

# Preparation of Carbon Fibers with Large Diameter Using Nano Catalyst Precursor

Qian Zhang, Fang-lin Du, Guang-wen Xie, Li-yan Yu

College of Materials Science and Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao, China

Email: zhangqian@qust.edu.cn

**Abstract:** In this paper, carbon fibers with large diameter were successfully obtained by chemical vapour deposition (CVD) using copper tartrate as a catalyst precursor, which provided a new method to prepare carbon fibers with large diameter using nano catalyst directly. In addition, the paper investigated and proposed the growth mechanism of carbon fibers after analysis and observation of SEM and TEM photos of the product. The product in the experiment was characterized by field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray powder diffraction (XRD).

**Keywords:** copper tartrate; carbon fibers; catalyst precursor; CVD

## 利用纳米催化剂前驱体制备大直径碳纤维

张乾, 杜芳林, 谢广文, 于立岩

材料科学与工程学院 青岛科技大学, 青岛, 中国, 266042

Email: zhangqian@qust.edu.cn

**摘要:** 本论文通过化学气相沉积法 (CVD), 利用酒石酸铜催化剂前驱体成功制备得到了具有较大直径的碳纤维, 提供了一种利用纳米催化剂直接制备大直径碳纤维的方法。另外, 通过对碳纤维样品的大量电镜分析和观察, 本论文阐述了碳纤维的生长过程并解释了碳纤维的生长机理。在本文中, 利用场发射扫描电子显微镜 (FESEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线粉末衍射 (XRD) 等方法对碳纤维产物进行了测试和表征。

**关键词:** 酒石酸铜; 碳纤维; 催化剂前驱体; 化学气相沉积法

### 1 引言

碳材料是伴随着人类发展的一种重要材料。从古代就已经用作制墨原料的炭黑到现代正在大力研究的碳纳米管, 虽然形式与结构有着明显的不同, 但是其本质并没有发生变化, 其组成均为单质碳。随着科学研究的深入发展和表征手段水平地日益提高, 使得人们对碳材料的认识和理解提高到了一个更高的层次。其中, 作为碳元素同素异构体之一的一维碳材料因其

**基金项目:** 国家自然科学基金(批准号 50872059)资助。

具有独特的化学、物理、电、磁等特性, 使其具有广阔的潜在应用前景, 因此也引起了广大科研工作者浓厚的研究兴趣, 同时也取得了很大的研究进展。随着直线形<sup>[1-3]</sup>、螺旋形<sup>[4-6]</sup>、分枝形<sup>[1,7-10]</sup>、阵列<sup>[2,11-14]</sup>等多种生长形式和生长形貌的碳材料的成功制备, 与之相应的生长模型也被提出和建立, 为我们更加深入地理解和研究碳纤维和纳米碳管的生长机理提供帮助。

在利用传统的化学气相沉积法<sup>[14-18]</sup>制备碳纤维的过程中, 催化剂 (或催化剂前驱体) 是一个必不可少的组成部分。更重要的是, 催化剂 (或催化剂前驱体)

的物理、化学等性质，例如催化剂前驱体的热解过程特性，在很大程度上影响着所制备的碳纤维的生长模式和习性。因此，在研究各类碳纤维生长机理的工作中，催化剂（或催化剂前驱体）本身的性质就是一个很重要的研究内容。

在利用金属纳米颗粒作为催化剂，通过化学气相沉积法直接制备大直径碳纤维的过程中存在着一对矛盾：一方面，制备碳纤维所用的金属催化剂颗粒需要粒径小，比表面积大的纳米级颗粒，这样的金属颗粒才具有较强的催化活性，保证了碳纤维的正常生长；另一方面，碳纤维的直径一般是由催化剂颗粒粒径大小所决定的，也就是说碳纤维的直径与催化剂颗粒粒径相当，制备大直径的碳纤维需要大直径的催化剂。为了解决这一问题，我们可以利用由催化剂前驱体热分解得到的纳米金属颗粒作为催化剂，前驱体未分解的有机部分作为支撑，达到催化生长大直径碳纤维的目的。

本论文利用 FE-SEM、TEM、XRD 等仪器对碳纤维及碳纤维中的金属铜催化剂进行了测试和表征，探讨了催化剂存在状态与其所催化制备的碳纤维形态之间的关系。

## 2 实验

### 2.1 样品制备

#### 2.1.1 催化剂的制备

在本论文实验中，利用化学法制备得到催化剂前驱体酒石酸铜，其制备过程如下：在一定温度下，将一定量的氯化铜溶液快速加入到相同摩尔浓度的酒石酸钾钠溶液中，剧烈搅拌 10min，然后静置，随后出现浅蓝色沉淀。将沉淀过滤，然后分别用蒸馏水和无水乙醇进行洗涤，最后将酒石酸铜置于蒸馏水中保存，待取用。

#### 2.1.2 碳纤维的制备

在本论文实验中，采用工业乙炔作为碳源气体，

酒石酸铜作为催化剂前驱体，在石英管反应器（直径为 9cm，长度为 90cm）中，进行碳纤维的合成反应，其反应温度和反应时间分别为 300 °C 和 50 min。合成反应结束后，自然冷却至室温，最后取出反应产物。

### 2.2 样品表征

实验中样品的成分和相态由 X 射线粉末衍射仪（XRD, Dmax-rA）进行表征，并用冷场发射扫描电子显微镜（FESEM, JSM-6700F）和透射电子显微镜（TEM, JEM-2000EX）对金属铜纳米粒子催化剂和碳纤维的形貌进行观察。由于碳纤维产物尺寸较大，无法有效的利用透射电镜进行表征，故本论文中没有给出透射电镜照片。

## 3 结果与讨论

在前期的工作<sup>[19-22]</sup>中，我们已经利用酒石酸铜作为催化剂前驱体，通过采取不同的预处理条件，以达到制备不同生长模式碳纤维的目的。在本论文中，我们改变制备酒石酸铜催化剂前驱体的温度、浓度等条件，最终得到了形貌不同于以前的酒石酸铜产物。

图 1a、图 1b 是不同放大倍数的酒石酸铜晶体的场发射扫描电镜照片。由照片可以看出，酒石酸铜晶体多以片状形式存在，其外形不同于以前论文中所示的情况，这可能是由于制备过程中温度等条件的改变所导致的。另外，我们对该催化剂前驱体进行了 X 射线粉末衍射分析，得到了酒石酸铜晶体的 XRD 谱图，没有发现其他杂质成分的出现。

图 2 是利用酒石酸铜催化剂前驱体成功制备得到了大直径碳纤维的场发射扫描电镜照片。由图 2a 可知利用该方法制备的大直径碳纤维的浓度比较高。图 2b、2c、2d 为单根碳纤维的局部放大照片。其中，图 2b 中的碳纤维由有多根并列生长的较细碳纤维组成，这类碳纤维与以前的工作<sup>[21]</sup>相同。但是，图 2c 和图 2d 中所示的碳纤维基本可以认为均是具有大直径的单根碳纤维。

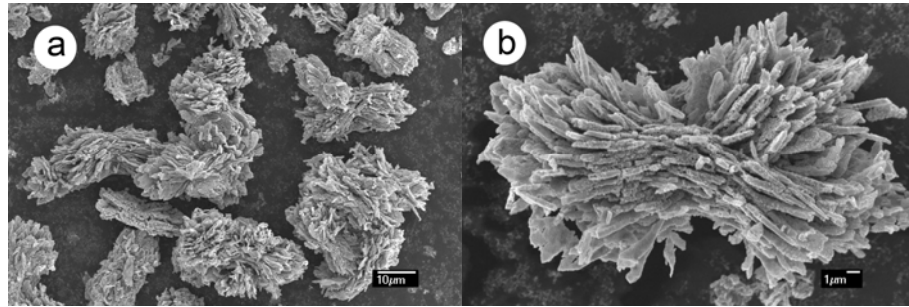


Fig 1 FESEM micrographs of copper tartrate catalyst precursor 图1 酒石酸铜催化剂前驱体的扫描电镜照片

一般来说，能够影响碳纤维生长形貌的因素有很多。从 Motojima<sup>[4]</sup>的双螺旋碳纤维的生长到 Luo C 等人<sup>[9]</sup>制备的多枝状碳纳米管，再到本课题组<sup>[19-22]</sup>所得到的纳米螺旋碳纤维，无一不对应着反应温度、催化剂种类、碳源气体及生长促进剂种类和浓度等诸多具体实验条件。

在本论文中，我们注意到一个有趣的现象，那就是在大直径碳纤维的顶端存在着许多直径较小的碳纤维，如图2e、图2f所示。通过分析我们认为，在碳纤

维合成实验初期，通入乙炔气体并且反应温度开始升高，酒石酸铜前驱体开始分解生成铜原子，铜原子簇，再到具有催化作用的铜纳米粒子，此时就可得到直径与铜纳米粒子粒径相当的较细碳纤维。随着反应时间的推移，相邻的铜纳米粒子还会发生团聚，使它们催化生长的碳纤维能够以并列的方式进行生长，最终生成了顶端长有较细纤维的大直径碳纤维，直径在几个微米左右。

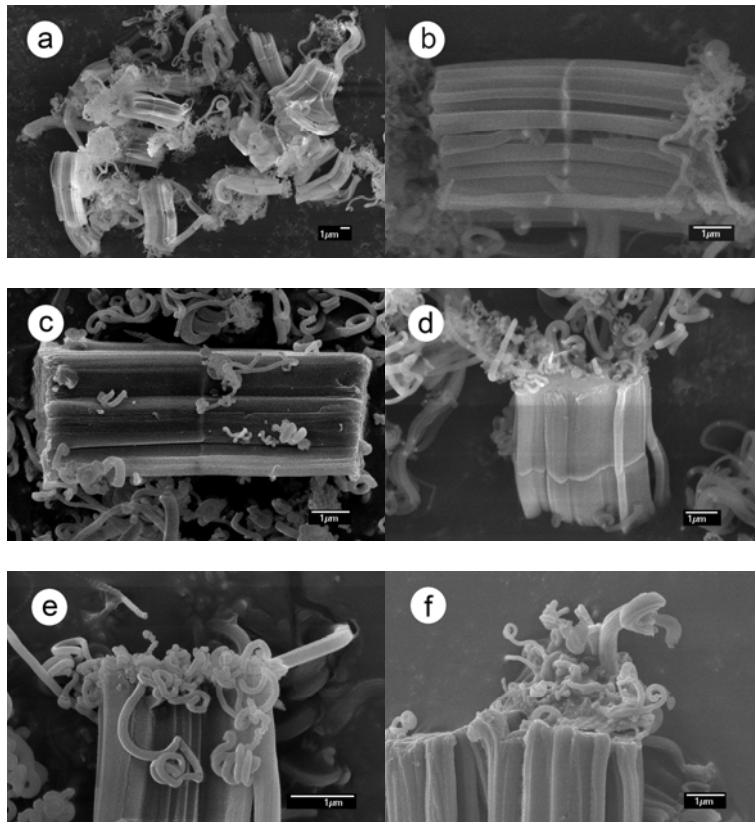


Fig 2 FESEM micrographs of carbon fibers

图2 碳纤维的扫描电镜（FESEM）照片

通过试验和电镜观察我们还发现，这类碳纤维的直径大都在几个微米左右，没有更大规模地生长，分析其中的原因大概有如下两点：（1）催化剂前驱体本身尺寸的限制。制备得到的碳纤维的直径不会大于酒石酸铜片层的面积，这是众所周知的；（2）当酒石酸铜片层的面积太大时，碳源气体无法有效地供给催化剂前驱体片层的中间部位，从而导致了碳纤维中间部分的生长受阻，影响了超大直径碳纤维的生长。因

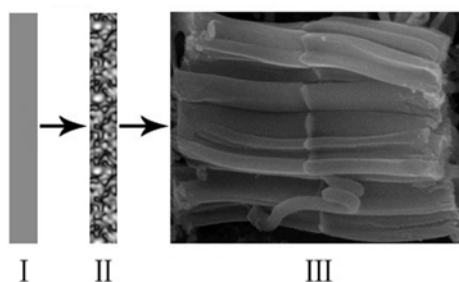


Fig 3 Growth model of carbon fibers

图 3 碳纤维的生长模型

此，如何利用化学气相沉积法直接制备得到更大直径的碳纤维，还需要做大量的工作来解决上述两点。

为了更好的研究大直径碳纤维的生长机理，我们建立了该类碳纤维的生长模型，如图 3 所示。其中，I、II、III 分别代表片状的酒石酸铜催化剂前驱体、部分热分解的酒石酸铜和大直径的碳纤维。碳纤维的生长过程可以分为如下三个步骤：（I → II）碳纤维生长准备期。将催化剂前驱体置于乙炔气氛下，升高反应温度，当达到酒石酸铜分解温度时，金属铜有机化合物开始热解生成铜原子，进而团聚生成纳米铜颗粒，当该颗粒具备催化性能的时候，细纤维开始生长。在该过程中，催化剂前驱体并没有完全分解掉，还有大量的有机部分存在，对金属铜纳米颗粒起到分散负载的作用；（II → III）束状碳纤维生长期。当反应进行到这个阶段时，酒石酸铜前驱体的有机部分基本分解完全，金属铜纳米颗粒催化剂以片层的形式存在，在其两侧继续催化生长碳纤维，最终制备得到具有较大直径的碳纤维；（III →）大直径碳纤维生长结束期。随着金属铜纳米颗粒催化活性的逐步降低，碳纤维的生长速度越来越低，直到最后催化剂失去催化活性，碳纤维的生长过程结束，最终得到了具有较大直径的束状

碳纤维。

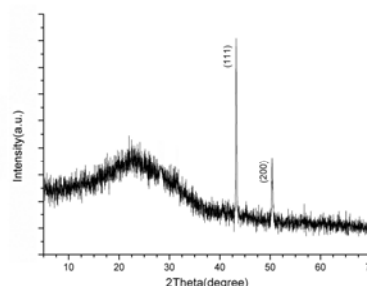


Fig 4 XRD pattern of carbon fibers

图 4 碳纤维的粉末衍射谱图

另外，根据 XRD 谱图（如图 4）分析得知，大直径碳纤维是由金属铜和无定形碳组成，与以前的螺旋纳米碳纤维和直线型碳纤维的成分相同。同样地，谱图中的尖锐的峰和一个弥散峰分别对应着碳纤维中的金属铜催化剂和无定形碳碳纤维。

## 4 结论

本论文利用片状酒石酸铜作为催化剂前驱体，通过化学气相沉积法直接制备得到了大直径碳纤维。在本论文试验中，利用酒石酸铜热分解得到的纳米铜颗粒作为催化剂，酒石酸铜未分解的有机部分为支撑，实现了纳米铜催化剂直接制备得到大直径碳纤维的目的。该类碳纤维的成分是由金属铜和无定性碳组成的。

## 5 致谢

在本论文的完成过程中，作者得到了董立峰教授的有益讨论和建议，在此表示感谢。

## References (参考文献)

- [1] R.T.K. Baker. Catalytic growth of carbon filaments [J]. Carbon, 1989, 27(3):315-323.
- [2] Norihiro Shimoi, Shun-ichiro Tanaka. Enhancement of electron field emission from carbon nanofiber bundles separately grown on Ni catalyst in Ni-Cr alloy [J]. Carbon, 2009, 47(5): 1258-1263.
- [3] Santiago Esconjauregui, Caroline M. Whelan, Karen Maex. The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies[J]. Carbon, 2009, 47(3):659-669.
- [4] Xiuqin Chen, S. Yang, M Hasegawa, K. Kawabe, S. Motojima. Tactile microsensors prepared from arrayed superelastic

- carbon microcoils, [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87:054101.
- [5] J. B. Bai. Growth of nanotube/nanofibre coils by CVD on an alumina substrate [J]. *Materials Letters*, 2003, 57(18):2629-2633.
- [6] Shaoming Yang, M. Hasegawa, Xiuqin Chen, S. Motojima, Synthesis and morphology of carbon microcoils produced using methane as a carbon source [J]. *Carbon*, 2007, 45(7):1592-1595.
- [7] Y. C. Sui, J. A. González-León, A. Bermúdez, J. M. Saniger. Synthesis of multi branched carbon nanotubes in porous anodic aluminum oxide template [J]. *Carbon*, 2001, 39(11):1709-1715.
- [8] Shane H. Durbach, Rui W. Krause, Michael J. Witcomb, Neil J. Coville. Synthesis of branched carbon nanotubes using copper catalysts in a hydrogen-filled DC arc-discharger [J]. *Carbon*, 2009, 47(3):635-644.
- [9] Chunxiang Luo, Liang Liu, Kaili Jiang, Lina Zhang, Qunqing Li, Shoushan Fan. Growth mechanism of Y-junctions and related carbon nanotube junctions synthesized by Au-catalyzed chemical vapor deposition [J]. *Carbon*, 2008, 46(3):440-444.
- [10] X. Devaux, S.Yu. Tsareva, A.N. Kovalenko, E.V. Zharikov, E. McRae. Formation mechanism and morphology of large branched carbon nano-structures [J]. *Carbon*, 2009, 47(5):1244-1250.
- [11] Y. Chen, J. Yu. Growth direction control of aligned carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2005, 43(15):3183-3196.
- [12] Christian P. Deck, Kenneth Vecchio. Growth mechanism of vapor phase CVD-grown multi-walled carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2005, 43(12):2608-2617.
- [13] Suck Won Hong, Tony Banks and John A. Rogers. Improved Density in Aligned Arrays of Single-Walled Carbon Nanotubes by Sequential Chemical Vapor Deposition on Quartz [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(16):1826-1830.
- [14] Charanjeet Singh, Milo S. P. Shaffer, Alan H. Windle. Production of controlled architectures of aligned carbon nanotubes by an injection chemical vapour deposition method[J]. *Carbon*, 2003, 41(2):359-368.
- [15] B.O. Boskovic, V.B. Golovko, M. Cantoro, B. Kleinsorge, A.T.H. Chuang, C. Ducati, S. Hofmann, J. Robertson, B.F.G. Johnson. Low temperature synthesis of carbon nanofibres on carbon fibre matrices [J]. *Carbon*, 2005, 43(13):2643-2648.
- [16] Antonio B. Fuertes. Template synthesis of carbon nanotubules by vapor deposition polymerization[J]. *Carbon*, 2002, 40(9):1600-1602.
- [17] Qingwen Li, Xiefei Zhang, Raymond F. DePaula, Lianxi Zheng, Yonghao Zhao, Liliana Stan, Terry G. Holesinger, Paul N. Arendt, Dean E. Peterson, and Yuntian T. Zhu. Sustained Growth of Ultralong Carbon Nanotube Arrays for Fiber Spinning [J]. *Advanced Materials*, 2006, 18(23):3160-3163.
- [18] Ilayathambi Kunadian, Rodney Andrews, Dali Qian, M. Pinar Mengüç. Growth kinetics of MWCNTs synthesized by a continuous-feed CVD method [J]. *Carbon*, 2009, 47(2):384-395.
- [19] Yong Qin, Hong Li, Zhikun Zhang, and Zuolin Cui. Symmetric and Helical Growth of Polyacetylene Fibers over a Single Copper Crystal Derived from Copper Tartrate Decomposition [J]. *Organic Letters*, 2002, 4(18):3123-3125.
- [20] Yong Qin, Qian Zhang, Zuolin Cui. Effect of synthesis method of nanocopper catalysts on the morphologies of carbon nanofibers prepared by catalytic decomposition of acetylene. [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 41:389-394.
- [21] Qian Zhang, Zuolin Cui. Synthesis and Characterization of Multi-Branched Carbon Fibers and Their Proposed Growth Mechanism [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2009, 30(7):1095-1099.
- [22] Qian Zhang, Zuolin Cui. Synthesis and characterization of Y-shaped carbon fibers by chemical vapor deposition [J]. *Materials Letters*, 2009, 63(11):850-851.