

# PAN基碳纤维在石墨化过程中的拉曼光谱

李东风<sup>1,2,3</sup>, 王浩静<sup>1</sup>, 王心葵<sup>1</sup>

1. 中国科学院炭材料重点实验室, 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西 太原 030001
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039
3. 邢台学院化学系, 河北 邢台 054001

**摘要** 采用激光拉曼光谱研究了 PAN 基碳纤维在石墨化(2 000~3 000 °C)过程中的结构变化; 比较了石墨化前后纤维表面和断面拉曼光谱特征。结果表明: 高温石墨化后, 碳纤维的一级拉曼光谱有 3 个峰(D, G 和 D'), 表征碳纤维结构有序程度的拉曼参数主要有 D 和 G 峰的半高宽(FWHM)、G 峰的拉曼位移和 D 与 G 峰的积分强度比  $R(I_D/I_G)$ 。随着热处理温度的提高, D 和 G 峰的半高宽、G 峰的拉曼位移和 R 值均逐渐减小, 即使经过 3 000 °C 高温处理后, D 峰仍然存在, R 值为 0.19, 说明纤维中仍存在无序结构。另外, R 值与纤维中石墨微晶的基面宽度  $L_a$  成反比, 石墨化后纤维取向性的增加使得表面和断面的拉曼光谱有明显的差异。因此, 可利用激光拉曼光谱来定量表征碳纤维的石墨化程度和取向。

**关键词** 拉曼光谱; 碳纤维; 微观结构; 取向

**中图分类号:** TQ342.743 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)11-2249-05

## 引言

早在 1970 年, Tuinstra 和 Koenig 就开始利用激光拉曼光谱对石墨和碳材料的结构进行了研究<sup>[1]</sup>。作为一种新的研究手段, 在过去的 30 多年间, 激光拉曼光谱在研究石墨、碳材料和石墨层间化合物的结构方面得到了广泛的应用和关注<sup>[2-8]</sup>。

碳材料拉曼光谱一级序区(First-order region)的频率范围为  $1\ 100\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$ 。在此范围内, 单晶石墨仅在  $1\ 575\text{ cm}^{-1}$  处有一特征谱线。该谱线是天然石墨所固有的, 属于石墨晶格面内 C—C 键的伸缩振动, 振动模式为  $E_{2g}$ , 通常被命名为 G(Graphite)谱线。其它碳材料的一级拉曼光谱中, 除了 G 谱线外, 随着石墨晶格缺陷、边缘无序排列和低对称结构的增加, 在  $1\ 360\text{ cm}^{-1}$  附近还有另外一个谱线, 属于石墨微晶的  $A_{1g}$  振动模式。该谱线被命名为 D(Defacts), 称为结构无序峰。随着碳材料结构有序程度的减小和石墨化程度的降低, D 谱线的强度逐渐增大, G 谱线的强度逐渐减小。在较低石墨化程度的碳材料中, D 谱线和 G 谱线发生交叠, D 谱线的强度甚至大于 G 谱线的强度。因此, 碳材料结构的有序性通常用代表无序结构的 D 线与石墨结构的 G 线的积

分强度比  $I_D/I_G$  来进行表征, 即用  $R=I_D/I_G$  来进行表征。

碳纤维是一种各向异性碳材料, 纤维中乱层石墨微晶的基面沿纤维轴择优取向。所以纤维中石墨微晶的大小和取向均会影响纤维的性能。本文利用拉曼光谱通过分峰拟合定量研究了 PAN 基碳纤维在石墨化(2 000~3 000 °C)过程中的结构变化。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料及样品的制备

采用日本东丽公司(TORAY)生产的 PAN 基碳纤维 T300-3K 丝为原材料, 主要力学性能: 拉伸强度为 3.53 GPa, 拉伸模量为 230 GPa, 伸长率 1.5%, 密度  $1.76\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

利用自行研制的石墨化炉, 在我所碳纤维石墨化中试平台上采用连续石墨化工艺制备样品。实验在惰性气体氩气氛下进行, 纤维在高温区的停留时间为 20 s, 并确保碳纤维在石墨化前后保持相同的走丝速度。石墨化温度范围为  $2\ 000\sim 3\ 000\text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 性能测试

Raman 散射在 Renishaw 公司的 RM1000 型光谱仪上进

收稿日期: 2006-06-28, 修订日期: 2006-10-06

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50333070), 武器装备重点基金项目(614002)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KGCX3-SWY-202)资助

作者简介: 李东风, 1963 年生, 中国科学院山西煤炭化学研究所博士研究生 e-mail: lidf6304@126.com

行测定, 室温、氮气保护, 以 514.5 nm  $\text{Ar}^+$  激光线为激发源。光谱仪连接 Olympus 显微镜, 采用反向散射于 50 倍镜头下测量。测量前利用硅晶片对光谱仪进行校正。连续扫描, 输出功率 4 mW, 积分时间 30 s, 激光在样品表面的光束直径为 1.5  $\mu\text{m}$ 。利用软件 Renishaw WiRE 对光谱进行分析, 仪器分辨率为 1.59  $\text{cm}^{-1}$ 。

纤维样品采用单丝进行测量, 其中纤维表面散射采用入射光垂直于纤维轴。断面散射采用入射光平行于纤维轴。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碳纤维的一级拉曼光谱

图 1 是碳纤维 T300 在不同石墨化温度处理下纤维表面的拉曼光谱。该光谱反映了在不同石墨化温度下纤维结构的变化。

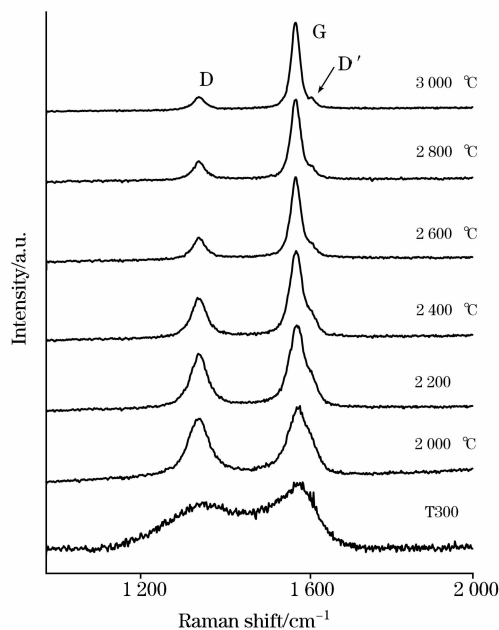


Fig. 1 The first-order Raman spectrum of PAN-based carbon fibers as a function of HTT

从图(图 1 中的 HHT 表示热处理温度)中可以明显看出: 在一级拉曼序区内纤维的拉曼光谱主要有两个明显的谱线: D 线和 G 线, 其中 D 线在 1 358  $\text{cm}^{-1}$  左右, 而 G 线在 1 586  $\text{cm}^{-1}$  附近。另外, 纤维在石墨化前后的拉曼光谱呈现出较大的变化。在原材料 T300 碳纤维的拉曼光谱中, D 线和 G 线的半高宽 (FWHM) 较宽, 且两谱线发生了严重的重叠, 2 000  $^{\circ}\text{C}$  热处理后, D 线和 G 线分开, 并随着石墨化温度的提高 G 线散射强度逐渐增大, D 线散射强度逐渐减小, D 线和 G 线的半高宽均逐渐减小。3 000  $^{\circ}\text{C}$  处理后, 代表无序结构的 D 线仍然存在, 而天然单晶石墨的拉曼一级光谱中却不存在 D 线, 说明 PAN 基碳纤维仍属难石墨化碳材料。

### 2.2 光谱的拟合及石墨化过程中光谱参数的变化

为了准确地描述纤维的光谱参数, 需要对纤维的光谱进行分峰拟合处理。如果按两个峰 D 和 G 进行拟合, 常常会忽

略一些肩峰的存在。在结构有序性高的碳材料(如石墨电极、核石墨材料等石墨化碳材料)中, 在比 G 线较高波数的一边(约 1 623  $\text{cm}^{-1}$ )有一个谱线, 称之为 D' [见图 1 和图 2(b)]。同 G 谱线一样, D' 也被认为是石墨微晶的  $\text{E}_{2g}$  振动模式<sup>[3]</sup>。该谱线在二维有序结构形成后会变弱, 而在高度石墨化材料中会消失<sup>[9, 10]</sup>。在结构有序性低的碳材料(如玻璃碳、碳黑等)中, 在 D 和 G 谱线的中间, 比 G 谱线低的波数的一边(约在 1 500  $\text{cm}^{-1}$  处)还有一个谱线, 称之为 D'' [见图 2(a)]。有关该谱线的起源, 目前还存在着争论, 有些研究者认为是由于无定型碳或某些官能团的存在而引起的, 如有机分子, 片段和官能团等<sup>[11, 12]</sup>, 而有的研究者认为是纯属结构上的一些因素<sup>[13]</sup>。

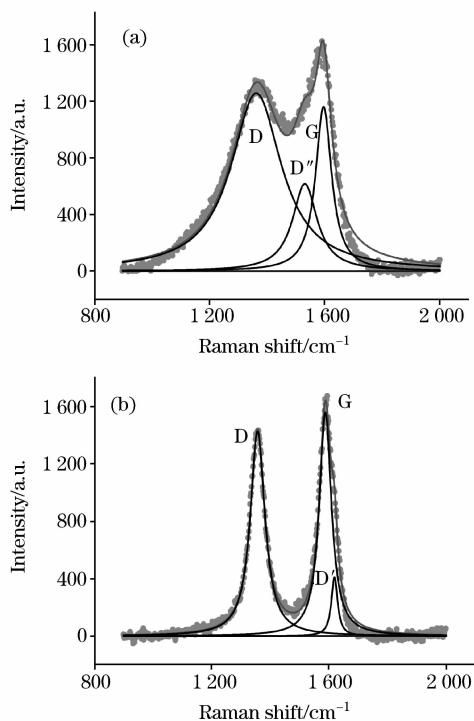


Fig. 2 Curve fitting of (a) T300 and (b) heat treated at 2 000  $^{\circ}\text{C}$

图 2 是 T300 碳纤维在 2 000  $^{\circ}\text{C}$  热处理前后的光谱拟合结果。表 1 列出了各样品按 Lorentz 曲线拟合后的光谱参数。从中可以明显看出: 纤维在 2 000  $^{\circ}\text{C}$  热处理前后, 其拉曼散射表现出明显的不同。由于原材料 T300 在制备过程中的碳化温度较低, 大约 1 300~1 500  $^{\circ}\text{C}$  左右, 纤维中仍含有约 7% 的非碳元素(主要是氮元素), 所以其结构有序程度较低。D 线和 G 线在较高波数出现, 其半高宽分别高达 246.4 和 74.5  $\text{cm}^{-1}$ , 代表纤维无序结构的 D 线与石墨结构的 G 线的积分强度比  $R (R = I_D/I_G)$  高达 3.63, 表示无定型碳和有机官能团的 D' 线(1 532  $\text{cm}^{-1}$ )与石墨结构的 G 线的积分强度比  $R'' (R'' = I_{D'}/I_G)$  为 0.69。2 000  $^{\circ}\text{C}$  热处理后, D 线和 G 线向低波数移动, 半高宽迅速减小为 56.9 和 51.1  $\text{cm}^{-1}$ 。R 为 0.96, 同时 D'' 谱线消失, D' 在 1 619.5  $\text{cm}^{-1}$  出现 [见图 2 (b)]。这是因为 2 000  $^{\circ}\text{C}$  处理后, 纤维中碳含量高达

99.31%，纤维中 7% 的非碳元素绝大部分已经逃逸，因此 D' 消失。与此同时，纤维中的二维石墨结构初步形成，D' 出现。

以上拉曼参数的变化说明：2 000 °C 热处理后，纤维的微观结构发生了很大的变化，纤维结构的有序性大为提高。

这还可以从 XRD 所测定的纤维中石墨微晶沿纤维轴方向的基面宽度  $L_a$  的数值加以证实(表 1)。T300 的  $L_a$  为 4.1 nm，而 2 000 °C 处理后  $L_a$  为 9.81 nm。

Table 1 Raman parameters of PAN-based carbon fibers with different heat treatment temperature

HTT /°C	D-line/cm <sup>-1</sup>		G-line/cm <sup>-1</sup>		D'-line/cm <sup>-1</sup>		R (Area)	$I_{D'}/I_D$ (Area)	$R'$ (Area)	$L_a$ /nm (XRD)
	Raman shift	FWHM	Raman shift	FWHM	Raman shift	FWHM				
T300	1 364.7	246.4	1 600.6	74.5			3.63			4.1
2 000	1 357.5	56.9	1 588.0	51.1	1 619.5	26.1	0.96	0.13	0.13	9.8
2 200	1 358.4	44.4	1 587.5	40.4	1 622.9	19.7	0.69	0.12	0.08	11.97
2 400	1 358.1	38.5	1 586.0	33.0	1 622.3	17.9	0.52	0.12	0.06	13.73
2 600	1 358.6	34.5	1 585.1	26.8	1 623.2	13.9	0.33	0.11	0.04	15.01
2 800	1 358.1	33.0	1 584.8	25.7	1 623.2	10.9	0.28	0.09	0.02	17.07
3 000	1 358.4	32.0	1 584.8	22.4	1 625.0	7.7	0.19	0.08	0.01	18.97

表 1 列出了碳纤维在不同石墨化温度处理后的拉曼光谱参数。其中  $R = I_D/I_G$ ， $R' = I_{D'}/I_G$ ， $R$  和  $R'$  均为积分强度比(面积比)。另外表中  $L_a$  的数值是利用广角 XRD 纤维衍射计算而得。从表中的数据可以看出：随着热处理温度从 2 000 °C 提高到 3 000 °C，纤维拉曼散射参数的变化主要表现在以下 4 个方面。

(1) 在拉曼位移方面，D 线基本保持不变，而 G 线减小，D' 线增大。

(2) 在谱线的半高宽(FWHM)方面，D、G 和 D' 均表现出逐渐减小的趋势(见图 3)。

(3) 在结构的有序程度方面， $R$  和  $R'$  均逐渐减小。

(4)  $I_{D'}/I_D$  逐渐减小，但变化幅度不大。说明 D' 随 D 有着相同的变化趋势。

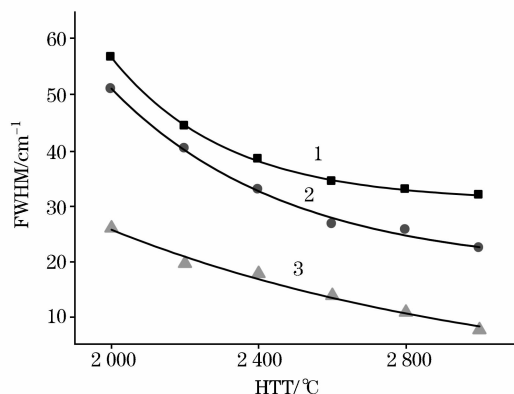


Fig. 3 Full widths at half-maximum intensity (FWHM) of the D, G and D' bands as a function of HTT

1: D-line; 2: G-line; 3: D'-line

图 4 是  $R$  值随石墨化温度的变化曲线。由于碳材料的一级拉曼光谱主要有 2 条谱线：代表无序结构的 D 和代表石墨结构的 G。2 条谱线的积分强度比  $R$  反映了纤维中微观结构的有序化程度。 $R$  越小，有序性越大， $R$  为 0 时，表示材料完全被石墨化，并具有单晶石墨结构。可以看出：随石墨化温度的提高，纤维微观结构的有序性逐步增大。说明石墨晶格

缺陷、边缘无序排列和低对称结构的碳组分逐渐减小，石墨化程度逐渐提高。另外，3 000 °C 处理后， $R$  的值为 0.19。说明纤维内部仍有乱层石墨结构存在。

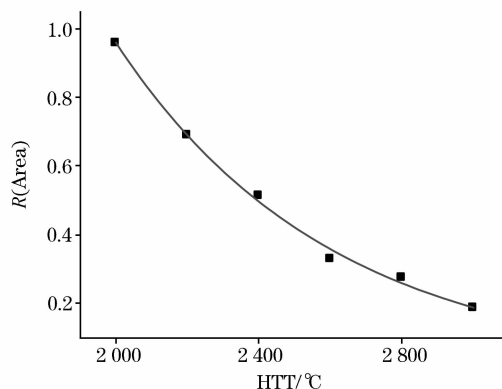


Fig. 4 The integrated intensity ratio  $I_D/I_G$  ( $R$ ) as a function of HTT

根据以上结果，可以认为表征碳材料石墨化程度的主要指标有 3 个方面。一是 D 线和 G 线的半高宽度。二是 G 线的拉曼位移。三是 D 线和 G 线的积分强度比  $R$ 。

### 2.3 拉曼光谱与 XRD 的相关性

由表 1 列出的数据可知，随着热处理温度(HTT)的升高，利用广角 XRD 所测得石墨微晶的  $L_a$  随之增大， $R$  值则减小，并发现两者之间有着良好的倒数线性关系，如图 5 所示。两种不同的测试方法所得数据的内在相关性反映出同一个结构转化问题，即随 HTT 升高， $L_a$  逐渐增大，微晶堆砌有序化，边缘不饱和碳原子的数目减少，导致  $R$  的减少，结果使两者呈现倒数线性关系。这一结果与 Tuinstra 等<sup>[1]</sup>研究碳黑和热解石墨等材料的结构的研究结果基本吻合。不同温度处理的玻璃态碳也存在类似的关系<sup>[14, 15]</sup>。

从图 5 拟合的线性关系可以得到如下线性方程：

$$\frac{1}{L_a} = 0.0424 + 0.0615 \times R$$

其中  $L_a$  代表纤维中石墨微晶的基面宽度，单位为 nm； $R$  为拉曼光谱中 D 谱线与 G 谱线的积分强度比  $I_D/I_G$ 。该直

线拟合的相关系数为 0.993 4。因此,拉曼光谱可以作为定量表征碳材料微晶参数  $L_a$  的一种重要的手段。

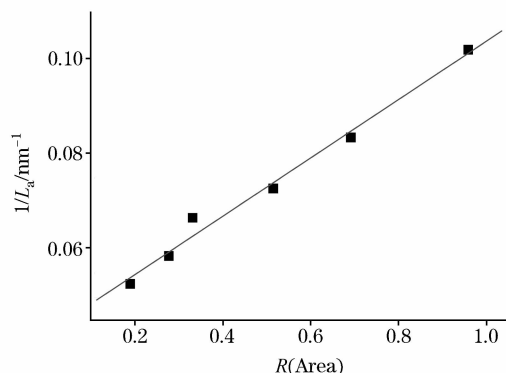


Fig. 5 Relationship between the integrated intensity ratio  $I_D/I_G$  ( $R$ ) and  $1/L_a$  obtained from XRD

#### 2.4 碳纤维结构的各向异性

图 6 是纤维在热处理前后表面和断面的拉曼光谱。从图中可以看出:在热处理前,纤维表面和断面的拉曼光谱并没有明显的差异[见图 6(a)]。而经过 2 800 °C 热处理后,纤维

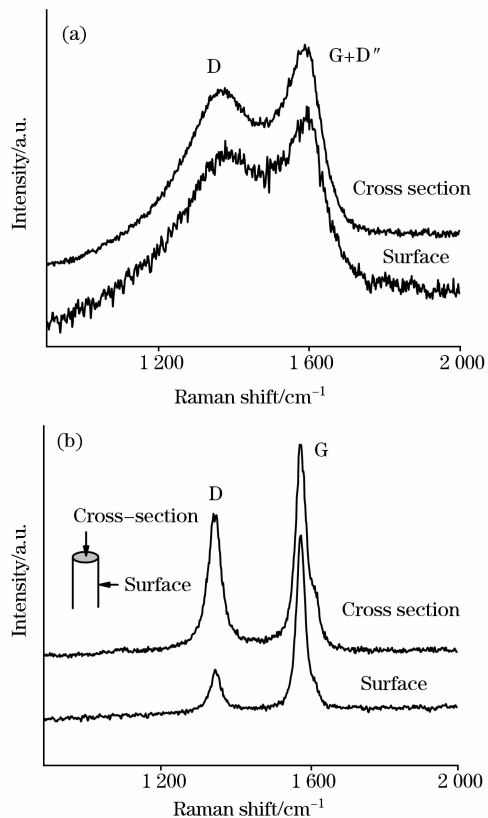


Fig. 6 The first-order spectrum taken from the surface and the cross-section of fibers

(a): T300; (b): heat treated at 2 800 °C

表面和断面的拉曼光谱则表现出明显的不同[见图 6(b)]。2 800 °C 处理后,纤维表面拉曼光谱中的  $R$  和  $R'$  分别为 0.28 和 0.02,而断面拉曼光谱的  $R$  和  $R'$  分别为 0.87 和 0.80。同时断面光谱中 D 线和 G 线的半高宽分别为 41.7 和 32.1  $\text{cm}^{-1}$ ,表面光谱 D 线和 G 线的半高宽分别为 33.0 和 25.7  $\text{cm}^{-1}$ 。说明纤维表面的有序化程度明显大于断面。

纤维表面和断面拉曼光谱的差异主要反映了纤维在微观结构方面的各向异性<sup>[16-19]</sup>。因为碳纤维是由乱层石墨微晶构成的碳材料,在纤维中石墨微晶的基面沿纤维轴择优取向。而拉曼光谱中的 G 线是由于石墨晶格面内键的伸缩振动而引起的。所以,从不同的方向对纤维进行拉曼散射反映了纤维中石墨微晶的取向程度。

如果纤维中的石墨微晶完全沿纤维轴取向,从表面进行散射,入射光垂直于纤维的基面,拉曼散射主要反映了石墨基面内的 C—C 伸缩振动,结果会造成 G 线散射强度高。从断面进行散射,入射光平行于石墨基面,拉曼散射则主要反映了石墨微晶边缘和层间的 C—C 伸缩振动,结果结构有序性低,会造成 D 线的散射强度增大。另外,石墨微晶的大小对拉曼散射也有重要的影响,微晶越大,G 线散射强度越大,D 线的散射强度越小。

由于 T300 碳纤维在制备过程中的碳化温度较低(约 1 300~1 500 °C),石墨微晶的尺寸较小( $L_a$  仅 4.1 nm),纤维中仍有近 7% 的非碳元素和大量无定型碳,且纤维中乱层石墨微晶沿纤维轴的择优取向度较低,表现在表面和断面的拉曼光谱没有明显的差异。2 800 °C 处理后,纤维的取向性大为提高,石墨微晶的尺寸明显增大( $L_a$  为 17.07 nm),造成纤维表面和断面的拉曼光谱的明显差异。所以,利用拉曼光谱的变化还可以用来评价纤维结构的各向异性。

### 3 结 论

通过对 PAN 基碳纤维在石墨化过程中拉曼光谱的研究,主要得出以下结论:

(1)随着石墨化温度的提高,D 线拉曼位移基本保持不变,而 G 线减小,D'线增大。D、G 和 D'线的半高宽均逐渐减小, $R$  和  $R'$  逐渐减小。3 000 °C 的高温处理,D 峰仍然存在,说明 PAN 基碳纤维属难石墨化碳材料。

(2)代表纤维无序结构的 D 线与石墨结构的 G 线的积分强度比  $R$  与纤维中石墨微晶的基面宽度  $L_a$  的倒数成线性关系。因此,可利用激光拉曼光谱数据计算纤维中乱层石墨微晶的基面宽度  $L_a$ 。

(3)石墨化前,由于纤维的取向性低,表面和断面的拉曼光谱没有明显的差异。而石墨化后纤维的取向性大幅度增加,其表面和断面的拉曼光谱出现明显的差异,突出表现在断面光谱中 D 线和 G 线的半高宽以及  $R$  和  $R'$  明显增大。因此,还可利用激光拉曼光谱来评价纤维中石墨微晶沿纤维轴的取向程度。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Tuinstra F, Koenig J L. *J. Chem. Phys.*, 1970, 53: 1126.
- [ 2 ] Cuesta A, Dhamelincoart P, Laureyns J, et al. *Carbon*, 1994, 32: 1523.
- [ 3 ] Al-Jishi R, Dresselhaus G. *Phys. Rev. B*, 1982, 26: 4514.
- [ 4 ] Wang Y, Alsmeyer D C, McCreedy R L. *Chem. Mater.*, 1990, 2: 557.
- [ 5 ] Fauteux C, Pegna J. *Applied physics A: Materials Science & Processing*, 2004, 78(6): 883.
- [ 6 ] ZUO Jian, WANG Li-feng, XU Cun-yi, et al(左 键, 王立峰, 许存义, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 1995, 15(1): 37.
- [ 7 ] HUANG Biao, CHEN Xue-rong, JIANG Mao-sheng, et al(黄 彪, 陈学榕, 江茂生, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(3): 455.
- [ 8 ] LUO Zhi-xun, FANG Yan(骆智训, 方 炎). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(2): 358.
- [ 9 ] Angoni K. *Carbon*, 1993, 31: 537.
- [ 10 ] Vidano R, Fischbach D B. *J. Am. Ceramic Society*, 1978, 61: 13.
- [ 11 ] Sadezky A, Muckenhuber H, Grothe H, et al. *Carbon*, 2005, 43(8): 1731.
- [ 12 ] Jawhari T, Roid A, Casado J. *Carbon*, 1995, 33: 1561.
- [ 13 ] Mernagh T P, Cooney R P, Johnson R A. *Carbon*, 1984, 22: 39.
- [ 14 ] Nikiel L, Jagodzinski P W. *Carbon*, 1993, 31: 1313.
- [ 15 ] Chang C H, Beyerlein R A, Chan S S. *Carbon*, 1984, 22: 393.
- [ 16 ] Melanitis N, Tetlow P L, Galiotis C. *J. Mater. Sci.*, 1996, 31: 851.
- [ 17 ] Katagiri G, Ishida H, Ishitani A. *Carbon*, 1988, 26: 565.
- [ 18 ] Fitzer E. *High Temperature-High Pressures*, 1988, 20: 449.
- [ 19 ] WU Yan-jie, XU Yi-zhuang, ZHAO Ying, et al(吴燕婕, 徐怡庄, 赵 莹, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(9): 1408.

## Raman Spectra of PAN-Based Carbon Fibers during Graphitization

LI Dong-feng<sup>1,2,3</sup>, WANG Hao-jing<sup>1</sup>, WANG Xin-kui<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Carbon Materials, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

3. Department of Chemistry, Xingtai College, Xingtai 054001, China

**Abstract** Laser Raman spectroscopy was employed to characterize the structure of PAN-based carbon fibers during graphitization (2 000-3 000 °C), and the spectra of the surface and the cross section of the fibers were compared. The results show that the Raman spectra of the fibers after graphitization can be separated as three bands (D, G and D'). The degree of disorder of the fibers can be measured by Raman spectra parameter, such as the full-widths at half maximum (FWHM) of D and G bands, Raman shift of G band, and the integrated intensity ratio in the form of  $R(I_D/I_G)$ . Further investigation demonstrated that the FWHM of D and G bands, Raman shift of G band and the value of  $R$  decrease with increasing heat treatment temperature (HTT). The D band can be seen and the value of  $R$  is 0.19 even after being heat treated at 3 000 °C, indicating that the fibers still have disordered carbons. In addition, the value of  $R$  is linearly related to the reciprocal of the basal plane length of the crystallites ( $L_a$ ). The spectra of the surface and the cross-section of the fibers after graphitization show obvious difference. So the degree of graphitization and preferred orientation of carbon fibers can be quantitatively characterized by laser Raman spectroscopy.

**Keywords** Raman spectra; Carbon fiber; Microstructure; Orientation

(Received Jun. 28, 2006; accepted Oct. 6, 2006)