

# 物理学与新型(功能)材料专题系列介绍 (IV)

## 插层化合物的研究与进展

陈 难 先

(北京科技大学应用物理系, 北京 100083)

文章阐述了插层化合物的结构性质和物理性质, 也说明了插层化合物尤其是石墨插层化合物的广泛的潜在应用。

### Abstract

Progress in the research on intercalation compounds during the past ten years is briefly presented. The exotic structural and physical properties of intercalation compounds, in particular, for the graphite intercalation compounds are described with simple physical explanations. Potential applications are also presented.

在石墨和过渡金属二硫族化合物这一类具有层状结构的物质中, 层片(slab)内原子间的结合比较紧, 而层片之间的结合相当疏松。因此, 通过蒸气吸附、浸泡、电化学作用等方法, 可以在这些层片之间插入外来原子层或分子层, 像千层糕似的, 形成插层化合物 (intercalation compounds)。

以石墨为例, 每一层片只包含一个碳原子层(图 1)。碳原子在层片内以共价键结合成密排的六角网面, 在层与层之间则以微弱的范德瓦耳斯力形成 ABABAB...或 ABCABC...的

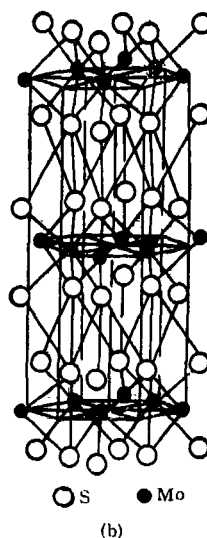
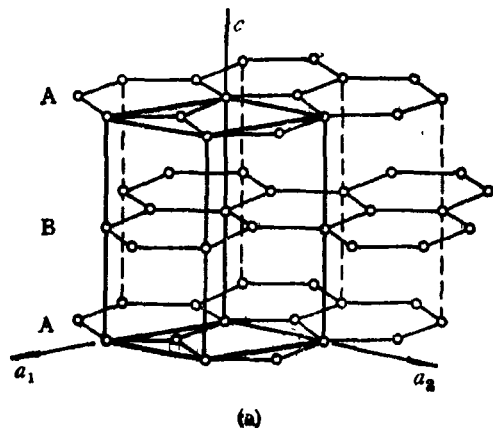


图 1 (a) ABAB 堆垒的石墨结构; (b) MoS<sub>2</sub> 结构

堆垒 (stacking)。在这些碳原子层片之间既可以规则地插入碱金属原子层(如 Li, K), 亦可插入氟化物分子层(如 AsF<sub>3</sub>), 这就形成了石墨插层化合物。插入层原子中的电子转移到碳层去的, 称作施主型的, 相反称作受主型。到目前为止, 已经发现上百种石墨插层化合物。X光实验表明, 每隔一定数目的碳层才匹配一个外来

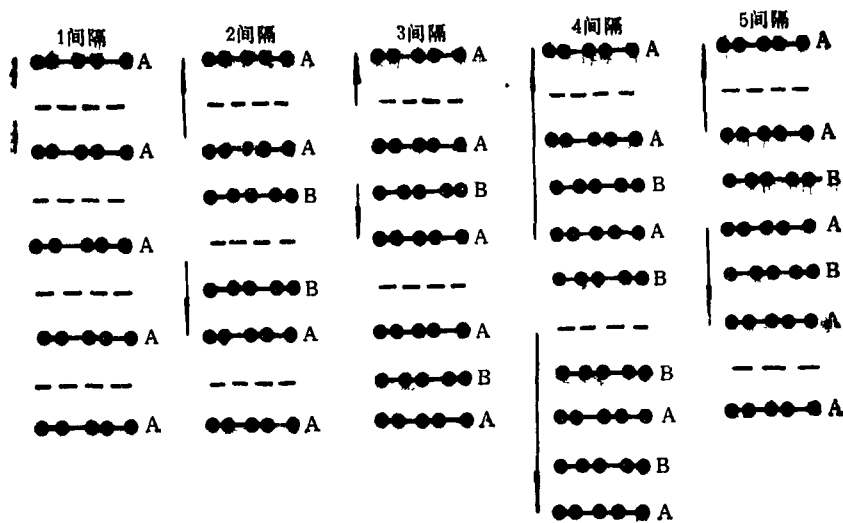


图2 石墨插层化合物中的间隔插入现象

插入层,这叫插入的间隔现象(staging)如图2. 间隔为 $n$ 的插层化合物称为 $n$ 间隔的,或 $n$ 阶的. 在插层化合物中,插入层上下两侧最紧邻的两个石墨层片的堆垒已经不是原来的AB或BA了,而是AA或BB. 如果把插入层看成一个“准”石墨层片,则这三片的堆垒又成了A“B”A或B“A”B了. 石墨层片的堆垒次序与插入间隔现象一起,形成非常有趣的长程有序现象. 这点和超晶格极其相似,只是制备费用低廉得多.

上述现象在其它层状物质所形成的插层化合物中也一样存在,只是基体层片往往包含好几个原子层而已. 一般来说,在 $n$ 间隔插层化合物中,每隔 $n$ 个基体层片才有一层插入层.

插层化合物的发现已有上百年的历史. 在1841年, C. Schafhautl 将石墨浸入硫酸和硝酸的混合液中,发现沿垂直于解理面方向上石墨的膨胀几乎达到原来的两倍. 本世纪30年代初, X线物相鉴定技术已颇完善,石墨的碱金属插层化合物的结构已由衍射照片确定. 60年代开始,人们期望从各向异性材料中寻找具备特性能的材料和发现物理上的新效应. 插层化合物在高导电、高能电池、储氢、催化等各方面都显示出潜在的巨大的实用性,而且可以通过改变插入物成分和数量来控制,因此受到

化工、电工、宇航、核工业等行业的关注. 与此同时,这些材料所展现的二维相变、二维超导、公度-非公度转变、半金属-金属转变、半导体-绝缘体转变等也为物理、化学等基础学科提出了新课题. 1975年美国宾夕法尼亚大学的Vogel教授发现,石墨的五氟化砷插层化合物沿层面的电导可调到与铜银相匹敌的程度,因此在美国、英国、日本、法国等国家掀起了研究石墨插层化合物的高潮. 80年代,这种研究已在全世界蓬勃发展,各国科学家通过一系列细致的基础研究,已发现了各种插层化合物的多种特异功能,并开始实际应用的开发.

## 一、插层化合物的重要用途

### 1. 导电性强,被称为“合成金属”的石墨插层化合物

石墨材料原来是一种半金属,其沿层面方向的电导率约为  $2.5 \times 10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ; 插入外来层后,由于电荷转移使载流子浓度大大增加而提高了电导. 电子从外来层向石墨层转移时,称施主型插层化合物,这时石墨层中电子电导增高,像  $\text{LiC}_6$ ,  $\text{KC}_8$  等; 电子从石墨层转移到外来层,则称受主型插层化合物,这时石墨层中的空穴电导大为增加(图3). 在石墨中插入五

氟化锑 ( $\text{SbF}_3$ ) 可使石墨沿层面方向电导提高 40 倍而达到  $10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。与铜相比,不但电导高,而且比重小、资源富、基体又不易氧化。因此,石墨插层后制成的这种合成金属被认为是新的电工革命的前奏。

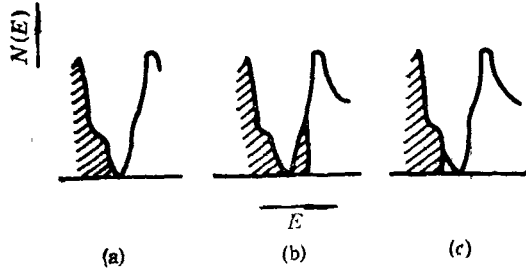


图 3 两类石墨插层化合物  
(a) 作为金属的石墨; (b) 施主型插层化合物;  
(c) 受主型插层化合物

图 3 中考虑了电荷转移对载流子浓度的影响,并未考虑插层对载流子散射机构的影响。当时 Vogeli 就只根据这个图像,认为大的电离率应对应大的电导率。他想到用强酸  $\text{SbF}_3$  和  $\text{AsF}_5$  作为插入物,认为这种强氧化剂可以较多地从石墨中析出电子,这等于在石墨结构中增加大量空穴。至于为什么二间隔  $\text{AsF}_5$  插层化合物电导率高达  $10^6 \text{S/m}$ ,则是由于散射的弛豫时间较长,这可由反射测量表明。但这种材料的剧毒是令人担忧的。

石墨插层化合物作为高导电材料,主要有插层化合物粉末取向型和纤维插层型两种。前者将粉末状石墨插层化合物放在铜管中,经过挤压与多次冷拔而成导电线材,其中粉末在冷拔过程中自动取向,使层面方面与线轴基本平行;后者以石墨纤维为原料,然后用浸泡或蒸发等方法进行插层,这种方法较有工业化前途。

对石墨纤维插层化合物的主要要求是化学稳定和热稳定。像  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{SbCl}_5$  的石墨插层化合物在空气中就相当稳定,目前研究得亦较多。另外,用增固剂发挥纤维的强度特性,解决粉末插层材料接头处的腐蚀等还需进一步研究。

上面说的多是半金属的石墨到合成金属的转变。其他层状材料的插层化合物几乎只有施

主型的,但可以导致半导体到金属、金属到绝缘体这些变化。图 4 就是一个例子,这是二硫化钛与它的一间隔 Li 插层化合物电子能态密度的比较,由此可看出插层使半导体变成了金属。

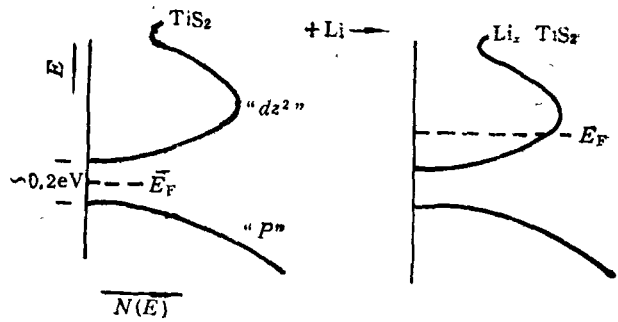


图 4 半导体  $\text{TiS}_2$  插入 Li 原子层后变成了金属

最近以色列 Hebrew 大学的科学家在常温下用氟与石墨做成导电材料试验成功,电导率增大十倍以上。先在石墨中加入少量的氟化氢,或五氟化砷,然后再吸入氟。这使氟的 F—F 键发生极化,极化后的氟嵌入碳层从中吸收电子。结果,碳层的空穴电导率随氟的增加而增加。到了氟—碳键形成,电导率就突然下降,成了绝缘体。前面一种氟化石墨有希望作成廉价导电材料。后面一种在真空或还原气氛中,润滑性能不变,是比石墨更好的润滑剂。

## 2. 高比能电池材料

将一些插层化合物压成一定形状,即可充

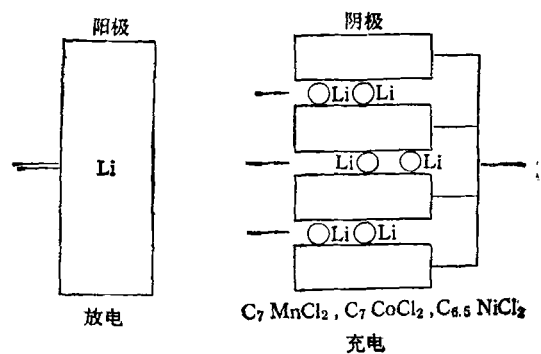
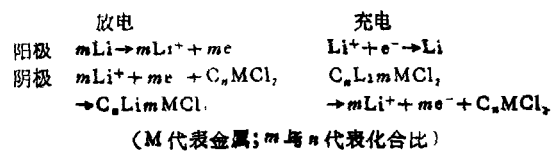


图 5 插层化合物锂电池工作原理



作电池阴极,例如  $\text{TiS}_2$  的粉末,还有含  $\text{C}_7\text{Mn}\cdot\text{Cl}_2$ ,  $\text{C}_7\text{CoCl}_2$ ,  $\text{C}_6\text{NiCl}_2$  等过渡金属卤化物的石墨插层化合物粉末。有时需要与有机聚合物混合后压模成型。阳极一般可选金属 Li。在放电时, Li 的正离子从阳极出发通过电解质进入插层化合物的层隙中,形成新的插层化合物。Li 放出的电子则由外电路到达阴极,如图 5 所示。在充电时,层状物放出插层中的  $\text{Li}^+$ , 经由电解质回到阳极。在上述过程中,锂原子在插层化合物中的高迁移率和出入可逆性当然是十分重要的。十年前,实验室中不少人将  $\text{TiS}_2$  晶体作为阴极来做 Li 电池,能量密度理论值可达到  $480\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。与市面上高比能电池的  $100\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$  这数值相比,在军事、采矿照明等方面显然是有吸引力的。这种纽扣电池在 1978—1980 年间曾由 Exxon 公司生产投入市场。但充电次数不多,利润不高,被迫停止。这方面的研究还在继续不断地进行中,但多数已转向  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  等材料。

法国人最早做成石墨插层化合物的高能电池。过渡金属氯化物的石墨插层化合物与锂搭配也可做成电池,电池电压可达 2.5V 左右,电流密度最大值可达  $8\text{mA}/\text{cm}^2$ , 能量密度的理论值可高达  $650\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 。

还有一种高能电池是石墨-溴插层化合物  $\text{C}_{18}\text{Br}$  制成的浓差电池。浓差电池的两极的成分和结构相同。但是当两极温度不同时,两极含 Br 量会有差异而造成电极电压。对调电极,反应即沿逆向进行。这在某些特殊环境中是很有用的,如太阳能和工业废热的利用。

### 3. 氢气储运与同位素分离

插层过程可以是多步的。例如前面提到的电池材料中,有一种就是先在石墨中插入过渡金属氯化物,然后再插入锂。石墨-钾插层化合物  $\text{C}_{24}\text{K}$  在 75K 附近可以吸收大量的氢成为  $\text{C}_{24}\text{KH}_2$ 。这时材料本身几乎不膨胀,而此中氢原子的空间密度几乎和固体氢一样。 $\text{C}_{24}\text{K}$  吸附的氢气体积相当于其本身的三百倍,这是因为  $\text{C}_{24}\text{K}$  的插入层中钾原子排布稀疏,而钾原子的存在还有利于氢的插入,已有证据形成

$\text{K}^+\text{H}^-$ 。将  $\text{C}_{24}\text{KH}_2$  稍微加热或减压(抽真空),吸附的氢又可迅速释放。氢是未来的能源,它的污染小,能值高,但储存和运输比较困难。与普通的多孔材料相比,插层化合物的内表面积特别大,所以有如此高的吸附率。这对液体燃料,未来能源的利用将起十分重要的作用。

大家知道,氢有三种同位素:氢、氘和氚。后二者合称重氢,是合成重水的重要原料,在原子能工业中极其关键。由于氢气中重氢含量只有 0.02%,分离重氢十分困难。 $\text{C}_{24}\text{K}$  在吸附氢的过程中,重氢被浓缩,即吸附层中重氢的浓度是环境氢中的五倍。这样,重复吸附和脱附五次,插层中氢气含重氢大约可达 60%。这种同位素分离方法是很有前途的。

### 4. 催化剂

插层化合物的大面积的内表面有选择性的吸附作用,因此对许多有机反应有促进催化的明显效果。例如,  $\text{MoS}_2$  和  $\text{WS}_2$  的插层化合物已用来作石油加氢脱硫过程(hydrodesulfuration)的催化剂。石墨-钾插层化合物  $\text{C}_{24}\text{K}$  有吸附氢的特殊性能,因此对有机化合物的脱氢反应可起催化作用。又由于其内可有高浓度的氢,有机物可吸入插层与氢作用,这时对吸氢反应起了催化作用。例如在  $250^\circ\text{C}$  和  $100\text{atm}$  下,利用  $\text{C}_{24}\text{K}$  进行苯的加氢生成环己烷有高效率,成功地取代了从前的海绵状镍和铂。另外,石墨-溴插层化合物是一种选择性强和效率高的溴化剂。这些都大大提高了化学工业的生产效率。

## 二、插层化合物中的物理、化学问题

插层化合物的特殊结构不但导致了一系列重要的应用,而且导致了一系列物理上、化学上有趣的新课题。

### 1. 相变

前面已经指出,插层化合物的基体层片有复杂的长程有序结构,实际上插入层也有复杂的堆垛。例如  $\text{KC}_8$  中的钾层就有  $\alpha\beta\gamma\delta\alpha\beta\gamma\delta\cdots$  的堆垛,而  $\text{LiC}_6$  中锂层的堆垛就十分单--(图

6),即使在插入层内,原子排列也往往不同。图7所示是  $\text{LiC}_8$  中 Li 层与  $\text{KC}_8$  中 K 层的比较。

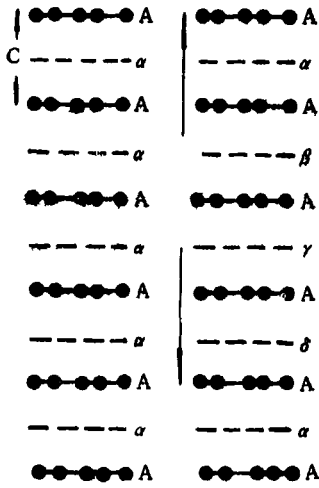


图6 插入层的堆垛方式不同的例子

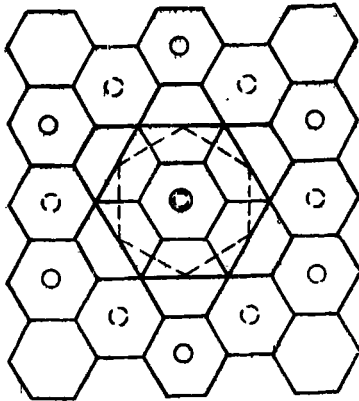


图7 一间隔石墨插层化合物  $\text{LiC}_8$  与  $\text{KC}_8$  之中 Li 原子 (○) 与 K 原子 (○) 的分布  
小六角形表示石墨中的碳层;大六角形中粗实线为  $\text{KC}_8$  晶胞,粗虚线则为  $\text{LiC}_8$ 。

实验上已发现,插入层内原子排布在温度高到一定程度但远小于石墨熔点时,即归于无序。一般把这称为二维熔解。以上这些结构变化主要由 X 线衍射分析确定。层内有序则多用到电子衍射。对于复杂分子插入物,它们在层内还有个空间取向的变化。

实验还表明,有时插入层与插入层之间的关联要比插入层与基体层片间的强得多。外来的插入层的热膨胀和基体层片相独立,前者远

比后者为大。因此,对一定的插入层来说,如果在某个温度下与基体层片有共同的周期性,即是公度的(commensurate),在温度变动后就变成非公度的了,这时不管怎样选取晶胞都不能同时包含整数个基体原子元胞和插层外来原子分子元胞,整个样品成了一个晶胞了。在公度-非公度变点,材料的许多性质失稳反常。四间隔的石墨-溴插层化合物  $\text{C}_{24}\text{Br}_2$  在  $69.05^\circ\text{C}$  发生公度到非公度的转变。这种非公度相比较特别,称为条纹畴(stripe domain)。实验表明,晶格常数在  $\sqrt{3}$  重叠合方向上仍保持公度,即在这一方向上周期长度是  $\sqrt{3}a_0$ 。但是在七重叠合方向上,晶格在局域上是公度的,在这范围内周期是  $b = 7a_0$ 。但每隔  $N$  个  $b$  就有一个  $2b/7$  的相移(图8)。随着温度的升高,  $N$  会下降,这意味着非公度性随之增强。

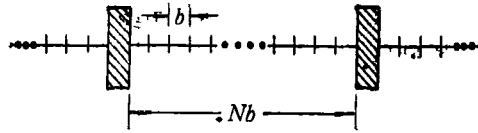


图8 条纹畴模型

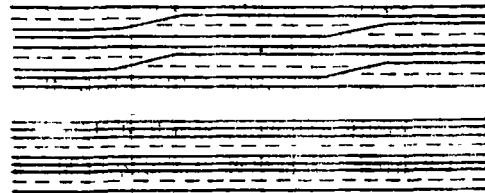


图9 一种从一间隔到三间隔的相变模型

还有一种相变中插入物的分子结构式有明显变化,例如把  $\text{SbCl}_3$  插入石墨后会导致  $\text{SbCl}_3$  和  $\text{SbCl}_2$  的构成。它们的取向也很复杂,而且较难测定。

这么丰富多彩的相变自然引起了人们广泛的注意。人们提出了各种各样的相变机制,例如图9所示就是插层化合物间隔数的变化机制模型。从一间隔到三间隔首先是插入物数量的减少,然后是基体层片的扭折,再一步是夹入物沿新插层的扩散及重新分布。

## 2. 导电与超导电性质

在石墨插层化合物中沿层面方向的电导可以调高 50 倍,这在技术界和科学界都是十分引人注意的,过去从刚带模型出发,从费米能高低的变化讨论了载流子密度的变化(图 3 和图 4)。对于简单的插层化合物,也考虑了费米面形状的影响,但对载流子散射机构的变化基本上缺乏讨论。在实验上,除了传统的测量以外还对光学谱测量作出低频外延讨论了电导。

应该指出,许多碱金属与层状材料构成的插层化合物不但是很好的“电子型”导体,也是很好的“快离子型”导体,例如  $\text{LiTiS}_2$ ,  $\text{AgTiS}_2$ ,  $\text{AgCrS}_2$  等。这些材料中  $\text{Li}^+$  的激活能只有 0.1eV 左右。当然也有插层后电导下降的情形。

在垂直于层片的方向上,不管是石墨插层化合物还是二硫族化合物的插层化合物,电导率的变化更大。一般来讲,施主型化合物电导率增高,受主型化合物电导率降低。在插层化合物中各向异性亦更显著,电导率平行于层片的分量  $\sigma_{\parallel}$  与垂直于层片的分量  $\sigma_{\perp}$  之比可达  $10^6$  比插层前的  $10^2$  增加近一万倍。这涉及到载流子密度,迁移率等许多问题。到目前为止,光学谱和电子能量损失谱测垂直于层片分量的实验仍然很困难,受主型插层化合物能带的计算开展得也很少。

插层化合物的超导性质亦是十分有趣。例如,二者都不具有超导性的石墨与钾生成的  $\text{KC}_8$  在 0.15K 表现出超导性,而且超导临界磁场是各向异性的。这或许是由于层内相干长度 ( $\sim 200\text{nm}$ ) 比层间方向的 ( $\sim 10\text{nm}$ ) 要长得多。更怪的是,为磁场平行于层片时  $\text{KC}_8$  是第二类超导体,当磁场垂直于层片时则成为第一类超导体。

$2\text{H-TaS}_2$  是一种超导金属,在插层后层片间隔变得很大,但仍保持超导性,这种现象使人想到,存在着起源于二维结构的超导性。这现象发现于目前的高温超导体之前。

另一有趣的事是关于超导合金  $\text{KHg}$  和  $\text{RbHg}$  的,把它们插入非超导体的石墨之中,间隔数愈大似乎应该有愈低的超导临界温度。可是实验表明,  $\text{C}_8\text{KHg}$  和  $\text{C}_8\text{RbHg}$  的临界温度

比  $\text{C}_4\text{KHg}$  和  $\text{C}_4\text{RbHg}$  都要高出一倍左右。

Frindt 做了一个很精巧的实验,去观测超导金属  $\text{NbSe}_2$  的临界温度随晶体厚度的变化。他发现直到一个单胞的厚度,临界温度仍有 5K 这么高。把这外延到单层的厚度所得到的临界温度为 4K 左右。对于  $2\text{H-TaS}_2$  也有差不多的值。

插层化合物在磁性、热传导、电荷密度波、快离子导电等许多方面都有许多有趣的问题在等待着研究和发展,这里不去一一叙述了。

### 三、插层化合物的合成工艺

到目前为止,还没有关于自然界中插层化合物的报道。插层化合物的人工合成方法很多,下面也是取几项主要的做一些介绍。

#### 1. 蒸气吸附法(汽相沉积扩散)

这主要用在石墨中以碱金属作为插入物的情况。一方面对石墨加热除气,另一方面制备金属蒸气(参见图 10)。连通二者经过数小时或数十小时,金属蒸气可被石墨吸收。改变蒸气压、石墨基体温度、连通时间等都可调节插层化合物的插层间隔数。具体反应速度与基体结构、插入物原子尺度、基体结晶取向度、缺陷浓度等都有关系的。随着间隔数的改变,石墨表面色泽也随之改变。这是石墨层内载流子密度变化而导致等离子振荡频率变化的结果。其他层状材料在插层过程中也有类似情况。

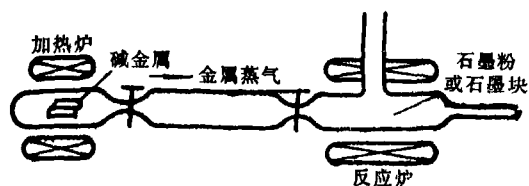


图 10 蒸气吸附法用双联管

有些情况下,在吸附预定插入物前首先要吸进点导引剂来减小激活能。前面提到的氢氟酸就是引进氟的导引剂。

#### 2. 浸泡法

用含有插入物的液体去浸泡层状材料也可

构成插层化合物。例如将石墨泡在 200°C 的  $SbCl_5$  液体中,即可生成石墨的  $SbCl_3$  插层化合物。有些情况下要将插入物溶在有机溶液中,然后去浸泡基体层状材料。例如,将一定量的溴溶解在酒精或二硫化碳中,然后浸泡石墨即可制成  $C_8Br$  或  $C_{24}Br$ 。将钠溶解在  $NH_3$  中 (-36°C),然后再将过渡金属二硫化化合物泡在其中即可生成钠插层化合物。这种方法比蒸气吸附法快,但溶剂也插了进去是个缺点。常常用热处理方法把溶剂原子再排除出去。

### 3. 电化学方法

一般将基体层状物质作为阴极。这方法能很快确定插层是否真正产生。要使插层化合物有高质量的晶态结构,都要有很低的电流密度,亦即使电化学的插层过程变得很慢。

总的来说,每一种方法都有自己的优点和缺点,而且它们都有一些共同的过程。首先是插入物在基体表面活化层片边缘,造成插入物的吸收。其次是插入和扩散。这里应注意基体材料本身结构中存在着许多通道。最后,插入物样品之间发生一定的化学反应。

从上面的一小部分情况可以看出,插层化

合物从材料的合成,结构性能的奇异,一直到广泛的潜在应用都受了科技界的关注。过去十年中,国际上不但经常召开专门的关于插层化合物会议,而且在物理、化学、材料、炭素等专业会议中都设置有关专题讨论,美、日、英、法许多著名科学家都投入了这项研究。近来由于基础性工作的不断深入,技术应用条件日臻完备,不少专利和公司应运而生,学术会议表面上反而不那么频繁。

我国过去几年来有不少单位在这方面开始探索,但多年来停留在起步阶段,需要集中一批力量做出一些突破性的工作,把有关材料的研究与技术应用结合起来。

- [1] F. L. Vogel, *J. Mat. Sci.*, 12(1977), 982.
- [2] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Advances Phys.*, 30(1981) 139.
- [3] S. A. Solin, *Adv. Chem. Phys.*, 40(1982), 455
- [4] A. D. Yoffe, *Solid State Ionics*, 10(1983), 59.
- [5] M. S. Dresselhaus 17th Biennial Conference on Carbon, Extended Abstract and Program, American Carbon Society, University Park, PA, (1985), 173.
- [6] M. Inagaki, *J. Mater. Res.*, 4-6(1989), 1560.

## 第六届全国电介质物理暨第二届全国工程电介质学术会议简讯

第六届全国电介质物理学术会议和第二届全国工程电介质学术会议于 1991 年 10 月 21—25 日在西安联合召开。会议由西安交通大学承办。参加会议的代表共 131 人,来自全国各地的大学、研究所和工厂等 50 余个单位。

会上共交流论文 119 篇(已汇编成论文集一本),内容涉及电介质理论、单晶、多晶(陶瓷)、聚合物薄膜、铁电液晶、生物电介质、电介质性质测试技术、电介质的工程应用等方面。会上作了七篇大会报告,着重介绍了功能陶瓷、工程电介质、驻极体、铁电液晶等的最新发展动向,对学科前沿领域进行了广泛交流,引起了与会者很大的兴趣。与会者还参观了西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室和电子材料与元器件专业实验室。

会议指出,电介质物理作为基础学科,需要加强电介质理论与实验研究;又基于电介质物理作为凝聚态

物理的一个分支,与材料科学相依相存,应加强与材料科学特别是电子材料与器件工程的联系,以促进电介质物理的发展。会议决定第七届全国电介质物理学术会议将于 1993 年在武汉召开,委托湖北大学筹办,会议还决定设立电介质物理专业委员会基金,进一步扩大与国际同行的学术联系。

会议认为,工程电介质领域是电介质理论研究与工程应用的桥梁,它与工程实际紧密结合,把工程应用中的物理问题提高到理论高度,用电介质理论指导生产实践,促进新材料、新工艺和新应用的发展。会议决定第三届全国工程电介质学术会议将于 1993 年在上海召开,委托上海交通大学筹办。会议还决定为工厂企业实行技术服务,举办专题学术研讨会等。

(孟中岩)