



当代
杰出青年
科学文库

化学气相沉积

——从烃类气体到固体碳

张伟刚 著



科学出版社
www.sciencep.com



中国化学会
出版
化学工业出版社

化学气相沉积

——从气态到固体

第二版

化学工业出版社
CHEMICAL INDUSTRY PRESS

当代杰出青年科学文库

化学气相沉积

——从烃类气体到固体碳

张伟刚 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

化学气相沉积是利用化工原理制备表面工程材料和复合材料的通用技术。本书论述了烃类气体热解与固体碳材料化学气相沉积等化工过程,力图运用化学反应工程的原理和方法,阐明热解化学、气体扩散和热效应等对沉积过程的影响、固体碳材料多尺度结构的生成机理与控制、炭材料微观结构与性能的内在关系等。

本书可作为从事材料物理化学、表面工程材料、化学工程与工艺以及碳素材料科学研究人员的参考资料,也可用作碳素材料、表面工程、化学气相沉积、材料化学等专业的研究生、本科生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学气相沉积:从烃类气体到固体碳 / 张伟刚著. —北京:科学出版社, 2007

(当代杰出青年科学文库)

ISBN 978-7-03-019697-2

I. 化… II. 张… III. 化学气相沉积 IV. TF111.34

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 128481 号

责任编辑:朱 丽 王国华 / 责任校对:朱光光
责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年8月第一版 开本: B5(720×1000)

2007年8月第一次印刷 印张: 18 插页: 1

印数: 1—2 500 字数: 347 000

定价: 48.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈科印〉)

《当代杰出青年科学文库》编委会

主 编 白春礼

副主编 (按汉语拼音排序)

程津培 李家洋 谢和平 赵沁平 朱道本

编 委 (按汉语拼音排序)

柴玉成 崔一平 傅伯杰 高 抒 龚健雅

郭 雷 郝吉明 何鸣鸿 洪友士 胡海岩

康 乐 李晋闽 罗 毅 南策文 彭练矛

沈 岩 万立骏 王 牧 魏于全 邬江兴

袁亚湘 张 杰 张 荣 张伟平 张先恩

张亚平 张玉奎 郑兰荪

前 言

碳的化学气相沉积是指含碳气体(主要是烃类气体)在受热分解或者燃烧过程中,经过复杂的气相反应和表面反应,在气体空间或者基体表面生成固体碳的过程(气相成碳)。

烃类气体在燃烧、催化重整、裂解等化学转化过程中发生的气相成碳,会降低燃烧效率、缩短反应器寿命、使催化剂失活和生成对生态环境有害的烟炱。因此,在这些过程中发生的气相成碳都是不利甚至是有害的,应当尽可能减少和杜绝。另外,气相成碳又是制备固体碳材料的重要方法。利用化学气相沉积技术可以制备热解炭和热解石墨、炭黑、气相生长碳纤维、纳米碳管和富勒烯族化合物、金刚石和类金刚石薄膜等,通过化学气相渗透技术能够制备碳纤维增强热解炭复合材料(炭/炭复合材料)。实际上,利用含碳气体发生的气相化学反应和表面化学反应技术,可以制备碳的所有同素异形体(碳原子以 sp^1 、 sp^2 和 sp^3 杂化轨道相互成键生成的固体碳如图 1 所示),并且具有诸多优势。

炭是难熔材料,石墨的熔点高达 $4177\text{ }^\circ\text{C}$ 。当温度接近石墨熔点时,碳原子会以 C_2 和 C_3 等原子簇的形式形成碳的蒸气,表现出很高的蒸气压。通过冷凝碳的蒸气来制备固体碳材料,是气相成碳的特殊方式。利用这种成碳方式,人们成功地制备了富勒烯、纳米碳管和类金刚石薄膜等碳的新形态。烃类气体经过热解脱氢生成固体碳,可以在相对比较低的温度下进行($1000\sim 2500\text{ }^\circ\text{C}$)。烃类气体热解时不会生成游离的碳原子,而是经过复杂的气相反应生成一系列的线性和环状烃的化合物。在相同的温度和压力条件下,因为固体碳(石墨、金刚石和纳米碳管等)和氢气的吉布斯自由能都小于各种烃类气体的自由能,这些烃类化合物最终会在气相或者固体表面经过异相反应生成固体碳,气相组成、温度与生成固体碳种类的大致关系见图 2。因此,气相成碳是化学热力学规律发生作用的必然结果。

低压下通过气相成碳过程生成的固体碳,种类多种多样,其中既有热力学平衡相(石墨),也有亚稳相(金刚石),更多的却是像热解炭、炭黑、碳管和富勒烯这些热力学非稳定(非平衡)相。所以就生成的固体碳的种类和炭材料的结构来说,气相成碳又是化学反应动力学规律发生作用的结果。在气相成碳过程中,均气相化学反应、气-固相化学反应和固相化学反应同时发生、竞争进行,反应器中气体的流动、温度的分布、基体表面的性能和催化剂的使用都会对总的反应动力学产生复杂的影响,并直接影响到生成的固体碳材料的种类、结构和性能。

固体碳材料在现代人类的生活和生产实践中得到越来越多的应用。在被广泛

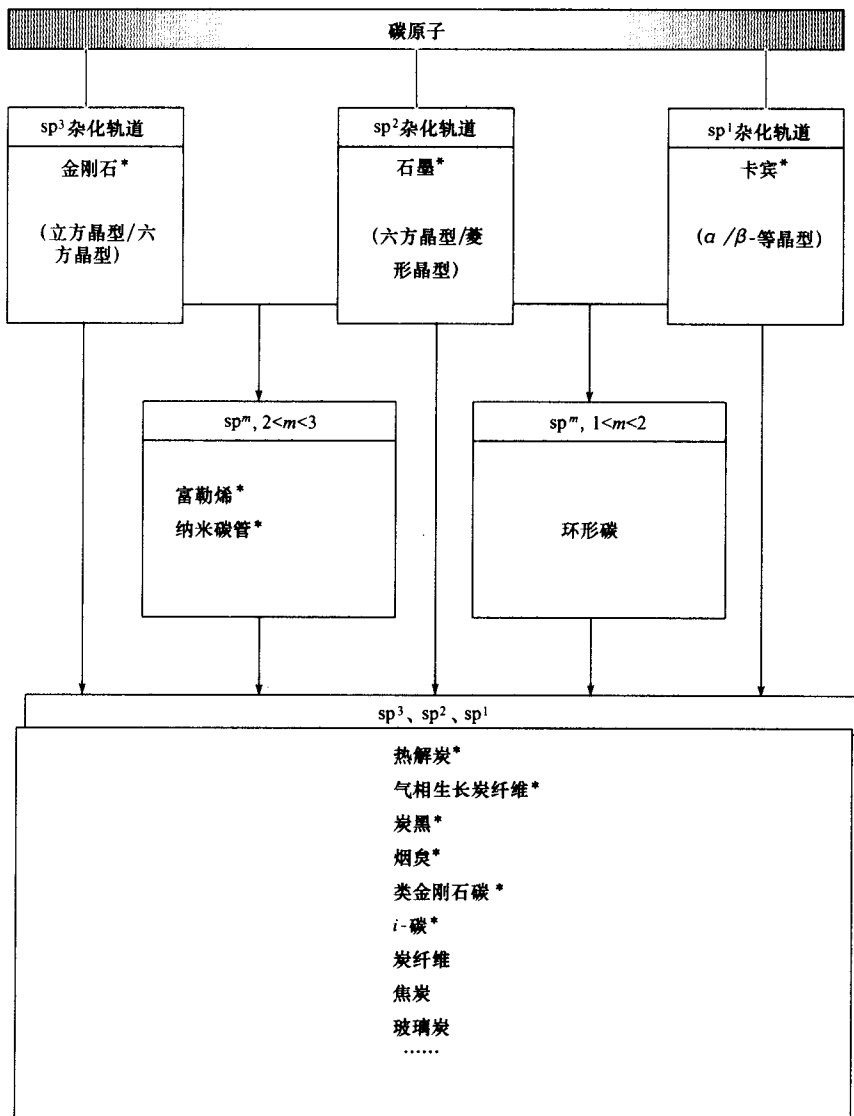


图 1 碳原子的 2s²2p² 外层电子通过不同类型的杂化轨道生成碳的各种物质形态 (星号表示气相成碳的生成方式)

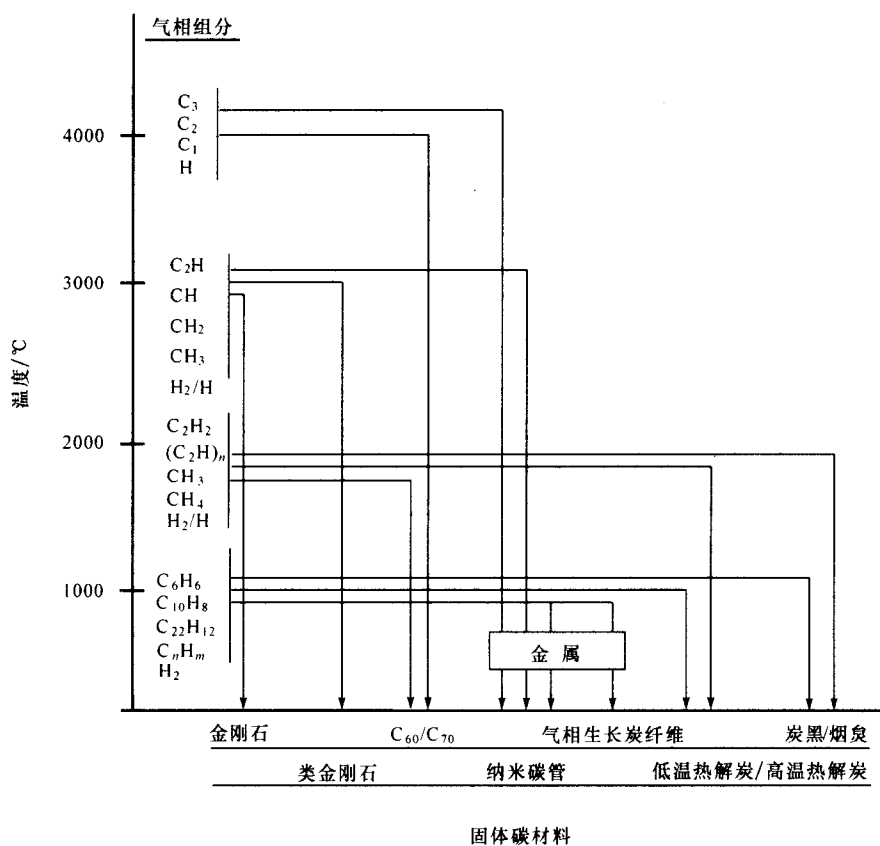


图2 不同温度下烃类气体热解的气相组分和经过气-固相反应生成的固体碳的种类

使用的固体碳材料中,既有像炭黑这样的传统炭材料,也有像金刚石薄膜和纳米碳管一样的新型材料。热解炭和以热解炭为基体经过纤维增强的炭/炭复合材料,更是大量地用于航天、航空、医疗、体育、核能、熔炼和半导体材料等众多工业领域。理解气相成碳的基本原理、掌握气相成碳的基本规律和控制气相成碳过程,是制备这些种类多样、结构不同、性能各异的固体碳材料的必由之路。

近些年来,我国从事碳素科学研究和开发的工作者在炭/炭复合材料、气相生长碳纤维、气相生长纳米碳管、大面积沉积金刚石薄膜和富勒烯族化合物合成等许多方面都取得了新颖的成果。最近出版的《纳米碳管制备、结构、物性及应用》

(成会明编著)和《新型碳材料》(沈曾民主编)对碳素科技的最新研究进展,特别是气相生长纳米碳管(包括气相生长碳纤维)和碳纤维(包括树脂基复合材料),都做了详细的论述。鉴于此,本书作者把涉及富勒烯、气相生长纳米碳管、气相生长碳纤维和碳纤维的章节都尽可能简化。

书中的照片和图表以作者和合作者的科研发现为主,同时也包括了其他课题组提供的材料。提供者的名字和后来公开发表出处在书中都分别做了标注。

作者感谢 K. J. Huettinger 教授,感谢他对本书提出很多诚恳的建议,也感谢他提供许多宝贵的科研资料。感谢多相复杂系统国家重点实验室主任、中国科学院副院长李静海院士对本书的审阅,他提出了很多宝贵意见。

感谢 B. Reznik 博士、M. Guellali 博士、T. Beck 博士、Th. Schimmel 教授、M. Kappes 教授、S. Lebedken 博士、E. Dormann 教授、H. Hippler 教授、W. Klopfer 教授、V. DePauw 博士、胡子君和董国莉博士夫妇等为本书提供了许多资料。

本书是在科学出版社朱丽女士和同行的努力下顺利出版的,作者对责任编辑表示感谢。

本书可作为碳素及有关专业高年级本科生和硕士研究生的教科书和学习参考书,也可供相关技术人员参考。

作者本人从事科学研究的时间较短,科研实践不足,书中难免出现谬误,真诚欢迎专家学者和广大读者批评指正。

张伟刚 博士

2007年3月10日于北京

目 录

前言

第 1 章 烃类气体的热解化学	1
1.1 烃类气体热解的化学热力学	1
1.2 气体基元化学反应速率的理论	9
1.3 基元化学反应动力学的实验研究.....	12
1.4 C1 烃类气体热解的基元化学反应	14
1.5 C2 烃类气体热解的基元化学反应	20
1.6 C3 烃类气体的基元化学反应	25
1.7 苯的热解化学.....	30
1.8 初级芳香烃的生成化学.....	32
1.9 稠环芳香烃的生成化学.....	35
1.9.1 HACA 化学反应模型	35
1.9.2 芳香缩合模型	38
1.10 氢原子和氢分子对芳香烃的生成和裂解化学的影响	40
参考文献	41
第 2 章 热解炭的化学气相沉积	44
2.1 烃类气体气相反应和表面反应的相互影响.....	44
2.2 化学气相沉积过程中气体分子的运动.....	44
2.3 化学气相沉积的表面反应动力学.....	47
2.3.1 气体分子在固体表面的吸附	47
2.3.2 气相反应和气-固相反应的相互作用	48
2.3.3 热解炭化学气相沉积动力学常数的测定	50
2.4 热解炭化学气相沉积的反应器.....	51
2.5 常用烃类气体的物理和化学性质.....	56
2.5.1 甲烷	56
2.5.2 乙烷和丙烷	57
2.5.3 乙烯和丙烯	57
2.5.4 乙炔	58
2.5.5 1,3-丁二烯和苯	58
2.6 几种主要烃类气体的热解与热解炭的化学气相沉积.....	58

2.7	氢原子和氢气分子对热解炭化学气相沉积的影响	69
2.7.1	计算化学研究结果	69
2.7.2	表面过程	70
2.8	炭材料表面氢浓度和活性位浓度的测定	73
2.8.1	炭材料表面氢浓度的测定	73
2.8.2	炭材料表面活性位浓度的测定	74
2.9	烟炱和炭黑的生成	75
2.10	气相生成富勒烯族化合物	77
2.11	固体表面对热解炭化学气相沉积的影响	78
2.11.1	金属表面对气相化学反应的影响	79
2.11.2	金属对热解炭沉积速率的影响	80
2.12	气相生成碳纤维和纳米碳管	82
2.13	气相生成金刚石和类金刚石薄膜	88
2.14	小结	96
	参考文献	99
第3章	热解炭的化学气相渗透	106
3.1	化学气相渗透与炭/炭复合材料	106
3.2	等温等压化学气相渗透	109
3.2.1	基本化工技术	109
3.2.2	包含复杂气固相反应的等温等压化学气相渗透	116
3.3	等温等压化学气相渗透速率的模拟	117
3.4	碳纤维多孔体内部的化学气相渗透	127
3.5	非等温等压条件下进行的化学气相渗透	133
3.5.1	等压-非等温条件下进行的化学气相渗透	133
3.5.2	等温-非等压条件下进行的化学气相渗透	136
	参考文献	137
第4章	热解炭的结构和表征	141
4.1	石墨和炭材料的结构特征	142
4.2	热解炭的结构的变化:石墨化过程	146
4.3	X射线衍射研究热解炭的微观结构	152
4.3.1	基本结构参数的测量	153
4.3.2	石墨化度	154
4.3.3	各向异性化度	155
4.4	拉曼光谱法研究热解炭的微观结构	159
4.5	电子自旋共振法研究热解炭的微观结构	163

4.6	偏光显微镜下热解炭的结构特征和分类	166
4.6.1	透射光下的结构特征	168
4.6.2	反射光下的结构特征	169
4.6.3	根据消光角对热解炭材料的分类	174
4.7	透射电子显微镜下热解炭的结构特征和分类	176
4.8	扫描电子显微镜下热解炭的结构特征	180
4.9	热解炭和炭/炭复合材料的孔结构	183
4.9.1	热解炭内部的孔隙结构	183
4.9.2	炭/炭复合材料内部的孔隙结构	184
4.9.3	炭/炭复合材料的表面积的计算	185
	参考文献	186
第5章	热解炭微观结构的生成和变化	191
5.1	固体碳微观结构的变化	191
5.1.1	固体碳的相变化	191
5.1.2	富勒烯转变成炭材料	192
5.1.3	烃类分子液相热解生成炭材料的结构变化	193
5.1.4	烃类分子生成热解炭的结构变化	195
5.2	化学气相沉积条件下热解炭织态结构的生成和变化	198
5.3	化学气相渗透条件下热解炭织态结构的生成和变化	206
5.4	碳纤维表面对沉积热解炭结构的影响	215
5.5	热解炭微观结构形成的机理:生长与形核	217
5.5.1	单一组分均气相形核理论	217
5.5.2	气-固非均相形核	218
5.5.3	固体表面的非均相形核	218
5.6	形核理论的物理化学模型	219
5.7	Particle-Filler 模型:织态结构形成的缺陷机制	222
	参考文献	227
第6章	热解炭与炭/炭复合材料的性能与应用	230
6.1	热解炭的磁、电、热性能	230
6.1.1	热解炭的磁电阻	231
6.1.2	热解炭的热导率	232
6.1.3	热解炭的热膨胀性能	235
6.2	热解炭的力学性能	241
6.3	碳纤维的类型和性能	244
6.4	碳纤维和热解炭基体之间的界面	251

6.5 炭/炭复合材料的导热和抗热震性能·····	252
6.6 炭/炭复合材料的力学性能·····	255
6.7 炭/炭复合材料的高温力学性能·····	265
6.8 炭/炭复合材料的摩擦和磨损性能·····	266
6.9 炭/炭复合材料的应用领域·····	272
参考文献·····	273

第 1 章 烃类气体的热解化学

1.1 烃类气体热解的化学热力学

化学热力学是判定化学反应能否自发进行以及反应进行程度的基本规律。化学热力学计算表明:在 1atm^① 和温度超过 500℃ 左右时,由碳、氢两元素共同或者单独构成的物质中,石墨和氢气具有最低的吉布斯自由能(标准生成自由能为 0 kJ · mol⁻¹);除少数烃类气体(C₂H₂、C₂H 等)外,绝大多数的烃类气体的吉布斯自由能随着温度的升高而增大。因此,烃类气体发生气相热解反应,达到化学热力学平衡后,将接近百分之百地转化成石墨固体和氢气气体两相组分,气相中碳元素的浓度接近该条件下石墨的平衡蒸气压(图 1.1)。

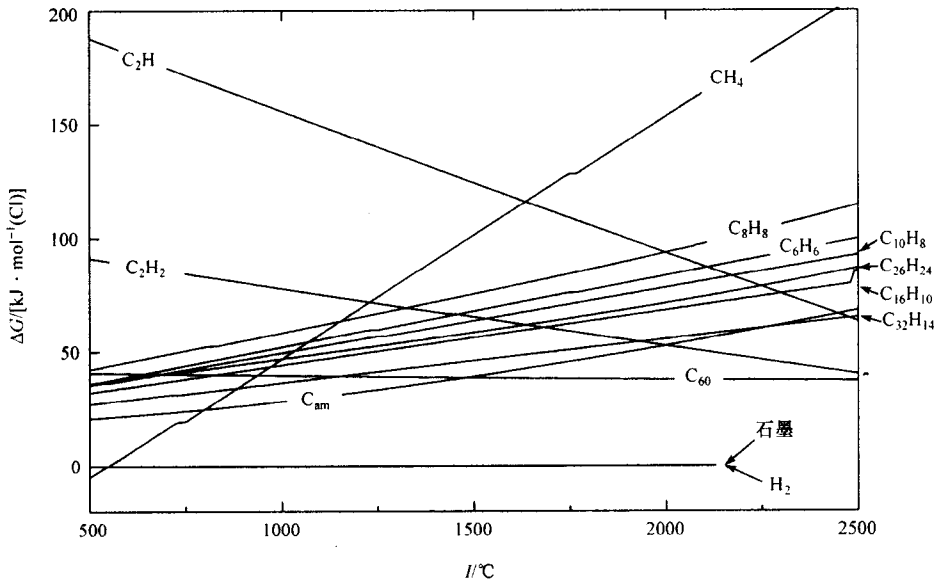


图 1.1 1atm 和不同温度下烃类分子、氢气、石墨、C₆₀ 和无定形碳的吉布斯自由能 (归一化到 C1) 比较

无定形碳材料的吉布斯自由能大于石墨,因此是固体碳的热力学非平衡相(图 1.1)。800℃ 以下无定形碳的自由能也大于甲烷的自由能,又是碳-氢体系物

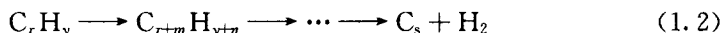
① 1atm = 1.013 25 × 10⁵ Pa, 下同。

质的非稳定相。同时,在所有的温度区间,无定形碳的自由能都略低于聚合芳香化合物,在 2000℃ 以上则大于 C_2H_2 分子的自由能。但是,从无定形碳到石墨是个固相转化过程,其表观活化能高达 $700 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,在温度较低时该转化速率非常慢,因此烃类气体低温热解反应的气相比固相容易实现化学热力学平衡,固相产物将偏离热力学平衡结果,生成无定形碳(实际是乱层结构炭材料)。反之,如果无定形碳向石墨的热力学转化速率已经不可以忽略(如高温热解和存在催化石墨化等因素),石墨仍然是含碳、氢两元素的物质体系中的热力学平衡固体相。

在 1000~2000℃ 的温度区间内,气相组分中芳香烃类分子的吉布斯自由能均低于甲烷、乙烯、丙烷等低相对分子质量的烃类(C_2H_2 除外),而在 2200℃ 以上 C_2H 和 C_2H_2 成为吉布斯自由能最低的气相组分(图 1.2、图 1.3)。因此从体系能量降低的角度,气相成碳可以通过两种不同的途径实现。其中之一,就是烃类气体直接分解成石墨和氢气:



另外一个途径,就是烃类气体通过气相反应生成相对分子质量更大和吉布斯自由能更低的芳香化合物,并最终转化为具有乱层结构的炭材料、具有三维晶格结构的石墨和氢气,以实现体系能量的逐步减小:



实践证明,烃类气体的热解和成碳是同时发生、竞争进行的,上述两种途径都有不同程度的贡献。低温条件时发生的化学气相沉积($<1400^\circ\text{C}$),气相中的热力学平衡组分主要是芳香化合物和甲烷。图 1.2 和图 1.3 给出了碳/氢分别是 1:1、1:2 和 1:4 时,在不同的温度下气相中浓度较高的组分的平衡组成(在计算这些气体的平衡浓度时,去掉了固体相的影响,芳香化合物的最大相对分子质量小于 $C_{22}H_{12}$)。从图中可以发现,当温度低于 1200°C 时,随着温度升高,甲烷的平衡浓度线性下降, C_2H_2 的浓度不断增大,小的芳香化合物浓度略微增大,而稠环芳香化合物的浓度几乎保持不变, C_{60} 的吉布斯自由能在温度低于 1500°C 时接近芳香化合物,高温时则低于无定形碳; C_{60} 的平衡浓度随着气相中 C/H 减小而降低(图 1.4)。

一般说来,稠环芳香化合物的吉布斯自由能并不总是随着碳原子数目的增多而降低,稠环芳香化合物的稳定性取决于其分子结构和碳氢比,并且总是比含有相等碳原子数目的金刚烷的稳定性高。碳氢比相同的稠环芳香化合物,包含偶数碳氢原子的分子总是比包含奇数碳氢原子的稳定性好。因为偶数碳原子可以形成完全闭环结构,而奇数碳原子则往往带有支链。表 1.1 列出了在温度为 1500K 时最稳定的部分芳香化合物(碳原子数少于 24)。很明显,稳定的稠环芳香化合物都接近石墨烯结构,周边碳原子数目所占比例最小,并且五元碳环只能在稠环芳香化合物边缘存在。

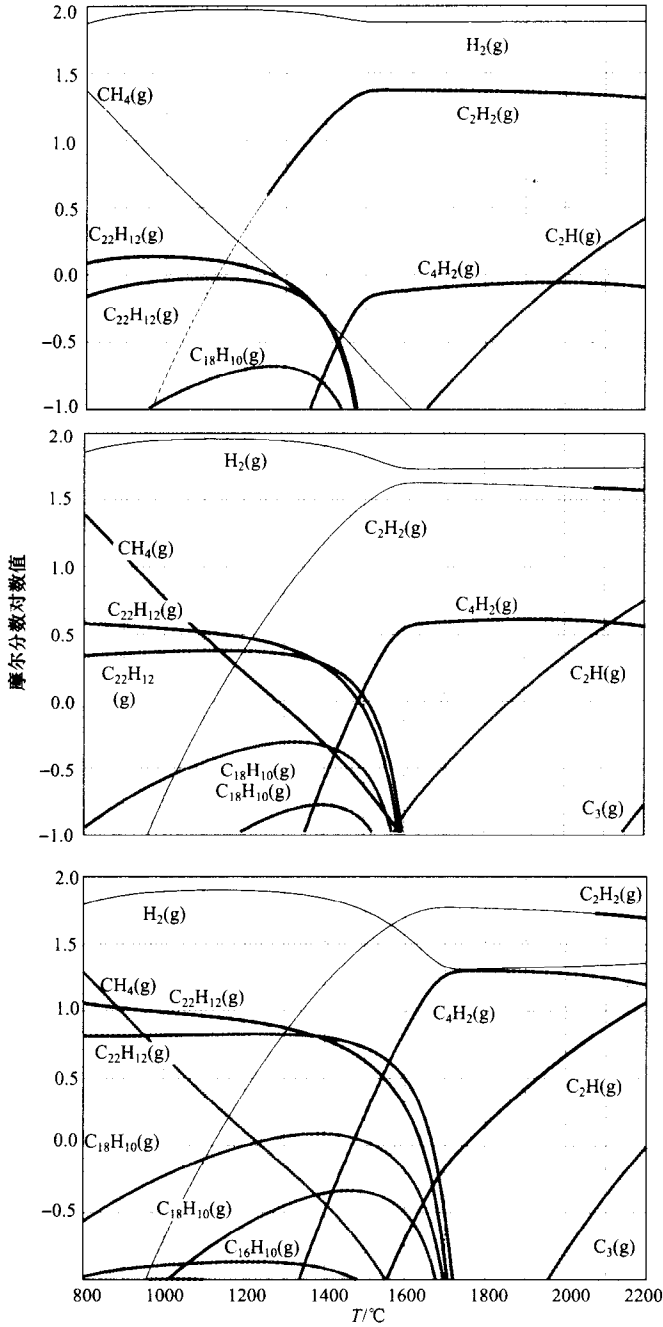


图 1.2 C/H 为 1:4(上)、1:2(中)和 1:1(下)的烃类气体在 1atm 和 800~2200°C 时的气相平衡组成(无固相生成)

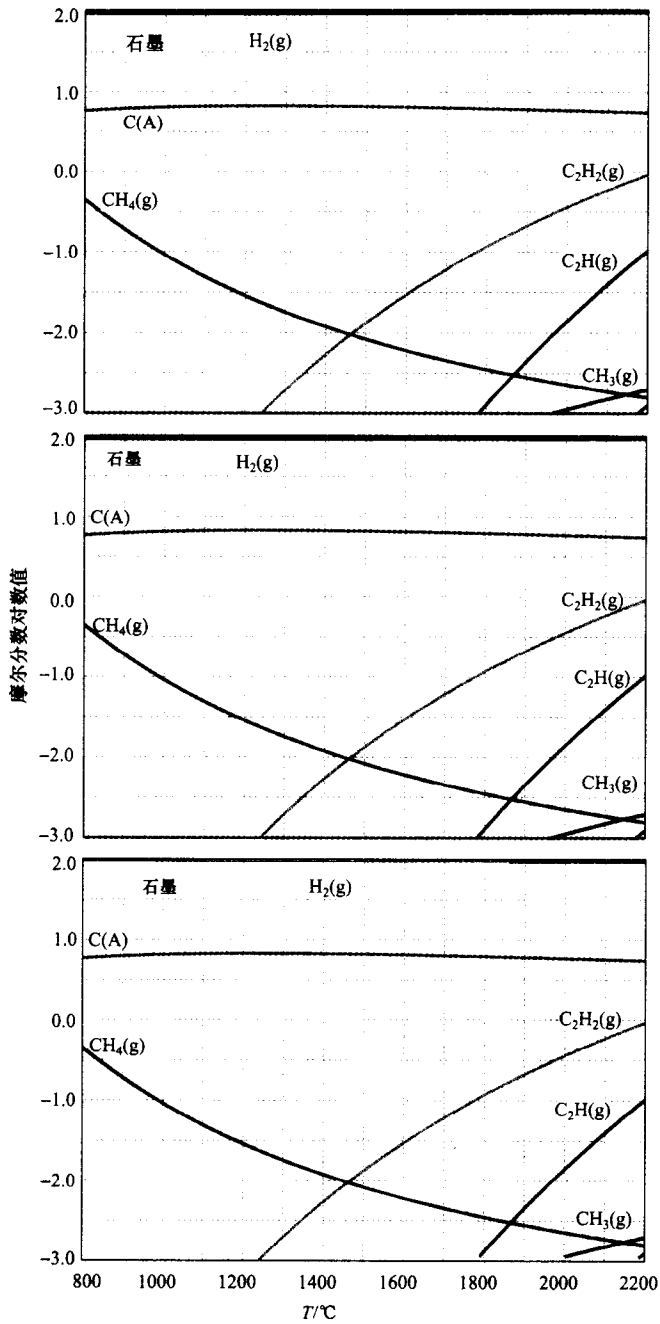


图 1.3 C/H 为 1:4(上)、1:2(中)和 1:1(下)的烃类气体在 1atm 和 800~2200°C 时的气相和固相(石墨相和无定形碳)的平衡组成