

化学气相沉积中的气相生长碳纤维

Vapor Grown Carbon Fibers Produced in Chemical Vapor Deposition

张保法

(北京优材百慕航空器材有限公司, 北京 100095)

ZHANG Bao-fa

(Youcaitec Material Co., Ltd., Beijing 100095, China)

摘要: 用扫描电子显微镜观察了化学气相沉积过程中柔性石墨纸表面产生的热解炭的形态。研究发现: 热解炭不仅呈胞状平铺在柔性石墨纸表面, 而且还形成了气相生长碳纤维。这类特殊形态的碳纤维在直径较小时具有明显的生长尖端。随着气相生长碳纤维的生长, 直径变大, 由一层一层的热解炭组成同心圆结构, 当气相生长碳纤维直径超过 $50\mu\text{m}$ 时尖形头部变成半球形。

关键词: 柔性石墨纸; 化学气相沉积; 气相生长碳纤维

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.11.002

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)11-0009-04

Abstract: The pyrolytic carbon produced on flexible graphite foil in chemical vapor deposition was observed by scanning electron microscope. The research shows that pyrolytic carbon is not only distributed on the surface of flexible graphite foils with the shape of cells, but also vapor grown carbon fibers are found. The initial carbon fibers have awl-shaped heads. With the growth of carbon fibers, the diameter of the fiber increases layer upon layer with a concentric circle structure. The vapor grown carbon fiber has a hemispherical head when the diameter exceeds $50\mu\text{m}$.

Key words: flexible graphite foil; chemical vapor deposition; vapor grown carbon fiber

气相生长碳纤维不同于 PAN 基碳纤维及沥青基碳纤维, 它是由甲烷、苯、乙炔、CO 等气体在 Fe、Ni 等催化剂存在的条件下于 1100°C 左右形成的碳纤维。气相生长碳纤维的弹性模量可达 680MPa ^[1], 导热系数很高, 仅次于金刚石, 电阻率也很低。气相生长碳纤维形态很多, 既有外观光滑的圆柱形, 也有严重弯曲成蠕虫状的碳纤维, 有时呈螺旋状^[2], 有时又呈独特的节瘤状^[3]。许多文献研究了气相生长碳纤维的形态^[4-6]。通常认为气相生长碳纤维的中心为空芯结构, 外部是由一层一层的热解炭构成年轮状的截面。许多文献对气相生长碳纤维的生长机理、性能、影响因素及应用进行了探讨^[7-14]。

在化学气相沉积制备 C/C 复合材料的过程中有催化剂时, 也观察到了气相生长碳纤维^[15,16], 本工作用扫描电子显微镜观察了化学气相沉积后柔性石墨纸上形成的沉积炭, 发现了形态不同, 直径差异较大的气相生长碳纤维。

1 实验方法

本工作采用化学气相沉积工艺致密化处理碳纤维

预制体, 碳纤维预制体采用针刺碳纤维毡, 密度为 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。化学气相沉积后 C/C 复合材料的石墨化处理工艺为 2500°C , 保温 2h。柔性石墨纸与碳纤维预制体一起放入等温沉积室内, 柔性石墨纸在化学气相沉积过程中隔离碳纤维预制体。柔性石墨纸厚度为 0.4mm , 密度为 $1\text{g}/\text{cm}^3$, 含碳量为 99% (质量分数), 硫含量为 1300×10^{-6} 。化学气相沉积温度为 900°C , 每次沉积时间为 150h, 机械加工去除 C/C 复合材料的表层壳壳后继续沉积。沉积气体为丙烯, 载气为氮气, 丙烯与氮气的比例为 1:1, 沉积室气体压力为 1.5kPa 。

用扫描电子显微镜观察第一次化学气相沉积后柔性石墨纸表面上沉积炭的形态特征。

2 实验结果与讨论

900°C 化学气相沉积后, 热解炭比较均匀地分布在柔性石墨纸表面上。柔性石墨纸变硬, 柔韧性大大下降。化学气相沉积后的柔性石墨纸经 2500°C , 2h 高温处理后在扫描电子显微镜下的形貌特征见图 1。从图 1 可以看出, 化学气相沉积后的热解炭呈胞状特征, 胞

的大小约为 $2\sim 10\mu\text{m}$ 。柔性石墨纸上这种形态的沉积炭可能是热解炭沉积时以液滴形式沉积在基体上造成的。液滴沉积是化学气相沉积过程中的一种重要的机理^[17]。

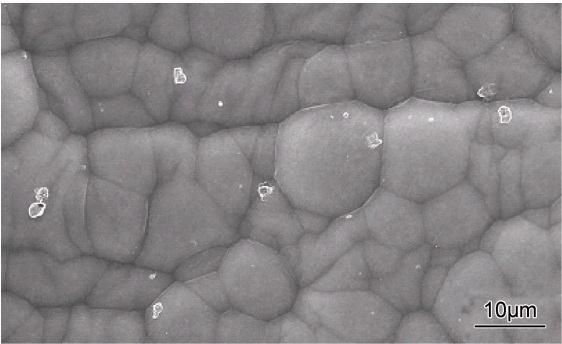


图 1 柔性石墨纸上胞状热解炭
Fig. 1 The cells of pyrolytic carbon on the surface of flexible graphite foil

化学气相沉积后,热解炭不仅均匀平铺在柔性石墨纸表面,而且还观察到气相生长碳纤维,这是一种独特形态的热解炭,见图 2。

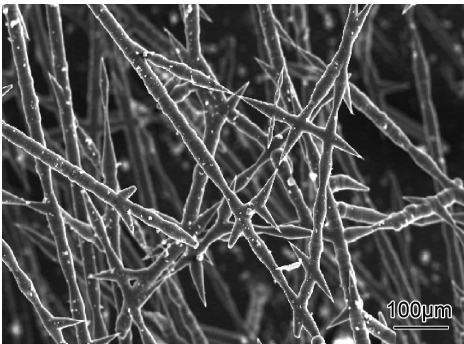


图 2 柔性石墨纸上的气相生长碳纤维
Fig. 2 Vapor grown carbon fibers on flexible graphite foil

图 2 中柔性石墨纸表面上的气相生长碳纤维直径约 $20\mu\text{m}$ 。由图 2 可观察到气相生产碳纤维有明显的生长尖端,而且气相生长碳纤维在长度方向上直径变化较大,有的呈明显的纺锤形。由图 2 还可看出,在气相生长碳纤维上还可生长出不同方向的尖芽,有的垂直于原来的炭丝,有的与原来的碳纤维成其他的角度。

从图 3 可以看到,气相生长碳纤维通过不同方向的生长尖端向多个方向生长。

同普通聚丙烯腈基(PAN)碳纤维和沥青基碳纤维不同,实验中观察到的气相生长碳纤维直径较粗,而且弯曲度大。

在化学气相沉积过程中形成的粗大的气相生长碳

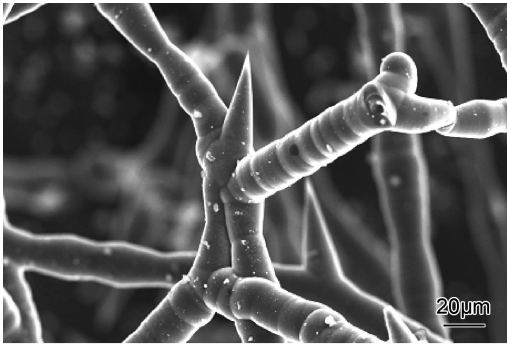


图 3 带有多个分枝的气相生长碳纤维
Fig. 3 Vapor grown carbon fibers with branches

纤维长度由几毫米至几十厘米。在化学气相沉积工艺中气相生长碳纤维的方向可能与沉积气体流动的方向有关。

通常气相生长碳纤维的产生需要催化剂,柔性石墨纸中含有微量的 S,Fe 等杂质。天然鳞片石墨用浓硫酸化学处理后得到可膨胀石墨,然后于 900°C 左右膨化,经轧制得到柔性石墨纸,最终柔性石墨纸中有相当数量残余的硫,硫对气相生长碳纤维也有促进作用。

气相生长碳纤维不仅通过尖端方式生长(图 2, 3),也通过球状堆积方式生长(见图 4),在球状堆积情况下,气相生长炭丝是弯曲的。热解炭以液滴方式沉积可形成这种类型的气相生长碳纤维。

实验中发现:与碳纤维预制体紧密接触的部位,气相生长碳纤维细小(图 2~4),可能是气流不通畅,沉积量少的缘故;柔性石墨纸与碳纤维预制体不接触的部分表面产生的气相生长碳纤维直径粗大,沉积较充分。在靠近且面对进气口方向的柔性石墨纸表面上形成了直径超过 $50\mu\text{m}$ 的粗大气相生长碳纤维,见图 5。

化学气相沉积过程中产生的粗大的气相生长碳纤维顶部呈光滑的半球形,见图 6。



图 4 气相生长碳纤维上的球状堆积
Fig. 4 Vapor grown carbon fibers with deposited balls

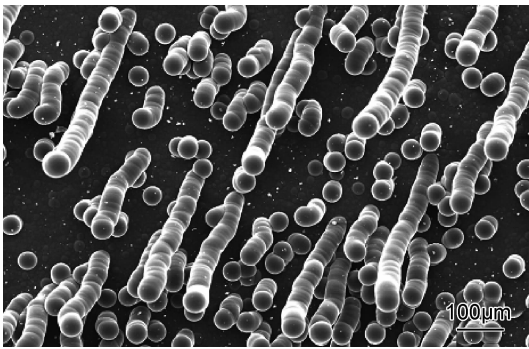


图 5 柔性石墨纸上粗大的气相生长碳纤维

Fig. 5 Coarse vapor grown carbon fibers on flexible graphite foil

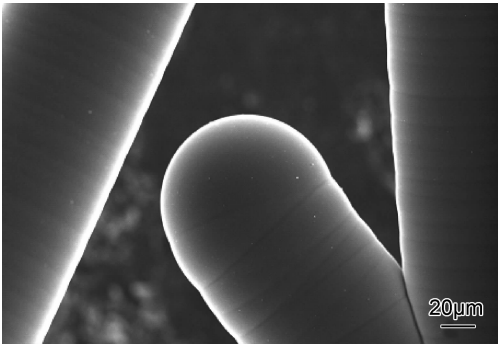


图 6 粗大气相生长碳纤维的顶部

Fig. 6 The top end of coarse vapor grown carbon fibers

图 6 中的气相生长碳纤维直径超过 $100\mu\text{m}$, 炭丝顶部呈明显的半球形, 在气相生长碳纤维的圆周方向有明显的条纹。图 7 可以非常清晰地看出直径超过 $50\mu\text{m}$ 的气相生长碳纤维的表面形貌特征。

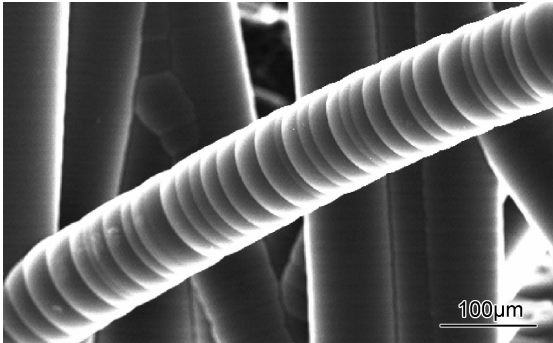


图 7 气相生长碳纤维的表面形态

Fig. 7 The surface morphology of vapor grown carbon fiber

Fe 等催化剂在气相生长碳纤维的初期有重要的作用, 催化剂颗粒在气相生长碳纤维的端头引导气相生长碳纤维的快速形成。但伴随着化学气相沉积过程的进行, 化学气相沉积产生的热解炭完全覆盖催化剂颗粒后, 可能限制了催化剂的作用, 其后气相生长碳纤维的生长由化学气相沉积过程控制。从图 7 可以看

出, 气相生长碳纤维的表面呈波浪式, 这可能是沉积过程中热解炭以液滴方式在气相生长碳纤维上沉积造成的。

随着沉积过程的进行, 由于热解炭不断以液滴方式沉积在气相生长碳纤维表面, 碳纤维的直径越来越大, 沿碳纤维的长度方向直径趋向一致, 端头部呈半球形。

粗大的气相生长碳纤维比较脆, 折断后的断口见图 8。

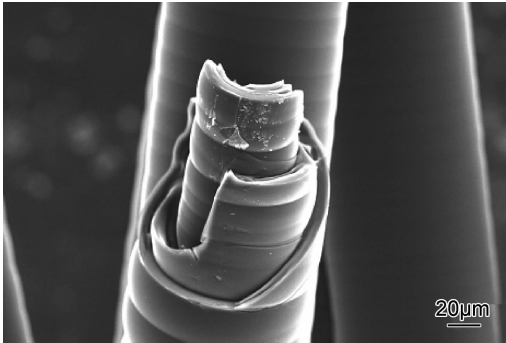


图 8 气相生长碳纤维的层状特征

Fig. 8 The layered structure of vapor grown carbon fiber

从图 8 可以看出, 化学气相沉积过程中形成的气相生长碳纤维是由一层一层沉积炭组成的, 而且层与层之间有明显的界面, 每一沉积炭层的形貌特征类似, 表面有类似的皱褶。这说明气相生长碳纤维内层与外层生长的机理类似。

在柔性石墨纸表面上形成的气相生长碳纤维是由石墨纸表面开始形成的。气相生长碳纤维根部的断口形貌见图 9。从图 9 可以看出, 气相生长碳纤维由芯部与周围多层沉积层构成, 芯部直径小于 $3\mu\text{m}$, 外部由一层一层的沉积炭组成。柔性石墨纸表面均匀分布的表层沉积炭与气相生长碳纤维的外层相连。

由于化学气相沉积时间长, 气相生长碳纤维的直径不断增加, 以至超过 $50\mu\text{m}$ 。气相生长碳纤维是



图 9 气相生长碳纤维的根部断口

Fig. 9 The root fracture of vapor grown carbon fiber

由一层一层沉积炭不断包裹形成的。本工作观察到的气相生长碳纤维是在一次沉积周期中形成的,其层状结构可能是热解炭由液滴形式沉积在气相生长碳纤维表面,然后沿气相生长碳纤维圆周方向铺展造成的。

3 结论

(1)化学气相沉积后柔性石墨纸上不仅可以形成胞状的沉积炭,而且可以形成气相生长碳纤维。

(2)在气相生长碳纤维形成的初期,直径较小($20\mu\text{m}$ 左右)时存在尖锥状的生长端头。

(3)随着气相生长碳纤维的不断生长,直径方向的层数不断增加,直径可超过 $50\mu\text{m}$,形成截面为同心圆结构,碳纤维的端部也由尖锥形变为半球形。

参考文献

- [1] JACOBSEN R, TRITT T, GUTH J, et al. Mechanical properties of vapor-grown carbon fiber[J]. Carbon, 1995, 33(9): 1217—1221.
- [2] MOTOJIMA S, ASAKURA S, KASEMRUA T, et al. Catalytic effects of metal carbides, oxides and Ni single crystal on the vapor growth of microcoiled carbon fibers[J]. Carbon, 1996, 34(3): 289—296.
- [3] TING J, LAN V. Formation of nodulated vapor grown carbon fiber[J]. Carbon, 2000, 38(14): 1917—1923.
- [4] KIM Y, MATUSITA T, HAYASHI T, et al. Topological changes of vapor grown carbon fibers during heat treatment[J]. Carbon, 2001, 39(11): 1747—1752.
- [5] HASHISHIN T, IWANAGA H, ICHIHARA M, et al. Core structure of vapor grown carbon fibers and morphology dependence of tensile strength[J]. Carbon, 2003, 41(2): 343—349.
- [6] VAN HATTUM F, BENITO-ROMERO J, MADRONERO A, et al. Morphological, mechanical and interfacial analysis of vapour-grown carbon fibres[J]. Carbon, 1997, 35(8): 1175—1183.
- [7] LI Y, BAE S, SAKODA A, et al. Formation of vapor grown carbon fibers with sulfuric catalyst precursors and nitrogen as carrier gas[J]. Carbon, 2001, 39(1): 91—100.
- [8] BENISSAD-AISSANI F, AIT-AMAR H, SCHOULER M, et al. The role of phosphorus in the growth of vapour-grown carbon fibres obtained by catalytic decomposition of hydrocarbons[J]. Carbon, 2004, 42(11): 2163—2168.
- [9] JAYASANKAR M, CHAND R, GUPTH S, et al. Vapor-grown carbon fibers from benzene pyrolysis[J]. Carbon, 1995, 33(3): 253—258.
- [10] SERP P, FIGUEIREDO J. An investigation of vapor-grown carbon fiber behavior towards air oxidation[J]. Carbon, 1997, 35(5): 675—683.
- [11] ENDO M, KIM Y, HAYASHI T, et al. Vapor-grown carbon fibers (VGCfs) basic properties and their battery applications[J]. Carbon, 2001, 39(9): 1287—1297.
- [12] THING J M and LAKE M. Vapor-grown carbon-fiber reinforced carbon composites[J]. Carbon, 1995, 33(5): 663—667.
- [13] 黄玉安,叶德举,孙清,等. 气相生长炭纤维的表面改性及表征[J]. 无机化学学报,2006,22(3):403—410.
HUANG Yu-an, YE De-ju, SUN Qing, et al. Surface modification and characterization of vapor grown carbon fibers[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2006, 22(3): 403—410.
- [14] 朱春野,谢自立,郭坤敏. 气相生长纳米碳纤维的形态控制[J]. 无机材料学报,2004,19(3):599—604.
ZHU Chun-ye, XIE Zi-li, GUO Kun-min. Morphology control of vapor grown carbon nanofibers[J]. Journal of Inorganic Materials, 2004, 19(3): 599—604.
- [15] SHI X H, LI H J, FU Q G, et al. Carbon infiltration of carbon-fiber performs by catalytic CVI[J]. Carbon, 2006, 44(7): 1198—1202.
- [16] WEI B Q, VAJTAI R, AJAYAN P M. Sequence growth of carbon fibers and nanotube networks by CVD process[J]. Carbon, 2003, 41(1): 185—188.
- [17] MONTHIOUX M, ALLOUCHE H, JACOBSEN R L. Chemical vapour deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes, Part 3: Growth mechanisms[J]. Carbon, 2006, 44(15): 3183—3194.

收稿日期:2014-04-18;修订日期:2015-03-05

通讯作者:张保法(1966—),男,高级工程师,博士,研究方向:C/C复合材料和C/SiC复合材料,联系地址:北京市81信箱26分箱(100095), E-mail:bfzhang621@sohu.com