

插层碳纤维与镀铜碳纤维的性能比较

Comparison of Intercalated Carbon Fibers with Copper-plated Carbon Fibers

乔小晶¹, 于仁光², 任 慧³, 王长福¹

(1 北京理工大学机电工程学院 爆炸灾害预防控制国家重点实验室, 北京 100081;

2 中国兵器工业安全技术研究所, 北京 100053;

3 清华大学深圳研究生院, 深圳 518055)

QIAO Xiao-jing¹, YU Ren-guang², REN Hui³, WANG Chang-fu¹

(1 State Key Lab of Prevention and Control of Explosion, College of
Mechano-electric Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2 Safety Technology Institute of China Ordnance Industry, Beijing 100053, China;

3 Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055, China)

摘要: 采用混合熔融盐法合成了以碳纤维作宿主, 以 CuCl_2 作插层剂的层间化合物, 利用 X 射线衍射技术分析其结构, 发现其中石墨微晶尺寸增大。比较研究了插层碳纤维与镀铜碳纤维的表面形貌、热稳定性以及对红外的消光性能。结果表明: 插层碳纤维和镀铜碳纤维对 $8 \sim 14\mu\text{m}$ 红外均有较大消光, 后者的平均质量消光系数稍大于前者; 镀铜碳纤维分解 5% 时的温度高于插层碳纤维的, 二者分别为 660.6 和 545 。

关键词: 碳纤维; 层间化合物; 化学镀; 红外; 热分析

中图分类号: TQ342.74 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 07-0047-04

Abstract: The intercalation compound was synthesized by mixed molten salt with carbon fibers as host and CuCl_2 as guest. It is found that the microcrystal in the intercalation compound becomes more when its structure is analyzed by X ray diffraction. The surface morphology, characters of thermal stability and IR extinction of the intercalated carbon fibers are compared with the plated carbon fibers. The results show that both intercalated carbon fibers and copper-plated fibers can interfere infrared from 8 to $14\mu\text{m}$, and the average mass extinction coefficient of the latter is slightly more than the former. When the decomposed percentage of the sample is 5%, the temperature of the intercalated carbon fibers is higher than that of the copper-plated, which is 660.6 and 545, respectively.

Key words: carbon fiber; intercalation compound; electroless plating; infrared; thermal analysis

碳纤维质轻, 长径比大, 耐高温性能好, 在电子对抗领域受到重视, 可用作吸波材料、无源干扰材料等^[1, 2]。但碳纤维导电率较小, 仅为铝的千分之一, 若对其进行表面处理, 改变碳纤维的电磁性能, 可提高其干扰性能。采用金属包覆的方法, 在纤维表面镀上铜、镍等金属, 可以提高碳纤维的导电性, 此外, 在高度石墨化的碳纤维中插入 HNO_3 , Br_2 , SbCl_6 等物质, 生成石墨层间化合物 (Graphite Intercalation Compounds, 简称 GIC), 可以使碳纤维的电导率提高数倍至数十倍^[3]。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^[4], 但采用的宿主大多为天然鳞片石墨和高定向热解石墨, 而 PAN 基

碳纤维属难石墨化炭, 即使经过 3000 的高温处理, 其内部的石墨微晶依然较小, 而且发育不完善^[5], 因此国内外很少有以 PAN 基碳纤维作宿主制备 GIC 的报导。本工作采用混合熔盐法合成了插层碳纤维, 利用非电化学沉积方法在碳纤维上镀覆了铜, 比较研究了它们的红外消光性能和热稳定性。

1 实验

1.1 原料

采用拉伸模量为 410GPa 的高模量碳纤维 (简称 CF), 它是 PAN 基碳纤维经 2200 温度处理后获得的。将其在丙酮中浸泡 4h, 用去离子水清洗烘干, 除去表面的保护胶。

1.2 插层碳纤维的合成

将 CF 切割成长度短于 4mm 的纤维后,按照一定配比将其与无水 CuCl_2 充分混合,装入耐热玻璃管,在 120 抽真空 2h,当真空度达到 1.3Pa 左右时熔封,在立式高温炉内,温度为 350~600 下进行加热反应。为了使反应能够充分进行,反应时间采用 48~120h,反应完后,用液氮冷却反应管,液化其中的气体,以防止打开时爆炸,用去离子水洗涤产品表面残余的氯化物,再用丙酮浸洗,然后干燥。

1.3 碳纤维化学镀铜

碳纤维化学镀铜前需经表面处理,即经过活化、敏化,然后进行化学镀铜^[6]。

2 性能测试及分析

2.1 插层碳纤维的 X 射线衍射分析

将粉末状的插层碳纤维均匀涂在刻有浅槽并涂有胶水的小玻璃片上,采用日本理学 Dmax-RB 型转靶 X 射线衍射仪,对其进行阶结构的分析。测试条件为 $\text{CuK}\alpha$, Ni 滤波,工作电压为 50kV,工作电流为 100mA,扫描范围为 5~60°,扫描速率为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 。

测得的 X 射线衍射图谱示于图 1 和图 2,图中 G 代表有石墨微晶的存在。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 I_n 为:

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

式中: I_n 为 n 阶 GICs 的特征周期面间距; d_s 为一阶 GICs 的特征周期面间距; d_0 为 CF 层间距; n 为 GICs 的阶数。

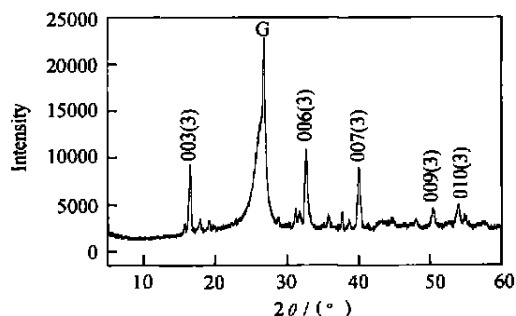


图 1 原料的 X 射线衍射图

Fig. 1 X ray diffraction pattern of raw material

根据公式 (1) 对 X 衍射图谱进行标定分析,结果表明产物为 3 阶结构, X 射线衍射参数见表 1。

表 1 3 阶 CuCl_2 插层碳纤维的 X 衍射参数

Table 1 X ray diffraction data of intercalated carbon fiber

$2\theta / (^\circ)$	16.59	32.71	40.02	50.34	53.78
Indices of peaks	003	006	007	009	010
Space between / nm	0.5342	0.2743	0.2251	0.1816	0.1583

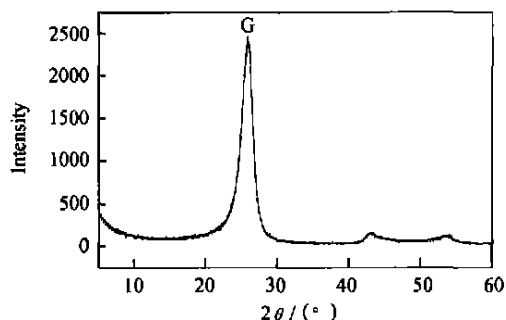


图 2 插层碳纤维的 X 射线衍射图

Fig. 2 X ray diffraction pattern of intercalated carbon fibers

利用 sherrer 公式算出的 L_c 和 L_a 值可以推测石墨化程度的大小, L_c 和 L_a 值越大,表明石墨微晶越大,石墨化程度越高。sherrer 公式如下:

$$L_a = k\lambda / \beta \cos(\theta/2) \quad (2)$$

$$L_c = k\lambda / \beta \cos(\theta/2) \quad (3)$$

式中 L_a 值表示乱层结构中 a 轴方向的平均宽带即网平面的平均直径 (100); L_c 值表示乱层结构中 θ 轴方向的层面堆积的厚度 (002); k 为晶体形状因子,在计算 L_a 时 k 值取 1.77, 计算 L_c 时取 1; β 为半高宽 (以弧度表示); θ 为布拉格角, 计算 L_a 时 2θ 角取 $43 \sim 44^\circ$ 峰, 计算 L_c 时 2θ 角取 $25 \sim 26^\circ$ 峰。

比较表 2 中插层前后碳纤维中微晶的尺寸可见: 3 阶插层碳纤维的微晶尺寸较之原料的有了较大的增加,表明经插层化处理后,产物中的石墨化程度增加,分析是 CuCl_2 受热分解产生一定气体分压,使得石墨化反应能在较低温度下进行。

表 2 碳纤维中的微晶尺寸

Table 2 Microcrystal sizes in the carbon fibers

Parameters	d_{002} / nm	$2\theta_{002}$ / (°)	L_c / nm	d_{10} / nm	$2\theta_{10}$ / (°)	L_a / nm
High modulus CF	0.3450	25.82	4.919	0.2101	43.00	8.59
CF intercalated CuCl_2	0.3432	25.96	9.964	0.2091	43.26	12.63

2.2 扫描电镜观察镀铜碳纤维

图 3 和图 4 分别为插层碳纤维和镀铜碳纤维的扫描电镜照片。由图 3 可见: 插层碳纤维的外表面粗糙, 纹理十分明显, 断面则参差不齐, 分析经插层处理后其韧性增加, 图 4 表明铜已镀覆于碳纤维外表面, 断面平整。

2.3 红外消光性能测试

用 Bruker EQUINOX55 型红外光谱仪, 分别测试插层碳纤维和镀铜碳纤维对红外的消光, 红外光谱图见图 5 和图 6。将一定量的样品粉末与液体石蜡混合

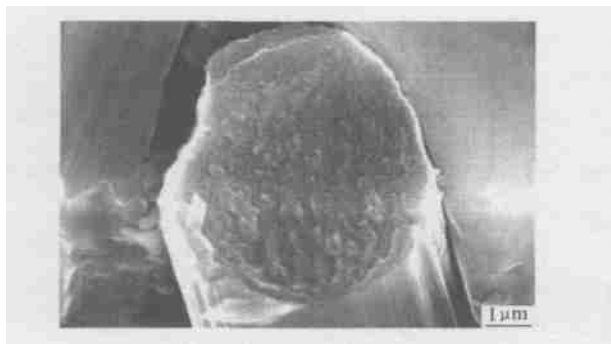


图3 插层碳纤维的 SEM 照片

Fig. 3 SEM micrographs of intercalated carbon fiber

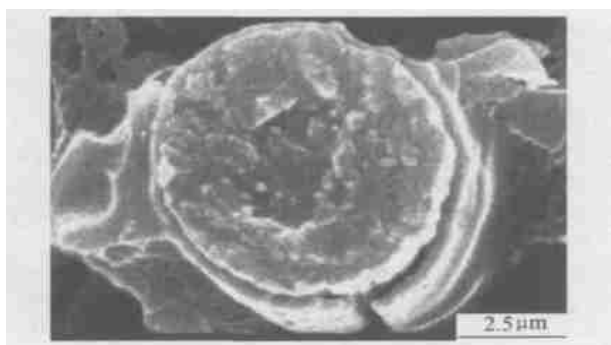


图4 镀铜碳纤维的 SEM 照片

Fig. 4 SEM micrographs of copper-coated fiber

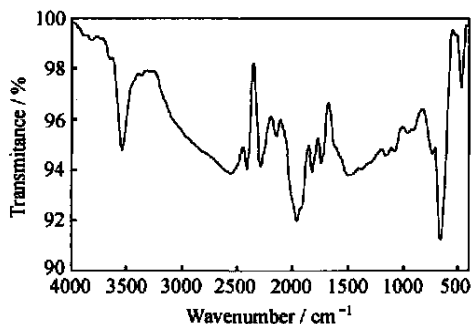


图6 镀铜碳纤维红外光谱图

Fig. 6 FTIR spectrum of copper-coated carbon fibers

较大; 有一定电导率的铁磁材料或介电材料遮蔽的频段宽, 而共振型材料可在较窄的频段内获较大的衰减。插入 CuCl_2 后高模碳纤维的电导率虽然提高到 $3.51 \times 10^4 \text{ S/cm}^{[10]}$, 比原料的增大了二三倍, 但仍远不及铜的, 然而其平均质量消光系数却与镀铜碳纤维的接近, 分析其对中远红外波段的衰减主要由于共振吸收。由于 CuCl_2 的插入改变了碳纤维的固有振动频率, 使其在中远红外波段产生较大共振吸收。

2.4 热稳定性分析

采用 Perkin-Elmer Pyris1 型热重分析仪对材料进行热分析, 测试结果见图 7 和图 8。测试条件为: 流动 N_2 气氛, 流速为 20 mL/min , 升温速度为 60°C/min 。

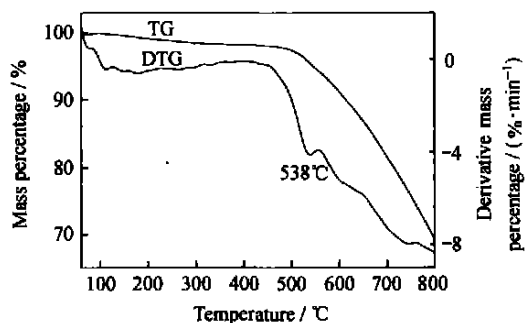


图7 插层碳纤维的 TG-DTG 曲线

Fig. 7 TG-DTG curves of intercalated carbon fibers

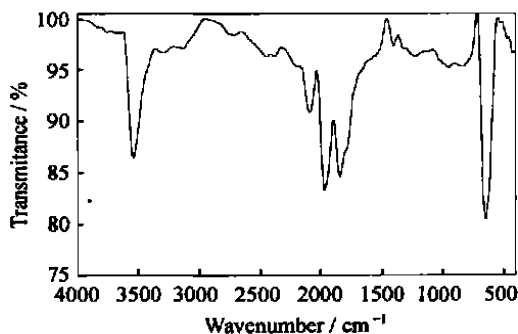


图5 插层碳纤维的红外光谱图

Fig. 5 FTIR spectrum of intercalated carbon fibers

由图 8 可见, 镀铜碳纤维的热分解曲线上在 $320 \sim 530^\circ \text{C}$ 区间有一个明显的增重的过程, 这是由于气氛中微量的氧导致镀覆的铜被氧化的缘故; 样品在 713°C 时分解速度达到最大。而插层碳纤维的整个热分解过程是一个缓慢失重的过程, 在 538°C 有一分解速度的极大值, 分析为插层剂 CuCl_2 分解所致, 此后分解速度逐渐增大。失重为 5% 的情况下, 插层碳纤维的分解温度为 545°C , 镀铜碳纤维分解 5% 时的温度为 660.6°C (去除增重的影响), 其耐热性能优于插层处理的。

根据电磁波衰减机理, 电磁波在传输过程中的吸收衰减主要由导电性损耗、磁滞损耗、介电损耗或共振损耗所引起^[9]。在欲干扰波段, 有较高电导率实部、磁导率虚部、介电常数虚部的材料对电磁波能量损耗

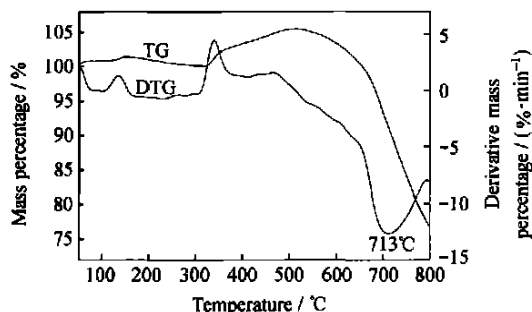


图8 镀铜炭纤维 TG-DTG 曲线

Fig. 8 TG-DTG curves of copper-plated carbon fibers

参考文献

- [1] Rouse William G, Fiala John P, Caudill Lisa A, et al. Method of assembly of compacted fibers and explosive charge for effective dissemination [P]. US 5659147, 1997, 8.
- [2] 罗发, 周万诚, 赵东林. 结构吸波材料中纤维的电性能和吸波性能[J]. 材料工程, 2000, (2): 37-40.
- [3] 稻垣道夫. 石墨层间化合物的利用[J]. 炭素译丛, 1986(3): 41.
- [4] 传秀云. CuCl₂-NiCl₂ 膨胀石墨层间化合物合成、结构、传导性能研究[D]. 北京: 中国地质大学, 1997.
- [5] S Luski, et al. Graphite Fibers Intercalated with AsF₅: A Comparison of PAN and Pitch-based Fibers [J]. Carbon, 1987, 25 (6): 799-801.
- [6] 张允诚, 胡如南, 向荣. 电镀手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1997.
- [7] 贾文涛. 无定形石墨化合物红外消光性能研究[D]. 北京: 清华大学, 1997.
- [8] 孙剑利. 复合冷烟幕干扰 8~14μm 红外性能评价与测试[D]. 北京: 北京理工大学, 1993.
- [9] 乔小晶. 复合冷烟幕遮蔽电磁波的界面与机理[J]. 弹箭与制导学报, 1993, (4): 64-70.
- [10] 王长福, 乔小晶, 任慧. 碳纤维宿主 CuCl₂-GIC 干扰毫米波研究[J]. 弹箭与制导学报, 2002, (4): 202-205.

收稿日期: 2003-08-25; 修订日期: 2004-05-08

作者简介: 乔小晶 (1961-), 女, 博士, 副教授, 研究方向为无源干扰技术, 联系地址: 北京理工大学机电工程学院 (100081)。

3 结论

(1) 混合熔融盐法合成了 3 阶 CuCl₂ 插层炭纤维, 其石墨微晶尺寸较原料明显增大。

(2) 在 8~14μm 红外波段, 插层炭纤维与镀铜炭纤维的消光性能接近, 是良好的红外干扰材料, 用石蜡法测得二者的平均质量消光系数分别为 0.00164m²/g 和 0.00184m²/g。

(3) 插层炭纤维在 538 有一分解速度的极大值, 而镀铜炭纤维在 713 分解速度达到最大; 在 320~530 温度区间, 镀铜炭纤维的 TG 曲线有明显的增重的过程, 这是由于氮气气氛中微量的氧导致镀覆铜氧化的缘故; 镀铜炭纤维分解 5% 时的温度高于插层炭纤维的。

* * * * *

(上接第 46 页)

- Nitinol as a Biomaterial [J]. Inter Mater Rev, 2001, 46 (4): 1-18.
- [4] S K Wu and H C Lin. Recent Development of NiTi-based Shape Memory Alloys in Taiwan [J]. Mater Chem Phys, 2000, 64: 81-92.
- [5] Binch J G. Medical Stents and Nitinol: Trend and Outlook [A]. Proc of the First European Conf on Shape Memory and Superelastic Technologies [C]. Antwerp: Antwerp Zoo, 1999. 154-158.
- [6] Hodgson D E, Smith S A. Augmented Properties of NiTi Wire by "Filling" with Selected Metals [A]. Proc of the Second Inter Conf on Shape Memory and Superelastic Technologies [C]. California Pacific: Grove, 1997. 461-465.
- [7] Edelman E R, Seifert P, Groothuis A, Morss A, Bornstein D, Rogers C. Gold-coated NIR Stents in Porcine Coronary Arteries [J]. Circulation, 2001, 103: 429-434.
- [8] Chan D C N, Titus H W, Chung K -H, Dixon H, Wellingshoff S T, Rawls H R. Radiopacity of Tantalum Oxide Nanoparticle Filled Resins [J]. Dent Mater, 1999, 15: 219-222.
- [9] Mattox D M. Ion Plating Past, Present and Future [J]. Surf Coat Technol, 2000, 133-134: 517-521.

- [10] 王世俊. 金属中毒 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1998. 463.
- [11] Watson P S, Ponde C K, Aroney C N, Cameron J, Cannon A, Dooris M, Garrahy P J, McEniery P T, Bett JHN. Angiographic follow-up and clinical experience with the tantalum cordis stent [J]. Cathet Cardiovasc Diagn 1998, 43: 168-173.
- [12] Andonis G V, Ozaki Y, Serruys P W. Endovascular Stents: a Bread through Technology, Future Challenges [J]. Inter J Card Imag, 1997, 13: 3-13.
- [13] Clevenger L A, Mutscheller A, Harper J M E, Cabral C, Barmak K. The Relationship between Deposition Conditions, the Beta to Alpha Phase Transformation, and Stress Relaxation in Tantalum Thin Films [J]. J Appl Phys, 1992, 72 (10): 4918-4924.
- [14] L G Feinstein and R D Hutteman. Factors Controlling the Structure of Sputtered Ta Films [J]. Thin Solid Films, 1973, 16: 129-145.
- [15] Liu L, Gong H, Wang Y, Wang J P, Wee A T S, Liu R. Annealing Effects of Tantalum Thin Films Sputtered on [001] Silicon Substrate [J]. Mater Sci Eng, 2001, 16: 85-89.

收稿日期: 2003-11-17; 修订日期: 2004-05-08

作者简介: 成艳, (1966-), 女, 在读博士, 高级工程师, 材料物理与化学专业, 联系地址: 哈尔滨工业大学 405 信箱 (150001)。