

文章编号:1005-0523(2018)06-0111-06

电镀参数对电热法 CCVD 生长纳米碳的影响研究

白小俊^{1,2},徐先锋^{1,2}

(1. 华东交通大学机电与车辆工程学院,江西 南昌 330013 ;2. 湖北理工学院材料科学与工程学院,湖北 黄石 435003)

摘要:采用直热电热法研究不同电镀参数对碳纤维表面生长纳米碳形貌的影响,在不同电镀参数下对碳纤维表面进行电镀镍处理,然后将其进行化学气相沉积,从而得到实验所制备的纳米碳;比较在电镀参数不同前提下由沉积工艺得到纳米碳的大小、形状,解释电镀参数对该工艺制备得到的纳米碳的影响原因。结果表明,电镀时间为 3 min 条件下,碳纤维表面得到的镍催化剂颗粒分布比较均匀。电镀镍均匀分布在碳纤维表面,具有合适的尺寸大小,能更好的沉积出纳米碳,不同形状的镍催化剂颗粒能在碳纤维表面上沉积出不同形貌的纳米碳。

关键词:电热法;化学气相沉积;镍催化剂;纳米碳

中图分类号:TQ050

文献标志码:A

目前 C/C 复合材料的发展方向主要有两个:①从 C/C 复合材料的制备出发,研究探索新方法,制备出有着好的热解碳结构的材料,从而使材料的性能得到改善;②从碳纤维与基体良好结合的角度出发,对增强相或者基体进行某种处理,改变结合强度,从而改善材料的性能^[1-3]。CNT/CNF 有着良好的性能,具体表现为它的晶体结构非常完整,在热力学上也有着优异的性能,将 CNT/CNF 应用到碳纤维上,由于其特性会使得纤维与基体的结合状态变得更好,进而非常好的提高 C/C 复合材料的性能^[4-5]。目前研究人员通常选用催化化学气相沉积(CCVD)工艺来改善碳纤维的表面特性,来提高所制备材料性能。该工艺的核心是要在碳纤维表面长出合适的纳米碳,该工艺的碳源主要来自于烃类气体,目前研究使用的催化剂一般选用过渡族金属元素,在催化剂作用下,烃类气体在高温下裂解反应生成所需要的纳米碳纤维/纳米碳管(CNT/CNF)^[6-7]。研究表明碳纤维本身有着良好的热传递特性,当对碳纤维两端通电,碳纤维温度能够快速升高,所以,本实验采用直热电热法加热碳纤维使其在高温下利用催化化学气相沉积(CCVD)工艺生长纳米碳纤维/纳米碳管,该实验在催化化学气相沉积(CCVD)工艺前要对碳纤维进行电镀处理,在短纤维表面电镀镍催化剂。所以,在对短碳纤维进行化学气相沉积工艺得到纳米碳前可以改变电镀镍在碳纤维表面的分布,从而可通过改变电镀工艺中的电镀时间来使镍催化剂在纤维表面呈现不同状态,进而得到不同的纳米碳。

1 实验

根据实验设备,此次实验所用的碳纤维选择短切碳纤维束,该纤维束为聚丙烯腈基(PAN基),利用电镀工艺在短切碳纤维表面电镀得到镍催化剂颗粒,以硝酸镍溶液为电镀所需电解质。将纯金属镍放在阳极,实验所用碳纤维置于负极。本实验的电镀工艺所要求的时间和电流如表 1 所示。

本实验对电镀后的碳纤维进行化学沉积处理,选取不同的乙炔流量作为变量因子,最终的工艺参数如表 2 所示。实验开始前,用氮气充满设备,然后通入乙炔开始实验,初始加热功率为 5 109 W/m³ 左右,实验

收稿日期:2018-05-23

基金项目:国家自然科学基金项目(51165006)

作者简介:白小俊(1992—),男,硕士研究生,研究方向为 C/C 复合材料。

通讯作者:徐先锋(1971—),男,教授,博士,研究方向为碳纤维表面改性及 C/C 复合材料。

表1 电镀所要求电流与时间

Tab.1 Current and time required by electroplating

实验序号	时间/min	电流/mA
a	3	100
b	5	100
c	10	100

表2 化学气相沉积参数

Tab.2 Chemical vapor deposition parameters

工艺编号	时间/h	乙炔/(mL/min)	氮气/(L/min)
A	0.5	10	0.2
B	0.5	30	0.2
C	0.5	80	0.2

结束后,关闭设备,然后通入惰性气体氮气进行保护,待设备自然冷却。

CCVD 生长纳米碳的设备采用图 1 所示的自制沉积设备,设备中心部位是一根外径为 50 mm,内径为 44 mm,长为 100 mm 的石英管反应器,电极采用铜垫圈^[8]。

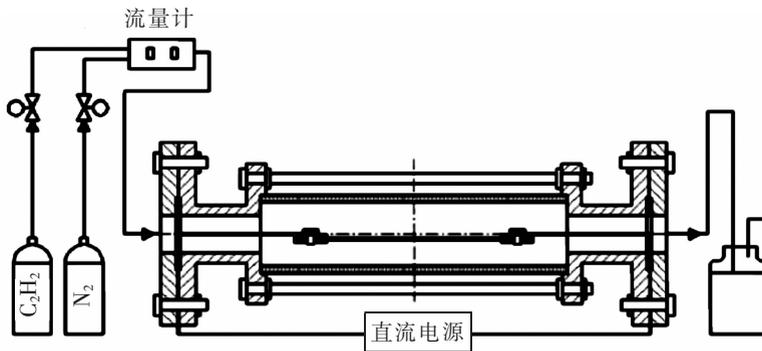


图1 生长纳米碳的设备结构图

Fig.1 The structure diagram of the equipment for the growth of nano carbon

2 实验结果分析

2.1 电镀镍在不同电镀参数下的形貌

使用扫描电子显微镜(SEM),对经过不同电镀工艺处理的碳纤维进行观察,碳纤维轮廓及表面特征如图 2 所示,而图 2(a),(b),(c)是在电镀工艺中电镀处理时间为 3,5,10 min 试样的形貌。图 2(a)中电镀镍颗粒在碳纤维表面上无规律,有的区域镀了镍颗粒,有的区域没有镀镍颗粒。这些镍颗粒大小不一,基本上直径都在 200 nm 上下,其中大部分位于 100~400 nm 区间;图 2(b)中电镀在碳纤维外表上的镍球粒数日增多且直径变大,镍颗粒几乎占满了纤维表面;图 2(c)中电镀镍颗粒完全把纤维裹在里面,其大小和数量进一步增加,有些区域镍颗粒粘着一起呈凸起状。

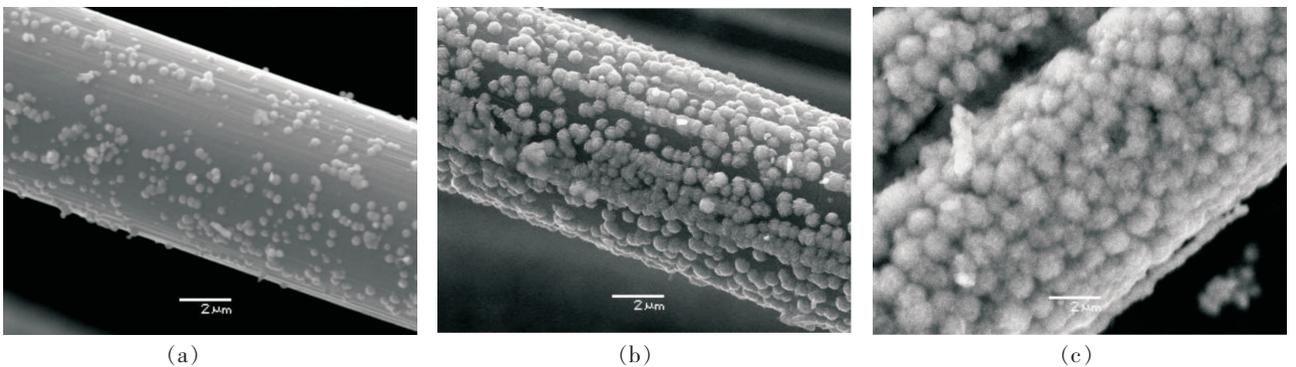


图2 镀镍的碳纤维的形貌

Fig.2 Morphology of nickel coated carbon fibers

由上可知,在电镀工艺中设置不同电镀时间会对镀在碳纤维表面的镍颗粒产生影响,如镍颗粒的数量,大小及分布情况。随着时间延长碳纤维表面会吸附更多的金属镍,这些吸附的镍颗粒部分会局部凸起。凸起部分由镍颗粒组成,所以此处通过的电流相对其他碳纤维区域大,这会导致更多的镍颗粒吸附。

2.3 镀镍碳纤维在 CCVD 工艺下生长纳米碳的形貌研究

2.3.1 镀镍碳纤维在 CCVD 工艺条件下生长纳米碳的形貌

将镀镍碳纤维按照电镀时间不同分别在相同的 CCVD 工艺 A 所设置的乙炔流量沉积得到纳米碳,通过 SEM 观察实验沉积试样,得到图 3,其中图 3(a),图 3(b)是电镀时间为 3 min 镀镍碳纤维在沉积纳米碳后表面形貌,图 3(b)是图 3(a)高倍图。图 3(c),图 3(d)为电镀时间为 5 min 镀镍碳纤维沉积纳米碳后的表面形貌,图 3(c)是图 3(d)高倍图。图 3(e),图 3(f)为电镀时间为 10 min 镀镍碳纤维沉积纳米碳的表面形貌,图 3(f)是图 3(e)高倍图。

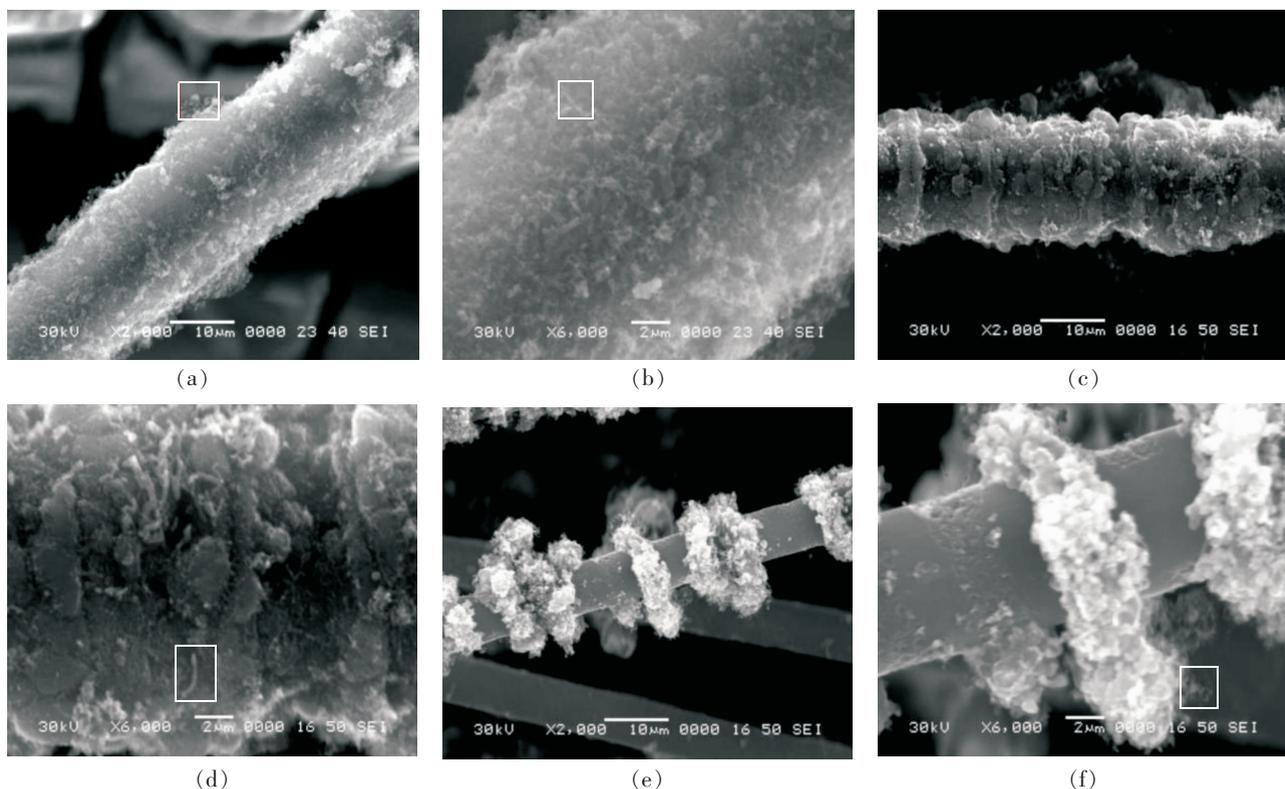


图 3 镀镍碳纤维在沉积工艺条件 A 下生长纳米碳的 SEM 样貌

Fig.3 The SEM appearance of nickel coated carbon nanofibers grown under the condition of A

由图 3(a)和图3(b)可知:电镀时间为 3 min 得到表面镀镍的碳纤维经 CCVD 工序沉积,该碳纤维外部均匀长出了需要的纳米碳,它们中大部分呈现棉絮状,形成棉絮状是因为不同形状的纳米碳相互纠缠,这些纳米碳有的长成螺旋状,有的长成曲线状,该工艺条件下沉积得到纳米碳直径大小大部分为 100 nm 左右,非常少部分区域沉积得到块状纳米碳;由图 3(c)和图 3(d)观察:电镀时间为 5 min 得到表面镀镍的碳纤维经 CCVD 工艺处理,纳米碳沉积在碳纤维外部,这些沉积长成的纳米碳,主要为层状,这些层状纳米碳几乎全部将碳纤维包覆,但该试样外层仍然有少部分区域沉积了柳絮状纳米碳,这些柳絮状纳米碳的直径介于 70~300 nm 之间;由图 3(e)和图 3(f)可以知道:电镀时间为 10 min 得到的镀镍碳纤维经 CCVD 工艺处理,得到非常多无定型碳,呈螺旋式覆着碳纤维表面,上面有小部分棉絮形态丝状纳米碳出现。

由以上可知:当电镀时间增加,经过 CCVD 工艺后,碳纤维表面会生成层片状纳米碳,若电镀工艺时间设置为 10 min,镀镍碳纤维表面会出现小部分螺旋状不规则沉积碳。出现以上现象的原因是,随着电镀工艺时间的延长,电镀在碳纤维表面的镍颗粒尺寸、数目会变大,会增多。甚至出现镍颗粒堆砌凸起现象,其中镍颗粒的直径大则会使沉积析出的碳的直径变大,这不利于 CNT/CNF 的生成,导致生成层状纳米碳。

2.3.2 镀镍碳纤维在 CCVD 工艺条件 B 下生长纳米碳的形貌

将镀镍碳纤维按照电镀时间不同分别在相同的 CCVD 工艺 B 所设置的乙炔流量沉积得到纳米碳,通过 SEM 观察实验沉积试样,得到图 4,其中图 4(a),图 4(b)是电镀工艺的时间为 3 min 镀镍碳纤维在沉积纳米碳后的表面形貌,图 4(b)是图 4(a)的高倍图。图 4(c),图 4(d)为电镀时间为 5 min 镀镍碳纤维在沉积纳米碳后的表面形貌,图 4(c)是图 4(d)的高倍图。图 4(e),图 4(f)为电镀时间为 10 min 镀镍碳纤维在沉积纳米碳后的表面形貌,图 4(f)是图 4(e)的高倍图。

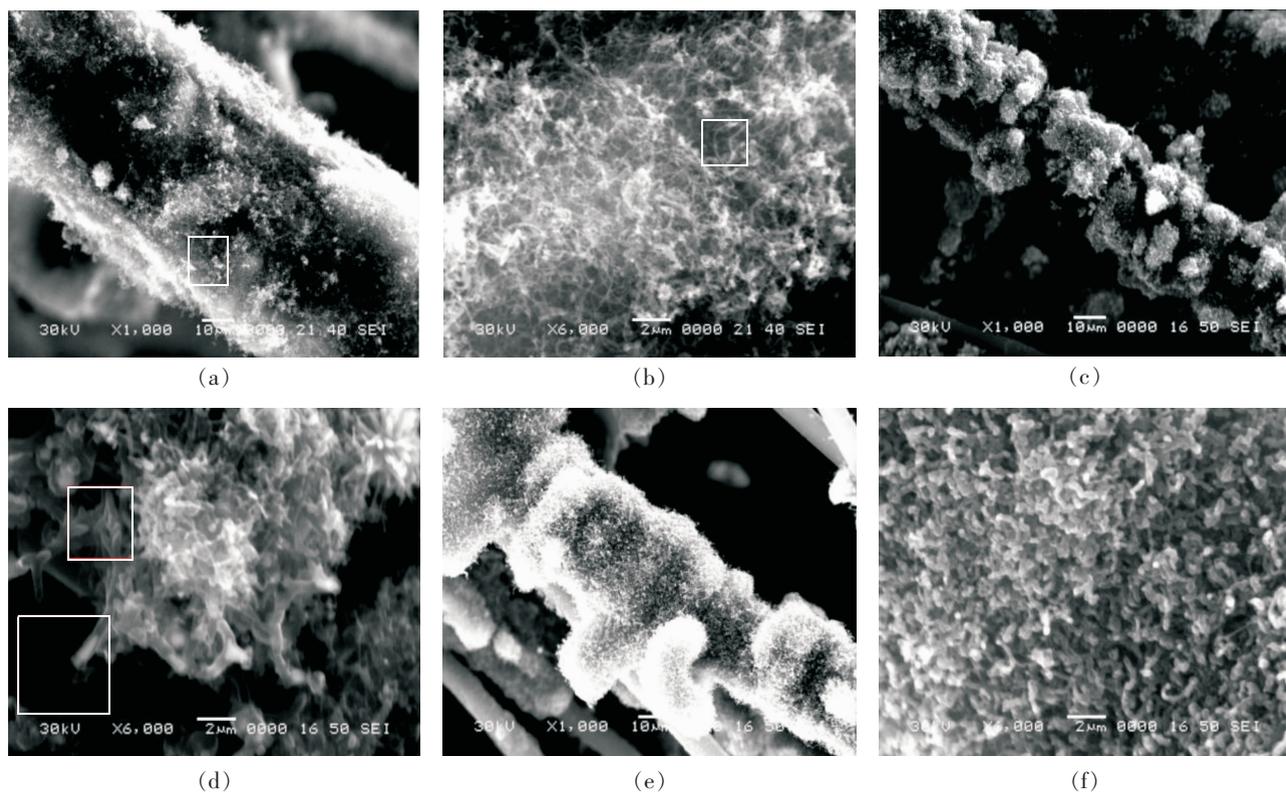


图 4 镀镍碳纤维在沉积工艺条件 B 下生长纳米碳的 SEM 样貌

Fig.4 The SEM appearance of nickel coated carbon nanofibers grown under the condition of B

由图 4(a)和(b)可知:电镀时间设置为 3 min,镀镍碳纤维经过 CCVD 工艺,得到实验样品。观察可知有纳米碳沉积在镀镍碳纤维表面,沉积得到的纳米碳主要有两种形状,一种为螺旋状,另一种为曲线状,这两种形状的纳米碳,互相缠绕,它们直径有的长,有的短,大部分在 50~150 nm 之间。产生上述现象是因为,在电镀时间为 3 min 条件下,电镀在碳纤维表面的镍颗粒数目少,直径偏小,这些镍颗粒在达到一定温度会逐渐分解,有的变成单晶镍颗粒,单晶镍颗粒有着良好的催化反应活力和析出晶面,这会有利于碳纤维表面生成纳米碳;观察图 4(c)与其高倍图 4(d);在电镀工艺时长设置为 5 min 的样品经过 CCVD 工艺后,生成的纳米碳以多种形状沉积在碳纤维表面,主要为木耳状、竹节状。原因是当电镀时间为 5 min 时,吸附于碳纤维外部的镍颗粒尺寸变大,这些电镀的镍会在高温下分解,然而大的镍颗粒不能很好分解形成单晶镍颗粒,从而会形成多晶镍颗粒,产生的多晶镍颗粒析出的晶面有多个方向^[9],所以 CCVD 生成的纳米碳会呈现木耳状、竹节状;观察图 4(e)和图 4(f)知道:电镀工艺时间为 5 min 的碳纤维再经过 CCVD 工艺处理,外部有柱

状纳米碳生成,这些生成的柱状纳米碳分布比较混乱,长度在 245 nm 左右。产生这种现象,是因为电镀时间为 10 min 时,电镀在碳纤维表面的镍催化剂颗粒堆积,其尺寸进一步变大,层层包覆在纤维外部,不利于 CNT/CNF 的析出,甚至形成大量的不规则沉积碳^[10]。

2.3.3 镀镍碳纤维在 CCVD 工艺条件 C 下生长纳米碳的形貌

将镀镍碳纤维按照电镀时间不同分别在相同的 CCVD 工艺 C 所设置的乙炔流量沉积得到纳米碳,通过 SEM 观察实验沉积试样,得到图 5,其中图 5(a),图 5(b)是电镀时间为 3 min 的镀镍碳纤维在沉积纳米碳后表面形貌,图 5(b)是图 5(a)的高倍图。图 5(c),图 5(d)为电镀时间为 5 min 镀镍碳纤维在沉积纳米碳后的表面形貌,图 5(c)是图 5(d)的高倍图。图 5(e),图 5(f)为电镀时间为 10 min 的镀镍碳纤维在沉积纳米碳的表面形貌,图 5(f)是图 5(e)的高倍图。

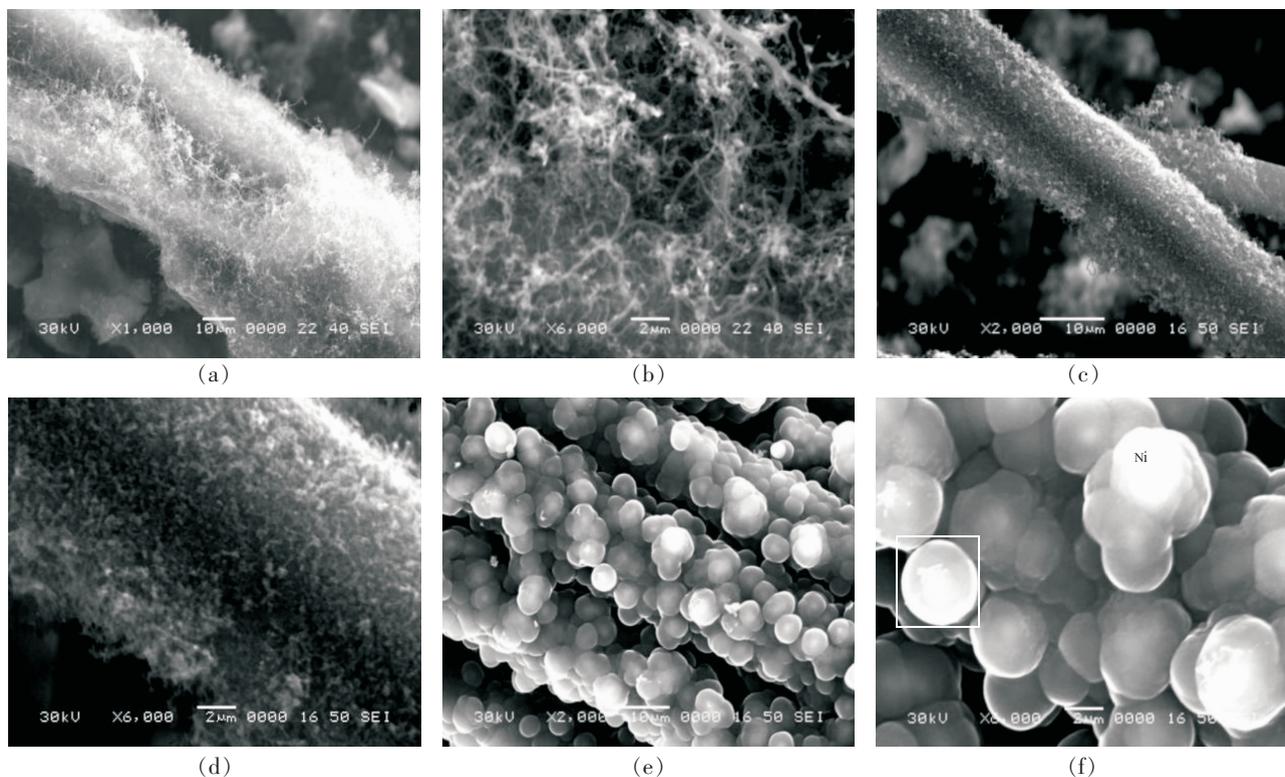


图 5 镀镍碳纤维在沉积工艺条件 C 下生长纳米碳的 SEM 样貌

Fig.5 The SEM appearance of nickel coated carbon nanofibers grown under the deposition condition of C

观察图 5(a)和图 5(b)可知:当电镀时间为 3 min 的镀镍碳纤维试样经过 CCVD 纳米碳沉积后有很多细长的棉絮状 CNT/CNF 在其表面生成,这些生成的 CNT/CNF 直径范围在 50~250 nm 之间;根据图 5(c)和图 5(d)我们可以观察到:电镀 5 min 的试样与电镀 3 min 的试样相比,生成的 CNT/CNF 相对较短,观察图 5(e)与其高倍的图 5(f),在电镀时间为 10 min 时,镀镍碳纤维表面经过化学气相沉积,其表面不能观察到纳米碳,却观察到一些球状热解碳,它们包覆着镀镍碳纤维,产生上述现象的原因是当电镀时间为 10 min 时,电镀在碳纤维表面的镍催化剂颗粒直径比较大,溶解在其中的碳还没完全析出,就有大量的热解碳包裹在这些沉积碳外部,使得催化剂颗粒迅速失去活性。

3 结论

在电镀工艺过程中,对碳纤维镀镍时间的长短不同,会使得镍催化剂颗粒在纤维表面呈现有差异的形态,差异表现在镍催化剂颗粒在纤维表面的分布与数量。合理的电镀时间可以使碳纤维表面获得均匀分布的镍催化剂颗粒。电镀时间的不同对纳米碳的形貌及结构有很大的影响。碳纤维上电镀镍颗粒分布均匀,数

量多且直径小能够更好发挥其催化作用,从而沉积出好的纳米碳。当电镀工艺时长超过 10 min,则该镀镍碳纤维不能够长出 CNT/CNF,本实验最佳电镀时间为 3 min,CCVD 工艺中乙炔流量选择 80 mL/min,沉积时间为 0.5 h。

参考文献:

- [1] 付前刚,李贺军,沈学涛,等. 国内 C/C 复合材料基体改性研究进展[J]. 中国材料进展,2011,30(11):6-12+39.
- [2] 易茂中,葛毅成,黄伯云. 不同基体碳结构的 C/C 复合材料摩擦表面特性和摩擦磨损机理[J]. 中国有色金属学报,2006,16(6):929-936.
- [3] 高燕,宋怀河,陈晓红. C/C 复合材料的研究进展[J]. 材料导报,2002(7):44-47.
- [4] 徐先锋,洪龙龙,肖鹏,等. 碳纤维表面原位生长 CNT/CNF 及其生长机理[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2013,18(5):768-774.
- [5] 阿诺娜. 碳纳米管—碳纤维多尺度增强体的制备及性能研究[D]. 南京:南京理工大学,2016.
- [6] 王建梅,蔡飞鹏,杨改,等. 催化化学气相沉积法(CCVD)制备多孔 LiFePO₄/C 复合材料的研究[J]. 稀有金属材料与工程,2015,44(2):307-311.
- [7] 邹永良. 催化化学气相沉积法制备碳纳米管的研究[D]. 成都:西南交通大学,2008.
- [8] 曾玲升. 电热法 CVD 制备 C/C 复合材料及其工艺研究[D]. 南昌:华东交通大学,2016.
- [9] 李志,巩前明,王野,等. 定向碳纳米管/碳纳米复合材料形貌和显微结构[J]. 新型碳材料,2010,25(5):335-342.
- [10] 李勇. 镍基催化剂上甲烷裂解反应的研究[D]. 大连:中国科学院大连化学物理研究所,2006.

Effects of Electroplating Parameters on Nano Carbon Growth by the Electrothermal Method CCVD

Bai Xiaojun^{1,2}, Xu Xianfeng^{1,2}

(1. School of Mechatronics and Vehicle Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China)

Abstract: Direct heating electrothermal method was adopted to study the effects of different electroplating parameters on the morphology of nano carbon grown on the surface of carbon fibers. The nickel plating on the surface of carbon fiber was treated by electroplating with different electroplating parameters. Chemical vapor deposition of nickel plated carbon fibers prepared by electroplating was carried out to obtain nano carbon from experiments. Through technique of sedimentation, the sizes and shapes of the nano carbon with different electroplating parameters were compared in order to explore the relevant effects of electroplating parameters. The research results show that when the plating time is 3min, the distribution of nickel catalyst particles on the surface of carbon fibers is uniform. The electroplating nickel is evenly distributed on the surface of carbon fiber, and it has a suitable size. The carbon fiber can produce better deposited carbon. Different shapes of nickel catalyst particles can grow on the surface of the fibers treated with different morphologies of nano carbon.

Key words: electrothermal method; CVD; nickel catalyst; nano carbon