

# 镀镍碳纳米管的制备及电磁性能

秦云川 齐暑华 邱华 何征

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

**文 摘** 将碳纳米管经过纯化、敏化、活化处理后,采用化学镀方法制备镀镍碳纳米管,利用 DSC 分析出合适的热处理温度,然后在惰性气体保护下进行退火处理。利用 TEM、EDS、XRD 对退火前后镀镍碳纳米管的形貌、元素组成、结构进行表征。结果表明:碳纳米管表面被成功镀上了一层镍磷合金,热处理后镀层更光滑,并发生晶化反应得到晶态镍,使得电磁性能得到较大提升。电性能测试表明,镀镍碳纳米管的电导率为 450 S/m,热处理后提高到 1 400 S/m。磁性能测试表明,镀镍碳纳米管热处理前后均表现为软磁性,热处理前饱和磁化强度为 2.753 emu/g,热处理后提高到 11.254 emu/g。

**关键词** 碳纳米管,化学镀镍,热处理

## Preparation and Electromagnetic Properties of Ni-Coated Multi-Wall Carbon Nanotubes

Qin Yunchuan Qi Shuhua Qiu Hua He Zheng

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129)

**Abstract** After purification, sensitization, activation of multi-wall carbon nanotubes (CNTs), Ni-coated CNTs were produced by electroless plating. By DSC analysis, suitable heat treatment temperature is excavated, then Ni-coated CNTs were annealed under inert gas atmosphere. The products were characterized by transmission electron microscopy (TEM), energy chromatography (EDS), X-ray diffraction (XRD). The results show that CNTs surface is successfully coated with a layer of nickel-phosphorus alloys, and Ni-coated CNTs after heat treatment is smoother and crystallization reaction is occurred, thereby electromagnetic performance is greatly enhanced. The test of electrical properties show that the conductivity of Ni-coated CNTs is 450 S/m, and is improved to 1 400 S/m after the heat treatment. The test of magnetic properties show Ni-coated CNTs before and after the heat treatment are soft magnetic material, the saturation magnetization is 2.753 emu/g before the heat treatment, and is improved to 11.254 emu/g after the heat treatment.

**Key words** Multi-wall carbon nanotubes, Electroless nickel plating, Heat treatment

### 0 引言

纳米材料被誉为 21 世纪的重要材料,是构成未来智能社会的四大支柱之一。碳纳米管(CNTs)以其良好的电学、力学、化学等性能成为纳米材料的代表,一经发现就引起人们的极大关注。近几年来,以 CNTs 为模板制备新型纳米材料成为人们研究的一个热点。许军等<sup>[1]</sup>将 CNTs 经对苯二胺功能化后,通过原位溶液聚合制备了聚苯胺包覆 CNTs(PANI/CNTs)一维纳米材料。Wu 等<sup>[2]</sup>利用化学镀法在 CNTs 上进行表面镀银,制备了镀银 CNTs,并将其填充于环氧树

脂中,当填充量为 31 vol% 时,体积电阻率最低达  $2.21 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

金属镍的电导率达  $1.3 \times 10^5 \text{ S/cm}$ ,并且具有良好的磁性能。采用化学镀镍的方法在 CNTs 表面沉积一层金属镍,不仅可以提高其电磁性能,使其成为良好的电磁屏蔽填料;而且可以改善其与金属的相容性,提高其与金属基体的结合强度。Kong 等<sup>[3]</sup>通过化学镀的方法制备了镀镍 CNTs,并进行了结构表征。陈小华等<sup>[4]</sup>研究了工艺条件对 CNTs 化学镀镍的影响,提出降低反应速率是获得良好镀层的关键。此后

收稿日期:2012-07-20

基金项目:西北工业大学基础研究基金(JC20110230)

作者简介:秦云川,1988 年出生,硕士研究生,主要从事导电胶和导电聚合物的研究。E-mail:704193516@qq.com

赵东林<sup>[5]</sup>、王力<sup>[6]</sup>等分别制备了镀镍 CNTs, 并进行热处理, 发现热处理可以极大地提高镀镍 CNTs 的磁性能。

本文通过化学镀方法制备镀镍 CNTs, 并对其进行了热处理, 除对镀镍 CNTs 进行必要的表征外, 还研究了镀液配方不同对镀镍 CNTs 形貌的影响以及热处理对镀镍 CNTs 电、磁性能的影响, 并通过 XRD 分析了热处理之所以能够镀镍 CNTs 电、磁性能的原因。

## 1 实验

### 1.1 CNTs 的纯化<sup>[7-8]</sup>

CNTs 由于石墨化程度高, 表面呈化学惰性, 很难在镀液中分散。因而在化学镀镍之前需要对 CNTs 进行纯化处理。具体工艺: 将 CNTs 加入混酸(浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和浓  $\text{HNO}_3$ ) 中, 在水浴中加热超声分散 6 h, 加水稀释, 过滤洗涤,  $100^\circ\text{C}$  干燥 2 h 得纯化 CNTs, 记作 p-CNTs。

### 1.2 镀镍 CNTs 的制备

经纯化的 CNTs 虽然在镀液中的分散性有所提高, 然而 CNTs 的表面惰性使其很难被镍、铁、铜等金属或化合物所浸润, 因此必须对 CNTs 表面进行敏化活化预处理。预处理工艺<sup>[3]</sup>: 将 p-CNTs 用  $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$  敏化处理; 用  $\text{PdCl}_2 + \text{HCl}$  活化处理, 最后用  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  还原使得具有催化活性的钯晶粒显露出来, 预处理后的 CNTs 记作 a-CNTs。

传统化学镀镍以硫酸镍为主盐, 次磷酸钠为还原剂。具体配方工艺<sup>[9]</sup>:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 25 g/L;  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 25 g/L;  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 30 g/L;  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 10 g/L; 十二烷基苯磺酸钠, 少量;  $\text{pH} = 9$  (加氨水调节); 温度,  $60 \sim 90^\circ\text{C}$ 。传统配方得到的镀镍 CNTs 记作 t-Ni/CNTs。用传统配方进行施镀, 发现反应非常剧烈, 因而在传统配方的基础上, 增加  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的浓度到 50 g/L, 加入稳定剂 4 mg/L, 并降温到室温, 使得反应变得温和, 得到的镀镍 CNTs 记作 Ni/CNTs。

### 1.3 镀镍 CNTs 的热处理

由于化学镀所得的镀镍层为非晶态, 且以次磷酸钠为还原剂所得镀层为 Ni-P 合金, 因而电性能和磁性能都较纯镍差。而对镀层进行热处理可使镍发生结晶反应, 并使合金镀层中的 P 以镍的磷化物析出, 从而使镀层的电磁性能得到提升。热处理工艺为: 惰性气体保护下  $500^\circ\text{C}$  退火 2 h。退火后的镀镍 CNTs 记作 Ni/CNTs-h。

### 1.4 性能表征

(1) 分散性测试: 将纯化前后的 CNTs 分别分散在水中, 观察其在水中的分散性。

(2) 红外光谱分析: 采用傅立叶红外光谱仪 (FT-

IR, Nicolet2550 型) 分析纯化前后 CNTs 基团的变化, KBr 压片制样。

(3) 结构形貌分析: 采用透射电镜 (TEM, JEM-100SX) 观察纯化 CNTs、镀镍 CNTs 以及退火后镀镍 CNTs 的形貌结构。

(4) 元素含量分析: 用电镜所附带的能谱仪 (EDS) 对镀镍 CNTs 各元素含量进行定量分析。

(5) XRD 分析: 利用 X 射线衍射仪 (XRD, X'Pert MPD PRO 型) 确定镀镍 CNTs 的物相组成和晶体结构。

(6) DSC-TG 分析: 采用德国耐驰公司的 404 F1 Pegasus 型差示扫描量热仪在氩气氛围下测试镀镍 CNTs 的 DSC-TG 曲线, 升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

(7) 电性能测试: 采用 DM618 数字万用表通过两探针法测量纯化 CNTs、镀镍 CNTs 以及退火后镀镍 CNTs 的体积电阻, 并计算其电导率。

(8) 采用 HH-15 振动样品磁强计 (VSM) 测试纯化 CNTs、镀镍 CNTs 以及退火后镀镍 CNTs 的磁性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纯化处理对 CNTs 亲水性的影响

图 1 为纯化处理对 CNTs 亲水性的影响。图中纯化 CNTs 分散好后静置两个月分散状况依旧如初, 而未纯化 CNTs 分散好后静置 3 d 即出现明显分层。由此可见纯化处理有利于 CNTs 在水中的分散。



图 1 纯化处理对 CNTs 亲水性的影响

Fig. 1 Impact of purification on hydrophilicity of CNTs

图 2 为 CNTs 纯化前后的红外光谱图。图中出现的主要吸收峰有  $3400$ 、 $1700$ 、 $1200 \text{ cm}^{-1}$  左右, 此外  $2300 \text{ cm}^{-1}$  处有空气中  $\text{CO}_2$  的干扰峰。  $3400 \text{ cm}^{-1}$  处为 O—H 的伸缩振动吸收峰,  $1700 \text{ cm}^{-1}$  处为 C=C 或 C=O 伸缩振动吸收峰,  $1200 \text{ cm}^{-1}$  处为 C—O 的伸缩振动吸收峰。由图可见纯化 CNTs 在这三个位置的吸收峰比未纯化 CNTs 更大、更明显, 尤其在  $1700 \text{ cm}^{-1}$  处, 这说明纯化处理使 CNTs 表面产生了一OH 和—COOH 等极性基团, 这些极性基团使纯化 CNTs 亲水性得以改善, 在水中良好的分散性是实现化学镀的首要条件。

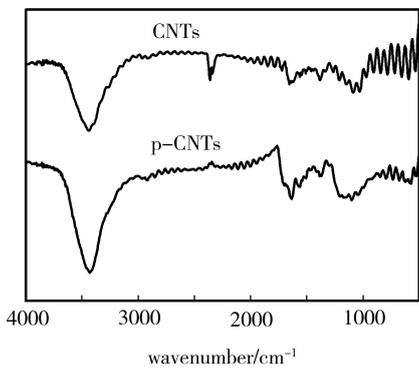


图2 CNTs 纯化前后的红外光谱

Fig.2 FTIR spectra of CNTs and p-CNTs

## 2.2 镀镍 CNTs 的结构表征

从图3(a)可以看出纯化 CNTs 表面光滑,直径大约 40 nm。从图3(b)可以看出 CNTs 被完全包覆,镀镍后直径增加到约 100 nm,表面起伏不平,据此估算镀层厚度约为 30 nm。从图3(c)可以发现热处理后镀镍 CNTs 表面变得光滑,这主要是由于表面曲率大

的点表面能较高,在热处理温度下熔融铺展,使得热处理后镀镍 CNTs 表面光滑,并且由于表面曲率大的点熔融,使得热处理后镀镍 CNTs 相互搭连。从图3(d)可以看出 CNTs 没有被包覆,而是生成较大的 NiP 微粒沉积在 CNTs 上。

对比图3(b)和(d),可以发现改进配方制备的镀镍 CNTs 效果较好。这主要是由于 CNTs 与传统镀材相比具有比表面积大,表面曲率大,并且经过表面敏化活化的 CNTs 表面附着大量具有催化活性的钨微粒。因而镀速应尽可能的慢,使得镀层能够在 CNTs 表面各个方向均匀生长,并且应加入稳定剂防止镀液均相分解。改进配方时,增加络合剂的浓度使镀液中游离态  $Ni^{2+}$  浓度下降,与降低温度共同作用使镀速下降,并且调整稳定剂的加入量从 1 ~ 5 mg/L,发现加入量小于 3 mg/L 时反应速率依然很快,容易均相分解,加入量为 5 mg/L 时反应几乎停止,加入量为 4 mg/L 时反应稳定可控。

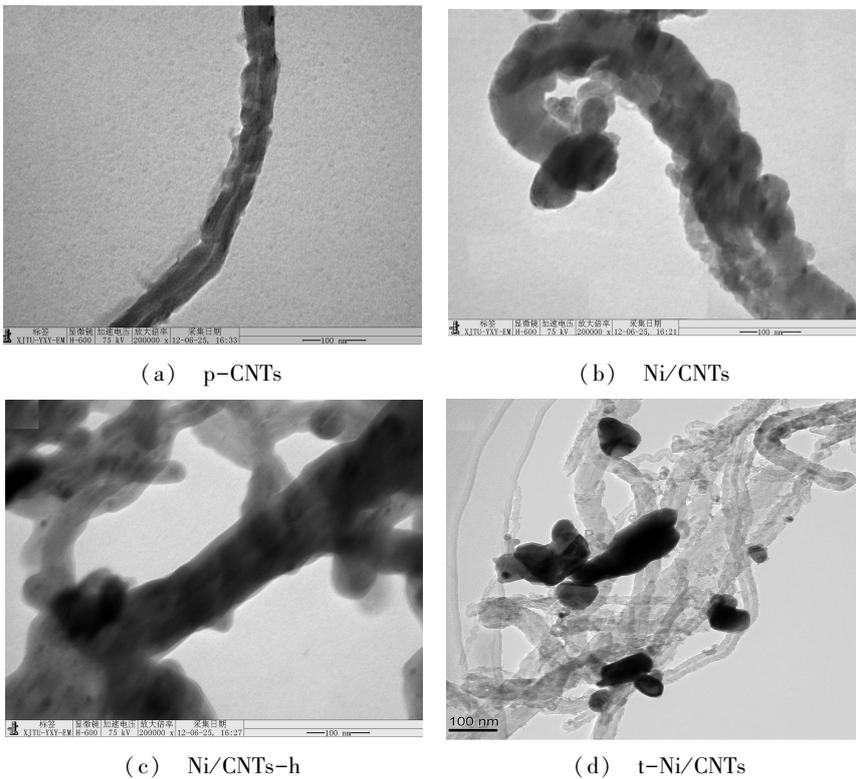


图3 透射电镜照片

Fig.3 TEM images of p-CNTs, Ni/CNTs, Ni/CNTs-h and t-Ni/CNTs

图4为改进配方制备的镀镍 CNTs 的 EDS 谱,可知样品主要包含 C、O、Ni、P 四种元素,C 来自于 CNTs, Ni、P 为镀镍层的主要成分,而 O 来自于纯化后 CNTs 表面—OH 和—COOH 中所含的氧和干燥时镀镍层表面的氧化。这说明 CNTs 表面被成功镀上了镍磷合金。图中给出的各元素的质量分数为扫描点处的值。对热处理前后样品各扫描了 5 个点求均值,见表 1。由表可

知镀镍 CNTs 热处理前后各元素的质量分数大致相等。表中最后一列计算了镍磷合金镀层中的磷含量约为 8wt%。而文献[9]报道碱性化学镀镍一般获得低磷镀层(2wt% ~ 5wt%)。这可能是因为相比于金属基材碳表面更易于沉积磷,而使得磷含量较高。Zhang 等<sup>[10]</sup>在石墨微片表面进行碱性化学镀镍,所得镀层磷含量也偏高。

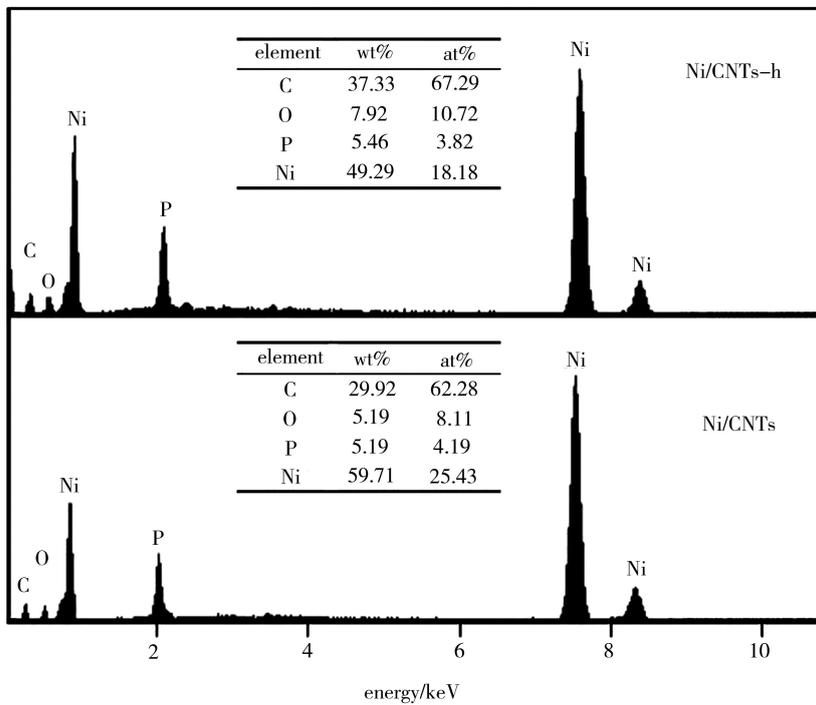


图4 热处理前后镀镍 CNTs 的 EDS 谱

Fig.4 EDS spectrum of Ni/CNTs and Ni/CNTs-h

表 1 热处理前后镀镍 CNTs 各元素的质量分数

Tab.1 Each element mass fraction of Ni/CNTs and Ni/CNTs-h

纳米管	C	O	P	Ni	P/Ni+P
Ni/CNTs	32.35	5.31	5.08	57.26	8.14
Ni/CNTs-h	33.08	5.06	5.34	56.52	8.63

## 2.4 镀镍 CNTs 热处理温度的选择

图 5 为镀镍 CNTs 的 DSC-TG 曲线,有三个主要峰:108、287℃的吸热峰;389℃的放热峰。

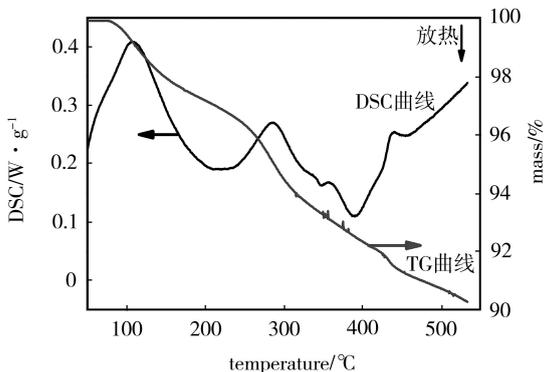


图 5 镀镍 CNTs 的 DSC-TG 曲线

Fig.5 DSC-TG curves of Ni/CNTs

与 DSC 曲线相对应,TG 曲线在 108、287℃附近都有较为明显的质量下降。因而认为 108℃时 Ni/CNTs 表面吸附水蒸发,吸收热量质量下降,而 287℃处的吸热峰和质量下降是由于镀镍时残余有机物(如十二烷基苯磺酸钠和柠檬酸)的降解挥发。389℃处的放热峰是由于镀层中 Ni、P 化合生成 Ni<sub>3</sub>P 放出热量,同时多余的非晶态 Ni 转化为结晶态也放

出热量。分析认为镀镍 CNTs 的热处理温度应该大于或等于 400℃,故选择热处理工艺为惰性气体保护下 500℃退火 2 h。

图 6 为镀镍 CNTs 的 XRD 谱,Ni/CNTs 在  $2\theta = 26.3^\circ$  和  $2\theta = 44.48^\circ$  具有明显的衍射峰,其中  $2\theta = 26.3^\circ$  处的衍射峰对应的是 CNTs,由于 CNTs 表面覆盖了大量 Ni,因而 CNTs 的衍射峰并不明显。

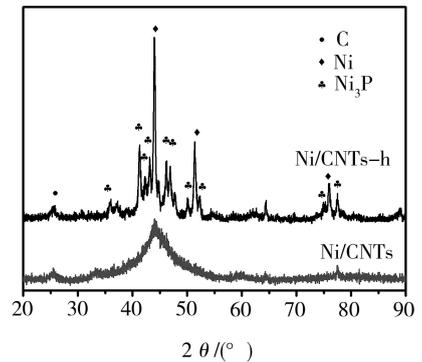


图 6 热处理前后镀镍 CNTs XRD 谱

Fig.6 XRD patterns of Ni/CNTs and Ni/CNTs-h

$2\theta = 44.48^\circ$  处的衍射峰对应于标准卡片 Ni(111) 面衍射峰,但衍射峰明显弥散宽化,且相对较弱的 Ni(200)和 Ni(220)衍射峰并没有出现,这说明镀层为非晶态。退火后镀镍 CNTs 的 XRD 特征峰增多增强,其中  $2\theta = 26.3^\circ$  处依然为 CNTs 的衍射峰,与热处理前相比强度相当。而  $2\theta = 44.48^\circ$ 、 $51.57^\circ$  和  $76.18^\circ$  处为 Ni(111)、(200)和(220)面的衍射峰,可以发现与热处理前相比明显加强。另外查对标准卡片发现其余特征峰

大多为  $\text{Ni}_3\text{P}$  的衍射峰。这说明热处理使镀层发生两方面反应:一方面 P 与 Ni 在高温下反应生成  $\text{Ni}_3\text{P}$ ;另一方面多余的 Ni 发生晶化反应得到晶态 Ni。由此可见,选择的热处理工艺是合适的。

### 2.5 镀镍 CNTs 的电磁性能

表 2 列出了纯化 CNTs、活化 CNTs、镀镍 CNTs 及退火后镀镍 CNTs 的电导率。从表 2 发现活化后 CNTs 的电导率从  $800 \text{ S/m}$  下降到  $230 \text{ S/m}$ ,这可能是活化过程中包覆在 CNTs 表面的  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$  胶体难以冲洗干净。镀镍后电导率上升到  $450 \text{ S/m}$ ,这主要是生成的 NiP 合金电导率较高,使得样品整体电导率提高。退火后镀镍 CNTs 的电导率提高到  $1400 \text{ S/m}$ ,提高了 3 倍,这主要是由于退火处理使 NiP 合金晶化,P 以  $\text{Ni}_3\text{P}$  的形式析出,减少了对 Ni 导电性的破坏;并且得到导电性极好的晶态 Ni,使得电导率得到很大提高。

表 2 样品的电导率比较

Tab. 2 Comparison of conductivity of sample

样品	电导率/ $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	样品	电导率/ $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$
p-CNTs	800	Ni/CNTs	450
a-CNTs	230	Ni/CNTs-h	1400

图 7 是镀镍 CNTs 与退火后镀镍 CNTs 的磁滞回线图。纯化 CNTs 和活化 CNTs 都没有磁性,镀镍 CNTs 的饱和磁化强度 ( $M_s$ ) 为  $2.753 \text{ emu/g}$ ;热处理后上升到  $11.254 \text{ emu/g}$ ,提高了 3 倍。而热处理前后镀镍 CNTs 的剩余磁化强度 ( $M_r$ ) 和矫顽力 ( $H_c$ ) 都很小,表现为软磁性。热处理之所以能够提高镀镍 CNTs 的磁性能,也是由于退火处理使 NiP 合金晶化,得到磁性能优异的晶态 Ni。

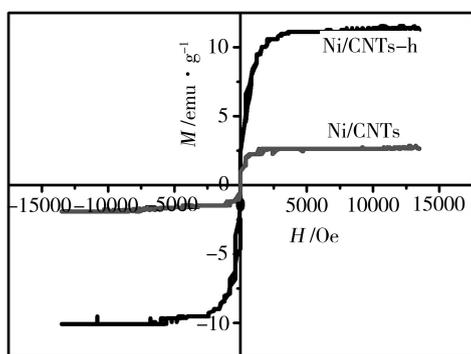


图 7 镀镍 CNTs 与退火后镀镍 CNTs 的磁滞回线图

Fig. 7  $M-H$  curve for Ni/CNTs and Ni/CNTs-h

### 3 结论

(1) 经过实验调整了传统的配方工艺,成功利用化学镀方法制备出镀镍 CNTs,镀层包覆完整,厚度约  $30 \text{ nm}$ 。

(2) 化学镀镍镀层为非晶态的镍磷合金,通过 DSC 分析出合适的热处理工艺为惰性气体保护下  $500^\circ\text{C}$  退火 2 h,热处理后镀层变得光滑,并且由非晶态的 NiP 合金转变为晶态 Ni 和  $\text{Ni}_3\text{P}$ 。

(3) 镀镍 CNTs 的电导率为  $450 \text{ S/m}$ ,饱和磁化强度为  $2.753 \text{ emu/g}$ ,热处理后电导率提高到  $1400 \text{ S/m}$ ,饱和磁化强度提高到  $11.254 \text{ emu/g}$ 。说明热处理对提高镀镍 CNTs 的电磁性能很有帮助。

### 参考文献

- [1] 许军,姚珩,邹云玲,等. 聚苯胺接枝多壁碳纳米管复合材料的结构与性能研究[J]. 材料导报, 2010, 24(1): 33-37
- [2] Wu H P, Wu X J, Ge M Y, et al. Properties investigation on isotropical conductive adhesives filled with silver coated carbon nanotubes [J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 1182-1186
- [3] Kong F Z, Zhang X B, Xiong W Q. Continuous Ni-layer on multiwall carbon nanotubes by an electroless plating method [J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 155: 33-36
- [4] 陈小华,王健雄,邓福铭,等. 碳纳米管的化学镀镍研究[J]. 新型炭材料, 2000, 15(4): 39-43
- [5] 赵东林,卢振明,沈曾民. 镀 Ni-P 和 Ni-N 合金碳纳米管的磁性能及其复合材料的微波吸收性能[J]. 复合材料学报, 2004, 21(3): 54-58
- [6] 王力,张海燕,揭晓华,等. 镀镍碳管的结构及磁性能研究[J]. 电子元件与材料, 2006, 25(11): 18-20
- [7] Spitalsky Zdenko, Tasis Dimitrios, Papagelis Konstantinos, et al. Carbon nanotube-polymer composites: Chemistry, processing, mechanical and electrical properties [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35: 357-401
- [8] 张弢,李含. 化学修饰的水溶性碳纳米管[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2010, 32(3): 99-104
- [9] 郭忠诚,杨显万,等. 化学镀镍原理及应用[M]. 昆明: 云南科学技术出版社, 1998: 54-56
- [10] Zhang Yi, Qi Shuhua, Zhang Fan, et al. Preparation and magnetic properties of polymer magnetic composites based on acrylate resin filled with nickel plating graphite nanosheets [J]. Applied Surface Science, 2011, 258: 732-737

(编辑 李洪泉)