

NaBH₄ 前处理桦木化学镀镍制备木质电磁屏蔽复合材料

Preparation of Wood-based Electromagnetic Shielding Composite by Electroless Nickel Plating on Birch Veneer Pretreated with NaBH₄

王立娟, 李 坚

WANG Lijuan, LI Jian

(东北林业大学 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 哈尔滨 150040)

(Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology
(Ministry of Education), Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

摘要: 以桦木单板为基材, 利用 NaBH₄ 处理后直接进行化学镀镍制备电磁屏蔽复合材料。研究 NaBH₄ 浓度和浸渍时间、施镀时间和 NaOH 浓度对表面电阻率的影响。分别采用扫描电镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)分析对比 NaBH₄ 前处理和胶体钯活化所得复合材料的表面形貌和组织结构, 利用频谱仪和直拉法分别测定电磁屏蔽效能和镀层附着强度。结果表明: 利用 4g/L 的 NaOH 配制 3g/L 的 NaBH₄ 溶液, 前处理 5~10min, 化学镀镍 20min, 此条件下制备的复合材料的表面电阻率低于 150mΩ/cm², 在 9kHz~1.5GHz 频段, 电磁屏蔽效能高于 60dB。NaBH₄ 前处理所得复合材料的电磁屏蔽效能高于胶体钯活化; 从表面形貌上观察, 两种方法均可得到均匀、连续和致密的镀层, 镀层完全覆盖了木材表面, 具有金属光泽; XRD 分析表明, NaBH₄ 前处理所得镀层厚些, 且结晶状态更佳, 木材和镀层之间为物理结合; 强度测试显示两种方法所得镀层均与木材表面结合牢固。

关键词: 桦木单板; NaBH₄ 处理; 化学镀镍; 复合材料; 电磁屏蔽

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)04-0081-05

Abstract: Electromagnetic shielding composite was prepared by direct electroless nickel plating on birch veneer as substrate treated with NaBH₄. The effects of NaBH₄ concentration and immersion time, plating time, and NaOH concentration on the surface resistivity of composites were investigated. The morphology and structure of composites obtained under NaBH₄ pretreatment and Pd colloid activation were analyzed and compared by using scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction(XRD). And the electromagnetic shielding effectiveness (ESE) and adhesion strength of the layer were measured by spectrum analyzer and vertical pulling method, respectively. The results show that the surface resistivity of the composite is lower than 150mΩ/cm², and the ESE is higher than 60dB in the frequencies from 9kHz to 1.5GHz, which the composite was obtained under the conditions that the substrate was treated in 3g/L NaBH₄ solution containing 4g/L NaOH for 5-10min, and then plated for 20min. The ESE of composite obtained under NaBH₄ treatment is higher than that with Pd colloid. It was observed from morphologies that the layers deposited by the two methods are all uniform, continuous and compact, and the whole wood surface is covered, which has obvious metallic sheen. XRD analysis indicates that the layer obtained by using NaBH₄ pretreatment is thicker and has better crystalline structure, and high physic adhesion between the layer and wood. Adhesion strength measurement shows that the layers deposited by the two methods are bonded with wood firmly.

Key words: birch veneer; NaBH₄ treatment; electroless nickel plating; composite; electromagnetic shielding

木材是可再生的生物质材料, 具有很高的强度和许多独有的特性, 是自古以来常用的材料。但由于其

不导电而使应用领域受到很大限制, 为了拓宽木材的应用领域, 制备木质复合材料是常用的方法之一。化

学镀是非金属金属化的最有效手段,它可以在具有催化活性的非金属表面沉积连续的镀层。木材化学镀制备电磁屏蔽复合材料的研究已取得了一定的成果,但目前木材化学镀过程中以采用胶体钯活化为^[1-11]。钯属贵金属,而且胶体钯中含有大量的金属锡离子,稳定性差,容易沉降,使化学镀成本偏高。同时,钯颗粒催化活性强,难免在施镀过程中落入镀液中,影响镀液的稳定性^[12]。有关非钯活化化学镀的研究已有一些相关报道,李丽波等^[13,14]在合金材料上化学镀镍采用了高温镍活化的方法;于雄等^[15]采用硝酸银活化在 PET 塑料表面化学镀铜;刘峥等^[16]采用先浸渍 Ni^{2+} 再 NaBH_4 还原两步法活化在 ABS 塑料上化学镀镍;黄金田等^[17]采用同样的两步法活化在木材表面化学镀镍。

木材作为一种多孔且亲水性材料,与塑料等材料相比,特性优势明显。为了简化木材化学镀镍的工艺过程,降低成本,同时充分发挥木材的自身特性,本工作将木材用 NaBH_4 溶液进行前处理,然后将附载 NaBH_4 的木材直接浸入镀液中,活化和施镀两个过程合并于一浴完成。探讨了 NaBH_4 浓度和浸渍时间、施镀时间和 NaOH 浓度对表面电阻率的影响,同时,将本法与胶体钯活化进行比较,测试电磁屏蔽性能并分析了表面形貌、组织结构等,从而探索非钯活化化学镀对于木材基底的适用性和可行性。

1 实验原料及方法

1.1 原材料

化学药品:硫酸镍、次亚磷酸钠、硼氢化钠、氯化钯、氯化钠、盐酸、氯化亚锡、氢氧化钠、氯化铵、氨水等均为分析纯。实验中采用桦木单板和桦木板作为基底材料,单板为旋切材,厚度为 0.6mm。将单板切割成 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ 的方块作为测试表面电阻的试件,同时制作圆盘试件用于电磁屏蔽测试,详见文献^[18]。将桦木制作成 $5\text{cm} \times 5\text{cm} \times 1\text{cm}$ 的木块,用于镀层附着强度测试。

1.2 化学镀镍

1.2.1 NaBH_4 前处理的化学镀镍

由于 NaBH_4 非常易于水解而失去活性,因此采用事先配制的 NaOH 溶液来溶解 NaBH_4 , 形成 NaBH_4 处理液。将试件浸渍于 NaBH_4 溶液中处理一定时间,取出放置 1min, 然后直接放入事先预热的镀液中进行化学镀镍。镀液组成如表 1 所示, 镀液的 pH 值采用氨水调节。镀后试件经多次水洗后压平, 置于烘箱中低温烘干, 待测。

表 1 镀液组成

Table 1 Composition of plating solution

Com position	Content/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	20-35
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	25-35
Complexing agent	35
Buffering agent	25
Stabilizer	0.002
pH	8.5

1.2.2 胶体钯活化的化学镀镍

胶体钯的组成及处理条件见文献^[19]。化学镀的镀液及参数同 1.2.1。

1.3 镀后单板的性能测试及表征

镀后木材单板的导电性测定参照国家军用标准中的屏蔽涂层的表面电阻率测量方法^[20], 自行设计了镀层表面电阻率的测量方法, 详见文献^[18]; 电磁屏蔽效能按照测试标准^[21]由 Agilent E4402B 频谱仪和东南大学生产的标准夹具进行测定, 测定前, 首先在 $9\text{kHz} \sim 1.5\text{GHz}$ 频率范围内测定夹具自身的衰减, 然后测试试件和夹具对信号的共同衰减, 两者之差即为此试件的电磁屏蔽效能; 利用 Quanta 200 型环境扫描电镜(带 EDAX 能谱)进行形貌观察和镀层成分测定; XRD 分析利用 D/MAX-3B 型 X 射线衍射仪, Cu 阳极, 石墨单色器, 狭缝: 发散狭缝(Divergence Slit, DS) 1° 、防散射狭缝(Soller Slit, SS) 1° 、接收狭缝(Receiving Slit, RS) 0.3mm 。

1.4 附着强度测定

镀层与桦木木材表面的结合强度采用图 1 所示的直拉法测定。其中桦木板厚度为 10mm, 柱体的截面积为 1000mm^2 , 胶黏剂为热熔胶, 拉力 F 由 AG-10TA 万能力学试验机施加。

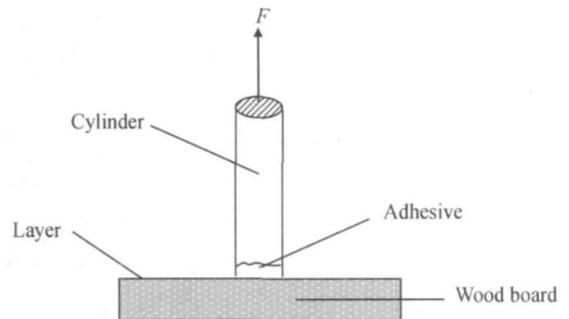


图 1 直拉法示意图

Fig. 1 The schematic illustration of the vertical pulling test

2 结果与讨论

2.1 NaBH_4 处理时间的影响

木材试件在 NaBH_4 溶液中浸渍的时间对镀后单板的表面电阻率的影响如图 2 所示。相同浓度的

NaBH₄, 不同处理时间所得镀后单板的表面电阻率稍有不同, 处理时间在 5~10min 效果较好。施镀条件固定, 处理时间相同, 3g/L NaBH₄ 处理所得镀后单板的表面电阻率低于 2g/L 所处理的单板, 且总体均在低于 150mΩ/cm² 的范围, 表面导电性良好。

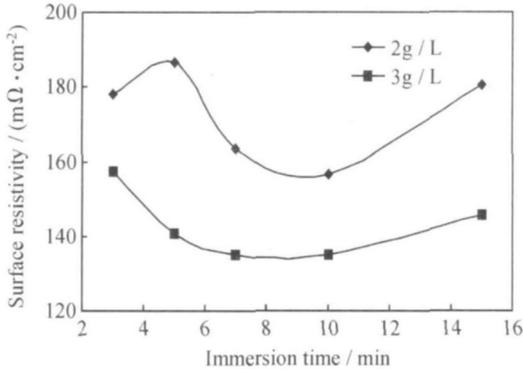
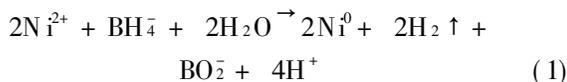


图2 NaBH₄ 溶液中浸渍时间与表面电阻率的关系

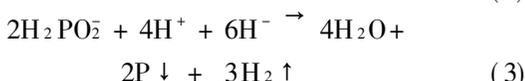
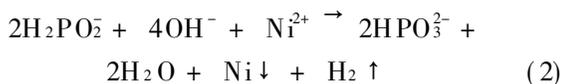
Fig. 2 Relationship between surface resistivity and immersing time in NaBH₄ solution

2.2 施镀时间的影响

将试件浸于 NaBH₄ 溶液中处理 10min 然后进行化学镀。化学镀时间对镀后单板表面电阻率的影响如图 3 所示。相同处理条件下, 表面电阻率随施镀时间的延长而下降。尤其在 5~10min 范围, 下降速度较快。由 2g/L 的 NaBH₄ 处理后化学镀 5min 所得镀后单板的表面电阻率为 963mΩ/cm², 由 3g/L NaBH₄ 处理的则为 566.56mΩ/cm²。化学镀 10min 时, 两者分别下降至 370.88mΩ/cm² 和 322.64mΩ/cm², 此时二者的差别已比较小。继续延长化学镀时间, 两种浓度的 NaBH₄ 处理后化学镀单板的表面电阻率已非常接近。综合来看, 由于木材表面天然多孔且具亲水性, 浸于 NaBH₄ 溶液中会负载 NaBH₄, 由于 NaBH₄ 的强还原性, 当表面负载了 NaBH₄ 的试件进入镀液中, 镀液中的 Ni²⁺ 会立刻被还原成 Ni⁰, 即发生如下反应:



反应产生的 Ni⁰ 会继续催化后续的以次亚磷酸钠为还原剂的反应而形成连续的镀层, 即:



木材表面负载相对多些的 NaBH₄, 会在进入镀液的瞬间产生较多的 Ni⁰, 由于其具有催化作用, 化学镀之初反应 (2) 和 (3) 会很快, 但镀液的量和成分固定, 前

期消耗较多的 Ni²⁺, 后续的反应由于离子浓度降低而渐慢。因此, 两种浓度 NaBH₄ 处理的试件, 化学镀时间短时, 镀后差别明显, 时间延长, 差别逐渐消失。但综合考虑, 认为采用 3g/L NaBH₄ 前处理, 化学镀镍 20min, 可获得较好的效果。

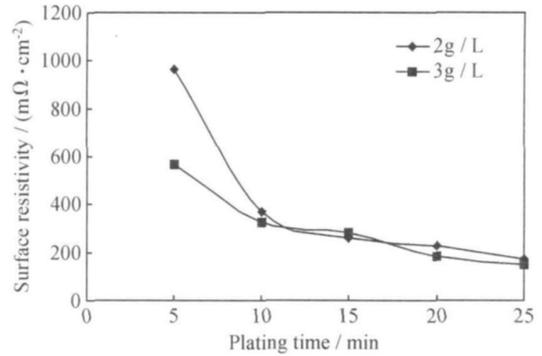


图3 施镀时间对表面电阻率的影响

Fig. 3 Effect of plating time on surface resistivity

2.3 NaOH 浓度的影响

由于 NaBH₄ 容易水解放出 H₂ 而失去还原性, 因此利用 NaOH 溶液来配制其溶液, 以抑制其水解反应。根据实验流程, 试件浸渍负载 NaBH₄ 的同时, 也负载了 NaOH。当把这样的试件放入镀液时, 试件上的 NaOH 会改变微环境的 pH 值, 而 pH 值恰是影响镀液反应速率的关键因素。pH 值越高, 反应速率越快, 但过快的速率是不利于获得均匀镀层, 从而影响表面电阻率。3g/L NaBH₄ 溶液中 NaOH 浓度对表面电阻率的影响如图 4 所示。随着 NaOH 浓度由 1g/L 增加至 4g/L, 镀后单板的表面电阻率逐渐降低并达到最低; 当 NaOH 浓度增加至 5g/L, 表面电阻率有所上升, 表明使用 4g/L 的 NaOH 溶液来配制 NaBH₄ 溶液是比较合适的。

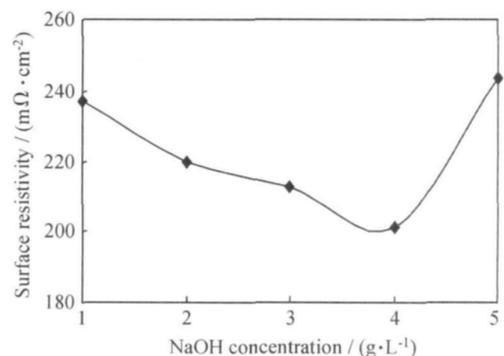


图4 NaBH₄ 溶液中 NaOH 浓度对表面电阻率的影响

Fig. 4 Effect of NaOH concentration in NaBH₄ solution on surface resistivity

2.4 NaBH₄ 前处理与胶体钯活化比较

2.4.1 SEM 分析

图 5 为不同前处理条件下镀后单板的表面相貌。

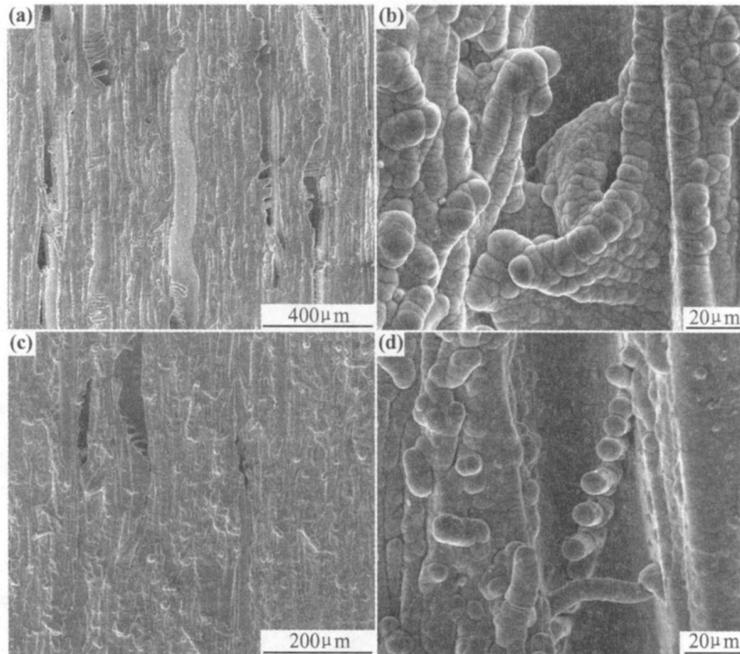


图 5 两种前处理条件下所得的镀后单板的表面相貌

(a) 宏观 NaBH₄; (b) 微观 NaBH₄; (c) 宏观胶体钯; (d) 微观胶体钯

Fig. 5 Surface morphologies of plated birch veneer under various pretreating conditions (a) macrophotograph by NaBH₄; (b) microphotograph by NaBH₄; (c) macrophotograph by Pd colloid; (d) microphotograph by Pd colloid

2.4.2 XRD 分析

木材单板和不同前处理下镀后单板的 XRD 曲线如图 6 所示。由图 6 中 a 曲线可知, $2\theta = 16^\circ, 22^\circ$ 的两个强衍射峰是木材中纤维素的特征峰; b, c 曲线中, $2\theta = 44.48^\circ, 51.56^\circ, 76.64^\circ$ 出现了 Ni(111), Ni(200) 和 Ni(220) 三个衍射峰, 其中主峰尖锐, 表明两种前处理所得镀层中的 Ni 为晶态结构。同时, $2\theta = 22^\circ$ 处出现很弱的纤维素的特征峰, 表明木材表面被镀层覆盖。图 6 中没有新的衍射峰出现, 表明木材与镀层之间无化学键合, 而是物理结合。另外, NaBH₄ 和胶体钯前处理所得镀后单板的 XRD 曲线上, 前者 Ni 的衍射峰强度较高而木材的特征峰强度较低, 说明前者所得镀层厚些, 且 Ni 的结晶更完好。

2.4.3 电磁屏蔽效能

两种前处理方法所得镀后单板的电磁屏蔽效能曲线如图 7 所示。由图 7 可知, NaBH₄ 和胶体钯前处理得镀后单板的电磁屏蔽效能在 9kHz~1.5GHz 频率范围内均超过 50dB, 具有较好的电磁屏蔽性能。而且 3g/L 的 NaBH₄ 前处理 10min 和 5min 两种情况的效果均好于胶体钯, 由此证明了本方法的可行性。

2.4.4 镀层附着强度

可知无论 NaBH₄ 还是胶体钯前处理, 木材表面均沉积了均匀、致密和连续的镀层, 具有显著的金属光泽。同时, 木材表面的孔隙内部也镀有均匀的镀层。

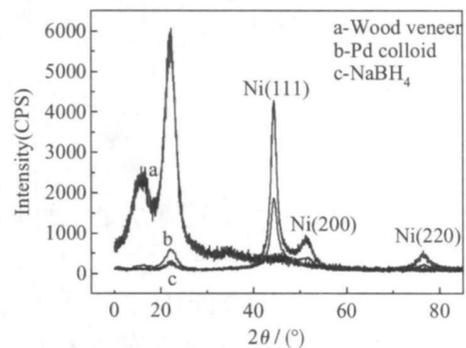


图 6 木单板和不同前处理所得镀后单板的 X 射线衍射图

Fig. 6 X ray diffraction patterns of wood veneer and plated veneers at various pretreatment

两种前处理条件下镀层与木材表面附着强度的测试结果列于表 2。无论哪种前处理, 试件在附着强度测试过程中, 均是镀层与木材结合完好的情况下出现了木材或胶层的破坏, 说明镀层与木材之间的附着强度是很高的。由于木材表面的多孔性, 镀层与木材之间能够形成锁扣效应, 尽管是物理结合, 但强度很高。镀层与木材之间的牢固附着, 为镀后单板的应用提供了保障。

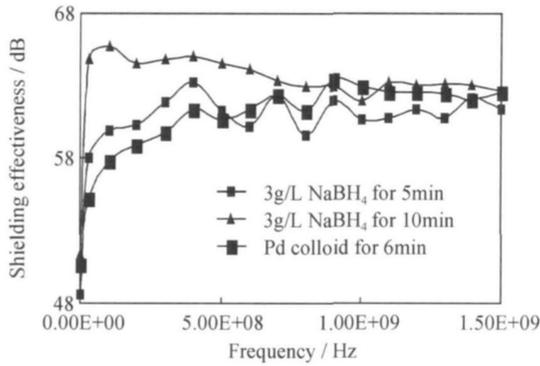


图7 不同前处理条件下所得的镀后单板的电磁屏蔽效能

Fig. 7 Electromagnetic shielding effectiveness of plated birch veneer under various pretreating conditions

表2 镀层与木材表面附着强度的测试结果

Table 2 The test results of adhesion strength between coating and wood surface

Bonding strength/MPa		Phenomena
Pd colloid	NaBH ₄	
1.61	2.84	Wood rupture
3.11	3.91	Adhesive layer rupture
3.63	3.24	Wood rupture

3 结论

(1) 利用 NaBH₄ 处理桦木单板后直接化学镀镍, 获得了具有良好导电性和电磁屏蔽性能的木质基复合材料。

(2) 利用 4g/L 的 NaOH 配制 3g/L 的 NaBH₄ 溶液, 处理 5~10min, 化学镀镍 20min, 此条件下制备的复合材料的表面电阻率低于 150mΩ/cm², 在 9kHz~1.5GHz 频段, 电磁屏蔽效能高于 60dB。

(3) 将 NaBH₄ 前处理和胶体钯活化进行比较, 前者所得复合材料的电磁屏蔽效能高于后者; 从表面形貌上观察, 两者均可得到均匀、连续和致密的镀层, 具有金属光泽; XRD 分析表明, 前者所得镀层厚些, 且结晶状态更佳; 强度测试显示两种方法所得镀层均与木材表面结合牢固。

(4) NaBH₄ 前处理是适合木材化学镀的简便方法, 流程短, 成本低, 为大规模的木材化学镀制备电磁屏蔽复合材料奠定了良好基础。

参考文献

[1] 長澤長八郎. Electromagnetic shielding particles boards with nickel plated wood particle[J]. 木材学会誌, 1989, 35(12): 1092—1099.

[2] 長澤長八郎. Electromagnetic shielding effectiveness particles board containing nickel metalized wood particles in the core layer

[J]. 木材学会誌, 1990, 36(7): 531—537.

- [3] 長澤長八郎. Electro-conductivity and electromagnetic shielding effectiveness of nickel-plated veneer[J]. 木材学会誌, 1991, 37(2): 158—163.
- [4] 長澤長八郎. Changes in electromagnetic shielding properties of particles boards made of nickel-plated wood particles formed by various pre-treatment processes[J]. 木材学会誌, 1992, 38(3): 254—263.
- [5] 王立娟, 李坚, 刘一星. 化学镀法制备电磁屏蔽木材 Ni-P 复合材料研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, (3): 296—299, 304.
- [6] 王立娟, 李坚, 刘一星. 木材单板表面化学镀镍[J]. 精细化工, 2006, 23(3): 230—233, 237.
- [7] WANG Li-juan, LI Jian, LIU Yi-xing. Preparation of electromagnetic shielding wood-metal composite by electroless nickel plating[J]. Journal of Forestry Research, 2006, 17(1): 66—69.
- [8] 王立娟, 李坚, 刘一星. 桦木单板化学镀镍过程的 FTIR 和 XPS 分析[J]. 林业科学, 2006, 42(3): 7—12.
- [9] 王立娟, 刘一星. 化学镀镍桦木单板的镀层成分分析及性能研究[J]. 林业科学, 2005, 41(5): 118—122.
- [10] 王立娟, 李坚. 超声波辅助桦木单板表面化学镀 Ni-P 合金的研究[J]. 林业科学, 2007, 43(1): 112—116.
- [11] 王立娟, 李坚, 刘一星. 水曲柳单板化学镀铜制备电磁屏蔽复合材料的研究[J]. 材料工程, 2008, (4): 56—60.
- [12] 黄洁, 刘祥萱, 吴春. 非金属表面化学镀活化方法的研究现状[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(12): 14—16.
- [13] 李丽波, 安茂忠, 武高辉, 等. SiCp/Al 复合材料表面无钯活化化学镀镍的研究[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14(5): 490—494.
- [14] LI Li-bo, AN Mao-zhong. Electroless nickel-phosphorus plating on SiCp/Al composite from acid bath with nickel activation[J]. Journal of alloy and compounds, 2008, 461: 85—91.
- [15] 于雄, 张鹏, 姚振宇. 非胶体钯活化 PET 塑料化学镀铜的研究[J]. 涂饰与电镀, 2007, (6): 29—32.
- [16] 刘峥, 肖顺华, 林原斌. ABS 塑料表面化学镀镍无钯活化工艺研究[J]. 材料保护, 2006, 39(11): 29—32.
- [17] 高岗强, 黄金田. 木材化学镀镍的镍活化工艺对镀层均匀度的影响因素分析[J]. 内蒙古农业大学学报, 2007, 28(1): 95—98.
- [18] 王立娟, 李坚. 聚吡咯/木单板导电复合材料的制备与表征[J]. 功能材料, 2007, 38(S): 3067—3070.
- [19] WANG Li-juan, LI Jian, LIU Yi-xing. Surface characteristics of electroless nickel plated electromagnetic shielding wood veneer[J]. Journal of Forestry Research, 2005, 16(3): 233—236.
- [20] GJB—1996. 军用电磁屏蔽涂料通用规范[S].
- [21] SJ20524—1995. 材料屏蔽效能的测量方法[S].

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30871975); 中国博士后科学基金特别资助项目(200801278); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-08-0752); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DL09EB01-2)

收稿日期: 2009-04-16; 修订日期: 2009-11-15

作者简介: 王立娟(1971—), 女, 教授, 博士, 主要从事生物质基复合材料和精细化学品的研究. 联系地址: 东北林业大学材料学院(150040), E-mail: donglinwlj@163.com