

原位生长碳纳米管对炭/炭复合材料导热性能的影响

周建伟, 廖寄乔, 王占锋

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

摘要: 以碳纤维表面原位生长有碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)的针刺毡体作为前驱体制备出生长有 CNTs 的炭/炭复合材料, 并与在同样工艺条件下通过致密化最终热处理得到的纯炭/炭复合材料进行对比。结果表明, 在密度几乎相同的情况下, 生长有 CNTs 的炭/炭复合材料的室温 Z 轴热导率约为 11.10 W/(m·K), 几乎为纯炭/炭复合材料的室温 Z 轴热导率(6.28 W/(m·K))的 2 倍, 其原因可能在于: CNTs 可以有效改善碳纤维和热解炭之间的界面特性, 明显减少炭/炭复合材料中纤维和热解炭界面处周裂纹的出现, 还可以诱导热解炭形成一种拥有更高导热率更易石墨化的粗糙结构。

关键词: 碳纳米管; 炭/炭复合材料; 热导率; 热解炭

中图分类号: TB 332

文献标识码: A

Effect of in situ grown carbon nanotube on thermal conductivity of carbon/carbon composites

ZHOU Jian-wei, LIAO Ji-qiao, WANG Zhan-feng

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Carbon nanotubes(CNTs)-grown carbon/carbon (C/C) composites which have CNTs in situ grown on carbon fibers of needled carbon fiber felts, and pure carbon/carbon composites were fabricated by the chemical vapor infiltration (CVI) method to investigate the effect of CNTs on room temperature Z direction thermal conductivity of C/C composites. Thermal conductivity of samples were tested by laser flash method. The results show that the room temperature Z direction thermal conductivity of CNTs-grown C/C composites is about 11.10 W/(m·K) which is generally 2 times that of pure C/C composites with nearly the same density. The reason is that the favorable effect of CNTs on room temperature Z direction thermal conductivity of C/C composites is achieved by better interfacial properties and formation of high-textured pyrocarbon that has better graphitizability and higher thermal conductivity than other types of pyrocarbon.

Key words: carbon nanotubes(CNTs); C/C composites; thermal conductivity; pyrocarbon

炭/炭复合材料应用的领域中, 环境温度可以从接近零摄氏度变化到数千摄氏度, 作为结构材料或防热材料使用的炭/炭复合材料能否适应其工作环境的变化, 主要取决于其热性能。例如, 研究提高炭/炭复合材料的热导率特别是 Z 轴方向的热导率, 可以加快在飞机刹车制动过程中产生大量的热从接触面扩散的速度, 降低摩擦面的温度, 改善摩擦磨损性能, 从而延

长了刹车材料的使用寿命。炭/炭复合材料的导热性能与材料的结构密切相关。对于碳纤维增强热解炭所组成的炭/炭复合材料来说, 碳纤维及围绕纤维生长的热解炭是热传导的有效通道, 所以, 纤维的种类、取向、体积分数及其在预制体中的分布情况, 以及热解炭的微结构、复合材料的密度和空隙度决定着炭/炭复合材料的热导率^[1-2]。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2006CB600904)

收稿日期: 2007-05-24; **修订日期:** 2007-09-28

通讯作者: 廖寄乔, 教授, 博士; 电话: 0731-8877944; E-mail: liaojiao@126.com

碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)是近年来发现的一种热力学稳定准一维的全碳物质,不仅具有独特的力学性能和优异传导性能^[3-7],而且CNTs和碳纤维均由碳元素组成,化学性质相近,具有很好的相容性^[4]。最近的研究表明,CNTs增强聚合物^[5]、陶瓷^[6]和热解炭^[7]可以有效增加材料的热导率;另外,已有研究表明CNTs可以诱导生成高织构的粗糙层^[7-10],这预示着CNTs可以改善炭/炭复合材料的界面特性^[11]和宏观导热性能。为了充分利用CNTs的这些优异的性能,在复合材料基体中加载一定体积分数且均匀分布的CNTs是必须的^[11]。目前文献报道的用CNTs增强炭复合材料主要有3种途径:1)浸渍有CNTs的炭毡增强热解炭^[8],但是由于CNTs和其他纳米材料一样存在比表面积大、比表面能高、团聚现象严重等特征,因此需要额外对CNTs进行表面处理,以改善CNTs的分散性问题^[12];2)用定向生长的CNTs直接增强热解炭^[7],此法目前还只能用于制备出微观尺度的材料;3)表面原位生长有CNTs的碳纤维增强热解炭^[9],此法提供了一条使CNTs在单根碳纤维及在三维碳纤维毡体上均匀分散的很好的解决途径,可到目前为止尚未见其室温Z轴导热性能的研究报道。

本文作者采用一种在表面原位生长了CNTs的PAN基碳纤维针刺毡体增强热解炭复合材料和在同样工艺条件下致密化最终热处理得到的纯炭/炭复合材料作为研究对象,通过形貌和微结构分析CNTs对炭/炭复合材料的室温Z轴导热率的影响。

1 实验

1.1 材料的制备

以PAN基碳纤维针刺整体毡为骨架,其详细结构见文献[2],简单的说,炭毡是由网胎层和无维布交叠平铺并在Z轴方向针刺而成。首先,选用样品尺寸为30 mm×30 mm×8 mm的炭毡,在室温下将其浸渍在Ni(NO₃)₂溶液中,使碳纤维表面粘上一层Ni(NO₃)₂;再经过干燥、450 °C煅烧和还原处理后,最后通过750 °C催化裂解CO,在碳纤维表面原位制备出围绕着碳纤维的CNTs。制备CNTs的具体工艺过程见文献[13]。

为了分析比较CNTs的影响,将同样尺寸的未长有CNTs的碳纤维毡体和表面原位生长有CNTs的碳纤维毡体一起放入同一个化学气相渗透(CVI)炉中,以丙稀为碳源,N₂为载气,在1 100 °C沉积70 h,重复CVI过程来增密复合材料;接着,将致密化后的试样

一同在氩气保护下在2 300 °C进行高温石墨化处理2 h,得到最终生长有CNTs的炭/炭复合材料和纯炭/炭复合材料两个样品。

1.2 形貌及微结构分析

纤维上原位生长的CNTs的形貌用扫描电镜(SEM, JSM-6360LV)观察;先取少量长有CNTs的纤维样品研磨后与适量的丙酮混合,再进行超声波振荡分散后,滴于微栅铜网上,干燥后在透射电镜(TEM, Tecnai G² 20 ST)下进行微结构观察。

热解炭的形貌和微结构分别用偏光显微镜(PLM, LeicaMeF3A)和扫描电镜观察。

石墨化度的测量采用粉末试样在日本理学电机Rigaku Dmax/2550VB+型X射线衍射仪上测量石墨微晶的层间距 d_{002} ,再根据以下公式计算石墨化度 g :

$$d_{002}=0.3354g+0.3440(1-g) \quad (1)$$

式中 d_{002} 为002面间距, nm; g 为石墨化度, %。

实验参数: Cu K_α单色光辐射,管电压40 kV,电流200 mA, 2θ 取值范围23°~29°,间隔0.02°,速度0.3 (°)/s。

1.3 热导率的测量

采用尺寸为 $d10$ mm×4 mm的圆柱体试样测量导热系数。根据GB 11108—89的测试标准,采用JR-3激光导热仪;用热脉冲法测定热扩散率,根据以下公式计算导热系数:

$$\lambda=418.8\alpha C_p\rho \quad (2)$$

式中 λ 为导热系数, W/(m·K); α 为热扩散率, cm²/s; C_p 为比热容, J/(kg·K); ρ 为材料的表观密度, g/cm³。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管对碳纤维形貌及炭/炭复合材料微结构的影响

图1(a)及其右上角所示分别是碳纤维表面原位生长有CNTs和未生长CNTs的碳纤维的典型形貌。从图中可见CNTs均匀而致密地生长在碳纤维表面,有些比较长的CNTs由于相互之间的吸引力和在催化剂重力的影响下改变生长方向,以致相互缠绕在碳纤维表面形成三维的多孔网络结构,临近的碳纤维上生长的CNTs之间好像也存在一种吸引力,使相邻碳纤维上CNTs也互相联接起来,相比较而言,未生长CNTs的碳纤维则显得光滑干净。同时,界面区CNTs的优

异力学和热学性能也能得到有效的发挥; 这种结构将有效改善复合材料的界面应力传递效率, 增强复合材料的层间剪切强度和屈服强度^[4, 11]。另外, 可能由于工艺的不完善, 有些碳纤维表面分布着较少的 CNTs, 为了获得最佳的增强效果, 应该进一步改善工艺条件。图 1(b)所示是图 1(a)中不同区域 CNTs 的透射电镜图片。可以看到所生长出的 CNTs 由于范德华力的作用相互聚集在一起形成较大的管束, 但是每根 CNTs 的直径较一致, 均在 3~5 nm 之间, 这和文献[14]中的结果较一致。同时, 从图中也可以看到合成的 CNTs 样品存在一些杂质(图 1(b)中白色箭头所示); 而且所合成的 CNTs 中存在一些石墨片层结晶度不高的炭纳米纤维(Carbon nanofibers, CNFs)^[15](图 1(b)中黑色箭头所示), 可通过纯化处理和石墨化工艺进一步提高 CNTs /CNFs 的纯度和结晶度, 进而充分发挥其优异的性能。

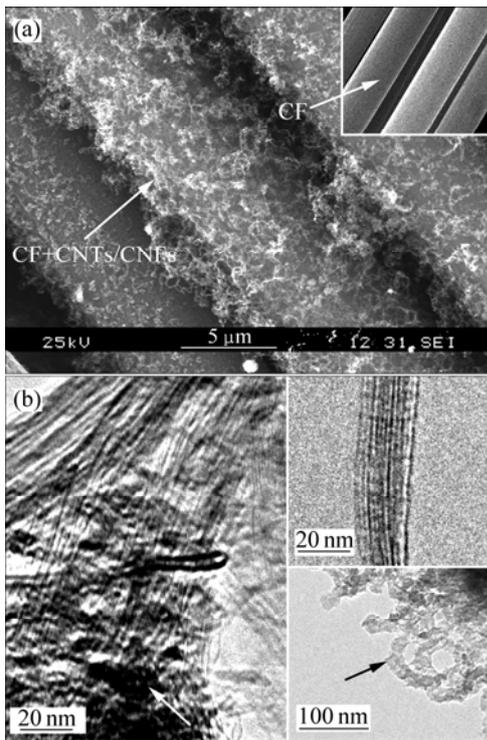


图 1 碳纤维(插图)及其表面生长碳纳米管的典型扫描电镜显微图片(a)和碳纳米管透射电镜显微图片(b)

Fig.1 Representative SEM micrographs of pristine fibers (inset) and CNTs-grown on carbon fibers(a) and TEM micrographs of CNTs(b)

另外, 从炭/炭复合材料的断面形貌(图 2)和金相结构(图 3)可以明显看出 CNTs 对复合材料微结构的影响。由图 2(a)可见, 在纯炭/炭复合材料中碳纤维和热解炭之间存在明显的环形裂纹(图中白色箭头所示),

这主要是因为碳纤维和热解炭的膨胀系数不同, 在制

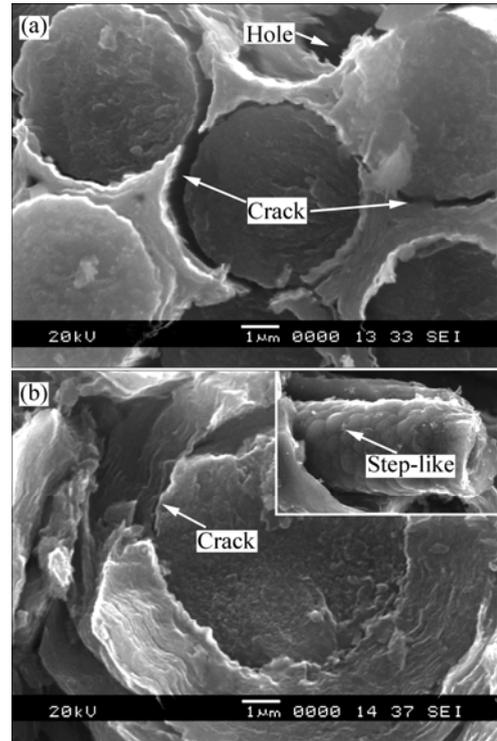


图 2 纯炭/炭复合材料(a)和生长有 CNTs 的炭/炭复合材料(b)的典型扫描电镜显微图片

Fig.2 Representative SEM micrographs of pure C/C composites(a) and CNTs-grown C/C composites(b)

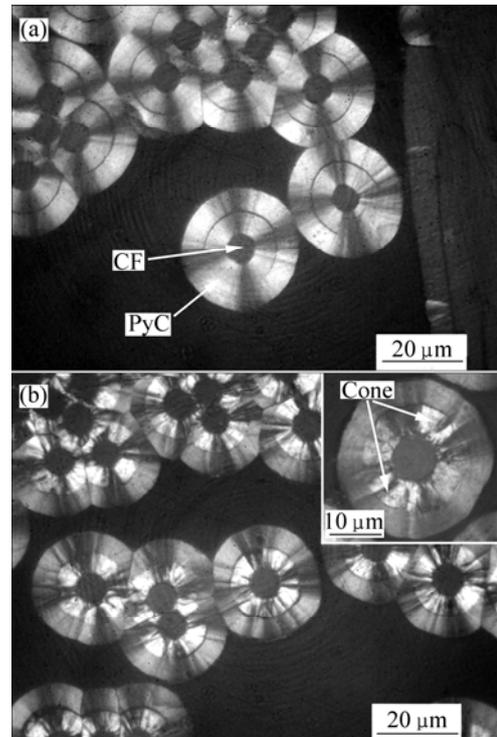


图 3 纯炭/炭复合材料(a)和生长有 CNTs 的炭/炭复合材料(b)的典型偏光显微图片

Fig.3 Representative PLM photographs of pure C/C

composites(a) and CNTs-grown C/C composites(b)

备时加热和冷却易使它们之间产生环形裂纹^[16]。而在生长有 CNTs 的炭/炭复合材料中(图 2(b)), 热解炭与碳纤维之间结合相对来说紧密些, 环形裂纹几乎没有或者很少出现, 而且碳纤维表面沉积的热解炭具有类似于台阶的形貌和粗糙层的特征^[8](图 2(b)中插图)。这点从金相结构(图 3(b))可以得到证实, 生长有 CNTs 的炭/炭复合材料中的热解炭在偏振光下显得粗糙和富有层次感, 且细节多而清晰, 存在柱状生长锥特征(图 3(b)中插图), 是典型的粗糙层(RL)或高织构结构^[2], 这些与文献[7-9]的结果一致。而纯炭/炭复合材料的热解炭在偏振光下则显得光滑平整, 细节很少, 呈明显的十字消光规律, 是典型的光滑层(SL)或中织构结构。

采用同样的 CVI 和石墨化工艺得到的两种样品中, 热解炭的结构不同。这可能一方面由于生长在碳纤维表面的 CNTs 可以作为碳氢气体分子的形核中心, 另一方面由于螺旋状的 CNTs 形成 π - π 共轭电子轨道, 可通过范德华力吸引相似结构的环状芳香族分子沿着 CNTs 裂解而形成高度有序的石墨结构, 比如形成高织构的热解炭, 而纯粹的碳纤维却没有这样的作用^[7-10]。尽管如此, 其形成机理还有待进一步研究。

同时, 在生长有 CNTs 的炭/炭复合材料试样中, 外层的消光规律比内层的明显, 但内层的层次感更强。这预示着内外层存在不同结构的热解炭(图 3(b)中插图), 原因可能是外层热解炭受 CNTs 的影响程度相对较弱, 导致内外层的热解炭结构不同。

2.2 碳纳米管对炭/炭复合材料室温 Z 轴导热率的影响及分析

两种复合材料的室温 Z 轴热扩散率 α 及据此计算的室温 Z 轴热导率 λ , 以及根据 XRD 测量得到的 d_{002} 计算得到的平均石墨化 g 等数据列于表 1。从表 1 可以明显地看到, 虽然两个样品是采用同样的 CVI 和石墨化工艺得到, 但是生长有 CNTs 的炭/炭复合材料的室温 Z 轴热导率为 11.10 W/(m·K), 这个数值几乎是纯炭/炭复合材料的室温 Z 轴热导率(6.28 W/(m·K))的 2 倍。

在两者密度几乎没什么差异的情况下, 室温 Z 轴热导率却相差这么多, 结合前面 CNTs 形貌和沉积热解炭后的形貌分析, 一个可能的原因是原位生长在碳纤维表面的 CNTs 不仅增加了碳纤维和热解炭之间的接触区域^[11], 而且 CNTs 具有的优异热传导性能可以成为热解炭和碳纤维间的热传递通道^[9]。另外, 界面处的 CNTs 改善了热解炭与碳纤维之间的界面结合特

性, 使两者结合得更加紧密(图 2), 从而使产生的热表 1 纯炭/炭复合材料和生长有 CNTs 的炭/炭复合材料的相关性质

Table 1 Correlative properties of pure C/C composites and CNTs-grown C/C composites

Sample	Density/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Porosity/ %	Z-direction thermal diffusivity $\alpha/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
Pure C/C composites	1.39	27.0	0.065
CNTs-grown C/C composites	1.41	25.3	0.11

Sample	Z-direction thermal conductivity $\lambda/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	Mean graphitization degree $g/\%$
Pure C/C composites	6.28	33.3
CNTs-grown C/C composites	11.10	70.3

量能在热解炭与碳纤维之间更加顺利地传递。除此之外, 在相同的石墨化处理工艺下, CNTs 诱导生成的高织构的粗糙结构(图 3)与其他种类的热解炭的结构相比更易石墨化, 从而使最终的炭/炭复合材料拥有更高的石墨化度。表 1 中生长有 CNTs 的炭/炭复合材料的平均石墨化度(70.3)明显高于纯炭/炭复合材料的平均石墨化度(33.3)也证实了这点。对一般的炭/炭复合材料来说, 石墨化度越高, 石墨微晶的层间距 d_{002} 越小(式(1)), 石墨微晶尺寸越大。根据炭/炭复合材料的导热机理, 炭/炭复合材料中的导热主要靠声子的运动, 石墨微晶尺寸越大(缺陷和晶界也较少), 声子平均自由程也越大, 则复合材料的热导率也越高^[1-2]。因此, 热解炭微结构的改善及石墨化度的提高应该是生长有 CNTs 的炭/炭复合材料热导率明显提高的另外一个主要原因。

3 结论

1) 在密度几乎相同的情况下, 生长有 CNTs 的炭/炭复合材料的室温 Z 轴热导率约为 11.10 W/(m·K), 几乎是纯炭/炭复合材料的室温 Z 轴热导率(6.28 W/(m·K))的 2 倍。

2) CNTs 不仅有效地减少了炭/炭复合材料中环形裂纹的出现, 改善碳纤维和热解炭之间的界面特性, 而且还可以诱导复合材料中的热解炭形成一种更易石墨化的粗糙结构。这些应该是炭/炭复合材料室温 Z 轴

热导率显著提高的原因。

REFERENCES

- [1] LUO Rui-ying, LIU Tao, LI Jin-song, ZHANG Hong-bo, CHEN Zhi-jun, TIAN Guang-lai. Thermophysical properties of carbon/carbon composites and physical mechanism of thermal expansion and thermal conductivity[J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2887–2895.
- [2] 廖寄乔. 热解碳对 C/C 复合材料性能的影响[D]. 长沙: 中南大学, 2003: 17–82.
LIAO Ji-qiao. A study of influence of microstructure of pyrocarbon on the properties of C/C composites[D]. Changsha: Central South University, 2003: 17–82.
- [3] BERBER S, KWON Y K, TOMÁNEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(20): 4613–4616.
- [4] 范月英, 成会明, 张蓉晖, 沈祖洪. 气相生长法在碳纤维上生长二次纳米碳纤维[J]. *炭素技术*, 1997(4): 7–13.
FAN Yue-ying, CHENG Hui-ming, ZHANG Rong-ru, SHEN Zu-hong. Vapor grown secondary carbon nanofiber obtained on the precursor pan-based carbon fiber[J]. *Carbon Techniques*, 1997(4): 7–13.
- [5] BRYNING M B, MILKIE D E, ISLAM M F, KIKKAWA J M, YODH A G. Thermal conductivity and interfacial resistance in single-wall carbon nanotube epoxy composites[J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(16): 161909–161912.
- [6] SIVAKUMAR R, GUO Shu-qi, NISHIMURA T, KAGAWA Y. Thermal conductivity in multi-wall carbon nanotube/silica-based nanocomposites[J]. *Scripta Materialia*, 2007, 56(4): 265–268.
- [7] GONG Qian-ming, LI Zhi, LI Dan, BAI Xiao-dong, LIANG Ji. Fabrication and structure: a study of aligned carbon nanotube/carbon nanocomposites[J]. *Solid State Communications*, 2004, 131(6): 399–404.
- [8] GONG Qian-ming, LI Zhi, LI Dan, BAI Xiao-dong, LIANG Ji. The effect of carbon nanotubes on the microstructure and morphology of pyrolytic carbon matrices of C-C composites obtained by CVI[J]. *Composites Science and Technology*, 2005, 65(7/8): 1112–1119.
- [9] GONG Qian-ming, LI Zhi, ZHOU Xiang-wen, WU Jian-jun, WANG Ye, LIANG Ji. Synthesis and characterization of in situ grown carbon nanofiber/nanotube reinforced carbon/carbon composites[J]. *Carbon*, 2005, 43(11): 2397–2429.
- [10] ALLOUCHE H, MONTHIOUX M. Chemical vapor deposition of pyrolytic carbon on carbon nanotubes Part II. Texture and structure[J]. *Carbon*, 2005, 43(6): 1265–1278.
- [11] THOSTENSON E T, LI W Z, WANG D Z, REN Z F, CHOU T W. Carbon nanotube/carbon fiber hybrid multiscale composites[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(9): 6034–6037.
- [12] 许龙山, 陈小华, 吴玉蓉, 潘伟英, 徐海洋, 张 华. 碳纳米管铜基复合材料的制备[J]. *中国有色金属学报*, 2006, 16(3): 406–411.
XU Long-shan, CHEN Xiao-hua, WU Yu-rong, PAN Wei-ying, XU Hai-yang, ZHANG Hua. Preparation of CNTs/Cu composite[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2006, 16(3): 406–411.
- [13] 王占峰. 碳纤维表面 CVD 法原位生长纳米碳纤维/纳米管及其在 C/C 复合材料中的应用[D]. 长沙: 中南大学, 2007: 29–50.
WANG Zhan-feng. Study on insitu growing carbon nanofibers/nanotubes on the carbon fibers by CVD and related application in C/C composites[D]. Changsha: Central South University, 2007: 29–50.
- [14] SHEN Zhu, SU Ching-hua, LEHOCZKY S L, MUNTELE I, ILA D. Carbon nanotube growth on carbon fibers[J]. *Diamond and Related Materials*, 2003, 12(10/11): 1825–1828.
- [15] TEO K B K, SINGH C, CHHOWALLA M, MILNE W I. Catalytic synthesis of carbon nanotubes and nanofibers[C]// NALWA H S. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. California: American Scientific Publishers, 2003: 1–22.
- [16] 罗瑞盈. 结构炭/炭复合材料力学性能及微观结构研究[J]. *炭素技术*, 2000(2): 11–14.
LUO Rui-ying. A study of mechanical properties and microstructure for structural carbon/carbon composites[J]. *Carbon Techniques*, 2000(2): 11–14.

(编辑 何学锋)