聚苯胺粉体表面 Ni-Co-P 合金镀层试验研究

谢俊磊，施冬梅，杜仕国，闫军
（军械工程学院，河北 石家庄 050003）

[摘 要] 利用化学镀工艺对聚苯胺粉体表面进行金属化改性，使其具有电损耗的同时，兼具磁损耗性能。试验采用 $SnCl_2$ 和 $PbCl_2$ 对聚苯胺粉体表面进行敏化-活化处理，在一定工艺条件下施镀，使其表面包覆 Ni-Co-P 合金镀层，采用 FT-IR、XRD、SEM 等方法对样品进行形貌观察和分析表征，结果表明：使用 $SnCl_2$ 和 $PbCl_2$ 对粉体进行敏化-活化处理，以及在相应工艺条件下施镀，可以在粉体表面得到理想的合金镀层，镀层均匀，包覆完整，有望成为一种新型电磁波吸收剂。

[关键词] 聚苯胺粉体；化学镀；Ni-Co-P 合金
[中图分类号]TQ324.8；TQ153.2 [文献标识码]A [文章编号]1001－3660(2008)05－0017－02

Study on Electroless Plating Ni-Co-P Alloy on the Surface of Polyaniline Powders

XIE Jun-lei, SHI Dong-mei, DU Shi-guo, YAN Jun
(Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China)

[**Abstract**] After surface metallized modification by electroless plating, the polyaniline powders could have both electricity loss and magnetic loss in the radar wave absorbing. Conductive and magnetic cenospheres were fabricated by electroless plating Ni-Co-P alloy films on the surface of polyaniline powders after the pretreatment of sensitization and activation by $SnCl_2$ and $PbCl_2$. FT-IR, XRD and SEM analytical menthods were utilized to characterize the properties and microstructure of the cenosphers coated with Ni-Co-P films by electroless plating. The results indicate that uniform and high quality Ni-Co-P alloy films can be obtained after the sensitization and activation by $SnCl_2$ and $PbCl_2$, and can be a new Yadio-radar absorber.

[**Key words**] Polyaniline powders; Electroless plating; Ni-Co-P alloy

0 引 言

随着航空电子技术及现代科学技术的发展，电磁波吸收材料在军事以及民用方面的重要性越来越显著，世界各国在这方面做了许多工作。传统的吸波材料主要有铁氧体吸波材料、磁性金属粒子吸波材料等，其存在频带窄、密度大等缺点，应用范围受到一定的限制。近年来国内外学者在改进传统吸波材料的同时正致力于新材料的探索，如：纳米材料、导电高聚物、手性材料、空心微珠吸波材料等，从而满足新一代吸波材料的吸收强、频带宽、质量轻、厚度薄的要求[1-4]。

掺杂态聚苯胺粉体属导电高聚物吸波材料，具备导电高聚物吸波材料密度小、中低温稳定性高等优点，在电磁波损耗机理上是介电损耗[5]。Ni、Co 属于磁性吸波材料，具有较高的电导率和磁导率，吸波性能较好，在电磁波损耗机理上是磁损耗，但密度大限制了其应用范围。从理论上来说提高吸波材料吸波性能的基本途径是同时提高介质电损耗和磁损耗[6]，本研究采用化学镀的方法在掺杂态聚苯胺粉体表面均匀的包覆纳米尺度的 Ni、Co 磁性合金镀层，使复合材料兼具电损耗和磁损耗，提高吸波材料的吸波频带和强度，且能改善其密度，扩大了应用范围。

[收稿日期]2008－06－23
[作者简介]谢俊磊(1983－)，男，河南许昌人，在读硕士，主要从事军用防护材料及应用研究。

1 试 验

1.1 原料及设备

聚苯胺粉体(平均粒径 $<10\mu m$)、$NiSO_4 \cdot 6H_2O$(≥98.5%)、$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$(≥99%)、$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$(≥99%)、$(NH_4)_2SO_4$(≥99%)、$SnCl_2 \cdot H_2O$(≥98.5%)、$CoSO_4 \cdot 7H_2O$(≥99.5%)、$PbCl_2$(≥99%)，真空干燥箱、超声波清洗器等。

1.2 化学镀工艺过程

取一定量聚苯胺粉体进行如下处理：

水洗→过滤→酸性 $SnCl_2$ 溶液敏化→过滤→$PbCl_2$ 溶液活化→过滤→化学镀。敏化和活化属于表面预处理的过程，目的是在粉体表面建立起以贵金属为核心的催化中心，对后面的镀覆过程起着关键作用。敏化活化以及镀覆过程在超声波振荡器中完成，每次进行完毕都要将粉体用去离子水洗涤至中性，在烘箱中 40℃烘干。在镀覆过程中，主盐采用硫酸钴和硫酸镍，还原剂选用次磷酸钠，络合剂为柠檬酸钠，缓冲剂为硫酸氨，镀液 pH 值保持在 9。粉体化学镀过程中因其容易沉降，故存在一定的难度，为了防止聚苯胺粉体沉降，镀覆过程采用超声波振荡的同时用玻璃棒进行搅拌，同时温度保持在 80℃。

1.3 分析测试方法

利用美国 IR-200 傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片)分析聚苯胺粉体结构；利用日本 RigaKU D/MAX2500PC 型 X 线衍射

仪对已镀覆粉体进行 X 射线衍射分析(Cu 靶,18kV, 20mA 扫描速度为 5°/min);使用日本日立公司生产的 S-4800I 型冷发射场高分辨率电镜对镀前、镀后的样品进行形貌分析。

2 结果与讨论

2.1 化学镀 Ni-Co-P 的 FT-IR 分析

图 1 为聚苯胺粉体化学镀前的红外分析图谱,可以看到在 1 600cm^{-1}、1 500cm^{-1} 处存在吸收峰,证实了苯环的存在。1 157cm^{-1}、827cm^{-1}处的吸收峰分别是苯环的面内和面外弯曲振动。且 827cm^{-1}处只有 1 个峰,说明苯胺的聚合是相对聚合。506cm^{-1}峰是芳环弯曲振动引起的。图 2 为聚苯胺粉体化学镀 Ni-Co-P 后的红外分析图谱,与图 1 相比,吸收峰的位置没有发生改变,只是吸收峰的强度有所减弱,这是由于在这些基团的表面已镀覆上 1 层 Ni-Co-P 合金,同时也说明聚苯胺粉体在镀前敏化活化以及镀覆的过程,其结构并没有发生改变。

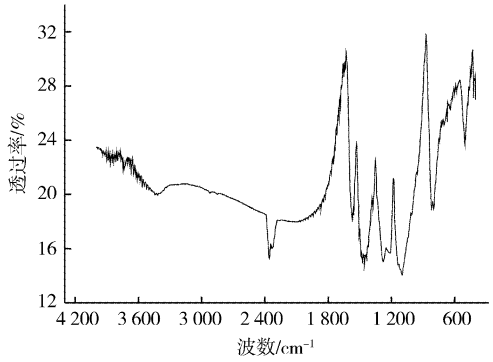


图 1 聚苯胺粉体 FT-IR 图谱

Figure 1 FTIR spectra of polyaniline powders

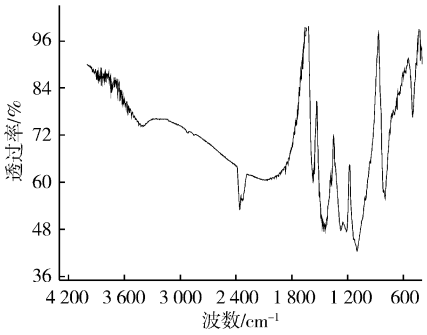


图 2 聚苯胺粉体镀后 FT-IR 图谱

Figure 2 FTIR spectra of polyaniline powders after Ni-Co-P plating

2.2 化学镀 Ni-Co-P 的 XRD 分析

利用 X 射线衍射仪对已镀覆粉体进行 X 射线衍射试验,图 3 为聚苯胺粉体镀后的 X 射线衍射谱线,从图中可以看出,样品在 2θ 为 40° ~53°内出现了 1 个馒头峰,峰型不够平整,夹杂出现了一些锐峰,说明镀层为部分非晶态物质,结合能谱分析为 Ni-Co-P 的非晶衍射峰。

2.3 化学镀 Ni-Co-P 的 SEM 分析

使用冷发射场高分辨率电镜对镀前、镀后的样品进行了观测分析,图 4a、图 4b 分别为聚苯胺粉体镀前和镀后的电镜观测图,可以看出镀前聚苯胺粉体形状不规则,部分团聚在一起,表面有细小的沟壑。镀后,聚苯胺粉体表面的沟壑已看不到,较完整地包覆了 1 层合金镀层,并由于生长速度不均匀而在镀层的表面出现少量球状突起,甚至以单个活性点为中心开始生长,并随着时间的延长,在自催化作用下合金颗粒逐渐增大。

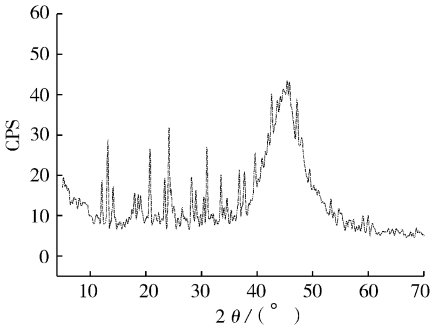
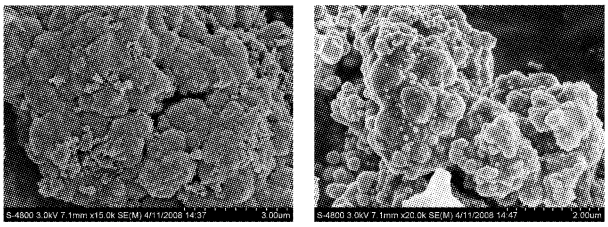


图 3 镀后聚苯胺粉体的 X 射线衍射图谱

Figure 3 XRD spectra of polyaniline powders after Ni-Co-P plating



a 化学镀前 b 化学镀后

图 4 聚苯胺粉体化学镀前后 SEM 图

Figure 4 SEM image of polyaniline powders before and after chemica plating

3 化学镀 Ni-Co-P 机理分析

将聚苯胺粉体加入到酸性 $SnCl_2$ 溶液中进行敏化,经水洗则在粉体颗粒表面生成凝胶状物质膜 $Sn_2(OH)_3Cl$,过滤后,将其加入 $PbCl_2$ 活化液中,发生如下反应:

$$Sn^{2+} + Pb^{2+} = Sn^{4+} + Pb\downarrow$$

生成的金属 Pb 沉积在粉体表面,并作为化学镀 Ni-Co-P 催化活性中心,从而使 Ni-Co-P 合金镀层沉积在聚苯胺粉体表面。Ni-Co-P 合金镀层的沉积反应如下:

$$Ni^{2+} + 2e = Ni\downarrow$$

$$Co^{2+} + 2e = Co\downarrow$$

$$H_2PO_2^- + OH^- = HPO_3^{2-} + H_2\uparrow$$

$$H_2PO_2^- + 2H^+ + e = 2H_2O + P\downarrow$$

从上述反应可以看出,在镍、钴金属析出的同时也伴随有磷的析出,从而在聚苯胺粉体表层沉积 1 层 Ni-Co-P 合金包覆层。

4 结 论

采用氯化亚锡和氯化钯进行敏化-活化处理,使聚苯胺粉体表面具有催化活性,利用化学镀对聚苯胺粉体表面进行金属化改性,使其表面包覆 1 层 Ni-Co-P 合金镀层。通过红外光谱、X 射线衍射及扫描电镜对聚苯胺粉体结构、镀层晶态及镀层表面形貌进行了表征分析。结果表明,聚苯胺粉体施镀前后本身结

(下转第 78 页)

[3] 孙克宁,孙雪. 热浸镀铝工艺及水溶液助镀剂的研究[J]. 电镀与环保,2001,21(3):29-32
[4] 刘秀玉,柴本银. 助镀剂在热浸镀工艺中的应用[J]. 山东化工,2004,(33):21-23
[5] 陈思佳,张世明. 钢铁热浸铝温度的研究[J]. 有色设备,1998,(5):14-15
[6] Gul Hameed Awan,Faizul Hasan. The morphology of coating/substrate interface in hot-dip-aluminized steels[J]. Msterials Science and Engineering,2008, A 472:157-165
[7] 赵文轸. 材料表面工程导论[M]. 西安:西安交通大学出版社,1998.87-140
[8] 郝建堂, 张翠兰, 陈冬. 我国熔剂法热浸渗铝工艺发展概况[J]. 金属热处理, 1995,(1):3-5
[9] 丁庆如. 碳钢热浸渗铝工艺及应用[J]. 热加工工艺,1994,(3):30-32
[10] 郝建堂,卢杰. 耐热钢的热浸渗铝及其性能试验[J]. 钢铁,1996,(12):45-48
[11] Sharafi S, Farhang M R. Effect of aluminizing on surface microstructure of an HH309 stainless steel[J]. Surface & Coatings Technology,2006,200:5048-5051
[12] 曹学增,陈爱英. 热浸渗铝组织及其腐蚀性能的研究[J]. 理化检验——物理分册,2002,(6):241
[13] 郝建堂. 钢材热浸渗铝及在工业加热设备上的应用[J]. 工业加热,1994,119(3):48-50
[14] 丁庆如. 碳钢热浸渗铝工艺及应用[J]. 化工施工技术,1996,(3):32-33
[15] 李苏琴. 钢材热浸镀铝新工艺[J]. 热处理,2001,16(4):20-22
[16] 吴元康. 钢铁件浸铝工艺的改进及发展[J]. 材料保护,1984,27(1):7-10
[17] 夏原,彭丹阳. 超声波热镀铝技术评述[J]. 材料热处理学报,2001,22(4):25-30
[18] 孙希泰,付建设,徐英,等. 机械能助渗铝的研究[J]. 金属热处理,2000,25(7): 21-23
[19] 孙希泰,徐英,孙毅,等. 21 世纪化学热处理将由其它能助扩渗代替纯热扩渗[J]. 金属热处理, 2003,28(1): 27-29

(上接第 18 页)

构并未发生变化,并成功地在其表面包覆上 1 层完整均匀的非晶态 Ni-Co-P 合金镀层。

表面金属化改性的聚苯胺粉体作为 1 种新型的电磁波吸收剂在民用和军用方面都具有广阔的前景,通过具体的沉积工艺控制镀层的厚度,镀层的成分,实现表面颗粒纳米量级包覆及控制改性粉体的电磁参数等具有重要的意义,是下一步研究的重点。

[参 考 文 献]

[1] Zhan Haijun,Yao Xi,Zhang Liangying. The preparation and microwave properties of $Ba_3Zn_ZCo_2$-$_ZFe_{24041}$ ferrite by citrate sol-gel process [J]. Mater Sci and Engineering,2001,B84 (3):252-257
[2] Kojina Akinori, Makino Akjhiro,Inoue Akjhisa. Rapidannealing effect on the microstructure and magnetic properties of the Fe-rich nanocomposite magnets [J]. J Appl Phys, 2000,87(9):6 576-6 578
[3] 孟建华,杨桂琴,严乐美,等. 吸波材料研究进展[J]. 磁性材料及器件,2004,35(4):11-14
[4] 张振华,孟锦宏,曹晓辉. 空心玻璃微珠表面金属化及电磁性能[J]. 表面技术,2006,35(5):10-13
[5] 康兴宾,沈春英,丘泰,等. 聚苯胺吸波材料的研究进展[J]. 材料导报,2007,21(2):51-53
[6] 邢丽英. 隐身材料[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 97-102

(上接第 67 页)

4) 润湿剂的质量浓度控制在 0.10 ~ 0.15g/L 为好。

5) 要充分使用阴极移动、滚动、翻动、循环拉动的方式,以使 H_2 能够迅速离开工件表面和溶液。盲孔、通孔和异形状工件的放置位置应有利于 H_2 溢出而尽可能无阻挡。

6) 酸洗后且超声波清洗后的工件表面,在流转过程中,应尽可能避免被酸碱盐等物质污染。其中,要控制末级漂洗后的纯水的电导率 $<5\mu S/cm$。这里采取自动控制水的流量为好。用 1% $AgNO_3$ 或用 5% $BaCl_2$ 溶液对末级漂洗后的纯水中是否含有氯离子或硫酸根离子进行定性分析[4]。若有白色沉淀或 pH <5,说明工件表面未洗干净或被二次污染了。应重新酸洗和超声波清洗。

7) 氢粉化有别于氢脆,但同样是致命的。根据对磁体氢化的过程、机理和析氢的过程、机理的分析,对所采取的避氢措施进行了多年的应用验证,效果明显而且可靠。镀层结合强度从约 $12N/mm^2$ 提高到了 $40N/mm^2$ 以上,切割法镀层脱落率从 98%/10 次降到了 5%/10 次,*Bg* 无损失。本文认为措施是有效的。

[参 考 文 献]

[1] 周寿增,董清飞. 超强永磁体-稀土铁系永磁材料[M]. 2. 北京:冶金工业出版社,2004. 333-336
[2] 王瑞祥,王蓓蕾. 钕铁硼基体上的电镀[J]. 电镀与涂饰,2000,19(5):19-21
[3] 北京师范大学无机化学教研室. 无机化学 下[M]. 2. 北京:高等教育出版社,1986. 508-509
[4] 林树昌,郭金雪,耿秀. 定性分析化学[M]. 1. 北京:北京师范大学出版社,1984. 173-180