

科研与开发

# 金红石相纳米二氧化钛分散浆料 制备及其复合电镀应用

彭 峰<sup>1</sup> 赵国鹏<sup>2</sup>

(1. 华南理工大学化学工程系, 广东 广州 510640;

2. 广州市第二轻工业科学技术研究所, 广东 广州 510170)

**摘要:**以四氯化钛为原料低温水解,在液相中一步简单地制备了金红石相 TiO<sub>2</sub>,并且原位制备了一定浓度的纳米 TiO<sub>2</sub> 分散浆料。X 射线衍射测试表明此 TiO<sub>2</sub> 呈纯的金红石结构,透射电子显微镜观察发现此浆料分散性好,可直接在化学复合电镀中应用。采用常规的电镀过程在金属表面形成了 TiO<sub>2</sub>-Ni 复合电镀层,比一般的镀镍层均匀、细致。

**关键词:**纳米二氧化钛;复合电镀;分散浆料;金红石

中图分类号:TQ034

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)05-0025-03

## Preparation of nanoscale rutile TiO<sub>2</sub> dispersion paste and its application in TiO<sub>2</sub>-Ni composite plating

PENG Feng<sup>1</sup>, ZHAO Guo-peng<sup>2</sup>

(1. Department of Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. The 2nd Technology Research Institute of Guangzhou Light Industry, Guangzhou 510170, China)

**Abstract:** Nanoscale rutile TiO<sub>2</sub> dispersion paste was prepared simply by the hydrolysis of TiCl<sub>4</sub> at low temperatures. This TiO<sub>2</sub> dispersed paste has high stability and solid content. The paste structure was characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that that TiO<sub>2</sub> crystalline structure is of pure rutile and the paste is well dispersed. TiO<sub>2</sub>-Ni composite coatings are formed by the usual method with adding this TiO<sub>2</sub> dispersed paste added directly. The morphology and components of TiO<sub>2</sub>-Ni composite coatings which are scanned and analyzed by the SEM and EDS show that the appearances of coatings are uniform and fine.

**Key words:** nano-titania; composite plating; dispersed paste; rutile

复合镀层是以一种金属为基体,将惰性固体微粒夹杂在金属镀层中获得的镀层,因其具有许多金属及合金所不具备的性能<sup>[1-4]</sup>,在复合电镀中引入纳米 TiO<sub>2</sub><sup>[5-9]</sup>,可形成防紫外老化、耐磨并具有自清洁性的复合镀层<sup>[10]</sup>。

在纳米复合镀技术的研究中,如何使纳米颗粒均匀分散一直是一个棘手的问题,至今没有很好的办法<sup>[11]</sup>,目前分散技术是影响纳米材料性能的关键,纳米 TiO<sub>2</sub> 在水溶液中的分散状况直接影响其在纳米电镀、光催化涂料等工业上的实际应用。使纳

米颗粒均匀稳定的分散在液体介质中,通常使用 3 种稳定机制:静电稳定;空间位阻稳定;电空间稳定机制。

研究发现采用高温处理制备的金红石 TiO<sub>2</sub> 粉末,由于纳米颗粒较大,而且粉末本身存在硬团,很难制备高分散稳定的纳米浆料。笔者提出一种新的制备方法,以四氯化钛为原料在液相中一步低温水解简单地制备了金红石相 TiO<sub>2</sub>,避开锐钛矿到金红石相 TiO<sub>2</sub> 的相转变,省略高温固相反应过程,并且可以原位制备一定浓度的金红石相纳米 TiO<sub>2</sub> 分散

浆料,此浆料稳定性好,不含有有机表面活性剂与高分子分散剂,可直接在化学复合电镀中使用。

## 1 实验部分

### 1.1 纳米二氧化钛分散浆料的制备

在 1 000 mL 的烧瓶中加入 500 mL、0℃ 的蒸馏水,在剧烈搅拌下慢慢加入 55 mL 分析纯  $\text{TiCl}_4$ ,室温下电磁搅拌 1 h。把得到的乳白色浆料分成 3 份,一份在单口烧瓶中密封后放入 80℃ 的干燥箱中晶化 3 天,一份在单口烧瓶中密封后放入 50℃ 的干燥箱中晶化 3 天,另一份在室温(25~28℃)下继续搅拌 3 天。静至后倾倒入上层清液,下层浆液抽滤并用蒸馏水多次洗涤直至 pH 值为 1~3,此滤饼分别转入烧杯中加入一定蒸馏水电磁搅拌分散 60 min,即可得金红石相纳米二氧化钛分散浆料,浆料中二氧化钛质量分数为 8%。

### 1.2 电镀实验

复合电镀的镀覆试样用 50 mm × 100 mm 的薄黄铜片。槽液组成为六水硫酸镍 280 g/L、六水氯化镍 50 g/L、硼酸 45 g/L,  $\text{TiO}_2$  纳米粒子的加入量为 12~20 g/L。施镀过程中槽液温度保持在 50℃, pH 值维持 1.5~2.0,采用 250 mL 赫尔槽电镀试验仪,电流密度为 3 A/dm<sup>2</sup>,电镀时间 180 min。电镀后的样品进行洗涤后烘干。

### 1.3 纳米二氧化钛与电镀层的表征

取 20 mL 二氧化钛浆料过滤后在干燥箱中 100℃ 烘干,此二氧化钛的物相表征采用日本理学 D/max-III A 型 X 射线衍射仪, Cu 靶,石墨片滤波,管压 30 kV,电流 30 mA,平均晶粒直径采用 Scherrer 方程计算。纳米二氧化钛浆料用水稀释后直接用铜网浸取进行透射电镜(TEM)观察,所用仪器是日本 JEOL JEM-100CXII 型电子显微镜透射仪。电镀片样品切成 3 mm × 5 mm 小片直接放在样品台上进行扫描电镜(SEM)观察与表面组成分析,所用仪器是德国 LEO 1530VP 场发射扫描电镜与英国 Oxford IN-CA300 能谱分析仪(EDX)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米二氧化钛分散浆料的表征

以四氯化钛为原料在液相中水解,经过不同晶化条件下形成的沉淀物在 100℃ 下干燥,制得  $\text{TiO}_2$  粉末,图 1 是  $\text{TiO}_2$  粉末的 XRD 图谱。由图可知  $\text{TiO}_2$  都属于金红石相,没有出现锐钛矿结构,利用 X 射线线宽法(Scherrer 公式)可计算  $\text{TiO}_2$  微粒子的平均

粒径。25℃ 低温晶化的样品平均粒径为 16.8 nm,但 XRD 图宽化,结晶度不高,有部分无定型相存在;50℃ 处理的样品的平均粒径为 18.5 nm,结晶度较高;80℃ 热处理的样品平均粒径为 19.9 nm,结晶度高。这说明不经高温热处理,在液相中可以一步制备金红石相纳米二氧化钛微粒。

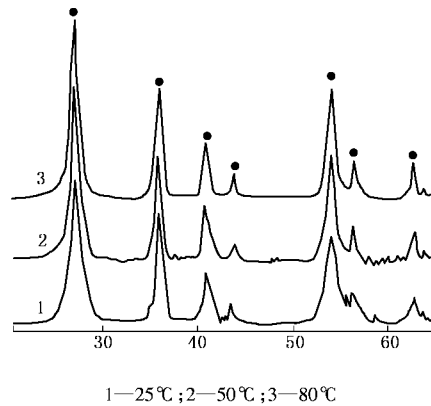


图 1 二氧化钛粉末的 XRD 图

图 2 是纳米二氧化钛浆料的 TEM 照片,在 1 万倍下看到低温晶化形成的  $\text{TiO}_2$  颗粒分散好,团聚少,且粒径分布非常均匀;在 10 万倍下看到:在 25~80℃ 下晶化形成的  $\text{TiO}_2$  微粒都呈长方形,平均长 100 nm,宽 20 nm,仔细观察发现,每个微粒是由直径 1 nm 左右的  $\text{TiO}_2$  纤维按相同方向组装成的束,其分布比较均匀,分散好,束与束之间团聚少。由 XRD 计算得到的  $\text{TiO}_2$  平均粒径与透射电镜观察的  $\text{TiO}_2$  束宽度相当。

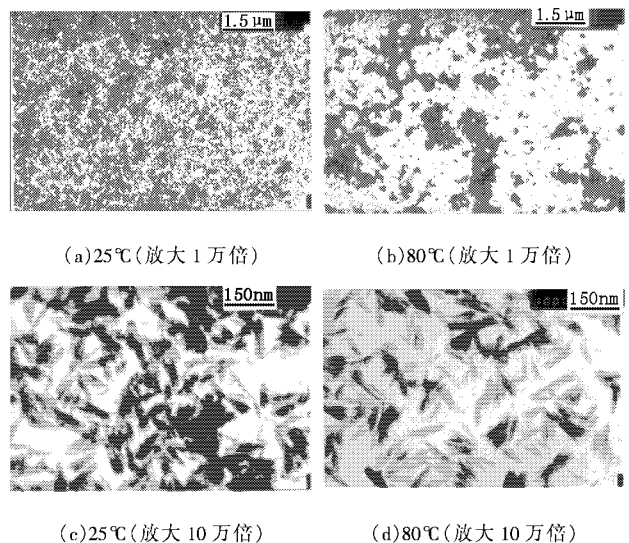


图 2  $\text{TiO}_2$  分散浆料的 TEM 照片

### 2.2 $\text{TiO}_2$ -Ni 复合电镀层的表征

目前添加纳米粉体的复合电镀常用机械搅拌、空气搅拌、超声波分散、添加表面活性剂等辅助方法

进行。一般来说采用超声波分散方法,复合镀层中纳米粒子的分散较为均匀,在镀层中的分布也较均匀,但要长时间分散,操作较复杂;采用机械搅拌和表面活性剂分散方法,镀层中的纳米粒子基本上是成团复合到镀层中,整个表面镀层中金属与复合颗粒都比较大,结构不致密。本实验采用制备的金红石相纳米  $\text{TiO}_2$  分散浆料,按一定量添加在镀液中搅拌均匀后,在没有辅助方法下直接电镀。实验发现采用  $25 \sim 80^\circ\text{C}$  下晶化形成的纳米  $\text{TiO}_2$  分散浆料,在  $12 \sim 20 \text{ g/L}$  添加量下得到的  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  复合镀层的表面形貌相差不大,表 1 是  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  复合电镀层中  $\text{TiO}_2$  颗粒大小与掺入量的数据。结果表明随着镀液中  $\text{TiO}_2$  含量增加,镀层中  $\text{TiO}_2$  掺入量逐渐增大,当镀液中  $\text{TiO}_2$  含量达到  $16 \text{ g/L}$  时,镀层中  $\text{TiO}_2$  含量趋于稳定。不同晶化温度下制备的  $\text{TiO}_2$  分散浆料由于  $\text{TiO}_2$  颗粒差别不大,复合电镀层中  $\text{TiO}_2$  含量比较接近。

表 1  $\text{TiO}_2$  分散浆料对复合电镀层中  $\text{TiO}_2$  颗粒大小与含量的影响

| 温度/<br>$^\circ\text{C}$ | $\text{TiO}_2$ 质量浓度/<br>$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ | Ni 粒径/<br>$\text{nm}$ | $\text{TiO}_2$ 粒径/<br>$\text{nm}$ | $\text{TiO}_2$ 质量分数/<br>% |
|-------------------------|--|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| 25                      | 12   | 400                   | 80                                | 1.45                      |
| 25                      | 16   | 400                   | 100                               | 1.80                      |
| 25                      | 20   | 500                   | 100                               | 1.95                      |
| 50                      | 12   | 400                   | 100                               | 1.42                      |
| 50                      | 20   | 500                   | 120                               | 1.85                      |
| 80                      | 12   | 400                   | 100                               | 1.35                      |
| 80                      | 20   | 550                   | 120                               | 1.80                      |

图 3 是相同条件下金属镍镀层与  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  复合镀层 ( $25^\circ\text{C}$  晶化形成的分散浆料,  $\text{TiO}_2$  添加量为  $16 \text{ g/L}$ ) 的扫描电镜照片,通过镀层表面形貌观察发现,普通镀镍层颗粒大小、形状不一,平均颗粒直径为  $1 \mu\text{m}$ ;复合电镀层外观比普通的镀镍层平整细致,金属镍颗粒大小、形状均匀,平均颗粒直径为  $0.4 \mu\text{m}$ ,  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒均匀分散在 Ni 颗粒中间,在电沉积过程中,吸附和碰撞到阴极表面的微粒伴随着金属离子的放电沉积而嵌入镀层中,在 5 万倍下测得平均颗粒直径为  $100 \text{ nm}$ 。图 3(b) 中的暗点为  $\text{TiO}_2$  颗粒,因为 Ti 元素原子序数比 Ni 小,在二次电子发射形成扫描图像时底色深。

图 4 是复合镀层的能量分布谱 (EDS),其中图 4 (a) 是面分析 ( $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ ) 结果,表明复合镀层中

Ti 元素的平均含量为  $1.08\%$  (表 1 中  $\text{TiO}_2$  微粒掺入量 = 镀层中 Ti 质量分数  $\times 1.67$ );图 4(b) 是对图 3 (b) 中暗点的点分析结果,此时 Ti 元素的含量达到为  $4.38\%$  ( $\text{TiO}_2$  微粒掺入量相当为  $7.31\%$ ) 是镀层中平均含量的 4 倍,这也说明了扫描电镜照片中暗点是  $\text{TiO}_2$  颗粒富集点,但由于电子探针进行点分析时检测范围为  $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ ,远比  $\text{TiO}_2$  颗粒大,所以分析结果中包括了大量的金属镍,  $\text{TiO}_2$  含量仍显得比较低。

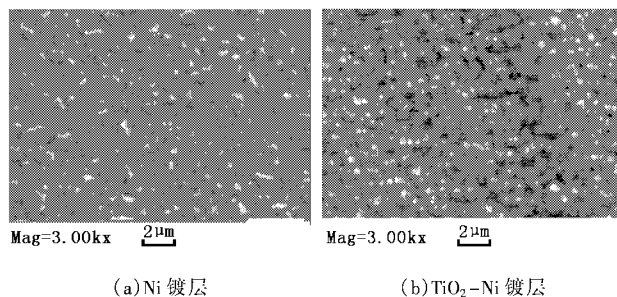
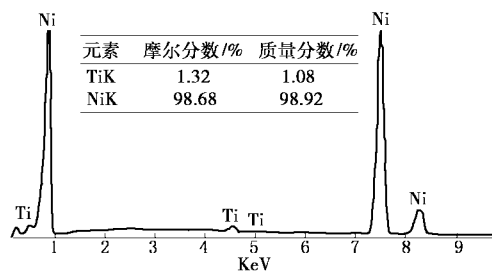
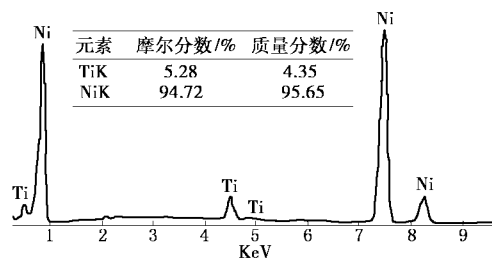


图 3 镀层的 SEM 照片



(a) 面分析 ( $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ )



(b) 点分析 ( $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ )

图 4  $\text{TiO}_2\text{-Ni}$  复合镀层的 EDS 谱图

### 3 结论

(1) 采取四氯化钛为原料低温水解,在液相中一步简单地制备了金红石相  $\text{TiO}_2$ ,并且原位制备了一定浓度的纳米  $\text{TiO}_2$  分散浆料,此浆料稳定性好,不含有机表面活性剂与高分子分散剂。

(2) 直接添加制备的  $\text{TiO}_2$  分散浆料在镀镍液

(下转第 31 页)

的孔径和结构。随着无机纳米颗粒尺寸的减小,隔膜孔径也逐渐减小,孔结构更为致密,隔膜的机械强度和电化学性能因此而得到一定程度的改善,添加纳米 TiO<sub>2</sub> 的复合隔膜组装的原理电池第一周充放电效率最高,达 89.2%。通过无机纳米材料的引入,可以获得不同孔径的隔膜,从而制备出具有较好电化学性能的胶态聚合物电解质隔膜。

### 参考文献

- [1] Croce F, Appetecchi G B, Persi L, *et al.* [J]. *Nature*, 1998, 394(30): 456 - 458.
- [2] Manuel S A, Saito Yuria. [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3 - 4): 475 - 481.
- [3] Magistris A, Mustarelli P, Parazzoli F, *et al.* [J]. *Electrochim Acta*, 2001, (97 - 98): 657 - 660.

- [4] Kumar B, Scanlon I. G, Spry R J. [J]. *J Power Sources*, 2001, 96(2): 337 - 342.
- [5] Borkowska R, Reda A, Zaleska A, *et al.* [J]. *Electrochim Acta*, 2001, 46(10 - 11): 1737 - 1746.
- [6] Du Pasquier A, Warren P C, Culver D, *et al.* [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 135(1 - 4): 249 - 257.
- [7] Wara N M, Francis L F, Velamakanni B V. [J]. *J Membr Sci*, 1995, 104(1 - 2): 43 - 49.
- [8] Genné I, Kuypers S, Leysen R. [J]. *J Membr Sci*, 1996, 113(2): 343 - 350.
- [9] Shi Qiao, Yu Mingxin, Zhou Xiao, *et al.* [J]. *J Power Sources*, 2002, 103(2): 286 - 292.
- [10] Hunter R J. *Foundations of Colloid Science (Vol 1)* [M]. Oxford: Clarendon Press, 1987.
- [11] Aerts P, van Hoof E, Leysen R, *et al.* [J]. *J Membr Sci*, 2000, 176(1): 63 - 73. ■

(上接第 27 页)

中,采用常规的电镀过程在金属表面形成了 TiO<sub>2</sub>-Ni 复合电镀层,SEM 观察发现,复合电镀层外观比一般的镀镍层均匀、细致, TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒均匀分散在 Ni 颗粒中间,镀液中 TiO<sub>2</sub> 的质量浓度为 12 ~ 20 g/L 时,镀层中 TiO<sub>2</sub> 质量分数为 1.5% ~ 2.0%。

### 参考文献

- [1] 朱军雄,胡进,左正忠,等. [J]. *表面技术*, 2002, 31(2): 32 - 35.
- [2] 黄新民,吴玉程,郑玉春,等. [J]. *电镀与精饰*, 1999, 21(5): 12 - 15.
- [3] Chen W X, Tu J P, Wang L Y, *et al.* [J]. *Carbon*, 2003, 41(2): 215 -

- 222.
- [4] Wang X Y, Zhou Y, Zhu Y R, *et al.* [J]. *Mater Sci Eng: B*, 2000, 77(1): 135 - 137.
- [5] 彭峰,任艳群. [J]. *现代化工*, 2002, 22(10): 6 - 9.
- [6] 李晓平,徐宝琨,刘国范,等. [J]. *功能材料*, 1999, 30(4): 242 - 246.
- [7] Vorontson A V, Savinov E V, Davydov I. S, *et al.* [J]. *Appl Catal B: Environ*, 2001, 32(1 - 2): 11 - 24.
- [8] 潘晓燕,马学鸣. [J]. *自然杂志*, 2001, 23(1): 29 - 32.
- [9] Yin H B, Wada Y, Kitamura T, *et al.* [J]. *J Mater Chem*, 2001, 11(6): 1694 - 1703.
- [10] 熊忠华,魏锡文,黄锋. [J]. *材料开发与应用*, 2002, 17(1): 11 - 13.
- [11] 丁延伟,范崇政. [J]. *现代化工*, 2001, 21(7): 18 - 22. ■

## 第二届全国传递过程学术研讨会征稿通知

中国化学工程学会传递过程专业组定于 2003 年 8 月末或 9 月初在大连召开第二届全国传递过程学术研讨会,本次会议由大连理工大学化工学院和天津大学精馏技术国家工程研究中心承办,《现代化工》编辑部协办。

应征论文在内容上应符合本次会议的主题,且未在国内正式刊物或其他全国会议上发表过,论文符合国家和单位的保密规定,文责自负。使用 Word 文档格式,全文(含图表)一般控制在 6 页,具体格式见二轮通知。首先请于 5 月 25 日前将不少于 300 字的论文摘要邮寄或用 E-mail 发至会议组,并注明具体联系方式(含 E-mail 地址)。会议征文范围包括:计算流体力学与过程分子模拟,多相流传递,微传递过程,传递过程综合与优化,强化传热与新型换热器,传质分离过程与技术,生态、资源和环境工程的传递问题,生物传递过程材料加工过程的传递问题,外场作用下的过程传递特性的强化,传递过程的非线性、非平衡和多尺度耦合问题,传递过程教学问题的探讨以及高新技术领域的传递问题等。《现代化工》编辑部将从会议论文中择优选择部分文章正式发表。

请注意会议的重要时间:2003 年 5 月 25 日为论文摘要截稿期;5 月 30 日为第二轮通知期;7 月 20 日为论文全文截稿期;8 月末或 9 月初为会期。

联系方式:辽宁省大连市中山路 158 号大连理工大学化工学院(116012)贺高红教授,13898498519, hgaohong@dlut.edu.cn, hegaohong@netease.com