

# 一种节状纳米碳纤维的 CVD 生长\*

杨杭生<sup>a</sup> 徐铸德<sup>a\*\*</sup> 卢筱楠<sup>b</sup> 吴国涛<sup>b</sup> 王 森<sup>b</sup> 李文铸<sup>b</sup>

(浙江大学 a. 化学系, b. 物理系 杭州 310027)

**摘要:** 介绍了以发泡 Ni 为催化剂、用 CVD 法生长节状纳米碳纤维的工艺流程, 讨论了工艺参数对生成样品的产率和形貌的影响, 同时还探讨了该样品的生长机理, 认为催化剂的不同晶面分别有利于烃类气体的吸附解离或碳的沉积, 因此催化剂颗粒的原始形貌影响了不同开貌的碳纤维生长。

**关键词:** 节状纳米碳纤维; 催化剂; 发泡 Ni; CVD

**中图分类号:** TH145

**文献标识码:** A

## 1 引言

研究碳在过渡金属表面的沉积, 最初是为了防止碳在金属表面的生长<sup>[1]</sup>。沉积在金属表面的碳主要有三种形态: 颗粒状碳、片状碳和碳纤维<sup>[2]</sup>, 其碳纤维直径可控制在几个到几百个纳米。这种直径为纳米级的碳纤维—纳米碳纤维, 因其高的机械强度、易石墨化、独特的导电性能以及特大的比表面积等优点, 近几年来倍受关注。

化学气相沉积(CVD)是当前在金属表面生长纳米碳纤维的常用方法之一。该法工艺流程简单, 产品质量容易控制, 成本低, 有望实现大规模生产。Baker 等最早系统研究了以  $C_2H_2$  为反应气体, 以 Fe、Co、Ni 等微粒为催化剂生长纳米碳纤维, 发现碳纤维的直径取决于催化剂颗粒的大小, 而且碳纤维的一端通常都以一颗催化剂微粒封口<sup>[3]</sup>。随后的实验<sup>[4-5]</sup>表明, 催化剂微粒并非全都位于纤维的端点, 有的位于纤维的中部。这表明碳纤维可以在同一颗催化剂微粒的不同晶面上同时在不同方向生长。仔细观察发现, 碳纤维在不同方向上以相同的速率生长。此外, 有关研究人员还发现<sup>[4-8]</sup>, 在催化剂微粉中掺合一定比例的 Cu 粉, 对催化剂晶面的活性有很大影响, 同时高温下伴随催化剂颗粒的分裂, 从而有助于纳米碳纤维的生成。在 CVD 法不同工艺条件下生长的纳米碳纤维可具有各种不同的形貌。仔细控制生长条件, 可得到章鱼状<sup>[9, 10]</sup>、螺旋状<sup>[11]</sup>和直形规则排列<sup>[12]</sup>等各种形貌的碳纤维。

本文介绍以发泡 Ni 为催化剂, 以  $C_2H_2$  为反应气体, 生长出产率在 90% 以上的纳米碳纤维的 CVD 工艺过程。

## 2 实验

反应装置为一卧式电热炉, 内装一根长 80 cm, 直径 5 cm 的石英管, 电炉恒温区长 10 cm, 炉温用一恒温仪控制。所用反应气体  $C_2H_2$  的纯度为 99%。载气为  $H_2$  气, 纯度为 99.99%, 其流量分别用质量流量计调节(精度为 0.2 mL/min)。

\* 浙江省自然科学基金资助项目(No.298021)。

\*\* 通讯联系人。

收稿日期: 1999-07-09; 修回日期: 2000-02-28。

将作为催化剂的 20 ~ 200 mg 发泡 Ni 置于一瓷舟中, 推入石英管恒温区内, 当炉温在  $H_2$  气氛中升至反应温度时, 将一定流量的  $C_2H_2$  和  $H_2$  在密封系统内予混合后通入石英管,  $C_2H_2$  气体在恒温区内催化剂的作用下热解并在其表面沉积出碳纤维, 反应时间控制在 5 ~ 150 min, 反应后的气体通过密封系统排出室外, 沉积的样品在  $H_2$  气氛中自然冷却后, 用 SEM 和 TEM 作样品的产率和形貌分析。

### 3 结果与讨论

SEM 分析表明, 在 600 ~ 850  $^{\circ}C$  范围内, 只要适当控制  $C_2H_2$  流量, 可在发泡 Ni 表面沉积出大量的碳纤维, 最多时一次可得数克样品, 图 1 为在 700  $^{\circ}C$  下,  $C_2H_2$  和  $H_2$  流量分别控制在 6 和 150 mL/min, 反应 15 min 后得到的碳纤维的 SEM (HITACHI S-570) 镜像图, 从图中可以看出, 在这一工艺条件下生长的碳纤维直径在

数十到数百纳米之间, 其中直径较大的基本上为节状纤维。同一样品经随机取样反复观察, 发现该样品的碳纤维产率在 90% 以上, 图 2 为放大的典型节状碳纤维的 TEM 镜像图, 图 3 为 600  $^{\circ}C$  下, 其他条件不变时生长的碳纤维的 TEM 镜像图, 在这一生长条件下生长的碳纤维, 其产率同样保持在 90% 以上, 但其中节状碳纤维的比例明显增加, 约占碳纤维总量的 90%。改变反应气体  $C_2H_2$  的流量, 对碳纤维的生长也有一定影响,  $C_2H_2$  的流量在 5 ~ 30 mL/min 变化时, 同样在 600  $^{\circ}C$  下碳纤维的产率相应发生变化, 最低为 80%。同时, 其中节状碳纤维的比例也发生变化。例如, 当  $C_2H_2$  的流量达到 20 mL/min 时, 节状碳纤维只占碳纤维总量的 70% 左右。此外, 在 700  $^{\circ}C$  下对发泡 Ni 预先进行 2h 的热处理后, 发现在同样工艺条件下碳纤维的生长速率减缓, 且节状碳纤维所占比例减小, 这一结果类似于 Nishiyama 的报道<sup>[3]</sup>。

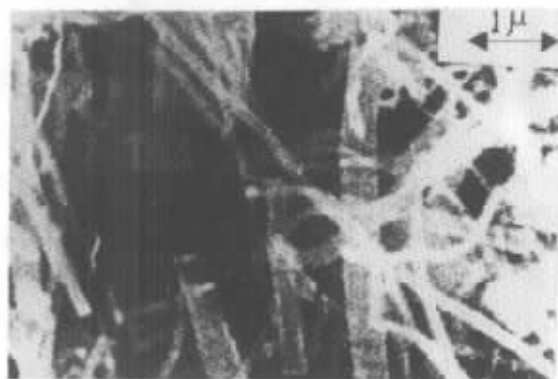


图 1 在 700  $^{\circ}C$  和  $C_2H_2$  流量 6 mL/min 条件下生长的碳纤维的 SEM 镜像图 (生长 15 min)

Fig. 1 SEM image of carbon filaments prepared at 700  $^{\circ}C$  with a  $C_2H_2$  flow rate of 6 mL/min grew for 15 min

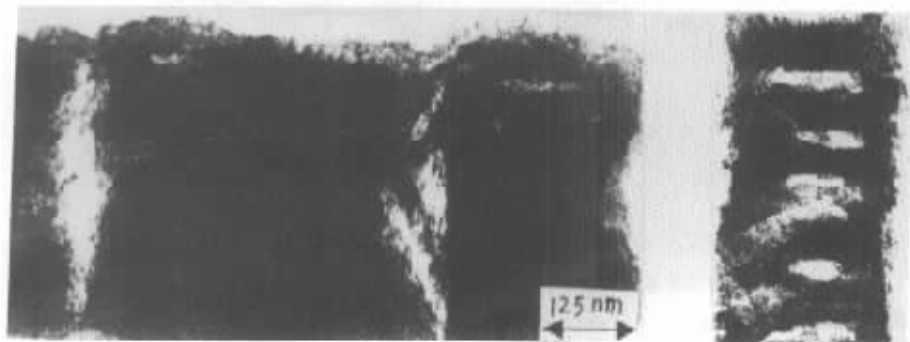


图 2 在 600  $^{\circ}C$  和  $C_2H_2$  流量 20 mL/min 条件下生长的典型节状碳纤维的 TEM 镜像图 (生长 150 min)

Fig. 2 TEM image of typical segmented carbon filaments prepared at 600  $^{\circ}C$  with a  $C_2H_2$  of 20 mL/min (grew for 150 min)



图 3 在 600 °C 和  $C_2H_2$  流量 6 mL/min 条件下生长的高产率节状碳纤维的 TEM 镜像图

Fig. 3 TEM image of high yield segmented carbon filaments grew at 600 °C with a  $C_2H_2$  flow rate of 6 mL/min

从图 3 中可以发现有双向生长的节状碳纤维(箭头所示), 图 4 给出一种网络状分布的节状碳纤维, 它是由在同一催化剂颗粒的不同晶面上向不同方向同时生长节状碳纤维而形成的, 且向各个方向的生长速率基本相同. 这一结果与 Kim 和 Baker 的实验结果<sup>14, 5</sup>一致.

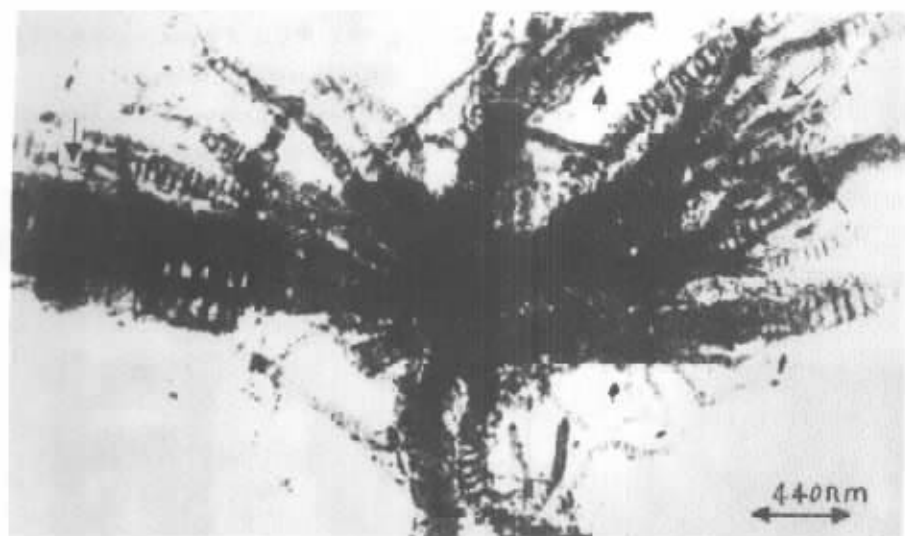


图 4 在 650 °C 和  $C_2H_2$  流量 6 mL/min 条件下, 从同一颗催化剂粒子开始生长的一个网络状分布节状碳纤维的 TEM 镜像图

Fig. 4 TEM image of a segmented carbon filament network origin from single catalyst particle grew at 650 °C with a  $C_2H_2$  flow rate of 6 mL/min

关于碳纤维的生长机理, Adier, Yang 和他们的同事们认为<sup>14-16</sup>, 催化剂的某些晶面适合

于对碳氢化合物气体的吸附并分解,另一些晶面则适合于分解出来的碳原子的沉积,生成碳纤维。如对于 Ni, (002) 为气体/金属界面,易于吸附并分解反应气体, (111)、(311)、(220) 为石墨/金属界面,易于沉积碳,生长碳纤维。Baker 对碳纤维生长过程活化能的测量结果与碳在金属催化剂中扩散的活化能一致<sup>[3]</sup>,说明决定反应速率的因素是碳在金属内的扩散。可以认为,在碳纤维的生长过程中,碳氢化合物气体首先被吸附在某些晶面上并分解出碳,随后碳向金属内部扩散,并在另一些晶面上沉积,生长出碳纤维。图 3 中位于纤维中部的催化剂颗粒呈片状,它虽被夹在碳纤维的中间,但双向碳纤维的持续生长说明片状催化剂并没有失活,它的周边侧面正好适合于吸附并分解反应气体,随后碳向催化剂内部扩散,在两个较大的晶面上沉积生长碳纤维。由于碳在 Ni 中的扩散很慢,较大晶面周边附近的碳首先达到饱和并开始沉积,随着碳向催化剂内部的缓慢扩散,饱和区域逐步从较大晶面周边向里扩展,因而较大晶面中部在最后才开始沉积碳。另一方面,由于经一次碳沉积以后,催化剂内部的碳浓度降低,而在较大晶面周边附近,碳的浓度很快再次达到饱和,故碳纤维可连续生长。但在较大晶面中部,须等待一段时间碳才能再次达到饱和,故这里碳纤维的生长是间息性的,结果形成节状结构。晶面愈大,这一效应愈明显,这就说明了为什么在图 1 中直径较大的纤维基本上都是节状的。由此可见,在同一工艺条件下所生长的碳纤维的不同形貌完全是由原始催化剂颗粒的不同形貌决定的。欲生长一定形貌的碳纤维,必须从控制工艺条件使得到特定形貌的原始催化剂颗粒着手。反应前在 700 ℃ 下对发泡 Ni 进行数小时的热处理,通过 SEM 观察发现在其表面形成了许多球形颗粒,不利于节状碳纤维的生长,这与我们的试验结果一致。此外,增加 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 流量,则增加了碳源,因而也不利于节状碳纤维的生长。

有关节状纳米碳纤维的机械力学、导电和储氢等性能的研究正在进行。

### 参 考 文 献

- [1] Rostrup Niesen J R. *Catalysis, Science and Technology*, Andson J R, Boudart M, Ed, Vol. 5, Chap. 1, Springer - Verlag, Berlin, 1984
- [2] Baker R T K, Barber M A, Feates F S, Harris P S, Waite R J. *J. Cata.*, 1972, **26**: 51
- [3] Baker R T K, Harris D S, Thomas R B, Waite R J. *J. Cata.*, 1973, **30**: 86
- [4] Kim M S, Bodriguez N M, Baker R T K. *J. Cata.*, 1992, **134**: 252
- [5] Baker R T K, Harris P S, Terry S. *Nature*, 1975, **253**: 37
- [6] Kim M S, Bodriguez N M, Baker R T K. *J. Cata.*, 1991, **131**: 60
- [7] Baker R T K, Chludzinsky J J. *J. Cata.*, 1980, **64**: 464
- [8] Krishnankutty N, Park C, Rodriguez N M, Baker R T K. *Cata. Today*, 1997, **37**: 295
- [9] Bernado C A, Alstrup I, Rostrup Niesen J R. *J. Cata.*, 1985, **96**: 517
- [10] Rostrup Niesen J R. In Proc. Symp. On Science of Catalysis and Its Applications in Industry, P XIII FPDIL, Sindri, 1979
- [11] Motojima S, Hasegawa I, Kagiya S, Momiyama M, Kawaguchi M, Iwanaga H. *Appl. Phys. Lett.*, 1993, **62**: 2322
- [12] Chen Y, Wang Z L, Yin J S, Johnson D J, Prince R H. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **272**: 178
- [13] Nishiyama Y, Tamai Y. *J. Cata.*, 1974, **33**: 98

- [14] Adier M, Oberlin A, Coulson M. *J. Cryst. Growth*, 1981, **55**: 549  
[15] Adier M, Coulson M, Oberlin A. *Carbon*, 1981, **19**: 217  
[16] Yang R T, Chen J P. *J. Cata.*, 1989, **115**: 52

## Synthesis of Segmented Carbon Filaments by CVD\*

Yang Hangsheng<sup>a</sup> Xu Zhude<sup>a\*\*</sup>

Wu Guotao<sup>b</sup> Wang Miao Li Wenzhu<sup>b</sup>

(a. Department of Chemistry, b. Departmen of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

**Abstract** Segmented carbon filaments were prepared by pyrolysis of acetylene using foam Ni as the catalyst. The effects of reaction conditions on the yield and the morphology of the product were studied. The growth mechanism of the sample is discussed. It is suggested that the different micro-crystal faces of the catalyst favor either the adsorption and dissociation of gaseous hydrocarbon or the carbon deposition respectively. So the original shapes of the catalyst grains have affected the product morphology.

**Key words** Segmented carbon nano filaments, Catalyst, Foam Ni, CVD

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of Zhejiang provin.

\*\* To whom correspondence should be addressed.