

纳米多孔 Ni-P 涂层催化制备螺旋碳纤维研究

王 璐 金永中* 陈 建 黄 聪 龚江龙 杨 奎

(四川理工学院材料科学与工程学院, 自贡 643000)

摘 要 以纳米多孔 Ni-P 涂层为催化剂模板, 制备形貌良好、宏量生长的螺旋碳纤维。采用扫描电子显微镜对螺旋碳纤维进行微观形貌观察, 采用 X 射线能量色散谱仪对纳米多孔 Ni-P 涂层表面进行元素分析, 采用 X 射线衍射仪表征其物相组成。研究了反应温度、升温速率、反应气氛对螺旋碳纤维形貌及纳米多孔 Ni-P 涂层物相组成的影响。实验结果表明, 非晶态的纳米多孔 Ni-P 涂层在升温过程中会形成结晶 Ni 相和结晶 Ni_3P 相。随着温度的提高, 用纳米多孔 Ni-P 涂层催化生长的螺旋碳纤维直径出现由大变小的趋势, 在 600°C 时制备的碳纤维其螺旋形貌最佳。螺旋碳纤维的纤维直径、螺旋直径与纳米多孔 Ni-P 涂层中 Ni(200) 晶面的择优取向强度相关, 这是决定螺旋碳纤维形貌的关键, Ni(200) 晶面的择优取向强度越高, 生长的螺旋碳纤维的纤维直径和螺旋直径越小。

关键词 纳米多孔 Ni-P 涂层, 温度, 升温速率, 氢气还原, 纤维形貌, 物相组成

Catalytic preparation of helical carbon fiber on nano-porous Ni-P coating

Wang Lu Jin Yongzhong Chen Jian Huang Cong Gong Jianglong Yang Kui

(School of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000)

Abstract Nano-porous Ni-P coating were used as catalyst templates to prepare helical carbon fibers with good morphology and macro growth. Scanning electron microscopy was used to observe the micro morphology of helical carbon fibers and analysed elements on the surface of the porous Ni-P coating with energy dispersive spectroscopy. The phase composition of the porous Ni-P coating was characterized by X-ray diffraction. The effects of temperature, heating rate and reaction atmosphere on the morphology of helical carbon fiber and phase composition of nanoporous Ni-P coating were studied. Experiments shown that amorphous Ni-P coating would form crystalline Ni phase and crystalline Ni_3P phase during heating process. With the increase of temperature, the diameter of the fibers catalyzed by the nano-porous Ni-P coating tended to decrease. The spiral morphology of the carbon fibers prepared at 600°C was the best. The fibers' diameter and helical diameter of helical carbon fibers were related to the preferred orientation strength of the Ni(200) crystal plane in the nano-porous Ni-P coating, which was the key to the morphology of the helical carbon fibers. The higher the preferred orientation strength of the Ni(200) crystal plane, the smaller the fibers' diameter and the spiral diameter of the grown helical carbon fibers.

Key words nano-porous Ni-P coating, temperature, heating rate, H_2 reduction, fiber morphology, phase composition

纳米多孔 Ni-P 涂层又称超黑涂层^[1], 作为一种特殊的表面功能材料, 广泛应用于太阳能发电及光热转换^[2]、精密光学仪器的高分辨成像^[3]及高档消费品的超黑装饰等领域。基于化学定向刻蚀法^[4]制备的纳米多孔 Ni-P 涂层不仅对光线具有极低的反射率, 还可利用其表面独特的孔结构具有的催化活

性^[5], 通过化学气相沉积(CVD)法^[6]在其表面沉积纳米碳系材料^[7], 尤其是催化生长螺旋碳纤维^[8]这种性能优异的新型碳材料, 从而发挥碳材料优良的导热性、导电性等特性^[9-11]。

国内外大多采用 CVD 法制备螺旋碳纤维, 用石墨或陶瓷作为基体, 然后在基体上铺催化剂, 在高

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51572177);四川省应用基础(重大前沿)研究项目(2017JY0157)

作者简介:王璐(1994-), 男, 硕士研究生, 研究方向为纳米碳材料的制备。

联系人:金永中(1972-), 男, 博士, 教授, 主要从事纳米碳及碳化物材料研究工作。

温气氛下通入烃类气体进行催化热解,在催化剂颗粒上析出螺旋碳纤维,但该方法^[12-14]会影响螺旋碳纤维的进一步应用。去除螺旋碳纤维中的催化剂,不仅增加了合成工序,而且还提高了制备成本。

纳米多孔 Ni-P 涂层是通过化学刻蚀基材上化学镀的 Ni-P 合金得到的具有微纳孔结构的涂层材料。与常规 Ni-P 合金化学刻蚀后得到的 Ni-P 多孔涂层^[15]不同的是,通过引入定向刻蚀点^[16](纳米炭黑粒子),实现了涂层表面孔结构由粗大锥形孔到微纳孔的转变,使得 Ni-P 涂层具有更大的比表面积、更高的催化性能且能够宏量生长螺旋碳纤维。目前,尚无纳米多孔 Ni-P 涂层催化生长螺旋碳纤维的相关报道。本研究以纳米多孔 Ni-P 涂层作为催化模板,制备了螺旋碳纤维,研究了温度、升温速率、反应气氛对纳米多孔 Ni-P 涂层催化生长螺旋碳纤维的影响,旨在寻求一种能消除催化剂颗粒影响的螺旋碳纤维宏量合成方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氢氧化钠、碳酸钠、磷酸钠、盐酸、硫酸镍、次亚磷酸钠、柠檬酸、乳酸、乙酸钠、硝酸,均购自成都市科隆化学品有限公司;炭黑,中昊黑元化工研究设计院有限公司。

扫描电子显微镜(VEGA-3 型),捷克 Teacan 公司;X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型),德国布鲁克公司;管式炉(MXG 1200-80 型),昆山艾科迅机械有限公司;超声波清洗器(ASID200 型),天津奥特赛恩斯仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9140A 型),常州普天仪器制造有限公司;电子天平(CP214 型),奥豪斯仪器有限公司。

1.2 纳米多孔 Ni-P 涂层的制备

将 Q235 钢基材切割成 $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times 3\text{mm}$ 的试样,通过以下步骤进行预处理:(1)使用 200[#]~2000[#] 金相砂纸逐级打磨基材,直至镜面出现光泽且划痕较少;(2)配制除油液(氢氧化钠 40g/L、碳酸钠 30g/L、磷酸钠 40g/L),于 $80 \sim 90^\circ\text{C}$ 除油 10~15min;(3)室温下,配制质量分数为 10% 的盐酸除锈(活化)3~5min。

预处理完成后,进行化学镀 Ni-P。镀液配方:硫酸镍 35g/L、次亚磷酸钠 25g/L、柠檬酸 5g/L、乳酸 34mL/L、乙酸钠 18g/L、炭黑 0.04g/L。施镀工艺条件:pH=4.5,时间 3h,温度 80°C 。将施镀好的

Ni-P 合金置于浓度 8mol/L 的硝酸溶液中,于 40°C 刻蚀 50s,然后清洗、干燥,得到纳米多孔 Ni-P 涂层。

1.3 螺旋碳纤维的制备

将纳米多孔 Ni-P 涂层材料放入陶瓷舟皿中置于管式炉的恒温区,先使用氮气将石英管排空,然后在氮气流量 $80 \sim 100\text{mL/min}$ 条件下以 $2 \sim 5^\circ\text{C/min}$ 的升温速率升至 $500 \sim 700^\circ\text{C}$,保温 10min,关闭氮气以流量 $80 \sim 320\text{mL/min}$ 通入氢气还原,反应时间 30min,关闭氢气再通入 80mL/min 乙炔,反应时间 20min。反应结束后在氮气气氛下冷却至室温,得到纳米多孔 Ni-P 涂层催化生长的螺旋碳纤维。

2 结果与讨论

2.1 螺旋碳纤维形貌分析

图 1(a)为在纳米多孔 Ni-P 涂层生长的螺旋碳纤维形貌图,图 1(b)为在未刻蚀 Ni-P 合金上生长的螺旋碳纤维形貌图。由图可以明显看出:纳米多孔 Ni-P 涂层具有极强的催化活性,螺旋碳纤维呈现爆发性生长的态势;而在相同条件下,未刻蚀 Ni-P 合金表面只是零星地长出螺旋碳纤维。原因是在化学镀 Ni-P 合金镀层中引入了纳米炭黑粒子,纳米炭黑粒子均匀分散在 Ni-P 合金镀层中;化学刻蚀时,因纳米炭黑粒子与 Ni-P 合金基体之间存在一定的电化学电位差异,这些纳米刻蚀点所在的微区被优先刻蚀,即实现了以纳米刻蚀点为中心的定向刻蚀,使得纳米多孔 Ni-P 涂层表面呈现丰富的微纳米孔结构,涂层比表面积也大幅度增加,因此以纳米多孔 Ni-P 涂层为催化模板,通过 CVD 法制备螺旋碳纤维的过程中,涂层表现出极高的催化活性。

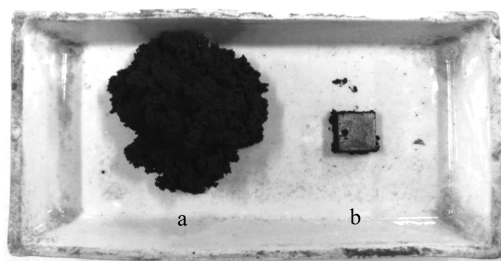


图 1 基于不同基体生长的螺旋碳纤维形貌图
[(a)纳米多孔 Ni-P 涂层;(b)未刻蚀 Ni-P 合金]

2.2 纳米多孔 Ni-P 涂层的表征分析

图 2 为纳米多孔 Ni-P 涂层的 SEM 图。由图可以看出,该涂层表面均匀地分布着 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 的微米孔,且孔深度较深,同时这些微米孔孔壁又弥散分

布着更多的孔径小于 100nm 的纳米孔,丰富的孔洞增加了纳米多孔 Ni-P 涂层的比表面积,使涂层具有极高的催化活性。

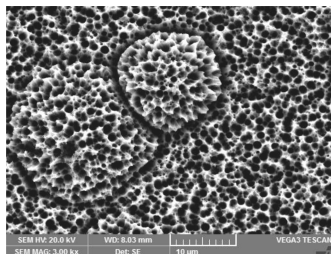


图 2 纳米多孔 Ni-P 涂层的 SEM 图

图 3 为纳米多孔 Ni-P 涂层的 XRD 谱图。由图可知,纳米多孔 Ni-P 涂层仅有 1 个宽峰,峰中心位于衍射角 $2\theta=44.6^\circ$ 附近,与 Ni(111) 晶面衍射峰位置(44°)很接近,图中未出现 Ni(200) 晶面衍射峰位置(52.76°)和 Ni(220) 晶面衍射峰位置(76.37°),表明纳米多孔 Ni-P 涂层为非晶结构。

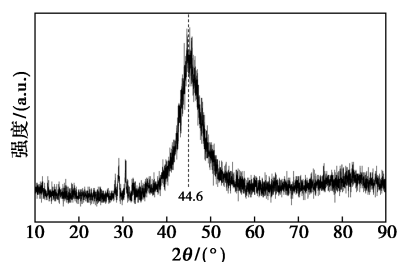


图 3 纳米多孔 Ni-P 涂层的 XRD 谱图

利用 X 射线能量色散谱仪(EDS)测定纳米多孔 Ni-P 涂层表面元素组成。

图 4 为纳米多孔 Ni-P 涂层的 EDS 能谱图。由图可以看出,纳米多孔 Ni-P 涂层中主要含有 Ni、P、C、O 这 4 种元素。其中 Ni 的质量分数最大,为 72.22%,P 的质量分数为 10.06%。C 质量分数达到 9.69%,原因在于碳原子的原子序数较小,EDS 在检测原子序数较小的元素时存在较大误差。此外,涂层还含有一定量的 O 元素,其质量分数为

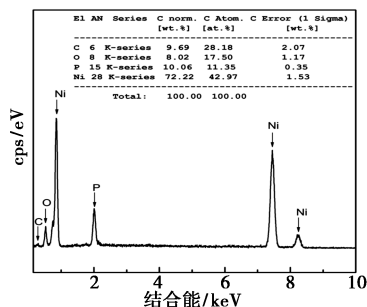


图 4 纳米多孔 Ni-P 涂层的 EDS 能谱图

8.02%,这主要源于硝酸在刻蚀 Ni-P 合金时,少量的 Ni 单质被硝酸氧化,生成了 Ni 的氧化物。

2.3 反应温度对螺旋碳纤维形貌的影响

在未通氢气还原条件下,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $500\sim 700^\circ\text{C}$,反应温度不同时制备的螺旋碳纤维 SEM 图见图 5。由图 5(a)可以看出,温度为 500°C 时,纤维直径较粗,且几乎没有螺旋碳纤维生成。随着温度的升高,在 $550\sim 650^\circ\text{C}$ 出现了螺旋碳纤维,温度为 600°C 时可以观察到大量弹簧状碳纤维,且纤维直径均匀,同时也存在少量的麻花状螺旋碳纤维[见图 5(c)]。由图 5(b)和图 5(d)可知, 550°C 、 650°C 时都出现了少量螺旋碳纤维,但 550°C 时螺旋碳纤维的数量明显多于 650°C 时螺旋碳纤维数量,且随着温度的升高,在 650°C 时出现了一些更为纤细的纤维团聚体。温度为 700°C 时,几乎全是纤细的纤维团聚体,不存在螺旋碳纤维[见图 5(e)]。这是因为以 Ni 基材料为催化剂生长螺旋碳纤维时需要一定的反应温度,温度下降会导致纳米多孔 Ni-P 涂层的催化活性较低,因此形貌良好的螺旋碳纤维减少;温度过高,催化剂分解乙炔的速度加快,大量的碳颗粒可能会覆盖在涂层表面,阻碍反应的进一步进行。综合分析可知,随着温度的升高,纤维直径出现由大变小的趋势,且在 600°C 时螺旋碳

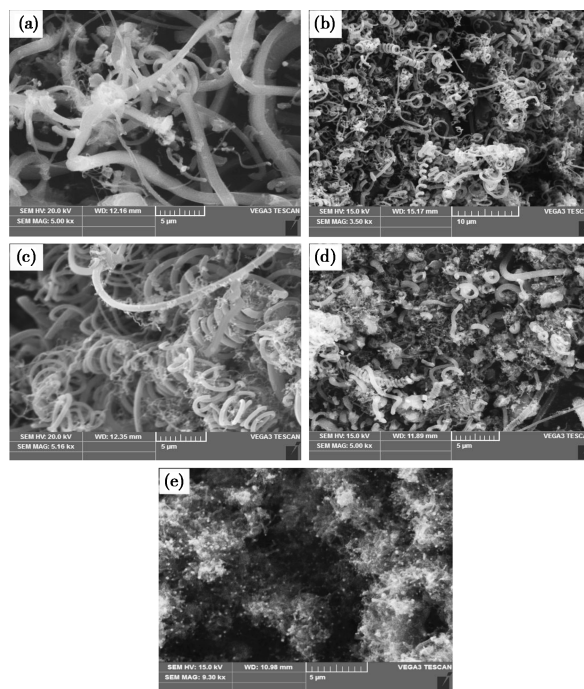


图 5 反应温度不同时制备的螺旋碳纤维 SEM 图
[(a) 500°C ; (b) 550°C ; (c) 600°C ; (d) 650°C ; (e) 700°C]

纤维形貌较好,故选择反应温度 600℃ 进行后续实验。

2.4 升温速率对螺旋碳纤维形貌的影响

图 6 为在未通氢气条件下,分别以 2℃/min 和 5℃/min 的升温速率升至 600℃ 制备的螺旋碳纤维 SEM 图。由图可以看出:在慢速升温(2℃/min)条件下生长的几乎是小螺旋直径的麻花状螺旋碳纤维,纤维直径约 400nm,螺旋直径约 600nm;在快速升温(5℃/min)条件下生长的几乎是大螺旋直径的弹簧状螺旋碳纤维,纤维直径约 800nm,螺旋直径约 5μm。这是因为非晶态的纳米多孔 Ni-P 涂层在升温过程中,Ni 元素会结晶形成单质镍,不同的升温速率会导致多孔 Ni-P 涂层中 Ni 的某个晶面的强度不同,催化活性也有所差异,因此才可能导致慢速升温速率倾向于生长麻花状螺旋碳纤维,快速升温速率倾向于生长弹簧状螺旋碳纤维。

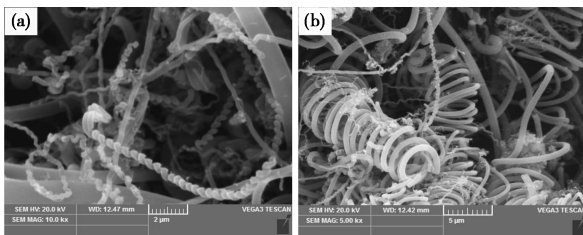


图 6 升温速率不同时制备的螺旋碳纤维 SEM 图
[(a)升温速率 2℃/min;(b)升温速率 5℃/min]

2.5 氢气流量对螺旋碳纤维形貌的影响

在升温速率 5℃/min、温度 600℃、以不同流量氢气还原 30min 条件下制备的螺旋碳纤维 SEM 图见图 7。由图 7(a)可以看出,以流量 80mL/min 的

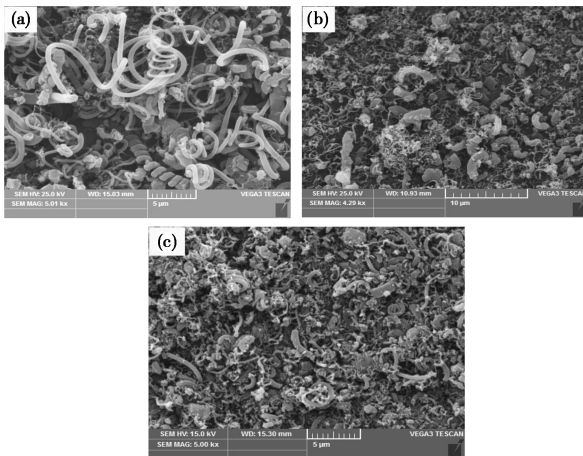


图 7 以不同流量氢气还原 30min 制备的螺旋碳纤维 SEM 图

[(a)80mL/min;(b)160mL/min;(c)320mL/min]

氢气还原纳米多孔 Ni-P 涂层时,生成了大量碳纤维,但是呈螺旋状的碳纤维较少。当氢气流量升至 160mL/min 时碳纤维开始减少,出现了大量的短结状物质,几乎没有出现较长的碳纤维[见图 7(b)]。氢气流量增加至 320mL/min 时,碳纤维进一步减少,生长情况愈差[见图 7(c)]。

2.6 升温速率及氢气还原对纳米多孔 Ni-P 涂层物相组成的影响

图 8 为升温速率及氢气还原对纳米多孔 Ni-P 涂层物相结构的影响。与图 3 相比可以看出,经过升温 and 氢气还原之后,纳米多孔 Ni-P 涂层的 Ni(111)、Ni(200)和 Ni(220)晶面均出现了很强的衍射峰,与标准 PDF 卡片人工合成的单质镍相(PDF 04-0850)高度吻合,表明纳米多孔 Ni-P 涂层在升温的过程中 Ni 元素得到了晶化,为生长螺旋碳纤维提供了必要的条件。为了方便讨论,利用 Jada 5.0 软件对图 8 中不同反应条件下 Ni(200)与 Ni(111)晶面衍射峰的强度 $[I_{(200)} \text{ 和 } I_{(111)}]$ 进行测量,反应条件对 Ni(200)和 Ni(111)晶面衍射峰强度比的影响见表 1。由表可知:升温速率为 2℃/min 时,Ni(200)晶面的择优取向强度最高;升温速率为 5℃/min 时,Ni(200)晶面的择优取向强度次之;通入氢气还原后,Ni(200)晶面的择优取向强度最差。 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 分别为 1.1195,1.0507,0.2052。结合 2.4 节和 2.5 节的分析结果可知,Ni(200)晶面的择优取向强度越高,则生长的螺旋碳纤维的纤维直径越细,螺旋直径越小。除此之外,纳米多孔 Ni-P 涂层在不同

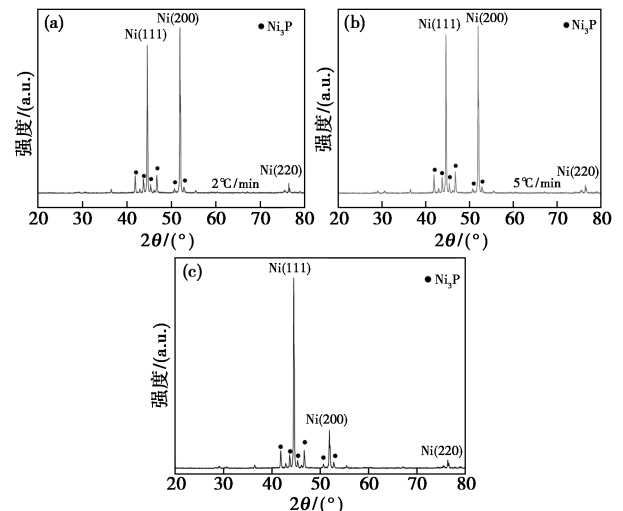


图 8 升温速率及氢气还原对纳米多孔 Ni-P 涂层物相结构的影响

[(a)升温速率 2℃/min;(b)升温速率 5℃/min;(c)氢气还原]

表 1 反应条件对 Ni(200)和 Ni(111)晶面衍射峰强度比的影响

反应条件	$I_{(200)}$	$I_{(111)}$	$I_{(200)}/I_{(111)}$
升温速率 2℃/min	2933	2620	1.1195
升温速率 5℃/min	2965	2822	1.0507
氢气还原	746	3634	0.2052

的反应条件下还生成了 Ni_3P 相。由图 8 可知,不同反应条件下 3 种 Ni_3P 相衍射峰之间的相对强度几乎没有差异,纳米多孔 Ni-P 涂层中的 P 元素是以次亚磷酸钠为还原剂,将镍盐还原成镍,磷原子随镍原子共同沉积的结果。这进一步证明了影响螺旋碳纤维形貌的关键因素是结晶 Ni 相中的 Ni(200)晶面的择优取向强度。

3 结论

(1)通过催化制备螺旋碳纤维的升温过程中,非晶态的纳米多孔 Ni-P 涂层得到晶化,形成 Ni(111)、Ni(200)、Ni(220)晶面,为螺旋碳纤维的生长提供了必要条件。

(2)随着温度的提高,在纳米多孔 Ni-P 涂层生长的纤维直径有从大变小的趋势,其中在 600℃ 制备的螺旋碳纤维形貌最佳。

(3)螺旋碳纤维的生长与 Ni(200)晶面的择优取向强度相关:慢速升温(2℃/min)使得 Ni(200)晶面择优取向强度最高,倾向于生成麻花状螺旋碳纤维,纤维直径约 400nm,螺旋直径约 600nm,此时 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 为 1.1195;快速升温(5℃/min)使得 Ni(200)晶面择优取向强度较高,倾向于生成弹簧状的螺旋碳纤维,纤维直径约 800nm,螺旋直径约 5 μm ,此时 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 为 1.0507;通入氢气还原使得 Ni(200)晶面的择优取向强度最低,几乎生长不出螺旋碳纤维,此时 $I_{(200)}/I_{(111)}$ 为 0.2052。

参考文献

- [1] Ebrahimi F, Yazdi S S, Najafabadi M H, et al. Influence of nanoporous aluminum oxide interlayer on the optical absorbance of black electroless nickel-phosphorus coating[J]. Thin Solid Films, 2015, 592: 88-93.
- [2] Somasundaram S, Pillai A M, Rajendra A, et al. Space qualification and characterization of high emittance black nickel

coating on copper and stainless steel substrates[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2018, 174: 163-171.

- [3] 方君. ABS 树脂化学镀镍磷及其超黑化的工艺研究[D]. 上海: 东华大学, 2008.
- [4] 李学铭, 廖承茵, 唐利斌, 等. 化学刻蚀制备黑硅材料的研究现状及展望[J]. 材料导报, 2012, 26(21): 142-147.
- [5] Li M, Carter R, Cohn A P, et al. Interconnected foams of helical carbon nanofibers grown with ultrahigh yield for high capacity sodium ion battery anodes[J]. Carbon, 2016, 107: 109-115.
- [6] Basheer H J, Pachot C, Lafont U, et al. Low-temperature thermal CVD of superblack carbon nanotube coatings[J]. Advanced Materials Interfaces, 2017, 4(18): 1700238.
- [7] Dey N K, Hong E M, Kang H C, et al. Growth of carbon nanotubes on carbon fiber by thermal CVD using Ni nanoparticles as catalysts[J]. Procedia Engineering, 2012, 36(36): 556-561.
- [8] 任娇, 金永中, 陈建, 等. 低温制备螺旋纳米碳纤维的研究[J]. 现代化工, 2017, 37(11): 102-105.
- [9] Boncel S, Zniszczoł A, Pawlyta M, et al. Heat transfer nanofluid based on curly ultra-long multi-wall carbon nanotubes[J]. Heat & Mass Transfer, 2018, 54(2): 333-339.
- [10] Yan X, Gu J, Zheng G, et al. Lowly loaded carbon nanotubes induced high electrical conductivity and giant magnetoresistance in ethylene/1-octene copolymers[J]. Polymer, 2016, 103: 315-327.
- [11] 孙晓岩, 王锐, 苏党生. 纳米碳材料非金属催化的研究进展[J]. 催化学报, 2013, 34(3): 508-523.
- [12] Jin Y, Ren J, Chen J, et al. Controllable preparation of helical carbon nanofibers by CCVD method and their characterization[J]. Materials Research Express, 2017, 5(1): 1-7.
- [13] Mukhopadhyay K, Ram K, Lal D, et al. Double helical carbon microcoiled fibers synthesis by CCVD method[J]. Carbon, 2005, 43: 2400-2402.
- [14] Jian X, Jiang M, Zhou Z, et al. Gas-induced formation of Cu nanoparticle as catalyst for high-purity straight and helical carbon nanofibers[J]. ACS Nano, 2012, 6(10): 8611-8619.
- [15] Jin Y Z, Yang K, Zen X G, et al. Influence of ultrasonic energy on pore structure of Ni-P ultra-black films produced by a novel blackening process[J]. Applied Mechanics & Materials, 2014, 457-458: 276-279.
- [16] 金永中, 杨奎, 胡旭东, 等. 一种具有纳米孔结构的超黑涂层制备方法: 中国, 103276377A[P]. 2013-09-04.

收稿日期: 2018-07-10

修稿日期: 2019-08-19