

纳米凹凸棒石的化学镀镍

Electroless Nickel Plating of Nano-attapulgite

汪冬梅, 张学斌, 刘丽华, 王 峰, 徐 康

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

WANG Dong-mei, ZHANG Xue-bin, LIU Li-hua, WANG Feng, XU Kang

(School of Materials Science and Engineering, Hefei

University of Technology, Hefei 230009, China)

摘要: 以天然凹凸棒石矿物为原料, 分散提纯获得纳米纤维凹凸棒石, 并利用化学镀镍技术对纳米凹凸棒石进行改性。采用透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)分析研究预处理工艺对纳米凹凸棒石化学镀镍的影响。结果表明: 通过镀前预处理以增加凹凸棒石表面的活化点, 能够在凹凸棒石表面实现化学镀镍, 但由于纳米凹凸棒石长径比较大, 反应活性低, 要在凹凸棒石表面得到完整的均匀分布的镀镍层, 还须对镀前预处理方式(特别是粗化、活化)和化学镀镍工艺参数进行进一步的优化。

关键词: 纳米凹凸棒石; 化学镀; 镍

中图分类号: TB32; TQ153.1⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2011)08-0058-04

Abstract: The raw attapulgite mineral was purified into nano-fibers and the nano-purification of attapulgite was modified by electroless plating a continuous layer of nickel on it. The effects of pre-treatment on the electroless nickel plating of attapulgite were analyzed by transmission electron microscopy(TEM) and X-ray diffraction (XRD). The results showed that by adding activated sites before electroless plating, the surface of attapulgites can be coated with layer of nickel. And it is difficult to gain continuous uniform distribution electroless plating layer for attapulgites because of its large proportion of longitudinal axis length and diameter, and its weak reaction capacity. Therefore, further optimization way of pre-treatment (especially coarsening and activation) and process parameters were needed to be successful coated with complete layers of nickel on attapulgites.

Key words: nano-attapulgite; electroless plating; nickel

随着电子技术的飞速发展, 电磁波辐射对人们生活的影响不断增大, 已成为继噪声污染、大气污染、水污染和固体废物污染之后的又一大公害^[1,2]。在今天越来越多的塑料制品替代传统材料的情况下, 电磁屏蔽技术显得愈发重要^[3,4]。目前, 最受重视的吸波材料有铁氧体吸波材料、导电高聚物吸波材料、多晶铁纤维吸波材料、纳米吸波材料等。而且为了达到“薄、轻、宽、强、廉”的目的, 吸波材料的研究正朝着纳米化、复合化、纤维/层片化和廉价化^[3,5-9]等方向发展。

凹凸棒石黏土又名坡缕石, 其理论化学式为 $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_5(\text{Al})(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 在矿物学分类上隶属于海泡石族, 为一种层链状晶质水合镁铝硅酸盐矿物, 具有低维、纳米尺度、含有纳米级孔道结构等特点^[10-15]。凹凸棒石具有的结构和性能使其在微波吸收方面的应用有着许多天然的优势。首先, 凹凸棒石固有的纳米材料的表面效应、量子尺寸效应和小尺

寸效应等结构特性, 使其具有良好的吸波性能; 其次, 凹凸棒石是铝、镁、铁等的硅酸盐, 耐腐蚀, 抗氧化, 高温物理化学性能稳定, 低密度优势明显(密度在 $2.0 \sim 3.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右, 而铁氧体的密度在 $5.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右)^[16]; 再次, 凹凸棒石结构中的结晶水可以将吸收的电磁波转化为热能, 使结晶水转化为游离水, 而水本身又是一种很好的微波吸收剂; 同时, 水是导电物质, 有利于形成导电链或导电网络, 达到提高吸收电磁波的目的^[17]。而且凹凸棒石价格低廉、储藏量丰富, 其在尺度和微结构上和人造的碳纳米管非常相似^[7], 有望成为昂贵的碳纳米管的替代材料。凹凸棒石的导电性很差, 可以利用粉体表面改性手段^[18,19]对纳米颗粒进行改性。本工作选择天然矿物凹凸棒石为原料, 分散提纯获得凹凸棒石的纳米纤维或纳米层片状颗粒, 尝试利用粉体化学镀镍技术对纳米凹凸棒石进行改性, 着重考察镀前预处理对纳米凹凸棒石化学镀镍的影响。

1 实验材料与过程

1.1 凹凸棒石的提纯

原材料取自安徽巢东股份公司所属的明光凹凸棒石矿。将凹凸棒石原矿在研钵中尽量研细后,放入烧杯中加入一定量的蒸馏水和焦磷酸钠,高速搅拌 4h 左右,静置两天,取上层悬浮液烘干获得凹凸棒石的纳米颗粒。图 1 是经过提纯后的凹凸棒石 TEM 照片,可以看到明显的凹凸棒石的棒状结构。图 2 是经过提纯后凹凸棒石的 XRD 图谱, 2θ 为 $13.66, 16.38, 20.02, 26.48, 35.10, 42.23^\circ$ 等处的衍射峰是凹凸棒石的特征峰。提纯后凹凸棒石仍存在微量的杂质,在 2θ 为 26.48° 的位置发现有 SiO_2 的衍射峰,一般认为此衍

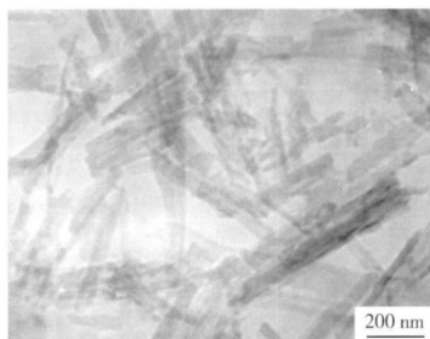


图 1 提纯凹凸棒石的 TEM 图

Fig. 1 TEM image of purified nano-attapulgites

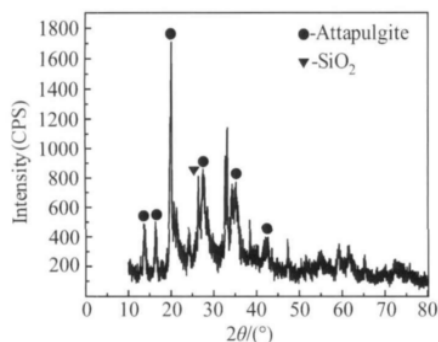


图 2 提纯凹凸棒石的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of purified nano-attapulgites

射峰为凹凸棒石的杂质峰^[20]。

1.2 凹凸棒石的化学镀镍

1.2.1 预处理

对于不具备催化活性或导电性的凹凸棒石粉体,很难被金属或化合物沉积,因此要想在凹凸棒石表面均匀镀上一层镍,必须对凹凸棒石进行预处理。

1.2.1.1 粗化

本实验采取的措施:(1)不粗化;(2)粗化液为 0.5mol/L 的 NaOH 溶液,粗化时间为 10min ,室温下进行。

1.2.1.2 活化

采取两种活化方法:(1)分步活化:即敏化-活化分步进行。①敏化(室温, 5min)。敏化液的配比为:氯化亚锡 1.8g , 盐酸 3.5mL , 蒸馏水 100mL 。②活化(30°C , 5min)。活化液的配比:氯化钯 50mg , 酒精 100mL , 蒸馏水 100mL 。活化后的凹凸棒石离心过滤,蒸馏水洗一次。③还原(室温, 1min)。还原液配比为:次亚磷酸钠 20g/L 。(2)胶体钯活化:敏化-活化一步进行。胶体钯溶液配制:将 0.3g 氯化钯溶于 10mL 浓盐酸和 10mL 蒸馏水的混合溶液中,在其中加入 12g 氯化亚锡;另取 160g 氯化钠溶于 1L 蒸馏水中,两溶液在不断搅拌下混合,并在 $45\sim 60^\circ\text{C}$ 下保温 $2\sim 4\text{h}$ 。

为防止凹凸棒石颗粒的团聚和沉降,上述每一过程均使用超声波+搅拌进行充分分散。

1.2.2 化学镀镍

将预处理好的凹凸棒石加入配制好的化学镀液中,调整到规定的范围,超声振荡同时搅拌使凹凸棒石分散均匀地进行镀覆反应 30min ,镀液成分为:六水合硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $20\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 次亚磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 30g/L , 柠檬酸钠 (Sodium citrate) 10g/L , 氯化铵 (NH_4Cl) $30\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用 NH_4OH 调节镀液的 pH 值为 $8.5\sim 9.5$, 施镀温度控制在 $45\sim 55^\circ\text{C}$ 。施镀后用去离子水离心洗涤至 pH 值接近中性,然后于鼓风干燥箱中烘干。凹凸棒石化学镀镍的工艺流程如图 3 所示。

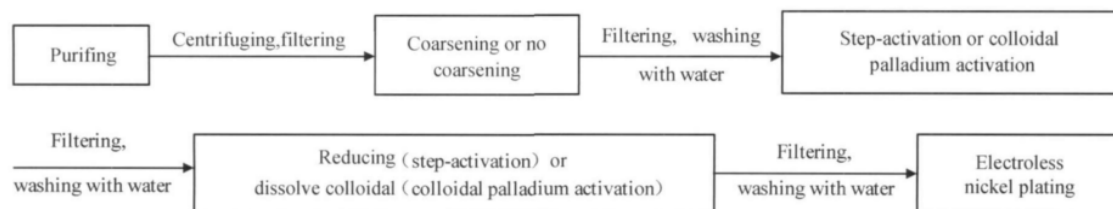


图 3 纳米凹凸棒石化学镀镍的工艺流程图

Fig. 3 Schematic of nano-attapulgite electroless nickel coating

2 结果与讨论

2.1 粗化的影响

非金属材料表面化学镀前,都必须经过一系列的前处理过程:粗化—敏化—活化—还原。其中粗化的目的是增大基体材料表面的微观粗糙度以增加基体与镀层的接触面积以及润湿性能(镀层是从水溶液中获得),保证镀层有良好的附着力。对提纯过的凹凸棒石采取不粗化和 0.5mol/L 的 NaOH 碱性溶液粗化,然后敏化、活化、还原预处理,再进行化学镀镍,化学镀镍后的 TEM 图如图 4 所示。可见,未经过粗化处理的凹凸棒石表面进行化学镀镍后(图 4(a)),在 TEM 下能清楚地看到凹凸棒石上镀覆层的存在,但镀层没有完全覆盖凹凸棒石表面,镀层不连续、不完整。这可能是因为具有层链状结构特征的凹凸棒石虽没有经过粗化处理,其表面已经具备了一定的微观粗糙度,在随后的活化及化学镀镍过程中具有一定的接触面积及表现润湿性,从而能在凹凸棒石表面沉积镀层。经过 0.5mol/L NaOH 溶液粗化处理 10min 的凹凸棒石表面进行化学镀镍后,凹凸棒石表面也出现了覆镀镍层(图 4(b)),但镀覆层效果不如未经过粗化处理的凹凸棒石。从理论上讲,粗化程度越大,表面粗糙度越大,润湿性越好^[21,22],镀覆效果越好,上述现象的出现可能是

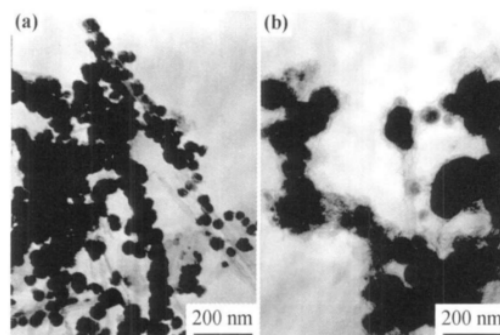


图 4 凹凸棒石化学镀镍的 TEM 图

(a)未粗化处理;(b)0.5mol/L NaOH 溶液粗化处理

Fig. 4 TEM images of nano-attapulgites electroless nickel coating (a)not coarsening attapulgites; (b)coarsening attapulgites with 0.5mol/L NaOH solution

由于过度粗化反而使表现润湿性下降。

图 5 是凹凸棒石未粗化和经过 0.5mol/L NaOH 碱性溶液粗化预处理化学镀镍后的 XRD 图谱。可以看出, XRD 图谱上除了在 $2\theta = 44.66^\circ$ 处出现了镍的衍射峰外,凹凸棒石的衍射峰仍然有所显现,说明产物既具有凹凸棒石的结构,又具有镀覆层镍的性质,可能就是由于镀覆在其表面的镍层不连续的缘故。所以,粗化处理质量会直接影响镀层与基材的结合强度,影响着镀覆层的质量。

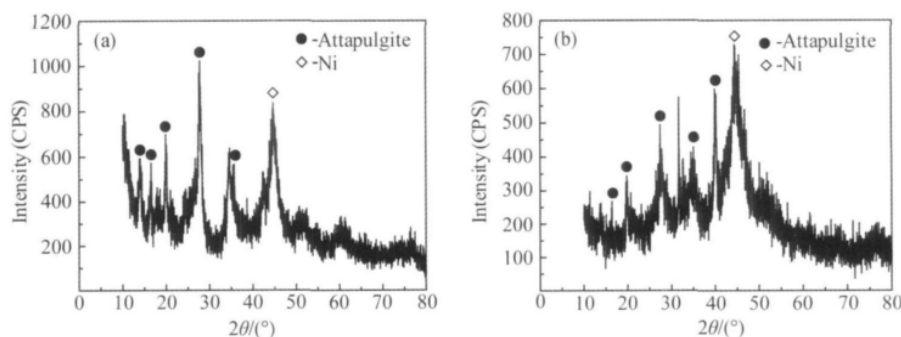


图 5 凹凸棒石化学镀镍的 XRD 图

(a)未粗化处理;(b)0.5mol/L NaOH 溶液粗化处理

Fig. 5 XRD images of nano-attapulgites electroless nickel coating

(a)not coarsening attapulgites;(b)coarsening attapulgites with 0.5mol/L NaOH solution

2.2 活化方式的影响

活化的作用是使基体表面形成一层非连续的贵金属颗粒(如 Pd),使基体表面具有催化还原镍的能力,从而使化学镀镍反应在整个催化处理过的基体表面上顺利进行。使凹凸棒石基体表面具有活化性能的方法有两种:一种是分步活化法,另一种是一步胶体钯活化法^[23]。活化时, Pd^{2+} 作为氧化剂被还原, Pd 以纳米颗粒形式沉积在凹凸棒表面^[23,24],在随后的化学镀镍过

程中,成为催化还原的中心,促进化学镀镍层的形成。在普通的化学镀镍中,只需要较少的活化点,镀层可通过横向长大而最终形成连续完整的镀层。但对纳米凹凸棒石而言,由于其表面积大,如果活化点不充分,镀层不能完全覆盖凹凸棒石表面就会造成镀层的不连续、不完整(图 6(a))。因此,凹凸棒石的活化工艺对凹凸棒石表面镀层质量的影响是很重要的。

采用分步活化法和胶体钯活化法两种方法分别对

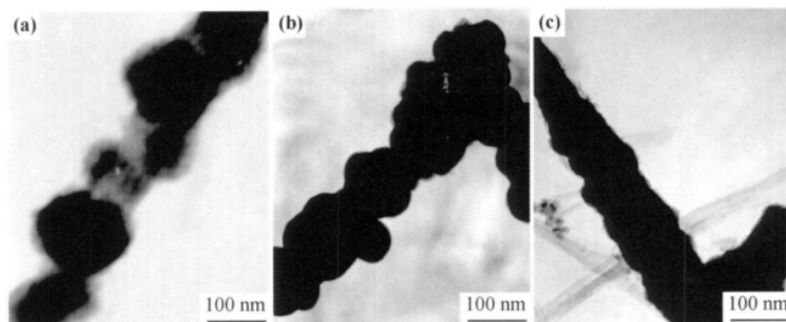


图6 活化预处理凹凸棒石化学镀镍的 TEM 图 (a)镀层不连续;(b)分步活化;(c)胶体钯活化

Fig. 6 TEM images of nano-attapulgites electroless nickel coating with activations

(a)discontinuous coating;(b)step-activation;(c)colloidal palladium activation

凹凸棒石预处理,然后化学镀镍,如图 6(b)和图 6(c)所示。可见,两种活化方法均能在凹凸棒石表面形成一层连续的镀覆镍层。

图 7 是两种活化处理的凹凸棒石化学镀镍后的

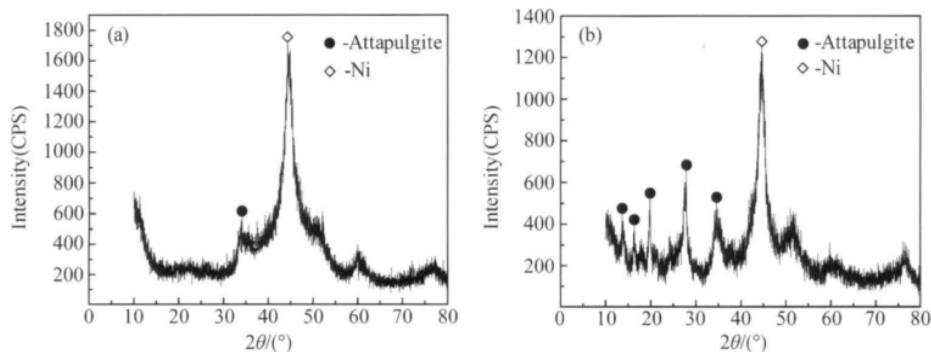


图7 活化预处理凹凸棒石化学镀镍的 XRD (a)分步活化;(b)胶体钯活化

Fig. 7 XRD images of nano-attapulgites electroless nickel coating with activations

(a)step-activation;(b)colloidal palladium activation

3 结论

(1)对未粗化处理的凹凸棒石进行化学镀镍,其表面能够镀上镍层,但镀镍层没有完全覆盖凹凸棒石表面,镀层不连续、不完整;对经过 0.5mol/L 的 NaOH 溶液粗化处理的凹凸棒石进行化学镀镍,凹凸棒石表面也出现覆镀镍层,但镀覆效果不如未经过粗化处理的凹凸棒石。

(2)采用分步活化法和胶体钯活化法分别对凹凸棒石预处理后再进行化学镀镍,均能在凹凸棒石表面形成一层镀覆镍层。

参考文献

[1] 崔升,沈晓冬,袁林生,等.电磁屏蔽和吸波材料的研究进展[J].电子元件与材料,2005,(1):57-62.
[2] LEE C Y, SONG H Q, JANG K S, et al. Electromagnetic interference shielding efficiency of polyaniline mixtures and multilayer

XRD 图谱。可以看出, $2\theta = 44.66^\circ$ 处出现明显的镍衍射峰,凹凸棒石的衍射峰强度很弱,说明镀覆在凹凸棒石表面上的镍层较厚,衍射峰较强,部分掩盖了凹凸棒石的衍射峰。

films[J]. Synthetic Metals, 1999, 102(1-3): 1346-1349.

[3] 康青.新型微波吸收材料[M].北京:科学出版社,2006.
[4] 胡传圻.隐身涂层技术[M].北京:化学工业出版社,2004.
[5] 薛书凯,张炜,郭亚林.纳米雷达吸波材料的研究进展[J].材料导报,2005,(5):182-186.
[6] GORSHENEV V N, BIBIKOV S B, SPECTOR V N. Simulation, synthesis and investigation microwave absorbing composite materials[J]. Synthetic Metals, 1997, 86(1-3): 2255-2256.
[7] 张学斌.天然矿物基质陶瓷膜制备科学研究[D].合肥:中国科学技术大学,2002.
[8] 刘爱祥,茹森焱,孟凡君.多晶铁纤维的合成与微波吸收性能的研究[J].无机化学学报,2004,20(3):358-364.
[9] LAIHO R, LAKHDERANYA E, STEPANOV Y P, et al. Microwave absorption in micron- and nano-size YBaCuO powders[J]. Physica B, 2000, 284-288(1): 947-948.
[10] XU J M, LI W, YIN Q F, et al. Direct electron transfer and bioelectrocatalysis of hemoglobin on nano-structural attapulgite clay-modified glassy carbon electrode[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 315(1): 170-176.

(下转第 67 页)

参考文献

- [1] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- [2] ARORA K A, LESSER A J, MCCARTHY T J. Preparation and characterization of microcellular polystyrene foams processed in supercritical carbon dioxide[J]. *Macromolecules*, 1998, 31(14): 4614—4620.
- [3] PARK C B, BEHRAVESH A H, VENTER R D. Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1998, 38(11): 1812—1823.
- [4] DOROUDIANI S, KORTSCHOT M T. Polystyrene foams. I. processing-structure relationships[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(5): 1412—1420.
- [5] PARK C B, CHEUNG L K. A study of cell nucleation in the extrusion of polypropylene foams[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1997, 37(1): 1—10.
- [6] TAKI K, YANAGIMOTO T, FUNAMI E, et al. Visual observation of CO₂ foaming of polypropylene-clay nanocomposites[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2004, 44(6): 1004—1011.
- [7] GOEL S K, BECKMAN E J. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. I: effect of pressure and temperature on nucleation[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1994, 34(14): 1137—1147.
- [8] GOEL S K, BECKMAN E J. Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide. II: cell growth and skin formation[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1994, 34(14): 1148—1156.
- [9] GOEL S K, BECKMAN E J. Nucleation and growth in microcellular materials-supercritical CO₂ as foaming agent[J]. *Aiche Journal*, 1995, 41(2): 357—367.
- [10] BALDWIN D F, PARK C B, SUH N P. A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. part 1: microcell nucleation[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36(11): 1437—1445.
- [11] BALDWIN D F, PARK C B, SUH N P. A microcellular processing study of poly(ethylene terephthalate) in the amorphous and semicrystalline states. part 2: cell growth and process design[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36(11): 1446—1453.
- [12] LIANG M T, WANG C M. Production of engineering plastics foams by supercritical CO₂[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(12): 4622—4626.
- [13] GENDRON R, DAIGNEAULT L E. Continuous extrusion of microcellular polycarbonate[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2003, 43(7): 1361—1377.
- [14] JACOBS M A, KEMMERE M F, KEURENTJES J T F. Foam processing of poly(ethylene-co-vinyl acetate) rubber using supercritical carbon dioxide[J]. *Polymer*, 2004, 45(22): 7539—7547.
- [15] COLTON J S, SUH N P. Nucleation of microcellular foam: theory and practice[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(7): 500—503.
- 收稿日期: 2010-11-08; 修订日期: 2011-04-28
- 作者简介: 冯培杰(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事超临界流体发泡聚合物的研究, 联系地址: 四川省绵阳市涪城区青龙大道中段 59 号西南科技大学材料科学与工程学院 105-4-9(621010), E-mail: fengpeijie@126.com
- 通讯作者: 宋丽贤, 联系地址: 四川省绵阳市涪城区青龙大道中段 59 号西南科技大学材料科学与工程学院 105-4-8(621010), E-mail: songlixian@swust.edu.cn
- *****
- (上接第 61 页)
- [11] ZHANG L L, LV F J, ZHANG W G, et al. Photo degradation of methyl orange by attapulgite-SnO₂-TiO₂ nanocomposites[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1—3): 294—300.
- [12] FAN Q H, SHAO D D, HU J, et al. Comparison of Ni²⁺ sorption to bare and ACT-graft attapulgites: effect of pH, temperature and foreign ions[J]. *Surface Science*, 2008, 602(3): 778—785.
- [13] GALAN E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays[J]. *Clay Mineral*, 1996, 31(4): 443—453.
- [14] 陈天虎, 王健, 庆承松, 等. 热处理对凹凸棒石结构、形貌和表面性质的影响[J]. *硅酸盐学报*, 2006, 34(11): 1406—1410.
- [15] 樊国栋, 沈茂. 凹凸棒黏土的研究及应用进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(1): 99—105.
- [16] 中国硅酸盐工业学会. 陶瓷(硅酸盐)指南[M]. 北京: 中国建材工业出版社, 1996.
- [17] 张兴华, 董速玲, 薛鹏, 等. 含结晶水无机物在吸波材料中的作用[J]. *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(1): 222—225.
- [18] 朱红, 於留芳, 林海燕, 等. 化学镀镍碳纳米管的微波吸收性能研究[J]. *功能材料*, 2007, 38(7): 1213—1216.
- [19] 车仁超, 李永清, 陈朝辉. 钴铁氧体微粉的化学法制备工艺及其吸波性能[J]. *宇航材料工艺*, 1999, (6): 46—47.
- [20] 张莉莉, 吕伏建, 刘建全, 等. 凹凸棒黏土-SnO₂-TiO₂ 复合材料的制备及其光催化性能[J]. *应用化学*, 2010, 27(1): 63—68.
- [21] 吕晓猛, 刘祥萱, 王煊军, 等. 化学镀镍及其前处理对空心陶瓷粉体润湿性的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2006, 25(1): 18—20.
- [22] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [23] 胡文彬, 刘磊, 仵亚婷. 难镀基材的化学镀镍技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [24] 袁海龙, 凤仪. 碳纳米管的化学镀铜[J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(4): 665—669.
- 基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20070359034)
- 收稿日期: 2010-12-15; 修订日期: 2011-05-26
- 作者简介: 汪冬梅(1968—), 女, 硕士, 高级工程师, 主要从事功能材料研究工作, 联系地址: 安徽省屯溪路 193 号合肥工业大学材料学院(230009), E-mail: wdm1zq@163.com