

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20180527001

超亲水/超疏水镍-纳米三氧化钨复合镀层的 制备及特性分析

毕向阳, 明平美, 申继文, 赵西梅

(河南理工大学 机械与动力工程学院, 焦作 454000)

摘要: 硬度高、寿命长、适用范围广的金属基自清洁表面的制备是国内外研究的热点和难点。以镍为金属基体, 纳米三氧化钨(WO_3)作为功能性材料, 采用复合电沉积法在金属基底上制备出超亲水或超疏水可选择的镍-纳米三氧化钨自清洁镀层。使用SEM、S-neox 三维光学轮廓仪、EDS、接触角测量仪等测量其表面形貌特征、力学性能、表面润湿性及光催化性能。结果表明: WO_3 质量分数为17%时的镍-纳米三氧化钨复合镀层表面呈现典型的微纳米分级结构特征和超亲水润湿特性, 并具有光催化降解甲基橙溶液能力; 经氟化处理, 复合镀层由超亲水转变为超疏水, 接触角高达156.5°; 经电化学刻蚀-氟化处理, 复合镀层的疏水能力更强, 光催化性更好; 制备的复合镀层具备超亲水或超疏水特性, 具有硬度高、与金属基体结合力大、光催化降解有机物等更加优异的自清洁性能。

关键词: 电沉积; 超亲水; 超疏水; 镍-纳米三氧化钨复合镀层; 光催化性能

中图分类号: TG174.441; O647.5

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2018)05-0125-09

Preparation and Characteristic Analysis of Superhydrophilic/superhydrophobic Ni/nano- WO_3 Composites

BI Xiangyang, MING Pingmei, SHEN Jiwen, ZHAO Ximei

(Institute of Non-traditional Machining and Equipment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: The preparation of metal-based self-cleaning surface with high hardness, long service life and wide application is a hot and difficult topic in research at home and abroad. A super-hydrophilic or superhydrophobic selectable Ni/nano- WO_3 self-cleaning composite coating was prepared on the metal substrate with nickel as the matrix metal and nanometer tungsten trioxide (WO_3) as the functional material by composited electrodeposition. Surface morphology, mechanical properties, surface wettability and photocatalytic properties of the coating were tested by SEM, S-neox 3D optical profiler, EDS and contact angle measurement, respectively. The results show that the surface of the Ni/nano- WO_3 composite with 17% WO_3 has the morphological feature with micro/nano dual-scale hierarchical structures and superhydrophilic properties, and the ability to photocatalytically degrade of methyl orange solution. It changes to superhydrophobic when it is coated by a layer of fluorination with a contact angle of 156.5°. The electrodeposited composite has a significantly improved anti-wettability and photocatalytic property when it is post-treated by electrochemical etching and fluorination. The as-prepared composite coating has super-hydrophilic or superhydrophobic properties, and superior self-cleaning properties such as high hardness, large binding force to metal matrix, and photocatalytic degradation of organic matter.

Keywords: electrodeposition; superhydrophilic; superhydrophobic; Ni/nano- WO_3 composite coating; photocatalytic performance

收稿日期: 2018-05-27; 修回日期: 2018-08-14

网络出版日期: 2018-09-04 11:00; 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20180904.1059.002.html>

通信作者: 明平美 (1974—), 男 (汉), 教授, 博士; 研究方向: 特种加工技术; E-mail: mingpingmei@163.com

基金项目: 国家自然科学基金 (51475149); 河南省高校科技创新团队支持计划 (15IRTSTHN013)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51475149) and Program for Science & Technology Innovation Team in Universities of Henan Province (15IRTSTHN013)

引用格式: 毕向阳, 明平美, 申继文, 等. 超亲水/超疏水镍-纳米三氧化钨复合镀层的制备及特性分析[J]. 中国表面工程, 2018, 31(5): 125-133.

BI X Y, MING P M, SHEN J W, et al. Preparation and characteristic analysis of superhydrophilic/superhydrophobic Ni/nano- WO_3 composites[J]. China Surface Engineering, 2018, 31(5): 125-133.

0 引言

赋予产品表面某种特殊的润湿特性以使其具有超亲液、超疏液或双超液能力，是表面工程界和制造业界用以实现诸如自清洁、防雾、减摩降阻、防粘等功能的常用技术手段^[1]。多年来，针对超常润湿性(如超亲液、超疏液等)表面的形成机理、制备技术及工程应用等方面的研究在国际学术界十分活跃。表面润湿性通常用水滴在固体表面的接触角来表征，一般认为，接触角小于10°时，固体表面表现为超亲水特性，接触角大于150°时表现为超疏水特性^[2]。超亲水性和超疏水性常常分别是超亲型和超疏型自清洁固体表面实现的必要条件。研究表明：润湿特性主要是由固体表面的成分性质与微结构共同决定的^[3]。

把具有生物催化降解功能的物质集成于超亲水或超疏水表面功能层中，以获得功能更全面和适用性更广的自清洁表面，一直是表面工程领域的研究主题和活跃方向之一。Parul Raturi 等^[4]将 ZnO 纳米线涂覆在不锈钢网表面上制备出了具有空气中超亲水/水下超疏油性的可用于油水分离过滤网，并进一步研究发现：该滤网如在含氧或含氢环境中经 300 ℃ 退火处理，其隔油和隔水功能可实现双向可逆转化。Chen 等^[5]将 pH 微胶囊、TiO₂ 纳米颗粒、经低表面能物质修饰的纳米二氧化硅和水性树脂等混合制成水基涂料并涂覆于纸张、金属物体等表面，制备出可用紫外光照射修复的超疏水表面。Léonard L 等^[6]把掺杂有碳纳米管的 TiO₂ 溶胶浸涂于玻璃表面，制备出了在紫外光下具有对有机污物进行催化降解功能的超亲水型自清洁表面。Marina Ratova 等^[7]以聚四氟乙烯和 TiO₂ 混合粉末为目标靶采用磁控溅射法在不锈钢表面制备出具有光催化降解特性的超疏水型聚四氟乙烯/TiO₂ 复合镀层。至今，虽然已有一些性能不错的自清洁表面被制备出来并实现商业化应用，但其功能层大多为非金属基材料，且功能层自身的强度、硬度、耐磨性、耐候性等特性仍不十分理想，适用范围非常有限。

文中拟以金属镍作为基质金属，以纳米三氧化钨(WO₃)为功能性材料，采用复合电沉积法在金属基底上制备出超亲水或超疏水可选择的镍-纳米三氧化钨自清洁表面层。采用 WO₃ 作为功能材料，主要是基于如下方面考虑。一方面，已有大

量研究^[8-13]表明：含有 TiO₂、ZnO、WO₃ 等纳米级光催化降解功能颗粒的超常润湿性表面具有更彻底的自清洁能力。其中，纳米三氧化钨(WO₃)因能在可见光条件下具有更强的降解有机物活性，且环境污染小、来源丰富、成本低廉，多年来更受关注^[14-17]。目前对于 WO₃ 半导体光催化特性的研究大都基于其游离状态，鲜有研究其在固结状态下的光催化降解性能。另一方面，半导体特性的 WO₃ 纳米颗粒复合到镀层中后，必然会在镀层表面形成错落有致的微观突起，这些微观突起可能正是构建微纳米双重复合结构的主体元素，进而为低表面能物质修饰后制备超疏水表面创造有利条件。此外，亲水性金属镍和 WO₃ 纳米颗粒的复合及它们共同构建的表面微观突起，也很可能为超亲水表面的制备提供了理想条件。

1 材料与方法

复合镀层的电沉积试验在 200 mL 烧杯中进行。用 40 mm×40 mm×2 mm 的黄铜片作为阴极基底，以含 S 质量分数 0.2% 的镍板为阳极，阴阳极正对放置(间距为 30 mm)于电解液中。复合电沉积的电源为直流电源(IT6122, 艾德克斯电子南京有限公司)。电镀液的搅拌和温控通过恒温磁力搅拌器来实现。所用的 WO₃ 纳米颗粒(天津市科密欧化学试剂有限公司)的粒径为 30~80 nm，纯度为 99%。电镀液组分与主要工艺条件如表 1 所示。阴极基底在复合电沉积前按规范的前处理步骤进行处理。所有化学试剂均为分析纯。

为全面地对试样进行评价与分析，文中按图 1 所示的流程与步骤开展研究。首先对基础试样直接进行 WO₃ 质量分数、形貌特征、微观结构、显微硬度、润湿特性和光催化降解特性等方面的分析，并重点研究它们与电沉积工艺参数间的关联性，然后对基础试样按两个方案进行后处

表 1 电镀液成分和工艺条件

Table 1 Composition of plating solution and process parameters	
Electroplating and process parameters	Values
Content of nickel sulfamate / (g·L ⁻¹)	400
Content of boric acid / (g·L ⁻¹)	35
Content of WO ₃ / (g·L ⁻¹)	5~30
Current density / (A·dm ⁻²)	1~5
Stirring speed / (r·min ⁻¹)	100~600
Temperature / °C	50

理: 表面直接修饰和表面电化学蚀刻+修饰, 最后分析经后处理试样的润湿特性和光催化降解特性等。选用纯度为 97% 的十七氟癸基三甲氧基硅烷 (简称 FAS-17, 北京百灵威科技有限公司) 作为低表面能修饰物质。

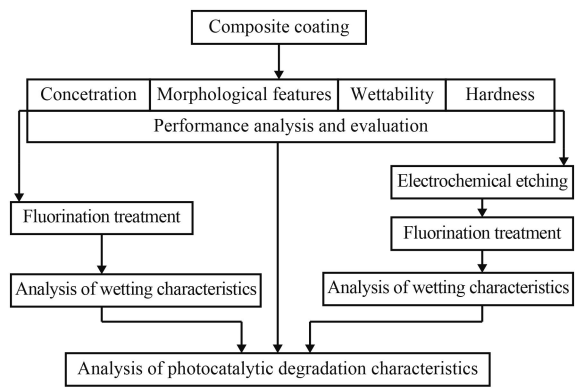


图 1 复合电沉积试样后处理与分析流程图

Fig.1 Diagram of the post-treatment and analysis of the composited samples

表面形貌与微观结构使用扫描电子显微镜 (Mermin Compact, 德国 Carl Zeiss NTS GmbH) 来观测。复合镀层的微观表面特征使用 S-neox 三维光学轮廓仪 (SENSOFAR, U.S.A) 进行观测。复合镀层中 WO_3 的质量分数使用 EDS(Mermin Compact, 德国 Carl Zeiss NTS GmbH) 进行测量。用表面接触角和滚动角来表征试样的润湿特性, 在光学静态接触角测量仪 (JJ2000B2, 上海市中晨数字技术设备有限公司) 上进行测量, 液滴大小为 $8\text{ }\mu\text{L}$ 。显微硬度用维氏显微硬度计 (HV-1000, 莱州市得川试验仪器有限公司) 测量, 测量值是选取试样 5 个不同位置测量值的平均值。弯曲试验按照 GB/T 5270-2005《金属基体上的金属覆盖层 (电沉积和化学镀沉积层) 附着强度试验方法评述》标准进行, 将试样反复弯曲 180° 直至断裂, 观察断口处镀层的剥落情况^[18]。

电化学刻蚀在硝酸钠溶液 (质量浓度为 6.5 g/L) 中进行, 铜片为阴极, 阴阳极正对放置 (间距为 15 mm), 温度为室温, 电流密度恒为 6 A/dm^2 , 刻蚀时间 $0\sim 120\text{ s}$ 。表面修饰处理时, 将试样用去离子水清洗干净并干燥后放入质量分数为 1% 的 FAS-17 乙醇溶液中浸泡 1 h , 然后取出置于干燥箱内恒温 ($120\text{ }^\circ\text{C}$) 固化 1 h , 随后随炉冷却至室温。光催化降解试验时, 将试样置于甲基橙溶液 (浓度为

200 mg/L) 中并密封, 然后采用 15 W 汞灯进行照射, 每隔 8 h 测试溶液的吸光度, 并计算试样对甲基橙溶液的去除百分比。

2 结果与讨论

2.1 复合镀层 WO_3 含量

理论上, 复合镀层中 WO_3 的含量 (质量分数, 下同) 很大程度上决定了复合镀层的性能与表面特征 (如光催化特性、硬度、表面粗糙度等), 为使光催化特性和表面分形结构尽可能最大化, 下面在对 WO_3 质量分数影响因素分析基础上, 进行工艺参数优选, 以期获得高 WO_3 含量的复合镀层。

图 2 为复合镀层中 WO_3 含量随槽液中 WO_3 浓度的变化曲线。由图可知, 尽管施加的电流密度不同, 但复合镀层中 WO_3 含量随 WO_3 浓度的增大均呈现近似相同的变化趋势: 快速增大后趋于定值; 而且 WO_3 浓度的临界值 (或饱和值) 均为 20 g/L 左右。这是因为, 槽液中 WO_3 的浓度越大, 纳米粒子撞击阴极表面的几率就越大, 导致粒子被俘获而与金属共沉积的量就越多, 但当粒子浓度超过临界值后, 由于镀液粘度增大、电导率降低等原因, 粒子进入镀层的几率基本保持不变, 复合镀层 WO_3 的含量则不再增加^[19]。

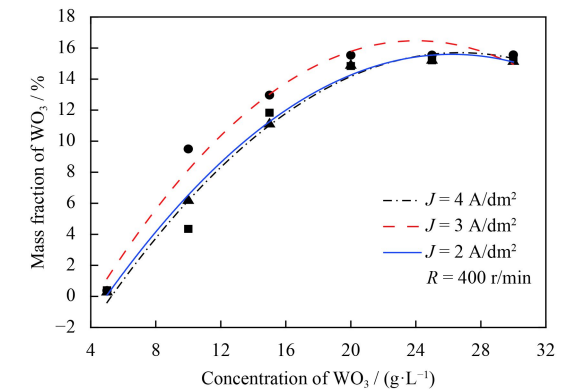


图 2 WO_3 浓度对 WO_3 镀层含量的影响

Fig.2 Effects of WO_3 concentration in the electrolyte on the WO_3 percentage content in the composite coating

图 3 为复合镀层 WO_3 含量随电流密度 J 的变化曲线。由图 3 可知, 复合镀层 WO_3 的含量随电流密度 J 的增加均呈现先增大到峰值再减小的变化规律。当电流密度 J 较小时, 随着电流密度的增加, 阴极对微粒的静电吸附能力不断增强, 同时镍离子的还原反应速度持续增大, 进而有利于

WO₃ 粒子在镍金属层中的镶嵌，镀层中 WO₃ 的含量因此逐渐提高；但当电流密度 J 超过一定数值时，随着电流密度的增大，WO₃ 的含量反而降低，其原因是：电流密度的提高虽然增强了阴极对微粒的吸附能力，但仍低于镍金属沉积速度增加的份额，加上阴极过电位的增大导致氢气的析出量增加，一定程度上阻碍微粒与镍金属的共沉积，两者共同致使镀层中微粒的相对含量降低^[20-21]。图 3 还表明，不同的 WO₃ 浓度，镀层 WO₃ 含量峰值所对应的电流密度也不完全相同。WO₃ 浓度值越大，镀层 WO₃ 含量达到峰值所对应的电流密度总体上呈现增大的趋势。

图 4 为复合镀层 WO₃ 含量随搅拌速度 R 的变化曲线。由图可知，WO₃ 含量随着搅拌速度 R 的增加呈现先增加后减小的变化趋势。这是因为，

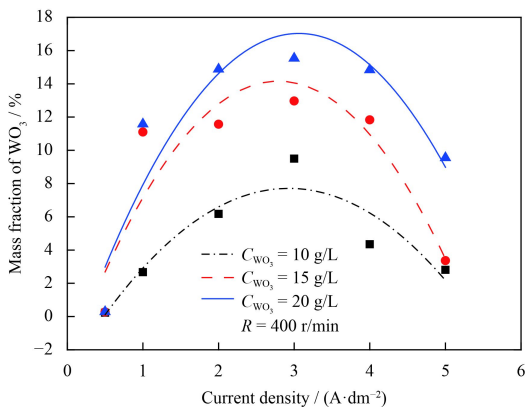


图 3 电流密度对镀层 WO₃ 含量的影响

Fig.3 Effects of the applied current density on the WO₃ percentage content in the composite coating

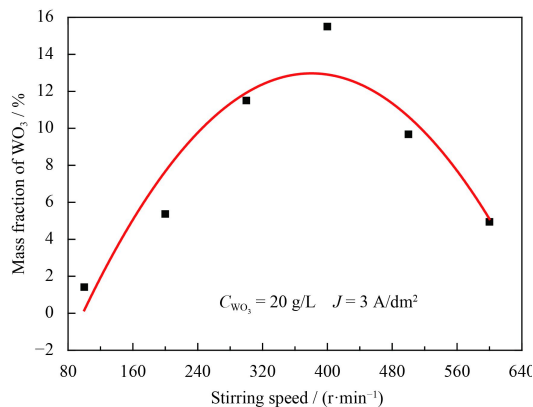


图 4 搅拌速度对镀层 WO₃ 含量的影响

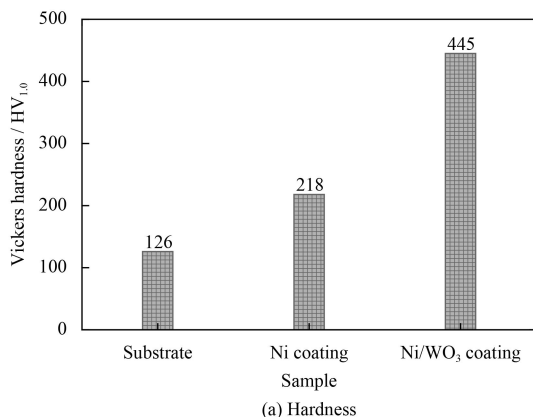
Fig.4 Effects of the stirring speed on the WO₃ percentage content in the composite coating

在搅拌速度 R 较低时，随着搅拌速度的增大，槽液的强制对流运动越剧烈，物质输运能力越强，单位时间内被输送到阴极表面的微粒数越多，镀层中 WO₃ 含量逐渐增大；但当搅拌速度 R 超过某一临界值后，持续增大的转速所形成的强烈冲刷力反而不利于微粒在阴极表面的停留及被吸附，甚至会搬离已经嵌入到金属层中的 WO₃ 微粒，造成镀层的 WO₃ 含量随之减小。

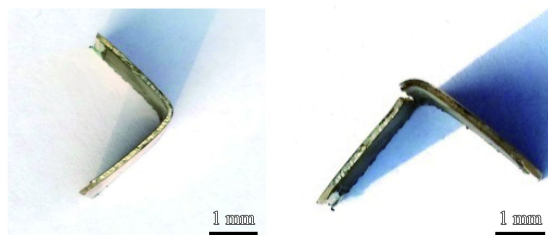
综上分析，当 WO₃ 质量浓度为 20 g/L、电流密度 J 为 3 A/dm²、搅拌速度 R 为 400 r/min 时，复合镀层中的 WO₃ 含量最高达 17%。

2.2 力学性能

图 5 为 Ni/WO₃ (17%) 复合镀层的力学性能测试结果。由图 5(a) 可知，Ni/WO₃ 复合镀层的硬度较纯铜基底 (126 HV_{1.0}) 和镀镍样片 (218 HV_{1.0}) 均大，这显然是高硬度 WO₃ 纳米粒子加入的结果。图 5(b)(c) 所示的结合力弯曲试验测试结果可以看出，Ni/WO₃ 复合镀层与铜基底经 50 次反复折弯后才被折断，复合镀层始终未从铜基底上脱离，且断口处镀层仍与基底紧密结合。这说明，Ni/WO₃ 复合镀层与基底之间具有很好的结合力。



(a) Hardness



(b) Before repeated bending (c) After repeated bending for 50 times

图 5 复合镀层硬度与结合力的测试

Fig.5 Evaluation of hardness and adhesion properties of the electrodeposited composite coating

2.3 形貌特征与微观结构

图 6 为复合镀层的微观表面特征。从图中可以明显看出, 镀层呈现凹凸结构, 这些结构是由 Ni 和 WO₃ 纳米颗粒构成的微纳米分级结构, 是赋予镀层极端润湿性的根本所在。

图 7 是 WO₃ 浓度为 20 g/L, 搅拌速度 R 为 400 r/min 时, 不同电流密度下制备的 Ni/WO₃ 复合镀层的微观形貌及 EDS。从图中可以发现, 尽管电流密度不同, 但复合镀层表面均分布有大小

不一的微米或纳米尺度的粒状凸起, 呈现微纳米分级结构特征。

这些微纳米粒状凸起很可能是嵌入在沉积金属表层的 WO₃ 颗粒或 WO₃ 颗粒微团的廓形复制。这是因为 WO₃ 颗粒是具有一定导电能力的半导体, 一方面以弥散微粒形式被沉积金属嵌入到复合镀层中; 另一方面, 作为阴极, 其外表面必然覆盖有金属层, 进而它的廓形被复制而形成粒状凸起。当 WO₃ 颗粒微团粒径小时, 形成的粒状凸起为纳米尺度, 而当因团聚现象而形成大的粒子微团时, 对应的粒状凸起则可能是微米尺度。同时还发现, 当电流密度合适时 (如 3 A/dm²), 复合镀层表面的微纳米分级结构特征更明显。

图 8 是电流密度 J 为 3 A/dm²、搅拌速度 R 为 400 r/min 时, 不同 WO₃ 浓度的电镀液所制备的复合镀层表面的微观形貌及对应的 EDS。由图知, 镀液中 WO₃ 浓度为 20 g/L 时所形成的微纳米分级结构较 10 g/L 时更明显。这是因为, 在电场强度和搅拌强度一定的情况下, 适当高的 WO₃ 浓度有利于 WO₃ 复合到镀层中, 进而更易形成特征明显的微纳米分级结构, 如图 8(b) 所示。

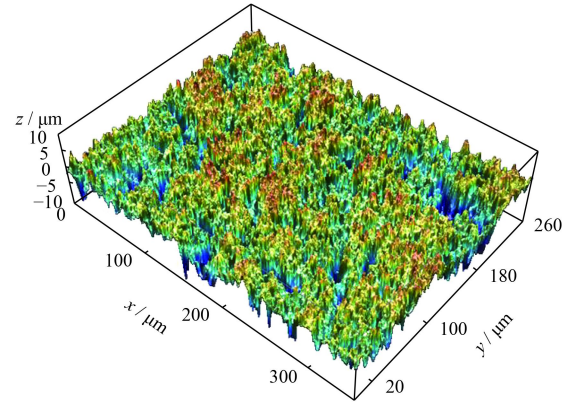


图 6 复合镀层表面的微观特征

Fig.6 Microscopic features of the composite coating surface

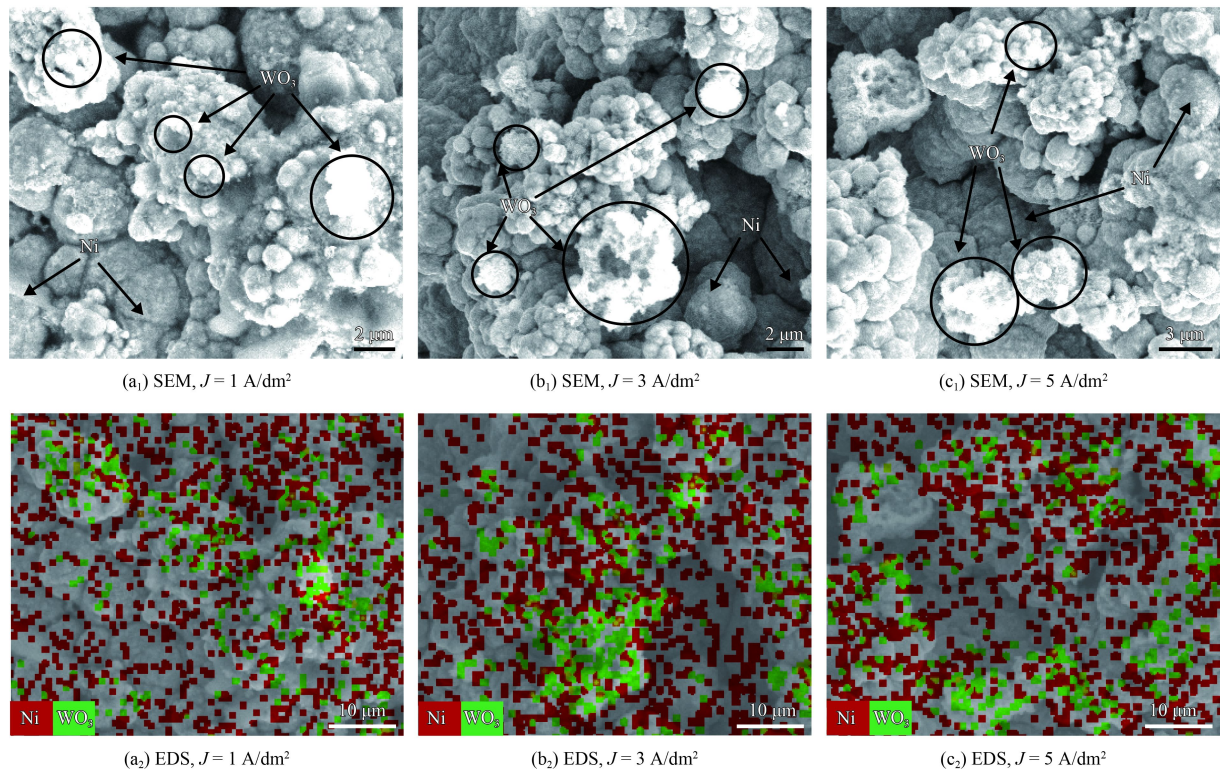


图 7 不同电流密度下镀层表面 SEM 及相应的元素分布 ($C_{\text{WO}_3} = 20 \text{ g/L}$)

Fig.7 Surface SEM images and the corresponding EDS of the composites formed in different current density ($C_{\text{WO}_3} = 20 \text{ g/L}$)

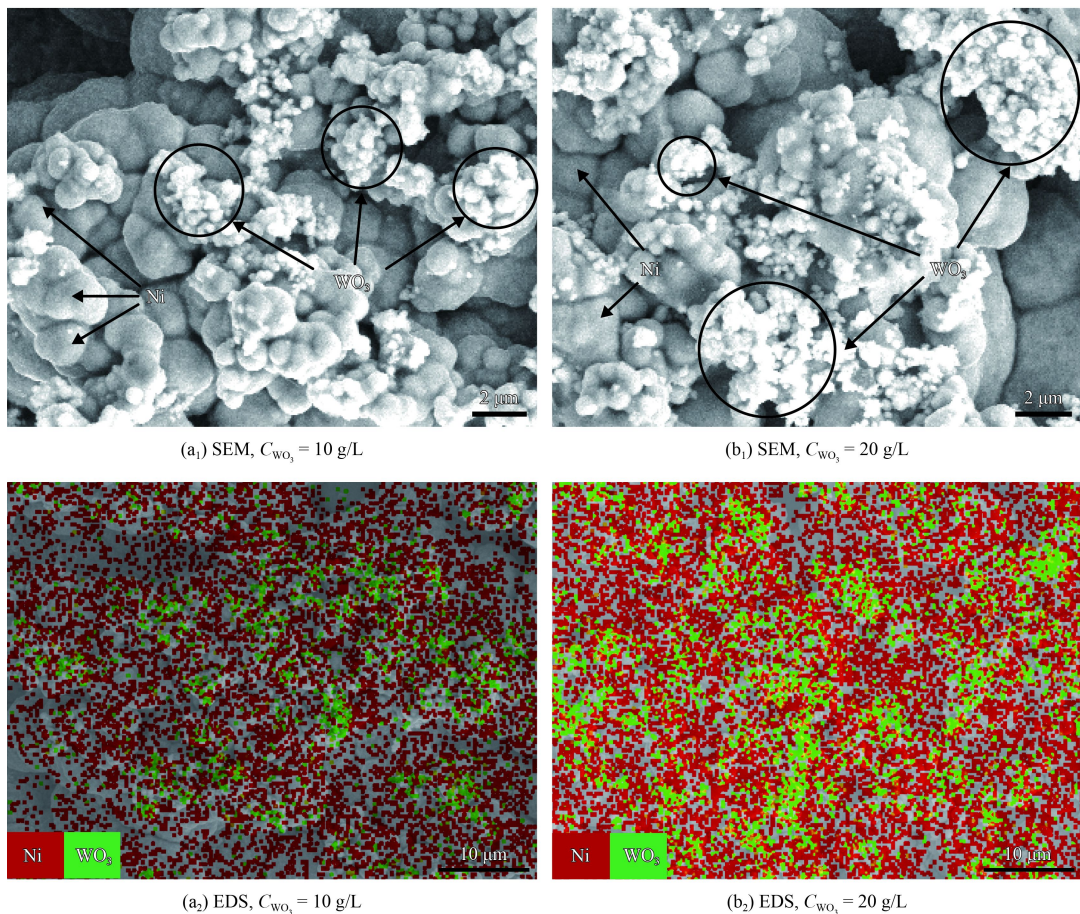


图 8 不同 WO_3 浓度下镀层表面 SEM 形貌及相应的元素分布 ($J=3\text{A}/\text{dm}^2$)

Fig.8 SEM images and the corresponding EDS of the composites formed with different WO_3 concentration ($J=3\text{A}/\text{dm}^2$)

2.4 润湿特性

2.4.1 复合镀层原始表面润湿特性

图 9 是微水滴在 Ni/WO_3 (17%) 复合镀层表面随时间的变化情况。水滴刚滴加到镀层表面时，表面接触角达 115° ，呈疏水状态，并维持这一状

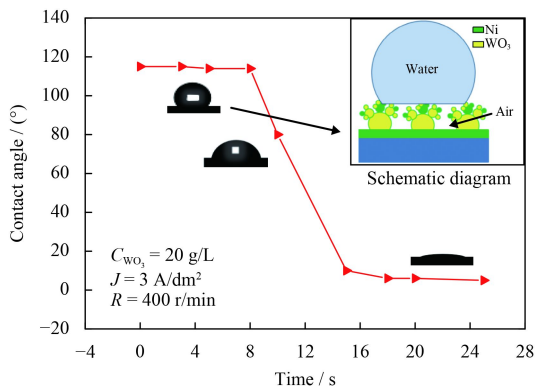


图 9 微水滴在 Ni/WO_3 (17%) 复合镀层表面的存在状态随时间的变化

Fig.9 State of water droplet on the Ni/WO_3 (17%) composite varied with time

态达 10 s；随后，水滴瞬时铺开，表面接触角急剧减小至 65° ，此时，复合镀层表面的润湿性由疏水性转变为亲水性；当停留时间超过 15 s 后，水滴表面接触角减至 10° ，复合镀层呈现超亲水性。出现上述情况的原因是：由于 Ni/WO_3 复合镀层表面构筑有微纳米分级结构，如图 9 右上插图所示，当水滴滴落在复合表面时，微纳分层结构中的空气被水滴密封起来并对水滴形成一定的支托作用，加上水滴自身的表面张力效应，复合镀层表面呈现疏水性，但由于 WO_3 和 Ni 均为亲水性材料，于是微纳分级结构体逐渐被水滴润湿，一段时间后复合镀层最终表现为超亲水性。

2.4.2 氟化后复合镀层表面润湿特性

为评判复合镀层表面的分级结构是否为构建超疏水表面所需的微纳尺度复合几何结构体，对镀覆有含氟低表面能物质的复合镀层表面进行观测与润湿性分析。图 10 是当 WO_3 为浓度 20 g/L、电流密度为 $3\text{ A}/\text{dm}^2$ 、搅拌速度为 400 r/min 条件

下获得的复合镀层经氟化处理前后镀层表面润湿特性变化的情况。由图可知, 复合镀层表面被氟化处理后表现出优异的超疏水特性。**图 11** 是不同 WO_3 含量的复合镀层经氟化处理后润湿性的变化情况。由图可知, 随着 WO_3 镀层含量逐渐升高, 氟化处理后的复合镀层表现出接触角不断增加、滚动角不断减小的总体变化趋势。这是因为: 一方面, WO_3 作为纳米颗粒附着在 Ni 的表面能形成超疏水表面所需的微纳米分级复合结构; 另一方面, 随着镀层 WO_3 含量的增加, Ni

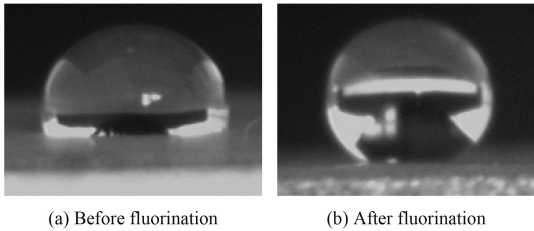


图 10 氟化处理前后镀层润湿特性的对比

Fig.10 Wettability comparison of the composite coating before and after fluorination treatment

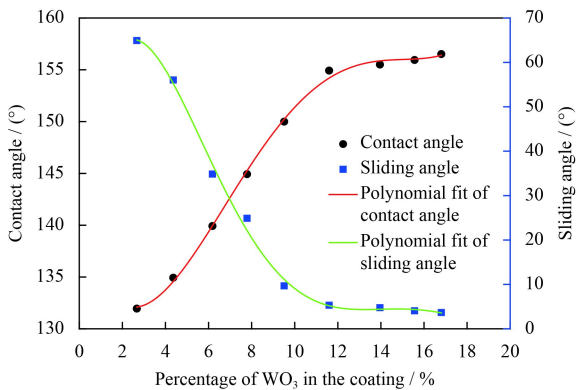


图 11 氟化处理后复合镀层润湿性与 WO_3 含量之间的关系

Fig.11 Relationship between wettability and WO_3 percentage in the composite after the composite being fluorinated

表面的突起 (WO_3) 越来越多、越来越密集, 微纳米分级结构越来越趋于完美化, 因此镀层表面对水的接触角逐渐增大, 且滚动角逐渐减小。当 WO_3 含量超过 10% 时, 复合镀层的表面接触角超过 150° , 镀层由疏水性转变为超疏水性; 当 WO_3 含量增加到 12% 时, 复合镀层表面的滚动角则下降到 10° 以下, 表现出更加优异的超疏水特性。

2.4.3 电化学刻蚀后复合镀层的润湿特性

WO_3 由于是半导体, 具有一定的导电性, 这就导致复合镀层中的 WO_3 粒子外表面很可能包裹有镍镀层, 进而影响 WO_3 粒子物理化学性能的有效发挥。为此, 进一步分析电化学刻蚀后复合镀层的润湿特性。**图 12** 是经过不同时间电化学刻蚀后的复合镀层的微观结构。**图 13** 是复合镀层经电化学刻蚀和氟化处理后, 其表面润湿特性的变化趋势。由**图 12** 和**图 13** 可知, 当刻蚀时间小于 20 s, 复合镀层表面的润湿性改变不明显; 当刻蚀时间超过 20 s 后, 镀层表面的接触角开始逐渐增加, 而滚动角逐渐减小, 刻蚀时间到 50 s 时的接触角达到最大值 165° , 滚动角减至 3° ; 如继续增加刻蚀时间, 试样表面的接触角反而逐渐减小, 则滚动角逐渐增大; 当刻蚀时间增加至 100 s 时, 复合镀层表面的接触角减小至刻蚀前的数值, 滚动角也增幅很大; 再次继续增加刻蚀时间时, 镀层表面的超疏水性基本不变。出现上述情况的主要原因是: 随着电化学刻蚀过程的推进, 被镍金属层包裹的 WO_3 粒子逐渐显露出来, 并同时引发镀层表面微观结构的一系列变化。当刻蚀时间小于 20 s 时, WO_3 粒子表层镍的去除量很少, WO_3 尚未露出, 复合镀层表面微结构基本维持原样; 当刻蚀时间增加至 50 s 时, WO_3 粒子表层镍被大量蚀除, 位于表层的 WO_3 颗粒大量露出, 镀层表

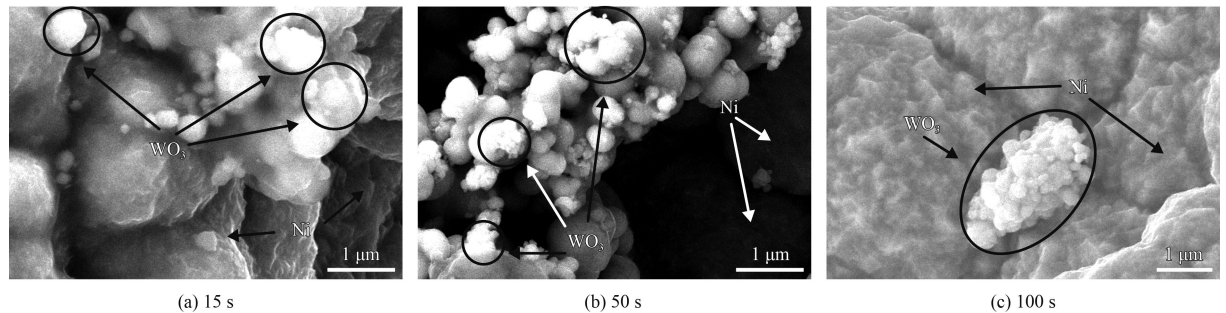


图 12 刻蚀处理时间对复合镀层微观结构的影响

Fig.12 Effects of the electrochemical etching time on microstructure of composite coating

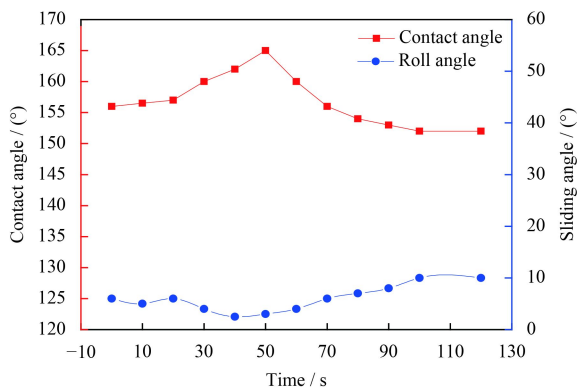


图 13 刻蚀处理时间对复合镀层超疏水特性的影响

Fig.13 Effects of the electrochemical etching time applied to the composite on the wetting characteristics

面结构的分级特征和成分处于最优状态, 此时的表面氟化后的水滴表面接触角和滚动角达到各自的极值。

当刻蚀时间进一步延长时, 镍去除量持续增加, 以至于部分 WO_3 颗粒表面镀覆的镍和固定 WO_3 颗粒的基体镍被彻底清除, 从而导致复合镀层表面结构的分级特性不断削弱; 当刻蚀时间超过 100 s 后, 复合镀层表面结构与成分基本保持不变。

2.5 光催化降解性能

图 14 所示为复合镀层及其经不同后处理的光催化降解能力随光照时间的变化情况。当表面未涂覆 FAS 时, 含有 WO_3 纳米颗粒的复合镀层无论刻蚀与否都有较强的光催化降解能力, 且这种能力都随光照时间的延长而更为显现, 但比较而言, 刻蚀后的复合镀层的光催化降解能力更强。比如, 当照射时间为 48 h, 纯镍层甲基橙的去除

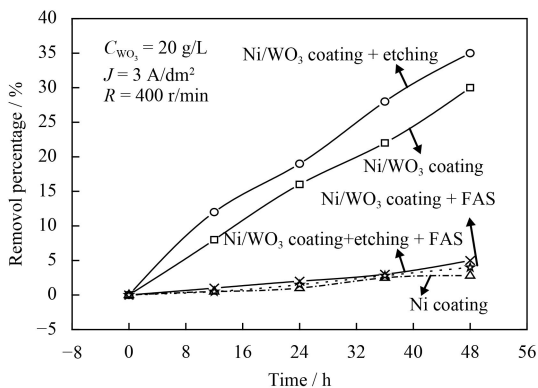


图 14 不同镀层的光催化特性对比

Fig.14 Comparison of the photocatalysis properties of the Ni and Ni-based composites

率小于 3%, 而复合镀层对甲基橙的去除率为 30%, 刻蚀后, 它对甲基橙的去除率增大到 35%。

这表明, 一方面, WO_3 纳米颗粒即使与镍形成复合体仍有较高的光催化降解性能; 另一方面, 对复合镀层进行一定程度的刻蚀处理, 以使 WO_3 纳米颗粒更多地外露出来, 有利于强化复合镀层的光催化降解能力。

另外, 复合镀层经过氟化处理后, 光催化降解能力大幅度降低, 甲基橙溶液的去除率均在 5% 以内。Tsujii K 等^[22]的研究表明, 十七氟癸基三甲氧基硅烷中的氟元素是以官能团形式存在的 ($-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2$), 而非单独的氟离子。因此排除了氟离子对光催化降解能力的影响。这说明涂覆并固化在复合镀层表面的低表面能物质对 WO_3 纳米颗粒形成了较强的屏蔽效应, 使之无法高效地参与光化学反应。

3 结 论

(1) 含有适量纳米 WO_3 颗粒的 Ni/ WO_3 复合镀层的表面能形成了由微纳米粒状凸起组合而成的分级表面结构, 并表现出超亲水特性。

(2) Ni/ WO_3 (17%) 复合镀层具有良好的光催化降解甲基橙溶液的能力, 经电化学刻蚀处理后, 其光催化性能进一步提高。

(3) Ni/ WO_3 (17%) 复合镀层经氟化处理后, 其润湿特性由超亲水性转变为超疏水性, 接触角达 156.5° ; 如经电化学刻蚀和氟化组合处理, 其超疏水性进一步增强, 接触角高达 165° 。

(4) Ni/ WO_3 (17%) 复合镀层的显微硬度较纯镍高, 且与铜基底间的结合力良好。

参考文献

- [1] 刘萍, 林益军, 艾陈祥, 等. 自清洁表面研究进展[J]. 涂料工业, 2016, 46(5): 76-80.
LIU P, LIN Y J, AI C X, et al. Research progress in self-cleaning surface[J]. Paint & Coatings Industry, 2016, 46(5): 76-80 (in Chinese).
- [2] GANESH V A, RAUT H K, NAIR A S, et al. A review on self-cleaning coatings[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(41): 16304-16322.
- [3] 孙旭东, 张子勇. 自清洁涂料的发展[J]. 涂料工业, 2010, 40(12): 65-71.
SUN X D, ZHANG Z Y. Development of self-cleaning coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2010, 40(12): 65-71 (in Chinese).

- Chinese).
- [4] RATURI P, YADAV K, SINGH J P. ZnO nanowires coated smart surface mesh with reversible wettability for efficient on demand oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(7): 6007.
- [5] CHEN K, GU K, QIANG S, et al. Environmental stimuli-responsive self-repairing waterbased superhydrophobic coatings[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(1): 543-550.
- [6] LEONARD L M, REMY S, HEINRICHS B. Doping TiO₂ films with carbon nanotubes to simultaneously optimise anti-static, photocatalytic and superhydrophilic properties[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2016, 79(3): 413-425.
- [7] RATOVA M, KELLY P J, WEST G T. Superhydrophobic photocatalytic PTFE-Titania coatings deposited by reactive pDC magnetron sputtering from a blended powder target[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2017, 190: 108-113.
- [8] 周树学, 杨玲. 二氧化钛自清洁涂层的研究现状与评述[J]. *电镀与涂饰*, 2013, 32(1): 57-62.
- ZHOU S X, YANG L. Research status quo and review of TiO₂-based self-cleaning coatings[J]. *Electroplating & Finishing*, 2013, 32(1): 57-62 (in Chinese).
- [9] PINHO L, ROJAS M, MOSQUERA M J. Ag-SiO₂-TiO₂, nanocomposite coatings with enhanced photoactivity for self-cleaning application on building materials[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 178: 144-154.
- [10] GUAN K, LU B, YIN Y. Enhanced effect and mechanism of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2003, 173(2): 219-223.
- [11] GUAN K. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 191(2): 155-160.
- [12] SHE P, XU K, ZENG S, et al. Investigating the size effect of Au nanospheres on the photocatalytic activity of Au-modified ZnO nanorods[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 2017, 499: 76-82.
- [13] VESELY M, DZIK P, VESELA M, et al. Photocatalytic and antimicrobial activity of printed hybrid Titania/Silica layers[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2015, 15(9): 6550-6558.
- [14] SAYAMA K, HAYASHI H, ARAI T, et al. Highly active WO₃ semiconductor photocatalyst prepared from amorphous peroxytungstic acid for the degradation of various organic compounds[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2010, 94(1-2): 150-157.
- [15] XIE Z, ZHU Y, XU J, et al. Porous WO₃ with enhanced photocatalytic and selective gas sensing properties[J]. *CrystEngComm*, 2011, 13(21): 6393-6398.
- [16] GONDAL M A, DASTAGEER M A, KHALIL A. Synthesis of nano-WO₃ and its catalytic activity for enhanced antimicrobial process for water purification using laser induced photo-catalysis[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 11(3): 214-219.
- [17] NASERI N, YOUSEFZADEH S, DARYAEI E, et al. Photo-response and H₂ production of topographically controlled PEG assisted sol-gel WO₃ nanocrystalline thin films[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(21): 13461-13472.
- [18] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 5270-2005, 金属基体上的金属覆盖层(电沉积和化学沉积层)附着强度试验方法评述[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005: 1-6.
- Standardization Administration of the People's Republic of China. GB/T 5270-2005. Metallic coatings on metallic substrates (Electrodeposited and chemically deposited coatings) Review of methods available for testing adhesion[S]. Beijing: Standards Press of China, 2005: 1-6 (in Chinese).
- [19] FRANSER J, CELIS J P, ROOS J R. Analysis of the electrolytic codeposition of non-brownian particles with metals[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1992, 139(2): 413-425.
- [20] GUGLIELMI N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1972, 119(8): 1009-1012.
- [21] BING J H. Mechanism of codeposition of silicon carbide with electrolytic cobalt[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(4): 979-984.
- [22] TSUJII K, YAMAMOTO T, ONDA T, et al. Superoleo-repellent surfaces[J]. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 1997, 36(9): 1011-1012.

(责任编辑: 常青)