

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710052227.0

[51] Int. Cl.
C23C 18/48 (2006.01)
C23C 18/18 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 24 日

[11] 公开号 CN 101058873A

[22] 申请日 2007.5.23

[21] 申请号 200710052227.0

[71] 申请人 湖北工业大学

地址 430068 湖北省武汉市武昌南湖李家墩 1
村特 1 号湖北工业大学科研处

[72] 发明人 李四年 郑 重 陈慧敏

[74] 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司
代理人 朱必武

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法

[57] 摘要

一种多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法，其特征在于：a. 首先在镀镍锌之前对碳纳米管进行预处理，通过纯化、氧化处理获得较纯净纳米碳管，再通过活化、敏化处理在纳米碳管表面形成催化金属核；b. 将预处理后的纳米碳管加入镍锌镀液中，反应过程用超声波振荡器充分分散，Ni - Zn - P 在纳米碳管表面的催化金属核上沉积并长大，继而形成连续结合镀层，镍的自催化活性使沉积持续进行，从而得到较厚的镀层。将经过以上处理的纳米碳管用作金属基复合材料增强体时，可以和金属基体紧密结合，充分发挥其优良特性。

1、一种多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法，其特征在于：a. 首先在镀镍锌之前对碳纳米管进行预处理，通过纯化、氧化处理获得较纯净纳米碳管，再通过活化、敏化处理在纳米碳管表面形成催化金属核； b. 将预处理后的纳米碳管加入镍锌镀液中，反应过程用超声波振荡器充分分散，Ni—Zn—P 在纳米碳管表面的催化金属核上沉积并长大，继而形成连续结合镀层，镍的自催化活性使沉积持续进行，从而得到较厚的镀层；

具体步骤如下：

首先对纳米碳管进行纯化处理，将纳米碳管投入浓度为 1—3mol/L 的 NaOH 水溶液，在超声波振荡器中振荡充分分散，超声方式为每超声 30 秒，停 30 秒；加热 0.2—2 小时，冷却至室温；用去离子水洗涤至中性；将洗净的粉末置于真空干燥箱干燥；

将经纯化处理的 5—15 克纳米碳管加入 250mL 浓硝酸中进行氧化处理，加热至 60℃ 以上 5—0 分钟；在超声波振荡器中振荡充分分散，静置 20—30 小时；用去离子水洗涤至中性；将洗净的粉末置于真空干燥箱干燥；

对经氧化处理的纳米碳管进行敏化活化处理：在室温下，将 0.2—2 克经氧化后的纳米碳管加入 400ml 敏化液 (2—8 克 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 37.66ml HCl) 中，利用超声波振荡器充分分散；过滤后，将其加入 400ml 活化液 (0.05—0.5 克 PdCl_2 + 17.2ml HCl) 中，利用超声波振荡器充分分散，反应结束后用去离子水清洗至中性；

将预处理后的纳米碳管加入如下配方的镍锌镀液中，反应过程用超声波振荡器充分分散；
镀镍锌组分和条件：

配 方	成分含量 g/L
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30—50
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60—80
柠檬酸钠	150—170
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	70—90
ZnSO_4	90—110

PH 值 8.8~9.2，温度 30~40℃。

2、如权利要求 1 所述多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法，其特征在于：每 100mL 镀液中加入 0.005—0.05 克纳米碳管，反应过程用超声波振荡器充分分散。

3、如权利要求 2 所述多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法，其特征在于：镀覆时装载量为 100 毫升镀液中加入 0.01—0.03 克纳米碳管。

4、如权利要求 1 或 2 或 3 所述多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法，其特征在于：对镀后纳米碳管进行退火处理，以获得更为连续和致密的化学镀层，退火条件是：温度 600℃，压力 14.7KPa，在真空炉中进行，保温时间为 1 小时，降温时间为 2 小时。

多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法

技术领域

本发明涉及一种多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法。经化学镀镍锌的纳米碳管可与镁、铝等有色金属基体高强度结合，成为制备高力学性能、轻质量的复合材料的理想增强体，在化工、机械、汽车等工业和航空航天技术方面具有广阔的应用前景。

背景技术

纳米碳管与金属直接复合形成的界面脆弱，得不到理想的力学性能。若在纳米碳管表面镀覆金属，使其成为纳米碳管与基体结合的介质，则可解决碳纳米管与金属基体之间的高强度结合问题。

目前，有关在纳米碳管表面镀镍研究报道较多，取得了一定的成果。但表面镀镍纳米碳管加入到金属基体材料中不可避免地要带入镍，尤其是在纳米碳管加入量较多或加入到镁、铝等有色金属中时，由于镍在镁、铝等有色金属是杂质，必然会影响复合材料的综合性能，因此，寻找替代镍的镀层是非常必要的。几乎所有的有色合金都可将锌作为合金元素，表面镀锌的纳米碳管必将具有更广阔的应用前景。但锌的化学电位较高，很难发生氧化还原反应，在纳米碳管表面镀锌较难，目前未发现有关在纳米碳管表面镀镍锌的研究报道。

发明内容

本发明要解决的技术问题是，原始纳米碳管表面附有碳多面体纳米颗粒、碳洋葱，以及无定形炭等杂质，使其凹凸不平。又因为纳米碳管表面曲率大，不易起镀，镀层不均匀，附着性差；并且纳米碳管直径较细，分散困难，其石墨化结构也使其反应活性极低，很难获得连续性致密性好的镀层。

本发明的目的是：提供一种多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法，可以得到连续致密镀层，在用作金属基复合材料增强体时，可以和金属基体紧密结合，充分发挥其优良特性。且该法操作方便，工艺简单，还具有优良的均镀和深镀能力。因此很适合纳米碳管的表面镀覆处理。

本发明所采用的技术方案是：一种多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法，其特征在于：

a. 首先在镀镍锌之前对碳纳米管进行预处理，通过纯化、氧化处理获得较纯净纳米碳管，再通过活化、敏化处理在纳米碳管表面形成催化金属核； b. 将预处理后的纳米碳管加入镍锌镀液中，反应过程用超声波振荡器充分分散，Ni—Zn—P 在纳米碳管表面的催化金属核上沉积并长大，继而形成连续结合镀层，镍的自催化活性使沉积持续进行，从而得到较厚的镀层；

具体步骤如下：

首先对纳米碳管进行纯化处理，将纳米碳管投入浓度为 1—3mol/L 的 NaOH 水溶液，在超声波振荡器中振荡充分分散，超声方式为每超声 30 秒，停 30 秒；加热 0.2—2 小时，冷却至室温；用去离子水洗涤至中性；将洗净的粉末置于真空干燥箱干燥；

将经纯化处理的 5—15 克纳米碳管加入 250mL 浓硝酸中进行氧化处理，加热至 60℃ 以上

5—0 分钟；在超声波振荡器中振荡充分分散，静置 20—30 小时；用去离子水洗涤至中性；将洗净的粉末置于真空干燥箱干燥；

对经氧化处理的纳米碳管进行敏化活化处理：在室温下，将 0.2—2 克经氧化后的纳米碳管加入 400ml 敏化液(2—8 克 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 37.66\text{mlHCl}$)中，利用超声波振荡器充分分散；过滤后，将其加入 400ml 活化液(0.05—0.5 克 $\text{PdCl}_2 + 17.2\text{mlHCl}$)中，利用超声波振荡器充分分散，反应结束后用去离子水清洗至中性；

将预处理后的纳米碳管加入如下配方的镍锌镀液中，反应过程用超声波振荡器充分分散，

镀镍锌组分和条件

配 方	成分含量 (g/L)
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30—50
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60—80
柠檬酸钠	150—170
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	70—90
ZnSO_4	90—110
PH 值	8.8—9.2
温度 (°C)	30—40

如上所述多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法，其特征在于：每 100mL 镀液中加入 0.005—0.05 克纳米碳管，反应过程用超声波振荡器充分分散。

如上所述多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法，其特征在于：镀覆时最佳装载量为 100 毫升镀液中加入 0.01—0.03 克纳米碳管。此时镀液分散较好，且施镀过程中镀液没有出现粘稠现象。

如上所述多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的方法，其特征在于：对镀后纳米碳管进行退火处理，以获得更为连续和致密的化学镀层；退火条件是：温度 600°C，压力 14.7KPa，在真空炉中进行，保温时间为 1 小时，降温时间为 2 小时。

采用本方法可以得到连续致密镀层，在用作金属基复合材料增强体时，可以和金属基体紧密结合，充分发挥其优良特性。且该法操作方便，工艺简单，还具有优良的均镀和深镀能力。因此很适合纳米碳管的表面镀覆处理。

具体实施方式

多壁纳米碳管表面化学镀镍锌的工艺步骤如下：

1. 纯化处理：采用碱液去除纳米碳管表面脂肪质物质。将纳米碳管投入浓度为 1—3mol/L 的 NaOH 水溶液，在超声波振荡器中振荡充分分散，超声方式为每超声 30 秒，停 30 秒；加热 0.2—2 小时，冷却至室温；用去离子水洗涤至中性；将洗净的粉末置于真空干燥箱干燥；

较好的取值为：将纳米碳管投入浓度为 2mol/L 的 NaOH 水溶液，在超声波振荡器中振荡

充分分散，超声方式为每超声 30 秒，停 30 秒；加热 1 小时，冷却至室温。

2. 将经纯化处理的 5—15 克纳米碳管加入 250mL 浓硝酸中进行氧化处理，加热至 60℃ 以上 5—60 分钟；在超声波振荡器中振荡充分分散，静置 20—30 小时；用去离子水洗涤至中性；将洗净的粉末置于真空干燥箱干燥；

较好的取值为：将 10 克纳米碳管加入 250mL 浓硝酸中进行氧化处理，加热至 60℃ 以上 15 分钟；在超声波振荡器中振荡充分分散，静置 24 小时。

3. 敏化活化处理：对经氧化处理的纳米碳管进行敏化活化处理：在室温下，将 0.2—2 克经氧化后的纳米碳管加入 400ml 敏化液(2—8 克 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ +37.66mlHCl)中，利用超声波振荡器充分分散；过滤后，将其加入 400ml 活化液(0.05—0.5 克 PdCl_2 +17.2mlHCl)中，利用超声波振荡器充分分散，反应结束后用去离子水清洗至中性。

较好的取值为：将 1 克经氧化的纳米碳管加入 400ml 敏化液(4 克 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ +37.66mlHCl)中，利用超声波振荡器充分分散；过滤后，将其加入 400ml 活化液(0.19 克 PdCl_2 +17.2ml HCl)中。

4. 将预处理后的纳米碳管加入下表 1 配方的镀液中，装载量为每 100mL 镀液中加入 0.005—0.05 克纳米碳管，反应过程用超声波振荡器充分分散。

镀覆时最佳装载量为 100 毫升镀液中加入 0.01—0.03 克纳米碳管。此时镀液分散较好，且施镀过程中镀液没有出现粘稠现象。

表 1 镀镍锌组分和条件

配 方	成分含量 (g/L)
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	30-50
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	60-80
柠檬酸钠	150-170
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	70-90
ZnSO_4	90-110
PH 值	8.8~9.2
温度 (℃)	30~40

5.对镀后纳米碳管进行退火处理，以获得更为连续、致密的化学镀层。退火条件是：温度 600℃，压力 14.7KPa，在真空炉中进行，保温时间为 1 小时，降温时间为 2 小时。

利用透射电镜观察对比镀前后及热处理前后镀层形貌，可以看到镀后纳米碳管外表面复合镀层包覆率高，包覆完整。说明该法镀镍锌有较强的均镀能力。热处理后镀层连续、致密、光滑。用电子能谱分析测试镀层的组成，可知镀层表面有镍及锌元素存在。通过电子束在纳米碳管镀层表面纵向扫描，从镍元素能级跳跃可观测到在镀层表面有大量的镍存在，从钴元素能级跳跃也可观测到镀层表面有锌存在。由此可推断，镀后碳纳米管外表面被镍锌合金紧密均匀包覆，热处理可使镀层连续、致密、光滑。