响

以制备的半胱氨酸亚金钠作为主盐,采用单因素试验法考察相关主要工艺参数,即温度、pH 值和金浓度,对镀金速率和镀层光亮性的影响。在金质量浓度

为 2 g/L,温度为 40 ℃ 的条件下,溶液 pH 值对沉金速率的影响如图 4a 所示,可以发现,半胱氨酸亚金钠镀金过程的沉积速率随着 pH 上升而明显变慢,这是由其置换镀金反应的特性所决定的。当 pH 较高时,镍基材上容易生成碱式半胱氨酸镍等副产物膜,pH 太高时则会阻碍金置换反应的进一步进行。

在温度为 40 ℃ ,pH=2 的条件下,金浓度对沉金速率的影响如图 4b 所示。图 4b 是典型的表面反应速率图,从中可见,镀金液中的金质量浓度以 3 g/L 为上限,过高的金浓度是没有意义的。原因是置换镀金反应是在镍层上进行的表面过程,反应受制于表面

积,当镍层表面全部被金层覆盖后,沉金过程会趋于变缓,直至停止。这也是化学镍金工艺的局限性,对于 PCB 或 IC 行业需镀厚金的情况,必须多次进行还原沉金工序。

在金质量浓度为 2 g/L,pH=2 的条件下,反应温度对沉金速率的影响如图 4c 所示。从图 4c 中可知,随着温度的升高,沉金速率逐渐增大,当温度超过 45 ℃ 时,沉金速率逐渐稳定。本镀金液工作时的温度以 35 ~ 45 ℃ 为宜,在此条件下,沉金速率可被控制在合理范围(0.015 ~ 0.020 μm/min)。

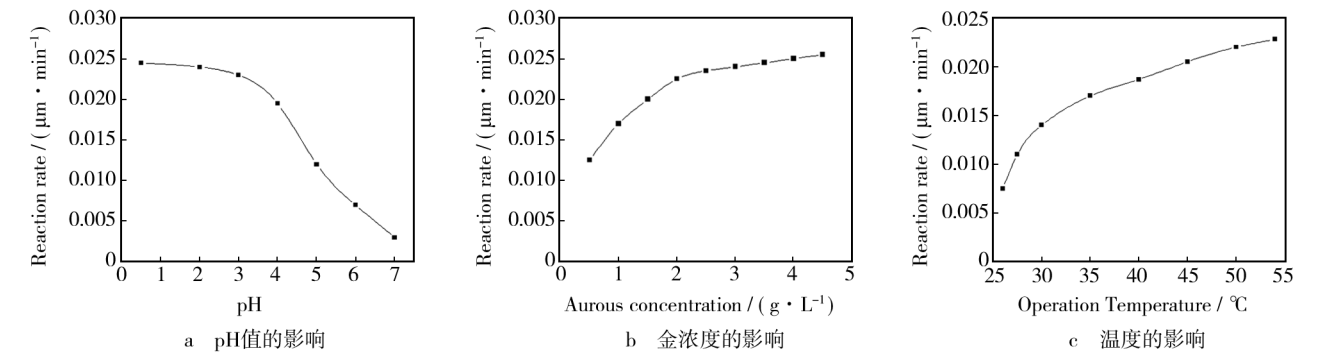


图 4 pH 值、金浓度和温度对沉金速率的影响  
Fig. 4 The effect of solution pH, ρ(Au) and operating temperature on reaction rate

3.2 化学镀金工艺优化

采用三因素三水平的正交试验法 L<sub>9</sub>(3<sup>3</sup>),对镀金过程的主要影响参数——金浓度、pH 和温度进行优化组合,因素水平见表 2,试验结果及数据分析见表 3。显然,对沉金速率的影响从大到小依次为:pH>金浓度>温度。沉金速率最高的镀金条件为:pH=2,Au 质量浓度 2 g/L,温度 45 ℃。

在优化的工艺条件下得到电镀金试样,SEM 形貌如图 5 所示。由图 5 可见,镀金层的表面光滑,粒度均匀,金颗粒尺寸为 0.5 ~ 1.0 μm。此外,镀层的结合力好,镀速可控,镀金效果良好。

表 2 化学镀金正交试验因素与水平  
Tab.2 Orthogonal factors and levels of electroless plating

水平	因素		
	pH	ρ(Au)/(g · L <sup>-1</sup> )	温度/℃
1	1	1.0	35
2	2	2.0	40
3	3	3.0	45

表 3 化学镀金工艺条件正交表  
Tab.3 Orthogonal table of electroless plating conditions

试验 编号	各因素水平			沉金速率 /(μm · min <sup>-1</sup> )
	pH	ρ(Au)	温度	
1	1	1	1	0.011
2	1	2	2	0.020
3	1	3	3	0.022
4	2	1	2	0.014
5	2	2	3	0.025
6	2	3	1	0.015
7	3	1	3	0.009
8	3	2	1	0.012
9	3	3	2	0.006
$\bar{K}_1$	0.0177	0.0113	0.0127	
$\bar{K}_2$	0.0180	0.0190	0.0133	
$\bar{K}_3$	0.0090	0.0143	0.0187	
R	0.0090	0.0077	0.0060	



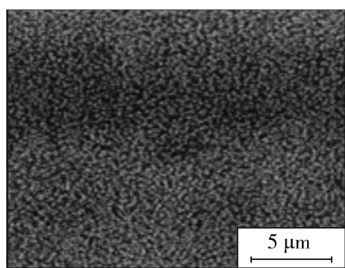


图5 最优工艺镀金件的扫描电镜形貌

Fig. 5 Morphology of gold-plating pieces under optimized conditions by scanning electron microscopy

## 4 结论

1) 通过元素分析、电导率测定,新型亚金配合物的分子式为  $\text{NaAu}(\text{Cys})_2$ , 是一种典型的离子化合物。红外光谱分析表明,  $\text{Au}(\text{I})$  和半胱氨酸的巯基之间形成了强有力的配位键。

2) 新型金配合物的最佳镀金工艺条件为:  $\text{pH} = 2$ ,  $\text{Au}$  质量浓度  $2 \text{ g/L}$ , 温度  $45^\circ\text{C}$ 。该新型水溶性金配合物有望用于无氰镀金工业领域。

## 参考文献

- [1] 卢银东, 凌宗欣, 赵晶晶. 无氰化学镀金工艺的研究[J]. 电镀与环保, 2012, 32(4): 27—28.  
LU Yin-dong, LING Zong-xin, ZHAO Jing-jing. A Study of Non-cyanide Gold Plating Process[J]. Electroplating and Environmental Protection, 2012, 32(4): 27—28.
- [2] AN M Z, YANG P X, NISHIKATA A, et al. Electrodeposition of Pure Cobalt in a Ionic Liquids at Ambient Temperature[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2008, 26(7): 1219—1221.
- [3] FENG H Q, AN M Z, ZHANG J Q. A Study of Non-cyanide Gold Electroplating[J]. Electroplating and Pollution Control, 2011, 31(1): 8—11.
- [4] NAPPIER, THOMAS E. Gold Carboxylates and Process for Preparing the Same; United States, 5210245[P]. 1993-05-11.
- [5] KRULIK, GERALD A, MANDICH, et al. Electroless Gold Plating Composition; United States, 5232492[P]. 1993-08-03.
- [6] 李宁. 化学镀金使用技术[M]. 北京: 化学化工出版社, 2003.  
LI Ning. The Use Technology of Gold Plating[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003.
- [7] 刘鹏, 杨伏良. 氧化锆陶瓷中温化学镀镍三元络合剂的研究[J]. 表面技术, 2014, 43(5): 66—70.  
LIU Peng, YANG Fu-liang. Study on Ternary Complexing Agent for Medium-temperature Electroless Nickel Plating on Zirconia Ceramics[J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 66—70.
- [8] 刘海萍, 李宁, 毕四富, 等. 无氰化学镀金技术的发展及展望[J]. 电镀与环保, 2007, 27(3): 4—7.  
LIU Hai-ping, LI Ning, BI Si-fu, et al. Development and Prospect of Non-cyanide Electroless Gold Plating[J]. Electroplating & Pollution Control, 2007, 27(3): 4—7.
- [9] HANG S Y, LI D L, SHENG G J, et al. A Novel Cyanide-free Gold Complex:  $[\text{Au}(\text{tu})_2]\text{SCN} \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. Applied Mechanics and Materials, 2013(448—453): 94—97.
- [10] JIN Wen-tao, LI De-liang, LI Ke-lin. "Au-Cysteine" Complex and Its Application in Electro-plating[J]. Advanced Materials Research, 2012(518—523): 3105—3108.
- [11] 李德良, 张云亮, 李乐, 等. 一种阴离子型金络合物及其应用: 中国, 201210222594. 1[P]. 2012-10-17.  
LI De-liang, ZHANG Yun-liang, LI Le, et al. An Anionic Gold Complex and Its Application; China, 201210222594. 1[P]. 2012-10-17.
- [12] 陈月华, 刘永永, 江德凤, 等. 化学镀镍施镀过程稳定性分析[J]. 表面技术, 2013, 42(2): 74—76.  
CHEN Yue-hua, LIU Yong-yong, JIANG De-feng, et al. Evaluation on Plating Stability in Electroless Nickel Deposition[J]. Surface Technology, 2013, 42(2): 74—76.
- [13] 李德良. 逆歧化反应法合成一价金络合物: 中国, 201210040650. X[P]. 2013-09-11.  
LI De-liang. The Synthesis of Gold(I) Complex by Inverse Disproportionation Reaction; China, 201210040650. X[P]. 2013-09-11.
- [14] LORENA G, RONCONI L, ALDINUCCI D, et al. Synthesis, Characterization, and Comparative in Vitro Cytotoxicity Studies of Platinum(II), Palladium(II) and Gold(III) Methylsarcosinedithiocarbamate Complexes[J]. The Journal of Medicinal Chemistry, 2005, 48(5): 1588—1595.
- [15] 刘玺, 李德良, 聂午阳. 巯基乙酸亚金的合成及其理化性质[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 52—54.  
LIU Xi, LI De-liang, NIE Wu-yang. Synthesis of Gold(I) Thioglycolate and Its Physico-Chemical Properties[J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 52—54.
- [16] RONCONI L, LORENA G, CHRISTINE M, et al. Gold Dithiocarbamate Derivatives as Potential Antineoplastic Agents: Design, Spectroscopic Properties, and In Vitro Antitumor Activity[J]. Inorganic Chemistry, 2005, V44(6): 1867—1881.

- [2] DURDU S, USTA M. Characterization and Mechanical Properties of Coatings on Magnesium by Micro Arc Oxidation [J]. Applied Surface Science, 2012(261): 774—782.
- [3] ZHANG J, WU C. Corrosion Protection Behavior of AZ31 Magnesium Alloy with Cathodic Electrophoretic Coating Pretreated by Silane [J]. Progress in Organic Coatings, 2009(66): 387—392.
- [4] HU R, SU Z, BU J, et al. Recent Progress in Corrosion Protection of Magnesium Alloys by Organic Coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2012(73): 129—141.
- [5] WANG Y, LIM S, LUO J L, et al. Tribological and Corrosion Behaviors of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Polymer Nanocomposite Coatings [J]. Wear, 2006, 260(9/10): 976—983.
- [6] KIM M T, RHEE K Y, LEE J H, et al. Property Enhancement of a Carbon Fiber/Epoxy Composite by Using Carbon Nanotubes [J]. Composites Part B: Engineering, 2011, 42(5): 1257—1261.
- [7] MOHAN N, NATARAJAN S, KUMARESHBABU S P. Abrasive Wear Behaviour of Hard Powders Filled Glass Fabric-Epoxy Hybrid Composites [J]. Materials & Design, 2011, 32(3): 1704—1709.
- [8] HEDAYATI M, SALEHI M, BAGHERI R, et al. Tribological and Mechanical Properties of Amorphous and Semi-crystalline PEEK/SiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings Deposited on the Plain Carbon Steel by Electrostatic Powder Spray Technique [J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(1): 50—58.
- [9] SONG H, ZHANG Z. Study on the Tribological Behaviors of the Phenolic Composite Coating Filled with Modified Nano-TiO<sub>2</sub> [J]. Tribology International, 2008, 41(5): 396—403.
- [10] 庞佑霞, 许焰, 张昊, 等. 微/纳米复合涂层的抗冲蚀磨损性能 [J]. 材料工程, 2013(9): 60—63.
- PANG You-xia, XU Yan, ZHANG Hao, et al. Erosion Resistance of Micro/Nano Composite Coating [J]. Journal of Materials Engineering, 2013(9): 60—63.
- [11] ZHANG H, ZHANG H, ZHOU L, et al. Abrasive Wear of Transparent Polymer Coatings: Considered in Terms of Morphology and Surface Modification of Nanoparticles [J]. Composites Science and Technology, 2013, 88: 151—157.
- [12] KANG Y, CHEN X, SONG S, et al. Friction and Wear Behavior of Nanosilica-filled Epoxy Resin Composite Coatings [J]. Applied Surface Science, 2012, 258(17): 6384—6390.
- [13] SHI Y, FENG X, WANG H, et al. The Effect of Surface Modification on the Friction and Wear Behavior of Carbon Nanofiber-filled PTFE Composites [J]. Wear, 2008, 264(11/12): 934—939.
- [14] REN G, ZHANG Z, ZHU X, et al. Influence of Functional Graphene as Filler on the Tribological Behaviors of Nomex Fabric/Phenolic Composite [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2013, 49(0): 157—164.
- [15] 汤晓东, 张振海, 徐丽萍, 等. 纳米 SiO<sub>2</sub> 的改性及其对水性聚氨酯树脂复合涂层性能的影响 [J]. 表面技术, 2013, 42(4): 12—16.
- TANG Xiao-dong, ZHANG Zhen-hai, XU Li-ping, et al. Modification of Nano-SiO<sub>2</sub> and Its Effect on the Properties of Waterborne Polyurethane Resin Coating [J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 12—16.
- [16] 黄大庆, 王智永, 刘俊能. 偶联剂对吸波涂层力学性能的影响及其作用机理的研究 [J]. 材料工程, 1999(9): 28—31.
- HUANG Da-qing, WANG Zhi-yong, LIU Jun-neng. Effects of Coupling Agents on Mechanical Properties of Radar Absorbing Coatings and Its Mechanism [J]. Journal of Materials Engineering, 1999(9): 28—31.
- [17] BEHZADNASAB M, MIRABEDINI S M, KABIRI K, et al. Corrosion Performance of Epoxy Coatings Containing Silane Treated ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles on Mild Steel in 3.5% NaCl Solution [J]. Corrosion Science, 2011, 53(1): 89—98.
- [18] BARLETTA M, PUOPOLO M, GISARIO A, et al. Application and Drying at Ambient Temperature of Thick Organic-Inorganic Hybrid Coatings on Glass [J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 236: 212—223.
- [19] KELLERMANN K, EHRHARDT S, FANDREY J, et al. Influence of Surface Roughness on the Tribological Properties of HF-CVD Diamond Coated Heat-treatable Steel [J]. Wear, 2010, 269(11/12): 811—815.
- [20] SHI G, ZHANG M Q, RONG M Z, et al. Sliding Wear Behavior of Epoxy Containing Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles with Different Pretreatments [J]. Wear, 2004, 256(11/12): 1072—1081.

(上接第10页)

- [17] RONCONI L, CHRISTINE M, PIERO Z, et al. Gold (III) Dithiocarbamate Derivatives for the Treatment of Cancer: Solution Chemistry, DNA Binding and Hemolytic Properties [J]. Journal of Medicinal Chemistry, 2006, V49(5): 1648—1657.
- [18] 周慧云, 李继红, 刘斌, 等. 化学镀镍层缓蚀工艺研究 [J]. 表面技术, 2014, 43(5): 81—86.
- ZHOU Hui-yun, LI Ji-hong, LIU Bin, et al. Study on Corrosion Inhibition Process of Electroless Nickel Coating [J]. Surface Technology, 2014, 43(5): 81—86.