

工艺研究

## 空心玻璃微珠表面化学镀镍磷合金

杨玉香<sup>1</sup>, 邵谦<sup>2</sup>, 郑衡<sup>2</sup>, 葛圣松<sup>2</sup>

(1. 济宁矿业集团有限公司, 山东 济宁 272000; 2. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510)

**[摘要]** 以胶态钯为活化液对空心玻璃微珠表面化学镀镍工艺进行了研究。通过环境扫描电镜(ESEM)和能谱分析(EDS)分别对微珠镀镍前后的形貌进行了观察、对镀层成分进行了测试,并对微珠施镀装置进行了设计。结果表明:利用该工艺可在微珠表面形成光滑、均匀的Ni-P镀层,且在微珠间无散落的镀层金属颗粒存在;采用液体搅拌促进镀液循环,有利于微珠的悬浮和分散,并提高镀液的稳定性,为空心玻璃微珠表面的金属化提供了一个简单易行的工艺。

**[关键词]** 空心玻璃微珠;化学镀镍;表面改性

**[中图分类号]** TQ153.3

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2007)01-0039-03

## Electroless Ni-P Plating on Cenosphere Surface

YANG Yu-xiang<sup>1</sup>, SHAO Qian<sup>2</sup>, ZHENG Heng<sup>2</sup>, GE Sheng-shong<sup>2</sup>

(1. Jining Mining Group Ltd, Jining 272000, China; 2. School of Chemistry and Environment Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China)

**[Abstract]** The technique for the cenosphere particles modified by electroless nickel plating with pallamine activation was investigated. The morphologies of original and modified cenospheres particles were checked by environment scanning electron microscope (ESEM), and the composition of original and electroless nickel plated cenosphere surfaces were determined by energy dispersive X ray spectroscopy (EDS). The plating device of cenospheres was also designed. The results show that uniform and continuous Ni-P alloy coating is obtained under the given coating conditions. Circle pump can stir plating solution adequately and be propitious for suspension and dispersion of cenospheres. A simple technique for the cenospheres modified by metal plating was suggested.

**[Key words]** Cenospheres; Electroless nickel plating; Surface modification

## 0 引言

空心玻璃微珠是一种新兴超细粉体材料,可人工合成,也可从粉煤灰中提取得到。它具有低密度、低导热、低吸油率、耐高低温、电绝缘强度高、热稳定性好、耐腐蚀、粒度及化学组成可控等优点。由于其密度较小,对其表面进行金属化处理后,可以取代密度较大的金属粉体用于电磁波吸收或电磁屏蔽材料的制备<sup>[1]</sup>。近年来国内外研究发现对玻璃及陶瓷空心微珠进行化学镀膜可以改变其光电性能和热动力性能。Zeng A X等<sup>[2]</sup>研究了采用硝酸银活化法在空心微珠表面包覆Ni-Co-P,镀镍后的微珠可用于电磁屏蔽和微波吸收,民用方面可制成防电磁辐射材料,军用方面可制成吸波隐形材料。Sung-Soo Kim<sup>[3]</sup>研究了在空心陶瓷微珠表面镀Co-Fe金属层对磁和微波吸收的性能,并将金属化的空心陶瓷微珠加入橡胶中,使橡胶对高频率的电磁和微波具有吸收性能。凌国平<sup>[4]</sup>等对外形规整的玻璃微

珠进行化学镀镍,研究了镀覆工艺参数对镀层均匀性和形貌的影响。S. Shukla等<sup>[5]</sup>在粉煤灰空心微珠表面进行化学镀铜,经过化学镀铜的粉煤灰空心微珠可用作导电填料,用在聚合物中可起到电磁屏蔽作用。本文采用胶态钯活化液对空心玻璃微珠表面进行活化,用稳定的化学镀镍液对活化后的空心玻璃微珠进行化学镀镍磷合金,镀速快且稳定,所得镀层光滑、均匀。用镀镍后的空心玻璃微珠代替密度较大的金属粉体,用于抗静电、防辐射、电磁屏蔽或吸波材料的制备,即可降低材料质量,又可降低生产成本,因此,镀镍空心玻璃微珠具有广阔的应用前景。

## 1 试验方法

### 1.1 原料及试剂

原料:1~10 $\mu\text{m}$ 的空心玻璃微珠,上海格润亚纳米材料有限公司生产。

试剂:硫酸镍、次亚磷酸钠、氢氟酸、氢氧化钠、磷酸钠、碳酸钠、氯化钯、氯化亚锡、盐酸、醋酸钠、乳酸、柠檬酸钠,均为市售分析纯试剂。

**[收稿日期]** 2006-10-27

**[作者简介]** 杨玉香(1970-),女,山东济宁人,工程师,硕士,主要从事表面处理研究。

## 1.2 工艺流程

空心玻璃微珠→除油 $\xrightarrow{\text{水洗}}$ 酸蚀 $\xrightarrow[\text{干燥}]{\text{水洗}}$ 活化 $\xrightarrow[\text{干燥}]{\text{水洗}}$ 还原 $\xrightarrow{\text{水洗}}$ 解胶 $\xrightarrow{\text{水洗}}$ 化学镀。

### 1.3 工艺说明

### 1.3.1 溶液的配制

除油液:氢氧化钠 30g/L,磷酸钠 40g/L,碳酸钠 40g/L,表面活性剂适量。

酸蚀液:  $V(\text{HF}): V(\text{H}_2\text{O}) = 1: 10$

胶态钡活化液:称取一定量的氯化钡加入烧杯中,加入盐酸,用表面皿盖住。80℃下加热,等氯化钡溶解后加入水,然后加氯化亚锡,加热溶解。若有白色混浊沉淀产生,加入盐酸,加热使其溶解。

化学镀镍液:25g/L  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,25g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  
15g/L  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ,25g/L  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ,5g/L  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,复合  
添加剂的质量分数为0.003%,pH值4.8~5.0。

### 1.3.2 活化

将经过除油、酸蚀后的微珠放入 35℃ 的胶态钯活化液中, 活化 10min。Pd<sup>2+</sup> 和 Sn<sup>2+</sup> 进行反应, 产生金属钯微粒, 此时钯粒子吸附了溶液中过量的两价锡离子, 并以胶态存在。吸附在基体表面, 为后面的化学镀提供催化活性中心。

### 1.3.3 还原

经过活化后的微珠在 25℃ 的还原液 (20g/L  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 反应 3~10s, 将其表面吸附的一些活化剂  $\text{Pd}^{2+}$  还原, 防止这些离子进入化学镀液会导致镀液提前反应, 使镀液分解失效。

### 1.3.4 解胶

经胶态钡活化液活化处理过的空心玻璃微珠,其表面吸附一层胶态钡颗粒。经还原后的微珠放入 35℃ 的解胶液 (100 mL/L HCl) 中反应 5 min。经解胶处理后,胶体钡外面的锡离子 ( $\text{Sn}^{2+}$ ) 被溶解下来,从而露出金属钡,在化学镀时起催化作用。

### 1.3.5 化学镀

将活化后的空心玻璃微珠以 5g/L 的装载量加入到化学镀镍液中, 在 75 ~ 85℃ 温度范围内反应平稳且快速进行, 镀液稳定, 没有镀液分解及在容器壁上“烂镀”的现象。

### 1.4 镀速的测定

本文采用空心玻璃微珠活化后施镀时的镀速来评价活化及

施镀效果, 镀速以镍不在容器上沉积为前提的条件下镀镍液中镍离子的降低量(g/L)来衡量, 该降低量越大, 说明镀速越快, 活化效果越明显。镀液中镍离子的含量采用 EDTA 滴定法测定。

### 1.5 测试表征方法

用 Quanta 200 环境扫描电子显微镜 (ESEM) 观察空心玻璃微珠化学镀镍前后的表面形貌; 用 IWCA 300 X 射线能量色散谱仪 (EDS) 分析空心玻璃微珠的表面成分。

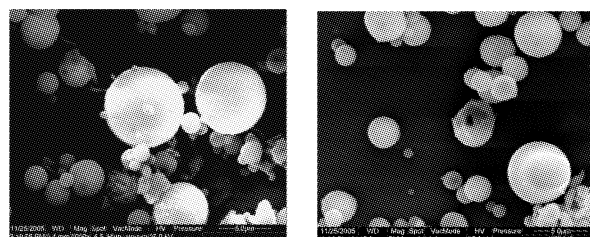
## 2 试验结果与讨论

### 2.1 活化液组成的确定

胶态钯活化液是由一定量的氯化钯、氯化亚锡、盐酸组成的水溶液。本文通过单因素试验确定了各成分的最佳用量。试验结果表明,若氯化钯和氯化亚锡浓度太低,则活化效果较差,不能催化化学镀镍反应在玻璃微珠表面上发生。随着其浓度的增加,活化效果增加,但当氯化钯的浓度超过 0.2g/L 时,再增加浓度,活化效果提高不明显;同时氯化亚锡浓度太高时,由于其易被氧化成高锡离子而不能起到还原作用,因此,活化效果并不太好。并且随着活化液浓度的增加,活化液的成本增加,稳定性降低。根据试验结果活化液的适宜组成为: 0.2g/L PdCl<sub>2</sub>, 20g/L SnCl<sub>2</sub>, 200mL/L HCl。

## 2.2 镀态空心玻璃微珠的表观形貌

空心玻璃微珠镀镍前后的 SEM 照片如图 1 所示。由图可见, 未经处理的空心玻璃微珠 (图 1a) 为粒度大小不一的球形颗粒, 表面光滑; 而按本文方法活化并施镀 20 min 后的微珠表面 (图 1b) 形成的镀层光滑, 均匀, 且微珠分散性较好。



a 未处理                      b 施镀 20min

图 1 空心玻璃微珠镀镍前后的 SEM 照片  
Figure 1 The SEM photos of cenospheres before and after electroless nickel plating

表1 未处理及施镀不同时间的空心玻璃微珠表面成分 EDS 测试结果  
Table 1 EDS analysis results of cenospheres before and after coating for different time

[illegible]

### 2.3 镀层成分分析

为了进一步表明在微珠表面形成了 Ni-P 镀层,采用 EDS 对微珠表面的成分进行了分析测试,结果列于表 1。由表中结果可见,未经处理的微珠表面的成分主要是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ , 同时还有微量的 K、Na、Mg、Ti、Fe 等元素, 但无 Ni、P 的存在; 镀镍 8min 后除了原基体成分, 还有 Ni、P, 说明在微珠表面确实有因化学镀镍而产生的 Ni-P 合金镀层形成, 由于施镀时间短, 所形成的镀层较薄, 因此 Ni、P 的含量较低。随着施镀时间的延长, 沉积的镀层不断增厚, Ni、P 的含量逐渐增加, 基体成分会逐渐减弱甚至消失, 如施镀 60 min 时, 在微珠表面已检测不到 Na、Mg、Ti 等元素的存在, 镍已成为表面的主要成分。空心玻璃微珠含有微量的碳, 但表中测试结果中高的含碳量主要是由于在测试时喷碳产生的。

### 2.4 空心玻璃微珠化学镀镍设备的设计

空心玻璃微珠属于超细粉体, 比表面积巨大, 施镀过程不易控制, 除了选择稳定的化学镀镍液, 选择适宜的化学镀工艺条件及装置亦非常重要。空心玻璃微珠表面化学镀镍的设备设计如图 2 所示。采用电加热管对镀镍液进行加热, 用自动控温装置对镀镍液温度自动调整。在镀槽中设有带滤布的孔筛, 将空心玻璃微珠放在装有滤布的孔筛内进行镀镍。用循环泵将镀镍液

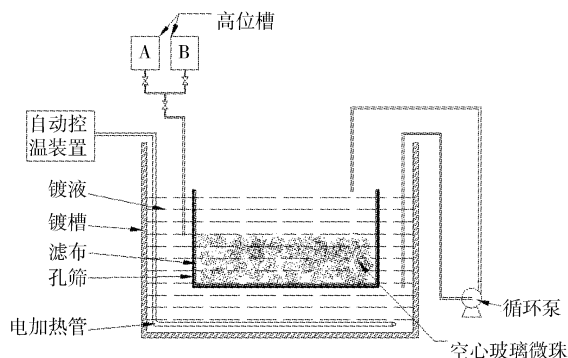


图2 空心玻璃微珠表面化学镀镍设备原理图  
Figure 2 Principle chart of equipment for electroless nickel plating on cenospheres

(上接第34页)

在添加不同浓度的吐温 20 得到的相应  $\Delta$  值和  $\varphi$  值峰值对应的电位没有发生明显变化。这也说明吐温 20 的聚氧乙烯基团与锌电极表面发生紧密吸附, 通过几何覆盖作用抑制了锌的析氢、溶解和沉积。特别是在阴极过程中, 由于吐温 20 分子在锌电极表面活性点上的吸附, 在抑制了锌的枝晶生长的同时, 也抑制了析氢反应的进行。如图 4, 当吐温 20 添加浓度达到  $10^{-2} \text{ g/dm}^3$  时,  $-1600 \sim -1550 \text{ mV}$  这一段的  $\Delta$  值和  $\varphi$  值几乎不变, 氢气的析出和锌电极表面的枝晶得到了有效抑制。从抑制锌电极阴极析氢和枝晶、形变的角度出发, 选择吐温 20 添加浓度在  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ g/dm}^3$  是适宜的。

### 3 结 论

1) 通过掠射式椭圆偏振试验证明: 在电解液中添加一定质量浓度的吐温 20 对锌电极阴极析氢和枝晶、形变有显著的抑制作用, 并认为吐温 20 的抑制作用属于几何覆盖效应。

从孔筛外打入孔筛内促使镀液循环流动, 防止微珠的团聚和沉积及加热管附近的镀液因局部温度过高而分解, 从而可改善镀液的均匀性和稳定性, 提高镀层质量。根据镀液中各成分的消耗情况, 通过高位槽来补加镀液浓缩液。

### 3 结 论

1) 通过单因素试验确定了胶态钯活化液的组成为:  $0.2 \text{ g/L PdCl}_2, 20 \text{ g/L SnCl}_2, 200 \text{ mL/L HCl}$ 。

2) 采用胶态钯活化液对空心玻璃微珠进行活化处理, 在其表面实现了化学镀镍, 通过 ESEM 观察, 在微珠表面形成的镀层光滑均匀; EDS 测试表明在微珠表面形成了 Ni-P 合金镀层。由于施镀时间短, 所以微珠表面成分中 Ni、P 的含量较低, 随着施镀时间的延长, 在微珠表面形成的镀层会逐渐增厚, Ni、P 的含量也逐渐增加。

3) 由于空心玻璃微珠属于超细粉体, 在施镀时镀槽中设有带滤布的孔筛, 便于微珠的取放; 采用液体搅拌的方式促进镀液循环, 有利于微珠的悬浮和分散, 提高了镀液的均匀性和稳定性, 改善了镀层的质量。

4) 镀镍空心玻璃微珠可满足对导电填料重量轻的要求, 因此, 具有较好的应用前景。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 杨玉香, 邵谦, 葛圣松. 玻璃微珠的应用研究进展[J]. 中国粉体技术, 2006, (2): 45-48
- [2] Zeng A X, Xiong W H, Xu J. Electroless Ni-Co-P coating of cenospheres using  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  activator[J]. Materials Letters, 2005, 59: 524-528
- [3] Kim S S, Kim S T, Ahn J M, et al. Magnetic and microwave absorbing properties of Co-Fe thin films plated on hollow ceramic microspheres of low density[J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004, 271: 39-45
- [4] 凌国平. 影响空心玻璃微珠化学镀镍均匀性的因素[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 19-21
- [5] Shukla S, Seal S, Rahaman Z, et al. Electroless copper coating of cenospheres using silver nitrate activator[J]. Materials Letters, 2002, 57: 151-156

2) 试验研究体系中适宜的吐温 20 添加质量浓度范围为  $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ g/dm}^3$ 。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 王建明, 钱亚东, 张莉, 等. 可充锌电极存在的问题及解决途径[J]. 电池, 1999, 29(2): 76-80
- [2] 张胜涛, 陶长元, 李念兵, 等. 掠射椭圆偏振对  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  电极反应的研究[J]. 电化学, 1997, 3(3): 258
- [3] 陈阵, 张英杰, 范云鹰, 等. 稀土对硫酸盐体系电沉积 Zn-Fe 合金阴极极化的影响[J]. 表面技术, 2005, 34(2): 63-65
- [4] 张胜涛, 薛若月. 椭圆偏振技术的发展与在化学研究中的应用[J]. 表面技术, 2006, 35(1): 70-73
- [5] 吕鸣祥, 黄长保, 宋玉谨. 化学电源[M]. 天津: 天津大学出版社, 1992. 266-274
- [6] 刘善淑, 成旦红, 应太林, 等. 电沉积 Ni-P-ZrO<sub>2</sub> 复合电极析氢电催化性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2001, 20(6): 4-7
- [7] 姚素薇, 刘春松, 张卫国, 等. 双脉冲电沉积制备 Ni-聚苯胺复合电极及其析氢性能的研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(2): 1-4