

13,08

Изменение теплопроводности перколяционной сети углеродных нанотрубок путем функционализации

© С.Н. Капустин, А.С. Логинова, Ю.В. Цыкарева

Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова,
Архангельск, Россия

E-mail: hare22@yandex.ru

Поступила в Редакцию 23 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 16 февраля 2024 г.

Принята к публикации 29 февраля 2024 г.

Проведено исследование зависимости теплопроводности перколяционных систем углеродных нанотрубок (УНТ) от типа и степени функционализации, числа дефектов. Изучалось влияние наиболее часто используемых $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и $-\text{CONH}_2$ групп. Выявлена нелинейная зависимость проводимости от числа функциональных групп. Малое количество функциональных групп способно улучшить проводимость, большое — уменьшает ее. Мы предполагаем существование конкурирующих процессов, увеличивающих теплопроводность (изменение геометрии УНТ, улучшение контакта между ними) и повышающих рассеивание фононов (появление дефектов и центров рассеивания). Данные могут быть использованы для управления теплофизическими свойствами УНТ, а также для подбора оптимальной степени функционализации при разработке композитов и наноструктур.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, теплопроводность, функционализация, перколяционная сеть.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57802.277

1. Введение

Теплопроводность углеродных нанотрубок (в дальнейшем УНТ) может варьироваться и определяется ее геометрией и количеством дефектов. Перед использованием УНТ часто функционализируют — ковалентно присоединяют радикалы $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}$ химическим путем. Чаще всего присоединение радикала происходит в ходе реакции с участием окислителей (HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4) [1]. Данная процедура одновременно меняет электропроводность, теплопроводность и сорбционную емкость УНТ, адгезию к полимеру, что необходимо учитывать при создании композитов. На данный момент подробных комплексных исследований влияния числа функциональных групп и их типа на свойства УНТ нет, а в исследованиях композитов с добавкой УНТ [2–7] часто принято просто констатировать факт изменения свойств в лучшую сторону в результате функционализации. В работах [3,6] это объяснено более эффективным диспергированием, в [5] — улучшением кинетики агломерации, в [2,4,7] — тем, что функциональная группа ковалентно связала УНТ с полимерной матрицей.

При моделировании свойств одиночных одностенных УНТ в работах [8,9] было получено, что теплопроводность УНТ при наличии функциональных групп всегда уменьшается с увеличением их количества. Эксперимент в работе [10] также показал, что функционализация одностенных УНТ ухудшила теплопроводность композита, а многостенных — ухудшила незначительно. В работе [11] также утверждается о ухудшении теплопроводности одностенных УНТ в результате функционализации.

В настоящей работе проведено исследование зависимости теплопроводности перколяционных систем углеродных нанотрубок (в дальнейшем УНТ) от типа и степени функционализации. Изучалось влияние наиболее часто используемых функциональных групп $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ и $-\text{CONH}_2$ типа. Эти данные могут быть использованы для управления теплофизическими свойствами УНТ, а также для подбора оптимальной степени функционализации при разработке композитов и наноструктур.

2. Материалы и методы

В данной работе изучались УНТ марок „Таунит“, „Таунит-М“, „Таунит-МД“ и „Тубалл“, их характеристики приведены в таблице. Для их функционализации применялись хорошо известные в литературе реакции: присоединение $-\text{COOH}$ групп [12] (нагрев УНТ в растворе KMnO_4 при $T = 64^\circ\text{C}$, степень функционализации определялась соотношением масс УНТ/ KMnO_4 , соотношение варьировалось от 0.2 до 12), — OH групп [13] (нагрев в 30% перекиси водорода при $T = 100^\circ\text{C}$, степень функционализации определялась временем реакции, от 20 до 180 min), нагрев УНТ- COOH в парах аммиака при $T = 250^\circ\text{C}$ в течение 12 h для получения $-\text{УНТ-CONH}_2$ [1]. Присутствие функциональных групп определялось методом кондуктометрического титрования.

Теплофизические свойства полученных УНТ измерялись при помощи измерителя теплопроводности ИТ-Ламбда-400 с точностью до 5%. Измерения проводились при температуре образца 50–60°C. Подготовка

Характеристики углеродных наночастиц по данным производителя

Характеристика	„Таунит“	„Таунит-М“	„Таунит-МД“	„Тубалл“
Внешний диаметр, nm	20–50	10–30	8–30	1.6
Внутренний диаметр, nm	10–20	5–15	5–15	1.2
Длина, μm	2	≥ 2	≥ 20	> 5
Примеси, %	≤ 10	≤ 5	≤ 5	< 15
Удельная поверхность, m^2/g	≥ 160	≥ 270	≥ 270	> 400
Насыпная плотность, g/cm^3	0.3–0.6	0.025–0.06	0.025–0.06	> 0.02
Цена за 1 g, rub.	~ 50	175	175	800

образца для измерения теплопроводности происходила следующим образом: навески УНТ прессовались на гидравлическом прессе ПВГ-20 при давлении до 12 МПа, после чего выдерживались под давлением в течение 15 min. Получившиеся таблетки имели диаметр 15 mm. Масса навески подбиралась таким образом, чтобы плотность образца в измеряемой серии была практически одинаковой. Сущность метода заключается в измерении перепадов температур на образце и рабочем слое тепломера в режиме монотонного нагрева. Образец помещают между медным стержнем и контактной пластиной измерителя теплопроводности ИТ-лямбда-400. Далее включают измеритель теплопроводности ИТ-лямбда-400 и нагревают в нем испытуемый образец до заданной температуры, теплопроводность вычислялась по разнице температур на верхней и нижней поверхности образца согласно приложенной к прибору документации.

3. Результаты и обсуждение

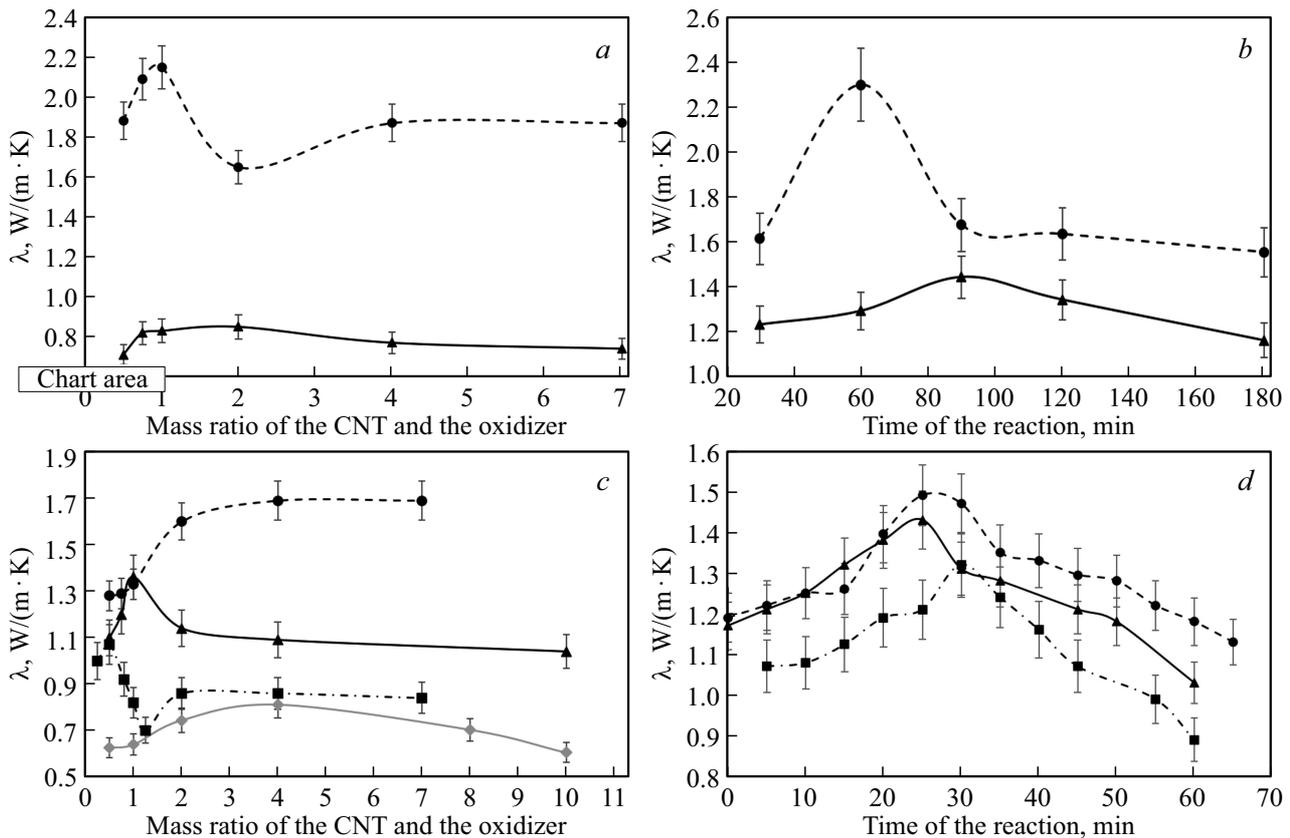
Полученные данные (рисунок) позволяют предположить, что качественный вид зависимости теплопроводности от степени функционализации схож для различных типов функциональных групп и многослойных УНТ. Зависимость можно разделить на два участка.

Участок А — происходит увеличение теплопроводности при росте числа функциональных групп. Происходит очистка УНТ от загрязнений (аморфный углерод, наночастицы металла-катализатора) при окислительной функционализации. Удаление аморфной фазы должно увеличивать теплопроводность, так как аморфный углерод среди УНТ ухудшает контакт между ними. Изменяется геометрия УНТ [14], а это всегда приводит к изменению межатомных расстояний, структуры и колебательных мод. Агломераты УНТ увеличивают свою плотность, так как их теперь связывают не только слабые силы Ван-Дер-Ваальса, но и более сильное взаимодействие между полярными функциональными группами. В композитах УНТ рассредоточиваются более равномерно, образуя более однородную перколяционную сеть при меньшей концентрации.

Участок В — падение теплопроводности при росте числа функциональных групп. Функционализация проводилась при помощи окислительных реакций, поэтому число дефектов возрастает. Внедрение функциональной группы размыкает ковалентную связь в углеродном скелете, что приводит к созданию дополнительного дефекта. Дефекты рассеивают фононы. Идеальная бездефектная УНТ обладает баллистической проводимостью [15], фононы в ней движутся без рассеивания, длина их свободного пробега превышает длину УНТ, а сопротивление УНТ не зависит от ее длины. По мере увеличения числа дефектов механизм проводимости становится квазибаллистическим — проводимость падает, но зависимость от длины трубки не проявляется. Дальнейшее увеличение количества дефектов инициирует переход к обычному механизму проводимости. Также излишнее число функциональных групп может мешать плотному контакту УНТ друг с другом, играя роль слоя изоляции.

Данные о теплопроводности одностенных УНТ „Тубалл“ противоречат данным работ [8–11], где утверждается что функционализация всегда ухудшает теплопроводность. Вероятно, авторы этих работ взяли для изучения слишком высокую степень функционализации, которая приводила к излишней агломерации УНТ или укорачиванию нанообъектов в результате их разрушения.

Отдельного внимания заслуживают зависимости теплопроводности от числа дефектов, изображенные на рисунке, *d*. Эти зависимости однотипны. Вначале происходит очистка УНТ от аморфного углерода (он окисляется быстрее УНТ), что ведет к улучшению контакта между УНТ и повышает теплопроводность, затем накопленные дефекты начинают ухудшать теплопередачу. Возможно предположить, что раз подъем теплопроводности на рисунке, *d* по порядку величины соответствует аналогичным подъемам на других рисунках, то положительное влияние функциональных групп вовсе отсутствует. Однако это будет успешным выводом. Во-первых, прессованные образцы УНТ хоть и являются перколяционной сетью с точки зрения переноса тепла, но сильно отличаются от УНТ в полимерной матрице. Там



Зависимости теплопроводности образца УНТ от степени функционализации $-\text{CONH}_2$ группами (a), $-\text{OH}$ группами (b), $-\text{COOH}$ группами (c) и дефектами (d). По вертикальной оси — теплопроводность, по горизонтальной — физическая величина, определяющее число функциональных групп, привитых к УНТ. В случае гидроксильных групп и дефектов — это время реакции, в случае всех остальных — соотношение масс УНТ и окислителя. Сплошная линия — УНТ „Таунит-МД“, пунктирная — УНТ „Таунит-М“, штрихпунктирная — УНТ „Тубалл“.

будет сказываться способность функциональных групп облегчать деагломерацию УНТ, тем самым обеспечивая более равномерное распределение добавки по всему объему композита. Во-вторых, функциональные группы могут ковалентно сшиваться с полимером, что может облегчать проникновение фононов в УНТ.

4. Заключение

Проведено исследование зависимости теплопроводности перколяционных систем углеродных нанотрубок (УНТ) от типа и степени функционализации, числа дефектов. Наибольшая теплопроводность была достигнута при помощи функционализации типа $-\text{OH}$ как для УНТ марки „Таунит-МД“, так и для УНТ марки „Таунит-М“. Теплопроводность „Таунит-МД“ больше, чем „Таунит-М“ в следствии большего аспектного соотношения. На теплопроводность также влияет и диаметр нанотрубки — чем меньше диаметр, тем выше теплопроводность [16].

Мы предполагаем существование конкурирующих процессов, увеличивающих проводимость (более однородное распределение агломератов УНТ, улучшение

контакта между УНТ, облегчение проникновения фонона в УНТ через функциональную группу, изменение геометрии УНТ) и повышающих сопротивление (появление дефектов и центров рассеивания). Полученные данные могут быть использованы для управления проводящими свойствами УНТ, а также для подбора оптимальной степени функционализации при разработке композитов и наноустройств. В частности, авторы статьи применяют полученные данные для улучшения защитного сверхгидрофобного покрытия [17].

Технология ковалентной функционализации УНТ допускает получение УНТ с заданной концентрацией функциональных групп, благодаря чему можно варьировать теплопроводимость УНТ. Авторы надеются, что данная статья побудит интерес к предложенной проблеме и возможно предоставит исследователям материал для построения теоретических моделей, описывающих перенос заряда и тепла в перколяционных системах УНТ.

Механизм влияния ковалентной функционализации до конца не ясен. Все УНТ обладают анизотропной теплопроводностью: хорошей вдоль оси трубки, при этом проявляется свойство, известное как баллистическая проводимость фононов. Поперек оси УНТ теплопровод-

ность значительно меньше. Механизмы, определяющие изменение проводимости УНТ при ковалентной функционализации, требуют дальнейших исследований. Необходимо измерение теплофизических свойств одиночных функционализированных УНТ.

Также следует обратить внимание на возможность использования функционализации углеродных нанотрубок для понижения теплопроводности перколяционной сети. Изменение климата требуют разработки способов защиты конструкций, линий коммуникаций, сооружений и техники от коррозии, загрязнений и обледенения. Одним из пассивных способов защиты, не требующих затрат энергии, является использование гидрофобных и сверхгидрофобных покрытий. С одной стороны, они обладают ярко выраженными водоотталкивающими свойствами и способностью к самоочищению — с другой, могут выполнять роль антиобледенительных. Из-за малой площади контакта капли с поверхностью для таких покрытий сильно замедлен теплообмен с холодной поверхностью — капля успевает соскользнуть с покрытия, не успевая замерзнуть [18]. В работах [17,19,20] было предложено использовать ксерогель из УНТ для получения сверхгидрофобных антиобледенительных покрытий. Правильно подобранный тип и степень функционализации способен усилить их антиобледенительные свойства за счет замедления теплообмена между холодной поверхностью и упавшей на нее каплей жидкости. Это приведет к увеличению вероятности скатывания капли. Исследования в этом направлении будут продолжены.

Финансирование работы

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-22-20115.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. Изд. дом „Спектр“. М. (2013). 152 с.
- [2] J. Jo, P. Saha, N. Kim, Ch. Ho, J. Kim. Mater. Des. **83**, 777 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.06.045>
- [3] M. Premalatha, A. Kingson Solomon Jeevaraj. J. Bionosci. **12**, 370 (2018). <https://doi.org/10.1166/jbns.2018.1529>
- [4] Sh.-Y. Yang, Ch.-Ch. Ma, Ch.-Ch. Teng, Y.-W. Huang, Sh.-H. Liao, Y.-L. Huang, H.-W. Tien, T.-M. Lee, K.-Ch. Chiou. Carbon **48**, 592 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.08.047>
- [5] M. Premalatha, P. Vathi, S. Padmavathi, A. Kingson Solomon Jeevaraj. Sens. Lett. **18**, 52 (2020). <https://doi.org/10.1166/sl.2020.4188>
- [6] P. Ji, H. Sun, Y. Zhong, W. Feng. Chem. Eng. Sci. **81**, 140 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.07.002>
- [7] S. Zhang, W. Chen, Y. Zhao, K. Yang, B. Du, L. Ding, W. Yang, S. Wu. Compos. B **223**, 109106 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109106>
- [8] H. Boroushak, Sh. Ajori, R. Ansari. Mol. Simul. **47**, 1 (2021). <https://doi.org/10.1080/08927022.2021.1873322>
- [9] R. Pan, Z. Xu, Z. Zhu, Z. Wang. Nanotechnology **18**, 285704 (2007). DOI: 10.1088/0957-4484/18/28/285704
- [10] R. Gulotty, M. Castellino, P. Jagdale, A. Tagliaferro, A.A. Balandin. ACS Nano **7**, 5114 (2013). <https://doi.org/10.1021/nn400726g>
- [11] X. Lan, C. Liu, T. Wang, J. Hou, J. Xu, R. Tan, G. Nie, F. Jiang. J. Electron. Mater. **48**, 6978 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07519-6>
- [12] J. Chen, Q. Chen, Q. Ma, Y. Li, Zh. Zhu. J. Mol. Catal. A **356**, 114 (2012). DOI: 10.1016/j.molcata.2011.12.032
- [13] E.J. Weydemeyer, A.J. Sawdon, Ch.-A. Peng. Chem. Commun. **51** (27), 5939 (2015). DOI: 10.1039/C5CC01115A
- [14] Н.Н. Бреславская, П.Н. Дьячков. Журн. неорган. химии **45**, 1830 (2000).
- [15] А.В. Елецкий. УФН **179**, 225 (2009). <https://doi.org/10.3367/UFNr.0179.200903a.0225>
- [16] А.Г. Проневский, М.С. Тиванов. Вестн. БГУ. Сер. Физика. Математика. Информатика **1**, 48 (2015). <https://elib.bsu.by/handle/123456789/134527>
- [17] S.N. Kapustin, S.I. Zabolotny, M.K. Eseev, Y.V. Tsykareva. Crystals **12**, 10, 1501 (2022). <https://doi.org/10.3390/cryst12101501>
- [18] L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko. Mendeleev Commun. **23**, 1, 3 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2013.01.002>
- [19] M. Eseev, A. Goshev, S. Kapustin, Y. Tsykareva. Nanomaterials **9**, 1584 (2019). <https://doi.org/10.3390/nano9111584>
- [20] S.N. Kapustin, M.K. Eseev, Y.V. Tsykareva, V.I. Voshchikov, D.S. Lugvishchuk. Glass Phys. Chem. **49**, 526 (2023). <https://doi.org/10.1134/S1087659623600527>

Редактор Т.Н. Василевская