

相变材料热物理性质的分子动力学模拟*

饶中浩 汪双凤[†] 张艳来 彭飞飞 蔡颂恒

(华南理工大学化学与化工学院, 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 广州 510640)

(2012年8月23日收到; 2012年10月8日收到修改稿)

为从微观尺度探寻相变材料的热物性变化机理, 本文采用分子动力学的方法, 构建了由正二十二烷组成的无定形结构的相变材料体系, 采用周期性边界条件以及 COMPASS 力场对相变材料的比热以及导热系数进行了模拟, 并对纯正二十二烷进行了 DSC 测试. 结果表明, 模拟所得的相变材料热容与文献实验值的偏差是 6.5%, 熔点与 DSC 实验值的偏差是 0.98%. 当温度为 288—318 K 时, 相变材料的导热系数在 $0.1\text{--}0.4\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 范围内波动, 且随着压力增大略呈下降趋势.

关键词: 扩散系数, 比热, 导热系数, 分子动力学

PACS: 66.30.Xj, 31.15.xv

DOI: 10.7498/aps.62.056601

1 引言

在能源短缺和环境污染的双重压力下, 节能减排日益重要. 因具有潜热大等优点, 相变材料在建筑节能、太阳能储存、蓄冷、电池热管理等领域的研究已越来越受重视^[1,2]. 由于综合性能好, 石蜡(主要成分是直链烷烃)已被广泛用作定形相变材料以及各种微纳米胶囊相变材料的基材或芯材. 近年来, 围绕着烷烃类相变材料的制备、表征以及传热强化等工作, 无论是实验研究, 还是数值模拟, 均取得较大进展. 对相变材料热物性的研究, 如相变温度、潜热, 导热系数等, 目前主要采用实验的方法, 采用如差示扫描量热仪以及导热系数测试仪等, 其主要缺点是设备昂贵, 不宜普遍. 另外, 对于二元或多元复合相变材料, 某些热物性测试时, 样品用量仅为毫克级, 因分散不均等带来的误差较难避免. 因此, 有必要从相变材料的机理出发, 采用计算的办法获得热物性参数, 进而指导材料设计.

分子动力学方法作为有效的材料微观分析手段, 在材料的热物性研究方面, 已经取得较大进展, 如金属纳米颗粒的等温晶化过程^[3]、纳米线的熔化行为^[4]以及某些纳米材料的热导率的分子动力

学模拟等^[5]. 随着分子动力学方法的发展, 在烷烃类相变材料的微观研究方面, 已经出现一些有意义的探索. 殷开梁等^[6]曾采用分子动力学模拟的方法, 计算了正十六烷体系的热容和自扩散系数并据此得到了正十六烷的凝点. 刘朝等^[7]也根据分子动力学的模拟结果, 结合体系自扩散系数和比体积随温度的突变关系, 获得了十七烷、十五烷以及不同比例的二元混合体系的相变温度. 在我们的前期研究工作^[8]中, 以正十九烷为相变材料, 对其在高压环境下的融化与凝固行为均进行了分子动力学模拟. 在相变材料的应用中, 相变温度、比热、导热系数等都是重要的热物性参数, 但由于相变材料在相变前后受温度、压力等的影响较大, 因此, 采用分子动力学的方法对相变材料的比热和导热系数进行分析的工作目前并未见报道. 本文以电动汽车动力电池热管理相变材料($T_m: 35\text{--}45\text{ }^\circ\text{C}$)为背景, 构建了基于正二十二烷的相变材料分子体系, 对相变材料的相变温度、比热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

采用经典分子动力学的方法进行模拟. 相变

* 国家自然科学基金(批准号: 51276068)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: sfwang@scut.edu.cn

材料分子体系由 20 条正二十二烷分子链构成, 结构为无定形结构, 采用立方盒子以及周期性边界条件. 首先用 Smart Minimizer 方法对正二十二烷分子链进行能量最小化. 对正二十二烷体系进行 5000 步的能量优化后, 紧接着进行退火处理. 体系从 280 K 被加热到 380 K, 然后又冷却至 280 K, 温度间隔为 20 K, 在常压下每个温度进行 10 ps 的 N (粒子数), P (压力), T (温度) 系综的动力学模拟, 进行 5 次循环, 退火处理总时间为 500 ps. 退火处理时体系能量与密度变化情况如图 1 所示. 通过退火处理, 逐步消除体系的不稳定构象. 紧接着在 N, V (体积), T 系综下进行 100 ps 的动力学模拟. 在经历多次松弛后, 基于正二十二烷的相变材料体系空间结构趋于平衡. 在上述平衡处理过程中, 分别采用 Andersen^[9] 法和 Berendsen^[10] 法控制温度和压力. 各分子初始速度按 Maxwell 分布取样, 求解采用 Verlet velocity^[11] 算法, 范德华和静电作用分别采用 Atom^[12] 和 Ewald^[13] 方法. 时间步长为 1 fs. 力场采用 COMPASS 力场^[14]. 模拟主要采用 Materials Studio (MS)^[15] 软件包中 Amorphous, Forcite 以及 Discover 模块.

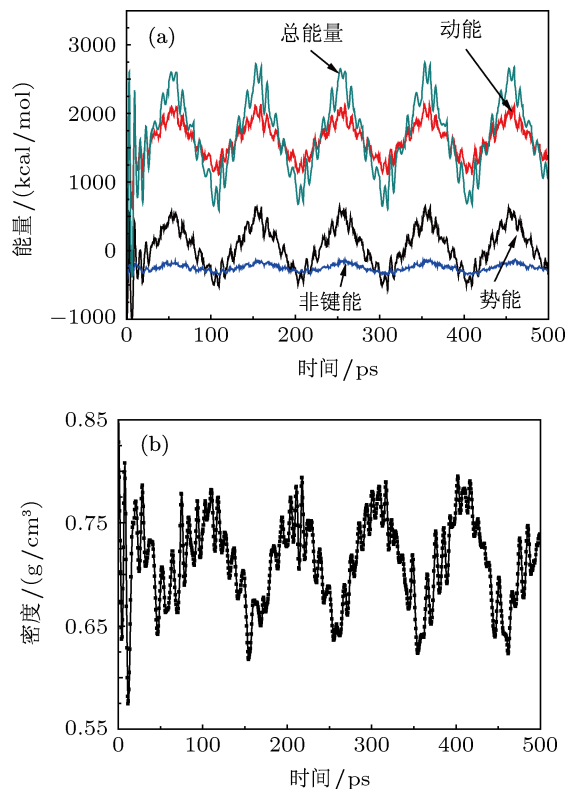


图 1 退火处理时能量与密度变化

体系平衡后, 在 NPT 系综, 温度控制分别

采用 Nosé-Hoover^[16] 热浴法、Velocity Scale 法、Andersen 法和 Berendsen 法, 压力控制分别采用 Parrinello-Rahman 法、Andersen 法和 Berendsen 法, 常温常压下分别进行 1000 ps 的动力学模拟. 根据动力学模拟结果, 分析出适用于正二十二烷的控温和控压方法, 然后分别对体系进行从 283 K 到 328 K 的升温模拟, 温度间隔为 5 K, 每个温度下的模拟时间为 500 ps. 另外, 为研究压力对相变材料热导率的影响, 在室温下分别对体系进行 0.1 MPa 至 0.5 MPa 的动力学模拟, 压力间隔为 0.1 MPa, 每个压力下的模拟时间为 500 ps, 每个压力下分别计算三次. 所有计算每 1 ps 采集一次数据.

3 结果与讨论

3.1 相变材料比热模拟以及 DSC 实验

在进行分子动力学模拟时, 不管是 NVT 还是 NPT 系综, 都需要对体系的温度和压力进行控制. Velocity Scale 法是一种非真实的物理效应, 但可以使系统很快达到平衡; Berendsen 法是通过系统和恒温槽进行热交换来控制温度, 方法简单, 应用方便; Andersen 法是一个随机方法, 所产生的动力学是非物理的, 不适合于研究体系的动力学性质, 如扩散系数; 而 Nosé-Hoover 方法具有一定的物理依据, 可以较真实地反映体系的动力学过程^[17]. 在压力控制上, Parrinello-Rahman 方法既允许原胞体积改变而且能使所模拟原胞的形状发生改变, Andersen 法允许体系的体积发生改变, Berendsen 法时体积的变化可以是各向同性也可以是各向异性的. 采用不同的控温控压方法时, 相变材料体系的均方位移 (MSD) 曲线以及密度如图 2 所示, 其中 T-N, T-V, T-A, T-B 分别表示控温 (T) 所采用的方法为 Nosé-Hoover, Velocity Scale, Andersen, Berendsen 法, P-P, P-A, P-B 分别表示控压 (P) 所采用的方法为 Parrinello-Rahman, Andersen, Berendsen 法. 由图 2(a) 不难看出, 采用 Nosé-Hoover 法控温、Berendsen 法控压时, 体系的 MSD 曲线较为平滑. 根据密度变化 (图 2(b)), 对比文献 [18] 给出的实验值 ($0.7944 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 采用 Nosé-Hoover 法控温、Berendsen 法控压时, 分子动力学模拟所得的密度 ($0.7954 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 与实验值较为接近, 其计算误差最小且小于 1%. 因此, 结合 Nosé-Hoover 法控温、Berendsen 法控压的机理, 说明此时动力学计

算能真实的反映相变材料的物理过程.

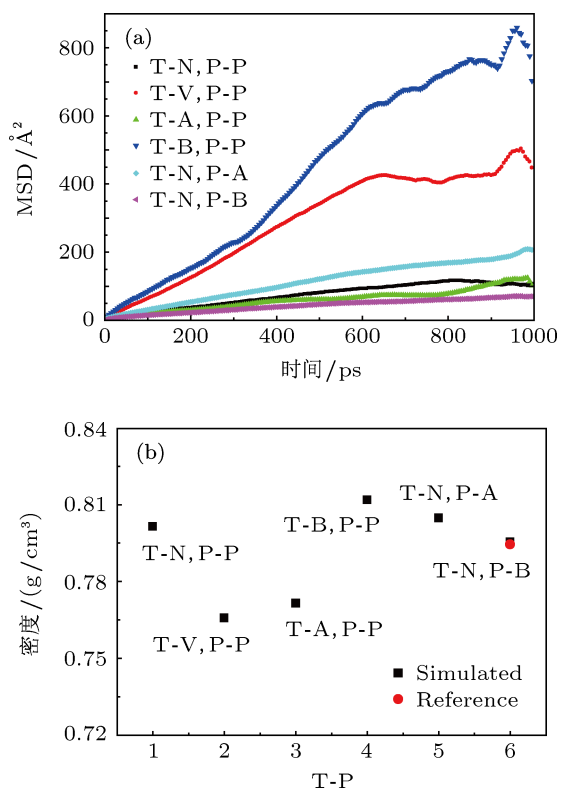


图2 不同控温控压时 MSD 曲线与密度

相变材料的定压比热容 C_p 可由 (1) 式^[15] 计算. 当体系处于单一相时, 热容是温度的单值函数. 当体系发生相变时, 相变材料的 C_p 也会发生突变. 因此, 分子动力学模拟的 C_p 发生变化可用来判断相变材料相变行为的发生. 模拟所得的不同温度下相变材料的 C_p 如图 3(a) 所示. 文献 [19] 里给出了正二十二烷在 299 K 时的 C_p 值为 $563.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 本文中计算所得的相变材料在 298 K 时的 C_p 值为 $598.54 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ($1.767 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), 偏差约为 6.5%. 根据相变材料热容的变化, 可得出相变材料的相变温度为 310.73 K, 由于模拟采用升温模式, 相变温度可认为是熔点. 为得出模拟结值与实验值的误差, 采用差示扫描量热仪 (STA449C, NETZSCH) 对正二十二烷 (GR, 99%) 进行了 DSC 测试, 测试温度从 0°C 度至 80°C , 升温速率 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 测试在氮气气氛下进行, 结果如图 3(b) 所示. 根据实验结果, 相变材料的熔点是 40.67°C (313.82 K), 根据开氏温标, 模拟值与实验值的偏差是 0.98%. 因此, 可以认为, 进行分子动力学计算时所采用的力场以及温度与压力控制方法适用于烷烃类相变材料.

$$C_p = \frac{1}{k_B T^2} \langle \delta(E_K + U + pv)^2 \rangle, \quad (1)$$

式中, k_B 代表玻尔兹曼常数, T 代表温度, E_K, U 分别代表动能和势能, p, v 分别代表系统压力和体积, $\langle \rangle$ 代表系综平均.

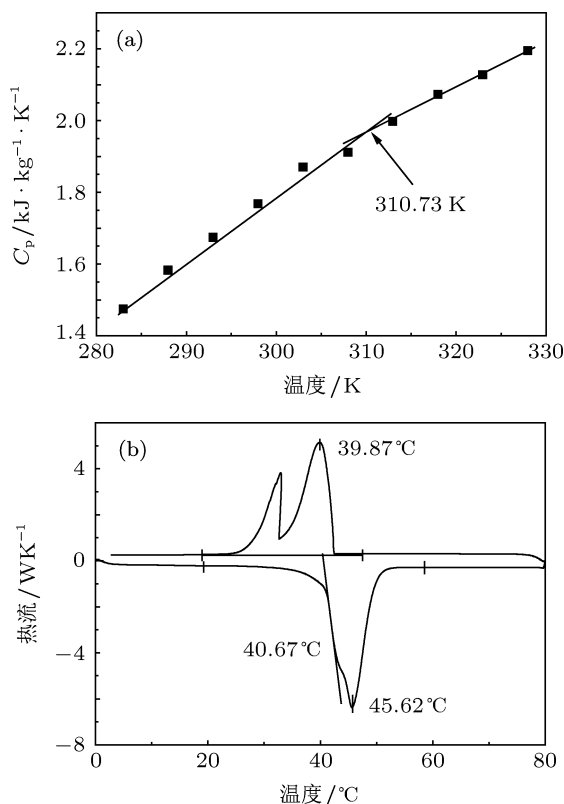


图3 相变材料的比热与 DSC 曲线

3.2 相变材料的导热系数

体系内各粒子的扩散行为可以用自扩散系数 D 来表示, 在分子动力学中, 自扩散系数的值可通过 (2) 式^[6] 求得. 自扩散系数 D 与均方位移 MSD 之间转换关系为 $D = 1/6k_{\text{MSD}}$, 其中 k_{MSD} 表示 MSD 曲线的斜率. 图 4 分别给出了相变材料体系不同温度下的 MSD 曲线以及导热系数变化情况. 当体系温度分别为 283 K, 288 K, 293 K, 298 K, 303 K, 308 K, 313 K, 318 K, 323 K, 328 K 时, 计算所得的相应的导热系数分别 $0.06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0.12 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0.11 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0.23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0.33 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0.37 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0.23 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0.24 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0.52 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, $0.49 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 文献 [20, 21] 中给出的石蜡类相变材料的导热系数范围为 $0.1\text{--}0.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 因此, 当温度介于 288—318 K 时, 可以认为分子动力学计算出来的导热系数接近于宏观实验数据范围, 其计算结果是有意义的. 另外, 由于分子动力学是基于统计力学进行数据分析, 因此, 更为精确的

计算,一方面需要改进力场,另一方面,需要更大的体系与模拟时间.

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle. \quad (2)$$

式中, N 代表原子数, r_i 代表第 i 个粒子的位置向量.

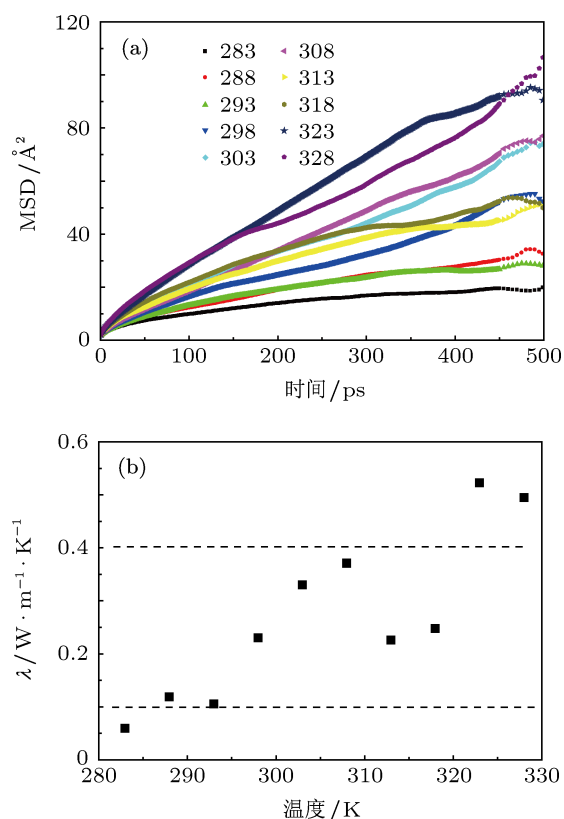


图4 相变材料的 MSD 与导热系数

对于烷烃,压力对其导热系数的变化也有较大影响.文献[20]给出了几种常温下呈液态的烷烃的导热系数从0.1 MPa至250 MPa压力下的导热系数变化,其结果表明,随着压力增大,烷烃的导热系数增加.对于正二十二烷,常温下呈固态的相变材料体系,其自扩散系数与导热系数随压力的变化趋势如图5所示.当压力为0.1 MPa时,三次计算所得的导热系数分别为 $0.233 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, $0.216 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, $0.228 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$; 0.5 MPa时,导热系数分别为 $0.150 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, $0.136 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$, $0.186 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$. 根据多次计算获取的不同压力下的数据分布不难看出,随着体系压力增加,自扩散系数和导热系数均呈小幅度的下降趋势.其原因是压力的增加限制了正二十二烷分子链条的拉伸、扭转等.另一方面,当压力增加至0.5 MPa时,相变材料的导热系数降幅不大,在实际应用时,因密封

而引起的相变材料体系内压力变化对相变材料导热性能的影响不显著.此外,采用分子动力学的方法计算相变材料体系的工作目前仍有许多技术难点,尤其是相变材料相变过程中,相变潜热的数学体现仍有待完善,而与之密不可分的导热系数因为影响其精准性的变量更多,其微观机理的探讨以及开发合适的力场,甚为必要.

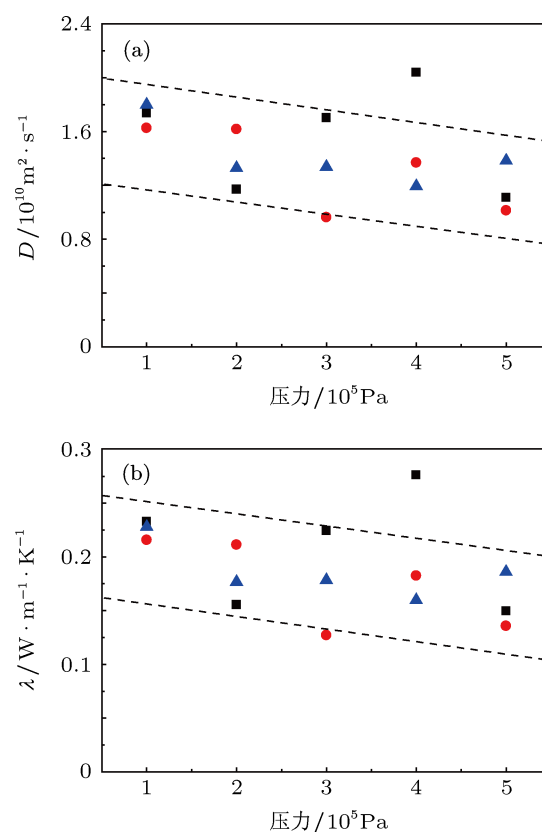


图5 不同压力下的自扩散系数与导热系数

4 结论

构建了由正二十二烷构成的无定形相变材料体系,在COMPASS力场和NPT系综下,结合周期性边界条件,采用分子动力学的方法对相变材料的热物性进行了模拟分析,主要结论如下:

1. 模拟所得的相变材料定压比热容 C_p 与文献中实验值的偏差约为6.5%,相变材料熔点与DSC实验值偏差为0.98%.

2. 当温度为288—318 K时,相变材料导热系数的模拟值介于 $0.1—0.4 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$,与文献中实验值的波动范围相符合.

3. 由于压力的增加限制了正二十二烷分子链条的拉伸、扭转等,模拟所得的相变材料导热系数

随着压力的增加而略有降低.

总之, 分子动力学的方法作为微观分析手段, 用来研究物质的宏观性质, 进展较快. 由于相变材料在储能方面的优势, 采用分子动力学的方法对其

物理性质进行研究, 将会更受重视, 同时, 由于相变材料相变过程的特殊性, 开发适用于相变材料的力场意义重大.

-
- [1] Rao Z H, Wang S F, Zhang Z G 2012 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **16** 3136
- [2] Rao Z H, Wang S F, Zhang G Q 2011 *Energy Convers. Manage.* **52** 3408
- [3] Chen Q, Wang S Y, Sun M H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 146101 (in Chinese) [陈青, 王淑英, 孙民华 2012 物理学报 **61** 146101]
- [4] Xia D, Wang X Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 130510 (in Chinese) [夏冬, 王新强 2012 物理学报 **61** 130510]
- [5] Yang P, Wu Y S, Xu H F, Xu X X, Zhang L Q, Li P 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 066601 (in Chinese) [杨平, 吴勇胜, 许海锋, 许鲜欣, 张立强, 李培 2011 物理学报 **60** 066601]
- [6] Yin K L, Xu D J, Xia Q, Ye Y J, Wu G Y, Chen C L 2004 *Acta Phys. Chim. Sin.* **20** 302 (in Chinese) [殷开梁, 徐端钧, 夏庆, 叶雅静, 郇国英, 陈正隆 2004 物理化学学报 **20** 302]
- [7] Que Y, Liu C, Chen Q Y 2010 *Mat. Rev.* **24** 77 (in Chinese) [阙燧, 刘朝, 陈秋阳 2010 材料导报 **24** 77]
- [8] Rao Z H, Wang S F, Zhang Y L 2012 *Phase Transitions* **85** 400
- [9] Andersen H C 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 2384
- [10] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, DiNola A, Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [11] Allen M P, Tildesley D J 1987 *Clarendon Press* (Oxford) p78
- [12] Karasawa N, Goddard W A 1992 *Macromolecules* **25** 7268
- [13] Eward P P 1921 *Ann. Phys.* **369** 253
- [14] Sun H 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 7338
- [15] Accelrys Software Inc 2010 *Materials Studio Release Notes, Release 5.5, San Diego: Accelrys Software Inc.*
- [16] Nosé S 1991 *Prog. Theor. Phys. Suppl.* **103** 1
- [17] Gao Y F 2011 *Ph. D. Dissertation* (Shanghai: East China Normal University) (in Chinese) [高玉凤 2011 博士学位论文 (上海: 华东师范大学)]
- [18] West R C 1977 *Handbook of Chemistry and Physics* (58th ed.) (CRC Press)
- [19] Tanaka Y, Itani Y, Kubota H, Makita T 1988 *Int. J. Thermophys* **9** 331
- [20] Rao Y, Lin G, Luo Y, Chen S, Wang L 2007 *Heat Transfer-Asian Research* **36** 28
- [21] Sari A, Karaipekli A 2007 *Appl. Therm. Eng.* **27** 1271

Molecular dynamics simulation of the thermophysical properties of phase change material*

Rao Zhong-Hao Wang Shuang-Feng[†] Zhang Yan-Lai
Peng Fei-Fei Cai Song-Heng

(Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation of the Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

(Received 23 August 2012; revised manuscript received 8 October 2012)

Abstract

The phase change material (PCM), which is based on straight-chain alkanes, has received more and more attention for thermal management. To explore the mechanism of the thermal property of PCM from the microscopic scale, the molecular model of the PCM which consists of n-dodecane with amorphous structure is established in this study. The molecular dynamics (MD) simulation is performed with periodic boundary conditions and COMPASS force field. The melting temperature of n-dodecane is also determined by differential scanning calorimeter (DSC). The results show that the deviation of the isobaric heat capacity of the n-dodecane based PCM by MD method from the perviously reported value is 6.5%. The deviation of the simulated melting temperature of the PCM from the value from the DSC analysis is 7.6%. The simulated thermal conductivity of the PCM shows a slightly decreasing trend with pressure increasing, in a range of 0.1—0.4 W·m⁻¹·K⁻¹.

Keywords: diffusion coefficient, specific heat capacity, thermal conductivity, molecular dynamics

PACS: 66.30.Xj, 31.15.xv

DOI: 10.7498/aps.62.056601

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51276068).

[†] Corresponding author. E-mail: sfwang@scut.edu.cn