

植物纤维无纺布表面化学镀镍及其机理研究

王 辉¹ 周守发¹ 许丽丽¹ 孙志平³ 黄俊俊^{1,2*}

(1.合肥乐凯科技产业有限公司,合肥 230041;2.合肥学院化学与材料工程系,合肥 230601;
3.太原理工大学表面工程研究所,太原 030024)

摘 要 采用钯离子(Pd^{2+})活化结合化学镀镍工艺制备金属化的植物纤维无纺布,并对制得的植物纤维无纺布进行了测试,研究了植物纤维无纺布表面化学镀镍机理及植物纤维无纺布电磁屏蔽性能。结果表明,植物纤维无纺布表面含有大量氨基,能与 Pd^{2+} 发生螯合,使 Pd^{2+} 能以化学吸附的形式固定在纤维的表面,形成催化中心,有利于金属沉积,化学镀后镍的沉积量为无纺布质量的 33%(wt,质量分数),镀层晶型为面心立方,电磁屏蔽效能 在 1~16GHz 的频率范围介于 37.3~38.0dB 之间。表明 Pd^{2+} 活化结合化学镀工艺可以在植物纤维无纺布表面制备紧密、均匀、连续 的金属镍层。

关键词 非织造布,化学镀,电磁屏蔽,纤维

Study on the preparation and mechanism of nickel plating on plant fiber nonwoven substrate

Wang Hui¹ Zhou Shoufa¹ Xu lili¹ Sun Zhiping³ Huang Junjun^{1,2}

(1.Hefei Lucky & Technology Industry Co.,Ltd.,Hefei 230041;2.Hefei University,
Department of Chemical and Materials Engineering,Hefei 230601;3.Taiyuan University of
Technology,Research Institute of Surface Engineering,Taiyuan 030024)

Abstract The metalization of plant fiber nonwoven were prepared by Pd^{2+} activating and then electroless nickel plating.The mechanism of electroless plating,and the electromagnetic interference (EMI)-shielding effectiveness (SE) properties of plated sheet were investigated using thermogravimetry,X-ray diffraction electron microscopy,scanning electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy.Results showed that the surface of nonwoven contained amine groups,which was more prone to absorb palladium catalyst to form an active layer for electroless nickel plating.The weigh change of non-woven after electroless nickel plating was 33wt%,the crystallographic structure of Ni-plated sheets was face centered cubic,and the average EMI-SE of nickel-plated sheets maintained a relatively stable value (37.3dB to 38.0dB) in a frequency range of 1 GHz to 16 GHz.It was indicated that the activated nonwoven were more prone to the plate of compact nickel coating.

Key words nonwoven,electroless plating,electromagnetic shielding,plant fiber

化学镀工艺制备金属化非织造布具有手感柔软、变形性好、优良的导电性和制备工艺简单等优点,具有广泛的应用前景^[1-3]。其制备方法主要是活化非织造布表面结合化学镀工艺,首先在非织造布表面吸附一层催化剂[如钯(Pd)、银(Ag)、金(Au)等]形成催化中心;在催化剂的催化作用下,化学镀液中金属离子在还原剂的作用下沉积到非织造布表面^[4-5]。由于聚合物的亲水性较差,且与金属的结合能力也较差,因此需进行前处理以增加聚合物表面的亲水性以及对金属催化剂的结合能力。前处理的

方法包括自组装活性基团、火焰处理^[6]、远紫外-激光处理和等离子体处理等。Geng 等^[3]采用空气介质阻挡放电等离子体处理聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)无纺布,改善基材亲水性能和表面活性,化学镀镍 20min 后,镍的沉积量为无纺布质量的 54.9%(wt,质量分数,下同)。

植物纤维无纺布属于非织造布的一种,主要是化学纤维,如涤纶、腈纶、尼龙、氯纶、棉和麻等天然植物纤维等经高温熔融、喷丝、铺网和热压卷取连续一步法生产而成^[7-8],业界称为“会呼吸的纸”,广泛

作者简介:王辉(1965-),男,研究员,主要从事高性能聚酯膜功能化研究。

联系人:黄俊俊(1986-),男,博士,主要从事聚合物表面化学镀的研究。

应用于室内装饰、土木工程等领域。植物纤维无纺布壁纸是仅次于胶面壁纸的第二大销量壁纸,也是壁纸当中最为环保的一种。植物纤维无纺布虽广泛应用于家居的墙体材料,但不能满足军用会议室、档案室、微机室、银行、高档次家居和高精密电子仪器实验室等场所的墙体装饰,这些领域的墙体装饰除了要求美观,还需要做到电磁防护^[3]。植物纤维无纺布表面金属化可以满足一些特殊场所室内的装饰。

本研究采用钯离子(Pd^{2+})活化结合化学镀镍工艺制备金属化的植物纤维无纺布,探讨植物纤维无纺布表面化学镀镍机理及其电磁屏蔽性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

植物纤维无纺布(商业级),杭州诺邦无纺股份有限公司;丙酮、氯化钯(PdCl_2)、硼酸(H_3BO_3)、硫酸镍、柠檬酸三钠、氯化铵、次亚磷酸钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水,阿拉丁化学试剂有限公司。

索氏提取器(OM-2A型),上海欧蒙实业有限公司;真空干燥箱(DZF-6210型),上海一恒科技有限公司;X射线光电子能谱仪(XPS, XSAM 800型),英国 Krato 公司;X射线衍射仪(XRD, D/max III A型),日本理学电机公司;扫描电子显微镜(SEM, JXA-733型),日本电子公司;综合热分析仪(TG, STA449C型),德国 NETZSCH 公司;矢量网络分析仪(8720ET型),美国 Agilent 公司。

1.2 植物纤维无纺布表面化学镀

采用去离子水清洗植物纤维无纺布表面,然后采用索氏提取器(OM-2A),上海欧蒙实业有限公司)以丙酮为溶剂抽提 4h,以去除植物纤维无纺布表面的杂质;之后采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)80℃的条件下干燥 30min,接下来将已清洗的植物纤维无纺布浸入 25℃ 的含有 0.15g/L PdCl_2 和 20g/L H_3BO_3 (用盐酸调 pH 至 2)溶液中活化 10min;活化后的植物纤维无纺布用去离子水冲洗后采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)烘干,接下来按表 1 配置化学镀液,将活化后的植物纤维无纺布浸入镀液中施镀,化学镀时间和温度分别为 8min 和 60℃。化学镀后,用去离子水清洗,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)100℃干燥 2h,即制得化学镀镍植物纤维无纺布。

表 1 化学镀镍工艺参数

化学镀液组成	硫酸镍	柠檬酸三钠	氯化铵	次亚磷酸钠
用量/(g·L ⁻¹)	15	8	18	15

1.3 样品测试

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, XSAM 800型,英国 Krato 公司)对样品的表面化学性质进行测试,电压为 12kV,电流为 15mA。采用 X 射线衍射仪(XRD, D/max III A 型,日本理学电机公司)对样品进行物相分析,工作电流 30mA,工作电压 40kV, CuK α 射线。采用扫描电子显微镜(SEM, JXA-733型,日本电子公司)观察样品的表面形貌。采用综合热分析仪(TG, STA449C 型,德国 NETZSCH 公司)对样品进行热重分析,空气环境,升温速度为 20℃/min。采用矢量网络分析仪(8720ET 型,美国 Agilent 公司)对样品的电磁屏蔽性能进行测定。屏蔽效能的计算见式(1)。

$$SE = 10 \log \frac{P_I}{P_T} = 20 \log \left| \frac{E_I}{E_T} \right| \quad (1)$$

式中, $P_I(E_I)$ 和 $P_T(E_T)$ 分别为入射时和屏蔽后的磁场(电场)强度^[5],dB。

2 结果与讨论

2.1 植物纤维无纺布表面活化及其机理分析

植物纤维无纺布(a)和化学镀镍植物纤维无纺布(b)的 XPS 谱图见图 1。从图可以看出,在 286eV、338.4eV、398.8eV 和 534eV 处的峰依次是 C 1s、Pd 3d、N 1s 和 O 1s 的特征峰^[9-10],植物纤维无纺布的谱图[见谱线 a]中有 N 1s 的特征峰,表明植物纤维无纺布表面含有大量氨基($-\text{NH}_2$),这是因为植物纤维无纺布中植物纤维表面含有大量氨基基团;经 PdCl_2 活化后,化学镀镍植物纤维无纺布的谱图[见谱线 b]中出现 Pd 3d 的特征峰,表明经 PdCl_2 活化后的化学镀镍植物纤维无纺布表面吸附 Pd^{2+} ,表明 Pd^{2+} 能以化学吸附的形式被固定在化学

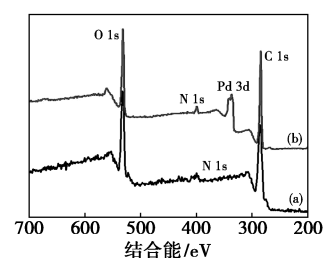


图 1 植物纤维无纺布(a)、化学镀镍植物纤维无纺布(b)的 XPS 谱图

镀镍植物纤维无纺布的表面,形成了比物理吸附更强的结合力。

2.2 化学镀及其镀层结构性能研究

化学镀镍植物纤维无纺布的表面照片见图 2。从图可以看出,活化后再化学镀镍的化学镀镍植物纤维无纺布表面颜色变黑,是因为其表面沉积了镍颗粒,说明只有经过活化的植物纤维无纺布表面才能化学镀镍。这是因为植物纤维无纺布中纤维表面的活性基团($-\text{NH}_2$)与二价金属离子(Pd^{2+})螯合形成凝胶,使催化剂金属颗粒牢固的吸附于纤维表面,在纤维表面形成具有催化活性的钯颗粒中心,进而为随后的化学镀过程提供催化活性中心,诱发镀液中氧化还原反应的进行,还原镀液中的金属离子,化学镀镍后,镍晶粒沉积在无纺布纤维的表面,附着在表面的纳米镍导致化学镀镍植物纤维无纺布颜色变黑。

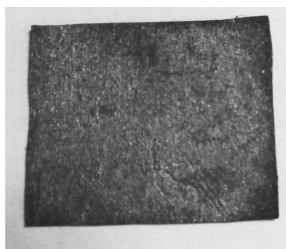


图 2 化学镀镍植物纤维无纺布的表面照片

化学镀镍植物纤维无纺布的 XRD 谱图见图 3。从图可以看出, 2θ 为 26° 的衍射峰是 PET 的特征峰; 2θ 为 18° 、 22° 和 35° 的衍射峰是植物纤维的特征峰; 2θ 为 45° 的衍射峰是镍面心立方(111)晶面的特征峰。表明活化的植物纤维无纺布采用化学镀镍后表面沉积晶型为面心立方的镍晶粒。

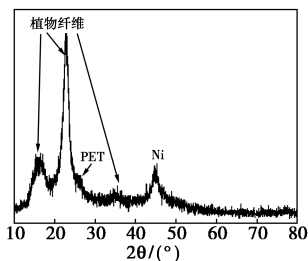


图 3 化学镀镍植物纤维无纺布的 XRD 谱图

化学镀镍植物纤维无纺布的 SEM 图见图 4。从图可以看出,化学镀镍后的化学镀镍植物纤维无纺布的表面形成一层镍层,镍层完全覆盖表面不平整的纹路,镀层完整,没有明显包覆不全的现象,而且表面较密实,镀层较厚,伴随着镍层晶粒长大,两根纤维之间通过镀层连接在一起。表明化学镀后的

化学镀镍植物纤维无纺布表面包裹紧密、均匀和连续金属镍层。

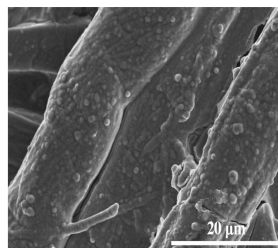


图 4 化学镀镍植物纤维无纺布的 SEM 图

植物纤维无纺布(a)、化学镀镍植物纤维无纺布(b)的 TG 曲线见图 5。从图可以看出,未经化学镀镍的植物纤维无纺布的失重率为 90% [见谱线(a)],化学镀后的化学镀镍植物纤维无纺布的失重率为 57% [见谱线(b)],植物纤维无纺布表面化学镀镍后,镍的沉积量为植物纤维无纺布质量的 33%,镍颗粒包裹在植物纤维表面导致化学镀镍植物纤维无纺布的热稳定性提高^[11-12]。

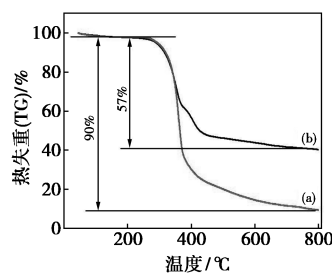


图 5 植物纤维无纺布(a)、化学镀镍植物纤维无纺布(b)的 TG 曲线

2.3 无纺布表面化学镀后电磁屏蔽性能分析

植物纤维无纺布(a)、化学镀镍植物纤维无纺布(b)的电磁屏蔽性能谱图见图 6。从图可以看出,化学镀镍植物纤维无纺布的电磁屏蔽效能高于未化学镀的植物纤维无纺布,化学镀镍植物纤维无纺布的电磁屏蔽效能在 1~16GHz 的频率范围内变化很小,介于 37.3~38.0dB 之间。表明化学镀镍植物纤维无纺布不仅纤维表面形成了镍镀层,而且纤维

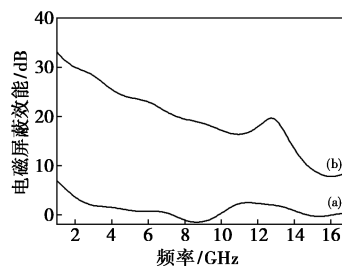


图 6 植物纤维无纺布(a)、化学镀镍植物纤维无纺布(b)的电磁屏蔽性能谱图

之间通过镍颗粒形成了桥接结构,保证了镍镀层的连续性^[13-14],具有较好的电磁防护性能。

3 结论

采用化学镀镍工艺成功制得化学镀镍植物纤维无纺布,同时研究了植物纤维无纺布表面化学镀镍机理及其电磁屏蔽性能。研究结果表明:无纺布中植物纤维表面含有大量氨基,能与 Pd^{2+} 发生螯合形成催化中心并有利于金属沉积;当采用 Pd^{2+} 活化结合化学镀镍工艺,可在植物纤维无纺布表面形成紧密、均匀和连续的金属镍层,化学镀镍沉积量为无纺布质量的33%,制得的化学镀镍植物纤维无纺布的电磁屏蔽效能 dB 在1~16GHz的频率范围介于37.3~38.0 dB 之间,具有较好的电磁防护性能。

参考文献

- [1] 甘雪萍.电磁屏蔽用导电涤纶织物制备新技术及其产业化应用研究[D].上海:上海交通大学,2007.
- [2] Li F,Zhang D J,Li B H,et al.A new chemical plating system for hexagonal boron nitride particles[J].The Chinese Journal of Process Engineering,2002,5(2):425-430.
- [3] Geng Y M,Lu C H,Liang M,et al.Characterization and properties of electroless nickel plated poly(ethylene terephthalate) nonwoven fabric enhanced by dielectric barrier discharge plasma pretreatment[J].Plasma Science and Technology,2010,12(6):715-721.
- [4] Li C L,Zhang P,Jiang Z Y.Effect of nano Cu coating on porous Si prepared by acid etching Al-Si alloy powder[J].Electrochimica Acta,2015,161(10):408-412.
- [5] Sun Z P,Huang J J,Wang L B,et al.Method for electroless nickel plating on poly(ethyleneterephthalate) substrate modified with primer and self-assembled monolayer[J].Journal of Materials Science: Materials in Electronics,2015,26(12):10132-10137.
- [6] Wang J,Sun J J,Hu C G.Facile synthesis of flexible gold film electrodes for highly selective photoelectrochemical sensing of ascorbic acid[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2015,759(6):2-7.
- [7] 雷敏志,陈森凤.钯膜与钯膜反应器应用研究进展[J].材料导报,2004,18(5):41-44.
- [8] 胡正西,揭晓华,卢国辉.碳纳米管/铅锡新型复合减摩镀层的抗咬合行为[J].中南大学学报(自然科学版),2010,41(2):472-475.
- [9] Lin X T,Wang P F,Li P,et al.Improved the lithium storage capability of $\text{BaLi}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$ by electroless silver coating[J].Electrochimica Acta,2015,186(8):24-33.
- [10] Aaboubi O,Omar A Y A,Franca F,et al.Investigation of the electrodeposition kinetics of Ni-Mo alloys in the presence of magnetic field[J].Journal of Electroanalytical Chemistry,2015,737(6):226-234.
- [11] Chang Y,Tao Y,Zhang Q,et al.Selective adsorption of catalyst and copper plating for additive fabrication of conductive patterns and through-holes[J].Electrochimica Acta,2015,158(8):7-12.
- [12] 谢治辉,余刚.施镀时间对化学镀镍液阻抗谱及镀层表面形貌的影响[J].材料导报,2014,28(24):446-450.
- [13] 田庆华.电沉积法制备金属锌泡沫材料[D].长沙:中南大学冶金科学与工程学院,2007.
- [14] Hu X Q,He Q H,Zhang X B,et al.Fabrication of fluidic chips with 1-D nanochannels on PMMA substrates by photoresist-free UV-lithography and UV-assisted low-temperature bonding[J].Microfluid Nanofluid,2011,10(6):1223-1232.

收稿日期:2017-04-12

修稿日期:2018-05-21

新材料可大幅提高锂离子电池容量

美国西北大学日前发布新闻公报说,新材料是掺有铬和钒元素的锂镁氧化物,用作锂离子电池的正极可使电池容量大幅提高,并且性能稳定,不会迅速退化。

锂离子电池通常采用锂、氧和一种过渡金属的化合物为正极,其中过渡金属负责储存和释放电能,其性质决定着电池容量,目前常用的是钴。此前曾有研究发现,用镁取代钴可以提高容量、降低成本,但电池性能退化太快,两轮充放电后就大幅下降。

西北大学研究小组在美国《科学进展》杂志上发表论文说,他们为锂镁氧化物材料建立了详细到单个原子的结构模型,分析充放电过程,发现其中的氧也会参与存储电能,因而容量较大。

研究人员随后尝试了将不同元素掺入锂镁氧化物的方案,计算各种混合物的储能效果,发现掺入铬和钒能在保持电池大容量的同时实现稳定性能。接下来他们将在实验室中检验新材料的实际表现。

(新型)