

CuCl₂-石墨层间化合物导电性能 及其机理研究^{*}

传秀云¹⁾ 陈代璋²⁾ 周旬若²⁾ 江嘉济²⁾ 李贺军¹⁾

¹⁾(西北工业大学材料科学与工程学院, 西安 710072)

²⁾(中国地质大学材料科学系, 北京 100083)

(1998 年 4 月 6 日收到; 1998 年 11 月 16 日收到修改稿)

以 2—3 μm 石墨作主体材料合成了不同阶结构的 CuCl₂-GICs, 并用四探针法测量其导电性能, 所得 GICs 电导率是石墨原料的 1.5—2.2 倍. 阶数升高, 电导率递增. 微区成分分析发现: 氯和铜离子为非计量比例, GICs 中存在氯离子空位, 提高了载流子的浓度. GICs 氯离子空位在 c 轴方向联通形成格架, 增加了该方向载流子活动空间; XPS-ESCA 分析证实: GICs 中阳离子价态有变化. GICs 将良导体的石墨层与绝缘体的氯化物层在分子尺度上结合起来, 所形成的阶结构相当于许多导体和绝缘体层组成的“三明治”结构, 产生化学键薄弱的通道, 提供了垂直 c 轴方向的载流子通道, 隧道效应和格架空间提供了载流子活动空间, 这些因素共同作用使得 GICs 的电导率成倍增加.

PACC: 6865; 7290; 7340; 7155

1 引 言

石墨层间化合物 GICs(Graphite intercalation compounds)是一种原子、分子尺度的新型纳米级复合材料^[1-3]. 石墨具有很好的层状结构, 层面内与层间键合力的巨大差异及微弱的层间结合力, 导致多种化学物质(原子、分子、离子和分子团)能顺利突破层间键合力, 轻易地插入到层间, 形成全新的化合物矿物 GICs. 受主金属氯化物 GICs 以其较轻的比重和几乎可以与金属铜相媲美的高导电性引起人们极大的兴趣^[4].

2 实 验

2.1 合成实验

原料: 石墨为山东南墅石墨, 2—5 μm ; 无水 CuCl₂ 为北京朝阳区中联化工试剂厂(化学纯), CuCl₂:G(石墨)的摩尔比为 2:5 n (n 为阶数), 反应温度 528 $^{\circ}\text{C}$. 合成实验过程: 先

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 59572022)和中国地质大学矿物岩石材料国家开放实验室基金(批准号: 95007)资助的课题.

将反应物装入耐热玻璃管,充分混合,在 120 ℃ 抽真空 2 h,当真空度达到 3.2 Pa 时熔封,在立式高温炉中进行加热反应.为了使反应能够充分进行,反应时间 72 h,反应完成后,用液氮冷却反应管,液化其中的气体,以防止打开时爆炸^[5],最后将产物用蒸馏水洗涤,在 80 ℃,2 h 烘干.用 X 射线粉末衍射方法定性分析确定产物的阶结构,证实确实合成了一定阶数的 CuCl₂-GICs(图 1)^[5,7].

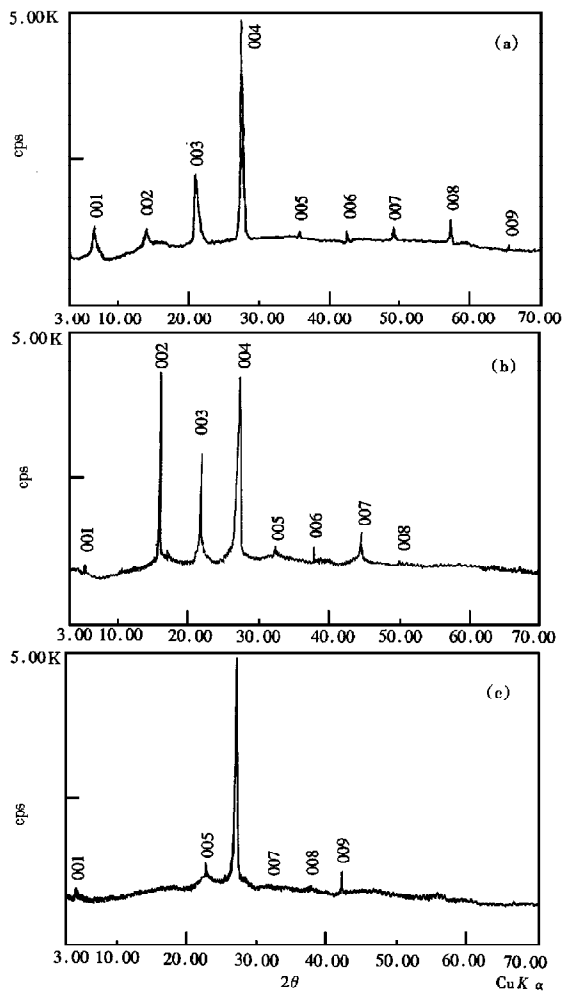


图1 2, 3, 4 阶 CuCl₂-GICs 的 X 射线衍射图谱 (a)2 阶 CuCl₂-GICs;(b)3 阶 CuCl₂-GICs;(c)4 阶 CuCl₂-GICs

2.2 电导性测量方法和数据处理

使用 YQIST 型油压千斤顶,在 10 MPa 的压力下,将样品压制成直径为 1 cm 的圆片,使用四探针法,在自组装的四探针装置上,调节电流大小,测量在不同电流下的电压降,计算合成石墨层间化合物的电阻率和电导率值^[6],并对测量结果进行严格修正,包括直径、

厚度和探针间距修正^[6],从而获得 GICs 的电阻率和电导率.使用中国计量科学研究所的 SDY-VI 型四探针电阻率测量仪,对其中一些样品进行标准测量,进一步核准自测结果.每个样品测量 10 次,以其平均值作为测量样品的电阻率值,并推导出样品的电导率值.

2.3 电阻率和电导率测量实验结果与分析

使用超微粉石墨(2—3 μm)作主体原料,合成了具有不同阶结构的 CuCl₂-GICs.分别测量了不同阶结构的 GICs 的电阻率和电导率(表 1).

表 1 不同阶结构 CuCl₂-GICs 的电阻率和电导率

阶数	电阻率/ $\Omega\cdot\text{cm}$	电导率/ $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	GICs 与主体材料电导率比值	样品号
2	1.996×10^{-3}	5.011×10^2	1.509	11-2
3	1.731×10^{-3}	5.777×10^2	1.740	11-3
4	1.375×10^{-3}	7.274×10^2	2.191	11-4
主体石墨	3.012×10^{-3}	3.320×10^2		主体材料

由表 1 可以看出:GICs 的电阻率为 $10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$,电导率具有 $10^2\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的量级;电导率比主体石墨的电导率高,是石墨的 1.5—2.2 倍.阶数不同,电导率不同,随着阶数的升高,电导率递增.

3 GICs 电学传导性能形成机理研究和分析

3.1 GICs 高电导率形成机理分析

CuCl₂-GICs 电阻率均比主体石墨材料降低了许多.石墨被插层后电导率得到了成倍地增加.分析其中原因主要有以下四个方面:

(1) 形成的 GICs 具有一定的阶结构,提供了垂直 *c* 轴方向的载流子通道.

氯化物插入石墨层间后,在微观上主体和客体分别成层分布,规律交替存在.形成每隔一定数量的碳原子层,出现一层氯化物层的阶结构(图 2).

氯化物与石墨碳原子层之间发生电荷交换与转移,氯化物作为受主从石墨碳原子层接受电子,石墨层间化合物 GICs 基本保持石墨原有的层状结构,这就在石墨碳原子层和氯化物层间形成了化学键薄弱的地带,形成了载流子通道.这些载流子通道的存在,使得 GICs 的电导率比石墨高.

(2) GICs 中存在[Cl⁻]缺陷,形成超晶格结构,这些缺陷的联通,形成格架空间,增加了平行 *c* 轴方向的载流子活动空间.

微区成分分析发现:在 GICs 中,氯元素和铜元素的原子比与氯化物中不同.在电子显微镜下,随机选择 GICs 颗粒,采用 DX-4 EDAX 扫描能谱仪,进行微区成分分析,获得了铜、氯各元素的成分含量(表 2).

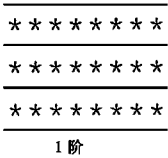


图 2 GICs 的理论结构示意图 ——代表石墨层; * * 代表氯化物层

表 2 CuCl₂-GICs 微区能谱成分分析结果

阶数	铜原子			氯原子			平均成分		原子比
							Cu	Cl	Cu:Cl
2 阶	35.91	41.32	35.01	64.09	58.68	64.99	37.41	62.59	1:1.6731
3 阶	36.13	37.20	35.97	63.87	62.80	64.03	36.43	62.59	1:1.7181
4 阶	42.27	39.61		57.73	60.39		40.94	59.06	1:1.4426

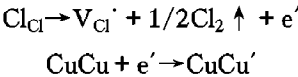
观察氯原子与铜原子的原子百分含量,发现二者比值小于 2,不存在 2:1 的计量化合关系.与计量化合物氯化铜相比较,氯原子的有空缺,量值达到四分之一左右.另外,试验过程中,反应管内也发现残余氯气逸出.说明在高温反应过程中,氯化物具有一定的氯分压.而在常温下,氯分压较低.高温下的高氯分压对插层反应起到很好的催化作用,但是,因为只有氯气逸出,而金属原子没有变化,使得生成物质 GICs 的氯原子和金属原子比例不再平衡,而成为非计量化合物.这也就使得 GICs 中产生大量的氯离子空位,为 GICs 高传导性能提供了有利条件.

STEM 微区电子衍射分析发现,在 GICs 中存在超晶格结构.这些氯离子缺陷规律分布,宏观上形成超晶格结构,产生了格架空间,这些缺陷联通,增加了 c 轴方向的载流子活动空间,以及该方向上的载流子浓度.

垂直 c 轴方向的载流子通道和 c 轴方向的氯离子缺陷的联通形成格架空间^[3,4],均增加了 GICs 传导电流的载流子通道,提高了 GICs 的载流子浓度,使得 GICs 的传导电流的能力大大增加.除此而外,插层反应的不均匀性使产物 GICs 产生大量的畴结构和缺陷^[1-3],这也是 GICs 导电率高于石墨原料的重要原因.

(3) 氯气逸出,产生阴离子缺陷,提供了自由电子.

分别考察阳离子和阴离子的反应情况,发现氯离子的逸出,产生了氯离子空位,氯离子在失去电子后,成为零价的气体逸出,而原来氯离子的位置成为带正电的离子空位^[12].部分二价阳离子得到电子,被还原,价态降低为一价,从而产生了两个价态.



这些自由电荷的出现,使得 GICs 中的载流子浓度升高,为其高传导性能提供了有利条件^[7-9].

GICs 能谱微区成分分析的结果发现:Cl 和 Cu 的原子比大约为 1:1.6,氯离子不足.X 射线光电子分析(XPS-ESCA)证实,GICs 中阳离子价态有变化^[8-11].

在导体层之间引入绝缘体层,传导性能不降低,反而增加.这是近几年才发现的一个现象.将此原理应用于 GICs,可以很好地解释 GICs 电导率比石墨高的现象.

石墨是电的良导体,而氯化物是电绝缘体.将只有一个分子层厚度的氯化物层通过插层反应,插入到良导体的石墨碳原子层层间.在石墨碳原子层和氯化物层在分子尺度上结合,形成一定的阶结构,这些阶结构相当于传导层和绝缘层规律交替,即传导层和绝缘层之间的“三明治”结构.从微观上看,GICs 就是这种“三明治”结构的微观结合.许多“三明治”综合起来,使得石墨层间化合物(GICs)的电导性能得以成倍增加.

3.2 电导率与阶数的关系

根据上面实验测量的结果发现:在 GICs 中,随着阶数升高,电阻率降低,电导率增大.分析其中原因主要是随着阶数增大,GICs 中氯化物的含量减少,并形成特有的阶结构(图 3).阶结构不同,氯化物含量不同,GICs 的传导电流的能力不同.因为氯化物本身是电绝缘体,阶数越低,氯化物含量越高,绝缘体含量越多,电阻率越大,相应地电导率就越低;随着阶数升高,氯化物层减少,即绝缘层减少,使得 GICs 电导率随着阶数升高而升高.

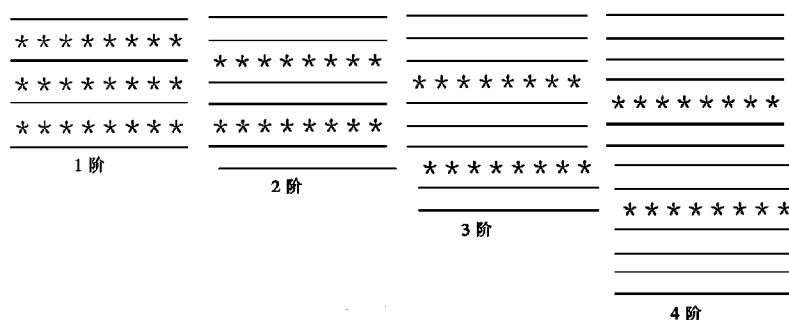


图 3 1,2,3,4 阶 GICs 的理论结构示意图 ——代表石墨层; * * 代表氯化物层

4 结 论

使用微粉石墨合成了不同阶结构的 CuCl_2 -GICs. GICs 电导率是石墨原料的 1.5—2.2 倍.阶数升高,电导率递增.微区成分分析发现:氯和铜离子为非计量比例,GICs 中存在氯离子空位和自由电子,其中氯离子缺陷在 c 轴方向联通形成格架,增加了该方向载流子活动空间;GICs 的阶结构产生化学键薄弱的通道,提供了垂直 c 轴方向的载流子通道;自由电荷和离子空位的产生使得载流子的浓度升高,这些因素共同作用使得 GICs 的电导率比石墨高.GICs 将良导体的石墨层与绝缘体的氯化物层在分子尺度上结合起来,其阶结构相当于许多导体和绝缘体层组成的“三明治”结构,使其电导率成倍增加.

- [1] 沈万慈,碳素技术,5(1993),22 [Wan Ci Shen, *Technology of Carbon*, 5(1993), 22(in Chinese)].
- [2] 康飞宇,新型碳材料,25(1991),91 [Fei Yu Kang, *New Style Carbon Materials*, 25(1991), 91(in Chinese)].
- [3] 传秀云,新型碳材料,12(1996),36 [Xiu Yun Chuan, *New Style Carbon Materials*, 12(1996), 36(in Chinese)].
- [4] 祝力,电化学合成金属氧化物 GICs,清华大学硕士论文,1992 [Li Zhu, *Synthesis of GICs of Metal Chloride with the Elec-chemistry Method*, Tsinghua University, Master Thesis, 1992(in Chinese)].
- [5] Zheng De Wang, Establishment of Molten Salt Method for Synthesis of Graphite Intercalation Compounds with Metal Chlorides, Toyohashi University of Technology 1989, Doctor Thesis.
- [6] Semi Standard, F14ASTM of U. S. A(1987)(Standard Press, 1988), (in Chinese).
- [7] Xiu Yun. Chuan, Dai Zhang Chen, Xun Ruo Zhou, *Carbon*, 35(2)(1997), 311.
- [8] 传秀云, CuCl_2 , CuNiCl_2 -GICs 合成、结构、传导性能研究,中国地质大学博士论文,1997,6 [Xiu Yun Chuan, *The Synthesis, Structure and Transport Properties of the CuCl_2 , CuNiCl_2 -GICs*, Geosciences University (Beijing), Doctor

- thesis, 1997, 6(in Chinese)].
- [9] 王建琪、吴惠忠、冯大明, XPS/XAES/UPS 电子能谱学引论 [Jian Qi Wang, Hui Zhong Wu, Da Ming Feng, Introduction to XPS/XAES/UPS (National Defense Industry Press, Feb. in 1992), p. 8, 49—52, 75—77, 246 (in Chinese)].
- [10] 吴男竹、黄惠忠, XPS 数据库, 1991 [Nan Zhu Wu, Hui Zhong Huang, The Number Data of XPS, Jan. in 1991 (in Chinese)].
- [11] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis *et al.*, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer Corporation, 1979.
- [12] W. D. Kingrim 著, 清华大学无机材料组译, 陶瓷导论 (建筑工业出版社, 1982) [W. D. Kingrim, Translated by Nonmetal Materials Group of Tsinghua University, Introduction on Ceramics (Construction Industry Press, 1982), p. 12, 124—163, 856—903 (in Chinese)].

THE ELECTRICAL PROPERTY AND ITS MECHANISM OF INTERCALATION COMPOUNDS OF CuCl_2 *

CHUAN XIU-YUN¹⁾ CHEN DAI-ZHANG²⁾ ZHOU XUN-RUO²⁾ JIANG JIA-JI²⁾ LI HE-JUN¹⁾

¹⁾ (College of Material Science and Engineering, North-west Polytechnical University, Xi' an 710072)

²⁾ (Department of Material Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 100083)

(Received 6 April 1998; revised manuscript received 16 November 1998)

ABSTRACT

The electrical property of 1—4 stages of intercalation compounds of CuCl_2 , which were synthesized with 2—3 μm graphite powder, was measured by the four-probe method. Their conductivity was 1.5—2.2 times as that of their host material, graphite. The higher the stage, the higher the conductivity. The microanalysis of chemical compounds by the X-ray energy spectrum scanning analysis of TEM testified that the atom ratio of chlorine and cupric was non-stoichiometric. The vacancy of the chlorine anion in the GICs increased the concentration of the carrier particle. They link up in *c*-axis, and enlarged the activity space of the carrier particle. The exchange of the electrovalence of the cupric ion has been testified by XPS-ESCA. Graphite and chloride in the stage structure, seem to be the conductor and insulator, which form the “sandwich” structure. This special structure produced a weak chemical bond belt and provided the carrier space in the perpendicular direction to the *c*-axis. These factors in and vertical to the direction of *c*-axis together increased the electrical properties.

PACC: 6865; 7290; 7340; 7155

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 59572022).