

碳纳米管电缆式复合材料的热导率*

唐晶晶¹⁾ 冯妍卉^{1)2)†} 李威¹⁾ 崔柳¹⁾ 张欣欣¹⁾²⁾

1) (北京科技大学机械工程学院, 北京 100083)

2) (北京科技大学, 冶金工业节能减排北京市重点实验室, 北京 100083)

(2013年7月5日收到; 2013年8月7日收到修改稿)

通过非平衡分子动力学方法, 对单壁碳管填充金纳米线的碳纳米管电缆式复合材料开展热导率的模拟分析. 采用 Tersoff 势函数描述碳-碳原子间的相互作用, Lennard-Jones 长程作用势描述碳-金原子间的相互作用, 嵌入原子势函数描述金-金原子间相互作用. 研究表明: 相同尺寸下, 金纳米线的电子热导率相较于空碳管以及电缆式复合材料的声子热导率小很多, 对复合材料总热导率的贡献可以忽略; 由于管内金纳米线的存在, 其与碳管的相互作用使得碳管碳原子倾向于沿着轴向振动, 声子间 U 散射随之减少, 声子平均自由程增加, 导致复合材料热导率明显大于空碳管, 在 100—500 K 温度范围内高出约 20%—45%, 但增大幅度随温升呈降低趋势; 复合材料热导率随着管长增加而增大, 变化趋势和空碳管相似, 但其增长幅度更大; 复合材料和空碳管的热导率随管径增大而减小, 且变化幅度基本一致.

关键词: 碳纳米管, 纳米线, 电缆式复合材料, 导热

PACS: 61.48.De, 61.46.Km, 65.40.-b, 65.80.-g

DOI: 10.7498/aps.62.226102

1 引言

碳纳米管自 1991 年被发现以来, 便引起了科学界的广泛关注^[1]. 有关碳纳米管力学性能、电磁性能、光学性能以及热学性能等的研究已经相当广泛^[2-6]. 碳纳米管可看成石墨片层卷曲而成的中空管, 利用碳管的中空结构, 对其进行填充, 可以得到其他一维结构的纳米材料. 1993 年 Ajayan 和 Iijima^[7] 首次成功将铂 (Pt) 填充到多壁碳纳米管中后, 研究人员对碳管中填充异质物的关注度便持续上升, 以开发材料的潜能. Borowiak-Palen 等^[8] 利用液相湿化学法将铁纳米线填充到单壁碳纳米管中, 发现其表现出良好的磁学特性; Gao 等^[9] 在低温下使用化学气象沉淀法将镍 (Ni) 填充到多壁碳纳米管中, 得到较长的连续镍纳米线, 并分析指出金属镍纳米线在碳纳米管中以面心立方 (fcc) 的晶体结构存在; Jo 和 Lee^[10] 针对填充铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni) 金属纳米线的 (5, 5) 及 (7, 7) 型单壁

碳纳米管, 根据基于密度泛函理论的第一性原理, 对其电学及磁学特性进行了研究, 指出 $TM@(7, 7)$ ($TM = Fe, Co, Ni$) 复合材料相较于 $TM@(5, 5)$ 具有更大的磁矩和自旋极化, 但 Co 封装到两种碳管后其磁性变化不大.

填充了金属纳米线的碳纳米管的热物理机制非常复杂. 现有少量研究着眼于填充在碳管内的金属纳米线的热稳定性, 如张凯旺等^[11] 利用分子动力学方法, 研究了填充在 (8, 8) 型单壁碳纳米管内的金纳米线的结构和热稳定性; Zhu 等^[12] 利用分子动力学方法研究了填充在碳管中的金纳米线的熔化特性. 关于导热, 仅有 Toprak 和 Bayazitoglu^[13] 在 2013 年报道了封装铜纳米线的单壁碳纳米管热导率随长度的变化规律与空碳管变化规律相似, 但高于空碳管约 24%. 可见, 目前针对填充金属纳米线的碳管的热学特性的研究相当匮乏. 因此, 本文针对碳纳米管包裹金纳米线的“同心电缆式复合纳米材料”, 研究其导热特性, 并考察其能否与空碳管相媲美.

* 国家自然科学基金 (批准号: 50876010, 51176011)、国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2012CB720404) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: FRF-AS-12-002, FRF-TP-11-001B) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn

本文通过分子动力学方法, 模拟研究填充了金纳米线的单壁碳纳米管的热导率, 考察环境温度、管长、管径等因素对导热的影响, 并与空碳管对比, 尝试进行机理分析. 希望为填充不同纳米异质基元的碳纳米管的热特性研究提供参考.

2 模型与方法

2.1 碳管填充金纳米线的结构重构

金属纳米线的结构会呈现出与大尺寸金属线结构相异的情况, Kondo 和 Takayanagi^[14] 利用电子显微镜显示了超高真空下的金纳米线呈现出螺旋多层结构. 利用 hyperchem 化学软件, 将金原子随

意组装入碳纳米管的空腔内, 通过优化, 碳原子与金原子, 金原子与金原子之间的相互作用会使其在碳管中自发形成稳定的金纳米线多层螺旋结构. Kondo 与 Takayanagi 利用 K-T 指数 $(n - n' - n'')$ ^[14] 描述金纳米线的这种结构, 其中 n, n', n'' 分别表示金纳米线各层的原子列数. 需要说明的是, 本文负载的金纳米线长度与碳管长度基本一致, 视作完全填充.

图 1 是本文重构的金纳米线完全填充到单根单壁 (10, 10) 型碳纳米管内的物理模型, 纳米线长度与碳管长度一致, 其 K-T 指数为 9-3, 图中内部两个圆环中的深色原子为金纳米线截面最表层原子. 这与 Xiao 等^[15] 得到的金纳米线封装在碳纳米管内的结构一致, 验证了本文结构模型的可靠性.

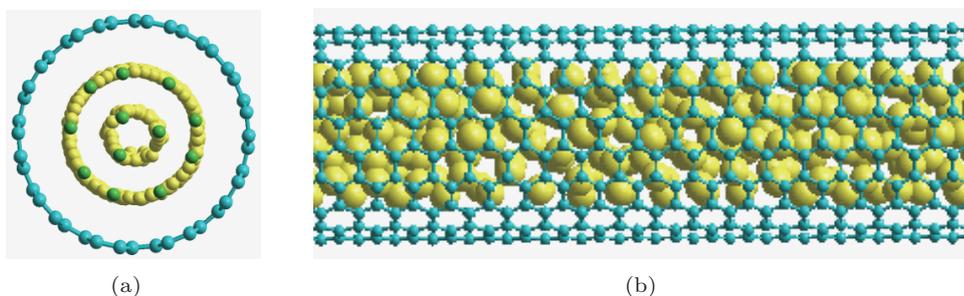


图 1 填充金纳米线的碳纳米管 Au@(10, 10) 电缆式复合纳米材料的结构 (a) 侧视图; (b) 主视图

2.2 Muller-Plathe 方法计算声子热导率

本文采用非平衡分子动力学方法 (NEMD) 对系统施加扰动, 使之产生不可逆热流, 并存在温度梯度. Plathe^[16] 提出的一种各向同性的非平衡分子动力学方法 (MP 方法) 是通过交换原子速度矢量来构造热流, 此方法能够很好地使总动量、总动能以及总能量保持守恒, 其具体的计算模型如图 2 所示.

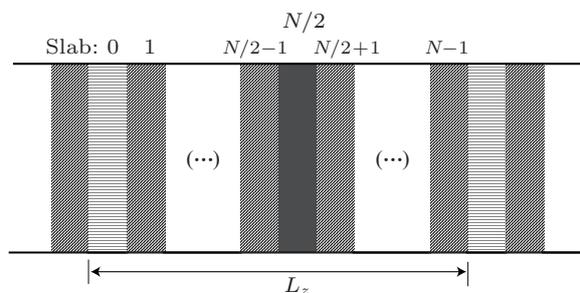


图 2 MP 方法计算模型

将系统的 z 方向设置为周期性边界条件, 并且在此方向上平均分为 N 层, 如图 2 所示, 0 层为冷

端, $N/2$ 层为热端. 计算的过程中, 将 0 层速度最高的原子与 $N/2$ 层速度最低的原子交换速度矢量, 这样使得系统冷端的温度越来越低, 热端的温度越来越高, 一定时间以后, 人为交换的能量与系统自身热传导方向传递的能量达到平衡, 整个系统也将达到稳定状态. 此时, 统计系统的热流密度 J (W/m^2) 为

$$J = \frac{\sum_{\text{transfer}} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{2At}, \quad (1)$$

其中, A 为垂直于热流方向的横截面积 (m^2), t 为模拟时间 (s), m 为交换的原子质量 (kg), v_h, v_c 分别为交换的热端原子的速度和冷端原子的速度 (m/s).

各层的瞬时温度可由 (2) 式统计得到:

$$T_k = \frac{1}{3n_k k_B} \sum_{i \in k} m_i v_i^2, \quad (2)$$

其中, n_k 是第 k 层的原子个数, k_B 是玻尔兹曼常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), m_i, v_i 分别为原子的质量 (kg) 和速度 (m/s).

最后, 将所得到的温度梯度和热流密度带入到

Fourier 方程 (3) 中, 得到系统的热导率 k (W/m·K).

$$J = -k\nabla T, \quad (3)$$

其中, ∇T 为系统温度梯度.

C-C 原子间势函数为 Tersoff 势能函数^[17], Au-Au 原子间选用的是 EAM 嵌入原子势函数^[18], C-Au 原子间用 Lennard-Jones (L-J) 势^[19] 描述, 势阱常数 $\varepsilon = 0.01273$ eV, 平衡常数 $\sigma = 0.29943$ nm^[20]. 沿碳管轴向设置为周期性边界条件, x 和 y 方向设置为自由边界条件.

2.3 金纳米线的电子热导率计算

众所周知, 对金属而言, 电子热导率占整个体系热导率的主体地位, 通过求解玻尔兹曼方程 (BTE) 并利用 Wiedemann-Franz 定律^[21] 得到 (4) 式. 利用此公式计算填充在单壁碳纳米管内金纳米线的电子热导率.

$$\begin{aligned} \frac{k_e}{k_{\text{bulk}}} &\approx \frac{\sigma}{\sigma_{\text{bulk}}} \\ &= 1 - \frac{12}{\pi} \int_0^1 dx \sqrt{1-x^2} \\ &\quad \times \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\theta \sin\theta \cos^2\theta \exp\left(\frac{-\gamma x}{\sin\theta}\right), \end{aligned} \quad (4)$$

其中, k_e 是纳米线的电子热导率, k_{bulk} 是块体材料热导率, σ 和 σ_{bulk} 分别代表纳米线和块体材料的电导率. $\gamma = d/L_e$, 其中 d 是纳米线当量直径, L_e 是电子平均自由程. 室温下, 金的电子平均自由程为 41.7 nm^[22].

3 结果与分析

3.1 碳纳米管电缆式复合材料热导率随温度变化

图 3 展示了环境温度 100 K 到 500 K 范围内, 填充金纳米线的碳纳米管 (Au@(10, 10)) 声子热导率的变化, 及其相较于空碳管增长的百分比, 并与文献值^[23] 进行比较. 从图 3(a) 可以看出, Au@(10, 10) 复合材料热导率随温度的变化趋势与空碳管一致, 在 300 K 时出现一个峰值; 而复合材料热导率值明显大于空碳管, 在本文温度范围内高出约 20%—45%, 如图 3(b) 所示. 这可能是由于金纳米线的存在, 使得单壁碳纳米管的热传导不仅仅靠其本身的声子间相互作用实现, 还包括金原子与碳原

子层之间的相互作用, 而这种作用增强了能量传递, 进而导致了整体声子热导率的升高. Noya 等^[24] 曾用分子动力学方法对填充富勒烯 (C60) 的 (10, 10) 型单壁碳纳米管“豆荚”型复合材料进行模拟, 得到的碳纳米豆荚热导率的值几乎是相应空碳管的两倍. 研究者分析原因在于填充物 C60 之间相互碰撞以及 C60 的横向移动导致传质现象发生, 进而使得整体热导率大大提高. 而本文碳管中填充的金纳米线在长度选取上与碳管相近, 几乎不会发生这种横向的移动, 因此, 声子热导率的提高并没有达到成倍的增长. 从图 3(b) 还可见, 随着温度的升高, 复合材料热导率相较于空碳管的增大幅度呈降低趋势, 可能是因为在高温下金纳米线内原子的运动更加剧烈, 严重阻碍了碳原子本身的运动, 进而影响了整体声子热导率的值; 同时, 高温的情况下, 碳纳米管声子的 U 散射增加, 声子运动的平均自由程降低, 导致碳管本身热导率降低, 进而导致碳纳米管电缆式复合材料的声子热导率随温度升高而降低. 本文模拟得到的空碳管热导率高于文献的值, 可能是模拟方法以及 C-C 势函数的选取不同造成的: 文献采用的是平衡分子动力学方法和反应经验键序势, 而本文采用的是 NEMD 和 Tersoff 势函数.

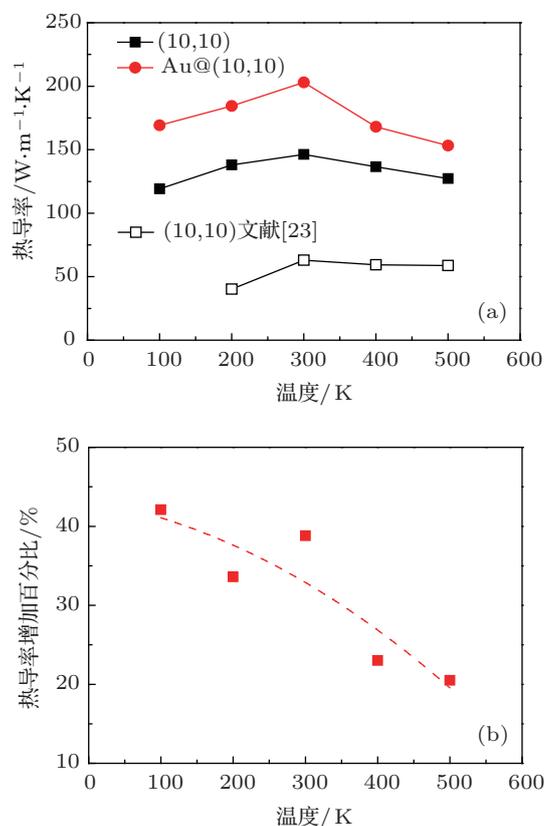


图 3 Au@(10, 10) 声子热导率随温度的变化 (a) 热导率的对比; (b) 热导率相对空碳管增长的百分比

进一步求解金纳米线的电子热导率, 并与 Au@(10, 10) 复合材料的声子热导率直接叠加, 得到复合材料“总热导率”, 如图 4 所示. 发现, 在相同尺寸下, 金纳米线的电子热导率相较于空碳管以及 Au@(10, 10) 复合纳米材料的声子热导率小很多, 对总热导率的贡献微乎其微. 分析认为, 填充在碳纳米管内金纳米线的直径远小于其电子平均自由程, 导致电子的边界散射更加明显, 进而使得其电子热导率大大降低. 因此, 本文之后的计算仅考虑 Au@(10, 10) 复合纳米材料的声子热导率. 需要指出的是, Toprak 和 Bayazitoglu^[13] 简单预测封装铜纳米线的单壁碳管热导率低于单根铜纳米线 (约 40%), 与本文规律相悖; 由于他们考察的单根铜纳米线可能与碳管内填充的铜纳米线的尺寸不一致, 且纳米线热导率算法不明确, 因此他们所得结论缺乏参考意义.

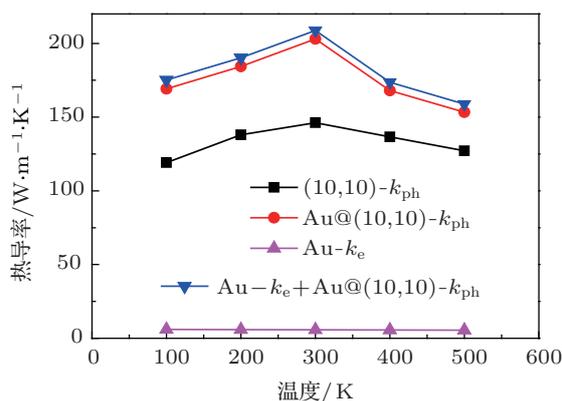


图 4 声子、电子和总热导率随温度的变化

3.2 热导率随管长、管径的变化

在 300 K 的环境温度下, 选取碳纳米管长度为 9.7, 12.2, 14.6, 17.1 和 19.5 nm, 计算填充了金纳米线的碳纳米管 (Au@(10, 10)) 声子热导率的变化, 如图 5 所示. 从图中可以看出, Au@(10, 10) 复合材料热导率的变化趋势依然和空碳管相似, 都是随着碳管长度的增加而增大, 但复合材料增长幅度更大. 这是因为: 碳管声子平均自由程远大于本文碳管的长度, 声子运动处于弹道运输的状态, 因此碳管越长, 越利于导热; 同时由于管内金纳米线的存在, 导致碳管碳原子倾向于沿着轴向振动, 声子间 U 散射随之减少, 声子平均自由程增加, 进而导致热导率增大^[25]. 管越长, 管内填充的纳米线也越长, 纳米线与碳管相互作用强化导热的效果也得以进一步增强.

为了进一步考察碳管管径对热导率的影响, 将金纳米线分别填充在长度为 9.7 nm 的 (8, 8), (10, 10), (12, 12), (14, 14), (16, 16) 型碳纳米管内, 模拟得到的稳定结构如图 6 所示, 相应的 K-T 指数分别为 6-1, 9-3, 11-6-1, 15-9-3 以及 17-11-6-1. 有趣的是, 即使碳管管径不同, 其内完全填充形成的金纳米线的最表层金原子与碳管壁的距离基本保持不变, 约为 0.3 nm.

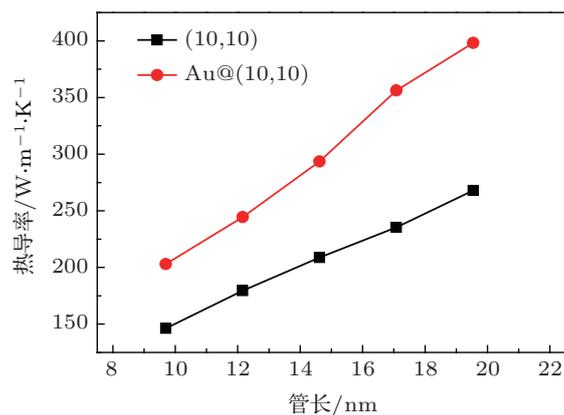


图 5 Au@(10, 10) 以及空碳管热导率随管长的变化

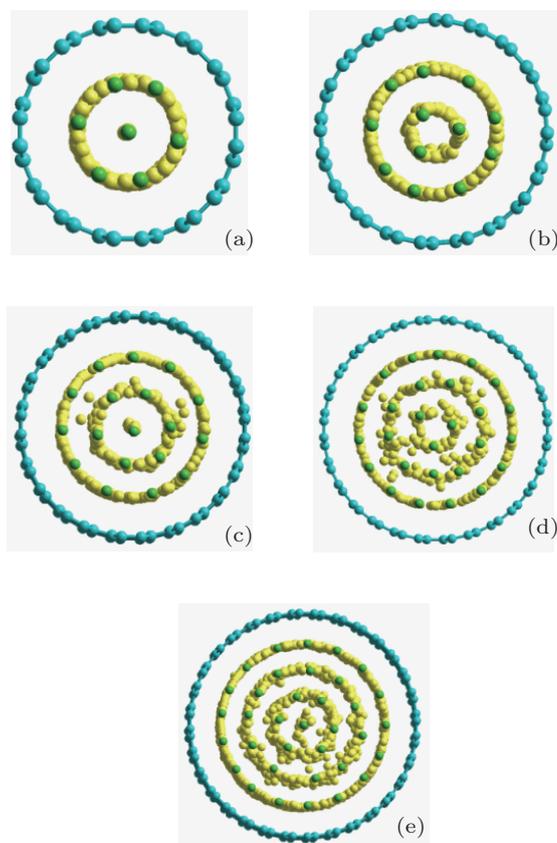


图 6 不同管径碳管填充金纳米线的复合结构 (a) Au@(8, 8); (b) Au@(10, 10); (c) Au@(12, 12); (d) Au@(14, 14); (e) Au@(16, 16)

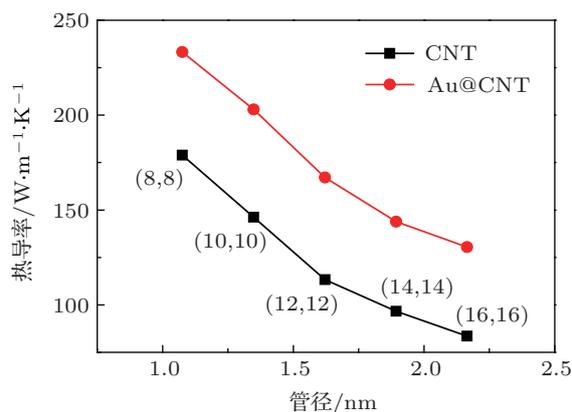


图7 Au@(10, 10) 以及空碳管热导率随管径的变化

对以上碳纳米管电缆式复合纳米材料的声子热导率进行计算, 得到如图 7 所示的结果. 复合材料和空碳管的热导率随管径增大而减小, 且变化幅度基本一致. 由于填充的金纳米线表层原子与碳管壁的距离几乎不随管径变化, 使得不同管径下金纳米线与碳原子层之间的相互作用对能量传输的影响作用都相近, 故复合材料热导率随管径变化的幅度也基本与空碳管保持一致. Yan 等^[26]利用晶格

振动力学求解, 指出管径越小, 碳管内声子振动模式(分支)越少, 声子 U 散射发生的概率就越小, 进而热导率越高.

4 结论

本文利用非平衡分子动力学 Muller-Plathe 方法, 模拟计算了碳管负载金纳米线的碳纳米管电缆式复合材料的热导率, 与空碳管进行了对比分析, 并考察了温度、长度和管径等因素的影响. 研究发现: 1) 相对于空碳管的声子热导率, 填充在碳管中的金纳米线的电子热导率小两个数量级, 可以忽略不计; 2) 在 100—500 K 温度范围内, 复合材料热导率高出空碳管约 20%—45%, 分析认为, 由于管内金纳米线的存在, 其与碳管的相互作用使得碳管碳原子倾向于沿着轴向振动, 声子间 U 散射随之减少, 声子平均自由程增加, 强化导热; 3) 复合材料热导率随着管长增加而增大, 变化趋势和空碳管相似, 但其增长幅度更大; 4) 复合材料和空碳管的热导率随管径增大而减小, 且变化幅度基本一致.

- [1] Iijima S 1991 *Nature* **354** 56
- [2] Lu J P 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 1297
- [3] Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, Bennett J W, Ghaemi H F, Thio T 1996 *Nature* **382** 54
- [4] Feng D L, Feng Y H, Chen Y, Li W, Zhang X X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 016501
- [5] Chen J W, Cagin T, Goddard W A 2000 *Nanotechnology* **11** 65
- [6] Li W, Feng Y H, Tang J J, Zhang X X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 076107 (in Chinese) [李威, 冯妍卉, 唐晶晶, 张欣欣 2013 物理学报 **62** 076107]
- [7] Ajayan P M, Iijima S 1993 *Nature* **361** 333
- [8] Borowiak-Palen E, Mendoza E, Bachmatiuk A, Rummeli M H, Gemming T, Noguez J, Skumryev V, Kalenczuk R J, Pichler T, Silva S R P 2006 *Chem. Phys. Lett.* **421** 129
- [9] Gao X P, Zhang Y, Chen X, Pan G L, Yan J, Wu F, Yuan H T, Song D Y 2004 *Science* **42** 47
- [10] Jo C, Lee II J 2008 *J. Magnet. Magnet. Mater.* **320** 3256
- [11] Zhang K W, Meng L J, Li J, Liu W L, Tang Y, Zhong J X 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4347 (in Chinese) [张凯旺, 孟利军, 李俊, 刘文亮, 唐翌, 钟建新 2008 物理学报 **57** 4347]
- [12] Zhu B E, Pan Z Y, Hou M, Cheng D, Wang Y X 2011 *Molecul. Phys.* **109** 527
- [13] Toprak K, Bayazitoglu Y 2013 *Int. J. Heat Mass Transfer* **61** 172
- [14] Kondo Y, Takayanagi K 2000 *Science* **289** 606
- [15] Xiao Y, Zhu B E, Guo S H, Wang Y X, Pan Z Y 2009 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **267** 3067
- [16] Plathe M 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 6082
- [17] Tersoff 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [18] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [19] Luedtke W D, Landman U 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 3835
- [20] Arcidiacono S, Walther J H, Poulidakos D, Passerone D, Koumoutsakos P 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 1
- [21] Yuan S P, Jiang P X 2006 *Int. J. Thermophys.* **27** 581
- [22] Stojanovic N, Maithripala D H S, Berg J M, Holtz M 2010 *Phys. Rev. B* **82** 075418
- [23] Lukes J R, Zhong H 2007 *J. Heat Trans.* **129** 705
- [24] Noya E G, Srivastava D, Chernozatonskii L A, Menon M 2004 *Phys. Rev. B* **70** 115416
- [25] Deng L 2008 *M. S. Dissertation* (Nanjing: Southeast University) (in Chinese) [邓力 2008 硕士学位论文 (南京: 东南大学)]
- [26] Yan X H, Xiao Y, Li Z M 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 12305

Thermal conductivity of carbon nanotube cable type composite*

Tang Jing-Jing¹⁾ Feng Yan-Hui^{1)2)†} Li Wei¹⁾ Cui Liu¹⁾ Zhang Xin-Xin¹⁾²⁾

1) (School of Mechanical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

2) (Beijing Key Laboratory of Energy Saving and Emission Reduction for Metallurgical Industry, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 5 July 2013; revised manuscript received 7 August 2013)

Abstract

For single-wall carbon nanotubes filled with gold nanowires, a kind of carbon nanotube cable type composite material, its thermal conductivity is simulated by non-equilibrium molecular dynamics method. The Tersoff potential is employed for C-C bonding interactions, the Lennard-Jones potential for C-Au interactions and the embedded atom method potential for Au-Au interactions. It turns out that the electronic thermal conductivity (ETC) of gold nanowire is much lower than that of the composite with the same size, so the ETC of metal nanowire could be ignored. The carbon atoms tend to vibrate along the axial direction of the tube because of the interaction between gold and carbon atoms. Furthermore, the umklapp scatterings among phonons are reduced and the phonon mean free path is increased. Therefore, the thermal conductivity of the composite is 20%—45% higher than the bare carbon nanotubes in a temperature range of 100—500 K, but the growth rate decreases with the rise of temperature. The thermal conductivity of the composite rises with the increasing of length but in a sharper rate, and decreases with the increasing of diameter in the same rate, which is similar to the bare carbon nanotubes.

Keywords: carbon nanotube, nanowires, cable type composites, heat conduction

PACS: 61.48.De, 61.46.Km, 65.40.-b, 65.80.-g

DOI: 10.7498/aps.62.226102

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 50876010, 51176011), the National Basic Research Program of China (Grant No. 2012CB720404), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (Grant Nos. FRF-AS-12-002, FRF-TP-11-001B).

† Corresponding author. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn