第 42 卷 第 3 期
2006 年 3 月

林 业 科 学
SCIENTIA SILVAE SINICAE

Vol. 42, No. 3
Mar., 2006

桦木单板化学镀镍过程的 FTIR 和 XPS 分析

王立娟 李 坚
(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)

摘 要: 采用化学镀法在桦木表面获得 Ni-P 合金镀层。利用傅立叶红外光谱(FTIR)和 X 射线光电子能谱(XPS)技术,分析桦木单板化学镀前预处理后,桦木表面官能团的变化和化学镀后元素的变化。FTIR 分析表明:分别经活化和解胶处理后的桦木单板表面 FTIR 谱与素材几乎重合,表明活化和解胶处理过程没有使木材表面发生任何化学反应。XPS 分析结果表明:活化后桦木单板表面吸附了内部包裹着具有催化作用的 Pd^0 胶粒,此时 Pd^0 起不到催化作用;解胶后,Pd^0 才显露出来并催化化学镀反应的进行,但化学镀过程之初是 Ni 先沉积而 P 的沉积滞后,所得镀层成分为 Ni-P 合金。

关键词: 桦木单板; 活化; 解胶; 化学镀; FTIR 分析; XPS 分析
中图分类号:S781.4 文献标识码:A 文章编号:1001-7488(2006)03-0007-06

FTIR and XPS Analysis of the Process of Electroless Nickel Plating Birch Veneer

Wang Lijuan Li Jian
(*Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology of Ministry of Education Northeast Forestry University Harbin* 150040)

Abstract: Ni-P alloy coating was obtained by electroless plating on the surface of birch veneer. The variation of function group and element on it was analyzed in the pre-treated and plated process by FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis technology. It was shown by FTIR analysis that FTIR spectrums of birch veneer activated and dissolved colloid were almost the same with that of untreated one, which indicated that the structure of birch surface activated and dissolved colloid was not changed. It was shown by XPS analysis that colloidal particle which contained Pd^0 core with catalyzing function was absorbed on the surface of activated birch veneer. However, Pd^0 in the core can't catalyze the following electroless plating. After dissolved colloid, Pd^0 was exposed to catalyze the electroless plating. In the beginning of electroless plating, Ni initial deposition was prior to P. The composition of the coating obtained was Ni-P alloy.

Key words: birch veneer; activation; dissolving colloid; electroless plating; FTIR analysis; XPS analysis

木材是一种天然生物材料,具有许多优异的特性。组成木材的化学成分主要为纤维素、半纤维素和木质素。由于其中所含可自由移动的离子极少,所以干燥的木材导电性极差或不导电,几乎不具备屏蔽电磁波的功能。为了保留木材原有特性的同时,赋予其优异的导电性和良好的电磁屏蔽功能,利用化学镀法在木材表面镀覆 Ni-P 合金镀层,制备木材-金属复合材料。20 世纪 90 年代初,日本研究人员曾研究了不同树种及不同金属沉积量对化学镀木材的表面电阻率和电磁屏蔽效能的影响,但未对镀层沉积的过程进行任何分析(长泽长八郎,1991)。本试验研究所得复合材料的表面电阻率降达到 $10^{-1}\ \Omega\cdot cm^{-2}$ 数量级,电磁屏蔽效能达到 60 dB。为了弄清木材化学镀过程中表面成分的变化,利用傅立叶红外光谱(FTIR)和 X 光电子能谱(XPS)技术进行了初步分析。

1 材料与方法

1.1 设备

化学镀在八孔恒温水浴锅内进行。XPS 设备是 VG ESCALAB MK Ⅱ型光电子能谱,测试地点在长春应用化学研究所;FTIR 设备为美国尼高力公司的 MAGNA-IR560 型红外光谱仪,测试地点在东北林业大学。

1.2 材料

桦木(*Betula costata*)单板取自黑龙江省兴隆镇中密度板厂,旋切板,厚度为 0.6 mm。利用砂纸将其表面

收稿日期:2004-10-29。
基金项目:国家自然科学基金"木材化学镀镍反应历程和电磁屏蔽效能研究"(30571454);黑龙江省自然科学基金资助项目"木材-合金复合材料研究"(C0210);哈尔滨市青年基金资助项目"化学镀法制造电磁屏蔽木材-金属复合材料研究"(2004AFQXJ027)。

砂光,制成1 cm×1 cm的试件。

1.3 试验方法

活化:将杨木(*Populus ussuriensis*)单板浸于事先配制好的胶体钯活化液(组成见表1)中处理10 min,取出、水洗;解胶:将活化后的杨木单板浸于HCl溶液中处理1 min,取出、水洗;镀镍:镀液配方和条件见表2,利用氨水调节镀液的pH值。

InspectIR检测由试样表面反射回来的红外光,将桦木单板烘干后分别选定一个表面较平滑的点,测定红外吸收光谱。然后将测定过的单板,浸于胶体钯活化液中处理,取出、水洗、烘干,在相应测定过的位置再测定红外吸收光谱。将此测定过的单板,浸于稀盐酸溶液中处理,取出、水洗、烘干,在相应测定过的位置再次测定红外吸收光谱。

XPS检测所用仪器是英国生产的VG ESCALAB MKⅡ型X射线光电子能谱仪,采用Mg Kα射线源($h\nu$=1.254 keV),束流50 mA,分析室真空度10^{-8} Pa,以标准样品中的元素定位作为结合能校准。用能量为5 keV的Ar离子枪蚀刻镀层表面。

表1 胶体钯活化液的组成

Tab.1 The composition of Pd colloid activating solution

组成 Composition	含量 Content
$PdCl_2$	0.1 g
HCl	10 mL
$SnCl_2$	5 g
NaCl	100 g
H_2O	810 mL

表2 化学镀镍的镀液组成①

Tab.2 The composition of the electroless plating nickel solution

组成 Composition	含量 Content/(g·L^{-1})
$NiSO_4·6H_2O$	15~30
$NaH_2PO_2·H_2O$	15~30
络合剂 Complexing agent	10~15
NH_4Cl	25~35
稳定剂 Stablizer	0~0.002

①pH值 pH value:7~9.5;温度 Temperature:40~50 ℃.

2 结果与讨论

2.1 素材及活化解胶处理单板的FTIR分析

由图1可见木材结构的典型吸收峰(王清文,2000):3 650~3 200 cm^{-1},O—H伸缩振动;3 080~3 020 cm^{-1},C—H伸缩振动,苯环;2 980~2 820 cm^{-1},C—H伸缩振动,脂肪族;~1 737 cm^{-1},C═O伸缩振动,乙酰基等;~1 650 cm^{-1},C═O伸缩,芳香族醛、酮结构;~1 600 cm^{-1},苯环骨架的伸缩振动;~1 275 cm^{-1},C—O—C,芳香族醚键;~1 175 cm^{-1},~1132 cm^{-1},C—O伸缩。

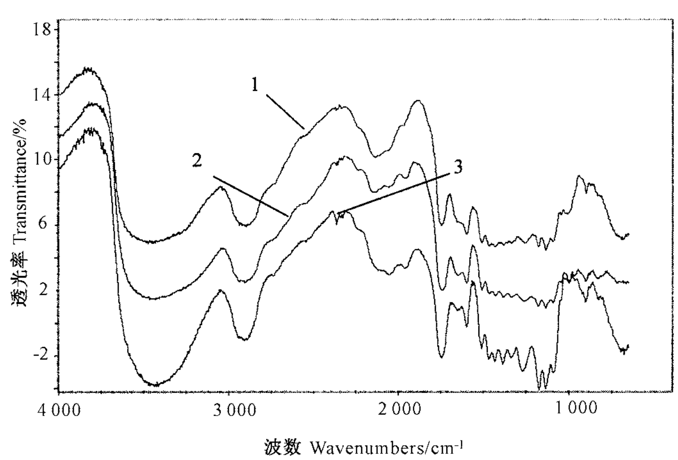

图1 不同处理的桦木单板试件的FTIR谱图

Fig.1 FTIR spectrum of different treated birch veneers

1:素板 Untreated;2:活化处理 Activated;3:解胶处理 Dissolved colloid.

FTIR谱图表明,素板经活化处理后的FTIR谱与素材的FTIR谱的吸收峰位置基本一致,表明木材本身的化学结构没有因为活化处理而发生变化;也说明胶体钯活化的过程是粗糙的木材表面吸附具有很高表面能的胶粒的单纯物理过程,没有与木材表面的官能团发生化学结合。经稀盐酸解胶处理活化后的桦木单板,测定其FTIR谱与素材的FTIR谱的吸收峰位置也基本一致,表明解胶过程木材表面没有发生任何的化学改变。解胶处理是在稀盐酸溶液中进行的,温度较低,时间很短,因此桦木单板表面不会受到任何影响。

2.2 不同处理过程的XPS分析

X射线光电子谱(X-ray photoelectron spectroscopy)是重要的表面分析技术之一。它不仅能探测表面的化学元素组成,而且可以确定各元素的化学价态,因此,在化学、材料科学及表面科学中得以广泛地应用。本研

究利用 XPS 分析手段,对桦木单板表面化学镀的前处理过程及化学镀镍各过程中,其表面成分变化进行分析,初步表征桦木单板表面化学镀镍的过程。

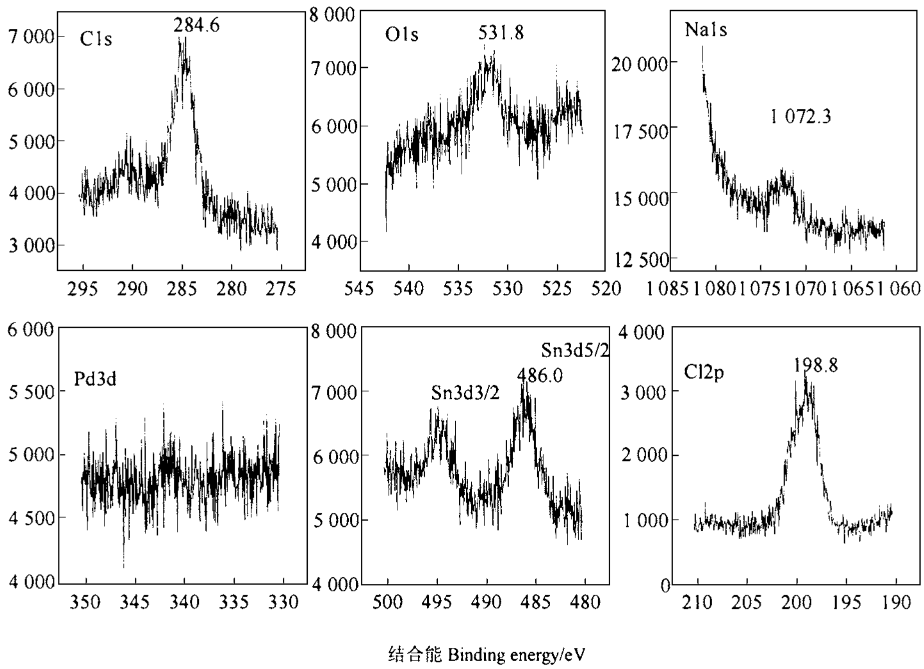

图 2　活化处理的桦木单板表面元素的 XPS 谱图

Fig. 2　XPS spectra of each element on the surface of activated birch veneer

2.2.1　活化处理的桦木表面元素构成　桦木单板表面经胶体钯活化后的表面元素分析的 XPS 谱如图 2所示。活化处理后,木材表面除了木材本身含有的 C 和 O 外,增加了 Na 、Cl 和 Sn 元素,但未见 Pd^0 元素。不过,从解胶处理后桦木单板表面各元素的 XPS 谱图(图 4)又出现了 Pd^0 元素,这似乎有些矛盾。其实这正说明了在配制活化液时,Pd^0 作为胶粒的胶核而被紧密层包裹着,其包裹层超过一定厚度,X 射线光电子能谱仪就检测不到 Pd^0 的存在。但事实上,Pd^0 是存在的。

活化后桦木单板表面 Sn 元素的 XPS Sn3d 分峰谱图 3 表明,尽管配制活化液时,使用的是 Sn^{2+},但是分峰结果却出现了 Sn^0、Sn^{2+} 和 Sn^{4+},Sn^{4+} 的出现很容易理解,是 Sn^{2+} 与 Pd^{2+} 反应的结果。Sn^0 的出现是 Sn^{2+} 在 Pd^0 核增长的过程中发生欠电位沉积所引起的(杜娟,2003)。

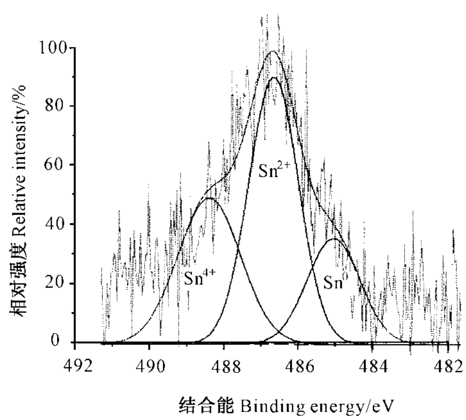

图 3　活化后桦木单板表面锡元素的 XPS Sn3d 谱图

Fig. 3　XPS Sn3d spectra of Sn element on the surface of activated birch veneer

2.2.2　解胶处理的桦木表面的元素构成　解胶处理后桦木单板表面各元素的 XPS 谱如图 4 所示。经稀盐酸解胶处理后,其表面的 Na^+ 被溶去,除木材本身含有的 C 和 O 外,还有 Pd、Cl、Sn 元素,其中 Pd 的吸收峰位为 336.0 eV,与 Pd^0 的吸收峰位 336.3 eV(王绍领等,2004)非常接近,说明经解胶后,胶粒中心的催化活性中心 Pd^0 暴露出来。解胶桦木单板中 Sn 元素的 XPS Sn3d 的分峰谱如图 5 所示,解胶后单板表面依然存在 Sn^0、Sn^{2+} 和 Sn^{4+}。因此,解胶的目的是溶去包绕催化核心 Pd^0 的 Sn^{2+} 和 Sn^{4+},但从试验结果分析,溶去的只是部分的 Sn^{2+} 和 Sn^{4+}。这样足以使胶粒中心的催化活性中心 Pd^0 暴露出来,发挥其对化学镀镍反应催化作用。

2.2.3　化学镀镀层表面元素构成　在镀液中施镀 5 min 的桦木单板表面各元素的 XPS 谱如图 6 所示。除了木材本身所含有的 C 和 O 外,还含有 Ni 和 P 元素。Ni 的结合能为 855.9 eV,与 $Ni(OH)_2$ 的结合能(方景礼等,1995)相等,表明镀层中 Ni^{2+} 的存在。因为施镀 5 min 时,镀层沉积得还不能完全将木材表面覆盖,所以木材的表面还会吸附一些 Ni^{2+}。所测 P 的结合能为 132.6 eV,它与镀液中次亚磷酸盐的氧化产物磷酸盐的结

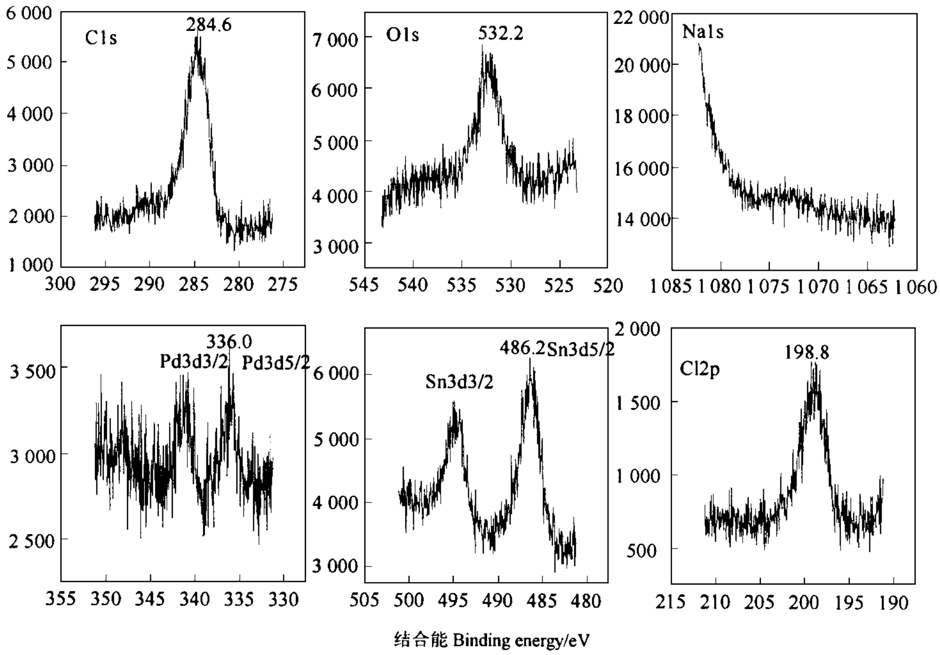

图 4　解胶处理的桦木表面的元素的 XPS 谱图

Fig. 4　XPS spectra of each element on the surface of birch veneer dissolved colloid

合能($NaHPO_4$,132.9 eV) 非常接近,表明镀层表面的次亚磷酸盐已被氧化成为磷酸盐,并吸附在镀层表面。

在镀液中施镀 35 min 的桦木单板表面各元素的 XPS 谱如图 7 所示。除了木材本身所含有的 C 和 O 外,还含有 Ni 和 P 元素。Ni 的结合能为 857.0 eV,与 $NiSO_4$ 的结合能 857.15 eV 非常接近,表明镀层上 Ni^{2+} 的存在。所测 P 的结合能为 132.6 eV,它与镀液中次亚磷酸盐的氧化产物磷酸盐的结合能($NaHPO_4$,132.5 eV)(龙晋明等,1994) 非常接近,表明镀层表面的次亚磷酸盐已被氧化成为磷酸盐,并吸附在镀层表面。因为施镀 35 min 时,试件在镀液中浸泡时间相对长些,依然是多孔结构的镀层表面会吸附 Ni^{2+} 和磷酸盐多些,所以两者的峰较施镀 5 min 的要强些。

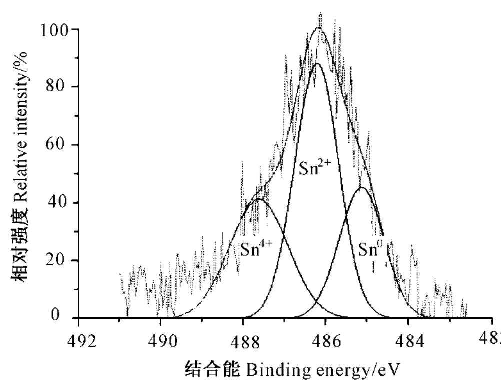

图 5　解胶桦木单板表面上锡元素的 XPS Sn3d 的分峰谱图

Fig. 5　XPS Sn3d spectra of Sn element on the surface of activated birch veneer

2.2.4　化学镀镀层内部的元素构成　施镀 35 min 的试样经高速 Ar^+ 溅射轰击 4 min,剥去表层后其表面各元素的 XPS 谱如图 9 所示。除了木材本身所含有的 C 和 O 外,只有 Ni 元素而没有 P 元素的吸收峰。并且 Ni 的结合能为 853.8 eV,与 Ni^0 的结合能 852.7 eV(李丽波等,2005) 很接近,表明镀层中 Ni 元素以 Ni^0 的形式存在。经 Ar^+ 溅射后,没有检测到 P 元素的吸收峰。笔者认为,这表明化学镀沉积伊始,先仅有 Ni 的沉积,随后才有 NiP 共沉积出现的事实。沉积伊始不能同时析出磷的原因也可理解为反应所组成的原电池反应 $3H_2PO_2^- + 2H^+ \rightarrow 2P + H_2PO_3^- + 3H_2O$ 的电动势 $E < 0$,因而反应不能向右进行。假如增加溶液的氢离子浓度,则可促使 P 析出。开始的一瞬间, $H_2PO_2^-$ 浓度近似为配制浓度,以上反应对应的电动势关系式为 $E = E^0 - 0.0295\lg[(H_2PO_3^-)/(H_2PO_2^-)^3] - 0.0591\ pH$。要使 $E > 0$,应满足 $pH < 3.9$。在溶液/界面的双电层内,在一段时间内,pH 值由初始的碱性降至 3.9 是可能的。当试样到达临界诱发电位,产生了大量的 H^+。由于析氢超电势的存在,使得 H^+ 超过其平衡浓度,并大量吸附在界面,使在界面附近的 pH 值剧降,当 pH 值低于 3.9 时,P 的沉积将成为可能(胡茂圃等,1998)。因此,在诱发的开始瞬间,先发生 Ni 的沉积,然后才出现 P 的沉积。

镀后桦木单板试件经高速 Ar^+ 溅射轰击 4 min 后,Cl s 谱图(图 10) 与 Ar^+ 溅射轰击前的 Cl s 谱图(图 8)

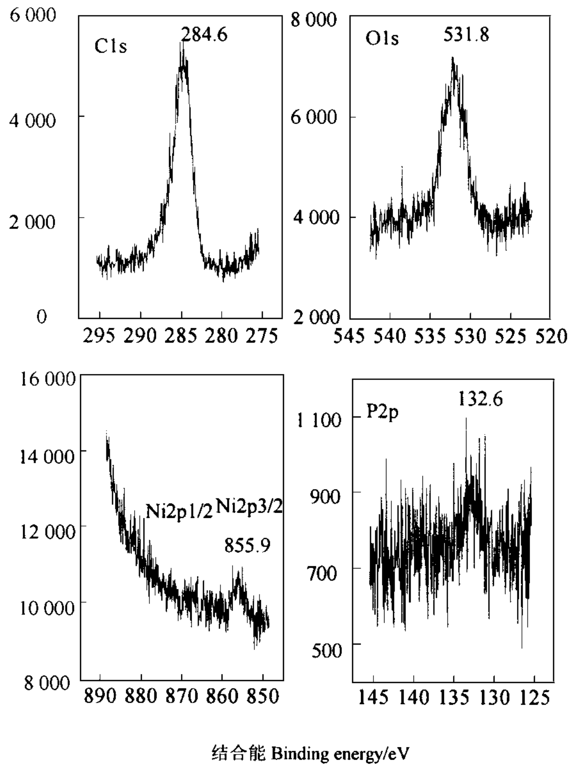

图 6　施镀 5 min 的桦木单板表面各元素的 XPS 谱图

Fig. 6　XPS spectra of each element on the surface of birch veneer electroless plated for 5 min

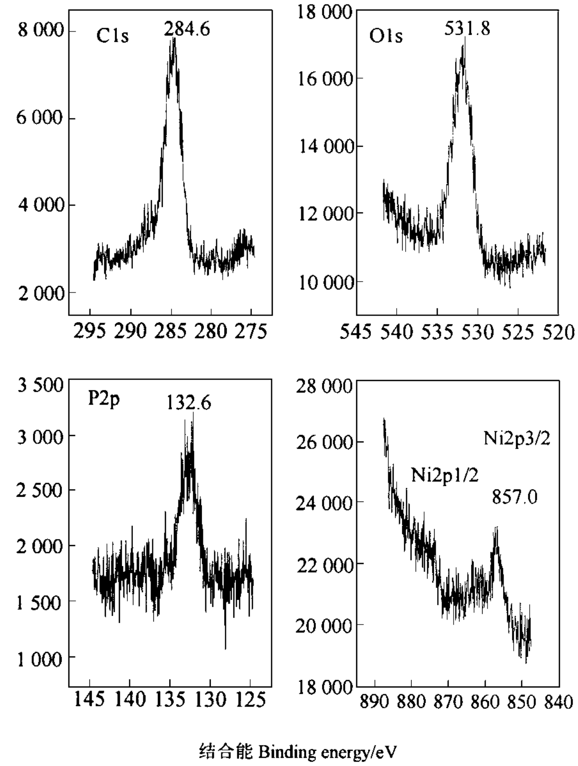

图 7　施镀 35 min 的桦木单板表面各元素的 XPS 谱图

Fig. 7　XPS spectra of each element on the surface of birch veneer electroless plated for 35 min

比较,形状发生了显著的变化。分峰后测试数据如表 3 所列。经高速 Ar^+ 溅射轰击 4 min 后,桦木单板表面 C_1、C_2 的含量明显减少,而 C_3、C_4 的含量明显增加。木材中,C_1 谱峰主要来自于木质素、脂肪酸、蜡和萜类化合物的结构的贡献。C_2 谱峰主要来自于纤维素和半纤维素分子中 $—C^* R_2—O—$结构的贡献,而 C_3 代表是半纤维素和纤维素分子中的缩醛结构和木质素分子中的羰基结构。C_4 谱峰是半纤维素分子中的乙酰基、葡萄糖醛酸基和抽提物树脂酸、脂肪酸的贡献(李坚,2002)。说明为测试镀层内部成分而利用高速 Ar^+ 溅射刻蚀时,由于高速的 Ar^+ 流具有极高的能量,当其以极高的速度达到木材表面时,将与木材表面之间产生能量传递(杨喜昆等,2003),通过能量传递使木材表面某些基团分解或链断裂,产生了一些相对分子量低的氧化物官能团。因此,C_1、C_2 的含量明显减少而 C_3、C_4 的含量明显增加,表明高速 Ar^+ 溅射使木材表面产生了大量的含氧官能团,即木材表面化学结构发生显著变化。

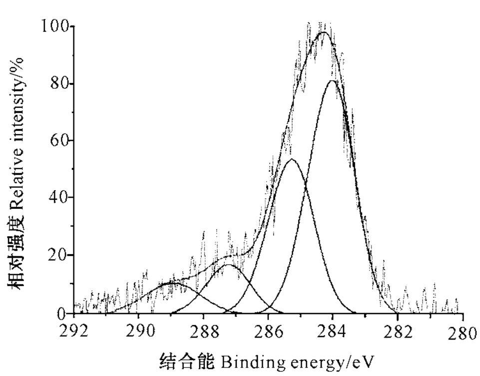

图 8　施镀 35 min 的桦木单板表面 C1s 的 XPS 谱图

Fig. 8　XPS spectra of C1s on the surface of birch veneer electroless plated for 35 min

表 3　镀后桦木单板经 Ar^+ 溅射前后 C1s 测试数据[①]

Tab. 3　C1s XPS data of electroless plated birch veneers un-sputtered and sputtered

样品 Sample	峰位置 Peak position E_B/eV				偏离 Separation E_B/eV				面积 Area A/%			
1	284.09	285.35	287.31	289.05	0.50	1.25	0.79	0.05	49.81	32.08	9.98	7.73
1′	284.04	285.26	287.39	290.07	0.56	1.29	0.66	0.97	35.53	27.69	24.17	13.61

① 1:未经 Ar^+ 溅射的镀后桦木单板 Birch veneers un-sputtered by Ar^+; 1′:经 Ar^+ 溅射 4 min 的镀后桦木单板 Birch veneers sputtered by Ar^+ for 4 min.

3　结论

FTIR 分析表明:分别经活化和解胶处理后的桦木单板表面 FTIR 谱与素材几乎重合,表明活化和解胶处

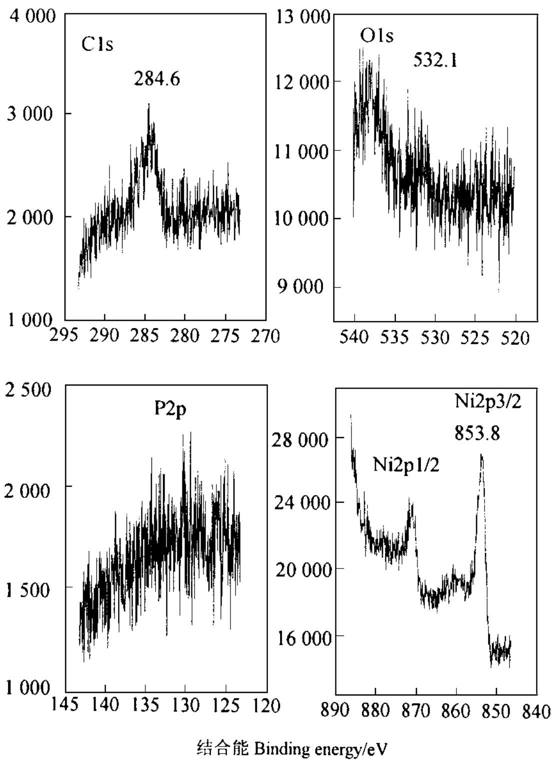

图 9 高速 Ar^+ 溅射轰击 4 min 后镀后桦木单板表面元素的 XPS 谱图

Fig. 9 XPS spectra of each element on the surface of electroless plated birch veneer sputtered by Ar^+ for 4 min

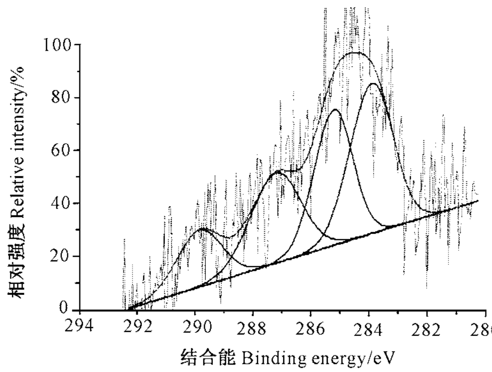

图 10 高速 Ar^+ 溅射轰击 4 min 的镀后桦木单板表面 Cl s 的 XPS 谱图

Fig. 10 XPS spectra of Cl s on the surface of electroless plated birch veneer sputtered by Ar^+ for 4 min

理过程中,木材表面没有发生任何的化学反应。

XPS 分析结果表明:胶体钯活化过程是粗糙的木材表面吸附具有很高表面能的胶粒的单纯物理过程,没有与木材表面的官能团发生化学结合。活化时所吸附的是包裹着 Pd^0 的胶粒,经解胶后,胶粒中心的催化活性中心 Pd^0 暴露出来,发挥其对化学镀镍反应的催化作用;活化液中除了含有 Sn^{2+} 和 Sn^{4+} 外,还存在 Sn^0;化学镀过程之初是 Ni 先沉积而 P 的沉积滞后,镀层的成分为 Ni-P 合金,但 P 含量极低。

XPS 分析过程中,为了研究镀层内部成分,利用高速 Ar^+ 溅射刻蚀镀层时,使桦木表面化学结构发生变化。

参 考 文 献

长泽长八郎. 1991. Electroconductivity and electromagnetic shielding effectiveness of nickel-plated veneer. 木材学会志,37(2):158-163

杜 娟. 2003. 浮法玻璃下表面渗锡的研究.燕山大学硕士学位论文,23-26

方景礼,武 勇,韩克平. 1995. 加速剂对化学镀镍层组成与结构的影响.应用化学,12(6):50-52

胡茂圃,王宝珏,沈卓身,等. 1998. 富化学镀镍诱发过程催化活性的电化学本质.中国有色金属学报,8(4):674-676

李 坚. 2002. 木材波谱学.北京:科学出版社,50-51

李丽波,安茂忠,武高辉. 2005. SiCp/Al 复合材料与化学镀镍层结合机理研究.无机化学学报,21(7):984

龙晋明,樊爱民. 1994. H_3PO_4/H_2SO_4 体系中不锈钢表面膜的 XPS 分析.材料保护,27(8):24-28

王清文. 2000. 新型木材阻燃剂 FRW.东北林业大学博士学位论文,104

王绍领,李朝恒,王秀珍,等. 2004. 钯催化气相氧化羧基化合成碳酸二甲酯.分子催化,18(6):427

杨喜昆,杜官本,钱天才,等. 2003. 木材表面改性的 XPS 分析. 分析测试学报,23(4):5-8

(责任编辑 石红青)