УДК 536.2

Оценки эквивалентных коэффициентов теплопроводности фуллерена и однослойной углеродной нанотрубки

© В.С. Зарубин

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

В качестве конструкционных и функциональных материалов в различных приборных устройствах находят широкое применение композиты, состоящие из матрицы и включений различной формы. Модификация композитов наноструктурными элементами (в том числе фуллеренами и углеродными нанотрубками), имеющими высокие механические характеристики, открывает перспективу повышения макроскопических характеристик композитов. На основе построенной математической модели переноса тепловой энергии теплопроводностью в фуллерене и однослойной углеродной нанотрубке, окруженных материалом матрицы, получены оценки эквивалентных коэффициентов теплопроводности этих наноструктурных элементов. Значения таких коэффициентов теплопроводности могут быть использованы для оценки теплофизических характеристик композита, модифицированного фуллеренами или углеродными нанотрубками.

Ключевые слова: *фуллерен, однослойная углеродная нанотрубка, эквивалентный коэффициент теплопроводности, композит.*

Введение. Модификация композитов наноструктурными элементами (в том числе фуллеренами и углеродными нанотрубками), имеющими высокие механические характеристики, открывает перспективу повышения макроскопических характеристик композитов как конструкционных материалов. Для элементов конструкций, испытывающих одновременно механические и тепловые воздействия, помимо сведений о механических характеристиках композита необходимо располагать количественной информацией о его теплофизических свойствах (в частности о коэффициенте теплопроводности), непосредственно зависящих от соответствующих свойств наноструктурных элементов. При построении математических моделей, учитывающих влияние свойств таких наноструктурных элементов на теплофизические характеристики композита, фуллерен можно представить шаром, а нанотрубку — круговым цилиндром, введя для них эквивалентные коэффициенты теплопроводности, определяемые структурой этих элементов.

Можно предположить, что фуллерены наряду с высокими механическими характеристиками [1–3] обладают повышенной способностью к переносу тепловой энергии в поверхностном слое атомов углерода, расположенных, например, у фуллерена C_{60} в двадцати шестиугольных (гексагонах) и двенадцати пятиугольных (пентагонах) ячейках. Такое предположение основано на сопоставлении структуры поверхностного слоя фуллерена и расположения атомов в параллельных гексагональных сетках слоев кристаллической решетки, характерной для кристаллизации пирографита при определенных технологических режимах его осаждения на подложку. Известно, что такой пирографит обладает сильно выраженной анизотропией свойства теплопроводности. В направлениях, параллельных плоскости гексагональной сетки, коэффициент теплопроводности может достигать значения 400 Вт/(м $\cdot$ K) и на два порядка превосходить коэффициент теплопроводности в перпендикулярном направлении [4].

Каждый атом углерода в гексагональной сетке пирографита имеет трех ближайших соседей на расстоянии 0,142 нм и связан с ними прочными ковалентными связями. У фуллерена C_{60} длина стороны гексагона, общей с пентагоном, равна 0,144 нм, а общей с соседним гексагоном — $0{,}139$ нм [2], что практически совпадает с длиной стороны ячейки гексагональной сетки пирографита. Поскольку взаимодействие между соседними атомами в структуре фуллерена определяется ковалентной связью, есть основание предполагать, что у фуллеренов способность к переносу тепловой энергии теплопроводностью сопоставима даже с таким металлом, как медь, и может существенно повлиять на значение коэффициента теплопроводности композита в целом при его модификации фуллеренами.

В качестве приемлемого приближения к геометрической форме фуллерена будем рассматривать сферическую оболочку толщиной h_o и радиусом R_o срединной поверхности [3]. Например, для фуллерена C_{60} можно принять $R_\mathrm{o} = 0{,}3524$ нм и $h_\mathrm{o} = 0{,}075$ нм [5]. На основании аналогии со свойствами анизотропного пирографита допустимо считать коэффициент теплопроводности сферической оболочки в радиальном направлении пренебрежимо малым по сравнению с коэффициентом теплопроводности λ_* в любом из тангенциальных направлений. В силу центральной симметрии сферической оболочки при ее условной замене сплошным шаром радиусом $R_* = R_\mathrm{o} + h_\mathrm{o}/2$ примем, что материал этого шара изотропный и имеет эквивалентный коэффициент теплопроводности λ_o.

Однослойную углеродную нанотрубку можно условно представить в виде цилиндра, полученного в результате свертывания многоатомного графенового слоя с последующим замыканием его концов половинками молекулы фуллерена [1]. Графеновый слой в своей плоскости является изотропным с коэффициентом теплопроводности λ_0, а в направлении, перпендикулярном этой плоскости, коэффициент теплопроводности пренебрежимо мал. Поэтому, представляя такую нанотрубку оболочкой, состоящей из круговой цилиндрической и двух полусферических частей, следует считать, что в любом направлении, касательном к срединной поверхности этой оболочки, коэффициент теплопроводности сохраняет значение λ_0. Но при условной замене нанотрубки сплошным круговым цилиндром эквивалентные коэффициенты теплопроводности в осевом направлении и в любом направлении, перпендикулярном оси, будут различны, т. е. материал такого цилиндра будет обладать цилиндрической ортотропией по отношению к свойству теплопроводности. Обозначим эти коэффициенты соответственно $\lambda_{\parallel}$ и $\lambda_{\perp}$. Длину рассматриваемой нанотрубки будем считать настолько больше ее внешнего радиуса, что влиянием полусферических частей оболочки на значения $\lambda_{\parallel}$ и $\lambda_{\perp}$ допустимо пренебречь.

Последовательно построим математические модели переноса тепловой энергии теплопроводностью применительно к фуллерену и однослойной углеродной нанотрубке.

Математические модели. Пусть сферическая оболочка, моделирующая форму фуллерена, по своей внешней поверхности контактирует с изотропной однородной средой, занимающей неограниченную область и соответствующей материалу матрицы композита, имеющему коэффициент теплопроводности λ. Установившееся распределение температуры T в окружающей оболочку среде удовлетворяет уравнению Лапласа, которое в сферической системе координат с началом в центре сферической оболочки имеет вид

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\Big(r^2\frac{\partial T}{\partial r}\Big)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\Big(\sin\theta\,\frac{\partial T}{\partial\theta}\Big)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2 T}{\partial\varphi^2}=0, \qquad (1)$$

где r и θ, φ — соответственно радиальная координата и угловые координаты в меридиональном и окружном направлениях. Примем, что на большом по сравнению с радиусом R_* расстоянии r от начала координат задан вектор градиента температурного поля в окружающей среде, направленный по оси сферической системы координат, от которой отсчитывается угловая координата θ, т. е. при значении $r\to\infty$ распределение температуры в этой среде описывается функцией $T_\infty(r,\theta)=Gr\cos\theta$, где G — модуль вектора градиента. Несложно проверить, что эта функция удовлетворяет уравнению (1), причем благодаря коллинеарности заданного вектора градиента температурного поля оси отсчета угловой координаты θ распределение температуры симметрично относительно этой оси и не зависит от угловой координаты φ, т. е. $\partial^2T/\partial\varphi^2\equiv 0$.

Наличие сферической оболочки приведет при конечных значениях r к возмущению температурного поля в окружающей среде, описываемому слагаемым $(B_*/r^2)\cos\theta$ [6], также удовлетворяющим уравнению (1). Таким образом, установившееся распределение температуры в этой среде можно задать соотношением

$$T(r,\theta) = Gr\cos\theta + \frac{B_*}{r^2}\cos\theta, \quad r \geqslant R_*, \quad 0 \leqslant \theta \leqslant \pi, \tag{2}$$

в котором постоянный коэффициент B_* подлежит определению из условия теплового взаимодействия окружающей среды со сферической оболочкой.

По толщине сферической оболочки температуру T_* примем однородной и зависящей только от угловой координаты θ. В предположении идеального теплового контакта оболочки с окружающей средой из условия равенства температур на сферической поверхности при $r = R_*$ с учетом соотношения (2) запишем

$$T_*(\theta) = \left(GR_* + \frac{B_*}{R_*^2}\right)\cos\theta, \tag{3}$$

а из условия теплового баланса в оболочке следует уравнение

$$\lambda_* d\left(2\pi R_\text{o}(\sin\theta)\, h_\text{o}\frac{dT_\text{o}(\theta)}{R_\text{o}\, d\theta}\right) + \lambda\frac{\partial T(r,\theta)}{\partial r}\bigg|_{r=R_*} 2\pi R_*(\sin\theta)R_*\, d\theta = 0.$$

Подставляя в это уравнение соотношения (2) и (3), получаем

$$-2\frac{\lambda_* h_\text{o}}{\lambda R_*}\left(G + \frac{B_*}{R_*^3}\right) + G - 2\frac{B_*}{R_*^3} = 0,$$

или

$$\frac{B_*}{R_*^3} = G\frac{1-\beta_*}{2+\beta_*}, \tag{4}$$

где $\beta_* = 2(\lambda_*/\lambda)h_\text{o}/R_*$.

Замена сферической оболочки сплошным шаром радиусом R_* с коэффициентом теплопроводности λ_o также вызовет возмущение температурного поля в окружающей среде с коэффициентом теплопроводности λ, описываемое слагаемым $(B_\text{o}/r^2)\cos\theta$, в котором [6]

$$B_\text{o} = GR_*^3\frac{\lambda - \lambda_\text{o}}{2\lambda + \lambda_\text{o}}. \tag{5}$$

Из условия совпадения распределений температуры на внешней поверхности сферической оболочки и поверхности заменяющего эту оболочку сплошного шара следует, что $B_\text{o} = B_*$, что позволяет с учетом равенств (4) и (5) найти эквивалентный коэффициент теплопроводности фуллерена

$$\lambda_\text{o} = \frac{2\lambda_* h_\text{o}}{R_*}. \tag{6}$$

Эквивалентный коэффициент теплопроводности $\lambda_\parallel$ в направлении оси однослойной углеродной нанотрубки можно найти из равенства термических сопротивлений в осевом направлении соответствующей ей круговой цилиндрической оболочки с коэффициентом теплопроводности λ_0 в любом из тангенциальных направлений и заменяющего оболочку сплошного кругового цилиндра:

$$\frac{L}{2\pi R_0 h_0 \lambda_0} = \frac{L}{\pi R_{\text{ц}}^2 \lambda_{\|}},$$

где L — длина оболочки и цилиндра; R_0 и h_0 — радиус срединной поверхности и толщина оболочки соответственно; $R_{\text{ц}} = R_0 + h_0/2$ — одинаковый для оболочки и цилиндра радиус внешней поверхности. Отсюда следует

$$\lambda_{\|} = \frac{2\lambda_0 R_0 h_0}{R_{\text{ц}}^2} = \frac{2\lambda_0 R_0 h_0}{(R_0 + h_0/2)^2}. \tag{7}$$

Для нахождения эквивалентного коэффициента теплопроводности $\lambda_{\perp}$ построим математическую модель теплового взаимодействия, представляющую собой трубку достаточно длинной круговой цилиндрической оболочкой, с окружающей однородной средой, имеющей коэффициент теплопроводности λ и занимающей неограниченную область. Установившееся распределение температуры в такой области при $L/R_{\text{ц}} \gg 1$ представим функцией $T(r, \varphi)$, т. е. будем считать, что оно не изменяется в направлении оси оболочки и удовлетворяет уравнению Лапласа

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \varphi^2} = 0 \tag{8}$$

в полярной системе координат с началом на этой оси.

На большом по сравнению с радиусом $R_{\text{ц}}$ расстоянии r от начала координат зададим вектор градиента температурного поля в окружающей среде, направленный по оси отсчета полярного угла φ и имеющий модуль G. При значении $r \to \infty$ распределение температуры в этой среде описывается функцией $T_\infty(r, \varphi) = Gr\cos\varphi$, удовлетворяющей уравнению (1). Наличие цилиндрической оболочки вызывет при конечных значениях r возмущение температурного поля в окружающей среде, описываемое слагаемым $(B_0/r)\cos\theta$ [6], также удовлетворяющим уравнению (8). В итоге установившееся распределение температуры в этой среде можно задать соотношением

$$T(r, \varphi) = Gr\cos\varphi + \frac{B_0}{r}\cos\varphi, \quad r \geqslant R_{\text{ц}}, \quad 0 \leqslant \varphi < 2\pi, \tag{9}$$

в котором постоянный коэффициент B_0 можно определить из условия теплового взаимодействия окружающей среды с цилиндрической оболочкой.

По толщине оболочки температуру T_0 примем однородной и зависящей только от полярного угла φ. Считая тепловой контакт оболочки с окружающей средой идеальным, из условия равенства температур на цилиндрической поверхности при расстоянии $r = R_ц$ с учетом соотношения (9) можно записать

$$T_0(\varphi) = \left(GR_ц + \frac{B_0}{R_ц}\right)\cos\varphi. \tag{10}$$

Из условия теплового баланса в оболочке следует уравнение

$$\lambda_0\, d\left(\frac{h_0}{R_0}\,\frac{dT_0(\varphi)}{d\varphi}\right) + \lambda\frac{\partial T(r,\theta)}{\partial r}\bigg|_{r=R_ц} R_ц\, d\varphi = 0.$$

После подстановки в это уравнение соотношений (9) и (10) получим

$$-\frac{\lambda_0 h_0}{\lambda R_0}\left(G + \frac{B_0}{R_ц^2}\right) + G - \frac{B_0}{R_ц^2} = 0,$$

или

$$\frac{B_0}{R_ц^2} = G\frac{1-\beta_0}{1+\beta_0}, \quad \beta_0 = \frac{\lambda_0}{\lambda}\frac{h_0}{R_0}. \tag{11}$$

Замена цилиндрической оболочки сплошным цилиндром радиусом $R_ц$ с искомым эквивалентным коэффициентом теплопроводности $\lambda_\perp$ также вызовет возмущение температурного поля в окружающей среде, описываемое слагаемым $(B_ц/r^2)\cos\varphi$, в котором [6]

$$B_0 = GR_ц^2\frac{\lambda - \lambda_\perp}{\lambda + \lambda_\perp}. \tag{12}$$

Из условия совпадения распределений температуры на внешней поверхности цилиндрической оболочки и поверхности заменяющего эту оболочку сплошного цилиндра получаем $B_0 = B_ц$, что с учетом равенств (11) и (12) позволяет найти второй эквивалентный коэффициент теплопроводности однослойной углеродной нанотрубки

$$\lambda_\perp = \frac{\lambda_0 h_0}{R_0}. \tag{13}$$

Результаты оценочных расчетов. Оценим эквивалентные коэффициенты теплопроводности $\lambda_\parallel$ и $\lambda_\perp$ однослойной углеродной нанотрубки, используя доступную информацию о значении λ_0 коэффициента теплопроводности графена. Экспериментально измеренные значения этого коэффициента на так называемых подвешенных образцах однослойного графена составляют $3\,500\ldots5\,500$ Вт/(м $\cdot$ K) [7]. С увеличением числа слоев графена значение λ_0 уменьшается, что связано с увеличением рассеяния фононов, которые определяют физический механизм переноса тепловой энергии не только в графене, но и в нанотрубках. Аналогичный эффект возникает при измерении коэффициента теплопроводности образца графена, расположенного на подложке [7].

Для однослойных нанотрубок экспериментально получено значение $3\,500$ Вт/(м $\cdot$ K) коэффициента теплопроводности в продольном направлении [7]. В работе [8] приведен более широкий диапазон результатов экспериментальных исследований $2\,000\ldots10\,000$ Вт/(м · K) и отмечено также, что расчетные значения λ_0, полученные с использованием методов молекулярной динамики, составляют до $6\,600$ Вт/(м · K), а некоторых теоретических моделей — до $9\,500$ Вт/(м · K).

Полагая, что для графена и однослойной углеродной нанотрубки $h_0 = 0{,}34$ нм $= 3{,}4 \cdot 10^{-10}$ м [7, 8], и принимая в качестве первого приближения $\lambda_0 = 3\,500$ Вт/(м · K), из формул (7) и (13) при $R_0 = 1{,}36$ нм [2] получаем $\lambda_{\|} = 691$ Вт/(м · K) и $\lambda_{\perp} = 875$ Вт/(м · K). Ясно, что эти значения следует рассматривать как оценочные.

Информации о коэффициентах теплопроводности λ_* фуллеренов существенно меньше, чем о графене и углеродных нанотрубках. Так, для фуллерена C_{60} указывается значение $\lambda_* = 0{,}4$ Вт/(м · K) [9], что при $h_\text{о} = 0{,}075$ нм, $R_\text{о} = 0{,}3524$ нм и использовании формулы (6) для эквивалентного коэффициента теплопроводности приводит к слишком малому значению $\lambda_\text{о} = 0{,}154$ Вт/(м · K). Если, как и для пирографита, принять $\lambda_* = 400$ Вт/(м · K), значение $\lambda_\text{о}$ возрастет на три порядка и составит 154 Вт/(м · K). Существенный разброс полученных количественных оценок указывает на необходимость уточнения исходных данных о коэффициентах теплопроводности фуллеренов.

Заключение. При построении математических моделей, учитывающих влияние на свойства композитов таких включений, как фуллерены и нанотрубки, возникает необходимость представления фуллерена сплошным шаром, а нанотрубки — сплошным круговым цилиндром. Построенная в этой работе математическая модель переноса тепловой энергии в композите с учетом взаимодействия фуллерена и однослойной углеродной нанотрубки с матрицей позволила получить оценки эквивалентных коэффициентов теплопроводности этих наноструктурных элементов. Эти оценки могут быть использованы для количественного анализа теплофизических характеристик композитов, модифицированных фуллеренами или углеродными нанотрубками.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ (проект НШ–255.2012.8).

ЛИТЕРАТУРА

[1] Кац Е.А. *Фуллерены, углеродные нанотрубки и нанокластеры. Родословная форм и идей*. Москва, Изд-во ЛКИ, 2008, 296 с.

[2] Поздняков В.А. *Физическое материаловедение наноструктурных материалов*. Москва, МГИУ, 2007, 424 с.

[3] Головин Н.Н., Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. Оценка эффективных характеристик материалов, модифицированных фуллереном. *Композиты и наноструктуры*, 2011, № 4, с. 21–31.

[4] Фиалков А.С., Бавер А.И., Сидоров Н.М., Чайкун М.И., Рабинович С.М. Пирографит: получение, структура, свойства и др. *Успехи химии*, 1965, т. 34, № 1, с. 132–153.
[5] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены. *Успехи физических наук*, 1993, т. 163, № 2, с. 33–60.
[6] Карслоу Г., Егер Д. *Теплопроводность твердых тел*. Москва, Наука, 1964, 488 с.
[7] Елецкий А.В., Искандарова И.М., Книжник А.А., Красиков Д.Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства. *Успехи физических наук*, 2011, т. 181, № 3, с. 234–268.
[8] Браже Р.А., Нефедов В.С. Теплопроводность углеродных супракристаллических нанотрубок. *Физика твердого тела*, 2012, т. 54, вып. 7, с. 1435–1438.
[9] Раков Э.Г. *Нанотрубки и фуллерены*. Москва, Физматкнига, 2006, 374 с.

Статья поступила в редакцию 15.05.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Зарубин В.С. Оценки эквивалентных коэффициентов теплопроводности фуллерена и однослойной углеродной нанотрубки. *Инженерный журнал: наука и инновации, 2013, вып. 4*. URL: http://engjournal.ru/catalog/mathmodel/hidden/669.html

Зарубин Владимир Степанович — д-р техн. наук, проф. кафедры «Прикладная математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. e-mail: zarubin@bmstu.ru