

Экстремальная анизотропия теплопроводности одностенных углеродных нанотрубок со структурой свитка-рулона

Ю.П. Заричняк^{1,*}, А.А. Аливердиев², Е.В. Алексеев¹, М.В. Савватеева^{1,†}, В.П. Ходунков³

¹Университет ИТМО. Россия, 197101, Санкт-Петербург, Кронверкский пр-кт, д. 49, литера А

²Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал ОИВТ РАН
Россия, 367030, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, д.39-а

³Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им Д.И. Менделеева
Россия, 190005, Санкт-Петербург, Московский пр-кт, д. 19, литера А

(Поступила в редакцию 16.05.2024; подписана в печать 29.06.2024)

Методы теории обобщённой проводимости [1, 2] использованы для приближённой оценки эффективной/эквивалентной теплопроводности бездефектных одностенных углеродных нанотрубок (ОС УНТ) со структурой свитка-рулона в продольном и поперечном направлениях относительно оси свертывания. Из-за отсутствия каких-либо экспериментальных данных и аналитических оценок по продольной и поперечной теплопроводности нанотрубок со структурой свитка-рулона впервые получены результаты приближённой оценки, которые можно рассматривать как прогнозные. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют значительный интерес в самых разных областях науки и техники, так как обладают целым спектром экстремальных механических, электрических и теплофизических свойств [3, 4]. Однослойная бездефектная углеродная нанотрубка со структурой свитка-рулона изображена на рис. 1, а. Обычно она представляется как свернутый лист графена.

PACS: 65.20.+w

УДК: 536.2

Ключевые слова: одностенные (однослойные) углеродные нанотрубки (ОС УНТ) со структурой свитка-рулона, модель структуры нанотрубки, эквивалентная теплопроводность НТ в продольном λ_{\parallel} и поперечном λ_{\perp} направлениях.

ВВЕДЕНИЕ

Представляется перспективным использование УНТ в качестве армирующего компонента в композиционных материалах, что наряду с высокими прочностными показателями необходимыми для конструктивных материалов позволит обеспечить высокую теплопроводность в устройствах микроэлектронной техники для обеспечения лучшего отвода тепла от тепловыделяющих элементов или обеспечения большей равномерности температурных полей монтажных плат. Применение нанотрубок в качестве проводящей добавки в литий-ионных батареях позволяет увеличить энергоёмкость источника тока. Возможно использование углеродных нанотрубок в аккумуляторах тепловой энергии — их добавление в системы с фазовым переходом увеличивает теплопроводность и температуропроводность теплоаккумулирующей композиции с фазовым переходом и ускоряет процессы поглощения (накопления) или отдачи тепловой энергии. Необходимым условием обеспечения высоких значений прочности и теплопроводности композитов является использование нанотрубок, длина которых равна или превосходит размеры устройств, куда они помещаются.

За два десятилетия со времен открытия нанотрубок развитие технологий их синтеза позволило создавать УНТ длиной в микрометры (1980–1990 гг.), миллиметры (1990–2000 гг.), сантиметры (2000–2005 гг.) [7]

и десятки сантиметров (2009–2010 гг.) [8]. Для оценки возможности получения высокотеплопроводных композиционных материалов и элементов конструкций с использованием нанотрубок в качестве армирующего или высокотеплопроводного компонента необходимо знание теплопроводности нанотрубок как в продольном λ_{\parallel} , так и в поперечном направлении λ_{\perp} .

1. ОЦЕНКА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ОДНОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК СО СТРУКТУРОЙ СВИТКА-РУЛОНА В ПРОДОЛЬНОМ НАПРАВЛЕНИИ

Для математического моделирования используем упрощенную модель нанотрубки (рис. 1, б).

Для сохранения относительных размеров приравняем площадь поперечного сечения цилиндрической скрутки (структура свитка-рулона) к площади поперечного сечения квадратной модели и получаем формулу для определения стороны поперечного сечения квадратной модели L_2 .

$$L_2 = \frac{D \cdot \sqrt{\pi}}{2}, \quad (1)$$

где D — внешний диаметр УНТ.

Расчет теплопроводности λ ОС УНТ в продольном направлении в обычных цилиндрических углеродных нанотрубках (не свитках-рулонах) проводился по рекомендациям [8, 9] в предположении о параллельном переносе тепловой энергии по стенкам трубки (кондуктивный перенос вдоль графеновой стенки) с теплопроводностью графена $1750 < \lambda_{\parallel 1} < 6600$ Вт/(мК) [10]

* zarich4@gmail.com

† mashanyasav@mail.ru

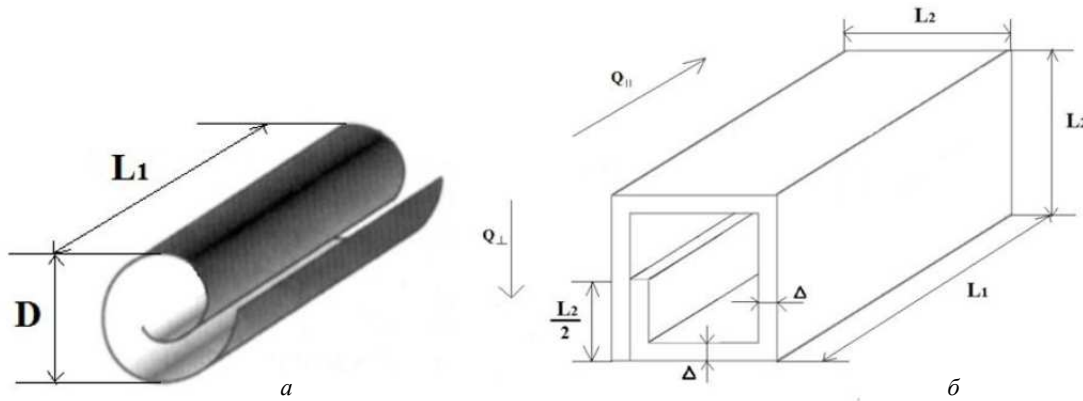


Рис. 1. Моделирование структуры углеродной нанотрубки с толщиной стенки в один атом углерода: *а* — изображение одностенной углеродной нанотрубки ОС УНТ с цилиндрической структурой свитка-рулона, *б* — упрощенная модель с равной площадью квадратного поперечного сечения. Рассматриваемые направления теплового потока вдоль Q_{\parallel} и поперек Q_{\perp} оси нанотрубки

и в объёме её внутренней полости (молекулярный перенос в газе и лучистый перенос с теплопроводностью λ_2). В соответствии с этим, эквивалентная теплопроводность нанотрубки в продольном (вдоль нанотрубки) направлении $\lambda_{\parallel e}$ рассчитывается как сумма произведений относительных долей площади графена и воздуха в поперечном сечении на их коэффициенты теплопроводности.

$$\lambda_{\parallel} = \lambda_{\parallel 1} \cdot S_{\perp 1} + \lambda_2 \cdot S_{\perp 2}, \quad (2)$$

где $S_{\perp 1} + S_{\perp 2} = 1$; $S_{\perp 1}$ — относительная площадь листа графена в поперечном сечении нанотрубки; $S_{\perp 2}$ — относительная площадь сечения газовой полости внутри нанотрубки, вычисляемая по формуле

$$S_{\perp 2} = \frac{(L_2 - 2\Delta)^2 - \Delta(L_2/2 - \Delta)}{L_2^2}, \quad (3)$$

где Δ — толщина стенки нанотрубки, принятая равной расстоянию между слоями в идеальном монокристалле графита $\Delta = 0.32-0.34$ нм [5].

Теплопроводность газовой полости λ_2 оценивается как теплопроводность в порах гетерогенных материалов, заполненных прозрачным для излучения веществом [10]:

$$\lambda_2 = \frac{\lambda_g}{1 + \frac{B}{HL_2}} + 4\epsilon\sigma_0 T^3 D, \quad (4)$$

где λ_g — справочные данные по теплопроводности газа, заполняющего внутреннюю часть нанотрубки в неограниченном пространстве при атмосферном давлении, Вт/(мК); $B(C_p/C_v, a_i, l_g)$ — параметр взаимодействия газа с поверхностью, зависящий от показателя адиабаты газа C_p/C_v , коэффициента аккомодации a_i молекул газа к поверхности и l_g — средней длины свободного пробега молекул в газе; D — характерный

размер (внутренний диаметр нанотрубки); H — давление газа, Па; ϵ — степень черноты графена, в данном исследовании была принята равной 1; σ_0 — постоянная Стефана-Больцмана, Вт/(м²К⁴); T — температура газа, К. Для воздуха параметр взаимодействия газа с поверхностью $B = 1.75 \times 10^{-4}$.

Результаты расчетов приведены в виде графика зависимости продольной теплопроводности нанотрубки от ее диаметра (рис. 2).

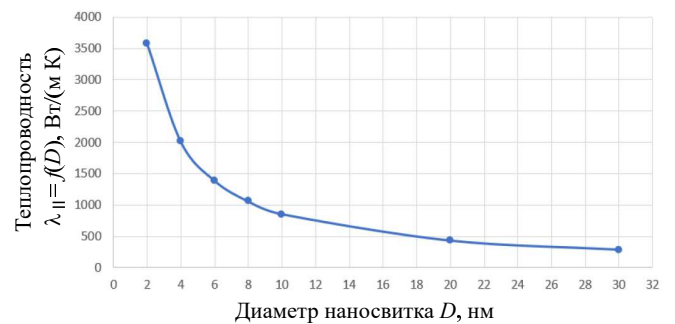


Рис. 2. Зависимость эффективной продольной теплопроводности $\lambda_{\parallel} = f(D)$ ОС УНТ со структурой свитка-рулона от диаметра при $T = 300$ К

Как видно из графика, при увеличении диаметра теплопроводность падает за счёт уменьшения доли высокотеплопроводной стенки графена S_1 в поперечном сечении нанотрубки. Причём чем меньше диаметр нанотрубки, тем значительнее изменение теплопроводности. В углеродных наносвитках малого диаметра (до 10 нм) эффективная теплопроводность наносвитки находится в пределах от 900 до 3500 Вт/(мК), что гораздо выше теплопроводности меди, равной 400 Вт/(мК) при $T = 300$ К.

Характер и масштабы изменения теплопроводности ОС УНТ со структурой свитка-рулона аналогичны

продольной теплопроводности обычных нанотрубок со структурой цилиндра, что согласуется с аналитическими оценками и подтверждается экспериментальными данными [9, 10].

2. ОЦЕНКА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СО СТРУКТУРОЙ СВИТКА-РУЛОНА В ПОПЕРЕЧНОМ НАПРАВЛЕНИИ

Значительный интерес представляет собой исследование теплопроводности нанотрубок в поперечном направлении. На данный момент нам не удалось найти каких-либо экспериментальных данных, что, вероятно, объясняется технической сложностью проведения таких измерений.

Для приближённой оценки эффективных параметров нанообъектов используем приёмы расчёта, развитые в теории обобщённой проводимости [1, 2] для аналитической оценки предельных (максимальных и минимальных) значений теплопроводности макро-, и микрокомпозиционных материалов.

2.1. Разбиение модели адиабатическими плоскостями

В первом предельном случае разобьём модель вспомогательными адиабатическими плоскостями $a - a$ (рис. 3, *a*), параллельными потоку тепла Q_{\parallel} в направлении поперёк продольной оси нанотрубки.

Тепловые сопротивления участков 1, ..., 8 модели при разбиении адиабатическими плоскостями выражаются соотношениями:

$$R_1 = R_8 = \frac{L_2}{\Delta \cdot L_1 \cdot \lambda_1}, \quad (5)$$

$$\lambda_1 = \lambda_8 = \lambda_{\parallel 1} \cdot \frac{L_2}{\Lambda_{\parallel 1}}, \quad (6)$$

где L_1 — длина ОС УНТ, равная десяткам сантиметров [8]; $\lambda_{\parallel 1}$ — теплопроводность листа графена вдоль плоскости; $\Lambda_{\parallel 1}$ — средняя длина свободного пробега фононов вдоль листа графена, которая оценивается из классического выражения по известным справочным данным о теплопроводности листов графена, его удельной объёмной теплоёмкости и скорости звука в графене.

$$\begin{aligned} \lambda_{\parallel 1} &= (1/3) C_v U_{\parallel} \Lambda_{\parallel 1}, \\ \Lambda_{\parallel 1} &= 3\lambda_{\parallel 1} / (C_v U_{\parallel}). \end{aligned} \quad (7)$$

При комнатной температуре $\Lambda_{\parallel 1} = 645$ нм.

$$R_2 = \frac{\Delta}{\lambda_3 \Delta L_1}, \quad \lambda_3 = \lambda_{\perp 3} \frac{\Delta}{\Lambda_{\perp 3}}, \quad (8)$$

где $\lambda_{\perp 3}$ — теплопроводность монокристаллического графита поперёк слоёв; $\Lambda_{\perp 3}$ — средняя длина свободного пробега фононов в монокристаллическом графите поперёк слоёв, оцениваемая аналогично выражению

(7) по известным справочным данным о теплопроводности и скорости звука U_{\perp} в монокристаллическом графите поперёк слоёв, и его удельной объёмной теплоёмкости.

$$\Lambda_{\perp 3} = 3\lambda_{\perp 3} / (C_v U_{\perp}). \quad (9)$$

При комнатной температуре $\Lambda_{\perp 3} = 145$ нм.

$$R_3 = \frac{(L_2/2) - \Delta}{\Delta \cdot L_1 \cdot \lambda_2}, \quad R_4 = \frac{(L_2/2)}{\Delta \cdot L_1 \cdot \lambda_4}, \quad (10)$$

$$\lambda_4 = \lambda_{\parallel 1} \cdot \frac{(L_2/2)}{\Lambda_{\parallel 1}}, \quad (11)$$

$$R_5 = R_7 = \frac{\Delta}{(L_2 - 3\Delta) \cdot L_1 \cdot \lambda_5}, \quad (12)$$

$$\lambda_2 = \lambda_5 = \lambda_7 = \lambda_{\perp 3} \cdot \frac{\Delta}{\Lambda_{\perp 3}}, \quad (13)$$

$$R_6 = \frac{L_2 - 2\Delta}{\lambda_6 \cdot (L_2 - 3\Delta) \cdot L_1}, \quad (14)$$

где λ_6 — теплопроводность газа, заполняющего внутреннюю часть нанотрубки, которая зависит от диаметра нанотрубки. При $D = 2$ нм $\lambda_6 = 1.3 \times 10^{-4}$ Вт/(мК), при $D = 30$ нм $\lambda_6 = 4 \times 10^{-4}$ Вт/(мК).

Результирующая проводимость параллельных цепочек σ_a при разбиении модели адиабатическими плоскостями $a - a$ (рис. 3, *a*), параллельными рассматриваемому направлению теплового потока Q_{\parallel} , выражается суммой проводимостей отдельных цепочек:

$$\sigma_a = 2 \cdot \sigma_1 + \sigma_{2,3,4} + \sigma_{5,6,7} = (\lambda_{a \perp ef} \cdot S) / L_2, \quad (15)$$

$$\sigma_1 = \sigma_8 = \frac{1}{R_1}, \quad (16)$$

$$\sigma_{2,3,4} = \frac{1}{R_2 + R_3 + R_4}, \quad (17)$$

$$\sigma_{5,6,7} = \frac{1}{R_5 + R_6 + R_7}. \quad (18)$$

После чего выразим эффективную теплопроводность ОС УНТ со структурой свитка-рулона в поперечном направлении $\lambda_{a \perp ef}$ при разбиении модели адиабатическими плоскостями $a - a$ (рис. 3, *a*), параллельными потоку тепла Q_{\perp} поперёк нанотрубки:

$$\lambda_{a \perp ef} = (\sigma_a \cdot L_2) / S. \quad (19)$$

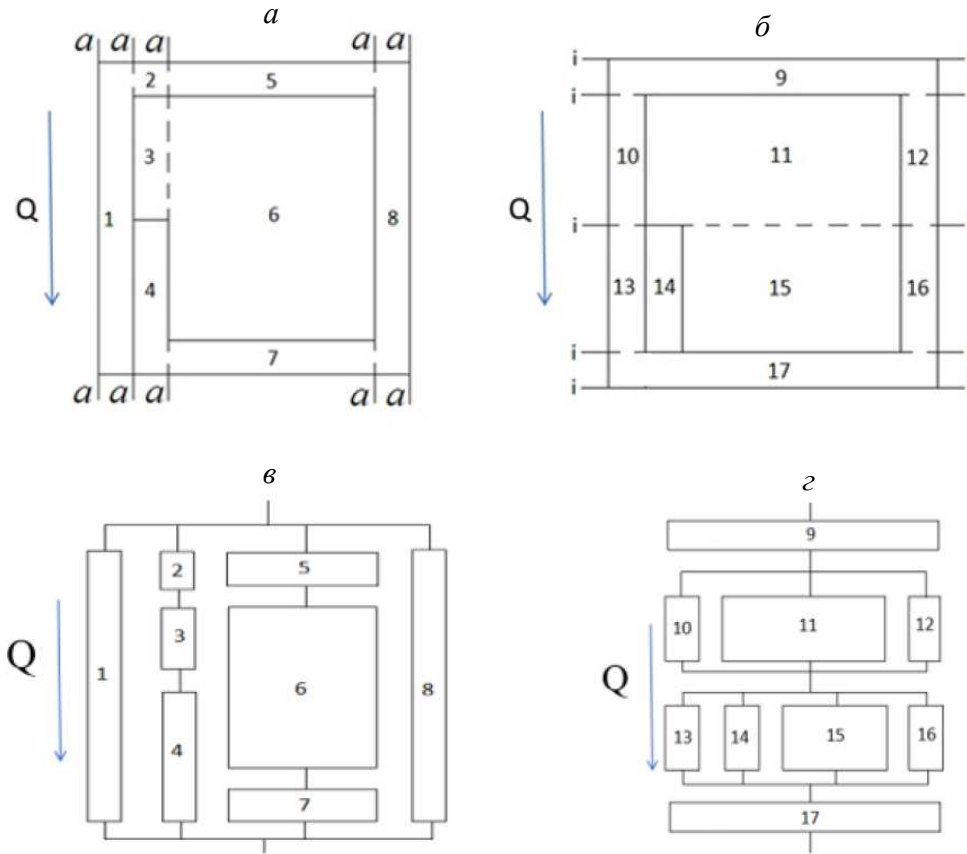


Рис. 3. Схема разбиения поперечного сечения модели совокупностью вспомогательных плоскостей: $a - a$ — разбиение адиабатическими $a - a$ -плоскостями, параллельными потоку тепла Q_{\parallel} ; R_1, \dots, R_8 — тепловые сопротивления участков $1, \dots, 8$, $\lambda_1, \dots, \lambda_8$ — теплопроводность компонентов участков $1, \dots, 8$; b — разбиение изотермическими $i - i$ -плоскостями перпендикулярными потоку тепла Q_{\perp} , R_9, \dots, R_{17} — это тепловые сопротивления участков $9, \dots, 17$, $\lambda_9, \dots, \lambda_{17}$ — теплопроводность компонентов участков $9, \dots, 17$; v и z — схемы соединения тепловых сопротивлений отдельных участков модели одностенной нанотрубки со структурой свитка-рулона в поперечном направлении при разбиении адиабатическими $a - a$ (рис. 3, v) и изотермическими $i - i$ (рис. 3, z) плоскостями. Тепловой поток Q_{\perp} направлен поперек нанотрубки

2.2. Разбиение модели изотермическими плоскостями

Рассмотрим второй предельный случай расчёта эффективной/эквивалентной теплопроводности модели ОС УНТ со структурой свитка-рулона в поперечном направлении. Модель разбивается на отдельные участки вспомогательными изотермическими плоскостями $i - i$ (рис. 3, б), перпендикулярными общему направлению теплового потока Q_{\perp} .

Тепловые сопротивления при разбиении изотермическими плоскостями:

$$R_9 = R_{17} = \frac{\Delta}{L_2 \cdot L_1 \cdot \lambda_9}, \quad (20)$$

$$\lambda_9 = \lambda_{17} = \lambda_{\perp 3} \cdot \frac{\Delta}{\Lambda_{\perp 3}}, \quad (21)$$

$$R_{10} = R_{12} = R_{13} = R_{14} = R_{16} = \frac{(L_2/2) - \Delta}{\Delta \cdot L_1 \cdot \lambda_{10}}, \quad (22)$$

$$\lambda_{10} = \lambda_{12} = \lambda_{13} = \lambda_{14} = \lambda_{16}, \quad (23)$$

$$\lambda_{10} = \lambda_{\parallel 1} \cdot \frac{(L_2/2) - \Delta}{\Lambda_{\parallel 1}}, \quad (24)$$

$$R_{11} = \frac{(L_2/2) - \Delta}{(L_2 - 2 \cdot \Delta) \cdot L_1 \cdot \lambda_{11}}, \quad \lambda_{11} = \lambda_2 \quad (25)$$

$$R_{15} = \frac{(L_2/2) - \Delta}{(L_2 - 3 \cdot \Delta) \cdot L_1 \cdot \lambda_{15}}, \quad \lambda_{15} = \lambda_2, \quad (26)$$

где R_9, \dots, R_{17} — тепловые сопротивления участков $9, \dots, 17$; $\lambda_9, \dots, \lambda_{17}$ — теплопроводность этих участков.

Результирующее сопротивление при разбиении модели изотермическими плоскостями R_i является цепочкой из четырех последовательных слоев с параллель-

ными цепочками сопротивлений участков (рис. 3, *з*):

$$R_i = 2 \cdot R_9 + \left(\frac{1}{R_{10}} + \frac{1}{R_{11}} + \frac{1}{R_{12}} \right)^{-1} + \left(\frac{1}{R_{13}} + \frac{1}{R_{14}} + \frac{1}{R_{15}} + \frac{1}{R_{16}} \right)^{-1}, \quad (27)$$

$$R_i = 2 \cdot R_9 + \frac{R_{10} \cdot R_{11}}{2 \cdot R_{10} + R_{11}} + \frac{R_{10} \cdot R_{15}}{3 \cdot R_{13} + R_{15}} = L_2 / (\lambda_{i_{ef}} \cdot S), \quad (28)$$

$$\lambda_{i_{\perp ef}} = L_2 / (R_i \cdot S). \quad (29)$$

В качестве итоговой величины поперечной теплопроводности используем рекомендуемое [1, 2] среднее арифметическое значение величин, полученных при разбиении вспомогательными адиабатическими $a - a$ (рис. 3) и изотермическими $i - i$ плоскостями.

$$\lambda_{\perp ef} = (\lambda_{a_{\perp ef}} + \lambda_{i_{\perp ef}}) / 2. \quad (30)$$

Результаты расчетов теплопроводности ОС УНТ со структурой свитка-рулона в поперечном направлении представлены на рис. 4.

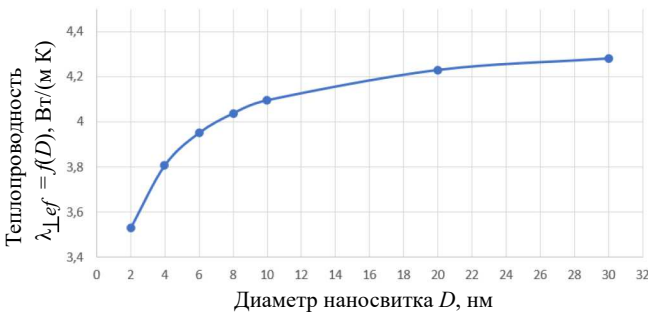


Рис. 4. Зависимость эффективной продольной теплопроводности $\lambda_{i_{ef}} = f(D)$ ОС УНТ со структурой свитка-рулона от диаметра при $T = 300$ К

Как и у обычных ОС УНТ со структурой цилиндра график иллюстрирует зависимость эффективной/эквивалентной поперечной теплопроводности ОС УНТ от наружного диаметра экстремально низкую по сравнению с теплопроводностью вдоль нанотрубки, что подтверждается аналитическими оценками, экспериментальными данными по цилиндрическим нанотрубкам [7–10]. Можно заметить, что в отличие от продольной, поперечная теплопроводность значительно меньше продольной по величине, но не падает, а слабо растёт с увеличением диаметра нанотрубок в пределах от 3 до 5 Вт/(м·К).

На основе расчетов теплопроводности углеродной нанотрубки со структурой свитка-рулона вдоль и поперёк оси нанотрубки можно рассчитать анизотропию теплопроводности как отношение $\lambda_{\parallel ef}$ к $\lambda_{\perp ef}$. На

рис. 5 приведен график изменения анизотропии при изменении диаметра наносвитки.

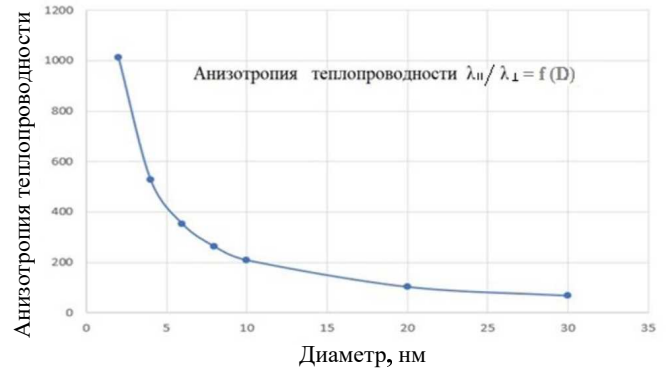


Рис. 5. Экстремальная анизотропия теплопроводности углеродной нанотрубки со структурой свитка-рулона при $T = 300$ К

На основе полученных значений можно сделать вывод, что углеродные наносвитки как и нанотрубки с обычной структурой характеризуются экстремально большой анизотропией — продольной и поперечной теплопроводности возрастающей до трёх порядков при минимальном диаметре трубки 2 нм, что подтверждается экспериментальными данными [3–7, 9, 10]. Рост диаметра приводит к уменьшению анизотропии, ибо при увеличении диаметра трубки теплопроводность в поперечном направлении растёт слабо, а теплопроводность в продольном направлении снижается значительно быстрее.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования теплопроводности одностенных углеродных нанотрубок со структурой свитка-рулона предложена упрощённая модель и методика расчёта, позволившая методами теории обобщённой проводимости [1, 2] получить прогнозные приближённые оценки абсолютных значений теплопроводности в продольном и поперечном направлениях относительно оси свертывания нанотрубки и анизотропии эффективной теплопроводности. Разработанный метод может служить основой для теоретической оценки теплопроводности дефектных и бездефектных нанотрубок разного диаметра ещё на стадии принятия решения о целесообразности использования нанотрубок со структурой свитка-рулона как армирующего, электропроводного или иного функционального компонента в композиционных материалах или конструкциях различного функционального назначения.

- [1] Pietrak K., Tomasz S. // Journal of Power Technologies 95, (1). 14 (2015).
[2] Эдвард В.Г. Теория обобщённой проводимости. Новосибирск: Наука, 2019.
[3] Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A. // Phys. Rev. B 59, 4. R2514 (1999).
[4] Lukes J.R., Zhong H. // J. Heat Transfer. 129. 705 (2007).
[5] C.H. Yu et al. // Nano Lett. 5, 9. 1842 (2005).
[6] Pop E. et al. // Nano Lett. 6, 1. 96 (2006).
[7] Xueshen Wang et al. // NanoLetters. 9. 3137. (2009).
[8] Growth of Half-Meter Long Carbon Nanotubes Based on Schulz-Flory Distribution. [Электронный ресурс] // ACSNANO: [web-сайт]. 03.12.2014 <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn401995z>.
[9] Елецкий А.В // УФН. 179, № 3. 225 (2009).
[10] Motoo Fujii, Xing Zhang et al. // Phys. Rev. Lett. 95. 065502 (2005).

Extreme anisotropy of thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes with a scroll-roll structure

Yu.P. Zarichnyak^{1,a}, A.A. Aliverdiev², E.V. Alekseeva¹, M.V. Savvateeva^{1,b}, V.P. Khodunkov³

¹ITMO University. St. Petersburg, 197101, Russia

²The Institute of Geothermal and Renewable Energy Problems is a branch of the Russian Academy of Sciences Makhachkala, 367030, Russia

³D.I. Mendeleev All-Russian Scientific Research Institute of Metrology. St. Petersburg, 190005, Russia
E-mail: ^azarich4@gmail.com, ^bmashanyasav@mail.ru

The methods of the theory of generalized conductivity [1, 2] are used to approximate the effective/equivalent thermal conductivity of defect-free single-walled carbon nanotubes (CNTs) with a scroll-roll structure in the longitudinal and transverse directions relative to the folding axis. Due to the lack of any experimental data and analytical estimates on the longitudinal and transverse thermal conductivity of nanotubes with a scroll-roll structure, the results of an approximate assessment were obtained for the first time, which can be considered predictive. Carbon nanotubes (CNTs) are of considerable interest in a wide variety of fields of science and technology, as they possess a whole range of extreme mechanical, electrical and thermophysical properties [3, 4]. A single-layer defect-free carbon nanotube with a scroll-roll structure is shown in Fig. 1,a. It is usually represented as a folded sheet of graphene.

PACS: 65.20.+w.

Keywords: single-walled (single-layer) carbon nanotubes (CNT OS) with a scroll-roll structure, a model of the nanotube structure, equivalent thermal conductivity of HT in the longitudinal and transverse directions.

Received 16 May 2024.

Сведения об авторах

1. Заричняк Юрий Петрович — доктор физ.-мат. наук, профессор, доцент; e-mail: zarich4@gmail.com.
2. Савватеева Мария Витальевна — аспирант; e-mail: mashanyasav@mail.ru.
3. Алексеев Евгений Валентинович — аспирант; e-mail: evgeniialekseev1996@mail.ru.
4. Ходунков Вячеслав Петрович — канд. техн. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (812) 251-76-01, e-mail: walkearth@mail.ru.
5. Аливердиев Абутраб Александрович — доктор физ.-мат. наук, зав. лабораторией; тел.: +7 (8722) 62-93-57, e-mail: aliverdi@mail.ru.