

Оценки эффективного коэффициента теплопроводности композита с графеновыми включениями

© Г.Н. Кувыркин

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

В настоящее время исследованию графена посвящено огромное количество работ. Подобный интерес оправдан, так как графен — объект, обладающий уникальными физическими характеристиками: высокой тепло- и электропроводностью, механической прочностью, чувствительностью электронных характеристик к сорту и количеству сорбированных молекул и т. п. На основе математической модели переноса тепловой энергии в композите с анизотропными эллипсоидальными включениями получены расчетные зависимости для компонент тензора эффективной теплопроводности композита с одинаково ориентированными включениями графена. Приведена расчетная формула для эффективного коэффициента теплопроводности композита при хаотической пространственной ориентации графеновых включений. Представленные результаты можно использовать для прогноза эффективных коэффициентов теплопроводности композитов, модифицированных высокотеплопроводными включениями графена.

Ключевые слова: композит, графен, эффективный коэффициент теплопроводности.

Введение. Однослойный графен в виде двумерной структуры, состоящей из правильных шестиугольников с атомами углерода в их вершинах, обладает уникальными физическими свойствами. Среди этих свойств следует отметить аномально высокую теплопроводность, превосходящую теплопроводность всех известных материалов [1]. Согласно экспериментальным исследованиям [2, 3] и результатам математического моделирования [4–6], оценки коэффициента теплопроводности однослойного графена в его плоскости находятся в диапазоне $3\,500 \dots 5\,500$ Вт/(м · К). Наряду с высокой тепло- и электропроводностью графен имеет ряд полезных электронных свойств и высокие упругие характеристики (по экспериментальным данным модуль упругости графена составляет примерно 1 000 ГПа [7, 8], что согласуется с результатами математического моделирования с применением методов молекулярной динамики [9], причем выявлено увеличение модуля упругости по мере роста температуры от 100 до 500 К [10]). Это позволяет рассматривать графен в качестве составной части перспективных наноматериалов с улучшенными теплофизическими, электрическими и механическими параметрами, а также для создания элементов нанoeлектронных устройств [1, 11].

Количественная характеристика термоэлектрического эффекта для графена выше удельной мощности, связанной с выделением джоулевой теплоты при прохождении электрического тока, поэтому принципиально возможно в перспективе создание с использованием графена элементов наноэлектроники, не требующих охлаждения. В настоящее время большой интерес исследователей вызывает влияние различных факторов на теплопроводность графена, которая зависит от температуры, возрастает с увеличением размера графеновой пластины и уменьшается с увеличением числа ее слоев. Для четырехслойного графена коэффициент теплопроводности лежит в диапазоне $1\ 300 \dots 1\ 700$ Вт/(м·К) [12], что сопоставимо с теплопроводностью высококачественного кристаллического графита. С ростом размеров пластины от 5 до 10 мкм можно ожидать увеличения коэффициента теплопроводности графена примерно в 1,5 раза [6]. Обнаружено уменьшение теплопроводности графена при его растяжении [13].

В наноэлектронных устройствах возникает необходимость в элементах, обладающих повышенной теплопроводностью [1], поэтому одно из возможных применений графена связано с его использованием в качестве наполнителя в композитах [14]. Соответственно представляют интерес оценки теплопроводности таких композитов в зависимости от объемной концентрации в них графена. Такие оценки можно получить путем модификации разработанной математической модели теплового взаимодействия с матрицей композита анизотропных включений в форме трехосных эллипсоидов [15].

Математическая модель. При модификации математической модели переноса тепловой энергии в композите применительно к графеновым включениям предположим, что эти включения в общем случае не контактируют одни с другими, т. е. разделены слоем изотропного материала матрицы с коэффициентом теплопроводности λ_m . Тепловой контакт между включением и матрицей будем считать идеальным. Примем, что графеновые включения являются круглыми тонкими пластинками, обладающими по отношению к свойству теплопроводности трансверсальной изотропией относительно оси, перпендикулярной плоскости пластинки. Коэффициент теплопроводности включения в направлении этой оси обозначим через λ_{\perp} , а в плоскости пластинки — через λ_0 . Значения λ_m , λ_{\perp} и λ_0 считаем известными.

Тонкую круглую пластинку можно считать сильно сплюснутым эллипсоидом вращения (сфероидом), т. е. частным случаем трехосного эллипсоида. В случае анизотропных включений в виде одинаково ориентированных геометрически подобных трехосных эллипсоидов, для которых главные оси тензора теплопроводности совпадают с осями симметрии эллипсоидов, получены зависимости для главных значений

λ_α^* ($\alpha = 1, 2, 3$) тензора эффективной теплопроводности композита [15]

$$\tilde{\lambda}_\alpha = \frac{\lambda_\alpha^*}{\lambda_m} = \frac{1 + (\bar{\lambda}_\alpha - 1)(D_\alpha^\circ + (1 - D_\alpha^\circ)C_V)}{1 + (\bar{\lambda}_\alpha - 1)D_\alpha^\circ(1 - C_V)}, \quad (1)$$

где $\bar{\lambda}_\alpha = \lambda_\alpha/\lambda_m$, λ_α — главные значения тензора теплопроводности включений;

$$D_\alpha^\circ = \frac{b_1 b_2 b_3}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(b_\alpha^2 + u)f(u)} \quad (2)$$

($f(u) = \sqrt{(b_1^2 + u)(b_2^2 + u)(b_3^2 + u)}$, b_α — полуоси эллипсоида); C_V — объемная концентрация включений.

Если начало прямоугольной декартовой системы координат $O\xi_1\xi_2\xi_3$ выбрать в центре сфероида, а координатную ось $O\xi_3$ направить вдоль оси вращения, то уравнение его поверхности примет вид

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2/\bar{b}^2 = b_1^2,$$

где $\bar{b} = b_3/b_1 < 1$, b_1 — наибольший радиус сфероида. При этом интегралы в формуле (2) можно выразить через элементарные функции и найти [16]

$$D_1^\circ = D_2^\circ = \frac{\text{arccctg } v - v/(1 + v^2)}{2(1 - \bar{b}^2)^{3/2}} \bar{b}, \quad D_3^\circ = \frac{1/v - \text{arccctg } v}{(1 - \bar{b}^2)^{3/2}} \bar{b}, \quad (3)$$

где $v = \sqrt{\bar{b}^2/(1 - \bar{b}^2)}$. По мере уменьшения значения \bar{b} сфероид по форме приближается к тонкой круглой пластинке. В этом случае, пренебрегая значением $\bar{b}^2 \ll 1$, формулы (3) можно упростить, представив их в виде

$$D_1^\circ = D_2^\circ = \bar{b}(\text{arccctg } \bar{b} - \bar{b})/2, \quad D_3^\circ = 1 - \bar{b} \text{arccctg } \bar{b}. \quad (4)$$

Таким образом, для принятой одинаковой ориентации графеновых включений в виде тонких круглых пластинок из формул (1) получим

$$\begin{aligned} \tilde{\lambda}_1 = \tilde{\lambda}_2 &= 1 + \frac{(\lambda_0/\lambda_m - 1)C_V}{1 + (\lambda_0/\lambda_m - 1)D_1^\circ(1 - C_V)}, \\ \tilde{\lambda}_3 &= 1 + \frac{(\lambda_\perp/\lambda_m - 1)C_V}{1 + (\lambda_\perp/\lambda_m - 1)D_3^\circ(1 - C_V)}, \end{aligned} \quad (5)$$

т. е. в рассматриваемом случае композит будет обладать трансверсальной изотропией по отношению к свойству теплопроводности. Если такие анизотропные графеновые включения ориентированы хаотически, композит станет изотропным с эффективным коэффициентом теплопроводности $\lambda^* = (2\lambda_1^* + \lambda_3^*)/3$, определяемым соотношением

$$\tilde{\lambda} = \frac{\lambda^*}{\lambda_m} = 1 + \frac{2(\lambda_0/\lambda_m - 1)C_V/3}{1 + (\lambda_0/\lambda_m - 1)D_1^\circ(1 - C_V)} + \frac{(\lambda_\perp/\lambda_m - 1)C_V/3}{1 + (\lambda_\perp/\lambda_m - 1)D_3^\circ(1 - C_V)}. \quad (6)$$

Расчетные зависимости. Графеновые включения в форме круглых пластин радиусом всего несколько микрометров, состоящие из однослойного графена, имеют отношение $\bar{b} \approx 10^{-4}$. При использовании таких пластин из многослойного графена, имеющего не более десяти слоев, значение \bar{b} возрастет лишь на порядок, но останется весьма малым по сравнению с единицей. В этом случае, согласно формулам (4), можно принять $D_1^\circ = D_2^\circ \approx 0$ и $D_3^\circ \approx 1$. Тогда из формул (5) получим

$$\tilde{\lambda}_1 = \tilde{\lambda}_2 \approx 1 + \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_m} - 1 \right) C_V, \quad \tilde{\lambda}_3 \approx \frac{1}{1 + (\lambda_m/\lambda_\perp - 1)C_V}, \quad (7)$$

а равенство (6) для композита с хаотической ориентацией включений примет вид

$$\tilde{\lambda} = \frac{\lambda^*}{\lambda_m} \approx 1 + \frac{2}{3} \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_m} - 1 \right) C_V + \frac{C_V/3}{1/(1 - \lambda_m/\lambda_\perp) - C_V}. \quad (8)$$

Отметим, что формулы (7) идентичны соответственно верхней и нижней оценкам значений компонент тензора эффективной теплопроводности композита с анизотропными включениями, получаемым на основе двойственной вариационной формулировки задачи стационарной теплопроводности в неоднородном теле [17, 18]. Процедура построения таких оценок подробно рассмотрена в работах [19, 20]. В рамках теории смесей [21] правую часть первой формулы (7) можно трактовать как линейную комбинацию безразмерных проводимостей, а правую часть второй формулы (7) — как линейную комбинацию безразмерных сопротивлений переносу тепловой энергии в композите, причем коэффициентами в этих линейных комбинациях являются объемные концентрации матрицы и графеновых включений.

Заключение. Использование математической модели переноса тепловой энергии в композите с анизотропными включениями в форме трехосных эллипсоидов и модификация этой модели применительно к включениям в виде сплюснутых эллипсоидов вращения дало возможность путем предельного перехода получить расчетные зависимости для эффективных коэффициентов теплопроводности композита с высокотеплопроводными графеновыми включениями. Рассмотрены случаи одинаковой и хаотической пространственной ориентации включений графена. В первом случае композит обладает свойством трансверсальной изотропии относительно оси, перпендикулярной плоскости включений, а во втором — является изотропным по отношению к свойству теплопроводности.

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

ЛИТЕРАТУРА

- [1] 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. 233–268.
- [2] Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene. *Nano Letters*, 2008, vol. 8, pp. 902–907.
- [3] Ghosh S., Calizo I., Teweldebrhan D., Pokatilov E.P., Nika D.L., Balandin A.A., Bao W., Miao F., Lau C.N. Extremaly High Thermal Conductivity of Graphene: Prospects for Thermal Management Applications in Nanoelectronic Circuits. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, vol. 92, p. 151911.
- [4] Klemens P.G. Theory of the A-plane Thermal Conductivity of Graphite. *J. Wide Bandgap Mater.*, 2000, vol. 7, pp. 332–339.
- [5] Nika D.L., Ghosh S., Pokatilov E.P., Balandin A.A. Lattice Thermal Conductivity of Graphene Flakes: Comparision with Bulk Grafite. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, vol. 94, p. 203103.
- [6] Nika D.L., Pokatilov E.P., Askerov A.S., Balandin A.A. Phonon Thermal Conduction in Graphene: Role of Umklapp and Edge Roughness Scattering. *Phys. Rev.*, 2009, vol. B 79, p. 155413.
- [7] Bunch J.S., van der Zande A.M., Verbridge S.S., Frank W., Tanenbaum D.M., Parpia J.P., Craighead H.G., McEuen P.L. Electromechanical Resonators from Graphene Sheets. *Science*, 2007, vol. 315, pp. 490–493.
- [8] Lee C., Wei X., Kysar J.W., Hone J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science*, 2008, vol. 321, pp. 385–388.
- [9] Jiang J.-W., Wang J.-S., Li B. Young’s Modulus of Graphene: A Molecular Dynamics Study. *Phys. Rev.*, 2009, vol. B 80, p. 113405.
- [10] Wei X., Fragneaud B., Marianetti C.A., Kysar J.W. Nonlinear Elastic Behavior of Graphene: *Ab initio* Calculation to Continuum Description. *Phys. Rev.*, 2009, vol. B 80, p. 205407.
- [11] Chen Zh., Lin Yu.M., Rooks M.J., Avouris Ph. Graphene Nano-ribbon Electronics. *Physica E*, 2007, vol. 40, pp. 228–232.
- [12] Ghosh S., Bao W., Nika D.L., Subrina S., Pokatilov E.P., Lau C.N., Balandin A.A. Dimensional Crossover of Thermal Transport in Few-layer Graphene. *Nature Mater.*, 2010, vol. 9, pp. 555–558.
- [13] Li X., Maute K., Dunn M.L., Yang R. Strain Effects on the Thermal Conductivity of Nanostructures. *Phys. Rev.*, 2010, vol. B 81, p. 245318.
- [14] Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H.B., Kohlhas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., Ruoff R.S. Graphene-based Composite Materials. *Nature*, 2006, vol. 442, pp. 282–286.
- [15] Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. Эффективные коэффициенты теплопроводности композита с анизотропными эллипсоидальными включениями. *Наука и образование: Электронное научно-техническое издание*, 2013, № 4. URL: <http://technomag.edu.ru/doc/541050.html>. DOI: 10.7463/0413.0541050.
- [16] Карслоу Г., Егер Д. *Теплопроводность твердых тел*. Москва, Наука, 1964, 488 с.
- [17] Зарубин В.С. *Инженерные методы решения задач теплопроводности*. Москва, Энергоатомиздат, 1983, 329 с.
- [18] Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. *Математические модели механики и электродинамики сплошной среды*. Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008, 512 с.
- [19] Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. Эффективные коэффициенты теплопроводности композита с эллипсоидальными включениями. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2012, № 3, с. 76–85.

- [20] Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н., Савельева И.Ю. *Теплопроводность композитов с шаровыми включениями*. Saarbrucken, Deutschland, LAMBERT Academic Publishing, 2013, 77 с.
- [21] Головин Н.Н., Зарубин В.С., Кувыркин Г.Н. Смесевые модели механики композитов. Ч. 1. Термомеханика и термоупругость многокомпонентной смеси. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2009, № 3, с. 36–49.

Статья поступила в редакцию 15.05.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Кувыркин Г.Н. Оценки эффективного коэффициента теплопроводности композита с графеновыми включениями. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 4. URL: <http://engjournal.ru/catalog/mathmodel/hidden/671.html>

Кувыркин Георгий Николаевич — д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой «Прикладная математика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. e-mail: gnk1914@mail.ru