Journal of Modeling in Engineering 21 (2023) 153-162
This is an Open Access paper licensed under the Creative Commons License CC BY 4.0 license.

Semnan University

Journal of Modeling in Engineering

Journal homepage: https://modelling.semnan.ac.ir/

Research Article

The effect of hydrogen functionalization on the thermal properties of coiled carbon nanotubes

Mahdi Azhari Saray[1,*], Ali Rajabpour[2], Majid Baniasadi[2]

1. School of Mechanical Engineering, College of Engineering, University of Tehran, Iran.
2. Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran.
3. College of Engineering, University of Tehran, Iran.

*Corresponding Author: Mahdi.azhari@ut.ac.ir

PAPER INFO

Paper history:
Received: 22 January 2023
Revised: 26 March 2023
Accepted: 03 May 2023

Keywords:
Nanomaterials,
Carbon nanostructures,
Coiled nanotubes (CCNT),
Nanocomposite,
Thermal properties,
Non-equilibrium molecular dynamics,
Chemical Functionalization,
Hydrogen.

ABSTRACT

Making new materials to control heat transfer has always been of interest. Carbon-based nanomaterials are promising for heat transfer due to their excellent thermal properties. Coiled carbon nanotubes (CCNTs) are among artificial carbon nanostructures due to their special mechanical properties, including high stretchability and good thermal properties are often used in many applications such as making nanodevices or advanced nanocomposites. In this research, using the molecular dynamics simulation technique and non-equilibrium molecular dynamics method, the effect of hydrogen functionalization with hydrogenation percentages of 5, 15, and 30% on the thermal properties of CCNTs has been investigated. The results show that the thermal conductivity of CCNTs is strongly affected by functionalization. So that by functionalizing them by 5%, their thermal conductivity decreases by 50%. Also, unlike other carbon nanostructures, the thermal conductivity of CCNTs does not decrease with the increase in the degree of functionalization, so the coefficient of thermal conductivity of 30% hydrogenated CCNTs is higher than the hydrogenated samples with lower percentages.

© 2023 Published by Semnan University Press.

DOI: https://doi.org/10.22075/jme.2023.29700.2398

How to cite this article:
azhari, M., baniassadi, M., & rajabpour, R. (2023). The effect of hydrogen functionalization on the thermal properties of coiled carbon nanotubes. Journal of Modeling in Engineering, 21(74), 153-162.
doi: 10.22075/jme.2023.29700.2398

تاثیر عاملدارسازی شیمیایی به وسیله هیدروژن بر خواص حرارتی نانولوله‌های کربنی فنری

مهدی اظهری سرای[۱،*]، علی رجب پور[۲]، مجید بنی اسدی[۳]

اطلاعات مقاله

نوع مقاله: پژوهشی
دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۰۲
بازنگری مقاله: ۱۴۰۲/۰۱/۰۶
پذیرش مقاله: ۱۴۰۲/۰۲/۱۳

واژگان کلیدی:
نانو مواد،
نانوساختارهای کربنی،
نانولوله‌های فنری(CCNT)،
نانو کامپوزیت،
خواص حرارتی،
دینامیک مولکولی غیر تعادلی،
عاملدار سازی شیمیایی،
هیدروژن.

چکیده

ساخت مواد جدید برای کنترل انتقال حرارت همواره مورد توجه بوده است. نانومواد مبتنی بر کربن به دلیل ویژگی‌های حرارتی فوق‌العاده‌ای که دارند، کاندیدای امیدوارکننده‌ای برای انتقال حرارت بوده‌اند. نانولوله‌های کربنی فنری(CCNT)، جزو نانو ساختارهای کربنی مصنوعی هستند که اغلب به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی ویژه از جمله کشش پذیری زیاد و خواص حرارتی خوب در کاربردهای فراوانی همچون ساخت نانودستگاه‌ها و یا ساخت نانوکامپوزیت‌های پیشرفته با خواص ترمومکانیکی ویژه به کار می‌روند. در این پژوهش با استفاده از تکنیک شبیه سازی دینامیک مولکولی و با روش دینامیک مولکولی غیر تعادلی به بررسی تاثیر عاملدارسازی شیمیایی با هیدروژن با درجه های هیدروژن دار سازی ۰، ۵، ۱۵و۳۰ درصد بر خواص حرارتی نانولوله‌های فنری پرداخته شده است. نتایج نشان می‌دهد که رسانایی حرارتی CCNTها به شدت تحت تاثیر عاملدارسازی قرار می‌گیرد. بطوریکه با ۵ درصد عاملدار کردن آنها تقریبا ضریب رسانایی حرارتی آنها ۵۰ درصد کاهش می‌یابد. همچنین برخلاف سایر نانو ساختارهای کربنی با افزایش درجه عاملدارسازی در CCNTها رسانایی حرارتی روند نزولی نخواهد داشت بطوریکه ضریب رسانایی حرارتی CCNTهای ۳۰ درصد هیدروژن دار شده بیشتر از نمونه‌های هیدروژن‌دار شده با درصدهای کمتر است.

۱- مقدمه

کشف مواد یا مهندسی آنها با رسانایی حرارتی فوق العاده بالا و یا بسیار کم برای بسیاری از کاربردها مانند کنترل دما در دستگاه‌های الکترونیکی و فوتونیک، مبدل‌های حرارتی، عایق‌های حرارتی و مبدل‌های انرژی بسیار مطلوب است [۱]،[۲]. بنابراین هدایت حرارتی در سیستم‌های نانومقیاس در سال‌های اخیر به دلیل پیشرفت‌هایی که در الکترونیک، ترموالکتریک و فوتونیک صورت گرفته است، مورد توجه گسترده‌ای قرار گرفته است. با کاهش اندازه دستگاه‌های مکانیکی و الکترونیکی به میکرون و نانومتر، علاقه‌مندی‌های قابل توجهی به موادی که گرما را به طور موثر هدایت می کنند، به وجود آمده است. از سوی دیگر، افزایش تقاضا برای منابع انرژی تجدیدپذیر، گسترش تکنیک‌های جدید برای تولید دستگاه‌های جدید برای ذخیره انرژی حرارتی را سرعت بخشیده است. در این میان نانومواد کربنی، بیشتر به دلیل رسانایی حرارتی بسیار بالا، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۳– ۵]. نانولوله‌های کربنی (CNTs) به دلیل خواص مکانیکی[۶]، حرارتی [۷] و الکتریکی [۸] منحصربه فردشان از تأثیرگذارترین نانوساختارها در این حوزه هستند. این ساختارها رسانایی حرارتی بسیار بالایی دارند (حدود ۳۵۰۰ W/m.K در دمای اتاق) [۷]. چنین خواص بی‌نظیر این ساختارها ناشی از

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: Mahdi.azhari@ut.ac.ir
۱. دانشجو، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران
۲. دانشیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه بین المللی امام خمینی قزوین
۳. دانشیار، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تهران

پیوندهای قوی و وزن کم آنها است. رسانایی حرارتی در CNTها به اندازه، کایرالیته، وجود عیوب ساختاری در آنها و همچنین نوع گروه‌های عاملی متصل به آنها وابسته است [۷]. از زمان توصیف و سنتز نانولوله‌های کربنی، پیشرفت عظیمی در درک این نوع مواد جدید انجام شده است. نانولوله‌های کربنی فنری[1](CCNT) [۱۰]، [۱۱] از خویشاوندان نزدیک CNTها هستند که توجه بسیاری از پژوهشگران و دانشمندان در حوزه نانوفناوری را به سبب دارا بودن خواص جالب مکانیکی [۱۲] و حرارتی [۱۳] به خود جلب کرده‌اند. با توجه به مشکلات تجربی در سنتز نانولوله‌های فنری با کیفیت بالا و منظم، انجام اندازه‌گیری‌های هدایت حرارتی کامل با تجهیزات فعلی هنوز چالش برانگیز است. تنها چند گروه تحقیقاتی محدودی مقادیر رسانایی حرارتی این نانومواد را به صورت تجربی گزارش کرده‌اند. ما و همکاران [۱۴] هدایت حرارتی یک CCNT با کایرالیته (۵و۷) را با استفاده از مدل هدایت حرارتی یک بعدی بر اساس آزمایش‌های انتشار میدانی پیش‌بینی کردند. آنها رسانایی حرارتی CCNT را حدود ۳۸W/m.K ارزیابی کردند. دنگ و همکارانش [۱۵] خواص ترموفیزیکی هشت نمونه CCNT با قطرهای مختلف را در دماهای ۱۰ تا ۲۰۰ کلوین بررسی کردند. آنها مشاهده کردند که با کاهش دما، ضریب نفوذ حرارتی (α) همواره افزایش می‌یابد در حالی که پیک رسانایی حرارتی در دمای ۷۵ کلوین اتفاق می‌افتد. همچنین آنها گزارش کردند که با کاهش قطر CCNT رسانایی حرارتی و الکتریکی آن افزایش می‌یابد. به دلیل وجود محدویت‌ها و هزینه بر بودن آزمایش‌های تجربی برای ساخت نانولوله‌های فنری، استفاده از شبیه سازی‌ها بهترین جایگزین برای انجام تحقیقات تحربی است. ژائو و همکاران [۱۶] با استفاده از روش شبیه سازی دینامیک مولکولی خواص حرارتیCCNTها را بررسی کردند. آنها نشان دادند که وجود چین خوردگی‌ها و عیوب ساختاری در CCNTها به طور قابل توجهی هدایت حرارتی آنها را کاهش می دهد. بطوریکه حداکثر کاهش هدایت حرارتی، می تواند تا ۷۰٪ در دمای اتاق و K ۶۰۰ و در مقایسه با نانولوله‌های کربنی تک جداره مستقیم با شکل ساختاری مشابه باشد. علاوه بر این آنها نشان دادند که رسانایی حرارتی CCNTهای دایره‌ای با شکل‌های هندسی مختلف در شعاع سیم پیچ بزرگتر، کاهش می یابد. همچنین با افزایش شعاع CNT و گام سیم پیچ رسانایی حرارتی اندکی افزایش می یابد. چن و همکاران [۱۷] با استفاده از شبیه سازی دینامیک مولکولی خواص حرارتی و مکانیکی CCNTها با پارامترهای هندسی مختلفی را بررسی کردند. آنها نشان دادند که هدایت حرارتی نانولوله‌های کربنی فنری با افزایش شعاع CCNT کاهش می یابد، اما با افزایش گام CCNT و شعاع CNT رسانایی حرارتی می‌تواند اندکی افزایش یابد. شریفیان و همکاران [۱۳] هدایت حرارتی و یکسوسازی حرارتی نانوساختارهای کربنی مارپیچ با پارامترهای هندسی مختلف، اثر هیدروژن دار کردن و رفتار مکانیکی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که هدایت حرارتی مواد مبتنی بر نانو ساختارهای کربنی مارپیچ[2] کاملاً به هندسه و جهت گرما بستگی دارد. بنابراین، هدایت حرارتی طیف گسترده‌ای از W/m.K ۴/۱ تا W/m.K ۴۵ را به برای انواع SCBNها گزارش کردند. همچنین آنها وجود نیروهای vdW، ناهماهنگی بین حلقه‌ها و وجود عیوب هندسی در ساختار نانولوله‌های فنری را به عنوان یک عامل تعیین کننده در کاهش رسانایی حرارتی این ساختارها بیان کردند. یکی از راه‌های بهبود خواص حرارتی آلوتروپ‌های کربنی عاملدار کردن آنهاست. با این کار می‌توان خواص حرارتی آلوتروپ‌های کربنی را برای استفاده در طیف گسترده‌ای از کاربردها اصلاح کرد. به عنوان مثال هیدروژن یکی از گروه‌های عاملی مهمی است که تحقیقات گسترده-ای برای بررسی تاثیر اضافه کردن آن به خواص حرارتی ساختارهای کربنی مختلف از جمله گرافن، CNT و GH[3]ها انجام شده است. چیین و همکارانش [۱۸] اثر عاملدارسازی با هیدروژن را بر روی خواص حرارتی گرافن مورد بررسی قرار دادند. آنها گزارش کردند که با اضافه شدن فقط ۲/۵٪ هیدروژن به ساختار گرافن رسانایی حرارتی آن تا ۴۰٪ نسبت به گرافن خالص کاهش می‌یابد. آنها دلیل این امر را به این صورت گزارش کردند که افزودن گروه‌های عاملی به ساختار گرافن باعث می‌شود که هیبریداسیون کربن‌های ساختار گرافن در قسمت‌هایی که هیدروژن‌ها با اتم‌های کربن پیوند کوالانسی یگانه برقرار کرده‌اند از حالت sp^2 به sp^3 تغییر کند. این امر مسیر آزاد میانگین فونون

[1] Coiled Carbon Nano Tubes
[2] Spiral Carbon-Based Nanomaterial (SCBN)
[3] Graphene Helicoid

را کاهش داده و منجر به کاهش هدایت حرارتی می‌شود. مو و همکاران [۱۹] از دینامیک مولکولی غیرتعادلی[1] برای بررسی اثر اضافه شدن اتم‌های اکسیژن بر رفتار حرارتی ورق گرافن تک‌لایه استفاده کردند. آنها به این نتیجه رسیدند که با افزایش تعداد اتم‌های اکسیژن، گرافن با انتقال حرارتی بالستیک مواجه می شود. در پژوهشی دیگر نشان داده شد که عاملدار کردن ورقه‌ی گرافن با الگوهای خاص، رسانایی حرارتی آن را تا حدود ۴۰ برابر کاهش می‌دهد [۲۰]. پان و همکارانش [۲۱] با استفاده از روش دینامیک مولکولی غیر تعادلی نشان دادند که تنها با ۵ درصد عاملدار کردن نانولوله کربنی تک جداره با کایرالیته (۰و۱۰) به وسیله هیدروژن رسانایی حرارتی حدود ۱/۵ برابر کاهش خواهد یافت [۲۲]. همانطور که مطرح شد، تاکنون تحقیقات گسترده‌ای بر تاثیر گروه‌های عاملی مختلف بر روی خواص حرارتی نانوساختارهای کربنی همچون گرافن، نانولوله‌های کربنی و... انجام شده است اما در هیچ پژوهشی اثر هیچ نوع گروه عاملی بر روی خواص حرارتی CCNTها به دلیل ساختار پیچیده‌شان انجام نشده است. لذا نوآوری این تحقیق عاملدارسازی این ساختارها به وسیله هیدروژن، بررسی و مطالعه خواص حرارتی آن‌ها در حالت خالص و عاملدار شده است.

۲- مدل‌سازی

برای بررسی ضریب هدایت حرارتی نانولوله‌های فنری در این پژوهش، دو نوع ساختار بر اساس مدل چانگ [۲۲], [۲۳] با پارامترهای هندسی (۶،۱،۲،۱) و (۲،۱،۴،۱) و به طول حدود ۱۲۲ و ۱۲۸ آنگستروم انتخاب شده‌اند. هر دو ساختار انتخاب شده دارای شکل هندسی کاملا متفاوتی نسبت به یکدیگر هستند. بطوریکه نمونه (۶،۱،۲،۱) مشابه CNTها دارای سطح مقطع دایروی بوده و شعاع داخلی بزرگی دارد. نمونه (۲،۱،۴،۱) درای شعاع داخلی کوچکتر و ساختاری مشابه به گرافن‌های مارپیچ دو جداره دارد [۲۵]. بر اساس مدل چانگ، CCNTها دارای عیوب غیر شش ضلعی در بخش‌های داخلی و خارجی فنر بوده و چهار پارامتر اصلی یعنی (s,n77,n75,n55) تعیین کننده‌ی نحوه‌ی جایگیری این عیوب در CCNTها هستند. بدین ترتیب وجود شبکه‌های هفت ضلعی و پنج ضلعی در ساختار CCNT باعث ایجاد تقعر (انحناهای منفی) و تحدب (انحناهای مثبت) در بخش‌های داخلی و خارجی CCNT خواهد شد. علاوه براین، تحقیقات پیشین نشان داده است وجود نقص‌های غیر شش ضلعی در CCNTها برای تعادل ترمودینامیکی آنها ضروری است [۲۶]. علاوه بر پارامترهای گفته شده، شاخص‌های (n_1,n_2) برای توصیف CCNT متشکل از CNTهای پایه به کار می‌رود که در واقع کایرالیتیه‌ی آنها را نشان می‌دهد. ساختارهای انتخاب شده در این تحقیق دارای کایرالیته‌ی (۱،۰) هستند. شبیه سازی دینامیک مولکولی با استفاده از نرم افزار LAMMPS انجام شده و پتانسیل AIREBO برای برهم کنش‌های چند جسمی انتخاب شده است. از این پتانسیل برای برسی خواص حرارتی CCNTها و همچنین GHهای عاملدار شده با هیدروژن استفاده شده است [۱۳]. ابتدا تمام ساختارها در حالت خالص، در دمای ۱ کلوین به تعادل ترمودینامیکی رسیده و سپس گروه‌های عاملی به صورت تصادفی با درصدهای ۵٪، ۱۵٪ و ۳۰٪ به آنها اضافه شده‌اند. پس از عاملدارسازی ساختارها، باتوجه به درجه عاملدار سازی و با استفاده از هنگردهای NVT و NPT و به مدت زمان ۴/۵-۲ نانو ثانیه و نیز با گام زمانی fs ۰/۵ با استفاده از نرم افزار لمپس، از دمای ۱ کلوین به دمای ۳۰۰ کلوین رسانده شده‌اند. در تمامی شبیه سازی‌ها شرایط مرزی متناوب در جهت اعمال شار حرارتی برای اجتناب از اثرات انتهایی غیر واقعی و در بقیه جهت‌ها شرایط مرزی ارتجاعی[2] اعمال شده است. قبل از مرحله اندازه گیری ضریب رسانایی حرارتی، انرژی ساختارها به روش گرادیان مزدوج[3] به حداقل رسانده شده است. برای محاسبه ضریب هدایت حرارتی از روش دینامیک مولکولی غیر تعادلی استفاده شده است. در بخش دوم شبیه سازی‌ها، ابتدا تمامی ساختارها در راستای محور طولی به ۲۰ قسمت مساوی تقسیم شده‌اند که به ترتیب دو قسمت از ابتدا و انتهای هر ساختار ثابت شده و دو قسمت دیگر عنوان منابع گرم و سرد با دماهای ۳۱۰ کلوین و ۲۹۰ کلوین در نظر گرفته شده‌اند. بنابراین اختلاف دمای بین ناحیه سرد و گرم باعث ایجاد گرادیان حرارتی در ناحیه میانی خواهد شد. با اندازه گیری دمای هر ناحیه می‌توان گرادیان دمایی را اندازه گرفت و مطابق رابطه فوریه رسانایی حرارتی جسم را بدست دست آورد.

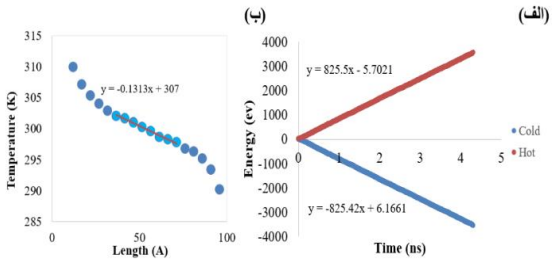
[1] Non-Equilibrium Molecular Dynamics (NEMD)
[2] Shrink-Wrapping
[3] conjugate gradient (cg)

$$k = -\frac{q}{A\left\langle \frac{dT}{dx} \right\rangle} \quad (۱)$$

در رابطه (۱) علامت < > نشان دهنده میانگین گیری هنگردی، $\frac{dT}{dx}$ گرادیان دمایی و A سطح مقطع عرضی است. روش فوق برای محاسبه ضریب رسانش گرمایی نانولوله‌ها، لایه‌های نازک، نانوسیم‌ها و ابرشبکه‌ها کاربرد دارد. همچنین دمای هر ناحیه طبق رابطه‌ی (۲) محاسبه شده است.

$$T_i(\text{slab}) = \frac{2}{3NK_B}\sum_j \frac{p_j^2}{2m_j} \quad (۲)$$

که $T_i(\text{slab})$ دمای هرناحیه، N تعداد اتم‌های موجود در هرناحیه، K_B ثابت بولتزمن و p_j و m_j به ترتیب مومنتوم و جرم اتم jام هستند. از ترموستات Nose-Hoover برای کنترل دما در تمامی شبیه سازی‌ها استفاده شده است. در نهایت برای محاسبه رسانایی حرارتی، گرادیان دمایی پایدار در ns ۴/۵ - ۳ نگه داشته شده است. در این قسمت، گام زمانی برای ساختارهای خالص ۰/۵ فمتو ثانیه و برای بقیه ساختارها متناسب با پایداری ترمودینامیکی آن‌ها با درصدهای مختلف هیدروژناسیون، ۰/۲ و ۰/۱ فمتو ثانیه انتخاب شده است. برای اعتبار سنجی ابتدا خواص حرارتی CNT دسته صندلی با کایرالیته (۱۰،۱۰) با طول ۱۰۰ آنگستروم و با شرایط مشابه شبیه سازی به کاربرده شده برای CCNTها مطابق شکل (۱) انجام شده و ضریب رسانایی برای این نمونه حدود W/m.K ۶۸/۰۹ محاسبه گردیده است.



شکل ۱- مشخصات حرارتی (۱۰و۱۰) CNT الف) نمودار انرژی انباشته-زمان شبیه سازی ب) نمودارهای مشخصات توزیع دما در طول ساختار.

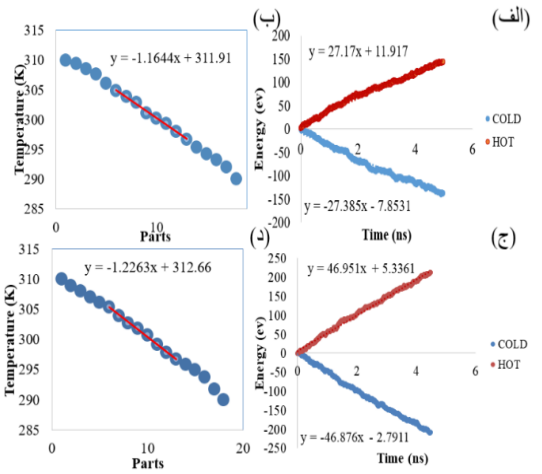
در مرجع [۲۷] برای نانولوله کربنی با مشخصات مشابه برای طول‌های ۵ الی ۴۰ نانومتر، ضریب رسانایی حرارتی حدود W/m.K ۱۰ الی W/m.K ۳۷۵ به دست آمده است که تطابق خوبی با نتیجه به دست آمده در تحقیق حاضر دارد. لازم به ذکر است، نتایج به دست آمده برای ضریب رسانایی حرارتی نمونه‌های خالص در این تحقیق نزدیک به مقادیر به دست آمده در مرجع [۱۳] برای CCNTهای مشابه است.

۳- نتایج

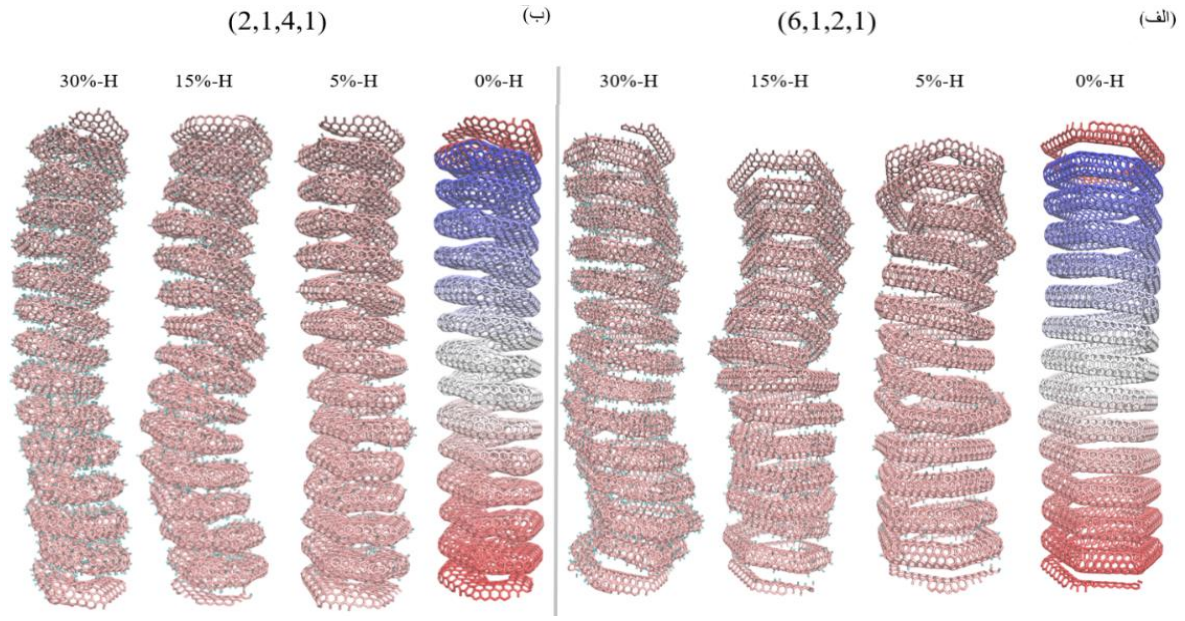
در نانوساختارهای کربنی همچون CCNTها تمامی عواملی که موجب کاهش طول مسیر آزاد فونون شود باعث کاهش رسانایی حرارتی در این ساختارها خواهد شد. بنابراین وجود عیوب هندسی در نواحی داخلی و خارجی این ساختارها و اضافه شدن گروه‌های عاملی با تبدیل پیوندهای sp^2 به sp^3 دلیلی بر کاهش رسانایی حرارتی خواهد بود. همچنین این ساختارها به دلیل مورفولوژی مارپیچی که دارند و در نتیجه‌ی آن باعث به وجود آمدن نیروهای vdW بین حلقه-های CCNT خواهد شد. نیروهای واندروالس نقش بسزایی در کاهش رسانایی حرارتی ساختارهای مارپیچ خواهد داشت. به عبارتی دیگر این نیروها باعث سرکوب پراکندگی فونون‌ها در ساختار CCNTها می‌شود. همچنین ثابت شده است که وجود این نیروها در ساختار GHها که مشابه CCNT دارای ساختار مارپیچ هستند باعث خواهد شد که وابستگی رسانایی حرارتی به طول نمونه در این نوع ساختارها کاهش پیدا کند [۲۸]. با اضافه شدن گروه عاملی هیدروژن به ساختار CCNT، همانند دیگر نانوساختارهای کربنی پیوندهای sp^2 به sp^3 تبدیل خواهد شد که این عامل موجب اعوجاج[۱]، چین خوردگی موضعی[۲] و تضعیف استحکام پیوندهای کربنی با هیبریداسیون sp^3 خواهد شد. علاوه بر این تغییر پیوندهای sp^2 به sp^3 موجب افزایش طول پیوندها و در نتیجه کاهش انرژی پیوند بین کربن‌ها در ساختار CCNT خواهد شد که باعث نرم شدن مد فونونی[۳] می‌شود [۲۹]، [۳۰]. بنابراین عاملدارسازی در نانوساختارهای کربنی رسانایی حرارتی را کاهش خواهد داد. علاوه بر دلایل مطرح شده برای کاهش رسانایی حرارتی، هندسه هرمی شکل پیوندهای sp^3 نسبت به هندسه تخت پیوندهای sp^2 موجب عدم تطابق صوتی[۴] (عدم تطابق صوتی برای توصیف انعکاس و انتقال امواج صوتی در فصل مشترک دو ماده با امپدانس نامطابق استفاده می شود) با پراکندگی

[1] distortion
[2] Wrinkling
[3] Softening phonon mode
[4] Acoustic mismatch

نامنسجم فونون‌ها خواهد شد لذا رسانایی حرارتی به شدت کاهش خواهد یافت [۳۱]. در CCNTها علاوه بر دلایل مطرح شده وجود ناهماهنگی بین حلقه‌ها در برخی از ساختارها، عاملی برای سرکوب انتقال حرارت درون صفحه-ای در CCNTها است. بطوریکه هرچقدر ناهماهنگی بین حلقه‌ها بیشتر باشد رسانایی حرارتی ساختار کاهش پیدا خواهد کرد. با توجه به انتقال حرارت محوری، CCNTها به دو گروه طبقه بندی می شوند. برای این گروه‌ها، از دو سطح مقطع متفاوت (A) برای بررسی رسانایی حرارتی ساختارها استفاده شده است. اولین گروه به عنوان مقطعی از CNT پایه که به نام A_{CNT} تعریف می شود و دومین گروه به عنوان مقطعی از TCNT اولیه به نام A_{TCNT} معرفی می‌شود که شامل ناحیه برهم کنش‌های vdW است. در نظر گرفتن دو نوع سطح مقطع متفاوت می‌تواند بر بینش ما در مورد روند تغییر رسانایی حرارتی بر اساس پارامترهای هندسی مختلف CCNTها تأثیر بگذارند. همچنین برای روشن شدن بهتر روش، نمودارهای انرژی-زمان شبیه‌سازی و پروفیل دما برای CCNTهای مورد آزمایش در حالت خالص در شکل (۲) نشان داده شده است. شکل (۳) نحوه‌ی توزیع دما بر اساس رنگ اتم‌ها در راستای طولی نمونه‌های خالص و عاملدار شده ساختارهای مورد آزمایش را نشان می‌دهد. در ادامه بررسی تغییرات ضریب هدایت حراتی در اثر هیدروژنیزه کردن برای ساختارهای مطرح شده به صورت مجزا پرداخته شده است.



شکل ۲- مشخصات حرارتی CCNTهای مورد آزمایش الف) نمودار انرژی انباشته-زمان شبیه‌سازی نمونه (۶،۱،۲،۱) ب) نمودار توزیع دما در طول نمونه (۶،۱،۲،۱) ج) نمودار انرژی انباشته-زمان شبیه‌سازی نمونه (۲،۱،۴،۱) د) نمودار توزیع دما در طول نمونه (۲،۱،۴،۱).



شکل ۳- شکل هندسی CCNTها بر اساس درصد هیدروژناسیون الف) نمونه (۶،۱،۲،۱) ب) نمونه (۲،۱،۴،۱). رنگ اتم‌ها نشان دهنده گرادیان دمایی بر اساس جهت انتقال حرارت است.

در شکل (۳) برای نمونه خالص (۶،۱،۲،۱) مشاهده می‌شود که تمامی حلقه‌ها بدون هیچ گونه ناهماهنگی در راستای محور CCNT قرار گرفته اند و ضریب رسانایی حرارتی با سطح مقطع CNT مطابق جدول ۱ برای این نمونه ۴/۴۳ W/m.K به دست آمده است. با اضافه شدن تنها ۵ درصد گروه عاملی هیدروژن هماهنگی مطرح شده بین

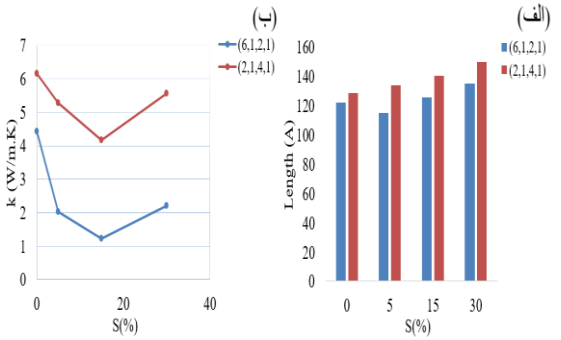
حلقه‌ها از بین خواهد رفت. نتایج شبیه سازی‌ها نشان می دهد که تنها با اضافه شدن ۵ درصد گروه عاملی هیدروژن ضریب رسانایی نمونه (۶،۱،۲،۱) حدود ۵۵ درصد کاهش پیدا خواهد کرد و ضریب رسانایی حرارتی برای این نمونه ۲/۰۲ W/m.K به دست آمده است. با افزایش عاملدارسازی به ۱۵ درصد، روند افت ضریب رسانایی حرارتی همچنان ادامه خواهد داشت و به مقدار ۱/۲۳ W/m.K خواهد رسید. با ادامه افزایش عاملدار سازی روند نزولی در رسانایی حرارتی دیگر ادامه نخواهد داشت و مشاهده می‌شود که ضریب رسانایی حرارتی برای نمونه ۳۰ درصد عاملدار شده به وسیله هیدرژن بیشتر از نمونه‌های ۵ و ۱۵ درصد عاملدار شده است. دلیل توجیه این رفتار معکوس را می‌توان در نیروهای vdW بین حلقه‌ها جست و جو کرد. چرا که با افزایش درجه عاملدار سازی فاصله بین حلقه‌ها افزایش خواهد یافت(فاصله بین حلقه‌های کربنی برای نمونه ۳۰ درصد هیدروژن دار شده حدود ۴ آنگستروم است در حالی که برای نمونه‌های خالص این فاصله حدود ۳/۳۵ آنگستروم است) بطوریکه طول نمونه ۳۰ درصد عاملدار شده به وسیله هیدروژن افزایش شدیدی نسبت به بقیه نمونه‌ها خواهد داشت. با افزایش فاصله بین حلقه‌ها تاثیر برهم کنش‌های vdW ما بین حلقه به شدت کاهش می‌یابد در نتیجه با کاهش تاثیر این نیروها که عامل سرکوب کننده برای رسانایی حرارتی هستند، ضریب رسانایی حرارتی مقداری افزایش خواهد یافت. همچنین افزایش طول نمونه به خودی خود باعث افزایش ضریب رسانایی حرارتی خواهد شد چراکه نتایج پژوهش‌های پیشین نشان داده است که ضریب رسانایی حرارتی نانوساختارهای کربنی در شبیه سازی دینامیک مولکولی به طول نمونه وابسته خواهد بود و با افزایش طول نمونه ضریب رسانایی محاسبه شده به وسیله شبیه‌سازی، افزایش پیدا خواهد کرد [۳۲].

جدول ۱ . مشخصات حرارتی CCNTهای مورد آزمایش با درجه هیدروژناسیون متفاوت.

Sample	Q (ev)	A(Å^2)	Length (A)	k (W/m.K)
1_(6,1,2,1)				
0%H	1.36e-5	57.67	122.17	4.43
5% H	8.2e-6	57.67	115.12	2.02
15% H	1.9e-6	57.67	125.51	1.23
30% H	2.5e-6	57.67	134.84	2.21
2_(6,1,2,1)				
0%H	1.36e-5	381.6	122.17	0.6
5% H	8.2e-6	381.6	115.12	0.31
15% H	1.9e-6	381.6	125.51	0.19
30% H	2.5e-6	381.6	134.84	0.33
1_(2,1,4,1)				
0%H	2.35e-5	64.06	128.5389	6.15
5% H	3.4e-6	64.06	134.0555	5.27
15% H	3.1e-6	64.06	140.6858	4.16
30% H	2.5e-6	64.06	149.7331	5.55
2_(2,1,4,1)				
0%H	1.36e-5	574.914	128.5389	0.69
5% H	3.4e-6	574.9.14	134.0555	0.59
15% H	3.1e-6	574.914	140.6858	0.46
30% H	2.5e-6	574.914	149.7331	0.62

در ادامه خواص حرارتی نمونه (۲،۱،۴،۱) خالص، ۵٪ ، ۱۵٪ و ۳۰٪ عاملدار شده بررسی شده است. با توجه به اینکه نمونه (۲،۱،۴،۱) نسبت به نمونه (۶،۱،۲،۱) دارای پایداری کمتری است (هر چقدر ساختار CCNTها دارای ابعاد هندسی بزرگتر و تعداد اتم بیشتری باشد پایداری بهتری خواهند داشت). لذا برای بیشتر شدن دقت در نتایج از گام زمانی ۰/۱ fs برای محاسبه شار حرارتی و گرادیان دمایی به مدت زمان ۳ ns استفاده شده است. طول نمونه اولیه انتخاب شده برای محاسبه ضریب رسانایی حرارتی این ساختار حدود ۱۲۸/۵ آنگستروم بوده و همانند نمونه (۶،۱،۲،۱) به تعادل ترمودینامیکی رسیده اند. همانطور که از جدول ۱ مشخص است رسانایی حرارتی برای نمونه

(۲،۱،۴،۱) خالص W/m.K ۶/۱۵ محاسبه شده است. با اضافه شدن ۵ درصد گروه عاملی هیدروژن مطابق شکل (۳) ناهماهنگی بین حلقه‌ها نسبت به نمونه (۶،۱،۲،۱) با درصد عاملدارسازی مشابه کمتر است. بنابراین شدت افت ضریب رسانایی حرارتی در این نمونه کمتر بوده و به مقدار W/m.K ۵/۲۷ خواهد رسید. با افزایش مقدار عاملدار سازی تا ۱۵ درصد همچنان روند نزولی حفظ خواهد شد و ضریب رسانایی حرارتی برای نمونه ۱۵ درصد هیدروژن دار شده به مقدار W/m.K ۴ خواهد رسید. با افزایش مقدار عاملدارسازی به ۳۰ درصد، در این نمونه نیز همانند نمونه (۶،۱،۲،۱) رسانایی حرارتی روند نزولی نخواهد داشت و ضریب رسانایی حرارتی حدود W/m.K ۵/۵۵ محاسبه شده است. نمودارهای موجود در شکل (۴) نحوه تغییرات طول و ضریب رسانایی حرارتی نمونه‌های بررسی شده بر اساس درصد عاملدارسازی به وسیله هیدروژن را نشان می‌دهد.



شکل۴- نمودار تغییرات الف) طول ب) ضریب رسانایی حرارتی نمونه‌های مورد بررسی بر اساس درصد هیدروژناسیون.

همانطور که پیشتر مطرح شد برخلاف سایر نانوساختارهای کربنی که با افزایش درجه عاملدارسازی رسانایی حرارتی آن‌ها به شدت کاهش پیدا می‌کند، برای هر دو نمونه نانولوله فنری آزمایش شده مشاهده می‌شود که با افزایش درجه عاملدارسازی به ۳۰ درصد هیدروژن رسانایی حرارتی دیگر روند نزولی نخواهد داشت.

۴-نتیجه‌گیری

در این پژوهش تاثیر عاملدارسازی به وسیله هیدروژن بر خواص حرارتی دو نوع نانولوله کربنی فنری با شکل‌های هندسی متفاوت با استفاده از روش دینامیک مولکولی غیر تعادلی بررسی شد. نتایج به دست آمده نشان داد که عاملدارسازی این ساختارها تاثیر بسزایی بر خواص حرارتی آنها دارد. بطوریکه با ۵ درصد هیدروژنیزه کردن آنها ضریب رسانایی حرارتی تقریبا نصف شد. باتوجه به مشخصات هندسی و جهت انتقال حرارت در CCNTها، نتیجه‌گیری شد که برهم‌کنش‌های VdW تأثیر بسزایی بر کاهش هدایت حرارتی CCNTها دارد. لذا تمامی عواملی که باعث کاهش تاثیر این برهم‌کنش‌ها شود منجربه افزایش ضریب رسانایی حرارتی در نانولوله‌های کربنی فنری خواهد شد. همانطور که نتایج به دست آمده از شبیه سازی‌ها برای دو نمونه با ابعاد و شکل هندسی متفاوت نشان داد، با افزایش عاملدارسازی به بیش از ۳۰ درصد برخلاف سایر نانوساختارهای کربنی، در CCNTها ضریب رسانایی حرارتی افزایش یافت. همچنین با توجه به تاثیر طول بر رسانایی حرارتی نانوساختارهای کربنی، طول بیشتر نمونه، رسانایی حرارتی بالاتری را در پی داشت.

تقدیر و تشکر

خداوند سبحان را سپاسگزارم که به بنده حقیر توفیق انجام و اتمام پژوهش حاضر را عنایت فرمود. از تمامی اساتید، دوستان و خانواده‌ام که در تمام دوران تحصیلی مرا حمایت کرده‌اند تقدیر و تشکر می‌کنم.

مراجع

[1] H. Agricultural, “FEASIBILITY STUDY OF USING SOLAR THERMAL ENERGY FOR (HUNGARY AS A CASE STUDY)," HUNGARIAN AGRICULTURAL ENGINEERING, Vol. 7410, No. 41, 2022, pp. 72–78.

[2] J. Suo, T. Wang, X. Zhang, H. Chen, W. Zhou, and W. Shi, “HIT-UAV: A High altitude Infrared Thermal Dataset for Unmanned Aerial Vehicles," Scientific Data, Vol. 10, No. 1, 023 Apr 20, pp. 1–11.

[3] N. Yang, G. Zhang, and B. Li, “Thermal rectification in asymmetric grapheme ribbons,” Appl. Phys. Lett., Vol. 95, No. 8, 2007, pp. 1–9.

[4] G. Wu and B. Li, “Thermal rectification in carbon nanotube intramolecular junctions: Molecular dynamics calculations,” Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys., Vol. 76, No. 8, 2007 Aug 17, pp.1–9.

[5] Kalantari, Mohammad Hassan, and Xian Zhang. "Thermal Transport in 2D Materials." Nanomaterials 13., Vol. 117, No. 1, 2022, pp.1–32 .

[6] M. Konuk and E. Sert, “MOLECULAR DYNAMICS SIMULATIONS OF CARBON NANOTUBE,” In9th Ankara International Aerospace Conference, Vol.128, No.8, 2017 Sep 20, pp. 1–9.

[7] J. Che, T. Çağin, and W. A. Goddard, “Thermal conductivity of carbon nanotubes,” Nanotechnology, Vol. 11, No. 2, 2000, pp. 65–69.

[8] A. Lekawa-Raus, J. Patmore, L. Kurzepa, J. Bulmer, and K. Koziol, “Electrical properties of carbon nanotube based fibers and their future use in electrical wiring,” Adv. Funct. Mater., Vol. 24, No. 24, 2014, pp. 3661–3682.

[9] G. Lei and H. Liu, “Thermal transport properties of graphyne nanotube and carbon nanotube hybrid structure: nonequilibrium molecular dynamics simulations,” J. Mater. Sci., Vol. 53, No. 2, 2018 , pp. 1310–1317.

[10] S. Ihara, S. Itoh, and J. I. Kitakami, “Helically coiled cage forms of graphitic carbon,” Phys. Rev. B, Vol. 48, No. 8, 1993 , pp. 5643–5647.

[11] B. I. Dunlap, “Relating carbon tubules,” Phys. Rev. B, Vol. 49, No. 8, 1994, pp.5643–5651.

[12] J. Wu, H. Zhao, J. Liu, Z. Zhang, F. Ning, and Y. Liu, “Nanotube-chirality-controlled tensile characteristics in coiled carbon metastructures,” Carbon N. Y., Vol. 133, No. 14, 2018, pp. 335–349.

[13] A. Sharifian, T. Karbaschi, A. Rajabpour, M. Baghani, J. Wu, and M. Baniassadi, “Insights into thermal characteristics of spiral carbon-based nanomaterials : From heat transport mechanisms to tunable thermal diode behavior,” Int. J. Heat Mass Transf., Vol. 189, N. 11, 2022, pp. 1–12.

[14] H. Ma and L. Pan, “Thermal conductivity of a single carbon nanocoil measured by field-emission induced thermal radiation,” Carbon, Vol. 0, No.5, 2011, pp. 3–8, 2011, doi: 10.1016/j.carbon..09.032.

[15] Deng, Chenghao, et al. "Thermal diffusivity of a single carbon nanocoil: uncovering the correlation with temperature and domain size." Acs Nano, Vol. 9710 NO.10 ,2016, pp. 9710-9719.

[16] Wang, Z. L., D. W. Tang, and W. G. Zhang. "Simultaneous measurements of the thermal conductivity, thermal capacity and thermal diffusivity of an individual carbon fibre." Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 40, No15, 2007, PP 4686-4701.

[17] Chen Y, Qin H, Liu Y, Pei QX, Zhang YW. Modeling and Analysis of the Geometry-Dependent Mechanical and Thermal Properties of Coiled Carbon Nanotubes. physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters, Vol. 210, No. 16, 2022, pp. 1-16

[18] S. Chien, Y. Yang, C. Chen, S. Chien, Y. Yang, and C. Chen, “Influence of hydrogen functionalization on thermal conductivity of graphene : Nonequilibrium molecular dynamics simulations Influence of hydrogen functionalization on thermal conductivity of graphene : Nonequilibrium molecular dynamics simulations,” Vol. 033107, No. 2011, 2014 pp. 2012–2015.

[19] Yang, Yi, Jing Cao, Ning Wei, Donghui Meng, Lina Wang, Guohua Ren, Rongxin Yan, and Ning Zhang. "Thermal conductivity of defective graphene oxide: a molecular dynamic study." Molecules, Vol. 24, No. 6, 2019, pp. 21-27.

[20] Mu, X., Wu, X., Zhang, T., Go, D. B., & Luo, T. (2014). Thermal transport in graphene oxide–from ballistic extreme to amorphous limit. Scientific reports, Vol. 3909, No. 8, 2014, pp. 1–9.

[21] J. Y. Kim, J. Lee, J. C. Grossman, and K. I. M. E. T. Al, “Thermal Transport in Functionalized Graphene,” ACS nano, No. 10, 2012 pp. 9050–9057.

[22] Pan, Ruiqin, Zijian Xu, Zhiyuan Zhu, and Zhenxia Wang. "Thermal conductivity of functionalized single-wall carbon nanotubes." Nanotechnology, Vol. 18, No. 28, 2007, pp 285-303.

[23] C. Chuang, Y. C. Fan, and B. Y. Jin, “On the structural rules of helically coiled carbon nanotubes,” J. Mol. Struct., Vol. 1008, No. 6, 2012 pp. 1–7.

[24] C. Chuang, Y. C. Fan, and B. Y. Jin, “Systematics of toroidal, helically-coiled carbon nanotubes, high-genus fullernens, and other exotic graphitic materials,” Procedia Eng., Vol. 14, No. 12, 2011, pp. 2373–2385.

[25] Sharifian, Ali, Mostafa Baghani, Jianyang Wu, Gregory M. Odegard, and Majid Baniassadi. "Insight into geometry-controlled mechanical properties of spiral carbon-based nanostructures." The Journal of Physical Chemistry, Vol. 123, No. 5, 2019, pp. 3226-3238.

[26] Shahini, E., K. Karimi Taheri, and A. Karimi Taheri. "An investigation on tensile properties of coiled carbon nanotubes using molecular dynamics simulation." Diamond and Related Materials, Vol. 74, No. 9, 2017, pp. 154-163.

[27] J. R. Lukes, “Thermal Conductivity of Individual Single-Wall Carbon Nanotubes,” Vol. 129, No. 11, June 2007, pp. 705–716.

[28] H. Zhan, G. Zhang, C. Yang, and Y. Gu, “Graphene Helicoid: Distinct Properties Promote Application of Graphene Related Materials in Thermal Management,” J. Phys. Chem. C, Vol. 122, No. 14, 2018, pp. 7605–7612.

[29] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, “Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature,” Nano letters, Vol. 6, No. 1, 2006, pp. 96–100.

[30] Kotakoski, Jani, A. V. Krasheninnikov, Ute Kaiser, and J. C. Meyer. "From point defects in graphene to two-dimensional amorphous carbon." Physical Review Letters, Vol. 106, No. 10, 2011, pp. 1–10.

[31] N. Wei, L. Xu, H. Q. Wang, and J. C. Zheng, “Strain engineering of thermal conductivity in graphene sheets and nanoribbons: A demonstration of magic flexibility,” Nanotechnology, Vol. 22, No. 10, 2011, pp. 1–13.

[32] Yousefi, Farrokh, Farhad Khoeini, and Ali Rajabpour. "Thermal conductivity and thermal rectification of nanoporous graphene: A molecular dynamics simulation." International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 146, No 16. 2020, pp. 1–17.