

前驱体法制备螺旋纳米碳纤维及性能研究

任 娇 金永中* 陈 建 王 璐 代祖洋

(四川理工学院材料学院, 自贡 643000)

摘 要 以酒石酸铜为催化剂前驱体, 乙炔为碳源, 采用化学气相沉积法在石墨基体上制备螺旋纳米碳纤维。通过综合热分析仪、扫描电镜、原子力显微镜和 X 射线衍射仪等手段对反应产物的分解温度、形貌和物相结构进行表征。结果表明: 酒石酸铜热分解铜纳米粒子的初期温度为 270~350℃; 在 450℃ 热分解获得的铜粒子粒径分布在 40~120nm 之间, 分散性良好。螺旋纳米碳纤维的形貌与合成温度存在相关性, 过低或过高的温度都不利于其生长, 尤以 450℃ 为最佳。在 450℃ 制得的螺旋规则、形貌均匀, 直径分布在 40~120nm 之间, 表明分散性良好的铜催化剂粒子有利于优质螺旋纳米碳纤维的合成。

关键词 前驱体, 化学气相沉积, 螺旋碳纤维

Study on performance and preparation of helical carbon nanofiber by precursor

Ren Jiao Jin Yongzhong Chen Jian Wang Lu Dai Zuyang

(Sichuan University of Science and Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Zigong 643000)

Abstract Helical carbon nanofibers were prepared on graphite substrates from cupric tartrate precursor by chemical vapor deposition (CVD) using acetylene as carbon source. DSC/TG, SEM, AFM and XRD were used to characterizing the decomposition temperature, morphology and particle size of reaction products. The results showed that the cupric tartrate can be decomposed into copper nanoparticle at 270~350℃. At 450℃, the copper particles with good dispersion and its size range in 40~120nm were prepared. The morphology of nanofibers was connected to the synthesis temperature, too low or too high temperature both were unfavorable to its growth, the optimum temperature was around 450℃. The helical carbon nanofibers with uniform morphology, the rule spiral and its diameter distributed between 40~120nm can be prepared at 450℃, which suggesting that good dispersancy of copper catalyst particles were favorable to the synthesise of high quality helical carbon nanofiber.

Key words precursor, chemical vapor deposition, helical carbon fiber

20 世纪 90 年代初, 日本科学家 Motojima 等^[1]首次报道了形貌规则、重现性好的螺旋状纳米碳纤维的制备, 引发了研究者的兴趣, 为其发展提供了空间。碳元素广泛存在于地球, 其奇异独特的物性和多种多样的形态随着科技的进步而被发现。富勒烯、碳纳米管和碳纤维等材料是十分重要的碳纳米材料, 尤其是螺旋碳纳米纤维(HCNFs)的发现更是掀起了高性能材料研究的一波新潮。与富勒烯、碳纳米管独特的内部结构相比, 碳纳米纤维有着许多独特的形貌^[2], 如: 鱼骨状^[3]、树枝状、弹簧状^[4-5]和

双螺旋状等形貌, 从而丰富了其应用领域。在这些碳纳米材料中, 表面碳原子的数目远大于金刚石和石墨中的数目使得表面效应对其结构有着巨大的影响, 从而表现出许多不同的特殊性能。纳米碳纤维的制备方法主要有电弧法^[6]、燃烧法^[7]、喷淋法和化学气相沉积法(CVD)^[8], 其中 CVD 法为目前应用最为广泛的一种制备方法, 与碳纳米管制备工艺相比更易于工业化生产。HCNFs 除了具有普通气相生长碳纤维的特性(低密度、高比模量、高比强度等)外, 还具有比表面积大^[9]、导电性好、弹性优良^[10]和

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51572177); 四川省科技厅项目(2016GZ0224 和 2017JY0158); 四川理工学院研究生创新基金(y2016028)

作者简介:任娇(1992-), 女, 硕士研究生, 主要从事碳材料方面的研究。

联系人:金永中(1972-), 男, 教授, 硕士研究生导师, 主要从事纳米碳及碳化物材料研究。

手性特征等优点而广泛应用于电极材料^[11]、储氢材料^[12]、吸波材料^[13]和高性能增强复合材料等领域。

大量研究者使用过渡金属铁、钴、镍以及这类金属的合金^[14-15],或者通过噻吩等含 S 或含 P 的溶液使其成为 HCNFs 的生长助剂,但这类催化剂合成 HCNFs 的温度大多在 650~800℃^[16],工艺较复杂。本研究以酒石酸铜为催化剂前驱体在无任何生长助剂的条件下于 450℃ 左右制得重现性好、形貌规则的 HCNFs,反应在相对较低的温度下,可以节省能源,保护环境,可望实现工业化推广。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

酒石酸铜、无水乙醇,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;乙炔、氮气,均为高纯气体,四川天一科技股份有限公司。

综合热分析仪(DSC/TG,STA409PC 型),德国耐驰仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD,D2-PHASER 型),德国布鲁克公司;扫描电子显微镜(SEM,VEGA 3 型),捷克 Teescan 公司;管式炉(KTL1600 型),南京大学仪器厂;超声波清洗器(ASID200 型),天津奥特赛恩斯仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9140A 型),常州普天仪器制造有限公司;电子天平(CP214 型),奥豪斯仪器有限公司;原子力显微镜(AFM,E-sweep 型),日本日立公司。

1.2 实验方法

以酒石酸铜为催化剂前驱体,在管式炉中进行 HCNFs 的制备。本实验采用化学气相沉积法,以乙炔为碳源、氮气为保护气,具体操作如下:称取 0.2g 酒石酸铜于 50mL 烧杯中,加入酒精超声分散 10min,随后均匀地铺在石墨基体上干燥。干燥完毕后放入管式炉,在氮气的保护下以 5℃/min 升温至 450℃ 左右,通入乙炔 40min,待其自然冷却后取出样品。

2 结果与讨论

2.1 酒石酸铜的 DSC/TG 分析

酒石酸铜的 DSC/TG 曲线见图 1。由图可知,酒石酸铜在 100~130℃ 之间有强烈的吸热峰,在这个温度段的失重约为 13.04%,这主要是失去结晶水所致。在 270 和 350℃ 出现两个吸热峰,此时样品质量迅速减少,失重约为 56.54%,这主要是酒石酸铜分解出铜粒子所致,并伴随着一些羧基键的断

裂。当温度约为 500℃ 时酒石酸铜基本分解完全,到 550℃ 后,DSC 曲线上出现少量微弱的吸热峰,这可能是酒石酸铜分解出的产物 $C_4H_4O_6$ 再次分解所致。在 800℃ 时酒石酸铜的 TG 曲线趋于直线,此时残余质量约为 28.15%。

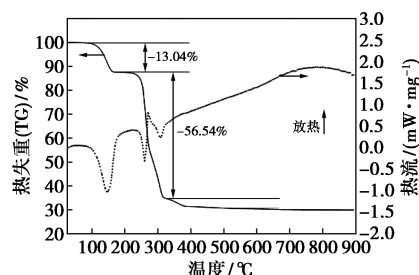


图 1 酒石酸铜的 DSC/TG 曲线图

2.2 铜粒子的 SEM、AFM 和 XRD 分析

以酒石酸铜为前驱体在不同温度下所制铜粒子的 SEM 图见图 2。由图可知,300℃ 时,酒石酸铜仅有少量分解,且成大片块状堆积在一起,呈现聚集体的形态,形貌不规则。随着温度逐渐升高可以看出酒石酸铜分解逐渐充分,可以大致看出铜粒子的形貌为准球型。升温至 450℃ 时,酒石酸铜分解的最充分,这些由前驱体分解的铜粒子形貌变得清晰可见,表面光滑的准球形铜纳米粒子逐渐转变为棱角分明的多晶面体晶体。可以大致看出这些铜粒子的粒径大概在 40~150nm 之间。碳纤维生长过程中形貌的变化与催化剂粒径的大小和形貌有关,纤维直径与铜纳米粒子粒径相当,这为制备直径均匀、形貌良好的 HCNFs 提供了条件。

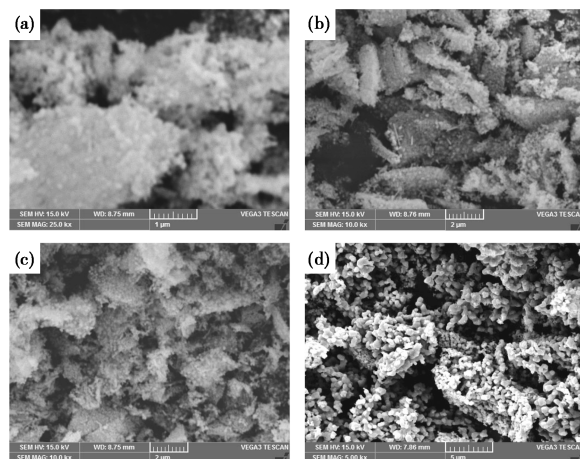


图 2 以酒石酸铜为前驱体在不同温度下所制铜粒子的 SEM 图

[(a)300℃;(b)350℃;(c)400℃;(d)450℃]

由于 SEM 表征的分辨率有限,因此有必要对纳米铜粒子进行原子力显微形貌表征,酒石酸铜前

驱体在 450℃ 下所得铜粒子的 AFM 图见图 3, 分别选取了 3 个具有代表性的颗粒进行尺寸分析。由图可知, 在 450℃ 下得到的铜粒子粒径在 40~120nm, 平均粒径约为 60nm, 这与 SEM 结果高度一致。

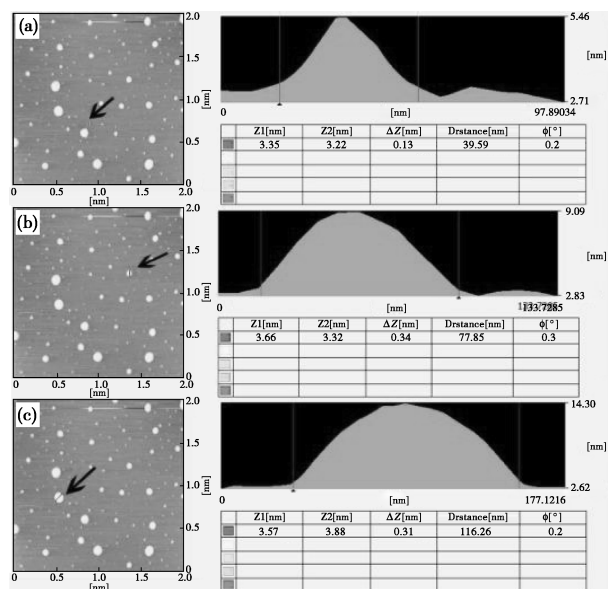


图 3 酒石酸铜 450℃ 下所得铜粒子的 AFM 图

[(a)小颗粒;(b)中等颗粒;(c)大颗粒]

(Z1 为测量长度时左边起始点距水平线的距离;Z2 为测量长度时右边结束点距水平线的距离; ΔZ 为这两者之间的高度差; $\Phi(^{\circ})$ 为 Z1 和 Z2 起始点的连线与水平线段的夹角;Distance 为两者之间的距离,即粒径大小)

图 4 为酒石酸铜 450℃ 下所得铜粒子的 XRD 谱图。由图可知, 在此温度下可以得到较为纯净的铜纳米粒子, 其中 $2\theta=43.3^{\circ}$ 、 50.4° 和 74.1° 处为铜粒子的 (111)、(200) 和 (220) 晶面, 这与铜粒子标准卡片 (PDF:04-0836) 十分匹配。其中, 在 $2\theta=36.4^{\circ}$ 左右出现了氧化亚铜 (111) 晶面的衍射峰, 这是由于铜粒子非常活泼, 暴露在空气中所致。因此, 酒石酸铜在此温度下所得铜粒子具有较高的纯度, 适合作为生长 HCNFs 的催化剂。

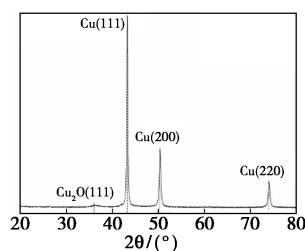


图 4 酒石酸铜 450℃ 下所得铜粒子的 XRD 谱图

2.3 HCNFs 的 SEM 分析

图 5 为酒石酸铜在不同温度下所制 HCNFs 的 SEM 图。由图可知, 在最初阶段, 乙炔分解的碳吸

附在铜纳米粒子表面, 只发现了少量碳纤维的生长 [见图 3(a) 中箭头]。这是由于温度过低, 催化剂的利用率较低, 大多催化数剂聚集在一起, 碳源气体并未与催化剂作用生成碳纤维。当温度升高到 350℃ 时, 生成的纤维为直线状和卷曲状, 螺旋状的碳纤维很少, 且纤维的均匀性较差, 无规则地缠绕在一起, 粒径也不均匀, 这可能由于温度过低, 酒石酸铜分解不充分均匀造成的。当温度为 400~500℃ 时可以制备出大量粒径相当、形貌规整的 HCNFs, 在 450℃ 时效果最佳。纤维直径分布在 40~120nm, 这与铜纳米粒子粒径的大小相当, 很好地证明了 HCNFs 的直径取决于其催化剂粒径的大小。随着制备温度的升高, 催化剂活性随之增加, 当碳源气体吸附在其表面时, 碳纤维就开始生长, 制备出的 HCNFs 含量也随之增加, 直到达到最佳的制备温度 450℃。其后, 温度继续增加, HCNFs 的含量反而降低, 并且有无定型碳颗粒沉积在纤维表面, 这可能是由于温度较高时, 乙炔分解成碳颗粒的速度加快, 大量沉积于生长的纤维表面而造成催化剂失活, 使得生成的产物纯度低, 形貌不均。

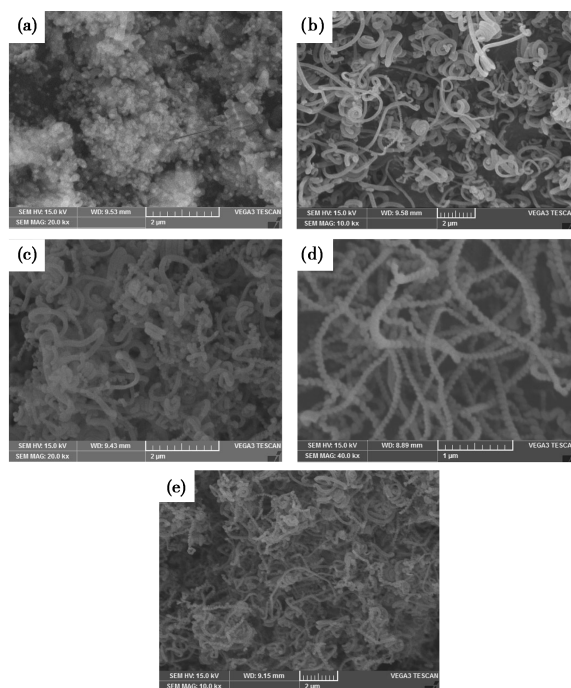


图 5 酒石酸铜在不同温度下所制 HCNFs 的 SEM 图

[(a)300℃;(b)350℃;(c)400℃;(d)450℃;(e)500℃]

3 结论

通过热分析可知酒石酸铜分解铜纳米粒子的初期温度为 270~350℃。当热分解温度为 450℃ 时得到的铜粒子比较纯净且分散均匀, 粒径分布在 40~

120nm。HCNFs的形貌与合成温度有关,温度过低,催化剂利用率低,不利于HCNFs的生长,温度过高,乙炔分解速度加快,大量碳颗粒沉积于生长的纤维表面而造成了催化剂失活,使得生成的产物纯度低。在450℃时可制得螺旋规则、形貌均匀,直径分布在40~120nm之间的HCNFs,表明分散性良好的铜催化剂粒子有利于优质HCNFs的合成。此实验工艺简单,合成温度较低,重现性好,为HCNFs的工业化生产奠定了实验基础。

参考文献

- [1] Motojima S, Asakura S, Kasemura T, et al. Catalytic effects of metal carbides, oxides and Ni single crystal on the vapor growth of micro-coiled carbon fibers[J]. Carbon, 1996, 34(3): 289-296.
- [2] Jung H S, Lee S Y, Ahn J P, et al. Growth of helical carbon nanofibers in the presence of Ni-Cu catalysts[J]. Metal and Materials International, 2006, 12(5): 417.
- [3] Vera-Agullo J, Gloria-Pereira A, Varela-Rizo H, et al. Comparative study of the dispersion and functional properties of multiwall carbon nanotubes and helical-ribbon carbon nanofibers in polyester nanocomposites[J]. Composites Science & Technology, 2009, 69(10): 1521-1532.
- [4] Xie G W, Wang Z B, Cui Z L, et al. Ni-Fe-Co-P coatings on coiled carbon nanofibers[J]. Carbon, 2005, 43(15): 3181-3183.
- [5] Shen Z M, Min G E, Zhao D L. The microwave absorbing properties of carbon microcoils[J]. New Carbon Materials, 2005, 20(90): 577-587.
- [6] 常琛,郝春城.电弧法制备的TiC催化生长碳纤维[J].青岛科技大学学报(自然科学版), 2015, 36(3): 272-275.
- [7] 王兰娟,李春忠,顾峰,等.乙醇火焰燃烧制备螺旋纳米纤维及结构分析[J].无机材料学报, 2008, 23(6): 1179-1183.
- [8] 李宁,寇开昌,晁敏,等.螺旋纳米碳纤维的研究进展[J].材料导报, 2001, 25(17): 89-92.
- [9] 谢发勤,张乾.碳纤维的制备方法与性能研究进展[J].材料导报, 2001, 15(9): 49-52.
- [10] Motojima S, Kawaguchi M, Nozaki K, et al. Growth of regularly coiled carbon filaments by Ni catalyzed pyrolysis of acetylene, and their morphology and extension characteristics[J]. Applied Physics Letters, 1990, 56(4): 321-323.
- [11] Li M Y, Carter R, Cohn A P, et al. Interconnected foams of helical carbon nanofibers grown with ultrahigh yield for high capacity sodium ion battery anodes[J]. Carbon, 2016, 107: 109-115.
- [12] Raghubanshi H, Huson M S L, Srivastava O N. Synthesis of helical carbon nanofibres and its application in hydrogen desorption[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(7): 4482-4490.
- [13] Zhao Z L, Shen Z M. Preparation and microwave absorption properties of carbon nanocoils[J]. Materials Letters, 2008, 62(21-22): 3704-3706.
- [14] Tang L J, Zhong W, Gedanken A, et al. High magnetization helical carbon nanofibers produced by nanoparticle catalysis[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(24): 11772-11774.
- [15] Liu D Y, Luo Q M, Wang H X, et al. Direct synthesis of micro-coiled carbon fibers on graphite substrate using co-electrodeposition of nickel and sulfur as catalysts[J]. Material & Design, 2009, 30(3): 649-652.
- [16] Jian X, Jiang M, Zhou Z W, et al. Preparation of high purity helical carbon nanofibers by the catalytic decomposition of acetylene and their growth mechanism[J]. Carbon, 2010, 48(15): 4535-4541.

收稿日期: 2017-03-06

华东师大:将含氟高分子应用于蛋白质胞内递送

华东师范大学程义云团队将含氟高分子成功应用于蛋白质胞内递送,在多种细胞中实现了高效的蛋白质递送。相关研究成果日前发表于《自然—通讯》。基因组编码的蛋白质中超过70%难以通过细胞膜,这为蛋白质类药物的开发以及新蛋白质的功能研究造成了巨大的障碍。如何将蛋白质分子高效、安全地递送到目标细胞,对于蛋白质治疗以及基础生物学研究至关重要。

在这项研究中,程义云课题组采用材料库的策略,从头筛选适用于蛋白质递送的含氟高分子材料,将不同的含氟小分子化合物接枝到聚乙烯亚胺上,得到了一个含氟高

分子材料库,并对库中高分子材料的蛋白质递送性能进行筛选,成功获得了两种高性能含氟高分子材料,其蛋白质转染效率远超商业化转染试剂。

这些含氟高分子可以将包括牛血清白蛋白、 β -半乳糖苷酶、皂角素和小肽等在内的多种蛋白质分子高效递送到不同的细胞中,且能够维持这些蛋白质或小肽的生物活性。

研究人员认为,这种递送方法的优点在于不需要对蛋白质进行任何的化学修饰,递送过程中不会造成蛋白质分子的变性,且递送后能够很好地维持这些蛋白质分子的生物活性。

(新型)