

微螺旋碳纤维的制备与表征

李 宁, 寇开昌, 晁 敏, 张冬娜, 吴广磊, 马利鹏

(西北工业大学 理学院 应用化学系, 西安 710129)

摘 要: 采用溶剂热法合成出硫化镍, 并将其作为催化剂, 催化热解乙炔制备出微螺旋碳纤维. 通过 SEM、FT-IR 和 XRD 分析了催化剂和微螺旋碳纤维的形貌和微观结构. 结果表明: 硫化镍催化颗粒表面光滑、为规则的六方相结构, 直径为 1~2 μm ; 微螺旋碳纤维具有双螺旋结构, 截面为矩形, 具有相同的螺径. 微螺旋碳纤维分子结构中既含有不饱和的 C=C 双键, 又含有饱和的 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 基团, 其微观结构整体有序度较差, 存在一定量的无定型炭和晶体缺陷, 石墨化度低.

关 键 词: 微螺旋碳纤维; 溶剂热; 硫化镍; 微观结构; 催化热解

中图分类号: TQ342

文献标识码: A

Preparation and Characterization of Micro-coiled Carbon Fibers

LI Ning, KOU Kai-Chang, CHAO Min, ZHANG Dong-Na, WU Guang-Lei, MA Li-Peng

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

Abstract: Carbon microcoils (CMCs) were synthesized by the catalytic decomposition of acetylene using nickel sulfide particles as the catalyst which prepared by solvothermal method. The morphology and microstructure of the catalyst and micro-coiled carbon fibers were examined by SEM, FT-IR and XRD. The results showed that the catalyst was regular hexagonal phase nickel sulfide with its diameter of 1–2 μm and a smooth surface. CMCs have double helix structure, rectangular cross-section and identical coil diameter. The molecular structure of CMCs contained both unsaturated $-\text{C}=\text{C}-$ and saturated $-\text{CH}_2-$ and $-\text{CH}_3$ groups. The microstructure of CMCs was of poor degree of order with a low graphitization degree, containing a certain amount of amorphous carbon and crystal defects.

Key words: carbon microcoils; solvothermal; nickel sulfide; microstructure; catalytic decomposition

碳有许多同素异形体结构, 可以制成各种不同的构象和形态, 除了众所周知的金刚石和石墨材料, 还有富勒烯、碳纳米管、纳米纤维、螺旋碳纤维、纳米棒、洋葱状碳、泡沫状碳、碳纳米角等^[1]. Davis 等^[2]催化裂解 CO 时, 首次利用扫描电镜观察到相互缠绕的碳纤维, 此后许多研究者对螺旋碳纤维进行了研究. 螺旋碳纤维是极具吸引力的一种材料, 其特殊的螺旋形态使材料具有低密度、高比模量、高导电性、高比表面积和超弹性等物理和化学性能,

有望被广泛地应用于电磁波吸收剂、储氢装置、螺旋复合弹簧和触觉传感器等微型器械元件领域^[3-6]. 螺旋碳纤维的合成及性能的研究吸引了许多研究者的兴趣^[7-10]. Yang 等^[11]利用喷溅镀膜的方法制备 SUS410 催化剂, 并制备出单螺旋碳纤维. Ren 等^[12]用纳米铜作为催化剂成功合成出纳米螺旋碳纤维. 于立岩等^[13]通过氢电弧等离子体法制备了纳米铜-镍合金合成出纳米螺旋碳纤维. 但上述催化剂制备方法成本高, 耗时时间长, 制备工艺复杂, 不适合

收稿日期: 2011-06-14; 收到修改稿日期: 2011-09-11

基金项目: 西北工业大学研究生创业种子基金(Z2011010)

Graduate Starting Seed Fund of Northwestern Polytechnical University (Z2011010)

作者简介: 李 宁(1986-), 男, 硕士研究生. E-mail: aning861207@163.com

大量的合成螺旋碳纤维. 因此, 开发一种催化剂制备成本低廉、工艺简单、低温条件下能够大量合成的方法是目前急需解决的问题. 溶剂热法是指在密闭体系中以水、有机溶剂或它们的混合溶剂为反应溶剂, 在一定温度和压力下进行反应的一种方法, 该方法具有成本低廉、工艺简单、反应温度低、产物纯度高等优点.

本工作用溶剂热法制备高催化活性的 NiS 催化剂, 并以乙炔为碳源, N_2 为载气, 采用化学气相沉积法制备微螺旋碳纤维, 产物产率大, 纯度高, 形貌可控. 利用扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)和 X 射线衍射仪(XRD)等对微螺旋碳纤维的形貌和微观结构进行表征.

1 实验

1.1 NiS 催化剂的制备

实验采用溶剂热法制备 NiS 催化剂, 将 0.53 g $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ 、0.19 g 硫脲溶于乙二醇和水的混合溶剂($V_{EG}/V_{H_2O}=1:1$)中, 搅拌均匀后, 放入 50 mL 聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 填充度为 80%, 待溶液充分搅拌、溶解均匀后, 将反应釜封紧, 置于恒温烘箱中保持反应温度为 $180^\circ C$, 反应 12 h, 自然冷却到室温. 将所得沉淀进行抽滤, 依次用蒸馏水、乙醇等洗涤数次, 最后将所得产物在 $50^\circ C$ 下干燥 5 h.

1.2 微螺旋碳纤维的制备

将涂有 NiS 催化剂的石墨块置于石英管($\phi 0.02\text{ m} \times 0.8\text{ m}$)中, 先通入 N_2 排除空气, 加热到 $700 \sim 800^\circ C$, 保持温度恒定 30 min 后, 再通入 C_2H_2 、 H_2 , C_2H_2 经盛有噻吩的洗气瓶, 90 min 后停止反应, 自然冷却至室温, 取出产物.

1.3 表征方法

采用 Quanta200 型环境扫描电子显微镜对催化剂和产物的微观形貌进行观察, 利用 TENSOR27 型 FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪对微螺旋碳纤维的结构进行分析, 利用 χ' Pert MPD PRO 型 X 射线衍射仪对催化剂和微螺旋碳纤维的晶体结构进行分析.

2 结果与讨论

2.1 微观形貌

图 1 是制得的硫化镍催化剂的 SEM 照片, 由图中可以看出, 催化剂为规则的球形固体颗粒, 表面光滑, 直径为 $1 \sim 2\text{ }\mu m$. 用 X 射线衍射对催化剂的物

相进行分析, 图 1(b)是硫化镍催化剂的 XRD 图谱, 图中所有衍射峰都可以指标化为六方相硫化镍(h-NiS), 其晶格常数分别为 $a=0.3426\text{ nm}$, $c=0.5321\text{ nm}$, 与标准卡片上(JCPDS 653419)值($a=0.3425\text{ nm}$, $c=0.5340\text{ nm}$)非常接近. 除此之外, 没有观察到其它的杂质峰, 如硫、金属镍或其它的硫化物, 说明催化剂的纯度高, 结晶性好.

通过催化剂热解乙炔制备微螺旋碳纤维, 图 2 是在没有通入噻吩的情况下制备的微螺旋碳纤维的电镜照片, 其形貌为双螺旋结构, 硫在其中起催化作用, 使催化剂圆形表面的初始沉积速率不同, 从而表现出各向异性生长出微螺旋碳纤维, 但是其产率低、形貌不规整.

为了进一步提高微螺旋碳纤维的质量和产量, 通入适量的噻吩(通过 C_2H_2 载入噻吩作为助催化剂), C_2H_2 的流量为 10 sccm, 远小于已报道的量^[14]. 图 3 为最佳条件下(最佳反应条件为: 反应温度 $750^\circ C$, 气体总流量(N_2 、 H_2 和 C_2H_2)为 110 sccm, 反应时间为 90 min, 产率几乎为 100%)制备的微螺旋碳纤维的扫描电镜照片, 由图中可以看出, 微螺旋碳纤维是由两根碳纤维规则的螺旋缠绕而成, 螺旋直径在 $5 \sim 10\text{ }\mu m$, 纤维直径在 $1\text{ }\mu m$ 左右, 螺旋管长度为毫米级, 其纤维截面为矩形, 而且其螺径和螺距

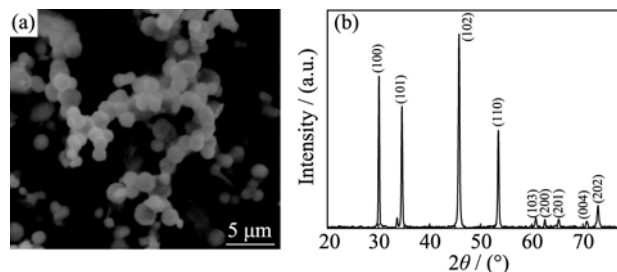


图 1 硫化镍催化剂的 SEM 照片(a)和 XRD 图谱(b)

Fig. 1 (a) SEM image and (b) XRD pattern of NiS particles

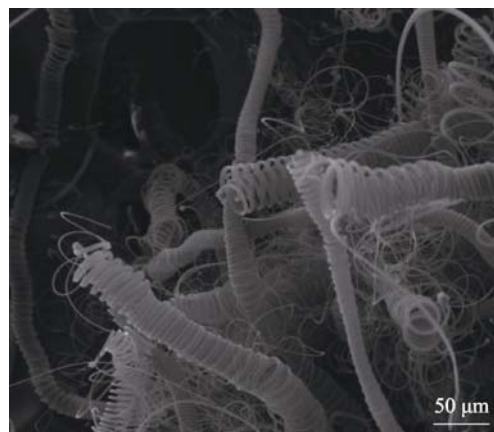


图 2 未通入噻吩制备的微螺旋碳纤维的 SEM 照片

Fig. 2 SEM image of the CMCs prepared without thiophene

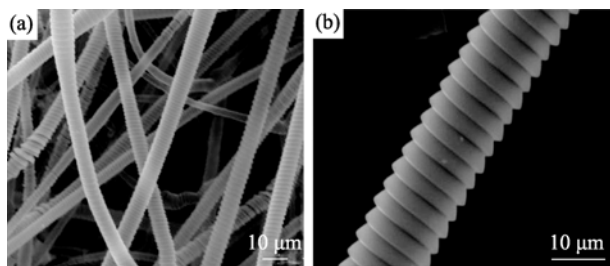


图3 最佳条件下制备的微螺旋碳纤维(a)低倍和(b)高倍SEM照片

Fig. 3 (a) Low and (b) high magnification SEM images of the CMCs prepared under optimal conditions

Reaction temperature of 750°C, total flux of 110 sccm/min, C₂H₂ flux of 10 sccm/min; Reaction time of 90 min, yield of 100%, prepared with thiophene

都比较均匀,螺旋缠绕的紧密程度也大致相同。

此外,温度对螺旋碳纤维的生长也有较大的影响,实验研究了温度对反应产物的影响。不同反应温度下微螺旋碳纤维的形貌如图4所示,(a)~(c)分别为在700°C、750°C、800°C下制备的微螺旋碳纤维。可以发现其形貌有很大的不同,700°C下仅有少量微螺旋碳纤维的生成,可能是由于温度低,催化剂的活性小;800°C下制备的微螺旋碳纤维松散、不规整;而在750°C生成的微螺旋碳纤维纯度高,产量大,形貌规整,缠绕紧密。由此可见,750°C是最佳的反应温度。

2.2 FT-IR 分析

对微螺旋碳纤维的结构进行FT-IR检测,通过对FT-IR谱图(图5)分析可知,3435 cm⁻¹处的吸收峰是由O-H伸缩振动引起的水分吸收峰。2905和2838 cm⁻¹处的峰分别是由-CH₃和-CH₂-上的C-H伸缩振动引起的,1387和1129 cm⁻¹处的峰是由-CH₃上的C-H变形振动引起的,3116和1629 cm⁻¹处的峰是由C=C伸缩振动引起的,说明反应产物中既含有饱和的-CH₂-和-CH₃基团,又含有不饱和的C=C双键。1706 cm⁻¹处的峰是由C=O伸缩振动引起

的羰基吸收峰,说明反应产物中的C=C双键发生了氧化。

2.3 XRD 分析

为了进一步验证微螺旋碳纤维的结构特征,对其进行X射线衍射分析,图6所示为微螺旋碳纤维的XRD图谱,由图中可看到25.92°和42.89°两个宽峰,几乎看不到54°附近的(004)衍射峰。25.92°处对应的(002)衍射峰的平均层面间距 d_{002} 为0.3988 nm,大于理想石墨结构的0.3354 nm和石墨乱层结构的0.3440 nm^[15],说明样品中有多种不同层间距的微晶存在,可能导致峰的宽化,同时也说明样品中存在一定量的无定型碳和晶格缺陷。从(002)峰峰强度可知,样品具有较高的结晶度,宽峰说明其石墨化度低,峰呈现不对称性是由于样品存在 d_{002} 不同的多个组元,石墨晶体完善的部分, d_{002} 小,2 θ 角大,因而处于较高角度,而晶体结构不完善的部分处于低角度^[16],这也说明了样品的石墨化程度低。44°附近的(100)峰为稍有偏离的无定型峰,(100)峰和(101)峰重合在一起,峰较宽,这也说明样品石墨化程度较低。

表观微晶尺寸 L_c ,可根据Scherrer^[17]公式计算: $L_c = k\lambda / \beta \cos\theta$,式中 k 取值0.9, $\lambda=0.15406$ nm, θ 为布拉格角, β 为对衍射峰修正后所测得峰的半高宽的弧度。计算的微晶 c 轴晶粒尺寸 L_c 为2.021 nm,晶粒尺寸细小是产生宽峰的主要原因。

3 结论

溶剂热法制备的NiS催化剂为六方相硫化镍(h-NiS),其晶格常数分别为 $a=0.3426$ nm, $c=0.5321$ nm,面光滑,直径为1~2 μm。硫化镍催化裂解乙炔制得的微螺旋碳纤维产量大、纯度高、形貌规整,为双螺旋结构,螺旋直径为5~10 μm,纤维直径在1 μm左右,螺旋管长度为毫米级,其纤维截面为矩形,

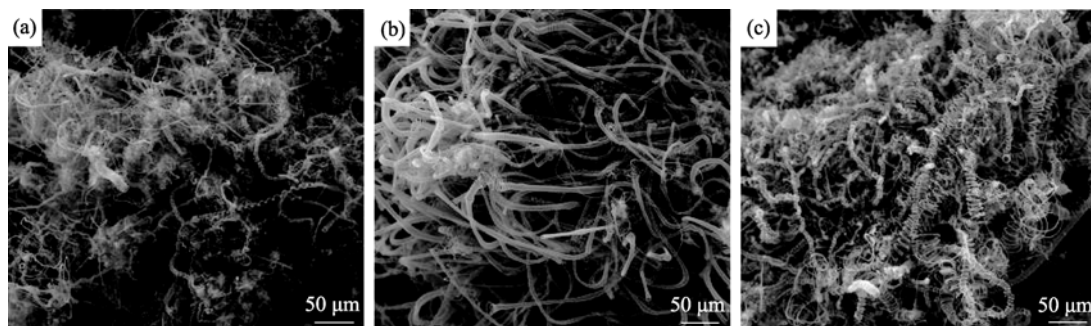


图4 不同反应温度的微螺旋碳纤维的形貌

Fig. 4 Morphologies of micro-coiled carbon fibers prepared at different temperatures
(a) 700°C; (b) 750°C; (c) 800°C

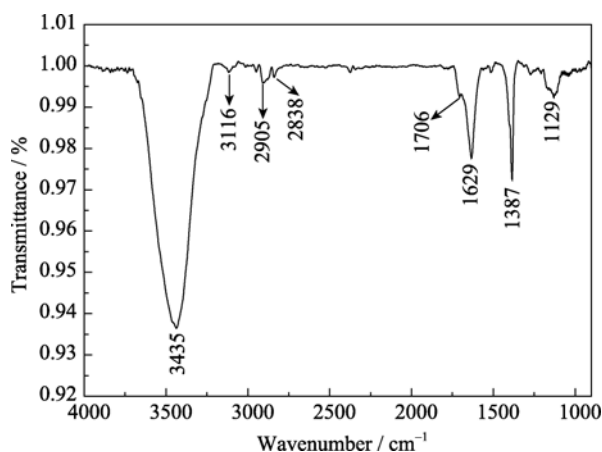


图 5 微螺旋碳纤维的红外图谱

Fig. 5 FT-IR spectrum of micro-coiled carbon fibers

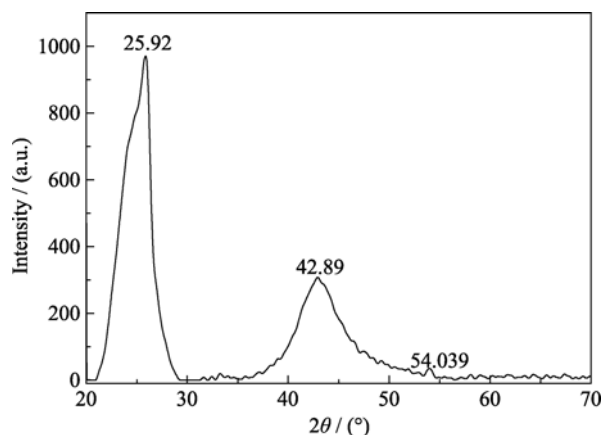


图 6 微螺旋碳纤维 XRD 图谱

Fig. 6 XRD pattern of micro-coiled carbon fibers

并且螺径比较均匀, 螺旋缠绕的紧密程度也大致相同. FT-IR 和 XRD 结果说明, 微螺旋碳纤维既含有饱和的 $\text{-CH}_2\text{-}$ 和 -CH_3 基团, 又含有不饱和的 $\text{C}=\text{C}$ 基团, 晶面层间距较大, 晶粒较小, 存在一定量的无定型碳和晶格缺陷, 石墨化度较低.

参考文献:

- [1] Fejes D, Hernadi K. A review of the properties and CVD synthesis of coiled carbon nanotubes. *Materials*, 2010, **3**(4): 2618–2642.
- [2] Davis W R, Slawson R J, Rigby G R. An unusual form of carbon. *Nature*, 1953, **171**: 756.
- [3] ZHAO Dong-Lin, SHEN Zeng-Min. Microcouve permittivity of microcoiled carbon fibers. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, **8**(5): 1057–1062.
- [4] Furuya Y, Hashishin T, Iwanaga H, *et al.* Interaction of hydrogen with carbon coils at low temperature. *Carbon*, 2004, **42**(2): 331–335.
- [5] BI Hui, KOU Kai-Chang, WANG Zhao-Di, *et al.* Effect of graphitization on the morphologies and microstructure of micro-coiled carbon fibons. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, **23**(2): 398–402.
- [6] Yang S M, Chen X Q, Motojima S. Tactile sensing properties of protein-like single-helix carbon microcoils. *Carbon*, 2006, **44**(15): 3352–3355.
- [7] Chen X Q, Hasegawa M, Yang S M, *et al.* Preparation of carbon microcoils by catalytic methane hot-wire CVD proces. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(5): 714–717.
- [8] Yang S M, Ozeki I, Chen X Q, *et al.* Preparation of single-helix carbon microcoils by catalytic CVD process. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(5): 718–721.
- [9] Kuzuya C, Kohda M, Hishikawa Y, *et al.* Preparation of carbon micro-coils with the application of outer and inner electromagnetic field and bias voltage. *Carbon*, 2002, **40**(11): 1991–2001.
- [10] Kuzuya C, Hayashi Y, Motojima S. Preparation of carbon micro-coils involving the decomposition of hydrocarbons using PACT(plasma and catalyst technology reactor). *Carbon*, 2002, **40**(7): 1071–1077.
- [11] Yang S, Chen X, Kusunoki M, *et al.* Microstructure and microscopic deposition mechanism of twist-shaped carbon nanocoils based on the observation of helical nanoparticles on the growth tips. *Carbon*, 2005, **43**(5): 916–922.
- [12] Ren X, Zhang H, Cui Z L. Acetylene decomposition to helical carbon nanofibers over supported copper catalysts. *Materials Research Bulletin*, 2007, **42**(12): 2202–2210.
- [13] 于立岩, 张 乾, 崔作林(YU Li-Yan, *et al.*). 螺旋纳米碳纤维的制备与表征. 高等学校化学学报(Chemical Journal of Chinese University), 2005, **26**(1): 5–8.
- [14] 毕 辉, 寇开昌, 张教强, 等. CVD 法制备微螺旋碳纤维的研究. 人工晶体学报, 2007, **36**(3): 559–564.
- [15] 李崇俊, 马伯信, 霍肖旭(LI Chong-Jun, *et al.*). 炭/炭复合材料石墨化度的表征. 新型炭材料(New Carbon Materials), 1999, **14**(1): 19–25.
- [16] 汤中华, 周桂芝, 熊 杰, 等(TANG Zhong-Hua, *et al.*). 炭/炭复合材料石墨化度的 XRD 均峰位法测定. 中国有色金属学报(T. Nonferr Metal Soc.), 2003, **13**(6): 1435–1440.
- [17] 邱海鹏, 赵根祥(QIU Hai-Peng, *et al.*). 利用 XRD 研究呋喃树脂制备玻璃炭过程中的结构变化. 新型炭材料(New Carbon Materials), 1999, **14**(2): 49–53.