

联氨-氨配合体系化学镀纯镍工艺

宋秉政, 赵亚萍, 蔡再生

(东华大学 生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620)

摘要: **目的** 优化联氨-氨配合体系化学镀纯镍的工艺条件。**方法** 以壳聚糖为织物的预处理剂, 通过单因素实验, 探讨化学镀液各组分的浓度和 pH 值、温度、施镀时间等因素对化学镀纯镍锦纶织物的方阻和增重率的影响。**结果** 最优化学镀工艺条件如下: 乙酸镍质量浓度 45 g/L, 水合肼质量浓度 20 g/L, 硫酸铵质量浓度 8 g/L, 镀液 pH 值为 9, 施镀温度为 75 ℃, 施镀时间为 2 h。**结论** 采用此反应体系, 锦纶织物经壳聚糖改性处理后, 可在最优施镀工艺条件下得到纯镍镀层, 且镀层致密, 方阻较小。

关键词: 化学镀纯镍; 水合肼; 壳聚糖; 方阻

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2013)06-0048-04

Study on the Process Hydrazine Reduction of Electroless Pure Nickel Plating

SONG Bing-zheng, ZHAO Ya-ping, CAI Zai-sheng

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

ABSTRACT: Objective In this paper, the optimal process conditions of electroless nickel plating in hydrazine-ammonia complex system were studied. **Methods** With chitosan as a pretreatment agent, the influences of the concentration of each component in the plating bath and the processing conditions were discussed. **Results** The optimal process conditions were as follows: the concentration of nickel acetate 45 g/L, the concentration of hydrazine hydrate 20 g/L, the concentration of ammonium sulfate 8 g/L, the pH value of bath 9, the temperature of electroless plating 75 ℃, the time of electroless plating 2 h. **Conclusion** In this reaction system, polyamide fiber modified by chitosan can obtain thick and firm adherence electroless pure nickel coating, and lower square resistance, under the optimal technological conditions.

KEY WORDS: electroless pure nickel; hydrazine hydrate; chitosan; square resistance

随着电子技术的飞速发展, 人们生产和生活中使用的电子设备和产品越来越多, 而大多数的电子产品, 如高频加热炉、微波发生器、计算机、空调机以及无线电发射装置等, 都会不同程度地产生电磁辐射, 这种电磁辐射污染已被公认为继大气污染、水质污染、噪音污

染后的第四大公害。电磁屏蔽技术是控制电磁污染的有效手段之一, 它主要是采用各种屏蔽材料对电磁辐射进行有效的阻隔或是损耗。有研究表明, 金属化织物是一种良好的电磁屏蔽材料, 它利用金属材料对电磁场的反射和传导作用来隔离电磁辐射, 是集织物柔

收稿日期: 2013-06-13; 修订日期: 2013-07-06

Received: 2013-06-13; Revised: 2013-07-06

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(51203018); 上海市自然科学基金面上项目(12ZR1400400); 生态纺织教育部重点实验室(东华大学/江南大学)资助课题(12D10534)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (51203018), the Shanghai Municipal Natural Science Foundation (12ZR1400400), the Key Laboratory of Science & Technology of Eco-textile (Donghua University/Jiangnan University) of Ministry of Education, China (12D10534)

作者简介: 宋秉政(1987—), 男, 山西人, 硕士生, 主要研究方向为金属化织物。

Biography: SONG Bing-zheng (1987—), Male, From Shanxi, Master, Research focus: metallized fabric.

韧性和金属导电性于一体的理想电磁屏蔽材料^[1]。

化学镀具有不受材料形状限制、操作简便易行、可控性强等优点,在屏蔽材料制备领域应用广泛。近年来,针对化学镀镍研究较多的是以次亚磷酸钠为还原剂,且工艺较为成熟,得到的镀层为镍磷合金镀层,而以水合肼为还原剂的化学镀纯镍研究很少。文中采用联氨-氨配合体系,在锦纶上化学镀纯镍,获得了致密、均匀且导电性非常好的纯镍镀层。

1 织物预处理及分析方法

1.1 织物预处理

锦纶织物(300T 半光尼丝纺)先在 95 ℃ 的 20 g/L 氢氧化钠溶液中浸泡 60 min,然后用 5% (体积分数)的乙酸溶液中和水洗,再用蒸馏水水洗至中性,烘干,待用。将该处理好的织物浸入壳聚糖溶液中,浸渍后轧压(二浸二轧),晾干。

1.2 分析方法^[2]

1) 用 DMR-1C 方阻仪测定表面方阻。测试时,在布样两面均按对角线各取 5 个点,共 10 个点,取其平均值。

2) 使用灵敏度 10^{-4} g 的 BT 124S 型电子天平称取经壳聚糖处理的锦纶织物化学镀镍前、后的质量,按下式计算织物增重率 W :

$$W = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_0 为织物经壳聚糖处理后的质量(g); m_1 为织物化学镀纯镍后的质量(g)。

2 化学镀纯镍工艺参数的确定

2.1 乙酸镍浓度

以水合肼质量浓度为 30 g/L,硫酸铵质量浓度为 8 g/L,改变乙酸镍质量浓度(25 ~ 70 g/L),按浴比为 1 : 250 配制镀液,并用氨水调节镀液 pH 值至 9。将活化好的织物浸于镀液中施镀,镀后的增重率和方阻值如图 1 所示。

由图 1 可知,对于化学镀纯镍,主盐浓度对化学镀效果的影响较大。还原剂用量一定时,随乙酸镍浓度的增大,织物的增重率几乎呈线性增长,方阻则先减小,随后逐渐趋于稳定。分析原因:当增重率达到一定值时,金属镍薄膜已完全覆盖织物表面,此后增重率增大只是增加金属薄膜的厚度,而对于纯金属来说,其厚度在一定范围内变化时,电阻变化幅度较小,故此虽然增重率仍然增加,但是方阻却变化不大。另外,从反

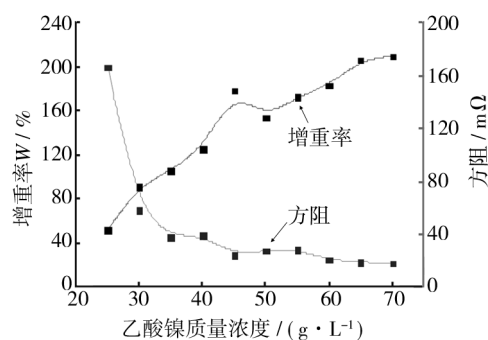
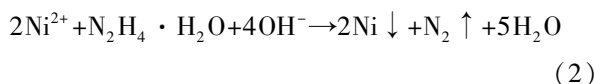


图 1 织物的增重率和方阻随乙酸镍浓度的变化

Fig. 1 Effect of the NiSO_4 concentration

on the weight gain rate and square resistance

应方程(式 2)也可看出,镍离子浓度增加有利于平衡反应向右进行,增加镀层的镍量,得到高的增重率和较低的方阻。分析可知,最佳浓度为 45 g/L。



2.2 水合肼浓度

以乙酸镍的质量浓度为 45 g/L,改变水合肼质量浓度(10 ~ 40 g/L)配制镀液,其余工艺参数与 2.1 小节中的相同。施镀后,织物的增重率和方阻值如图 2 所示。

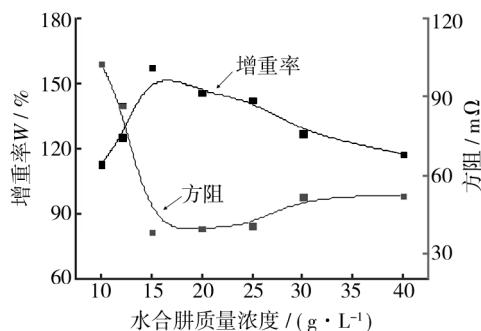


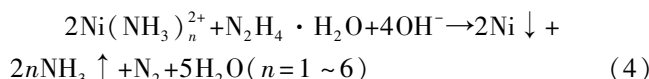
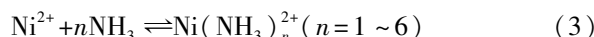
图 2 织物的增重率和方阻随水合肼浓度的变化

Fig. 2 Effect of the hydrazine concentration

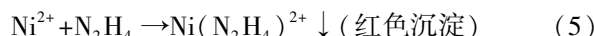
on the weight gain rate and square resistance

由图 2 可知,随着水合肼浓度的增加,织物的增重率先增大,后逐渐减小;方阻先减小,后逐渐增大。当水合肼质量浓度在 18 g/L 左右时,方阻最小,增重率最大。

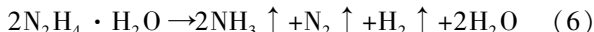
联氨-氨配合体系化学镀纯镍的总反应是^[1]:



当联氨浓度相对于镍离子过大时,会发生(5)式所示的反应,生成红色沉淀。这种反应对于硫酸镍试剂很明显,采用乙酸镍则会削弱这种沉淀的产生。



有催化剂存在时,联氨会发生自分解反应:



当镀液 pH 值一定时,镍离子与氨形成的配位数一定,增加水合肼的浓度会使平衡反应向右移动,故而刚开始,随着水合肼浓度的增加,织物的增重率增加较快,方阻降低幅度较大;当水合肼浓度过大时,则会促进(5)式的反应右移,从而降低镍离子的还原速率。另外在反应过程中,过量的水合肼也会随着金属薄膜的生成而发生自身分解反应,利用率降低,因此水合肼的实际用量要稍多于理论用量^[3]。经分析,水合肼的最佳质量浓度为 20 g/L。

2.3 硫酸铵浓度

以乙酸镍质量浓度为 45 g/L,水合肼质量浓度为 20 g/L,改变硫酸铵质量浓度(2~16 g/L)配制镀液,其余工艺参数与 2.1 小节中的相同。施镀后,织物的增重率和方阻值如图 3 所示。

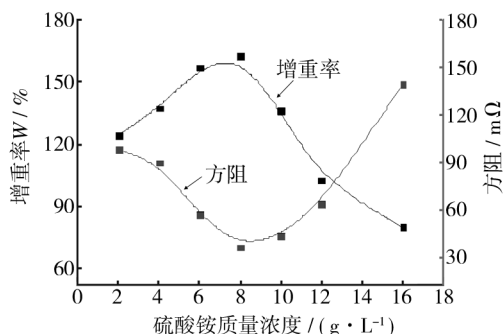


图3 织物的增重率和方阻随硫酸铵浓度的变化

Fig. 3 Effect of the NiSO_4 concentration

on the weight gain rate and square resistance

由图 3 可知,随着硫酸铵浓度的增加,织物的增重率先增加,后减小;方阻值先减小,后增加。硫酸铵质量浓度为 8 g/L 时,织物的增重率最大,方阻值最小。当硫酸铵的用量较小时,电离出的氨根离子会与镍离子形成配位络合物;另外,由于采用氨水调 pH 值,氨水也会和镍离子形成配位物(见(2)式);但是氨水用量增加的同时,镀液中的 OH^- 浓度也增加,此时镀液中的氨根离子不足以络合所有的镍离子,氢氧根会与镍离子反应生成稳定的氢氧化镍沉淀(见(7)式),从而大大减少镀液中的游离镍离子。当硫酸铵用量过大时,镀液中氨的浓度会长时间稳定不变,不利于配合物的解离,降低了还原反应速率,使得体系反应变慢,甚至反应不完全^[1,4]。经分析,硫酸铵的最佳质量浓度为 8 g/L。



2.4 镀液 pH 值

以乙酸镍质量浓度为 45 g/L,水合肼质量浓度为

20 g/L,硫酸铵质量浓度为 8 g/L 配制镀液,用氨水调镀液的 pH 值分别为 7.5, 8, 9, 10, 11 及 12,其余工艺参数与 2.1 小节中的相同。施镀后,织物的增重率和方阻值如图 4 所示。

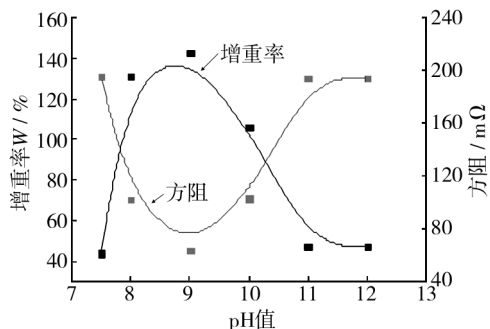


图4 织物的增重率和方阻随 pH 值的变化

Fig. 4 Effect of the pH on the weight gain rate and square resistance

由图 4 可知,随着 pH 值的增大,织物增重率先增加,后减小,方阻值则反之。pH 值是影响化学镀镍的重要因素之一,从总反应方程式(式 3)可知,镀液中的氢氧根较少,即 pH 值较低,不利于化学镀反应的进行。提高 pH 值,有利于反应向平衡方程的正方向移动,织物的增重率增加,方阻减小,在 pH=9 左右时,织物的增重率达到最大,方阻值最小。继续增加 pH 值,氢氧根浓度增大,虽然增加了还原反应的正反应速率,但是络合剂的配位能力对 pH 值很敏感,pH 值越高,络合能力越强,过量的氨根与游离的镍离子形成稳定的配位络合物(见(5)式),这些都不利于镍离子的还原,所以织物的增重率降低,方阻增大。pH=12 时所得织物的增重率、方阻虽然与 pH=9 时相近,但是调节 pH 的氨水用量几乎是镀液的 2 倍,这在一定程度上增加了浴比,相当于减小了镀液组分的浓度,而且也增加了成本^[5]。因此,最合适的 pH 值为 9 左右。

2.5 施镀温度

以乙酸镍质量浓度为 45 g/L,水合肼质量浓度为 20 g/L,硫酸铵质量浓度为 8 g/L 配制镀液,用氨水调节 pH=9,分别在 50, 60, 65, 70, 75, 80, 90 °C 下施镀。镀后,织物的方阻和增重率如图 5 所示。随着温度的提高,增重率增幅较大,相应地,方阻减小幅度也较大;达到一定温度后,增重率波动较小,相应地,方阻变化也不大。

温度是影响化学反应动力学的重要参数之一,化学镀镍的还原反应是吸热反应,故升高温度有利于反应平衡向右移动。此外,温度的升高有利于离子扩散加快,反应活性增强,加快反应速率,缩短反应时间。由图 5 可知,当温度较低时,反应进行较慢,织物的增重率较低,方阻较大;随着温度的升高,反应速率增大,

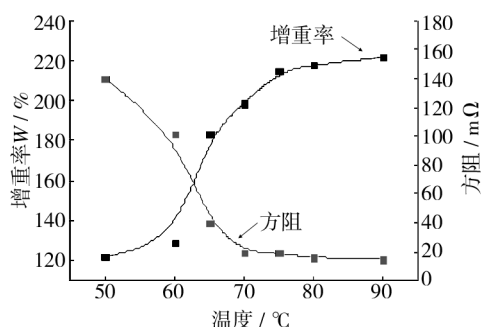


图 5 织物的增重率和方阻随施镀温度的变化

Fig. 5 Effect of the temperature

on the weight gain rate and square resistance

织物的增重率增大,相应地,方阻值减小。温度过高时,不仅反应速率过快,而且会降低镀液的稳定性^[6]。温度超过 75 °C 后,镀液中有大量的黑色单质镍生成,且织物表面也有较多的黑色镍单质颗粒,这些单质颗粒与织物的结合力很差^[2,4]。因而,选择最佳施镀温度为 75 °C。

2.6 施镀时间

在 75 °C 下施镀,施镀时间为 20 ~ 150 min,其余工艺参数与 2.5 小节中的相同。镀后,织物的增重率与方阻值如图 6 所示。随着施镀时间的延长,织物的增重率逐渐增大,增长趋势呈近“S”形;方阻值则是先大幅度降低,后逐渐趋于平稳。当增重率达到一定值时,生成的单质镍已经完全覆盖织物表面,且致密、均匀,此时对应的镀层方阻值应该趋于一致,实验结果与此相符。经分析,选择最佳施镀时间为 120 min。

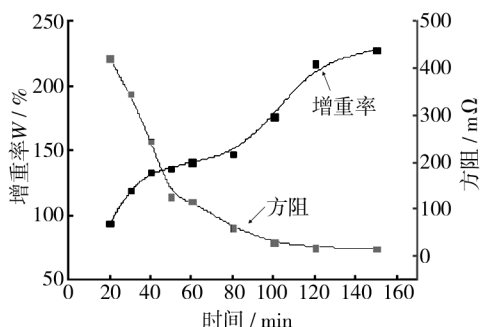


图 6 织物的增重率和方阻随施镀时间的变化

Fig. 6 Effect of the time on the weight gain rate and square resistance

3 结论

锦纶织物先经壳聚糖预处理,再化学镀纯镍,最优的化学镀工艺条件如下:乙酸镍质量浓度 45 g/L,水合肼质量浓度 20 g/L,硫酸铵质量浓度 8 g/L,镀液 pH 值为 9,施镀温度为 75 °C,施镀时间为 2 h。所得化学

镀纯镍锦纶织物的增重率达到 214.74%,方阻为 19.1 mΩ,且镀层致密均匀。

参考文献

- [1] 廖立. 液相还原法制备纳米镍粉的研究[D]. 成都:四川大学,2004.
LIAO Li. Study on Preparation of Nanosized Nickel Powder by Reduction Process of Liquid Phase[D]. Chengdu: Sichuan University, 2004.
- [2] 王博莲,赵亚萍,蔡再生. 交联壳聚糖在纺织品化学镀银工艺中的应用[J]. 表面技术,2012,41(6):68—71.
WANG Bo-lian, ZHAO Ya-ping, CAI Zai-sheng. The Process Discussion of Crosslinked Chitosan Applying in Chemical Silver Plating[J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 68—71.
- [3] 员江平. 水合肼还原法制备超细镍粉[J]. 新疆有色金属, 2002, 25(2): 20—21.
YUAN Jiang-ping. Preparation of Ultrafine Nickel Powder via Hydrazine Hydrate Reduction[J]. Xinjiang Journal of Non-ferrous Metal, 2002, 25(2): 20—21.
- [4] 包锐,谢克难,廖立,等. 非铁磁性超细镍粉的制备研究[J]. 四川化工,2012(2):8—12.
BAO Rui, XIE Ke-nan, LIAO Li, et al. Research on Preparation of Non-ferromagnetic Ultrafine Nickel Powder[J]. Sichuan Chemical Industry, 2012(2): 8—12.
- [5] HAAG S, BURGARD M, ERNST B. Pure Nickel Coating on a Mesoporous Alumina Membrane: Preparation by Electroless Plating and Characterization[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(6): 2166—2173.
- [6] BICAK N, KARAGOZ B. Copper Patterned Polystyrene Panels by Reducing of Surface Bound Cu(II)-sulfonyl Hydrazide Complex[J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(9): 1581—1587.