

铝纳米颗粒的热物性及相变行为的分子动力学模拟

林长鹏 刘新健 饶中浩

Molecular dynamics simulation of the thermophysical properties and phase change behaviors of aluminum nanoparticles

Lin Chang-Peng Liu Xin-Jian Rao Zhong-Hao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 083601 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.083601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.083601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

水热法合成纳米花状二硫化钼及其微观结构表征

[Synthesis and characterization of flower-like MoS₂ microspheres by hydrothermal method](#)

物理学报.2015, 64(1): 016102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.016102>

单势阱粒子溢流模型中热力学量的涨落效应

[Fluctuation effects of thermodynamic variables in particle-spilling-from-well model with single potential well](#)

物理学报.2014, 63(19): 193601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.193601>

低聚壳聚糖几何结构和物理化学属性的理论研究

[Theoretical study on geometry and physical and chemical properties of oligochitosan](#)

物理学报.2014, 63(7): 076102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.076102>

丝素氨基酸寡肽链生长过程中的尺寸效应

[Size effect of silk fibroin peptide chains in the growth process](#)

物理学报.2013, 62(23): 236101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.236101>

小尺寸铝纳米团簇的相变行为

[Melting and freezing behavior of aluminum nanoclusters with small size](#)

物理学报.2013, 62(8): 083602 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.083602>

铝纳米颗粒的热物性及相变行为的 分子动力学模拟*

林长鹏 刘新健 饶中浩†

(中国矿业大学电力工程学院, 徐州 221116)

(2014年10月9日收到; 2014年12月4日收到修改稿)

采用分子动力学方法模拟了纳米金属铝在粒径为0.8—3.2 nm时的熔点、密度和声子热导率的变化, 研究了粒径为1.6 nm的铝纳米颗粒的密度、比热和声子热导率随温度的变化. 采用原子嵌入势较好地模拟了纳米金属铝的热物性及相变行为, 根据能量-温度曲线和比热容-温度曲线对铝纳米颗粒的相变温度进行了研究, 并利用表面能理论、尺寸效应理论对铝纳米颗粒熔点的变化进行了分析. 随着纳米粒径的不断增大, 铝纳米颗粒的熔点呈递增状态, 当粒径在2.2—3.2 nm时, 熔点的增幅减缓, 但仍处于递增趋势. 随着纳米粒径的增大, 铝纳米颗粒的密度呈单调递减, 热导率则呈线性单调递增, 且热导率的变化情况符合声子理论. 随着温度的升高, 粒径为1.6 nm的铝纳米颗粒的密度、热导率均减小. 该模拟从微观原子角度对纳米材料的热物性进行了研究, 对设计基于铝纳米颗粒的相变材料具有指导意义.

关键词: 铝纳米颗粒, 金属相变, 热物性, 分子动力学

PACS: 36.40.Ei, 61.46.-w, 64.70.D-, 31.15.xv

DOI: 10.7498/aps.64.083601

1 引言

随着世界经济的发展, 能源环境问题日益严峻, 金属相变储能为解决能源问题提供了新的思路^[1]. 金属相变储能是利用金属熔化与凝固的特性, 将能量以潜热的形式储存起来, 与以显热的储能方式相比, 优点更为突出. 潜热储能有更高的储能密度、储存热量与释放热量时的温差更小等特点^[2], 是目前广受青睐的储能方式之一. 而绝大部分金属具有较高的熔点, 可用于300 °C以上的高温储能, 特别是共晶合金, 其相变温度适中, 具有良好的高温储能特性. 金属材料与其他相变储能材料相比, 其储能密度大、热循环稳定性好, 热导率是无机和有机相变储能材料的几百倍, 在高温相变储能中具有极大的应用优势^[3].

常见的金属相变材料有铜、铝、镁、锌以及它们

的合金等^[4]. 研究金属相变材料有实验和计算模拟等方法. 由于纳米材料具有表面效应、小尺寸效应、久保效应、宏观量子隧道效应, 使得其表现出独特的材料性质^[5], 而对于金属纳米材料的实验, 由于微观实验难度高, 通过分子模拟的方法研究金属纳米材料的相变及热物性备受关注. Lewis等^[6]对金纳米团簇的熔化和凝固特性进行了分子动力学研究, 发现了金纳米团簇熔点的滞后性; Valkealahti和Manninen^[7]通过分子动力学模拟对结晶的液态铜纳米颗粒的结构进行了研究; Sankar等^[8]则通过分子动力学模拟研究了在液体中添加金属纳米的悬浮颗粒对其导热系数的影响, 研究表明在液体中添加金属纳米的悬浮颗粒能够有效地提高其导热系数. 还有不少的工作对金属纳米颗粒的扩散现象等进行了研究^[9,10], 均反映了金属纳米颗粒良好的材料特性, 具有广阔的应用前景.

纳米金属铝因其优异的材料性质已广泛应用

* 国家自然科学基金(批准号: U1407125)和江苏省自然科学基金青年基金(批准号: BK20140190)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: raozhonghao@cumt.edu.cn

于太阳能电池^[11]、火箭推进剂、火炸药等^[12]领域. 对于纳米铝的研究主要包括其制备方法和应用两个方面. 在宏观实验上, DeSena和Kuo^[13]在用等离子爆炸法制备铝纳米颗粒的过程中, 构建了铝纳米颗粒的额外储能模型, 在其内部晶格中能够储存更多的能量. Mettawee和Assassa^[14]发现在相变储能材料石蜡中添加纳米铝粉可以有效地提高石蜡的导热系数, 进行强化传热, 可提高其传热能力, 且对相变潜热和相变温度影响不大. 在微观的分子模拟方面, Levchenko等^[15]通过分子动力学模拟研究了钛纳米颗粒包裹铝纳米颗粒的核壳结构在熔化中的合金化过程. Puri等^[16]运用分子模拟的方法研究了粒径为2—10 nm铝纳米颗粒在5种不同势函数下的熔化特性, 并探索

了表面电荷对其熔化的影响. 由于铝纳米颗粒在导热、强化传热、相变储能等方面应用广泛, 本文构建了不同尺寸的铝纳米颗粒, 并对其相变特性以及导热系数等热物性参数进行了分子动力学模拟.

2 模型与方法

2.1 模型构建与优化

晶体铝具有面心立方结构, 通过晶体铝可以构建出多种不同粒径的铝纳米团簇, 如图1所示. 本模拟首先构建了0.8—3.2 nm的铝纳米团簇, 之后采用共轭梯度算法对得到的铝纳米团簇进行能量最小化, 使团簇系统达到能量最小的状态.

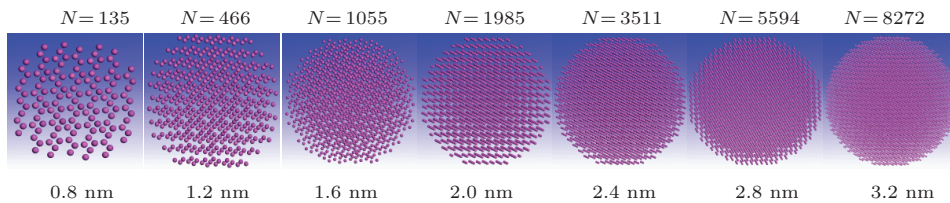


图1 不同粒径的铝纳米颗粒

Fig. 1. Aluminum nanoparticles with different grain size.

本模拟采用原子嵌入势 (EAM)^[17], 该势函数能较好地描述铜、铂、镍等金属及其合金原子之间的相互作用, 得到金属的力学、热力学性质. EAM是一种半经验的势函数模型, 部分基于由密度泛函理论得到的基态原子的性质 (如晶格常数、弹性常数、升华能、空位形成能等), 计算原子嵌入能. 经过Mendeleev等^[18]的发展, 该势函数逐渐得以完善, 能够描述较多金属原子之间的相互作用. 本文使用的是由Zhou等^[19]发展得到的描述铝原子之间相互作用的势函数, 其系统的总能量具有如下的表达形式^[20]:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(\neq i)} \phi_{ij}(R_{ij}), \quad (1)$$

式中, $\rho_{h,i}$ 是由原子 i 与系统中剩余原子所产生的主电子密度, $F_i(\rho_{h,i})$ 代表原子 i 嵌入时产生的嵌入能, $\phi_{ij}(R_{ij})$ 代表原子 i 与原子 j 之间的作用势, R_{ij} 为它们之间的距离. 上述的电子密度是由系统中原子密度叠加得到的,

$$\rho_{h,i} = \sum_{j(\neq i)} \rho_j^a(R_{ij}), \quad (2)$$

式中 $\rho_j^a(R)$ 是由原子 j 所贡献的电子密度. 所有模拟的参数设置均通过文献^[19]得到.

对于整个纳米体系, 采用自由边界条件, 在 NVT 系下进行分子模拟. 进行牛顿运动方程求解时采用 Verlet 积分算法, 时间步长定为 1 fs. 在进行热力学性质的计算前, 首先对系统中的铝纳米颗粒进行动力学弛豫, 使整个系统达到热力学平衡. 在弛豫过程中, 先对系统中的铝纳米颗粒初始化速度, 使用高斯分布, 设置目标温度为 300 K 时所对应的速度, 并弛豫以达到热力学平衡, 此时计算输出热力学性质. 图2体现了弛豫过程中温度和能量的变化, 可以看到 200 ps 后整个系统达到了热力学平衡. 本模拟所选用的弛豫时间为 200 ps, 热物性计算时间为 1000 ps, 部分热物性计算时间为 2000 ps (如热导率的求解). 之后使体系逐渐从 300 K 升温到 1000 K, 在升温的过程中采用 Nose-Hoover 调温, 温度阻尼系数设定为时间步长的 100 倍, 使系统的温度保持在设定值附近, 误差不超过目标温度的 10%. 每一次升温增幅为 100 K, 到熔点附近时将温度增幅改为 10—20 K, 进而能够

更准确地得到其相变过程中物质特性的变化,并在对应温度下进行动力学弛豫. 达到热力学平衡后,进行热物性的计算,输出热力学信息.

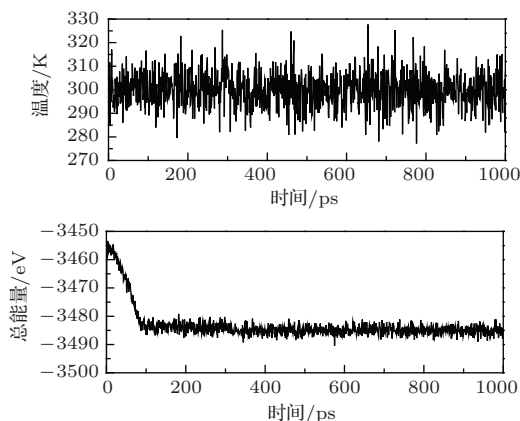


图2 弛豫过程中温度和能量的变化 (300 K)

Fig. 2. Energy and temperature fluctuations in relaxation (300 K).

2.2 热物性的计算

本文所使用的密度计算公式由密度的定义公式变形得到,其表达式如下:

$$m = \frac{NM}{N_A}, \quad (3)$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{NM}{N_A V}, \quad (4)$$

式中, m 表示系统的总质量, N 表示系统中的原子数, M 表示铝原子的摩尔质量, N_A 表示阿伏伽德罗常数, V 表示整个系统的体积. 需要注意的是,对纳米粒子物理量的统计可能存在统计误差,为了避免这种不必要的误差,对每次计算得到的密度取时间平均.

铝纳米颗粒的熔点通过能量-温度曲线以及比热容-温度曲线来确定^[21]. 纳米系统的势能、总能量在熔点附近会发生跳跃,能量突然增大,以此来判断纳米铝发生了相变. 但是由于发生相变时势能以及总能量的变化在一个温度区域内,所以无法得到铝纳米颗粒准确的相变温度. 因此,熔点的计算采用后一种方法,通过比热容-温度曲线来确定纳米铝的相变温度. 比热容的计算是通过系统总内能 $E(T)$ 对温度 T 求导并除以系统的总质量得到的,系统内能是温度的函数,

$$C_V = \frac{dE(T)}{mdT}. \quad (5)$$

计算热导率的方法有平衡态分子动力学模拟 (EMD) 与非平衡态分子动力学模拟. 本文采

用 EMD 计算热导率,具体方法是 Green-Kubo 方法^[22]. 用此方法前,所模拟的系统必须达到热力学平衡后方可进行下一步计算. 在系统平衡后,对整个系统施加微小的线性干扰,来计算热流自相关函数 $\langle J(0)J(t) \rangle$, 并利用 Green-Kubo 公式计算出热导率 κ . 表达热导率 κ 与热流自相关函数 $\langle J(0)J(t) \rangle$ 之间关系的 Green-Kubo 公式为^[22]

$$\kappa = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty \langle J(0)J(t) \rangle dt, \quad (6)$$

式中, V 表示系统的体积, k_B 表示玻尔兹曼常数, T 表示此时系统的温度, $\langle J(0)J(t) \rangle$ 表示热流自相关函数. 运用 (6) 式前务使系统达到平衡,在对时间进行积分计算热导率时,必须有足够长的时间使得最后的热流自相关函数 $\langle J(0)J(t) \rangle$ 收敛,以得到较为准确的热导率值.

3 结果与讨论

图 3(a) 所示为 1.6 nm 的铝纳米颗粒的密度随温度的变化. 初始温度为 300 K, 之后逐渐升温到 800 K. 在此过程中,铝纳米颗粒的密度呈线性单调递减. 图 3(b) 为 300 K 下铝纳米颗粒的密度随粒径的变化,可以看到当粒径在 0.8—1.6 nm 范围内时,

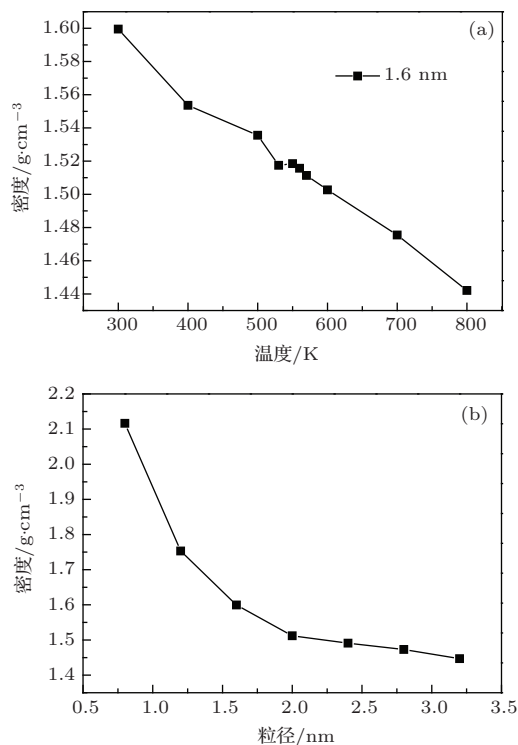


图3 (a) 密度随温度的变化; (b) 密度随粒径的变化 (300 K)
Fig. 3. (a) Density fluctuating with temperature; (b) density variations with grain size changing (300 K).

纳米铝的密度降低得较快, 在 1.6 nm 以后, 其密度的变化趋势变缓. 由于铝纳米颗粒的尺寸非常小, 其晶体的周期性边界条件受到破坏. 非晶态的铝纳米颗粒的各种材料特性的变化表现得与众不同. 团簇颗粒的表面积与直径的平方成正比, 其体积与直径的立方成正比, 故其比表面积 (表面积/体积) 与直径成反比. 对于纳米颗粒而言, 尺寸的减小导致其比表面积显著增加, 在表面层附近的原子密度变小, 表面能显著增加. 正是尺寸效应带来的影响, 使得铝纳米颗粒的密度比原来的普通铝块小得多. 在 300 K 下, 普通铝块的密度为 2.71 g/cm^3 , 而粒径 1.6 nm 纳米铝的密度为 1.60 g/cm^3 . 不同粒径下, 铝纳米颗粒的密度还与纳米材料的表面效应有关. 随着颗粒直径的变小, 比表面积将会显著增加, 所以铝纳米颗粒的粒径越小, 其表面效应越明显. 即当粒径为 0.8—1.6 nm 时, 密度下降得较快; 在粒径大于 1.6 nm 时, 密度的下降趋势减缓. 可见尺寸效应及表面对纳米材料的物理性质有显著的影响, 使得纳米材料的特性尤为突出.

与参考文献进行了对比, 如图 4 所示. 图 4(a) 为势能-温度曲线; 图 4(b) 为总能量-温度曲线. 在升温熔化的过程中, 可以看出在熔点附近, 无论是系统的势能还是总能量都发生了明显的跳跃, 即观察到了铝纳米颗粒相变的过程. 而在相变前后, 系统的势能和总能量均呈线性增长. 从图 4 可以得到铝纳米颗粒相变发生的温度范围, 观察发现粒径 0.8—3.2 nm 的铝纳米颗粒的熔点均低于普通铝块的熔点 (933 K).

为了得到铝纳米颗粒准确的熔点, 本文模拟了相变过程中铝纳米颗粒比热容的变化情况. 图 5 显示了 0.8—3.4 nm 粒径的铝纳米颗粒比热容随温度的变化. 从图 5 可以看出, 纳米铝的比热容在相变时发生了突变, 从而确定了其相变熔点. 在相变前后, 其比热容随温度变化不大, 基本稳定, 呈现平稳的状态. 如图 6 所示, 随着纳米粒径的增大, 铝纳米颗粒的熔点不断升高. 当铝纳米颗粒的粒径在 2.2—3.4 nm 时, 其熔点增幅减缓, 当粒径大于 3.4 nm 时, 仍处于递增趋势, 本文模拟的所有粒径的铝纳米颗粒的熔点均低于普通铝块的熔点, 此结果与文献 [23] 结果符合得较好, 本文中粒径 3.2 nm 的铝纳米颗粒的熔点为 617 K, 而文献 [23] 中其为 617 K. 当纳米铝的粒径大于 3.4 nm 时, 由文献 [24] 可得, 在 3.6—30 nm 这个较大的范围内, 铝纳米颗粒的熔点仍呈单调递增, 逐渐向普通铝块的熔点 (933 K) 靠近. 铝纳米颗粒的熔点低于普通铝块, 这个现象与尺寸效应理论一致. 由于尺寸效应的影响, 纳米材料的熔点随粒径的增大而增大, 并低于其块材的熔点. 产生这种现象也与纳米材料的表面效应有关. 在系统里的铝纳米颗粒总能量中, 由于表面活性原子增多, 表面能的比重显著上升. 前面介绍到团簇颗粒的比表面积与直径成反比. 随着铝纳米颗粒直径的变小, 团簇表面的原子数增多, 在整个团簇原子中所占的比例增大, 导致系统的表面能在总能量中所占的比例增大. 表面原子较活泼, 具有很高的活性, 较不稳定. 由于这种特殊原子的大量增加, 使得团簇的活性增大. 整个团簇处于不稳定的状态, 所以打破这种状态所需的能量 (即铝纳米颗粒熔化吸收的热量) 大幅减少, 比块材熔化所需的能量少得多, 故表现为铝纳米颗粒的熔点降低, 比普通铝块的熔点低得多. 从图 6 还可看出, 当铝纳米颗粒的粒径处于 2.2—3.2 nm 时, 其熔点并不是严格单调递增的. 从文献 [25] 中也可以发现这

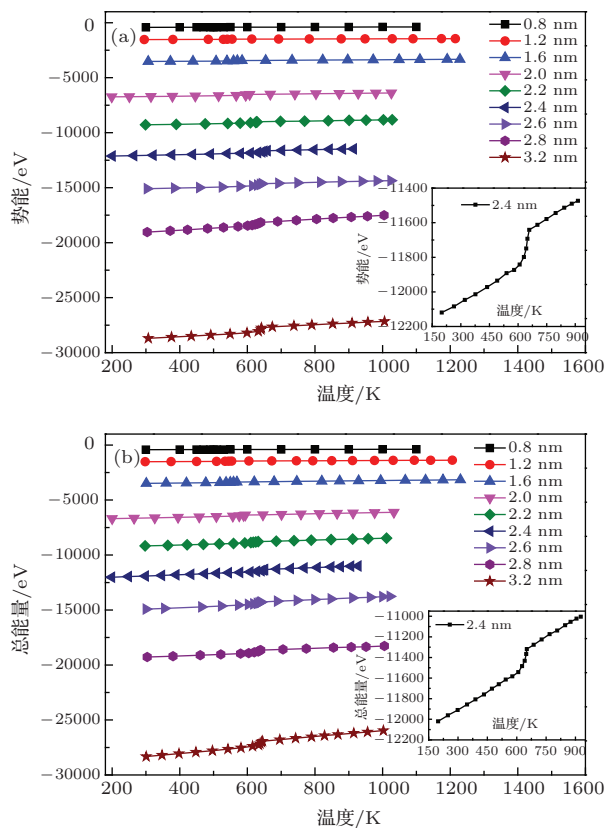


图 4 熔化过程中 (a) 势能和 (b) 总能量的温度曲线
Fig. 4. (a) Potential energy and (b) total energy changing in the process of melting.

下面对铝纳米颗粒相变行为进行研究, 模拟了不同粒径下其相变温度、熔点的变化情况, 并

一现象,随着纳米粒径的不断增大,其熔点的变化不是理想地一直增大,趋于933 K.然而,随着粒径的不断增大,铝纳米颗粒的熔点整体趋势是往宏观块材的熔点(933 K)靠近,符合物理事实.这是由于不同粒径的铝纳米颗粒在分子动力学过程中伴随着温度的升高,其内部晶格结构出现了不同程度的破坏,即存在缺陷.随着不同程度的晶格缺陷的产生,铝纳米团簇的表面能和总能量的比例发生了微小的变化,导致了粒径大的铝团簇熔点比粒径小的铝团簇熔点低.

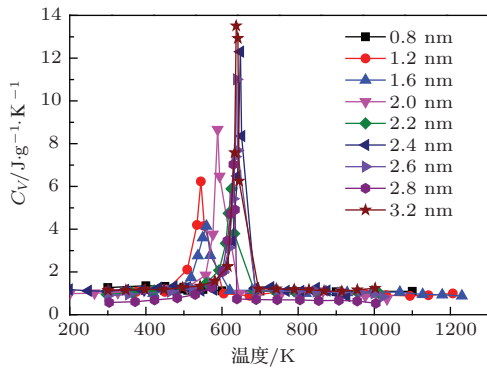


图5 (网刊彩色) C_V 随温度的变化

Fig. 5. (color online) C_V variations with temperature.

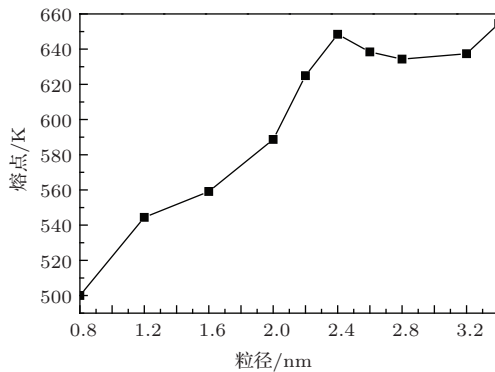


图6 熔点随粒径的变化

Fig. 6. Melting point variations with grain size.

本文还模拟了在纳米尺度下不同粒径对铝纳米颗粒热导率的影响.纳米金属的高导热性,除了其原子内部存在的大量自由电子所产生的电子导热外,还存在小部分由于晶格热振动所带来的声子导热.本文主要研究了纳米材料中声子对铝纳米颗粒热导率的贡献.图7(a)所示为粒径为1.6 nm, 300 K时归一化的热流自相关函数,归一化处理是指每个时间的热流自相关函数值除以初始时刻的热流自相关函数值.从图7(a)可以看出,归一化的热流自相关函数无限趋于0,这表明此归一化的热

流自相关函数已收敛.图7(b)所示为热导率随时间的积分曲线,该曲线随着时间的增大,缓慢地趋近于一个定值,即粒径为1.6 nm, 550 K时铝纳米颗粒的热导率(0.32 W/(m·K)).

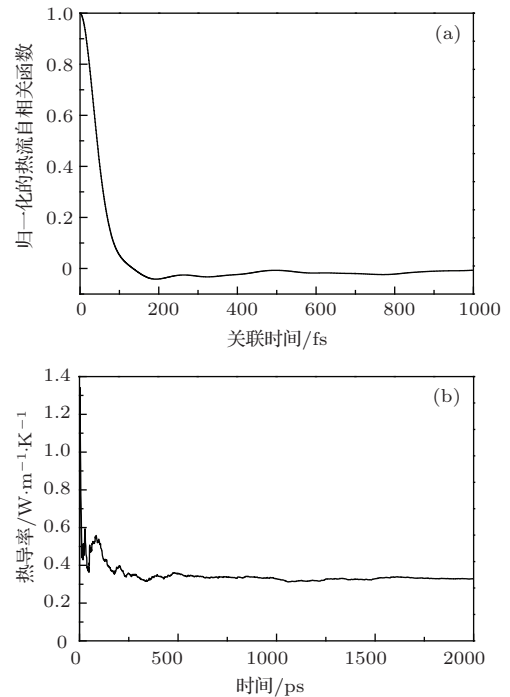


图7 1.6 nm, 550 K时的(a)热流自相关函数与(b)热导率随时间的积分函数

Fig. 7. (a) Normalized heat current autocorrelation function and (b) thermal conductivity as a function of integrated time at 1.6 nm, 550 K.

图8所示为粒径1.6和2.0 nm的铝纳米颗粒的热导率随温度的变化.从图8可见纳米铝的热导率随温度的升高呈现递减的状态,这一现象符合温度对热导率的影响规律.固体材料的热导率一般可以表示为[26]

$$\kappa = \frac{1}{3}C_v v l, \quad (7)$$

式中, κ 表示声子热导率, C_v 表示声子比热, v 表示声子的平均群速度, l 表示声子的平均自由程.随着温度的升高,声子比热 C_v 逐渐趋于一个常数,声子的平均群速度 v 由于介质的弹性模量在高温下降低而减小,并且声子的平均自由程 l 随着温度的升高而降低,逐渐趋于其最小值.由(7)式易得铝纳米颗粒的声子热导率随着温度的升高而降低.在温度升高的过程中,系统中的铝纳米颗粒发生了固液相变,1.6和2.0 nm的铝纳米颗粒的熔点分别为559和589 K.通过对比粒径为1.6和2.0 nm的铝纳米颗粒发现,铝纳米颗粒在发生固液相变后,其热导

率仍呈现递减趋势, 并且随温度变化趋于缓和, 这对基于铝纳米颗粒的高温金属相变材料的设计具有指导意义.

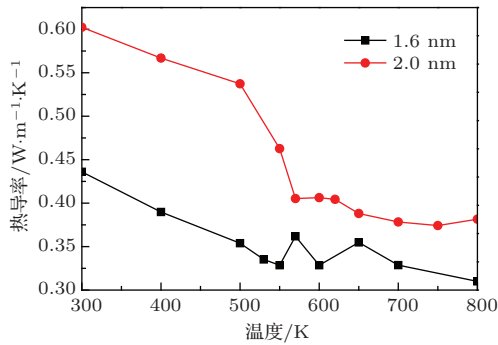


图8 热导率随温度的变化

Fig. 8. Thermal conductivity variations with temperature.

图9所示为铝纳米颗粒的声子热导率随粒径的变化. 从图9不难看出, 随着铝纳米颗粒粒径的增大, 其声子热导率呈线性单调递增, 这与Yuan和Jiang^[27]所得到的结果是一致的. 这是由于当材料的尺度下降到纳米量级时, 其传热的机理不再是传统的扩散方式, 而是基于受尺寸效应影响的弹道运输方式^[28]. 铝纳米颗粒的部分声子将不再经历散射的过程, 而是直接从一个边界运输到另一个边界, 其热导率具有明显的尺寸依赖性. 并且本模拟的铝纳米颗粒均为小尺度, 其声子平均自由程远远大于其粒径, 使得声子为完全弹道运输^[29], 其热导率随粒径的增大呈线性递增.

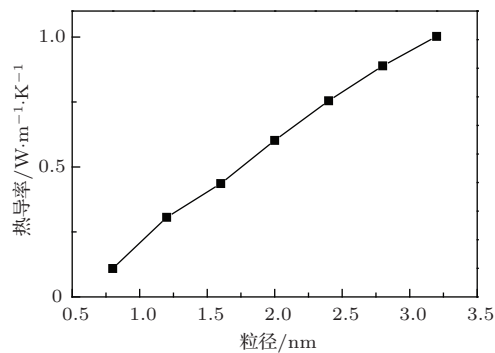


图9 热导率随粒径的变化 (300 K)

Fig. 9. Thermal conductivity variations with grain size (300 K).

4 结 论

本文利用分子动力学方法, 采用EAM对铝纳米颗粒的热物性及其相变行为进行了分子模拟, 主要结论如下.

1) 铝纳米颗粒的密度低于普通铝块的密度, 相同粒径的铝纳米颗粒的密度随着温度的升高而降低, 并且随着纳米颗粒粒径的增大, 其密度是单调递减的.

2) 由能量-温度曲线、比热容-温度曲线分析得到, 粒径为0.8—3.2 nm的铝纳米颗粒, 随着粒径的增大, 其熔点呈现单调递增, 但在粒径为2.2—3.2 nm时, 铝纳米颗粒的熔点增幅减缓. 这表明铝纳米颗粒由于受尺寸效应的影响, 熔点普遍低于块材 (933 K), 随着粒径的不断增大, 铝纳米颗粒的熔点逐渐升高, 但在此过程中并不是单调升高, 最终将趋于933 K.

3) 铝纳米颗粒的声子热导率随着温度的升高呈单调递减, 与金属热导率随温度变化的普遍规律一致. 不同粒径的铝纳米颗粒的热导率, 由于其传热方式不再是传统的扩散方式, 而是受尺寸效应影响的弹道方式, 伴随着其粒径的增大, 声子热导率呈线性单调递增.

本研究是对宏观实验方面铝纳米颗粒在相变及热物性探索的微观解释, 更进一步地说明了铝纳米颗粒良好的纳米材料特性, 对今后以铝纳米颗粒为相变材料的工作提供了参数设置与理论依据.

参考文献

- [1] Ge H, Li H, Mei S, Liu J 2013 *Renew Sust. Energy Rev.* **21** 331
- [2] Farid M M, Khudhair A M, Razack S A K, Al-Hallaj S 2004 *Energy Conv. Manage.* **45** 1597
- [3] Farkas D, Birchenall C E 1985 *Metall Trans. A* **16A** 323
- [4] Birchenall C E, Riechman A F 1980 *Metall Trans. A* **11A** 1415
- [5] Gleiter H 2000 *Acta Mater.* **48** 1
- [6] Lewis L J, Jensen P, Barrat J L 1997 *Phys. Rev. B* **56** 2248
- [7] Valkealahti S, Manninen M 1997 *J. Phys.: Condens. Matter* **9** 4041
- [8] Sankar N, Mathew N, Sobhan C B 2008 *Int. Commun. Heat Mass Trans.* **35** 867
- [9] Lewis L J, Jensen P, Combe N, Barrat J L 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16084
- [10] Taherkhania F, Akbarzadeh H, Abroshan H, Fortunelli A 2012 *Fluid Phase Equilib.* **335** 26
- [11] Yoshikawa T, Morita K 2003 *J. Electrochem. Soc.* **150** G465
- [12] Mench M M, Kuo K K, Yeh C L, Lu Y C 1998 *Combust. Sci. Technol.* **135** 269
- [13] DeSena J T, Kuo K K 1999 *J. Propul. Power* **15** 794
- [14] Mettawee E B S, Assassa G M R 2007 *Sol. Energy* **81** 839

- [15] Levchenko E V, Evteev A V, Löwisch G G, Belova I V, Murch G E 2012 *Intermetallics* **22** 193
- [16] Puri P, Yang V 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 11776
- [17] Daw M S, Baskes M I 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [18] Mendeleev M I, Han S, Srolovitz D J, Ackland G J, Sun D Y, Asta M 2003 *Philos. Mag.* **83** 3977
- [19] Zhou X W, Wadley H N G, Johnson R A, Larson D J, Tabat N, Cerezo A, Petford-long A K, Smith G D W, Clifton P H, Martens R L, Kelly T F 2001 *Acta Mater.* **49** 4005
- [20] Foiles S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [21] Feng D L, Feng Y H, Zhang X X 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 083602 (in Chinese) [冯黛丽, 冯妍卉, 张欣欣 2013 物理学报 **62** 083602]
- [22] Schelling P K, Phillpot S R, Keblinski P 2002 *Phys. Rev. B* **65** 144306
- [23] Alavi S, Thompson D L 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 1518
- [24] Lai S L, Carlsson J R A, Allen L H 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1098
- [25] Sun J, Simon S L 2007 *Thermochim. Acta* **463** 32
- [26] Huang C L, Feng Y H, Zhang X X, Li J, Wang G, Chou A H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 026501 (in Chinese) [黄丛亮, 冯妍卉, 张欣欣, 李静, 王戈, 俞爱辉 2013 物理学报 **62** 026501]
- [27] Yuan S P, Jiang P X 2004 *Int. J. Thermophys.* **27** 581
- [28] Hua Y C, Cao B Y 2014 *Int. J. Heat Mass Transfer* **78** 755
- [29] Hua Y C, Dong Y, Cao B Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 244401 (in Chinese) [华钰超, 董源, 曹炳阳 2013 物理学报 **62** 244401]

Molecular dynamics simulation of the thermophysical properties and phase change behaviors of aluminum nanoparticles*

Lin Chang-Peng Liu Xin-Jian Rao Zhong-Hao[†]

(School of Electric Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(Received 9 October 2014; revised manuscript received 4 December 2014)

Abstract

With the development of energy storage technology, phase change materials which can be used to store thermal energy have received much attention in recent years. The nano-metallic materials are universally used as phase change materials due to their many desirable thermophysical properties. In this paper, the molecular dynamics simulation method is adopted to simulate the variations of melting point, density and phonon thermal conductivity of the nano aluminum with grain size ranging from 0.8 nm to 3.2 nm. The variations of density, specific heat capacity and phonon thermal conductivity with temperature of aluminum nanoparticles at a grain size of 1.6 nm are also studied. By using the embedded-atom potential, the thermophysical properties and phase change behaviors of aluminum nanoparticles are stimulated. The phase transition temperature of aluminum nanoparticles is studied based on the energy-temperature curve and the specific heat capacity-temperature curve. The surface energy theory and the size effect theory are applied to the analysis of the variation of the melting point of the aluminum nanoparticles, and the results show that the melting point increases as grain size augments, and it increases slowly when its grain size is between 2.2 nm and 3.2 nm but still holds the trend of increase. In order to obtain accurate thermal conductivity, the Green-Kubo method is adopted to calculate the phonon thermal conductivity of aluminum nanoparticle. As the grain size of aluminum nanoparticles increases, its density monotonically decreases, and the thermal conductivity monotonically increases linearly, which is in line with the theory of phonon. Similarly, with the increase of temperature, the density and thermal conductivity of aluminum nanoparticles of 1.6 nm in grain size both decrease. Moreover, the density of aluminum nanoparticle is generally lower than that of its bulk material. The study also shows that the heat transfer manner of aluminum nanoparticle is based on ballistic-diffusive heat conduction instead of the traditional diffusive heat conduction when it is in a nanoscale. The simulation studies the thermophysical properties of nanoparticles from the atomic perspective, and is of significance for guiding the design of the phase change materials based on the aluminum nanoparticles for thermal energy storage.

Keywords: aluminum nanoparticles, phase change of metal, thermal physical property, molecular dynamics

PACS: 36.40.Ei, 61.46.-w, 64.70.D-, 31.15.xv

DOI: 10.7498/aps.64.083601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U1407125) and the Young Scientists Fund of the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20140190).

[†] Corresponding author. E-mail: raozhonghao@cumt.edu.cn