

文章编号: 1004 - 0609(2004) 06 - 0979 - 06

脉冲电镀镍纳米晶基板上碳纳米管和 碳纳米纤维的火焰法合成^①

刘曰利¹, 潘春旭^{1, 2}

(1. 武汉大学 物理科学与技术学院, 武汉 430072; 2. 武汉大学 电子显微镜中心, 武汉 430072)

摘要: 提出了一种利用脉冲电镀法在金属基板表面沉积一层具有催化活性的镍纳米晶, 再将该基板放入乙醇火焰中合成碳纳米管(CNTs)和碳纳米纤维(CNFs)的方法。利用光学显微镜和 X 射线衍射仪(XRD)表征了镀层镍纳米晶的形貌和晶格特征, 利用透射电镜(TEM)表征了碳纳米管的微观结构。实验研究了基板材料和电镀时间等因素对碳纳米管和碳纳米纤维合成的影响; 初步讨论了其生长机理。

关键词: 脉冲电镀; 纳米晶镍; 碳纳米管; 碳纳米纤维; 火焰

中图分类号: TQ 153; TB 383

文献标识码: A

Synthesis of carbon nanotubes and carbon nanofibers on pulse plated Ni nanocrystalline substrate in ethanol flames

LIU Yue-li¹, PAN Chun-xu^{1, 2}

(1. College of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China;
2. Center for Electron Microscopy, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: It is introduced a novel method for synthesizing carbon nanotubes (CNTs) and carbon nanofibers (CNFs) in ethanol flames by using a pulse plated Ni nanocrystalline layer on the surface of metal substrates as catalyst. The morphologies of Ni nanocrystalline layer, CNTs and CNFs were characterized by using metallographic microscope, X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) respectively. The effects of substrates and plating time on CNTs and CNFs synthesis process were studied, and the growth mechanisms were discussed preliminarily.

Key words: pulse plating; nanocrystalline nickel; carbon nanotubes; carbon nanofibers; flame

在碳纳米管和碳纳米纤维的制备中, 如何获得合适的催化剂载体是影响其进一步发展的关键因素^[1]。如, 在电弧放电法中一般将掺杂了 Fe、Co、Ni 等金属的石墨棒作为电弧的阴极, 放电时这些金属粉碎为细小的颗粒, 并作为催化剂用于生长碳纳米管^[2, 3]; 在激光蒸发法中采用的催化剂颗粒一般为 Ni、Co 等过渡金属^[4]; 在化学气相沉积(CVD)法中, 通常是将过渡金属 Fe、Co、Ni 或其组合的纳米颗粒, 按不同的方式, 如基体法、喷淋法和浮动催

化法等放入反应炉中, 从而作为催化剂生长碳纳米管或碳纳米纤维^[5-7]; 在扩散火焰法中^[8], Vander Wal 采用将金属茂(如二茂铁、二茂镍等)吹入火焰中, 或者涂敷在基板上作为催化剂颗粒来制备碳纳米管或碳纳米纤维。

在我们的前期工作中, 首次采用乙醇火焰法制备出了碳纳米管和碳纳米纤维^[9-11]。在该方法中, 主要采取抛光和腐蚀的方法处理金属基板, 以获得能够起到催化作用的金属氧化物或碳化物纳米颗

① 基金项目: 全国博士学位论文专项资金资助项目(FANEDD)(200233); 武汉大学“邵逸周先生研究基金”资助项目

收稿日期: 2003 - 10 - 13; 修订日期: 2003 - 12 - 01

作者简介: 刘曰利(1979-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 潘春旭, 教授, 博士; 电话: 027 - 62367023; E-mail: cxpan@whu.edu.cn

粒。然而,由于实验过程中的影响因素较多,以及还有人因素为影响等,使得该方法所得到的催化剂颗粒差异较大,重复性也较差,较难获得均匀和高质量的碳纳米管和碳纳米纤维。

本文主要介绍一种新的催化剂载体的制备方法,即将目前广泛应用的脉冲电镀法制备金属镍纳米晶粒镀层的方法^[12-16],用作合成碳纳米管和碳纳米纤维的催化剂载体,以期能够提高火焰法制备碳纳米材料的效率和稳定性。该方法也可用于其它方法制备碳纳米管和碳纳米纤维的技术中。

1 实验

实验所用的脉冲电源为自制单脉冲电源。电源的输出电流波形为矩形波。阴极采用 30 cm × 30 cm 尺寸的金属板材(如,纯镍、铝合金、铜合金、低碳钢等),阳极为 30 cm × 30 cm 尺寸的镍箔(纯度为 99.9%,质量分数)。电镀过程在室温下进行。电镀液组分以及电源的参数、电镀参数见表 1。

表 1 电镀液组分以及电源参数、电镀参数

Table 1 Compositions of electrolyte and pulse plating parameters

Composition of electrolyte and plating parameters	Value
Nickel sulfate(NiSO ₄ ·6H ₂ O)	26 g/L
Boric acid(H ₃ BO ₃)	3.5 g/L
Sodium dodecyl sulphate	0.01 g/L
pH value	3.80
Output voltage	20 V
Peak current	1.5 A
On time, <i>t</i> _{on}	10 ms
Off time, <i>t</i> _{off}	250 ms
Frequency, <i>f</i>	3.85 Hz
Duty cycle, $r = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}$	3.85%

电镀液的 pH 值由 PHS-25 型酸度计测定,并通过添加硫酸(H₂SO₄)及氢氧化钾(KOH)来调整。电镀后的金属板材放入酒精火焰中燃烧 10~30 min 后,在基板镀层表面生成一层黑色物质,即为碳纳米管或碳纳米纤维。具体实验方法见文献[9, 10]。

镀层用金相显微镜观察,镀层晶粒大小和晶格结构由日本岛津公司 XD-3A 型 X 射线衍射仪(XRD)来测量,碳纳米管和碳纳米纤维的形态表征

在日本 JEOL 公司 JEM-2010 型透射电镜(TEM)上进行。

2 结果与讨论

2.1 脉冲电镀制备纳米晶的基本原理

众所周知,电镀是在含有某种金属离子的镀液中,将被镀工件作为阴极,通以一定的电流,使金属离子在阴极表面沉积,形成金属镀层的一种电化学过程。

脉冲电镀实质上是一种通-断直流电镀。与直流电镀不同,脉冲电镀有 3 个可调的独立参数:脉冲电流密度 *J*_p、导通时间 *t*_{on} 和关断时间 *t*_{off}。一般来讲,镀层的晶核临界尺寸 *r*_c 由公式 $r_c = \frac{s\varepsilon}{Ze\eta}$ 决定^[12],其中 *s* 是一个原子所占的面积,ε 是边界能,*Z* 是放电离子的电荷数,*e* 是电子电荷,η 是阴极过电位。

在脉冲电镀中,脉冲宽度 *t*_{on} 一般很短,可以提供很大的峰值电流密度,从而获得较高的过电位条件,提高晶粒成核速度,有利于获得细小、致密的镀层;在 *t*_{off} 期间,电极迅速回复至原状,消除了浓度差极化,且使吸附在阴极上的杂质、氢气泡等脱附,有利于提高镀层的纯度^[15, 16]。目前,脉冲电镀法已经成为制备金属纳米晶薄膜的一种有效手段^[12-16],并且较直流电镀法省去了电镀后腐蚀处理以生成纳米催化颗粒的麻烦^[17]。

在电沉积过程中,结晶结构主要受基体材料表面性质和状态以及电镀工艺条件的影响。在镀层形成和生长的最初阶段,镀层结构是基体表面结构的外延生长,基体金属控制和影响镀层的结构取向;当镀层生长到一定厚度以后,其结构主要取决于电镀溶液和工艺条件^[12-16]。

在本实验中,主要保持电镀液组分、pH 值以及电镀电源等参数不变和相对稳定,而仅考虑基体金属及电镀时间等因素对碳纳米管和碳纳米纤维合成的影响。

图 1 所示为经脉冲电镀处理后金属基板表面上的 Ni 薄膜形貌,图中右侧为未被电镀上的原始基板表面。可以看出镀层表面呈现出微小的颗粒状分布特征。图 2 所示为对应镀层薄膜表面的 X 射线衍射谱,Ni 金属颗粒不同晶面取向衍射峰之间的相对强度为 *I*₍₁₁₁₎:*I*₍₂₀₀₎:*I*₍₂₂₀₎ = 100:39:38,由谢乐公式 $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$ (其中 *k* = 0.94, λ 为入射 X 射线波长,β

为衍射线的半高宽, θ 为掠射角), 计算得颗粒的平均尺寸为 36 nm。可见脉冲电镀法在基体表面确实生成了一层纳米尺寸的 Ni 颗粒或晶粒。

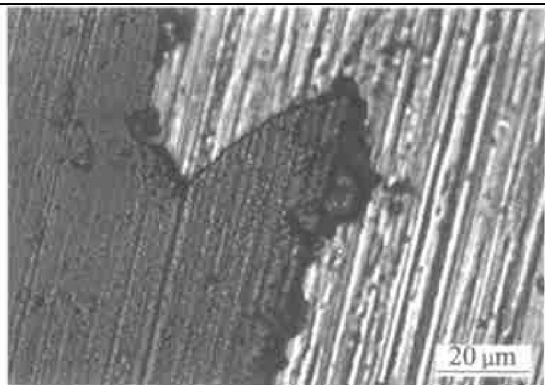


图 1 纯镍基板上镀层的金相显微组织

Fig. 1 Microstructure of plated layer on pure Ni substrate

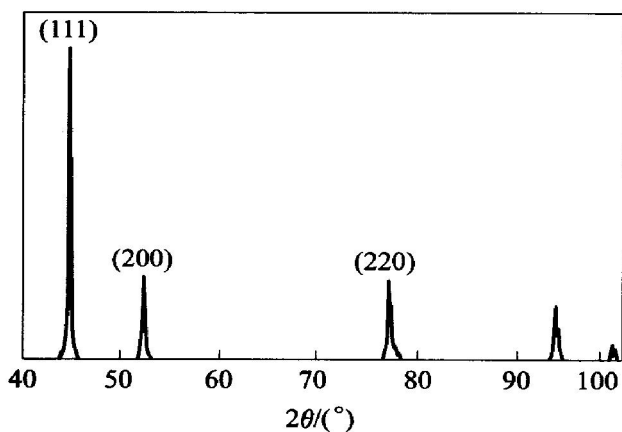


图 2 纯镍基板上镀层的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD pattern of plated layer on pure Ni substrate

2.2 电镀基板材料的影响

为了考察在不同基板材料上镀镍对碳纳米管和

碳纳米纤维生长质量和产量的影响, 为进一步大面积和大批量合成提供技术支持, 本实验选用的阴极基板材料主要有: 纯镍板、铝合金板、铜合金板、低碳钢板等。实验发现不同的基板材料对燃烧产物有不同的影响, 即当基板为纯镍时, 燃烧产物为质量很好的碳纳米管; 基板为铝合金或铜合金时, 燃烧产物为碳纳米管与碳纳米纤维的混合物; 而基板为低碳钢时, 没有碳纳米管, 只有碳纳米纤维。其主要特征列于表 2, 图 3 所示为对应的透射电镜照片。

根据催化合成理论, 碳纳米管和碳纳米纤维的合成及其形态与催化颗粒的大小和性质有关系^[18, 19]。在本工作中, 虽然镀层均为镍, 但是由于阴极基板不同, 导致镀层的形貌不同。一般来说, 镀层的性能与基体金属的化学性质及晶体结构密切相关。在电镀过程的初期, 沉积层的生长方式为外延生长, 即沉积层具有按原基体晶格生长并维持原有取向的趋势, 且外延的程度取决于基体金属与沉积金属的晶格类型和晶格常数^[15, 16]。由于元素镍、铝和铜都属于面心立方结构, 且其晶格常数相差不大(镍、铜、铝元素的晶格常数分别为: 0.352 38, 0.361 53 和 0.404 90 nm); 而铁属于体心立方结构(晶格常数为 0.286 64 nm), 与沉积金属镍具有完全不同的晶格类型, 因此其电镀沉积效果有较大的差异。另外, 由前面的公式可知, 由于铜、铝、铁与沉积金属镍的电位不同, 其晶核的临界尺寸也不同($r_{Ni} > r_{Fe} > r_{Cu} > r_{Al}$), 从而沉积层颗粒尺寸及催化活性也不同^[20, 21]。初步分析认为, 在镍基板上电镀镍时, 最容易形成颗粒均匀的镍纳米晶; 而用铝合金或铜合金作基板时, 纳米晶的形态稍差, 易形成碳纳米管和碳纳米纤维的混合物。对于铁基板情况, 除了与铁的纳米晶形态有关, 可能还与铁的催

表 2 燃烧产物的类型、特征及其与基板材料的关系

Table 2 Types and characteristics of combustion products and its relationship with substrates

Substrate	Type	Diameter	Length/ μm
Ni	Carbon nanotubes	Minimum diameter 3 nm, average diameter 30 nm	5 - 30
Al	Carbon nanotubes, carbon nanofibers	CNTs: minimum diameter 3 nm, average diameter 10 nm; CNFs: average diameter 12 nm	5 - 30
Cu	Carbon nanotubes, carbon nanofibers	CNTs: minimum diameter 5 nm, average diameter 10 nm; CNFs: average diameter 10 nm	≥10
Low carbon mild steel	Carbon nanofibers	Diameters from 15 to 30 nm	≥10

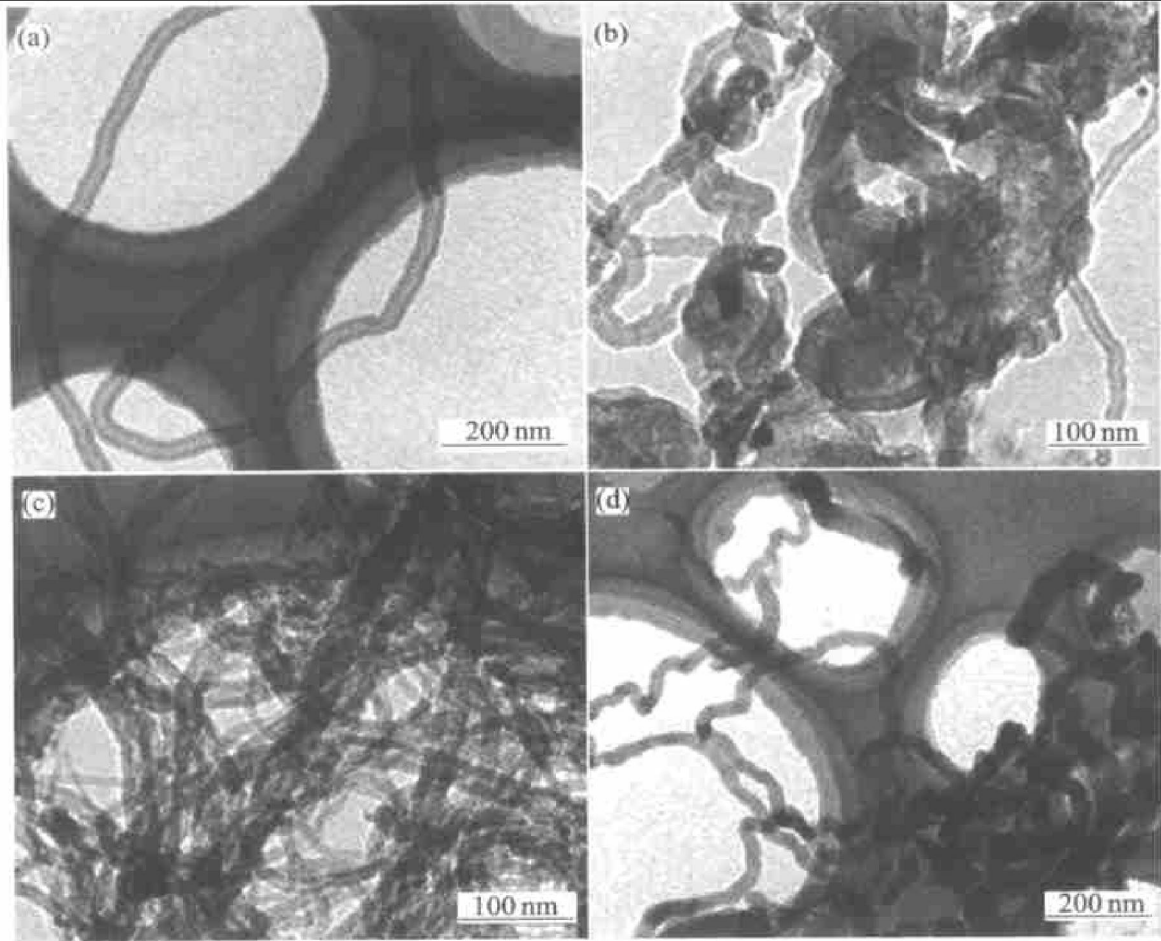


图3 不同基板上镀镍后燃烧产物的TEM形貌

Fig. 3 TEM micrographs of combustion products grown on Ni-plated substrates
(a) —Pure Ni; (b) —Al alloy; (c) —Cu alloy; (d) —Carbon steel

化性质等因素有关^[19]。有关该方面的问题还在进一步的研究之中。

2.3 电镀时间的影响

实验发现：在其它条件不变的前提下，采取不同的电镀时间，基板上的燃烧产物也不同。对于纯镍基板的实验表明，当电镀时间较短(10 min)时，燃烧产物中碳纳米管的数量较少，主要为碳纳米纤维；当电镀时间达到30 min时，燃烧产物中出现大量细小的碳纳米管；而当电镀时间超过120 min时，燃烧产物中不再产生碳纳米管，全部为碳纳米纤维，如图4所示，燃烧产物及其特征见表3。这是由于在电镀的初期，沉积金属镍还没有将基板完全覆盖，这时镍纳米晶的活性较差；另外其颗粒大小也不均匀，较小的颗粒被用于合成碳纳米管，而较大的颗粒被用于产生碳纳米纤维。当电镀时间为30 min时，镀层镍薄膜呈疏松和均匀分布的特征，并可以观察到纳米晶镍催化颗粒，该形态正好适合于碳纳米管的生长。而当电镀时间超过120 min时，基体上形成了一层较厚的均匀致密的镍薄膜，虽然

表3 纯镍基板上燃烧产物的类型、特征及其与电镀时间的关系

Table 3 Types and characteristics of combustion products grown on pure Ni substrate with plating time

Plating time/min	Type	Diameter	Length
10	Carbon nanofibers	Minimum diameter 15 nm, mostly in range 40 to 60 nm	≥10 μm
30	Carbon nanotubes	Generally less than 10 nm, wall thickness around 2 nm	≥10 μm
120	Carbon nanofibers	10~ 20 nm	≥10 μm

薄膜仍然为纳米晶结构，但是由于其致密度很高，且颗粒之间结合牢固，因此其活性较低，不能产生碳纳米管，如图5所示。

在利用脉冲电镀镍纳米晶的方法中，碳纳米管和碳纳米纤维是沿着镀层表面的镍颗粒向上生长

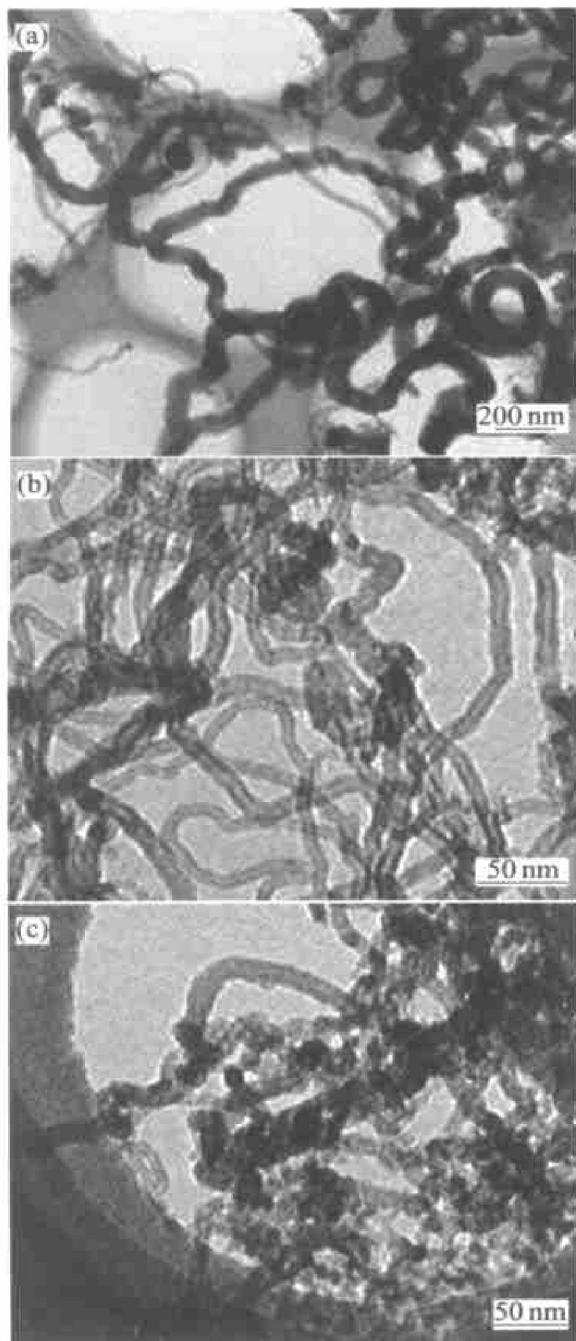


图 4 纯镍基板上电镀不同时间制备的燃烧产物的 TEM 形貌

Fig. 4 TEM micrographs of combustion products grown on Ni-plated pure Ni substrates with different plating times (a) —10 min; (b) —30 min; (c) —120 min

的, 其生长方式类似于“从下向上”模式^[22]。但在透射电镜中并未发现管子顶端有金属催化颗粒存在, 其原因可能是由于镀层晶粒之间的结合力较大, 碳纳米管生长时较难将其从基板剥落下来, 而是以镍颗粒为“种子”向上生长。具体机理还需要做进一步讨论。从其角度来看, 利用该方法制备的碳纳米管和碳纳米纤维可以省去提纯的问题, 有利于降低碳纳米管和碳纳米纤维的制备成本, 进行大批量的生产。

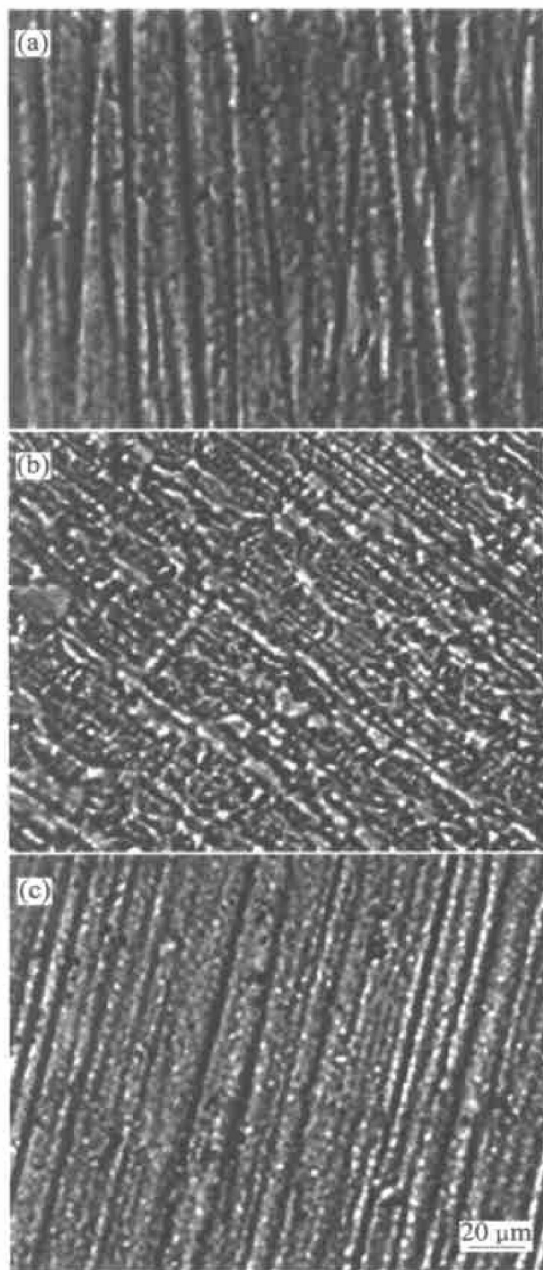


图 5 纯镍基板上电镀不同时间后镀层的金相显微照片

Fig. 5 Metallographic micrographs of plated surface on pure Ni substrate with different plating times (a) —10 min; (b) —30 min; (c) —120 min

3 结论

- 1) 在纯镍基板上沉积 30 min 的镍纳米晶, 可以获得质量稳定的纯碳纳米管。
- 2) 在铝合金和铜合金上沉积镍纳米晶, 燃烧产物为碳纳米管与碳纳米纤维的混合物。
- 3) 在低碳钢上沉积镍纳米晶, 其燃烧产物为单一的碳纳米纤维。

致谢

感谢任遥遥副教授和王建波博士在电镜观察上给予的协助;感谢俞叶峰和付小峰同学在脉冲电镀方面给予的极大帮助。

REFERENCES

- [1] Yadasaki M, Kikuchi R, Ohki Y, et al. Behavior of Ni in carbon nanotube nucleation [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, 70(14): 1817 - 1818.
- [2] SHI Zur jin, LIAN Yong fu, ZHOU Xi huang, et al. Mass production of single-wall carbon nanotubes by arc discharge method [J]. *Carbon*, 1999, 37(9): 1449 - 1453.
- [3] LIU C, CONG H T, LI F, et al. Semi continuous synthesis of single-walled carbon nanotubes by a hydrogen arc discharge method [J]. *Carbon*, 1999, 37(11): 1865 - 1868.
- [4] Guo T, Nikolaev P, Thess A, et al. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization [J]. *Chemical Physics Letters*, 1995, 243(1-2): 49 - 54.
- [5] 陈 秀, 胡浩全, 郭树才. 气相生长碳纤维 [J]. *新型炭材料*, 1997, 12(1): 15 - 18.
- CHEN Xiu, HU Hao quan, GUO Shu cai. Vapor growth carbon fibers [J]. *New Carbon Materials*, 1997, 12(1): 15 - 18.
- [6] 朱宏伟, 慈力杰, 梁 吉, 等. 浮游催化法半连续制取碳纳米管的研究 [J]. *新型炭材料*, 2000, 15(1): 48 - 52.
- ZHU Hong wei, CI Li jie, LIANG Ji, et al. Study on semi continuous preparation of carbon nanotube by floating catalyst method [J]. *New Carbon Materials*, 2000, 15(1): 48 - 52.
- [7] CI Li jie, WEI Bing qing, LIANG Ji, et al. Preparation of carbon nanotubes by the floating catalyst method [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, 18(10): 797 - 799.
- [8] Vander Wal R L, Ticich T M, Curtis V E. Diffusion flame synthesis of single-walled carbon nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 323(2-4): 217 - 223.
- [9] PAN Chun xu, XU Xiao rong. Synthesis of Carbon nanotubes from ethanol flame [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21(15): 1207 - 1209.
- [10] PAN Chun xu, BAO Qiao liang. Well aligned carbon nanotubes from ethanol flames [J]. *Journal of Materials Science Letters*, 2002, 21(24): 1927 - 1929.
- [11] LIU Yue li, PAN Chun xu, WANG Jian bo. Raman spectra of carbon nanotubes and nanofibers prepared by ethanol flames [J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(3): 1091 - 1094.
- [12] QU N S, ZHU D, CHAN K C, et al. Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density [J]. *Surface and Coating Technology*, 2003, 168(2-3): 123 - 128.
- [13] Aus M J, Szpunar B, Erb U, et al. Electrical resistivity of bulk nanocrystalline nickel [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 75(7): 3632 - 3634.
- [14] Tóth Kádár E, Bakonyi I, Pogány L, et al. Microstructure and electrical transport properties of pulse plated nanocrystalline nickel electrodeposits [J]. *Surface and Coating Technology*, 1996, 88(1-3): 57 - 65.
- [15] Marlot A, Kern P, Landolt D. Pulse plating of Ni-Mo alloys from Ni-rich electrolytes [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 48(1): 29 - 36.
- [16] Yin K M, Jan S L. Current pulse plating of nickel-iron alloys on rotating disk electrodes [J]. *Surface and Coatings Technology*, 1996, 79(1-3): 252 - 262.
- [17] Kim J, No K, Lee C J. Growth and field emission carbon nanotubes on electroplated Ni catalyst coated on glass substrates [J]. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(5): 2591 - 2594.
- [18] Fonseca A, Hernadi K, et al. Synthesis of single and multi-wall carbon nanotubes over supported catalysts [J]. *Applied Physics A*, 1998, 67(1): 11 - 22.
- [19] PAN Chun xu, LIU Yue li, CAO Feng, et al. Synthesis and growth mechanism of carbon nanotubes and nanofibers in ethanol flame [J]. *Micron*, 2004, 35(6): 461 - 468.
- [20] Alfantazi A M, Brehaut G, Erb U. The effect of substrate material on the microstructure of pulse plated Zr-Ni alloys [J]. *Surface and Coating Technology*, 1997, 89(3): 239 - 244.
- [21] Ghosh S K, Grover A K, Dey G K, et al. Nanocrystalline Ni-Cu alloy plating by pulse electrolysis [J]. *Surface and Coating Technology*, 2000, 126(1): 48 - 63.
- [22] Iijima S. Growth of carbon nanotubes [J]. *Materials Science and Engineering B*, 1993, 19(2): 172 - 180.

(编辑 龙怀中)