

碳纳米管在铅锡镀液中的分散性研究*

胡正西, 揭晓华, 黄伟溪, 卢国辉

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘要 对碳纳米管进行不同时间的球磨,以聚丙烯酸为分散剂、铅锡镀液为分散介质,制备了用于复合镀的碳纳米管铅锡悬浮液。采用分光光度法测定了悬浮液的沉降比,采用摩擦试验法测定了镀层的摩擦因数。研究了分散剂含量、球磨时间对碳纳米管铅锡悬浮液稳定性的影响,并对其分散机理进行了初步探讨。结果表明,聚丙烯酸在铅锡镀液中能有效地分散碳纳米管。当聚丙烯酸的体积分数为 0.3%、球磨机转速为 300r/min、球磨时间为 6h 时,悬浮液的沉降比最小,复合镀层的摩擦因数也最小。聚丙烯酸对碳纳米管的稳定分散作用主要是通过电空间稳定机制来实现的。

关键词 铅锡电镀液 碳纳米管 聚丙烯酸 球磨

Study on Dispersion of Carbon Nanotubes in Pb-Sn Electroplating Bath

HU Zhengxi, JIE Xiaohua, HUANG Weixi, LU Guohui

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006)

Abstract In order to get homogeneously dispersed carbon nanotubes suspension for composite plating, carbon nanotubes are ball milled for different times and polycyclic acid (PA) is used as a dispersant. Sedimentation ratio is calculated by measuring the absorbance of suspensions and friction coefficient of the composite coatings is measured by friction test. The effects of dispersant content and ball milling times on the dispersive stability of suspension are studied. In addition, the dispersion mechanism is preliminarily discussed. The results show that PA can effectively disperse carbon nanotubes in Pb-Sn electroplating solution. The volume fraction of PA is 0.3%, milling time is 6h and the milling speed is 300r/min, sedimentation ratio is the smallest. The composite coatings have the smallest friction coefficient too. Besides, the dispersion of carbon nanotubes in Pb-Sn electroplating solution with PA mainly results from electrostatics stabilization.

Key words Pb-Sn electroplating solution, carbon nanotubes, polyacrylic acid (PA), ball milling

碳纳米管的分散程度决定了材料的性能,在复合材料改性^[1]、纳米器件的制造^[2,3]及光学应用^[4]等方面均有报道。而碳纳米管在水性介质中的分散研究较多。当分散介质不同时,分散效果也不相同,因此应对碳纳米管在不同分散介质中的不同分散效果进行具体的研究。

复合电沉积技术作为材料表面强化的新技术,具有比单一材料更好的耐磨、耐腐蚀及耐高温等性能。多壁纳米碳管的结构为同心石墨面围成的中空圆柱体,具有特优的自润滑性能^[5],作为复合材料的增强体可显著降低材料的摩擦因数,有效提高抗磨损性能,被认为是制备减摩复合材料的理想增强材料。因此,可利用碳纳米管作为铅锡合金的增强相制备碳纳米管/铅锡复合减摩镀层,而碳纳米管在镀液及镀层中的均匀分散是获得优质镀层的基础。为此,本实验探讨了碳纳米管在铅锡镀液中的分散特征和最佳分散条件。

文献[6-8]一致认为十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基苯磺酸钠以及聚丙烯酸(Polyacrylic acid,简称PA)在水性体系中能很好地分散碳纳米管。故选择以上3种分

散剂,以铅锡镀液作为分散介质做对比实验,确定最合适的分散剂。

1 实验

1.1 原料与仪器

自制的铅锡基本电镀液成分:氟硼酸铅 $Pb(BF_4)_2$ 80g/L,氟硼酸亚锡 $Sn(BF_4)_2$ 20g/L,氟硼酸 HBF_4 160g/L,硼酸 H_3BO_3 25g/L,对苯二酚 1g/L。所用试剂均为分析纯,镀液 pH=1,实验选用去离子水。采用的多壁碳纳米管长度为 5~15 μ m,管径为 60~100nm,纯度大于 95%。

QM-1S P4 型行星式球磨机, KQ-100DE 型数控超声波清洗器, 16 新世纪型紫外可见分光光度计, MPX-2000 型摩擦磨损试验机。

1.2 分散剂含量对分散体系影响的表征

将不同体积分数(液体)或质量分数(固体)的分散剂加入到试管中,然后加入未经球磨的碳纳米管,使碳纳米管质量浓度均为 1g/L。在超声清洗器中分散处理 30min,得到均

匀的悬浮液,测定其吸光度。将悬浮液静置一段时间后,部分碳纳米管沉淀而使悬浮液颜色变浅,此时再测定其吸光度。因此,可以将镀液吸光度的变化率作为碳纳米管分散稳定性好坏的判据。具体实验步骤如下:采用紫外可见分光光度计,入射光波长选定为 400nm,测量分散处理完毕时镀液的吸光度 A_0 以及静置 1h 后镀液的吸光度 A_1 ,采用 $E=(A_0 - A_1)/A_0$ 作为相对沉降比。

1.3 球磨时间对分散体系影响的表征

先对碳纳米管进行球磨处理,使其长度变短。球磨处理在行星式球磨机上进行,不锈钢球与碳纳米管的质量比为 50:1,球磨机为单向运行,转速为 300r/min。球磨时间分别为 2h、4h、6h、8h、10h。将球磨后的碳纳米管各 1g 分别加入到 1L 铅锡镀液中形成混合液。选取最佳计量的分散剂加入到碳纳米管铅锡混合液中,先后用磁力搅拌器和超声震荡仪各分散处理 30min,静置 4h,测其静置前后的吸光度,计算其相对沉降比。

2 结果与分析

2.1 分散剂的选定

文献[6]认为 CTAB 可作为水性体系碳纳米管的分散剂,最佳用量约为 0.328005g/L。文献[7]认为在水溶液中,十二烷基苯磺酸钠的质量浓度在 0.09~0.5g/L 范围内分散效果相似,稳定性较好。

称取未经球磨处理的碳纳米管 0.01g 置于 2 支试管中,加入铅锡镀液 10mL。称取 CTAB 和十二烷基苯磺酸钠各 0.00328g,分别加入到试管中。将 PA 稀释,制备体积分数为 0.3% 的 PA 铅锡混合液 10mL,再加入碳纳米管 0.01g。将以上 3 支试管充分振荡,然后置于超声波清洗器中振荡 30min。分散效果如图 1 所示,从左到右分别为 CTAB、十二烷基苯磺酸钠和 PA 的分散效果。由图 1 可知,CTAB 分散后出现部分不溶的白色晶体,且部分碳纳米管团聚成较大颗粒,悬浮在镀液中;十二烷基苯磺酸钠分散时,悬浮液中未见大颗粒的团聚体,颗粒分散均匀;而 PA 分散后,镀液的颜色变深,溶液中悬浮大量分散的碳纳米管,分散效果相对较好。

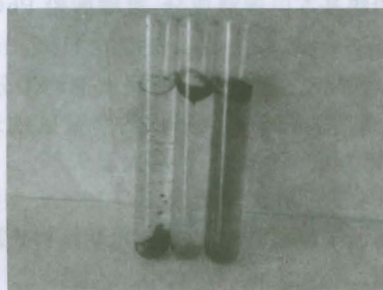


图 1 3 种不同分散剂的分散效果

Fig. 1 Result of carbon nanotubes dispersed by three kinds of dispersant

工业生产中,为防止镀层表面质量下降,铅锡镀液温度一般控制在 10~20℃。若以 CTAB 作分散剂并使用上述剂量,则不能充分溶解,影响分散效果,而且出现团聚现象。

采用十二烷基苯磺酸钠分散,效果并不最好。而 PA 为液体,在低温下不会出现不溶的现象,且悬浮物均匀,因此本实验采用 PA 作为分散剂。

2.2 分散剂量对分散体系的影响

将 PA 稀释,制备体积分数分别为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5% 的 PA 铅锡镀液混合液,加入到试管中。然后分别加入未经球磨的碳纳米管,使碳纳米管质量浓度均为 1g/L,测定其相对沉降比。

图 2 是 PA 的体积分数与相对沉降比的关系图。从图 2 可以看出,当 PA 的用量为 0.3% (体积分数) 时,碳纳米管铅锡悬浮液的沉降比 $E=0.066$ 为最小值,说明此时分散稳定性最好。

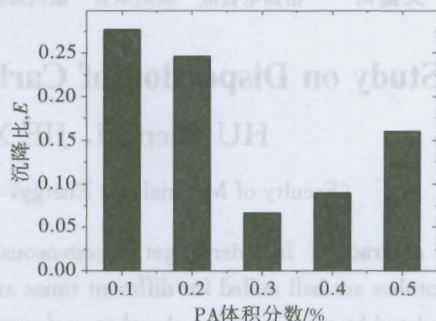


图 2 PA 体积分数与沉降比的关系

Fig. 2 Relationship between volume fraction of PA and sedimentation ratio

分散剂量对纳米悬浮液稳定性有很大的影响。当分散剂用量过少时,颗粒包覆不完全,部分颗粒间会发生团聚生成大颗粒,使纳米悬浮液的稳定性降低;当用量过多时,过量的部分将会溶解在溶液中,达到一定浓度后会与吸附于纳米颗粒表面的分散剂发生缠结,导致纳米颗粒相互聚集成大块而发生絮凝,因此分散剂的用量有一个最佳值。

2.3 球磨时间对分散体系的影响

球磨时间对碳纳米管悬浮液分散稳定性的影响见图 3。

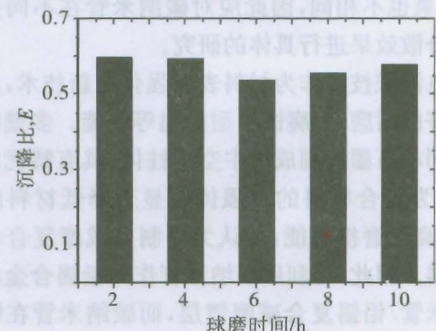


图 3 球磨时间与沉降比的关系

Fig. 3 Relationship between ball milling time and sedimentation ratio

从图 3 可以看出,球磨时间存在一个最佳值,当球磨时间为 6h,悬浮液的分散稳定性最好。在分散剂用量均为 0.3% (体积分数) 的情况下,球磨时间为 2h 时,沉降比较高,稳定性较差,说明分散剂不能充分打开纳米管的团聚体;球

磨一定时间后,分散剂完全包覆于纳米管表面,此时分散稳定性较好;随着球磨时间的继续延长,碳纳米管被打断成短管,其长径比进一步变小,碳纳米管数量进一步增多,此时分散剂已不能完全包覆所有的颗粒,颗粒碰撞的几率增大,引起纳米管的二次团聚,不利于纳米管悬浮液的稳定分散,因此存在一个最佳的球磨时间。

2.4 分散体系对镀层摩擦因数的影响

将上述5杯各1L的镀液先后经磁力和超声分散30min后,再电镀(电流密度为 $2 \times 10^2 \text{ A/m}^2$,阳极为铅板,阴极为铜环,电镀时间为10min,镀层厚度约为 $20 \mu\text{m}$)。在摩擦磨损试验机上测定镀层的摩擦因数(10#机油润滑),测试结果如图4所示(载荷200N)。从图4可以看出,当球磨时间为2h时,摩擦因数为0.15~0.2,当球磨时间为4h或6h时,摩擦因数较低,但振幅较大。600s后,经球磨4h的碳纳米管混合镀液制得的镀层摩擦因数迅速下降,与球磨6h的相当。因此,球磨时间可以选取6h。当球磨时间延长到8h和10h时,摩擦因数升高到0.16以上。

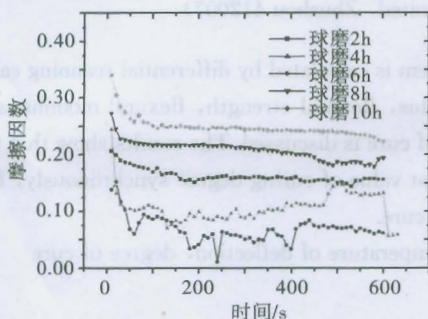


图4 球磨时间与摩擦因数的关系

Fig. 4 Relationship between ball milling time and friction coefficient

在相同的电镀工艺条件下,镀液的分散程度必然影响镀层的摩擦因数,镀液的分散程度越好,进入到镀层中的碳纳米管就能充分地发挥其自润滑作用,从而降低镀层的摩擦因数。因此,选取合适的球磨时间可以获得优质的减摩擦镀层。

3 分散剂 PA 对碳纳米管分散稳定性机理讨论

DLVO 理论认为,分散剂对纳米粒子的主要作用是极大地增强颗粒间的排斥作用能。为了获得分散均匀、稳定的纳米悬浮液体系,通常采用以下3种稳定机制^[9]。

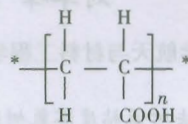
(1)静电稳定机制,又称双电层分散。通过调节溶液 pH 值使纳米颗粒表面产生一定量的表面电荷,处于溶液中的纳米颗粒通过吸附溶液中的表面电荷而在纳米颗粒表面形成双电层,借助于纳米颗粒间双电层之间的排斥力,减弱颗粒之间的吸引力,从而实现纳米颗粒的分散。

(2)空间位阻稳定机制。在悬浮液中加入一定量不带电的高分子化合物,使其吸附在颗粒表面,形成微胞状态,进而使颗粒间产生排斥,从而达到分散的目的。

(3)电空间稳定机制,即上述2种方法的综合。溶液中的纳米颗粒通过吸附高分子聚电解质,在使颗粒表面静电斥

力增大的同时还可利用高分子聚电解质的大体积来增加空间位阻,使纳米颗粒均匀分散。

PA 是一种聚羧酸阴离子电解质,其结构式为:



PA 通过库仑(电荷-电荷)作用、偶极-偶极作用、氢键及范德华力等作用吸附于碳纳米管的表面,形成一层弹性的覆盖层围绕在纳米管周围,限制了其与周围介质的相互作用,导致其自由能增加而产生排斥力。PA 主链碳原子也可以与碳管表面为数不多的 π 键结合^[10],从而促使 PA 包裹在碳纳米管表面上,被吸附的 PA 分子亲水基-COOH 还会产生部分电离,不仅可有效地改善碳纳米管表面的疏水性,还可减少碳纳米管自身的团聚,有利于碳纳米管在溶液中的均匀分散。另外,PA 大分子溶于水后形成水合胶体,增加了溶液中连续相的密度,从而有效地阻止了分散相颗粒因重力引起的下沉运动,起到一定的稳定作用。

4 结论

(1)PA 作为分散剂对碳纳米管的稳定分散作用主要是通过电空间稳定机制来实现的。(2)以 PA 作为分散剂、铅锡镀液为分散介质,在 PA 的用量为 0.3%(体积分数)、球磨机转速为 300r/min、球磨时间为 6h 的条件下可以形成均匀分散的碳纳米管悬浮液,并且用该悬浮液制备的铅锡碳纳米管复合镀层的摩擦因数最小。

参考文献

- 1 Stevenson James F. 聚合物成型加工新技术[M]. 北京:化学工业出版社,2004
- 2 Han C D, Yoo H J. Studies on structural foam processing. IV. Bubble growth during mold filling[J]. Polym Eng Sci, 1981,21(9):518
- 3 Papanastasiou A C, Scriven L E, Macosko C W. Bubble growth and collapse in viscoelastic liquids analyzed[J]. Non-Newtonian Fluid Mechanics,1984,16:53
- 4 Amon M, Denson C D. A study of the dynamics of foam growth; Analysis of the growth of closely spherical bubbles [J]. Polym Eng Sci,1998,24(13):1026
- 5 Zhang Haiyan, Chen Yiming, et al. The effect of laser power on the formation of carbon nanotubes prepared in CO₂ continuous wave laser ablation at room temperature[J]. Phys B; Condens Matter, 2003, 325:224
- 6 肖奇,王平华,纪伶俐,等.分散剂 CTAB 对碳纳米管悬浮液分散性能的影响[J].无机材料学报,2007,22(6):1122
- 7 庞真丽,蒋武锋,郝素菊,等.碳纳米管在水中分散性能[J].河北理工学院学报,2007,29(1):97
- 8 曹素芝,孙晓刚,李静,等.分散剂对碳纳米管在聚合物基体中分散性能的影响[J].塑料,2008,37(3):42
- 9 杨静漪,李理,蔺玉胜,等.纳米 ZrO₂ 水悬浮液稳定性的研究[J].无机材料学报,1997,12(5):655
- 10 龚书生,等.多壁碳纳米管/聚丙烯酸复合材料的制备及表征[J].华中师范大学学报:自然科学版,2008,42(1):77

(责任编辑 张 竞)