

FeCl₃ 膨胀石墨层间化合物制备及电导性能研究

曹宏¹, 马恩宝¹, 王学华¹, 宾晓蓓², 李阳艳³

(1. 武汉工程大学 材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 武汉理工大学 资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070;
3. 中国材料科工进出口有限公司, 北京 100037)

摘要: 在 N₂ 保护下用熔盐法合成了 FeCl₃ 膨胀石墨层间化合物(简称 FeCl₃-EGICs)。研究表明, 在 FeCl₃ 过量、360 °C、12 h 的条件下可得到纯一阶产物; 460 °C、12 h 为纯二阶。293 K 时, 一阶 FeCl₃-EGICs 的电导率为 7.513 × 10⁶ S·m⁻¹, 二阶为 6.87 × 10⁶ S·m⁻¹, 分别是原料膨胀石墨的 3.7 倍和 3.4 倍。在 293 K 至分解温度范围内, FeCl₃-EGICs 具有金属电导特性, 其电阻与温度间呈线性关系, 随温度升高电阻增大, 其机理为声子散射。

关键词: 膨胀石墨; 层间化合物; FeCl₃; 电导

中图分类号: P578.1⁺ 6:044

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0629-04

Synthesis and electrical conductivity of FeCl₃ exfoliated graphite intercalation compounds

CAO Hong¹, MA En_bao¹, WANG Xue_hua¹, BIN Xiao_bei² and LI Yang_yan³

(1. School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Resource and Environment Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 3. China Nonmetal Minerals Imports and Exports Ltd. Co., Beijing 100037, China)

Abstract: The FeCl₃ graphite intercalation compounds (FeCl₃-GICs) have aroused special attention for their highly electrical conductivity and stability. In this paper, FeCl₃-exfoliated graphite intercalation compounds (Abs. FeCl₃-EGICs) have been synthesized under the protection of nitrogen gas with the melting salt method. The experimental results show that pure stage_I FeCl₃-EGICs can be synthesized at 360 °C for 12 hours, and pure stage_II FeCl₃-EGICs at 460 °C for 12 hours when FeCl₃ is excessive. In addition, the electrical conductivity of FeCl₃-EGICs was measured at different temperatures, the number of stage_I EGICs is 7.513 × 10⁶ S·m⁻¹ at 297K which is 3.7 times larger than pristine exfoliated graphite, and stage_II is 6.87 × 10⁶ S·m⁻¹ at the same temperature which is 3.4 times larger. The conductance of FeCl₃-EGICs is similar to that of metals, and its electrical resistivity shows a linear relation with the temperature from 297K to decomposition temperature. The resistivity increases with temperature, with the mechanism being phonon scattering.

Key words: exfoliated graphite; intercalation compounds; FeCl₃; electrical conductivity

石墨层间化合物(Graphite Intercalation Compounds, GICs)是将异类分子、原子、离子插入到石墨结构层中而形成的一类纳米尺度复合材料,具有特殊的二维结构,在电学、磁学等方面表现出优越的性能(Enoki *et al.*, 2003)。以高定向热解石墨(HOPG)为宿主采用双室法合成的 FeCl₃-GICs(Vogel *et al.*, 1979),其一阶电导率为 1.1 × 10⁶ S·m⁻¹;二阶为 2.5 × 10⁶ S·m⁻¹,均高于原料 HOPG。关于以 PAN 基碳纤维为宿主的 FeCl₃-AlCl₃-GICs 的研究也得到了相同结论(张宝

庆等,2000)。石墨层间化合物合成方法很多,熔盐法(Inagaki, 1988)具有方法简单、合成温度低、易于大量制备的优点,不少研究者采用此方法以天然鳞片石墨为宿主探讨了 FeCl₃-GICs 的制备工艺(宾晓蓓等,1998;肖谷雨等,1999,2000)。膨胀石墨具有比表面积大、易于插层、产物易于成型的优点,本文以膨胀石墨(Exfoliated Graphite, EG)为宿主用熔盐法合成了 FeCl₃ 膨胀石墨层间化合物(FeCl₃-EGICs),并对不同阶段结构的 FeCl₃-EGICs 电导与温度的关系以及导电机制进行了

收稿日期: 2005-07-30; 修订日期: 2005-09-29

基金项目: 湖北省教育厅优秀中青年项目(2003B001); 湖北省自然科学基金项目(2004A BA090)

作者简介: 曹宏(1965-),男,汉族,博士,副教授,主要从事环境矿物材料、高性能碳材料研究。

探讨。

1 实验及结果

1.1 FeCl₃ 膨胀石墨层间化合物制备

原料:内蒙兴和石墨矿天然鳞片石墨,含碳量 $\geq 99\%$;上海精化科技研究所提供的无水 FeCl₃,分析纯,含量 $\geq 98.0\%$ 。

制备工艺:首先以浓硫酸为插层剂,硝酸为氧化剂制备膨胀石墨;按照表 1 实验条件,将反应物以玻璃器皿盛载放入不锈钢反应容器密封,在 N₂ 保护下进行插层反应,待反应容器冷却至室温后取出反应物用稀盐酸(质量分数 8%)清洗 2 次,用蒸馏水清洗 2 次以上,至洗液无色;80 °C 烘干;用 XRD 分析产物阶结构(Shimadzu XD_5A 型衍射仪, CuK α 辐射, 30 kV, 30 mA)。结果列于表 1,图 1 为其中部分样品的 XRD 图谱。

表 1 FeCl₃-EGICs 制备条件及表征

Table 1 Preparation conditions and characterization of FeCl₃-EGICs

样号	温度 / °C	保温时间 / h	x (石墨) / x (FeCl ₃)	阶结构
E ₁	360	8	4/1	I + G
E ₂	360	12	2/1	I
E ₃	360	16	1/1	I + II + G
E ₄	420	8	2/1	I + G
E ₅	420	12	1/1	I + II + G
E ₆	420	16	4/1	I + II + G(少量)
E ₇	460	8	1/1	II + G
E ₈	460	12	4/1	II
E ₉	460	16	2/1	II + I(少量)

I — 一阶; II — 二阶; G — 石墨。

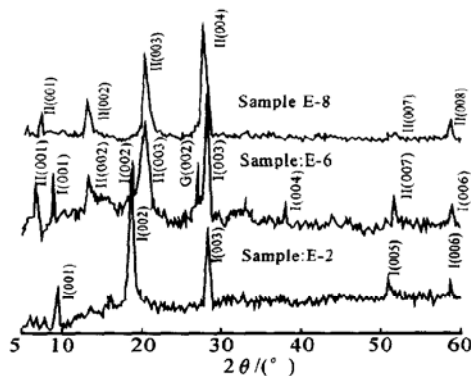


图 1 FeCl₃-EGICs 样品 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD pattern of FeCl₃-EGICs

1.2 电导率温度关系表征

将原料膨胀石墨(编号 EG)、E₂(一阶)、E₆(一、二阶和

少量石墨混合物) E₈(二阶)样品在 5 mm × 50 mm 的模具中以 130 MPa 压力压制成高约 5 mm 样条,用直流四端电极法(TH2512 型智能直流低电阻测试仪,加热装置为自行装配,控温精度为 ± 1 °C)测试样条从室温至 773 K 的电阻值,然后计算样品电阻率和电导率,图 2 是电阻率随温度的变化及其拟合曲线。

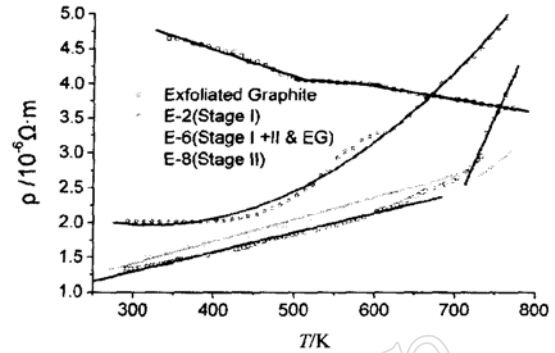


图 2 FeCl₃-EGICs 和 EG 电阻率与温度关系

Fig. 2 Resistivities of FeCl₃-EGICs and EG in relation to temperature

2 讨论

2.1 合成工艺探讨

阶结构是石墨层间化合物最重要的结构特征。表 1 表明,影响 FeCl₃-EGICs 阶结构的最主要因素是温度,360 °C 时生成物以一阶为主,420 °C 时为一、二阶混合物,460 °C 时,以二阶为主。显然,温度越高,越不利于低阶化合物的生成,这与其他研究者关于鳞片石墨 FeCl₃-GICs 合成的结论一致(宾晓蓓等,1998;肖谷雨等,1999,2000),其实质反映了不同阶结构的热力学稳定范围。影响阶结构的第二因素是反应时间。插层反应总是从边缘向内部以扩散方式进行,若反应时间不足,扩散不完全会残留未插层的膨胀石墨,表 1 结果正是如此。在此,石墨与 FeCl₃ 的摩尔比似乎对产物阶结构影响不大,这可能与所有实验中 FeCl₃ 总是过量有关。在 FeCl₃ 过量前提下,通过控制温度和保温时间得到了纯净的一阶(E₂)、二阶(E₈) FeCl₃-EGICs。

2.2 电导性能讨论

电导率测试结果表明,在相当宽的温度范围内 FeCl₃-EGICs 的电导率都高于原料膨胀石墨。在 293 K 时原料膨胀石墨(EG)电导率为 $2.002 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,一阶 FeCl₃-EGICs(E₂)为 $7.493 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,是 EG 的 3.7 倍,二阶(E₈)为 $6.810 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,是 EG 的 3.4 倍,一、二阶及少量 EG 混合物(E₆)为 $4.945 \times 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$,是单纯 EG 的 2.5 倍。根据固体物理一般理论(黄昆,2002),电子电导正比于载流子浓度和弛豫时间。石墨及 GICs 为典型的二维结构,其层内电导和层间电

导有显著差异。在层内石墨是能隙很窄(0.08 eV)的半导体,其载流子只是部分 π 键电子,有效载流子浓度很低。当插入物进入结构层间后,石墨结构层与插入物之间发生电子交换,形成施主或受主型石墨层间化合物。形成受主型石墨层间化合物时, π 电子将部分转移给插入物,留下空穴,从而使体系载流子浓度升高,电导提高。阶数越低,石墨结构层转移给插入物的电子越多,有效载流子浓度越大。因此,单从载流子浓度看,GICs 阶数越低电导将越高。但另一方面,插入物进入石墨结构层间同时会引入缺陷,如 Daumas_Hold 畴边界(Cao Hong *et al.*, 2003),这些缺陷将减小载流子驰豫时间,使电导下降。阶数越低缺陷浓度越大,对电导的降低越多。综合二者,将在某一阶数时达到平衡,此时体系电导达到最大,一

般情况下在二阶或以上。本实验中,一阶 FeCl₃_EGICs 电导率最高,这与原料为膨胀石墨有关。在制备膨胀石墨过程中引入了大量缺陷,使其缺陷浓度远高于其他种类石墨(如鳞片石墨),以致插层过程中引入的缺陷与之相比对载流子的散射不再起主导作用,因此电导主要取决于载流子浓度和原料膨胀石墨的缺陷浓度,载流子浓度越大电导就越高,而且这也使得一、二阶的电导差异减小。E₆ 号样品电导并非介于 E₂、E₈ 之间可能与残留有未反应完全的膨胀石墨有关。

从图 2 可以看到,EG 电阻率随温度升高而降低,FeCl₃_EGICs 随温度升高而升高。EG、一阶(E₂)、二阶(E₈)GICs 的电阻率-温度曲线可以用分段直线进行拟合,混合样品(E₆)可以用二次曲线拟合,拟合方程、拐点温度等列于表 2。

表 2 样品电阻率-温度曲线拟合结果

Table 2 Fitted results of resistivity versus temperature curves

样号	拟合方程	转折点温度/K	相关系数 R	拟合标准差 SD
EG	$\rho = 6.02966 - 0.00385T$	410	-0.98891	0.03015
	$\rho = 4.45446 - 7.866 \times 10^{-4}T$		-0.98758	0.00437
	$\rho = 5.12819 - 0.00194T$		0.9967	0.00868
E ₂	$\rho = 0.45273 + 0.00281T$	710	0.99352	0.03603
	$\rho = -15.80894 + 0.02577T$		0.99244	0.06453
E ₆	$\rho = 3.58131 - 0.00999T + 1.54634 \times 10^{-5}T^2$		0.99395	0.07397
E ₈	$\rho = 0.45724 + 0.00318T$	750	0.98567	0.05092
	$\rho = -3.79984 + 0.00886T$		0.97967	0.02656

表 2 数据表明: ①EG 样品的电阻率-温度曲线可分成 3 个直线段,前后两段电阻率均随温度升高而降低,但高温段斜率降低,中间段电阻率基本上不随温度变化。该曲线与掺杂半导体类似,低温段为杂质电子电导,中间段为杂质能级已全部跃迁所形成的饱和区,高温段为石墨的本征电导;膨胀石墨在制备过程中或多或少都会引入杂质,形成杂质能级。而石墨本身能隙又非常窄,因此整个电阻率-温度曲线即与金属相似,电阻与温度之间呈直线关系,同时又分为 3 个部分; ②一、二阶 FeCl₃_EGICs(E₂, E₈)的电阻率-温度曲线都可分成两个直线段,具有典型的金属电导特征。如前所述,GICs 中的载流子浓度主要取决于阶结构,因此其电阻率随温度的变化主要决定于声子、缺陷、杂质等对载流子的散射,即载流子驰豫时间。按照金属电导理论,材料电阻可分成由缺陷、杂质散射造成的剩余电阻和声子散射造成的本征电阻两个部分,前者与温度 T 无关;后者在 Debye 温度以上因声子平均密度正比于 T ,所以电阻亦是 T 的线性函数,且随着温度升高声子散射加强电阻增大;从图 2 可以看到,一阶 FeCl₃_EGICs 样品(E₂)的电阻率约从 640 K 开始偏离线性关系,到大约 720 K 以后又恢复为线性关系,但斜率显著增加,两条直线延长线交于 710K 温度。二阶 FeCl₃_GICs 样品也有类似特征,只是转

折点温度较高,过渡区温度较窄。图 3 是 E₂ 样品的 TG、DTA 曲线,从中可以看到:在 640 K 以前样品稳定,无显著热效应;从 640 K 开始样品出现明显的失重,并伴随吸热,吸热峰峰顶温度 693 K,说明此时样品开始分解,部分插入物脱插层。因此可以认为,FeCl₃_EGICs 电阻-温度曲线出现转折系 EGICs 分解所致,转折点温度越高相应 EGICs 的分解温度越高; ③E₆ 样品的电阻-温度曲线为二次曲线可能与该样品是混合物有关,但为何不是各组成部分的线性迭加尚有待探讨。

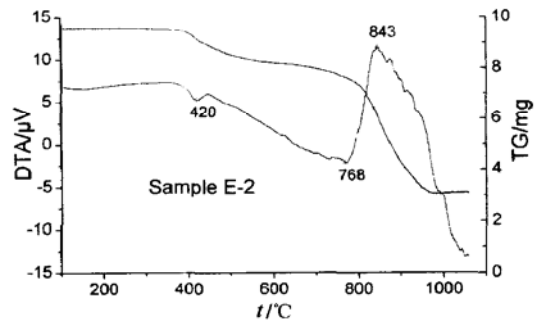


图 3 E₂ 号样品的 TG、DTA 曲线
Fig. 3 TG、DTA curve of sample E₂

3 结论

综上所述,可以得到以下结论:

(1) 在过量 FeCl_3 存在的前提下,温度是影响 FeCl_3 -EGICs 阶结构的最主要因素。温度越低,越利于低阶 EGICs 形成,在 360°C 、12 h 条件下可合成纯一阶 FeCl_3 -EGICs; 在 460°C 、12 h 条件下可合成纯二阶 FeCl_3 -EGICs。

(2) FeCl_3 -EGICs 电导率高于原料膨胀石墨,一阶 EGICs 电导率最高,为 EG 的 3.7 倍。

(3) 单一阶结构 FeCl_3 -EGICs 的电导具有典型的金属电导特征,电阻率与温度间呈线性关系,随温度升高电阻率增大。在 EGICs 稳定的温度范围内,一阶 EGICs 的电阻-温度关系为: $\rho_1 = 0.45273 + 0.00281T$; 二阶为: $\rho_2 = 0.45724 + 0.00318T$ 。

Reference

- Enoki T, Suzuki M and Endo M. 2003. Graphite Intercalation Compounds and Applications (1st version) [M]. New York: Oxford University Press, 3~7.
- Vogel F L, Wachnick R, Pendrys L A, *et al.* 1979. In-plane electrical resistivity of iron chloride intercalated graphite [J]. Carbon, 17: 255~257.
- Zhang Baoqing, Liu Hongbo, Li Deyi, *et al.* 2000. Study of fabrication and electricity property of $\text{FeCl}_3\text{-AlCl}_3$ -GIC using carbon fibers as host [J]. Carbon, 4: 1~5 (in Chinese).
- Inagaki M. 1988. The functions of graphite intercalation compounds [J]. TANSO, 133: 127~131.

Bin Xiaobei and Zeng Xianbin. 1998. The discussion on the synthesized technique of FeCl_3 -GIC [J]. Journal of Southwest Institute of Technology, 13(3): 16~22 (in Chinese).

Xiao Guyu, Liu Hongbo, Su Yuchang, *et al.* 1999. Preliminary study of Preparing FeCl_3 -GIC by Mixing Method [J]. New Carbon Materials, 14(1): 37~41 (in Chinese).

Xiao Guyu, Liu Hongbo, Su Yuchang, *et al.* 2000. Study on the synthesis of the stage₂ FeCl_3 -GIC using the mixing method [J]. Journal of Hunan University (Natural Sciences Edition), 27(3): 19~23 (in Chinese).

Huang Kun. 2002. Solid Physics (1st version) [M]. Beijing: Higher Education Press, 275~324 (in Chinese).

Cao Hong and Bin Xiaobei. 2003. Structure Characterization of the Nanometer Domains in FeCl_3 -GICs [A]. Proceeding of the Sixth International Conference on Measurement and Control of Granular Materials [C]. 17: 560~562.

附中文参考文献

- 张宝庆, 刘洪波, 李德意, 等. 2000. 碳纤维做宿主的 $\text{FeCl}_3\text{-AlCl}_3$ -GIC 的制备及其电学性质的研究 [J]. 碳素, 4: 1~5.
- 宾晓蓓, 曾宪滨. 1998. FeCl_3 石墨层间化合物合成工艺再探 [J]. 西南工学院学报, 13(3): 16~22.
- 肖谷雨, 刘洪波, 苏玉长, 等. 1999. 混合法制备 FeCl_3 -石墨层间化合物的初步研究 [J]. 新型炭材料, 14(1): 37~41.
- 肖谷雨, 刘洪波, 苏玉长, 等. 2000. 混合法合成二阶氯化铁-石墨层间化合物的研究 [J]. 湖南大学学报(自然科学版), 27(3): 19~23.
- 黄昆. 2002. 固体物理学(第一版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 275~324.