

碳纳米纤维/镍管复合材料的制备

王传新,谢秋实,汪建华,谢海鸥

(武汉工程大学湖北省等离子体化学与新材料重点实验室,湖北 武汉 430074)

摘 要:采用化学镀法在化学纤维布表面覆盖均匀镍层,通过热处理去除基体后获得中空镍纤维管;将其置于化学气相沉积装置中,通过调整合适的氢气和甲烷流量比及气压条件制备了以中空微米镍纤维管为主体结构、碳纳米纤维(CNF)以及金属管体结构为存储介质的碳纳米纤维/镍管复合纤维材料.运用扫描电子显微镜(SEM)分析中空镍纤维及复合纤维管表面形貌,X射线衍射(XRD)对复合纤维管晶相组成进行表征.结果表明,利用模版法制备出的中空镍纤维管孔径在 $10\ \mu\text{m}$ 左右,管壁厚约 $0.5\ \mu\text{m}$;化学气相沉积制备过程中,当微波功率 $500\ \text{W}$,氢气和甲烷流量比 $100:6$,气压 $4.0\ \text{kPa}$,沉积时间 $5\ \text{min}$ 时,复合纤维管外壁和端口内壁均匀沉积长径比较大且直径均匀分布的碳纳米纤维,碳纤维直径约 $50\ \text{nm}$;复合纤维成分为碳纳米纤维、镍和三氯化磷合金相,其中碳纳米纤维表现为石墨相.表面覆盖有碳纳米纤维的镍管复合材料,增加了材料自身的吸附存储和导电性能,可应用于多相催化、电容存储和电极材料等领域.

关键词:碳纳米纤维;镍纤维管;复合材料;化学气相沉积

中图分类号:TM912.9

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2013.01.007

0 引 言

自 1991 年碳纳米管(CNT)被 Iijima 发现以来^[1],由于其特殊的结构和物理化学性能而受到广泛的关注^[2];同时随着研究的持续进行,也促进了纳米尺度上碳纤维(CNF)的研究和发展^[3-4].碳纳米纤维不仅有着一般碳纤维(CF)高比模量、耐腐蚀和热稳定性好等特性外,同时还有着与碳纳米管相似的结构和性质,体现出高机械强度、大比表面积和优良导电性等优点,能够应用于电池电极材料^[5-6]、复合增强材料^[7]、高性能吸附材料^[8]、储氢材料^[9]、催化剂及催化剂载体^[10]等领域.碳纳米纤维制备工艺简单,制作成本低廉,因此具有广阔的应用前景.

近些年来针对碳纳米纤维的制备,国内外进行了大量的研究,主要方法有电弧法、激光蒸发法和化学气相沉积法(CVD)^[11-12].其中化学气相沉积法所得碳纤维由于纯度和产量高,且通过反应参数的调整可进行不同尺寸和结构的控制,方法简单易行,是理想的纳米碳纤维制备方法.但纳米碳纤维尺寸较小,且不易溶于水或有机溶剂,生长过程产生的相互缠绕易发生团聚,严重制约它的应用.为解决碳纳米纤维应用上的不足,可将纳米

碳纤维负载在具有宏观形貌结构的载体上构成复合增强材料,不仅可以使纳米碳纤维固定化,又可较好的发挥其吸附性强和导电好等特点.

为此,本文利用化学镀及前驱体处理法制备出中空金属纤维管;后采用化学气相沉积法,以中空镍管为主体,沉积上致密的碳纳米纤维,从而制备出可用于电极材料的 CNF/Ni 复合纤维管材料.

1 实 验

1.1 中空纤维管的制备

实验中采用含 60%涤纶和 40%腈纶的化纤布为前驱体,其纤维直径约为 $10\ \mu\text{m}$,按以下步骤进行制备:

a. 前驱体预处理:将前驱体放置于乙醇溶液超声处理 $15\ \text{min}$,干燥后用体积比为 $4:1\ \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 HNO_3 混合溶液对基体进行粗化 $20\ \text{s}$,后用去离子水清洗干净,得到表面预处理后的前驱体;

b. 敏化—活化:将上述预处理后的前驱体浸入浓度 $40\ \text{g/L}\ \text{SnCl}_2$ 和 $80\ \text{mL/L}\ \text{HCl}$ 混合溶液中, $2\ \text{min}$ 后取出,滤干后放入质量浓度 $0.25\ \text{g/L}\ \text{PdCl}_2$ 和 $60\ \text{mL/L}\ \text{HCl}$ 混合溶液中进行活化, $15\ \text{min}$ 后取出,滤干,得到活化后的纤维前驱体;

收稿日期:2012-12-18

基金项目:国家重点基础研究发展计划(No. 2011CB201600);湖北省自然科学基金(No. 2007ABA006);湖北省教育厅重点项目(2007)

作者简介:王传新(1965-),男,湖北荆门人,教授,博士.研究方向:低温等离子体技术.

c. 化学镀镍:将表面具有催化中心的基体放入化学镀液(主要成分为 20 g/L $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、15 g/L $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、25 g/L NaAC 和 15 g/L 络合剂等)中进行化学镀,温度为 84 $^{\circ}\text{C}$,pH 在 4.6~4.9,时间 10 min,得到镍/化纤布复合材料;

d. 前驱体去除:将制备的复合纤维置于氧等离子体装置中,处理时间 1 h,再通入氢气进行还原,冷却后制得中空纤维管。

1.2 碳纳米纤维/镍管复合材料的制备

将上述制备的中空纤维镍管置于微波增强化学气相沉积装置(PECVD)中,以氢气(纯度为 99.99%)为还原性气体,甲烷(纯度 99.99%)为碳源,进行碳纳米纤维的制备。其各种工艺条件如表 1 所示。

表 1 CNF/Ni 纤维管制备工艺条件

Table 1 Conditions in the preparation of CNF/Ni hollow fiber

样品	功率/ W	H_2/CH_4 流量比/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	压力/ kPa	时间/ min
a	300			
b	400	100/8		
c	500		4	5
d	600			
a	500	100/4		
b		100/6		

1.3 表征与测试

采用日本产 JSM-5510LV 扫描电子显微镜观察制备样品表面形貌,采用德国 Bruker 产 D8 Advance X 射线衍射仪对 CNF/镍复合纤维管进行晶相结构分析,使用 $\text{CuK}\alpha$ 射线,范围 20~80 $^{\circ}$ 。

2 结果与讨论

2.1 中空纤维表面形貌

图 1 为所制备中空镍纤维管表面形貌图,从图 1(a)中可以看出纤维成粗细均匀管状,有部分沿管壁呈开口状纤维,其长度可达到 300 μm 以上;图 1(b)中可观察到管壁表面较粗糙,管径约 10 μm ,壁厚在 0.5~1 μm 之间。

2.2 不同制备条件对纳米碳纤维形貌的影响

图 2 为采用化学气相沉积法在单根中空镍纤维上沉积碳纤维的表面形貌图。从图中可看出,在一定的体积流量比、压强和反应时间条件下,随着微波功率的不断提高,中空镍管表面碳纤维逐渐增加。图 2(a)表明,当功率为 300 W 时,镍管表面沉积有大量非碳纤维杂质,部分区域有少量无取向性碳纤维生长。功率较小时低温使得镍催

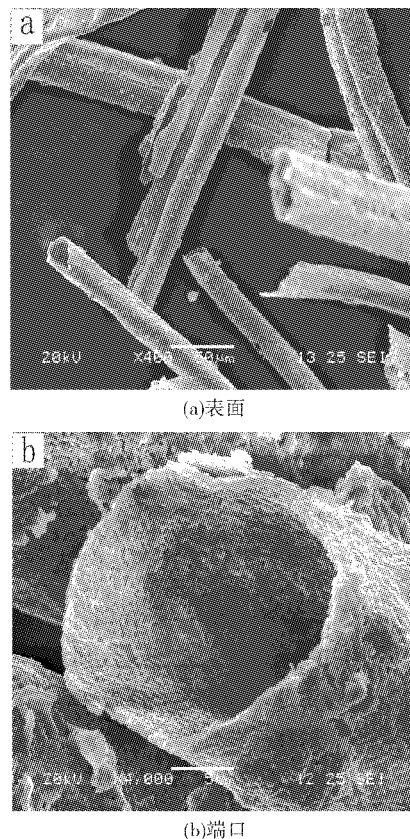


图 1 中空镍纤维管表面及端口 SEM 图

Fig. 1 SEM images of surface and inner port of hollow nickel fiber

化活性较低,在 CH_4 碳源裂解后,大量无定形碳沉积在镍管表面,使镍催化剂快速失活,只能在表面覆盖上一层含有无定形碳和少量碳纤维的碳质层;图 2(b)表明,当功率为 400 W 时,镍管表面出现纳米碳纤维的沉积,生长有致密度较高的碳纤维,直径在 80 nm 左右,直径分布均匀,但纤维长径比较小;图 2(c)表明,当功率为 500 W 时,碳纤维生长趋势明显,有较大长径比,纤维出现明显粗细差别,部分区域出现碳纤维团聚现象,碳纤维尺寸分布在 50~200 nm 之间;图 2(d)表明,当功率达到 600 W 时,碳纤维出现明显团聚现象,且单根碳纤维直径达到 200 nm 以上。由于温度的进一步提高,碳原子活性高,使得碳原子形核率下降且部分碳原子过剩,镍催化剂在高温下易出现团聚现象而导致碳纤维间生长出现团聚现象。

因而在一定的气体体积流量比和压强条件下,当微波功率在 500 W 时,碳纤维有较明显的生长趋势和长径比。

图 3 为一定的压强和沉积时间下,功率 500 W 时,不同碳氢比下镍管表面生长碳纤维形貌图。从图 3(a)中可以看出,当 H_2 和 CH_4 的体积比流量为 100/4 时,镍管表面部分区域有少量碳纤维生长,局部放大图可以看出表面分布的镍催化剂

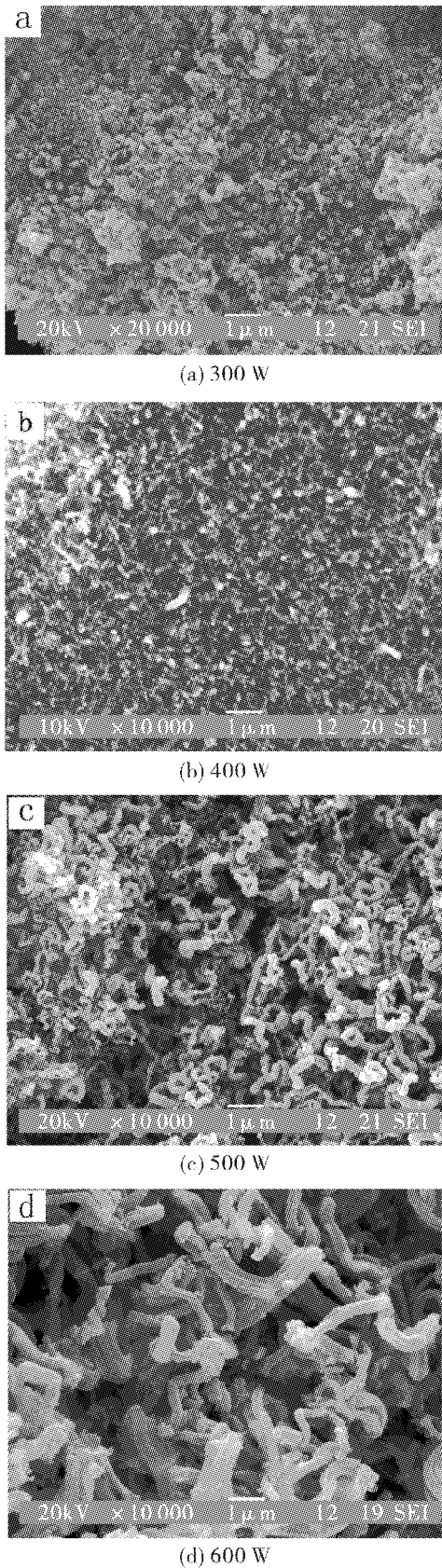


图 2 不同微波功率下沉积碳纤维的 SEM 图

Fig. 2 SEM images of carbon fiber deposited with different microwave power

基体较明显,但并未生长碳纤维.这是由于流量比中 CH_4 的浓度较小,对应等离子体气氛中原子 H

含量较高,对镍管表面有较强刻蚀作用使得表面碳纤维无法正常生长.图 3(b)为 H_2 和 CH_4 体积比流量为 100/6 时碳纤维的生长,可以明显地观察到镍管表面完全包覆有一层均匀碳纤维,局部放大图可看出碳纤维生长趋势良好,直径分布在 50 nm 左右且分布均匀,形成网络状缠绕的碳纤维膜层,纤维顶端有颗粒状物质为镍催化剂,其生长与纳米碳管类似属于顶端生长模式^[13].在合适的实验反应条件下,镍管自身表面催化性能较高且活性碳原子浓度适宜,使得管壁表面镍催化剂吸附、溶解、沉积碳原子过程较快有序进行,形成直径较小的碳纤维结构.

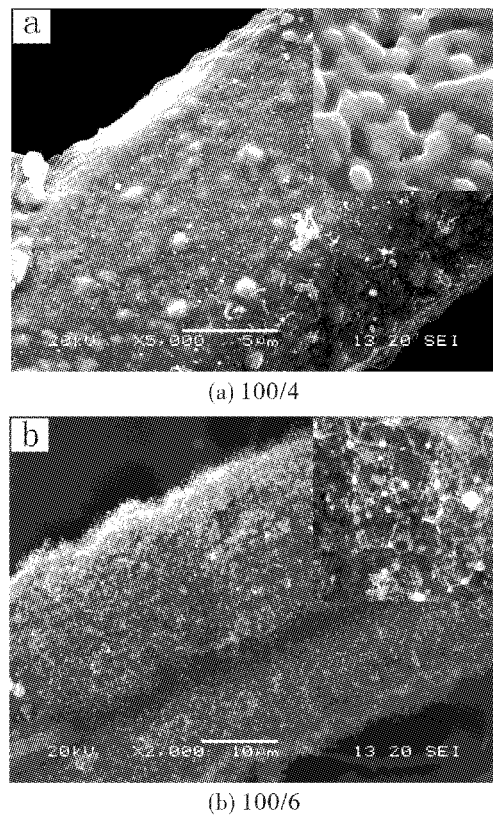


图 3 H_2 与 CH_4 不同体积流量比时沉积碳纤维的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of carbon fiber with different volume flow rates between H_2 and CH_4

2.3 CNF/镍管复合纤维的表征

从图 4(a)中 SEM 图可以看出,在微波功率 500 W,气压 4.0 kPa, H_2 与 CH_4 为 100/6 下沉积生长时,镍管外壁和管状端口内壁均沉积生长有形貌和直径良好的纳米碳纤维网络结构,外壁沉积碳纤维厚度在 3~5 μm 左右,镍管端口内壁沉积生长的碳纤维厚度约 3 μm .局部观察发现表面未生长碳纤维,可能是因为处于样品底部位置,碳原子无法有效扩散导致.图 4(b)为 CNF/镍管复合纤维的 XRD 衍射谱图,可看出在 $2\theta=26.5^\circ$ 处

出现衍射峰,对应 $2\theta=26.4^\circ$ 石墨特征峰(002 晶面),但该峰衍射强度较弱且衍射角度较宽,表明产物的石墨化程度相对较低,与表面沉积碳纤维含量有关;在 $2\theta=44.5^\circ$ 、 51.8° 和 76.2° 处分别为 Ni(111)(200)和(220)的衍射峰,表面催化以镍为基体进行.其余衍射峰为 Ni_3P ,主要为化学镀制备纤维过程中使用的磷酸盐形成的 Ni-P 合金所致.

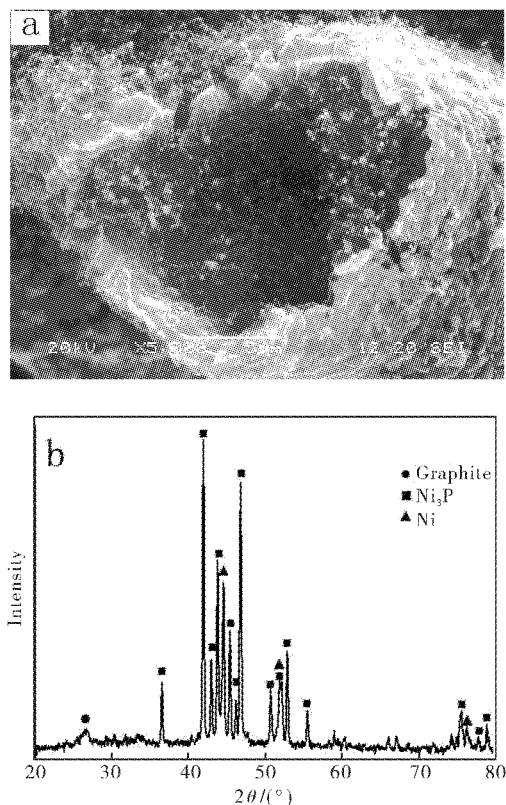


图 4 CNF/镍管复合纤维端口 SEM 图及 XRD 图

Fig. 4 SEM image of inner port of CNF/Ni hollow fiber composite and XRD pattern of it

3 结 语

采用化纤布前驱体及化学镀法制备出中空镍纤维管,纤维管表面粗糙且管径在 $10\ \mu\text{m}$ 左右,制备出微米级镍管催化载体材料;采用微波等离子体化学气相沉积法在管上沉积生长碳纤维,碳纤维生长直径随着微波功率的提高逐渐增加,随着 H_2 和 CH_4 的体积流量比的下降而降低.当微波功率为 $500\ \text{W}$,气压 $4.0\ \text{kPa}$,时间 $5\ \text{min}$, H_2 与 CH_4 体积流量比 $100/6$ 时,镍纤维管表面和端口内壁可形成形貌良好的纳米碳纤维网络结构,其中纳米碳纤维的直径在 $50\ \text{nm}$ 左右,纤维厚度约为 $3\ \mu\text{m}$.

采用中空纤维镍管为材料基体,与纳米碳纤维生长结合形成复合纤维材料,可以发挥其优良

的导电吸附性能,应用于电极材料、储能复合材料和电容材料等方面.

致谢

本研究得到国家科技部基础研究司、湖北省科技厅、湖北省教育厅的资金资助,在此一并表示感谢!

参考文献:

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354(6348): 56.
- [2] Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. Carbon nanotubes-the route toward applications [J]. Science, 2002, 297(5582): 787-792.
- [3] Rodriguez N M. A review of catalytically grown carbon nanofibers [J]. Journal of Materials Research, 1993, 8(12): 3233-3250.
- [4] Randall L, Vander Wal, Thomas M, Tichich, et al. Substrate-support interactions in metal-catalyzed carbon nanofiber growth [J]. Carbon, 2001, 39(15): 2277-2289.
- [5] Mao-Sung Wu, Yang-Hui Ou, Ya-Ping Lin. Electrodeposition of iron oxide nanorods on carbon nanofiber scaffolds as anode material for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(9): 3240-3244.
- [6] 赵春荣, 余仲宝, 王维坤, 等. 纳米碳纤维-硫正极电化学性能 [J]. 电化学, 2009, 15(1): 88-90.
- [7] Mohammed H Al-Saleh, Uttandaraman Sundararaj. A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites [J]. Carbon, 2009, 47(1): 2-22.
- [8] Jiuling Chen, Qinghai Chen, Yongdan Li. Characterization and adsorption properties of porous carbon nanofiber granules [J]. China Particuology, 2006, 4(5): 238-242.
- [9] Jun Yeon Hwang, Sang Ho Lee, Kyu Sung Sim, et al. Synthesis and hydrogen storage of carbon nanofibers [J]. Synthetic Metals, 2002, 126(1): 81-85.
- [10] Jun-Sheng Zheng, Ming-Xia Wang, Xin-Sheng Zhang, et al. Platinum/carbon nanofiber nanocomposite synthesized by electrophoretic deposition as electrocatalyst for oxygen reduction [J]. Journal of Power Sources, 2008, 175(1): 211-216.
- [11] Ikuno T, Ryu J T, Oyama T, et al. Characterization of low temperature growth carbon nanofibers synthesized by using plasma enhanced chemical vapor deposition [J]. Vacuum, 2002, 66(3-4): 341-345.
- [12] Soonil Lee, Seungho Choi, Kyung Ho Park, et al.

Hot-filament CVD synthesis and application of carbon nanostructures[J]. Thin Solid Films,2008, 516(5):700-705.

[13] Baker R T K. Catalytic growth of carbon filaments [J]. Carbon,1989,27(3):315-323.

Preparation of carbon nanofiber/Nickel hollow fiber composite materials

WANG Chuan-xin ,XIE Qiu-shi , WANG Jian-hua ,XIE Hai-ou

(Hubei Key Laboratory of Plasma Chemistry and Advanced materials,Wuhan Institute of Technology,Wuhan 430074,China)

Abstract: Uniform nickel layer on chemical fiber cloth was prepared by electroless Ni plating, hollow nickel micro-fiber was got by using heat treatment to eliminate fiber structure. Carbon nanofiber(CNF) were deposited on hollow nickel fiber at appropriate H_2/CH_4 ratio and temperature conditions in chemical vapor deposition device to gain the CNF/nickel composite fiber material, in which the hollow nickel fiber acting as major structure, CNF and nickel tube structure as storage reservoir. Morphology of hollow nickel fiber and composite fiber material were characterized by scanning electron microscopy, the structure of composite fibers were measured by X-ray diffraction. Results indicate that the diameter of hollow nickel fiber which was prepared by template method is about $10\ \mu m$, thickness of tube fiber is about $0.5\ \mu m$; When the microwave power is 500 W, H_2/CH_4 ratio is 100/6, the pressure is 4.0 kPa and deposition time of 5 min at chemical vapor deposition process, carbon nanofibers which have large length-to-diameter ratio and uniform distribution diameters are uniform deposited outer and inner port of the hollow nickel fiber, the average diameter of fiber is about 50 nm. The composition of composite fibers includes CNF, Ni_3P , Nickel and the structure of carbon nanofiber is graphite phase. The composite material which is covered with carbon nanofiber improves the performance of own adsorption and conduction, can be used in heterogeneous, electrocatalysis, energy storage and electrode materials.

Key words: carbon nanofiber; nickel hollow fiber; composite material; chemical vapor deposition

本文编辑: 龚晓宁