

纳米 C60 晶体表面化学镀镍工艺研究*

钟良^{1,2}, 侯力¹, 刘传慧², 雷亚民³

(1. 四川大学 制造学院, 成都 610065; 2. 西南科技大学 制造学院, 四川 绵阳 621010; 3. 中材人工晶体研究所, 北京 100018)

摘要: 为了改善纳米 C60 晶体的在液体中的分散性能, 并保持其自身的特性能, 采用化学镀的方法实现了纳米 C60 晶体表面金属化。研究了其镀覆工艺和配方, 观察了镀镍层显微形貌, 检测了其物质元素组成, 并测定了其在液体中的 Zeta 电位。研究表明, 表面金属化大大改善了其在液体中的分散性能, 可提高其参与化学复合镀的能力。

关键词: 纳米晶体; C60; 化学镀; 分散性; zeta 电位

中图分类号: TQ153.2

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2011)01-0066-03

Study on Preparation of Electro Less Nickel Plating on the Surface of Nano-C60 Crystals

ZHONG Liang^{1,2}, HOU Li¹, LIU Chuan-hui², LEI Ya-min³

(1. School of Manufacturing Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065; 2. The Manufacturing Science and Engineering School, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010; 3. Research Institute of Synthetic Crystals, Beijing 100018)

Abstract: In order to improve the nano-fullerene crystals' dispersion, and keep itself excellent performances, the surface metallization was achieved by electro less nickel plating. The preparation of electro less was studied; the micro appearance was observed; the element composition was examined; the Zeta potential of the nano-fullerene crystals was detected. All the results showed that the way of surface metallization made the nano-fullerene crystals effectively disperse in liquid. It was favorable to improve its compatibility to the function of electro less composite plating.

Key words: nano crystals; fullerene; electro less; dispersion; zeta potential

0 引言

化学镀是利用金属盐溶液在还原剂的作用下使金属离子还原成金属, 在具有催化表面的镀件上获得金属沉积层, 特别是能在非金属晶体上进行金属化处理, 使其既具有基体非金属的优点之外, 还具有金属材料良好的导电、导热等性能, 从而有望获得各种新型的功能材料, 扩大非金属晶体的应用领域^[1]。

纳米C60晶体具有独特的光学、电学、磁学性质, 在太阳能电池、燃料电池、电催化剂、药物传输、HIV病毒阻剂等方面应用具有较好的潜力; 同

时它具有球形结构、强的抗压能力、高的显微硬度、良好的热稳定性, 具有“分子滚珠”效应, 在流体及固体润滑体系方面也有很好的应用前景。但是纳米C60晶体由于具有小尺寸效应、量子尺寸效应、界面与表面效应以及宏观量子隧道效应等, 使其在空气中和液体介质中容易发生团聚, 若不对其进行分散处理, 提高其在液体中的分散性能, 则团聚的纳米C60晶体就不能完全保持其特性能, 在实际应用中, 也难以实现其“分子滚珠”的设想。

文中正是基于化学镀的基础上, 提出在纳米C60晶体表面金属化的思路, 较好地改善了纳米C60晶体在溶液中的分散程度, 在化学复合镀实施过程中, 便于被其他金属微粒俘获而沉积在基体材料表面^[1], 为实现其在摩擦运动中“分子滚珠”的设想提供了优越的条件。

收稿日期: 2010-08-26; 修回日期: 2010-11-10

基金项目: *四川省教育厅资助项目 (09zd007); 绵阳市科技局资助项目 (10zd2102)

作者简介: 钟良 (1973—) 男 (汉), 四川绵阳人, 副教授, 博士生。

1 试验方法

以上海西域化学试剂公司提供的纳米C60晶体（平均粒径100 nm）为基材，经过表面活性剂处理→晶体粗化→过滤烘干→粗化晶体表面活性剂处理→敏化活化→过滤烘干→晶体表面活性剂处理→超声波化学镀→水洗→过滤→真空干燥等工艺过程制备镍包覆纳米C60复合粉体。

1.1 晶体表面活性剂分散处理方法

由于该纳米C60晶体，本身的比表面积大，在液体中易团聚，不利于试验的正常进行，通过表面活性剂在纳米粒子表面的吸附，降低纳米粒子的表面能，改善颗粒润湿性和表面电荷的极性，可有效地改善纳米粒子在镀液及镀层中的分散状况，有利于后期化学镀过程中纳米粒子的阴极转移和被阴极表面的俘获^[2]。经反复交叉试验优化，得出对此纳米C60晶体采用的表面活性剂为：阴离子型表面活性剂十二烷基苯磺酸钠（SDBS）和非离子表面活性剂烷基酚聚氧乙烯醚OP系列，比例为1:2，室温超声波处理3 h，待用。

1.2 晶体表面粗化

粗化后的晶体表面会出现大量的蚀痕、凹槽，有利于提升晶体与镀层的结合力；同时改变了比表面积，增加了晶体的亲水性，但时间过长，粉会导致晶体的比表面积发生突变，失去原来的形状，不利于保持其自身的机械性能，因而粗化时间不超过6 min为最佳。

粗化液的工艺配方见表1，将溶液静置，过滤，C60晶体反复冲洗，再烘干。

表 1 粗化溶液配方及工艺

Table 1 Prescription and technique of coarseness solution

溶液成分	用 量
NaCl / (g/L)	4
HF 溶液/ (mL/L)	20
超声波震荡/ min	10
温 度/ °C	室 温

1.3 活化敏化一步法

具体配置步骤（配置100 mL溶液）：取PdCl₂ 0.025 g，加去离子水20 mL，盐酸1 mL，在室温下搅拌，使PdCl₂溶解，加0.32 g SnCl₂搅拌，迅速倒

入配置好的含尿素5 g，NaCl 25 g，Na₂SnO₃ 0.05 g的溶液，加去离子水至100 mL，超声搅拌，保持3 h，待用。溶液配方见表 2。

将粗化后的纳米晶体，再用表面活性剂分散处理，加入敏化活化液，3~5 min，过滤，反复冲洗，烘干，得到表面含钯的纳米C60晶体。

表 2 活化敏化一步法溶液配方

Table 2 Prescription of activation solution and sensitization solution

溶液成分	用 量
PdCl ₂ / (g/L)	0.25
HCl 溶液(37 %)/ (mL/L)	10
SnCl ₂ / (g/L)	30
NaCl / (g/L)	250
Na ₂ SnO ₃ / (g/L)	0.5
尿素/ (g/L)	50
pH 值	0.8~1
温 度	室 温

1.4 化学镀镍液配方及工艺

将表面含钯的C60晶体，用表面活性剂分散处理，加入化学镀镍溶液（配方见表3），反应1 h，其间使用超声间歇搅拌。然后静置、过滤、反复冲洗、烘干得到表面镀覆镍的C60晶体。

表 3 化学镀镍液配方及工艺

Table 3 Prescription and technique of electroless nickel plating

溶液成分	用 量
NiSO ₄ / (g/L)	25
C ₃ H ₆ O ₃ / (g/L)	30
CH ₃ COONa / (g/L)	10
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O / (g/L)	30
C ₄ H ₆ O ₄ (加速剂)/ (g/L)	10
稳定剂/ (mg/L)	2
表面活性剂十二烷基磺酸钠/ (mg/L)	5
pH 值	5
温 度 / °C	80

2 试验结果及讨论

用ZL200 TMP型扫描电子显微镜观察粉体的形貌，美国PHOENIX型能谱仪能谱分析，采用Zeta Probe型电位仪测定Zeta电位，用XPERT PRO型X射

线衍射仪分析粉体的物相, KQ-100型超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司)。所用试剂均为分析纯, 试验用水为去离子水。

2.1 显微形貌

用ZL200 TMP型显微镜观察粉体的形貌, 可以清楚地观察到未处理前的C60晶体, 表面光滑、致密, 而镀镍后的C60晶体表面明显有一厚度较为均匀的镀层, 其显微形貌如图1所示。

从图2可以看出, 镀层该处仍能检测C元素的存在, 分析原因主要是镀层不够致密, 导致碳元素被部分检测到, O元素的存在, 主要是由于微粒在烘干过程中氧气被吸附到镀层上而被检测到。

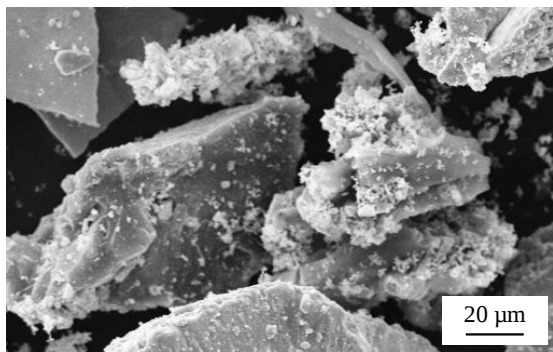


图1 C60晶体表面化学镀显微形貌

Fig.1 SEM micrograph of electroless nickel plating on C60 crystals

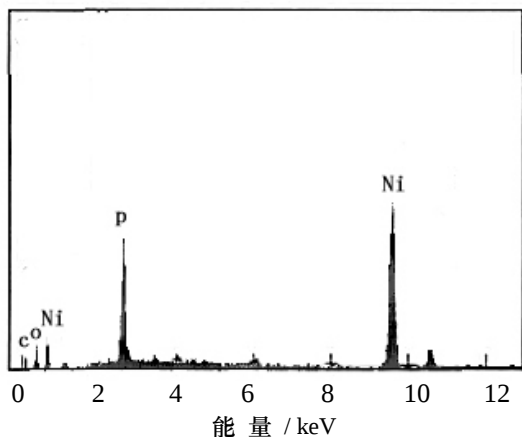


图2 镀层某点的能谱图

Fig.2 The EDX image of one point plating

由图3可以看出镀层的XRD图谱中并没有检测到明显的镍、磷元素衍射峰。一般认为: 磷质量分数 $<7\%$ 的镀层中磷为微晶, 而磷含量 $\geq 12\%$ 时已经完全变为非晶态结构。而试验中测得的磷的质量分数为13.6%左右, 所以镀层中的磷呈非晶态^[6]。

综上所述, 在纳米富勒烯晶体上, 通过化学镀的反应, 成功获得镍磷镀层。

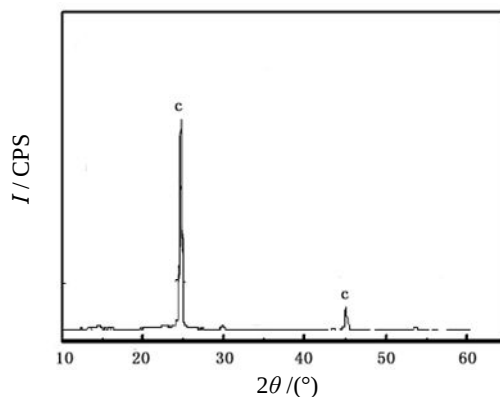


图3 镀层XRD图谱示意图

Fig.3 XRD sketch map of electroless nickel plating

2.2 镀镍富勒烯晶体的分散性能

采用Zeta Probe型电位仪测定普通C60晶体和化学镀镍后C60晶体在水系分散体系中的Zeta电位与体系pH值的关系见图4。

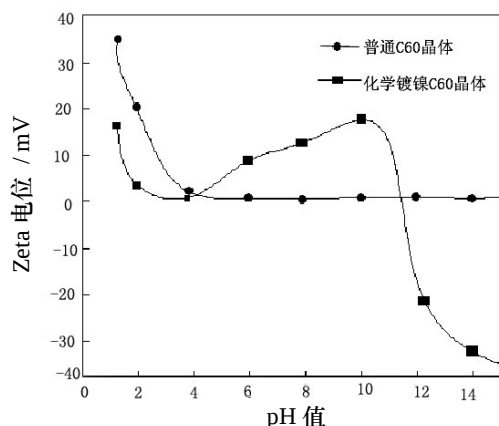


图4 两种C60晶体的Zeta电位与pH值的关系

Fig.4 The relation of Zeta potential and pH value between two kinds of C60 crystals

可以看出: 普通C60晶体的Zeta电位在 $\text{pH} > 4$ 时为很小的正值; 而化学镀镍富勒烯晶体的Zeta电位在 $\text{pH} > 4$ 时都有较大的绝对值(等电位点 $\text{pH} = 11.5$ 附近除外)。根据一般规律, 若Zeta电位的绝对值高, 胶体粒子间发生排斥, 分散状态趋于稳定。反之, Zeta电位为0或近于0, 则胶体粒子易于凝结。这说明, C60晶体经过化学镀处理后, 其表面特性已发生很大改变, 在水中的分散性将有很大提高, 在化学复合镀实施过程中, 便于被其他金属微粒俘获而沉积在基体材料表面, 为实现其在摩擦运动中“分子滚珠”的设想提供了优越的条件。(下转第72页)