

С. В. Филимонов¹ (✉), А. О. Камаев¹, к. х. н. О. Н. Шорникова^{1,2},
к. х. н. А. П. Малахо^{1,2}, д. х. н. В. В. Авдеев¹

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

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

УДК 546.26-127.017:536.2

ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕНОГРАФИТА

Методом лазерной вспышки получены температурные зависимости теплопроводности материалов на основе пенографита с разной степенью дефектности графитовой матрицы. Показано, что теплоемкость полученных материалов не зависит от способа их получения. Теплопроводность образцов пенографита, полученного при 1000 °С, снижается с ростом температуры, а полученного при 400 °С остается практически неизменной. Достигнутое значение теплопроводности 0,46 Вт/(м·К) сравнимо с теплопроводностью графитированного войлока.

Ключевые слова: теплопроводящие свойства, пенографит, интеркалирование, электрохимическое окисление.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время остро стоит проблема снижения энергозатрат при эксплуатации высокотемпературных (>1500 °С) печей. Одним из способов снижения энергозатрат является применение эффективных теплоизоляционных материалов, отличающихся повышенной термической и химической стабильностью в сочетании с низкой теплопроводностью. Среди таких материалов выделяются углеродные: графитовый войлок, углеродные аэрогели [1]. Однако их производство связано со значительными техническими сложностями проведения процессов карбонизации и графитации, что сказывается на цене конечного продукта. Более перспективно использование пенографитовых материалов, которые имеют не только высокие эксплуатационные характеристики, но и относительную простоту получения. Дополнительными преимуществами графитовых материалов являются эффективное отражение теплового излучения, а также существенно меньшая стоимость.

Основной недостаток графита при использовании в качестве теплоизоляции — высокая теплопроводность. Однако ранее было показано [2], что на теплопроводящие свойства пенографитов влияет не только кажущаяся плотность, но и глубина окисления графитовой матрицы [3].

Схема получения пенографита состоит из трех стадий: интеркалирование кристаллического графита кислотами, обработка водой с получением окисленного графита и терморасширение окисленного графита. Применение электрохимического подхода к синтезу интеркалированных соединений графита (ИСГ) позволяет снизить теплопроводность до 1 Вт/(м·К) (30 °С) при сохранении эксплуатационной прочности материала [4, 5]. В существующих на сегодняшний день публикациях [5, 6] описаны теплопроводящие свойства материала, полученного электрохимическим методом, с использованием кислот концентрацией 40–80 %. Это не позволяет сделать однозначный вывод о влиянии степени окисления графитовой матрицы на свойства материала, поскольку в разбавленных растворах кислот протекают побочные реакции, включая разложение интеркалированных соединений, разложение воды и т. д. [7]. В концентрированных кислотах вклад побочных реакций сводится к переокислению графитовой матрицы [8], приводящему к увеличению заряда макрокатиона и при длительном окислении к образованию поверхностных функциональных групп и оксида графита [9], как и при длительном химическом окислении.

Цель настоящей работы — сравнительное исследование температурной зависимости теплопроводности материалов на основе пенографита с разной степенью дефектности графитовой матрицы. Материалы с пониженной теплопроводностью были получены за счет глубокого окисления (до 3000 Кл/г) графитовой матрицы на стадии интеркалирования. Исследованы температурные зави-



С. В. Филимонов
E-mail: sfilimonov007@gmail.com

симости теплопроводности полученных материалов в диапазоне от 30 до 900 °С в сравнении с пенографитом, полученным химическим путем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы интеркалированного графита с разной степенью окисления графитовой матрицы получали в 98 %-ной азотной кислоте. Взаимодействием природного графита и дымящей 98 %-ной азотной кислоты синтезировали вторую ступень нитрата графита, которую обрабатывали водой и подвергали термическому расширению при 400 и 1000 °С в течение 30 с в статической атмосфере воздуха с получением пенографита ХИМ-400 и ХИМ-1000. Для глубокого окисления графитовой матрицы использовали электрохимическое интеркалирование графита в 98 %-ной азотной кислоте в соответствии с известной методикой [4], удельное количество электричества составило 3000 Кл/г. Полученный продукт обрабатывали водой, а затем подвергали термическому расширению при 400 и 1000 °С с получением пенографита ЭХ-400 и ЭХ-1000 соответственно. Основные макрохарактеристики образцов пенографита — выход твердого продукта (ВТП) и насыпную плотность $d_{\text{нр}}$ определяли по формулам:

$$d_{\text{нр}} = m_{\text{нр}}/V_{\text{нр}}, \quad (1)$$

$$\text{ВТП} = (m_{\text{нр}}/m_{\text{о.г.}}) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $m_{\text{нр}}$ — масса пенографита; $m_{\text{о.г.}}$ — масса окисленного графита; $V_{\text{нр}}$ — объем пенографита.

Высокотемпературные материалы на основе пенографита изготавливали одноосным прессованием в пресс-форме до достижения плотности 50 и 100 кг/м³. Микрофотографии окисленного графита получали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) VEGA3 LMU (Tescan), спектры комбинационного рассеяния получены на рамановском спектрометре «InVia» (Renishaw) с использованием лазера с длиной волны 514 нм (Ar, 20 мВт). Теплоемкость образцов определяли в интервале от 30 до 580 °С методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 Phoenix (Netzsch). В качестве стандарта использовали сапфировый диск. Массу образца подбирали таким образом, что ДСК-сигнал образца и стандарта различался не более чем на 30 %. Температуропроводность высокотемпературных материалов на основе пенографита в диапазоне от 30 до 900 °С оценивали методом лазерной вспышки на термоанализаторе LFA 457 MicroFlash (Netzsch). При расчете использовали математическую модель, учитывающую радиальные потери тепла. Теплопроводность λ , Вт/(м·К), рассчитывали с использованием удельной теплоемкости образцов и кажущейся плотности в соответствии с формулой

$$\lambda = ac_p\rho \cdot 10^{-3}, \quad (3)$$

где a — температуропроводность, мм²/с; c_p — удельная теплоемкость, Дж/(г·К); ρ — кажущаяся плотность образца, кг/м³.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно литературным данным [2,10] теплопроводность пенографитовых материалов главным образом зависит от кажущейся плотности материала и ориентации графитовых частиц в процессе компактирования. Однако ранее было показано, что на величину теплопроводности пенографитовых компактов влияет способ получения окисленного графита, а именно номер ступени интеркалированного соединения или глубина окисления графитовой матрицы. Таким образом, электрохимический подход к синтезу интеркалированных соединений, позволяющий синтезировать нитрат графита первой ступени (количество пропущенного электричества до 500 Кл/г), предоставил возможность получать графитовые материалы низкой теплопроводности — до 1 Вт/(м·К) [4, 5]. Дальнейшее окисление приводит к переокислению графитовой матрицы [11] и при определенных условиях к образованию оксида графита. Электрохимическое окисление графита в растворах азотной кислоты сопровождается протеканием следующих процессов [6]: (1) — окисление графита до макрокатиона C_n^+ ; (2) — интеркалирование кислотой с образованием ИСГ; (3) — переокисление ИСГ; (4) — гидролиз; (5) — окисление графитовой матрицы и формирование С–О-связей.

Глубина протекания этих реакций главным образом определяется концентрацией HNO_3 в электролите. Вклад процессов (4) и (5) увеличивается с разбавлением кислоты. При использовании кислоты концентрацией более 95 % разложения интеркалированных соединений не происходит и образуется первая ступень нитрата графита. Наблюдается значительное увеличение объема частицы электрохимически окисленного графита по сравнению с химическим (рис. 1), что косвенно подтверждает значительное переокисление графитовой матрицы при применении электрического тока.

При низкой температуре (400 °С) расширение химически окисленного графита практически не происходит ввиду недостаточного диспергирующего давления, создаваемого при термообработке (см. таблицу). Термообработка продукта электрохимического окисления графита при 400 °С сопровождается значительным терморасширением за счет разложения оксида графита [6]. Пенографит ЭХ-1000 и ЭХ-400 представляет собой легкий пеноподобный материал насыпной плотностью около 1 г/л с характерной интенсивной черной окраской. Следует отметить также низкие значения ВТП для электрохимического пенографита, что в первую очередь связано с

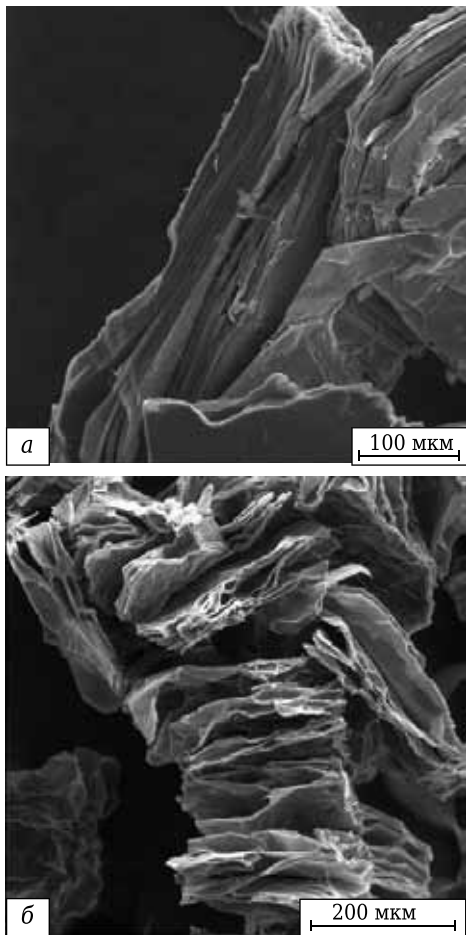


Рис. 1. Данные РЭМ для окисленных графитов, полученных путем гидролиза химического (а) и электрохимического нитрата графита (б)

удалением кислородсодержащих групп. Кроме того, при высокой температуре происходит выгорание части дефектной поверхности, что приводит к трехкратному снижению ВТП при повышении температуры от 400 до 1000 °С.

Одноосным прессованием были получены пенографитовые образцы кажущейся плотностью 50 кг/м³. Так как образец ХИМ-1000 не обладал достаточными эксплуатационными характеристиками, его кажущуюся плотность увеличили до 100 кг/м³. Хрупкость материала объясняется высокой насыпной плотностью исходного пенографита. При прессовании пенографита сначала при критической плотности d_c образуется тепло- и электропроводящая сетка, при этом механическая прочность компакта остается нулевой. При достижении критической плотности d_c наблюдаются сцепление частиц пенографита между собой и рост механической прочности [12]. Как было показано ранее [4], наблюдается прямая корреляция между величинами d_c и $d_{пр}$, поэтому для получения прочных компактов из пенографита высокой насыпной плотности необходимо увеличивать кажущуюся плотность конечного материала.

Макрохарактеристики образцов пенографита

Показатель	ХИМ-400	ХИМ-1000	ЭХ-400	ЭХ-1000
(ВТП ± 1), %	85	82	62	21
($d_{пр} \pm 0,1$), кг/м ³	72	3,2	1,3	1,1

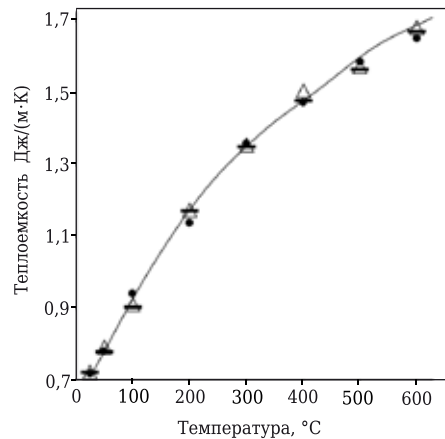


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости образцов высокотемпературных материалов: ■ — ХИМ-1000; ● — ЭХ-400; Δ — ЭХ-1000; — — графит (по данным [13])

Как видно из рис. 2, теплоемкость высокотемпературных материалов на основе пенографита практически не зависит ни от глубины окисления графитовой матрицы, ни от температуры терморасширения. Во всем диапазоне температур значения теплоемкости совпадают с литературными данными по теплоемкости поликристаллического графита, которые были использованы для расчета теплопроводности материалов [13].

На рис. 3 показаны температурные зависимости температуропроводности и рассчитанного значения теплопроводности полученных материалов. У всех материалов наблюдается снижение температуропроводности при повышении температуры, причем у образца ХИМ-1000 до 6 раз, а у образца ЭХ-400 до 2 раз относительно значений при комнатной температуре. Теплопроводность образцов ХИМ-1000 и ЭХ-1000 также уменьшается, несмотря на рост теплоемкости; у образца ЭХ-400 наблюдается наименьшее значение теплопроводности, которое практически не зависит от температуры.

Известно [14], что передача тепла в графитовых материалах осуществляется преимущественно за счет фононов (колебаний решетки), вклад свободных носителей заряда очень мал, особенно в области высоких температур, и составляет, по разным оценкам, менее 1 %. Конечная величина теплопроводности зависит от длины свободного пробега фононов, которая изменяется за счет фонон-фононного взаимодействия, а также рассеяния фононов на границах кристаллитов и на дефектах кристаллической решетки. С ростом температуры включаются более жесткие моды колебаний решетки и теплопроводность определяется исключительно

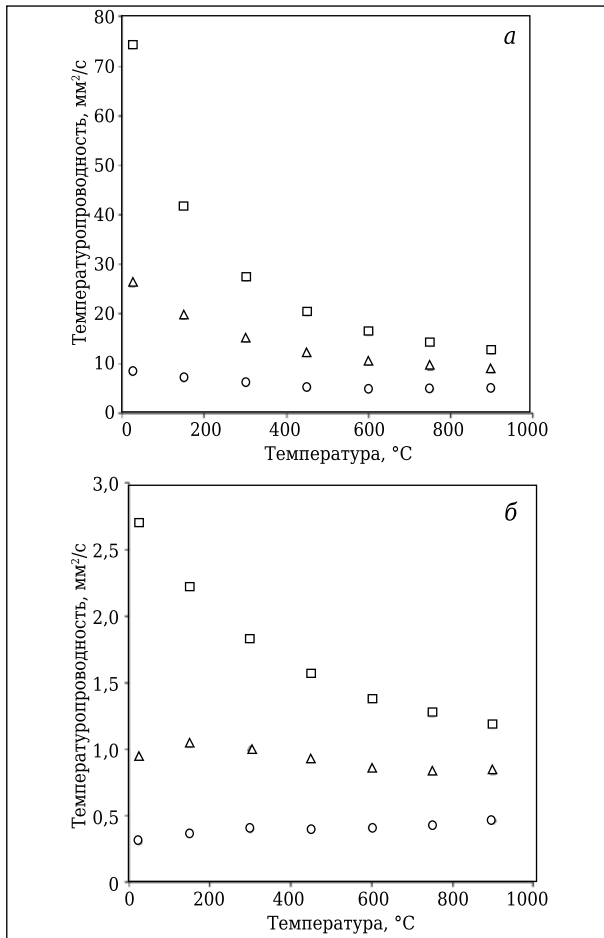


Рис. 3. Зависимости температуропроводности (а) и теплопроводности (б) образцов компактированных пенографитов от температуры; обозначения такие же, как на рис. 2

но фонон-фононным взаимодействием. Поэтому значения теплопроводности при 900 °C у образцов ЭХ-400 и ХИМ-1000 различаются чуть более чем в 2 раза, хотя при комнатной температуре различие составляет примерно 10 раз.

Практически неизменное значение теплопроводности образца ЭХ-1000 можно объяснить незначительным снижением длины свободного пробега фононов при повышении температуры измерения ввиду их рассеяния на многочисленных структурных дефектах, образованных в процессе окисления графита и термического расширения. Об этом свидетельствует присутствие интенсивного *D*-пика (1360 см⁻¹) на рамановских спектрах образцов ЭХ-1000 и ЭХ-400 (рис. 4) [6]. При этом увеличивающийся вклад фонон-фононных столкновений в уменьшение длины свободного пробега компенсируется ростом теплоемкости. Минимальное значение теплопроводности было достигнуто у образца ЭХ-400 при комнатной температуре, оно составило 0,3 Вт/(м·К). Можно наблюдать также незначительное увеличение теплопроводности, характерное для материалов с аморфизованной

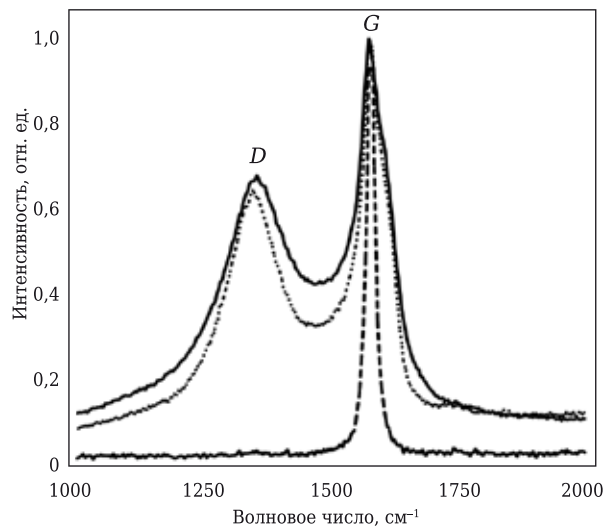


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния образцов пенографитов: - - - - ХИМ-1000; ···· — ЭХ-1000; — — — ЭХ-400

структурой [14], однако темпы этого роста значительно меньше. Полученное значение теплопроводности образца ЭХ-400 0,46 Вт/(м·К) при 1000 °C сопоставимо с теплопроводностью графитированного войлока — 0,4 Вт/(м·К) [15], что позволяет рассматривать полученный материал в качестве хорошей альтернативы существующим высокотемпературным теплоизоляционным материалам.

Таким образом, в зависимости от способа получения материалы на основе пенографита могут быть использованы как теплоизоляторы или теплопроводники. Следует отметить, что выше 400 °C все полученные материалы демонстрируют низкую теплопроводность и могут быть рассмотрены в качестве теплоизоляторов. В низкотемпературной области только электрохимические образцы выступают как теплоизоляторы, в то время как образцы из нитрата графита второй ступени являются проводниками тепла и могут быть использованы как теплораспределяющие материалы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены температурные зависимости теплоемкости и теплопроводности высокотемпературных материалов на основе пенографита разной природы. Показано, что теплоемкость полученных материалов не зависит способа их получения и в пределах доверительного интервала совпадает со справочными данными по теплоемкости графита. Теплопроводность образцов пенографита, полученного при 1000 °C, снижается с ростом температуры, а полученного при 400 °C остается практически неизменной. Достигнутое значение теплопроводности образца ЭХ-400 0,46 Вт/(м·К) сравнимо с теплопроводностью графитированного войлока. Это позволяет рассматривать полученный материал в качестве экономичной

альтернативы существующим высокотемпературным теплоизоляционным материалам. Образцы пенографита, полученные химическим путем, показывают достаточно высокую теплопроводность при низких температурах и могут быть использованы в качестве теплопроводящих материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России) в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от 05 июня 2014 г.).

Библиографический список

1. **Wiener, M.** Carbon aerogel-based high-temperature thermal insulation / M. Wiener, G. Reichenauer, S. Braxmeier [et al.] // Int. J. Thermophys. — 2009. — № 30. — P. 1372–1385.
2. **Bonnissel, M.** Compacted exfoliated natural graphite as heat conduction medium / M. Bonnissel, L. Luo, D. Tondeur // Carbon. — 2001. — № 39. — P. 2151–2161.
3. **Филимонов, С. В.** Теплофизические свойства высокопористых монолитов на основе пенографита / С. В. Филимонов, Н. Е. Сорокина, Н. В. Яценко [и др.] // Неорганические материалы. — 2013. — № 49. — С. 352–358.
4. **Филимонов, С. В.** Влияние способа получения на теплопроводящие свойства компактированного пенографита / С. В. Филимонов, О. Н. Шорникова, А. П. Малахо, В. В. Авдеев // Изв. вузов. Химия и химическая технология. — 2014. — № 57. — С. 55–59.
5. **Afanasov, I. M.** Compacted expanded graphite with a low thermal conductivity / I. M. Afanasov, I. V. Makarenko, I. I. Vlasov, G. Van Tendeloo // Annual World Conference on Carbon SC, Clemson, USA. — 2010. — P. 456, 457.
6. **Tikhomirov, A. S.** The chemical vapor infiltration of exfoliated graphite to produce carbon/carbon composites / A. S. Tikhomirov, N. E. Sorokina, O. N. Shornikova [et al.] // Carbon. — 2011. — № 49. — P. 147–153.
7. **Sorokina, N. E.** Anodic oxidation of graphite in 10 to 98 % HNO₃ / N. E. Sorokina, N. V. Maksimova, V. V. Avdeev // Inorg. Mater. — 2001. — № 37. — P. 360–365.
8. **Metrot, A.** Charge transfer reactions during anodic oxidation of graphite in H₂SO₄ / A. Metrot, J. E. Fischer // Synth. Met. — 1981. — Vol. 3, № 3/4. — P. 201–207.
9. **Ubbelohde, A. R.** Overpotential effects in the formation of graphite nitrates / A. R. Ubbelohde // Carbon. — 1969. — № 7. — P. 523–530.
10. **Wang, L. W.** Thermal conductivity and permeability of consolidated expanded natural graphite treated with sulphuric acid / L. W. Wang, S. J. Metcalf, R. E. Critoph [et al.] // Carbon. — 2011. — № 49. — P. 4812–4819.
11. **Финаенов, А. И.** Электрохимическое получение терморасширяющихся соединений графита для углеродсодержащих композитов / А. И. Финаенов, А. С. Кольченко, С. Л. Забудьков // Вестник СГТУ. — 2011. — № 1. — С. 39–45.
12. **Celzard, A.** Densification of expanded graphite / A. Celzard, S. Schneider, J. Maréché // Carbon. — 2002. — № 40. — P. 2185–2191.
13. **Чиркин, В. С.** Теплофизические свойства материалов ядерной техники / В. С. Чиркин. — М.: Атомиздат, 1967. — 474 с.
14. **Мармер, Э. Н.** Углеродистые материалы / Э. Н. Мармер. — М.: Металлургия, 1973. — 136 с.
15. **Бабичев, А. П.** Физические величины: справочник / А. П. Бабичев, Н. А. Бабушкина, А. М. Братковский [и др.]; под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. — М.: Энергоатомиздат, 1991. — 1232 с. ■

Получено 01.12.15

© С. В. Филимонов, А. О. Камаев, О. Н. Шорникова, А. П. Малахо, В. В. Авдеев, 2016 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICC6 — 6-й международный конгресс по керамике «От лаборатории к производству»

21–25 августа 2016 г.
г. Дрезден, Германия

www.icc-6.com