

## 高温热处理对镀镍碳纳米管电磁性能的影响

张泽洋, 刘祥萱, 吴友朋, 郭磊  
(第二炮兵工程学院, 西安 710025)

**[摘要]** 通过化学镀的方法制得了 Ni-P 碳纳米管复合粉体, 分别在 400 °C 和 700 °C 对所得的样品进行热处理。分析了复合粉体的物相和形貌, 测试了复合粉体的电导率和电磁参数, 结果表明: 高温热处理后镀层由非晶态的 Ni-P 转化为立方体的 Ni 和  $\text{Ni}_3\text{P}$ ; 热处理后样品的透射电镜明显可见 10~50 nm 大小的镍颗粒附着在纳米管的表面; 复合粉体热处理后的电导率和磁化强度增大, 获得了较好的电磁参数。高温退火是进一步提高其电磁性能的有效方法。

**[关键词]** 碳纳米管; 化学镀; 热处理; 电磁性能

**[中图分类号]** TG156.9

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2010)05-0065-03

## The Influence of Heat Treatment on Electromagnetic Property of Nickel Coated Carbon Nanotubes

ZHANG Ze-yang, LIU Xiang-xuan, WU You-peng, GUO Lei

(The Second Artillery Engineering College, Xi'an 710025, China)

**[Abstract]** Ni-P-coated carbon nanotubes particles were prepared using electroless plating method. Composite powder was heat treatment at 400 °C and 700 °C, respectively. The morphology, crystal structure, conductivity and dielectric property of composite powder were investigated. It is found that the carbon nanotubes powder is successfully coated with Ni-P. After heat treatment, amorphous Ni-P alloy is transitions to single phase Ni and  $\text{Ni}_3\text{P}$  which have a face-centred cubic crystal structure. The Ni particles with an average size 10~50 nm is found on the surface of the carbon nanotubes. At the same time, conductivity and dielectric property of composite also increase. Heat treatment is an effectively method to optimize the electromagnetic property.

**[Key words]** carbon nanotubes; electroless plating; heat treatment; electromagnetic properties

碳纳米管有着优良的电学性能和力学性能, 已经在许多领域得到应用<sup>[1-2]</sup>。近年来, 随着电磁污染的日益严重和国防对隐身材料的需求, 碳纳米管在电磁波吸收中的应用不断得到重视<sup>[3-5]</sup>。单一的材料很难满足吸波体“宽、薄、轻”的要求, 通过合理的办法调节材料的电磁参数是当前研究的一个热点<sup>[6-8]</sup>。碳纳米管有着优良的电学性能, 增加其磁性是提高其吸波性能的一个主要途径。目前, 提高碳纳米管电磁性能一般是通过在其表面镀或管内填充金属和合金<sup>[9-11]</sup>。

通过化学镀的方法实现了在碳纳米管表面镀镍, 并对所得的样品在真空中进行高温处理。分析了热处理前后复合粉体物相的变化, 并研究了热处理对粉体导电性和电磁参数影响。

## 1 实验

### 1.1 碳纳米管的预处理

将一定量的碳纳米管在浓度为 2 mol/L  $\text{HNO}_3$  中加热 30 min, 再在 50 °C 下超声波作用 30 min, 冷却后静置 24 h, 所得混合物过滤, 用去离子水冲洗至 pH > 6 后用 NaOH 溶液浸泡 30 min, 然后用去离子水洗涤至中性, 最后用无水乙醇冲洗, 把洗净的粉末放入在真空箱中干燥备用。活化液的配置: A, 取氯化钯加入到 37% (质量分数, 后同) 的 HCl (60 mL) 溶液中, 搅拌溶解至橙红色透明, 加去离子水稀释至 100 mL; B, 取 160 g NaCl 溶于 500 mL 去离子水中; C, A 与 B 混合得到 C; D, 将 30 g 氯化亚锡溶于 300 mL 去离子水中得到奶白色溶液; E, 把溶液 D 边搅拌边加入到 C 中,

得到 E, 然后加入去离子水稀释至 1 L, 得到深绿色活化液。

取 20 g 经过粗化的碳纳米管加入到 250 mL 活化液中, 在 50 °C 下超声波处理 30 min, 用 G3 过滤器过滤并用去离子水洗涤碳纳米管, 至溶液呈中性, 分离出的碳纳米管在 40 °C 下烘干备用。敏化、活化后的碳纳米管定义为 A0。

## 1.2 碳纳米管表面镀镍

取一定量敏化、活化后的碳纳米管加入到配置好的镀液中(见表 1), 在不同条件下反应(见表 2), 将得到的样品用 G3 过滤器过滤, 在 40 °C 真空干燥。

表 1 镀液的组成

Tab.1 Recipe of electroless bath composites

镀液组成	功用	质量浓度/(g · L <sup>-1</sup> )
NiSO <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	镍盐	30
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	还原剂	26
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> · 2H <sub>2</sub> O	络合剂	25
NH <sub>4</sub> Cl	缓冲剂	25

表 2 反应条件

Tab.2 The conditions of electroless

基材	温度/°C	pH	反应时间/min	试样
敏化、活化碳纳米管 A0	25	12	20	A1
			40	A2
			60	A3

## 1.3 镀镍碳纳米管的热处理

取镀镍后的样品 A1, A2, A3 分别置于带盖的石墨坩埚内, 在 400 °C 和 700 °C 条件下真空加热 2 h, 得到热处理的样品, 见表 3。

表 3 热处理条件

Tab.3 The conditions of heat treatment

热处理温度/°C	400	700
试样 A1	B1	C1
试样 A2	B2	C2
试样 A3	B3	C3

## 1.4 表征与性能测试

使用日本理学 D/max2400 型 X 射线衍射仪和 JEOL-JEM2010 型透射电镜分析粉体的物相和形貌; 惠斯通电桥测定粉体的电导率; 安捷伦 N5230A 矢量网络分析仪测定粉体的电磁参数。

## 2 结果和讨论

利用 XRD 射线衍射仪和透射电镜对产物的晶体结构和形貌进行了表征。图 1a 是不同热处理温度下产物 XRD 图谱。在不同温度下产物的 X 射线衍射图

谱是有着明显的区别, 在高温处理前后碳纳米管的特征峰基本没有变化; 镍的 3 个特征峰随温度的升高强度变强同时变得尖锐, 这说明随着热处理温度的不同, 包覆层的结晶化程度存在较大差异, 在 700 °C 条件下晶化程度最好, 生成了立方体的 Ni。随着温度的升高, 在 700 °C 的时候还出现了 Ni<sub>3</sub>P 的衍射峰。这说明高温热处理会使碳纳米管表面所镀的 Ni-P 晶体结构发生改变。图 1b 是样品经过 20 min, 40 min, 60 min 时间的化学镀, 并在 700 °C 高温热处理后的 XRD 图谱。由图 1b 可知, 经过 20 min 的化学镀样品的表面已经有非晶态的镍存在。从镍的特征峰强度可以判断, 40 min 时样品的镀镍量明显高于 20 min, 但 60 min 和 40 min 时相比只有少量增加。所以通过 XRD 图谱的分析, 笔者认为碳纳米管表面镀镍的量随时间增加, 在 700 °C 样品结晶最好。

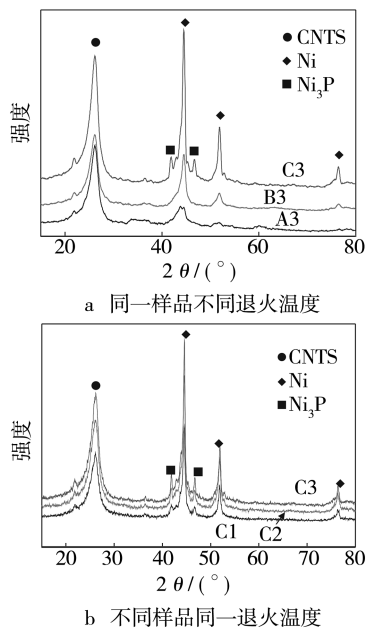


图 1 样品 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of sample

图 2 是经过 700 °C 处理之后样品的 TEM, 通过 TEM 图可以很清楚地看到 10~50 nm 大小的镍颗粒附着在碳纳米管的表面。

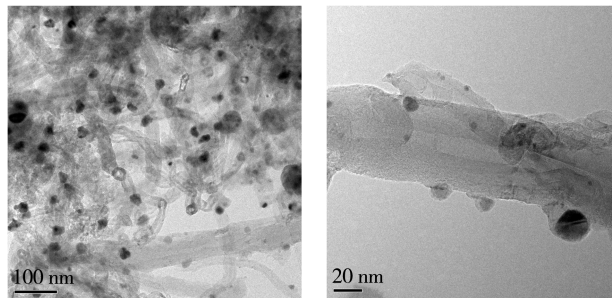


图 2 700 °C 热处理后样品的 TEM

Fig.2 TEM image of Ni-P/CNTS with heat treatment at 700 °C

通过电导率的测试可知,碳纳米管是一种很好的导体,随着化学镀镍时间的增加碳纳米管粉体的导电性能迅速下降,见图 3。这主要是由于随着化学镀时间的增加碳纳米管表面沉积的非晶态的镍和磷增加,使得材料的导电网络松散,电子在基体中的分散性受到严重影响,导电性能降低。然而经过高温结晶后,碳纳米管表面的非晶态的镍和磷形成纳米晶体,结构紧密,导电网络的导电性得到优化,同时结晶的镍也具有更好的导电性,所以碳纳米吸波材料的电阻率下降,电导率增加,见图 4。

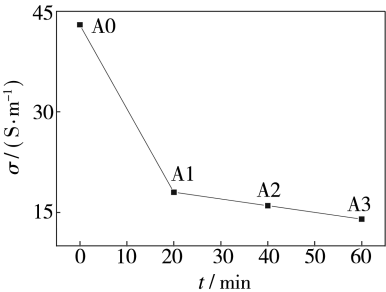


图 3 化学镀时间对电导率的影响  
Fig. 3 Effect of the electroless time on conductivity

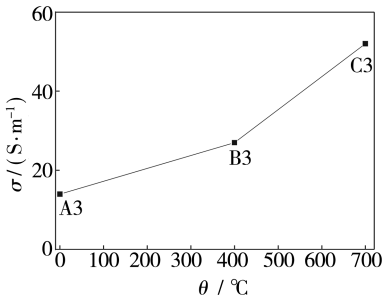


图 4 热处理温度对电导率的影响  
Fig. 4 Effect of the temperatures on conductivity

粉体 A0,A3,C3 分别与石蜡按质量比 1 : 9 混合制得的样品在 X 波段的电磁参数见表 4( $\mu'$  为电磁参数复磁导率实部, $\mu''$  为电磁参数复磁导率虚部)。碳纳米管的磁导率实部为 1,虚部为 0,说明碳纳米管不是磁损耗的材料,其主要通过涡流损耗衰减电磁波。由表 4 可知:在同样的频率下,由 A0,A3,C3 所制得试样的磁损耗正切( $\tan\delta=\mu''/\mu'$ )不断增大,这说明碳纳米管表面镀镍可以使复合粉体的磁化强度增大,高温处理可以进一步的增大其磁化强度,从而使碳纳米管具有一定的磁损耗能力。同时从其介电常数  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  的变

表 4 样品 A0,A3 和 C3 在 X 波段电磁参数

Tab. 4 Complex permittivity relative to frequency for A0, A3 and C3 in X band

f /GHz	A0				A3				C3			
	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\mu'$	$\mu''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\mu'$	$\mu''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\mu'$	$\mu''$
8	5.300 9	0.701 5	1	0	4.923	0.533	0.937	0.316	6.927	0.852	1.300	0.456
9	5.046 1	0.317 9	1	0	4.919	0.571	0.938	0.128	6.851	0.809	1.100	0.274
10	5.145 1	0.005 9	1	0	4.924	0.606	0.933	0.057	6.747	0.732	1.002	0.103
11	5.947 1	0.384 6	1	0	4.849	0.690	0.933	0.052	6.352	0.633	1.073	0.134
12	5.686 3	0.245 0	1	0	4.790	0.716	0.927	0.054	6.061	0.642	1.171	0.149

化也可以看出高温热处理会增大复合粉体的电导率,这将会提高其涡流损耗衰减电磁波的能力。所以,碳纳米管表面镀镍可以调节其电磁参数,高温退火是进一步提高其电磁性能、增加其微波吸收能力的有效方法。

3 结论

碳纳米管活化后,用化学镀的方法制得了 Ni-P 碳纳米管复合粉体,镀层由非晶态的 Ni-P 组成,经过高温热处理后晶相转变为立方体的 Ni 和 Ni<sub>3</sub>P。对电导率的测试发现化学镀镍会使电导率下降,但高温热处理可以提高其电导率。通过高温处理的镀镍碳纳米管复合粉体磁化强度提高,有较好的电磁参数。可见高温热处理是调节优化镀镍碳纳米管电磁参数的有效方法。

[ 参 考 文 献 ]

[1] Modi A, Koratkar N, Lass E, et al. Miniaturized Gas I-

onization Sensors Using Carbon Nanotubes[J]. Nature, 2003,424(6945):171-174.  
[2] Wind S J, Apperzeller J, Martel R, et al. Vertical Scaling of Carbon Nanotube Field-effect Transistors Using Top Gate Electrodes [J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(20):3817-3819.  
[3] Giaimakopoulou T, Oikonomou A, Kordas G. Double-layer Microwave Absorbers Based on Materials with Large Magnetic and Dielectric Losses [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials,2004,271:224-229.  
[4] Hirata A, Matsuyama S, Shiozawa T. Temperature Rises in the Human Eye Exposed to EM Waves in the Frequency Range 0.6~6GHz [J]. IEEE Trans On Electromagnetic Compatibility,2000,42(4):386-392  
[5] Hirata A, Morita M, Shiozawa T. Temperature Increase in the Human Head Due to a Dipole Antenna at Microwave Frequencies [J]. IEEE Trans On Electromagnetic Compatibility, 2003,45(1):109-116.

由表 2 得知,各因素对测定结果影响的大小依次为: HCl 浓度 > 取样量 > FeCl<sub>3</sub> 加入量。此外,该实验条件下这 3 种因素的最佳取值如下: HCl 浓度为 7 mol/L, FeCl<sub>3</sub> 溶液加入量为 10 mL, 取样量为 10 mL。在此条件下进行测定,结果可达 4.96 g/L, 相对误差为 -0.8%。

### 3 结论

采用硫酸高铈法测定低浓度亚铜,应在较短时间内完成滴定分析,控制在 5 min 以内为佳。在常温条件下(20 ℃)检测低浓度亚铜含量时,以 HCl 浓度 7 mol/L, FeCl<sub>3</sub> 溶液加入量 10 mL, 取样量 10 mL 的条

件为宜,在此条件下进行测定时,相对误差可以达到 -0.8%。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 刘咏兰. 铈量法测定氯化亚铜[J]. 分析实验室, 1987, 6 (11): 55.
- [2] 董亦斌, 束嘉秀, 王素萍. 硫酸铈滴定法测定铁矿中铁[J]. 冶金分析, 2003, 23 (3): 57—58.
- [3] 于驰, 王刚, 陈峰. 亚铜离子在聚丙烯酰胺聚合反应中的作用及分析方法[J]. 辽宁化工, 2003, 32(2): 98—100.
- [4] 陈虹锦. 无机与分析化学[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 57—58.
- [5] Frank Altmayer. Treating EN Waste[J]. Plating and Surface Finishing, 1997, 84(3): 26—28.
- [6] 周力. 化学镀镍老化液中镍、磷的回收与去除方法研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 1996, 64(2): 17—19.
- [7] Bolger P T, Szlag D C. Current and Emerging Technologies for Extending the Lifetime of Electroless Nickel Plating Baths[J]. Clean Products and Processes, 2001, 2: 209—219.
- [8] Bolger P T, Szlag D C. Investigation into the Rejuvenation of Spent Electroless Nickel Baths by Electrodialysis[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36 (10): 2273—2278.
- [9] Veglio F, Quaresima R, Fornari P, et al. Recovery of Valuable Metals from Electronic and Galvanic Industrial Wastes by Electrowinning[J]. Waste Management, 2003, 23(3): 245—252.
- [10] Li C L, Zhao H X, Tsura T, et al. Recovery of Spent Electroless Nickel Plating Bath by Electrodialysis[J]. J Membr Sci, 1999, 157(2): 241—249.
- [11] 于秀娟, 周定, 王海燕, 等. 电渗析法净化、再生化学镀镍老化液的研究[J]. 环境科学学报, 2000, 20 (增刊): 120—124. (余不详)
- [12] 戎馨亚, 陶冠红, 何建平, 等. 化学镀镍废液的处理及回收利用[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(6): 31—35.

(上接第 34 页)

- [6] Sophie Cerneaux, Xiangyuan Xiong, George P Simon, et al. Sol-gel Synthesis of SiC-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Microwave Processing [J]. Nanotechnology, 2007(18) : 1—10.
- [7] Lik Joseph, Chau Hang, Ming kai Hsu, et al. Microwave Plasma Synthesis of Co and SiC-coated Co Nanopowders [J]. Materials Letters, 2006, 60: 947—951.
- [8] 邹桂真, 曹茂盛, 张亮, 等. 化学镀制备镍包覆纳米碳化硅核壳颗粒及其介电响应[J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 797—802.
- [9] Wan Jia-qi, Li Hui, Chen Ke-zheng. Synthesis and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Core-shell Structured Nanoparticles[J]. Mat Chem Phys, 2009, 114: 30—32.
- [10] Aimad Saib, Lukasz Bednarz, Raphael Daussin, et al. Carbon Nanotube Composites for Broadband Microwave Absorbing Materials[J]. IEEE Trans on Microwave Theory and Techniques, 2006, 54: 2745—2753.
- [11] J Yan un, Fan Zhuang-jun, Wei Tong, et al. Carbon Nanotube/MnO<sub>2</sub> Composites Synthesized by Microwave-assisted Method for Supercapacitors with High Power and Energy Densities[J]. Journal of power sources, 2009, 194: 1202—1207.

(上接第 67 页)

- [6] Sophie Cerneaux, Xiangyuan Xiong, George P Simon, et al. Sol-gel Synthesis of SiC-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Microwave Processing [J]. Nanotechnology, 2007(18) : 1—10.
- [7] Lik Joseph, Chau Hang, Ming kai Hsu, et al. Microwave Plasma Synthesis of Co and SiC-coated Co Nanopowders [J]. Materials Letters, 2006, 60: 947—951.
- [8] 邹桂真, 曹茂盛, 张亮, 等. 化学镀制备镍包覆纳米碳化硅核壳颗粒及其介电响应[J]. 无机材料学报, 2006, 21(4): 797—802.
- [9] Wan Jia-qi, Li Hui, Chen Ke-zheng. Synthesis and Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO Core-shell Structured Nanoparticles[J]. Mat Chem Phys, 2009, 114: 30—32.
- [10] Aimad Saib, Lukasz Bednarz, Raphael Daussin, et al. Carbon Nanotube Composites for Broadband Microwave Absorbing Materials[J]. IEEE Trans on Microwave Theory and Techniques, 2006, 54: 2745—2753.
- [11] J Yan un, Fan Zhuang-jun, Wei Tong, et al. Carbon Nanotube/MnO<sub>2</sub> Composites Synthesized by Microwave-assisted Method for Supercapacitors with High Power and Energy Densities[J]. Journal of power sources, 2009, 194: 1202—1207.