

综 述

## 电沉积纳米晶合金的最新进展

屠振密, 胡会利, 李宁, 曹立新, 安茂忠

(哈尔滨工业大学(威海)应用化学系, 山东 威海 264209)

**[摘 要]** 用电沉积法制备纳米合金是近期研究及发展起来的新技术。综述和讨论了过去 10 年来电沉积纳米合金的制取方法、特性和应用。目前, 电沉积纳米合金技术已经从实验室研究发展成为经济实用的纳米材料工艺。由于纳米合金具有很多优异的性能, 包括高的硬度、耐磨性、耐腐蚀性、电磁性、光学性及抗高温氧化性等, 并初步应用于生产, 已受到人们的极大关注。

**[关键词]** 电沉积; 纳米合金; 纳米晶; 特性; 应用

**[中图分类号]** TQ153

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)01-0067-04

## New Evolution of Electrodeposition of Nanoalloys

TU Zhen-mi, HU Hui-li, LI Ning, CAO Li-xin, An Mao-zhong,

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Weihai 264209, China)

**[Abstract]** Recently, the new materials of nanocrystalline alloy prepared by electrodeposition were developed. The preparing methods, property and application in industry of nanoalloy were reviewed and discussed over the past decade. Presently, the electrodeposition of nanoalloy have already been advanced from the research laboratory to an economically viable nanomaterials technology. For the fine characteristics of the nanoalloys, such as high hardness, antifriction, corrosion resistance, optics property, electromagnetism property and anti-high temperature oxidation, the above alloys are being developed and have extensive perspective in application.

**[Key words]** Electrodeposition; Nanoalloys; Nanocrystalline; Characteristics; Application

## 0 引 言

材料是物质的基础, 新材料的制备、表面处理和改性技术已大大地提高了材料的使用特性, 电沉积纳米合金是制备新材料的重要途径之一。随着现代工业和科学技术的迅速发展, 电沉积合金的内容也不断增加了新的内涵。纳米晶合金是一种发展迅速的重要新型材料, 近几年来迅速发展的电沉积纳米合金技术, 受到人们的极大关注, 已经成为当代材料科学广泛研究的一个新领域<sup>[1-3]</sup>。

长期以来, 电沉积合金主要是研究晶体物质, 它基于晶体中原子排列的周期性和对称性, 通常认为是相对比较宏观的物质。电沉积纳米晶技术则是研究几个纳米到 100nm 以内的微细晶粒材料的技术。研究纳米晶合金的特性, 并开发其应用是目前纳米材料研究的重要方向。

下面就近年来发展的电沉积纳米合金的制备方法、特性及应用进行了概述。

## 1 电沉积纳米晶合金

目前, 对电沉积纳米合金技术进行了很多研究, 用电沉积方

法已制备了多种类型的纳米合金, 据不完全统计已超过 40 种, 大体上可以分为:

1) 铁族金属与非金属元素构成的纳米合金, 例如纳米 Ni-P 合金<sup>[4]</sup>、纳米 Ni-B 合金<sup>[5]</sup>、纳米 Co-Ni-P 合金<sup>[6]</sup>、纳米 Cu-Ni-P<sup>[7]</sup>等。

2) 铁族金属和金属元素构成的纳米合金, 如纳米 Zn-Ni 合金<sup>[8-9]</sup>、纳米 Ni-Co 合金<sup>[10]</sup>、纳米 Ni-Fe 合金<sup>[11-12]</sup>、纳米 Ni-W 合金<sup>[13-15]</sup>、纳米 Ni-Mo 合金<sup>[16-17]</sup>、纳米 Ni-Cu 合金<sup>[18]</sup>、纳米 Co-Cu 合金<sup>[19]</sup>、纳米 Fe-Ni 合金<sup>[20]</sup>、纳米 Pd-Fe 合金<sup>[21]</sup>、纳米 Fe-Pt 合金<sup>[22]</sup>、纳米 Co-Ni 合金<sup>[23]</sup>、纳米 Bi-Co 合金<sup>[24]</sup>、纳米 Co-Ni-Fe 合金<sup>[25]</sup>、纳米 Ni-Fe-Co<sup>[26]</sup> 及纳米 Ni-Fe-Cr<sup>[27]</sup>等。

3) 半导体纳米合金, 如纳米 Pb-Se 合金<sup>[28-29]</sup>、纳米 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 合金<sup>[30]</sup>、纳米 Bi-Sb 合金<sup>[31-32]</sup>、纳米 Bi-Te-Se 合金<sup>[33]</sup>、Ag<sub>7</sub>Te<sub>4</sub> 纳米合金<sup>[34]</sup>、纳米 Cd-Se<sup>[35]</sup>、纳米 Zn-Sb<sup>[36]</sup>等。

4) 其他纳米合金, 如纳米 Pt-Pb 合金<sup>[37]</sup>和 SnO<sub>2</sub><sup>[38-39]</sup>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[40]</sup>等。

### 1.1 电化学法制备纳米晶合金的主要优点

1) 电沉积层具有独特的高密度和低孔隙率, 结晶组织取决于电沉积参数。通过控制电流、电势、电解液组分和工艺参数, 就能精确地控制膜层的厚度、化学组分、晶粒组织、晶粒大小和孔隙率等。

2) 适合于制备纯金属纳米晶膜、合金膜及复合材料膜以及

**[收稿日期]** 2007-10-23

**[作者简介]** 屠振密(1928-), 男, 河北辛集人, 教授, 本科, 主要从事电化学工程、腐蚀与防护和表面处理等方面的研究。

粉、管、线、棒、板等。

3) 电沉积过程中过电势是主要推动力,容易实现电沉积,工艺灵活,易转化。

4) 可在常温常压下操作,节约能源,并可避免高温引入的热应力。

5) 电沉积易使沉积原子在单晶基质上外延生长,易得到较好的外延生长层。

6) 有很好的经济性和较高的生产率,初始投资低。

## 1.2 电沉积纳米合金的制备方法

在电沉积过程中,纳米晶材料的形成可由2个方面加以控制:1)形成高晶核数目;2)控制晶核的成长。常用于制备纳米晶合金的电沉积方法主要有2种:即直流电沉积法和脉冲电沉积法。

### 1.2.1 直流电沉积法

研究表明,在电沉积过程中采用高的阴极过电势、高的吸附原子总数和低的吸附原子表面迁移率是大量形核和减少晶粒生长的必要条件。

成核速率用  $J$  表示,则:

$$J = K_1 \exp\left(\frac{-bS\varepsilon^2}{ze k_B T \eta}\right) \quad (1)$$

式中,  $K_1$  为速率常数;  $b$  为几何指数;  $S$  为1个原子在晶格上占的面积;  $\varepsilon$  为边界能量;  $k_B$  为波茨曼 (Boltzmann) 常数;  $e$  为电子电荷;  $z$  为离子电荷数;  $T$  为绝对温度;  $\eta$  为过电势。

由(1)式可知,过电势对成核速率有极大的影响,而塔菲尔 (Tafel) 公式表明影响过电势的主要因素是电流密度。

$$\eta = \alpha + \beta \lg i \quad (2)$$

式中,  $\alpha$  和  $\beta$  是常数,  $i$  是电流密度。

当电沉积的电流密度提高时,过电势增大,提高了成核速率。从而可知,生成纳米晶的重要电化学因素,就是有效地提高电沉积时的电流密度及过电势。

为了使电沉积得到纳米晶结构,工艺上常采取以下措施:

1) 采用适当高的电流密度。随着电流密度的增加,电极上的过电势提高,使形核的驱动力增加,沉积层的晶粒尺寸减小。但电流密度过大而引起浓度极化,则反而会使晶粒尺寸增大,生成粗晶或枝晶。

2) 采用有机添加剂。一方面,添加剂分子吸附在沉积表面的活性部位,可减少晶体的生长。另一方面,析出原子的扩散也被吸附的有机添加剂分子所抑制,较少到达生长点,从而优先形成新的晶核。结晶细化剂的作用,是通过在阴极的吸附,增大阴极极化,使形核晶界自由能减小,从而结晶细化。

### 1.2.2 脉冲电沉积法

脉冲电沉积过程中,除可以选择不同的电流波形外,还有3个独立的参数可调,即脉冲电流密度  $i_p$ 、脉冲导通时间  $t_{on}$  和脉冲关断时间  $t_{off}$ 。各参数间的关系可以进行换算。

采用脉冲电沉积时,阴极-溶液界面处消耗的沉积离子可在脉冲间隔内得到补充,因而可采用较高的峰值电流密度,得到的晶粒尺寸比直流电沉积的小。此外,采用脉冲电流时,由于脉冲间隔的存在,使晶粒的生长受到阻碍,减少了外延生长,不易成为粗大的晶体。目前,电沉积法制备纳米晶较多采用脉冲电沉积法<sup>[3]</sup>,脉冲电流的波形一般为矩形波。

脉冲电沉积与直流电沉积相比,更容易得到纳米晶镀层。脉冲电沉积可通过控制波形、频率、通断比及平均电流密度等参数,获得具有特殊性能的纳米晶镀层。

根据公式(1)和(2)可知,高的电流密度或高的过电势,都能有效地提高成核速率,有利于微晶的形成。

此外,镀液的组成、pH值、溶液流动以及电流的波形对结晶尺寸也有不同程度的影响。

## 1.3 电沉积纳米合金的特性<sup>[41-42]</sup>

由于纳米微粒具有小尺寸效应和表面效应等特性,故引起材料宏观物理、化学和机械等性质的明显变化,纳米合金的性能与常规合金相比具有很多优异的特性。

利用纳米晶材料组成和结构的特殊性,其性能比传统材料有明显的改善和提高,尤其是具有超硬度、超模量效应等特殊性。利用超微粒子活性高的特点,可望合成新一代高效催化剂和储氢等材料。

### 1.3.1 纳米合金的力学性能

目前对合金力学性能研究较多的是纳米合金的硬度和耐磨性等。

1) 硬度 材料的硬度对材料系统的粒度和成分有比较强烈的依赖性,另一影响因素是组分材料的相对含量(材料的微观组织),见图1。

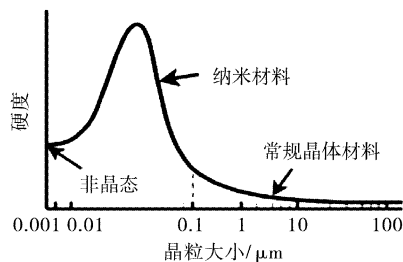


图1 微粒尺寸变化对硬度的影响

Figure 1 Effects of hardness on the grain size

由图1可看出,纳米材料的硬度比非晶态和常规晶体材料都要高。例如,含铁20%(质量分数)的常规Ni-Fe合金,其显微硬度为100HV,而纳米Ni-Fe合金的显微硬度可以达到600HV<sup>[11]</sup>。纳米Ni-Co合金也具有高硬度和良好的耐磨性。

2) 耐磨性 纳米膜材料的耐磨性比通常的材料要高,这与晶粒的大小、晶体结构以及晶粒界面等有关。由于纳米晶多层膜邻层界面上的位错、滑移障碍比传统材料大得多,因此,滑移阻力比传统材料大。如纳米Ni-W合金具有较高的硬度和较好的耐磨损性;纳米Ni-W合金的硬度可高达700HV,具有良好的耐磨性,并有良好的韧性,弯曲180°不脆裂<sup>[13-15]</sup>。

### 1.3.2 纳米合金的耐蚀性

许多合金通常具有比单金属好的耐蚀性,而纳米晶合金则具有更高的耐蚀性,如Zn-Ni合金镀层具有优良的耐蚀性,而纳米Zn-Ni合金则有更高耐蚀性<sup>[9]</sup>,利用线性极化法测纳米Zn-Ni合金的极化电阻为  $R_p = 1688 \Omega/\text{cm}^2$ ,而常规的Zn-Ni合金仅为  $300 \Omega/\text{cm}^2$ ,纳米Zn-Ni合金的极化电阻为常规Zn-Ni合金的5倍以上。从腐蚀速率就能看出纳米Ni-Zn合金 also 具有很高的耐蚀性,见图2。

研究表明,采用脉冲法得到的纳米Zn-Fe合金(低铁量的)

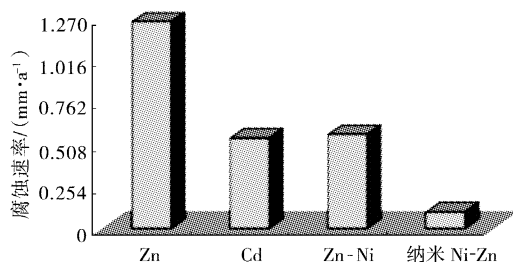


图 2 几种不同牺牲性镀层腐蚀速率的比较

Figure 2 Comparison of corrosion rates for various alloy coatings

镀层,其耐蚀性比通常的防护性 Zn-Fe 合金(低铁量的)高 3 倍以上。

纳米 Ni-Cu 合金具有很好的机械性、电性能、催化活性和耐蚀性,特别是含 Ni70% (质量分数)的纳米 Ni-Cu 合金具有更优异的耐蚀性,在海水、酸、碱和一些氧化性及还原性环境中都具有很高的稳定性<sup>[18]</sup>。还有纳米 Ni-P<sup>[4]</sup>、Ni-Co<sup>[10]</sup>、Ni-Fe<sup>[11-12]</sup> 和 Fe-Ni 合金<sup>[20]</sup>等,比相应的常规合金有更高的耐蚀性。

### 1.3.3 纳米合金的析氢催化特性

许多合金具有优良的析氢催化特性,如 Ni-Mo、Pd-Fe 合金等。电沉积的纳米 Ni-Mo 合金<sup>[17]</sup>则具有更高的析氢催化特性,用于电解水能大大降低能量消耗。纳米 Pd-Fe 合金具有很好的析氢特性<sup>[21]</sup>,在室温下就具有快速吸氢动力学特性,即使在真空中也不需活化。

Pt 和 Pb 等金属都有很好的催化活性,被广泛用作某些反应的催化剂,通常用于汽车燃料中芳香烃的加氢催化,但存在的问题是由于燃料中含有少量 S,生成的 H<sub>2</sub>S 容易使催化活性降低或丧失,而纳米 Pt-Pb 合金,不仅对芳香烃的加氢有更好的催化作用,还能阻抑 H<sub>2</sub>S 的中毒<sup>[38]</sup>。

### 1.3.4 纳米合金材料的磁学特性

铁族金属(Fe、Co 和 Ni)及其合金都有良好的磁性能,铁族金属电沉积制备的纳米二元合金及三元合金,则具有更好的磁性能,如纳米 Ni-Fe<sup>[12]</sup>和 Fe-Ni 合金<sup>[20]</sup>,具有高磁导率、高饱和磁化强度和低损耗,并能改善高温磁性,已用于开关电源、传感器和变压器等,有利于实现小型化、轻量化及多功能化。另外,已知纳米 Bi-Co 合金具有超磁特性<sup>[24]</sup>,纳米 Fe-Pt 合金还具有很好的永磁功能<sup>[22]</sup>,并可制成纳米线。

随着电子工业的迅速发展,对磁记录密度的要求也越来越高,性能优异的磁芯头材料是当前最急需的。Co-Ni-Fe 合金<sup>[25]</sup>具有很高的饱和磁化通密度( $B_s$ )和低的矫顽力( $H_c$ ),Co<sub>65</sub>Ni<sub>12</sub>Fe<sub>23</sub>对发展软磁性材料,具有很大的吸引力,该膜的饱和磁通密度为  $B_s = 2.1\text{T}$ ,矫顽力为  $H_c = 1.20\text{Oe}$ ,这种特性对磁记录头是非常需要的。最近研究用电沉积法可得到 Co-Ni-Fe 软磁膜,其平均晶粒尺寸接近 10nm,晶体结构为面心立方晶系和体心立方晶系(fcc-bcc)混相组成。纳米 Co-Ni-P<sup>[6]</sup>合金具有良好的垂直矫顽磁性,可用于磁记录装置及微机械系统的驱动器。纳米 Sn-Ni 合金也具有较好的磁性和优良的耐蚀性,主要用于电子工业,如印制线路板等。

### 1.3.5 纳米合金材料的半导体特性

纳米 Pb-Se<sup>[28-29]</sup>、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub><sup>[30]</sup>、Bi-Sb<sup>[31-32]</sup>和 Bi-Te-Se<sup>[33]</sup>合金等是优良的半导体材料,在制造微电子器件中具有诱人的特性,

如磁性、光学特性等,多用于传感器以及制冷器件。

纳米 Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>合金是优良的半导体制冷材料,具有使制冷器件小型化、质量轻、无噪音、不使用传热介质及无污染等优点;纳米 Pb-Se、Cd-Se 和 Bi-Sb 合金是很好的光电半导体敏感材料,可广泛用于太阳能电池、光电管、照明设备和光探测器等;纳米 Zn-Sb 合金是良好的半导体热电材料,多用于制冷器件。

## 1.4 电沉积纳米合金材料的应用<sup>[42-44]</sup>

电沉积得到的纳米晶合金,以其独特的优势将广泛应用于各行各业,特别对提高产品质量,使产品微型化、轻量化、精细化和环保化将起重要作用。

### 1) 化工方面的应用

催化是纳米超微粒子应用的重要领域之一,利用纳米微粒高比表面积和高活性,可以显著地增进催化效率,目前已作为第 4 代催化剂进行研究和开发,在燃烧化学和催化化学中起着十分重要的作用。

### 2) 电子工业中的作用

随着科学技术的发展,纳米合金材料在电子功能材料、微电子加工、生物分子器件和分子电子器件中的应用将越来越广泛。电子功能材料中的应用主要有纳米磁记录介质、纳米敏感材料和纳米电磁波、光波吸收材料等。

### 3) 机械工业方面的应用

利用纳米材料膜的高强度、高硬度、高耐磨性、耐高温性和高耐蚀性等方面的特性,将在机械工业方面得到广泛的应用。

### 4) 新能源的开发

已经新开发了一些纳米半导体材料,如纳米 Cd-Se 和纳米 Pb-Se 薄膜都是很好的太阳能电池材料。

已知氢是很好的清洁能源,用电解水法制氢已取得较好效果,但能耗大是主要缺点,若采用析氢过电势低的纳米 Ni-Mo 合金或纳米 Pt-Fe 合金作为电解水的阴极材料,则会取得很好的效果。

由于纳米材料具有许多独特的优异特性,电沉积纳米材料的研究和开发将会在不久的未来广泛应用于工业、农业、生物、信息、能源、环境、医药卫生、宇航、交通等领域,其优异的特性将会随技术应用的需求而得到更大的发展<sup>[38-41]</sup>。

## 3 结 语<sup>[3,41,44]</sup>

由于纳米合金具有优异的性能,已受到人们的极大关注。特别是具有光、电、磁、热及半导体特性的功能性合金,为新型工业材料的应用打开了新局面,也为产品的微型化、小型化、轻量化、多功能化的制造创造了有利的条件,因此有着极大的发展空间和前途。随着科学技术和现在工业的迅速发展,纳米合金的应用领域还将会不断扩大,因此有着广泛的发展前景。

纳米合金的研究和应用,为新兴工业材料的发展打开了新局面,将是新型材料领域发展的重要方向。

## [参 考 文 献]

- [1] 屠振密, 李宁, 安茂忠, 等. 电镀合金实用技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007. 377-405

- [2] 张志焜, 崔作林. 纳米技术与纳米材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 1-55
- [3] 杨建明, 朱荻, 雷卫宁. 电沉积法制备纳米晶材料的研究进展[J]. 材料保护, 2003, 36(4): 1-4
- [4] Zhou Y, Erb U, Aust K T, et al. Synthesis, structure and properties of nanocrystalline nickel-phosphorus electrodeposits [A]. SFIC SUR/FIN Proceedings [C]. Orlando F L; Surface Finishing Industry Council, 2005. 17-31
- [5] Lee K H, Chang D, Kwon S C. Properties of electrodeposited nanocrystalline Ni-B alloy films [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(23): 4538-4543
- [6] Guan Shan, Nelson B J. Pulse-Reverse electrodeposited nanograinsized Co-Ni-P thin films and microarrays for MEMS actuators [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(4): C190-C195
- [7] Chen J, Shi Y N, Lu K. Strain rate sensitivity of a nanocrystalline Cu-Ni-P alloy [J]. J. Mater. Res., 2005, 20(11): 2955-2959
- [8] Liu Lifeng, Xie Sishen, Li Song, et al. Electrochemical fabrication and structure of  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}$  alloy nanowires [J]. Nanotechnology, 2006, 17(1): 19-24
- [9] Prabhu Ganesan, Popov B N. Nanostructured Zn-Ni alloys by pulse electrodeposition [A]. AESF SUR/FIN Conference [C]. USA Chicago: 2004 & Interfinish World Congress, 2004. 1064-1075
- [10] Qiao Guiying, Jing Tianfu, Wang Nan, et al. High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni-Co alloys [J]. Electrochimica Acta, 2005, 51(1): 85-92
- [11] Cheung C, Djuanda F, Erb U, et al. Electrodeposition of Nanocrystalline Ni-Fe alloys [J]. Nanostructured Materials, 1995, 5(5): 513-523
- [12] Fereshteh Ebrahimi, Li Hongqi. Grain growth in electrodeposited nanocrystalline fcc Ni-Fe alloys [J]. Scripta Materialia, 2006, 55(3): 263-266
- [13] Tohru Yamasaki. Highstrength nanocrystalline nickel-tungsten alloys produced by electrodeposition [J]. Galvanotechnik, 2000, 90(9): 2603-2606
- [14] Iwasaki H, Higashi K, Nieh T G. Tensile deformation and microstructure of a nanocrystalline Ni-W alloy produced by electrodeposition [J]. Scripta Materialia, 2004, 50(3): 395-399
- [15] Wang Hongzhi, Yoo Suwei. Preparation, characterization and the thermal strain in Ni-W gradient deposit with nanostructure [J]. Surface and Coat. Tech., 2002, 157(2/3): 166-170
- [16] Mikolaj Dnten, Henrikas Cesiulis, Zbigniew Stojek. Electrodeposition of amorphous/nanocrystalline and polycrystalline Ni-Mo alloys from pyrophosphate baths [J]. Electrochimica Acta, 2005, 50(6): 1405-1412
- [17] Huang Ling, Yang F Z, Xu S K, et al. Studies of structure and electrocatalytic hydrogen evolution on electrodeposited nanocrystalline Ni-Mo alloy electrodes [J]. Trans. IMF., 2001, 79(4): 136-139
- [18] Ggosh S K, Grover A K, Dey G K, et al. Nanocrystalline Ni-Cu alloy plating by pulse electrolysis [J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 126(1): 48-63
- [19] Miyazaki K, Kainuma S, Hisatake K, et al. Giant magnetoresistance in Co-Cu granular alloy films and nanowires prepared by pulsed-electrodeposition [J]. Electrochimica Acta, 1999, 44(21/22): 3713-3719
- [20] Michel L Trudeau. Nanocrystalline Fe and Fe-riched Fe-Ni through electrodeposition [J]. Nano Structured Materials, 1999, 12(1): 55-60
- [21] Kenneth J Bryden, Jackie Y Ying. Electrodeposition synthesis and hydrogen absorption proprieties of nanostructure Palladium-Iron alloys [J]. Nanostructured Materials, 1997, 9(1): 485-488
- [22] Chu Songzhu, Satoru Inoue, Kenji Wada, et al. Fabrication and structural characteristics of nanocrystalline Fe-Pt thin films and Fe-Pt nanowire arrays embedded in alumina film on ITO/Glass [J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108(18): 5582-5587
- [23] 乔桂英, 荆天辅, 肖福仁, 等. 脉冲电沉积块状纳米晶 Co-Ni 合金微观组织结构的研究[J]. 金属学报, 2001, 37(8): 815-819
- [24] Li Gaoren, Ke Qingfang, Liu Guankun, et al. Electrodeposition of nano-grain sized Bi-Co thin films in organic bath and their magnetism [J]. Materials Letters, 2007, 61(3): 884-888
- [25] Takuya Nakanishi, Masaki Ozaki, Hyo-Seung Nam, et al. Pluse electrodeposition of nanocrystalline Co-Ni-Fe soft magnetic thin films [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(9): C627-C631
- [26] Saedi A, Ghorbani M. Electrodeposition of Ni-Fe-Co alloy nanowire in modified AAO template [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91: 417-423
- [27] 邓妹皓, 龚竹青, 陈文汭, 等. 电沉积纳米晶镍-铁-铬合金[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(4): 4-8
- [28] Zeger Hens, Grandidier B, Delerue C, et al. Electrodeposited Pb-Se nanocrystals: Synthesis, electrical and optical properties [J]. Europhysics Letter, 2004, 65: 809-812
- [29] Ivanou D K, Streltsov E A, Fedotov A K, et al. Electrochemical deposition of nanocrystalline Pb-Se layers onto p-Si(100) wafers [J]. Thin Solid Films, 2005, 487(1/2): 49-53
- [30] Prieto A L, Sander M S, Martin-Gonzalez M S, et al. Electrodeposition of ordered  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanowire arrays [J]. J. Am. Chem. Soc., 2001, 123(29): 7160-7161
- [31] Prieto A L, Martin-Gonzalez M, Keyani J, et al. The electrodeposition of high-density, ordered Arrays of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  nanowires [J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125(9): 2388-2389
- [32] Martin-Gonzalez M, Prieto A L, Knox M S, et al. Electrodeposition of  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  films and 200nm wire arrays from a nonaqueous solvent [J]. Chem. Mater., 2003, 15(8): 1676-1681
- [33] Martin-Gonzalez M, Snyder G J, Prieto A L, et al. Direct electrodeposition of highly dense 50nm  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -ySe<sub>y</sub> nanowire arrays [J]. Nano Lett., 2003, 3(7): 973-977
- [34] Chen Ruizhi, Xu Dongsheng, Guo Guolin, et al. Electrodeposition of thin films and single-crystalline nanowires of  $\text{Ag}_7\text{Te}_4$  [J]. Chemical Physics Letters, 2003, 377(1/2): 205-209
- [35] Shen Chengmin, Zhang Xiaogang, Li Hulin. Effect of pH on the electrochemical deposition of cadmium selenide nanocrystal films [J]. Materials Science and Engineering, 2001, B84: 265-270
- [36] 刘鹏, 郭新爱, 童叶翔, 等. 在乙酰胺-尿素-NaBr-KBr 熔体中电沉积纳米 Zn-Sb 合金[J]. 电化学, 2006, 12(3): 239-241
- [37] Liloyd L D, Johnston R L, Salhi S, et al. Theoretical investigation of isomer stability in platinum-palladium nanoalloy clusters [J]. Mater. Chem., 2004, 14: 1691-1704

(下转第 79 页)

5min, 阴极 1min), 极间距为 2mm, 水流速为 3 ~ 4L/min。

[ 参 考 文 献 ]

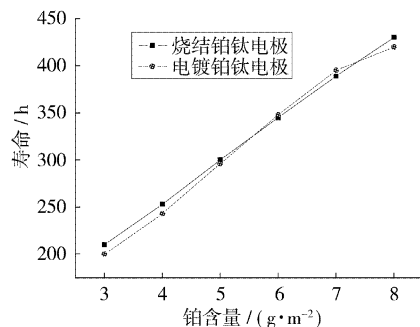


图 5 铂含量和电极寿命的关系

Figure 5 Correlation between platinum content and electrode life

从图 5 可以看出, 阴阳极交换电解 (阳极 5min, 阴极 1min) 时, 铂含量越高, 电极寿命越长, 这一变化大概成直线关系。在控制成本, 满足使用寿命条件下, 铂含量应越高越好。

### 3.3 电极材料和离子水的 pH 关系

本文研制的 Pt/Ti 电极和传统的钛基金属氧化物电极 (MMO) 在北京某离子水厂家进行装机测试 pH 和 ORP 值。测试条件: 市政自来水, 出水量 2L/min, 电压 30V。表 1 为测试结果。

表 1 不同电极材料电解槽测试结果

Table 1 Test results of electrolysis cell with different electrodes

电极类型	酸性水		碱性水	
	pH 值	ORP/mV	pH 值	ORP/mV
MMO 电极	5.87	290	9.52	-250
电镀 Pt/Ti 电极	5.12	312	9.74	-356
烧结 Pt/Ti 电极	5.11	313	9.75	-354

离子水的行业标准为碱性还原水, pH 值为 7.5 ~ 10, ORP ≤ -250mV, pH 值在标准范围内越高越好, ORP 越低, 还原性越强, 水质越优。酸性还原水的 pH 值为 2.5 ~ 6.5, ORP ≥ 300mV, pH 值在标准范围内越低越好, ORP 越高, 氧化性越强, 水质越优<sup>[5,8]</sup>。从表 1 可以看出, 本文研制的 Pt/Ti 电极生产的离子水水质完全符合离子水行业标准, 且 Pt/Ti 电极生产的离子水水质性能优于钛基 MMO 电极生产的离子水水质。

## 4 结 语

1) 研制了 2 种铂钛电极 (烧结和电镀铂钛电极), 通过寿命测试, 相同条件下, 烧结铂钛电极寿命和电镀铂钛电极寿命相当。在铂涂层厚度 0.5μm 左右时, 烧结法比电镀法生产效率更高, 更适合规模化, 批量化生产。

2) 相同测试条件下, 在硫酸介质中, 铂钛电极老化寿命随铂含量的增加而增加。

3) 在相同条件下, 自来水介质中, 倒极条件下, 本文研制的两种铂钛电极均符合使用要求。

4) 在相同电解条件下, 采用 Pt/Ti 电极电解的离子水水质优于采用钛基 MMO 电极电解的离子水水质。

- [1] 李美超, 马淳安, 张文魁, 等. 电解离子水及其生成器[J]. 化学通报, 2002, 12: 811-812
- [2] 丘翠环. 离子功能水研究[J]. 中国医学物理学杂志, 1999, 16 (3): 175-177
- [3] 张招贤, 张建华, 梁永红, 等. 离子水生成器用涂层钛电极的研究和应用[J]. 广东有色金属学报, 2001, 11 (2): 112-114
- [4] 三浦俊之. 电解水杀菌效果と其の利用[J]. 食品开发, 1994, (7): 13-15
- [5] 程华月, 张建华, 崔静. 离子水生成器电解槽的研究开发[J]. 材料研究与应用, 2007, 1 (2): 154
- [6] 张玉萍, 鞠鹤. 钛基镀铂工艺研究进展[J]. 钛工业进展, 2002, (2): 7-9
- [7] 张玉萍, 鞠鹤. 铂钛不溶性阳极研制[J]. 表面技术, 2002, 31 (4): 37-39
- [8] 刘杰, 马臣. 离子功能水制备及杀菌功能研究[J]. 佳木斯大学学报 (自然科学版), 2005, 23 (4): 651-654

(上接第 70 页)

- [38] Ibrahim Kante, Thierry Devers, Rachid Harba, et al. Electrical behaviour of fractal nanosized tin dioxide films prepared by electrodeposition for gas sensing applications [J]. Microelectronics Journal, 2005, 36: 639-643
- [39] Chang S T, Leu I C, Hon M H. Electrodeposition of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> coatings with two-layer microstructure [J]. Journal of Crystal Growth, 2004, 273: 195-202
- [40] Zong Baoyu, Wu Yihong, Han Guchang, et al. Synthesis of iron oxide nanostructures by annealing electrodeposited Fe-Based films [J]. Chem. Mater, 2005, 17: 1515-1520
- [41] 屠振密, 胡会利, 李宁, 等. 电沉积纳米材料制备方法与机理[J]. 电镀与环保, 2006, 26 (4): 4-8
- [42] Clark D, Wood D, Erb U. Industrial applications of electrodeposited nanocrystals [J]. Nano Structured Materials, 1997, 9: 755-758
- [43] Walter E C, Ng K, Zach M P, et al. Electronic devices from electrodeposited metal nanowires [J]. Microelectronic Engineering, 2002, 61/62: 555-561
- [44] Cedric Ccheung, Uwe Erb. Advancing microsystem technologies through electroplated nanostructures [A]. AESF SUR/FIN Conference [C]. USA Chicago: 2004 & Interfinish World Congress, 2004. 804-820

《表面技术》杂志

欢迎点击进入:

www.bmjs2007.com