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

На правах рукопису

Атомістичне моделювання теплового транспорту в матеріалах з фазовим переходом

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студентки 4 року навчання
Катерини ПОПЮК

Науковий керівник:
кандидат фізико-математичних наук,
доцент, завідувач кафедри фізики металів
Василь КУРИЛЮК

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №15 від «13» червня 2024 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2024

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

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

Голова ЕК _____

«____» _____ 2024 р.

АНОТАЦІЯ

Катерина ПОПЮК. Атомістичне моделювання теплового транспорту в матеріалах з фазовим переходом.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2024.

Науковий керівник: кандидат фізико-математичних наук, доцент Василь КУРИЛЮК, завідувач кафедри фізики металів.

Методом молекулярної динаміки проведено моделювання теплопровідності фазозмінних матеріалів на основі октадекану. Показано, що механізм теплоперенесення в октадекані змінюється в околі температури 300К. Виявлено, що теплопровідність композитного матеріалу октадекан+графен зростає зі збільшенням концентрації графенового наповнювача.

Ключові слова: фазозмінні матеріали, октадекан, графен, теплопровідність, метод молекулярної динаміки.

SUMMARY

Kateryna POPIUK. Atomistic modeling of heat transport in phase change materials.

Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Metal Physics. – Kyiv. – 2024.

Research supervisor: Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Associate Professor Vasyl KURYLIUK, Head of the Department of Metal Physics.

The thermal conductivity of octadecane-based phase change materials was modeled using the molecular dynamics method. It is shown that the mechanism of heat transfer in octadecane changes in the vicinity of the temperature of 300 K. It is found that the thermal conductivity of the composite material octadecane+graphene increases with increasing concentration of graphene filler.

Key words: phase change materials, octadecane, graphene, thermal conductivity, molecular dynamics.

ЗМІСТ

ВСТУП 4

I. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 5

1.1 Роль процесів теплоперенесення в енергозберігаючих та терморегулюючих технологіях 5

1.2 Матеріали з фазовим переходом: класифікація, основні властивості 7

1.3 Модифікація теплотранспортних характеристик фазозмінних матеріалів 10

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 13

2.1. Методика генерації досліджуваних матеріалів 13

2.2. Метод нерівноважної молекулярної динаміки для розрахунку теплопровідності фазозмінних матеріалів на основі октадекану 15

2.3. Потенціал міжатомної взаємодії для системи октадекан-графен 18

2.4. Особливості розрахунку теплопровідності в пакеті LAMMPS 18

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 21

3.1. Тестування потенціалу міжатомної взаємодії COMPASS для моделювання матеріалів на основі октадекану 21

3.2. Моделювання процесів теплоперенесення в композитах на основі октадекану з графеновим наповнювачем 24

ВИСНОВКИ 28

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 29

ВСТУП

Обмеженість ресурсу викопного палива та екологічні проблеми, що виникають при його видобутку і переробці, стимулюють пошуки альтернативних джерел енергії та розробки енергозберігаючих технологій. В цьому контексті одним з напрямів досліджень є створення методів і нових матеріалів для акумуляції відпрацьованого тепла з можливістю подальшого його використання для виробництва електричної енергії.

В останні роки перспективними речовинами для таких потреб вважаються фазозмінні матеріали, здатні акумулювати та вивільняти енергію при фазових переходах з рідкого в твердий стан і навпаки. Одним з факторів, що негативно впливає на можливості фазозмінних матеріалів швидко вивільняти накопичену енергію є невелика теплопровідність. Тому велика увага дослідників приділяється пошуку методів для покращення теплових властивостей фазозмінних матеріалів з одночасним збереженням їх високої теплоємності.

Дана робота сфокусована на дослідженнях теплових властивостей фазозмінних композитів на основі октадекану з нановключеннями графену. Методом молекулярної динаміки встановлюються особливості теплоперенесення в композитах октадекан+графен в широкому інтервалі температур. Також вивчаються концентраційні залежності коефіцієнта теплопровідності матеріалу.

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Роль процесів теплоперенесення в енергозберігаючих та терморегулюючих технологіях

Внаслідок обмеженого ресурсу викопних джерел енергії та забруднення навколишнього середовища, країни світу прагнуть знайти безпечніші, чистіші та ефективніші джерела енергії, щоб впоратися з енергетичною кризою [1,2]. Втім, сучасні енергозберігаючі технології стикаються з певними проблемами.

Перша з них – проблема зберігання надлишкового тепла, що утворюється в системі. Різне споживання електроенергії в різні періоди часу (ця різниця часто є доволі великою) призводить до недостатньої або надлишкової потужності. Перед обличчям такої проблеми технологія зберігання теплової енергії є особливо важливою. Зберігання енергії може допомогти вирішити проблему великих коливань в енергоспоживанні, зберігаючи енергію, коли її забагато, і забезпечуючи споживача енергією, коли в ній є нагальна потреба [3,4]. Загалом, хороша система зберігання енергії має такі характеристики: (1) велика щільність накопичення тепла для зберігання енергії; (2) постійна температура під час зберігання енергії; (3) високий ККД при зберіганні енергії; (4) низька вартість і хороша надійність системи [5].

Літій-іонні батареї (ЛІБ) привернули увагу громадськості завдяки своїй високій щільності енергії, низькій швидкості саморозряду та тривалому терміну служби. Однак, без ефективного механізму відведення тепла, ЛІБ є доволі вразливими до високих температур [1,6]. Найбільш підходяща робоча температура становить від 25 ◦C до 40 ◦C, і вища або нижча температура матиме значний вплив на продуктивність акумулятора. Дослідження показують, що погіршення продуктивності літій-іонних батарей є оборотним у відповідному температурному діапазоні, але погіршення продуктивності є незворотнім при високих або низьких температурах [7,8]. В умовах надмірної експлуатації або високої температури різні реакції в літій-іонних акумуляторах прискорюються і збільшується виділення тепла, що може

призвести до теплового пробою. Коли тепловий пробій відбувається в одному акумуляторі, тепло легко досягає сусідніх акумуляторів, що спричиняє поширення теплового пробою, і, зрештою, весь акумуляторний блок виходить з ладу, загоряється або навіть вибухає. Ризик теплового пробою літій-іонних батарей є величезною перешкодою для їх безпечного застосування в багатьох галузях [7,9]. Для застосування літій-іонних акумуляторів у різних сферах було встановлено багато стандартів безпеки та випробувань, спрямованих на зменшення цього ризику [10].

Тож, друга проблема сучасних енергозберігаючих систем – проблема відведення тепла. Ця проблема також доволі сильно виражена у фотовольтаїчних елементах. Ідеальна робоча температура для сонячних панелей становить близько 25 °C, і коли температура фотоелектричних панелей піднімається вище цієї температури, деякі чутливі компоненти, які відповідають за належну роботу елемента, починають страждати від високих температур і високого рівня поглинання тепла. Висока температура сильно впливає на загальну продуктивність фотоелектричної панелі, в результаті чого ефективність виробництва електроенергії також страждає і буде значно знижуватися [11]. Як наслідок, фотоелектричні панелі не зможуть оптимально генерувати необхідну потужність. Крім технологічних проблем, менший вихід енергії з фотоелектричної системи призведе до додаткових економічних і фінансових витрат на покриття втраченої енергії з іншого джерела [12].

Окрім того, для фотоелектричних елементів широко стоїть питання ефективних енергозберігаючих систем, що могли б запасати надлишкове тепло у вигляді енергії. Оскільки фотоелектрична ефективність не може досягти 100%, сонячне випромінювання не може бути повністю перетворене в електрику фотоелектричними панелями, і решта сонячного випромінювання розсіюється у вигляді теплової енергії [13].

Отже, вищенаведені проблеми яскраво проявляються в сучасних енергозберігаючих технологіях. Для їх розв’язку є потреба в пошуку матеріалів з високою теплопровідністю, що могли б забезпечувати ефективне

відведення тепла, а також з високою теплоємністю, що могло б запобігти ризику перегріву, і сприяло б ефективному зберіганню енергії. Наразі перспективними для вивчення речовинами в цій сфері є фазозмінні матеріали.

1.2 Матеріали з фазовим переходом: класифікація, основні властивості

Фазозмінні матеріали (ФЗМ) чи матеріали з фазовим переходом – це речовини, що в процесі переходу з одного фізичного стану в інший поглинають або виділяють значну енергію. ФЗМ мають високу ентальпію плавлення зі здатністю у відносно невеликому об'ємі накопичувати або вивільняти велику кількість енергії у вигляді прихованого тепла під час плавлення і затвердіння. Внаслідок цього відкривається можливість підтримувати постійну температуру матеріалу в межах невеликого діапазону при поглинанні і виділенні ним тепла, що може бути використане у різних промислових галузях [14]. Крім того, для практичного застосування ФЗМ необхідно, щоб їхні верхня і нижня температури фазового переходу були в межах робочого діапазону температур для даного застосування [15].

Матеріали з фазовим переходом прийнято класифікувати за типом речовини, за величиною температури плавлення чи процесом фазового переходу (рис.1.1). За процесом фазового переходу ФЗМ поділяються на тверинно-рідинні, твердинно-твердинні, твердинно-газові та газорідинні. Твердинно-газові та газорідинні матеріали мають значну приховану теплоємність, однак вони характеризуються високими показниками об'ємного розширення, що обмежує їх використання в деяких галузях з міркувань складності та безпеки системи. Зазвичай обирають твердинно-рідинні ФЗМ з малою зміною об'єму (<10%) [15]. За величиною температури фазового переходу, ФЗМ поділяють на низько-, середньо- та високотемпературні матеріали. Нарешті, виходячи з характеристик матеріалу, розрізняють органічні, неорганічні та евтектичні ФЗМ [14].

Органічні ФЗМ характеризуються не тільки контрольованою температурою фазового переходу, але й відмінними хімічними і термічними характеристиками, відсутністю фазового поділу, відсутністю переохолодження і низькою собівартістю [13]. Однак вони мають відносно невелику ентальпію фазових перетворень і нижчу теплопровідність, створюючи при цьому ризики займистості та витоку [14].

Рис. 1.1. Класифікація матеріалів з фазовим переходом

Твердинно-рідинні матеріали з фазовим переходом, що використовуються в терморегуляції, в основному включають матеріали на основі парафіну, жирних кислот, багатоатомних спиртів. Матеріали на основі парафіну в основному складаються з атомів водню і вуглецю, вони мають стабільну температуру фазового переходу. Зі збільшенням кількості атомів водню і вуглецю температура фазового переходу збільшується на кількість вуглецю у вуглецевому ланцюзі. Перевагами матеріалів на основі парафіну є висока безпека, висока надійність, низькі виробничі витрати і хороша хімічна стабільність. В умовах низьких температур зміна об'єму під час плавлення

парафіну не є значною, а властивості зародження матеріалів на основі парафіну є відмінними. Однак парафінові матеріали мають такі недоліки, як низька прихована теплота фазових перетворень, погана теплопровідність і висока летючість [13].

Неорганічні ФЗМ, на відміну від органічних, характеризуються вищою ентальпією фазових перетворень і менш схильні до займистості, але мають недоліки, пов'язані з більшим переохолодженням і корозійною активністю [14]. Неорганічні ФЗМ поділяються в основному на два типи: гідрати солей та гідрати металів [16].

Евтектичні ФЗМ. Поєднання різних типів ФЗМ для отримання кращих властивостей призводить до утворення евтектичних, або композитних матеріалів [14]. Евтектичні ФЗМ мають такі переваги, як висока прихована теплоємність, висока теплопровідність та стабільні хімічні властивості. Такі речовини в основному включають органічно-органічні, органічно-неорганічні та неорганічно-неорганічні композитні матеріали [13].

Завдяки тому, що ФЗМ можуть бути ендотермічними або екзотермічними при постійній температурі фазового переходу, ці матеріали знаходять використання у різних галузях промисловості. Однак, суттєвою проблемою для практичного використання ФЗМ в енергозберігаючих і терморегулюючих технологіях є низька теплопровідність матеріалу, що впливає на ефективність теплопередачі. На сьогодні основною стратегією для підвищення теплопровідності ФЗМ є додавання матеріалів на основі вуглецю, металів тощо. Дослідження показують, що ФЗМ з вуглецевими матеріалами та матеріалами на основі металів мають кращі теплові характеристики та потенційні перспективи розвитку і застосування [5]. Нижче буде представлено огляд окремих робіт, де вивчався вплив різного типу включень для підвищення теплопровідності фазозмінних матеріалів.

1.3 Модифікація теплотранспортних характеристик фазозмінних матеріалів

Теплопровідність є однією з найважливіших властивостей матеріалу, яка впливає на показник ефективності ФЗМ в системах зберігання енергії. Коротко кажучи, теплопровідність фазозмінних матеріалів безпосередньо впливає на швидкість їх теплопередачі під час зберігання та вивільнення теплової енергії. Три основних підходи до покращення властивостей ФЗМ з макроскопічної точки зору: додавання наночастинок, введення спінених структур і створення зовнішніх полів; при подальшому огляді зосередимось на першому з вищенаведених методів [17].

Як було сказано вище, теплопровідність фазозмінних матеріалів в основному підвищується за рахунок додавання наноструктурованих матеріалів на основі вуглецю або металів [5]. В основному підвищення теплопровідності ФЗМ із додаванням наночастинок пов’язане із тим, що теплопровідність самого наноматеріалу загалом набагато вища, ніж у чистих ФЗМ, як це показано в Таблиці 1.1.

Таблиця 1.1. Теплопровідність деяких найбільш поширених фазозмінних матеріалів і наночастинок

Матеріал	Теплопровідність (Вт/(м·К))
Парафін [18]	0.254
Еритритол [19]	0.67
Октадекан [20]	0.17
Стеаринова кислота [21]	0.1255
Наночастинки срібла [22]	429
Наночастинки міді [23]	400
Карбонові нанотрубки [24]	3000
Графен [25]	3000

Типові наноматеріали на основі вуглецю - вуглецеві нанотрубки, графіт і графен - мають теплопровідність майже в п'ять разів вищу, ніж метали, і з

розвитком нових технологій матеріали на основу вуглецю стали першим вибором для підвищення теплопровідності фазозмінних матеріалів [26]. У Таблиці 1.2 зібрано результати деяких досліджень щодо впливу вуглецевих добавок на теплопровідність різних ФЗМ.

Таблиця 1.2. Покращення теплопровідності композитних фазозмінних матеріалів (КФЗМ) з добавками на основі вуглецю.

Матеріал	Теплопровідність ФЗМ (Вт/(м·К))	Добавка на основі вуглецю	Масова частка добавок	Теплопровідність КФЗМ (Вт/(м·К))
Еритритол [27]	0.195	Вуглецеві нанотрубки	1%	0.9779
Еритритол [19]	0.67	Графен	8%	1.39
Пальмітинова кислота [28]	0.118	Графен	9%	0.670
Додеканова кислота [29]	0.22	Графен	18.9%	0.57
Парафін [30]	0.25	Оксид графену та графенові нанопластинки	1.7%	0.9

Матеріали на основі вуглецю мають чудову термічну стабільність і можуть застосовуватися в різних середовищах. Проте, для того, щоб добре використовувати добавки на основі вуглецю для покращення теплових властивостей фазозмінних матеріалів, потрібно провести деякі додаткові дослідження: (1) існує багато експериментів щодо покращення теплопровідності ФЗМ, але більшість експериментів полягають у використанні однієї добавки на основі вуглецю. Відтак, до ФЗМ можна застосовувати суміші двох видів добавок із взаємним підсиленням (наприклад, вуглецеве волокно та графен, тощо). (2) додавання добавок на основі вуглецю призводить до зменшення прихованої теплоти ФЗМ, тож необхідно визначити

відповідну масову частку добавок на основі вуглецю, щоб отримати прийнятні співвідношення між прихованою теплотою і теплопровідністю матеріалів [5].

ІІ. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методика генерації досліджуваних матеріалів

В даній роботі в якості досліджуваного фазозмінного матеріалу було обрано октадекан та композити на його основі з графеновим наповнювачем різної концентрації. Перший етап виконання роботи полягав у створенні модельованих зразків, для чого використовувався наступний підхід. Початково в програмному пакеті Vipster (https://sgsaenger.github.io/vipster/) генерувалася молекула октадекану. На рис. 2.1 показано атомну конфігурацію цієї молекули ($C_{18}H_{38}$), яка складається з 16 груп CH_2 та двох груп CH_3 на кінцях молекули.

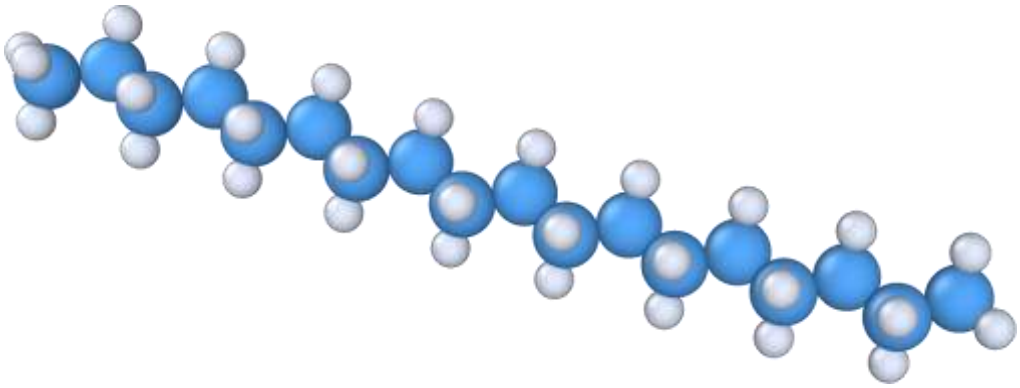

Рис. 2.1. Атомна конфігурація молекули октадекану ($C_{18}H_{38}$). Синім кольором показано атоми вуглецю, сірим кольором – атоми водню.

В тому ж програмному пакеті Vipster здійснювалася побудова графенового листа, що використовувався далі для генерації композитної структури. Атомна конфігурація графенового листа показана на рис. 2.2. В роботі моделювалися графенові включення, що містили 38 атомів вуглецю. При цьому обірвані зв’язки атомів вуглецю на краях графенового листа були пасивовані воднем.

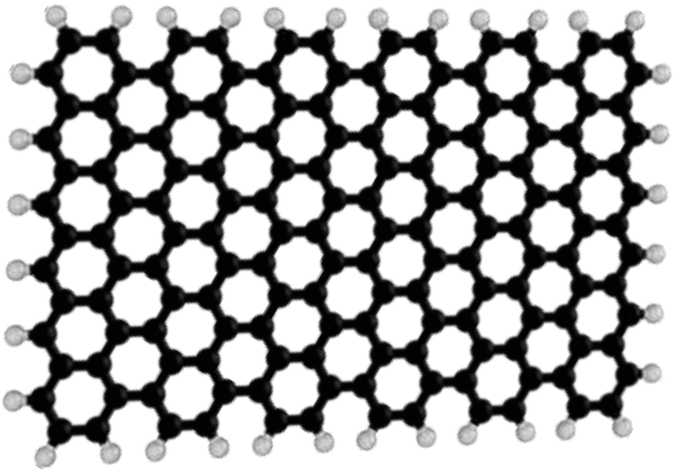

Рис. 2.2. Атомна конфігурація графенового листа. Чорним кольором позначено атоми вуглецю, сірим кольором – атоми водню, що пасивують обірвані зв’язки вуглецю.

Наступним кроком процедури генерації досліджуваних матеріалів було створення композитної структури. З цією метою використовувався пакет вільного доступу Packmol (https://m3g.github.io/packmol/index.html). Для створення композитної структури виконувалося пакування 250 молекул октадекану та різної кількості графенових листів, що відповідало різній концентрації наповнювача. Нарешті, створена атомна конфігурація передавалася в програмний пакет Moltemplate (https://www.moltemplate.org/), за допомогою якого задавався потенціал міжатомної взаємодії а також записувалися координати атомів в формат LAMMPS для подальшого моделювання теплових властивостей. На рис.2.3 показано приклад однієї з

досліджуваних композиних структур, що містить 250 молекул $C_{18}H_{38}$ та 2 графенові листи, що відповідає масовій концентрації графенового наповнювача приблизно 6%.

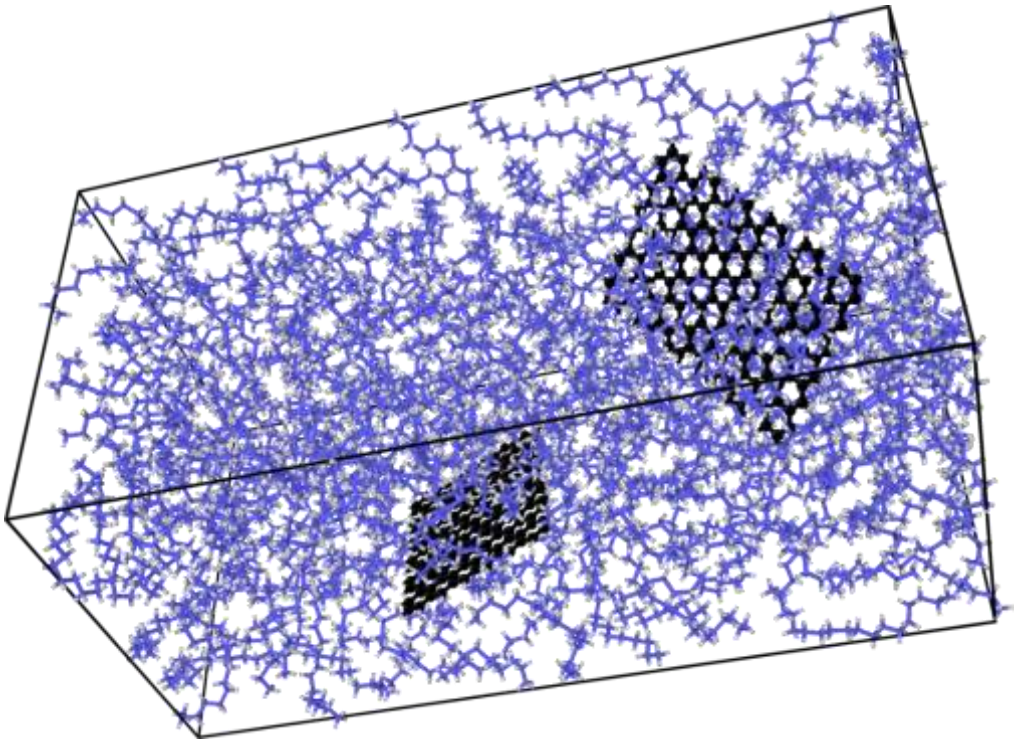

Рис. 2.3. Атомна конфігурація композитної структури, що містить 250 молекул октадекану та 2 графенові листи (масова концентрація наповнювача – приблизно 6%).

2.2. Метод нерівноважної молекулярної динаміки для розрахунку теплопровідності фазозмінних матеріалів на основі октадекану

Метод молекулярної динаміки – це метод моделювання, що дозволяє розрахувати координати, швидкості і напрямки руху усіх частинок системи, спираючись на задані для цієї системи умови – температуру, потенціал міжатомної взаємодії тощо. Розрахунок виконується шляхом інтегрування рівнянь їх руху:

$$\overrightarrow{F_i} = -\overrightarrow{\nabla_i} U(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots, \overrightarrow{r_N}) = m_i \frac{d^2\overrightarrow{r_i}}{dt^2},$$

де $U(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots, \overrightarrow{r_N})$ – потенціал взаємодії, що пов'язує дану частинку з усіма іншими частинками системи. Явний наближений вигляд цього потенціалу визначається по-різному для різних систем.

Якщо систему просто змоделювати, задавши необхідні параметри, з часом вона очевидно перейде в рівноважний стан (якщо спочатку не перебуває в ньому). Для розрахунку ж теплопровідності використовують метод нерівноважної молекулярної динаміки. При реалізації цього методу, система штучно підтримується у визначеному нерівноважному стані – тоді, реєструючи, як саме вона прагне врівноважитись, можна розрахувати її теплопровідність, або ж інші параметри.

При застосуванні методу нерівноважної молекулярної динаміки, рівноважна система розділяється вздовж напрямку перенесення тепла на уявні шари невеликої товщини. Далі, з певним кроком по часу, обирається найшвидший атом крайнього шару і найповільніший атом центрального шару (адже в межах шару сталою є лише температура, проте розподіл швидкостей атомів для підтримання даної температури відбувається випадковим чином). Після чого виконується штучний обмін швидкостями між цими атомами: найповільнішому з центрального шару «присвоюється» швидкість найшвидшого з крайнього, і навпаки. У такому випадку, центральний шар стає більш нагрітим за крайній, і за певну кількість ітерацій утворюється розподіл температур. Система все ще намагатиметься повернутись до рівноважного стану, тож в ній спостерігатиметься потік тепла (рис. 2.4). Знаючи величину цього потоку, а також деякі інші параметри системи, можна визначити теплопровідність досліджуваного матеріалу.

Потік теплоти можемо визначити як енергію, перенесену за одиницю часу через одиницю площі:

$$q = \frac{\Delta E}{\Delta t \cdot S}$$

Також можемо записати її через закон Фур'є:

$$\vec{q} = -k\vec{\nabla}T$$

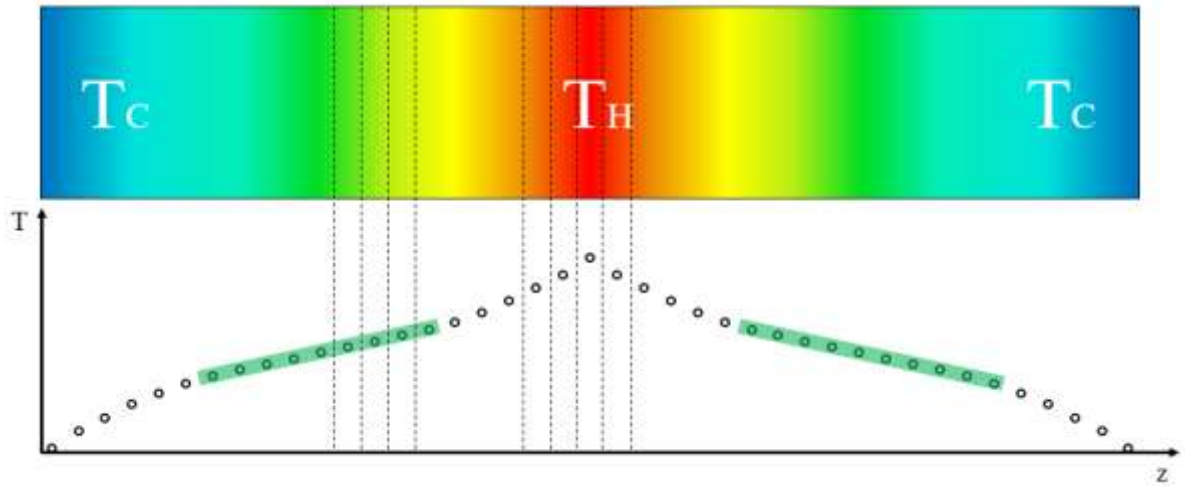

Рис. 2.4. Температурний градієнт в системі, реалізованій за алгоритмом Мюллер-Плате.

В даному випадку перенесення тепла спостерігається тільки вздовж одного напрямку, тож:

$$q = -k\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\Delta E}{\Delta t \cdot S},$$

де величина $\partial T/\partial z$ визначається як кут нахилу лінійної ділянки графіку залежності температури від координати (адже тільки тут можемо нехтувати крайовими ефектами) – на рис. 2.4 ця ділянка виділена зеленим. Врахувавши також, що ми розглядаємо потік тепла одразу в двох частинах зразку – від центру вправо і вліво, а отже, замість S запишемо $2S$, маємо:

$$k = -\frac{\frac{\Delta E}{\Delta t \cdot 2S}}{\frac{\partial T}{\partial z}}$$

Тож, для обчислення коефіцієнта теплопровідності, необхідно знати: кількість енергії, перенесену за одиницю часу в межах зразка; площу

поперечного перерізу цього зразка; кут нахилу лінійної ділянки графіку залежності температури шару від його координати.

2.3. Потенціал міжатомної взаємодії для системи октадекан-графен

Для даного досліджуваного матеріалу використовувався потенціал міжатомної взаємодії COMPASS. Потенціал COMPASS відноситься до силових полів другого покоління. Особливістю таких силових полів є те, що у виразах для них молекули вважаються не ізольованими, а наявні також перехресні члени, що пов’язують їх одна з одною. Завдяки ним можна описати зв'язок між молекулами під час розтягування, згинання і крутіння зразка. Вони вносять поправки до внутрішньомолекулярної енергії і дозволяють краще відтворити спостережувані спектри внутрішньомолекулярних коливань [31].

Першопочатково поле COMPASS було розроблене для моделювання речовин з наявною конденсованою фазою, спираючись на кулонівську функцію для електростатичних взаємодій і потенціал Ленарда-Джонса для ван-дер-ваальсівських. Це силове поле широко застосовується для атомістичного моделювання поширених органічних молекул, неорганічних малих молекул і полімерів, особливо – для сполук алканів та бензолів.

2.4. Особливості розрахунку теплопровідності в пакеті LAMMPS

LAMMPS – це програмний пакет для класичної молекулярної динаміки з упором на моделюванні. Він дозволяє проводити розрахунки для великих систем; має чимало функцій, що спрощують їх моделювання. Наприклад, в пакет вбудована більшість двочастинкових та багаточастинкових короткодіючих потенціалів.

Приклади команд, що найчастіше використовуються при роботі з пакетом:

units – команда, що визначає одиниці вимірювання, в яких в подальшому будуть визначатись указані числові величини;

lattice – команда, призначена для створення елементарної комірки, що застосовуватиметься в симуляції;

region – дозволяє визначити геометричну частину простору, в якій відбуватиметься симуляція – наприклад, дозволяє створити пору чи нанонитку;

create_atoms – дозволяє створити атом чи атоми, заповнити ними певну частину простору, дотримуючись необхідних умов;

pair_coeff – дозволяє створити поле потенціальної взаємодії між визначеними типами атомів і задати коефіцієнти цієї взаємодії;

velocity – дозволяє встановити чи змінити швидкість групи атомів; ця швидкість може бути задана як прямо, так і через температуру – в такому випадку програма встановить для кожного атома з групи швидкість випадкову, але таку, щоб їх температура відповідала заданій;

fix – команда, що дозволяє задати певні додаткові умови для визначеної групи атомів: наприклад, створити зовнішню силу, що діятиме на них, або ж витримати протягом певного часу за умов сталого тиску, і т.д.;

compute – команда, що розраховує задані параметри певної групи атомів.

Фрагмент кінцевого скрипта, за яким проводились розрахунки, наведено на Рис. 2.5:

```
fix NVT all nvt temp ${Temperature} ${Temperature} ${Tdamp}

compute         c1 all ke/atom
variable        temper atom c_c1*1.60217e-19/(1.5*1.3806504e-23)
compute         c2 all chunk/atom bin/1d z center ${delta} units lattice
fix             3  all ave/chunk ${Nex} ${Nrepeat} ${Nfreq} c2 v_temper file tempprofile.dat

fix             tc all thermal/conductivity ${Nex} z ${Nslabs} swap ${Nsw}
variable        step equal step
variable        tc equal f_tc
fix             4 all print ${Nfreq} "${step}  ${tc}" append energy.dat

run             2000
```

Рис. 2.5. Фрагмент LAMMPS-скрипта, що використовувався для розрахунку коефіцієнта теплопровідності композитних структур.

1 – витримуємо систему за сталих кількості частинок, об’єму та температури;
2 – обчислюємо кінетичну енергію кожного атома;
3 – знаючи кінетичну енергію, обчислюємо температуру, що відповідає кожному атому;
4 – «нарізаємо» об’єм, в якому містяться атоми, на шари товщиною delta, вздовж осі oZ;
5 – з певним кроком реєструє температуру кожного шару;
6 – використовує алгоритм Мюллера-Плате для виконання обміну швидкостей молекул крайнього і центрального шарів так, як це описано в підрозділі 2.2;
7, 8 – задає параметричні змінні – кількість кроків і часовий крок, що використовуватимуться в наступному рядку;
9 – реєструє енергію, що була «перенесена» між шарами за цикл;
10 – відтворює алгоритм певну кількість разів.

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Тестування потенціалу міжатомної взаємодії COMPASS для моделювання матеріалів на основі октадекану

Відомо, що результати моделювання фізичних властивостей і процесів в матеріалах значною мірою залежать від вдалого вибору потенціалу міжатомної взаємодії. В даній роботі для розрахунку теплофізичних властивостей композитних фазозмінних матеріалів на основі октадекану було обрано потенціал COMPASS. Вказаний вибір ґрунтувався на тому, що: 1) потенціал COMPASS розроблений на основі результатів квантово-хімічних розрахунків, що є передумовою належної точності результатів молекулярно-динамічного моделювання; 2) даний потенціал параметризований як для молекул типу октадекану, так і для вуглецю у формі графіту. Це дозволяє використовувати його для опису всіх компонентів досліджуваного матеріалу без необхідності введення гібридних потенціалів.

З метою підтвердження прийнятності потенціалу COMPASS для молекулярно-динамічного моделювання сполук на основі октадекану, на першому етапі виконання роботи було проведено тестові розрахунки та порівняння їх результатів з експериментальними даними. Зокрема, виконувалися температурні розрахунки густини ρ октадекану та їх порівняння з результатами вимірювань, опублікованих в роботі [32]. Початково, за допомогою пакету Packmol в модельовану комірку поміщалися 200 молекул октадекану, після чого виконувалася мінімізація енергії системи з подальшою витримкою структури в умовах NPT-ансамблю. При цьому на кожному часовому кроці визначався розмір модельованої комірки, а отже – і її об’єм, за яким розраховувалася густина. Оскільки метод молекулярної динаміки є статистичним, то в процесі моделювання величина ρ зазнає флуктуацій. Тому в роботі відслідковувалися часові зміни густини матеріалу. Після певного часу витримки в умовах постійного тиску і температури густина октадекану виходила на деяке постійне значення ρ_0, навколо якого спостерігалися

флуктуації (рис.3.1). Саме це значення ρ_0 й обиралося як густина матеріалу за даної температури.

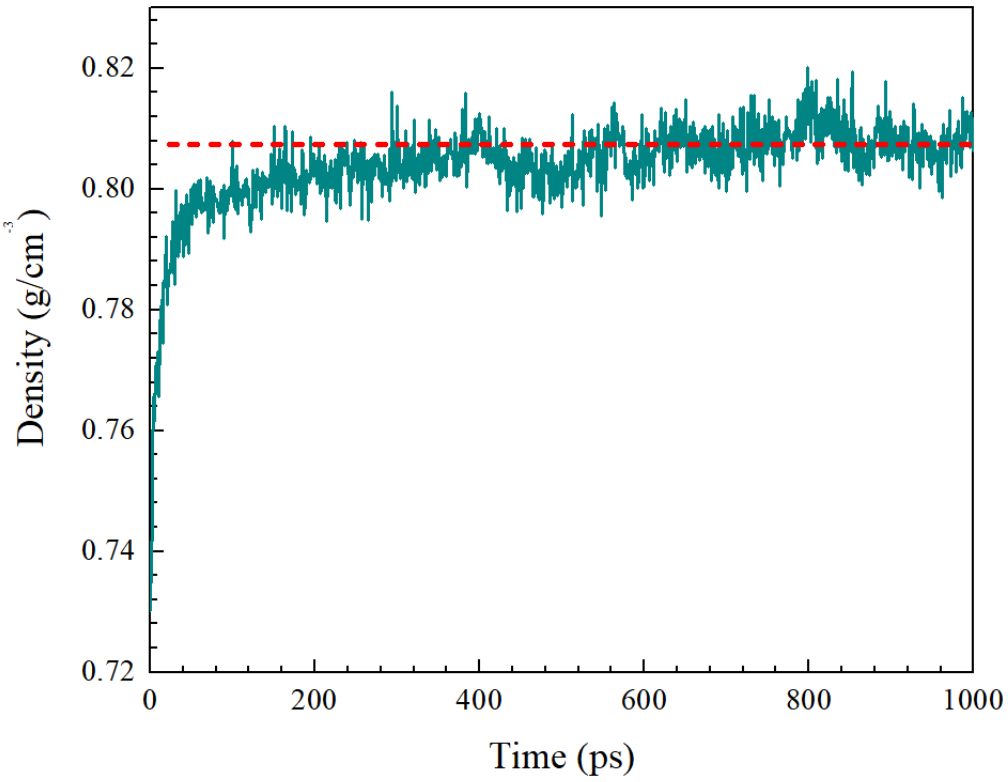

Рис. 3.1. Зміна густини октадекану з часом при витримці системи в умовах NPT-ансамблю.

Описані розрахунки були проведені для інтервалу температур 240-360 К, що охоплює як рідку, так і тверду фазу октадекану. Результати розрахунків густини та їх порівняння з експериментальними даними авторів роботи [1] наведені на рис.3.2. Видно, що в усьому досліджуваному інтервалі температур, розрахована з молекулярно-динамічних даних густина октадекану монотонно зменшується від приблизно ρ=0,82 г/см^3 для T=240 К до ρ=0,735 г/см^3 для T=360 К. Експериментальна залежність $\rho(T)$ загалом демонструє схожу тенденцію зі зменшенням густини при нагріванні матеріалу. При цьому помітно, що в області температур вище 300 К, тобто для рідкої фази октадекану, обидві залежності практично співпадають. В той же час, при температурах нижче точки фазового переходу експериментальні значення

густини виявляються дещо нижчими, ніж розраховані методом молекулярної динаміки. Однак, ця різниця між цими значеннями не перевищує 2-3%, що є цілком прийнятним результатом, який підтверджує надійність потенціалу COMPASS для молекулярно-динамічних розрахунків властивостей композитів на основі октадекану.

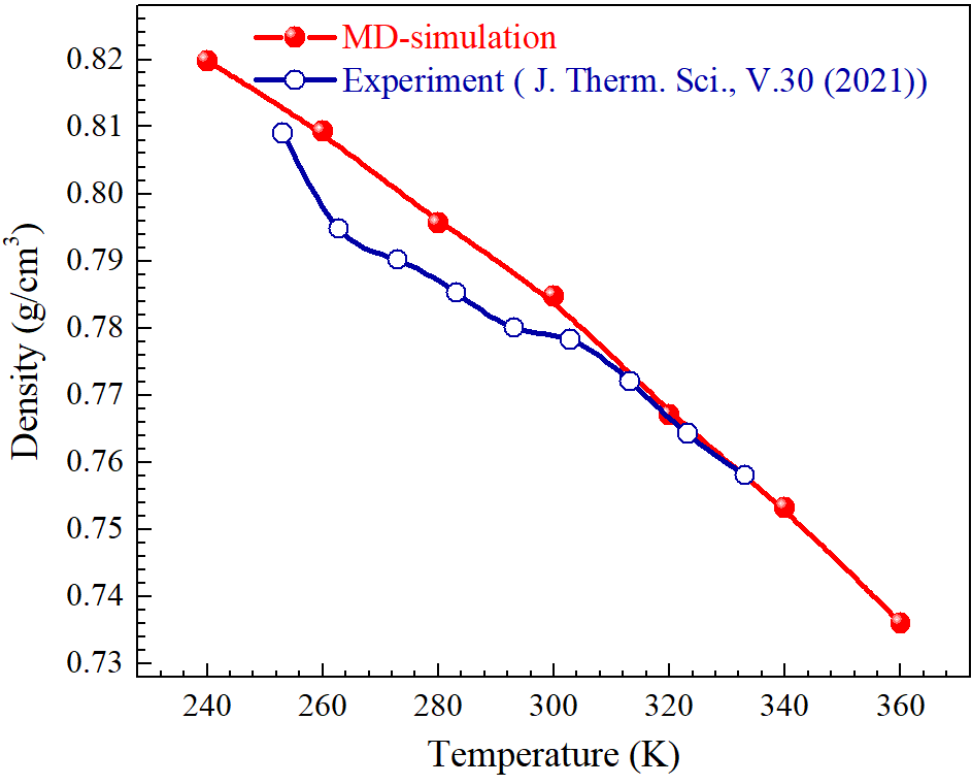

Рис. 3.2. Розрахована (червоні точки) та експериментальна (сині точки) температурні залежності густини октадекану. Експериментальна залежність адаптована з роботи [1].

Варто також зауважити, що на експериментальній залежності ρ(*T*) швидкість зміни густини в інтервалі температур до 300 К (точки фазового переходу) помітно відрізняється від області температур вище 300 К. Цей результат демонструє наявність фазового переходу матеріалу з твердого (впорядкованого) в рідкий (невпорядкований) стан. На розрахованій залежності такий ефект майже непомітний, що можна пояснити початково

високим ступенем невпорядкованості молекул при формуванні структури в пакеті Packmol.

3.2. Моделювання процесів теплоперенесення в композитах на основі октадекану з графеновим наповнювачем

Наступим кроком роботи стали дослідження теплових властивостей композитних матеріалів на основі октадекану, що містили графенові нановключення. З використанням методу нерівноважної молекулярної динаміки було проведено розрахунок коефіцієнта теплопровідності октадекану та композитів різної концентрації в залежності від температури. На рис.3.3 показано дві температурні залежності коефіцієнта теплопровідності: октадеканової матриці та структури, що містить 3% (мас.) графенового наповнювача.

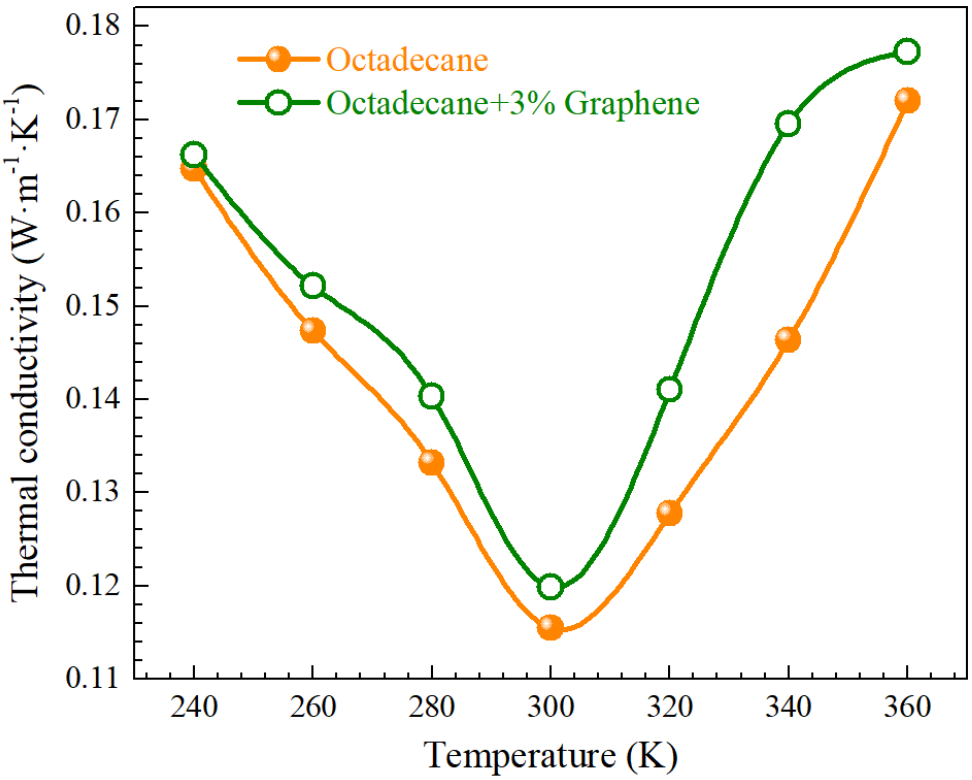

Рис. 3.3. Розраховані температурні залежності коефіцієнта теплопровідності для октадекану та композиту октадекан+графен (3%).

З рис.3.3 видно, що теплопровідність k октадекану при температурах нижче точки фазового переходу зменшується з ростом T. Зокрема, коефіцієнт теплопровідності спадає від 0,166 Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$ при T=240 К до 0,114 Вт·м$^{-1}$·К$^{-1}$ при T=300 К, тобто відносна зміна дорівнює близько 30%. Така температурна залежність $k(T)$ притаманна діелектрикам чи напівпровідникам, де домінує перенесення тепла за рахунок теплових коливань атомів.

При переході через точку фазового переходу поблизу 300 К спостерігається якісна зміна температурної залежності коефіцієнта теплопровідності і подальше зростання температури супроводжується збільшенням коефіцієнта теплопровідності матеріалу. Описане явище наростання теплопровідності з температурою є характерним для невпорядкованих твердих тіл, де теплові коливання локалізовані в невеликому об’ємі і перенесення тепла здійснюється в повністю дифузійному режимі.

Таким чином, з аналізу отриманої залежності $k(T)$ випливає, що при температурах, нижче 300 К розміщення молекул октадекану і відстані між ними є такими, що перенесення тепла здійснюються за рахунок передачі теплових коливань між молекулами. При переході через точку фазового переходу вказана структура матеріалу руйнується, відбувається її розупорядкування і механізм теплоперенесення змінюється на повністю дифузійний, аналогічний до того, що має місце в аморфних діелектриках.

При додаванні в октадекан графеного наповнювача спостерігається зростання коефіцієнта теплопровідності матеріалу у всьому досліджуваному інтервалі температур. Зокрема, для композиту із вмістом 3% графену, для якого показана залежність $k(T)$ на рис.3.3, відносне збільшення теплопровідності складає в межах до 13%. Такий ефект зростання теплопровідності пов’язується з тим, що внаслідок сильного ковалентного

зв’язку між атомами вуглецю в графені та їх малою масою, матеріал володіє високими значеннями k. Отже, додавання високопровідного компоненту в композитний матеріал очікувано підвищує загальну теплопровідність.

Наступним завданням роботи було встановлення концентраційних залежностей теплопровідності композиту октадекан+графен з залежності від вмісту наповнювача. З цією метою визначалася усереднена по всьому інтервалу температур зміна теплопровідності матеріалу від концентрації графенових нанострічок. Відповідні результати показані на рис.3.4.

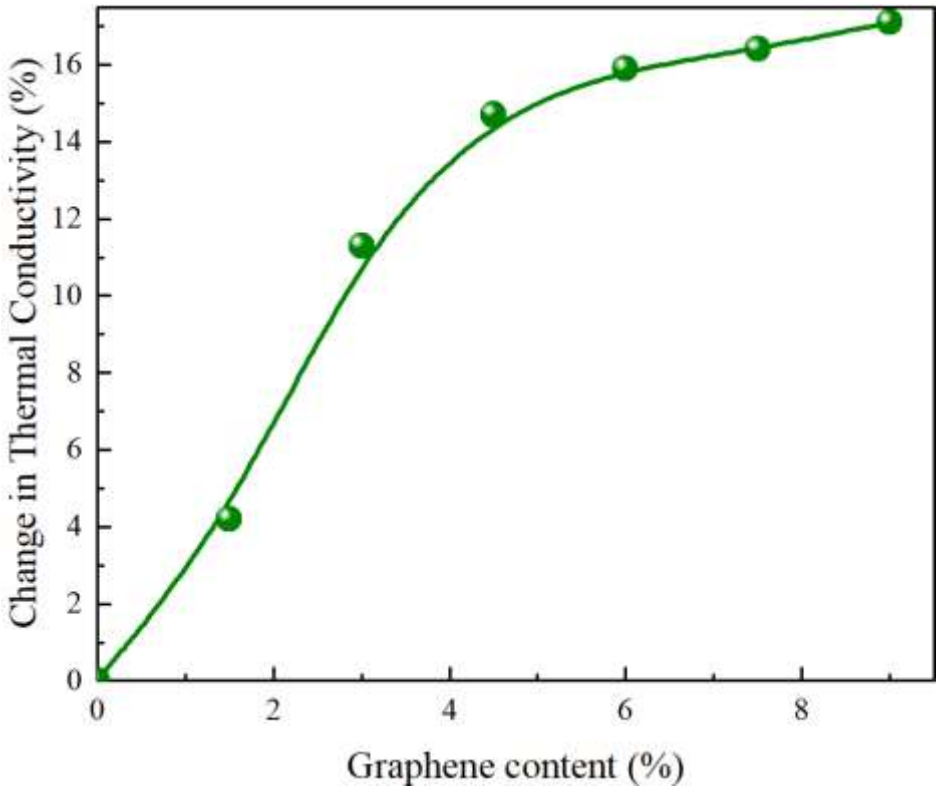

Рис. 3.4. Відносна зміна коефіцієнта теплопровідності композиту октадекан+графен в залежності від вмісту графенового наповнювача.

Теплопровідність композитного матеріалу швидко наростає в інтервалі концентрацій графену приблизно до 4-5% і збільшується майже на 16% відносно теплопровідності октадекану без наповнювача. При подальшому зростанні концентрації графенових включень швидкість зміни

теплопровідності матеріалу зменшується. Наприклад, в інтервалі концентрацій 6-9% теплопровідність зростає від 15% до 17%.

Цей результат можна пояснити дією двох факторів: з одного боку, збільшення концентрації графену, як матеріалу з високою теплопровідністю, зумовлює зростання теплопровідності композиту в цілому. З іншого боку, на межі поділу октадекан-графен існує тепловий опір, внаслідок якого теплопровідність зменшується. При збільшенні концентрації включень відбувається зростання площі теплового контакту між октадеканом і графеном, в результаті чого зростає і тепловий опір в системі, тому темп зростання теплопровідності уповільнюється.

ВИСНОВКИ

На підставі отриманих в роботі результатів можна зробити наступні узагальнюючі висновки:

1. Проведено тестування потенціалу міжатомної взаємодії COMPASS для моделювання властивостей композитних матеріалів на основі октадекану. Зокрема, показано, що розрахована з даним потенціалом температурна залежність густини октадекану добре узгоджується з наявними в літературі експериментальними даними.
2. Встановлено, що теплопровідність композитів октадекан-графен має немонотонну температурну залежність $k(T)$ зі спадною ділянкою при температурах нижче 300 К та наростанням теплопровідності при $T > 300$K. Ця особливість вказує на зміну механізму теплоперенесення в матеріалі поблизу точки фазового переходу.
3. Виявлено, що максимальна зміна теплопровідності композиту октадекан-графен проявляється при концентрації наповнювача до 4-5%, а подальше її зростання зумовлює несуттєвий приріст теплопровідності. Цей результат є наслідком дії двох факторів: 1) зростання частки високопровідного компоненту; 2) зростання теплового опору на межі матриця-нановключення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

[1] A review on phase change materials employed in Li-ion batteries for thermal management systems / S. Ushak et al. Applied Materials Today. 2024. Vol. 37. P. 102021.

[2] Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems: A review / H. Liu et al. Energy Conversion and Management. 2017. Vol. 150. P. 304–330.

[3] A review on synthesis, characterization and application of nanoencapsulated phase change materials for thermal energy storage systems / H. Peng et al. Applied Thermal Engineering. 2020. P. 116326.

[4] Effects of carbon-based fillers on thermal properties of fatty acids and their eutectics as phase change materials used for thermal energy storage: A Review / A. Al-Ahmed et al. Journal of Energy Storage. 2021. Vol. 35. P. 102329.

[5] Xu C., Zhang H., Fang G. Review on thermal conductivity improvement of phase change materials with enhanced additives for thermal energy storage. Journal of Energy Storage. 2022. Vol. 51. P. 104568.

[6] Risk evaluation of internal short circuit for lithium-ion battery based on an active protection method / M. Chen et al. International Journal of Energy Research. 2022.

[7] Recent research progress on phase change materials for thermal management of lithium-ion batteries / M. Zhi et al. Journal of Energy Storage. 2022. Vol. 45. P. 103694.

[8] Wu W. The Experimental and Simulation Research of Power Batteries Thermal Management Based on PCM : doctoral dissertation. 2015.

[9] Gao F., Yang K., Wang K. Research about the suppression function of flame retardant material on the thermal runaway chain reaction of lithium ion batteries. Synthetic Materials Aging and Application. 2018. Vol. 47. P. 51–54.

[10] A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards / Y. Chen et al. Journal of Energy Chemistry. 2021. Vol. 59. P. 83–99.

[11] Phase Change Materials for Enhanced Photovoltaic Panels Performance: A Comprehensive Review and Critical Analysis / R. E. Kassar et al. Energy and Built Environment. 2024.

[12] The Effect of Heat Sink Properties on Solar Cell Cooling Systems / Z. Arifin et al. Applied Sciences. 2020. Vol. 10, no. 21. P. 7919.

[13] Gao L., Zhang X., Hua W. Recent progress in photovoltaic thermal phase change material technology: A review. Journal of Energy Storage. 2023. Vol. 65. P. 107317.

[14] Cai S., Zhang X., Ji J. Recent advances in phase change materials-based battery thermal management systems for electric vehicles. Journal of Energy Storage. 2023. Vol. 72. P. 108750.

[15] Pielichowska K., Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage. Progress in Materials Science. 2014. Vol. 65. P. 67–123.

[16] Irfan Lone M., Jilte R. A review on phase change materials for different applications. Materials Today: Proceedings. 2021.

[17] Tan S., Zhang X. Progress of research on phase change energy storage materials in their thermal conductivity. Journal of Energy Storage. 2023. Vol. 61. P. 106772.

[18] Thermal conductivity enhancement and shape stabilization of phase change thermal storage material reinforced by combustion synthesized porous Al2O3 / B. Zhao et al. Journal of Energy Storage. 2021. Vol. 42. P. 103028.

[19] Excellent heat transfer and phase transformation performance of erythritol/graphene composite phase change materials / X. Yan et al. Composites Part B: Engineering. 2022. Vol. 228. P. 109435.

[20] Experimental investigation on thermal and rheological properties of n-octadecane with dispersed TiO2 nanoparticles / S. Motahar et al. International Communications in Heat and Mass Transfer. 2014. Vol. 59. P. 68–74.

[21] Improved thermal properties of stearic acid/high density polyethylene/carbon fiber composite heat storage materials / C. Zhu et al. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2021. Vol. 219. P. 110782.

[22] Al Ghossein R. M., Hossain M. S., Khodadadi J. M. Experimental determination of temperature-dependent thermal conductivity of solid eicosane-based silver nanostructure-enhanced phase change materials for thermal energy storage. International Journal of Heat and Mass Transfer. 2017. Vol. 107. P. 697–711.

[23] Sciacovelli A., Colella F., Verda V. Melting of PCM in a thermal energy storage unit: Numerical investigation and effect of nanoparticle enhancement. International Journal of Energy Research. 2012. Vol. 37, no. 13. P. 1610–1623.

[24] Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review / L. Liu et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. Vol. 62. P. 305–317.

[25] Park S. S., Kim N. J. Influence of the oxidation treatment and the average particle diameter of graphene for thermal conductivity enhancement. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2014. Vol. 20, no. 4. P. 1911–1915.

[26] Methods for measuring the effective thermal conductivity of metal hydride beds: A review / W. Zhao et al. International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45, no. 11. P. 6680–6700.

[27] The effects of modified carbon nanotubes on the thermal properties of erythritol as phase change materials / S. Shen et al. Energy Conversion and Management. 2018. Vol. 157. P. 41–48.

[28] Thermal properties and characterization of palmitic acid/nano silicon dioxide/graphene nanoplatelet for thermal energy storage / Y. Lin et al. International Journal of Energy Research. 2020. Vol. 44, no. 7. P. 5621–5633.

[29] In-situ derived graphene from solid sodium acetate for enhanced photothermal conversion, thermal conductivity, and energy storage capacity of phase change materials / D. G. Atinafu et al. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2020. Vol. 205. P. 110269.

[30] Construction of hybrid graphene oxide/graphene nanoplates shell in paraffin microencapsulated phase change materials to improve thermal conductivity for thermal energy storage / Y. Zhou et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2020. Vol. 597. P. 124780.

[31] González M. A. Force fields and molecular dynamics simulations. École thématique de la Société Française de la Neutronique. 2011. Vol. 12. P. 169–200.

[32] Zhang T., Xu B., Chen Z. Effect of Graphite Layers on the Conformation and Thermal Conductivity of n-octadecane: A Molecular Dynamics Study. Journal of Thermal Science. 2021. Vol. 30, no. 5. P. 1789–1802.