Elektrochemische Intercalation und elektrische Leitfähigkeit von Graphitfasern

Electrochemical Intercalation and Electrical Conductivity of Graphite Fibers

J. O. Besenhard u. H. P. Fritz

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

H. Möhwald u. J. J. Nickl

Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Außenstelle Forschungslaboratorium für Festkörperchemie, Pelkovenstraße 148, D-8000 München 50

Z. Naturforsch. **33b**, 737–739 (1978); eingegangen am 14. April 1978

Graphite Fiber, Intercalation, Electrical Conductivity

Lamellar compounds of graphite fibers have been prepared by electrochemical intercalation. The dependence of the electrical resistance on the intercalate concentration was determined by a quasi simultaneous method. A factor 30 decrease of the relative fiber resistance was obtained with fluorosulfuric acid.

Einleitung

Durch die Untersuchungen von Rüdorff [1] und Ubbelohde [2–5] ist bekannt, daß die elektrische Leitfähigkeit von lamellaren Graphitverbindungen größer ist, als die von Graphit. Vogel [6] fand bei der Behandlung von Graphitfasern mit roter, rauchender HNO_3 eine Abnahme des spezifischen Widerstands von $7,5 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ auf $7 \times 10^{-5} \Omega \text{cm}$ – also etwa um den Faktor 10.

In der vorliegenden Arbeit wird über die elektrochemische Intercalation von Graphitfasern mit sehr hohem Elastizitätsmodul in starken Säuren berichtet; dabei interessierte insbesondere der Zusammenhang zwischen Intercalationsgrad und elektrischer Leitfähigkeit.

Verwendet wurden die handelsüblichen Graphitfasern Celion® GY 70 der Fa. Celanese, USA (E-Modul = $5,17 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$) und Thornel® 50 der Fa. Union Carbide, USA (E-Modul = $4 \times 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$).

Die Einlagerung und die anschließende Widerstandsmessung erfolgte bei Raumtemperatur an 3–4 cm langen Einzelfasern; dazu wurden diese U-förmig an Cu-Stäben kontaktiert und die Kontaktstellen anschließend galvanisch vergoldet.

Zur Einstellung bestimmter Intercalationsstufen wurden die Fasern mit 2 μA Gleichstrom anodisch oxidiert, wobei Pt als Gegenelektrode diente. Mit dieser Methode lassen sich, wie bekannt, auch sehr kleine Einlagerungsgrade bequem präparieren [3, 7].

Die Intercalation wurde periodisch unterbrochen (Wechselschalter) und der Faserwiderstand praktisch totzeitfrei über den Spannungsabfall bei 10 μA Gleichstrom bestimmt.

Testmessungen ergaben, daß bei dieser Methode der Stromfluß über den Elektrolyten vernachlässigbar ist, so daß der Widerstand der Fasern direkt in der Elektrolytlösung bestimmt werden konnte.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, daß die verwendeten Fasern keineswegs rund und einheitlich im Querschnitt waren; auf eine Angabe des spezifischen elektrischen Widerstands ist daher verzichtet worden*.

Die Meßergebnisse werden dargestellt durch die Abhängigkeit des relativen Faserwiderstands R/R_0 von der massennormierten Ladungsmenge Q_{normiert} . Damit ist gewährleistet, daß ein bestimmtes Q_{normiert} für alle untersuchten Fasern einen bestimmten Intercalationsgrad wiedergibt (Abbn. 1 u. 2). Die Massen der Einzelfasern waren nicht hinreichend genau zu bestimmen, weshalb auf den massenproportionalen Faktor l^2/R_0 (l = Faserlänge, R_0 = Widerstand der Ausgangsfaser) normiert wurde.

Ergebnisse und Diskussion

Abb. 1 zeigt den Verlauf von R/R_0 in Abhängigkeit von Q_{normiert} für Celion® GY 70 in ca. 96-proz. H_2SO_4 .

* Bei einem typischen Querschnitt von $7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ für Celion® GY 70 errechnet sich der spezifische Widerstand zu ca. $7 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$.

Abb. 1. Relativer Widerstand von Celion® GY 70 in Abhängigkeit von Q_{normiert} .

Charakteristisch ist der sehr steile Abfall von R/R_0 bei kleinem Einlagerungsgrad. Eine Abschätzung zeigt, daß für ca. 96-proz. H_2SO_4 und 100-proz. FSO_3H (Abb. 2, Kurve (3)) eine Erniedrigung von R/R_0 auf die Hälfte des Anfangswertes bereits bei einem Verhältnis von C-Atomen/Intercalat = 1500:1 erreicht wird; das entspricht einer Einlage-

Abb. 2. Relativer Widerstand von Celion® GY 70 in Abhängigkeit vom Intercalationsgrad (doppelt logarithmisch); Elektrolyt = (1) ca. 96-proz. H_2SO_4 , (2) 70-proz. H_2SO_4 , (3) 100-proz. FSO_3H .

rungsdichte von ca. 7×10^{19} Anionen pro cm^3 . Ein linearer Zusammenhang zwischen Anionendichte und dem relativen Widerstand R/R_0 besteht nicht, vielmehr strebt R/R_0 mit zunehmendem Einlagerungsgrad einem Sättigungswert zu.

In Abb. 2 ist R/R_0 gegen Q_{normiert} doppelt logarithmisch aufgetragen.

In dieser Darstellungsweise erhält man im Falle von nichtwasserfreien Säuren ein deutliches Minimum; dieses liegt für ca. 96-proz. H_2SO_4 im Bereich von $\text{C}_{24}^+\text{HSO}_4^-$ (= 1. Stufe) und für 70-proz. H_2SO_4 bei einem niedrigeren Einlagerungsgrad. Das läßt sich dahingehend erklären, daß anfänglich intercaliert wird und nach Durchlaufen des Minimums die Bildung von „Graphitoxid“ einsetzt. Dieses Minimum tritt nicht auf bei 100-proz. FSO_3H ; hier ist kein Wasser vorhanden, das zur Bildung von „Graphitoxid“ notwendig ist. Mit abnehmender Säurekonzentration wird dieses Minimum früher beobachtet (Abb. 2, Kurve (2)), da die Hydrolyse des Graphitsalzes nach

entsprechend früher einsetzt [3].

Die größte Widerstandsänderung wurde bei wasserfreiem FSO_3H als Elektrolyt gefunden; hier ergab sich ein Verhältnis $R_0/R_{\text{min}} = 30$.

Weitere Ergebnisse zeigt die Tabelle:

Elektrolyt		R_0/R_{min}
H_2SO_4	ca. 100-proz.	23
H_2SO_4	ca. 96-proz.	23–25
H_2SO_4	90-proz.	23
H_2SO_4	80-proz.	16
H_2SO_4	70-proz.	15
HClO_4	70-proz.	13
FSO_3H	100-proz.	30–33
HNO_3	100-proz.	19
$\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$	100-proz.	20

Aus dieser Zusammenstellung läßt sich entnehmen, daß im Falle der Schwefelsäure in einem Konzentrationsbereich von 100–90% Säure praktisch derselbe Wert für R_0/R_{min} erhalten wird.

Für die Thornel® 50-Faser wurden ähnliche Werte für R_0/R_{min} gefunden, allerdings liegt der spez. Widerstand der Ausgangsfaser bereits um etwa den Faktor 3 höher als bei Celion® GY 70.

Bei allen Intercalationsversuchen wurde beobachtet, daß sich die mechanischen Eigenschaften und

der Durchmesser der Faser nur geringfügig ändern. Da die Dichte von Celion® GY 70 etwa $1,6 \text{ g cm}^{-3}$ beträgt (Graphit $2,25 \text{ g cm}^{-3}$), ist anzunehmen, daß durch die Schichtaufweitung vorwiegend innere Hohlräume aufgefüllt werden.

Verwendet man organische Elektrolytlösungen, so werden bei der elektrochemischen Oxidation (Einlagerung von Anionen) bzw. Reduktion (Ein-

lagerung von Kationen) ebenfalls erhebliche Widerstandsniedrigungen gefunden. Hierüber und über die Abhängigkeit der Einlagerung vom Elastizitätsmodul der Faser wird demnächst berichtet.

Herrn Dr. A. Lerf, Zentralinstitut für Tieftemperaturforschung der Bayerischen Akademie der Wissenschaften in Garching, danken wir für viele anregende Diskussionsbeiträge.

[1] W. Rüdoff, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Vol. I, Academic Press Inc., New York 1959.

[2] A. R. Ubbelohde u. F. A. Lewis, *Graphite and its Crystal Compounds*, Oxford University Press, Oxford 1960.

[3] M. J. Bottomley, G. S. Parry, A. R. Ubbelohde u. D. A. Young, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5674.

[4] A. R. Ubbelohde, *Carbon* **14**, 1 (1976).

[5] A. R. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc. A*, **309**, 297 (1969).

[6] F. L. Vogel, *Carbon* **14**, 175 (1976).

[7] J. O. Besenhard, *Carbon* **14**, 111 (1976).