

Ni-Fe-P 合金催化制备螺旋碳纤维

史海林 寇开昌 高攀 卓龙海

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

文 摘 采用化学镀法在石墨基体表面沉积出 Ni-Fe-P 合金催化剂,通过 SEM、XRD、EDX 对合金催化剂进行分析表征。通过 CVD 法,以热处理后的 Ni-Fe-P 合金作为催化剂,噻吩为助催化剂,乙炔为碳源,反应温度为 650℃ 条件下成功制备出螺旋碳纤维。研究发现所得产物全部为尺寸、形貌规整的双螺旋碳纤维,纤维长度达到毫米级,螺旋直径及单根纤维直径分别为 2~3 μm、0.5~0.8 μm。

关键词 合金催化剂,化学气相沉积,螺旋碳纤维

Preparation of Carbon Micro-Coils Using Ni-Fe-P Alloy as Catalyst

Shi Hailin Kou Kaichang Gao Pan Zhuo Longhai

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129)

Abstract The Ni-Fe-P alloy catalysts were deposited on the graphite matrix using electroless plating method, the catalysts were also characterized and analyzed by scanning electron microscopy, X-ray diffraction, energy dispersive X-ray. Using the heat treated Ni-Fe-P alloy as catalyst, thiophene as impurity, acetylene as the carbon source, the carbon micro-coils were successfully prepared by chemical vapor deposition method under the reaction temperature at 650℃. The study found that the resulting products are almost a regular dimension, morphology of the double helix carbon fibers, the length of the fiber is millimeter, the helix diameter and the single fiber diameter are 2 to 3 μm, 0.5 to 0.8 μm.

Key words Alloy catalyst, Chemical vapor deposition, Carbon micro-coils

0 引言

螺旋碳纤维除了具备一般碳纤维的低密度、高比强度、耐热性、化学稳定性等优异性能外,特殊的螺旋形态还使材料具有典型的手性特征、良好的弹性、与基体良好的结合性,在吸波及复合材料增强领域、微型电感领域、气体储藏领域有极大的应用潜力^[1-3]。目前多采用合金催化剂颗粒直接涂覆/分散在基体表面制备螺旋碳纤维^[4-5],但由于涂覆/分散不均,制备出的螺旋碳纤维存在尺寸、形貌不均,纯度不高等缺点。本文通过改进催化剂体系,采用化学镀法直接在基体表面均匀镀上一层 Ni-Fe-P 合金催化剂,克服涂覆/分散不均的缺点,采用 CVD 法,优化各项工艺参数后制备螺旋碳纤维,期望通过这种优化后的催化体系及工艺参数,制备出尺寸、形貌规整的螺旋碳纤维以满足后续研究需要。

1 实验

1.1 材料及仪器

材料:浓盐酸、浓硝酸、氯化亚锡、氯化钼、硫酸镍、硫酸亚铁、次亚磷酸钠、柠檬酸钠、氯化铵、氢氧化钠、十二烷基苯磺酸钠、去离子水、丙酮、乙炔、氢气、氮气、噻吩、pH 试纸。

仪器:JSM-6360LV 高低真空扫描电子显微镜(日本电子公司)、FA1004 电子天平(上海精密仪器有限公司)、DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市英峪予华仪器厂)。

1.2 Ni-Fe-P 合金催化剂的制备

采用化学镀法在石墨集体表面制备 Ni-Fe-P 合金催化剂,制备工艺如下。

(1) 酸化处理

将石墨基体在浓硝酸中浸泡 30 min,然后用去离

收稿日期:2012-07-28

基金项目:西北工业大学研究生创业种子基金(Z2012153)

作者简介:史海林,1986 年出生,硕士研究生,主要从事碳材料的制备工作。E-mail:shihailin06@yahoo.cn

子水反复冲洗直至中性,烘干待用。

(2) 敏化活化处理

将经过酸化处理的石墨基体放入敏化液中敏化,敏化液配方为氯化亚锡 30 g/L,盐酸(37%) 60 mL/L,常温搅拌 30 min,然后用去离子水反复冲洗直至中性,最后放入活化液中活化,活化液配方为氯化钼 0.5 g/L,盐酸(37%) 10 mL/L,常温搅拌 30 min,然后用去离子水反复冲洗直至中性。

(3) Ni-Fe-P 合金催化剂的制备

电镀工艺如下:将活化敏化处理过的标准石墨基体置于盛有镀液的烧杯中,配方见表 1,恒温水浴加热,在机械搅拌下施镀,然后去离子水冲洗至中性,80℃下烘干。

表 1 镀液配方及工艺条件

Tab. 1 Compositions and operating conditions of plating liquid

镀液组分及工艺参数	工艺条件	镀液组分及工艺参数	工艺条件
NiSO ₄ · 6H ₂ O	30g/L	C ₁₈ H ₂₉ SO ₃ Na	50 mg/L
FeSO ₄ · 7H ₂ O	35g/L	温度	80℃
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	30g/L	pH 值	8
NH ₄ Cl	50g/L	时间	20min
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O	100g/L		

1.3 螺旋碳纤维的制备

以实验室自制化学气相沉积装置,采用 CVD 法,以热处理后的 Ni-Fe-P 合金镀层为催化剂,乙炔为碳源,氢气为还原气体,氮气为载气,噻吩为助催化剂,在 600 ~ 700℃ 催化制备螺旋碳纤维。

2 结果与讨论

2.1 Ni-Fe-P 合金催化剂分析

图 1 为制备出的合金催化剂 SEM 照片,可以看出,镀层表面上有椭圆形的微凸体,直径为 2 ~ 4 μm,表面光滑。

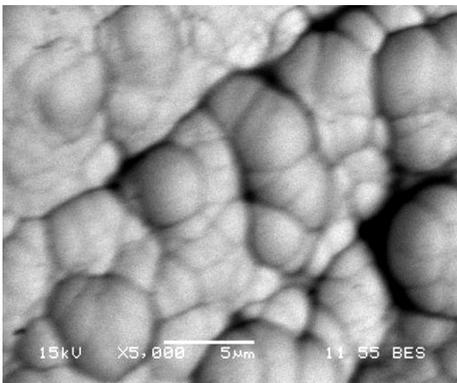


图 1 Ni-Fe-P 合金的 SEM 照片

Fig. 1 SEM image of Ni-Fe-P alloy

EDX 谱图如图 2 所示,仅分析镀层中 Ni、Fe、P

的含量分别为 84.19wt%、8.24wt%、7.57wt%。另外 EDX 图谱中出现氧元素,可能是由于石墨基体被氧化或表面存在制样时进入的氧杂质。实验中得到的 Ni-Fe-P 合金的结构正处于晶体与非晶体的过渡形态,镀层结晶程度低,镀层的 XRD 谱图也说明了这一结果,见图 3,在 44.5° 附近有个亚稳态 Fe-Ni(111) 衍射峰,该峰宽且强度低,是典型的非晶结构的衍射峰。同时,图谱中并没有 Ni/Fe 的碳化物衍射峰出现,这表明石墨基体与镀层之间没有发生反应。

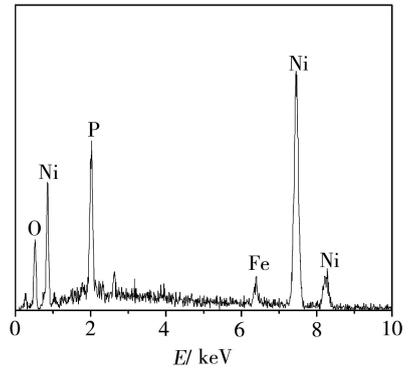


图 2 Ni-Fe-P 合金的能谱图

Fig. 2 EDS spectrum of Ni-Fe-P alloy

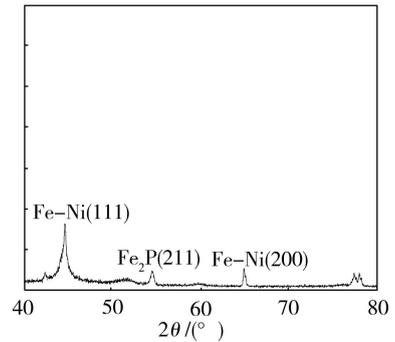


图 3 Ni-Fe-P 合金的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectra of Ni-Fe-P alloy

2.2 热处理对 Ni-Fe-P 合金催化剂的影响

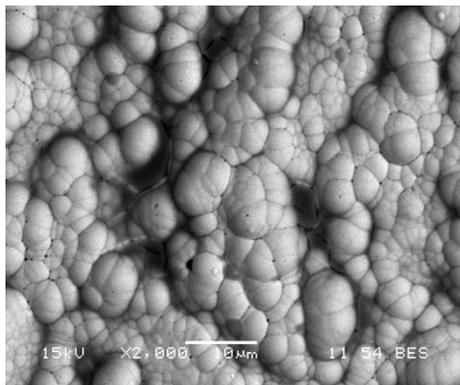
由于 P 原子的掺杂,镀层结构实际上相当于高温急剧淬冷的固体,最终形成热力学不稳定状态。Jian 等^[6]研究发现,Ni-Fe-P 合金的 DSC 曲线在 340 ~ 360℃ 及 430 ~ 450℃ 有两个放热峰,表明在此温度区间发生晶型转变,结合本实验的反应温度(600 ~ 700℃),因此在 600℃ 对 Ni-Fe-P 合金热处理 1 h,以提高镀层的稳定性。

图 4 为热处理前后镀层的 SEM 照片。可以看出,镀层经 600℃ 处理后,镀层形貌发生了很大变化,镀层表面的椭圆微凸体消失,表面出现了大量微孔结构,这在一定程度上增大了催化剂表面积,对提高螺旋碳纤维的产率有所帮助。

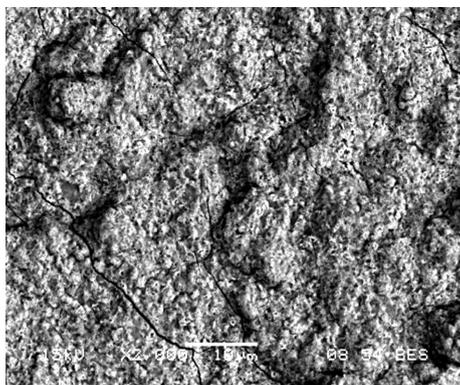
镀层的 XRD 分析如图 5 所示,常温形成的亚稳态 Fe-Ni 与 Fe₂P,经热处理后晶化为稳定的 FeNi₃ 和

Fe₃P, 并且弥散衍射峰变得更加尖锐, 这表明在高温下镀层中合金的结晶程度有所增加。同时, 图谱中并没有 Ni/Fe 碳化物的衍射峰出现, 这表明石墨基体与镀层之间没有发生反应。

综上, 若以具有此种结构的 Ni-Fe-P 合金镀层作为制备螺旋碳纤维的催化剂, 将有望克服传统催化剂体系所制得纤维尺寸、形貌不均的问题。



(a) 热处理前



(b) 热处理后

图4 热处理前后镀层的SEM照片

Fig. 4 SEM image before and after heat treatment

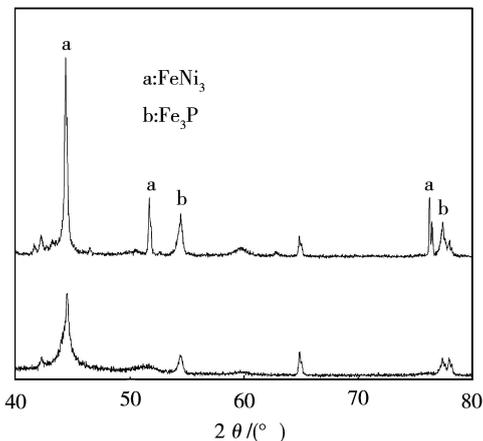


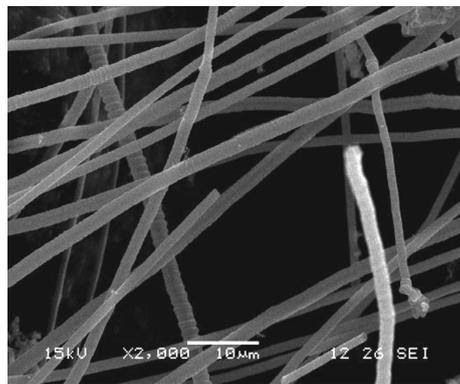
图5 热处理前后镀层的XRD谱图

Fig. 5 XRD spectra before and after heat treatment

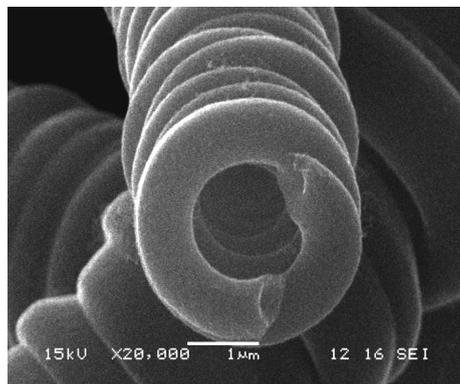
2.3 螺旋碳纤维分析

采用CVD法, 以热处理后的Ni-Fe-P合金作为催化剂, 当C₂H₂:N₂:H₂=20:40:60 mL/min时, 反应温度650℃, 反应时间120 min, 喹啉为35℃的反应条

件下成功制得双螺旋碳纤维, 如图6所示。



(a) 低倍率



(b) 高倍率

图6 制备出的螺旋碳纤维低倍率和高倍率SEM照片

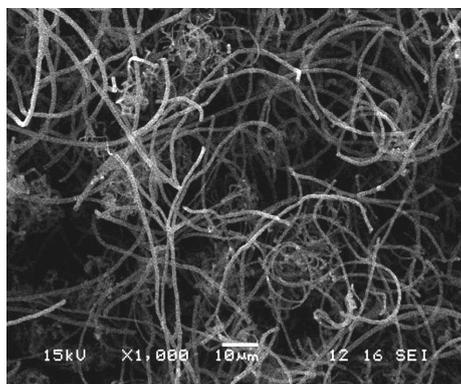
Fig. 6 SEM image of CMCs at low magnification and high magnification

从图6(a)中可以看到纤维都是由两根碳纤维规则地螺旋成双螺旋结构。纤维长度达到毫米级, 螺旋直径及单根纤维直径分别为2~3 μm, 0.5~0.8 μm。从图6(b)中可清楚地观察到纤维的横截面积有圆形及扁形之分。

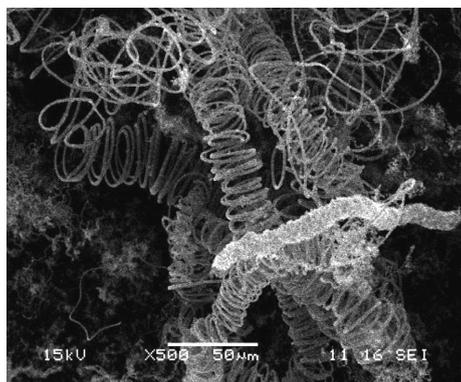
2.4 螺旋碳纤维生长因素分析

2.4.1 温度的影响

反应温度是影响螺旋碳纤维生长的重要因素。600℃时, 产物为无规则卷曲碳纤维, 如图7(a)所示。当反应温度为650℃时, 产物全部为规整的双螺旋碳纤维。而当反应温度超过700℃后, 产物的微观形貌发生变化, 得到少量不规整的双螺旋碳纤维, 螺旋直径大于20 μm, 其余大部分为无规则卷曲纤维, 如图7(b)所示。反应温度较低时, 催化剂晶粒部分晶面并不具有催化活性, 碳原子仅在部分晶面堆积, 无法形成螺旋形状。当达到适宜的温度(650~670℃)时, 催化剂晶粒的每个晶面才能显现出较高的催化活性, 并由于各个晶面的催化活性存在差异, 生成螺旋碳纤维。而随着反应温度的升高, 乙炔的催化裂解速度增大, 使得纤维的生长也随之加快, 导致产物在形貌上发生变化:(1)螺旋直径增大;(2)双螺旋碳纤维相对容易分离。



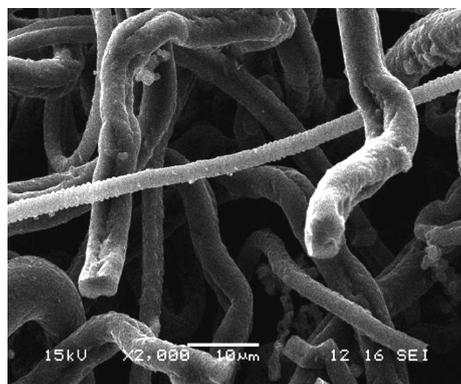
(a) 600°C



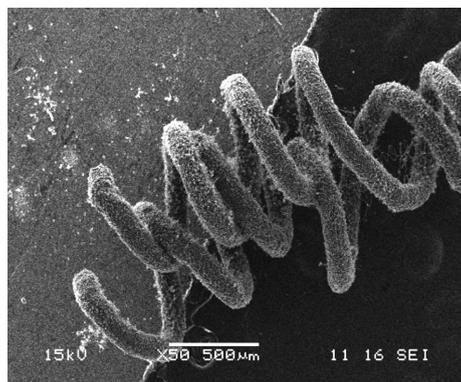
(b) 700°C

图7 反应温度为600和700°C的螺旋碳纤维SEM照片

Fig.7 SEM images of CMCs under reaction temperature at 600°C and 700°C



(a) 20°C



(b) 40°C

图8 噻吩水浴温度为20和40°C时的螺旋碳纤维的SEM照片

Fig.8 SEM images of CMCs growth under thiophene water bath temperature at 20°C and 40°C

2.4.2 助催化剂噻吩的影响

通过改变噻吩的水浴温度,考察了噻吩的流量对螺旋碳纤维形态的影响。当没有噻吩通入时,石墨基体上没有螺旋碳纤维生长,仅有一层松散的碳膜生成。当水浴温度为20°C,噻吩的引入量较少,仅生成少量规则的螺旋碳纤维,产物中有大量无规则扭曲的碳纤维,如图8(a)所示。当噻吩温度为35°C时,噻吩引入量适中,生成的螺旋碳纤维纯净,尺寸、形貌规整。当水浴温度为40°C,引入的噻吩过量,有少量螺径和螺距较大的纤维产生,且螺旋不规则;另外,还有一种超大螺距的螺旋碳纤维生成,可以直接用肉眼观察到,其产物形态如图8(b)所示。而水浴温度超过45°C时,石墨基板上形成一层由金属催化剂和碳渣形成的硬壳。

在螺旋碳纤维的生长过程中,噻吩中S的引入能够使金属合金催化剂的熔点降低,从而使乙炔裂解产生的C原子和噻吩中的S及催化剂Ni-Fe-P能够在催化剂颗粒表面形成Ni-Fe-C-S固溶体类液相晶粒。它使得C原子能够在催化剂的表面附着、扩散、集聚析出亚碳纤维,最终形成螺旋碳纤维。

当不通入噻吩,即没有S的引入时,由于金属合金催化剂的熔点远高于反应温度,晶粒将保持固态,导致碳原子无法附着在催化剂表面,最终随载气排出,而不会有螺旋碳纤维生成;而当S引入量较少时,固溶体薄层开始形成,但并不能覆盖整个催化晶粒表面,碳原子仅能在单个晶面附着、扩散、积聚并析出直碳纤维;随着S引入量的增加,形成的薄层可以覆盖整个催化晶粒表面,使碳原子能够在整个催化剂表面自由扩散,使不同晶面之间的催化差异得以体现,产物为规则的螺旋碳纤维;当S引入量过大时,大量碳原子在催化剂的表面附着并迅速集聚,使催化剂完全失活,进而使生成螺旋碳纤维所必需的亚纤维无法从催化剂各个晶面上析出,最终导致螺旋碳纤维无法生长。

3 结论

(1)采用化学镀法制备出均匀、致密的Ni-Fe-P合金催化剂,工艺参数为:镀液温度80°C、pH值8、电镀时间为20 min。热处理能够提高合金催化剂表面积和稳定性。

(下转第64页)