

# 复合电沉积 Ni-MWCNTs 及镍电结晶的研究

冯 辉, 张 勇, 卫应亮, 陈俭民, 崔亚锋, 张天记, 冯少彬

(郑州轻工业学院 河南省表面科学重点实验室, 河南 郑州 450002)

**摘 要:** 研究了水平阴极方式复合电沉积 Ni-MWCNTs(Ni-多壁碳纳米管)。采用硫酸镍基础电解液, 添加适当表面活性剂和光亮剂, MWCNTs 为 2~2.5 g/L, 电流密度为 2.5 A/dm<sup>2</sup> 时, 获得的 Ni-MWCNTs 沉积层结构致密, 复合沉积层中 MWCNTs 含量达 22.45%。复合电沉积层表面微观形貌照片显示, MWCNTs 在复合电沉积层中占主要体积, 镍的电结晶形态呈球形, 结晶点位置位于 MWCNTs 管壁缺陷处及部分管端处, MWCNTs 的管端和管壁缺陷处的 Ni 晶粒相互连接, 形成牢固的复合沉积层。复合电沉积层中 MWCNTs 含量受电解液中 MWCNTs 浓度、电流密度以及光亮剂影响, 在 MWCNTs 上的 Ni 沉积层连续性直接受 MWCNTs 管壁上缺陷的数量和连续性影响, 形成晶核的缺陷尺度至少在 1 nm 以上。

**关键词:** 复合电沉积; 多壁碳纳米管; 水平阴极方式; 电结晶

**中图分类号:** TB383

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2009)02-0229-04

纳米复合电沉积技术可将纳米尺度的材料与金属粒子微观的均匀混合, 形成具有一定机械强度、厚度及复合量可控制的稳定结构的复合材料。因此, 近年来以各种纳米粉体为复合材料的复合电沉积技术已成为研究热点<sup>[1-6]</sup>。纳米碳管是一种新型的碳材料, 具有储氢、传感器、场发射、电催化<sup>[7]</sup>等许多特殊性质及潜在的用途, 但制备工艺通常对纳米碳管复合材料的特性有较大影响<sup>[8-10]</sup>。本研究尝试采用复合电沉积成形方法制备 Ni-MWCNTs 电极, 并探讨复合电沉积方式和工艺条件对纳米碳管复合电沉积影响以及电结晶机制分析。

## 1 实 验

### 1.1 MWCNTs 材料前处理

MWCNTs 为中科院金属研究所提供粗制品, 与 10% KOH 混合研磨, 浓 HNO<sub>3</sub> 煮沸 60 min, 10% HF 浸泡 60 min, 清洗至 pH 中性后烘干备用。

### 1.2 Ni-MWCNTs 复合材料的制备和性能测试

采用复合电沉积方法制备 Ni-MWCNTs 复合材料。复合电沉积方式为阴极水平放置, 在电解液中加入适量处理后的 MWCNTs, 电沉积前先强烈搅拌 5 min, 使 MWCNTs 充分分散并悬浮在电解液中, 然后再开始电沉积。其阴极基体材料选用不锈钢 (1Cr18Ni9Ti), 尺寸为 30 mm×50 mm×0.5 mm, 经 180°

水性砂纸打磨后, 在 HCl (1.19) 5%+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1.84) 10% 的浸蚀液中浸蚀活化 10 min, 蒸馏水冲洗、电化学钝化处理后进行复合电沉积 60 min。复合电沉积镀液组成为: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O 1.25 mol/L, NaCl·6H<sub>2</sub>O 0.1 mol/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.58 mol/L, MWCNTs 1~5 g/L, 适量表面活性剂和添加剂。工艺条件为: 50 °C, pH 4.1, 电流密度 1~5 A/dm<sup>2</sup>。

复合电沉积层表面微观形貌采用 JSM-6360 扫描电子显微镜观测。

镀层中 MWCNTs 含量的测定: 剥离复合镀层后裁减为 1 cm<sup>2</sup> 大小, 用精密分析天平称重(感量 0.0001 g)后, 热 HNO<sub>3</sub>(1:1)溶解, 微滤(滤孔为 0.22 μm)滤出 MWCNTs, 烘干、称重、计算 MWCNTs 的净含量及镀层中 MWCNTs 的百分含量。

## 2 结果及分析

### 2.1 Ni-MWCNTs 复合电沉积技术

MWCNTs 具有长径比大、尺度小、比表面大、体积密度小、自身导电等物理特征, 在电解液中浓度高时容易团聚。因此采用通常复合电沉积方式无法获得高 MWCNTs 含量的 Ni-MWCNTs 复合沉积层。通常复合电沉积有阴极侧立、包埋和平卧等方式。本试验采用阴极平卧方式, 电沉积前先强烈搅拌, 使 MWCNTs 获得充分分散, 然后再进行电沉积, 电沉

收到初稿日期: 2008-01-23; 收到修改稿日期: 2008-03-17

基金项目: 国家自然科学基金资助 (20576126); 河南省自然科学基金资助 (072300420010)

作者简介: 冯 辉, 男, 1956 年生, 副教授, 郑州轻工业学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450002, 电话: 0371-63556510, E-mail: fenghui@zzuli.edu.cn

积开始时停止搅拌。由于 MWCNTs 在重力作用下, 缓慢沉降至阴极表面, 因此 MWCNTs 不断到达阴极, 并不断地与 Ni 形成复合沉积层。采用水平阴极方式所获得的复合沉积层外观呈黑色绒毛状, MWCNTs 含量达到 22.45%。

## 2.2 Ni 与 MWCNTs 复合电沉积过程

图 1 是 Ni-MWCNTs 复合沉积层的微观形貌。可以明显看出, MWCNTs 管壁表面上仅有少数部位上有 Ni 晶粒, (如图 1a 中箭头 2, 图 1b 中箭头 2、3), 而在 MWCNTs 管壁表面上没有连续的 Ni 镀层(如图 1b 中箭头 4)。在 MWCNTs 管端上, 有的可形成晶核并长大成晶粒(如图 1a 箭头 1 所示), 而另一些管端上则没有晶粒(如图 1b 箭头 1 所示), Ni 晶粒形态呈球形, 与文献[4]的试验结果有相似之处。

当 MWCNTs 与 Ni 进行复合电沉积时, 其电结晶过程可能是 MWCNTs 管端或管壁上缺陷部位与基底金属上的缺陷部位较靠近, 电结晶时在那里形成晶核并长大, 因此 MWCNTs 与基底金属互相连接, 形成与阴极导电连接基础。进一步是 MWCNTs 在缺陷部位相互靠近的位置上形成晶核, 并逐步长大, 将 NWNTs 相互连接起来(见图 1b 箭头 2)。

由于 MWCNTs 在管壁上的缺陷数量较少, 故共沉积时只有少量的 Ni 在适合结晶的位置形成晶粒(见图 1a)。

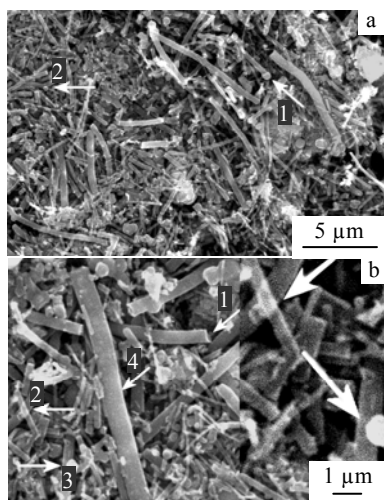


图 1 MWCNTs 复合沉积层的 SEM 照片

Fig.1 SEM photographs of the MWCNTs composite materials:

(a)with Ni grains and (b) without Ni grains

## 2.3 电结晶成核缺陷的最小尺度

在最初的电沉积时, 部分 MWCNTs 与基底金属形成导电连接后, 由于 MWCNTs 也是良好导电材料,

进一步的电沉积过程就是 Ni 在 MWCNTs 的电结晶过程。金属电结晶时, 可在基体原有的晶面上外延, 也可以形成新晶核, 然后长大, 但在 MWCNTs 上, 没有可供外延的晶面, 只能形成新晶核, 因此必需有一个缺陷, 以适合形成新晶核的需要。在 MWCNTs 管壁表面层, 正常的结构是碳 6 元环结构, 其最大尺度约 0.34 nm。显然, 在碳 6 元环中间的尺度空间内仅能容纳 1 个 Ni 原子(Ni 0.27 nm), 无法形成稳定的晶核。

在 MWCNTs 制备的过程中, 当 MWCNTs 的生长受到某种因素影响时, 有可能产生 5 元环和 7 元环的变异, MWCNTs 在进行酸处理时, 不稳定的 5 元环和 7 元环将被破坏形成缺陷, 其最小尺度约为 3 个正常 6 元环的尺度(1 nm 左右)。因此可认为, Ni 在电沉积过程中, 适合形成新晶核的缺陷最小尺度可能是大于或等于 1 nm。

在 MWCNTs 管端上, 有的可形成晶核, 并长大成晶粒, 但另一些管端却没有晶粒, 其原因与 MWCNTs 管壁层数有直接关系。当 MWCNTs 管壁层数较多时, 其中心孔直径有可能小于 1 nm, 因此, 部分管端没有 Ni 晶粒。

## 2.4 电沉积层连续性及影响因素

晶粒的各个晶面虽然不同, 但在较高过电位下, 还原的金属原子具有较高能量, 可在各个晶面同时生长, 因此所形成的晶粒呈球形。

如果将 MWCNTs 看作为电沉积基体, 是否能在 MWCNTs 上获得连续的 Ni 电沉积层, 直接依赖于基体上(MWCNTs)的缺陷数量及缺陷是否连续。当缺陷数量较少且不连续时, 尽管电沉积过程中阴极极化较大, 却不能在晶胞与基体夹角处形成新晶核, 也无法获得连续的电沉积层。Ni 在 MWCNTs 上电沉积时, 相邻晶核之间尺度较小时, 在长大过程中有可能相互连接在一起, 如果相邻晶核之间尺度较大, 则不能形成连续的电沉积层, 而相邻晶核之间的尺度取决于相邻缺陷之间的尺度, 因此相邻缺陷之间的尺度是能否形成连续电沉积层的重要影响因素。

## 2.5 MWCNTs 的分散与添加剂

由于 MWCNTs 长径比大、直径小、容易团聚, 若在阴极区 MWCNTs 浓度小, 则影响复合沉积层中 MWCNTs 含量, 浓度大则容易产生团聚。采用平卧阴极方式, 先强烈搅拌, 然后停止搅拌开始电沉积。MWCNTs 在重力作用不断向阴极沉降, 其浓度随时间增大, 但复合电沉积过程也同时进行, 使沉降至阴极表面的 MWCNTs 不断进入沉积层中而被消耗。

表面活性剂可吸附在 MWCNTs 上, 有利于 MWCNTs 的分散, 本实验采用阴离子表面活性剂(十

二烷基硫酸钠)和阳离子表面活性剂(十六烷基三甲基溴化铵), 其对 MWCNTs 的影响似乎不是主要因素, 有待进一步试验探明。

光亮剂对复合沉积层的结构有较大的影响。当电解液中没有光亮剂时, 所得复合沉积层结构疏松, MWCNTs 上的 Ni 晶粒容易脱落。当电解液中含有光亮剂时, 复合沉积层结构致密, Ni 与 MWCNTs 结合紧密。由于光亮剂对 Ni 的阴极过程有较大阴极极化作用,  $\text{Ni}^{2+}$  穿过光亮剂在阴极表面的吸附层时, 具有更大的动能。

## 2.6 电沉积层中 MWCNTs 含量与电解液中 MWCNTs 含量的关系

图 2 是复合沉积层中 MWCNTs 含量与电解液中 MWCNTs 含量的关系。电解液中 MWCNTs 含量达到 2~2.5 g/L 时, 复合沉积层中 MWCNTs 含量最大(22.45%), 进一步增大电解液中 MWCNTs 含量时, 复合沉积层中 MWCNTs 含量反而减少。由图 2 可知, 镀层中 MWCNTs 含量达到 22.45% 时, MWCNTs 已经占据了镀层的主体, 因此, 进一步增加电解液中 MWCNTs 含量, MWCNTs 团聚将导致近阴极区分散的 MWCNTs 浓度下降。当采用更高的 MWCNTs 浓度时, 近阴极区分散的 MWCNTs 浓度会有一定回升, 复合沉积层中 MWCNTs 含量也相应升高。

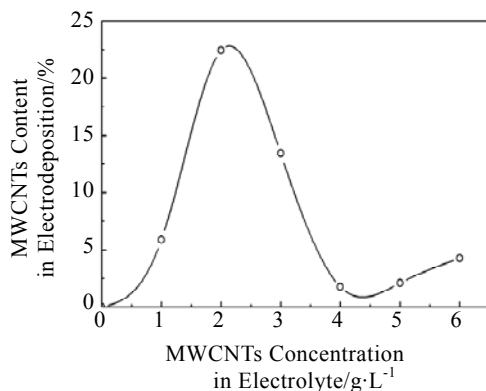


图 2 镀层中 MWCNTs 含量与电解液中 MWCNTs 浓度的关系

Fig.2 Relation of MWCNTs content in composite electrodeposition and MWCNTs concentration in electrolyte

## 2.7 电沉积层中 MWCNTs 含量与电流密度的关系

当镀液中 MWCNTs 含量为 3 g/L 时, 不同电流密度下沉积层中 MWCNTs 的含量如图 3 所示。可见, 电沉积开始时, 增大电流密度, 沉积层中 MWCNTs 含量相应增大, 当电流密度大于  $2.5 \text{ A/dm}^2$ , 沉积层中 MWCNTs 含量相应降低。由于阴极有少量的氢气析出, 对 MWCNTs 有一定搅拌作用, 影响 MWCNTs 靠

近阴极。在  $2.5 \text{ A/dm}^2$  电流密度下可获得镀层中最大的 MWCNTs 含量。

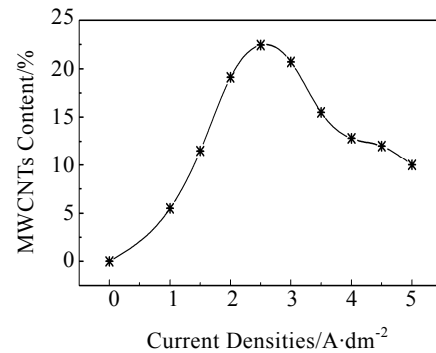


图 3 复合沉积层中 MWCNTs 含量与电流密度的关系

Fig.3 Relation of MWCNTs content in composite materials and current densities

## 2.8 电解液中 MWCNTs 含量不同时镀层微观形貌

当电解液中 MWCNTs 含量为 1 g/L 时, 镀层形貌如图 4a; MWCNTs 含量为 2 g/L 时, 镀层形貌如图 4b。当 MWCNTs 含量较低时, 不仅使镀层中 MWCNTs 含量低, 而且微观上有缺陷, 如图 4a 中显示黑色部位。这是由于 MWCNTs 在自然沉降过程中进行 Ni 复合电沉积时整个镀层也有一定的应力分布, MWCNTs 量少时, 应力导致中部出现空缺。提高 MWCNTs 含量时, 这种状况有一定程度的改善(如图 4b), 缺陷减小, MWCNTs 分布更均匀。

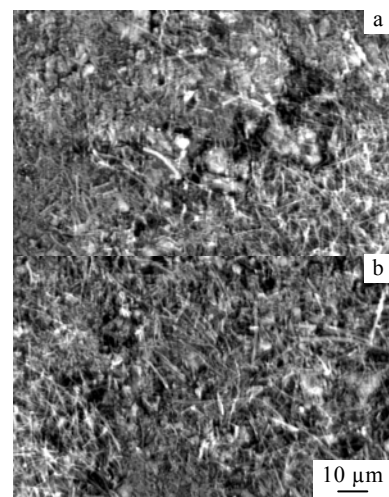


图 4 电解液中 MWCNTs 不同浓度的镀层形貌

Fig.4 Effect of MWCNTs content in electrolyte on the SEM micrographs of composite coatings: (a) MWCNTs 1 g/L and (b) MWCNTs 2 g/L

### 3 结 论

1) 采用电沉积法制备 Ni-MWCNTs 复合沉积层可获得最大含量的 MWCNTs(22.45%)。复合沉积层中 MWCNTs 含量受电解液阴极极化特性影响较大, 电解液中不含光亮剂时, MWCNTs 含量较低。表面活性剂有利于 MWCNTs 的分散, 但阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂对沉积层中 MWCNTs 含量的影响没有明显差异。

2) Ni 在 MWCNTs 上电结晶形态呈球形, 并且没有连续的电沉积层, 说明形成晶核的缺陷尺度至少在 1 nm 以上, 晶胞与基体的夹角不能成为新晶核形成的适宜缺陷。因此, 电沉积过程中, 获得连续电沉积层的条件是: 基体表面适宜新晶核形成的缺陷之间的尺度要小于晶粒直径。

#### 参考文献 References

[1] Chen X H, Cheng F Q, Li S L *et al.* *Surface and Coatings*

*Technology*[J], 2002, 155(2~3): 274

[2] Arai S, Endo M. *Electrochemistry Communications*[J], 2003, 5(9): 797

[3] Arai S, Endo M. *Electrochemistry Communications*[J], 2004, 6(10): 1029

[4] Arai S, Endo M, Kaneko N. *Carbon*[J], 2004, 42(3): 641

[5] Surender M, Balasubramaniam R, Basu B. *Surface and Coatings Technology*[J], 2004, 187(1): 93

[6] Sombatsompop N, Sukeemith K, Markpin T *et al.* *Materials Science and Engineering A*[J], 2004, 381(1~2): 175

[7] Baughman R H, Zakhidov A A, Walt A. *Science*[J], 2002, 297(2): 787

[8] Lee S M, Park K S, Choi Y C *et al.* *Synthetic Metals*[J], 2000, 113(3): 209

[9] Fazle Kibria A K M, Mo Y H, Park K S *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2001, 26(8): 823

[10] Prosini P P, Pozio A, Botti S *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2003, 118(1~2): 265

## Composite Electrodeposit of Ni-MWCNTs and the Electrocrystallization of Nickel

Feng Hui, Zhang Yong, Wei Yingliang, Chen Jianmin, Cui Yafeng, Zhang Tianji, Feng Shaobin

(Henan Provincial Key Laboratory of Surface & Interface Science, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

**Abstract:** Multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) were prepared by composite electrodeposit in a horizontal cathode mode. The electrodeposited MWCNTs have dense structure with a MWCNTs content of 22.45 % when using sulfuric nickel electrolyte, surface active solvent and brightener in a MWCNT content of 2~2.5 g/L and a voltaic density of 2.5 A/dm<sup>2</sup>. The SEM results show that the MWCNTs occupy the main volume of composite electrodepositing coating with sphere morphology for the Ni electrocrystallization. The crystallization occurs on the sunken part and the top of tubes where the Ni grains are connected each other to form a solid composite electrodeposits connecting the MWCNTs matrix and crystals. The MWCNTs content of composite electrodeposition are dominated by the MWCNTs concentration, the voltaic density and the brightener, while the connection of nickel deposition layer is dominated by the defects number and the connection of MWCNTs, and the shortest length of defect should be 1 nm at least for nucleation.

**Key words:** composite electrodeposit; multiwall carbon nanotubes (MWCNTs); horizontal cathode mode; electrocrystallization

Biography: Feng Hui, Associate Professor, College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, P. R. China, Tel: 0086-371-63556510, E-mail: fenghui@zzuli.edu.cn