

# 低温制备螺旋纳米碳纤维的研究

任 娇<sup>1</sup>, 金永中<sup>1\*</sup>, 陈 建<sup>1</sup>, 附青山<sup>1</sup>, 周雪松<sup>2</sup>, 潘银贵<sup>1</sup>

(1. 四川理工学院材料科学与工程学院, 四川 自贡 643000;

2. 中昊黑元化工研究设计院有限公司, 四川 自贡 643000)

**摘要:**以酒石酸铜为前驱体, 氮气为保护气, 乙炔为碳源, 采用化学气相沉积法在 250~270℃ 下制备出螺旋纳米碳纤维。通过 DSC/TG、SEM、SPM、XRD 和 Raman 对反应产物的分解温度、形貌、物相结构等进行表征。实验结果表明, 酒石酸铜的热分解速率对铜催化剂粒径有显著影响, 是控制螺旋碳纤维生长形貌的重要工艺参数。结合 XRD 和 Raman 光谱分析可知, 在 270℃ 时制备的螺旋纳米碳纤维呈现出无序结构, 对其进行热处理后, 可有效去除一部分铜粒子, 产品的石墨化程度也随之升高。

**关键词:**酒石酸铜; 化学气相沉积法; 粒径; 螺旋纳米碳纤维

中图分类号: TQ342+.89

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)11-0102-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.11.023

## Study on preparation of helical carbon nanofibers at low temperature

REN Jiao<sup>1</sup>, JIN Yong-zhong<sup>1\*</sup>, CHEN Jian<sup>1</sup>, FU Qing-shan<sup>1</sup>, ZHOU Xue-song<sup>2</sup>, PAN Yin-gui<sup>1</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University of Science and Engineering, Zigong 643000, China; 2. Carbon Black Industry Research & Design Institute, China Rubber Group, Zigong 643000, China)

**Abstract:** Helical carbon nanofibers are synthesized through chemical vapor deposition method at 250~270℃ by using cupric tartrate as precursor, acetylene as the carbon source and nitrogen as the shielding gas. DSC/TG, SEM, SPM, XRD and Raman spectrum are used to characterize the decomposition temperature, morphology and phase structure of products. The experimental results show that the thermal decomposition speed of cupric tartrate has significant effect on the particle size of copper catalyst, which is an important process parameter to control the growth morphology of helical carbon nanofibers. Combined with XRD and Raman spectra analysis, the helical carbon nanofibers prepared at 270℃ demonstrates a disordered structure. After the helical carbon nanofibers being thermally treated, it can effectively remove part of copper particles and the graphitization degree of products also increases.

**Key words:** cupric tartrate; chemical vapor deposition method; particle size; helical carbon nanofibers

纳米碳纤维具有高强度、高模量、较好的导热性以及良好的表面尺寸效应等受到人们极大的关注<sup>[1-2]</sup>。纳米碳纤维是直径介于碳纳米管以及普通碳纤维之间的准一维碳材料, 其生长过程比较复杂, 采用不同的工艺参数其形貌有着较大的差异, 如晶须状、分叉状、双向状、多向状、螺旋状等<sup>[3-6]</sup>。其中螺旋状纳米碳纤维除了具备直碳纤维的耐热性、化学稳定性、热膨胀性和低密度性, 还因其特殊的螺旋结构具有典型的手性特征和良好的弹性, 而广泛应用于电极材料、储氢材料<sup>[7-8]</sup>、吸波材料<sup>[9-10]</sup>和高性能增强复合材料等领域。20 世纪 90 年代初, 日本科学家 Motojima 等<sup>[11]</sup>成功合成双螺旋状纳米碳纤维, 并具有重现性好、高纯度、高产率等特点, 从此, 螺旋状纳米碳纤维的研究受到广泛关注。

螺旋纳米碳纤维的制备方法主要有电弧法<sup>[12]</sup>、燃烧法<sup>[13]</sup>、喷淋法和化学气相沉积法(CVD), 其中 CVD 法为目前应用最为广泛的一种制备方法。利用 CVD 制备螺旋纳米碳纤维时, 通常采用过渡元素 Fe、Co、Ni 或其合金作催化剂<sup>[14]</sup>, 在高温条件下通

入含碳有机物如乙炔、甲烷、焦化苯或醇类物质作碳源将其裂解得到产物。但使用此类催化剂时通常要使碳源气体通过噻吩等含 S 或含 P 的溶液<sup>[15]</sup>, 使其成为螺旋纳米碳纤维的生长助剂, 且这类催化剂合成螺旋纳米碳纤维的温度大多在 650~800℃ 左右, 工艺相较复杂。因此, 笔者以酒石酸铜为催化剂前驱体, 在无任何生长助剂的条件下于 250~270℃ 制得重现性好、形貌规则的螺旋纳米碳纤维, 反应在相对较低的温度下进行, 可以节省大量能源, 可望实现工业化推广。

## 1 实验部分

### 1.1 实验药品及仪器

酒石酸铜, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; 无水乙醇, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂生产; 乙炔, 高纯, 四川天一科技股份有限公司生产; 氮气, 高纯, 四川天一科技股份有限公司生产。

综合热分析仪(DSC/TG), STA409PC 型, 德国耐驰仪器有限公司生产; X 射线衍射仪(XRD)(D2-

收稿日期: 2017-05-05

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(51572177); 四川省科技厅项目(2016GZ0224, 2017JY0158)

作者简介: 任娇(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事碳材料方面的研究, 842555866@qq.com; 金永中(1972-), 男, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事纳米碳及碳化物材料研究, 通讯联系人, jyzcd@163.com。

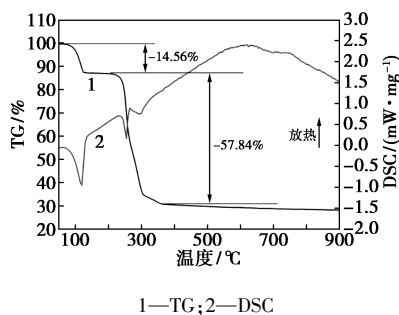
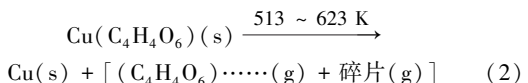
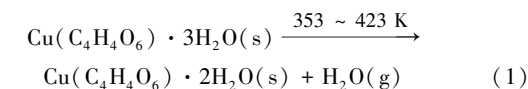
PHASER,德国布鲁克公司生产;扫描电子显微镜(SEM),VEGA 3型,捷克 Teescan 公司生产;扫描探针显微镜(SPM),SPA400-SPI3800型,日本精工电子生产;管式炉,KTL1600型,南京大学仪器厂生产;超声波清洗器,ASID200型,天津奥特赛恩斯仪器有限公司生产;电热鼓风干燥箱,DHG-9140A型,常州普天仪器制造有限公司生产;电子天平,CP214型,奥豪斯仪器有限公司生产。

## 1.2 实验步骤

采用化学气相沉积法,以乙炔为碳源,氮气为保护气,制备螺旋纳米碳纤维,具体操作如下:称取0.2 g的酒石酸铜,研磨后放入50 mL烧杯中,加入酒精超声分散10 min,随后均匀滴在碳纸上干燥。干燥完后放入管式炉中,在氮气氛围下升温至实验所需温度,通入乙炔40 min后,待其在氮气氛围下自然冷却后取出样品。

## 2 结果与讨论

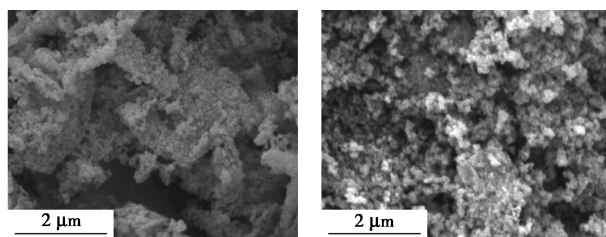
酒石酸铜的DSC/TG曲线如图1所示。从DSC曲线上可知,酒石酸铜在80~150℃之间有强烈的吸热峰,从TG曲线上可知,在这个温度段失重约为14.56%,结合酒石酸铜的主要分解方程(1)可知<sup>[16]</sup>,这是由于酒石酸铜失去结晶水所致。在270℃和340℃出现2个较为强烈的吸热峰,分析可知,在270℃时由于酒石酸铜初次分解所致,结合TG曲线分析,初次分解结束大约在温度300℃。而360℃时的熔融吸收峰为酒石酸铜初次分解产物中的一些有机物再次分解所致。这2个吸热峰对应TG曲线上240~350℃样品质量迅速减少失重约为57.84%,结合方程(1)、方程(2)可知,这是酒石酸铜分解出铜粒子所致,并伴随着一些羧基键的断裂。当温度约为500℃时,酒石酸铜基本分解完全,550℃后DSC曲线上出现少量微弱的吸热峰,这是酒石酸铜分解出的产物(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>)再次分解所致。800℃时酒石酸铜TG曲线趋于直线,此时残余质量约为27.63%。由于酒石酸铜在100~150℃时的吸热峰失去结晶水所致,250~350℃时酒石酸铜各种羧基键及各种有机物的分解,尤其在270℃时吸热峰最强,所以,选择此温度为制备螺旋纳米碳纤维的分析温度。



1—TG;2—DSC

图1 酒石酸铜的DSC/TG曲线

酒石酸铜以不同升温速率升温至270℃时所制备铜粒子的扫描电镜图如图2所示。由图2(a)可以看出,酒石酸铜在低升温速率下得到铜粒子分散均匀,粒径大小几乎一致,平均粒径在100 nm左右。而由图2(b)可以看出,酒石酸铜在高升温速率下所制得的铜粒子团聚现象严重,且粒径分布较大,平均粒径为200 nm左右。这是由于升温速率过快,铜纳米粒子的活性较高,导致铜粒子又迅速聚集在一起,从而导致了整个晶粒长大。



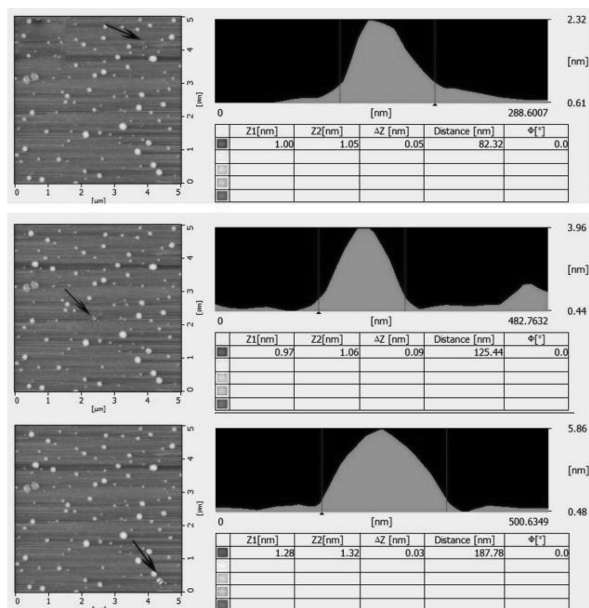
(a) 低升温速率

(b) 高升温速率

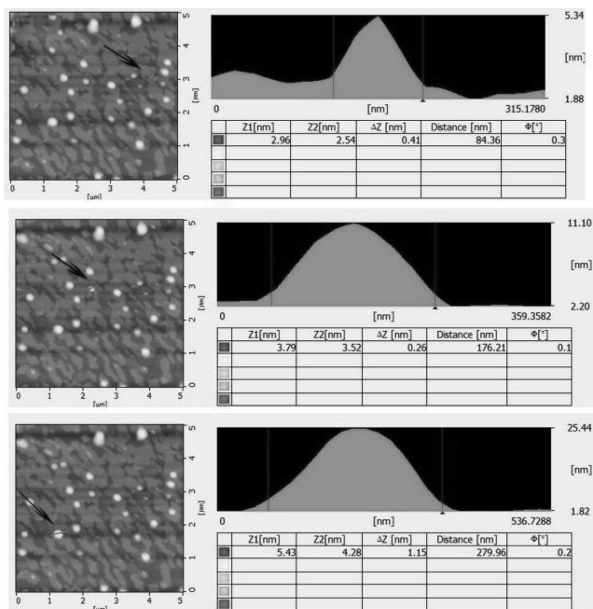
图2 不同升温速率下酒石酸铜的形貌

由于扫描电镜分辨率有限,对铜粒子进行原子力显微形貌分析。不同升温速率下所制备的铜纳米粒子的原子力显微形貌如图3所示,分别选取视场中的大、中、小3颗粒进行粒径分析。由图3(a)可以看出,低升温速率下,粒子的粒径分布在80~190 nm之间,粒径大的粒子占比较少,多数为粒径比较小的粒子,平均粒径在100 nm左右。而由图3(b)可以看出,铜粒子粒径分布在85~300 nm之间,但小粒径的粒子占比较少,多数为中等、大颗粒粒子,平均粒径为230 nm左右,这与扫描电镜所观察的结果几乎是一致的。

升温速率对螺旋碳纤维形貌也有着较大的影响,如图4所示。当以低升温速率升温到270℃时,所制备的螺旋碳纤维形貌规则,且几乎全部都是螺旋状碳纤维,无杂质存在,可以大致看出多数纤维的直径分布在几十到100 nm左右,这与低升温速率下催化剂的粒径分布几乎一致,可见纤维直径与催化剂粒径有关,纤维长度可以达到20 μm左右,如图4(a)所示。当以高升温速率升温到270℃时,产物多



(a) 低升温速率

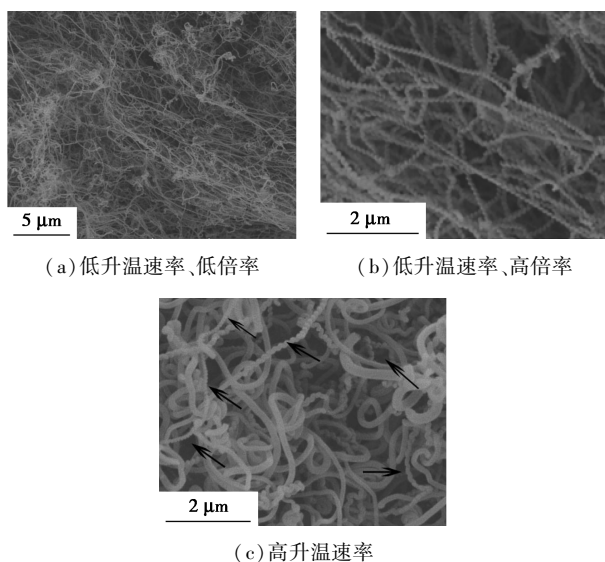


(b) 高升温速率

图 3 不同升温速率铜粒子的原子力显微形貌

为直线型碳纤维,纤维直径较大,分布在 200 nm 左右,纤维直径也与高升温速率下催化剂粒径一致,且无规则相互缠绕在一起,形貌不规则,但是也有少量的螺旋状纤维存在,如图 4(c)黑色箭头所示。与直线型碳纤维的直径相比,这种螺旋形纤维的直径较小,为 100 nm 左右,所以可以推测在相同反应条件下,粒径较小的催化剂易催化生成螺旋状碳纤维,而粒径较大的铜粒子易催化生成直线型碳纤维。

温度为 250℃ 和 270℃ 制备的螺旋纳米碳纤维的形貌图如图 5 所示。由图 5(a)可以看出,当温度为 250℃ 时也能催化生长出螺旋碳纤维,但产物不

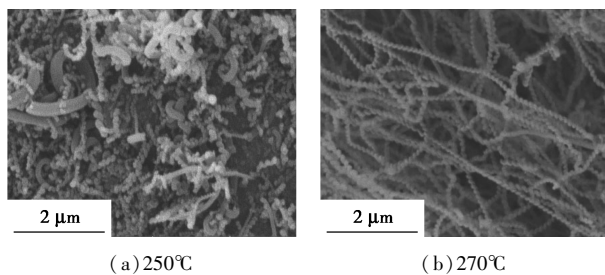


(a) 低升温速率、低倍率

(b) 低升温速率、高倍率

(c) 高升温速率

图 4 不同升温速率下所制备螺旋纳米碳纤维形貌纯净,有许多碎屑存在,且有部分无规则的碳纤维相互卷曲在一起,螺旋结构也不够完整,结合酒石酸铜热分析曲线可知,这是由于温度不够高,酒石酸铜未充分分解所致。由图 5(b)可以看出,螺旋碳纤维形貌明显有所改善,几乎无杂质存在。综合分析可知,在 270℃ 时所制备的螺旋纳米碳纤维效果最佳。



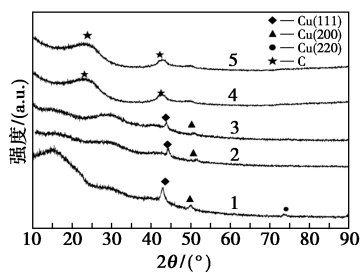
(a) 250℃

(b) 270℃

图 5 不同温度下所制备螺旋纳米碳纤维形貌

270℃ 下制备的螺旋纳米碳纤维及其在不同温度下进行热处理后的 XRD 衍射谱图如图 6 所示。由图 6 中曲线 1 可以看出,在 10~20° 之间出现 1 个较强且分布很宽的衍射峰,说明有多种晶体结构的存在。对比 PDF 卡片可知,C60(PDF:44-0558)的(111)、(220)、(222)晶面的衍射峰分别在 10.834、17.698° 和 21.710°,C70(PDF:48-1449) (110) 晶面衍射峰在 18.062°。说明低温下碳在催化剂上沉积,并堆积成了类似 C60 和 C70 的结构。此外,还出现了 Cu(PDF:04-0836) (111)、(200)、(220) 的衍射峰,说明了产物中催化剂颗粒的存在。随着后处理温度升高至 700~800℃,Cu 粒子的衍射峰变弱,说明热处理是可以除去少量铜粒子的,C60、C70 的衍射峰经过热处理后也没有出现,但在 20~27° 之间出现了 C(PDF:41-1487) 和 C(PDF:26-1079) 的

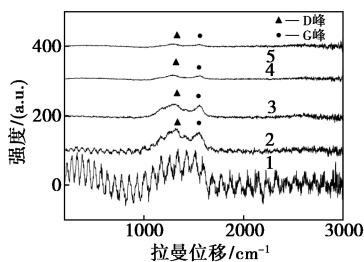
(002)和(003)晶面,并在衍射角为 $43^\circ$ 左右也出现了碳材料的衍射峰,但晶格吸收峰并不是十分尖锐,表明在此温度经热处理后的螺旋纳米碳纤维具有一定的石墨化程度但石墨化程度不高,具有较小的石墨晶格结构,缺陷较多。



1—270℃;2—500℃;3—600℃;4—700℃;5—800℃

图6 螺旋纳米碳纤维热处理后的XRD图谱

螺旋纳米碳纤维热处理后的Raman光谱如图7所示。由图7可以看出,在270℃制备的螺旋纳米碳纤维的石墨化程度极低,几乎没有出现碳材料的特征吸收峰D峰和G峰,表明该温度下所制备的螺旋纳米碳纤维是无序结构。碳材料的G峰 $1600\text{ cm}^{-1}$ 处对应的是高对称性和高定向性的石墨结构,而D峰 $1340\text{ cm}^{-1}$ 处是杂乱碳结构的吸收,主要由一些无序结构造成的。螺旋纳米碳纤维的石墨化结构可以由ID/IG来表示。螺旋纳米碳纤维经过500~800℃热处理后都出现了碳材料的特征峰,当温度为500℃和600℃时,D峰的强度是高于G峰的,表明此时螺旋纳米碳纤维的石墨化程度非常低,石墨结晶结构缺陷较多。当热处理温度提高到700~800℃时,D峰明显减弱,说明此时螺旋纳米碳纤维的石墨化程度提高,这与XRD图谱的分析结果保持一致。



1—270℃;2—500℃;3—600℃;4—700℃;5—800℃

图7 螺旋纳米碳纤维热处理后的Raman光谱图

### 3 结论

(1)以酒石酸铜为前驱体,氮气为保护气,乙炔为碳源,采用化学气相沉积法在 $250\sim 270^\circ\text{C}$ 下制备出螺旋纳米碳纤维,其中 $270^\circ\text{C}$ 时效果最佳。

(2)通过热分析可知,酒石酸铜热分解铜纳米

粒子的初期温度为 $240\sim 300^\circ\text{C}$ ,其中, $270^\circ\text{C}$ 时的热分解吸收峰最为强烈。酒石酸铜热分解所得铜粒子粒径大小与升温速率有关,在低升温速率至 $270^\circ\text{C}$ 时,其平均粒径约为 $100\text{ nm}$ ,而以高升温速率至 $270^\circ\text{C}$ 时,其粒径约为 $230\text{ nm}$ 。

(3)碳纤维形貌与催化剂粒径大小相关,粒径小的易于催化合成螺旋碳纤维,反之,则易合成直线型碳纤维。

(4)结合XRD和Raman光谱分析可知,在 $270^\circ\text{C}$ 时制备的螺旋纳米碳纤维呈现出无序结构,对其进行热处理后,可有效去除部分铜粒子,产品的石墨化程度也随之升高。该实验工艺简单,合成温度较低,重现性好,为螺旋纳米碳纤维的工业化生产奠定下实验基础。

### 参考文献

- [1] 黎小平,张小平,王红伟.碳纤维的发展及其应用现状[J].高科技纤维应用,2005,30(5):24-30.
- [2] 李威,郭权锋.碳纤维复合材料在航天领域的应用[J].中国光学,2011,4(3):201-210.
- [3] Rodriguez N M. A review of catalytically grown carbon nanofibers [J]. Journal of Materials Research, 1993, 8(12): 3233-3250.
- [4] Lieberman M L, Hills C R, Miglionico J. Growth of graphite filaments [J]. Carbon, 1971, 9(5): 633-635.
- [5] Bradley J R, Chen Y L, Sturmer H W. The structure of carbon filaments and associated catalytic particles formed during pyrolysis of nature gas in steel tubes [J]. Carbon, 1985, 23(6): 715-722.
- [6] Xie G W, Wang Z B, Cui Z L, et al. Ni-Fe-Co-P coatings on coiled carbon nanofibers [J]. Carbon, 2005, 43(15): 3181-3183.
- [7] Raghubanshi H, Huson M S L, Srivastava O N. Synthesis of helical carbon nanofibers and its application in hydrogen desorption [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(7): 4482-4490.
- [8] Furuya Y, Hashishin T, Iwanaga H, et al. Interaction of hydrogen with carbon coils at low temperature [J]. Carbon, 2004, 42(2): 331-335.
- [9] Motojima S, Hoshiya S, Hishikawa Y. Electromagnetic wave absorption properties of carbon microcoils/PMMA composite beads in W bands [J]. Carbon, 2003, 41(13): 2658-2665.
- [10] 孙军海,周作万,简贤.螺旋碳纤维的制备及其吸波性能研究进展[J].材料导报,2008,(1):49-52.
- [11] Motojima S, Kawaguchi M, Nozaki K. Preparation of coiled carbon fibers by catalytic pyrolysis of acetylene, and its morphology and extension characteristics [J]. Carbon, 1991, 29(3): 379-385.
- [12] 常琛,郝春城.电弧法制备的TiC催化生长碳纤维[J].青岛科技大学学报(自然科学版),2015,36(3):272-275.
- [13] 王兰娟,李春忠,顾峰,等.乙醇火焰燃烧制备螺旋纳米纤维及结构分析[J].无机材料学报,2008,23(6):1179-1183.
- [14] 苏革,杜金红,范月英.用不同催化剂制备纳米碳纤维的生长机理[J].材料研究学报,2001,15(6):623-628.
- [15] 刘艳秋,袁霞,刘长松,等.化学气相沉积法制备螺旋状纳米碳纤维研究[J].辽宁化工,2009,38(1):5-7.
- [16] Schmid R L, Felsche J. Thermal decomposition of  $\text{Cu}(\text{II})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Co}(\text{n})(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)\cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ . Determination of mechanism by means of simultaneous thermal analysis and mass spectrometry [J]. Thermochimica Acta, 1982, 59(1): 105-114. ■