

化学镀铜法制备 Cu-CNTs 复合粉体的预分散工艺研究

高阳, 张国福, 王文广

(辽宁石油化工大学, 抚顺 113001)

[摘要] 利用离子型表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠)和非离子型表面活性剂(TX10)对碳纳米管进行了预分散,不通过活化、敏化处理,直接采用化学镀方法在 CNTs 表面包覆金属铜。对比了两种分散剂的分散效果,研究了镀液 pH 值、温度及施镀时间对包覆效果的影响。结果表明:十二烷基苯磺酸钠的分散效果更好,更有利于镀铜;在镀液温度为 30 ℃,pH 为 11~12 的条件下施镀 30 min,可以获得被铜完全包覆的碳纳米管。

[关键词] 碳纳米管;化学镀;镀铜;预分散

[中图分类号] TQ153.1

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2013)05-0074-03

The Research of Pre-distributed Processing on Preparing Cu-CNTs Composite Powders by Electroless Copper Plating

GAO Yang, ZHANG Guo-fu, WANG Wen-guang

(Liaoning Petroleum Chemical University, Fushun 113001, China)

[Abstract] CNTs were pre-dispersed by ionic surfactants (SDBS) and Non-ionic surfactants(TX10). Without activation and sensitization processing, copper was deposited directly on the surfaces of CNTs by electroless plating. Compared the effect of two dispersants, studied the affect of pH, temperature and time on coating effect. The results of the study show that the dispersing effect of SDBS is better and in the condition of 30 ℃ water bath, pH of 11 to 12, electroless copper plating for 30 min, CNTs are coated completely by Cu.

[Key words] carbon nanotubes(CNTs); electroless plating; plating copper; pre-distributed processing

碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)自 1991 年被发现以来^[1],引起了国内外研究者的高度重视。CNTs 具有较大的长径比,可看作准一维纳米材料^[2-6],这一特点使其有望成为理想的金属基复合材料增强体。但是,CNTs 在应用方面也存在许多缺点。CNTs 与大多数金属之间的润湿性比较差^[7],因此会出现 CNTs 与金属基体之间的结合较差,CNTs 在金属基体中分布不均匀等问题。采用化学镀能够在 CNTs 表面获得均匀致密、空隙少、硬度高的镀铜层^[8],不但能提高 CNTs 与基体之间的湿润性,而且还能抑制有害的化学反应,并且不损害增强相本身的强度^[9]。袁海龙等^[10]对 CNTs 实施敏化、活化处理以增加活化点,成功地在 CNTs 上镀覆了完整的铜层。然而,这种预处理工艺比较复杂,成本高,不利于工业化生产。Xu 等人^[11]采用无敏化活化的工艺对 CNTs 成功镀覆了铜层,但是可以看到 CNTs 有团聚的现象。

为了适合工业化生产,降低成本,提高 CNTs 的分

散性,文中研究了无活化敏化化学镀与 CNTs 预分散处理相结合的新工艺。

1 实验

1.1 CNTs 预分散后镀铜

实验中所用的 CNTs 均由化学气相沉积法制得,其直径为 30~50 nm,长度约 0.5~2 μm。

为改善 CNTs 的分散性,施镀前,分别用离子型表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠)和非离子型表面活性剂(TX10)进行超声波振荡分散处理。具体方法为:先将一定量十二烷基苯磺酸钠加入到去离子水中,或将 TX10 按 10 g/L 加入到去离子水中,超声波振荡使其溶解;然后将 CNTs 按 1 g/L 加入到这两种溶液中,超声波振荡 4 h,分别获得分散均匀的十二烷基苯磺酸钠-CNTs 和 TX10-CNTs 悬浊液。

按照表 1 的配比,将 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

[收稿日期] 2013-04-20; **[修回日期]** 2013-05-28

[作者简介] 高阳(1986—),女,辽宁人,硕士,主攻过程装备新型材料。

[通讯作者] 王文广(1976—),男,辽宁人,博士,教授,主要研究方向为金属基复合材料。

和 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别用适量的去离子水溶解,然后将 CuSO_4 溶液与 $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 溶液充分混合,再加入 NiCl_2 溶液,充分搅拌均匀,获得原始镀液。将十二烷基苯磺酸钠-CNTs 或 TX10-CNTs 分散液加入到原始镀液中,用 NaOH 溶液调整 pH 值约为 11 ~ 12,超声振荡 1 h 使 CNTs 分散均匀,再放入磁力搅拌-水浴加热器中搅拌,并控制温度在 30 ℃,最后加入还原剂(甲醛溶液)进行镀覆反应。加入甲醛 10 min 后,十二烷基苯磺酸钠分散的 CNTs 镀覆反应开始进行,并伴有气泡产生。为了解反应过程中不同时间段的镀覆效果,分别在反应进行 10, 20, 30 min 时,用铜网捞取镀覆的 CNTs,制备 TEM 透射试样,进行 TEM 分析。TX10 分散的 CNTs 由于未出现明显反应现象,30 min 后取样进行对比分析。

表 1 化学镀液及还原剂组成

Tab.1 The composition of chemical bath and reductant

名称	组分	含量
镀液	CuSO_4	16 g/L
	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	40 g/L
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2 g/L
还原剂	HCHO (37%)	12 mL/L

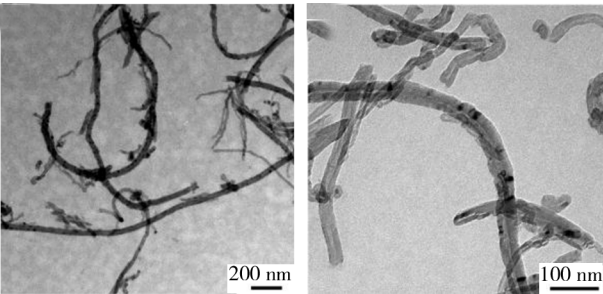
1.2 CNTs 直接镀铜

镀覆过程与 1.1 小节完全相同,只是加入的是未经预分散的 CNTs。加入还原剂镀覆反应 30 min 后,取样进行 TEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管分散后的 TEM 形貌

图 1a, b 分别为十二烷基苯磺酸钠-CNTs 和 TX10-CNTs 悬浊液中, CNTs 的 TEM 照片。可以看出,两种分散剂分散 CNTs 的效果差不多,团聚的 CNTs 被分散开,基本未发现 CNTs 间相互缠绕的情况,且管壁结构完整,壁厚均匀,损伤并不明显。

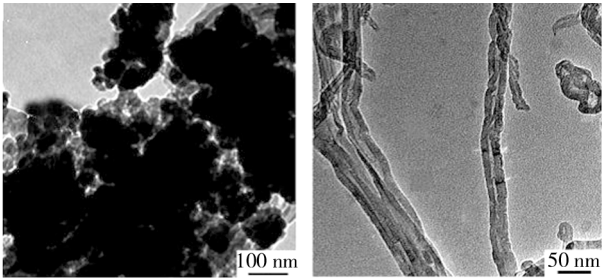


a 十二烷基苯磺酸钠分散 b TX10分散

图 1 CNTs 经表面活性剂分散处理 4 h 的 TEM 照片

Fig.1 TEM images of CNTs dispersed by ultrasonic oscillation for 4 h, using SDBS and TX10 as dispersant

图 2a 是未经分散的 CNTs 镀铜后的 TEM 照片,可以看到许多 CNTs 团聚在一起,还原的铜将团聚的 CNTs 完全包裹,导致 CNTs 团与镀液隔离,使 CNTs 团内部的 CNTs 表面未镀覆铜,镀覆效果不好。图 2b 是 TX10 分散的 CNTs 镀铜后的 TEM 照片,可以看到,虽然 CNTs 没有团聚的现象,但是几乎没有镀上铜层。这可能是由于 TX10 属于非极性分散液,分子链长,分子团包覆 CNTs,产生了较大的空间位阻,阻碍了金属与 CNTs 很好地结合。

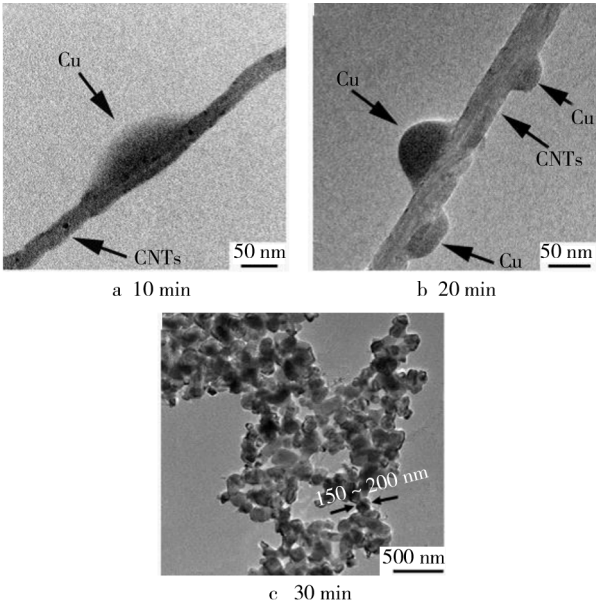


a 未预分散 b TX10分散

图 2 CNTs 化学镀铜 30 min 后的 TEM 照片

Fig.2 TEM images of CNTs after electroless copper plating for 30 min

图 3 为经十二烷基苯磺酸钠分散的 CNTs 镀铜后的 TEM 照片。可以看到,镀覆反应 10 min,铜是以纳米颗粒的形式沉积在 CNTs 表面的,随着沉积时间延长至 20 min,铜在 CNTs 表面层迭生长,这就是金属自催化的结果。镀覆反应 30 min 后,如图 3c 所示,大多数 CNTs 的表面都有一层较为连续的镀层,在涂覆较薄处测得总宽度约为 150 ~ 200 nm,去除 CNTs 的直径 30 ~ 50 nm,算得涂层厚度约在 50 ~ 100 nm 之间。



a 10 min b 20 min

c 30 min

图 3 经 SDBS 分散的 CNTs 镀铜后 TEM 照片

Fig.3 TEM images of CNTs which were dispersed by SDBS after electroless copper plating

图4为CNTs与铜结合的放大图像,箭头所指处为CNTs与铜结合的界面,可以看出,两者结合非常紧密,无微裂纹、空隙出现。

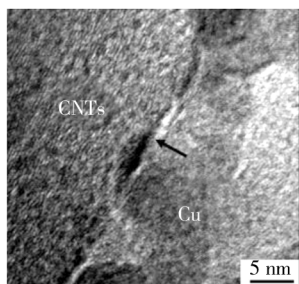


图4 CNTs与铜结合的HRTEM照片

Fig.4 HRTEM image of CNTs with copper

2.2 参数对镀覆效果的影响

在化学镀的过程中,甲醛的还原能力依赖于镀液pH值、温度、甲醛溶液浓度等参数,为更好地控制镀覆速度以及铜粒子在CNTs表面均匀分布的情况,分析了这几个工艺参数对化学镀效果的影响。

甲醛的还原作用与溶液的pH值有着非常密切的关系。试验发现:当 $\text{pH} < 10.5$ 时,沉积速度很慢,基本停止;当 $\text{pH} > 13$ 时,铜沉积速度明显加快,这是由于甲醛还原电位的绝对值随pH值增大而增大,生成 Cu_2O 的副反应也会加快。经反复实验,最终选择pH值为11~12之间。此外,随着反应的进行,镀液pH值会逐渐下降,需要不断加入NaOH溶液,使pH值保持在11~12。

温度(镀覆温度)是控制氧化还原过程中各反应物化学活性的重要参数,也是跨过能垒,开始起镀所需能量的来源。温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$,基本不反应。这是因为温度过低时,铜离子活动能力低,还原剂的还原能力小,沉积速度缓慢。温度升高,则离子扩散速度快,反应活性增强,沉积速度提高,但是温度过高会降低镀液稳定性。当反应温度达到 $60\text{ }^\circ\text{C}$ (远高于 $30\text{ }^\circ\text{C}$)时,镀覆30 min, CNTs容易发生团聚,镀层包覆住成簇的CNTs,且镀层较厚,反应不易控制,如图5所示。这可能是由于反应温度过高时,反应剧烈,伴随反应产生的剧烈气泡对原本分散均匀的CNTs产生强烈扰动,使其重新团

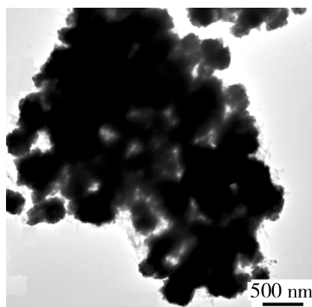


图5 团聚CNTs被铜包覆的TEM图

Fig.5 TEM image of clustered CNTs wrapped with copper

聚。温度一般控制在 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 为宜。

3 结论

1) 经过十二烷基苯磺酸钠分散的CNTs无团聚现象,采用化学镀的方法,在镀液温度为 $30\text{ }^\circ\text{C}$, pH为11~12的条件下施镀30 min,经分散的CNTs能够成功镀覆上铜,镀层厚度约为50~100 nm。

2) 由于TX10分子链长,分子团阻碍金属在CNTs上形核,所以TX10分散的CNTs化学镀效果不好,基本无铜颗粒的沉积。

3) CNTs未经分散,直接化学镀时,虽然能够被镀上铜,但是分散性不好,团聚严重。

[参考文献]

- [1] IJIMA S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56—58.
- [2] IJIMA S, BRABEC C, MAITI A, et al. Structural Flexibility of Carbon Nanotubes[J]. Journal of Chemical Physics, 1996, 104(5): 2089—2092.
- [3] SAITO R, FUJITA M, DRESSELHAUS G, et al. Electronic Structure of Chiral Graphene Tubules[J]. Applied Physics Letters, 1992, 60(18): 2204—2206.
- [4] RUOFF R S, LORENTS D C. Mechanical and Thermal Properties of Carbon Nanotubes[J]. Carbon, 1995, 33(7): 925—930.
- [5] TREACY M M J, EBBESEN T W, GIBSON J M. Exceptionally High Young's Modulus Observed for Individual Carbon Nanotubes[J]. Nature, 1996, 381(6584): 678—680.
- [6] EBBESEN T W. Wetting, Filling and Decorating Carbon Nanotubes[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1996, 57(6/7/8): 951—955.
- [7] DUJARDIN E, EBBESEN T W, HIURA H, et al. Capillarity and Wetting of Carbon Nanotubes[J]. Science, 1994, 256(5181): 1850—1851.
- [8] 黄建华, 孙晓刚, 李静, 等. 纳米管表面化学镀Co的研究[J]. 材料导报, 2008, 22(21): 109—111.
- [9] 闵娜, 陈慧敏, 李四年, 等. 碳纳米管在磁性材料中的应用[J]. 湖北工学院学报, 2004, 19(1): 33—35.
- [10] 袁海龙, 风仪. 碳纳米管的化学镀铜[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(4): 665—669.
- [11] XU Cai-lu, WU Gong-wei, LIU Zheng, et al. Preparation of Copper Nanoparticles on Carbon Nanotubes by Electroless Plating Method[J]. Materials Research Bulletin, 2004, 39: 1499—1505.