

化学沉积 Ni-P-荧光粉复合镀层及其性能研究

郭瑞, 朱绍峰, 吴真先

(安徽建筑大学 先进建筑材料安徽省重点实验室, 合肥 230022)

摘要: **目的** 以铜合金为基体, 采用化学镀技术制备 Ni-P-荧光粉复合镀层。 **方法** 在化学镀镍液中加入荧光粉微粒, 在不同条件下施镀, 并对不同工艺参数下获得的镀层的表面形貌、结构和荧光特性进行研究。 **结果** 化学沉积 Ni-P-荧光粉复合镀层的沉积方式为颗粒堆积, 镀液中荧光粉的浓度和镀液的 pH 值对镀层中荧光粉的含量有影响。荧光粉微粒的加入使得镀层表面色泽变暗, 外观较粗糙。对复合镀层进行荧光分析发现, 激发光谱在激发波长 450 ~ 560 nm 范围内存在荧光峰, 发射光谱在发射波长 420 ~ 500 nm 范围内存在荧光峰。 **结论** 采用合理的工艺参数可以获得 Ni-P-荧光粉复合镀层, 且镀液 pH = 5.0 时, 荧光效果最佳。

关键词: 化学镀; Ni-P-荧光粉复合镀; 搅拌; 荧光性能

中图分类号: TG153.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2014)04-0074-04

Preparation and Performance Study of Electroless Ni-P-Phosphor Composite Plating

GUO Rui, ZHU Shao-feng, WU Zhen-xian

(Anhui Province Key Laboratory of Advanced Building Materials, Anhui University of Architecture, Hefei 230022, China)

ABSTRACT: **Objective** Ni-P-phosphor composite coatings were prepared on the copper substrate by electroless plating. **Methods** Under the condition of different plating, fluorescent particles were added into the electroless plating solution. Surface morphology, structure and fluorescence properties under different process parameters were investigated using SEM, XRD and fluorescence spectrophotometer. **Results** The results indicated that particle packing was the depositional mode of Ni-P-phosphor powder composite plating. The phosphor concentration and pH in the plating solution influenced the content of phosphor in the coatings. The surface of composite plating was darkened and showed rough appearance compared to that of electroless Ni-P plating because of the addition of phosphor particles. And fluorescence analysis was carried out on the coating, fluorescence peaks were found when the excitation spectra ranged from 450 to 560 nm while the emission spectra ranged from 420 to 500 nm, which was combined to verify the fluorescence property of the plating. **Conclusion** Rational process conditions could result in Ni-P-Phosphor Composite Plating and the optimal fluorescent effect was obtained at pH 5.0.

KEY WORDS: electroless plating; Ni-P-phosphor composite coatings; stirring; fluorescence property

化学复合镀^[1]近年来在复合材料的制造中展现出了巨大的优势, 以 Ni-P 为基的各种复合功能镀层逐渐成为了人们研究的重点^[2-3]。黄新民等人制得

了纳米颗粒 TiO₂ 化学复合镀层, 镀层具有优良的磁学性能和光催化性能, 可以作为高耐磨的软磁材料和光催化材料^[4]。任鑫等人在 27SiMn 基体上制备了一

收稿日期: 2014-02-17; 修订日期: 2014-03-27

Received: 2014-02-17; Revised: 2014-03-27

作者简介: 郭瑞(1989—), 男, 安徽桐城人, 硕士生, 主要研究方向为表面工程。

Biography: GUO Rui (1989—), Male, from Tongcheng, Anhui, Master, Research focus: surface engineering.

种新型的 Ni-P-Ti₃AlC₂ 化学复合镀层,镀层的硬度和耐磨性比二元镀层显著提高^[5]。吴珺仪等人在铝合金微弧氧化陶瓷膜表面复合化学镀 Ni-P-SiC,所得镀层为非晶态结构,与陶瓷膜的界面清晰,均匀完全封闭了微弧氧化陶瓷膜表面微孔,且通过微孔渗入基体内部,结合力强^[6]。Zhao Qi 等人在 316L 不锈钢基体上制备了 Ni-P-TiO₂ 复合镀层,与不锈钢和二元镀层相比,该复合镀层上的荧光单假胞菌、海科贝特氏菌及弧菌等菌体数目明显减少,可广泛应用在石油管道、热交换机、船体及其他存在生物淤积问题的设备上^[7-10]。

荧光物质除用作染料外,还在有机颜料、荧光探针、光氧化剂、涂料、荧光化学传感器、太阳能捕集器、防伪标记、药物载体及各类显示显像等领域得到了广泛的应用^[11-14]。目前,关于荧光粉复合镀层的制备及性能研究还鲜见报道。文中在化学镀镍液中加入荧光粉微粒,使之与镍磷合金共沉积,从而获得荧光复合镀层,可用作彩色镀层、金属荧光板以及标识性镀层。

1 实验

1.1 施镀

基材为 20 mm×20 mm×0.5 mm 的铜片。黄色荧光粉平均粒径为 6 μm。

化学复合镀的工艺流程为:打磨抛光→碱性除油→水洗→酸洗→水洗→活化→水洗→化学沉积 Ni-P-荧光粉→水洗→干燥。

Ni-P-荧光粉复合镀液组成及施镀工艺条件为:硫酸镍 20 g/L,次亚磷酸钠 8 g/L,无水乙酸钠 10 g/L,柠檬酸钠 8 g/L,稳定剂微量,荧光粉 3~5 g/L;pH 值 3~6,温度 80~90℃。

1.2 测试及表征

- 1) 通过称重法测定化学复合镀的沉积速率。
- 2) 用 JSM-7500F 型扫描电镜(加速电压 0.1~30 kV,放大倍数 25~100 万倍)观察复合镀层的表面形貌。
- 3) 用 D8advance X 射线衍射仪对镀层进行物相分析,实验条件为:Cu 靶 Kα 线,加速电压 40 kV,扫描速度 0.2 (°)/s,扫描范围 10°~70°。
- 4) 用 970CRT 荧光分光光度计(激发波长与发射

波长均为 200~800 nm)分析复合镀层的荧光特性。

2 结果与分析

2.1 搅拌对复合镀层形貌和荧光粉含量的影响

在镀液组成和施镀条件不变的情况下,搅拌方式和搅拌速度不同,微粒与金属共沉积效果也不相同。用机械搅拌和磁力搅拌器搅拌所得镀层的形貌如图 1 所示。Ni-P 二元镀层为典型的“胞状”结构,表面平整致密。用磁力搅拌器搅拌的镀层由 1~3 μm 的粒子团簇组成,沉积方式为颗粒堆积,荧光粉颗粒镶嵌在镍磷镀层上,黑色区域则是含荧光粉的镍磷镀层,且镀层荧光粉粒子含量较机械搅拌的镀层多。机械搅拌的镀层中,荧光粉颗粒出现部分团聚现象。

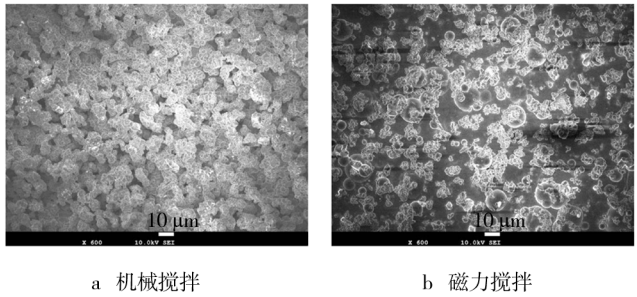


图 1 不同搅拌方式的 Ni-P-荧光粉复合镀层的 SEM 形貌
Fig.1 SEM micrographs of Ni-P-phosphor composite coatings with different stirring methods

荧光粉粒子的加入会对 Ni-P 的胞状结构产生干扰,使表面变得粗糙。适当的搅拌能使镀液中产生剪切力或撞击力等机械能,使微粒充分分散到介质中。搅拌速度低,粒子不能充分悬浮,且不利于传质,反应速度慢;搅拌速度加大,微粒与镀件接触频率提高。另一方面,搅拌可以防止漏镀,还能防止局部过热,提高镀液稳定性。针对不同的微粒和不同的粒径,搅拌速度均有一最佳值^[15-16]。

2.2 镀液 pH 值对沉积速率及复合镀层荧光粉含量的影响

镀液中 H⁺的含量影响着镀层中 Ni 和 P 的含量,复合镀中加入一定量的荧光粉,所得镀层中的荧光粉含量也受 pH 的影响。从图 2 可以看出,在酸性镀液中,pH<3.0 时,镍离子不会还原析出。pH 在 3.0~5.0 之间时,镀液中的 H⁺浓度较低,镀层沉积的反应

自由能向更负的方向变化,有利于加快沉积速度。当 pH=5.0 时, H⁺ 浓度相对较大, 荧光粉颗粒容易为催化表面所吸附, 促使荧光粉颗粒共沉积。继续增大 pH 时, 这种共沉积作用减弱, 但由于 H⁺ 的浓度减小了, 削弱了氢气析出对基体产生的不利影响, 反而有利于形成复合镀层; 但镀液的 pH 过高, 容易因不稳定而分解, 不利于化学镀的进行^[17-18]。

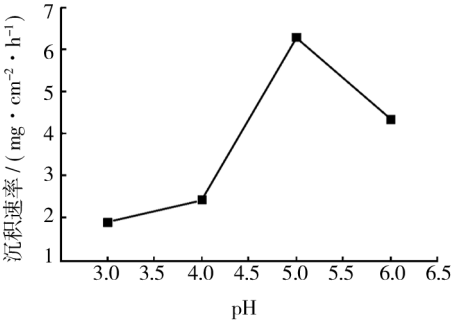


图 2 pH 值对沉积速率的影响

Fig. 2 Effect of pH value on the deposition rate

2.3 复合镀层的相组成

图 3 为所得荧光粉复合镀层的 XRD 图谱。在 2θ 为 18.029°, 27.790°, 33.261°, 43.141°, 52.777°, 57.291° 等处存在荧光粉相, 这也证实了荧光粉颗粒已经复合沉积到化学镀 Ni-P 合金镀层中。此外, 复合镀层的图谱中还存在 Ni 和基体相 Cu 的特征峰。由于镀层中的荧光粉含量明显要少得多, 所以荧光粉相的特征峰大都强度较弱, 少量强度较强的特征峰源于荧光粉团聚。

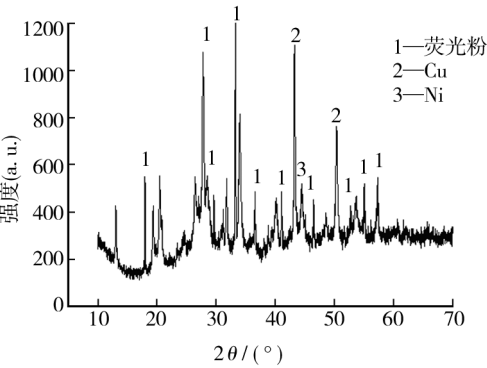


图 3 Ni-P-荧光粉复合镀层的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectra of Ni-P-phosphor composite coatings

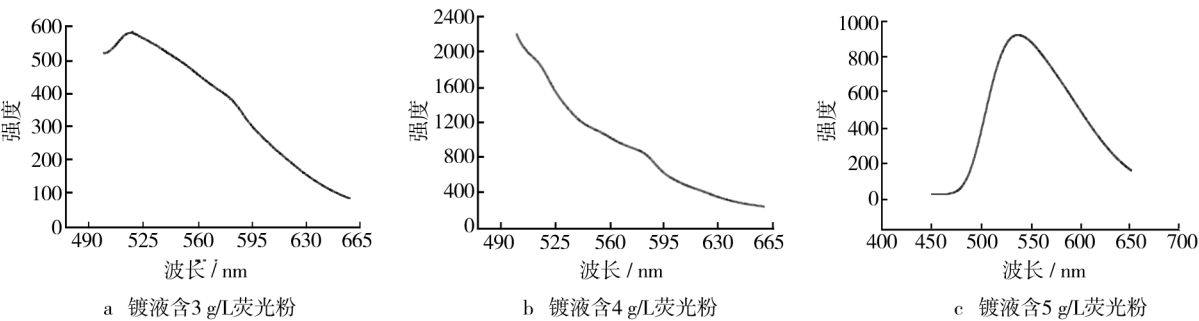


图 4 荧光粉浓度不同的复合镀件的激发光谱图

Fig. 4 Excitation spectra of plated parts with different concentrations of phosphors

57.291° 等处存在荧光粉相, 这也证实了荧光粉颗粒已经复合沉积到化学镀 Ni-P 合金镀层中。此外, 复合镀层的图谱中还存在 Ni 和基体相 Cu 的特征峰。由于镀层中的荧光粉含量明显要少得多, 所以荧光粉相的特征峰大都强度较弱, 少量强度较强的特征峰源于荧光粉团聚。

2.4 复合镀层的荧光特性

不同物质由于分子结构的不同, 其激发态能级的分布具有各自不同的特征, 这种特征反映在荧光上表现为各种物质都有其特征荧光激发和发射光谱。激发光谱反映不同激发光引起荧光的相对效率; 发射光谱反映的是保持激发光的波长和强度不变, 让荧光粉产生的荧光通过发射单色器后照射在检测器上, 扫描发射单色器获得的相应荧光强度。因此可以通过荧光激发和发射光谱来定性地进行物质鉴定。

当荧光粉的浓度较低时, 其荧光强度与浓度通常具有良好的正比关系。图 4 为镀液中荧光粉质量浓度分别为 3, 4, 5 g/L 时所得复合镀层的激发光谱。可以看出, 当激发光波长在 450 ~ 560 nm 范围内时有荧光峰, 说明在此范围的激发光激发时会产生荧光。

图 5 为镀液荧光粉质量浓度分别为 3, 4, 5 g/L 时所得复合镀层的发射光谱, 可以发现在 420 ~ 500 nm 范围内有荧光峰, 说明镀件的荧光发光波长范围为 420 ~ 500 nm。对比图 5a, b, c 可以看出, 随着镀液中荧光粉含量的增加, 发射光的强度逐渐增强, 峰值增大, 这表明复合镀层中的荧光粉含量增加^[19]。

3 结论

1) 化学复合镀 Ni-P-荧光粉镀层的沉积方式为颗粒堆积。化学镀过程中对镀液进行适当搅拌非常

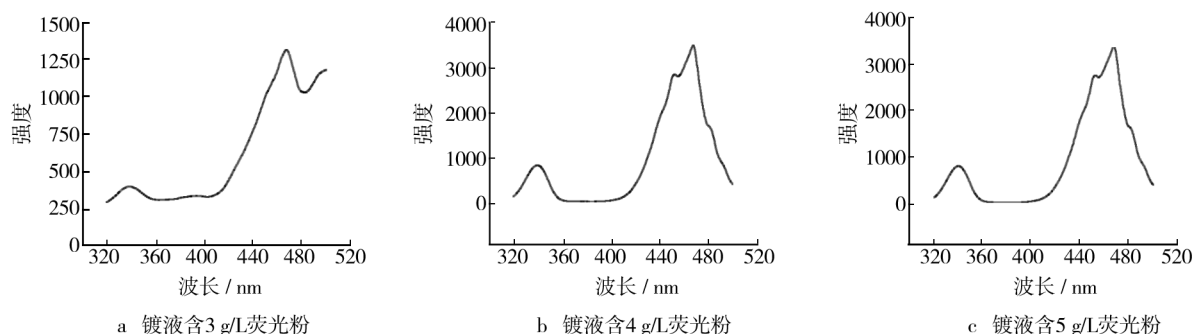


图5 荧光粉浓度不同的复合镀件的发射光谱图

Fig. 5 Emission spectra of plated parts with different concentrations of phosphors

有必要,且必须要有适当的搅拌速度。

2) 镀液的 pH 值会影响镀层荧光粉的含量和沉积速率。pH 值从 3.0 增至 5.0 时,镀层沉积速率缓慢增加;继续增大 pH,沉积速率减缓,镀层中的荧光粉含量会减少,但在一些局部区域,随着 pH 的增大,荧光粉含量也会增加。

3) 复合镀层具有荧光特性。在进行荧光分光光度计检测时发现,激发光波长在 450 ~ 560 nm 范围内时有荧光峰,镀件的发光光谱在 420 ~ 500 nm 范围内有荧光峰,且随着荧光粉浓度的增加,镀层的荧光特性增强。

参考文献

- [1] 姜晓霞,沈伟. 化学镀理论实践[M]. 北京:国防工业出版社,2000.
JIANG Xiao-xia, SHEN Wei. Theory and Practice of Electroless Plating [M]. Beijing: National Defence Industry Publishing House, 2000.
- [2] WANG Hui, JIA Jian-feng, SONG Hong-zhang, et al. The Preparation of Cu-coated Al_2O_3 Composite Powders by Electroless Plating[J]. Ceramics International, 2011, 37(7): 2181—2184.
- [3] ZHANG Shu-sheng, HAN Ke-jiang, CHEN Lin. The Effect of SiC Particles Added in Electroless Ni-P Plating Solution on the Properties of Composite Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(12): 2807—2812.
- [4] 黄新民,张胡海,刘岩,等. 化学复合镀 Ni-P- TiO_2 纳米颗粒涂层功能特性[J]. 应用化学, 2006, 23(3): 264—267.
HUANG Xin-min, ZHANG Hu-hai, LIU Yan, et al. The Features of Electroless Ni-P- TiO_2 Nano-composite Plating [J]. Applied Chemistry, 2006, 23(3): 264—267.
- [5] 任鑫,王峰,朱鹤,等. Ni-P- Ti_3AlC_2 化学复合镀层的组织和性能研究[J]. 兵器材料科学与工程, 2013, 36(2): 24—26.

REN Xin, WANG Feng, ZHU He, et al. Organization and Properties of Electroless Plating Ni-P- Ti_3AlC_2 Coatings[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2013, 36(2): 24—26.

- [6] 吴珺仪,李忠盛,吴护林,等. 铝合金微弧氧化陶瓷膜表面复合化学镀 Ni-P-SiC 的研究[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 52—55.
WU Jun-yi, LI Zhong-sheng, WU Hu-lin, et al. Investigation on Electroless Ni-P-SiC Composite Plating on Micro-arc Oxidation Film of Aluminium Alloy [J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 52—55.
- [7] ZHAO Qi, LIU Chen, SU Xue-ju, et al. Antibacterial Characteristics of Electroless Plating Ni-P- TiO_2 Coatings [J]. Applied Surface Science, 2013, 274(1): 101—104.
- [8] 吴恒,侯晓薇,李超,等. 316L 不锈钢在淡化海水中的耐腐蚀性能研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(6): 14—19.
WU Heng, HOU Xiao-wei, LI Chao, et al. Corrosion Behavior of 316 Stainless Steel in Desalinate Seawater [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 14—19.
- [9] CHEN Wei-wei, GAO Wei, HE Ye-dong. A Novel Electroless Plating of Ni-P- TiO_2 Nano-composite Coatings [J]. Surface and Coatings Technology, 2010, 204(15): 2493—2498.
- [10] 王秀静,陈克勤,张炬,等. 金属大气暴露与模拟加速腐蚀结果相关性探讨[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 94—99.
WANG Xiu-jing, CHEN Ke-qin, ZHANG Ju, et al. Investigation on Correlation of Atmospheric Exposure Test and Accelerated Corrosion Test of Metals [J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 9(1): 94—99.
- [11] 孔繁清,闫慧忠,赵增祺,等. 稀土发光材料在化学复合镀中的应用[J]. 稀土, 2002, 23(4): 43—46.
KONG Fan-qing, YAN Hui-zhong, ZHAO Zeng-qi, et al. The Application of Rare Earth Luminescent Material in the Electroless Composite Plating [J]. Rare Earth, 2002, 23(4): 43—46.

- [6] 高海波, 鲜勤, 王健伦. 雷达隐身常用电磁波吸收材料研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(6): 88—90.
GAO Hai-bo, XIAN Qin, WANG Jian-lun. Research Progress of Frequently-used Electromagnetic Wave Absorbing Material for Radar Stealth[J]. Surface Technology, 2013, 42(6): 88—90.
- [7] 邓智平, 刘朝辉, 周国柱. 平面各向异性羰基铁/铁氧体复合吸波材料的设计[J]. 表面技术, 2012, 41(6): 104—107.
DENG Zhi-ping, LIU Zhao-hui, ZHOU Guo-zhu. Design of Absorber of the Planar Anisotropic Carbonyl-iron/Ferrite Composites[J]. Surface Technology, 2012, 41(6): 104—107.
- [8] 李宇明, 武占成, 孙永卫. 武器装备吸波材料及谐振型吸波体设计[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 50—53.
LI Yu-ming, WU Zhan-cheng, SUN Yong-wei. Design of Wave-absorbing Materials and Resonant Wave-absorber for Armament [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(1): 50—53.
- [9] 邓智平, 刘朝辉, 周国柱. 稀土吸波材料的研究进展[J]. 装备环境工程, 2013, 10(2): 79—82.
DENG Zhi-ping, LIU Zhao-hui, ZHOU Guo-zhu. Research Progress of Rare Earth Electromagnetic Wave Absorbing Material[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2): 79—82.
- [10] 周光华, 谭延江. 新型雷达吸波涂料涂装技术研究[J].
.....
(上接第77页)
- [12] 王艳忠, 黄素萍. 新型荧光材料的应用及其发展趋势[J]. 化工新材料, 2000, 28(11): 13—15.
WANG Yan-zhong, HUANG Su-ping. Application and Development Trend of New Fluorescent Materials [J]. New Chemical Materials, 2000, 28(11): 13—15.
- [13] 武照强, 孟令芝. 荧光聚合物研究进展[J]. 化学进展, 2007, 19(9): 1981—1992.
WU Zhao-qiang, MENG Ling-zhi. Progress in Fluorescent Polymers[J]. Progress in Chemistry, 2007, 19(9): 1981—1992.
- [14] 郭萍, 朱宪忠, 张彦娜, 等. 荧光粉表面包覆膜制备方法及功能的研究进展[J]. 表面技术, 2013, 42(4): 100—103.
GUO Ping, ZHU Xian-zhong, ZHANG Yan-na, et al. Progress of Fabrication and Function of Surface Coating of Fluorescent Powders [J]. Surface Technology, 2013, 42(4): 100—103.
- [15] 李宁. 化学镀实用技术[M]. 北京: 化学出版社, 2012.
LI Ning. Electroless Practical Technology [M]. Beijing: Chemical Publishing House, 2012.
- [16] 朱昌洪, 朱永伟, 陈拥军, 等. 化学复合镀中金刚石颗粒的分散对复合镀层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2010, 表面技术, 2011, 40(1): 68—70.
ZHOU Guang-hua, TAN Yan-jiang. Study on Painting Technology of the Novel Radar Absorbing Coating [J]. Surface Technology, 2011, 40(1): 68—70.
- [11] MICHELSEN E, RANJITHAN S. Design of Light Weight, Broad-band Microwave Absorbers Using Genetic Algorithms [J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1993, 41: 617.
- [12] SOTIRIOS K. GA Versatile Software Tool for Microwave Planar Radar Absorbing Materials Design Using Global Optimization Algorithms [J]. Materials and Design, 2007, 28: 2585—2595.
- [13] SAMIR F. A Two Layer Planar Microwave Absorber[J]. Microwave and Optical Technology Letters, 1997, 3: 170—173.
- [14] ZHANG Ze-yang, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun. Effect of Nd-Co Substitution on Magnetic and Microwave Absorption Properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ Hexaferrites [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 525C: 114—119.
- [15] ZHANG Ze-yang, LIU Xiang-xuan, WANG Xuan-jun, et al. Electromagnetic and Microwave Absorption Properties of $\text{Fe-Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ Shell-Core Composites [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2012, 324: 2177—2182.
- [16] BREGAR V B. Advantages of Ferromagnetic Nanoparticle Composites in Microwave Absorbents [J]. IEEE Transactions on Magnetics, 2004, 40(3): 1678—1684.
-
29(12): 19—24.
ZHU Chang-hong, ZHU Yong-wei, CHEN Yong-jun, et al. Effect of Dispersion of Diamond Particles on the Performance of Electroless Composite Deposit [J]. Electroplating and Finishing, 2010, 29(12): 19—24.
- [17] 王勇, 杜克勤, 郭兴华, 等. 化学镀 $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ 复合镀层的研究[J]. 电镀与环保, 2013, 33(4): 22—25.
WANG Yong, DU Ke-qin, GUO Xing-hua, et al. A Study of Electroless $\text{Ni-P-Al}_2\text{O}_3$ Composite Coating [J]. Electroplating and Pollution Control, 2013, 33(4): 22—25.
- [18] 赵杰. pH 对化学镀 (Ni-P)-SiC 复合镀层性能影响的研究[J]. 电镀与精饰, 2013, 35(2): 1—4.
ZHAO Jie. Effect of pH on the Properties of (Ni-P)-SiC Composite Coatings [J]. Plating and Finishing, 2013, 35(2): 1—4.
- [19] 曾琦华, 张信果, 梁宏斌, 等. 白光 LED 用荧光粉的研究进展[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(1): 8—17.
ZENG Qi-hua, ZHANG Xin-guo, LIANG Hong-bin, et al. Progress in White LED Phosphors [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2011, 29(1): 8—17.