

# 金属镍在碳纳米管薄膜上的电结晶

王升高,孔曾杰,蒋宗炎,杜祖荣,汪建华

(武汉工程大学等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

**摘 要:**为了使碳纳米管表面产生某些含氧官能团,使其疏水性表面变为亲水性表面,采用兼具有酸性和氧化性的硝酸和硫酸水溶液对碳纳米管进行表面氧化处理,并利用红外光谱表征了碳纳米管的表面结构.制备了初始浓度为 0.5 g/L 的碳纳米管悬浮液,运用复合电沉积方法在不锈钢基体表面制备碳纳米管薄膜,同时在硫酸镍基础电解液中研究了沉积时间对镍晶粒在碳纳米管薄膜上沉积的表面形貌和微观结构的影响.结果表明:经过混酸氧化处理后的碳纳米管表面拥有丰富的羧基和羟基等含氧官能团;沉积初期镍晶粒在碳纳米管薄膜中的结晶形态呈颗粒状,其结晶位置仅位于碳纳米管表面少数部位,随着沉积时间的延长,镍晶粒在碳纳米管薄膜中逐渐形成连续不断的金属层.此外,碳纳米管的存在促进了镍晶粒(111)晶面的生长,影响了特征峰相对强度的变化及晶粒尺寸的减小.

**关键词:**复合电沉积;碳纳米管薄膜;镍;电结晶

**中图分类号:**TB383

**文献标识码:**A

**doi:**10.3969/j.issn.1674-2869.2013.03.010

## 0 引 言

金属电结晶过程的研究不仅能构筑及解释金属沉积的机理,而且对实际应用具有广泛的指导意义.众所周知,金属电结晶过程是金属电沉积的初期阶段,其主要经历形核和生长两个过程.在金属电沉积过程中,电结晶阶段所得金属沉积层或颗粒的微观结构和性质决定了后续的电沉积过程及最终金属沉积层的形貌、结构和性能,因此一直是研究的热点<sup>[1-2]</sup>.虽然有关金属电结晶的研究已经取得了大量的成果,但金属在 CNTs 薄膜上的电结晶过程却鲜有报道.本文采用复合电沉积方法在不锈钢基体表面制备 CNTs 薄膜,然后通过控制沉积时间在 CNTs 薄膜上沉积金属镍,并研究了不同沉积时间对镍晶粒在 CNTs 薄膜上的表面形貌和微观结构的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 CNTs 表面的修饰

称取适量 CNTs,依次加入 20 mL 浓硝酸和 60 mL 浓硫酸,并在 60 °C 下超声振荡 120 min,冷却后过滤,去离子水洗涤至中性,放入真空干燥箱中干燥.

### 1.2 CNTs 薄膜和镍电沉积层的制备

将适量表面修饰后的 CNTs 放入去离子水中,超声振荡获得 CNTs 悬浮液,并采用复合共沉积方法制备 CNTs 薄膜.工艺条件为:电压 30 V, CNTs 浓度 0.5 g/L,沉积时间 30 min,温度为 35 °C.

镀镍溶液采用传统的 Watts 镀液,其主要成分为:250 g/L  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 35 g/L  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 35 g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$  等.工艺条件为: pH 为 4.5,温度为 35 °C,电流密度为 6 A/dm<sup>2</sup>.

### 1.3 结构与性能表征

采用 NICOLET-6700 红外光谱仪对 CNTs 表面所带有的官能团进行检测.采用 JSM-5510LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察沉积层的表面形貌.采用 XD-5A 型 X 射线衍射仪分析沉积层的微观结构.

## 2 结果和讨论

### 2.1 CNTs 表面修饰的分析

图 1 为 CNTs 混酸氧化修饰前后的 FTIR 图.从图中可以看出,经过混酸处理后的 CNTs 在 3 348 cm<sup>-1</sup> 处出现的一 OH 峰明显增强,其次在 1 637 cm<sup>-1</sup> 处出现明显的 C=O 峰及在 1 384

收稿日期:2013-03-01

基金项目:国家自然科学基金(51272187 和 51072140);湖北省高等学校优秀中青年团队项目;湖北省教育厅科学研究重大项目(Z200715001 和 T201004);武汉市科学带头人计划(201150530151)

作者简介:王升高(1969-),湖北天门人,博士,教授.研究方向:低温等离子体技术及其应用.

$\text{cm}^{-1}$  出现了 C—C 结构峰,同时在 668、500、431  $\text{cm}^{-1}$  处还出现了 C—O 结构峰<sup>[3,4]</sup>. 这表明经混酸处理能使 CNTs 表面拥有丰富的含氧官能团,提高了 CNTs 的表面活性和亲水性.

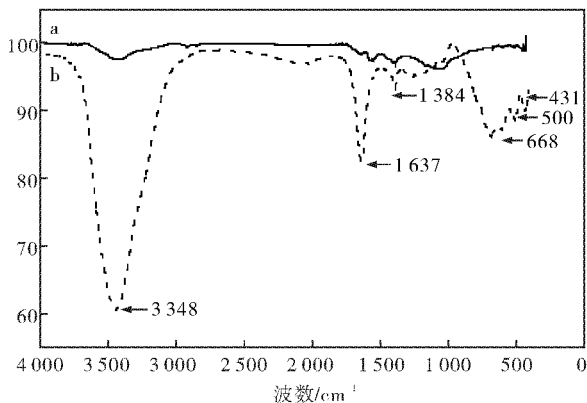


图1 碳纳米管红外谱图(a—原始碳纳米管;  
b—混酸处理后的碳纳米管)

Fig. 1 FTIR spectrum of CNTs (a—as-produced CNTs;b—CNTs/mixed acid)

## 2.2 CNTs 薄膜表面形貌的分析

图2为CNTs薄膜的SEM图.从图2a中可以看出,在电场的作用下,CNTs电泳到金属电极表面,并随机分布形成连续的CNTs薄膜,这与文献[5—7]所报道的结果有类似之处.此外,在高倍电镜下(如图2b所示),CNTs之间呈三维网络交连状态,这有利于后期镍离子在其表面沉积.

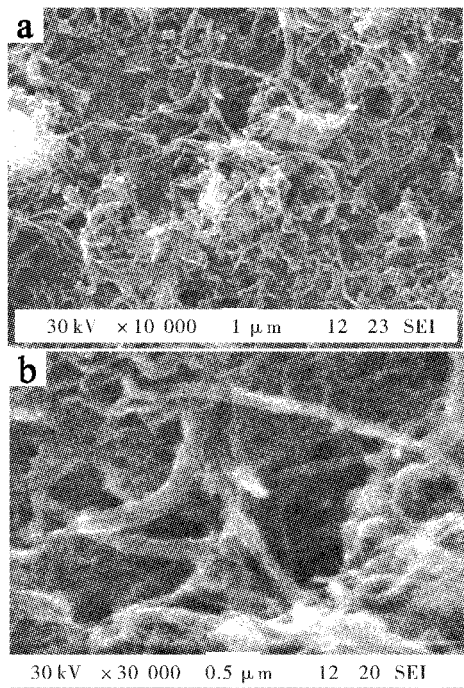


图2 碳纳米管薄膜的表面形貌图  
(a.  $\times 10\,000$ , b.  $\times 30\,000$ )

Fig. 2 Surface morphology of CNTs film  
(a.  $\times 10\,000$ , b.  $\times 30\,000$ )

## 2.3 镍在CNTs薄膜中结晶形态的分析

图3为镍在CNTs薄膜上不同沉积时间的SEM图.从图3a中可以看出,电沉积初期,沉积的镍以单个晶粒零星分布在CNTs表面少数部位,形态呈颗粒状.其原因可能是CNTs表面存在部分缺陷,而缺陷部位在电场作用下发生尖端放电效应,促使镍离子优先在其表面形核.同时,由于镍晶粒的各个晶面具有不同的生长速度,导致所形成的晶粒呈颗粒状<sup>[8—11]</sup>.随着沉积时间的延长,更多的镍离子在CNTs薄膜中形核长大,最终CNTs薄膜被还原的镍晶粒掩埋形成准连续的镍沉积层(如图3b和3c所示).

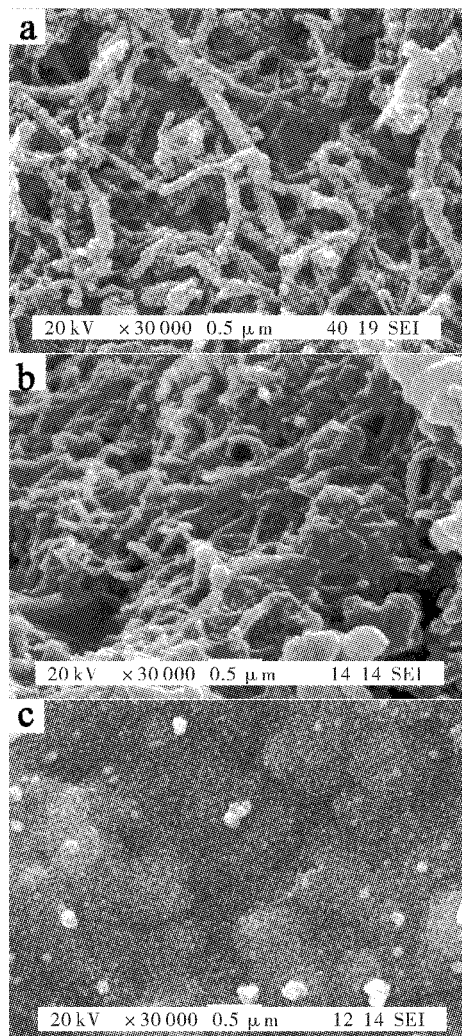


图3 镍在CNTs薄膜中的表面形貌图  
(a)2 min,(b)5 min,(c)10 min

Fig. 3 Surface morphology of nickel coatings on the CNTs film (a)2 min (b)5 min (c)10 min

## 2.4 镍在CNTs薄膜中微观结构的分析

图4为镍在CNTs薄膜上不同沉积时间的XRD图.与纯镍层的XRD图谱相比,CNTs的存在促进了镍晶粒(111)晶面的生长和影响了特征峰相对强度的变化.正如相关文献[12—15]中所

述,由于 CNTs 与镍的晶体结构及点阵常数相差较大,为了使体系的能量最低,镍与 CNTs 的界面间需要以一定的界面相匹配关系生长,最终导致镍晶粒的晶面取向和相对强度发生变化.另外,从 XRD 图谱中还可以看出,镍电沉积层中镍的特征峰比纯镍层中镍的特征峰明显宽化,表明 CNTs 的存在也可以减小沉积层中镍晶粒的尺寸.

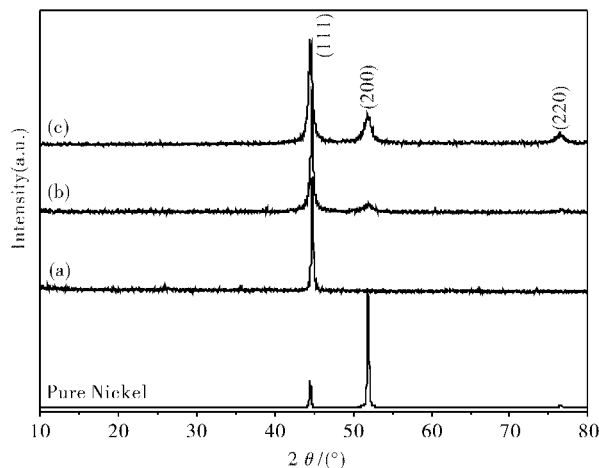


图 4 镍在 CNTs 薄膜中的微观结构图

(a)2 min, (b)5 min, (c)10 min

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of nickel coatings on the CNTs film (a)2 min (b)5 min (c)10 min

### 3 结 语

a. 镍在 CNTs 薄膜中结晶形态呈颗粒状,其结晶位置仅在 CNTs 表面少数部位.此外,CNTs 的存在也使得镍沉积层的生长方式被扰乱,促进了镍晶粒(111)晶面的生长和影响了特征峰相对强度的变化及晶粒尺寸的减小.

b. 通过分步复合电沉积的方法能够制备碳纳米管功能梯度镀层,同时这为以后提高复合镀层中 CNTs 的含量提供了新的思路.

### 致谢

本研究得到国家自然科学基金委员会、湖北省教育厅和武汉市科学技术局等提供的资金资助,在此一并予以衷心的感谢!

### 参考文献:

- [1] 李强, 辜敏, 鲜晓红. 铜电结晶的研究进展[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 483-490.
- [2] 岳俊培, 杨防祖, 田中群, 等. 钎镍合金在玻碳电极上电结晶机理[J]. 物理化学学报, 2011, 27(6): 1446-1450.
- [3] Shaffer M S P, Fan X, Wingle A H. Dispersion and packing of carbon nanotubes[J]. Carbon, 1998, 36: 1603-1612.
- [4] Stobinski L, Lesiak B, Kóvér L, et al. Mutiwall carbonnanotubes purification and oxidation by nitric acid studied by the FTIR and electron spectroscopy methods[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 501: 77-84.
- [5] Cho J, Konopka K, Roźniatowski K, et al. Boccaccini. Characterisation of carbon nanotube films deposited by electrophoretic deposition[J]. Carbon, 2009, 47: 58-67.
- [6] Thomas B J C, Shaffer M S P, Freeman S, et al. Boccaccini. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes on metallic surfaces[J]. Key Engineering Materials, 2006, 314: 141-146.
- [7] Thomas B J C, Boccaccini A R, Shaffer M S P. Multi-walled carbon nanotube coatings using electrophoretic deposition (EPD)[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2005, 88: 980-982.
- [8] 冯辉, 张勇, 卫应亮, 等. 复合电沉积 Ni-MWCNTs 及镍电结晶的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 229-232.
- [9] Arai S, Endo M, Kaneko N. Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrode-position[J]. Carbon, 2004, 42: 641-644.
- [10] An B G, Li L X, Li H X. Preparation of carbon nanotube composite material with metal matrix by electroplating [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2005, 15: 1045-1048.
- [11] Khabazian S, Sanjabi S. Successful incorporation of multi-walled carbon nanotubes in nickel electrodeposited coating by electrophoresis[J]. Applied Surface Science, 2011, 257: 9366-9370.
- [12] 王为, 郭鹤桐, 高建平, 等. 复合镀层中  $ZrO_2$  微粒对基质 Ni 晶体结构的影响[J]. 应用化学, 1997, 14(1): 6-10.
- [13] 马明硕, 常立民, 徐利. 双脉冲电沉积 Ni-SiC 复合镀层的摩擦学性能[J]. 材料保护, 2010, 43(1): 19-21.
- [14] Chen L, Wang L P, Zeng Z X, et al. Influence of pulse frequency on the microstructure and wear resistance of electrodeposited Ni- $Al_2O_3$  composite coatings[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201: 599-605.
- [15] Sohrabi A, Dolati A, Ghorbani M, et al. Nanomechanical properties of functionally graded composite coatings: Electrodeposited nickel dispersions containing silicon micro- and nanoparticles [J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 121: 497-505.

## Electrocrystallization of nickel on carbon nanotubes film

**WANG Sheng-gao ,KONG Zeng-jie ,JIANG Zong-yan ,DU Zu-rong ,WANG Jiang-hua**

(Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced Materials of Hubei Province, Wuhan 430074,China)

**Abstract:** To generate some oxygen-containing surface groups at the carbon nanotubes(CNTs) surface, which converts the hydrophobic surface into hydrophilic surface, carbon nanotubes were oxidized by using the mixture of nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ) and sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) with strong acidity and oxidizability, and characterized by using the infrared spectroscopy (IR). Carbon nanotubesfilm was fabricated from carbon nanotubes suspensions with an initial concentration of 0.5 g/L by electro-deposition on the stainless steel. The effects of the deposition time on the surface morphology and microstructure of nickel on the CNTs film were investigated by using sulfuric nickel electrolyte. The results show that hydroxylic groups and carboxylic groups generate on the surface of CNTs after the mixed acid treatment. In the early stage of nickel electrodeposition on the CNTs film, nickel is deposited as graininess morphology on some parts of the surface of CNTs. With prolonging the time of deposition, the deposit layer of nickel progressively increases on the CNTs film, leading to a quasi-continuous nickel layer. In addition, the presence of CNTs promotes the growth of the (111) crystal plane of the nickel crystallites, effects the change of the characteristic peak relative intensity and the grain size decrease.

**Key words:** electrodeposition; CNTs film; nickel; electrocrystallization

本文编辑:龚晓宁