

Beata Macherzyńska¹

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

KOMPOZYTY WĘGLOWE INTERKALOWANE CHLORKIEM MIEDZI (II)

W pracy badano wpływ suchego powietrza, warunków atmosferycznych (temperatura pokojowa, ciśnienie atmosferyczne i wilgotność pokojowa) i podwyższonej temperatury na trwałość kompozytów C-C interkalowanych chlorkiem miedzi (II). Do otrzymania kompozytów węglowych użyto dwóch rodzajów włókien grafitowych P-120 i K-1100 różniących się parametrami struktury (L_a , L_c). Natomiast jako prekursor osnowy węglowej zastosowano żywicę fenolowo-formaldehydową i pak mezofazowy. Próbkę kompozytów przed procesem interkalacji były poddane wysokotemperaturowej obróbce w temperaturze 2150°C. Z przeprowadzonych badań wynika, że rodzaj zastosowanego prekursora osnowy węglowej nie ma wpływu na trwałość kompozytów C-C interkalowanych CuCl_2 . Natomiast rodzaj zastosowanych włókien węglowych w dużej mierze determinuje ich trwałość. Kompozyty otrzymane na bazie włókien K-1100 charakteryzują się wyższą trwałością niż kompozyty z włóknami P-120. Wyższa trwałość kompozytów z włóknami K-1100 wiąże się z tym, że większe przestrzenie międzywarstwowe pozwalają na otrzymanie dłuższych łańcuchów interkalantu.

STABILITY OF CARBON-CARBON COMPOSITES INTERCALATED WITH COPPER (II) CHLORIDE

In this work, the influence of dry air (moisture - free air), ambient air, temperature and distilled water bath on stability of intercalated C-C composites has been analyzed. Stability of intercalated composites was determined in term's relative change of resistivity, measured in time.

To prepare the C-C composites two kinds of pitch-based fibres were used: P-120 and K-1100. Both types of fibres differed from each other in parameters of crystal structure (Tab. 1). As precursors of composite of matrices, phenol-formaldehyde resin (Z) and mesophase pitch (PAK), were used. After initial carbonisation, the carbon matrix was heated to 2150°C to improve ability to intercalation. Three kinds of composites, with two directional reinforcement (2D), P/Z, K/Z and K/PAK were prepared. Parameters of crystal structure have showed in Table 1. All carbon samples were intercalated with copper (II) chloride. Kind of samples and their resistivity after intercalation have shown in Table 2.

Studies in dry air (Fig. 1) have showed that the highest changes in resistance occurred for composites with fibres P-120. For composites with fibres K-1100 the changes in resistance weren't observed. During measurements in ambient air, the relative changes of resistance were generally higher (Fig. 2). A kind of fibre, which was used, has an impact on stability. High stability of composite reinforced with K-1100 results from its well ordered crystalline structure.

Thermogravimetric analyses showed that the composites with fibres K-1100 had lower mass changes than the composites with fibres P-120 (Fig. 3, Tab. 3). No mass changes were observed up to 400°C, for the composites with fibres K-1100 intercalated with CuCl_2 . In all range of temperature the mass losses for these composites were from 14% to 16%, independently from the precursor of matrix. On the other hand, the composites with fibres P-120 undergo deintercalation even after slight increasing of temperature. In this case total mass losses have gained the value of 50%.

WSTĘP

Obszar zastosowań materiałów węglowych w postaci włókien i kompozytów grafitu jest wyjątkowo szeroki i ciągle poszerza się. Stosowane są one m.in. w elektrotechnice, przemyśle elektrochemicznym, metalurgicznym, w technice kosmicznej i lotniczej, w produkcji wyczynowego sprzętu sportowego, a także w przemyśle jądrowym. W tych dziedzinach wykorzystuje się korzystne właściwości materiałów węglowych, jak: wysokie przewodnictwo elektryczne, mała gęstość, duża wytrzymałość i moduł Younga, a w przypadku kompozytów z udziałem włókien węglowych ich właściwości konstrukcyjne [1-4].

Nowe możliwości wykorzystania materiałów węglowych w postaci włókien węglowych i grafitowych związane są z ich właściwościami elektrycznymi. W przypadku tych materiałów istnieje bowiem możliwość zwiększenia ich przewodnictwa elektrycznego poprzez modyfikację ich struktury w wyniku procesu interkalacji [5]. Proces interkalacji polega na wprowadzeniu obcych atomów lub cząsteczek pomiędzy płaszczyzny grafitowe [3, 6, 7]. Napotkano jednak trudności w przypadku próby uzyskania trwałych struktur związków interkalacyjnych. Trwałość materiałów interkalowanych zależy od wielu czynników, m.in. od ich struk-

¹ dr inż.

tury, mikrostruktury i rodzaju interkalantu. Trwałość włókien interkalowanych różnymi interkalantami, definiowana jako względna zmiana rezystancji w czasie, była badana szczegółowo w pracach [5, 8-10]. Jest to zagadnienie niezwykle ważne ze względu na możliwe praktyczne zastosowania. Można tutaj wymienić wykorzystanie interkalowanych materiałów węglowych w postaci kompozytów w tzw. akumulatorach ciepła reakcji chemicznej [11].

Jednym z podstawowych warunków, jakie muszą spełniać materiały węglowe, aby można je było poddać procesowi interkalacji, jest ich budowa krystaliczna, która powinna być zbliżona do budowy grafitu naturalnego lub syntetycznego o wysokim uporządkowaniu przestrzennym [9, 12]. Badania nad modyfikacją włókien grafitowych są prowadzone na świecie od wielu lat i prezentowane w licznych pracach [2, 5, 13-15]. W znacznie mniejszym stopniu prowadzone są badania nad modyfikacją kompozytów węglowych.

Celem tej pracy było określenie trwałości struktury kompozytów węglowych modyfikowanych drogą interkalacji. Materiały takie w porównaniu do grafitu czy też do włókien węglowych znacznie trudniej ulegają procesowi interkalacji, ze względu na ich skomplikowaną budowę wewnętrzną. W tej pracy skupiono się na ocenie trwałości kompozytów interkalowanych CuCl_2 . W procesie interkalacji chlorek ten tworzy tzw. akceptorowy związek grafitu. Wybór tego związku był podyktowany między innymi faktem, że grafit interkalowany tworzy stosunkowo trwałą strukturę, a proces interkalacji nie jest trudny eksperymentalnie. Wybór CuCl_2 podyktowany był także względami ekonomicznymi (związek chlorku miedzi (II) jest tani).

MATERIAŁY I METODY BADANIA

Materiały

W pracy wykorzystano włókna grafitowe o oznaczeniach katalogowych producenta P-120 i K-1100 (AMOCO PERFORMANCE PRODUCT) oraz kompozyty węgiel-węgiel (C-C). W celu otrzymania kompozytów C-C włókna grafitowe P-120 i K-1100 nasycono prekursorem osnowy, a następnie poddano procesowi zwęglania w temperaturze 1000°C . Tak przygotowane próbki poddano procesowi wysokotemperaturowej obróbki

w temperaturze 2150°C . Otrzymano trzy rodzaje próbek kompozytów P/Z, K/Z i K/PAK o wzmocnieniu dwukierunkowym (2D), które różniły się między sobą rodzajem zastosowanych włókien i osnowy. W kompozycie P/Z jako składnik wzmacniający zastosowano włókna P-120, a osnowę stanowił węgiel pochodzący z rozkładu żywicy fenolowo-formaldehydowej (f-f), w kompozytach K/Z i K/PAK jako składnik wzmacniający były zastosowane włókna K-1100, a osnowę stanowił odpowiednio węgiel

pochodzący z rozkładu żywicy f-f i węgiel otrzymany z rozkładu paku mezofazowego.

W tabeli 1 przedstawiono parametry struktury materiałów nieinterkalowanych. Dla porównania zamieszczono również parametry krystalograficzne grafitu naturalnego.

TABELA 1. Odległości międzypłaszczyznowe (d_{002}) i wielkości kryształitów (L_c i L_a)

TABLE 1. Interplanar distances (d_{002}) and crystallites size (L_c i L_a)

Materiał	d_{002} nm	L_c nm	L_a nm
Grafit naturalny*	0,335	120÷300	270
P-120	0,337	22,6	67,3
K-1100	0,337	53,5	79,8
P/Z	0,342	12,3	-
K/Z	0,340	14,3	-
K/PAK	0,340	24,3	-

* dane literaturowe [1]

Włókna grafitowe i próbki kompozytów C-C, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 2, interkalowano chlorkiem miedzi (II). Przed procesem interkalacji związek CuCl_2 wymagał specjalnego przygotowania, gdyż jest to proszek silnie higroskopijny. Usuwanie wilgoci z interkalantu odbywało się w piecu próżniowym w temperaturze 120°C przez 24÷30 godzin. Tak przygotowany proszek umieszczano w kwarcowej łódce, a na nim układano próbkę węglową. Zastosowano metodę transportu interkalantu poprzez fazę gazową w układzie otwarcie przepływowym. Metoda ta polegała na ogrzewaniu materiału węglowego i chlorku metalu w obecności gazowego chloru. Reakcję interkalacji przeprowadzano w temperaturze 480°C w ciągu około 8 godzin. Warunki interkalacji zostały dobrane na podstawie wcześniej prowadzonych badań [20]. Otrzymane produkty były bogate w chlorek miedzi, którego nadmiar usuwano z powierzchni próbki drogą płukania alkoholem etylowym.

TABELA 2. Charakterystyka próbek otrzymanych po procesie interkalacji

TABLE 2. Characteristics of the samples after intercalation process

Nazwa próbek	Charakterystyka próbek	Interkalant	ρ $\mu\Omega\text{m}$
P- CuCl_2	Włókno P-120	CuCl_2	$0,28 \pm 0,07$
K- CuCl_2	Włókno K-1100		$0,22 \pm 0,06$
P/Z- CuCl_2	Włókno P-120, osnowa węglowa z rozkładu żywicy fenolowo-formaldehydowej		$8840 \pm 26,5$

K/Z-CuCl ₂	Włókno K-1100, osnowa węglowa z rozkładu żywicy fenolowo-formaldehydowej	2374 ± 16,8
K/PAK-CuCl ₂	Włókno K-1100, osnowa węglowa z rozkładu paku mezofazowego	2286 ± 24,5

Metody badania trwałości interkalowanych włókien grafitowych

Zmiany strukturalne kompozytów C-C interkalowanych CuCl₂, w wyniku działania suchego powietrza i warunków atmosferycznych, badano poprzez pomiar wartości rezystancji. Pomiaru tego dokonano metodą czteropunktową, nanosząc na kompozytowe próbki elektrody miedziane i przyklejając je do powierzchni płytki specjalnym klejem przewodzącym na bazie srebra. Dla każdego rodzaju kompozytu wykonywano 5 pojedynczych pomiarów, na podstawie których wyznaczono wartości średnie. Trwałość związków interkalacyjnych określano na podstawie zmian rezystancji. Wykonano również pomiary termogravimetryczne TG.

Suche powietrze

Przygotowane próbki umieszczano w eksykatorze. Pomiar rezystancji był wykonywany bezpośrednio po wyjęciu kompozytów z eksykatora w temperaturze pokojowej.

Warunki atmosferyczne

Warunki otoczenia zapewniały swobodny dostęp wilgoci z powietrza, w temperaturze pokojowej.

Końcowe wyniki przedstawiono w postaci zależności względnej zmiany rezystancji (R_n/R_0 , gdzie R_0 jest rezystancją wyjściową danego włókna czy kompozytu, a R_n - rezystancją mierzoną po n dniach) w funkcji czasu.

TG

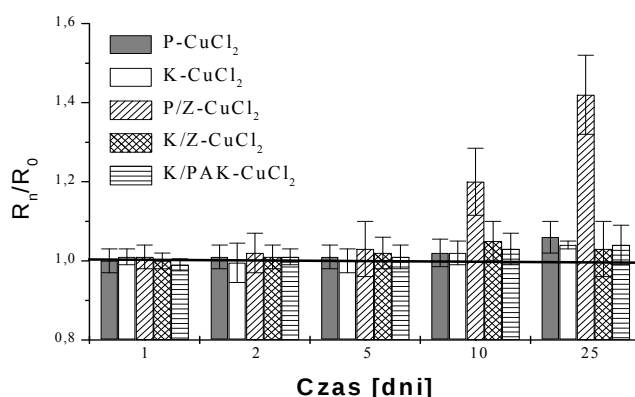
Pomiary termogravimetryczne przeprowadzono w atmosferze argonu, porównując masę próbki badanej i próbki odniesienia. Jako próbkę odniesienia użyto Al₂O₃. Próbki ogrzewano do temperatury 500°C z prędkością 1°C/min. Masa próbek użytych do pomiarów wynosiła 50 mg.

WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Wyniki badań trwałości kompozytów w warunkach suchego powietrza i wilgoci przedstawiono w postaci diagramu na rysunkach 1 i 2. Dla porównania zamieszczono również wyniki zmian względnej rezystancji dla włókien P-120 i K-1100 interkalowanych CuCl₂.

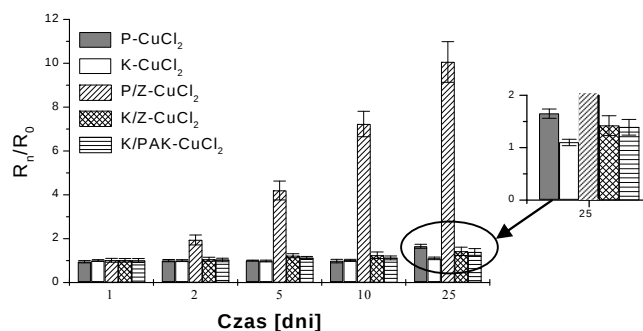
Z badań przeprowadzonych w warunkach suchego powietrza wynika, że największe zmiany rezystancji, a przy tym najmniej trwałe są próbki kompozytów P/Z-CuCl₂. Dla tych kompozytów wraz ze wzrostem

czasu istotnie wzrasta ich rezystancja. Dla pozostałych próbek nie zaobserwowano znaczących zmian względnej rezystancji. Ten niewielki wzrost rezystancji, ze wzrostem czasu, jest związany z pochłanianiem wilgoci podczas wykonywania pomiarów, jak również z obecnością niewielkiej ilości wilgoci w eksykatorze. Podobne rezultaty otrzymano w przypadku badania próbek w warunkach atmosferycznych. Zauważono, że największy wpływ na trwałość kompozytów mają zastosowane włókna grafitowe.



Rys. 1. Zmiany względnej rezystancji włókien i kompozytów węglowych interkalowanych CuCl₂, przetrzymywanych w warunkach suchego powietrza

Fig. 1. Changes of relative resistance of carbon fibres and carbon composites intercalated with CuCl₂ kept in dry air conditions



Rys. 2. Zmiany względnej rezystancji włókien i kompozytów węglowych interkalowanych CuCl₂, przetrzymywanych w warunkach atmosferycznych

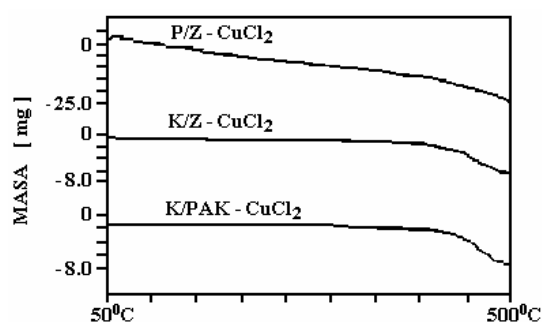
Fig. 2. Changes of relative resistance of carbon fibres and carbon composites intercalated with CuCl₂ kept in ambient air conditions

Jak wynika z badań dotyczących samych włókien, włókna K-1100 interkalowane charakteryzują się lepszymi właściwościami elektrycznymi i wyższą trwałością niż włókna P-120. Wiąże się to prawdopodobnie z różnicą w ich budowie, włókna K-1100 mają większe rozmiary krystalitów. Natomiast nie stwierdzono wpływu rodzaju zastosowanej osnowy na trwałość kompozytów interkalowanych CuCl₂.

Na rysunku 3 przedstawiono termogramy kompozytów interkalowanych chlorkiem miedzi (II). Wykreślone krzywe są zależnością zmiany masy pod wpływem temperatury w atmosferze argonu. Z krzywych TG i obli-

czonych na ich podstawie ubytków masy (tab. 3) wynika, że najbardziej odporne na działanie wysokiej temperatury są kompozyty otrzymane z włókien K-1100.

Dla kompozytu K/Z-CuCl₂ zauważalne straty masy pod wpływem temperatury mają miejsce dopiero w zakresie temperatur powyżej 400°C. Kompozyt K/PAK-CuCl₂ nie wykazuje istotnych zmian masy do temperatury około 430°C. Powyżej tej temperatury następuje jednak gwałtowny ubytek masy. W całym zakresie temperatur, w którym prowadzono badania, kompozyty otrzymane z włókien K-1100 tracą od 14 do 16% swojej masy, niezależnie od rodzaju zastosowanej osnowy.



Rys. 3. Krzywe TG przedstawiające zmiany masy kompozytów interkalowanych CuCl₂ względem temperatury

Fig. 3. TG curves showing mass losses of carbon composites intercalated with CuCl₂ versus temperature

TABELA 3. Całkowite straty masy kompozytów interkalowanych chlorkiem miedzi (II) po procesie obróbki termicznej w atmosferze argonu w zakresie temperatur 50÷500°C

TABLE 3. Total mass losses of composites intercalated with copper (II) chloride after heat treatment process in an argon atmosphere from 50 to 500°C

Rodzaj kompozytu	Straty masy %
P/Z-CuCl ₂	50
K/Z-CuCl ₂	16
K/PAK-CuCl ₂	14

Kompozyt P/Z-CuCl₂ otrzymany na bazie włókien P-120 charakteryzuje się dużymi stratami masy (~50%). Ten rodzaj kompozytu w całym zakresie wykazywał zmiany masy ze wzrostem temperatury, podczas gdy pozostałe kompozyty nie zmieniają swojej masy aż do temperatury ~400°C.

PODSUMOWANIE

Kompozyty z włóknami K-1100 charakteryzowały się znacznie większą trwałością niż kompozyty z włóknami P-120, niezależnie od rodzaju zastosowanej osnowy węglowej. Wskazują na to zarówno badania zmian rezystywności w warunkach suchego powietrza, w wa-

runkach atmosferycznych, jak i badania strat masy w atmosferze gazu obojętnego. Tego rodzaju kompozyty poddane obróbce cieplnej nie wykazywały zmian masy do temperatury 400°C, podczas gdy dla kompozytów z włóknami P-120 zaobserwowano w tym zakresie znaczące zmiany masy. Również porównanie trwałości określonej zmianami rezystancji w czasie wskazują na dużo wyższą trwałość kompozytów wzmacnianych włóknami K-1100. Te różnice można interpretować na podstawie różnic parametrów struktury dwóch analizowanych włókien. Z jednej strony lepsze uporządkowanie przestrzenne włókien K-1100 miało wpływ na proces (wyższe wartości parametrów kryształów) krystalizacji osnowy, a z drugiej same włókna w osnowie ulegają łatwej interkalacji. Wyższą trwałość kompozytów z włóknami K-1100 można zatem interpretować, podobnie jak w przypadku porównania samych włókien, że większe przestrzenie międzywarstwowe pozwalają na otrzymanie dłuższych łańcuchów interkalantu (związki interkalacyjne o strukturze wyspowej), dzięki czemu taka struktura z interkalantem jest trwalsza.

LITERATURA

- [1] Donnet J.B., Bansal R.Ch., Carbon Fibres, Marcel Dekker, New York-Basel 1990.
- [2] Gaier J.R., Slabe M.E., Stahl M., Effect of heat-treatment temperature of vapor-grown graphite fibres, II. Stability of their bromine intercalation compounds, Synthetic Metals 1989, 31, 241-249.
- [3] Gaier J.R., Slabe M.E., Shaffer N., Stability of the electrical resistivity of bromine, iodine monochloride, copper (II) chloride, and nickel (II) chloride intercalated pitch-based graphite fibres, Carbon 1988, 26, 3, 381-387.
- [4] Błażewicz S., Piekarczyk J., Chłopek J., Błocki J., Michałowski J., Stodulski M., Żychowski P., Effect on neutron irradiation on mechanical properties of graphite fibres-based composites, Carbon (przyjęte do druku).
- [5] Gaier J.R., Hambourger P.D., Slabe M.E., Effect of heat-treatment temperature of vapor-grown graphite fibres, I. Properties of their bromine intercalation compounds, Synthetic Metals 1989, 31, 229-240.
- [6] Ansare A., Meschi C., Flandrois S., Stability of graphite fibres intercalated with metal chlorides, Synthetic Metals 1988, 23, 455-460.
- [7] Shioya J., Matsubara H., Murakami S., Properties of AsF₅-intercalated vapor-grown graphite, Synthetic Metals 1986, 14, 113-123.
- [8] Oshima H., Woollam J.A., Yavrouian A., Metallic conductivity and air stability in copper chloride intercalated carbon fibres, Journal of Applied Physics 1982, 9220, 11-12, 53.
- [9] Touzain Ph., Bagga G.R., Błażewicz B., Electrical conductivity, mechanical properties and stability of intercalated graphite fibres, Synthetic Metals 1987, 18, 565-572.
- [10] Gaier J.R., A comparison of the bromination dynamics of various carbon and graphite fibres, Synthetic Metals 1987, 22, 15-22.
- [11] Błażewicz S., Macherzyńska B., Touzain Ph., Stodulski M., Badanie nad zastosowaniem kompozytów węglowych

- w akumulatorach ciepła reakcji chemicznej, Karbo 1999, 5, 185-188.
- [12] Gaier J.R., Jaworske D.A., Synthetic Metals 1985, 12, 525.
- [13] Chieu T.C., Dresselhaus M.S., Endo M., Moore A.W., Physics Rev. 1983, B 27, 3686.
- [14] Abrahams E., Anderson P.W., Licciardello D.C., Ramakrishnan T.V., Phys. Rev. Letters 1979, 42, 613.
- [15] Piraux L., Bayot V., Gonze X., Michenaud J.P., Physics Rev. 1987, B 36, 9045.
- [16] Błażewicz S., Otrzymywanie i modyfikacja fizyko-chemicznych właściwości włókien węglowych, Zeszyty Naukowe AGH, 1991.

Recenzent
Wacław Królikowski