

文章编号: 1004-0609(2004)04-0665-05

碳纳米管的化学镀铜^①

袁海龙, 凤 仪

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 碳纳米管因其优异的力学、物理性能, 是一种理想的复合材料增强体, 但其与基体金属的润湿性较差。通过化学镀在碳纳米管表面镀上一层连续的铜镀层, 以改善碳纳米管与金属基体的润湿性, 增强界面结合力。通过 TEM 观察表明: 由于碳纳米管长径比大, 反应活性低, 表面曲率大, 直径细和镀层薄(50~100 nm), 使碳纳米管很难得到完整的镀层。通过对镀前处理工艺(氧化、敏化、活化)的优化以增加活化点, 对传统镀液配方的调整使镀速尽可能低, 成功地在碳纳米管上镀覆一层铜, 为碳纳米管复合材料制备打下了良好的基础。

关键词: 碳纳米管; 化学镀; 铜

中图分类号: TB 383; TQ 127.1⁺1

文献标识码: A

Electroless plating of carbon nanotube with copper

YUAN Hai-long, FENG Yi

(Department of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology,
Hefei 230009, China)

Abstract: Carbon nanotube is a promising reinforcing material for its unique mechanical and physical properties, though wetting property of metal matrix and carbon nanotube is poor. Interfacial strength would be increased between carbon nanotubes and metal matrix through electroless plating a continuous layer of copper on carbon nanotubes. TEM images show that it is difficult to gain continuous electroless plating layer for carbon nanotubes because of large proportion of longitudinal axis length and its diameter, weak reaction capacity, large curvature of surface, small diameter and thin plating layer(50~100 nm). A series of way of optimization(oxidization, sensitization and activation) were used to add activated sites before electroless plating, and the adjustment of the traditional composition of copper electroless plating bath can decelerate electroless plating. The surface of carbon nanotubes was successful coated with continuous layer of copper.

Key words: carbon nanotubes; electroless plating; copper

碳纳米管自 1991 年由日本人 Iijima 用高分辨电镜发现以来, 因其独特的力学性能、电磁性能以及物理化学性能受到人们广泛的关注^[1-3]。理论计算表明, 碳纳米管具有很好的轴向强度; 密度是钢的 1/6; 结构稳定; 碳纳米管的抗拉强度为 800 GPa, 是钢的 100 倍; 弹性模量为 3.7 TPa, 远大于纤维^[4]。这些性能使得碳纳米管在复合材料领域具有很好的应用前景, 成为复合材料的理想增强体。要想发挥碳纳米管性能必须解决两个问题^[5, 6]: 1)

如何增强碳纳米管和金属基体的润湿性; 2) 碳纳米管如何在基体中均匀分散。碳纳米管的表面张力临界值为 100~200 mN/m 量级, 大多数金属的表面张力都远远超出其临界值(如: Cu 1 270 mN/m)^[7]。若碳纳米管未进行表面处理, 其与金属基体难以形成结合牢固的界面结合, 优异的力学性能不能充分发挥。因此, 碳纳米管必须进行表面处理, 而化学镀就是一种很好的方法。

化学镀具有很好的均镀能力, 且镀后碳纳米管

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50271021); 安徽省自然科学基金资助项目(03044601)

收稿日期: 2003-07-09; 修订日期: 2003-12-02

作者简介: 袁海龙(1977-), 男, 硕士研究生。

通讯作者: 凤 仪, 教授; 电话: 0551-3423150; E-mail: fy123@mail.hf.ah.cn

的分散性提高, 由于镀覆后的碳纳米管用作铜基复合材料, 因此采用化学镀铜, 在碳纳米管表面镀上一层铜, 以增加碳纳米管和基体的润湿性。从化学镀铜工艺考虑^[8~10], 由于碳纳米管本身是一维方向生长的, 直径仅为 30~50 nm, 反应活性低, 曲率大, 因此普通镀铜工艺不适合碳纳米管表面镀铜。本文通过镀前处理, 即采用氧化、敏化、活化工序, 改善碳纳米管的分散性和活化能力, 然后在传统化学镀铜成分的基础上, 从镀液、温度、pH 值等方面进行调整, 最终得到镀覆完整的铜层。

1 实验

碳纳米管购自深圳碳纳米港公司, 直径为 30~50 nm, 长度为 0.5~500 μm , 纯度大于 95%, 灰份小于 0.2%, 比表面积为 40~300 m^2/g , 如图 1 所示。

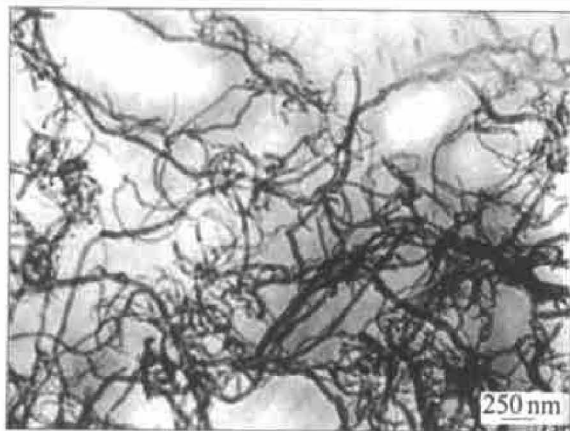


图 1 碳纳米管原始形貌

Fig. 1 TEM images of original carbon nanotubes

由于碳纳米管直径仅为 30~50 nm, 曲率大, 长径比在 1000 以上, 易团聚(见图 1), 且碳纳米管石墨化程度高, 化学活性低, 很难被金属或化合物沉积, 因此要想在碳纳米管表面均匀镀上一层铜, 必须对碳纳米管进行预处理^[11]。1) 氧化: 在浓硝酸和浓硫酸浓度比为 1 的混合液中, 在 140 $^{\circ}\text{C}$ 下煮沸 3 h, 以改善碳纳米管的分散性及表面状况(如图 2 所示), 从图 2 中可见, 经氧化处理后的碳纳米管变得短而直, 且呈纳米级分散; 2) 敏化: 在 0.1 mol/L SnCl_2 的敏化液中进行敏化处理; 3) 活化: 在 2.4×10^{-3} mol/L PdCl_2 活化液中进行活化处理, 每一过程中均使用超声波进行充分分散。

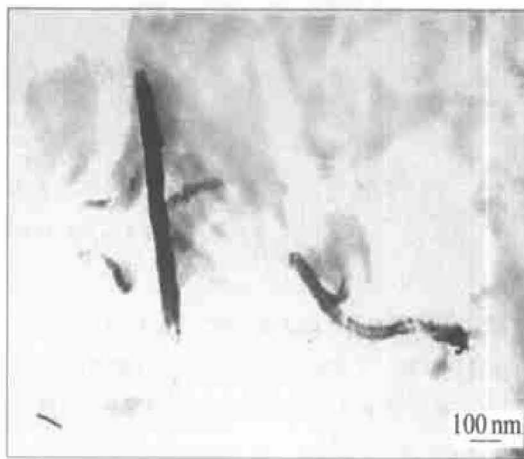


图 2 碳纳米管氧化后形貌

Fig. 2 TEM images of oxidized carbon nanotubes

将活化处理好的碳纳米管用去离子水彻底冲洗至 pH 为 7, 然后加入配制好的镀液中, 调整 pH 值到规定的范围, 超声振荡使碳纳米管分散均匀, 加入还原剂甲醛进行镀覆反应 10 min, 镀液成分如表 1 所列。

表 1 化学镀铜液成分及反应条件

Table 1 Bath composition and operating condition for Cu coating on carbon nanotubes

Chemical	Concentration
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25 g/L
$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	40 g/L
HCHO (added later)	12 mL/L
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2 g/L
Polyethylene glycol 6000	40 mg/L

pH= 10.5; temperature= 25 $^{\circ}\text{C}$; adjusted with NaOH

化学镀覆的工艺流程如图 3 所示:

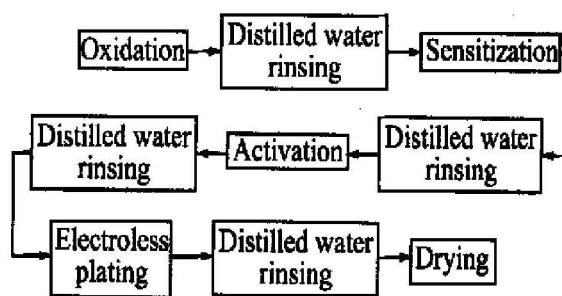


图 3 化学镀覆的工艺流程图

Fig. 3 Schematic description of carbon nanotubes electroless plating

2 结果与讨论

碳纳米管的化学镀覆机理如图 4 所示:

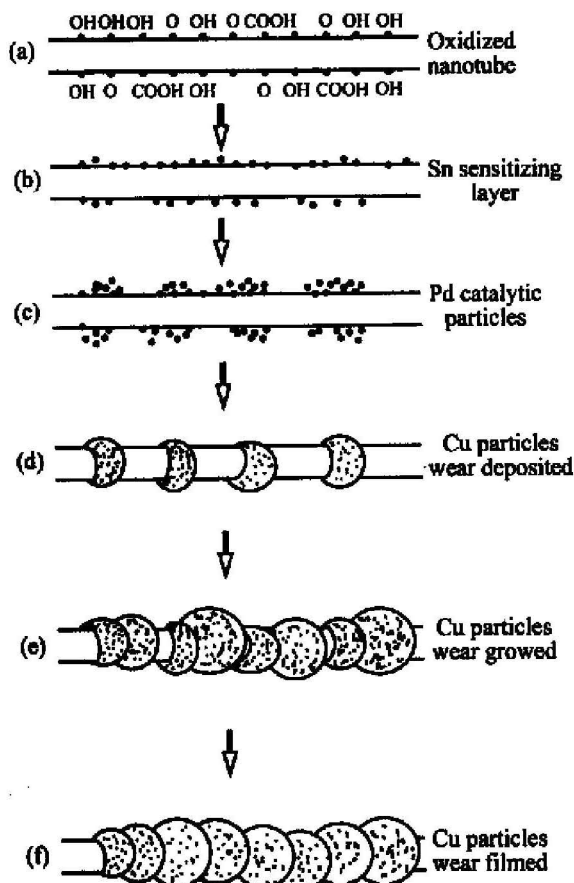


图 4 碳纳米管化学镀铜过程示意图

Fig. 4 Stages of electroless plating of carbon nanotubes

(a) —Oxidization; (b) —Sensitization; (c) —Activation;
(d), (e), (f) —Cu deposit

2.1 镀前预处理的影响

氧化是利用浓硝酸和浓硫酸的协同效应。浓硝酸起氧化作用, 可以在碳纳米管表面生成高密度的羟基、羧基、羰基等许多很稳定的官能团, 浓硫酸起吸附作用, 将浓硝酸和碳纳米管反应生成的水吸收掉, 使得反应向正方向进行, 加快反应^[12]。这些富集的官能团可以和溶液相溶, 具有很好的分散性和较高的能量, 这些高能的地方是活化可能发生的位置, 官能团越多, 活化的效果越均匀, 如图 4(a) 所示。在敏化过程中, Sn^{2+} 以胶体颗粒吸附在碳纳米管表面(见图 4(b))。活化时, Pd^{2+} 作为氧化剂被 Sn^{2+} 还原, Pd 以纳米颗粒形式沉积在碳纳米管的表面^[13, 14](见图 4(c)), 使得碳纳米管表面具有较强的催化活性, 在随后的化学镀铜过程中, 成为催化中心, 促进化学镀铜层的形成。在普通的化学镀铜中, 镀层厚一般为几十到几百微米, 因此,

只需要较少的活化点, 镀层可通过横向长大而最终形成连续完整的镀层。但对碳纳米管而言, 其镀层厚仅为 50~100 nm, 达到此厚度仅需几十秒或几分钟。在此时间内, 镀层不能充分横向长大, 如果活化点不充分, 镀层不能完全覆盖碳纳米管表面, 就会造成镀层的不连续、不完整(如图 5 所示), 在复合材料制造时将削弱界面结合力, 影响碳纳米管性能的发挥。因此, 碳纳米管的氧化、敏化、活化工艺是极其重要的, 它决定了碳纳米管的镀层质量。

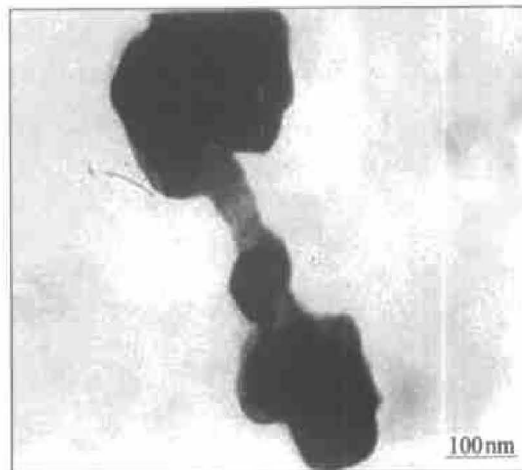


图 5 铜镀层不连续形貌

Fig. 5 TEM image of carbon nanotube coated with a discontinuous Cu layer

2.2 镀液成分及工艺的影响

化学镀铜配方有很多, 但普通化学镀铜配方的沉积速度一般较大(10~20 $\mu\text{m}/\text{h}$), 还原出来的铜将可能把一簇碳纳米管包覆起来, 不利于碳纳米管的均匀分布(如图 6 所示)。通过反复实验, 使表 1 配方的沉积速度降为 0.6 $\mu\text{m}/\text{h}$ 左右, 这样就可方

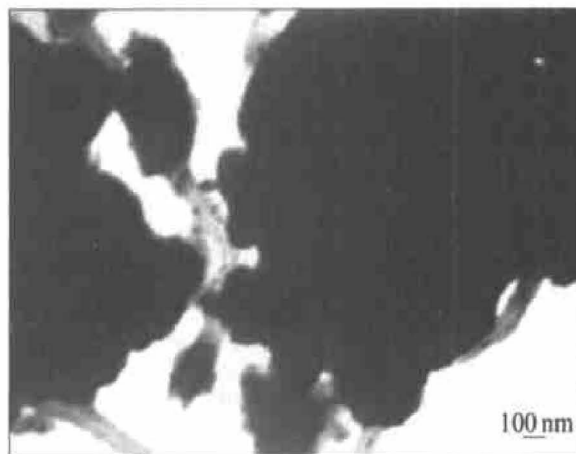


图 6 镀层中包覆多个碳纳米管的 TEM 像

Fig. 6 TEM images of carbon nanotubes wrapped in Cu layer

便地在碳纳米管表面沉积 50~100 nm 厚度的铜层(如图 7 所示)。与金属包覆碳纤维相比,碳纳米管包覆层的质量差^[15],表面不够光滑,存在起伏,这可能是由于镀覆时间短,镀层薄,以及表面活化中心分布不均匀而引起的,但这并不影响碳纳米管作为复合材料增强体的使用。在随后的复合材料制造过程中,铜镀层将作为过渡层与金属基体结合。EDX 分析表明镀层全部为铜(如图 8 所示)。

镀覆时的另外两个重要的影响因素是 pH 值和温度。当 pH 值升高时,由于甲醛还原电位的绝对值随 pH 值升高而升高,反应速度加快,同时, pH 值过高,生成 Cu_2O 的副反应也加快。但当 pH 值小于 10 时,反应基本不进行,所以, pH 值应控制在 10.5 ± 0.1 ; 当温度过高时,沉积的速度过快,镀层将包覆成簇的碳纳米管,镀覆不易控制,镀液容易分解。

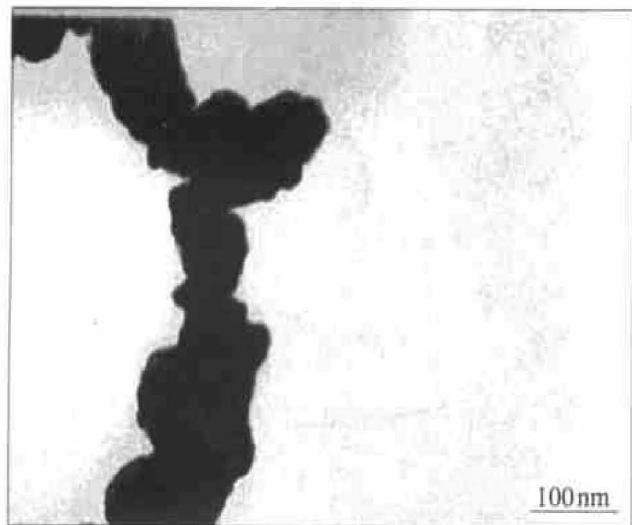


图 7 镀层连续的碳纳米管的 TEM 像

Fig. 7 TEM image of carbon nanotube coated with a continuous Cu layer

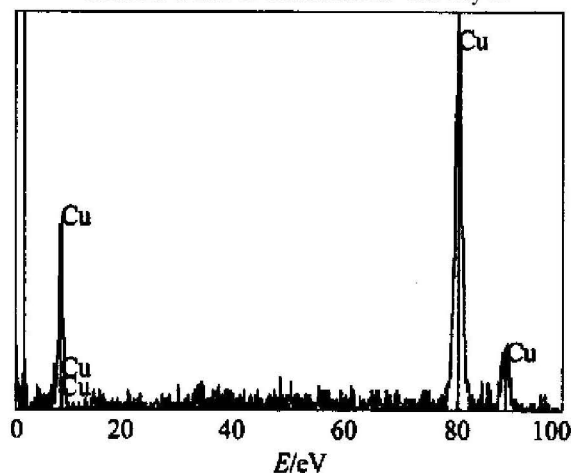


图 8 碳纳米管镀层的 EDX 谱

Fig. 8 EDX pattern of Cu-coated carbon nanotubes

3 结论

1) 碳纳米管是非金属一维纳米材料,直径小,曲率大,活性低,经过氧化、敏化、活化处理后的碳纳米管已具有较好的分散性和催化活性。

2) 镀液的选择, pH 值和温度的控制应使沉积的速度尽可能低,这样有利于得到镀覆完整的铜层。

3) 碳纳米管化学镀铜后提高了碳纳米管和金属基体的润湿性,为碳纳米管在复合材料领域中的应用打下了基础。

REFERENCES

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] 王浪云, 徐江平, 杨友志. 多壁纳米管/Cu 基复合材料的摩擦磨损特性[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 367-371.
WANG Lang-yun, XU Jiang-ping, YANG You-zhi. Friction and wear behavior of multiwalled carbon nanotube/Cu matrix composites[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 367-371.
- [3] 张刚, 李绍禄, 陈小华. 碳纳米管/Ni 基复合镀层的腐蚀行为[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(4): 996-1000.
ZHANG Gang, LI Shao-lu, CHEN Xiao-hua. Corrosion behavior of carbon nanotubes/Ni composite coating[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(4): 996-1000.
- [4] Eletski A V. Carbon nanotubes[J]. Physics-Uspekhi, 1997, 40(9): 899-924.
- [5] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin nanotube composite[J]. Science, 1994, 265(16): 1212-1214.
- [6] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H. Capillarity and wetting of carbon nanotubes[J]. Science, 1994, 265(18): 1850-1851.
- [7] Robert C. CRC Handbook of Physics and Chemistry [M]. Florida: CRC Press, 1988. F20-F28.
- [8] 孔晓丽, 刘勇兵, 曹占义, 等. 表面覆纳米 Cu-Zn 层的铜基复合材料[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(4): 687-692.
KONG Xiao-li, LIU Yong-bing, CAO Zhan-yi, et al. Copper matrix composites with nanocrystalline Cu-Zn surface[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(4): 687-692.

- [9] Dong S R, Tu J P, Zhang X B. An investigation of the sliding wear behavior of Cu-matrix composite reinforced by carbon nanotubes[J]. Mater Sci Eng A, 2001, A313 (1-2): 83-87.
- [10] Wang C F, Ying M F, Wang Z B. High temperature compatibility of carbon fiber with its copper coatings [C]. Proceedings of the 6th International Conference on Composite Materials[C]. London: Elsevier Applied Science, 1987. 441-448.
- [11] Stefanik P, Sebo P. Thermal stability of copper coating on carbon fibers[J]. Journal of Materials Science Letters, 1993, 12(14): 1083-1085.
- [12] Li Q Q, Fan S S, Han W Q, et al. Coating of carbon nanotube with nickel by electroless plating method[J]. Jpn J Appl Phys Part 2, 1997, 36(4B): L501-L503.
- [13] 杨占红, 李新海, 李 晶, 等. 碳纳米管纯化技术研究[J]. 中南工业大学学报, 1999, 30(4): 390-391.
- YANG Zhan-hong, LI Xin-hai, LI Jing, et al. Study on the purifying of carbon nanotubes[J]. Journal of Central South University of Technology, 1999, 30(4): 390-391.
- [14] Caturla F, Molina F, Molinasabio M. Electroless plating of graphite with copper and nickel[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(12): 4084-4089.
- [15] 凤 仪, 应美芳, 王成福. 碳纤维不同分布的碳纤维/铜复合材料的热膨胀系数[J]. 金属学报, 1994, 30(9): B432-B434.
- FENG Yi, YING Mei-fang, WANG Cheng-fu. Relation between thermal expansion coefficients of CF/Cu composites and distribution of fibers[J]. Acta Metallurgica Sinica, 1994, 30(9): B432-B434.
- (编辑 李艳红)