

含纳米碳管镀层的制备及性能与应用

卢汇洋, 黄志伟, 李立波, 李云东

(河南农业大学机电工程学院, 河南 郑州 450002)

[摘要] 纳米碳管具有优异的力学、物理性能,被认为是一种理想的复合材料增强体。在介绍纳米碳管结构、性能和应用的基础上,主要总结与回顾了含纳米碳管镀层的制备方法(包括化学镀、电镀法)及复合镀层在高硬度、低摩擦因数和低磨损率、高耐磨性、高耐腐蚀性等性能方面的研究现状,并探讨了复合镀层的发展与应用前景。针对纳米碳管长径比大、反应活性低、表面曲率大导致易团聚、不易分散这一缺点,还介绍了常用的镀前表面改性等处理方法。

[关键词] 纳米碳管;复合镀层;化学镀;电镀;性能;应用

[中图分类号] TQ153.2

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)04-0062-04

The Preparation, Properties and Applications of Composite Coatings Containing Carbon Nanotube (CNT)

LU Hui-yang, HUANG Zhi-wei, LI li-bo, LI Yun-dong

(Mechanical & Electrical Engineering College of Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China)

[Abstract] CNT is considered to be a promising reinforcing material because of its unique mechanical and physical properties. After introducing CNT's structure, properties and applications, the methods for preparation of CNTs composite coatings (including electroless plating and electrodeposition) and the current investigation of the CNT's composite coating properties such as high hardness, high corrosion resistance, tribological behavior, and so on were summarized. Afterwards, the development and application prospect of the composite coating were also discussed. Some common nanotube pre-treatments were recommended to overcome the drawback of easy aggregation and difficult dispersion due to the peculiarities of large ratio of longitudinal axis length to diameter, chemical inertness and large surface curvature.

[Key words] CNTs (carbon nanotube); Composite coating; Electrodeposition; Electroless plating; Property; Application

0 引言

从饭岛(Iijima)^[1]首次用高分辨电镜观察到了纳米碳管以来,对纳米碳管的研究及应用引起了许多学者的关注。随着对纳米碳管的结构、性能的深入研究,纳米碳管的应用也越来越广泛,包括场发射、微电极和各种探针显微镜的探针等。特别是纳米碳管独特的力学性能,可以显著提高材料的抗拉强度、硬度、耐腐蚀性,降低摩擦因数等。近几年对纳米碳管复合镀层的研究,许多科研人员做了大量工作,成果显著。本文从纳米碳管的结构性能谈起,总结了目前对含纳米碳管复合镀层的研究状况及其性能与应用。

1 纳米碳管的结构、性能与应用

纳米碳管微观结构具有多壁、中空与螺旋特征,具有六边

形碳环结构与多边形管状特征^[2]。单壁纳米碳管的直径在几到十几纳米不等,对于单个纳米碳管的通身直径也是不均匀的,但是长径比却一般在1000以上。几个到几十个单壁纳米碳管同轴构成多壁纳米碳管,层片间距为0.34nm。研究表明纳米碳管管身为多边形结构,由六边形碳环结构单元组成。另外,管身部分有时还会有大幅度变化,这是因为含七边形碳环的结构单元在生成纳米碳管的过程中产生了负曲率,形成了生长缺陷。纳米碳管还具有多边形端帽特征,多数端帽的特征都为含五边形的碳环组成的多边形结构,或者称之为多边形多壁结构^[2]。

单根多层纳米碳管弯曲强度达14.2GPa^[3],显示出超强的力学性能和韧性,其弹性模量可高达1TPa,与金刚石的几乎相同,中科院物理研究所直接测量了宏观纳米碳管的弹性模量^[4],为0.3~0.6TPa,约为钢的10倍,抗拉强度为3~6GPa。纳米碳管有如此优异的力学性能,同其结构以及碳原子之间的结合力有密切关系。碳原子之间通过较强的共价键结合,碳原子最外层4电子通过sp²杂化,产生3个能量级相同的轨道与其它碳原子形成较强结合力的σ键,另外一个电子可以和其它碳原子形成π键。σ键使其形成独特的稳定的微观管状结构^[2]。这种微观结构使其表现出良好的稳定性、抗形变力和非

[收稿日期] 2007-03-26

[基金项目] 河南省自然科学基金(0411051300)

[作者简介] 李云东(1965-),男,河南南阳人,副教授,硕士生导师,长期从事的电沉积金刚石复合镀层的研究。

常高的弹性模量。纳米碳管良好的力学性能使其在材料领域有着广泛的应用前景,是一种复合材料理想的增强纤维,已被应用在金属复合镀层和润滑的添加剂成分中。

纳米碳管可能是导体也可能是半导体,这要取决于其结构。根据纳米碳管的直径和螺旋角度,大约有1/3是金属导电性的,2/3是半导体。此外,纳米碳管可以显示出超导性,有望解决集成纳米半导体器件中电流的发热问题,被广泛用于超导线、超微开关和纳米电子线路^[2]。在其热学性能的研究中,Hone测得了室温下未经处理的纳米碳管块材的导热率为35W/(m·K),该值远小于理论预测值。另外纳米碳管具有良好的场发射特性,定向纳米碳管薄膜对太阳能有极好的吸收能力,可以作为很好的太阳能吸收涂层。CNTs优异的微波吸收性能可用于隐身材料的制造,在飞机、导弹、火炮、坦克等军事装备隐形等军事领域里有巨大的应用价值。

2 纳米碳管镀前处理

不同方法制得的纳米碳管常常都含有大量的无定形碳、碳纳米离子及催化剂颗粒等杂质^[5],这些杂质的存在直接影响到纳米碳管性能测试及其应用研究。并且纳米碳管具有高的表面能及大曲率,导致其在复合镀层中容易团聚,分散性差,不仅降低了纳米碳管的有效长径比,而且容易造成管与管之间的滑移,使得碳纳米管的增强效果变差。因此在将纳米碳管引入化学镀液前需要对其进行镀前处理。目前的镀前处理主要包括化学处理和物理处理。

2.1 物理处理

现在的物理处理基本上都采用传统的行星轮球磨法。有些文章^[6]中用转速270r/min取得较好的球磨效果,经过球磨的纳米碳管基本上被打断、变短,有利于在镀液中分散,但是结构仍然保持完好。其溶解在镀液中的量也大约从球磨前的1.2g/L上升到1.9g/L。

2.2 化学处理

化学处理是采用合适的氧化剂,将附着在纳米碳管四周的碳纳米颗粒或是不稳定的碳结构氧化除去,包括表面氧化法和表面镀覆法。表面氧化法有混合酸氧化法、CO₂氧化法、硝酸氧化法、氧气(或空气)氧化法等,但是在实验中为了达到理想的处理效果,往往采用多种氧化法。另一种主要的化学处理方法是将对纳米碳管进行简单的化学、物理处理后,在其表面镀覆某种或几种金属,以改善其表面特性,增强其在复合镀层中的分散性,从而对复合镀层的硬度、耐磨性等产生显著影响。

2.2.1 表面氧化法

1) 硝酸氧化法 常用硝酸处理方法^[7]:第一步,把纳米碳管浸入5mol/L的硝酸中,10min后取出红外照射4h,温度保持45℃。第二步,溶入水中,添加少许氟核X-100,超声波搅拌至黑色溶液。第三步,用200nm网径的滤网过滤溶液,收集纳米碳管。重复第二、第三步。实验中可以增加硝酸浓度、延长氧化时间达到除去碳纳米颗粒及不稳定碳结构的目的,但是此方法所用时间较长。

2) 混合酸氧化法 用单一的浓硝酸或浓硫酸氧化,速率

较低,但是将两种酸按一定比例混合,速率有大大提高。其原因^[5]可能是浓硫酸具有较强的脱水性,浓硝酸具有很强的氧化性,当它们共同使用时,浓硝酸和碳纳米颗粒发生反应生成的水被浓硫酸吸收,这样硝酸和硫酸发生了协同效应,使平衡向正方向移动,以至反应速率加快。研究表明^[8]混合酸中浓硫酸(浓度98%)与浓硝酸(浓度70%)的合适比例是3:1。65℃的反应温度下控制反应时间,如10min、30min等,达到除去杂质的目的。然后用200nm网径的滤网过滤溶液,收集纳米碳管。

3) 重铬酸钾氧化法 一般的氧化方法如下^[9]:用240g/L的K₂Cr₂O₇溶液在75℃下对纳米碳管进行氧化处理,时间为2h,用蒸馏水反复清洗至滤液的pH值接近7。然后可以用盐酸浸泡、空气氧化,再将纳米碳管置于pH=1的PdCl₂(0.5g/L)溶液中,在室温下,超声波处理15min后进行其它需要的作业。

2.2.2 表面镀覆法

对纳米碳管表面镀覆主要是化学镀法,需要预先活化处理,目前通常采用SnCl₂和PdCl₂活化的二步法^[10],或用胶体钯法^[11]。但是纳米碳管表面镀层依然存在不够致密且呈较大颗粒状分布的状况,还有钯的价格高,钯活化溶液如果配置不当,就得不到满意的活性。为了克服以上缺点,一些科研工作者不断改进化学镀方法。胡光辉等^[12]提出一种纳米碳管表面无钯活化的化学镀方法,纳米碳管经过硝酸氧化和碱中和后表面生成羧基,利用羧基吸附镍离子,之后吸附的镍离子被化学还原为镍的纳米微粒并成为化学镀镍的催化活性中心。实验表明新的活化方法是切实可行的。

陈慧敏等^[13]进行了不用敏化、活化液在纳米碳管表面化学镀镍的研究,利用诱发物活化方法来达到活化的目的。诱发物在搅拌过程中不断接触悬浮在镀液中的纳米碳管,使纳米碳管表面的稳定电位负移,结果使吸附在它们表面的镍离子得到电子而被还原沉积在碳管表面上,取出诱发物后沉淀继续进行。这样,避免了由于敏化活化后的纳米碳管表面吸附不均匀的催化颗粒而造成的吸附不均匀的现象。

3 含纳米碳管镀层的制备

3.1 化学镀法

化学镀,实质上是在催化条件下发生于镀层表面的氧化还原反应过程,在镀覆过程中,溶液中的金属离子被生长着的镀层表面所催化,并且不断还原而沉积在基体表面上。因此,基体表面的催化作用相当重要,否则,镀液本身发生自相化学反应。从这个意义上讲,化学镀是一种受控的自催化化学还原过程。化学复合镀是以化学镀为基础,将某些固体颗粒(如Si、PTFE等)加入溶液中,使之与金属实现共沉积,形成具有特殊功能的复合镀层,具有更加优越的性能。

含纳米碳管复合镀层化学镀,主要在于控制反应速度及碳管的表面改性和镀液成分的影响。由于像纳米碳管这样的低维纳米材料本身存在着许多缺陷,分散性也较差,化学镀之前要对其进行物理化学处理,增强其在镀液中的分散性等。化学镀中要注意各种因素对复合镀层的影响,如镀液成分、pH、温度和表面活性剂等。在搭配镀液成分时要考虑到尽可能地降低反应速

率,如降低还原剂的含量等。化学镀中,随 pH 的升高反应加快,但过快镀层易粗糙。所以要使 pH 维持在一个合适的范围。在 Ni-P 基纳米碳管复合镀中 pH 最佳为 8.6~8.7,温度为常温即可。宿辉等^[14]深入分析了化学镀中表面活性剂对复合镀层性能的影响,得出如下结论:1)比较多种表面活性剂单独使用的效果,当采用阴离子表面活性剂,且其质量浓度为 40mg/L 时,效果最好,沉积速度快,镀层硬度高;2)当 CNTs 的质量浓度为 1.5g/L 时,沉积速度快,镀层硬度高;3)采用阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂混合复配时,所得镀层性能优于单独使用一种表面活性剂,最佳配比为 2:1。

3.2 电沉积法

电沉积方法应用普遍,也是制备完全致密的纳米晶材料最有前途的方法之一。对于制备复合镀层的复合电沉积,人们的认识也越来越深,特别是阴极电流密度的大小对微粒共析量存在的影响和复合沉积层中微粒含量与镀液中的微粒浓度呈非线性关系。纳米碳管与其它金属的共沉积一般用 Watts 溶液就可以达到很好的效果。如制备 Ni-CNTs 复合镀层一般溶液的组成为^[6]:250g/L NiSO₄·6H₂O、35g/L NiCl₂·H₂O、40g/L HBO₃,所有试剂均为分析纯,阴极电流密度范围为 0.5~3.4A/dm²。

用电沉积法也要注意镀液中 pH、温度、表面活性剂、镀液成分等的影响。如电镀 Ni 基复合镀层时,最佳温度 48℃、pH 值 4.6^[6]。在增强纳米碳管在镀液中分散性方面可以有很多种方法,如超声悬浮搅拌、机械搅拌和使用分散剂等,但是为了达到理想的效果往往几种方法一起用。林文松等^[15]通过多次实验(如表 1),得到比较理想的分散剂十六烷基三甲基溴化铵。

表 1 不同分散剂和分散形式对 CNTs 分散效果的比较

Table 1 Results of homogeneous dispersion of CNTs in nickel bath with different additives

分散剂	分散剂特性	分散效果	
		磁力搅拌分散	超声震荡分散
司班 80		司班 80 不溶于电镀液,碳纳米管均匀分散后易粘附在渡槽壁上	
十二烷基硫酸钠	阴离子表面活性剂	大量泡沫静置后转变为溶液,1.5h 后去掉泡沫见纳米碳管颗粒	有明显沉淀
JS-A206	非离子型聚合物	大量泡沫,碳纳米管主要集中在泡沫之间,极少量颗粒悬浮在电镀液中	有明显沉淀
十六烷基三甲基溴化铵	阳离子表面活性剂	镀液表面产生泡沫,少量沉淀,镀液颜色变深	无明显沉淀
JS-RDM	聚羧酸盐型水溶液	镀液表面产生泡沫,少量沉淀,镀液颜色变深	小颗粒团聚,悬浮
P-998	聚羧酸钠水溶液	泡沫数量较少,镀液颜色变深	镀液墨绿色,稳定悬浮

许多学者也研究了电沉积法制备含纳米碳管的镀层中关于 CNTs 与金属共沉积的过程。Susumu Arai 等^[16]研究了 Ni 和

MWNTs 共沉积的过程,如图 1 所示。从 MWNTs 较优良的导电性上不难理解复合镀层的生长机理。

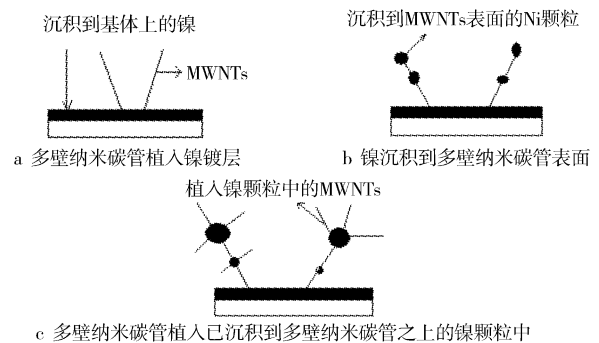


图 1 镍和多壁纳米碳管复合沉积生长过程简图

Figure 1 Schematic of the growth process of Ni-deposited MWNTs

4 含纳米碳管镀层的性能与应用

4.1 高硬度

工业中对材料的硬度要求越来越严格,特别是在各种切削刀具的生产使用中。因此近几年在各种复合镀层中引入纳米碳管来提高材料硬度的研究越来越多,并且成绩斐然,工业应用的前景较为广阔。

林文松等人^[15]在瓦特镀镍溶液中加入纳米碳管,采用恒电流电沉积工艺制备了纳米碳管/镍复合镀层,并且研究了镀液温度、阴极电流密度、CNTs 悬浮量对镀层显微硬度的影响,对电镀复合镀层的后续工作有重要的作用。实验结果表明:在阴极电流密度为 2.5A/dm²、镀液温度为 45℃、纳米碳管加入量为 0.8~1.2g/L 时,镀层的显微硬度达到最大值。陈传盛等^[17]实验中用电镀法得到的 Ni-P-MWNTs 复合镀层,硬度达到 HV946。复合镀层形貌的 SEM 图片表明,大部分纳米碳管在镀层表面只露其端头,另一端深深地嵌于基体中,有的纳米碳管存在于基体晶粒界面,有的则出现在晶粒内部,说明在适当条件下纳米碳管能够与金属很好地实现共沉积。以上观测到的纳米碳管在复合镀层中的存在形式,与其它科研工作者观察到的是一致的。Deng Fuming 等人在 Ni-P 镀层中添加增强相纳米碳管,结果表明微观硬度随着碳管在镀层中含量的增大而增大,不含纳米碳管的 Ni-P 镀层硬度为 HV610,当含量逐步增加到 0.52% 时,硬度值增大到 HV880^[18]。

4.2 低摩擦因数和低磨损率

从首次通过电沉积技术制备了具有减磨抗磨性能的纳米碳管复合镀层以来,通过电沉积技术和化学共沉积技术已经制备了在活塞、内燃机汽缸、轴承和活塞环等方面有广阔应用前景的复合镀层。陈小华等^[17]研究了纳米碳管复合镀层在不同摩擦组合下的摩擦学行为,实验中从纳米碳管复合镀层的断面可以看出纳米碳管呈网络交连状态均匀分散于复合镀层中,起到了弥散强化作用,提高了复合镀层的致密性、硬度和复合相的粘结力,导致抗粘着磨损能力的增加,增强了镀层抗流变和犁削能力,提高了耐磨性能。纳米碳管复合镀层表面晶粒凸起,从而降低了摩擦因数和磨损率^[17]。另外,在摩擦过程中,部分磨断脱落的纳米碳管覆盖在摩擦面上形成一层保护膜。同时由于纳米

碳管的管状结构和高强度、高韧性以及优异的自润滑能力,脱落的碳管还起到支撑负荷的“滚动轴承”的作用,从而进一步降低了复合镀层的摩擦因数和摩擦双方的磨损率。

CNTs复合镀层的高耐磨性还是归因于它在镀层中均匀交连的分布状态。Deng Fuming等^[18]在实验中还着重考察了镀层纳米碳管含量的增加对耐磨性的影响,结果表明:镀层中纳米碳管含量从0增加到0.52%,其体积磨损量从 0.06mm^3 降低至 0.01mm^3 。为了提高耐磨性,对Ni-P-CNTs镀层进行了 400°C 条件下1h的热处理,然后观察其表面形态得知,热处理后镀层表面粗糙的颗粒脱落,嵌入的纳米碳管露出端部,以其优异的力学性能起到降低磨损和减小摩擦因数的作用。

4.3 高耐腐蚀性

林文松等人^[19]在制备镍/纳米碳管复合镀层之后,也研究了复合镀层在NaCl和 H_2SO_4 溶液中的腐蚀特性。采用失重法、阳极极化曲线比较了复合镀层在3.5%NaCl及10% H_2SO_4 溶液中的腐蚀特性,并分析了其腐蚀机理。结果表明:与纯镍镀层相比,复合镀层的耐蚀性较好,随着镀层中纳米碳管含量的增加,复合镀层的耐蚀性提高。在NaCl溶液中,复合镀层的阳极极化率比镍镀层高,可以看出纳米碳管提高了复合镀层的极化率,说明纳米碳管有助于提高镀层抗击 Cl^- 吸附或穿透镀层的能力,提高了镀层的耐腐蚀性。在 H_2SO_4 溶液中,复合镀层存在一个较稳定的钝化区,而镍镀层存在一个过钝化区。

另一组研究者^[20]对Ni-CNTs镀层耐腐蚀性也作了深入研究。在3.5%(质量分数)NaCl溶液中浸泡240h后,与表面已变粗糙的Ni镀层相比,Ni-CNTs镀层还保持着最初的光泽。对比之下的抗腐蚀性,Ni-CNTs是Ni镀层的3倍,是无镀层金属基体的7倍。原因在于纳米碳管可以较好地进入和填充镀层的表面缺陷(如穴洞)并较牢固地植入Ni晶体中,这样就很好地阻止或抑制了镀层从表面缺陷开始的腐蚀。另一个原因在于其中的电化学腐蚀机理。分散于Ni晶体中的CNTs扮演了阴极的角色,而Ni金属作为阳极。由于CNTs在镀层中是均匀分布的,这样每一个电腐蚀单元对阳极极化是有利的,CNTs使腐蚀向正方向移动,促进了镍的钝化过程,使镍对基体的保护作用加强,更抑制了点蚀的发生。

5 结 语

复合镀层中纳米碳管的引入对镀层的各方面性能产生了巨大影响,在表面涂覆层的强化与功能改性等表面工程领域也将发挥越来越重要的作用^[21]。虽然许多科研工作者在高硬度、高耐腐蚀等方面做了大量工作,取得了可喜的成绩,但是由于纳米复合镀层的起步较晚,许多工作有待继续努力,如:1)继续理清化学镀或电镀中各种因素对不同实验的影响,不断拓宽选择添加剂的视野,还有电流密度及电流形式对镀层的影响,尝试打破传统的直流或单纯脉冲形式的电流电镀方式;2)复合镀层中纳米碳管与基体材料的结合力是充分利用其优异机械性能的关键,但是此方面的研究较少,应注意在此方面的研究倾向;3)将适当的基团引入纳米碳管应该可以改变它在复合镀层中与其它金属、非金属的物理结合力。

[参 考 文 献]

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348):56-58
- [2] 刘焕,陈小泉. 纳米科学与技术导论[M]. 北京:化学工业出版社,2006. 142-150
- [3] Treacy M M J. Yang' modulus of carbon nanotube [J]. Nature, 1996, 381(6584):678-680
- [4] Pan Z W, Xie S S, Lu L. Tensile tests of ropes of very long aligned multiwall carbon nanotubes[J]. Appl Phys Lett, 1999, 74(21):3152-3154
- [5] 胡小晔,吴玉程,刘家琴,等. 碳纳米管预处理及化学复合镀研究现状[J]. 电镀与涂饰,2006, 25(4):46-49
- [6] Chen X H, Cheng F Q, Li S L, et al. Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155(2):274-278
- [7] Hu C G, Wang W L, Ma Y. Electrochemical investigation on carbon nanotube film with different pretreatments [J]. Acta Metallurgica, 2003,16(4):295-301
- [8] Liu J, Rinzler A G, Dai H, et al. Fullerene pipes [J]. Science, 1998, 280(5367):1253-1256
- [9] 袁定胜,陈俊智,陈子伦. 碳纳米管复合材料表面化学镀Ni-P合金[J]. 材料保护,2006, 39(7):29-30
- [10] Chen X H, Xia J T, Peng J C, et al. Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating [J]. Composites Science and Technology, 2000, 60(2):301-306
- [11] Ang L M, Hor T S A, Xu G Q, et al. Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel [J]. Carbon, 2000, 38(3):363-372
- [12] 胡光辉,吴辉煌,杨防祖,等. 碳纳米管表面的无钎活化化学镀镍研究[J]. 电化学,2006, 12(1):25-27
- [13] 陈慧敏,闵娜,李四年,等. 碳纳米管表面镀Ni的研究[J]. 湖北工学院学报,2004, 19(1):30-32
- [14] 宿辉,李颖娇,赵李霞,等. 表面活性剂对Ni-P-纳米碳管化学复合镀层性能的影响[J]. 东北农业大学学报,2004,35(3):350-353
- [15] 林文松,周细应,王思珺,等. 碳纳米管/镍复合镀层硬度研究[J]. 机械工程材料,2005, 29(4):51-53
- [16] Susumu Arai, Morinobu Endo, Norio Kaneko. Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition [J]. Carbon, 2004, 42(3):641-644
- [17] 陈传盛,陈小华,李绍禄,等. 碳纳米管复合镀层在不同摩擦组合下的摩擦学行为[J]. 中国有色金属学报,2005, 15(7):1062-1067
- [18] Deng Fuming, Chen Xiaohua, Chen Weixiang, et al. Electroless plating Ni-P matrix composite coating reinforced by carbon nanotubes[J]. Trans. Nonferrous Met. Soc (Chinese), 2004, 14(4):681-685
- [19] 林文松,周细应,王思珺,等. 镍/碳纳米复合镀层在NaCl和 H_2SO_4 溶液中的腐蚀特性[J]. 材料科学与工程学报,2005, 23(2):218-220
- [20] Chen X H, Chen C S, Xiao H N, et al. Corrosion behavior of carbon nanotubes-Ni composite coating [J]. Surface & coatings Technology, 2005, 191(2):351-356
- [21] 周细应,王文治,林文松. 碳纳米管在表面工程中的应用[J]. 表面技术,2004, 33(3):7-8