

文章编号:1673-9981(2008)01-0043-04

镍质多孔材料的电镀修饰

汪 劲 松

(铜陵学院, 安徽 铜陵 244000)

摘 要: 对用烧结法制备的镍质多孔材料,采用电镀法生成多孔膜进行表面修饰. 研究表明, 电镀液的 pH、极距、添加剂用量、 Ni^{2+} 浓度、电镀时间以及电流密度和温度对膜的透气度和最大孔径的影响较大. 根据正交试验结果, 综合考虑产品的透气度和最大孔径, 确定了最佳条件为: pH 4.5~5、极距 60 mm、 Ni^{2+} 浓度 20 g/L、添加剂用量 0.15 g/L、电流密度 300 A/m²、电镀时间 20 min、温度 40 ℃. 在此条件下可制得孔径小于 0.32 μm、透气度为 3×10^{-5} m/Pa·h 的多孔膜.

关键词: 镍基多孔材料; 电镀; 多孔膜

中图分类号: TG339

文献标识码: A

用粉末烧结法制备的烧结多孔材料可直接用于微滤工艺,但由于它的表面不太平整,孔径也不够细,不能用于某些有特定要求的场合,如用作超滤膜或氢气分离膜的载体等. 为了拓展镍基粉末烧结多孔材料的应用领域,需对其表面进行修饰,膜的修饰方法有很多,主要有浸渍法、溶胶法、化学气相沉积法、电化学气相沉积法及粒子植入法等^[1]. 用电沉积法生成多孔膜尚未见报道. 本文采用电沉积的方法对镍基粉末烧结多孔材料的表面进行修饰,试图为膜的修饰开创一条新路.

1 试验方法^[2-5]

试验载体为镍质烧结多孔材料,其中载体的最大孔径为 1.03~0.95 μm、透气度为 $(1.03 \sim 1.18) \times 10^{-3}$ m/Pa·h,选用十二烷基硫酸钠为添加剂. 电解槽为自制的有机玻璃电解槽,槽长 10 cm、宽 10 cm、高 11 cm. 阳极为直径 35 mm 的电解镍板,阴极为直径 30 mm 的镍基多孔载体. 电镀装置如图 1 所示.

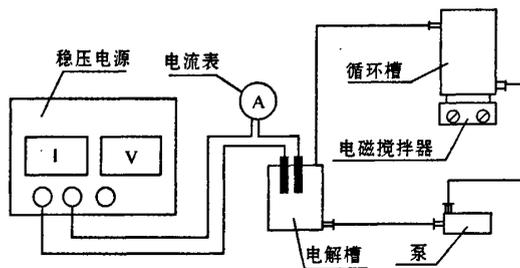


图 1 电镀装置示意图

Fig. 1 Scheme of electroplating apparatus

以硫酸镍与氯化镍的摩尔比为 8.5 : 1, 配制 1.5~2 L 的混合溶液,即“瓦特”型电镀液. 电镀在有机玻璃电解槽中进行,用泵使电镀液循环. 采用单阴极、单阳极电沉积修饰,阴极的一面电镀,另一面用胶布粘牢. 试验过程中定时测量槽电压和电镀液的温度,用稳压电源调节电流,用电磁搅拌器调节温度. 试验前后均取样分析电镀液中 Ni^{2+} 的浓度及 pH. 用试纸测量电镀液的 pH,用稀酸或稀碱调节电镀液的 pH.

收稿日期:2007-08-27

作者简介:汪劲松(1971-),男,安徽怀宁人,讲师,硕士.

2 试验结果分析

根据电镀、电解的规律可知,阴极电流密度、 Ni^{2+} 浓度、电镀温度、添加剂用量、极距、pH和电镀时间这7个因素对电镀效果的影响较大,即这些因素对膜的最大孔径和透气度的影响较大.因此本试

验安排了上述7个因素的正交试验,每个因素取3个水平,试验水平因素列于表1.

7因素3水平的正交试验选用 $L_{18}(3^7)$ 正交表.根据正交试验结果考察对最大孔径和透气度影响最显著的因素及水平.试验结果分析列于表2和表3.

表1 水平因素表

Table 1 Levels and factors

水平	因素						
	A 电流密度/($\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$)	B 温度/ $^{\circ}\text{C}$	C Ni^{2+} 浓度/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	D 极距/mm	E pH	F 电镀时间/min	G 添加剂用量/($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	100	10	5	60	1~1.5	10	0
2	200	25	20	80	3~3.5	20	0.1
3	300	40	60	100	4.5~5	30	0.2

表2 最大孔径正交试验直观分析表

Table 2 Analysis of orthogonal test for maximal pore diameter

试验号	因素							孔径/ μm
	A	B	C	D	E	F	G	
1	1	1	1	1	1	1	1	1.02
2	1	2	2	2	2	2	2	1.00
3	1	3	3	3	3	3	3	0.75
4	2	1	1	2	2	3	3	0.90
5	2	2	2	3	3	1	1	0.70
6	2	3	3	1	1	2	2	0.92
7	3	1	2	1	3	2	3	0.60
8	3	2	3	2	1	3	1	1.00
9	3	3	1	3	2	1	2	1.00
10	1	1	3	3	2	2	1	0.95
11	1	2	1	1	3	3	2	0.80
12	1	3	2	2	1	1	3	1.00
13	2	1	2	3	1	3	2	1.02
14	2	2	3	1	2	1	3	0.80
15	2	3	1	2	3	2	1	0.90
16	3	1	3	2	3	1	2	0.90
17	3	2	1	3	1	2	3	1.02
18	3	3	2	1	2	3	1	0.70
均值 1	0.92	0.90	0.94	0.81	1.00	0.90	0.88	15.98
均值 2	0.88	0.89	0.84	0.95	0.89	0.89	0.91	
均值 3	0.87	0.88	0.89	0.91	0.78	0.86	0.85	
极差	0.05	0.02	0.10	0.10	0.22	0.04	0.06	
优方案	A_1	B_3	C_2	D_1	E_3	F_3	G_3	

因素显著性 $E_3 > D_1 > C_2 > G_3 > A_3 > F_3 > B_3$

表 3 透气度正交试验直观分析表

Table 3 Analysis of orthogonal test for permeability

试验号	因素							透气度 /(m·Pa ⁻¹ ·h ⁻¹)
	A	B	C	D	E	F	G	
1	1	1	1	1	1	1	1	1.1×10 ⁻³
2	1	2	2	2	2	2	2	1.0×10 ⁻³
3	1	3	3	3	3	3	3	0.5×10 ⁻³
4	2	1	1	2	2	3	3	0.6×10 ⁻³
5	2	2	2	3	3	1	1	0.4×10 ⁻³
6	2	3	3	1	1	2	2	1.0×10 ⁻³
7	3	1	2	1	3	2	3	0.4×10 ⁻³
8	3	2	3	2	1	3	1	1.0×10 ⁻³
9	3	3	1	3	2	1	2	1.0×10 ⁻³
10	1	1	3	3	2	2	1	0.9×10 ⁻³
11	1	2	1	1	3	3	2	0.4×10 ⁻³
12	1	3	2	2	1	1	3	1.0×10 ⁻³
13	2	1	2	3	1	3	2	1.1×10 ⁻³
14	2	2	3	1	2	1	3	0.5×10 ⁻³
15	2	3	1	2	3	2	1	0.7×10 ⁻³
16	3	1	3	2	3	1	2	0.6×10 ⁻³
17	3	2	1	3	1	2	3	1.1×10 ⁻³
18	3	3	2	1	2	3	1	0.4×10 ⁻³
均值 1	8.2×10 ⁻⁴	7.8×10 ⁻⁴	8.2×10 ⁻⁴	6.3×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻³	7.7×10 ⁻⁴	7.5×10 ⁻⁴	13.7×10 ⁻³
均值 2	7.7×10 ⁻⁴	7.3×10 ⁻⁴	7.2×10 ⁻⁴	8.2×10 ⁻⁴	7.3×10 ⁻⁴	8.5×10 ⁻⁴	8.5×10 ⁻⁴	
均值 3	7.5×10 ⁻⁴	7.7×10 ⁻⁴	7.5×10 ⁻⁴	8.3×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴	8.2×10 ⁻⁴	6.8×10 ⁻⁴	
极差	0.7×10 ⁻⁴	0.5×10 ⁻⁴	1.0×10 ⁻⁴	2.0×10 ⁻⁴	5.0×10 ⁻⁴	0.7×10 ⁻⁴	1.7×10 ⁻⁴	
优方案	A ₁	B ₁	C ₁	D ₃	E ₁	F ₂	G ₂	
因素显著性	E ₁ >D ₃ >G ₂ >C ₁ >A ₁ >F ₂ >B ₁							

由表 2 可知,对多孔膜最大孔径的影响因素由强到弱的排列次序为电镀液 pH、极距、Ni²⁺ 浓度、添加剂用量、电流密度、电镀时间、温度. 在 pH 4.5~5、极距 60 mm、Ni²⁺ 浓度 20 g/L、添加剂用量 0.2 g/L、电流密度 300 A/m²、电镀时间 30 min 及温度 40℃ 的条件下孔径最小.

由表 3 可知,对多孔膜透气度的影响因素由强到弱的排列次序为 pH、极距、添加剂用量、Ni²⁺ 浓度、电流密度、电镀时间、温度. 在 pH 1~1.5、极距 100 mm、添加剂用量 0.1 g/L、Ni²⁺ 浓度 5 g/L、电流密度 100 A/m²、电镀时间 20 min 及温度 10℃ 的条件下透气度最大.

综合考虑最大孔径和透气度,确定最佳电镀条件为 pH 4.5~5、极距 60 mm、Ni²⁺ 浓度 20 g/L、添加剂用量 0.15 g/L、电流密度 300 A/m²、电镀时间 20 min、温度 40℃. 在该工艺条件下作了两次验证性实验,结果列于表 4.

表 4 验证试验结果

Table 4 Results of verification tests

序号	电流效率 /%	电压 /V	最大孔径 /μm	透气度 /(m·Pa ⁻¹ ·h ⁻¹)
1	85	2.7	0.32	3×10 ⁻⁵
2	87	2.6	0.31	3×10 ⁻⁵

由表 4 可知,验证性试验所得的多孔材料的孔径小,不超过 0.32 μm,透气度为 3×10⁻⁵ m/(Pa·h). 电镀膜形貌如图 2 所示.

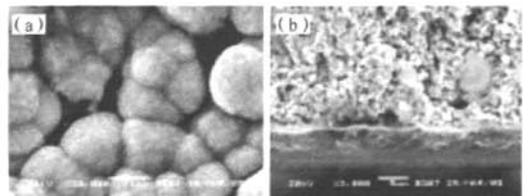


图 2 电镀膜表面和断面 SEM 照片

(a)电镀膜表面,20000×;(b)电镀膜断面,2000×

Fig. 2 SEM surface morphology and cross sectional microstructure of the electroplated membrane

3 膜的过滤截留性能测试

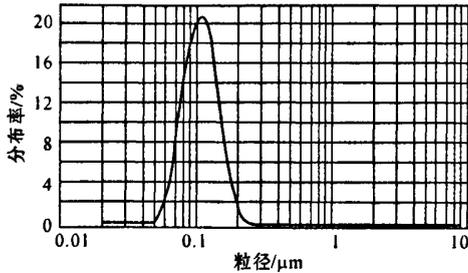
对在最佳条件下制备的镍基多孔膜进行过滤截留性能测试,其参数为:6.5 g/块、膜的最大孔径 0.32 μm、透气度 3×10⁻⁵ m/(Pa·h).

测试滤液为 TiO₂ 溶胶,其粒度分布如图 3 所示.

表5 镍基膜的过滤截留性能

Table 5 The cut-off property of nickel membrane

试剂	镍基膜		0.2 μm 有机膜	
	渗透通量 /($\text{m} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	滤前/滤后浊度 /NTU	渗透通量 /($\text{m} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	滤前/滤后浊度 /NTU
纯水	3.7	0.28/0.28	18.5	0.28/0.28
TiO_2 溶胶	0.01	45/2.22	11.4	45/40

图3 TiO_2 溶胶的粒度分布图Fig. 3 Particle size distribution of TiO_2 Sol

在过滤压力 0.3 MPa, 常温的条件下, 进行了膜的截留过滤性能试验, 结果列于表 5。

由表 5 可知, 与有机膜相比, 镍基膜的渗透通量小得多, 但其截留性能优良, 主要原因是无机膜的孔道曲折, 且比表面积大, 溶胶粒子更容易在其中吸附, 从而使孔道变窄。

4 结 论

用电镀法在镍质多孔材料表面生成多孔膜是可行的, 并且其过滤截留性能优良, 但所生成膜的透气度还有待提高。

参考文献:

- [1] 黄仲涛, 曾昭槐, 钟邦克, 等. 无机膜技术及其应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 1999, 3.
- [2] 刘可鑫. 电解法制备超细镍粉的研究[D]. 长沙: 中南大学硕士学位论文, 2004.
- [3] 曾华樑, 吴仲达. 电镀基本原理与实践[M]. 北京: 机械工业出版社, 1986.
- [4] 朱元保, 沈子琛, 张传福, 等. 电化学数据手册[M]. 长沙: 湖南科学技术出版社, 1984, 354.
- [5] 时均, 袁权, 高从楷. 膜技术手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001, 84-105.

Fabricate porous membrane by electrolytic deposition

WANG Jin-song

(Tongling University, Tongling 244000, China)

Abstract: A porous membrane was deposited on the surface of the porous nickel materials prepared by sintering by electroplating method. The study results indicate that the pH value of the electroplating solution, electrode distance, additive concentration, Ni^{2+} density of the electroplating solution, the holding time of electroplating, current density and temperature have significant effect on the permeability and maximum pore diameter of the membrane. Based on an orthogonal test performed, the influence sequences of these seven parameters on electroplating were obtained. The optimal parameters for electroplating were thereby determined: pH of 4.5—5, electrode distance at 60 mm, Ni^{2+} concentration of 20 g/L, additive concentration of 0.15 g/L, current density of 300 A/ m^2 , electroplating time of 20 min, and solution temperature at 40°C. The porous membranes with pore size less than 0.32 μm and permeability of about 3×10^{-5} m/(Pa · h) were prepared.

Key words: porous nickel plate; electroplating; porous membrane