

文章编号: 1000- 6524(2001) 02- 0167- 04

钾膨胀石墨层间化合物(K₂EGIC_s) 的电阻率测量

孔洪亮¹, 陈代璋², 曾荣树¹

(1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029; 2. 中国地质大学矿物岩石材料
开发应用国家专业实验室, 北京 100083)

摘要: 在低温惰性条件下合成的钾膨胀石墨层间化合物(K₂EGIC_s)的电学性能与膨胀石墨的电学性能完全相反, 随着温度的升高, K₂EGIC_s的电阻率逐渐升高, 电导率逐渐降低。这一现象是由客体材料钾自身的结构及其与膨胀石墨化合时的键性决定的。

关键词: 膨胀石墨; 钾膨胀石墨层间化合物; 电阻率; 电导率

中图分类号: P579

文献标识码: A

碱金属石墨层间化合物由于其在催化剂、储氢、导电性等方面的优越性能而受到众多科学家和高科技界的关注^[1-3], 但由于其稳定性较差, 应用范围还受到一定的限制。这一缺陷与前人采用非膨胀石墨为原料有关, 由于插入物在石墨层间的扩散速度太慢, 突破石墨层间通道需要较长的时间, 因而使得碱金属-石墨层间化合物的合成相当困难, 并且合成后亦极不稳定。由于膨胀石墨的层间距比非膨胀石墨大 ($d_{002} = 0.369$ nm 左右), 层间结合力也相对弱些, 有利于插入物在层间扩散, 缩短反应时间, 并且膨胀石墨特殊的扇状蠕虫结构, 也使插入物易于保存在其中, 因此, 我们采用膨胀石墨为原料用混合法^[3]进行实验, 并对实验产物进行了电阻率测试, 希望能对今后应用提供帮助。

1 实验

采用过量配比法, 将单质金属钾和膨胀石墨装入硼硅酸盐玻璃管, 均匀混合后抽真空, 当真空度达到 10^{-3} Tor 时, 充入氩气, 然后融封玻璃管, 置于坩埚电阻炉中, 在 200 °C 下加热 20 小时, 再将自然冷却的玻璃管放入冰箱或在液氮条件下强冷数小时, 最后取出生成物进行 X 射线分析(确定产物的晶结构)。生成物的 X 射线粉末衍射图与膨胀石墨和钾均明显不同, 经确认生成物物相是 K₂EGIC_s 之后, 再进行电学性能的研究。XRD 检测工作是在中国地质大学(北京)X 光室 D/Max- Rex200 X 射线衍射仪上进行的。实验条件: Cu 靶, 扫描速度 8°/min, 工作电压 50 kV, 工作电流 80 mA。合成产物的 X 射线粉末衍射图示于图 1。

收稿日期: 2000- 06- 20; 修订日期: 2001- 02- 09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59572022)

作者简介: 孔洪亮(1973-), 男, 博士研究生, 矿物学专业。

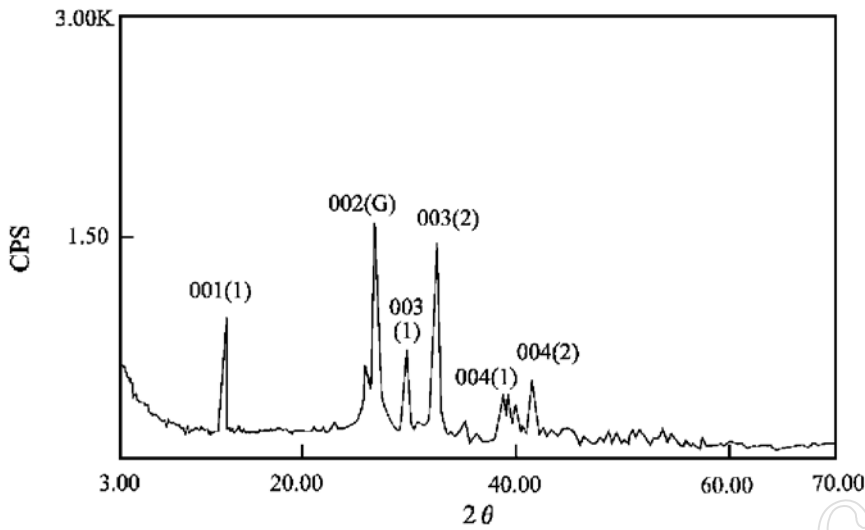


图1 合成产物的X射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD pattern of the synthesized compounds

G—石墨; 括号内数字表明石墨层间化合物的阶数

2 电阻率测量

本文的电阻率测量是在中科院半导体研究所英国产的 Digital Voltmeter 上进行的, 测量精度为 $1 \mu\text{V}$, 采用四点探针法, 分别测定 K_EGIC_5 及膨胀石墨在 $77 \sim 577\text{K}$ 范围内的电阻率变化情况。图2和图3分别为 K_EGIC_5 在 $77 \sim 300\text{K}$ 和 $300 \sim 600\text{K}$ 范围内电阻率随温度的变化曲线。由图2可知, K_EGIC_5 的电阻率由 77K 时的 $1.981 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 增加到 297K 时的 $2.147 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 表现出稍有波动的增大趋势。由于电导率与电阻率成反比关系, 其电导率由 $5.05 \times 10^1 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 减小到 $4.66 \times 10^1 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。由图3可知, K_EGIC_5 的电阻率在 $297 \sim 577\text{K}$ 范围内由 297K 时的 $2.147 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 增加到 577K 时的 $4.255 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$, 电导率由 $4.66 \times 10^1 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 减小到 $2.35 \times 10^1 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 其中在 $297 \sim 357\text{K}$ 范围内电阻率变化很小, 曲线基本上为一直线, 然后又呈规律性增大。

图4和图5分别为膨胀石墨的电阻率在 $77 \sim 300\text{K}$ 和 $300 \sim 577\text{K}$ 范围内随温度的变化曲线。由图4可知, 膨胀石墨的电阻率由 77K 时的 $4.028 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 297K 时的 $2.548 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 其电导率由 $2.48 \times 10^2 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增大到 $3.92 \times 10^2 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 其中在 $77 \sim 117\text{K}$ 范围内变化很小, 几乎为一常数, 然后随温度的升高有规律地变化。这与 K_EGIC_5 在常温下的表征刚好相反。由图5可知, 膨胀石墨的电阻率由 297K 时的 $2.548 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 减小到 577K 时的 $1.735 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, 相应的电导率由 $3.92 \times 10^2 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增大到 $5.769 \times 10^2 \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。图5中膨胀石墨在 425K 左右发生电阻率突变的原因有待进一步研究。

经过对比不难看出, 二者随温度升高电阻率的变化刚好相反: K_EGIC_5 的电阻率随温度的升高而增大, 与纯金属的电阻率随温度升高而升高相一致, 这与合成的材料钾是性质非常活泼的碱金属有关; 膨胀石墨的电阻率随温度升高而减小, 与半导体的电阻率随温度降低迅速升高类似, 这与石墨为良好的半金属, 其能带之间能量重叠对位于重叠区域的费米能级

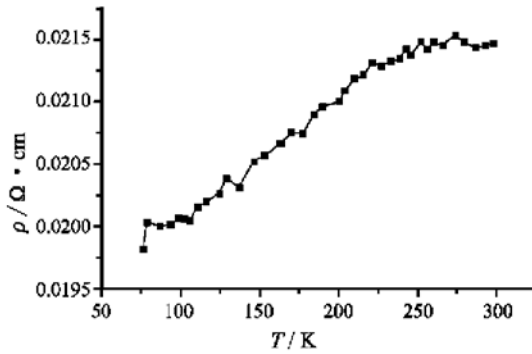
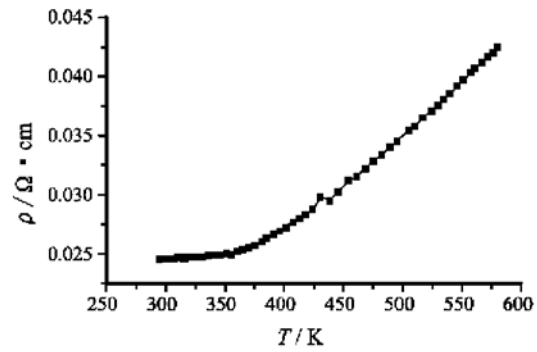
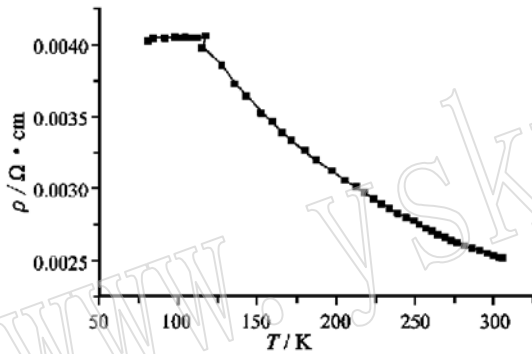
图2 低温下 K₂EGIC_s 电阻率随温度的变化曲线Fig. 2 Resistivity curve of K₂EGIC_s at lower temperature图3 高温下 K₂EGIC_s 电阻率随温度的变化曲线Fig. 3 Resistivity curve of K₂EGIC_s at higher temperature

图4 低温下膨胀石墨电阻率随温度的变化曲线

Fig. 4 Resistivity curve of expanded graphite at lower temperature

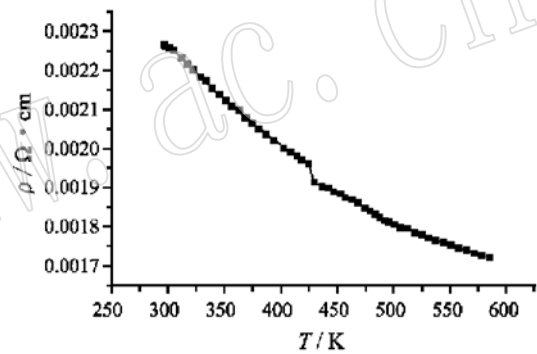


图5 高温下膨胀石墨电阻率随温度的变化曲线

Fig. 5 Resistivity curve of expanded graphite at higher temperature

而言通常较小,(电子和空穴)费密面仅包围 k 空间(k 为波数)一个小体积,每单位体积的载流子数目比典型的金属小等性质有关系^[4]。从二者电阻率的绝对数值大小来看, K₂EGIC_s 的电阻率比膨胀石墨的电阻率要高一个数量级,相应地 K₂EGIC_s 的电导率比膨胀石墨的电导率要低一个数量级,即导电性降低。不管是 K₂EGIC_s 还是膨胀石墨,它们的电阻率均在半导体的范围内($10^{-5} \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$)^[5]。

这一现象是由客体材料钾自身的结构及其与膨胀石墨化合时的键性决定的。钾的最外层电子层电子构型为 $4s^1$, 电子在外电场作用下获得加速,跃入能量较高的空的能态位置上,因而在布里渊中区建立一个沿外场方向不对称的电子占据态分布,导致在晶体空间里沿外场方向出现电流。钾晶体之所以为良好导体,就因为它的电子结构中存在有未饱和带^[6]。Lou, L.^[7] 等人研究发现,钾与石墨基质之间存在相对较强的动力耦合,其电子密度分布已被证实,并发现钾的 $4s$ 与反键性的 $4p$ 分别位于不同的费米能级上,认为插层中的钾基本上都已离子化。碳的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 石墨的 sp^2 杂化轨道,扩展成为被禁带所隔开的两个能带,而 $2p_z$ 和 sp^2 的能量较高的带有微小重叠。小部分电子进入 $2p_z$ 带,在 sp^2 带

中留下相应的空位,使石墨成为半金属,二者化合之后能带重叠减小,造成电导率降低。

3 结论

实验表明,在充氩条件下合成的以二阶为主的钾膨胀石墨层间化合物(K_EGIC_S)具有较稳定的电学性能,随温度的升高电阻率增大,电导率降低;膨胀石墨的电阻率变化与钾膨胀石墨层间化合物相反。这一现象是由客体材料钾自身的结构及其与膨胀石墨化合时的键性决定的。

致 谢 本文在写作过程中得到徐文东老师的帮助,在此深表感谢!

参考文献:

- [1] 杨楚罗,秦金贵,刘道玉. 夹层化合物研究进展[J]. 化学通报, 1996, 3: 4~ 9.
- [2] Briard A J, Herold C, Mareche J F, *et al.* Synthesis and structure of a ternary graphite-potassium-tellurium intercalation compound[J]. Carbon, 2000, 38: 484~ 486.
- [3] Wang Zhengde. Establishment of molten salt method for synthesis of graphite intercalation compounds with mental chlorides[D]. Toyohashi University of Technology, 1989, 97, 101~ 109.
- [4] Dugdale J U. 金属和合金的电学性质[M]. 朱道康,吕识骥译. 北京: 高等教育出版社, 1988, 2~ 5, 79~ 80.
- [5] 何世湘. 大学物理学(第二分册电磁学)[M]. 重庆大学出版社, 1987, 123.
- [6] 蔡伯坝. 固体物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990, 301.
- [7] Lou L, Osterlund L, Helsing B. Electronic structure and kinetics of K on graphite[J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 112(10): 4 788~ 4 796.

The Resistivity Measurement of Potassium Expanded Graphite Intercalation Compounds (K_EGIC_S)

KONG Hong_liang¹, CHEN Dai_zhang², ZENG Rong_shu¹

(1. Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029; 2. Mineral and Petrology National Professional Lab., China University of Geoscience, Beijing 100083)

Abstract: This paper has described a method for synthesizing the potassium expanded graphite intercalation compounds (K_EGIC_S), and discussed the electronic characteristics of expanded graphite and K_EGIC_S. It is found that electrical conductivity of K_EGIC_S gets smaller with the rising temperature (the electric conductivity decreases from $5.05 \times 10^1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $2.35 \times 10^1 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ when temperature rises from 77 K to 577 K), together with the elevation of graphite's EC (the electric conductivity goes up from $2.48 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $5.769 \times 10^2 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). The probable reasons for differences between expanded graphite and K_EGIC_S are also investigated.

Key words: expanded graphite; potassium expanded graphite intercalation compounds (K_EGIC_S); resistivity; conductivity