文章编号:1674-2974(2010)01-0071-04

电沉积钇对 PAN 基炭纤维的催化石墨化*

易守军[1,2],吴 超[1],肖 雄[1],刘 露[1],樊 祯[1],陈金华[1†]
(1.湖南大学 化学化工学院,湖南 长沙 410082;2.湖南科技大学 化学化工学院,湖南 湘潭 411201)

摘 要:在硝酸钇的乙醇溶液中将钇电沉积于 PAN 基炭纤维上,采用扫描电子显微镜对炭纤维表面电沉积钇的表面形貌进行了观察.通过钇的电沉积电量来调节钇在 PAN 基炭纤维表面的担载量,采用 X 射线衍射分析仪考察了不同钇担载量对不同热处理温度下 PAN 基炭纤维的催化石墨化效果,通过 Scherrer 和 Bragg 方程分别计算了石墨表观微晶尺寸(L_c)和(002)面的层间距(d_{002}).结果表明,钇电沉积层对 PAN 基炭纤维具有明显的催化石墨化作用,在钇担载量为 20%、热处理温度为 2 400 ℃时,层间距 d_{002} 值最小,为 3.362 Å,相应的石墨化度为 90%.钇对 PAN 基炭纤维的催化石墨化机理遵循碳化物分解和碳的熔解析出机理.

关键词:钇;PAN 基炭纤维;催化石墨化;X 射线衍射
中图分类号:TQ342.31 **文献标识码**:A

Catalytic Graphitization of PAN-based Carbon Fibers by Yttrium

YI Shou-jun[1,2], WU Chao[1], XIAO Xiong[1], LIU Lu[1], FAN Zhen[1], CHEN Jin-hua[1†]
(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Univ, Changsha, Hunan 410082, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Univ of Science and Technology, Xiangtan, Hunan 411201, China)

Abstract: A yttrium layer was electrodeposited on the surface of PAN-based carbon fibers in yttrium nitrate ethanol solution, and the corresponding morphology of the yttrium layer was investigated through scan electron microscopy. The loading mass of the yttrium on the surface of PAN-based carbon fibers was controlled by the charge during the electrochemical deposition. The effect of yttrium on catalytic graphitization of PAN-based carbon fibers was investigated by X-ray diffraction (XRD). The mean crystallite size (Lc) and the interlayer spacing (d_{002}) were calculated with the Scherrer equation and the Bragg equation respectively. The corresponding results have indicated that yttrium has a good effect on the catalytic graphitization of PAN-based carbon fibers. At the high treatment temperature of 2 400 ℃ and with a yttrium content of 20%, the value of d_{002} is 3.362 Å. The catalytic mechanism of yttrium was also discussed.

Key words: yttrium; PAN-based carbon fibers; catalytic graphitization; X-ray diffraction

炭纤维是一种纤维状炭材料,具有强度大、密度小、耐腐蚀、耐高温、导电等许多优良的电学、热学和力学性能的新型材料.在应用中,对炭纤维的强度和模量要求很高,而炭纤维的强度和模量又和炭纤维的石墨化度有关.市售的炭纤维往往石墨化度比较低,不能满足各种应用需要,因而,有必要提高炭纤维的石墨化度.石墨化就是无序乱层结构炭材料在高温热处理(HTT)后向有序层状石墨结构转化,这种转化需要高温热处理(HTT)对原子重排及结构转变提供能量.目前,提高炭纤维石墨化度的方法主要有催化石墨化和应力石墨化.某些无机材料如 Fe,Ni,Al,Co,Mn,Ti,Ca,Mo,B 和 W[1-5],能加速

* **收稿日期**:2009-01-25
基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB600903)
作者简介:易守军(1973—),男,湖南邵阳人,湖南大学博士研究生,湖南科技大学讲师
† 通讯联系人,E-mail:chenjinhua@hnu.cn

难石墨化炭的石墨化或在低温下达到高温石墨化的效果,称为催化石墨化.在催化石墨化研究中的催化剂大都集中在过渡金属元素及某些主族元素,很少有人研究单一稀土元素对炭材料的催化石墨化.不久前,我们报道了稀土氧化物对呋喃树脂炭的催化石墨化[1],但它的催化石墨化机理未能详细讨论.另外,单质钇对炭纤维的催化石墨化没有相关报道.本文采用电沉积的方法将钇单质负载于 PAN 基炭纤维表面,详细研究了温度和钇的含量对 PAN 基炭纤维石墨化的影响,并对石墨化机理进行了探讨.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

实验用硝酸钇、丙酮、无水乙醇均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水,PAN 基炭纤维(T700—12k)购自兰州炭素纤维厂,氩气的纯度大于 99.99% ;其他实验用仪器为 SMD—30P 型智能多组换向脉冲电镀电源(邯郸大舜);超高温石墨化炉(株洲晨昕);D/MAX—RA 型 X 射线衍射仪(XRD,Cu 靶,日本);JSM—5600LV 型扫描电子显微镜(SEM,JEOL,日本);自制 H 型电解池.

1.2 实验步骤

1)除胶:将 PAN 基炭纤维(T700—12k)浸入丙酮溶液 4 h,除去纤维表面的保护胶,采用二次蒸馏水清洗后烘干.

2)炭纤维表面电沉积钇:长度为 5 cm 炭纤维丝束与铜丝挂具紧密连接后用密封带封住,在恒电流条件下利用控制沉积时间控制钇在炭纤维表面的电沉积量.采用精密电子天平称取镀钇前后炭纤维的增重,求取钇在炭纤维表面的担载量.

电沉积钇采用的溶液为硝酸钇的乙醇溶液(0.1 mol/L).电沉积钇的工艺参数为:恒电流;电流密度为 0.8 A/dm^3;电渡时间为 1～2 min.

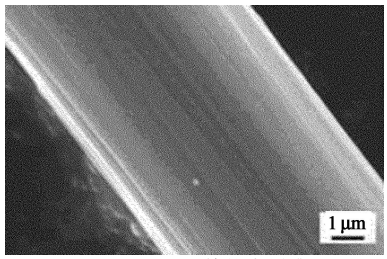
3)高温石墨化处理:将电沉积有钇的炭纤维置于石墨化炉中,以高纯氩气为保护气体,对炭纤维进行高温石墨化处理,考察纤维表面钇担载量及石墨化温度对炭纤维催化石墨化的影响.

4)炭纤维石墨化表征:采用 D/MAX—RA 型 X 射线衍射仪(日本,Cu 靶)来考察样品的石墨化效果,以高纯单晶硅为内标,2θ 值取(002)峰的重心;由 Scherrer 方程计算石墨表观微晶尺寸(L_c),Bragg 方程计算(002)面的层间距(d_{002})[6-7],石墨化度 g 则由 Mering 和 Maire 公式 $d_{002}=3.354g+3.440(1-g)$ 进行计算[8](其中 d_{002} 为层间距(Å),3.440 Å 是完全无序炭材料的层间距,3.354 Å 是理想石墨晶体的层间距,g 为石墨化度(%).采用 JSM—5600LV 型扫描电子显微镜(JEOL,日本)观察 PAN 基炭纤维上电沉积钇的表面形貌.利用 EDS 对 PAN 基炭纤维表面催化剂的元素组成进行测定.

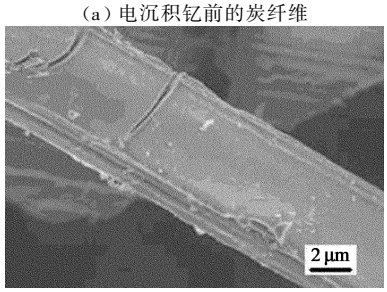
2 结果与分析

2.1 炭纤维表面电沉积钇

众所周知,稀土钇由于电化学析出电位比氢低,较活泼,难以从水溶液电解质中获得稀土钇镀层.因此,本文采用硝酸钇的无水乙醇溶液为电解质,实现了在 PAN 基炭纤维表面上电化学沉积稀土钇.图 1 为炭纤维表面电沉积钇前后的表面形貌图(a 为电沉积钇前的炭纤维,b 为电沉积钇后的炭纤维).由图 1 可知,电沉积钇前炭纤维沿轴方向外表面有许多光滑平行皱折纹路,而电沉积后的炭纤维表面粗糙并有部分皱裂,一层薄而均匀的稀土钇已成功地沉积于炭纤维表面.



(a) 电沉积钇前的炭纤维



(b) 电沉积钇后的炭纤维

图 1 炭纤维表面形貌的 SEM 照片

Fig. 1 The SEM images of PAN-based carbon fibers without (a) and with (b) electrodeposited yttrium layer

2.2 钇对 PAN 基炭纤维的催化石墨化及能谱分析(EDS)

图 2 是 PAN 基炭纤维及纤维表面电沉积 20% 钇后的 PAN 基炭纤维于 2 400 ℃热处理后的 X 射线衍射图.由图 2 可知,曲线(b)在稍微高的角度有一尖而高的(002)峰,其 d_{002} 值为 3.362 Å,比曲线(a)的 d_{002} 值(3.417 Å)要小,这个值很接近理想石墨晶体的 3.354 Å.说明电沉积钇对 PAN 基炭纤维有明显催化石墨化作用.炭纤维石墨化程度提高,其

相应的强度、模量、密度也会发生变化，这些应用性能有待进一步研究.

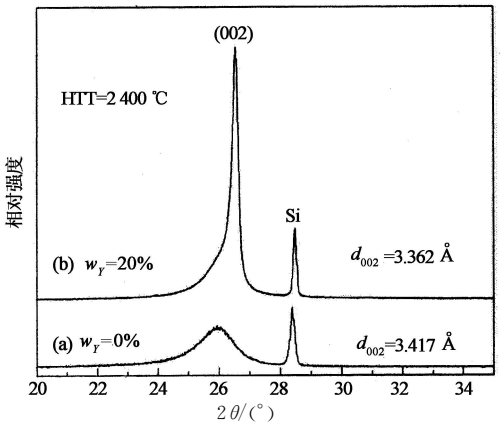


图 2　PAN 基炭纤维的 X 射线衍射图(HTT=2 400 ℃)

Fig. 2　XRD patterns of PAN-based carbon fibers

图 3 是 PAN 基炭纤维经 2 400 ℃热处理后的能谱图.从图中可以看出，PAN 基炭纤维(电沉积 20% 钇)经 2 400 ℃热处理后表面粗糙，从炭纤维能谱图也知道主要元素为炭，没有钇元素存在；催化剂钇或许是在 2 400 ℃热处理过程中因高温挥发而消失.催化石墨化后的 PAN 基炭纤维没有钇残留，因而不影响炭纤维本身各种优异性能，有利于炭纤维的应用.

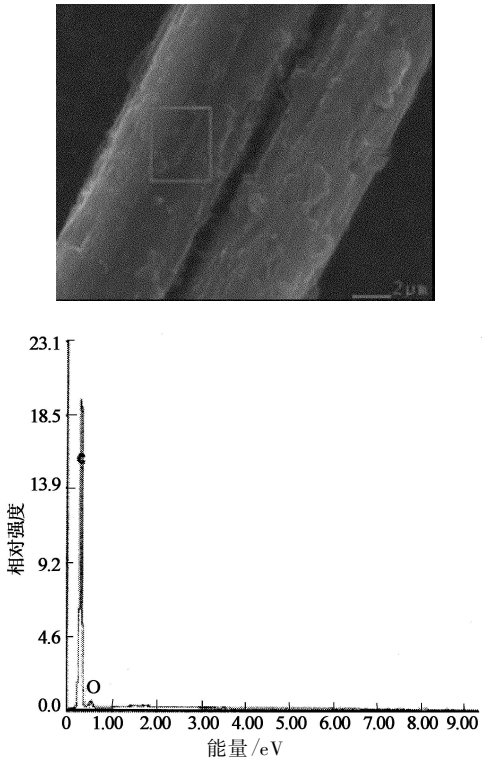


图 3　PAN 基炭纤维经 2 400 ℃热处理后的 EDS 图(w_Y=20%)

Fig. 3　EDS spectra of PAN-based carbon fibers at HTT = 2 400 ℃(w_Y=20%)

2.3　钇担载量对 PAN 基炭纤维催化石墨化的影响

图 4 为不同钇担载量下 PAN 基炭纤维在 2 400 ℃热处理后的 XRD 衍射图，相应的晶面层间距 d_{002}，微晶尺寸 L_c(002)和石墨化度经计算列在表 1 中.从图 4 和表 1 中可以看出，随着钇含量的提高，(002)衍射峰向右偏移，其峰形依次变窄而趋于对称，说明随着钇的担载量提高，炭纤维石墨化度也逐渐提高；相应的 d_{002} 值依次变小，L_c 的值依次增大.当钇担载量为 20% 时，(002)峰形最好，炭纤维石墨化度最高，此时 d_{002} 值最小，为 3.362 Å，接近理想石墨晶体的 3.354 Å；对应的 L_c 值最大，为 263 Å.当钇担载量进一步增大到 30% 时，峰形变差，相应的 d_{002} 值增大，L_c 变小，说明石墨化度反而降低.从上面结果可以看出，钇对 PAN 基炭纤维的催化石墨化，担载量为 20% 时，石墨化度最好，为最佳浓度.当钇的担载量高于 20% 时，过量的催化剂可能仅引起局部石墨化，阻碍石墨化进一步扩展，因而抑制了晶体生长，使获得的石墨微晶尺寸 L_c 变小，石墨化效果降低[9].因此，当炭纤维表面钇的担载量达到 30% 时，炭纤维的石墨化度反而减小.更加明确的原因有待于进一步研究.

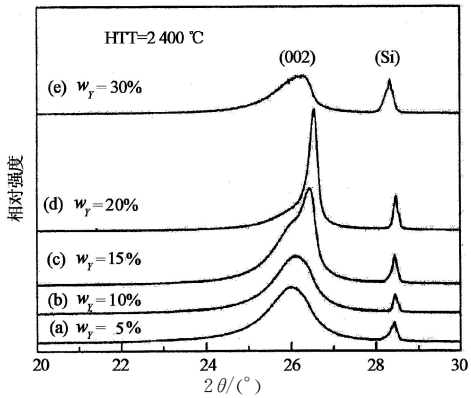


图 4　不同钇担载量 PAN 基炭纤维经 2 400 ℃热处理后的 XRD 衍射图

Fig. 4　XRD patterns of PAN-based carbon fibers with different yttrium content at HTT = 2 400 ℃

表 1　不同钇担载量 PAN 基炭纤维经 2 400 ℃热处理后的晶格参数和相应石墨化度

Tab.1　The effect of the yttrium content on d_{002}, L_c(002) and the graphitization degree of PAN-based carbon fibers (HTT = 2 400 ℃)

w_Y/%	d_{002}/Å	L_c/Å	g/%
5	3.410	68	35
10	3.397	84	50
15	3.377	145	73
20	3.362	263	90
30	3.407	65	40

2.4 石墨化温度对钇的催化石墨化性能的影响

石墨化过程是化学键的断裂和重新排列的过程,炭材料中炭元素微晶结构从无序向有序转变.只有足够高的温度提供能量,才足以使原化学键断裂.在催化石墨化过程中,无论是溶解析出机理还是炭化物分解机理都需要适当温度来使炭—炭化学键发生断裂,适当的温度是石墨化过程的关键因素,因此高温热处理是催化石墨化考察的重要因素.

温度对 PAN 基炭纤维石墨化度的影响也通过 XRD 来表征,结果如图 5 所示,相应的晶面层间距 d_{002},微晶尺寸 L_c(002)和石墨化度列于表 2 中.从图 5 和表 2 中可以看出,随着石墨化温度的升高,再结晶石墨的微晶尺寸 L_c 值增大,晶面层间距 d_{002} 值减小.在 2 400 ℃石墨化处理时石墨化效果最好,峰形变得尖锐,半峰宽变窄;峰位置向右偏移.相应的 d_{002} 值为 3.362 Å,L_c 值为 263 Å,此时的石墨化度为 90%.

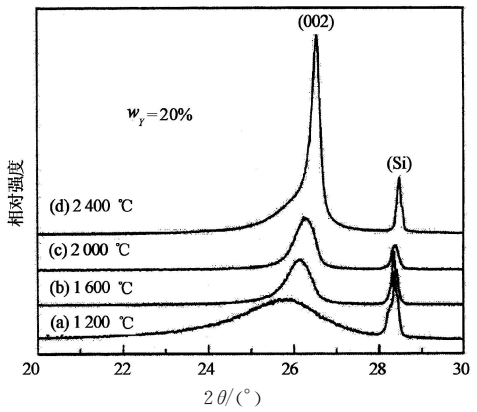


图 5 钇担载量为 20% 的 PAN 炭纤维经不同温度热处理后的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of PAN-based carbon fibers with 20% yttrium at different HTT

表 2 钇担载量为 20% 的 PAN 基炭纤维经不同温度热处理后的石墨晶格参数及石墨化度

Tab.2 The values of d_{002}, L_c(002) and the graphitization degree of PAN-based carbon fibers heat-treated at different temperatures (the yttrium content is 20%)

HTT /℃	d_{002} /Å	L_c /Å	g/%
1 200	3.451	N.A	N.A
1 600	3.396	124	51
2 000	3.384	138	65
2 400	3.362	263	90

众所周知,催化石墨化通常有溶解析出和炭化物分解两种机理,就钇对炭纤维催化石墨化来说,根据钇-炭的相图[10]可知,在温度升高到 1 522 ℃时,钇就能溶解炭材料的炭原子,然后析出炭化钇(α-YC_2),炭化钇进一步分解就能得到石墨和钇,然后钇又能进一步溶解其他部分的乱层炭,这样不断循环.随着温度的升高,炭—炭键断裂而被钇溶解,炭在钇中的溶解度也增大,析出炭化钇的量也增多,分解得到的石墨微晶的尺寸也就越大,炭材料整体石墨化越完全,测得的 d_{002} 值就越小.因而,温度越高钇的催化石墨化效果就越好.当温度达到 2 415 ℃的时候,溶解在钇中的炭直接析出石墨.根据以上分析,可推测钇的催化石墨化机理为:当温度低于 2 415 ℃时,遵从炭化物分解机理;当温度高于 2 415 ℃时,遵从炭的熔解析出机理.

3 结 论

在硝酸钇的乙醇溶液中成功实现了钇在 PAN 基炭纤维上的电化学沉积.采用 X 射线衍射分析考察了钇对 PAN 基炭纤维的催化石墨化,并通过 Scherrer 和 Bragg 方程分别计算出石墨表观微晶尺寸(L_c)和(002)面的层间距(d_{002}).结果表明钇对 PAN 基炭纤维具有明显的催化石墨化作用;在钇担载量为 20%、热处理温度为 2 400 ℃时,效果最好,层间距 d_{002} 值最小,为 3.362 Å,相应的石墨化度为 90%.钇对 PAN 基炭纤维的催化石墨化遵循碳化物分解和碳的熔解析出机理.

参考文献

[1] YI Shou-jun, FAN Zhen, WU Chao, *et al*. Catalytic graphitization of furan resin carbon by yttrium [J]. Carbon, 2008, 46 (2): 378-380.

[2] TZENG Shinn-shyong. Catalytic graphitization of electroless Ni-P coated PAN-based carbon fibers [J]. Carbon, 2006, 44 (10): 1986-1993.

[3] ŌYA Asao, MARSH Harry. Review phenomena of catalytic graphitization [J]. J Mater Sci, 1982, 17 (2): 309-322.

[4] ŌYA Asao, ŌTANI Sugio. Catalytic graphitization of carbons by various metals [J]. Carbon, 1979, 17 (2): 131-137.

[5] ŌYA Asao, YAMASHITA Ryo, ŌTANI Sugio. Catalytic graphitization of carbons by borons [J]. Fuel, 1979, 58 (7): 495-500.

[6] ZOU Lin-hua, HUANG Bai-yun, HUANG Yong, *et al*. An investigation of heterogeneity of the degree of graphitization in carbon-carbon composites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 82 (3): 654-662.

[7] SHORT M A, WALKER Jr P L. Measurement of interlayer spacings and crystal sizes in turbostratic graphite [J]. Carbon, 1963, 1 (1): 3-9.

[8] GREENE M L, SCHWARTZ R W, TRELEAVEN J W. Short residence time graphitization of mesophase pitch-based carbon fibers [J]. Carbon, 2002, 40 (8): 1217-1226.

[9] DHAKATE S R, MATHUR R B, BAHL O P. Catalytic effect of iron oxide on carbon-carbon composites during graphitization [J]. Carbon 1997, 35 (12): 1753-1756.

[10] MASSALSKI T B, OKAMOTO H. Binary alloy phase diagrams [M]. Materials Park, Ohio: ASM International, 1990.