

NiCoP 合金包覆空心微珠粉体的制备^{*}

徐 坚¹ 熊惟皓¹ 曾爱香^{1,2} 王采芳¹

(1 华中科技大学模具技术国家重点实验室,武汉 430074)

(2 长沙理工大学化学系,长沙 410077)

摘 要 采用粉体化学镀技术,以 AgNO_3 取代常见的贵金属盐 PdCl_2 作为活化剂, H_2PO_2^- 取代 Sn^{2+} 作为还原剂,在空心微珠表面包覆 NiCoP 合金。利用扫描电镜、能谱分析仪分析包覆层的形貌和成分。结果表明 NiCoP 合金均匀包覆在空心微珠表面。并提出了这种改进工艺的一种可能的机理。

关键词 粉体化学镀,表面改性,NiCoP 合金,空心微珠, AgNO_3 ,活化剂

Preparation of NiCoP Alloy-coating of Cenosphere Particles

Xu Jian¹ Xiong Weihao¹ Zeng Aixiang^{1,2} Wang Caifang¹

(1 State Key Laboratory of Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(2 Chemical Department, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410077)

Abstract Replacing the conventional PdCl_2 activator with AgNO_3 activator and replacing Sn^{2+} with H_2PO_2^- as the reducing agent, NiCoP alloy-coating of cenosphere particles is prepared by using the powder electroless coating. The morphology and composition of the cenosphere particles are characterized by means of SEM and EDX. Experimental results show that NiCoP alloys uniformly cover the surface of the cenosphere particles. The possible mechanism of modified NiCoP alloy-coating of cenosphere particles is suggested.

Key words Powder electroless coating, Surface modification, NiCoP-alloy, Cenosphere particle, Silver nitrate, Activator

1 引言

粉煤灰空心微珠是热电厂排放出的一种轻质、中空、细小的球形颗粒,其主要化学成分是硅和铝的氧化物。空心微珠通常作为复合材料的填料使用,空心微珠的加入,不仅能降低基体的密度,而且能提高基体的强度、模量、耐磨性、尺寸稳定性、绝缘性等,因而广泛应用于航空航天、机械、建材、塑料、橡胶、涂料、冶金、航海、电绝缘及军事领域等^[1]。

空心微珠粉体密度较小,对其表面进行金属化处理,可以取代密度较大的金属粉体用于电磁波

吸收(RAM)或电磁屏蔽(EMI)材料的制备,主要问题在于如何使金属或合金均匀包覆在微珠的表面。材料的表面改性技术有多种,如物理气相沉积、化学气相沉积、真空溅射、机械球磨、羰基化合物热分解等等,但由于粉体本身粒径较小、比表面积大,上述方法对于粉体表面改性有一定难度。目前对于空心微珠表面改性主要采用粉体化学镀方法,它具有设备简单、操作方便、包覆效果好等优点^[2~4]。

由于空心微珠的主要成分是金属氧化物,对化学镀 NiCoP 合金不具有催化作用,因而在进行化学

收稿日期:2003-12-18

*湖南省教育厅优秀青年基金资助:03B 002

徐坚,1978年出生,硕士研究生,主要从事纳米微米复合材料技术的研究工作

宇航材料工艺 2004年 第5期

— 49 —

镀之前需经敏化、活化两步处理,使空心微珠表面在化学镀之前形成一定的催化活性中心。目前,大部分是采用 SnCl_2 作为敏化剂, PdCl_2 作为活化剂。以 Pd 作为催化剂,需消耗较多的贵金属,且工艺复杂;为此我们采用较廉价的 AgNO_3 代替 PdCl_2 作为活化剂, H_2PO_2^- 取代 Sn^{2+} 作为还原剂,经敏化、活化两步处理制备 NiCoP 合金包覆的空心微珠粉体^[2,5,6]。

2 实验

2.1 原料及设备

粉煤灰空心微珠(平均粒径 $10\ \mu\text{m}$)、 AgNO_3 (99%)、 NH_4OH (28.0% ~ 30.0% NH_3)、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98.5%)、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%)、 $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%)、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (99%)、磁力搅拌器、电动搅拌器、超声波清洗器(频率为 40 kHz, 100 W)等。

2.2 试样制备

将 2 g 经过碱洗的空心微珠加入到一定浓度的银氨溶液中,磁力搅拌 2 h 后,过滤、干燥。将经过敏化后的微珠加入到次亚磷酸钠溶液中进行活化 0.5 h,过滤并经去离子水清洗后,略干燥再加入到碱性的化学镀液(其中主盐为含有适量浓度的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 络合离子, H_2PO_2^- 为还原剂)中去,并开始超声振荡。待有剧烈反应现象发生后,加入电动搅拌,同时连续添加镀液,使涂覆层增厚。当不再有明显气泡产生后,开始过滤,并用去离子水清洗。经包覆后的空心微珠粉体置于 110 干燥箱内,干燥 2 h 即得样品。

2.3 测试仪器

空心微珠表面形貌分析: JEOL JSM - 5160LV 型扫描电子显微镜 (SEM); 空心微珠表面成分分析: NORAN 692A - 1sp 型能谱仪 (EDX)。

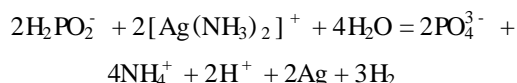
3 结果与讨论

3.1 改进的化学镀 NiCoP 合金的工艺机理^[6,7]

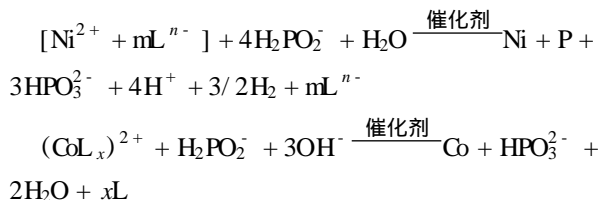
在空心微珠化学镀过程中,通常是经过敏化、活化后,以被还原出的单质 Pd 吸附在空心微珠表面,作为化学镀反应的催化剂。考虑到 Ag^+ 具有很强的氧化性,同时单质 Ag 亦可作为化学镀的催化剂,因此我们考虑了新的工艺过程。

经过清洗的空心微珠在碱性的银氨溶液中充分

搅拌分散后,银氨络合离子将吸附在空心微珠表面,使空心微珠表面带一定的正电荷;将经过银氨处理过的微珠再加入到次亚磷酸钠溶液中时,具有还原性的 H_2PO_2^- 容易被分散及被表面带正电荷的空心微珠吸引,直接将 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 还原为单质 Ag 均匀分布在空心微珠表面,作为后续化学镀过程中反应的催化形核中心,达到了活化目的。这主要是因为碱性条件下 $\text{HPO}_3^{2-} / \text{H}_2\text{PO}_2^-$ 的标准电极电位为 $E^0 = -1.57\ \text{V}$, 因此, H_2PO_2^- 具有很强的还原性。而 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Ag}$ 的标准电极电位为 $E^0 = +0.373\ \text{V}$, 标准电池电动势: $E^0 = +0.373\ \text{V} - (-1.57\ \text{V}) = 1.943\ \text{V}$, 为正值,所以该反应可以自发进行,且无需外加催化剂, H_2PO_2^- 甚至可以被氧化为 PO_4^{3-} , 反应方程式可表示为:



经过敏化、活化两步处理后在微珠表面有单质 Ag 析出,在它的催化作用下,化学镀液中络合的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 分别被还原为单质。一旦有 Ni 和 Co 析出,它们具有自催化性,反应可以持续剧烈进行。随着镀液中 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 离子及还原剂浓度的降低,反应速度逐渐减小,若要持续反应,需不断地补加镀液,才能使微珠包覆完全,其化学反应方程式分别为^[7]:



式中 L 表示络合剂。

3.2 超声振荡的作用^[8]

由于空心微珠的平均粒径较小(约 $10\ \mu\text{m}$)且其密度比镀液大,容易出现团聚和沉降的现象,这对粉体化学镀的质量极为不利。实验表明,在没有超声振荡的条件下,粉体化学镀过程很难,甚至不能顺利进行下去;采用超声振荡的方式,则可取得较好的效果。

在超声波 (16 kHz) 的作用下,液体内部某一瞬间压力突然减小,随后的瞬间压力突然增大。压力

宇航材料工艺 2004 年 第 5 期

减小时,溶液内产生很多真空小空穴,溶解在液体中的气体被吸入空穴形成气泡,产生“空化泡”。在它产生后的瞬间,由于外压增大,气泡被压破,会产生瞬间高温高压,从而加速液体内部的搅拌和对流,促进了物质的扩散和微粒的分散。通过超声波空化搅拌作用,一方面增加了反应界面处反应物和反应产物(H_2 、 HPO_3^{2-} 等)的扩散,增加反应活性,提高镀速;另一方面,使粉体能很好地分散在镀液中,保证反应均匀和完全,防止产生小微珠团聚,从而使NiCoP合金能均匀地包覆在每个空心微珠表面。

3.3 SEM/EDX分析

图1为未包覆前空心微珠的形貌,可以看出微粒是中空的,粒度不均匀,并且那些特别细小的微珠会团聚在一起。图2是化学镀前空心微珠粉体的能谱图,它表明在未进行化学镀之前,微珠表面的主要成分是 Al_2O_3 和 SiO_2 ,同时还有微量的K、Mg、Ti、Fe、Ca、Cu等元素,但无Ni、Co、P的存在。图3为部分包覆空心微珠的背散射电子像,其中有明亮、细小的颗粒均匀地分布在空心微珠表面。图4为空心微珠表面包覆层颗粒的能谱图,它表明这些颗粒中有大量的NiCoP元素的存在,因此图3中的明亮、细小的颗粒即为包覆在空心微珠表面的NiCoP合金。从SEM照片中可以看出,在化学镀过程中,合金是从分布在空心微珠表面的催化活性点开始生长,随着镀液的不补充,化学镀时间的持续,在自催化的作用下合金颗粒逐渐长大,连成一体,包覆整个空心微珠,如图5所示。



图1 化学镀前的空心微珠

Fig. 1 SEM micrograph of cenosphere particles before electroless coating

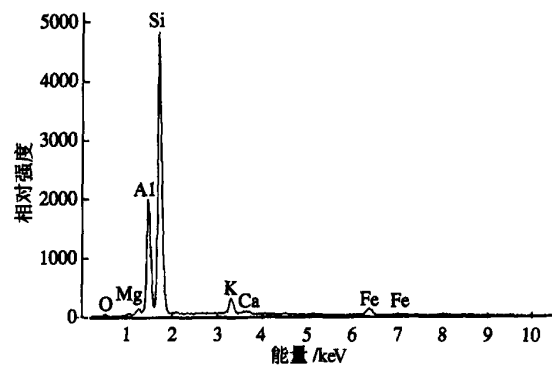


图2 化学镀前空心微珠表面能谱分析

Fig. 2 EDX analysis of cenosphere particles before electroless coating

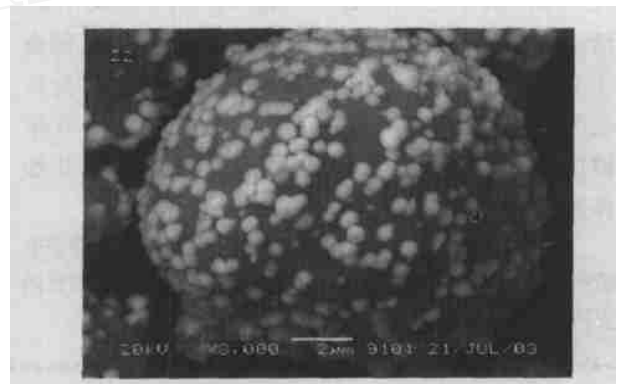


图3 化学镀过程中部分包覆的空心微珠

Fig. 3 Micrograph of partially coated cenosphere particles during electroless coating

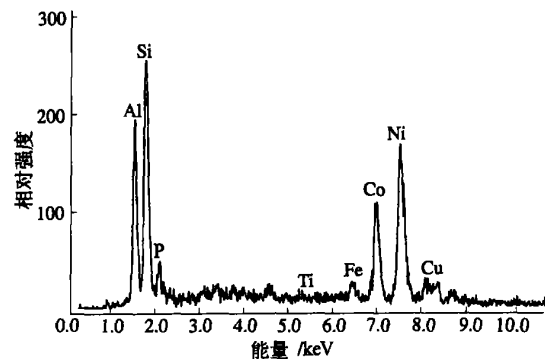


图4 合金部分包覆空心微珠表面能谱分析

Fig. 4 EDX analysis of partially coated cenosphere particles



图5 已被合金完整包覆的空心微珠

Fig. 5 Micrograph of NiCoP-coated cenosphere particles

4 结论

采用粉体化学镀法,以 AgNO_3 取代 PdCl_2 作为活化剂,利用 H_2PO_2^- 的还原性完成活化过程,制备了 NiCoP 合金包覆的空心微珠粉末,SEM、EDX 分析表明 NiCoP 合金包覆在空心微珠表面。在粉体化学镀过程中使用超声振荡能够促进反应发生,防止粉体颗粒的团聚。

致谢 感谢长沙矿冶研究院电镜室田建飞教授提供电镜照片及能谱分析图,长沙理工大学化学系老师对本项目的支持和帮助。

参考文献

- 1 Kolay P K, Singh D N. Physical, chemical, mineralogical, and thermal properties of cenospheres from an ash lagoon. *Cement and Concrete Research*, 2001;31:539~542
- 2 魏美玲,任卫,程之强,何子臣,高杰. 超细陶瓷粉及铁粉的表面化学包覆改性的研究. *现代技术陶瓷*,2000;(1):3~6
- 3 葛凯勇,王群,毛倩谨,于彩霞,周美玲. 空心微珠表面改性及其吸波特性. *功能材料与器件学报*,2003;9(1):67~70
- 4 田彦文,邵忠财,翟玉春,李保山. 化学镀法制备 Ni 包覆 ZrO_2 微粉. *腐蚀科学与防护技术*,1998;10(6):355~357
- 5 张金升,尹衍升,吕忆农,张银燕,马来鹏,张淑卿. 磁性流体中纳米 Fe_3O_4 粒子包覆结构的研究. *中国科学(E 辑)*,2003;33(7):609~613
- 6 马智勇. 化学镀法制备纳米 Co- Al_2O_3 复合粉末的研究. *浙江大学硕士学位论文*,2002
- 7 姜晓霞,沈伟. *化学镀理论及实践*. 北京:国防工业出版社,2000
- 8 Shukla S, Seal S, Rahaman Z, Scammon K. Electroless copper coating of cenospheres using silver nitrate activator. *Materials Letters*, 2002;57:151~156

(编辑 李洪泉)

《涂料工业》征订启事

《涂料工业》创刊于 1959 年,由中化建常州涂料化工研究院主办,1982 年由原国家科委批准成为第一批向外公开发行的专业刊物。每期定价 15.00 元,大 16 开,月刊,是融学术性、实用性、知识性和信息于一体的综合性刊物。

经过多项学术指标综合评定及同行多位专家评议推荐,《涂料工业》被收录为国家科技部“中国科技论文统计源期刊”(中国科技核心期刊)。《涂料工业》是中国学术期刊综合评价数据库来源期刊;《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》、《万方数字化期刊群》全文收录期刊;美国化学文摘(CA)收录期刊。多年来,《涂料工业》坚持正确的办刊方针,密切科研与生产实践相结合,提高与普及并重,国内外技术兼收并蓄,传播涂料及相关行业的科技信息,使刊物的学术性、导向性和实用性,以及刊物标准化、规范化、装帧质量和发行量(每期发行量近万册,覆盖全国各省市自治区)居国内同类期刊之首。40 多年来,《涂料工业》10 多次获江苏省和原化工部嘉奖,2002 年获第五届全国石油和化工行业优秀期刊评比一等奖,是参评五种涂料期刊中唯一的一等奖,同时获期刊广告一等奖。

国内邮发代号:28-108,国外邮发代号:M551,也可在编辑部订阅。

编辑部地址:常州市机场路北港路口(213016)

发行电话:0519-3299376,传真:0519-3273017

联系人:叶超美 E-mail:pei@coatchina.com