

А. С. Тихомиров¹, Н. Е. Сорокина¹, А. П. Малахо^{1,2}, О. Н. Шорникова^{1,2},
С. В. Филимонов^{1,2} (✉), В. В. Авдеев^{1,2}

¹ ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова», Москва, Россия

² ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий», Москва,
Россия

УДК 546.26-162

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕНОГРАФИТА

Методом лазерной вспышки и термического анализа определены теплопроводность и температурный коэффициент линейного расширения низкоплотных углерод-углеродных материалов на основе двух типов пенографита, различающихся степенью дефектности графитовой матрицы, и пироуглерода. Показано, что основное влияние на теплопроводность оказывает плотность после прессования, а не соотношение углеродных компонентов. Углерод-углеродный материал на основе электрохимического пенографита характеризуется низкими значениями теплопроводности $\lambda = 0,5 \div 2,0$ Вт/(м·К) в широком диапазоне температур (30–900 °С), в то время как для образцов на основе традиционного пенографита низкие значения λ характерны только при высоких температурах.

Ключевые слова: пенографит, углерод-углеродные материалы, теплопроводность, прочность.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы пенографит (ПГ) привлекает интерес не только как материал для получения безасбестовых уплотнений, подложки для катализаторов, адсорбента, но и как перспективный материал для распределения тепла. Высокая тепло- и электропроводность графита вдоль графеновых слоев общеизвестна и обуславливает широкое применение графита и графена в электронике и смежных областях [1–3]. Варьированием плотности прессованного пенографита можно получать материалы, теплопроводность которых изменяется от 0,5 до 40 Вт/(м·К) [4–8]. Основным недостатком низкоплотных материалов на основе ПГ является низкая прочность. Для улучшения механических свойств наиболее популярно использование полимерных добавок [9, 10], которые, однако, снижают термостойкость композита. Альтернативой вышеупомянутым материалам может служить композит на основе различного углерода: пенографит — пиролитический углерод (ПУ) — продукт термического разложения углеродсодержащих соединений, конденсирующийся на твердофазных поверхностях или в объеме. Известно, что осаждение ПУ не только на поверхности, но и в объеме образца обеспе-

чивает существенное увеличение прочности конструкционных материалов [11–13]. Целью данной работы стала оценка эффективности использования ПУ для создания низкоплотных углерод-углеродных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Углерод-углеродные композиты на основе пенографита получали методом химической инфильтрации из газовой фазы по методике, описанной в работе [14]. Матрицей для осаждения служил пенографит двух типов, полученный термическим вспениванием нитрата графита II ступени (ПГ-1) и продукта ПГ-2 анодной поляризации графита в 58 %-ном растворе азотной кислоты до $Q = 1500$ Кл/г (Q — количество пропущенного электричества). В качестве газа-прекурсора использовался метан.

Микроструктура углерод-углеродных композитов была исследована методом зондовой электронной микроскопии на микроскопе «Femtoscan». Объектами исследования служили образцы плотностью $1,0$ г/см³, поскольку исследование менее плотных образцов с помощью данного метода затруднено.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли с помощью термоанализатора 402 фирмы «Netzsch», оснащенного индукционным датчиком изменения длины образца (чувствительность ~ 1 нм). Образцы нагревали от 30 до 750 °С со скоростью 10 °С/мин в динамической атмосфере азота (скорость продувки 100 мл/мин).



С. В. Филимонов

E-mail: filimonov.msu@gmail.com

Температуропроводность образцов определяли методом лазерной вспышки с помощью термоанализатора «LFA 457 MicroFlash» фирмы «Netzsch» в интервале 30–900 °С в атмосфере аргона. Теплопроводность рассчитывали по формуле

$$\lambda(T) = a(T) \cdot C_p(T) \cdot \rho(T),$$

где $\lambda(T)$ — теплопроводность; $a(T)$ — измеренная температуропроводность; C_p — удельная теплоемкость (принята равной теплоемкости графита), $C_p(298 \text{ K}) = 0,709 \text{ Дж/(г·К)}$; $\rho(T)$ — плотность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На поверхности образца композита ПГ-2 + 10 % ПУ отчетливо видны сросшиеся сферические частицы пироуглерода диаметром 50–100 нм, практически полностью закрывшие поверхность исходного материала. Общая толщина слоя 30–50 нм (рис. 1, а). По мере насыщения увеличивается толщина слоя, а неровности поверхности, связанные со специфической формой частиц ПУ, исчезают. Например, для композита ПГ-2 + 30 % ПУ при толщине слоя 50–150 нм агломераты ПУ различимы лишь местами (рис. 1, б), в случае ПГ-2 + 50 % ПУ слой становится практически равномерным, его толщина достигает нескольких десятых микрометра или даже целых микрометров. Таким образом, по мере осаждения все большего количества ПУ поверхность образца выравнивается, сферические агломераты заменяются практически ровным слоем пиролитического углерода.

Изучение термического расширения

Для теплораспределяющего материала важны прочностные свойства и малая деформация при нагревании. Величины относительного удлинения образцов исходного ПГ ($\rho = 0,10 \text{ г/см}^3$), а также образцов с различным соотношением ПГ-ПУ приведены в табл. 1. Согласно экспериментальным данным, углеродные материалы ПГ+ПУ имеют положительный коэффициент расширения, однако по мере увеличения доли ПУ его величина уменьшается. Как уже обсуждалось выше, пироуглерод покрывает ровным слоем графитовую матрицу, создавая жесткий каркас, что, по-видимому, способствует сохранению размеров образца при нагревании. Увеличение содержания ПУ, осажденного на ПГ-2, до 50 мас. % почти в 6 раз снижает ТКЛР.

Влияние температуры и соотношения компонентов на величину термического расширения рассмотрено на примере композитов ПГ-2+ПУ (табл. 2). Максимальное расширение наблюдается при 700 °С для образца исходного пенографита. Тенденция к снижению ТКЛР при увеличении массовой доли пироуглерода в композите сохраняется во всем исследованном температурном интервале.

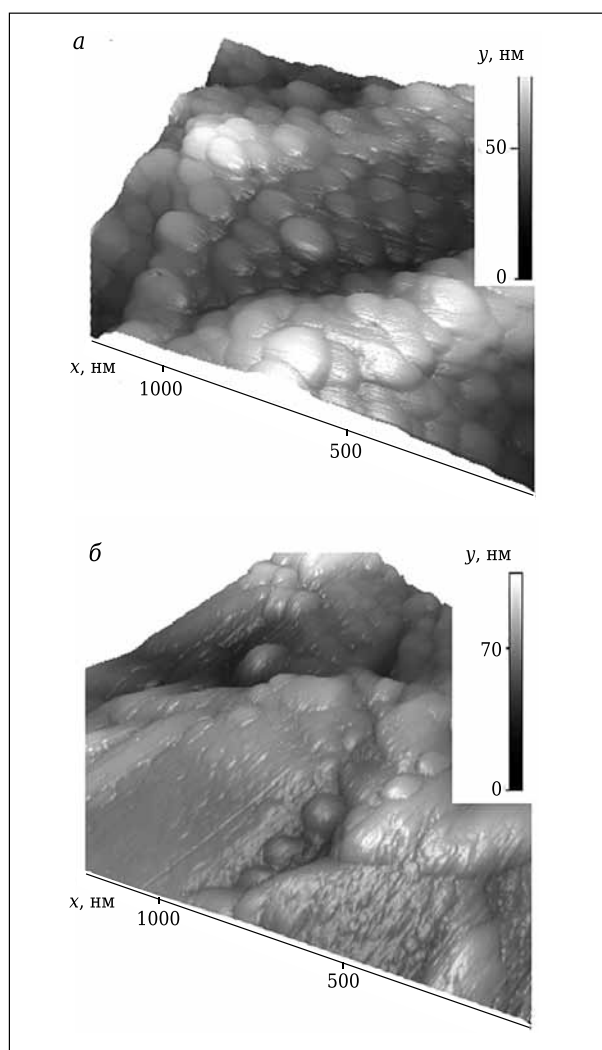


Рис. 1. Изображения углерод-углеродных композитов ПГ+ПУ плотностью 1,0 г/см³ с содержанием пироуглерода 10 (а) и 30 % (б)

Таблица 1. Температурный коэффициент линейного расширения dl/l_0 композитов ПГ+ПУ плотностью 0,10 г/см³ при 300 °С

Содержание ПУ в композите, мас. %	$dl/l_0 \cdot 100$, % композита	
	ПГ-1+ПУ	ПГ-2+ПУ
0	0,219	0,115
0,10	0,192	0,113
0,15	0,145	0,106
0,30	0,070	0,099
0,40	0,037	0,093
0,50	0,035	0,085

Теплопроводящие свойства

Вследствие разупорядочения кристаллитов пенографит не обладает такой высокой температуро- и теплопроводностью, как графит. По мере

Таблица 2. Влияние температуры на температурный коэффициент линейного расширения композитов ПГ-2+ПУ плотностью 0,10 г/см³

Содержание ПУ в композите, мас. %	$dl/l_0 \cdot 100$, %, при температуре, °C		
	300	500	700
0	0,115	0,246	0,385
0,10	0,113	0,241	0,378
0,15	0,106	0,236	0,371
0,30	0,099	0,224	0,353
0,40	0,092	0,209	0,332
0,50	0,085	0,196	0,315

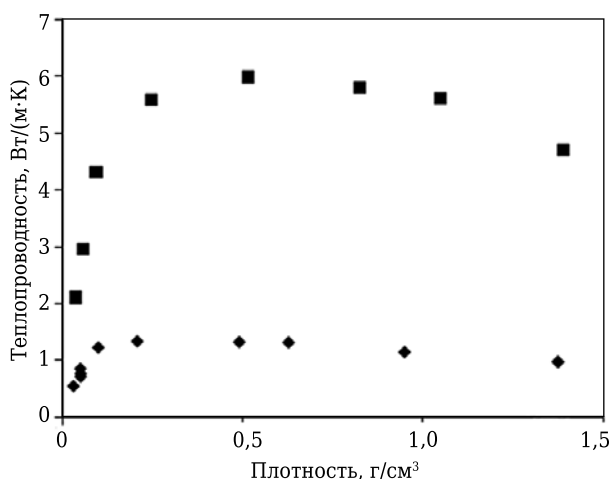


Рис. 2. Зависимость теплопроводности пенографита от плотности прессованного образца: ■ — ПГ-1; ◆ — ПГ-2

прессования до плотности 0,5 г/см³ происходит упорядочение кристаллитов, что приводит к резкому росту теплопроводности: до 1,2–1,3 Вт/(м·К) для ПГ-2 и до 5,5–6,0 Вт/(м·К) для ПГ-1. Во всем диапазоне плотностей ПГ-2 имеет меньшие значения теплопроводности, чем ПГ-1 (рис. 2), что, по-видимому, связано с меньшей пористостью и дефектностью последнего.

Увеличение доли ПУ при сохранении равной конечной плотности не приводит к увеличению температуро- и теплопроводности (рис. 3). По всей видимости, такое поведение можно объяснить существенной разупорядоченностью осаж-

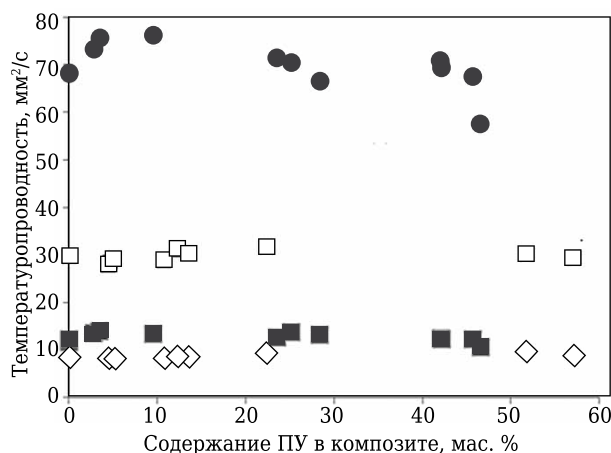


Рис. 3. Зависимость температуропроводности композитов плотностью 0,10 г/см³ от содержания пироглерода: ●, ■ — ПГ-1 + ПУ при 30 и 900 °C соответственно; □, ◇ — ПГ-2 + ПУ при 30 и 900 °C соответственно

даемой фазы. Увеличение проводимости наблюдается при создании дополнительных контактов между графеновыми слоями кристаллитов. Вероятно, в нашем случае осаждение ПУ к увеличению числа подобных контактов не приводит, в результате повышения теплопроводности не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при небольших степенях насыщения ПУ осаждается в виде сферических частиц размером несколько сот нанометров, объединяющихся в слой по мере увеличения степени насыщения, происходит закупоривание открытых пор. Показано, что при плотности 0,10 г/см³ ПГ-2 имеет теплопроводность 0,9 Вт/(м·К) при 25 °C и 0,7 Вт/(м·К) при 900 °C, в то время как ПГ-1 при тех же условиях 4,9 и 2,0 Вт/(м·К) соответственно. Установлено, что осаждение пироглерода практически не изменяет температуро- и теплопроводность композита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России) в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от 5 июня 2014 г.).

Библиографический список

1. Celzard, A. Preparation, electrical and elastic properties of new anisotropic expanded graphite-based composites / A. Celzard, M. Krzesińska, D. Bégin [и др.] // Carbon. — 2002. — № 40. — P. 557–566.
2. Afanasov, I. M. Expanded graphite as a support for Ni/carbon composites / I. M. Afanasov, O. N. Shornikova, V. V. Avdeev [et al.] // Carbon. — 2009. — № 47. — P. 513–518.

3. Sorokina, N. E. Different exfoliated graphite as a base of sealing materials / N. E. Sorokina, A. V. Redchitz, S. G. Ionov [et al.] // J. Phys. Chem. Sol. — 2006. — № 67. — P. 1202–1204.
4. Pandolfo, A. G. Carbon properties and their role in supercapacitors / A. G. Pandolfo, A. F. Hollenkamp // J. Power Sources. — 2006. — № 157. — P. 11–27.

5. **Sengupta, R.** A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites / *R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay* [et al.] // *Prog. in Polymer Sci.* — 2011. — № 36. — P. 638–670.
6. **Geim, A. K.** The rise of graphene / *A. K. Geim, K. S. Novoselov* // *Nature Materials.* — 2007. — № 6. — P. 183–191.
7. **Castro Neto, A. H.** The electronic properties of grapheme / *A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres* // *Rev. of Modern Phys.* — 2009. — № 81. — P. 109–162.
8. **Han, J. H.** Porous graphite matrix for chemical heat pumps / *J. H. Han, K. W. Cho, K.-H. Lee* [et al.] // *Carbon.* — 1998. — № 36. — P. 1801–1810.
9. **Yu, A.** Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials / *A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis* [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* — 2007. — № 111. — P. 7565–7569.
10. **Fukushima, H.** Thermal conductivity of exfoliated graphite nanocomposites / *H. Fukushima, L. T. Drzal, B. P. Rook* [et al.] // *J. Therm. Analysis and Calorimetry.* — 2006. — № 85. — P. 235–238.
11. **Celzard, A.** Modelling of exfoliated graphite / *A. Celzard, J. F. Mareche, G. Furdin* // *Prog. in Mater. Sci.* — 2005. — № 50. — P. 93–179.
12. **Xiang, J.** Thermal conductivity of exfoliated graphite nanoplatelet paper / *J. Xiang, L. T. Drzal* // *Carbon.* — 2011. — № 49. — P. 773–778.
13. **Bonnissel, M.** Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium / *M. Bonnissel, L. Luo, D. Tondeur* // *Carbon.* — 2001. — № 39. — P. 2151–2161.
14. **Debelak, B.** Use of exfoliated graphite filler to enhance polymer physical properties / *B. Debelak, K. Lafdi* // *Carbon.* — 2007. — № 45. — P. 1727–1734. ■

Получено 17.11.15

© А. С. Тихомиров, Н. Е. Сорокина,

А. П. Малахо, О. Н. Шорникова,

С. В. Филимонов, В. В. Авдеев, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

MINERAL RECYCLING FORUM 2016

Форум 2016: Переработка минерального сырья

14–15 марта 2016 г.

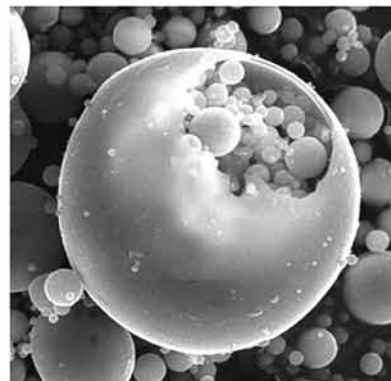
г. Роттердам, Нидерланды

Источники вторичного сырья, поставка, переработка, рынки

Тематика:

- Поставка минеральных ресурсов / прогноз спроса
- Движущие силы рынка
- Промышленные инициативы
- Расширение переработки минеральных ресурсов
- Контроль качества
- Огнеупоры
- Шлакообразующие брикеты на основе алюминия
- Выбросы в окружающую среду
- Конструкционные материалы
- Стекло
- Шлак сталеплавильного производства

REGISTER BY
31 DEC 2015
FOR €200 SAVING
AT €600


www.informed.com