

四角状氧化锌晶须表面镍镀层的制备及电磁性能

Preparation of Nickel Coatings on T-ZnO Whiskers and Their Electromagnetic Performance

于 美, 李松梅, 刘建华, 陈冬梅

(北京航空航天大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

YU Mei, LI Song-mei, LIU Jian-hua, CHEN Dong-mei

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100083, China)

摘要: 采用化学镀方法在四角状氧化锌晶须(T-ZnO)表面制备了镍镀层, 并对其电磁性能进行了研究。采用 XRD, SEM 及 EDS 对化学镀镍后的 T-ZnO 晶须进行了结构、形貌以及成分表征。结果表明: 随着化学镀时间的延长, 在 T-ZnO 晶须表面包覆了一层镍镀层, 镀层具有非晶结构, 含有少量的磷, 约 2% (质量分数)。使用波导法对化学镀镍前后的 T-ZnO 晶须进行了电磁参数的测量。结果表明: 化学镀后晶须的微波吸收性能明显增加, 在频率为 11.7GHz 处反射率可达 -17.5dB 左右, 而且最大吸收峰的频率随镍析出量的变化而改变, 这样有利于实现吸收频带的展宽。

关键词: T-ZnO 晶须; 化学镀镍; 电磁性能

中图分类号: O641 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2009)01-0028-04

Abstract: Nickel coatings were prepared on the surface of T-ZnO whiskers by electroless plating technique. The morphology, components and crystal structure of the T-ZnO whiskers powders after coated were characterized by SEM, EDS and XRD. The result showed that the nickel films were successfully coated on the surface of T-ZnO whiskers. The nickel films had an amorphous structure with a little mass fraction of phosphorus at about 2%. The electromagnetic parameters of the composite powders of Ni/ T-ZnO demonstrated that the composite powders of Ni/ T-ZnO whiskers possessed more effective microwave absorption properties compared with T-ZnO whiskers. The value and frequency of minimum reflection loss of the composite powder changed with the time increment of the electroless plating. The minimum reflection loss can reach -17.5dB at the frequency of 11.7GHz.

Key words: T-ZnO whisker; electroless nickel plating; electromagnetic performance

四角状氧化锌(Tetrapod-shaped ZnO, T-ZnO)晶须是在 20 世纪 40 年代被发现的^[1], 是晶须家族中惟一具有规整三维空间结构的晶须。从 20 世纪 80 年代中后期开始, 国内外开始对四角状氧化锌晶须在材料增强性能、抗老化性能以及导电性能等方面进行了深入研究^[2,3]。对它在 1~1000MHz 以及 13~17GHz 微波领域内的电磁性能也进行了一定的研究^[4,5]。但是由于单纯的氧化锌晶须本身容易团聚, 在涂层中分散性较差, 其应用受到一定的限制。为了提高材料的电磁性能, 减少晶须的团聚, 对其进行表面改性和处理具有重要的理论和实际意义。

化学镀技术在金属以及非金属表面得到了广泛应用, 具有实现温度低、仪器简单等优点^[6,7]。本课题组曾在氧化锌晶须表面进行化学镀铜^[8], 并对镀后 Cu/T-ZnO 晶须的电磁性能进行了研究, 结果发现, 经过化学镀铜后, 该晶须具有显著的电磁波吸收性能, 且最

大吸收频率随着铜镀层厚度的不同而改变。

本工作采用碳还原剂控制法制备了 T-ZnO 晶须, 并应用化学镀技术在 T-ZnO 晶须表面进行化学镀镍, 通过控制反应时间, 得到了具有不同镍质量增加量的 Ni/T-ZnO 晶须。采用 XRD, SEM 等方法对化学镀镍前后 T-ZnO 晶须的结构、形貌、性能等进行了对比研究。

1 实验

1.1 T-ZnO 晶须的制备

按一定的质量比($Zn/C = 5/1$)称取锌粉和碳粉, 将其混合均匀; 将瓷坩埚放入马弗炉, 并加热到 850~1100℃; 将混合粉末放入坩埚中保持温度 10~60min; 空冷至室温, 取所得产物即为 T-ZnO 晶须。具体实验过程见文献[4, 8]。

1.2 T-ZnO 晶须化学镀镍

取一定量的 T-ZnO 晶须粉末(装载量为 10g/L)进行敏化处理,敏化时间为 5min,敏化液为氯化亚锡(90g/L)、氢氧化钠(120g/L)和酒石酸钾钠(145g/L)的混合溶液。抽滤清洗后进行活化处理,活化时间为 5min,活化液的组成为氯化钯(0.5g/L)和氯化铵(0.3g/L)的混合溶液。将抽滤清洗后的晶须加入还原液中进行还原处理,还原液为次亚磷酸钠(30g/L),时间 1min,干燥,称量。称取一定量干燥过的晶须(m_0),加入镀液中进行化学镀,控制施镀时间为 1, 1.5, 2, 3, 4, 8min,抽滤清洗,干燥,称量(m_1),计算镍的质量增加量 Δm ($\Delta m = m_1 - m_0$);施镀过程中用磁力搅拌器加以搅拌。镀液的组成为硫酸镍(30g/L),次亚磷酸钠(30g/L),柠檬酸钠(20g/L);pH 为 8.5~9.5,温度为 40~45℃。实验过程中清洗均采用真空抽滤的方法进行,并用去离子水多次清洗。根据镍的质量增加量和氧化锌晶须的质量比($\Delta m/m_0$)确定镍的析出量。

1.3 测试与表征

使用自动 X 射线衍射仪(D/MaX2200PC, Rigaku, Japan) Cu K_α 靶,工作电压 40kV,电流 40mA,扫描速度 $4^\circ/\text{min}$,对制得的产物进行物相分析。使用扫描电镜(HITACHI, S-530 型,日本)以及能谱仪(OXFORD Link-SISI 型,英国)对制得的产物进行形貌及成分分析。

将 T-ZnO 晶须以及 Ni/T-ZnO 晶须按一定比例均匀分散到熔融的石蜡中(晶须与石蜡的质量比约为 3:7),然后浇注到铜制标准法兰(尺寸为 22.86mm × 10.16mm × 2.0mm)中,采用波导法在 8~12GHz 频率范围内测试试样的介电常数和磁导率。所用仪器为 HB8722ES 网络分析仪,通过理论方法计算材料的反射率。

2 结果与讨论

2.1 Ni/T-ZnO 晶须的表征

图 1 为 T-ZnO 晶须经过不同施镀时间后的 XRD 图谱。未进行化学镀的晶须(0min)的 XRD 谱图显示晶须具有六方晶系(hexagonal)纤锌矿结构,从小角度到大角度,衍射峰(用“●”标出)对应的晶面分别是(101), (100), (110), (112)和(103)。化学镀后晶须(施镀时间分别为 1, 2, 3, 4, 6min)的 XRD 谱图中(用“▲”标出)除 ZnO 的衍射峰外,在衍射角 2θ 为 40~50°之间出现一个很宽的衍射峰,即所谓的“馒头”峰,说明析出的镍具有非晶态的特征。随着施镀时间的增

加,镍衍射峰的相对强度随之增强(施镀时间为 0, 1, 2, 3, 4, 6min 粉末的 XRD 谱中“▲”标示峰的相对强度 I/I_0 分别为 0, 2, 3, 5, 6, 8),说明产物中镍的含量增加,这与 $\Delta m/m-t$ 关系得到的结果相一致。施镀时间为 6min 时 XRD 衍射图的放大图(图 1 右上角的插图所示)清楚显示了馒头峰的存在。

取不同施镀时间得到的产物进行 SEM 观察,见图 2。化学镀镍后,晶须的宏观表面颜色加深,由预处理后的淡黄色变为镍的黑色,在一定程度上说明镍粒子已经包覆在 T-ZnO 晶须的表面上。图 2a 是反应时间为 2min 时获得产物的 SEM 形貌图,可以看出 ZnO 表面形成一层均匀的镍镀层;图 2b 是反应时间为 4min 时获得产物的 SEM 形貌图,可以看到,在 ZnO 表面除了形成镍镀层外,还存在一些镍屑,这可能是因为当反应进行到一定时间后, ZnO 粉体表面沉积过多的镍粒子,有些粒子结合不致密,从而使沉积出来的镍粒子从表面剥落。

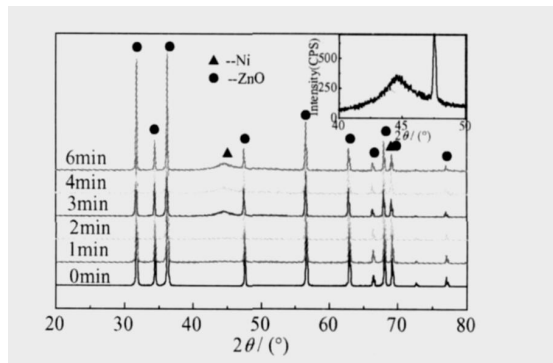


图 1 不同施镀时间后获得产物的 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of the powders with different reaction time

对施镀时间为 2min 得到的 Ni/T-ZnO 晶须进行 EDS 分析,如图 3 所示。图 3a 是化学镀后晶须的二次电子图谱,图 3b 是化学镀后晶须的 Ni 元素分布图,可以看出, Ni 元素在氧化锌晶须表面均匀分布,说明化学镀后在氧化锌晶须表面形成含镍的镀层,并且镍分布均匀。图 3c 是 P 元素分布图,在 SEM 观察前对晶须进行了喷金处理,由于 Au 和 P 的特征峰位置相近,使表面的 Au 元素对 P 元素的分布产生影响,但是从图 3c 中除去 Au 元素的影响,依然可以看出有 P 在氧化锌晶须表面析出,说明化学镀后氧化锌晶须表面形成的镀层为 Ni-P 合金,能谱分析镀层中 P 的质量分数约为 2%。

2.2 四角状氧化锌晶须的电磁参数分析

图 4 是不同镍析出量的 Ni/T-ZnO 晶须的介电常数与磁导率曲线。图 4a, b, c, d 分别是 $\Delta m/m = 0\%$, 22%, 42%, 54% 时晶须的介电常数与磁导率曲线。与

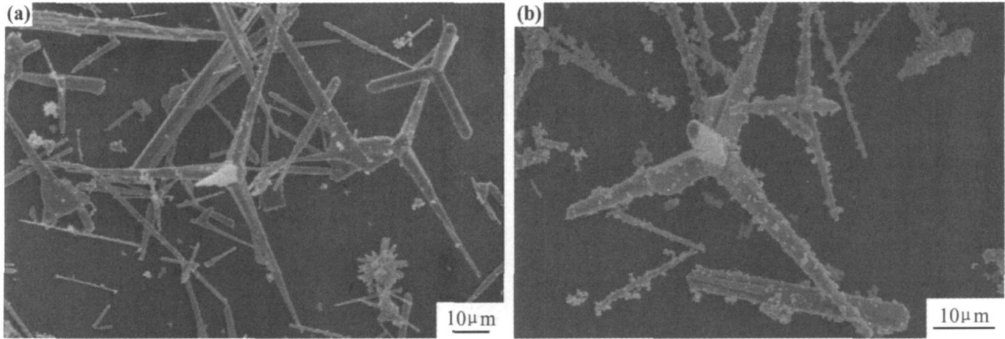


图 2 不同施镀时间后得到产物的 SEM 形貌 (a)2min;(b)4min
Fig. 2 SEM images of Ni/T-ZnO whiskers with different reaction time (a)2min; (b)4min

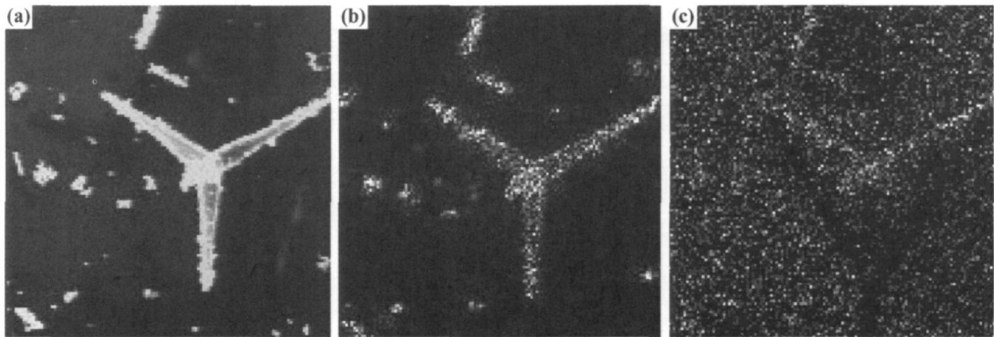


图 3 T-ZnO 晶须化学镀镍后的面扫描能谱图 (a)二次电子图;(b)镍元素;(c)磷元素
Fig. 3 EDS images of Ni/T-ZnO whiskers (a) secondary electron image; (b) Ni; (c) P

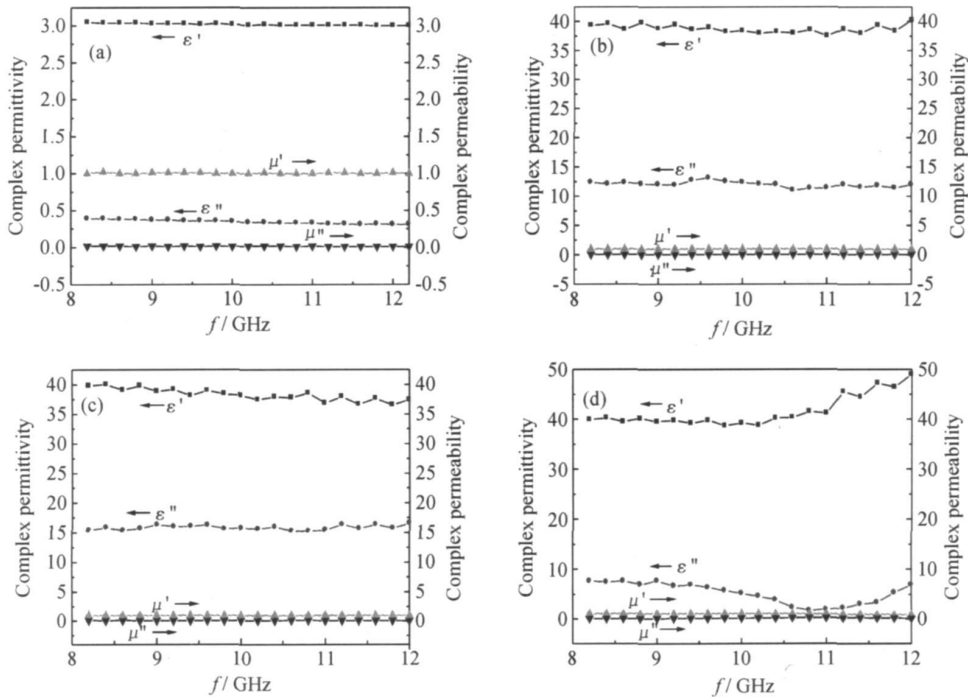


图 4 T-ZnO 晶须及不同质量增加量 Ni/T-ZnO 晶须的介电常数与磁导率曲线
(a) T-ZnO; (b) $\Delta m/m=22\%$; (c) $\Delta m/m=42\%$; (d) $\Delta m/m=54\%$
Fig. 4 Permittivity and permeability of T-ZnO and Ni/T-ZnO whiskers versus frequency
(a) T-ZnO; (b) $\Delta m/m=22\%$; (c) $\Delta m/m=42\%$; (d) $\Delta m/m=54\%$

未进行化学镀的 ZnO 晶须的电磁参数曲线相比, 化学镀后 Ni/T-ZnO 晶须的介电常数变化非常明显, 介电常数的实部(ϵ')、虚部(ϵ'')均有很程度的增加, 样品的介电常数在所测频率范围内变化都比较平稳。磁导率的实部(μ')、虚部(μ'')也发生了变化, 虚部有所增大, 可以达到 0.2, 并且四个样品的磁导率变化都很平稳。说明样品除了具有介电损耗外, 还具有较小的磁损耗。

根据传输线理论, 以具有良好导电性的金属为基底, 的单层吸波材料, 其空气-材料界面间的输入阻抗由公式(1)给出^[9]:

$$Z_{in} = Z_0 (\mu/\epsilon)^{1/2} \tanh[j(2\pi f d/c)(\mu/\epsilon)^{1/2}] \quad (1)$$

式中: $j = \sqrt{-1}$; d 为吸收剂厚度; f 是电磁波频率; c 是光速; Z_0 是自由空间阻抗; ϵ 和 μ 即为测得的介电常数和磁导率。

电磁波垂直入射在吸收剂表面的反射率(RL)由公式(2)给出:

$$RL = 20 \log |(Z_{in} - Z_0)/(Z_{in} + Z_0)| \quad (2)$$

图 5 是经过理论计算后得到的 $\Delta m/m = 0\%$, 22% , 42% , 54% 时的 Ni/T-ZnO 晶须在厚度为 1mm 时反射率与频率的关系曲线。四种材料均具有一定的微波吸收性能, 随着质量增加量的增加, 其最大吸收值不断增加, 约从 -5dB 增大到 -17dB。可见, T-ZnO 晶须经过化学镀镍后, 微波吸收性能明显提高。根据电磁参数, 可以得出其吸收机制主要为电损耗, 磁损耗非常小。材料的介电特性决定于原子、分子的偶极矩, 在外加电场的情况下, 具有偶极矩的极性物质产生极化, 主要有电子极化, 离子极化, 转向极化, 界面极化。在交变电场中, 极化需要一定的时间, 体系发生弛豫, 从而导致电损耗^[10]。此外, 从图 5 还可以看到, 随着 $\Delta m/m$ 的增加, 其吸收曲线的峰值从高频向低频移动, 这说明改变材料中的镍含量, 可以改变吸收曲线的峰

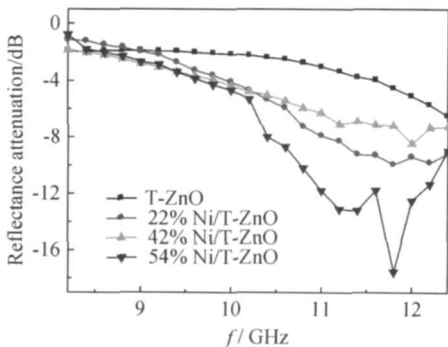


图 5 T-ZnO 和 Ni/T-ZnO 晶须的反射率曲线

Fig. 5 Relationship between reflectivity and frequency of T-ZnO and Ni/T-ZnO whiskers

值频率, 这有利于实现吸收频带的展宽。

图 6 是经过理论计算后得到的 $\Delta m/m = 22\%$ 的 Ni/T-ZnO 晶须在厚度为 1mm 及 1.5mm 时反射率与频率的关系曲线。从图 6 可以看到, 样品在厚度为 1mm 时, 最大吸收值均在 -10dB 左右; 当厚度为 1.5mm 时, 最大吸收峰向低频方向移动, 且在 8~12GHz 范围内最大吸收值可达 -12dB。这可能是因为随着厚度的不同, 其共振吸收频率发生了改变。综上所述, 由于金属(或合金)磁性超细颗粒比表面积大, 颗粒的表面原子数相对增多, 可以有效地衰减电磁波。同时超细颗粒具有磁性, 因此与电磁波相互作用增强, 可更有效地衰减电磁波。由于金属(或合金)超细颗粒具有上述特性, 因此可以采用多种材料的不同程度的组合制成宽频带高衰减的吸收材料。实验中所制备的 Ni/T-ZnO 晶须, 其吸收机制中除了 ZnO 的介电损耗外, 还由于所制备的粒子表面包覆 Ni, 而 Ni 属于铁磁性粒子, 镍粒子被交变电磁场均匀磁化, 一部分电磁波能量被损耗掉。此外, 共振吸收也是磁性镍粒子吸收电磁波能量的一种方式。

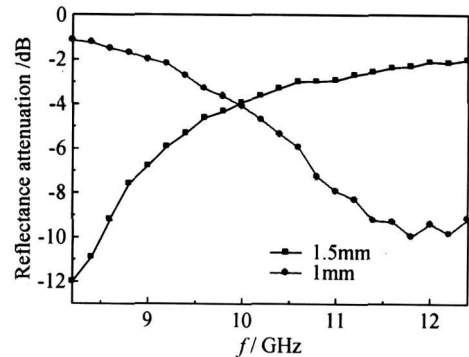


图 6 $\Delta m/m = 22\%$ 的 Ni/T-ZnO 晶须不同厚度的反射率曲线

Fig. 6 Relationship between reflectivity and frequency of Ni/T-ZnO whiskers ($\Delta m/m = 22\%$)

3 结论

(1) 对四角状氧化锌表面进行化学镀镍后, 氧化锌晶须表面沉积了一层均匀的镍镀层, 镀层具有非晶结构, 含有少量的磷。随着化学镀时间的增加, 氧化锌晶须的质量增加量不断增大。

(2) 化学镀镍后, 镍/氧化锌晶须的电磁吸波性能显著提高, 质量增加量为 54% 的 Ni/T-ZnO 晶须在频率为 11.7GHz 处反射率可达 -17.5dB 左右。且随着镍质量增加量的不同最大反射率峰值发生改变, 向低频移动。

(下转第 36 页)

- hesive properties of thin organosilane films coated on low carbon steel substrates[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 9571– 9578.
- [4] 张明宗, 管从胜, 王威强. 有机硅烷剂在金属表面预处理中的应用[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2001, 13(2): 20– 24.
- [5] LUIS PALOMINO, PATRICIA SUEGAMA, IDALINA AOKI, et al. Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0. 1M NaCl[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 7496– 7505.
- [6] 徐溢, 滕毅, 徐铭熙. 硅烷偶联剂应用现状及金属表面处理新应用[J]. *表面技术*, 2001, 30(3): 48– 51.
- [7] ABEL M L, ADAMS A N, KINLOCH A J. The effects of surface pretreatment on the cyclic-fatigue characteristics of bonded aluminium-alloy joints [J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2006, 26: 50– 61.
- [8] NEVE B DE, DELAMAR M, NGUYEN T T, et al. Failure mode and ageing of steel/epoxy joints[J]. *Applied Surface Science*, 1998, 134: 202– 212.
- [9] ROCHE A A, BOUCHET J, BENTADJINE S. Formation of epoxy-diamine/ metal interphases [J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2002, 22: 431– 441.
- [10] FERREIRA M G, DUARTE R G, MONTE MOR M F, et al. Silanes and rare earth salts as chromate replacers for pre-treatments on galvanised steel [J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 49: 2927– 2935.
- [11] ZUCCHIF, GRASSI V, FRIGNANI A, et al. Inhibition of copper corrosion by silane coatings[J]. *Corrosion Science*, 2004, 46: 2853– 2865.
- [12] RUSHFORTH M W, BOWEN P, MCALPINE E. The effect of surface pretreatment and moisture on the fatigue performance of adhesively-bonded aluminium [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2004, 154: 359– 365.
- [13] BUSTAMANTE E O, DOMINGUEZ M A. Characteristics of blueing as an alternative chemical conversion treatment on carbon steel[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201: 4666 – 4676.
- [14] SETH A, VAN OOIJ W J, PUOMI P, et al. Novel one-step chromate-free coatings containing anticorrosion pigments for metals—An overview and mechanistic study[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2007, 58: 136– 145.
- [15] TEO M, KIM J, WONG P C, et al. Pre-treatments applied to oxidized aluminum surfaces to modify the interfacial bonding with bis-1, 2- (triethoxysilyl) ethane (BTSE) Part I. High-purity Al with native oxide[J]. *Applied Surface Science*, 2005, 252: 1293– 1304.
- [16] MARSH J, SCANTLEBURY J D, LYON S B. The effect of surface primer treatments on the performance of alkyd coated steel[J]. *Corrosion Science*, 2001, 43: 829– 852.
- [17] HARUN M K, LYON S B, MARSH J. A surface analytical study of functionalized mild steel for adhesion promotion of organic coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2003, 46: 21– 27.
- [18] CRITCHLOW G W, WEBB P W, TREMLETT C J, et al. Chemical conversion coatings for structural adhesive bonding of plain carbon steels[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2000, 20: 113– 122.

基金项目: 北京市自然科学基金重大项目(3080001)

收稿日期: 2008-06-20; 修订日期: 2008-10-10

作者简介: 许立宁(1976—), 男, 讲师, 博士, 主要从事金属表面处理、有机涂层的研究工作, 联系地址: 北京市海淀区学院路 30 号北京科技大学腐蚀与防护中心 208 室(100083), E-mail: xulining@mater.ustb.edu.cn

(上接第 31 页)

参考文献

- [1] 陈尔凡, 田雅娟, 程远杰, 等. 四角状氧化锌晶须的制备及微观形态研究[J]. *高等化学学报*, 2000, 21(2): 172– 176.
- [2] 周祚万, 楚珑晟, 雷强. 氧化锌晶须在树脂基复合材料中的应用[J]. *化工新型材料*, 2001, 21(9): 45– 47.
- [3] CHANG Y S, TING J M. Growth of ZnO thin films and whiskers[J]. *The Solid Films*, 2001, 398– 399: 29– 34.
- [4] 刘建华, 孙杰, 李松梅, 等. 不同形貌氧化锌的微波电磁性能研究[J]. *北京航空航天大学学报*, 2004, 30(9): 822– 825.
- [5] 周祚万, 楚珑晟, 刘世楷, 等. 四针状 ZnO 的微波吸收及微波热转换特性研究[J]. *功能材料*, 2002, 33(1): 55– 59.
- [6] 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.
- [7] ZHANG Q Y, WU M, ZHAO W. Electroless nickel plating on hollow glass microspheres [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 192: 213– 219.
- [8] 李松梅, 陈冬梅, 刘建华. T-ZnO 晶须化学镀铜复合粉体的制备及其电磁性能的研究[J]. *物理化学学报*, 2004, 20(11): 1389– 1393.
- [9] KOJI M, MASAHIRO M, MASAHIRO I, et al. Microwave absorption properties of the nanocomposite powders recovered from Nd-Fe-B bonded magnet scraps [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, 408– 412: 1391– 1395.
- [10] 刘俊能. 雷达吸收材料基础[J]. *隐身技术*, 1989, (2): 68– 70.

基金项目: 航空基金资助项目(2007ZF51066)

收稿日期: 2008-07-08; 修订日期: 2008-11-24

作者简介: 于美(1981—), 女, 博士, 讲师, 主要从事微纳米功能材料、材料电化学方面的研究, 联系地址: 北京航空航天大学材料科学与工程学院(100083), E-mail: yumei@buaa.edu.cn