

化学镀制备玄武岩纤维/镍核壳结构及其表征*

康玉清, 袁轩一, 曹茂盛

(北京理工大学 材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:采用简单易行的化学镀方法,在较低的温度下制备出一种新型的玄武岩纤维/镍核壳结构。SEM、XRD、XPS分析结果表明,金属Ni颗粒吸附在玄武岩纤维表面,形成了一层均匀连续的镍壳层。通过对试验结果进行分析,得出了制备玄武岩纤维/镍核壳结构的最佳温度和pH值分别为50℃和10.0。文中对化学镀核壳结构的形成机理也进行了初步分析。

关键词:玄武岩纤维;核壳结构;化学镀

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2006)06-0035-04

Preparation and Characterization of Basalt Fibers /nickel core-shell Structures Synthesized by Electroless Plating

KANG Yu-Qing, YUAN Xuan-Yi, CAO Mao-Sheng

(School of Material Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081 China)

Abstract: Basalt fibers/nickel core-shell structures were synthesized by an electroless plating method at low temperature. The core-shell structures were characterized by means of SEM and their components were analyzed by EDS, XRD and XPS. The results showed that the surface of basalt fibers was coated by a continuous and uniform nickel shells. Especially, the optimal temperature and pH value of electroless plating, namely, 50℃ and 10.0, have been ascertained. The possible mechanism of the formation of basalt fibers/nickel core-shell structures was discussed.

Key word: basalt fibers; core-shell structures; electroless plating

0 引言

目前,核壳结构的制备技术已经被成功地应用于多种材料。已有核壳结构的制备方法主要有:自组合法,声化学法,气相沉积聚合法等^[1~5]。由于核壳结构表现出的独特的物理化学性质,有关它的理论和实验的研究也将受到更广泛的关注^[6,7]。

玄武岩纤维是一种新型优质增强材料,目前已经被用于制备陶瓷基^[8~10]及树脂基^[11~13]复合材料。它具有弹性模量高、抗拉强度高、热稳定性及化学稳定性好、绝缘性能和介电性能好等多种优点^[14],在航空航天、石油化工、建筑、汽车等领域都有广泛的应用前景。有研究表明,玄武岩纤维还具有一定的吸波性能,若能对其进行进一步表面改性,可

能有更好的吸波性能^[15],但是目前似乎尚未发现相关方面的研究。文中采用化学镀的方法,在玄武岩纤维表面沉积了一层完全包覆的镍颗粒层,获得了玄武岩纤维/镍核壳结构,确定了制备该核壳结构的最佳工艺参数,并对该结构的形成机理进行了初步探讨。

1 试验过程

1.1 玄武岩纤维/镍核壳结构的制备

玄武岩纤维可以分为连续纤维、短切纤维、粗纱织物等几大类。试验所用原料为国产的短切玄武岩纤维,其直径为9 μm,长度为1 cm,纤维的SEM图像及成分如图1所示。从图中可以看出,玄武岩纤维的主要成分为Si和O,此外,还含有Al、Mg等元素。用化学镀方法制备玄武岩纤维/镍核壳结构的过程包括前处理工艺和化学镀镍。前处理工艺由亲水处理、敏化、活化3个步骤构成。制备过程如下:将玄武岩纤维放入含有10 %HF与10 %HCl的混合

收稿日期:2006-09-04;修回日期:2006-09-28

基金项目:国防科工委十五基础科研计划(编号略)和武器装备预研基金(编号略)资助课题。

作者简介:康玉清(1984-),女(汉),山西应县人,硕士生。

溶液中浸泡 5 min, 以对纤维表面进行亲水处理; 将亲水处理后的纤维用蒸馏水清洗后放入 SnCl_2 敏化液中敏化 5 min; 之后用蒸馏水多次清洗, 放入 PdCl_2 活化液中活化 5 min。将活化后的玄武岩纤维清洗、干燥后即可进行化学镀镍。镀液的主要成分如表 1 所示。为了研究工艺参数对包覆效果的影响, 分别制备了不同温度和 pH 值下的两组样品。

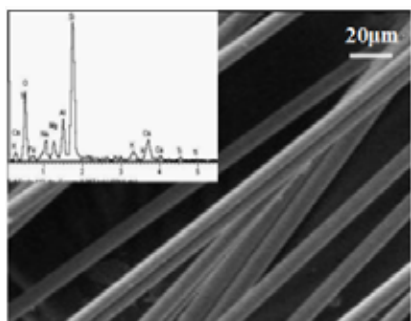


图 1 玄武岩纤维的 SEM 图像 (插图是相应的 EDS 谱)
Fig.1 The SEM image of naked basalt fibers (The inset is the corresponding EDS spectrum)

表 1 化学镀液的成分

Table 1 Chemical composition of solution

成分	浓度/(mol/L)
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.25
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.09
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.084
NH_4Cl	1.84
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.09

1.2 核壳结构的表征方法

原玄武岩纤维及镀后得到的玄武岩纤维/镍核壳结构的形貌用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-5600LV) 观测; 其成分用能量散射分析仪 (EDS, Gatan GIF 678) 及 X 射线衍射分析仪 (XRD, Japan, Rigaku, D/max-RB, Cu-K α) 测定, 表面元素的成分及价态用 X 射线光电子能谱 (XPS, PHI 5300, Mg-K α) 测定。

2 结果与讨论

2.1 玄武岩纤维/镍核壳结构的表征

图 2 是原玄武岩纤维及核壳结构的 XRD 图谱。从图中可以看到, 原玄武岩纤维的 XRD 图谱

中不存在镍的衍射峰, 而在玄武岩纤维/镍核壳结构的 XRD 图谱中, 出现了镍的衍射峰 Ni(111)、

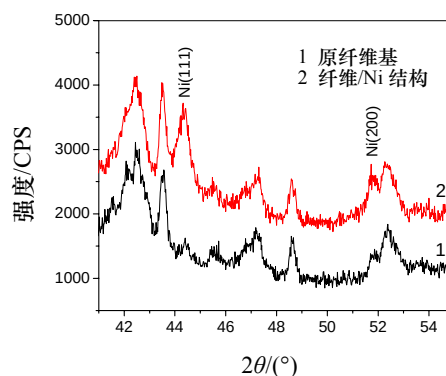


图 2 原玄武岩纤维(1)及玄武岩纤维/镍核壳结构(2)的 XRD 图谱

Fig.2 XRD of the naked basalt fibers (1) and the basalt fibers/Ni core-shell structures (2)

Ni(200)。这说明核壳结构中有 Ni 存在。图 3 是玄武岩纤维/镍核壳结构的 SEM 图像。从图中可以看出, 玄武岩纤维被一层均匀连续的镍层完全包覆, 部分纤维表面有颗粒状突起, 这可能是由于镍是具有催化活性的金属^[16], 在反应过程中, 包覆在纤维表面的金属镍吸附了溶液中的镍颗粒而形成的。插图是图 3 中所选区域的 EDS 图谱。从中可以看出, 选区中含有大量的 Ni, 此外还含有 Si、O 等元素。

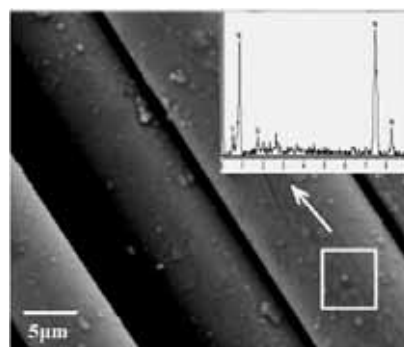


图 3 玄武岩纤维/镍核壳结构的 SEM 图像, 插图是选区的 EDS 谱

Fig.3 The SEM image of the basalt fibers/Ni core-shell structures. The inset is the EDS spectrum of the selected area

这也可以说明纤维表面的包覆层是镍。图 4 是原玄武岩纤维及核壳结构的 XPS 全扫描图, 插图是镍的窄扫描图。图中氧元素的峰来自于玄武岩纤维中的

二氧化硅及其它氧化物; 碳元素的峰来自于测试环境中的污染碳。从图中可以看出, 在核壳结构的XPS中可以看到镍元素的峰, 而在原玄武岩纤维的XPS中则没有镍峰存在。这说明核壳结构的表面层含有镍元素。这一结果与以上的分析结果相符, 证实了玄武岩纤维/镍核壳结构的形成。

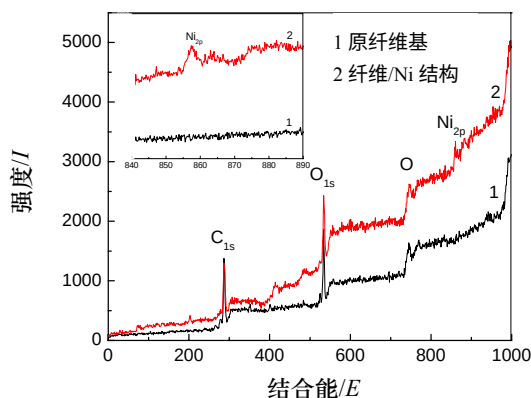


图4 原玄武岩纤维(1)及玄武岩纤维/镍核壳结构(2)的XPS图像

Fig.4 XPS of basalt fibers (1) and the basalt fibers/Ni core-shell (2)

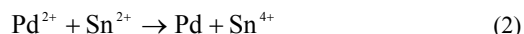
2.2 核壳结构的形成机理

玄武岩纤维的主要成分是 SiO_2 , 与水溶液的界面润湿性较差。将其加入HF亲水溶液中, 通常会发生如下反应:



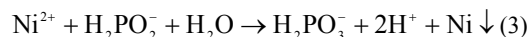
生成的 SiF_4 提高了玄武岩纤维与水溶液的界面润湿性, 使纤维表面均匀分布一层水溶液, 使得敏化处理中 Sn^{2+} 能够均匀吸附在玄武岩纤维表面^[17]。这是活化处理中在纤维表面形成均匀的Pd-Sn催化核的关键。活化处理是在 PdCl_2 的水溶液中进行的,

Pd^{2+} 与 Sn^{2+} 反应在玄武岩纤维表面形成均匀的Pd-Sn催化核, 反应式如(2)所示:



反应为化学镀镍过程中镍颗粒沉积到玄武岩纤维表面, 形成均匀的镍壳提供了条件。

众所周知, 化学镀镍反应是一个自催化还原反应, 其方程式为:



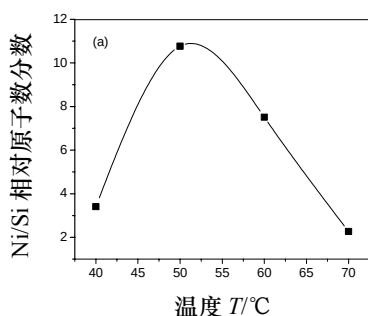
将经过前处理的玄武岩纤维加入镀液中, 镀液中的镍离子在溶液与纤维的界面处被还原成金属镍颗粒, 这些纳米镍颗粒拥有较高的表面能易于团聚, 但是由于溶液中镍离子的浓度远远高于 H_2PO_2^- 的浓度, 被还原出来的镍颗粒会选择性地吸附溶液中多余的镍离子, 而使镍颗粒带正电, 使镍颗粒间不能团聚形成较大的颗粒。当这些镍颗粒与玄武岩纤维相遇时, 镍颗粒上的一部分镍离子就会与玄武岩纤维表面的Pd-Sn催化核反应, 反应方程式如(4)所示^[18]。



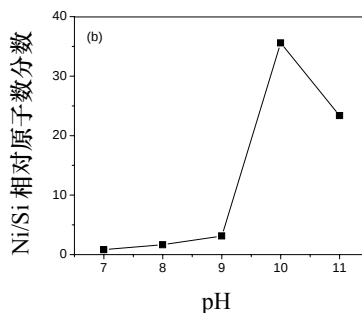
这样, 金属镍颗粒沉积在玄武岩纤维表面, 最终形成了玄武岩纤维/镍核壳结构。

2.3 最佳工艺参数的确定

为了确定制备核壳结构的最佳工艺参数, 分别制备了不同温度和pH值时的两组样品。用能量散射谱(EDS, Gatan GIF 678)来分析样品中镍的含量。由于玄武岩纤维的主要成分是 SiO_2 , 一个 SiO_2 中只含有一个Si, 因此, 样品中Ni与Si的原子比可以近似地表征核壳结构中Ni的相对含量。对EDS测试数据进行分析, 就可以得出温度和pH值对核壳结构中Ni的相对含量的影响, 如图5所示。



(a) 温度对镍的相对含量的影响 (pH=10)



(b) pH 值对镍的相对含量的影响 (T=50 °C)

图5 温度和pH值对核壳结构中镍的相对含量的影响

Fig.5 The effect of temperature and pH value on the ratio of Ni to Si: (a) the effect of temperature on the ratio of Ni to Si. (pH=10.0); (b) the effect of pH value. (T=50 °C)

图 5 (a) 是 Ni 的相对含量随温度变化的曲线。从图中可以看出, Ni 的相对含量随温度的升高逐渐增大, 在 50℃ 左右时达到最大值, 此后又逐渐减小。这是因为化学沉积过程是吸热过程。温度太低, 被络合后的金属离子由于没有足够的能量而无法解离出来; 温度太高, 又会导致镀液的自发沉积和分解, 使其稳定性变差, 影响施镀效果。

图 5 (b) 是 Ni 的相对含量随 pH 值变化的曲线。从图中可以看出, 随着 pH 值的升高, Ni 的相对含量逐渐升高, 在 pH=10 时达到最大值, 此后又逐渐下降。在化学沉积过程中, 溶液中的 H^+ 愈多, 愈不利于 Ni 的沉积。因此, 随着 pH 值的增加, 沉积的镍原子增加; 但 pH 值太高又会加速镀液的分解, 不利于反应的继续进行。

以上试验结果可以得出, 制备核壳结构的最佳反应温度为 50℃, pH 值为 10.0。

3 结 论

采用简单易行的化学镀方法, 在玄武岩纤维表面包覆了一层均匀连续的镍颗粒层。SEM、EDS、XRD 及 XPS 分析证明了这种新型的玄武岩纤维/镍核壳结构的形成。在前处理过程中, Pd-Sn 粒子沉积在玄武岩纤维表面, 为化学镀镍过程中镍颗粒沉积到玄武岩纤维表面, 形成均匀的镍壳提供了条件。试验结果表明, 制备玄武岩纤维/镍核壳结构的最佳温度和 pH 值分别是 50℃ 和 10.0。

参考文献:

- [1] Chen Y J, Cao M S, Tian Q, et al. A novel preparation and surface decorated approach for a-Fe nanoparticles by chemical vapor-liquid reaction at low temperature [J]. Mater. Lett. 2004,58:1481-1484.
- [2] Chen X H, Xia J T, Peng J C, et al. Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating [J]. Compos. Sci. Technol. 2000,60:301-306.
- [3] Ang L M, Hor T S A, Xu G Q, et al. Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel [J]. Carbon. 2000,38:363-372.
- [4] 俞建长. 核壳结构的氧化锆包裹氧化铝纳米复合粉体的制备研究 [J]. 无机材料学报, 2005,20(5): 1054-1058.
- [5] Jiang Z J, Liu C Y. Seed-Mediated Growth Technique for the Preparation of a Silver Nanoshell on a Silica Sphere [J]. J. Phys. Chem. B, 2003,107(12):411-415.
- [6] Ferguson J D, Buechler K J, Weimer A W, et al. SnO₂ atomic layer deposition on ZrO₂ and Al nanoparticles: Pathway to enhanced thermite materials [J]. Powder Technol. 2005,156:154-163.
- [7] Liu S Q, Tao W H, Li J, et al. Study on the formation process of Al₂O₃-TiO₂ composite powders [J]. Powder Technol. 2005,155:187-192.
- [8] Aldo R. Boccaccini, Shabbar Atiq, Gundula Hensch. Optomechanical glass matrix composites [J]. Compos. Sci. Technol. 2003,63:779-783.
- [9] Jongsung Sim, Cheolwoo Park, Do Young Moon. Characteristics of basalt fiber as a strengthening material for concrete structures [J]. Compos. Part B. 2005,36: 504-512.
- [10] Marita L. Berndt, Aristodimos J. Philippopoulos. Incorporation of fibres in geothermal well cements [J]. Geothermics. 2002,31:643-656.
- [11] 黄根来, 孙志杰, 王明超, 等. 玄武岩纤维及其复合材料基本力学性能实验研究 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2006,1:24-27.
- [12] Szabo J S, Cziga'ny T. Static fracture and failure behavior of aligned discontinuous mineral fiber reinforced polypropylene composites [J]. Polymer Testing, 2003, 22: 711-719.
- [13] Dylmar Penteado Dias, Clelio Thaumaturgo. Fracture toughness of geopolymeric concretes reinforced with basalt fibers [J]. Cement. Concrete. Comp. 2005,27: 49-54.
- [14] Goldsworthy W B. New basalt fiber increases composite potential [J]. Compos. Technol. 2000, 8(8): 15-16.
- [15] 胡显奇, 申屠年. 连续玄武岩纤维在军工及民用领域的应用 [J]. 高科技纤维与应用, 2005, 30(6):7-13.
- [16] 曹茂盛, 杨会静, 刘爱东, 等. Ni-P-Si 纳米粒子化学复合镀工艺及力学性能研究 [J]. 中国表面工程, 2000,3:43-45.
- [17] Chen Y J, Cao M S, Xu Q, et al. Electroless nickel plating on silicon carbide nanoparticles [J]. Surf. Coat. Technol. 2003,172:90-94.
- [18] Gui-Zhen Zou, Mao-Sheng Cao, Liang Zhang, et al. A nanoscale core-shell of β -SiCP - Ni prepared by electroless plating at lower temperature [J]. Surf. Coat. Technol. 2006, 201:108-112.

作者地址: 北京市 北京理工大学材料学院 100081

Tel: (010)68948675

E-mail: caomaosheng@bit.edu.cn(曹茂盛教授)