

一种新型的碳纤维和碳纳米管化学镀镍工艺*

王银春^{1,2}, 王育人¹, 于泳¹

(1.中国科学院力学研究所, 北京 100080; 2.中国科学院研究生院, 100039)

摘要: 碳纤维是最重要的复合材料增强体之一, 而碳纳米管比碳纤维具有更好的力学性能, 对他们的表面改性将会对复合材料性能有很大影响。试验实现了一种对碳纤维和碳纳米管通用的化学镀镍工艺。通过对基体较好的预处理, 在基体上成功地完成了化学镀镍并且较好的控制了镀层成分。同时还探讨了施镀温度、pH 值和搅拌方式等对镀层的影响, 试验发现 pH 值控制在 9~10 之间, 温度控制在 70 °C 附近并采用氮气搅拌可以获得较满意的施镀效果。

关键词: 碳纳米管; 碳纤维; 化学镀; 镍; 表面处理

中图分类号: TQ153

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2005)04-0041-04

A novel Method for Electroless Nickel Plating on Carbon Fibres and Carbon Nanotubes

WANG Yin-chun^{1,2}, WANG Yu-ren¹, YU Yong¹

(1. Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: Surface coating is widely used on carbon fibres and carbon nanotubes when fabricating high-quality fiber-reinforced metallic composites. A novel method of electroless nickel plating on surface of both carbon fibres and carbon nanotubes was developed. Nickel was successfully deposited on the surfaces of carbon fibre and nanotube after the elaborate pretreatment. The optimal formula and experimental conditions for electroless nickel plating were obtained. Moreover, the influence of the plating temperature, pH value and mixing method on the coating film were discussed.

Key words: carbon; nanotubes; fibers; eletroless plating; nickel; surface treatment

0 引言

碳纤维表面镀镍能提高碳纤维的导电性能, 从而提高由碳纤维所制成的复合材料的电磁屏蔽性能^[1]。这种由表面金属化后的碳纤维作为填料所制成的屏蔽材料具有很好的屏蔽效果, 可作为飞机的吸波材料, 被广泛应用于军事和航空航天领域^[2]; 除此以外, 表面金属化的碳纤维在小型大容量电容器、磁性薄膜、电子设备的电磁屏蔽膜以及制造各种功能性元器件方面都具有较为广泛的用途^[3]。

碳纳米管自从 1991 年发现以来已经引起国内外的广泛关注。它不仅具有超高的强度和刚度, 还具有较高的长径比, 因此是一种极其理想的复合材料增强体, 可用来制作轻质金属基复合材料^[4,5]和高

聚物复合材料^[6]。而在其表面镀镍, 不仅可以提升其自身的导电、润滑、电磁屏蔽等性能还可以改善纳米管同金属基底之间的界面结合强度, 从而改善复合材料的性能。

化学镀与电镀相比最大的优点是镀层厚度均匀、针孔率低, 是一种十分有效的表面处理方法^[7~9]。目前对碳纤维表面化学镀镍工艺的研究较为成熟, 何为、舒卫国等都对如何在碳纤维表面镀镍进行了深入地探讨^[3]。对碳纳米管表面处理的研究还处于探索阶段, 国内的陈小华、陈玉金、解思深等提出了各种镀镍工艺^[10~12], 可这些碳纤维和碳纳米管的化学镀配方彼此间差异很大, 对工业生产至关重要的对碳纤维和碳纳米管都适用的化学镀镍配方未见报导。文中对碳纤维和碳纳米管上化学镀镍的通用镀液配方进行了探索。通过调整传统的镀镍配方, 提出了一种新型的对碳纤维和碳纳米管通用的化学镀镍工艺, 并对镀层的形貌和镀层的成份

收稿日期: 2005-05-26; 修回日期: 2005-07-01

基金项目: *中国科学院知识创新工程重点项目支持(KJCX2-SW-L05)

作者简介: 王银春 (1983-), 男(汉), 安徽舒城人, 硕士研究生。

进行了分析。

1 试验

试验中所采用的碳纤维为日本进口的 C12k-2 型 PAN 纤维, 所采用的碳纳米管为从深圳纳米港公司购买的多壁 CNT。对碳纤维/碳纳米管的化学镀采用如下工艺: 灼烧→氧化→敏化→活化→镀镍→烘干, 又可分为对基体的表面前处理和施镀两大步骤。

1.1 碳纤维/碳纳米管的表面前处理

由于碳纤维/碳纳米管的表面活性低, 且含有活性碳、有机物等杂质。在施镀前必须要进行前处理工序。首先将样品放在马弗炉中灼烧, 这样可以除去附着在碳纤维表面的有机物质和胶状物等杂质, 氧化碳纳米管的表面从而增强其活性。冷却后将样品放入质量分数为 0.20 的氢氟酸中浸泡 24 h, 除去碳纳米管中所含的硅与镍等杂质成分, 然后用蒸馏水反复清洗。再放入质量分数为 0.37 的浓硝酸中浸泡 48 h, 用蒸馏水反复冲洗至溶液的 pH 值达到 7。由于浓硝酸的强氧化性和强酸性, 进一步除去了碳纤维/碳纳米管中的部分非晶碳和其它杂质成分, 提高了基体的纯度。

氧化后的样品经水洗后不能立即施镀。为使化学镀在基体表面发生, 还必须要使基体表面形成催化形核。首先对碳纤维/碳纳米管进行敏化处理, 在基体表面吸附一层易氧化的物质。敏化液配方如下: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 10~20 g/L; HCl (1.19 g/cm³) 40~42 g/L; 锡块; 室温 15 min; 强力搅拌。

清洗后对基体进行活化处理, 活化剂被还原成催化形核黏附在基底表面。试验中所用的活化液配方如下: PdCl_2 0.5 g/L; HCl 10 ml/L; 室温 15 min; 充分搅拌。

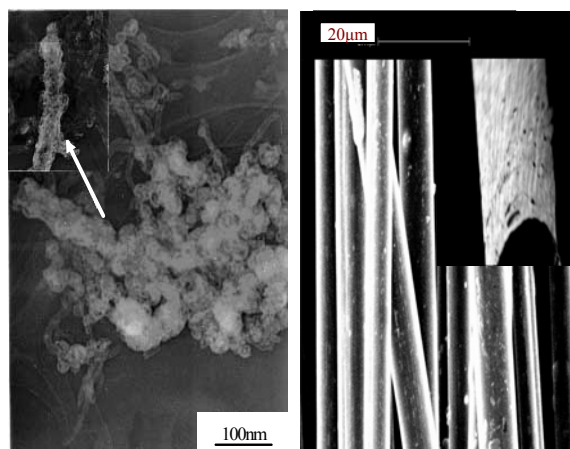
1.2 碳纤维/碳纳米管的施镀

通过多次试验确定了镀液的最佳配方:

NiCl_2 44~50 g/L; NH_4Cl 48~50 g/L; 柠檬酸钠 100~105 g/L; 次磷酸钠 10~13 g/L。

用氨水调节镀液 pH 值到 9~10, 施镀温度控制在 70~90 °C, 并用氮气充分搅拌。镀镍先从基体上的 Pd 活性点开始, 由于 Pd 原子的强还原性, 在反应温度下, Pd 原子很快被还原出的 Ni 层所包覆, 而 Ni 本身是一种自催化性很强的金属, 因此在基体的活

化区域发生较强的自催化作用, 从而使反应不断进行。



(a) 碳纳米管化学镀后 TEM 形貌图, 左上角为单根碳管局部放大图。大部分管表面包覆有镀层
(b) 碳纤维化学镀后 SEM 形貌图, 右上角为单根纤维局部放大图。纤维表面被金属镍层均匀覆盖。

图 1 碳纳米管和碳纤维化学镀后形貌图

Fig.1 Micrographs of the nickel-coated carbon nanotubes and carbon fibres by electroless plating: (a) TEM image of plated CNTs. The morphology of a single plated carbon nanotube was shown in the up-left panel. Nickel deposit was formed on most CNTs' surfaces. (b) SEM image of plated carbon fibres. The morphology of a single carbon fibre with nickel deposit was shown in the up-right panel; a carbon fiber was uniformly coated with a continuous layer of nickel

2 结果与讨论

2.1 溶液 pH 值的影响

试验中采取的是碱性镀液, 发现溶液 pH 值直接影响最后的施镀效果。pH 值过小得不到镀层, 过大又会导致镀液的不稳定。试验中 pH 值控制在 9~10 之间获得了较满意的结果。试验中还发现随着化学镀的进行, 镀液的颜色由深蓝色逐渐变为绿色, 这是因为刚开始, 由于氨水的存在, 柠檬酸根和 Ni^{2+} 离子生成了镍氨络合物, 这也使镀液的 pH 值得到了一定的稳定, 但随着还原镍过程中氢离子的产生, pH 值逐渐降低, 溶液颜色也慢慢变为绿色。因此必须严格控制溶液的 pH 值在 9~10 之间。

2.2 施镀温度和搅拌方式的影响

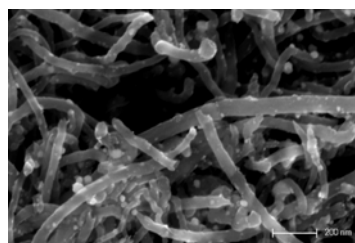
施镀时的温度对基体表面 Ni 的沉积有重要的影响, 温度升高沉积速度加快。当温度小于 40 °C

时沉积速度太小,但超过 80 °C时镀液很不稳定,有沉淀产生而变浑浊。试验中温度控制在 70 °C附近,可得到较好的镀层。

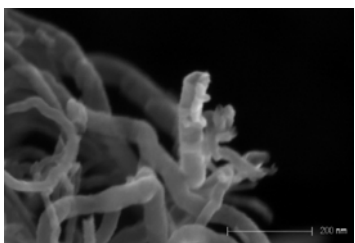
考虑空气搅拌、超声分散、电磁搅拌和氮气搅拌4种方式。发现超声搅拌根本得不到连续的镀层,这是由于金属原子刚沉积到基体上又被超声分散所致。电磁搅拌在搅拌时形成涡流,使碳纤维聚集成束,从而造成碳纤维的镀层不均匀,未充分散开的纤维镀层薄,有的甚至没有镀上。空气搅拌虽能将碳纤维和碳纳米管充分散开,可空气中的氧在高温下容易将镀液中的还原剂次磷酸钠氧化^[3],降低了沉积速度,还导致了镀液质量的下降和镀液不稳定。采用氮气搅拌克服了电磁搅拌、超声搅拌和空气搅拌的缺点,既使基体充分散开,又能防止氧化而导致的镀液不稳定,从而保证了化学镀的正常进行和镀层的质量。

2.3 碳纤维/碳纳米管镀层的形貌

图 2(a)、(b)分别为碳纳米管和碳纤维在文中试验条件下化学镀镍的显微镜结果。图 2(a)中箭头所指为局部放大图。图 2(b)中右上角为截面附近形貌图。



(a) 碳纳米管化学镀镍后SEM形貌图



(b) 碳纳米管化学镀镍并热处理后SEM形貌图

图 2 碳纳米管镀层热处理前后的SEM图像

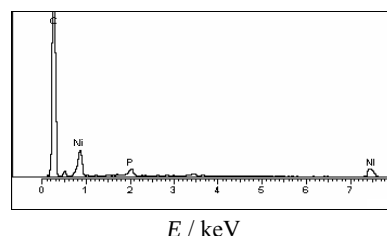
Fig.2 SEM image of carbon nanotubes before and after heat treatment. (a) SEM image of plated carbon nanotubes before heat treatment; (b) SEM image of plated carbon nanotubes after heat treatment

从图中可以看出,在大多数基体表面都被一层连续物质所裹覆。纤维表面镀层较均匀,而少量碳纳米管表面Ni原子以小球状出现。这是由于部分碳纳米管在氧化或活化时分散性不好,导致少量的碳纳米管的表面曲率较大,镀层法向方向的沉积速度大于切向方向上的沉积速度所致。镀后进行热处理可使镀层更光滑^[10~12],热处理前后碳纳米管的SEM图像如图 2 所示,从图中可以看出,经过热处理后,碳纳米管表面的大部分镍球经过扩散均匀涂覆于碳纳米管的表面而消失,热处理是碳纳米管化学镀不可缺少的一个步骤。

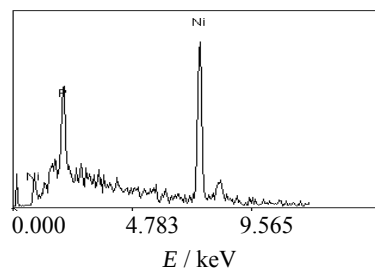
2.4 镀层的能量色散 X 射线谱(EDX)分析

图 3(a)为碳纳米管化学镀镍后的 EDX 谱图。从图中可以得出纳米管表面沉积的物质为 Ni-P 合金, Ni 和 P 的原子比约为 9:1,说明镍已经被镀到碳纳米管表面,镀层的成分较理想,活化敏化在碳纳米管化学镀中发挥了明显的作用。

图 3(b)是碳纤维化学镀镍后的 EDX 分析结果。镀层同样是 Ni-P 合金, Ni 和 P 的原子比也同样约为 9:1,说明碳纤维表面上的镀层和碳纳米管表面上镀层的成分基本相同。



(a) 碳纳米管化学镀层的EDX谱



(b) 碳纤维化学镀后EDX谱

图3 包覆碳纳米管和碳纤维镀层的EDX谱

Fig.3 EDX pattern of plated carbon nanotubes and carbon fibres (a) EDX pattern of the nickel-coated carbon nanotubes (b) EDX pattern of the nickel-coated carbon fibres

3 结 论

文中探索了一种新型的碳纤维/碳纳米管化学镀镍工艺,成功获得了这种通用化学镀液配方和施镀的工艺参数。采用该方法,对碳纤维/碳纳米管表面预处理后,采用化学沉积的方法可以在基体表面得到连续、均匀的镍镀层。还集中探讨了施镀过程中 pH 值、温度和搅拌方式对镀层结果的影响,并提出了合适的试验条件。

参考文献:

- [1] 舒卫国,张连峰. 碳纤维的化学镀镍 [J]. 航空工艺技术, 1997, 6: 27-28.
- [2] 朱良杰. 碳材料的高温物理化学特性 [J]. 宇航材料工艺, 1994, 24(6): 32-34.
- [3] 何为,唐先忠,迟兰州. 碳纤维表面化学镀镍工艺研究 [J]. 电镀与涂饰, 2003, 22(1): 8-11.
- [4] Dong S, Zhang X. Mechanical properties of Cu-based composites reinforced by carbon nanotubes [J]. Trans Nonferrous Metal Soc China, 1999, 9(3): 457-461.
- [5] Kuzumaki T, Miyazawa K, Ichinose H, et al. Processing of carbon nanotube reinforced aluminum composite [J]. J Mater Res, 1998, 13: 2445-2449.
- [6] Calvert P. Nanotube composites - A recipe for strength [J]. Nature, 1999, 399: 210-211.
- [7] Li QQ, Fan SH, Han WQ, et al. Coating of carbon nanotube with nickel by electroless plating method [J]. Jpn J Appl Phys, 1997, 36: L501-L503.
- [8] Chen XH, Xia JT, Peng JC, et al. Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating [J]. Compos Sci Technol, 2000, 60: 301-306.
- [9] Ang LM, Hor TSA, Xu GQ, et al. Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel [J]. Carbon, 2000, 38: 363-372.
- [10] 陈小华,王健雄,邓福铭,等. 碳纳米管的化学镀镍研究 [J]. 新型碳材料, 2000, 15(4): 39-43.
- [11] 陈玉金,邱成军,宿辉,等. 碳纳米管化学复合镀镍钴 [J]. 中国表面工程, 2003, 16(2): 29-32.
- [12] Kong FZ, Zhang XB, Xiong WQ, et al. Continuous Ni-layer on multiwall carbon nanotubes by an electroless plating method [J]. Surf Coat Technol, 2002, 155: 33-36.
- [13] 李宁. 化学镀实用技术 [M]. 北京化学工业出版社, 2004, 170-172.

作者地址: 北京市 中国科学院力学研究所 100080
微动力实验室

Tel: 13810062026

E-mail: weaskymail-research@yahoo.com.cn

(上接第 40 页)

(2) 铝合金试片阳极化后其粘接性能大幅度提高。粘接副为铝合金时拉剪强度提高了 238 %, 粘接副为铝合金/复合材料时拉剪强度提高了 104 %。

(3) 在影响粘接副拉剪强度的阳极化因素中, 槽液浓度、阳极化时间和槽液温度对拉剪强度影响程度相当, 而极间电压对其影响较小。较佳的阳极化条件为磷酸浓度 100 g/l, 阳极化时间 30 min, 极间电压保持在 15 V, 槽液温度为 50 °C。

(4) 阳极化铝合金粘接副具有较好的耐候性。粘接副 100 °C 时的拉剪强度为 30.32 MPa, 经过 100 h 浸泡后拉剪强度为 35.5 MPa, 分别下降了 19.2 % 和 8.1 %。

参考文献:

- [1] 陈绍杰. 用复合材料技术修理金属飞机结构 [J]. 航空制造工程, 1996 (9): 33-34.
- [2] 赵云峰. 表面处理对硅橡胶胶粘剂粘接性能的影响 [J]. 化学与粘合, 2001 (2): 49-51.
- [3] 陈明安, 等. 铝及铝合金表面处理后的表面特征和粘接特性 [J]. 化学与粘合, 2001 (6): 262-267.
- [4] Astrid B, et al. Anodising as pre-treatment for structural bonding [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2003 (23): 401-412.
- [5] Lunder O, et al. Pre-treatment of AA6060 aluminium alloy for adhesive bonding [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2002 (22): 143-150.
- [6] Molitor P, et al. Surface treatment of titanium for adhesive bonding to polymer composites: a review [J]. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2001 (21): 129-136.
- [7] 曾华梁, 等. 电解和化学转化膜 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1987.
- [8] 沈连桂, 等. 湿法表面处理技术 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.
- [9] 中国航空研究院. 复合材料连接手册 [Z]. 北京: 航空工业出版社, 1994.

作者地址: 湖南省长沙市 国防科学技术大学 410073
航天与材料工程学院 502 教研室

Tel: (0731)4576315; E-mail: fubiao_yang@sohu.com

