

Research on Preparation of Ni-NanoTiO₂ Composite Coatings and Its Photocatalytic Properties

Jian-jun Hao, Ya-nan Bai, Xin-yuan Liu, Chong-rui Wang

School of Environmental and Chemical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang, China, 110168

Email: hjj68881@163.com, novyananbai@126.com

Abstract: Ni-nano-TiO₂ composite coatings were prepared by electrodeposition in watt nickel plating solution containing nano-TiO₂ particulates. Take the methyl orange as a probe to evaluate the composite coating's photocatalytic properties. through orthogonal test the optimum process parameters: cathode current density 2A/dm²; pH3.5~4.5; temperature 35°C~45°C; Nano-TiO₂ addition of 8~12g/L. At the same time, the Ni-TiO₂ nano-composite coating on the photocatalytic activity of different dyes was studied. The results show that the composite coating on the degradation of methylene blue was the best. From the composite coating surface's macroscopic morphology, the coating surface is smooth, uniform microstructure, and dense.

Keywords: composite electroplating; Nano TiO₂; methyl orange; photocataly

Ni-纳米 TiO₂ 复合镀层的制备及其光催化性能的研究

郝建军, 白亚楠, 刘新院, 王崇蕊

沈阳理工大学环境与化学工程学院, 沈阳, 中国, 110159

Email: hjj68881@163.com, novyananbai@126.com

摘要: 用电沉积的方法制备出了 Ni-TiO₂ 纳米复合电镀层, 以甲基橙为探针讨论了纳米 TiO₂ 添加量、电流密度、pH、温度、电镀时间等对复合镀层光催化性的影响, 通过正交试验得出了最佳工艺参数: 阴极电流密度 2A/dm²; pH 3.5~4.5; 温度 35~45°C; 纳米 TiO₂ 添加量 8~12g/L。并且考察了 Ni-TiO₂ 纳米复合电镀层对不同染料的光催化性。结果表明复合镀层对亚甲基蓝溶液的降解效果最明显。

关键词: 复合电镀; 纳米 TiO₂; 光催化性; 甲基橙

1 引言

纳米复合电镀由于在镀层中加入了一定量的纳米粒子, 而使金属镀层具有了较高的硬度、耐磨性、自润滑性、特殊的装饰外观以及电接触、电催化等功能, 因此在工程技术中得到了广泛的应用。TiO₂ 是一种 n 型半导体材料, 它的禁带宽度为 3.2eV (锐钛矿型), 在波长小于 400nm 的光照射下, 禁带上的电子跃迁到价带上, 从而产生电子 (e⁻)—空穴 (h⁺) 对。H⁺ 是强的氧化剂, 吸附在二氧化钛表面的 OH⁻ 和 H₂O 将被它氧化成 •OH, •OH 为更强的氧化剂, 它能氧化大部分的有机污染物及部分无机污染物, 将其最终降解为 CO₂, H₂O 等无害物质^[1]。目前纳米 TiO₂ 一般用作涂层材料在涂料、陶瓷、杀菌等方面应用广泛^[2], 而使其与金属基体共沉积得到复合镀层的研究还很少。

文中研究了将纳米 TiO₂ 与镍基共沉积制备出了具有高光催化活性的纳米复合镀层^[3], 并研究了

Ni-TiO₂ 复合电镀中工艺条件和工艺参数对复合镀层光催化性的影响。

2 实验方法

实验材料为普通碳钢板, 试样规格为 40mm×20mm×0.8mm。镀液采用瓦特镀镍液, 纳米 TiO₂ (粒径 10~50nm) 添加量 2~12g/L, 为使纳米 TiO₂ 在镀液分散均匀, 在镀液中加入十二烷基硫酸钠及表面活性剂作为分散剂, 先用超声波分散 30min, 再用磁力搅拌器搅拌 2h, 在 pH 值 3~5, 温度 25~60°C, 阴极电流密度 2A/dm² 的条件下进行电镀制备 Ni-纳米 TiO₂ 复合镀层。

选用甲基橙(MO)、亚甲基蓝等作为目标降解物考察纳米 TiO₂ 复合镀层的光催化性能。光催化实验采用在紫外灯的照射下, 以 10mg/L 甲基橙(MO)水溶液的降解为探针反应评价复合镀层的光催化性能^[4,5]。将试样放入装有 100mL MO 溶液的烧杯中, 浸泡面积为 2cm×4cm,

光照一定时间后测试 MO 溶液的吸光度值, 通过比较不同工艺条件下溶液的降解率, 得出各工艺条件对复合镀层光催化性能的影响。为了排除复合镀层的吸附性^[6]对研究其光催化性能的影响, 在进行光催化性能研究之前对复合镀层的吸附作用进行了评定。

3 结果与讨论

3.1 复合镀层的吸附性

为排除复合镀层吸附性对光催化性能造成的影响, 实验在避光条件下, 测定了复合镀层的吸附性。实验中先将复合镀层试样浸入甲基橙溶液中 (5mg/L), 然后每 30min 测一次吸光度, 并计算其吸附率, 测得结果如表 1 所示。

Table 1 Composite coating's adsorption rate in different time

表 1 不同时间里复合镀层的吸附率

| 时间(min) | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 | 180 |
|---------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 吸附率(%) | 0.8 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |

由表可见, 该纳米 TiO₂ 复合镀层的吸附率为 2%, 并且吸附过程在 1h 内完成, 说明在进行光催化实验过程中, 前 1h 为纳米 TiO₂ 复合镀层的吸附与光催化同时作用对甲基橙去除作用, 而 1h 后则是纳米 TiO₂ 复合镀层光催化性单独作用。

3.2 工艺参数对复合镀层光催化性能的影响

实验中分别考察了纳米 TiO₂ 添加量、电镀液温度、镀液 pH 值及电镀时间对复合镀层的光催化性能的影响, 结果见下图:

由图 1 可见, 随着纳米 TiO₂ 添加量的增加, MO 溶液去除率也逐渐提高, 说明 TiO₂ 添加量与复合镀层上的 TiO₂ 共析量是成正比的。3h 后纳米 TiO₂ 添加量为 8~12g/L 的复合镀层的去除率均达到 55% 以上。图 2 表明复合镀层的光催化性能随 pH 增大而减小, 当 pH 值小于 3.0 时, 阴极表面明显析氢, 镀件表面尤其是镀件的边缘处有大量的毛刺, 表面极不均匀; 当 pH 增大时, 毛刺逐渐消失, 表面较为光滑平整; 当 pH 值高于 5 时, 则有可能产生一定量的氢氧化物沉淀镀层表面重现毛刺现象, 并且镀层呈灰黑色影响镀层的外观和性能。在镀镍 pH 范围内, pH 值控制在 3.5~4.5 为佳。

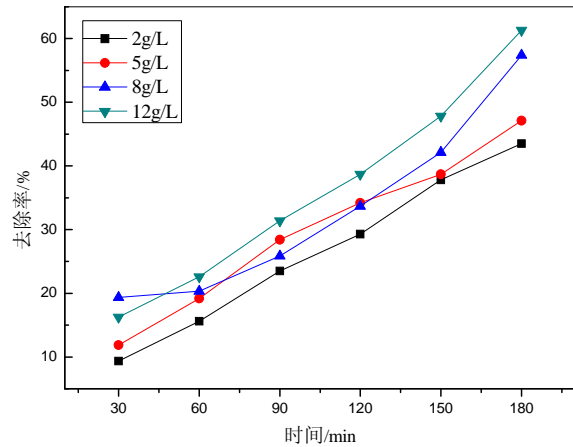


Figure 1. Effect of the addition of nano-TiO₂ on the degradation rate

图 1 纳米 TiO₂ 添加量对去除率的影响

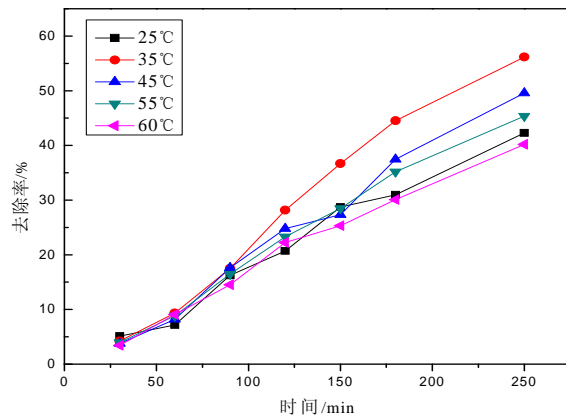


Figure 2. Effect of the pH on the degradation rate

图 2 不同 pH 对去除率的影响

由图 3 可见, 温度过高或过低复合镀层的光催化性均不是很好。在 35°C 时的光催化性表现最好达到 56%, 故适宜的施镀温度为 35~45°C。图 4 表明复合镀层的光催化性能随着电镀时间的延长, MO 去除率明显增加, 说明 TiO₂ 共析量与电镀时间成正比。当施镀时间小于 80min 时, 镀液中大量纳米粒子在基体表面沉积, 复合镀层处于初始生长阶段, 延长施镀时间, 纳米复合镀层迅速生长, 当施镀 2h 时复合镀层生长已基本完成, 当施镀时间大于 3h, 镀层表面活性点已基本被包裹^[7], 因此电镀时间应控制在 2h 左右。

3.3 复合镀层的降解能力分析

为研究复合镀层对甲基橙的降解能力, 分别研究了甲基橙的浓度为 2.5mg/L、5mg/L 和 10mg/L 时,

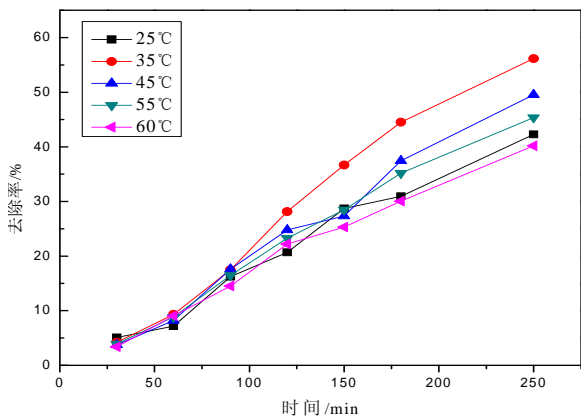


Figure 3. Effect of the temperatur on the degradation rate
图 3 不同温度对去除率的影响

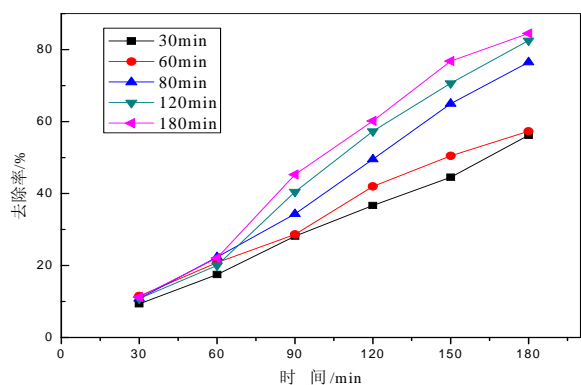


Figure 4. Effect of the time on the degradation rate
图 4 不同时间对去除率的影响

复合镀层对甲基橙溶液的降解能力。结果见图 5。其中 B—2.5mg/L;C—5mg/L;D—10mg/L。由图可知在初始的 90min 内,纳米 TiO₂ 复合镀层对于三种不同浓度目标降解液的降解速率都很大,随着时间的延长,其降解速率逐渐变缓。在 120min 时纳米 TiO₂ 复合镀层对小于 5mg/L 的甲基橙溶液基本降解完全。对于 10mg/L 的甲基橙溶液降解率达到 69.6%。

3.4 对不同降解物的降解能力

为研究复合镀层对不同物质的降解能力,实验分别选用甲基橙、亚甲基蓝和溴酚蓝作为目标降解物,其浓度均为 5mg/L,纳米 TiO₂ 复合镀层对目标降解液的降解能力见图 6。由图可见 B—溴酚蓝;C—甲基橙;D—亚甲基蓝,在前 60min,纳米 TiO₂ 复合镀层对目标降解液的降解能力较强。随着时间的增长,降解速率减小。在相同紫外光照射条件下,纳米 TiO₂ 复合镀层对亚甲基蓝溶液的降解率达到 65.3%;对于甲基橙

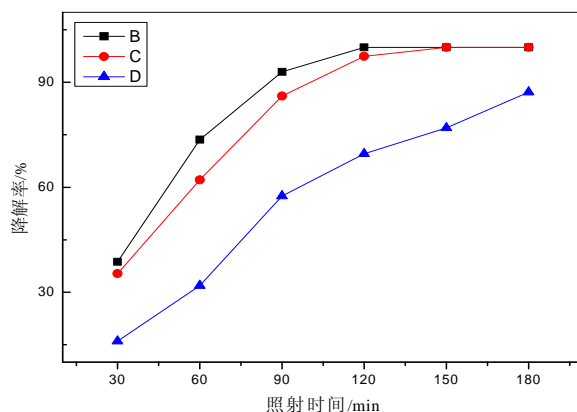


Figure 5. The degradation rate of methyl orange in different concentrations
图 5 不同浓度甲基橙随照射时间变化曲线

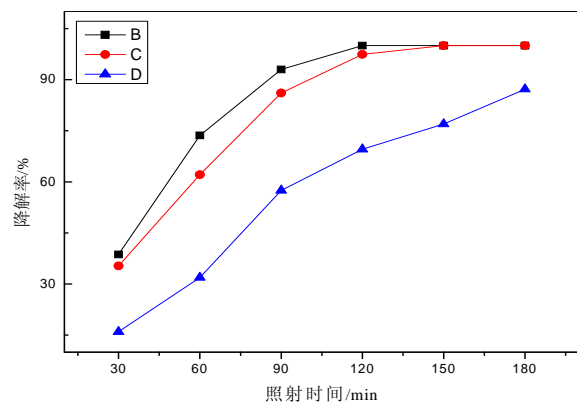


Figure6. The degradation rate of different target solution change curves with time
图 6 不同目标降解物降解率随时间变化曲线

溶液,其降解率为 41.5%;而对于溴酚蓝溶液的降解率则为 24.5%。说明纳米 TiO₂ 复合镀层对亚甲基蓝溶液的降解效果最明显。

4 结论

通过实验确定复合镀层的工艺为:pH 值 3.5~4.5;温度 35°C~45°C;纳米 TiO₂ 添加量 8~12g/L;电镀时间 2h。经过对复合镀层吸附性及光催化性的研究发现,在进行光催化的同时,纳米 TiO₂ 复合镀层对降解物具有吸附作用,其吸附率为 2%。制备的纳米 TiO₂ 复合镀层对亚甲基蓝的光催化性达到 65.3%,对不同浓度目标降解物的光催化实验表明,在光催化初始阶段(90min)复合镀层的降解效率最高。

References (参考文献)

[1] Hao Ding, Zhongliang Tong Nanometer Anti-bacteria Technol-

- ogy. [M].Beijing: Chemical Industry Press, 2008.101-103(Ch).
丁浩, 童忠良. 纳米抗菌技术[M].北京: 化学工业出版社, 2008.101-103.
- [2] Weidong Li, Wei Huhua, Xiangming Feng, et al. Study of Ni-nano-TiO₂ Composite Electrodeposition Processes [J]. *Journal of Wuhan University (PGC)*, 2002,48(6): 79-684 (Ch).
李卫东, 胡卫华, 冯祥明, 等. Ni-纳米 TiO₂ 微粒复合电沉积研究[J]. 武汉大学学报(理学版), 2002, 48(6): 79-684.
- [3] Cheng Yu. Reparation and Performance Research on Ni-TiO₂ nm Composite Electroplate Coating[J]. *Journal of Lianhe University (Natural Science)*, 2007, 21 (4): 67 (Ch).
喻诚. Ni-TiO₂ 纳米复合电镀层的制备与性能研究[J]. 甘肃联合大学学报(自然科学版), 2007, 21(4): 67.
- [4] Ling Li. Surfactant and Nanometer Technology. [M].Beijing: Chemical Industry Press,2004.56-168 (Ch).
李玲. 表面活性剂与纳米技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.156-168.
- [5] Ying Xu, DeJiang Gao, Jun Gong. Preparation of Nano-TiO₂ Particles and Its Performance of Photocatalytic Degradation [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2004,14(4): 3-359 (Ch).
徐瑛, 高德强, 龚俊. 纳米 TiO₂ 的制备及其光催化降解性能[J]. 合成化学, 2005, 13(4): 353-356
- [6] Lihua Xiao, Daguang Li. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) on Nano Size Titanium(IV) Oxide [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2006,34 (3):35 (Ch).
肖丽华, 李大光. 纳米 TiO₂ 对铅镉离子的吸附性能研究[J]. 广州化工, 2006, 34 (3): 35.
- [7] Jianjun Liu. Preparation and Properties of Electroplated Ni/Nano-TiO₂ Composite Coating [D].Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2006 (Ch).
刘建军. Ni-纳米 TiO₂ 复合电镀层的制备与性能研究[D].北京: 北京化工大学, 2006.