

Nghiên cứu tính chất nhiệt của tấm dán composite trên nền giấy bucky và polyaniline

Quách Thị Ngọc Anh*, Nguyễn Thị Hồng Thắm, Ngô Võ Kế Thành, Đỗ Hữu Quyết

Trung tâm Nghiên cứu triển khai, Khu Công nghệ cao TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 7/5/2018; ngày chuyển phản biện 11/5/2018; ngày nhận phản biện 18/6/2018; ngày chấp nhận đăng 26/6/2018

Tóm tắt:

Giấy Bucky được chế tạo bằng phương pháp lọc hút chân không từ các ống nano các bon. Với phương pháp này, các ống nano các bon được sắp xếp một cách ngẫu nhiên, chúng đan xen thành các mạng lưới và liên kết với nhau chủ yếu bằng lực liên kết Van der Waals. Do đó giấy Bucky tương đối xốp, độ bền cơ không cao, nhiệt truyền trong giấy Bucky theo các hướng ngẫu nhiên và phụ thuộc nhiều vào diện tích tiếp xúc của các ống nano các bon. Để khắc phục vấn đề rỗng xốp cũng như gia cường lực liên kết giữa các ống nano các bon, nhóm nghiên cứu đã tiến hành tổng hợp polyaniline (PANI) vào giấy Bucky. PANI sẽ bao bọc bề mặt ống nano các bon và bao bọc các vị trí tiếp xúc giữa các ống, đồng thời làm giảm thể tích chứa khí, từ đó giúp cải thiện độ dẫn nhiệt. Các kết quả thực nghiệm cho thấy, việc tổng hợp PANI đã làm giảm thể tích chứa khí, tăng độ dẫn nhiệt từ 0,26 W/m.K đối với mẫu Bucky ban đầu lên 0,51 W/m.K.

Từ khóa: composite Bucky/PANI, giấy Bucky, tấm dán tản nhiệt.

Chỉ số phân loại: 1.8

Giới thiệu

Giấy Bucky được biết đến là loại vật liệu màng mỏng được tạo thành từ sự sắp xếp của các ống nano các bon thông qua lực liên kết Van der Waals. Sự sắp xếp ngẫu nhiên của các ống nano các bon làm giảm diện tích tiếp xúc giữa các ống, nhiệt lan truyền theo nhiều hướng trong mạng lưới của giấy Bucky. Do đó mà tính chất nhiệt của giấy Bucky bị ảnh hưởng nhiều bởi cấu trúc mạng. Nhiều khảo sát cho thấy đường kính, chiều dài [1], sự định hướng [2], độ dẫn nhiệt riêng của các sợi nano các bon [3], loại ống nano các bon đơn vách hay đa vách [4]... có ảnh hưởng đến độ dẫn nhiệt của giấy Bucky. Gần đây, một vài nhóm tác giả đã nghiên cứu về hiệu ứng phối hợp của nhiều vật liệu nhằm làm tăng độ dẫn nhiệt, như kết hợp graphen nanoplatelet và nano các bon [5], nano các bon và sợi nano đồng [6]... kết quả cho thấy sự kết hợp các loại vật liệu với nhau giúp cải thiện tính chất nhiệt rõ rệt. Bằng cách composites hóa giấy Bucky với keo epoxy, nhóm tác giả Z. Wanga [7] đã đưa ra kết luận về việc cải thiện tính chất cơ lý của giấy Bucky.

PANI là một trong số ít polyme có khả năng dẫn điện được các nhà khoa học sử dụng để làm tăng khả năng dẫn điện ứng dụng trong siêu tụ điện. Hiện nay các nghiên cứu chủ yếu tập trung vào việc sử dụng PANI để cải thiện độ dẫn của điện cực và điện dung của tụ, như hệ điện cực composite graphene/polyaniline nanofiber [8], sợi nano các bon/PANI [9] và Bucky/PANI [10] cho những kết quả

tốt với những tính năng vượt trội khi so sánh với điện cực chế tạo đơn thuần từ sợi nano các bon đơn lẻ. Bằng cách composite hóa sợi nano các bon với PANI, nhóm nghiên cứu của D. Jie [11] cho thấy sự cải thiện độ ổn định nhiệt của composite so với một vật liệu đơn lẻ. Do đó trong báo cáo này, chúng tôi nghiên cứu chế tạo giấy Bucky composite với PANI. Dựa trên sự tương quan cũng như mối quan hệ giữa cơ chế dẫn điện và nhiệt của vật liệu đó là sự chuyển động của các electron cho thấy rằng việc composite PANI với giấy Bucky ngoài cải thiện độ dẫn điện cũng sẽ giúp cải thiện độ dẫn nhiệt của giấy Bucky. Sự bao bọc của mạng lưới PANI quanh các vị trí tiếp xúc được dự đoán là sẽ cải thiện cơ tính cho giấy Bucky. Bên cạnh đó, sự gia cường các vị trí tiếp xúc cũng giúp đảm bảo sự truyền nhiệt liên tục bên trong giấy Bucky mà qua đó sẽ giúp tăng độ dẫn nhiệt của giấy.

Thực nghiệm

Chuẩn bị mẫu

Giấy Bucky sử dụng trong nghiên cứu này được chế tạo từ ống nano các bon đa thành có đường kính 20 nm, độ tinh khiết >90% của hãng Cheaptubes (Mỹ). Monomer aniline được mua của hãng Sigma Aldrich (Đức), Isopropanol (IPA) được mua của hãng Sigma Aldrich có tỷ trọng 0,786 g/cm³, độ nhớt 1,96 cP tại 25°C. Màng lọc xenlulozơ kích cỡ 50x50 cm, kích thước lỗ 0,45 μm của hãng Sigma Aldrich.

*Tác giả liên hệ: Email: anh.quachthingoc@shtplabs.org

Research on thermal properties of composite pad based on Bucky paper and Polyaniline

Thi Ngoc Anh Quach*, Thi Hong Tham Nguyen,
Vo Ke Thanh Ngo, Huu Quyet Do

Center for Deployment Research, SHTP

Received 7 May 2018; accepted 26 June 2018

Abstract:

The Bucky paper was fabricated by micro-filtration of a suspension of carbon nanotubes. In this method, the carbon nanotubes were randomly arranged to form the porous structure sheet called the Bucky paper. The Bucky paper transferred heat in random directions through the structure and this transmission was most dependent on the contact of individual carbon nanotubes. In this research, Polyaniline (PANI) was synthesized onto the Bucky paper via the electrochemical method. SEM images showed that PANI covered around the carbon nanotubes and their contact points. We assumed that PANI helped to decrease the volume of air in the structure and increase the mechanical properties of the Bucky/PANI composite. Thermal conductivity increased from 0.26 W/m.K to 0.51 W/m.K for original Bucky paper and Bucky/PANI composite, respectively.

Keywords: Bucky paper, Bucky/PANI composite, thermal pad.

Classification number: 1.8

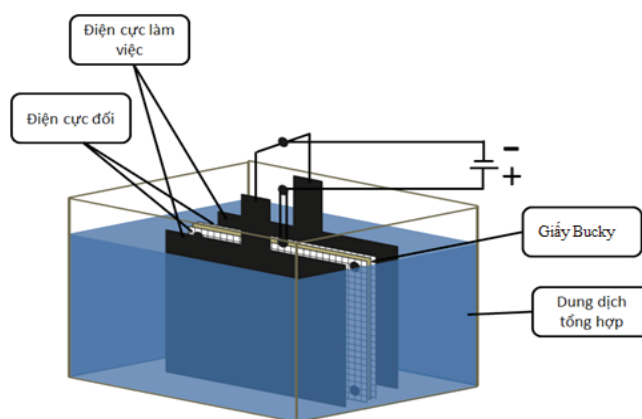
Dầu silicone được mua của hãng Sigma Aldrich với độ nhớt 150 mPa.s.

Bơm chân không được sử dụng trong đề tài này là Model VE 125 có lưu lượng 70 lít/phút, tạo được độ chân không 5 Pa.

Giấy Bucky sử dụng trong phần thực nghiệm được chế tạo bằng phương pháp lọc hút chân không. Nano các bon được phân tán trong dung môi IPA bằng sóng siêu âm (tần số 20 kHz, năng lượng 1375 W), sau đó hút chân không qua phễu lọc có sử dụng màng lọc xenlulozơ để tạo thành giấy Bucky.

Chuẩn bị dung dịch tổng hợp PANI có thành phần: 250 ml HCl 2M; 13,7 ml anilin và nước DI để có được tổng thể tích là 500 ml. Điện cực làm việc là hai tấm Titan dạng

lưới có diện tích 7x12 cm² và điện cực đối là hai tấm Titan phẳng có diện tích tương đương. Giấy Bucky sau khi chế tạo sẽ được cắt thành các tấm hình chữ nhật có diện tích 6x10 cm², ngâm trong đĩa petri có chứa dung dịch tổng hợp. Sử dụng buồng hút ẩm chân không, tiến hành hút chân không khoảng 30 phút để dung dịch thấm hoàn toàn. Tấm giấy Bucky được đặt vào giữa hai tấm lưới Titan để thực hiện quá trình điện hóa, hệ điện hóa được bố trí như sơ đồ hình 1. Quá trình điện hóa được thực hiện ở nhiệt độ phòng, thời gian tổng hợp là 15, 60 và 90 phút (tương ứng với các mẫu P-15, P-60 và P-90) với mật độ dòng điện được điều khiển trong khoảng 1,5 mA/cm². Sau khi tổng hợp giấy Bucky được rửa lại 3 lần với nước DI để làm sạch tạp chất cũng như muối dư bám trên bề mặt và để khô ở nhiệt độ phòng trong 24 giờ. Cuối cùng, giấy Bucky và các mẫu P-15, P-60, P-90 được làm sạch bề mặt bằng cách sấy bằng máy sấy trong 30 phút, sau đó thấm ướt silicone bằng phương pháp hút chân không trong buồng hút ẩm 15 phút trước khi mang đi khảo sát tính chất nhiệt.



Hình 1. Sơ đồ bố trí hệ điện hóa.

Khảo sát tính chất

Để nghiên cứu độ dẫn nhiệt của giấy Bucky, chúng tôi thiết kế hệ đo nhiệt trở theo tiêu chuẩn ASTM D5470 [12]. Hệ đo sẽ ghi nhận nhiệt độ tại 4 vị trí trên khối đồng bằng đầu dò, sau đó sử dụng để tính toán nhiệt trở của mẫu.

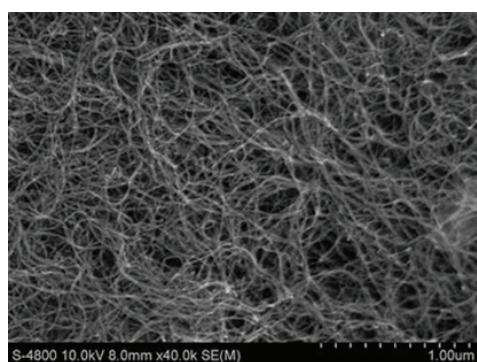
Độ dẫn nhiệt của vật liệu được tính toán bằng phương pháp ngoại suy thông qua đồ thị nhiệt trở theo bề dày của mẫu.

Cấu trúc mạng của giấy Bucky và sự phân bố của PANI bên trong giấy Bucky được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét SEM.

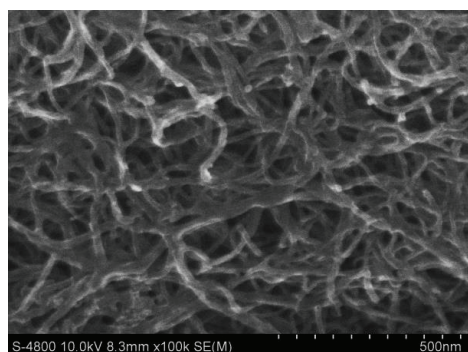
Kết quả và thảo luận

Kết quả phân tích hình thái học

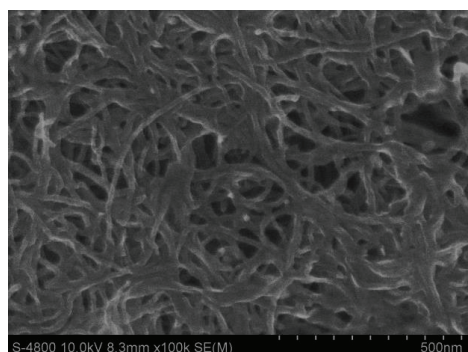
Mẫu giấy Bucky sau khi tổng hợp PANI được mang đi chụp SEM để quan sát sự phân bố của PANI bên trong cấu trúc của giấy Bucky.



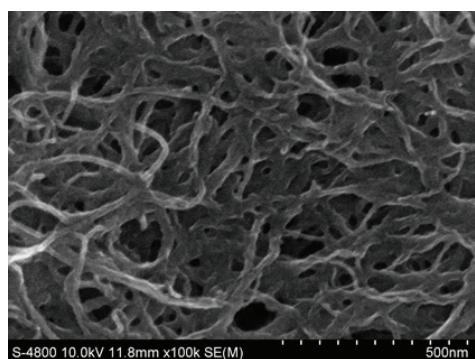
(A)



(B)



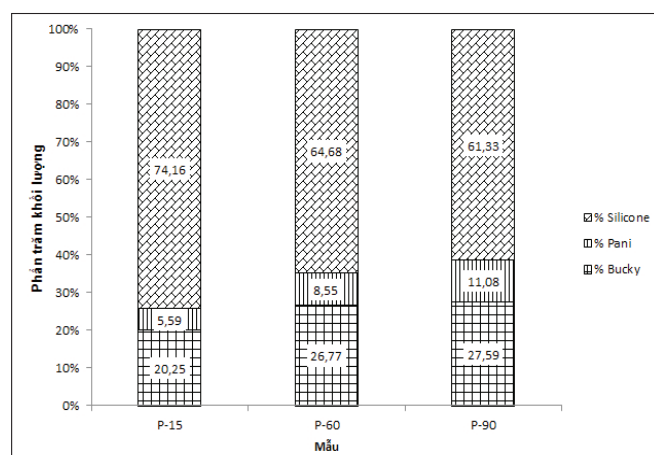
(C)



(D)

Hình 2. Ảnh SEM cấu trúc bề mặt, với (A) của giấy Bucky và (B), (C), (D) lần lượt là các mẫu P-15, P-60, P-90.

Qua ảnh SEM hình 2A có thể thấy rằng, các ống nano các bon nằm chồng chéo lên nhau một cách ngẫu nhiên tạo thành giấy Bucky với nhiều lỗ xốp. Các lỗ xốp này chứa không khí với độ dẫn nhiệt thấp ($0,0026 \text{ W/m.K}$) làm ngăn cản quá trình truyền dẫn nhiệt, giảm độ dẫn nhiệt của giấy Bucky. Ngoài ra, lực liên kết giữa các ống nano các bon với nhau chủ yếu là lực Van der Waals, tương đối lỏng lẻo. Sau khi tổng hợp PANI lên giấy Bucky, có thể thấy rằng, PANI bao bọc quanh ống nano các bon đồng thời bao bọc theo các vị trí tiếp xúc giữa các ống nano các bon, (hình 2B, 2C, 2D). Điều này giúp làm tăng độ bền liên kết giữa các vị trí tiếp xúc, đồng thời làm giảm thể tích lỗ xốp bên trong cấu trúc giấy Bucky, từ đó làm tăng độ dẫn nhiệt. Ngoài ra, quan sát hình 2B, 2C và 2D lần lượt là các mẫu P-15, P-60, P-90 tương ứng với các khoảng thời gian tổng hợp là 15, 60 và 90 phút, ta có thể thấy mật độ bao phủ của PANI trên giấy Bucky tỷ lệ thuận với thời gian tổng hợp. Điều này cũng được kiểm chứng qua kết quả phân tích khối lượng ở bảng 1.

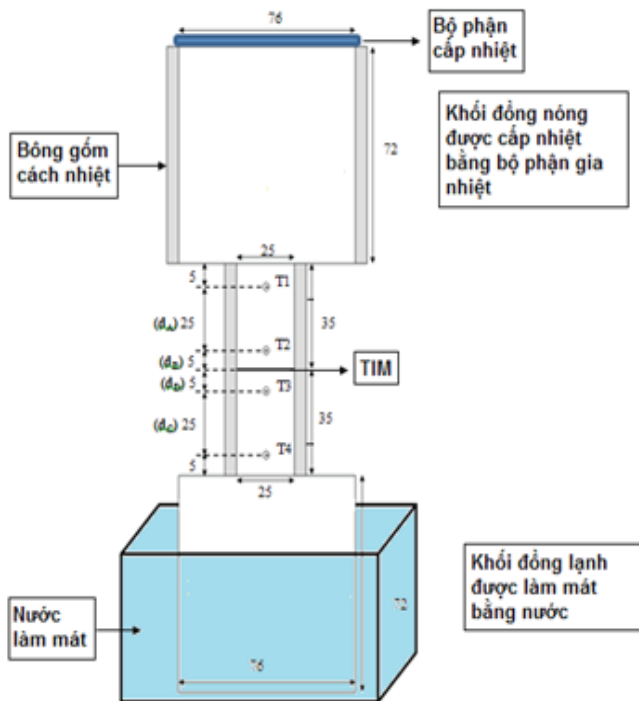


Hình 3. Phần trăm khối lượng Bucky, Silicone và PANI trên tấm dán truyền nhiệt.

Hình 3 cho thấy phần trăm khối lượng Bucky, silicone và PANI trên tấm dán truyền nhiệt với thời gian 15, 60, 90 phút tương ứng lần lượt là P-15, P-60, P-90. Chúng ta có thể thấy rằng, khi tăng thời gian tổng hợp thì phần trăm khối lượng PANI tăng lên, phần trăm khối lượng silicone giảm xuống. Silicone khi thấm vào giấy Bucky sẽ giúp lấp đầy các lỗ xốp vì mô bên trong cấu trúc. Như vậy thể tích lỗ xốp càng lớn, phần trăm khối lượng dầu silicone thấm vào sẽ càng nhiều. Hiện tượng phần trăm khối lượng PANI tăng lên trong khi phần trăm khối lượng silicone giảm cho ta thấy rằng, việc tổng hợp PANI đã giúp gia tăng mật độ xếp chặt, giảm thể tích lỗ xốp trong giấy Bucky.

Kết quả tính toán độ dẫn nhiệt

Để kiểm tra độ dẫn nhiệt của giấy Bucky cũng như kiểm tra hiệu quả cải thiện độ dẫn nhiệt của giấy sau khi tổng hợp PANI, chúng tôi tiến hành đo nhiệt trở của mẫu theo tiêu chuẩn ASTM D5470.



Hình 4. Sơ đồ phân bố hệ đo nhiệt theo tiêu chuẩn ASTM D5470.

Hệ đo nhiệt trở được bố trí như sơ đồ hình 4. Khối đồng được gia nhiệt lên một nhiệt độ nhất định và được giữ nguyên trong một khoảng thời gian để có giá trị ổn định. Các giá trị T_1 , T_2 , T_3 , T_4 tại các vị trí trên khối đồng nhỏ được lưu lại trong bộ ghi, sau đó các giá trị này sẽ được dùng để tính toán nhiệt trở trung bình của mẫu theo công thức:

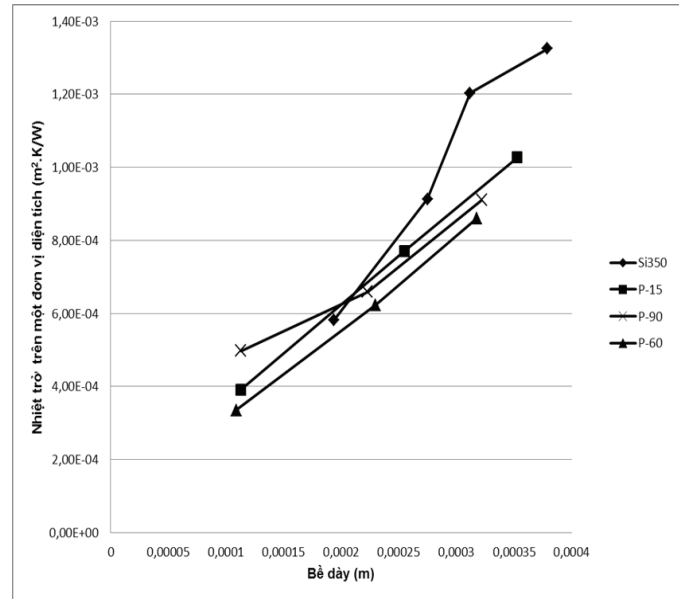
$$\theta = (T_A - T_D) \frac{d_A}{\lambda \Delta T} \quad (1)$$

Với T_A , T_D được xác định theo công thức:

$$T_A = T_2 - \frac{d_B}{d_A} (T_1 - T_2) \quad (2)$$

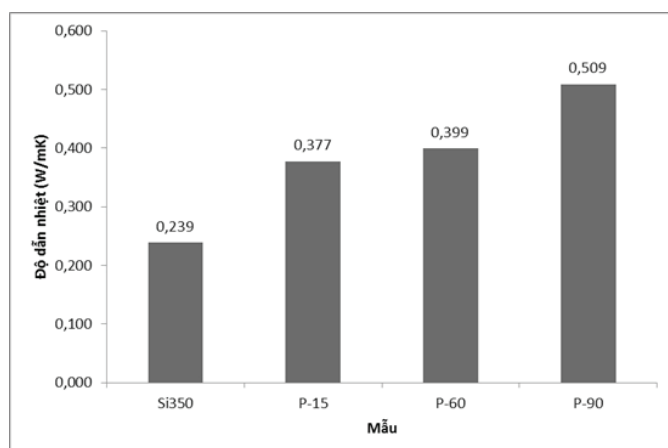
$$T_D = T_3 - \frac{d_D}{d_C} (T_3 - T_4) \quad (3)$$

Trong đó: $\Delta T = T_1 - T_2 = T_3 - T_4$; λ là độ dẫn nhiệt riêng của đồng; d_A là khoảng cách giữa T_1 và T_2 ; d_B là khoảng cách giữa T_2 và mặt trên của mẫu; d_C là khoảng cách giữa T_3 và T_4 ; d_D là khoảng cách giữa T_3 và mặt dưới của mẫu.



Hình 5. Kết quả đo độ dẫn nhiệt theo bề dày của các mẫu.

Đồ thị ở hình 5 là kết quả đo nhiệt trở trên một đơn vị diện tích theo bề dày của mẫu giấy Bucky chế tạo từ ống nano các bon và mẫu Bucky có tổng hợp PANI. Nhiệt trở của các mẫu giấy Bucky giảm khi có tổng hợp PANI được quan sát thấy ở hình 5. Có hai nguyên nhân bên trong cấu trúc giấy Bucky có thể giải thích cho điều này. Thứ nhất, PANI giúp làm tăng khả năng tiếp xúc giữa các ống nano các bon. Như chúng ta đã biết, lực liên kết giữa các ống nano các bon bên trong giấy Bucky chủ yếu là lực liên kết yếu Van der Waals, lực liên kết này sẽ bị yếu đi trong môi trường có độ nhớt cao như dầu silicone. Do đó khi thấm dầu silicone vào giấy Bucky, các ống nano các bon sẽ bị tách rời, làm giảm diện tích tiếp xúc giữa chúng, làm cho con đường truyền nhiệt bị gián đoạn và nhiệt trở sẽ tăng cao. Khi tổng hợp PANI vào giấy Bucky, PANI bao bọc theo các vị trí tiếp xúc, giúp cố định các sợi nano các bon, qua đó duy trì sự truyền nhiệt liên tục, kết quả là làm giảm nhiệt trở. Thứ hai, PANI giúp giảm thể tích không khí bên trong cấu trúc giấy Bucky. Giấy Bucky tạo thành bởi sự sắp xếp ngẫu nhiên của các ống nano các bon, điều này đã làm cho Bucky có một cấu trúc xốp, bên trong Bucky còn rất nhiều khoảng trống chứa không khí, trong khi đó độ dẫn nhiệt của không khí là rất thấp (khoảng 0,0026 W/m.K). Đây chính là một trong những nguyên nhân làm cho Bucky chưa tận dụng được ưu điểm về độ dẫn nhiệt cao của ống nano các bon. PANI sau khi tổng hợp lên Bucky đã giúp lấp đầy một phần không gian trống bên trong Bucky, điều này đã được quan sát và chứng minh qua kết quả ở hình 3.



Hình 6. Kết quả độ dẫn nhiệt của Bucky và các mẫu Bucky có tổng hợp PANI.

Bằng phương pháp ngoại suy, chúng tôi tính toán được độ dẫn nhiệt của các mẫu tương ứng như kết quả trên hình 6 và thống kê chi tiết trong bảng 1. Kết quả cho thấy khi tăng nồng độ PANI trên giấy Bucky, độ dẫn nhiệt của giấy tăng lên. Độ dẫn nhiệt tăng lần lượt là 0,38; 0,4; 0,51 tương ứng với các mẫu P-15, P-60 và P-90. Như vậy mẫu P-90 cao hơn hai lần so với giấy Bucky ban đầu có độ dẫn nhiệt là 0,26 W/m.K.

Bảng 1. Thống kê chi tiết kết quả các mẫu Bucky sau khi tổng hợp PANI theo thời gian.

Mẫu	Thời gian (phút)	% Bucky	% PANI	% Silicone	Độ dẫn nhiệt (W/m.K)
P-15	15	20,25	5,59	74,16	0,378
P-60	60	26,77	8,55	64,68	0,399
P-90	90	27,59	11,08	61,33	0,509

Nhìn vào kết quả độ dẫn nhiệt trong bảng 1 ta có thể thấy rằng, độ dẫn nhiệt tăng theo chiều tăng của mật độ PANI. Khối lượng PANI càng tăng, độ dẫn nhiệt cũng tăng lên. Kết quả này củng cố thêm kết luận về việc tổng hợp PANI lên giấy Bucky giúp cải thiện độ dẫn nhiệt thông qua việc lấp đầy các lỗ trống khí và gia cố cấu trúc các vị trí tiếp xúc giữa các sợi nano các bon để duy trì sự truyền nhiệt liên tục.

Kết luận

Như vậy, bằng cách tổng hợp PANI lên nền giấy Bucky đã đem lại một số cải thiện đáng chú ý. PANI góp phần gia cố các vị trí tiếp xúc giữa các ống nano các bon, lấp đầy các khoảng trống trong cấu trúc của giấy Bucky, từ đó giúp giảm nhiệt trở, tăng độ dẫn nhiệt của tấm composite Bucky/ ống nano các bon.

LỜI CẢM ƠN

Chúng tôi chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính từ Bộ

Khoa học và Công nghệ thông qua đề tài “Nghiên cứu công nghệ chế tạo màng mỏng truyền nhiệt trên nền nano các bon ứng dụng cho các thiết bị điện và điện tử”, mã số ĐM.17. NC/16.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] H. Chen, M. Chen, J. Di, G. Xu, H. Li, and Q. Li (2012), “Architecting three-dimensional networks in carbon nanotube buckypapers for thermal interface materials”, *J. Phys. Chem. C*, **116**(6), pp.3903-3909.
- [2] P. Gonnet, et al. (2006), “Thermal conductivity of magnetically aligned carbon nanotube buckypapers and nanocomposites”, *Curr. Appl. Phys.*, **6**(1), pp.119-122.
- [3] A.N. Volkov and L.V. Zhigilei (2012), “Heat conduction in carbon nanotubes materials: Strong effect of intrinsic thermal conductivity of carbon nanotubes”, *Appl. Phys. Lett.*, **101**(43113), pp.1-5.
- [4] W.T. Hong and N.H. Tai (2008), “Investigations on the thermal conductivity of composites reinforced with carbon nanotubes”, *Diam. Relat. Mater.*, **17**(7-10), pp.1577-1581.
- [5] X. Huang, C. Zhi, and P. Jiang (2012), “Toward effective synergetic effects from graphene nanoplatelets and carbon nanotubes on thermal conductivity of ultrahigh volume fraction nanocarbon epoxy composites”, *J. Phys. Chem.*, **116**(44), pp.23812-23820.
- [6] Y. Xing, et al. (2015), “Carbon nanotube/Cu nanowires/Epoxy composite mats with improved thermal and electrical conductivity”, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**(4), pp.3265-3270.
- [7] Z. Wang, Z. Lianga, B. Wang, C. Zhang, L. Kramerb (2004), “Processing and property investigation of single-walled carbon nanotube (SWNT) buckypaper/epoxy resin matrix nanocomposites”, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **35**(10), pp.1225-1232.
- [8] Q. Wu, Y. Xu, Z. Yao, A. Liu, G. Shi (2010), “Supercapacitors Based on Flexible Graphene/Polyaniline Nanofiber Composite Films”, *ACS Nano.*, **4**(4), pp.1963-1970.
- [9] L. Qiang, H. Munir, Nayfeh, Siu-Tung Yau (2010), “Brushed-on flexible supercapacitor sheets using a nanocomposite of polyaniline and carbon nanotube”, *Journal of Power Sources*, **195**, pp.7480-7483.
- [10] Trần Phước Toàn, Đỗ Hữu Quyết, (2016), “Tổng hợp polyaniline bên trong cấu trúc nano của giấy bucky bằng phương pháp điện hóa”, *Tạp chí Phát triển Khoa học và Công nghệ*, **19**(T3), pp.101-113.
- [11] D. Jie, L. Xiaoyan, W. Xia, Z. Jinrui, Y. Dengguang, Q. Biwei (2015), “Fabrication of Vertical Array CNTs/Polyaniline Composite Membranes by Microwave-Assisted in Situ Polymerization”, *Nanoscale Research Letters*, **10**(493), <http://doi.org/10.1186/s11671-015-1201-z>.
- [12] ASTM, *Standard test methods for thermal transmission properties of thin thermally conductive solid electrical insulation materials*, Annual Books of Standards.