

# FeCl<sub>3</sub>-石墨层间化合物的制备及其对聚偏二氟乙烯膜电导率的影响

李欢<sup>1,2</sup>, 周继承<sup>1\*</sup>

(1.湘潭大学化工学院, 湖南湘潭 411100; 2.中国科学院上海高等研究院, 上海 201210)

**摘要:**以 FeCl<sub>3</sub> 和鳞片石墨为原料, 通过改进熔融盐法制得高导电的 FeCl<sub>3</sub> 插层的石墨层间化合物 (FeCl<sub>3</sub>-GICs); 将其作为导电填料, 以聚偏二氟乙烯 (PVDF) 为基体, 制备了具有各向异性导电的 FeCl<sub>3</sub>-GICs/PVDF 复合导电膜。利用多种表征方法对所制备的 FeCl<sub>3</sub>-GICs 填料及复合导电膜进行结构分析和性能评测。结果表明, FeCl<sub>3</sub>-GICs 产品层间距从石墨原料的 0.335 nm 增加至 0.94 nm; 其粉末电导率从石墨原料的 2.86×10<sup>4</sup> S/m 提高到 9.09×10<sup>4</sup> S/m, 导电性能提高 3 倍以上。以 FeCl<sub>3</sub>-GIC 为导电填料制备的复合导电膜不仅可以使 PVDF 膜的水平方向电导率提高 10 个数量级, 且具有电导率分布的各向异性; 此外, 复合导电薄膜表现出极好的柔性与稳定性, 具有良好的应用潜力。

**关键词:** FeCl<sub>3</sub>-石墨层间化合物; 石墨高分子复合导电膜; 电导率; 各向异性; 聚偏二氟乙烯膜

**中图分类号:** TQ317.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2025)01-0214-06

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.01.037

## Preparation of FeCl<sub>3</sub>-graphite interlayer compounds and their influence on conductivity of polyvinylidene fluoride membrane

LI Huan<sup>1,2</sup>, ZHOU Ji-cheng<sup>1\*</sup>

(1.College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411100, China;

2.Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China)

**Abstract:** FeCl<sub>3</sub>-intercalated graphite interlayer compounds (FeCl<sub>3</sub>-GICs) with high-conductivity are conveniently prepared by using FeCl<sub>3</sub> and flake graphite as raw materials through an improved molten salt method. These compounds are used as conductive fillers in a polyvinylidene fluoride (PVDF) matrix to fabricate FeCl<sub>3</sub>-GICs/PVDF composite conductive membrane with anisotropic conductivity. The prepared FeCl<sub>3</sub>-GICs fillers and composite conductive membrane are characterized and evaluated under various methods. Results show that the interlayer spacing of the prepared FeCl<sub>3</sub>-GICs increases to 0.94 nm from 0.335 nm of the graphite raw material, and the conductivity of FeCl<sub>3</sub>-GICs powder enhances to 9.09×10<sup>4</sup> S·m<sup>-1</sup> from 2.86×10<sup>4</sup> S·m<sup>-1</sup> of the graphite, improving the conductivity by more than threefold. The composite conductive membrane prepared with FeCl<sub>3</sub>-GICs as the conductive fillers can increase the in-plane conductivity of PVDF membrane by ten orders of magnitude, and also exhibits anisotropic conductivity distribution. Additionally, the prepared composite conductive membrane demonstrates excellent flexibility and stability, indicating a promising application potential.

**Key words:** FeCl<sub>3</sub>-graphite interlayer compound; graphite/polymer composite conductive membrane; conductivity; anisotropy; polyvinylidene fluoride membrane

高分子导电膜因其较好的导电性、轻量化等特点, 在电子器件、柔性电路等领域的应用潜力巨大。1977 年, 白川英树 (Hideki Shirakawa) 等发现掺杂聚乙炔表现出金属导电性, 标志着导电高分子研究的重大突破<sup>[1]</sup>。但由于高分子材料本身的导电性能有限, 20 世纪 80 年代起, 科学家们探索将碳基导电填料加入到高分子基体中, 以制备具有更好导电、加工性能的复合高分子膜材料。Giacomo Damonte 等<sup>[2]</sup>通过苯乙烯基 (Pyr-PCL) 改性填料表面来提高

石墨纳米片 (GNP) 的分散性, 薄膜电导率提高 6 个数量级。Alo 等<sup>[3]</sup>通过机械共混法获得的双填料的石墨/炭黑膜与单一石墨填料膜相比, 水平方向电导率提高了 1.4 倍。Hyun-Jung Choi 等<sup>[4]</sup>采用熔融纺丝生产复合膜发现不同基体加工对导电性能存在影响。因此, 碳基高分子导电膜的导电性能与导电剂负载量、基体的性能等有着密切联系。由于高负载导致高成本, 并会降低其他性能, 因此需要开发高导电性能的碳基导电剂来制备碳基高分子导电膜。

收稿日期: 2024-03-11; 修回日期: 2024-11-12

作者简介: 李欢 (1996-), 男, 硕士生, 研究方向为功能型复合材料, lihuan@sari.ac.cn; 周继承 (1964-), 男, 博士, 教授, 研究方向为分子筛复合纳米结构催化材料及新催化工艺, 通讯联系人, zhoujicheng@sohu.com。

石墨层间化合物(Graphite Intercalation Compounds, 简称 GICs)是指采用人工方法将各类原子、分子或离子插入石墨层间,与碳层结合同时保持石墨层状结构的晶体化合物。GICs 不仅保留石墨原有的理化性质,且插入物提供载流子到石墨层,使其优于石墨原料的电导率。与石墨烯等新型碳材料相比,GICs 成本低廉,特别是金属氯化物系 GICs 因其较好的稳定性而备受关注。盛银莹<sup>[5]</sup>通过熔融盐法制备出  $\text{CuCl}_2$ -GICs 的电导率最大为  $10^4$  S/m,比石墨原料电导率提高 80%。Matsumoto 等<sup>[6]</sup>采用熔融盐法制备出的  $\text{FeCl}_3$ -GICs 电导率为  $4.1 \times 10^6$  S/m,是石墨片原料的 9.11 倍。曹宏等<sup>[7]</sup>采用熔融盐法合成的  $\text{FeCl}_3$ -GICs 电导率为  $7.5 \times 10^6$  S/m,是膨胀石墨原料的 3.7 倍。柳小玄等<sup>[8]</sup>采用熔融盐法制备出了  $\text{FeCl}_3$ -GICs,使得鳞片石墨电导率提高到  $3.23 \times 10^4$  S/m。Xu 等<sup>[9]</sup>采用双室法制备出  $\text{MoCl}_5$ -GICs 的电导率为  $1.73 \times 10^7$  S/m,比原料膜提高了 15.72 倍。通过金属氯化物插层可以提高石墨类的导电性能,因此将 GICs 作为导电填料来提高薄膜电导率的研究具有重要实际意义。

选用  $\text{FeCl}_3$  作为鳞片石墨的插入物,通过改良传统熔融盐法,在常压条件下简便地合成出了以 2 阶为主,1、3 阶混存的  $\text{FeCl}_3$ -GICs<sup>[10-11]</sup>。将制备的  $\text{FeCl}_3$ -GICs 作为导电填料,制备了一种薄层柔性  $\text{FeCl}_3$ -GICs/PVDF 复合导电膜。该膜的导电剂添加质量即使达到 40% 时,其厚度仅为 270  $\mu\text{m}$ ,水平与垂直方向的电导率分别为 188 S/m 和  $10^{-8}$  S/m,且有极好的柔性与稳定性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

鳞片石墨粉(2 000 目,99.95%)、无水氯化铁( $\text{FeCl}_3$ , 98.00%)、氮甲基吡咯烷酮(NMP, 99.00%),上海泰坦科技股份有限公司生产;聚偏二氟乙烯(PVDF),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

### 1.2 实验仪器

DZF-6053 干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司生产;SK-6-17 真空气氛管式电阻炉,上海晨华电炉有限公司生产;OMNI-LAB VAC 手套箱,环球分析测试仪器有限公司生产;CPA1245 电子天平,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司生产;RT5 多点磁力搅拌器,艾卡(广州)仪器设备有限公司生产;XM-KX-1221 恒温干湿控制箱,上海讯美工业设备

有限公司生产。

### 1.3 $\text{FeCl}_3$ -GICs 的制备

$\text{FeCl}_3$ -GICs 在内径为 10 mm 的石英反应管的固定床反应器中制备。实验时,将鳞片石墨和无水氯化铁按照摩尔比为 3:1 的比例混合均匀,精密称取 10 g 混合物料置于石英管中,在 50 mL/min 的 Ar 气保护下,以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率由室温升至  $350^\circ\text{C}$  并恒温 3 h。降温冷却后所得的固体样品即为  $\text{FeCl}_3$ -GICs 产品。

### 1.4 $\text{FeCl}_3$ -GICs/PVDF 复合导电膜的制备

将 0.1 g  $\text{FeCl}_3$ -GICs 样品加入到 15 g N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液的烧杯中并超声分散 30 min 获得溶液 A。将 0.9 g 聚偏二氟乙烯(PVDF)加入到 25 g NMP 溶液中完全溶解获得溶液 B。将 A 和 B 溶液混合,并以转速 800 r/min 的速度磁力搅拌 48 h 获得  $\text{FeCl}_3$ -GICs/PVDF 复合材料前驱体。将适量的前驱体溶液置于干燥皿中,于  $60^\circ\text{C}$  干燥 16 h 除去溶剂,可以获得 GICs 质量负载量为 10% 的  $\text{FeCl}_3$ -GICs/PVDF 复合膜,记为 10% GICs/PVDF。通过控制  $\text{FeCl}_3$ -GICs 与 PVDF 的质量比,可以制备不同 GICs 负载量的  $\text{FeCl}_3$ -GICs/PVDF 复合膜。

### 1.5 测试与表征

利用 Rigaku MiniFlex X 射线衍射仪对样品粉末或片材进行测试。以  $\text{Cu-K}\alpha$  为射线源( $\lambda = 0.1542$  nm),测试范围  $2\theta$  为  $3 \sim 70^\circ$ ,扫描步长为  $0.02^\circ$ ,扫描速度为  $0.03^\circ/\text{min}$ 。利用 LabRAM Solei 光电催化-原位拉曼光谱仪对样品进行测试。激光波长为 638 nm,测试范围为  $100 \sim 3\,000$   $\text{cm}^{-1}$ ,粉体样品置于载玻片上进行测试。利用 Gmini300 场发射扫描电镜对样品进行测试。将薄膜通过液氮脆断出截面以及粉体原料用导电胶固定在电镜断面台上,使用 ACE600 镀膜仪喷金 60 s 后进行薄膜截面以及粉体材料形貌的表征。利用 SPT-Q600 热重分析仪对样品进行测试。称取 10 mg 薄膜样品置于坩埚中,在氮气气氛从  $100^\circ\text{C}$  升温至  $800^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。利用 ST2742B 型自动化粉末电阻率测试仪对样品进行测试。将 0.3 g 粉体加入到样品座,测试压力范围为  $2 \sim 30$  MPa,步进值为 2 MPa。利用 ST-2258C 型多功能数字式四探针测试仪对样品进行测试。将薄膜裁剪成  $15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  形状,随机测试 5 个点后取平均值。利用 ESXCALAB Xi+X 射线光电子能谱仪对样品进行测试。以单色  $\text{AlK}\alpha$  为光源,能量:1 486.6 eV,10 mA $\times$ 15 kV,束斑大小 500  $\mu\text{m}$ 。元素高分辨率扫描步长为 1 eV,以 C 1s

(284.64 eV) 进行参照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 FeCl<sub>3</sub>-GICs 的形貌、结构与性能表征

#### 2.1.1 SEM 表征

鳞片石墨原料和 FeCl<sub>3</sub>-GICs 的 SEM 形貌图如图 1 所示。从图 1(a) 和图 1(b) 中可以看出, 石墨为尺寸约 6.5 μm 的致密片状固体。从图 1(c) 和图 1(d) 中可以看出, 经过 FeCl<sub>3</sub> 处理后, 所获得的 FeCl<sub>3</sub>-GICs 二维大小没有发现明显的变化, 但 FeCl<sub>3</sub> 分子的插入使石墨沿 c 轴方向发生膨胀, 石墨层面边缘由最初的致密结构转变为蓬松的层状结构。

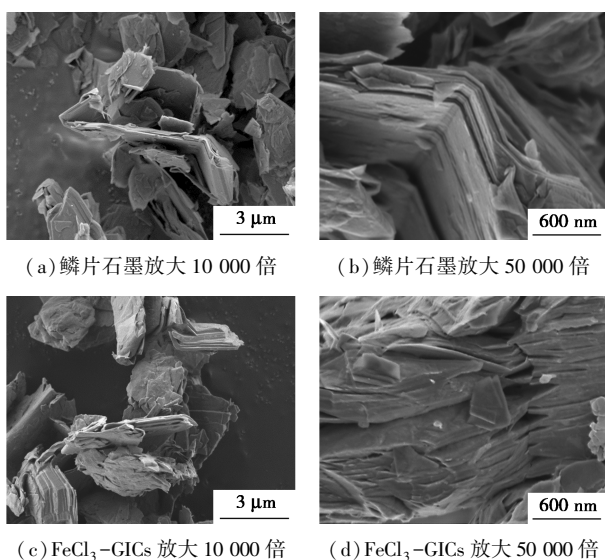


图 1 鳞片石墨与石墨层间化合物不同放大倍数的 SEM 图

#### 2.1.2 XRD 分析

鳞片石墨和 FeCl<sub>3</sub>-GICs 的 XRD 对比如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 2θ = 26.60° (d = 0.335 nm) 与 2θ = 54.65° (d = 0.168 nm) 处是石墨片层状结构 (002) 与 (004) 晶面特征峰。产物 FeCl<sub>3</sub>-GICs 图中的石墨特征衍射峰消失, 表明插层反应较为完全, 鳞

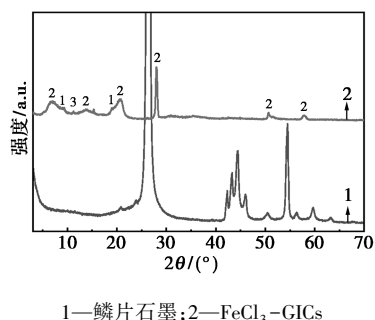
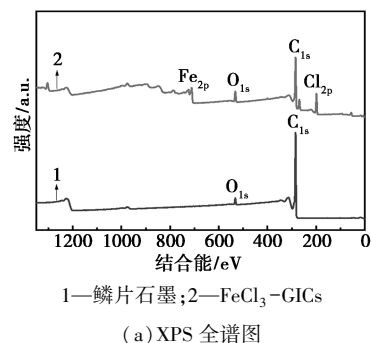


图 2 鳞片石墨与石墨层间化合物的 XRD 图

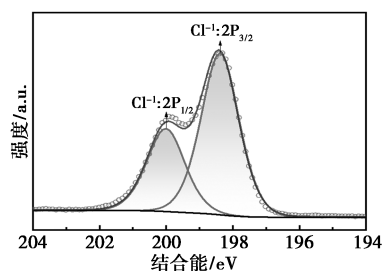
片石墨的晶体结构发生改变, 结果与图 1 的 SEM 结果一致。图中 2θ 为 9.29、19.01° 属于 1 阶, 2θ 为 6.72、13.86、20.78、27.98、50.59、57.80° 属于 2 阶, 2θ = 11.24° 属于 3 阶, 表明产物以 2 阶为主, 有少量 1 阶和 3 阶共存。通过公式计算<sup>[12]</sup>, 石墨层间距从最初的 0.335 nm 增加到 0.94 nm, 与 FeCl<sub>3</sub>-GICs 的层间距理论值一致<sup>[13]</sup>。

#### 2.1.3 XPS 分析

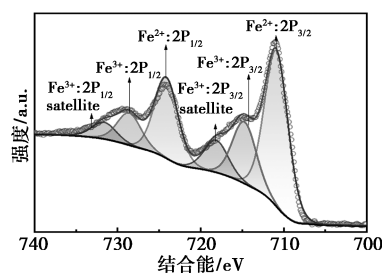
对鳞片石墨与 FeCl<sub>3</sub>-GICs 进行 XPS 表征, 结果如图 3 所示。从图 3(a) 中可以看出, 原料中位于 284.64 eV 和 532.25 eV 的峰分别属于 C 1s 与 O 1s 峰。经过插层反应后, 在结合能为 198.20 eV 与 710.58 eV 处出现了 Cl 2p 和 Fe 2p 特征谱峰, 表明插层反应顺利进行, 结果与 XRD 和 SEM 结果一致。从图 3(b) 中可以看出, 氯元素谱峰是 198.38 eV 和 200.01 eV, 这归因于 Cl<sup>-</sup> 的 2p<sub>3/2</sub> 和 2p<sub>1/2</sub> 电子, 即主要以 Cl<sup>-</sup> 的形式存在。从图 3(c) 中可以看出, Fe 2p 精细谱图的 6 个拟合峰分别是 2P<sub>3/2</sub> (710.45、



(a) XPS 全谱图



(b) FeCl<sub>3</sub>-GICs 的 Cl 2p 精细谱图



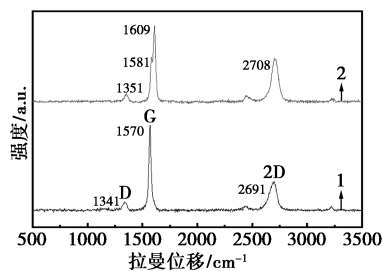
(c) FeCl<sub>3</sub>-GICs 的 Fe 2p 精细谱图

图 3 鳞片石墨与石墨层间化合物的 XPS 分析图

713.64、717.71 eV) 与  $2P_{1/2}$  (723.72、728.19、731.23 eV)。其中 710.45 eV 与 723.72 eV 为  $\text{Fe}^{2+}$  的特征峰, 713.64 eV 与 728.19 eV 为  $\text{Fe}^{3+}$  的特征峰, 717.71 eV 与 731.23 eV 为  $\text{Fe}^{3+}$  的卫星峰。说明 Fe 主要以  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  形式存在, 这是由于  $\text{FeCl}_3$  在插入过程中发生电荷转移导致的价态变化。

#### 2.1.4 拉曼光谱分析

鳞片石墨与  $\text{FeCl}_3$ -GICs 的拉曼光谱对比图如图 4 所示<sup>[14-16]</sup>。从图 4 中可以看出, 位于  $2700\text{ cm}^{-1}$  附近的 2D 峰通常与石墨的层间堆叠顺序和电子能带结构有关<sup>[17]</sup>。鳞片石墨原料的 G 峰位于  $1570\text{ cm}^{-1}$ , 呈现出尖锐的形态, 且在  $1341\text{ cm}^{-1}$  处的 D 峰强度相对较低, 表明原料中的结构缺陷较少。在插层反应后, D 峰强度未发生显著变化, 证实了插层过程并未引入明显的结构缺陷, 这对于保持 GICs 中石墨烯层的高迁移率 (理论值为  $15000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ) 至关重要。G 峰的位置蓝移并分裂为 2 个独立峰, 其中位于  $1609\text{ cm}^{-1}$  的峰是由于石墨烯层中的电荷向相邻的  $\text{FeCl}_3$  分子发生转移导致, 这是带电边界层的典型特征峰; 位于  $1581\text{ cm}^{-1}$  的分裂峰归因于不与插入的客体分子直接相邻的石墨烯层中的电荷转移造成的, 代表带少量转移电荷和不带转移电荷的内层特征峰<sup>[18-19]</sup>。此外, 石墨的 2D 峰位于  $2691\text{ cm}^{-1}$ , 插入反应后, 峰位置转移至  $2708\text{ cm}^{-1}$ , 这归因于插层引起的层间解耦效应, 导致石墨的 AB 结构发生扭曲和重排。



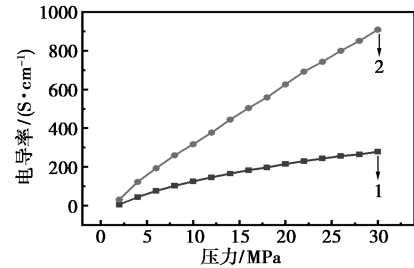
1—鳞片石墨; 2— $\text{FeCl}_3$ -GICs

图 4 鳞片石墨与石墨层间化合物的拉曼图

#### 2.1.5 电导率变化情况

采用标准四探针法测定了鳞片石墨和  $\text{FeCl}_3$ -GICs 在不同压力下的电导率变化曲线, 如图 5 所示。从图 5 中可以看出, 鳞片石墨在 2 MPa 下的粉末电导率为  $5 \times 10^2\text{ S/m}$ , 30 MPa 的电导率为  $2.78 \times 10^4\text{ S/cm}$ 。  $\text{FeCl}_3$ -GICs 在测试压力为 2 MPa 和 30 MPa 时的电导率分别为  $3.1 \times 10^3\text{ S/cm}$  和  $9.09 \times 10^4\text{ S/cm}$ , 较鳞片石墨分别提升了 6.2 倍和 3.27

倍。表明该方法可以有效地利用  $\text{Cl}^-$  的吸电子作用提升石墨层间的空穴载流子浓度, 进而提高鳞片石墨的电导率。

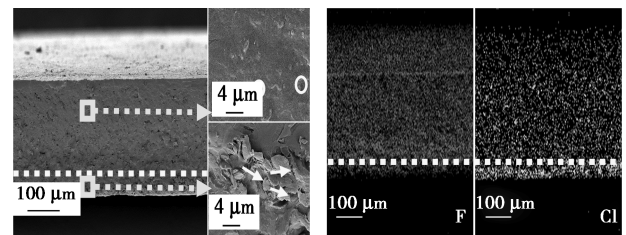


1—鳞片石墨; 2— $\text{FeCl}_3$ -GICs

图 5 鳞片石墨与石墨层间化合物的电导率图

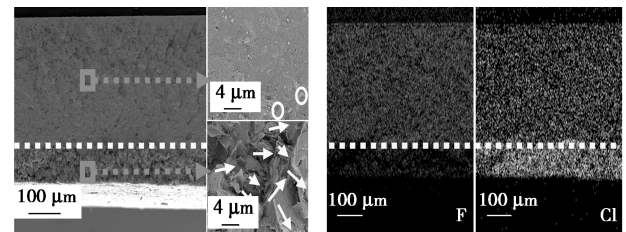
## 2.2 $\text{FeCl}_3$ -GICs/PVDF 复合导电膜的结构与性能表征

10%与 40%两种不同  $\text{FeCl}_3$ -GICs 负载量薄膜截面的 SEM 和 EDS 图如图 6 所示。从图 6(a)、图 6(c)中可以看出, 薄膜截面存在分层现象, 分层界线通过虚线标注。这是由于在重力场的作用下, 填料主要排布于截面下半部分。对截面下层测试倍数的放大可以看出填料呈现出随机排布取向(方向如箭头所指), 且随着填料量的增大排布的更加致密, 相互连接的导电网络愈加丰富。在截面上半部分可以找到极少粒径微小的填料分布(如圆圈标注), 这是由于微小的颗粒受重力场影响较小造成的, 且填料距离相距较远。从图 6(b)、图 6(d)中可以看出, 对截面进行 F 和 Cl 元素的 EDS 扫描表征,



(a) 10%薄膜的截面 SEM 图

(b) 10%薄膜截面 F、Cl 元素 EDS 图



(c) 40%薄膜的截面 SEM 图

(d) 40%薄膜截面 F、Cl 元素 EDS 图

图 6 10%、40%负载量的薄膜截面的 SEM 图与 EDS 图

上层主要分布元素为塑料基体中含有的 F 元素, 下层为 GICs 含有的 Cl 元素, 结果与 SEM 图一致。

不同 GICs 负载量薄膜水平与垂直方向的电导率如表 1 所示。由表 1 可以看出, 随着填料量的增大, 水平电导率逐渐增大, 这是由于导电网络更加完善的原因。当 GICs 负载量增至 40% 时, 水平方向和垂直方向电导率分别为 188 S/m 和  $10^{-8}$  S/m, 水平方向电导率相对于纯 PVDF 膜 ( $10^{-8}$  S/m) 提高了 10 个数量级。40% 导电填料负载量下薄膜的各向异性范围与已有报道材料各向异性范围的对比结果如表 2 所示<sup>[20-23]</sup>。从表 2 中可以看出, 该类型的薄膜具有更宽的各向异性范围, 这归因于该薄膜独特的内部结构。由此可知该系列薄膜的导电原理: 通电后的电流自由流过薄膜下层填料形成的导电通路, 而上层绝缘体的覆盖导致薄膜垂直方向电子无法通过, 呈现出电导率的各向异性。

表 1 不同填料负载量的薄膜的电导率

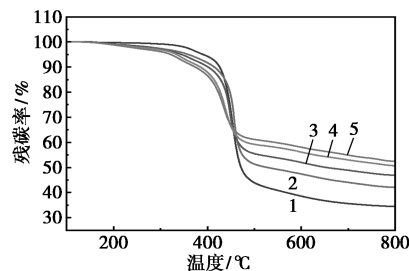
(S·cm <sup>-1</sup> )					
导电方向	负载量 0%	负载量 10%	负载量 20%	负载量 30%	负载量 40%
垂直	$1 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-10}$	$1 \times 10^{-10}$
水平	$1 \times 10^{-10}$	$7 \times 10^{-4}$	0.11	1.33	1.88

表 2 GICs/PVDF 与已报道各向异性文献值对比

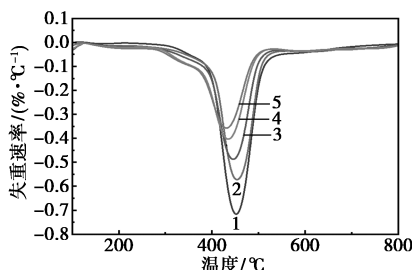
薄膜	垂直电导率/ (S·cm <sup>-1</sup> )	水平电导率/ (S·cm <sup>-1</sup> )	各向异性 数量级/个
GICs/PVDF	$1.00 \times 10^{-10}$	1.88	10
CNTs/EP33 <sup>[20]</sup>	$1.45 \times 10^{-5}$	$1.00 \times 10^{-4}$	1
G-HACNT/PI <sup>[21]</sup>	$2.21 \times 10^{-6}$	$3.42 \times 10^{-5}$	1
GNP/Silicon <sup>[22]</sup>	0.07	3.20	2
GNP/Epoxy <sup>[22]</sup>	$0.85 \times 10^{-1}$	2.40	2
GNP/Hatcol <sup>[22]</sup>	$0.35 \times 10^{-2}$	4.00	3
RGO/CNF <sup>[23]</sup>	$0.01 \times 10^{-1}$	40.57	4

纯 PVDF 膜和 GICs/PVDF 复合材料的热失重数据如图 7 和表 3 所示。从图 7(a) 中可以看出, 复合材料均呈现相似的热失重平台, 材料质量损失 5% 时的温度均在 322℃ 以上, 质量损失 10% 的温度均在 374℃ 以上, 显示了较好的热稳定性。此外, 加入 GICs 会减缓材料的热分解过程, 使高温残炭率增加。从图 7(b)、表 3 中可以看出, 在 550℃ 时材料就基本分解完毕。此时纯 PVDF 膜的残余质量为 40.87%, 当填料填充量为 10%、20%、30%、40% 时,

复合材料会有 49.23%、53.79%、57.90%、59.83% 的剩余。这归因于碳类填料的高导热特性增加了填料和 PVDF 基体之间的热传递能力, 减少了复合材料中的蓄热, 同时填料与基体的界面作用延缓了 PVDF 降解产物的逃逸, 从而减缓了分解过程, 使得材料的热稳定性得到了一定提升。



(a) 不同负载量薄膜的 TG 图



(b) 不同负载量薄膜的 DTG 图

1—0%; 2—10%; 3—20%; 4—30%; 5—40%

图 7 不同负载量薄膜的热学性能

表 3 薄膜的质量损失 5%、10% 时的温度和 550℃ 的残碳率

薄膜	质量损失 5% 时 温度/℃	质量损失 10% 时 温度/℃	550℃ 的 残碳率/%
PVDF	391.38	426.22	40.87
10% GICs/PVDF	359.78	414.69	49.23
20% GICs/PVDF	345.30	401.55	53.79
30% GICs/PVDF	334.86	385.03	57.90
40% GICs/PVDF	322.12	374.04	59.83

导电高分子膜电导率的稳定性是长期应用的关键。以 40% GICs/PVDF 膜为研究对象, 探讨其在多变环境下的稳定性。薄膜在室温下放置 100 d, 水平电导率前后均为 1.88 S/cm, 且无质量变化。即使在水中剧烈搅拌后, 溶液清透, 电导率无波动。此外在酸碱盐溶液浸泡 48 h, 电导率均无变化。在极端环境液氮 (-196℃) 及烘箱 150℃ 温度下 12 h, 电导率不变, 表明 PVDF 包覆 GICs 后有效保护了导电填料。薄膜经 1 000 次压缩-释放循环, 电导率无退化, 且对弯曲变形具有极高的耐受性。综上所述,

$\text{FeCl}_3$ -GICs/PVDF 膜展现出了可靠的各向异性导电特性,即使极端环境亦保持高精度导电性能。

### 3 结论

(1) 简便快捷地合成了 2 阶为主并有少量 1 阶和 3 阶共存的  $\text{FeCl}_3$ -GICs 化合物。与主流的双室法以及熔融盐法相比,具有操作简单、无需真空环境以及可批量生产的优势,反应时间也由主流方法双室法和熔融盐法的数天之长缩短至 3 h。

(2) 所制备的  $\text{FeCl}_3$ -GICs 化合物的层间距从石墨的 0.335 nm 增加至 0.94 nm;电导率从  $2.86 \times 10^4$  S/m 提高到  $9.09 \times 10^4$  S/m,导电性能较石墨提高了 3 倍以上。

(3) 创新性地将  $\text{FeCl}_3$ -GICs 作为导电填料,制备了一种具有高各向异性双层状结构的薄层柔性石墨层间化合物(GICs)/聚偏氟乙烯(PVDF)复合膜,厚度仅为 270  $\mu\text{m}$ ,其中 40% GICs/PVDF 复合膜的水平与垂直方向电导率分别为 188 S/m 和  $10^{-8}$  S/m,与已经报道的各向异性材料相比具有更宽的各向异性范围,与纯的 PVDF 膜相比,水平电导率提高了 10 个数量级。薄膜表现出极好的柔性与环境稳定性,可作为具有高效各向异性的新型候选材料应用于当今电子器件中。

### 参考文献

- [1] Shirakawa H, Louis E J, Macdiarmid A G, *et al.* Synthesis of electrically conducting organic polymers-halogen derivatives of polyacetylene, (Ch)X[J]. *J Chem Soc Chem Comm*, 1977, (16): 578-580.
- [2] Damonte G, Vallin A, Fina A, *et al.* On the development of an effective method to produce conductive PCL film[J]. *Nanomaterials*, 2021, 11(6): 1385.
- [3] Alo O A, Otunniyi I O. Electrical conductivity of polyethylene/epoxy/graphite/carbon black composites: Synergy of blend immiscibility and hybrid filler[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2021, 60(18): 2075-2088.
- [4] Choi H J, Kim M S, Ahn D, *et al.* Electrical percolation threshold of carbon black in a polymer matrix and its application to antistatic fibre[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 6338.
- [5] 盛银莹, 郑鹏, 张治国, 等. 熔融盐法制备  $\text{CuCl}_2$ -石墨层间化合物及形成机理[J]. *华南理工大学学报: 自然科学版*, 2019, 47(12): 99-105.
- [6] Matsumoto R, Okabe Y. Electrical conductivity and air stability of  $\text{FeCl}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{MoCl}$ , and  $\text{SbCl}$  graphite intercalation compounds prepared from flexible graphite sheets[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 212: 62-68.
- [7] 曹宏, 马恩宝, 王学华, 等.  $\text{FeCl}_3$  膨胀石墨层间化合物制备及电导性能研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, (6): 629-632.
- [8] 柳小玄, 韩飞, 刘洪波, 等. 聚吡咯包覆  $\text{FeCl}_3$ -石墨层间化合物的制备与电化学储钠性能[J]. *复合材料学报*, 2021, 38(11): 3818-3826.
- [9] Liu Y J, Yang M C, Pang K, *et al.* Environmentally stable macroscopic graphene films with specific electrical conductivity exceeding metals[J]. *Carbon*, 2020, 156: 205-211.
- [10] Matsumoto R, Okabe Y. Highly electrically conductive and air-stable metal chloride ternary graphite intercalation compounds with  $\text{AlCl-FeCl}$  and  $\text{AlCl-CuCl}$  prepared from flexible graphite sheets[J]. *Synthetic Metals*, 2016, 222: 351-355.
- [11] Pang K, Liu X T, Liu Y J, *et al.* Highly conductive graphene film with high-temperature stability for electromagnetic interference shielding[J]. *Carbon*, 2021, 179: 202-208.
- [12] 张瑞军, 沈万慈. 石墨层间化合物阶结构的标定方法[J]. *炭素*, 1998, (2): 5-9.
- [13] Dresselhaus M S, Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite[J]. *Advances in Physics*, 2002, 51(1): 160-198.
- [14] Malard L M, Pimenta M A, Dresselhaus G, *et al.* Raman spectroscopy in graphene[J]. *Physics Reports*, 2009, 473(5): 51-87.
- [15] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers[J]. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(18): 187401.
- [16] Dresselhaus M S, Jorio A, Saito R. Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by raman spectroscopy[J]. *Annual Review of Condensed Matter Physics*, 2010, 0: 89-108.
- [17] Wu J B, Lin M L, Cong X, *et al.* Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(5): 1822-1873.
- [18] Chacó-torres J C, Wirtz L, Pichler T. Manifestation of charged and strained graphene layers in the raman response of graphite intercalation compounds[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(10): 9249-9259.
- [19] Rao A M, Eklund P C, Bandow S, *et al.* Evidence for charge transfer in doped carbon nanotube bundles from Raman scattering[J]. *Nature*, 1997, 388(6639): 257-259.
- [20] Kim Y A, Hayashi T, Endo M, *et al.* Fabrication of aligned carbon nanotube-filled rubber composite[J]. *Scripta Materialia*, 2006, 54(1): 31-35.
- [21] Li S, Feng Y, Li Y, *et al.* Transparent and flexible films of horizontally aligned carbon nanotube/polyimide composites with highly anisotropic mechanical, thermal, and electrical properties[J]. *Carbon*, 2016, 109: 131-140.
- [22] Tian X, Itkis M E, Bekyarova E B, *et al.* Anisotropic thermal and electrical properties of thin thermal interface layers of graphite nanoplatelet-based composites[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3(1): 1710.
- [23] Yang W, Zhao Z, Wu K, *et al.* Ultrathin flexible reduced graphene oxide/cellulose nanofiber composite films with strongly anisotropic thermal conductivity and efficient electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5(15): 3748-3756. ■