

碳纤维在石墨化处理过程中的 sp^2 结构转变

陈旺 焦娜 徐樑华 曹维宇

(北京化工大学, 有机无机复合材料国家重点实验室,
碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

文 摘 利用激光拉曼光谱的方法, 研究了国产 PAN 基碳纤维 CCF300 在石墨化过程中碳化学结构的变化规律。通过对散射谱图进行分峰分析, 根据不同振动峰的归属, 提出了 sp^2 结构转化度 α , 即 $\frac{I_G}{I_G+I_C}$ 这一表征纤维由碳纤维向石墨材料转变进程的结构参数。结果表明: 随着处理温度的不断升高, 纤维中的无序碳结构逐渐减少, 在 1700°C 之前 sp^3 杂化向 sp^2 杂化结构转变的速率较快; 在 1700°C 之后, 转变速率明显变慢, 逐步形成了最终石墨纤维的规整六元环结构基础。

关键词 碳纤维, 石墨化, sp^2 杂化, 拉曼光谱

Transition of sp^2 Hybridization Structure During Graphitization of Carbon Fiber

Chen Wang Jiao Na Xu Lianghua Cao Weiyu

(State Key Laboratory of Organic-Inorganic Composites, The Key Laboratory of Education Ministry on Carbon Fiber and Functional Polymer, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract In present study, the evolution of sp^2 hybridization for CCF300 carbon fiber during the heat treatment process was studied by Raman spectroscopy. The transition from sp^3 to sp^2 hybridization was traced by the method of deconvolution for Raman scattering curves. The parameter which can be used to trace the graphitization was defined as α , namely $\frac{I_G}{I_G+I_C}$. The results indicated that with the increasing of the heat treatment temperature, the amount of amorphous carbon decreased gradually. Before 1700°C , the rate of transition to sp^2 hybridization structure is more rapid. After 1700°C , however, this rate had slowed down dramatically and the pseudo-graphitic structure is formed gradually after the transition to sp^2 hybridization structure.

Key words Carbon fiber, Graphitization, sp^2 hybridization, Raman

0 引言

石墨纤维的基本结构单元是由 sp^2 杂化碳原子相互连接形成的平面六元环状类石墨片层, 也是其高模高强特性的根本来源^[1]。它是由碳纤维的乱层石墨结构经石墨化处理转化所得到的, 在这一过程中, 非碳元素如氮、氢原子等进行脱除, 同时, 碳的价键结构进行重组, 其 sp^3 杂化结构逐步向 sp^2 杂化转变。因此, 研究石墨化过程中碳化学结构的存在形式和演变规律, 有助于更好地理解石墨化过程的本质, 同时, 通过石墨化程度和微晶结构的控制, 对石墨纤维力学性能的提高也有着重要的意义。目前碳纤维石墨化进程的研究大都采用激光拉曼光谱法来进行表征, 利用 D 峰和 G 峰的相对比值计算所得的 R 值来表

征碳纤维的石墨化程度^[2-5], 但 D 峰的实际物理意义尚存在争论; 也有研究通过广角 X-射线衍射法测定石墨微晶的片层间距 d_{002} 的变化, 从分子片层间作用力的角度对石墨化程度进行评价^[6-8], 但并未标明化学结构的变化过程。同时, 由于碳化学结构的复杂性, 各种方法测定的石墨化程度的具体物理意义也存在着差别, 并不能完全统一。本文利用激光拉曼光谱法, 从碳化学结构价键状态的角度来分析碳纤维的石墨化进程, 提出了 sp^2 结构转化度这一结构评价参数, 为更好地表征碳纤维石墨化过程中的结构转变提供理论依据。

1 实验

1.1 原材料及样品的制备

收稿日期: 2013-07-22

基金项目: 国家“973”计划(2011CB605602)

作者简介: 陈旺, 1986 年出生, 硕士研究生, 主要从事聚丙烯腈基碳纤维的研究。E-mail: peace_ch@163.com

通讯作者: 曹维宇, E-mail: caowuy@mail.buct.edu.cn

国产 PAN 基碳纤维 CCF300(3K), 经过 450℃ 空气氧化除胶后, 以 0.25 m/min 的速率连续通过高纯氮气气氛保护下的石墨化炉, 其温度根据实验要求, 在 1 300 ~ 2 400℃ 设定。

1.2 激光拉曼光谱分析

采用英国 Renishaw 公司生产的 RM2000 型显微共焦拉曼光谱仪, 激光器波长: 532 nm(氩离子), 拉曼位移范围: 900 ~ 1 900 cm^{-1} , 显微尺寸: $\geq 1 \mu\text{m}$, 光谱分辨率: 1 cm^{-1} , 物镜: 100×, 光斑直径: 5 μm , 曝光时间: 20 s, 累计次数 10 次。采用光谱分析软件进行分峰处理。

2 结果与讨论

2.1 CCF300 碳纤维的拉曼光谱分析

理想的石墨结构是由碳六角网平面组成的层状结构, 其点阵结构属于六方晶系, 点群为 D_{6h}^4 , 波矢 $|\mathbf{q}| = 0$ 的振动模式有 6 个^[2], 即:

$$\Gamma = 2E_{2g} + E_{1u} + 2B_{2g} + A_{2u}$$

式中, E_{2g} 是石墨网平面内相邻的 sp^2 杂化 C—C 原子在相反方向上产生的强伸缩振动, 属于拉曼活性, 相应地在 1 580 cm^{-1} 附近出现了尖锐的特征峰, 称为 G 峰, 反映了碳原子 sp^2 杂化后形成的强化学键(图 1)。

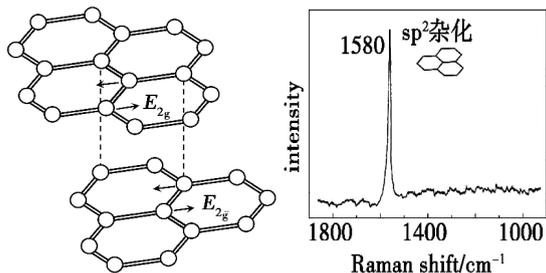


图 1 石墨结构的 E_{2g} 振动及其拉曼谱图^[2]

Fig. 1 E_{2g} vibration and Raman spectra of graphite structure

具有典型的 sp^3 杂化 C—C 键连接的金刚石, 为面心立方晶格结构, 其特征峰位于 1 332 cm^{-1} 附近, 表征碳的 sp^3 杂化碳原子结构^[5], 因此, 从这一思路出发, 本文采用拉曼光谱来研究碳纤维在石墨化过程中的杂化特征结构。

图 2 是 CCF300 碳纤维的拉曼光谱及其分峰分析, 可以看出, 对于具有乱层石墨结构(sp^2 杂化基本结构)的碳纤维, 在 1 580 cm^{-1} 附近可以观察到明显的特征 G 峰, 表明类石墨结构已初步形成。同时, 与图 1 相比, G 峰比较宽泛, 且与低波数段的散射峰相互交叠, 说明碳纤维的结晶结构还不完善, 存在非晶无定形碳产生的较宽散射[对于由 sp^2 杂化键组成的非晶态的无定形碳来说, 在 1 500 cm^{-1} 处左右存在一个非常宽泛的散射峰, 称为 A 峰(amorphous)]。谱图中的另一个重要散射峰在 1 345 cm^{-1} 附近出现, 且峰形较宽。由于碳纤维结构并不完善, 仍存在部分 sp^3 杂化碳原子, 因此, 该峰其实是由代表 sp^3 杂化结构的 1 332 cm^{-1} 处的 C 峰与代表石墨缺陷的 D 峰(1 360 cm^{-1} 处)叠加而成的, 其中 D 峰在单晶

石墨中是没有出现的, 属于 A_{1g} 振动模式, 它是由于局部晶体的六方对称性降低引起的, 反映了晶粒边界的无序结构和结构缺陷^[4]。

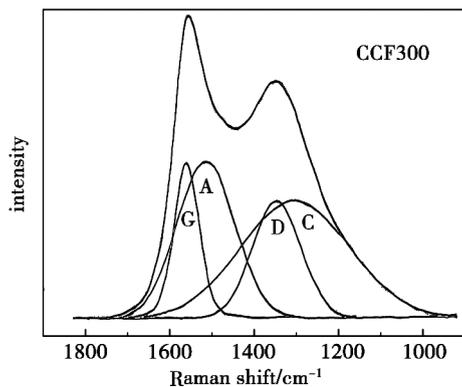


图 2 CCF300 的拉曼散射光谱分析

Fig. 2 Raman spectrum analysis of CCF300

因此, 可以将碳纤维的拉曼散射曲线分为代表 sp^2 杂化碳结构的 G 峰、代表非晶无定形的 A 峰、表征缺陷结构的 D 峰和代表 sp^3 杂化碳结构的 C 峰, 反映了 CCF300 碳纤维的多重复杂结构。

2.2 PAN 基碳纤维石墨化过程 sp^2 杂化进程

根据以上分析, 可以得到如下信息: CCF300 碳纤维中的碳化学结构还不完善, 仍存在部分 sp^3 杂化结构, 同时, 石墨结构的完整程度较低, 存在一定缺陷。为进一步提高纤维结构的规整程度和消除结构缺陷, 将 CCF300 碳纤维在 1 300 ~ 2 400℃ 进行石墨化处理, 分析所得到纤维样品的拉曼光谱, 以此追踪分析碳化学结构在石墨化过程中的变化规律。

不同石墨化处理温度下的纤维拉曼光谱如图 3 所示, 可以看到, 随着温度的升高, G 峰逐渐锐化, 非晶无定形碳在 1 500 cm^{-1} 附近产生的宽散射峰(A 峰)逐渐减小, 在 1 700℃ 时基本消失, 这说明此时碳纤维的结晶结构逐渐趋于完善。与此同时, G 峰的半高宽逐渐减小, 这说明代表着石墨六元环中的 sp^2 杂化结构逐渐完善, 六元环中的结构缺陷越来越小。而随着石墨化处理温度的升高, 由代表晶粒边界的无序结构和结构缺陷的 D 峰和表征 sp^3 杂化结构的 C 峰叠加而成的散射峰也逐渐锐化, 同时向 D 峰的峰位偏移。

采用如图 2 的谱图拟合方法对各温度下的拉曼散射曲线进行分峰处理, 得到代表 sp^3 杂化结构含量的 C 峰散射积分强度随温度的变化(图 4)。

从图 4 可以看到, 随着温度的升高, C 峰的积分强度逐渐变小, 说明随着石墨化过程中非碳元素的不断逸出, 碳的化学结构进行重排, 纤维结构中的 sp^3 逐渐向 sp^2 转化。在 1 700℃ 之前, C 峰的强度下降速率较大, 即纤维中的 sp^3 结构迅速减少, 到 1 700℃ 后曲线下落趋势趋于缓和, 说明此时纤维中的 sp^3 杂化碳结构已经很少。这是由于在该温度下, 氮元素基本脱除, 结构中由于杂元素的存在造成的结构缺陷较少,

碳的化学结构基本以 sp^2 的形式存在。因此,根据代表 sp^2 结构的 G 峰与代表 sp^3 结构的 C 峰的相对关系,定义 $\alpha = \frac{I_G}{I_G + I_C}$ 为在石墨化过程中 sp^2 结构转化度,从而来表征石墨化过程中碳的化学结构的转变规律。与传统的石墨化度 R 值 ($R = \frac{I_D}{I_G}$) 相比较, α 值中用 C 峰的积分强度替代了 D 峰的强度,从 D 峰的归属可知,该峰其实是由代表 sp^3 杂化结构的 1332 cm^{-1} 处的 C 峰与代表晶粒边界的无序结构和结构缺陷的 1360 cm^{-1} 左右处的峰叠加的结果,使得 R 的真正物理意义并不单一。而 sp^2 结构转化度 α 采用的 C 峰为 1332 cm^{-1} 处代表 sp^3 杂化结构的特征峰,消除了晶界缺陷等的影响,从而更能从杂化结构的角度准确地反映石墨化程度及其进程。

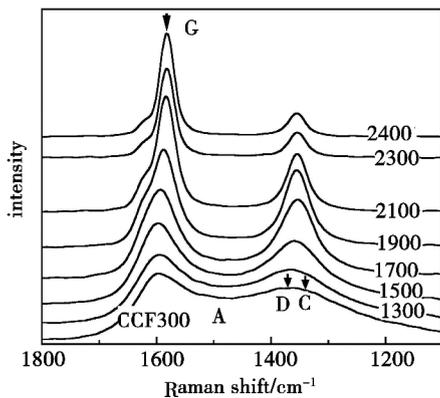


图3 石墨化处理过程中纤维拉曼谱图的变化
Fig.3 Raman spectrum variation of carbon fiber during graphitization

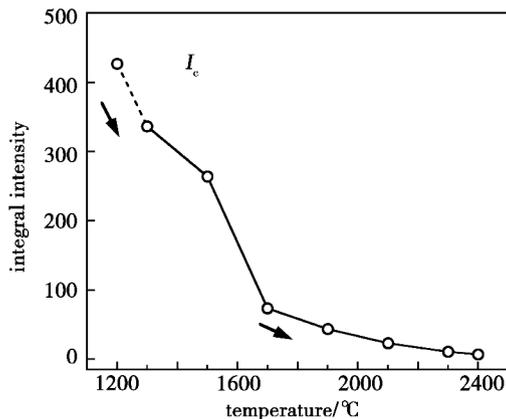


图4 sp^3 杂化结构 C 峰积分强度随石墨化处理温度的变化

Fig. 4 C-line integrated intensity of sp^3 hybrid structure as a function of temperature in graphitization

图5是 CCF300 碳纤维石墨化处理过程中 sp^2 的 α 随着温度变化的趋势图,可以看到,随着温度的升高, α 值逐渐增大,说明此过程中 sp^3 结构逐渐向 sp^2 结构转化。当处理温度达到 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 以上时,纤维结构中 sp^2 杂化碳结构含量已大于 80% ,且 α 的增大速度明显减慢,即基本完成了从不完善的乱层碳结构向

类石墨结构的过渡。在更高温度下经过结构重排后,形成了最终石墨纤维的规整六元环结构。

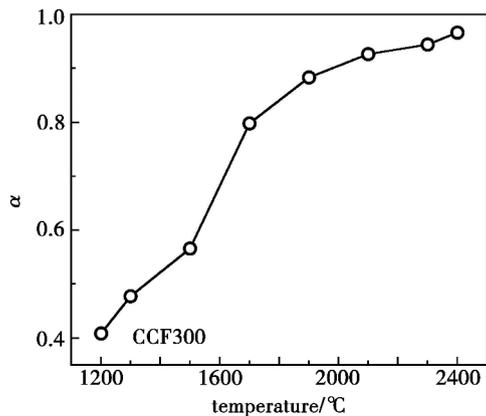


图5 CCF300 石墨化过程中 sp^2 结构转化度的变化

Fig.5 Conversion degree of sp^2 structure of CCF300 as a function of temperature in graphitization

3 结论

采用激光拉曼光谱法研究了国产 CCF300 碳纤维在高温处理过程中,纤维中碳化学结构的变化规律。研究表明:随着处理温度的升高,纤维拉曼光谱 G 峰的强度不断增加,而 C 峰强度不断降低,表明随着热处理过程中杂元素的脱除以及碳结构的重排,纤维结构中的 sp^3 杂化碳不断向 sp^2 杂化碳网平面结构转化。可以将 $\frac{I_G}{I_G + I_C}$ 定义为石墨化过程中的 sp^2 结构转化度 α ,以此表征碳化学结构转变。当温度超过 $1700\text{ }^\circ\text{C}$ 后, α 值的增加逐步趋缓,表明分子结构重排的速度明显变慢,逐步形成了最终石墨纤维的规整六元环结构基础。

参考文献

- [1] Brydges W T. Structure and modulus of carbon fibre [J]. Applied Polymer Symposia, 1969, 9: 255
- [2] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum of graphite [J]. J. Chem. Phys., 1970, 53: 1126-1130
- [3] Lee Y J. The second order Raman spectroscopy in carbon crystallinity [J]. J. Nucl. Mater., 2004, 325: 174-179
- [4] Reich S, Thomsen C. Raman spectroscopy of graphite [J]. Phil Trans R. Soc. Lond A, 2004, 362: 2271-2288
- [5] Kinight D S, White W B. Characterization of diamond films by raman spectroscopy [J]. J. Mater. Res., 1989, 4 (2): 385-393
- [6] Warren B E. X-ray diffraction in random layer lattices [J]. Phys. Rev., 1941, 59: 693-698
- [7] Johnson C A, Patrick J W, Thomas K M. Characterization of coal chars by raman spectroscopy, X-ray diffraction and reflectance measurements [J]. Fuel, 1986, 65: 1284-1290
- [8] Gruber T, Zerda T W, Gerspacher M. Raman studies of heat-treated carbon blacks [J]. Carbon, 1994, 32: 1377-1382

(编辑 吴坚)