

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1264 – 1270

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Study of the pitch change of carbon coils during their growth

Yabo Zhu, Dagen Yin, Yong Du, Yujie Yang Xiaoxia Liu,^{*}*School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xu Zhou 221116, China*

Abstract

In the present paper, carbon coils (CCs) were prepared by CVD. Their morphology, particularly pitch changes of the carbon coils prepared in different conditions were observed. It was found that the carbon source flow plays an important role in carbon coil growth and its morphology evolution. The appropriate atmosphere and flow rate is beneficial to the steady reactivity of catalyst particles. As such each carbon coil can grow well and have an exact growth rate. When the carbon supply is sufficient, the CCs exhibit close spiral and small coil diameter. When carbon supply decreases, small carbon supply leads to large pitch and coil diameter. CCs can be synthesized with different coil pitch under different carbon supply. This may be of great significance for the controllable preparation of carbon coil and its application.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

Keywords: CVD; Carbon coils; Pitch change

螺旋碳纤维在生长中螺距的变化及成因探索

朱亚波, 殷大根, 杜勇, 杨玉杰, 刘晓霞

中国矿业大学材料科学与工程学院 江苏徐州 221116

摘要

本文利用 CVD 方法合成螺旋碳纤维, 观测了多种反应条件下产物的形貌尤其螺距的改变, 分析了螺距变化的内在原因。研究发现, 反应气流对产物的生成及形貌有重要影响, 适宜的氛围及气流流速有利于催化

^{*} Corresponding author. Tel.: +86-13952267189; fax: +86-516-83591879.

E-mail address: zhuyabo@163.com

剂颗粒催化活性的稳定。在稳定的催化剂颗粒上，螺旋纤维的生长规则并拥有确切的生长速率，当碳源供给充足时，纤维螺绕紧密，螺径小；当碳源供给减小时，纤维螺绕变松弛，螺径变大。提出的螺距随碳源供给变化机制得到了实验支持，这些探索对进一步实施螺旋碳纤维的可控制备和应用研究具有重要意义。

关键词: 化学气相沉积；螺旋碳纤维；螺距改变

1. 引言

螺旋碳纤维 (Carbon coils, 简称 CCs) 是一种新型碳纤维材料, 其微米尺度和 DNA 式的螺旋结构使其具有特殊的电学、磁学、光学和力学等性能, 被认为是理想的增强材料、吸波材料, 有望应用于生物活化、航天器表面处理、能量转换等技术领域^[1-2]。研究人员尝试了多种制备螺旋碳纤维的方法^[3-6], 其中利用高温裂解乙炔生长螺旋碳纤维, 即化学气相沉积 (CVD) 法, 重现性好, 操作简单, 产率高, 得到广泛的运用^[7-12]。研究发现, 在 CVD 环境下, 催化剂及气氛对产物的形貌有着重要的决定作用, Motojima 等^[13]以铁合金体系作为催化剂, 在 750~790°C 进行乙炔裂解, 合成了较纯净的弹簧状单螺旋碳纤维, 纤维呈中空, 直径为 300nm, 螺径变化范围为 0.5~3 μm , 螺距与螺径相近。沈曾民等^[14]分别以镍粉和镍板为催化剂高温裂解乙炔气体, 通过调节氮气流量, 获得了不同螺径和螺距的螺旋纤维, 其规律是: 气体总流量较小时, 合成的螺旋碳纤维螺径较大 (约 20 μm), 螺距也较大; 气体总流量较大时, 合成的螺旋碳纤维螺径和螺距都较小, 当总流量增大到 240ml/min 时, 螺径和螺距分别减小至 3 μm 和 0.2 μm 。崔作林等^[15]以 Cu 为催化剂, 分别以 SiO₂, TiO₂, Al₂O₃ 和 MgO 为载体, 在低于 250°C 的条件下热解乙炔, 获得了平均螺径为 80nm 的纤维, 其螺距和螺径尺度相近。

一般认为在 CVD 环境下, 催化剂是影响螺旋碳纤维形貌和产率的主要因素, 此外、其它影响因素还包括: 反应温度、反应时间、碳源种类及流量、载气体流量以及助催化剂的类型及添加量等。然而、这些因素如何影响螺旋碳纤维的生长, 形貌尤其螺距变化的内在规律是什么, 其中一些问题并不明了, 需要深入系统地探索。为此我们利用 CVD 方法制备螺旋碳纤维, 通过设置实验, 观测不同宏观条件和环境下碳螺旋纤维的形貌尤其螺距的改变, 对形貌和螺距变化的成因进行分析; 这将有助于实施对螺旋碳纤维的可控制备及其应用研究。

2. 实验

实验利用 CVD 方法, 并以乙炔为碳源, 氢气和氮气为载气体, 噻吩为助剂, 镍粉为催化剂 (直径 1.0 μm), 石墨棒作为基底, 进行螺旋纤维的制备。实验先后选用两种直径的石英管用作反应腔, 反应腔内径分别为 25mm (石英管 1) 和 50mm (石英管 2)。实验中, 首先将催化剂放入石墨基表面, 再将基底放置于反应腔内的适当位置。通入氮气排除空气, 然后持续升温至 700~800°C, 再通入一定量的氢气保温 30min 之后, 按一定比例通入乙炔, 进行裂解和合成反应。选择适当的反应时间, 待反应结束后, 关闭氢气和乙炔, 持续通入氮气保护至室温, 再关闭氮气并取出石墨基片。利用扫描电子显微镜 (S-520, SEM) 和光学显微镜 (L202A, 广州) 观察石墨基上产物分布。

3. 结果与讨论

3.1. 产物的催化剂

在螺旋碳纤维生长完成后, 位于产物端口处或产物内散落一些颗粒, 呈团聚状 (如图 1(a)箭头所指), 利用 X-射线能谱对这些颗粒进行分析, 采集条件如下: 加速电压 20.00keV; 时间 302 秒; 出射角 35.00 度。谱图如图 1(b)所示, 元素分布显示主要有 Ni 元素, 显然为催化剂, 此外还有 C、O 和 S 以及过渡金属 Fe、Mn 等。C、S 等均是环境气氛渗入至催化剂颗粒中, 并参与

螺旋碳纤维的合成，其中 S 元素发挥独特作用，实验证实，没有它的参与，纤维难以形成螺旋结构；O 元素源于前期 Ni 在空气中的暴露，Fe 和 Mn 均为 Ni 的杂质。

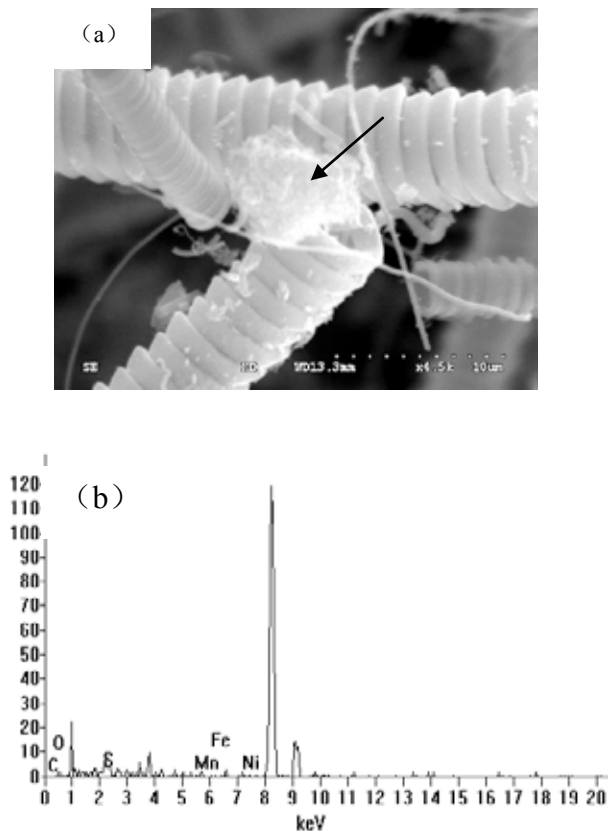


图 1(a) 碳螺旋纤维末端的催化剂形貌（箭头所示）；(b) 催化剂颗粒的 X-射线能谱图

Fig.1 (a) the morphology of catalyst at coil end; (b) X-ray energy spectrum of catalyst particles

3.2. 石英管尺度对产物形貌的影响

采用两种尺寸石英管作生长用反应腔。在适宜的反应参数下，在石英管 1 中所得产物形貌如图 2(a)、(b)。该图显示螺旋纤维品貌好、纯度高，线度均匀，螺旋直径为 $7\mu\text{m}$ 左右，螺距小于 $0.1\mu\text{m}$ ，长度最长达到毫米级，纤维自身直径约为 $1\mu\text{m}$ 。采用相同的反应参数，在石英管 2 中得到的产物形貌见图 3。这里螺旋纤维产率低，均匀性差（螺旋直径位于 $5\text{-}15$ 微米），螺距大（为几个微米），还伴有一些直线纤维。即使调节反应参数，石英管 2 内也未能长出高品质的产物，有时甚至只能获得一些直线纤维。

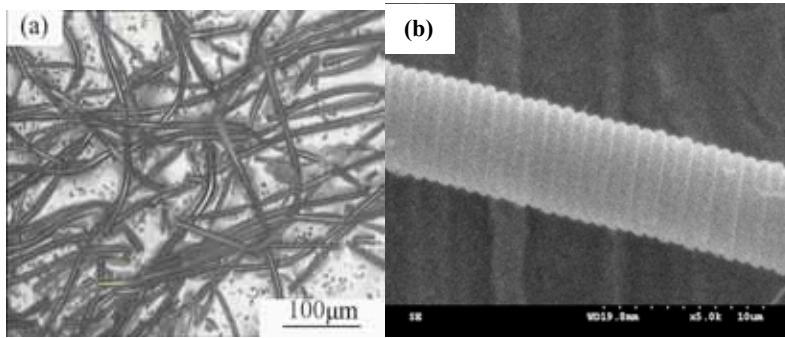


图 2 (a) 微螺旋碳纤维的光学显微镜照片（200 倍），(b) 单根微螺旋碳纤维的 SEM 照片

Fig.2 (a) Optical microscope image of carbon microcoils(200 times), (b) SEM image of single carbon microcoil

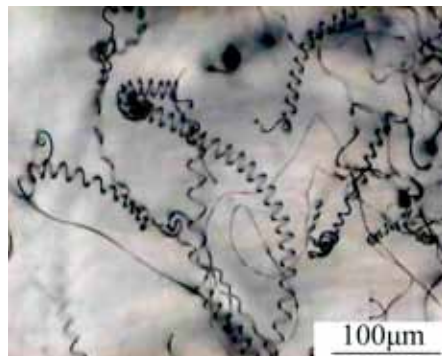


图 3 碳螺旋碳纤维的光学显微镜照片（200 倍）

Fig.3 Optical microscope image of carbon microcoils(200 times)

3.3. 碳源供给对产物形貌的影响

改变碳源的供给情况，设置实验：选用石英管 1 作反应腔，确立反应时间为 15min（这远低于比通常 1h 以上的反应时间），其它反应参数均与前面一致。实验过程中采用突然切断碳源供给同时关闭出气端，以观察碳源供给变化对产物形貌的影响，实验结果如图 4 所示。该图中箭头所指的两根纤维，形貌与众不同，其螺距呈现渐进增大直至成线状（此时螺距为 ∞ ）。图 5 所示则是在略减小碳源供给流量而其它反应参数保持不变下，所得到的产物形貌，这里螺旋纤维生长均匀但螺距明显变大（见图 5 中箭头标注）。

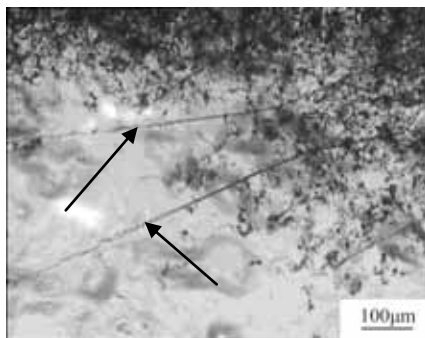


图 4 反应时间分别为 15min 所得到的螺旋纤维的光学显微镜照片

Fig.4 Optical microscope image of carbon microcoils for 15min

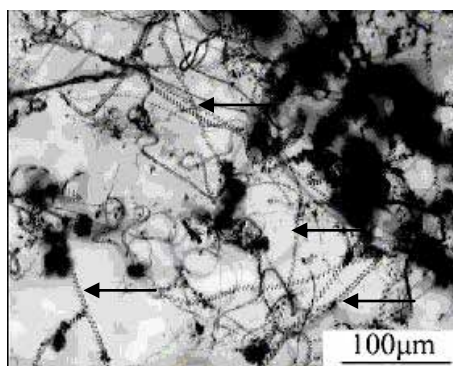


图 5 碳源供给略减小时所合成的螺旋纤维形貌（光学显微镜照片）

Fig.5 the morphology of CCs with small carbon source supply (Optical microscope image)

3.4. 反应腔不同部位的微环境对产物形貌的影响

实验观察还发现，在反应腔不同部位，产物的形貌也有明显不同。该实验不改变通常的反应参数，只选取一个尺度较长石墨片作基底，放置于反应腔。实验后，利用光学显微镜观察基底不同部位的产物情况，发现这样分布规律：在基底前部（离碳源气流入口最近的区域），得到的螺旋碳纤维均螺距小，螺绕直径小，产率较大；在基底中部，得到的螺旋碳纤维其螺绕直径以及螺距都明显增大，但产率减小；在基底后端，螺旋碳纤维的螺距进一步增大，产率依然低，品貌较差。在上述三个区域，分别随机选取 10 根纤维并测量它们的螺距值及其螺距平均值，表 1 所列为这三区域上螺旋纤维的螺距分布，其中前部、中部和后端所获得的螺旋纤维的平均螺距分别为 $3.603\mu\text{m}$ 、 $25.229\mu\text{m}$ 和 $45.315\mu\text{m}$ ，这是明显的增大趋势，其中中部和后端螺旋纤维螺距分别大约是前部的 7 倍和 12 倍。图 6 从左至右，为位于石墨基底前部、中部和后部的三根代表性螺旋纤维产物形貌，这更直观地显现出它们间螺距的差异。

表 1 基体各个区域螺旋纤维的螺距分布 (μm)Tab.1 the coil pitch at different position of graphite substrate (μm)

Area	Fiber1	Fiber2	Fiber3	Fiber4	Fiber5	Fiber6	Fiber7	Fiber8	Fiber9	Fiber 10	Average
Front-part	3.60	3.62	3.60	3.58	3.57	3.50	3.59	3.66	3.68	3.63	3.603
Middle-part	25.44	25.57	25.50	24.69	24.77	25.43	25.59	24.88	24.95	25.47	25.229
Tail end	45.50	45.55	45.57	45.24	44.87	44.93	45.12	45.39	45.48	45.50	45.315

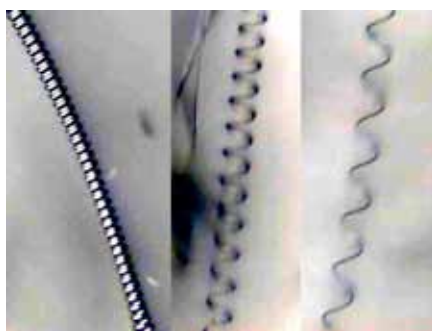


图 6 石墨基底前、中和后部等不同部位螺旋纤维形貌 (光学显微镜,500 倍)

Fig.6 the morphology of CCs at different position of graphite substrate (Optical microscope images $\times 500$)

3.5. 螺旋纤维螺距改变的生长机制

纵观上述实验, 可以确定碳源供给是影响螺旋纤维产物螺距的重要因素。在石英管 1 和 2 中, 制备螺旋纤维的其它反应参数均一样, 只是反应腔内径尺度不同, 这造成产物形貌、品质乃至产率均有显著差异。在石英管 1 中, 反应腔尺度小, 腔内碳源供给流量较大, 因此在适宜的反应温度、载气气流和噻吩供给下, 形成的氛围有利于维护催化剂颗粒的催化活性且能保持其稳定的催化状态, 并适宜螺旋纤维的生长, 所以生长出的螺旋纤维尺度均匀, 螺绕紧密, 螺距小, 产率高。然而, 在石英管 2 中, 腔体直径扩大一倍, 这带来包括碳源气在内的所有气源在腔体内流速变缓(在输入流量相同情况下, 石英管 2 内载气定向流速为石英管 1 的四分之一)。可以判断, 气流的定向流速变慢, 尤其载气流流速变缓, 会造成催化剂表面沉积物堆积, 导致催化剂污染以及催化活性的损害。这是造成产物品质变差的主要因素, 而碳源流速的减缓带来碳供给流量变小, 这导致了产物螺距的增大。

图 4 中箭头所指的两根螺旋纤维, 其螺距原本保持不变, 但其后部却出现螺距连续变大直至变为 ∞ , 这显然是发生在碳源供给突然中断并封闭反应腔出口之后。为什么当碳源被切断后, 产物的螺距变化会呈现这种特征? 我们将这种特殊生长现象类比于带电粒子在外磁场中的螺旋运动。在外磁场 \vec{B} 中(磁场沿 Z 轴方向), 带电粒子螺旋运动的螺距和螺旋半径分别为

$$L = \frac{2\pi m}{Bq} V_z \quad \text{和} \quad R = \frac{m}{Bq} V_l \quad (1)$$

式中 B 代表磁场的大小, V_z 和 V_r 分别是粒子的轴方向的分速度和径向分速度的大小。显然在公式 (1) 中, 磁场强度的连续减小就会带来螺距和螺旋半径的持续增大。借鉴这种变化规律, 我们提出: 碳源供给对于螺旋纤维的螺绕可类比于 \vec{B} 在带电粒子螺旋运动的作用, 在稳定的催化剂颗粒上, 螺旋纤维沿其轴向和径向都有确定的生长速率, 如此, 当碳源的供给量变化时, 催化剂颗粒单位时间析出的纤维长度会随之改变, 于是通过调节产物的螺径、螺距来维护其径向和轴向的连续生长。碳供给流量减小, 催化剂就通过增大纤维螺绕的螺径和螺距来维护连续螺旋生长。在图 4 中, 碳螺旋纤维螺距持续变大直至 ∞ , 就是由于碳源被突然切断后, 反应腔内的碳源量因消耗而逐渐减小, 碳源供给的持续减小带来产物螺径、螺距持续增大。

在图 5 中, 生成的螺旋纤维螺距普遍变大, 就是由略减小碳源供给流量所致, 这是碳源供给变化导致螺距改变的一个直接证据。图 6 中的螺旋纤维分别是位于石墨基底不同部位的产物。在石墨基前端, 因最靠近进气口, 碳气源流量大, 所获得的产物螺绕紧密, 螺径小; 在石墨基中部, 因前端产物对碳源的消耗, 造成碳源供给流量减小, 这带来产物螺距增大、螺径也变大; 到了石墨基的后端, 也因同样的原因, 产物螺距、螺径进一步变大。显然图 5 和图 6 中纤维螺距变化特点与前面提出的碳纤维螺绕生长模型的判断相符合,

4. 结论

1. 反应腔氛围, 尤其是碳源供给流量对螺旋纤维品貌具有重要影响。适宜的氛围和气流流速有助于催化剂的催化活性的稳定, 而稳定的催化性能以及充足的碳源供给是生长螺绕紧密、品貌好、尺度均匀的螺旋纤维的基础。
2. 在性能稳定的催化剂颗粒上, 所生长的螺旋形纤维沿其轴向和径向拥有确定的生长速率, 当碳源供给变化时, 催化剂颗粒就会通过调节产物的螺距和螺径来维护其持续生长, 碳供给量减少会导致螺旋碳纤维螺距和螺径变大。

致谢

感谢刘洪涛老师、王温银老师和张林同学提供的帮助与支持。

References

- [1] Chen XQ, Yang SM, Y. Kato and S. Motojima, *Mater. Lett* 2007;**61**:2900.
- [2] Yang S, Chen XQ, N. Kikuchi and S. Motojima, *Mater. Lett* 2008;**62**:1462.
- [3] J. M. Hillert and N. Lange, *Z. Kristallogr.* 1958;**111**:24.
- [4] R.T.K. Baker and R. J. Waite, *J. Catal.* 1975;**37**:101.
- [5] S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki, H. Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.* 1990;**56**:321.
- [6] Zhang L, Zhu YB, Ge CL, Wei C and Wang QL. *Solid State Commun* 2007;**142**:541.
- [7] Zhao DL and Shen ZM. *Journal of Inorganic Materials* 2003;**18**:1057.
- [8] YuLY, Zhang Q and Cui ZL. *Chemical Journal of Chinese Universities* 2005;**26**:5.
- [9] Quan HJ, Xi HA, Li Q and Wang RD. *Journal of Inorganic Materials* 2005;**20**:735.
- [10] Bi H, Kai KC, Wang ZD, Wang ZC and Zhang JQ. *Journal of Inorganic Materials* 2008;**23**:398.
- [11] Chen Y, Liu C, Du JH and Cheng HM. *Carbon* 2005;**43**:1874.
- [12] Li WJ, Guo YC and Chen LJ. *Chemical Journal of Chinese Universities* 2005;**26**:1589.
- [13] Yang SM, Chen XQ, S. Motojima and M. Ichihara, *Carbon* 2005;**43**:827.
- [14] Ge M and Shen ZM. *New Carbon Materials* 2003;**18**:31.
- [15] Ren X, Zhang H and Cui ZL. *Mater. Res. Bull* 2007;**42**:2202.