

Рентгенографическое исследование интеркалированных углеродных волокон на основе пека

И.В.Клименко

ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,

119334, Москва, ул. Косыгина 4

Рентгено-структурный анализ является одним из прямых методов исследования фазового состава вещества. Он позволяет не только получить информацию о строении материала, но и идентифицировать начальные, промежуточные и конечные продукты интеркалирования.

В данной работе проведено рентгенографическое исследование бромированных в течение 0 - 120 часов пековых углеродных волокон с температурой термообработки 3000° С с целью установления корреляционной связи между электрическими свойствами и структурой волокон в процессе интеркалирования.

Бромирование пековых моноволокон проведено при комнатной температуре в стеклянном сосуде, наполненном газообразным бромом. Диаметр исходных волокон составлял 8–10 мкм. После удаления избыточного брома в вытяжном шкафу, образцы выдерживали под вакуумом в течение 3 суток. В результате бромирования произошло уменьшение электрического сопротивления в 7 раз: с 1.19 до 0.17 МОм·см, в течение первых 30 ч бромирования [1]. При дальнейшем увеличении времени бромирования до 120 ч происходит рост сопротивления до 0.35 МОм·см.

Структурные исследования исходных и бромированных пековых волокон выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра “ДРОН-1,5” с модифицированной коллимацией на $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ -излучении. Излучение $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$ отфильтровывалось никелевой пластиной толщиной 3 мм. Напряжение на трубке составляло 33 кВ, анодный ток – 27 мА. Использовался сцинтилляционный счетчик с амплитудным дискриминатором.

Образцы УВ измельчали и набивали в металлические кюветы с рабочим объемом $17 \times 17 \times 1.5 \text{ мм}^3$. Запись образцов проводили в интервале углов θ от 1° до 45°. Измерение углового положения рефлексов осуществляли с точностью до 0.01°. Все образцы исследовались как в отраженном, так и в прошедшем свете, что позволило получить дополнительные рентгенографические характеристики.

Анализ полученных дифрактограмм позволил определить следующие структурные характеристики: d_{002} – расстояние между графитовыми плоскостями (002), L_c – размер кристаллитов вдоль оси “с”, L_a – размер кристаллитов перпендикулярно оси “с”, $C_{\text{гр}}$ –

степень графитации. Значения L_c , L_a , d_{002} были определены с использованием формулы Брэгга и Шеррера, а также формулы Селякова: $n\lambda = 2d\sin\Theta$, $L = K\lambda/(\beta\cos\Theta)$, где Θ – угол рассеяния, d – внутриплоскостное расстояние, λ – длина волны рентгеновских лучей, β – полуширина максимума интенсивности линии в радианах [1, 2]. Значение K для L_c составляло 0.9, для L_a – 1.84. Степень графитации волокна рассчитывают по формуле $C_{\text{гр}} = (3.440 - d_{002})/(3.440 - 3.354)$.

Согласно данным рентгенографического анализа (увеличение d_{002} , уменьшение $C_{\text{гр}}$), в результате бромирования происходит некоторое разуплотнение графитовой структуры волокна. Размеры кристаллитов изменяются таким образом: при постоянном значении L_a значение L_c сначала увеличивается, затем уменьшается. Наиболее интенсивно интеркалирование происходит в местах наличия дефектов структуры. Сначала происходит кажущееся увеличение доли графитовой компоненты, уменьшение количества дефектов на поверхности волокна благодаря воздействию газообразного брома, что приводит к уменьшению электрического сопротивления волокна в 7 раз.

При бромировании от 48 до 96 ч количество дефектов в волокне за счет его контакта с бромом резко уменьшается, в небольшом количестве начинают образовываться связи С–Вг. Происходит некоторое измельчение графитовых частиц в направлении оси “с”, что приводит к уменьшению среднего размера L_c .

При времени бромирования >96 ч бром начинает разрушать саму графитоподобную структуру волокна, интенсивно вступая в химическую связь с атомами углерода графитовой сетки, в следствии чего происходит образование мелкокристаллической фазы и рост электрического сопротивления волокна (с 0.17 до 0.35 МОм·см).

Исследование проведено в рамках государственного задания ИБХФ РАН № 125020401357-4.

1. И.В.Клименко. Химическая физика, 2022, 41, 2, 70–77.
2. S.S.Mohindar, A.S.Pavlovic. Carbon, 1993, 31, 4, 557–564.