

利用偶联技术制备核电池用镍膜的工艺初探

胡睿, 魏洪源, 熊晓玲, 张华明, 王关全, 杨玉青

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

[摘要] 曲面换能单元的核电池中镍-63 的加载难以用常规源片加载法实现。采用偶联技术, 对功能高分子膜的表面用偶联剂改性后进行活化处理, 初步制备了镀有非放镍的高分子薄膜, 并分析了此工艺的反应机理。采用该工艺可避免常规化学镀镍方法中试剂对半导体材料的损伤。

[关键词] 核电池; 镍; 加载

[中图分类号] TQ153.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2010)04-0062-03

Pilot Studies on Preparation of Nickel Films Used in Nuclear Batteries Based on Coupling Technology

HU Rui, WEI Hong-yuan, XIONG Xiao-ling, ZHANG Hua-ming, WANG Guan-quan, YANG Yu-qing

(Institute of Nuclear and Chemistry, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

[Abstract] It is difficult to achieve the incorporation of nickel-63 onto the non-planar transducer unit in nuclear batteries with conventional sheet radioisotope sources. By coupling technique, the surface of functional polymer membrane was modified with coupling agents and activated. The polymer film plated with stable nickel was prepared initially. And the reaction mechanism of this process was analyzed. This kind of process made the semiconductor material avoid the damages which brought by some chemical reagents in the conventional method of electroless nickel plating.

[Key words] nuclear batteries; nickel; incorporation

随着放射性同位素在核电池领域的快速发展, 发射低能纯 β 粒子的镍-63 在辐射伏特效应同位素电池方面颇具应用前景。在这种微型同位素电池中, 放射性同位素在换能单元上的有效加载是其中的一个关键技术。制备这类同位素电池时, 除了采用单晶硅制作最简单的平面状硅基(或其他半导体材料)换能单元之外, 还可采用多晶硅制作卷筒状、圆柱状等曲面构型的硅基(或其他半导体材料)换能单元, 相比之下, 后一种构型的电池在电输出性能(例如输出功率、开路电压等)方面表现更为优良。但是, 在这种曲面换能单元上施加金属镍-63 源片显然是困难的。化学镀镍方法虽然适合于曲面等复杂表面上镍-63 的加载, 但在实际工艺^[1-4]中, 为了保证镀层与非金属材料具有良好的附着力, 一般都会采用“化学除油—水洗—化学粗化”这一前处理工艺, 但这些表面处理方法会给半导体材料本身带来结构上不同程度的损伤, 严重影响硅在后期器件制作上的应用。笔者认为, 额外制备一种放射性

同位素镍-63 的可饶性功能薄膜, 然后将该膜加载到曲面换能单元上(即使用时将薄膜剥离后包裹在半导体材料表面), 则可以有效克服此技术的瓶颈。

早在 1995 年, Abraham Ulman^[5] 从机理上分析了自组装单分子层技术在材料上的应用, 但该技术多适用于表面含有大量羟基的基体材料。受此研究思路的启发, 笔者先在某种载体材料表面制备富含羟基的高分子膜, 然后在该膜的羟基上嫁接一种有机硅烷偶联剂, 并在其基础上进行下一步的钯离子活化, 最后完成了膜表面化学镀镍的非放模拟实验。

1 实验

1.1 羟基膜材料的初步选择

聚乙烯醇(Polyvinyl Alcohol, PVA)是一种性能优良、用途广泛的聚合物, 由它制备的薄膜具有优异的耐磨性、抗撕裂性、透明性及耐化学腐蚀性, 从结构上

[收稿日期] 2010-04-20

[基金项目] 中国工程物理研究院科学技术发展基金资助项目(2007A02001)

[作者简介] 胡睿(1974—), 女, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为同位素电池相关材料的制备。

[通讯作者] 王关全(1977—), 男, 硕士, 助理研究员, 主要从事标记化合物的相关研究及同位素电池的参数设计工作。

看,其羟基含量高(质量分数约为 39%),是较理想的羟基富集成膜高分子材料。

为了确保聚乙烯醇在所采用的化学镀镍环境下的稳定性,首先确定这种薄膜附着在载片上的相应性质。制备 3 个平行样,制备方法为:配制一定浓度的 PVA 水溶液→取微量 PVA 溶液在洁净的载片上制膜→烘干。将样品逐步进行以下试验:1)室温下敞置在大气环境中 1,2,3,12,24 h;2)室温下浸泡在蒸馏水中 1,2,3 h;3)室温下浸泡在碱性镀镍液中 1,2,3 h,镀液配方见表 1;4)恒温 50 ℃下浸泡在碱性镀镍液中 1,2,3 h,镀液仍同表 1。试验后,目测薄膜是否起泡、剥离,并用棉球擦拭,观察其是否破损、剥离,从而定性评价薄膜在试验条件下的稳定性。

表 1 碱性化学镀镍液配方

Tab. 1 Composition of alkaline electroless nickel plating solution

成分	NiSO ₄	NaH ₂ PO ₂	C ₆ H ₅ O ₇ Na ₃	CH ₃ COONa
浓度/ (mol·L ⁻¹)	0.125 5	0.226 4	0.217 6	0.243 9

实验结果表明,制备的聚乙烯醇薄膜经各项稳定性试验后,表现出良好的稳定性,说明在实验时间内,该薄膜在碱性化学镀镍工艺所涉及的大气环境和溶液环境中具有良好的稳定性,可在后续活化及化学镀镍过程中使用。

1.2 膜的前处理工艺

1) 偶联剂溶液的配制。称取 1.2 g 某有机硅烷偶联剂(APTS),加入到 20 g 无水乙醇中,在 40 ℃ 水浴条件下充分搅匀。

2) 胶体钯溶液的配制。分别配制氯化钯和氯化亚锡的盐酸溶液,升温至 70 ℃后将两者混合,搅拌 20 min,得到溶液 L1。然后配制一定浓度的氯化钠水溶液,升温至 60 ℃,与 L1 混合后充分搅拌,再于 65 ℃下保温 4 h,静置 2 d 备用。

3) 改性处理过程:将膜(载片上)浸入偶联剂溶液→40 ℃下偶联 6 h→干燥。

4) 活化处理过程:改性处理后的膜(载片上)→浸入胶体钯溶液活化 30 min→水洗→盐酸溶液解胶→水洗→干燥。

1.3 化学镀镍

镀液配方见表 1,施镀在搅拌的条件下进行,镀液 pH=8,施镀温度 50 ℃,施镀时间 3 h。

2 结果与讨论

2.1 膜表面偶联改性效果

用 NICOLET 5700 型傅立叶变换红外光谱仪对

材料经偶联剂处理前后的表面进行表征,结果见图 1。图 1a 中,在 3 300~3 600 cm⁻¹ 区域内未出现很宽的吸收峰,表明空白载片表面不含醇羟基。经过偶联处理后,载片表面的红外谱图有了显著变化,见图 1b。这种变化可以从偶联剂分子与聚乙烯醇薄膜之间的化学键合情况得到解释:所用偶联剂的分子构型可简单表示成 NH₂-R-Si-M₃ (R 是烷基链, M 是烷氧基),在偶联过程中, M 基团与膜表面的羟基氢键合,以小分子醇的形式从偶联剂上脱落下来;与此同时,偶联剂上的硅与膜表面的羟基氧以共价键形式结合,从而较牢固地吸附在膜表层。由此改性后的膜层氨基朝外,从而在 1 149 cm⁻¹ 处表征出偶联剂上 Si-O 键的特征吸收峰,在 2 815 cm⁻¹ 和 2 931 cm⁻¹ 处表征出烷基链上 C_{sp3}-H 的特征振动频率,在 3 500 cm⁻¹ 和 3 255 cm⁻¹ 处表征出的双峰则是由烷基链末端伯胺基上 N-H 的振动吸收所贡献的。因此可以判断,膜表面发生了偶联剂的有效改性。

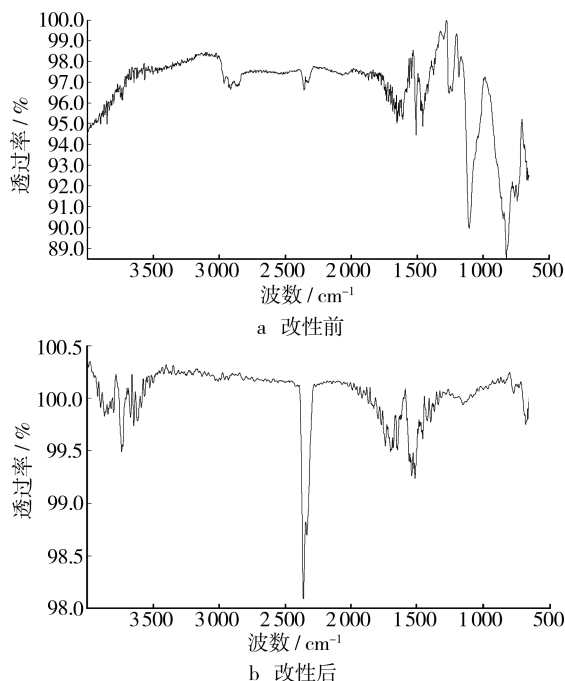


图 1 改性前后载片表面的红外光谱

Fig. 1 Infrared reflection spectra of the surfaces of samples before and after coupling treatment

2.2 活化机理分析及化学镀镍效果

实验中,活化工艺采用敏化、活化一步完成的胶体钯活化法,添加的氯化钠溶液起着提高胶体钯在大气环境中稳定性的作用。将偶联完毕的载膜基片浸入胶体钯溶液后,深褐色的活化液逐渐变成浅褐色,并有褐色絮状沉淀产生。随后将载带有功能膜的基片进行解胶—水洗—干燥,之后进行化学镀镍。施镀结果表明,得到的镀层均匀、牢固、金属色泽好(浅银灰色),将膜

从载片上取下,镀层依然良好存在。由此可以判断,在聚乙烯醇薄膜上进行的偶联改性—活化—化学镀镍过程得到了有效实施。

活化机理分析如下:在载片上进行制膜—偶联处理后,表面朝外的胺基氮原子上的外层电子有 5 个,分别占据的轨道情况为 $2s^2 2p^3$,而胶体钯活化后,被氯化亚锡还原的金属钯的价层电子构型是 $4d^{10} 5s^0 5p^0$,这种构型为接受含有孤对电子的配体以形成配位键创造了条件,因此研究对象中的 N 与 Pd 之间通过 σ 配位键的作用牢固地结合在一起,机理示意图 2。活化过程完成之后,包裹在钯四周的锡胶层经酸解胶后脱去,裸露出的钯可以在接下来的化学镀镍中发挥作用。

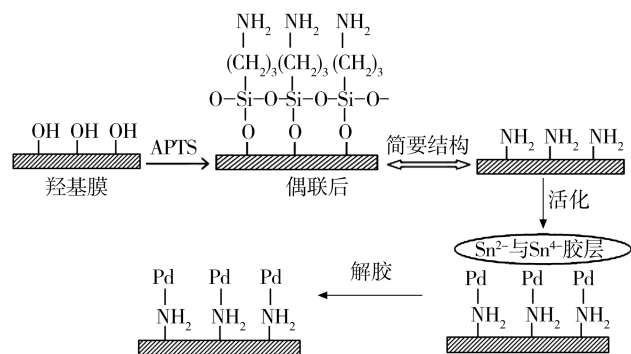


图 2 羟基膜的偶联—活化过程

Fig. 2 Coupling and activation of the films with —OH groups

3 结语

借助材料表面的偶联改性技术,可以在羟基富集

膜上制备出品质较好的金属镍镀层,这种加载镍的方法可以推广到聚乙烯醇等富含羟基的高分子材料上使用。由于是在独立于电池的半导体材料表面之外制作镍加载层,因此,这种方法不会给核电池中换能单元的半导体材料表层造成结构性损伤。文中描述的制备镍镀层的方法有望用于今后在曲面核电池中放射性同位素镍-63 的加载,但膜材料的筛选、偶联条件等尚有待进一步深入研究。

[参 考 文 献]

- [1] Liu C M, Liu W L, Hsieh S H, et al. Interfacial Reactions of Electroless Nickel Thin Films on silicon[J]. Applied Surface Science, 2005, 243: 259—264.
- [2] Liu W L, Chen W J, Tsai T K, et al. Effect of Nickel on the Initial Growth Behavior of Electroless Ni-Co-P Alloy on Silicon Substrate[J]. Applied Surface Science, 2007, 253: 3843—3848.
- [3] Nao Takano, Naohiro Hosoda, Taro Yamada, et al. Effect of Oxidized Silicon Surface on Chemical Deposition of Nickel on n-Type Silicon Wafer[J]. Electrochimica Acta, 1999, 44: 3743—3749.
- [4] Gao Ji-ning, Tang Fang-qiong, Ren Jun. Electroless Nickel Deposition on Amino-functionalized Silica Spheres[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 200: 2249—2252.
- [5] Abraham Ulman. Formation and Structure of Self-assembled Monolayers[J]. Chemical Reviews, 1996, 96 (4): 1533—1554.

(上接第 49 页)

- [4] Montemor M F, Simões A M, Ferreira M G S. Composition and Behavior of Cerium Films on Galvanized Steel [J]. Progress in Organic Coatings, 2001, 43(4): 274—281.
- [5] Ferreira M G S, Duarte R G, Montemor M F, et al. Silanes and Rare Earth Salts as Chromate Replacers for Pre-treatments on Galvanized Steel[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(17/18): 2927—2935.
- [6] Arenas M A, De Damborenea J. Protection of Zn-Ti-Cu Alloy by Cerium Trichloride as Corrosion Inhibitor[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 200(7): 2085—2091.
- [7] Hinton B R W, Ryan N E, Arnott D R. The Inhibition of Aluminum Alloy Corrosion by Rare Earth Metal Cations [J]. Corrosion Australians, 1985, 10(3): 12—17.
- [8] Montemor M F, Ferreira M G S. Corrosion Performance of a Two-step Pre-treatment for Galvanized Steel Based

on Lanthanum Nitrate and Silanes[J]. Surface and Interface Analysis, 2004, 36: 773—776.

- [9] Aramaki K. The Inhibition Effects of Cation Inhibitors on Corrosion of Zinc in Aerated 0.5 M NaCl[J]. Corrosion Science, 2001, 43(5): 1573—1588.
- [10] Aramaki K. The Inhibition Effects of Chromate-free, Anion Inhibitors on Corrosion of Zinc in Aerated 0.5 M NaCl [J]. Corrosion Science, 2001, 43(3): 591—604.
- [11] 林碧兰, 孔纲, 卢锦堂. 热镀锌层上磷酸锌转化膜的生长与耐蚀性[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(5): 800—806.
- [12] Lin Bi-lan, Lu Jin-tang, Kong Gang. Composition and Performance of the Composite Coatings Obtained by Phosphating and Cerium Nitrate Post-sealing on Galvanized Steel[J]. Journal of Rare Earths, 2007, 25(SI): 461—464.