

# 碳纳米管材料的热导率及其衡量新方法探究

陈强, 黄永华\*, 王如竹

上海交通大学制冷与低温工程研究所, 上海 200240

\* 联系人, E-mail: huangyh@sjtu.edu.cn

2013-04-22 收稿, 2013-07-05 接受

国家自然科学基金(51176112)和上海市青年科技启明星计划(13QA1402000)资助

**摘要** 碳纳米管材料在热科学领域的应用极具潜力. 本文在总结近20年关于碳纳米管热导率性质研究的基础上, 采用对应态原理的方法, 提出了与碳纳米管具体结构、阵列密度等因素无关的无量纲化热导率概念, 按此方法将原本绝对值相差巨大的3组实验数据处理之后, 发现它们相互吻合良好. 以往的实验结果中, 单根碳纳米管的结果往往比碳纳米管宏观材料的值大1个数量级, 本文分析认为主要原因是受碳纳米管体积填充系数的影响, 如果把单根碳纳米管的数据进行修正处理, 两者的差距就在合理范围内. 另外, 碳纳米管的热导率还受多种因素的综合作用, 本文针对其中几种主要因素进行了分析.

## 关键词

碳纳米管  
热导率  
新方法  
热应用

碳纳米管自发现以来的20多年获得了广泛关注. 碳纳米管是碳同素异形体之一, 其分子可看成由单层或多层共轴的圆筒形石墨层构成, 但与石墨相比, 其C-C键中价电子的杂化轨道有所不同. 这种差异导致了碳纳米管独特性质的产生, 如更高的机械强度和更好的传热性能.

早期的分子动力学(MD)模拟预测了碳纳米管的高热导率属性(室温下可达 $6600 \text{ W}/(\text{m K})^{[1]}$ ). 尽管后续的研究并没有得到同样高的数值, 但也支持了碳纳米管具有很高热导率的结论, 如单壁碳纳米管(SWNT, 相应的多壁碳纳米管为MWNT)定向材料在室温附近的热导率约为 $200\sim 500 \text{ W}/(\text{m K})$ , 与目前广泛应用的高导热金属紫铜相当, 而晶体质量良好、排列更紧密的碳纳米管阵列甚至可以达到更高的值. 因此, 碳纳米管在热应用领域潜力巨大.

单根碳纳米管的结构相对简单, 其本征性质已通过分子动力学模拟、声子方程求解等理论方法得到较多研究. 但对于大量碳纳米管构成的宏观材料, 如碳纳米管束、膜等, 计算要复杂得多. 目前未见公开报道给出统一的公式或数据表来获得其热导率, 也

没有一个模型可以统一不同研究者所测样品的数据.

本文从碳纳米管材料热导率的经典实验数据出发, 提出了无量纲化碳纳米管材料热导率的新概念, 发现它可以将不同样品的测试数据归一成相同的规律. 继而提出了本征热导率的填充系数修正问题, 发现以往对碳纳米管本征热导率的测量值之所以偏高, 主要原因是其形成阵列时还会有大量空隙, 使得有效的表观热导率下降. 最后分析了影响碳纳米管材料热导率的几个主要作用因素.

## 1 碳纳米管材料实测热导率分析

与普通固体材料相比, 碳纳米管材料热导率的测量存在几个方面的困难和问题. 碳纳米管结构为细长管状, 其径向纳米量级的尺寸使得单根碳纳米管的热导率很难通过实验直接测量. 而对于由大量碳纳米管按有序或无序状态堆积而成的碳纳米管材料, 接触热阻是一个十分重要的影响因素. 此外, 碳纳米管材料作为一种多孔介质, 不同的体积填充系数也会对其表观热导率有影响. 以上诸多因素造成不同研究者测得的结果出现数量级的差别.

**引用格式:** 陈强, 黄永华, 王如竹. 碳纳米管材料的热导率及其衡量新方法探究. 科学通报, 2013, 58: 3403-3408

Chen Q, Huang Y H, Wang R Z. Thermal conductivity of carbon nanotube materials and a new method of its evaluation (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2013, 58: 3403-3408, doi: 10.1360/972012-1593

图1给出了3组碳纳米管束热导率实验数据,分别针对定向SWNT、非定向SWNT和定向MWNT材料.其中,定向SWNT和非定向SWNT是Hone等人<sup>[2]</sup>用比较法测量的,其SWNT样品由弧光放电法获得,并利用磁场对管束进行了定向处理.样品厚约5 μm,管半径集中在1.4 nm左右;而定向MWNT是Yi等人<sup>[3]</sup>用3ω法测量的,其样品由化学气相沉积法(CVD)获得,直径为20~40 nm的碳管从基底上均匀地垂直向外生长,管间距约为100 nm,扫描电子显微镜SEM观测填充系数约为1.5%.

从图1得出以下结论:(1)不同研究者的数据直接比较时几乎没有可比性,其中定向与非定向、SWNT与MWNT的绝对值之间甚至有数量级的大小差距;(2)各组数据隐藏了某种相似性,尤其是非定向SWNT与定向MWNT曲线很接近.

根据每组数据中热导率随温度的变化趋势,发现可按曲线的凹性将其分成两段,即低温时的凸段( $\partial^2 k / \partial T^2 > 0$ )和高温时的凹段( $\partial^2 k / \partial T^2 < 0$ ),两段的过渡处存在拐点( $\partial^2 k / \partial T^2 = 0$ ).因此,对于描述碳纳米管材料热导率随温度的变化趋势,该拐点是一个非常重要的参考点,后文将以此为基准,定义碳纳米管无量纲化的对比态热导率.

图1中定向SWNT的曲线还反映出随温度增加热导率增长趋于收敛,很有可能在更高的温度下热导率的趋势将进一步平坦化.事实上,根据固体物理学理论,在极低温度下,热传输呈量子化的状态,此时热导率随温度升高而增大.而高温下,Umklapp过程(倒逆过程)是降低声子平均自由程的主要因素,这

又会造成热导率与 $1/T$ 成正比.这两方面因素综合起来,热导率必然在中间某个温度下达到峰值.关于峰值温度的位置,MD模拟及实验的结果认为在300~400 K附近<sup>[2,4,5]</sup>,还有一种观点认为出现在100 K附近<sup>[1,6,7]</sup>.本文认为后者之所以峰值温度偏小,可能是因为没有考虑碳纳米管的量子效应.

需要说明的是,碳纳米管热物理性质具有明显的各向异性特点.Sinha等人<sup>[8]</sup>测量的室温下SWNT和MWNT两种碳纳米管膜垂直方向的热导率分别为1.63和1.51 W/(m K)(MWNT样品中管径约为30 nm,SWNT样品则约为1.3 nm).可见,碳纳米管径向的热导率比轴向的热导率约小2个数量级.尽管存在这种各向异性,其热导率随温度的变化规律并不与方向相关<sup>[2]</sup>,否则由大量碳纳米管堆积成的碳纳米管阵列的热导率规律将复杂得多.

## 2 碳纳米管热导率性质分析新方法

### 2.1 无量纲化热导率

由于碳纳米管材料本身的蓬松特性,不同的填充系数会造成不同的表观导热系数,非本质属性的体积填充系数成为了额外的变量.如果将测量得到的热导率直接除以相应样品的填充系数来修正热导率,理论上是一种解决办法.但这种方法仍然不够完善,因为材料的热导率与填充系数并不是简单的线性关系,碳纳米管阵列排列紧密时,管间的相互作用也会对碳纳米管的本质热导率产生影响.通常,阵列密度增加时,定向碳纳米管阵列的表观热导率增加,但当管间距离很小时,将产生耦合作用,造成不同声子传输通道的相互影响,使每根管中的热导率降低.当碳纳米管形成“束”时,管间会产生此类耦合<sup>[9]</sup>.此外,以往研究结果中对体积填充系数的测量一般都来自光学测量的估计,并不能给出精确的绝对值.

图1中3组数据的比较说明,尽管相互间的绝对值差距很大,但变化趋势( $k$ 对 $T$ 的一阶导数、二阶导数)都具有相似的规律.为了从根本上阐明这种共性规律,排除碳纳米管阵列密度等不反映本质问题的属性的影响,本文采用类似热力学中气体状态方程对应态原理的方法进行无量纲化研究.

热力学中研究气体状态方程时引入了对应态原理,将每一种气体的状态参数与该气体的临界值进行比较,得到相应的无量纲化的对比态状态参数,发

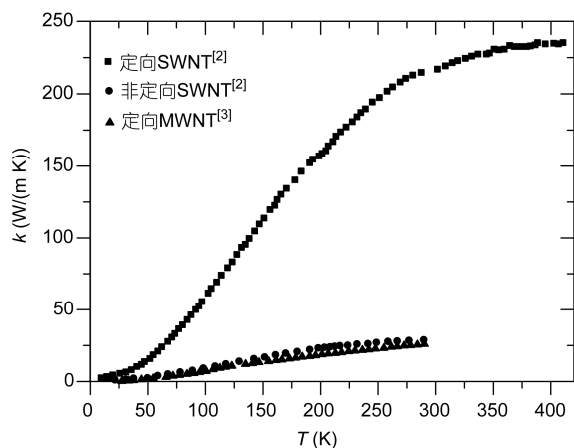


图1 碳纳米管材料热导率的实验值

现这种与气体种类无关的对比态参数符合某一普适性的状态方程. 对气体而言, 选择临界状态点作为参考点是因为它是气液相变的极限点 ( $\partial p/\partial \rho = 0$ ,  $\partial^2 p/\partial \rho^2 = 0$ ); 而对碳纳米管的热导率而言, 反映其趋势变化最重要的点是曲线的凹凸性发生改变的拐点, 两者在数学上具有共性. 因此, 我们认为碳纳米管的热导率也可以类似地引入无量纲化热导率的概念, 定义  $\partial^2 k/\partial T^2 = 0$  点的温度为转变温度(类似临界温度)  $T_{ip}$ , 相应的热导率为转变热导率  $k_{ip}$ . 则无量纲化的对比温度  $T_r$  和对比态热导率  $k_r$  分别按(1)和(2)式计算, 即

$$T_r = \frac{T}{T_{ip}}, \tag{1}$$

$$k_r = \frac{k}{k_{ip}}. \tag{2}$$

如果画出  $k_r$  与  $T_r$  的关系曲线, 根据对比态参数的定义可知, 其重要性质是它一定通过(1, 1)点, 因为当  $T_r=1$  时, 温度就是转变温度, 此时的热导率也就是  $k_{ip}$ , 即  $k_r=1$ .

根据上述定义, 对图 1 中 3 组数据进行无量纲化处理, 并将离散点用连续曲线替代, 如图 2(a)所示. 在无量纲化对比参数体系下, 原本绝对值差异巨大的 3 组数据几乎重叠在一起. 这有效地揭示了不同种类碳纳米管热导率隐藏在背后的共性规律, 它与 SWNT 或 MWNT 的阵列是否定向都无关.

需要说明的是, 由于导数的数值是从离散点中获得的, 转变温度  $T_{ip}$  及相应的转变热导率  $k_{ip}$  的计算存在较小幅值的偏差. 由于无量纲化热导率曲线精

确地通过(1, 1)点, 这种偏差造成的结果是, 整根曲线可能存在绕该点的微小旋转. 这与图 2(a)中 3 条曲线的相互偏离现象一致. 再计入热导率测量过程中的实验误差, 图 2(a)中各曲线间的微小偏差应该处于误差允许的范围之内.

采用本文提出的无量纲化方法, 对两组经典的石墨<sup>[10]</sup>和金刚石<sup>[11]</sup>的热导率实验数据进行处理, 如图 2(b)所示. 可见在一定温度范围内, 该方法不仅适用于碳纳米管材料, 而且对石墨也有一定的适用性. 而金刚石的无量纲热导率在无量纲温度高于 1 后有所偏离. 究其原因, 本文理解为碳纳米管和石墨都是单层石墨层的衍生材料, 与金刚石这种碳原子堆积成的大块晶体并不属同一类. 是否可以通过引入其他表征结构的参数从而达到统一规律还有待进一步探索.

## 2.2 碳纳米管材料与单根碳纳米管热导率实验值的统一

对单根碳纳米管热导率的测量是反映碳纳米管本征热导率的重要手段. 已有实验测量表明, 单根碳纳米管的热导率在 2000 W/(m K)左右<sup>[12]</sup>, 这比碳纳米管阵列的测量值大 1 个数量级. 换句话说, 碳纳米管形成阵列时, 表现热导率会大幅度地下降.

单根碳纳米管的本征热导率主要由其结构参数 ( $n, m$ ) 决定. 如图 3 所示, SWNT 可理解为由单层石墨卷曲成的一个无缝圆筒, 石墨层沿着  $C_h$  方向被卷曲, 使得 O 点与 O' 点重合.  $C_h$  即手性矢量, 它可用晶格坐标来描述:

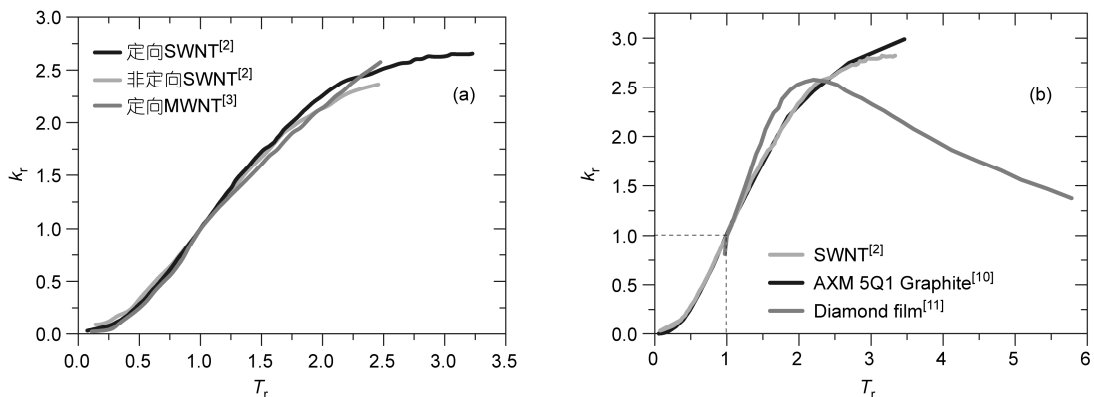


图 2 碳纳米管束无量纲化热导率表现出的共性及与其他碳基材料的比较

(a) 不同种类与排列的碳纳米管束无量纲化热导率; (b) 石墨、金刚石的无量纲化热导率与碳纳米管的比较

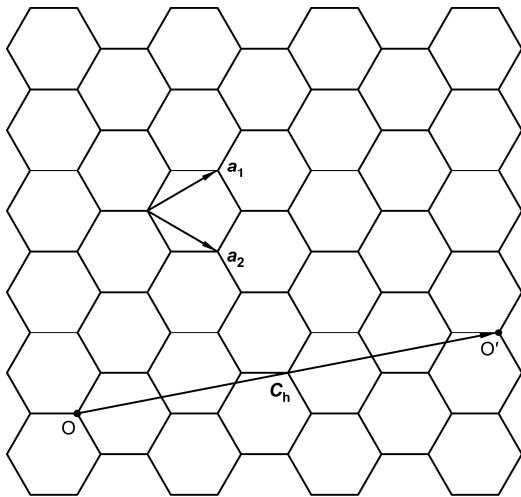


图3 碳纳米管的手性矢量示意图

$$C_h = na_1 + ma_2, \quad (3)$$

其中  $n, m$  为正整数, 考虑到对称性, 习惯上规定  $n \geq m$ .

若记 C—C 键长为  $l=1.44 \text{ \AA}$ , 则碳纳米管的直径可由

$$d_{(n,m)} = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \times l \times \sqrt{n^2 + m^2 + nm}, \quad (4)$$

计算得到. 定义手性矢量  $C_h$  与  $a_1$  的夹角为手性角, 则手性角的余弦值为:

$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}. \quad (5)$$

可以看到  $n, m$  两个参数实际上决定了碳纳米管的管径和手性角.

MWNT 在结构上可视为多个 SWNT 同轴嵌套排列, 每个 SWNT 等同于一个层, 不同层间耦合较弱,

其物理性质在某种程度上也可分解成多根 SWNT 独立地并联<sup>[13]</sup>.

通常碳纳米管阵列中碳纳米管并非紧密排列. 假设管的中心间距为管径的 2 倍, 则阵列中碳纳米管有效的体积填充系数约为 20%. 即在面积为  $A$  的阵列中, 实际上只有约  $0.2A$  的面积是实际参与导热的. 因此, 在与单根碳纳米管的本征热导率比较时, 碳纳米管束的表观热导率应将单根碳纳米管的实验值作体积填充系数的修正, 即假想将碳纳米管按某一间距排成平行阵列, 再计算平均表观导热系数.

图 4 给出了几组经典的单 SWNT 和 MWNT 的实验数据, 并按管间距为 2 倍管径重新进行了体积填充系数的修正 (20% 的填充系数是保守的估计). 图中 SWNT 的测量结果分别来自 Pop 等人<sup>[14]</sup> (样品直径 1.7 nm, 长度 2.6  $\mu\text{m}$ ), 以及 Yu 等人<sup>[15]</sup> (样品直径 1~3 nm, 长度 2.76  $\mu\text{m}$ ); MWNT 的测量结果分别来自 Fujii 等人<sup>[4]</sup> (样品直径 9.8 nm, 长度 3.70  $\mu\text{m}$ ), 以及 Kim 等人<sup>[12]</sup> (样品直径 14 nm, 长度 2.5  $\mu\text{m}$ ).

经填充系数修正后, 各组室温下的热导率均在 300~700 W/(m K) 范围内. 当大量碳纳米管堆积成阵列时, 不可避免地存在缺陷累积, 影响整体热导率. 也就是说, 即便是采用完全相同的碳纳米管平行排列, 测得的表观热导率也肯定比图 4(b) 中的修正值小, 即更接近图 1 中 Hone 等人<sup>[2]</sup> 所测的定向阵列的值. 以上解释了碳纳米管单根测量值与阵列测量值之间的数量级差距. 更重要的是, 它说明碳纳米管在堆积成阵列时, 每根碳纳米管的热导率实际上并没有大幅减小, 而是碳纳米管之间的空隙造成了表观热导率的减小. 通过提高碳纳米管阵列的排布密度, 理论

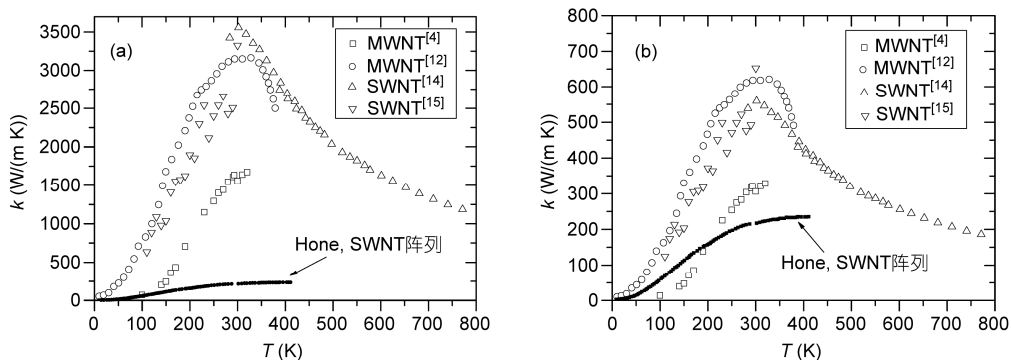


图4 碳纳米管热导率填充系数的修正

(a) 按原定义的单根碳纳米管热导率; (b) 考虑填充系数的修正平均热导率

上可以提高其表观热导率。

### 3 碳纳米管热导率的影响因素

前文中引入对比态热导率的概念,可以发现不同结构、朝向、阵列密度的碳纳米管本质上具有的相同性质。这种方法的实质是剔除碳纳米管热导率的各种其他影响因素,只关注碳纳米管热导率与温度的变化趋势。它虽然能揭示不同类型碳纳米管的热导率与温度的这一主要因素的本质关系,但没有包括其他因素的影响。而事实上除了以上阐述的温度对碳纳米管热导率的作用之外,其他因素如碳纳米管结构、接触热阻等都会显著地影响材料的实际热导率。实际应用中,了解其他因素的影响有助于全面、准确地认识碳纳米管及管束的导热能力。

(1) 管径和手性角的影响。如前所述,管径和手性角决定了碳纳米管的微观结构。其中,管径的大小对碳纳米管的热导率影响显著。管径越小的碳纳米管热导率越高<sup>[4,6]</sup>。因为当管径增加时,被折叠的频率分支减少,使得发生Umklapp过程的机率增加。相比之下,手性角对热导率的影响较小,约在20%以内<sup>[7]</sup>。由于目前尚无有效手段合成特定手性的碳纳米管,关于手性的研究都是基于MD模拟的,其结果的可信度还有待验证。

(2) 管长的影响。碳纳米管具有良好的弹道传输性质,即声子在传输过程中不发生散射。碳纳米管长度 $L$ 较小时,其声子仍属于弹道传输的范围,热导率随其长度线性增大,此时 $k/L$ 为常数。当长度增加到某一上限时,热导率的增长将趋于收敛,即 $k/L$ 将开

始下降<sup>[16]</sup>。碳纳米管的声子弹道传输长度基本达到了微米量级<sup>[16,17]</sup>。

(3) 晶体缺陷的影响。理想的晶体应具有严格的空空间周期性结构,而实际晶体总存在与理想晶体偏离的缺陷。碳纳米管中常见的缺陷有原子空穴、Stone-Wales缺陷(六边形变成五边形和七边形对)、同位素取代(<sup>14</sup>C原子被<sup>13</sup>C取代)等,这些缺陷的存在都会对声子传输造成散射作用,使其输运能力大幅降低,例如当原子空穴浓度从0.002增加到0.01时,热导率降低了约3倍<sup>[18]</sup>。

(4) 接触热阻的影响。悬浮的碳纳米管具有非常高的热导率,但当碳纳米管是生长在各种基底之上时,由于碳纳米管与基底有不同的晶体震动模式,声子在经过界面时,其振动频谱会发生改变。如生长在硅晶体表面上的碳纳米管,它与硅基底的作用会导致一些长波声子的消失<sup>[19]</sup>,使得导热模式发生改变,造成热导率的降低。

### 4 结论

以往对碳纳米管热导率的研究尽管数量很多,但结果零散甚至有些相互矛盾。本文采用对应态原理的方法,提出了无量纲化的对比态热导率新概念,使得原本绝对值差异极大的多组实验数据较好地吻合,揭示了碳纳米管材料的热导率独立于碳纳米管结构、密度等因素的普适共性规律,并提出了用填充系数修正的平均表观热导率,解释了单根碳纳米管与碳纳米管阵列的热导率实验值之间的数量级差距,说明碳纳米管在形成阵列时其热导率并没有大幅减小。

### 参考文献

- 1 Berber S, Kwon Y K, Tománek D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2000, 84: 4613–4616
- 2 Hone J, Llaguno M C, Nemes N M, et al. Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films. *Appl Phys Lett*, 2000, 77: 666–668
- 3 Yi W, Lu L, Zhang D L, et al. Linear specific heat of carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 1999, 59: R9015–R9018
- 4 Fujii M, Zhang X, Xie H, et al. Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 065502
- 5 Wang J, Wang J S. Carbon nanotube thermal transport: Ballistic to diffusive. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 111909
- 6 Cao J X, Yan X H, Xiao Y, et al. Thermal conductivity of zigzag single-walled carbon nanotubes: Role of the umklapp process. *Phys Rev B*, 2004, 69: 073407
- 7 Grujicic M, Cao G, Roy W N. Computational analysis of the lattice contribution to thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *J Mater Sci*, 2005, 40: 1943–1952
- 8 Sinha S, Barjami S, Iannacchione G, et al. Off-axis thermal properties of carbon nanotube films. *J Nanopart Res*, 2005, 7: 651–657
- 9 Aliev A E, Lima M H, Silverman E M, et al. Thermal conductivity of multi-walled carbon nanotube sheets: Radiation losses and quenching of phonon modes. *Nanotechnology*, 2010, 21: 035709

- 10 Hust J G. A fine-grained, isotropic graphite for use as NBS (National Bureau of Standards) thermophysical property RM's from 5 to 2500 K. Washington, DC: National Bureau of Standards, 1984
  - 11 Wörner E, Wild C, Müller-Sebert W, et al. Thermal conductivity of CVD diamond films: High-precision, temperature-resolved measurements. *Diam Relat Mater*, 1996, 5: 688–692
  - 12 Kim P, Shi L, Majumdar A, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 215502
  - 13 Hu G J, Cao B Y. Molecular dynamics simulations of heat conduction in multi-walled carbon nanotubes. *Mol Simulat*, 2012, 38: 823–829
  - 14 Pop E, Mann D, Wang Q, et al. Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature. *Nano Lett*, 2005, 6: 96–100
  - 15 Yu C, Shi L, Yao Z, et al. Thermal conductance and thermopower of an individual single-wall carbon nanotube. *Nano Lett*, 2005, 5: 1842–1846
  - 16 Mingo N, Broido D A. Length dependence of carbon nanotube thermal conductivity and the “problem of long waves”. *Nano Lett*, 2005, 5: 1221–1225
  - 17 Chiu H Y, Deshpande V V, Postma H W C, et al. Ballistic phonon thermal transport in multiwalled carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 226101
  - 18 Che J, Cagin T, Goddard III W A. Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 2000, 11: 65–69
  - 19 Savin A V, Hu B, Kivshar Y S. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Phys Rev B*, 2009, 80: 195423
- 

## Thermal conductivity of carbon nanotube materials and a new method of its evaluation

CHEN Qiang, HUANG YongHua & WANG RuZhu

*Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*

Carbon nanotube materials are of great potential in thermal applications. Similar to the principle of corresponding states, a new concept of dimensionless thermal conductivity was proposed based on researches on the thermal conductivity of carbon nanotube materials in the last two decades. Three sets of experimental data which originally greatly differed from each other, were then converted under this concept and found to have good agreements. Previous experimental results about single carbon nanotubes were an order of magnitude larger than those of bulk materials. It was found that the main reason was due to volume filling factor. After correction of this factor, the differences between individual carbon nanotubes and bulk materials were reduced into reasonable range. In addition, the thermal conductivity of carbon nanotube was influenced by various factors. Effects of several key factors were also analyzed.

**carbon nanotube, thermal conductivity, new method, thermal application**

doi: 10.1360/972012-1593