

文章编号:1671-6833(2009)01-0039-04

Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层的制备与性能

朱绍峰^{1,2}, 吴玉程¹, 黄新民¹

(1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 安徽建筑工业学院 材料与化学工程学院, 安徽 合肥 230022)

摘 要: 采用电泳沉积-化学镀两步法制备了化学镀 Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层, 研究了电场强度、电流及电泳时间对电泳工艺的影响, 确定了合适的化学镀工艺参数, 用 X 射线衍射和扫描电镜对复合镀层的结构进行分析, 测试了复合镀层的显微硬度, 用甲基橙为模型反应物对复合镀层进行光催化降解实验。实验结果表明, 纳米 TiO₂ 颗粒在复合镀层中分布均匀, 在镀态下和经过热处理后复合镀层显微硬度均高于化学镀镍磷合金, 复合镀层催化效果与纳米二氧化钛涂层相当。

关键词: 电泳沉积; 化学镀; 复合镀层

中图分类号: TG 174.4

文献标识码: A

0 引言

将一种或多种不溶性固体微粒均匀夹杂在金属沉积层中, 形成同时具有基质金属和固体微粒两类物质综合性能的复合镀层。由于纳米粒子具有量子尺寸效应、小尺寸效应、表面与界面效应、宏观量子隧道效应等, 它具有特殊的磁性、光学、力学、电学(超导)、电化学催化性能以及特殊的机械性能、耐磨、减震、巨弹性模量效应^[1]。将纳米量级的不溶微粒取代微米颗粒形成纳米复合镀层从而使化学镀层复合了纳米材料的特异功能, 纳米复合镀层是具有广阔应用前景的一类复合镀层^[2]。利用化学镀、电镀、电刷镀等方法制备纳米复合镀层的研究已有很多报道^[3-9], 这些方法存在纳米固体颗粒包覆量较低的问题。作者采用在铜基体上先电泳沉积一层纳米 TiO₂ 粉体, 再用化学镀镍的方法沉积镍磷合金, 利用镍磷合金填充 TiO₂ 粉体空隙, 获得 Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层的方法。

1 实验方法

实验采用的 TiO₂ 粉体平均粒径为 20 nm, 锐钛矿型。铜基体尺寸为 20 mm × 30 mm, 厚度为 1.5 mm。用 SiC 砂纸打磨后, 在丙酮中超声清洗

5 min, 取出在室温下空气中干燥。将铜片放入 1% 的 SnCl₂ 溶液中浸渍 1 min, 用水冲洗后, 浸入 0.1% 的 PdCl₂ 溶液中 30 s, 水洗后晾干备用。电泳沉积采用 EPS100 型电泳仪, 用石墨做阳极, 采用夹持装置, 使铜试样在实验过程中与石墨电极保持平行, 且二者之间的距离可调。电泳沉积后, 使样品缓慢干燥。

将电泳沉积后的样品置入化学镀镍溶液, 镀液的组成为: 硫酸镍 25 g/L; 次亚磷酸钠 20 g/L; 柠檬酸三钠 40 g/L; 乙酸钠 15 g/L。镀液温度为 30 ℃, pH 值 5.8。沉积后将样品取出, 用水冲洗后烘干。样品制备后用 SN-3400 扫描电子显微镜观察复合镀层的形貌, 用金相显微镜观察复合镀层横截面的组织。用 D/max-rB 型 XRD 衍射仪分析复合镀层的结构, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描速度为 0.8 °/min。用 71 型显微硬度计测定复合镀层显微硬度, 试验载荷为 0.98 N, 加载时间为 10 s。将 50 mL 质量浓度为 10 mg/L 的甲基橙溶液置于培养皿中, 分别将 Ni-P 镀层、Ni-P-TiO₂ 复合镀层、TiO₂ 涂层及纯粹甲基橙溶液进行实验, 选用紫外光灯(功率为 30 W)直接照射, 保持培养皿与灯管的距离为 30 cm。辐照一定时间, 将溶液定容为 50 mL 后, 在 465 nm 波长下, 用 721 型分光光度计测定溶液的吸光度。利

收稿日期: 2008-09-15; 修订日期: 2008-10-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20571022); 教育部博士点基金资助项目(20060359011)。

作者简介: 朱绍峰(1966-), 男, 江苏沛县人, 副教授, 合肥工业大学博士研究生, 主要从事纳米材料研究。E-mail: zhushf@aia.edu.cn.

用光催化实验前后吸光度的变化率表征光催化效果。

2 实验结果与讨论

2.1 电泳实验

2.1.1 电场强度对沉积层质量的影响

从图 1 中可以看出, TiO_2 涂层质量随着电极间电压的增加而增加. 在电极间电压为 50 ~ 70 V 时, TiO_2 涂层质量随着电压的增加较稳定, 到 80 V 就骤然增加. 随着极间电压的增高, 涂层表面质量下降, 涂层均匀性差, 这主要由于在高电压下, 基体的电场分布不均匀, 电泳沉积过程中粒子就更容易集聚到易发生沉积的地方, 如基体的尖端或突出或比较尖锐的地方, 造成涂层的不均匀.

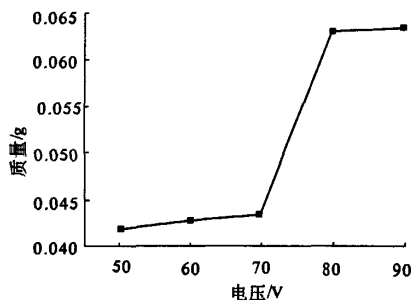


图 1 电压对沉积层质量的影响

Fig. 1 Effect of voltage on the mass of deposit

2.1.2 电流对沉积层质量的影响

从图 2 可以看出, 二氧化钛涂层的质量随着电流的增加而增加. 虽然电流越低, 二氧化钛涂层量少; 电流越高, 二氧化钛涂层越厚; 但在电流较高时, 涂层表面缺陷也越多.

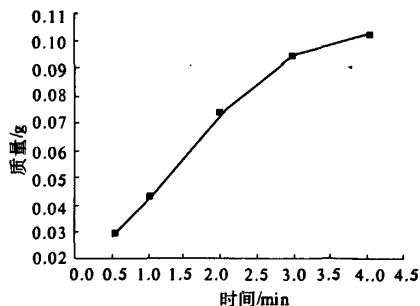


图 2 电泳时间对沉积层质量的影响

Fig. 2 Effect of time on the mass of deposit

2.1.3 电泳时间对沉积层质量的影响

从图 3 可以看出, 随着沉积时间的增加, 沉积

量逐渐增加. 但随着时间的延长, 沉积量增加的速度趋于缓慢. 原因在于, 一旦沉积一层粒子后, 沉积物消耗了一定的电压降, 致使表面电压降低, 电场强度减小, 导致沉积速度逐渐减缓.

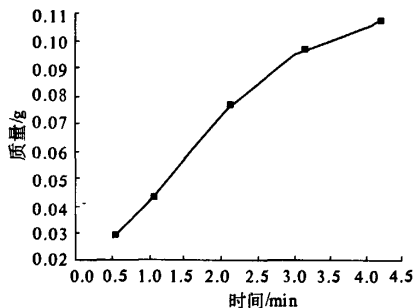


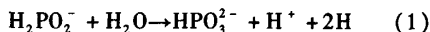
图 3 电泳时间对沉积层质量的影响

Fig. 3 Effect of time on the mass of deposit

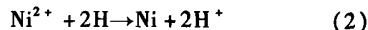
2.2 化学镀

化学镀是在具有催化活性的表面上的自催化反应过程, 将电泳沉积获得的样品放入化学镀溶液中, 镀液将从 TiO_2 颗粒空隙进入铜基体表面, 经活化处理的铜表面具有自催化作用. 以次亚磷酸盐为还原剂的化学镀过程中, 将发生以下反应^[10]

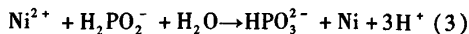
H_2PO_2^- 在具有催化性质的基体表面上受到催化作用, 分解出初生态原子氢:



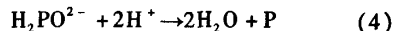
所放出来的初生态原子氢将吸附在具有催化活性表面上的 Ni^{2+} 还原成金属镍, 并沉积于基体表面上



将式(1)和式(2)相加得到此氧化还原反应的总反应式:



由次亚磷酸根分解而产生的磷, 与镍共同沉积而形成镍磷合金:



原子态的氢结合成氢气而析出



由上述反应可知, 在化学镀过程中将产生 H_2 , 化学镀过程如果反应剧烈, 生成的气体则会破坏电泳沉积层. 化学镀过程涉及镀液中离子迁移, 化学镀沉积速度与镀液中离子浓度、镀液温度、镀液 PH 值等因素有关, 在酸性化学镀镍溶液操作条件下, 反应温度越高、镀液 PH 值越高, 反应速度越快. 但镀液温度和镀液 PH 值过低, 则反

应无法进行. 试验表明, 在镀液温度为 30 ℃, pH 值为 5.8 时, 可以在铜基体上发生化学镀反应而不破坏电泳沉积层.

2.3 复合镀层组织结构分析

图 4 是 Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层表面形貌照片, 可以看出复合镀层颗粒分布均匀. 图 5 是 Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层横截面的金相照片, 复合镀层厚度约 20 μm, 在铜基体及镀层表面均可观察到 Ni-P 颗粒.

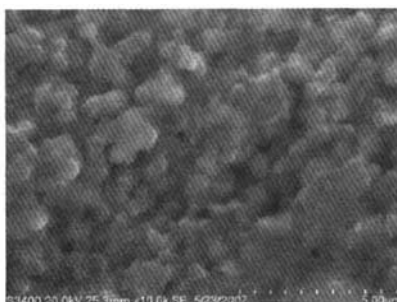


图 4 Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层表面形貌

Fig.4 Surface morphology of Ni-P - nanometer TiO₂ composite coatings

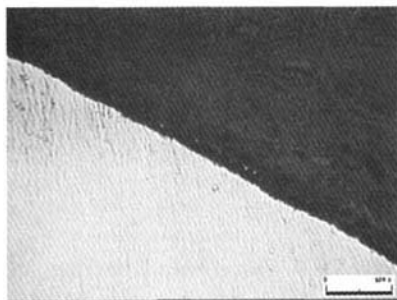


图 5 复合镀层横截面

Fig.5 Section morphology of composite coatings

图 6 是 Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层 X 射线衍射分析, 图中出现了 TiO₂ 的衍射峰、镍的衍射峰和基体铜的衍射峰. 在衍射角 44° 附近, 除出现镍的 (111) 面强的衍射峰外, 还有漫散射的“馒头”峰, 表明镍磷合金存在结晶态和非晶态两种结构形态, 因此, 镀态下 Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层是由结晶态和非晶态 Ni-P 合金及锐钛矿型纳米 TiO₂ 组成的.

2.4 复合镀层显微硬度

图 7 是复合镀层及镍磷合金镀层在镀态下及不同温度 1 h 热处理后镀层显微硬度的变化曲线. 可以看出, 镀态下复合镀层的显微硬度高于镍磷合金镀层, 经不同温度热处理后, 两者在 400 ℃

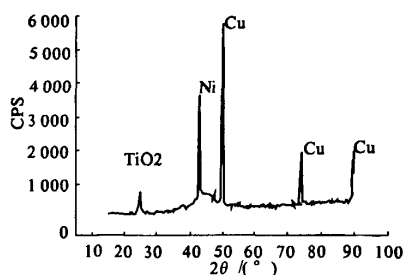


图 6 Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层 X 射线衍射图

Fig.6 XRD pattern of Ni-P - nanometer TiO₂ composite coatings

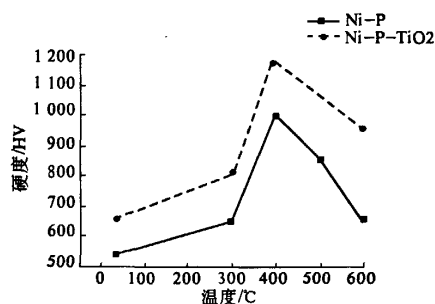


图 7 热处理对 Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层显微硬度的影响

Fig.7 Effect of heat treatment on microhardness of Ni-P - nanometer TiO₂ composite coatings

附近均出现最大硬度峰值(图 7), 在相同热处理温度下, 复合镀层的显微硬度均高于镍磷合金镀层.

2.5 复合镀层光催化特性

当紫外光照射在浸入到甲基橙溶液中的 TiO₂ 上时, n 型半导体 TiO₂ 光阳极受能量大于带隙能 $E = 3.2 \text{ eV}$ 的光激发后, 价带上的电子被激发跃过禁带进入导带, 并在价带上留下空穴, 移向 TiO₂ 表面, 从而在半导体 TiO₂ 中产生光生电子-空穴对, 空穴和电子与吸附于其表面的 H₂O 和 O 形成氧化活性很强的 OH· 自由基 O²⁻ 基团, 可以使甲基橙氧化, 并且降解为无机离子和二氧化碳^[11]. 分别测量不同样品经 12 h 和 24 h 紫外光照射后, 甲基橙溶液的吸光度, 用脱色率 η 表征光催化效果.

$$\eta = (A_0 - A) / A_0 \times 100\% \quad (6)$$

式中: A_0 为未进行光化试验前溶液的吸光度; A 为光化试验一段时间后溶液的吸光度. 表 1 是不同涂层对甲基橙溶液光降解效果比较. 从表 1 中可以看出, Ni-P 合金镀层对甲基橙的降解几乎

没有催化作用. Ni-P-TiO₂复合镀层对甲基橙有降解作用,其催化效果与纳米二氧化钛涂层相当.

表1 脱色率与辐照时间的关系

Tab.1 Relationship of absorbance and irradiated time

试验条件	吸光度变化率/%	
	12 h	24 h
Ni-P 镀层	0	0
Ni-P-TiO ₂	23	28
二氧化钛涂层	26	32

3 结论

采用电泳沉积工艺获得纳米二氧化钛涂层,经随后进行的化学镀获得 Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层,镀态下 Ni-P/纳米 TiO₂ 复合镀层是由两种结晶状态的 Ni-P 合金和锐钛矿型纳米 TiO₂ 组成,纳米 TiO₂ 颗粒在复合镀层中分布均匀,复合镀层显微硬度高于镍磷合金,用甲基橙溶液进行的光催化反应表明,复合镀层催化效果与纳米二氧化钛涂层相当.

参考文献:

- [1] 张立德,牟季美. 纳米材料学[M]. 沈阳:辽宁沈阳科学技术出版社,1994.
- [2] 张凤桥,季孟波,李兰兰,等. 纳米粒子复合镀的研究现状[J]. 电镀与精饰. 2005,27(6):18-23.
- [3] 吴玉程,叶敏,解挺,等. 电沉积二氧化钛功能薄膜的制备与组织转变研究[J]. 人工晶体学报. 2006,35(3):612-616.
- [4] 杨战争,吕广庶,蔡刚毅. Ni-P-纳米金刚石化学复合镀研究[J]. 电镀与涂饰. 2006,25(10):5-7.
- [5] XUE Y J, LI J S, MA W, et al. Sliding wear behaviors of electrodeposited nickel composite coatings containing micrometer and nanometer La₂O₃ particles [J]. J. MATER SCI. 2006,41:1781-1784.
- [6] 蒋斌,徐滨士,董世运,等. 电刷镀纳米颗粒复合镀层的组织与沉积过程[J]. 表面技术. 2005,34(3):16-17.
- [7] CARAC G, BENEAL, ITICESCU C, et al. Codeposition of cerium oxide with nickel and cobalt: correlation between microstructure and microhardness [J]. Surface Engineering. 2004, 20(5):353-359.
- [8] CHEN C K, HON M H. The morphology and mechanical properties of TiN/Ni-P-SiC hybrid coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, (155): 214-220.
- [9] 孔纪兰,周上祺,任勤,等. 镍磷-纳米碳管复合镀层的力学性能[J]. 复合材料学报. 2006,23(5):17-23.
- [10] 李宁,袁国伟,黎德育. 化学镀镍基合金理论与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2000.
- [11] 黄新民,钱利华,吴玉程,等. 纳米颗粒 TiO₂ 化学复合镀层的功能特性[J]. 金属功能材料. 2004,11(2):16-19.

Preparation and Properties of Ni-P-Nano TiO₂ Composite Coatings

ZHU Shao-feng^{1,2}, WU Yu-cheng¹, HUANG Xin-min¹

(1. School of Materials and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China; 2. Department of Material and Chemical Engineering, Anhui Institute of Architecture & Industry, Hefei 230022, China)

Abstract: In this paper, Ni-P-nanometer TiO₂ composite coatings were prepared by electrophoretically deposit and electroless plating Ni-P alloy. The effect of the applied electric field strength, electric current and deposition durations on electrophoretically depositing were studied. Suitable technological parameters of electroless plating Ni-P solution were obtained. The microstructure of the composite coating was analyzed by XRD and SEM. The microhardness values of the composite coatings were tested. The methyl orange solution was used as the reactant to evaluate the photocatalytic activity of the catalyst samples. The results show that, nanometer TiO₂ particles are distributed uniformly in the composite coating. The microhardness values of the composite coatings are higher than those of Ni-P alloy coatings. The photocatalytic property of the composite coating is as good as that of nanometer TiO₂ coating.

Key words: electrophoretical deposition; electroless plating; composite coating