

• 研究论文 •

聚苯胺微管表面化学镀镍与电磁特性研究

刘建华* 周新楣 李松梅

(北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

摘要 采用原位掺杂的方法合成了聚苯胺微管, 使用化学镀方法制备聚苯胺微管/Ni 复合材料, 运用 X 射线粉末衍射(XRD)和能量色散光谱(EDS)研究了聚苯胺微管化学镀镍前后的微观结构; 利用 UV-VIS 吸收光谱研究了聚苯胺微管表面镀镍过程中 SnCl₂ 敏化、PdCl₂ 活化以及镀液温度对聚苯胺微管主链结构的影响; 采用波导法研究了聚苯胺微管化学镀镍前后在 8.2~12.4 GHz 频段内的电磁参数. 研究发现: 聚苯胺微管表面均匀地沉积了一层紧密 Ni 镀层, Ni 介于晶态和非晶态之间, 并有少量 Ni₃P; SnCl₂ 敏化、PdCl₂ 活化过程对聚苯胺主链影响不大, 施镀温度对聚苯胺微管主链结构影响很大, 35 °C 时, 主链结构变化最小, 随着温度的增高, 聚苯胺还原程度变大.

关键词 导电聚苯胺微管; 化学镀; UV-VIS; 复合材料

Electroless Plating of Nickel on the Surface of Polyaniline Microtubules and Electromagnetic Property Study

LIU, Jian-Hua* ZHOU, Xin-Mei LI, Song-Mei

(School of Materials and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

Abstract Polyaniline microtubules were prepared by using *in situ* doping method and polyaniline microtubule/Ni composites by electroless plating method. The sample before and after coating was checked via X-ray diffraction and energy dispersive spectrometry. The effect on polyaniline microtubule fundamental chain in the process of electroless nickel plating included catalysis by SnCl₂, activation by PdCl₂ and temperature of electroless plating solution. The electromagnetic property was studied to find that Ni has been deposited on the surface of polyaniline microtubules orderly and tightly, the process of catalysis by SnCl₂ and activation by PdCl₂ have little effect, while temperature of electroless plating solution has large effect on polyaniline microtubule fundamental chain. The higher the temperature was, the more the polyaniline was reduced, and the bone chain was changed least at 35 °C.

Keywords polyaniline microtubule; electroless plating; UV-Vis; composite

近几年来, 聚合物的金属化引起人们的广泛兴趣和重视^[1]. 通过气相沉积技术或化学镀^[2,3]等方法在聚合物基体表面形成一层金属薄膜, 实现聚合物的金属化. 聚苯胺具有价格低廉、容易合成、结构多样化、环境稳定性好等优点, 是一种非常有前景的功能材料. 聚苯胺(PA)微管具有新颖的中空结构^[4], 与无机材料复合^[5], 有望为其带来新的光学、电磁特性. 化学镀镍可以增加

硬度、提高耐磨能力以及增强环境稳定性^[6]. 应用范围也不断拓宽, 除了传统的应用于零配件表面、聚合物表面^[7-10]化学镀镍以外, 近年来, 应用于材料微观粒子表面的化学镀研究也越来越多, 如碳纳米管表面^[11]、碳化硅纳米颗粒表面^[12-15]等. 但目前还未有文章报道通过化学镀在聚苯胺(PA)微管表面沉积金属.

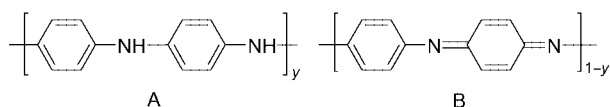
聚苯胺分子链一般是由还原单元 A 和氧化单元 B

* E-mail: liujh@buaa.edu.cn

Received May 26, 2005; revised August 4, 2005; accepted September 20, 2005.

国防科学预研基金(No. 99G142.2.1HK)资助项目.

组成, 是典型的苯二胺和醌二亚胺的交替结构, 其中 $1-y$ 代表 PA 的氧化程度: y 为还原单元, $1-y$ 为氧化单元; 而 x 代表聚合度. 完全被还原的聚苯胺(LPB), $1-y=0$; 本征态聚苯胺(EB), $1-y=0.5$; 而当聚苯胺完全被氧化时(PB), $1-y=1$. 聚苯胺具有氧化还原性质, 所以在化学镀镍过程中会引起聚苯胺自身结构的变化, 本工作采用 Albuquerque 等^[16]提出的紫外-可见吸收光谱估计氧化度的方法, 研究化学镀镍过程中, 氯化亚锡-氯化钯敏化-活化过程以及镀液温度对聚苯胺氧化度的影响.



1 实验部分

1.1 试剂

苯胺(An), β -萘磺酸(β -NSA), 过氧化胺(APS), 六水合硫酸镍($\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 次亚磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 氯化钯(PdCl_2), 均为市售分析纯试剂.

1.2 制备

1.2.1 导电聚苯胺微管的制备

采用原位掺杂方法合成 β -NSA——聚苯胺微管, 合成条件与文献[4]略有改动, 合成条件为: 将 1 mL 苯胺移入适量去离子水中, 用磁力搅拌器搅拌, 并冷却至 $0 \sim 5^\circ\text{C}$, 加入 2.28 g (NH_4)₂S₂O₈ (APS)和 268 g β -NSA, 反应 16~18 h, 洗涤、过滤、干燥.

1.2.2 聚苯胺微管镀镍

聚苯胺微管表面化学镀镍分为三步进行: 敏化、活化和施镀. 首先将聚苯胺微管试样浸入 0.1 mol/L SnCl_2 和 0.1 mol/L HCl 溶液中, 采用超声振荡 10 min, 使试样充分分散和敏化, 过滤; 将敏化的 PA 采用 0.0014 mol/L $\text{PdCl}_2 + 0.25$ mol/L HCl 溶液活化 10 min; 经去离子水洗涤、干燥后, 称取 2.000 g (精确至 0.001 g) PA 微粉放入镀液中施镀, 镀液组成: $\text{NiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30 g/L, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 30 g/L, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 40 g/L. 氨水用于调节 pH 值. 镀液温度控制在 35°C . 施镀过程中采用磁力搅拌器不断搅拌, 每隔 5 min 取一次镀液, 采用镍的 1-(2-吡啶偶氮)2-萘酚(PAN)分光光度法测定不同时间镀液中镍离子含量, 根据镍离子浓度的减少, 计算镍的析出量与时间的关系. 镀覆完成后, 过滤、去离子水洗涤、干燥, 得到 Ni 包覆的 PA 微粉.

1.3 表征

聚苯胺微管试样形貌采用扫描电镜观察(HITACHI,

S-530 型, Japan), 聚苯胺微管表面镀镍层的面分布采用能谱(EDS)观察(Link ISIS 能谱仪, BE 探测针, Japan); 紫外可见光谱采用 UV-VIS 分光光度计(GBC UV-Visible Cintra, Australia), 试样溶于 NMP 中于室温下测试.

化学镀镍前后的聚苯胺微管在 $8 \sim 12$ GHz 频率范围内的复介电常数和磁导率采用 HB8510B 矢量网络分析仪进行测量, 测试系统给出复介电常数的实部 ϵ' 、虚部 ϵ'' 和复磁导率的实部 μ' 、虚部 μ'' , 通过软件计算材料的反射率曲线.

2 结果与讨论

2.1 聚苯胺微管(PA)的 SEM 研究

图 1 为合成聚苯胺微管微观形貌的 SEM 照片. 从图中可以看出, 所合成的聚苯胺微管直径在 $1 \sim 2.5 \mu\text{m}$ 之间, 壁厚为 $0.2 \mu\text{m}$ 左右, 微管长度为 $8 \sim 15 \mu\text{m}$ 左右, 产物中聚苯胺的成管率很高, 碎片及颗粒状的产物很少, 形貌规整.

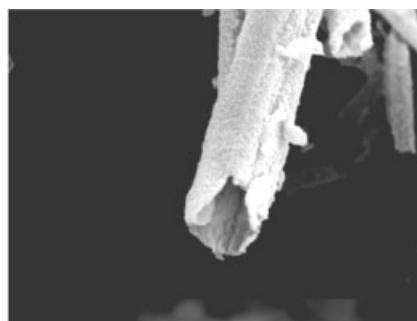
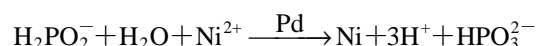


图 1 制备的 PA 微管 SEM 照片($\times 8000$)

Figure 1 SEM photomicrograph of PA microtubules

2.2 聚苯胺微管化学镀镍及表征

PA 微管表面自身不具有催化作用, 不能引发镍的还原反应, 所以必须经过敏化、活化两步, 使其表面具有催化中心. Sn^{2+} 离子首先沉积在 PA 微管表面进行敏化, 然后在活化液中, Sn^{2+} 离子将 Pd^{2+} 离子还原为高度弥散的金属钯的细小微粒, 金属钯对次磷酸钠的氧化和镍离子的还原具有催化作用. PA 微管表面化学镀镍的化学反应式为:



2.2.1 镍的析出量与时间的关系

用分光光度计测出镀液中镍离子浓度, 得出不同时刻镍的析出量(粉体上包覆的镍量), 做出镍的析出量与时间的关系曲线, 如图 2 所示. 由图可见, 在反应最初阶段, 反应略微缓慢, 随着反应进行, 镍析出速度趋于

平稳, 呈线性变化. 这是因为 PA 微管表面粗糙, 比表面积大, 气-固界面全部转变为液-固界面需要一定时间, 在 PA 微管表面润湿后, PA 表面沉积钯金属粒子, 形成活性中心, 引发镍离子的还原反应, 并迅速在 PA 表面形成镍原子层, 在镍原子的自催化作用下, 镍以 0.23 g Ni/g PA 的析出速率沉积在 PA 表面上.

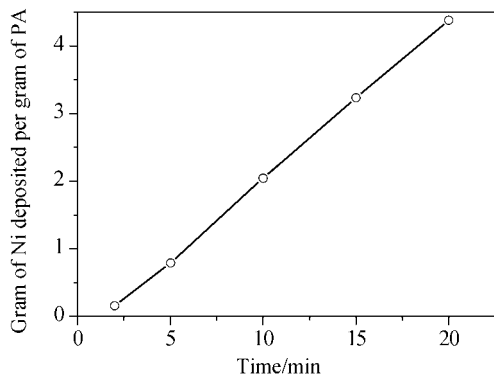


图2 镍沉积量与时间曲线

Figure 2 The curve of Ni deposited vs. time

2.2.2 聚苯胺微管化学镀镍 XRD 分析

图3为 PA 微管与 PA 微管化学镀镍后的 XRD 谱图. 从图3(a)中可以得出, X 射线衍射谱中在 $2\theta=19^\circ, 25^\circ$ 出现两个宽峰, 在第一个宽峰上有四个尖锐的峰: 在

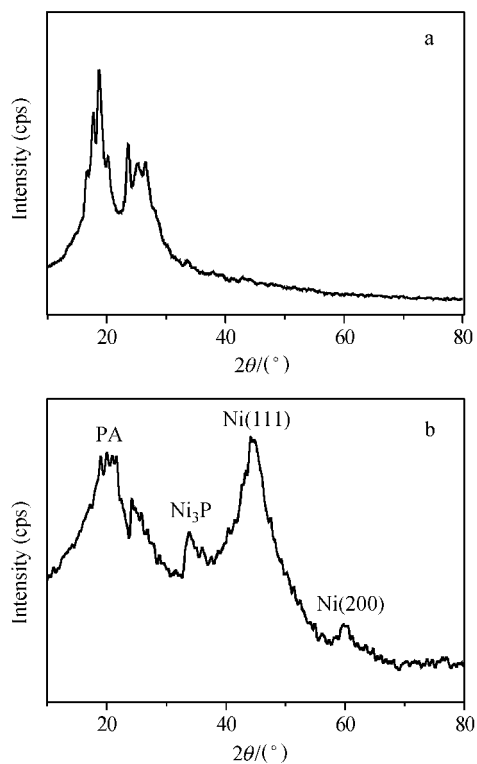


图3 聚苯胺微管化学镀镍前后的 XRD 谱图

Figure 3 XRD patterns of PA (a) and PA after electroless plating of Ni (b)

$2\theta=16.56^\circ, 17.72^\circ, 18.68^\circ, 20.26^\circ$, 这与文献^[4]中报道的 β -NSA 掺杂的聚苯胺微管谱图比较, 出峰的位置接近. 从镀镍后聚苯胺微管 XRD 谱图(图3b)可以看出, 聚苯胺微管宽峰出现的位置未变, 但宽峰上的四个尖锐峰弱化, 表明聚苯胺经过化学镀镍处理后, 结晶度降低; 在 $2\theta=45^\circ, 2\theta=57^\circ$ 处的衍射峰分别是 Ni(111), (200)系镍的过饱和固溶体, 衍射峰宽化, 说明 Ni 层介于晶态与非晶态之间, P 的含量低于 4%^[12]; 在 $2\theta=37^\circ$ 处出现了 Ni_3P 衍射峰.

2.2.3 聚苯胺微管化学镀镍 EDS 分析

图4是聚苯胺微管化学镀镍后的 EDS 谱图, 从图中可以看出聚苯胺微管表面沉积层的主要成分是 Ni 和少量的 P, 而 Al 则为载体元素. 图5是 PA 微管表面化学镀镍后的面分布图, 三张图依次为 PA 微管的 SEM 图, 磷元素的面分布, 镍元素的面分布. 从图中可以看出, 镍均匀地沉积到聚苯胺微管表面上, 同时少量磷也均匀地沉积于聚苯胺微管表面.

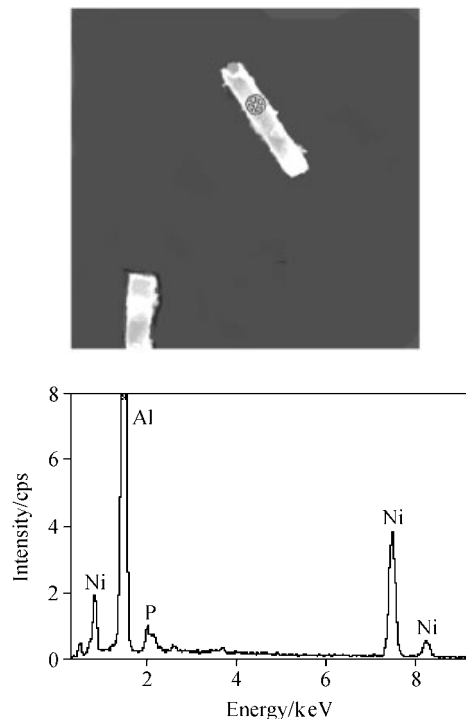


图4 化学镀镍后聚苯胺微管表面的 EDS 能谱($\times 5000$)

Figure 4 The EDS spectrum of polyaniline microtubules after electroless plating

2.2.4 聚苯胺微管化学镀镍 UV-VIS 分析

(1) 敏化-活化过程对 PA 结构的影响

图6是聚苯胺微管以及经过 SnCl_2 敏化处理、 PdCl_2 活化处理后的聚苯胺微管的 UV-VIS 吸收谱图. 聚苯胺在 300~400, 400~800 nm 有两个吸收峰, 其中在 400~

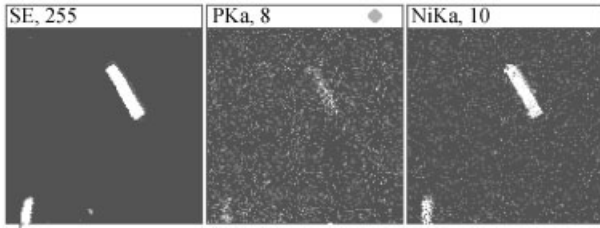


图5 化学镀镍后聚苯胺微管表面的面分布($\times 5000$)

Figure 5 The face map spectrum of polyaniline microtubules after electroless plating

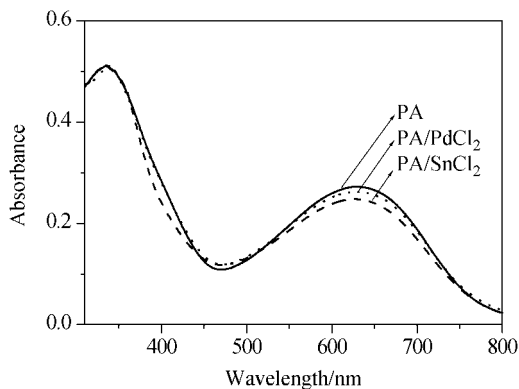


图6 PA, SnCl_2 敏化后的 PA 和 PdCl_2 活化后的 PA 试样在 NMP 溶液中的 UV-VIS 吸收光谱

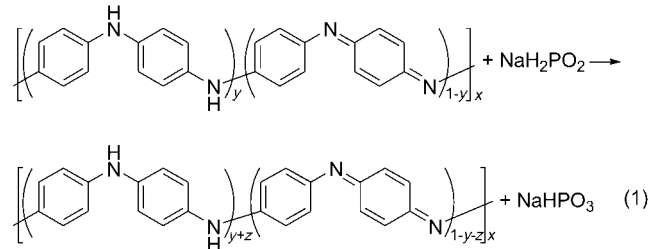
Figure 6 Absorbance spectra of samples in NMP solutions of PA microtubules untreated, catalyzed by SnCl_2 and activated by PdCl_2 respectively

800 nm 出现的吸收峰, 对于 EB 这个范围内的吸收是由醌二胺结构的分子激发引起的, 而 PB 是由于佩尔斯间隙引起的; 随着 EB 被氧化, 634 nm 的吸收峰向低波长方向移动, 而随着 EB 被还原, 这个吸收峰逐渐减弱, 100% 还原的聚苯胺 LEB 没有吸收峰; 在 300~400 nm 范围内出现的吸收峰, 是由于 $\pi-\pi^*$ 跃迁引起的, LEB, EB, PB 试样中都会出现这个吸收峰, 当 $1-y < 0.5$ 时, 这个峰的强度要高于 EB, $1-y > 0.5$ 时这个峰的强度低于 EB, 对于聚苯胺的衍生物也具有同样的规律^[11]. 从图 6 中我们可以看出经过 SnCl_2 敏化处理、 PdCl_2 活化处理后的聚苯胺微管与聚苯胺微管的吸收谱线中均出现两个吸收峰, 分别出现在 630 和 330 nm 处, 三条曲线非常接近, 但在 630 nm 处略有区别, PA 吸收峰最强, SnCl_2 敏化处理的 PA 吸收峰最弱, 这是因为 PA 的醌二胺结构具有氧化性, 使用具有还原性质的 SnCl_2 进行敏化, 引起微量的醌二胺结构被还原为苯二胺结构, 而使 PA 的 $1-y$ 降低; 采用 PdCl_2 进行活化处理, 在 PA 表面吸附的 SnCl_2 会将 PdCl_2 中的 Pd^{2+} 离子还原为 Pd, 从而在 PA 表面镀一层均匀的金属钯, 从图中可发现经过 PdCl_2 活化处理后 PA 的吸收峰较经 SnCl_2 处理后的 PA 略有增强,

这可能是由于 SnCl_2 还原 PdCl_2 过程中生成的 Sn^{4+} 又将部分的苯二胺结构氧化为醌二胺结构. 总体来讲, SnCl_2 敏化过程、 PdCl_2 活化过程, 对于 PA 链的结构影响不大.

(2) 镀液温度对 PA 结构的影响

镀液中存在大量的还原剂 NaH_2PO_2 , 在过渡金属 Pd 活化条件下将 Ni^{2+} 离子还原的同时, 在一定条件下还可将 PA 还原, 发生如 Eq. 1 的反应.



其中: z 为被还原的醌二胺单元.

图 7 是采用不同温度镀液化学镀镍后 PA 微管的 UV-VIS 吸收光谱. 从图 7 中可以看出, 化学镀镍后的 PA 与 PA 的谱图有明显的变化, 镀液温度为 35 °C 时, 镀镍 PA 在 330 与 630 nm 处的吸收峰强度与 PA 基本相同, 但在 400~500 nm 之间略低于 PA, 这可能是因为镀液的 pH 值范围为 8~9, 在弱碱性镀液中, 质子酸 NSA 有一部分被中和, 影响吸收峰强度, 但具体原因还不清楚; 随着镀液温度的增加, 镀镍后 PA 的还原速度加快, 65 °C 时, PA 在 630 nm 处的吸收峰基本消失, PA 的 $1-y$ 值小于 0.2. 总体来讲, 镀液温度升高, 将破坏 PA 链的结构. 由于 PA 在 $1-y=0.5$ 处, 经掺杂导电性最好, 在对 PA 进行化学镀时, 应尽量避免破坏 PA 链的结构, 所以最佳的镀液温度应为 35 °C.

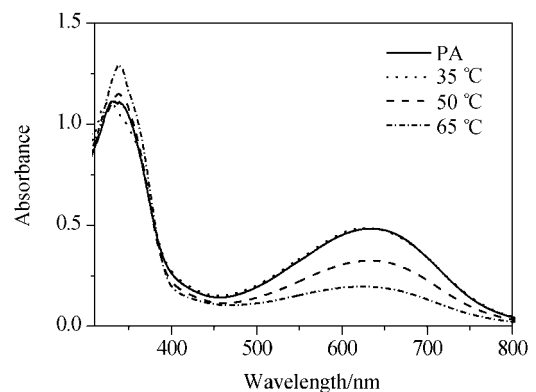


图7 在不同温度下化学镀镍前后的 PA 试样在 NMP 溶液中 UV-VIS 吸收光谱

Figure 7 Absorbance spectra of samples in NMP solutions of PA microtubules before and after coating Ni at different temperatures

2.3 化学镀镍 PA 电磁特性

图 8 为聚苯胺微管化学镀镍前后复介电常数和复磁导率与频率的关系曲线. 从图 8(a)可以看出, 经化学镀镍后的聚苯胺微管复介电常数的实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 与聚苯胺微管比较, 有所下降, 这可能是由于化学镀液呈碱性, 经质子酸掺杂的聚苯胺发生了脱掺杂反应, 主链上的质子数下降, 聚苯胺掺杂率降低, 引起导电性下降^[17], 复介电常数的虚部随着电导率的降低而降低. 从图 8(b)中可以看出, 聚苯胺微管经化学镀镍后复磁导率的实部下降, 虚部明显上升, 这是由于金属镍属于磁性材料, 与聚苯胺微管复合后, 饱和磁化强度降低, 引起磁导率实部 μ' 下降; 在外加的交变磁场作用下, 镍/聚苯胺微管复合材料发生自然共振现象, 所以磁导率 μ'' 升高^[18].

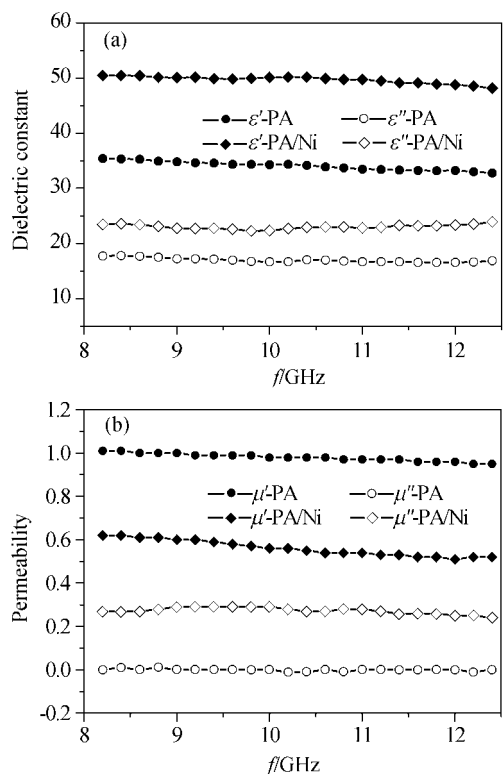


图 8 聚苯胺微管化学镀镍前后复介电常数(a)和复磁导率(b)与频率的关系曲线

Figure 8 Dependence of the microwave frequency on the dielectric constant (a) and permeability (b) of the microtubules before and after electroless nickel plating

2.4 反射系数分析

图 9 为聚苯胺微管与化学镀镍后聚苯胺微管的反射率曲线. 从图中可以看出聚苯胺微管属于介电损耗型微波吸收材料, 在 4 GHz 处有一尖锐的吸收峰, 吸收达到 -4.8764 dB; 化学镀镍后聚苯胺微管的反射率在 2~18 Hz 范围内逐渐加强, 在 7~8 GHz 达到 -8.8383 dB, 这是因为镍属于磁性物质, 具有磁损耗特性, 聚苯胺微管

化学复合镀镍后兼具了电磁损耗特性, 二者保持比较适当的比例^[19], 增强了吸收强度, 拓宽了电磁波吸收频段, 有助于改善镍系磁性材料密度大和聚苯胺微管吸收频带窄的缺点.

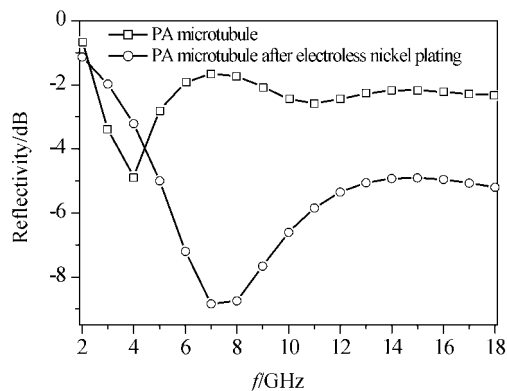


图 9 聚苯胺微管化学镀镍前后的反射率曲线

Figure 9 Reflectivity curves of PA before and after electroless plating Ni

3 结论

(1)采用化学镀的方法在聚苯胺微管的表面上沉积一层镍, 形成镍/聚苯胺微管的复合材料;(2)经 X 粉末衍射(XRD)和能量色散光谱(EDS)研究发现聚苯胺微管表面的镍介于晶态和非晶态之间, 并有少量 Ni_3P . (3)经 UV-VIS 谱图分析发现采用 SnCl_2 对聚苯胺微管进行敏化处理, 聚苯胺主链结构中仅有微量的醌二胺单元被还原, 在 PdCl_2 活化处理后, 又可将部分的苯二胺结构氧化为醌二胺单元, 总的来讲, 敏化-活化过程对聚苯胺主链结构影响不大;(4)经 UV-VIS 谱图分析还发现, 镀液温度对聚苯胺主链结构的影响非常大, 温度越高, 聚苯胺被还原程度越大, 而当镀液温度保持在 35°C 时, 对聚苯胺微管的主链结构影响不大, 可能是因为镀液呈弱碱性, 使少量的质子酸脱掺杂; 随着镀液温度的增高, 330 nm 处的吸收峰逐渐增强, 630 nm 处的吸收峰逐渐减弱, 表明 PA 被不同程度地还原. (5)比较聚苯胺微管化学镀镍前后的电磁参数发现, 复介电常数的实部与虚部皆下降, 复磁导率的实部下降, 虚部上升.

References

- Mittal, K. L.; Susko, J. R. *Metallized Plastics*, Plenum Press, New York, 1988.
- Duffy, J. I. *Electroless and Other Nonelectrolytic Plating Techniques*, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1980.
- Mallory, G. O.; Hajdu, J. B. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and

- Surface Finishers Society, Orlando, Florida, **1990**.
- 4 Huang, J.; Wan, M. X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 151.
- 5 Sui, X. M.; Chu, Y.; Xing, S. X.; Wu, Z. S. *Acta Chim. Sinica* **2004**, 62, 1 (in Chinese).
(隋晓萌, 褚莹, 邢双喜, 吴子生, 化学学报, **2004**, 62, 1.)
- 6 Straffelini, G.; Colombo, D.; Molinari, A. *Wear* **1999**, 236, 179.
- 7 Grosjean, M.; Rezrazi, U. J.; Takadoun, P. *Surf. Coat. Technol.* **2001**, 137, 92.
- 8 Waxhi, H.; Otani, Y. *Met. Finish.* **1997**, 95, 68.
- 9 Oliveira, J. M.; Leonor, I. B.; Reis, R. L. *Key Eng. Mater.* **2005**, 284~286, 203.
- 10 Lu, W.; Ma, X. H.; Lun, N. In *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 820, Materials Research Society, Pittsburgh Pa, **2004**, p. 75.
- 11 Kong, F. Z.; Zhang, X. B.; Xiong, W. Q.; Liu, F.; Huang, W. Z.; Sun, Y. L.; Tu, L. P.; Chen, X. W. *Surf. Coat. Technol.* **2002**, 155, 33.
- 12 Urukawa, S.; Mehregany, M. *Sens. Actuators, A* **1996**, 56, 261.
- 13 Tatemoto, K.; Ono, Y.; Suzuki, R. O. *Phys. Chem. Solids* **2005**, 66, 526.
- 14 Chen, Y. J.; Cao, M. S. *Surf. Coat. Technol.* **2003**, 172, 90.
- 15 Kretz, F.; Gacsi, Z.; Kovacs, J.; Pieczonka, T. *Surf. Coat. Technol.* **2004**, 180~181, 575.
- 16 Albuquerque, J. E.; Mattoso, L. H. *Synth. Met.* **2000**, 113, 19.
- 17 Alcácer, L. *Conducting Polymers*, D. Reidel Sold and Distributed in the USA and Canada by Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, Norwell, MA, USA, **1987**, p. 121.
- 18 Guo, B. J.; Feng, Z. K.; Deng, L. J. *Magnetic Films and Magnetic Powder*, University of Electronic Science and Technology of China Press, Chengdu, **1994**, p. 11 (in Chinese).
(过壁君, 冯则坤, 邓龙江, 磁性薄膜与磁性粉体, 电子科技大学出版社, 成都, **1994**, p. 11.)
- 19 Ge, F. D.; Zhu, J.; Chen, L. M. *Acta Electron. Sin.* **1996**, 6, 82.
(葛副鼎, 朱静, 陈利民, 电子学报, **1996**, 6, 82.)

(A0505267 QIN, X. Q.; DONG, H. Z.)