

碳纤维作宿主的 FeCl_3 - GIC 的合成与结构表征

王长福 乔小晶 任 慧 张同来

(北京理工大学爆炸灾害预防与控制国家重点实验室 北京 100081)

文 摘 采用混合熔融盐法成功地合成了以 PAN 基高模量碳纤维作宿主, FeCl_3 作插层剂的石墨层间化合物, 采用 XRD 技术对其层间结构进行了表征。结果表明, 所得产物内部已经形成混阶的阶结构。通过 SEM 和 TEM 观察了其形貌和结构的变化, 同时利用 EDS 测定了各元素的相对含量。

关键词 石墨层间化合物, 合成, 结构

Synthesis and Structure of FeCl_3 Intercalated Carbon Fibers

Wang Changfu Qiao Xiaojing Ren Hui Zhang Tonglai

(National Key Laboratory of Prevention and Control of Explosion Disasters,
Beijing Institute of Technology Beijing 100081)

Abstract PAN-based carbon fibers intercalated with FeCl_3 are synthesized by mixed molten salt method. The intercalated layer structure of samples is investigated by X-ray diffraction (XRD). Experimental results show that stage structures have been formed in the products. The appearance and structure of graphite intercalation compounds (GIC) are observed by SEM and TEM, and the relative contents of elements are measured by X-ray energy disperse spectroscopy (EDS).

Key words Graphite Intercalation Compounds (GIC), Synthesis, Structure

1 引言

在高度石墨化的碳纤维(简称 CF)中插入 HNO_3 、 Br_2 、 SbCl_5 等物质, 生成石墨层间化合物(简称 GIC), 可以使碳纤维的电导率提高数倍至数十倍^[1]。近年来的研究表明, 过渡金属氯化物的 GIC, 不仅具有很好的导电性, 而且在空气中有较高的稳定性, 因此人们对此类 GIC 的结构、性能及其合成工艺等都进行了大量的研究^[2], 但采用的宿主大多为片状天然鳞片石墨和高定向热解石墨, 而聚丙烯腈(PAN)基碳纤维属难石墨化碳, 即使经过 3 000 的高温处理, 其内部的石墨微晶依然较小, 而且发育不完善^[3,4], 因此国内外很少有以 PAN 基碳纤维作宿主制备 GIC 的报道。本文采用混合熔融盐法将 Fe -

Cl_3 插入 PAN 基碳纤维, 并利用 X 射线衍射仪、SEM、TEM 以及 EDS 对其层间结构及各元素的相对含量进行了表征。

2 实验

2.1 试样制备

采用国产聚丙烯腈基碳纤维, 经 2 500 石墨化后得到高模量碳纤维。先将高模量碳纤维切割成 1.5 mm ~ 4 mm, 再将一定配比的无水 FeCl_3 、CF 装入内径为 8 mm 的耐热玻璃管, 充分混合, 在 120 抽真空 2 h, 当真空度达到 1.3 Pa 左右时熔封, 在立式高温炉内进行加热反应, 温度 450 ~ 500, 为了使反应能够充分进行, 反应时间采用 48 h ~ 120 h, 反应完成后, 用液氮冷却反应管, 液化其中的气体, 以

收稿日期: 2002 - 07 - 05; 修回日期: 2002 - 09 - 05

王长福, 1978 年出生, 硕士, 主要从事碳纤维及功能复合材料的研究工作

防止打开时爆炸,用去离子水洗涤 CF 表面残余的氯化物,再用丙酮浸洗,然后在 60 ° 下干燥 1 h,备用。

2.2 X 射线衍射分析和 SEM 观察

采用日本理学 Dmax—RB 型转靶 X 射线衍射仪,对插层后的 CF 进行阶结构的分析。测试条件为 Cu 靶、Ni 滤波,工作电压为 50 kV,工作电流为 100 mA,扫描范围为 5 °~ 60 °;将 CF 切成 2 mm~ 3 mm 长的短丝,然后研磨成粉末,将粉末均匀涂在刻有浅槽并涂有胶水的小玻璃片上。扫描电镜为 JSM350C 型并带有 EDAX 系统,操作电压为 25 kV。TEM 的观察是在 JEOM—2010 型透射电镜下进行,

先将合成后的纤维切碎并研磨成粉末,取一定量粉末,放入蒸馏水中,利用超声波振荡器分散 10 min,然后汲取一定量分散液体,放置于 200 目~ 300 目喷碳铜网微栅上,自然干燥 24 h,观察合成后纤维的插层状态以及插层物的微观特征;同时采用 SEM 仪器上的 EDAX 系统(元素的 X 射线探测分析系统)测出插入元素的特征 X 射线能量分布谱图,进而计算出原子分数和质量分数。

3 结果与讨论

插层前后石墨纤维的 X 射线衍射图谱示于图 1,图中 G 代表有石墨纤维的存在;X 射线衍射参数见表 1。

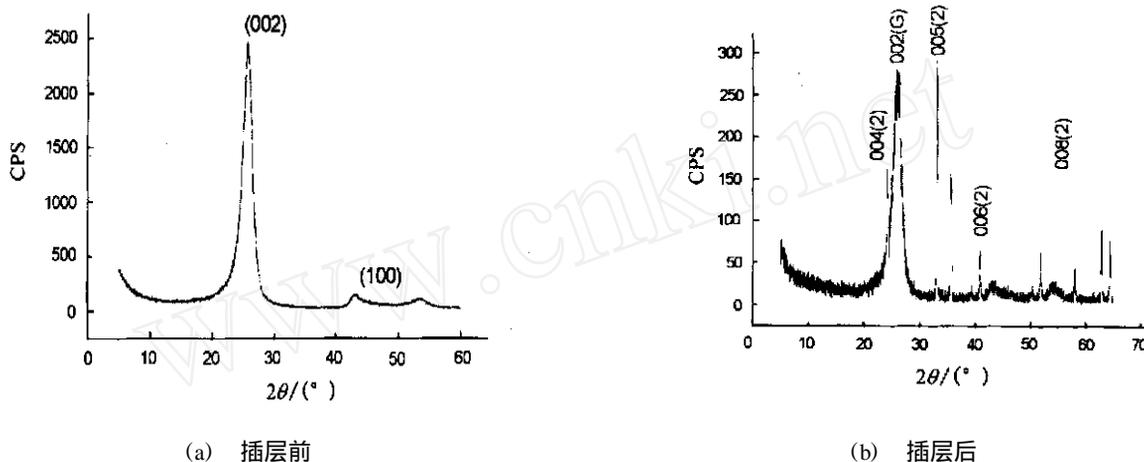


图 1 纤维 X 射线衍射图

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of carbon fibers

表 1 插层 CF 的 X 衍射参数

Tab. 1 X-ray diffraction data of intercalated carbon fibers

峰值(阶数)	晶面间距 d_n /nm
004(2)	0.36717
002(G)	3.4062
005(2)	2.6931
006(2)	0.22016
008(2)	0.16926

图 1(a) 所示是插层前碳纤维的 X 衍射图谱,可用 (002) 衍射线的衍射角通过布拉格公式求得碳纤维的碳原子层的面间距 d_{002} ,即

$$d_{002} = k / 2\sin \theta \quad (1)$$

式中, k 为晶体形状因子,在计算 d_{002} 时 k 值取 1。

为入射线的波长, θ 为布拉格角,由此可计算出 $d_{002} = 0.3435$ nm。(002) 衍射线的衍射角的值与晶体石墨的 0.3354 nm 之间的差距就表明高模量碳纤维的石墨化程度,以 g 来表示石墨化程度的参数,即:

$$g = (0.3440 - d_{002}) / 0.0086 \quad (2)$$

式中, 0.0086 为乱层石墨的面间距 (0.3440 nm) 与石墨晶体的面间距 (0.3354 nm) 的差值。 g 因子越大,高模量碳纤维的石墨化程度越大。

根据布拉格方程和晶体学关系可以推出 n 阶层间化合物的特征周期面间距 d_n 为:

$$d_n = d_s + (n - 1) d_0 \quad (3)$$

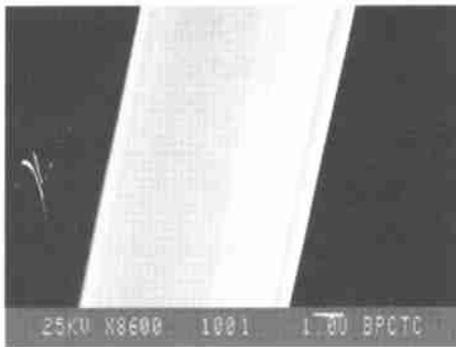
式中, d_n 为 n 阶 GICs 的特征周期面间距; d_s 为插入原子或基团的直径; d_0 为碳原子层的面间距; n 为 GICs 的阶数。这样,根据公式 (3) 即可对 X 衍射图

谱进行标定分析。

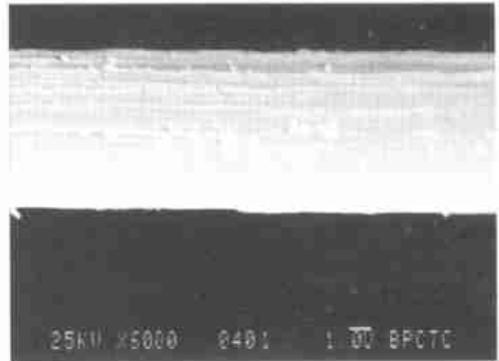
在插层后碳纤维的 X 射线衍射图上出现了 GIC 的部分混阶衍射线,说明样品中已经形成 GIC 结构,但在它们的衍射图谱上并没有出现比较完整的低角度的衍射线,这主要是由于 PAN 基碳纤维属难石墨化碳,即使经过 2 500 的高温处理,其内部的石墨微晶依然较小,而且发育不完善,相比于石墨的片状结构,PAN 基碳纤维要形成与之类似的完整 GIC 结

构非常困难。

通过扫描电镜照片(如图 2 所示)可以看出插层后的碳纤维的表面形貌发生了很大变化,在表面上出现了明显地顺排的表面棱脊,其表面变得粗糙且有刺状和球状的类似晶须的凸起存在;而插层后的碳纤维断面上出现了二维乱层石墨状微晶结构,表面区是盘旋状的,横向上有一定程度的层片折叠。



(a) 未插层前碳纤维



(b) 插层后碳纤维



(c) 未插层碳纤维断面



(d) 插层后碳纤维断面

图 2 插层碳纤维表面与断面效果比较

Fig. 2 Surface and cross section of intercalated carbon fibers

经 X 射线能谱仪分析了 FeCl_3 插入碳纤维后,石墨微晶层间的阴、阳离子之间的数量关系(如图 3 所示),结果表明:按质量分数计算,Cl 占 47.02%,Fe 占 52.98%;按原子分数计算,Cl 占 58.3%,Fe 占 41.7%。插层物中 Fe 与 Cl 的比并不是 3:1,主要是因为插入物与石墨的插层反应使产物 GICs 必然有大量的缺陷,而缺陷的存在以及缺陷联通形成格架空间,为 GICs 提供了功能性空间。这些功能粒子功能空间的存在使 GICs 的传导电流的能力大大增加,从而提高了导电率,形成了高导体和超导体。

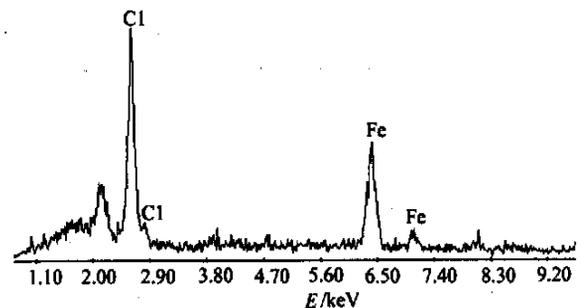


图 3 插层碳纤维的 EDS 能谱图

Fig. 3 Energy dispense spectroscopy (EDS) pattern of intercalated carbon fibers

对插层反应后的碳纤维进行透射电镜观察,结果示于图 4、图 5。在图 4 的选区电子衍射花样图上可以看到纤维微晶产生的衍射环,而两个黑点则是 002 峰的衍射斑点,从衍射花样图上看不到石墨微晶的六方对称排列的衍射斑点,说明插层所采用的纤维的石墨微晶数量仍是很少的。同时,从图 5 插层碳纤维的高分辨图像上可以清晰看到,有球状粒子已进入或嵌在纤维表面,说明插层反应已在纤维表层进行。



图 4 插层碳纤维的选区电子衍射图
Fig. 4 Selected electron diffraction pattern of intercalated carbon fibers



图 5 插层碳纤维的 TEM 图
Fig. 5 TEM micrograph of intercalated carbon fibers

对熔融盐插入法反应机制的分析认为,在一定的温度下,金属氯化物熔融并分解产生氯气分压,当氯气分压达到一定程度超出层间化碳纤维的阈压时,沿着纤维长度方向上的石墨化区域之间联结着的无定形碳网格结构中形成了微观裂缝,从而 Fe 原子进入层间并与碳原子形成层间化合物。从以上分析可以看出用熔融盐法合成 GIC 的过程中,温度和氯气分压是合成条件中比较重要的影响因素,一定的氯气分压可降低反应所需的熔融温度,同时氯气分压可有利于打开石墨层状结构边缘,加速插层反应的进行,而反应物中氯化物适当过量可保证一定的氯气分压。

4 结论

(1) 采用混合熔融盐法成功地合成了 FeCl_3 插层碳纤维,并确定其阶结构为部分二阶结构,但由于 PAN 基碳纤维属难石墨化碳,其内部的石墨微晶在高温处理后依然较小,相比于石墨的片状结构,PAN 基碳纤维要形成完整的 GIC 结构比较困难。

(2) 对插层后碳纤维的微观结构观察表明,插层后碳纤维的表面形貌已发生一定变化。

参考文献

- 1 稻垣道夫. 石墨层间化合物的利用[J]. 碳素译丛, 1986;5(3):41
- 2 王丽娟等. 石墨层间化合物的发展、合成及利用. 材料导报,2000;14(3):60~63
- 3 Luski S et al. Graphite fibers Intercalated with AsF_5 : a comparison of PAN and pitch based fibers. Carbon, 1987;25(6):799~801
- 4 Wang Z D, Inagaki M. Intercalation of FeCl_3 into graphite films in molten salts. Synthetic Metal., 1991;44(2):165~176

(编辑 任涛)