

## 电化学沉积 Ni-P 基复合膜及其润湿性研究

胡亚微, 贺惠蓉, 马养民

(陕西科技大学 教育部轻化工助剂与技术重点实验室, 西安 710021)

**[摘要]** 采用电化学沉积法于金属基体上制备 Ni-P 基复合膜,研究了复合膜表面修饰低表面能物质 FAS 后的润湿性能。对所制备的复合膜的显微结构和成分进行表征,并考察了  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的加入对 Ni-P 基复合膜表面形貌和润湿性能的影响。结果表明:未添加  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的 Ni-P 复合膜表面比较平坦,而 Ni-P- $\text{TiO}_2$  复合膜的表面呈现粗糙结构,经表面修饰后, Ni-P- $\text{TiO}_2$  复合膜的疏水性能优于 Ni-P 复合膜。

**[关键词]** Ni-P 基复合膜; 电化学沉积; 润湿性

**[中图分类号]** TQ153.2

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2012)03-0057-03

## Preparation and Wettability of Ni-P Based Composite Coating through Electrochemical Deposition

HU Ya-wei, HE Hui-rong, MA Yang-min

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

**[Abstract]** The Ni-based composite coatings were prepared through electrochemical deposition method, and their wettabilities were studied after modified with low-surface-energy material FAS. The morphology and component of as-prepared coatings were characterized and the effect of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles on morphology and wettability was investigated. The results indicated that the Ni-P- $\text{TiO}_2$  coating displayed micro- and nano-structure and Ni-P coating had a more flat surface. The Ni-P- $\text{TiO}_2$  coating showed better superhydrophobicity than Ni-P composite coating after modified with FAS.

**[Key words]** Ni-P-based composite coating; electrochemical deposition; wettability

固体表面对于液体的润湿性是固体一个非常重要的性质,近年来,超疏水表面越来越引起人们的关注<sup>[1-8]</sup>。这种表面在国防、工农业生产和日常生活等许多领域,都有着极其重要的应用。例如:将其应用在室外天线上,可以防止积雪,以保证信号畅通;用于石油管道中,可以防止石油粘附在管道壁上;用于水中运输工具或水下核潜艇上,可以减少水的阻力,提高行驶速度;此外,还可用来修饰纺织品,制作防水和防污的服装等等<sup>[9]</sup>。

Ni-P 复合材料具有优良的耐腐蚀性能,因而备受关注<sup>[10-13]</sup>,而且通过电化学沉积法得到的 Ni-P 复合镀层与基体结合牢固<sup>[14]</sup>。目前对 Ni-P 基疏水材料的研究较少,文中采用电化学沉积法于金属基体上制备 Ni-P- $\text{TiO}_2$  复合膜,并通过表面修饰低表面能物质

1H,1H,2H,2H-十七氟癸基三甲氧基硅烷(FAS)后,得到疏水表面。

## 1 实验

### 1.1 基片处理

316L 不锈钢基片尺寸为 20 mm×20 mm×0.5 mm,处理流程如下:600# 水磨砂纸打磨(去除表面氧化层)→清水冲洗→超声波清洗机中清洗 30 min→置于 80 °C 碱液中 4 h→去离子水洗涤→于 1 mol/L 的 HCl 溶液中浸泡 1 min→去离子水冲洗→丙酮超声清洗 30 min→乙醇超声清洗 30 min→吹干。碱液的配方为:NaOH 15 g/L,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  25 g/L,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  25 g/L。

**[收稿日期]** 2011-12-30; **[修回日期]** 2012-03-14

**[基金项目]** 陕西省自然科学基金(2011JQ2009);陕西省教育厅项目(11JK0561);陕西科技大学博士科研启动基金(BJ10-22);高等学校博士学科点专项科研基金新教师类资助课题(20116125120004)

**[作者简介]** 胡亚微(1980—),女,陕西西安人,博士,讲师,主要研究方向为无机非金属材料。

1.2 Ni-P-TiO<sub>2</sub> 膜的制备

用抛光镍片作为电沉积的阳极材料,不锈钢基片为阴极,采用瓦特镀液作为电沉积镍的镀液,镀液组成见表 1。

表 1 瓦特镀液组成  
Tab.1 Plating solution composition

镀液成分	硫酸镍	氯化镍	亚磷酸	硼酸	表面活性剂
质量浓度 /(g·L <sup>-1</sup> )	250	40	15	40	6

硫酸镍为主盐,提供电镀的镍离子;氯化镍提供氯离子作为阳极活化剂,防止阳极钝化;亚磷酸为镀层中 P 的主要来源;硼酸的主要作用是调节及缓冲 pH;表面活性剂可使 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子稳定悬浮于镀液之中。

镀液中加入 P25 纳米 TiO<sub>2</sub>,质量浓度为 20 g/L。在 40 ℃,采用磁力搅拌进行 Ni-P-TiO<sub>2</sub> 复合膜层电沉积,电流密度 60 mA/cm<sup>2</sup>,电极间距 1 cm。

1.3 表面氟化

将镀膜试样浸入预先水解的 1%(质量分数)的 FAS 乙醇溶液中,室温放置 1 天后取出,乙醇洗涤后,在 120 ℃烘箱中加热 2 h,得到表面修饰 FAS 的 Ni-P 基复合膜。

1.4 表征与测试

采用 LEO-1530 扫描电子显微镜 (SEM) 观察试

样表面的微观结构,并通过能谱仪 (EDS) 测定膜层表面的成分。采用 D/max-2550 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析试样的物相。室温下,用 DSA-100 接触角测量仪测膜层表面与水的接触角,测量时所用的水滴量为 2.0 μL,对每个样品至少选取 5 个不同点进行测量,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 表面形貌及成分分析

图 1 为所得 Ni-P 基复合膜的 SEM 照片和 EDS 谱图。可以看出,未添加 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 Ni-P 复合膜表面均匀且平坦;而添加 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子的 Ni-P-TiO<sub>2</sub> 复合膜,膜层表面由 500 nm~1 500 nm 的微纳米结构覆盖,且膜层比较均匀,呈现粗糙的表面结构。因此对于电沉积 Ni-P 基复合膜而言,通过在镀液中添加 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子,可有效改善膜层表面的微结构,使之呈现微米或纳米结构的粗糙表面。从图 1c 能明显看出,TiO<sub>2</sub> 纳米粒子存在于膜层表面,而且也嵌于微纳米球形结构的缝隙之中。由图 1d 可知,Ni-P 复合膜表面主要含有 Ni,P,O 和 Fe 元素。EDS 谱图进一步证明,所得膜层为 Ni-P 基复合膜,而且镀液中添加 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子得到的复合膜层中含 TiO<sub>2</sub> 成分(图 1e)。

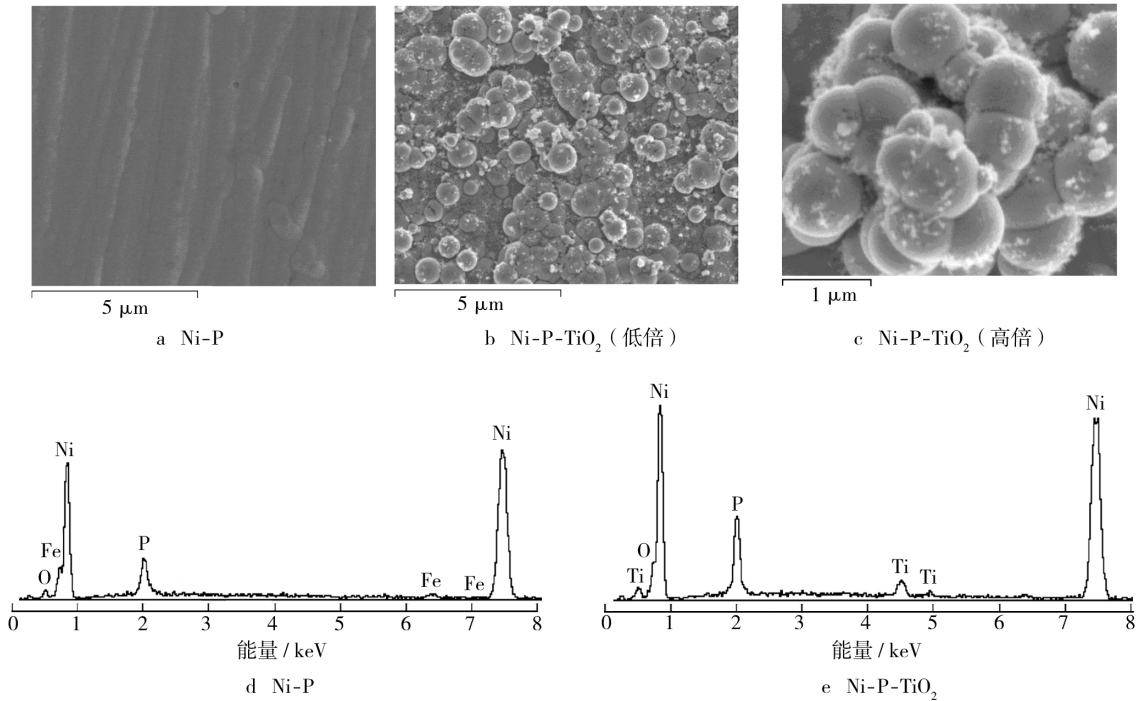


图 1 Ni-P 基复合膜的微观形貌和 EDS 谱图

Fig.1 SEM Microtopography and EDS spectra of Ni-P based composite coatings

2.2 润湿性分析

由图 2a 可见,水滴与经 FAS 修饰的 Ni-P 复合膜

表面的接触角为 108.7°,表明 Ni-P 复合膜呈现疏水性;由图 2b 可见,水滴与经 FAS 修饰的 Ni-P-TiO<sub>2</sub> 复

合膜表面的接触角为  $138.3^\circ$ , 可见复合膜疏水性能得到了一定程度的提高, 说明  $\text{TiO}_2$  粒子的加入对提高 Ni-P 基复合膜的疏水性能有非常重要的作用。  $\text{TiO}_2$  主要是作为摩擦因子使 Ni-P 基复合膜的表面变得粗糙<sup>[15]</sup>, 粗糙度的增加有利于润湿性的提高。

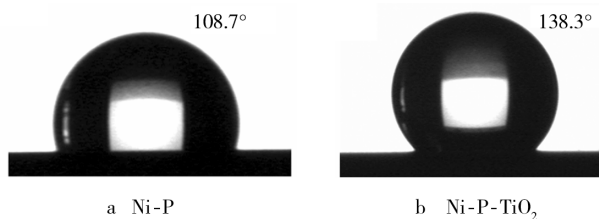
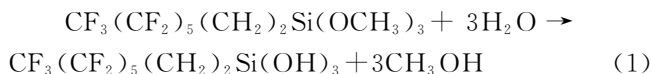


图 2 Ni-P 基复合膜与水的接触角照片  
Fig. 2 The shape of water droplet on Ni-P based composite coatings

在表面氟化过程中, 氟硅烷 FAS 极易水解, 在水分子的作用下, 硅烷基团  $\text{Si}-\text{OR}$  上的烷氧基  $-\text{OR}$  被羟基  $-\text{OH}$  取代, 从而转化成硅醇基团  $\text{Si}-\text{OH}$ 。而金属和氧化物的表面能均较高, 具有亲水性, 遇到水后, 其表面被羟基所覆盖。硅醇基  $\text{Si}-\text{OH}$  与固体表面的羟基发生如式(1)所示的脱水缩合反应, 从而在固体表面形成一层共价键结合的 FAS 层。这种具有低表面能性质的氟硅烷链端的一  $\text{CF}_3$  基团, 对表面疏水性的形成可以起到很大的作用。



对于所获得的疏水性 Ni-P 基表面来说, 其表面的主要组成部分是疏水性的 FAS 材料。结合 Wenzel 方程[如式(2)所示], 对所制备复合膜的表面形貌对其疏水性的影响机理进行阐述<sup>[2]</sup>。

$$\cos \theta_r = r \cos \theta \quad (2)$$

式中:  $r$  是固体真实面积与其自身投影面积的比, 称为粗糙度因子;  $\theta$  是光滑表面的表观接触角;  $\theta_r$  是粗糙表面的表观接触角。任何固体表面都不是绝对平坦的, 通常肉眼看来很光滑的表面, 实际在微米和纳米的尺度上观察也是凹凸不平的, 因此  $r > 1$ 。根据 Wenzel 方程, 可以得出以下结论: 1) 随着表面粗糙度的逐渐增加, 亲水表面 ( $\theta_r < 90^\circ$ ) 的表观接触角  $\theta_r$  逐渐减小, 表面的亲水性更强; 2) 随着表面粗糙度的逐渐增加, 疏水表面 ( $\theta_r > 90^\circ$ ) 的表观接触角  $\theta_r$  逐渐变大, 表面的疏水性更强。文中经过表面修饰 FAS 的 Ni-P 基复合膜, 表面主要组成部分是疏水性的 FAS 材料, 因此, 随着表面粗糙度的增加, 疏水性能增加。

### 3 结论

采用电化学沉积方法于金属表面构筑了 Ni-P 和

Ni-P- $\text{TiO}_2$  复合膜, 经表面修饰 FAS 后, Ni-P- $\text{TiO}_2$  复合膜的疏水性能明显优于 Ni-P 复合膜。这种具有疏水性能的 Ni-P- $\text{TiO}_2$  复合膜, 用于耐腐蚀的自清洁和减阻材料表面, 具有潜在的应用前景。

### [参 考 文 献]

- [1] GAO X F, JIANG L. Water-repellent Legs of Water Striders [J]. Nature, 2004, 432: 36.
- [2] CALLIES M, QUÉRÉ D. On Water Repellency [J]. Soft Matter, 2005(1): 55-61.
- [3] SUN T L, FENG L, GAO X F, et al. Bioinspired Surfaces with Special Wettability [J]. Acc Chem Res, 2005, 38: 644-652.
- [4] XIA F, FENG L, WANG S T, et al. Dual-responsive Surfaces that Switch between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity [J]. Adv Mate, 2006, 18: 432-436.
- [5] XU B, CAI Z S. Fabrication of a Superhydrophobic ZnO Nanorod Array Film on Cotton Fabrics Via a Wet Chemical Route and Hydrophobic Modification [J]. Appl Surf Sci, 2008, 254: 5899-5904.
- [6] NICOLAS M, GUITTARD F, GRIBALDI S. Synthesis of Stable Super Water- and Oil-repellent Polythiophene Films [J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 2251-2254.
- [7] JIANG L, ZHAO Y, ZHAI J. A Lotus-leaf-like Superhydrophobic Surface: a Porous Microsphere/Nanofiber Composite Film Prepared by Electrohydrodynamics [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 4338-4341.
- [8] WU H, ZHANG R, SUN Y, et al. Biomimetic Nanofiber Patterns with Controlled Wettability [J]. Soft Matter, 2008(4): 2429-2433.
- [9] 刘红芹. 金属基超疏水材料的制备与研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2009: 29.
- [10] 李志林, 王波, 关海鹰. 纳米  $\text{TiO}_2$ -Ni-P 复合镀层的制备工艺及性能研究 [J]. 腐蚀与防护, 2006, 27(8): 394-396.
- [11] 马壮, 王锐, 王芑, 等. 镁合金 Ni-Cu-P-纳米  $\text{TiO}_2$  化学复合镀层性能探究 [J]. 材料导报, 2008, 22(专辑Ⅱ): 105-108.
- [12] 彭峰, 赵国鹏. 金红石相纳米二氧化钛分散浆料制备及其复合电镀应用 [J]. 现代化工, 2003, 23(5): 25-31.
- [13] 熊忠华, 魏锡文, 黄锋. 化学复合镀 Ni-P- $\text{TiO}_2$  光催化降解次甲基蓝 [J]. 材料开发与应用, 2002, 17(1): 11-13.
- [14] 白永刚, 王引真, 宋玉强. 高温热处理对高磷 Ni-P 化学镀层耐蚀性的影响 [J]. 表面技术, 2003, 32(2): 26-27.
- [15] LIU Y, LI L, LU G L, et al. Fractal Characteristics and Wettability of Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ /Ni-Co Composite Coating Prepared by Electrodeposition [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2011, 21: s380-s383.