

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра загальної фізики

На правах рукопису

ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ НАНОКОМПОЗИТІВ

Галузь знань: 10 Природничі науки

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія

Освітня програма: Фізика

Спеціалізація: Фізика наноструктур в металах та кераміках

Кваліфікаційна робота бакалавра
студентки 4 року навчання
Вероніки КРАСОВСЬКОЇ

Науковий керівник:
Доктор фізико-математичних наук,
професор кафедри загальної фізики
Олег КОРОТЧЕНКОВ

Робота заслухана на засіданні кафедри загальної фізики та рекомендована до захисту на ЕК, протокол № 8 від «17» червня 2022 р.

Завідувач кафедри загальної фізики



Микола БОРОВИЙ

Київ – 2022

ВИТЯГ

з протоколу № _____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студентка Вероніка Красовська виконала та захистила кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою _____.

Голова ЕК _____

« ____ » _____ 2022 р.

АНОТАЦІЯ

КРАСОВСЬКА Вероніка. Теплопровідність нанокompозитів.

Кваліфікаційна робота бакалавра. Галузь знань: 10 Природничі науки.

Спеціальність: 104 Фізика та астрономія. Освітня програма: Фізика.

Спеціалізація: Фізика наноструктур в металах та кераміках.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

фізичний факультет, кафедра загальної фізики. – Київ, 2022.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор кафедри загальної фізики Олег КОРОТЧЕНКОВ.

Показано, що додавання наночастинок TiO_2 у композит епоксидна смола – багатошаровий графен спостерігається зростання коефіцієнта теплопровідності приблизно у 1,5-2 рази залежно від температури. Ефект підвищення коефіцієнта теплопровідності таких композитів можна пояснити утворенням на поверхні графену зв'язків C–Ti зі зміною енергії зв'язку між шарами графену. У свою чергу, це може зменшувати розсіяння фононів та збільшувати теплопровідність нанокompозитів.

Ключові слова: композит, теплопровідність, наночастинки.

SUMMARY

KRASOVSKA Veronica. Thermal conductivity of nanocomposites

Bachelor qualification work. Field of knowledge: 10 Natural sciences. Specialty: 104 Physics and Astronomy. Educational program: Physics. Specialization: Physics of nanostructures in metals and ceramics.

National Taras Shevchenko University of Kiev, Faculty of Physics, General Physics Department. – Kyiv, 2022.

Research supervisor: Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor Oleh KOROTCHENKOV.

It is shown that the addition of TiO₂ nanoparticles to the epoxy \square multilayer graphene composite increases the thermal conductivity by approximately 1.5-2 times depending on the temperature. The effect of increasing the thermal conductivity of such composites can be explained by the formation of C \square Ti bonds on the graphene surface with a change in the bond energy between the graphene layers. In turn, this can reduce phonon scattering and increase the thermal conductivity of nanocomposites.

Keywords: composite, thermal conductivity, nanoparticles.

ЗМІСТ

ВСТУП	6
I. Сонохімія. Основні принципи	7
II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ВИМІРЮВАНЬ	9
III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	12
ВИСНОВКИ.....	15
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	16

ВСТУП

Сьогодні зростає попит на вдосконалені матеріали з поліпшеними багатофункціональними властивостями у різних галузях промисловості.

У цьому контексті інтенсивно досліджуються вуглецеві наноматеріали, оскільки вони мають ряд унікальних властивостей, що зумовлює їх широке практичне застосування: у мікроелектроніці, біотехнологіях, медицині [1.1, 1.2]. Особливо цікавими з цього погляду є заповнені вуглецевими наноматеріалами композити, які, зокрема, мають високі значення тепло- та електропровідності, що важливо для виготовлення функціональних елементів.

На їх основі виробляються електронні емітери, нановаги, транзистори, нанодроти, прозорі провідні поверхні, паливні елементи, нанопіпетки, дисплеї, світлодіоди [1.3, 1.4].

Тим самим, дослідження, проведені в даній бакалаврській роботі є актуальними на сьогоднішній день.

Метою роботи було дослідження температурної залежності коефіцієнта теплопровідності композиту епоксидна смола - багатошаровий графен при додаванні наночастинок TiO_2 .

1. Огляд літератури

Використання карбон-вмісних нанокіомозитів з метою надання провідних, антистатичних та інших експлуатаційних властивостей є перспективним, оскільки рівень наповнення для досягнення необхідної властивості може бути в кілька разів нижчим у порівнянні із макроскопічними вуглецевими наповнювачами, наприклад, терморозширеним графітом.

Така особливість трактується з точки зору теорії перколяції [1.5]. Величина порога перколяції в полімерних композитах може залежати від властивостей полімеру: в'язкості, ступеня кристалічності тощо, а також технології отримання композиту. Знижений вміст наповнювача передбачає кілька переваг: високу технологічність, покращені механічні та експлуатаційні властивості.

Графен-місткі наноструктуровані полімерні композити продовжують залишатися сферою мультидисциплінарних дослідницьких інтересів завдяки можливостям покращення механічних, термічних, електричних та хімічних властивостей завдяки унікальним властивостям графенових наповнювачів [1.6, 1.7]. Зокрема, однією з перспективних сфер застосування таких композитів є так звані матеріали теплових інтерфейсів, які використовуються для з'єднання різних теплових елементів електронних пристроїв та забезпечення ефективної передачі тепла, стають дедалі критичнішою проблемою у галузі електронних пристроїв [1.8, 1.9]. Це пов'язано з тим, що вдосконалення сучасних твердотільних електронних виробів рухається в напрямку підвищення продуктивності, ефективності, інтеграції функцій та мініатюризації, внаслідок чого в таких виробках зростає густина електричних струмів та підвищується тепловиділення.

Ефективність термоелектричного перетворення теплової енергії в електричну визначається показником $ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$, що покращується зі збільшенням коефіцієнту Зеебека S та електропровідності σ та зі зменшенням коефіцієнту теплопровідності κ . Використання наноструктурованих матеріалів сприяє досягненню цієї мети завдяки керуванню переносом заряду і тепла

[1.10]. У цьому плані гібридні матеріали із неорганічними та органічними компонентами є дуже перспективними [1.11, 1.12]. Використовуючи інтерфейс між цими компонентами, можна отримати унікальні термоелектричні та фотоелектричні властивості. Наприклад, теплопровідність системи політетрафторетилен – дисперговані вуглецеві нанотрубки на 3–15%, а електропровідність до 5% вищі за значення для системи, що містить недисперговані нанотрубки [1.2]. Це свідчить про більш рівномірний розподіл частинок наповнювача в обсязі композиту. Експлуатаційні значення електропровідності досягаються в композитному матеріалі з диспергованими нанотрубками при нижчих концентраціях наповнювача, що є їх важливою перевагою.

Тому зазначені гібридні структури мають значний потенціал для високоефективної заміни діючих елементів неорганічної термо- та фотоелектрики. Особливе значення має термо- та фотоелектрична поведінка межі поділу молекула/метал, зокрема фулерен C_{60} /метал [1.13, 1.14]. Однак властивості зарядопереносу та енергоперетворення на таких межах поділу вивчено недостатньо.

Отже, дослідження, проведені в даній бакалаврській роботі є актуальними.

2. Методика експериментальних вимірювань

Багатошаровий графен було виготовлено з термічно-розширеного графіту, використовуючи електрохімічну методику, описану в роботі [2.1]. Щоб запобігти окисненню отриманого БШГ-матеріалу, його зберігали у вигляді суспензії. Графенові нанопластинки мали базові поверхні середнього розміру 5×5 мкм, товщину порядку 50 нм та питому площу поверхні $790 \text{ м}^2/\text{г}$. Рентгеноструктурний аналіз показав, що нанопластинки багатошарового графену містять близько 40 моноатомних шарів графену.

Наночастинки TiO_2 у формі анатазу мали середній діаметр 50 нм і були осаджені на графенові нанопластинки додаванням їх до вихідної суспензії на основі етанолу із подальшою ультразвуковою обробкою. Питома площа поверхні наночастинок анатазу становила $1500 \text{ м}^2/\text{г}$.

В якості полімерної матриці для досліджуваних нанокompозитів використовувалася епоксидна смола ДГЕБА CHS-EPOXY 520 (виробництва фірми «SpolChemie», Республіка Чехія) із вмістом епоксидних груп (Е-індекс) $5.21 \div 5.50$ моль/кг, еквівалентною епоксидною вагою (ЕЕВ) $182 \div 192$ г/моль. Як затверджувач використовувався діетилентриамін, азото-містка органічна сполука з хімічною формулою $\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$ [2.2]. Масове співвідношення епоксидної смоли до затверджувача підтримувалося сталим на рівні 7:1. Подробиці процесу затвердження суміші можна знайти в роботі [2.3].

Масове навантаження нанокompозитів «чистими» графеновими нанопластинками становило 0.5 %, 1 %, 2 % та 5 %, а з осадженими наночастинами TiO_2 – 0.5%, 1 % та 5 %. Щойно виготовлені рідкі суміші композитів обох типів змішувалися за допомогою ультразвуку до отримання однорідної суспензії, потім для видалення етанолу їх вакуумували і знову піддавали ультразвуковій обробці. Після додавання затверджувача до суміші її подальша полімеризація відбувалася за кімнатної температури протягом 72 годин.

Вимірювання коефіцієнту теплопровідності здійснювалось з використанням методики, наведеної на Рис. 2.1.

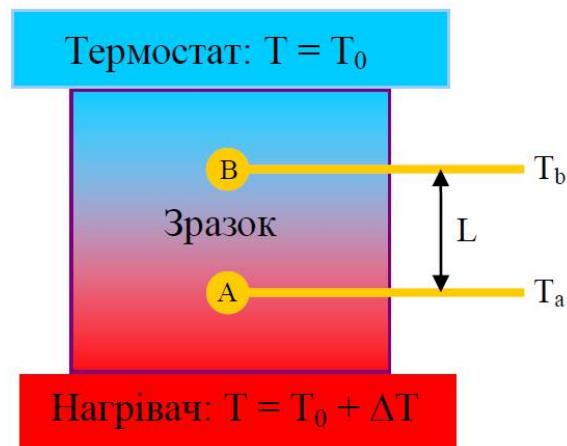


Рис. 2.1. Схематичне зображення пристрою для вимірювання коефіцієнту теплопровідності. А та В – датчики температури, вмонтовані у середину зразка. L – відстань між датчиками температури.

Беручи до уваги наявність стаціонарного теплового потоку скрізь зразок, його коефіцієнт теплопровідності визначається виразом

$$\kappa = \frac{QL}{T_A - T_B}, \quad (2.1)$$

де Q – потік тепла крізь зразок. L – відстань між датчиками температури.

У якості нагрівача використовується електроопір, а потужність P , яка виділяється на ньому, визначається із електричного струму та напруги на опорі. Тоді потік тепла крізь зразок можна подати у вигляді

$$Q = \frac{P}{S}, \quad (2.2)$$

де S – площа зразка.

Використані в роботі зразки мали циліндричну форму, діаметром 12,5 мм та висотою 6 мм. У зразках від поверхні до центру просвердлювалися отвори діаметром 1 мм у яких розміщувалися датчики температури. Після чого отвори заповнювалися епоксидною смолою для кращого теплового контакту між зразком та датчиками температури. В якості датчиків температури

використовувались діоди ВАР64-02 NXP. Діоди мають досить малі розміри $1,2 \times 0,8 \times 0,6 \text{ mm}^3$, що дає змогу без труднощів помістити їх у середині зразка.

Після застигання епоксидної смоли проводилися виміри. Зразок за наведеною на Рис. 2.1 схемою поміщався до камери кріостата CS204AEX1-AL. Керування температурою кріостата здійснювалося за допомогою контролера Lake Shore 331S через цифровий порт RS232 комп'ютера. Виміри проводилися у діапазоні температур 20–300 К.

3. Результати та обговорення

На рис.3.1 наведено концентраційні залежності коефіцієнту теплопровідності досліджених зразків. Результати свідчать, що зі збільшенням концентрації наповнювача TiO_2 спостерігається зростання коефіцієнта теплопровідності досліджуваних нанокompatитів (темні кружечки та квадрати на Рис. 3.1).

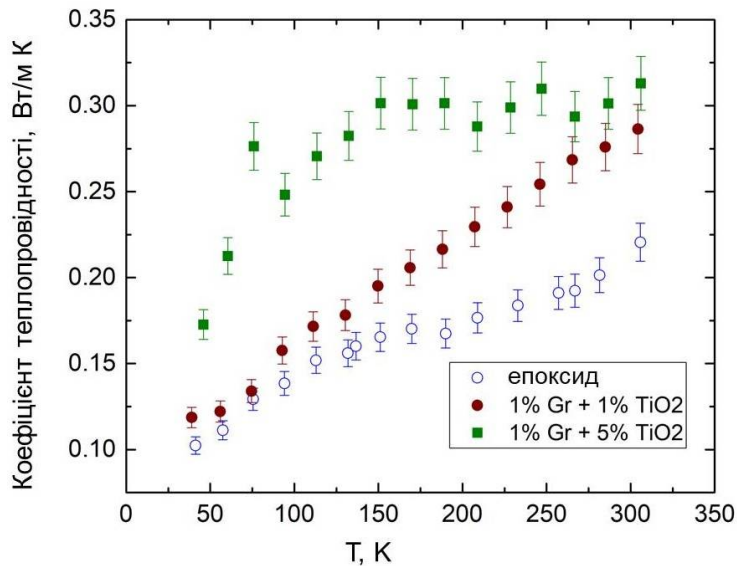


Рис. 3.1. Температурні залежності коефіцієнту теплопровідності епоксидної смоли (світлі кружечки) та нанокompatиту епоксидна смола-графеновий наповнювач (1%)-наночастинки TiO_2 в концентрації 1% (темні кружечки) та 5% (квадрати).

Попередніми дослідженнями встановлено, що збільшення концентрації графенових наночастинок вище 2% призводить до збільшення структурних змін у епоксидній смолі, які діють як центри розсіяння тепла. Це, у свою чергу, призводить до зменшення коефіцієнту теплопровідності. Тому в даній роботі використовувались зразки із концентрацією графену 1%.

Коефіцієнти теплопровідності складових нанокompatиту наведено у Табл. 3.1. Видно, що теплопровідність TiO_2 менша за теплопровідність графену, тоді як його введення на поверхні графену збільшує коефіцієнт теплопровідності.

Таблиця 3.1. Теплові параметри та густина епоксидної смоли, TiO_2 та графену

Матеріал	Теплопровідність Вт/(м×К)	Теплоємність Дж/(кг×К)	Густина кг/м ³
TiO_2 [2.4]	4.8-11.8	683-697	3970-4050
епоксидна смола	0.15-0.25[2.5, 2.6], 0.17[2.8]	1100 [2.8]	1150 [2.8]
графен	2000-4000 [2.7]		

Такі особливості можна пояснити змінами у наступних характеристиках наповнювача та епоксидної смоли:

- теплопровідність наповнювача вздовж базисної площини нанопластинок (K_{\parallel});
- теплопровідність графенового наповнювача в напрямку, перпендикулярному до базисної площини (K_{\perp});
- термічний опір міжфазної границі (R_K);
- ступінь поперекових зв'язків (СПЗ) епоксидної смоли.

Літературні дані [2.9] свідчать, що теплові властивості багат шарових графенових нанопластинок змінюються зі збільшенням товщини (або кількості атомних площин, n). Зокрема, коефіцієнт теплопровідності вздовж площини сягає насичення, близького до значення об'ємного графіту у 250 Вт/(м×К) при $n = 5 \div 7$.

Відомо також [2.10], що шар окисненого графену є двомірною сіткою з sp^2 – і sp^3 – зв'язаного вуглецю, а неокиснений графен – 100 % sp^2 – гібридизованого вуглецю. Зниження коефіцієнту теплопровідності одношарового листа окисненого графену відбувається внаслідок sp^3 – гібридизації атомів вуглецю в базисній площині окисненого графену, яка порушує перенесення електронів та фононів, що призводить до погіршення електричних та теплових властивостей [2.11].

Можна припустити, що додавання TiO_2 та утворення на поверхні графену зв'язку C–Ti (Рис. 3.2) буде впливати на теплопровідність в поперечному до базисної площини напрямку (K_{\perp}) внаслідок зміни енергії зв'язку між шарами.

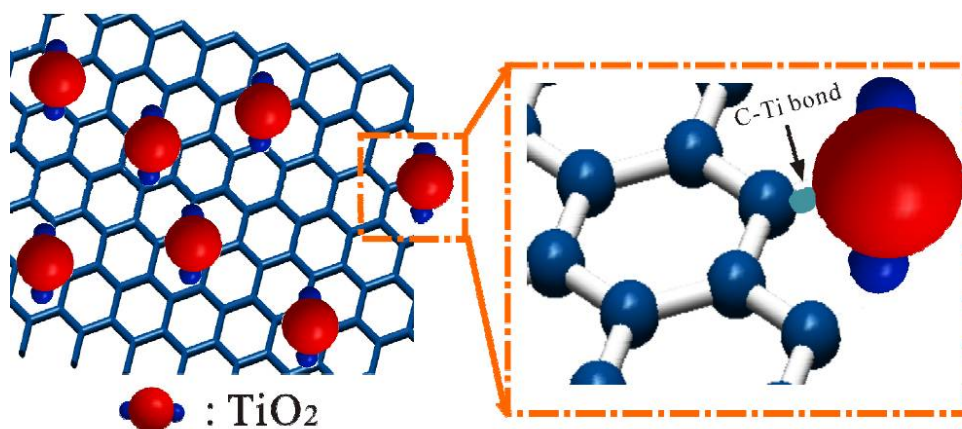


Рис. 3.2. Хімічні зв'язки композиту TiO_2 /графен [2.12].

Як наслідок, додавання TiO_2 може зменшувати розсіювання фононів в напрямку, перпендикулярному до шарів, що призведе до збільшення загальної теплопровідності нанокompозитів.

Висновки

1. Показано, що додавання наночастинок TiO_2 у композит епоксидна смола – багат шаровий графен спостерігається зростання коефіцієнта теплопровідності приблизно у 1,5-2 рази залежно від температури.
2. Ефект підвищення коефіцієнта теплопровідності таких композитів можна пояснити утворенням на поверхні графену зв'язків C–Ti зі зміною енергії зв'язку між шарами графену. У свою чергу, це може зменшувати розсіювання фононів та збільшувати теплопровідність нанокompозитів.

Перелік посилань

- [1.1] Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены – М.: Университетская книга, Логос, 2006. – 376 с.
- [1.2] Кинетические свойства композитов политетрафторэтилен - углеродные нанотрубки / О.М. Гаркуша, С.Н. Махно, Г.П. Приходько, Ю.И. Семенцов // Химия, физика и технология поверхности. –2008. – Vol. 14. – С. 140–146.
- [1.3] Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix / X.L. Xie, Y.W. Mai, X.P. Zhou // Mater. Sci. and Eng. R. – 2005. – Vol. 49. – P. 89–112.
- [1.4] Carbon nanotube polymer composites / R. Andrews, V.C. Weisenberger // Sol. Stat. and Mater. Sci. – 2004. – Vol. 8. – P. 31–37.
- [1.5] Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия / И.А. Чмутин, С.В. Летягин, В.Г. Шевченко, В.Т. Пономаренко // Высокомолекуляр. соед. – 1994. – Т. 36, № 4. – С. 699–713.
- [1.6] Atif R. Modeling and experimentation of multi-layered nanostructured graphene-epoxy nanocomposites for enhanced thermal and mechanical properties / R. Atif, I. Shyha, F. Inam // J. Compos. Mater. –2016. – Vol. 51. – P. 209–220.
- [1.7] Atif R. Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Graphene-Epoxy Nanocomposites – A Review / R. Atif, I. Shyha, F. Inam // Polymers. – 2016. – Vol. 8, №8. – P. 281–318.
- [1.8] McNamara A.J. Characterization of nanostructured thermal interface materials – a review / A.J. McNamara, Y. Joshi, Z.M. Zhang // Int. J. Therm. Sci. – 2012. – Vol. 62. – P. 2–11.
- [1.9] Review of thermal conductivity in composites: Mechanisms, parameters and theory / N. Burger, A. Laachachi, M. Ferriol et all. // Prog. Polym. Sci. – 2016. – Vol. 61. – P. 1–28.
- [1.10] New directions for low-dimensional thermoelectric materials / M.S. Dresselhaus, G. Chen, M. Y. Tang *et al.* // Adv. Mater. – 2007. – Vol. 19. – P. 1043–1053.

[1.11] Fundamentals of energy transport, energy conversion, and thermal properties in organic–inorganic heterojunctions / J.A. Malen, S. K. Yee, A. Majumdar, R. A. Segalman // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 491. – P. 109–122.

[1.12] Engineering the thermopower of C60 molecular junctions / C. Evangelini, K. Gillemot, E. Leary *et al.* // *Nano Lett.* – 2013. – Vol. 13. – P. 2141–2145.

[1.13] Cross-plane thermoelectric figure of merit in graphene – C60 heterostructures at room temperature / D. Olaya, C.-C. Tseng, W.-H. Chang *et al.* // *FlatChem.* – 2019. – Vol. 14. – P. 100089.

[1.14] Enhanced thermoelectric performance of n-type PbTe through the introduction of low-dimensional C60 nanodots / H. He, W. Qiu, Z. Wang *et al.* // *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 823. – P. 153863.

[2.1] Z.Y. Xia, S. Pezzini, E. Treossi, G. Giambastiani, F. Corticelli, V. Morandi, A. Zanelli, V. Bellani, V. Palermo, *Adv. Funct. Mater.* **23** (37), 4684 (2013);

[2.2] K. Eller, E. Henkes, R. Rossbacher, H. Höke, Amines, Aliphatic. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2002).

[2.3] Kanzow, V. Zaporozhchenko, H. Nabika, M. Mizuhata, S. Deki, F. Faupel, *Positron Annihilation, Icpa-13, Proceedings* 445(6), 313 (2004);

[2.4] <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=1179>

[2.5] Lee, H.; Neville, K. *Handbook of Epoxy Resins*; McGraw Hill: New York, NY, USA, 1982; pp. 14–24.

[2.6] Garrett, K.W.; Rosenberg, H.M. The thermal conductivity of epoxy resin/powder composite materials. *J. Phys. D Appl. Phys.* 1974, 7, 1247–1258.

[2.7] <https://www.graphene-info.com/graphene-thermal>

[2.8] http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=thermoset_epoxy_ep

[2.9] Molecular bridge enables anomalous enhancement in thermal transport across hard-soft material interfaces / F. Sun, T. Zhang, M.M. Jobbins *et al.* // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 6093–6099.

[2.10] Multilayer graphene enables higher efficiency in improving thermal conductivities of graphene/epoxy composites / X. Shen, Z. Wang, Y. Wu *et al.* // *Nano Lett.* – 2016. – Vol. 16. – P. 3585–3593.

[2.11] A facile way to produce epoxy nanocomposites having excellent thermal conductivity with low contents of reduced graphene oxide / G.B. Olowjoba, S. Kopsidas, S. Eslava et al. // *J. Mater. Sci.* – 2017. – Vol. 52. – P. 7323–7344.

[2.12] Enhanced photocatalytic activity of chemically bonded TiO₂/graphene composites based on the effective interfacial charge transfer through C-Ti bond / Q. Huang, S. Tian, D. Zeng, X. Wang, W. Song, Y. Li, W. Xiao, C. Xie // *ACS Catal.* – 2013. – Vol. 3. – P. 1477–1485.