

介孔内太阳盐凝固特性的尺度效应和结构效应分析

毛蕊 杨启容 李昭莹 闫晨宣 何卓亚

Influence of mesoporous size and structure on heat transport characteristics of mixed nitrate

Mao Rui Yang Qi-Rong Li Zhao-Ying Yan Chen-Xuan He Zhuo-Ya

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 110503 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212388

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212388>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

介孔尺度及结构对混合硝酸盐热输运特性的影响

Influence of mesoporous size and structure on heat transport characteristics of mixed nitrate

物理学报. 2022, 71(3): 030503 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211276>

双电子传输层结构硫硒化锑太阳电池的界面特性优化

Optimization of interfacial characteristics of antimony sulfide selenide solar cells with double electron transport layer structure

物理学报. 2022, 71(3): 038802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211525>

基于密度泛函理论的外电场下盐交联聚乙烯分子的结构及其特性

Molecular structure and properties of salt cross-linked polyethylene under external electric field based on density functional theory

物理学报. 2018, 67(18): 183101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180808>

旋涡声散射的空间尺度特性数值研究

Numerical study on spatial scale characteristics of sound scattering by a static isentropic vortex

物理学报. 2021, 70(19): 194302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202232>

柱状石墨烯膜反渗透滤盐特性及机理

Reverse osmotic characteristics and mechanism of pillared graphene membranes for water desalination

物理学报. 2021, 70(9): 098201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201764>

微尺度下 N_2O_2 电晕放电的动态特性二维仿真

Two-dimensional simulation of dynamic characteristics of N_2O_2 corona discharge at micro scale

物理学报. 2020, 69(16): 165202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200095>

介孔内太阳盐凝固特性的尺度效应和结构效应分析*

毛蕊¹⁾ 杨启容^{1)†} 李昭莹¹⁾²⁾³⁾ 闫晨宣¹⁾²⁾ 何卓亚¹⁾

1) (青岛大学机电工程学院, 青岛 266071)

2) (青岛大学生物多糖纤维成形与生态纺织国家重点实验室, 青岛 266071)

3) (中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 青岛 266101)

(2021 年 12 月 25 日收到; 2022 年 2 月 10 日收到修改稿)

采用分子动力学方法模拟介孔尺度和结构对太阳盐凝固特性的影响. 使用 Material Studio 软件分别建立不同尺度、两种结构的混合硝酸盐模型, 模型通过 Lammmps 进行模拟计算, 总结凝固点、过冷度、相变潜热随尺度和结构的变化规律, 利用径向分布函数、势能-温度曲线、吉布斯自由能等表征参量对介孔内太阳盐凝固特性的微观机理进行分析. 结果表明, 太阳盐的凝固点随着纳米孔尺度的增大先增大后减小最终趋于稳定, 相同尺度下纳米线结构的凝固点高于纳米颗粒的凝固点. 太阳盐的过冷度整体呈现随介孔尺度增大而减小的规律, 但有反常增加现象. 两种不同结构下, 太阳盐凝固焓随着尺度增大均逐渐增大, 且纳米线结构较纳米粒子结构在相同尺度下提高了 30%—37%.

关键词: 太阳盐, 尺度, 过冷度, 凝固特性

PACS: 05.70.-a, 31.15.at, 61.30.Cz, 61.66.Fn

DOI: 10.7498/aps.71.20212388

1 引言

近年来利用熔盐进行太阳能光热发电取得较大进展, solar salt(60%NaNO₃+40%KNO₃, 质量含量)即太阳盐, 是当前太阳能电站中最普及的两种熔盐介质之一. 然而其导热性能较低、易泄漏、过冷度等问题影响了太阳能的利用效率^[1-4]. 目前通常借助多孔载体的毛细作用力、表面张力等作用将熔盐牢固束缚在多孔载体中, 由于多孔载体本身所具有的特异性, 可将高导热性、阻燃性引入复合相变材料^[5].

随着纳米科技的发展, 介孔(2—50 nm)材料成为纳米领域的研究热点. 大量实验数据证明, 由于相变材料的相变行为及分子运动受约束效应的

影响, 微纳多孔形状稳定复合相变材料(composite phase change material, CPCM)的热物理参数(如熔点、凝固点、熔化焓、凝固焓)与宏观体积的热物理参数有显著不同^[6-11]. 因此, 对介孔复合相变材料中相变材料(phase change material, PCM)纳米限域内的相变特性进行研究极具深远的意义与实用价值.

Lewis 等^[12]通过金颗粒熔化和凝固的分子动力学方法(molecular dynamics, MD)模拟, 发现熔点和凝固点不一致, 凝固过程发生了滞后. 毋志民和王新强^[13]发现铜离子的熔点和凝固点关于尺度线性增长, 且凝固点滞后. Alavi 和 Thompson^[14]测定了铝原子熔点随有效纳米颗粒半径的变化, 双稳态区域中纳米颗粒的势能在与固相和液相相对应的值之间交替. 以上表明, 纳米颗粒的熔凝特

* 青岛大学青年卓越科研启动经费(批准号: QDPYHT-5-065)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luyingyi125@163.com

性存在尺度效应且具有明显的过冷现象.

Kang 和 Hwang^[15] 对铜纳米线的研究发现其熔点与各晶面上每层原子数量呈线性关系. Wen 等^[16] 研究镍纳米线时发现其熔点与线径倒数线性相关. 可见, 纳米尺度下, 纳米线与纳米颗粒的熔凝规律不同, 结构与熔凝特性具有明显关联.

Goitandia 等^[17] 分析了从微孔隙 (>0.6 nm) 到大孔隙 (<200 μm), 以丁基和脂肪酸的共晶混合物作为 PCM, 研究不同孔大小的硅基材对 PCM 过冷度的影响, 结果表明硅的纳米约束使 PCM 过冷度提高了 1—6 $^{\circ}\text{C}$. Kota 等^[18] 研究了赤藓糖醇 (erythritol, ET) 在三种不同孔径 (7.5, 8.3 nm 和 9.2 nm) 的二维介孔二氧化硅内及其周围的结晶行为, 结果表明 ET 相变可以由微约束的不同孔径来控制. Zou 等^[19] 报道, 随着膨胀石墨 (expanded graphite, EG) 网格的增加, 过冷变得严重, 因为 EG 网格可能会影响改性 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的性能. 以上研究表明, 基材孔径将影响 CPCM 的热性能.

综上所述, 当前限域内相变材料的相变特性研究多集中在金属和有机物, 而中高温研究领域内熔融盐相变材料应用广泛^[20], 但是熔融盐限域内相变特性研究多有不足. 因此, 研究纳米多孔基材的孔径、孔结构以及基材界面对太阳盐凝固过程的影响规律, 对于指导 CPCM 的制备至关重要.

本文采用 MD 模拟方法^[21], 探究介孔的尺度和结构对太阳盐凝固特性的影响. 使用 Material Studio 软件分别建立不同尺度、两种结构的混合硝酸盐模型, 模型通过 Lammps 进行模拟计算, 总结凝固点、过冷度、相变潜热随尺度和结构的变化规律, 利用径向分布函数 (radial distribution function, RDF)、势能-温度曲线、吉布斯自由能等表征参数对太阳盐凝固特性的微观机理进行分析.

2 模拟

2.1 模型建立

在 Materials Studio(MS) 软件中构建硝酸盐分子模型, 如图 1 所示, 并将 NaNO_3 和 KNO_3 以质量比为 6:4 进行混合, 构建太阳盐 (solar salt) 模型. 通过成比例增减分子数建立不同尺度下的太阳盐模型, 如图 2(a)—(f) 所示, 依次为 460, 920, 1380, 1840, 2300, 2760 分子数的太阳盐模型, 尺度范围为 5—10 nm, 其中各原子数量见表 1, 5520

和 11040 分子数太阳盐尺度为 12 nm 和 15 nm, 将自由状态下模拟盒子内的模型设定为纳米孔内的太阳盐模型. 拉伸为长方形晶胞的模型设定为纳米线太阳盐, 分子数为 460 和 920, 如图 2(g), (h) 所示.

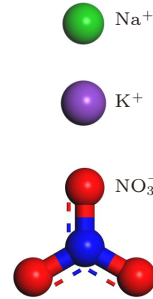


图 1 NaNO_3 和 KNO_3
Fig. 1. NaNO_3 and KNO_3 .

表 1 太阳盐 ($w(\text{NaNO}_3):w(\text{KNO}_3) = 6:4$) 中 NaNO_3 和 KNO_3 的离子数^[22]

Table 1. Ion numbers of NaNO_3 and KNO_3 in solar salts ($w(\text{NaNO}_3):w(\text{KNO}_3) = 6:4$)^[22].

离子数	种类				尺度/nm
	Na^+	K^+	N^-	O^{2-}	
460	60	32	92	276	5
920	120	64	184	552	6—7
1380	180	96	276	828	7—8
1840	240	128	368	1104	8
2300	300	160	460	1380	9—10
2760	360	192	552	1656	10

2.2 模拟方法

Anagnostopoulos 等^[23] 验证太阳盐在改进后的 Lennard-Jones(L-J) 势函数下较 Buckingham 势函数结果更优, 因此本模拟采用改进后带极性的 L-J 势函数描述硝酸盐内部原子间相互作用, 参数如表 2 所示, 表达式如下:

$$E_{\text{LJ+Coulomb}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{Cq_i q_j}{er_{ij}}, \quad (1)$$

表 2 太阳盐复合材料势函数参数^[24,25]

Table 2. Potential parameters of solar salt composites^[24,25].

Atom	Q/e	$E/(10^{-3} \text{ eV})$	$\sigma/\text{\AA}$
Na	1.00	6.6373000	2.407
K	1.00	4.336000	3.188
N	0.95	4.017509	3.431
O	-0.65	3.469129	3.285

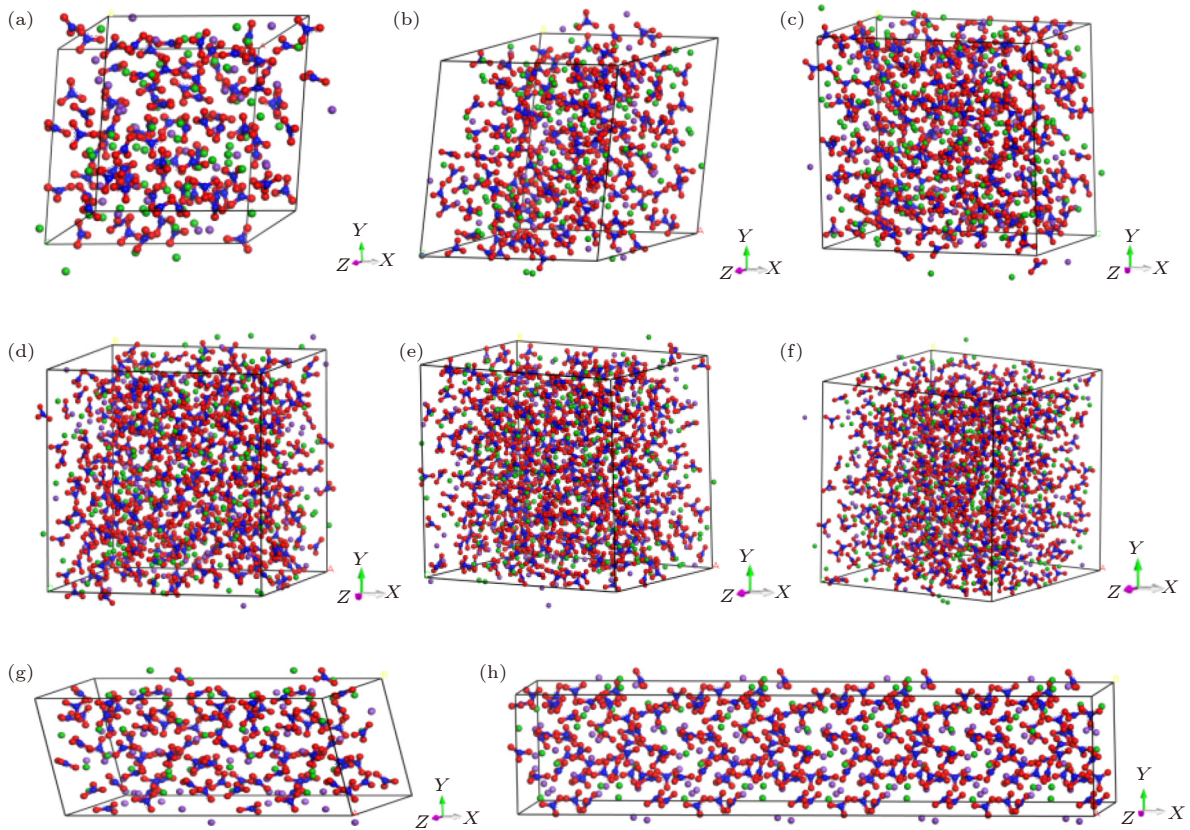


图 2 太阳盐模型 (a) 460; (b) 920; (c) 1380; (d) 1840; (e) 2300; (f) 2760; (g) 460 (纳米线); (h) 920 (纳米线)

Fig. 2. Solar salt model: (a) 460; (b) 920; (c) 1380; (d) 1840; (e) 2300; (f) 2760; (g) 460 molecular number (nanowire); (h) 920 molecular number (nanowire).

式中, ε 为能量单位, 表示原子间相互作用强弱; σ 是 i 原子与 j 原子相互作用为零时的原子间距; r_{ij} 是 i 原子与 j 原子的实际距离; C, e 分别是能量转换常数和介电常数; q 为原子所带电荷。

采用 Forcite 模块的 Geometry Optimization 进行几何优化, 计算力场为通用力场 (UFF), 模拟过程中范德瓦耳斯 (Vdw) 和静电作用 (Coulomb) 分别使用 atom-based^[26] 和 Ewald^[27] 方法。几何优化后, 使用该模块中的 Dynamic 任务以 COMPASS II 力场在等温等压系综 (constant-pressure, constant-temperature, NPT) 下, 采用 Nose 方法控温方法以及 Berendsen 控压方法, 温度设定在 453—573 K, 温度间隔为 10 K, 压力设定为 0.1 GPa, 对范德瓦耳斯力采用截断半径法, 长程静电相互作用力修正则采用 Ewald 加和法计算, 时间步长为 1 fs 共运行 100 ps, 使体系达到平衡。在正则系综 (NVT) 下, 静电相互作用力和范德瓦耳斯力仍选用的是 PPPM 和 Ewald, 继续运算 70 ps 达到平衡。使用 Forcite 模块下的 Analysis 分析均方位移

(mean square displacement, MSD)。课题组前期工作已证实该方法的有效性^[22]。

将 MS 软件中所建立的太阳盐模型导出至 Lammmps 软件包中, 使用共轭梯度算法进行能量最小化^[28], NVT 系综下从 300 K 升温到 1000 K。随后, NPT 系综下以 1000 K 平衡 500 ps, 再缓慢冷却直到 313 K, 在 NVT 系综中进一步松弛系统 500 ps, 得到最终结构。降温过程在 2 种不同的冷却速率下进行, 分别为 0.1, 0.5 K/ps, 模拟参数总结在表 3 中, 从而得到不同降温速率下的 RDF、势能、动能、焓和总能量。相较于宏观条件下缓慢进行的凝固过程, 模拟中需要高压^[29]提供能量, 较快冷却速率^[30,31]缩短时间。

表 3 模拟参数
Table 3. Simulation parameters.

原子数	460, 920, 1380, 1840, 2300, 2760
时间步长/fs	1
压强/(10^5 Pa)	1
系综	NPT
冷却速率/(K·ps ⁻¹)	0.1, 0.5

本次模拟中太阳盐的密度值为 $1.802 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 吴晨光和李蓓^[25] 的模拟值为 $1.73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 误差为 4.16%, Nicole 等^[32] 的实验值为 $1.79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 误差为 0.67%. 以上误差均小于 5%, 可以验证模拟准确性.

2.3 凝固特性

本文关于凝固特性研究将针对凝固点、过冷度、相变潜热、成核方式等方面, 通过模拟计算得到上述参数结果, 并通过理论分析得到纳米尺度下不同结构太阳盐相变材料的凝固特性.

2.3.1 凝固点

研究凝固过程中动力学最重要的步骤之一是绘制模拟域中包含的体系粒子在凝固过程中的 MSD. MSD 表示粒子的迁移率, 单位为 \AA^2 , 其计算方法如下:

$$\text{MSD} = [r_i(t) - r_i(0)]^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(0)]^2, \quad (2)$$

式中, $r_i(t)$ 和 $r_i(0)$ 分别代表第 i 个粒子在 t 和 0 时刻的坐标, N 表示模型中粒子总数.

通过平衡分子动力学模拟, 自扩散系数 D (m^2/s) 可以用爱因斯坦法来计算. 爱因斯坦关系^[28] 可以表示为

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle, \quad (3)$$

式中, t 为模拟时间, $[r_i(t) - r_i(0)]^2$ 为粒子 i 位移平方的平均值, N 表示模型中粒子总数, D 是用均方位移与 t 的线性区域来计算的.

模拟系统内扩散越快, 表明体系内离子的流动性越强, 所以当自扩散系数的数值有明显的变化时, 说明在该温度下发生了相变.

2.3.2 过冷度

在液-固相变过程中, 过冷是为提供离子在界面扩散、晶体生长及晶面扩大所需能量而产生的一种亚稳态^[33–35], 过冷度 (ΔT) 一般采用材料熔点与凝固点之间的温度差来表示^[36,37], 如 (4) 式所示, 也可以用初始熔化温度和凝固温度的差值^[38] 或熔化温度与初始结晶温度的差值^[39] 来描述,

$$\Delta T = T_m - T_c, \quad (4)$$

式中, T_m 为材料的熔点, T_c 为材料的凝固点.

2.3.3 成核方式

为研究体系粒子在不同时间步长内的局部结构, 使用了径向分布函数 $g(r)$ (RDF) 来表明分子间紧凑结构的强度, 其公式为

$$g_{\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi\rho_\beta r^2} \left[\frac{dN_{\alpha\beta}(r)}{dr} \right], \quad (5)$$

式中, ρ_β 为 β 粒子的数量密度, $N_{\alpha\beta}(r)$ 表示位于以 α 粒子为中心、 r 为半径的球体内 β 粒子的平均数.

RDF 通常用来研究系统的有序性, 该函数能从整体、全局的角度反映出系统中粒子的聚集特性^[23]. 通过冷却速率的改变, 观察模拟系统中阳离子对的 RDF 图, 分析粒子聚集特性所代表的成核位点, 进而分析该尺度或结构下的太阳盐成核方式.

2.3.4 相变潜热

对模拟领域内的势能和动能分布进行了监测, 在离散时间窗上估计了每个体系粒子的势能和动能并取平均, 将结果部分进一步阐述.

由位力定理 ((6) 式) 可知, 系统平均动能 \bar{E}_k 和平均势能 \bar{U} 线性相关:

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2}(n+1)\bar{U}. \quad (6)$$

按照能量均分定理, 动能平均与温度成正比, 进而推导出势能平均与温度线性相关. 而在相变前后, 系统状态的改变导致平均势能与温度的变化关系发生改变, 即通过势能突变所应对的温度值来确定纳米颗粒的熔凝点, 突变前后势能差为相变潜热.

3 结果与分析

3.1 模拟结果

3.1.1 凝固点和过冷度

以不同温度下纳米孔内离子数为 2760 的太阳盐为例, 计算所得的均方位移和自扩散系数如图 3 所示, 计算不同尺度下的太阳盐的凝固点. 本课题组已对不同尺度下纳米粒子和纳米线两种不同结构的太阳盐熔点进行计算^[22], 将模拟结果汇总至表 4 和表 5. 模拟结果显示, 相同结构及尺度下太阳盐的熔点和凝固点并不相同, 颗粒熔点均大于凝固点. 这表明纳米尺度下液固转变滞后于固液转变, 这种滞后现象在理论和实验中均得到证实^[40], 也佐证了从无序 (液态) 到有序 (固态) 比从有序到无序更加困难.

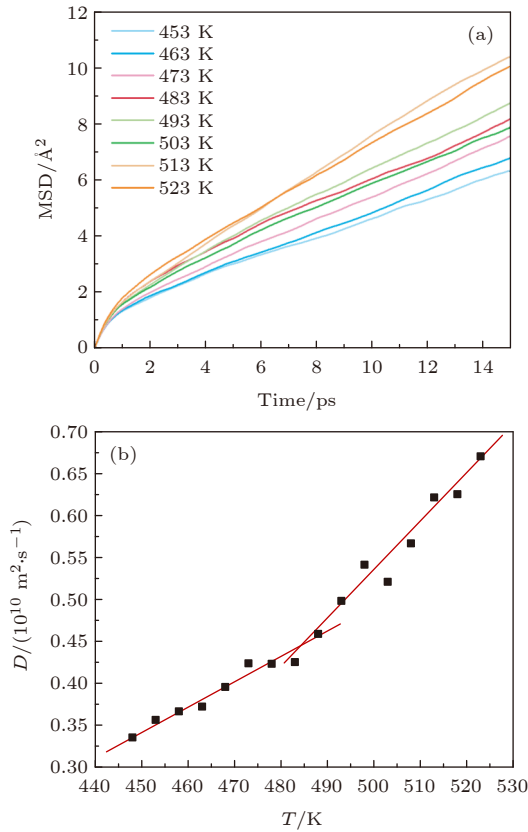


图3 离子数为2760的太阳盐的均方位移和自扩散系数 (a) 均方位移; (b) 自扩散系数

Fig. 3. Mean square displacement and self diffusion coefficient of solar salt with ion number 2760: (a) Mean square displacement; (b) self diffusion coefficient.

表4 不同尺度下的太阳盐的相变温度
Table 4. Phase transition temperature of solar salts at different scales.

	离子数							
	460	920	1380	1840	2300	2760	5520	11040
熔点/K	493	493	503	518	508	492	493	492
凝固点/K	463	483	473	503	490	483	478	476
过冷度/K	30	10	30	15	12	9	15	16

表5 纳米线结构太阳盐的相变温度
Table 5. Phase transition temperature of nano-structured solar salts.

	离子数	
	460	920
熔点/K	528	548
凝固点/K	518	543
过冷度/K	10	5

从表4中可以看出,随着离子数的增大,凝固点总体趋势保持先增大后减少,最终趋于稳定,但是在1380分子数下有突变,体现了纳米尺度下确

酸盐凝固特性的尺度效应.表5显示,纳米线结构的太阳盐在相同尺度下较纳米粒子太阳盐熔点增大30—50 K,且过冷度低于纳米粒子太阳盐,呈现较为明显的结构效应,其中纳米线长度越长,熔点越大.与文献[41]中所得规律一致.

3.1.2 成核方式和相变潜热

凝固前后,体系能量的差值为凝固焓(凝固相变潜热).本文中所研究相变潜热为凝固焓.将系统对应势能差表示的相变潜热汇总至表6、表7及图4,结果显示,两种不同结构下,太阳盐系统的势能随着温度降低而逐渐减小,凝固焓随着尺度增大而逐渐增大.其中纳米线结构太阳盐较纳米粒子结构在相同尺度下具有更大的凝固焓,纳米线结构下相变潜热提高了30%—37%.

表6 不同尺度下的太阳盐的相变潜热
Table 6. Phase transition latent heat of solar salts at different scales.

	离子数					
	460	920	1380	1840	2300	2760
相变潜热/(kJ·kg ⁻¹)	108.75	109.39	110.12	112.25	114.69	117.57

表7 纳米线结构太阳盐的相变潜热
Table 7. Phase transition latent heat of nanostructured solar salts.

	离子数	
	460	920
相变潜热/(kJ·kg ⁻¹)	141.39	150.64

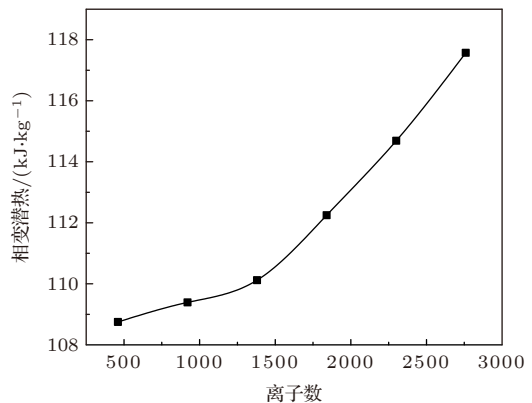


图4 太阳盐相变潜热
Fig. 4. Latent heat of solar salt phase transition.

在相同模拟温度下,势能随着太阳盐尺度增大而逐渐变大,相变潜热随着尺度增大而逐渐增大.模拟求得2760分子数时相变潜热为117.57 kJ/kg,与文献[42]中实验值116 kJ/kg在误差合理范围内.

3.2 径向分布函数

模拟快速冷却速率为 0.1 K/ps, 在不同尺度下太阳盐体系中 K^+-Na^+ 的 RDF 显示了太阳盐自发凝固过程, 结果如图 5 所示.

460 分子数太阳盐凝固点为 463 K、熔点 493 K. 图 5(a) 为 460 分子数太阳盐径向分布函数, 在 463 K 时, 第一峰的峰值最高, 513 K 次之. 其余温度下第一个峰值整体随着温度的降低而逐渐增加, 从图中可以明显看出随着温度的升高第一峰在逐渐变低、变缓, 表明每个粒子第 1 近邻粒子的数目在逐渐减少, 无序度不断增强. 这表示温度由 773 K 降至 463 K (凝固点) 时出现成核, 凝固温度相较于熔化温度出现滞后现象, 该尺度下太阳盐不仅难以成核, 且成核速率较慢. 920 分子数太阳盐径向分布函数与此相似, 均为凝固点处开始成核, 因此二者具有相似成核规律.

图 5(b) 为 1380 分子数的 RDF 图, 在 513 K 时, 第一峰的峰值最高, 其余温度下第一个峰值整体随着温度的降低而逐渐增加, 而宽度逐渐变窄, 指示系统结晶. 这表明温度由 773 K 降至 503 K (熔点) 时出现成核, 但随着成核半径的增大, 新生

晶核会增加系统的吉布斯自由能, 导致成核性能较差, 在熔点时不能形成稳定的晶核, 温度降至 473 K (凝固点) 附近等温结晶. 当分子数大于 1840 以后, 由图 5(c), (d) 显示, 第一个峰值随着温度的降低而逐渐增加, 此时太阳盐纳米粒子体系具有相似的成核特性, 其凝固点和过冷度随着尺度逐渐增大而减小, 凝固特性关于尺度具有单调性, 充分体现纳米粒子凝固特性的尺度依赖. 这种现象产生的原因是表面原子具有的表面能在颗粒的总能量中的占比发生变化. 这与 Pan 等^[43] 结果一致.

综上可以看出, 在 460, 920, 1380 分子数下, 尺度效应对太阳盐凝固过程中的成核性能有明显影响, 且在 1380 分子数下成核规律与 460 和 920 分子数不同, 当分子数大于 1840 时, 尺度效应对成核性能的影响减弱.

由于 460 和 920 分子数太阳盐在 0.1 K/ps 冷却速率下具有相似的粒子聚集特性, 而 1380 分子数太阳盐在同样冷却速率下具有与宏观不同的特性. 因此以 460 和 1380 分子数两种尺度下的太阳盐作为研究对象, 模拟快速冷却速率为 0.1 K/ps 和 0.5 K/ps, 在不同冷却速率下太阳盐体系中 K^+-Na^+ 的 RDF, 结果如图 6、图 7 所示.

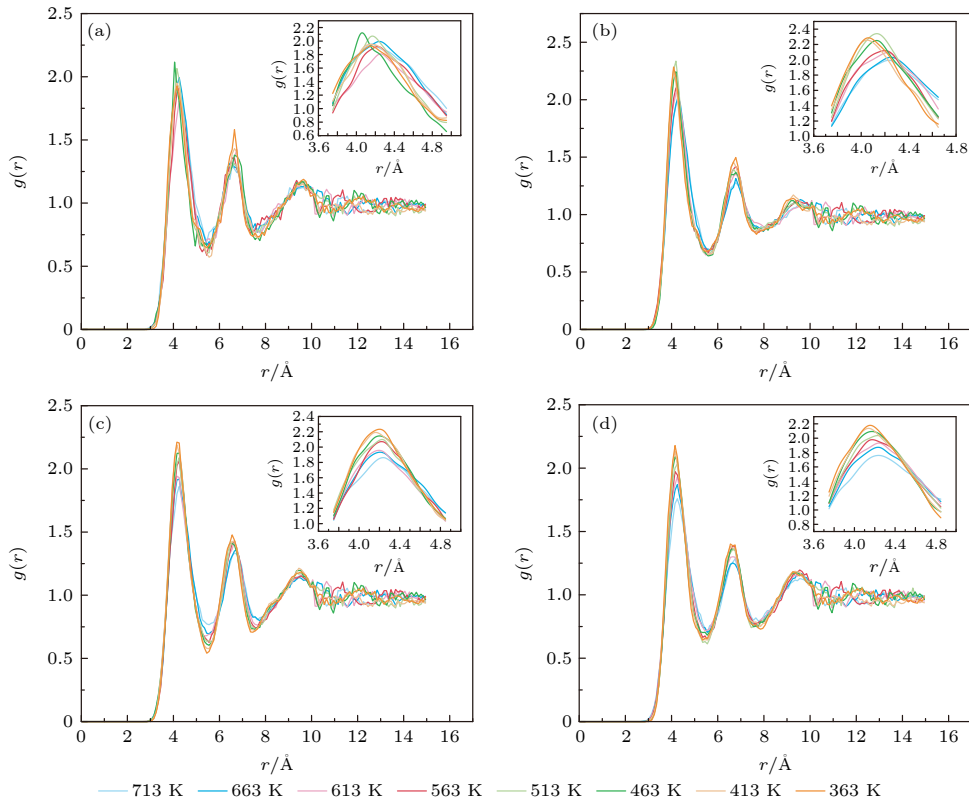


图 5 不同尺度下 K^+-Na^+ 径向分布函数 (a) 460; (b) 1380; (c) 1840; (d) 2300

Fig. 5. Radial distribution function of K^+-Na^+ at different temperatures: (a) 460; (b) 1380; (c) 1840; (d) 2300.

图 6(a)、图 7(a) 为 0.1 K/ps 冷却速率下的太阳盐的 K^+-Na^+ 的 RDF 图, 分别在 463 K 和 513 K 时, 第一峰的峰值最高. 当冷却速率增加, 如图 6(b) 和图 7(b) 所示, 不同尺度太阳盐表现出相同的聚集特性, 随着温度的升高, 第一峰峰值减小, 峰谷变高, 峰值右移, 表明温度的增高使得分子运动的随机性变强, 阳离子-阳离子结构变得有所松散. 温度较低时, 第二峰峰值较高, 说明较低温度时 K^+-Na^+ 离子之间有着较好的相互作用, 结构排列有序, 而较高温度下第二峰峰值下降, K^+-Na^+ 离子排列逐渐无序, 相互作用减弱. K^+-Na^+ 可能是由于所构建的分子体系内 NO_3^- 和阳离子之间离子键的束缚, 并且对于同号离子, 随着温度的升高, RDF 的峰高下降, 这可能是由于温度的升高, 分子运动的随机性增大, 分子微观结构变得松散, 离子之间距离变大, 导致峰高下降, 这与李扬^[44]模拟的结果一致.

综上所述表明较低冷却速率下, 不同尺度对太阳盐成核凝固影响较显著, 当冷却速率急剧增加时, 极

短时间内即刻达到过冷度. 由于外界向太阳盐系统提供极大的成核驱动力, 此时 RDF 图可验证太阳盐凝固成核方式为均匀成核.

模拟快速冷却速率为 0.1 K/ps, 在不同尺度下纳米线太阳盐体系中 K^+-Na^+ 的径向分布函数, 结果如图 8 所示. 纳米线太阳盐的 K^+-Na^+ 的 RDF 图的第一峰的峰值均大于相同离子数的纳米孔内太阳盐的第一峰的峰值, 说明改变孔结构后 K^+-Na^+ 之间有着很好的作用力. 这表明结构的改变会影响 $NaNO_3$ 和 KNO_3 之间的相互作用位点, 从而影响太阳盐凝固温度.

图 8(a) 为 460 分子数纳米线太阳盐 RDF 图在 563 K 时, 第一峰的峰值最高. 其余温度下第一个峰值整体随着温度的降低而逐渐增加, 从图中可以明显看出随着温度的升高第一峰在逐渐变低, 粒子间无序度增强. 图 8(b) 为 920 分子数纳米线太阳盐的 RDF 图, 在 513 K 时, 第一峰的峰值最高, 其余温度下第一个峰值整体随着温度的降低而逐渐增加.

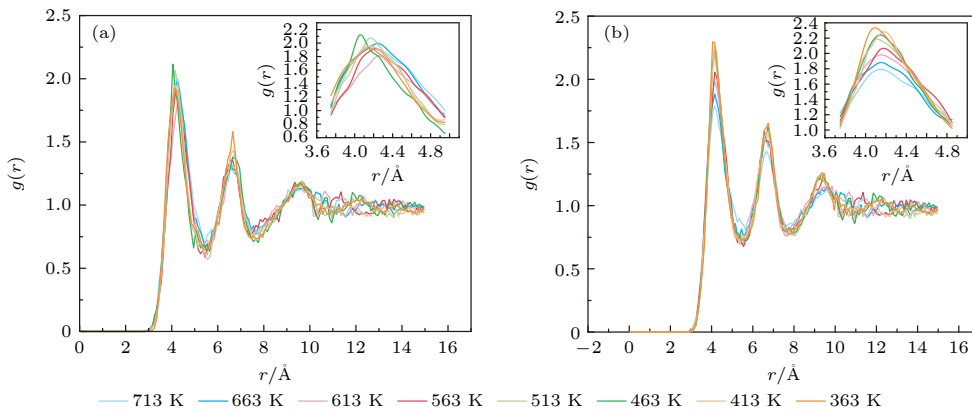


图 6 460 分子数下不同冷却速率 K^+-Na^+ 径向分布函数 (a) 0.1 K/ps; (b) 0.5 K/ps

Fig. 6. Radial distribution function of K^+-Na^+ at different cooling rates at 460 molecular numbers: (a) 0.1 K/ps; (b) 0.5 K/ps.

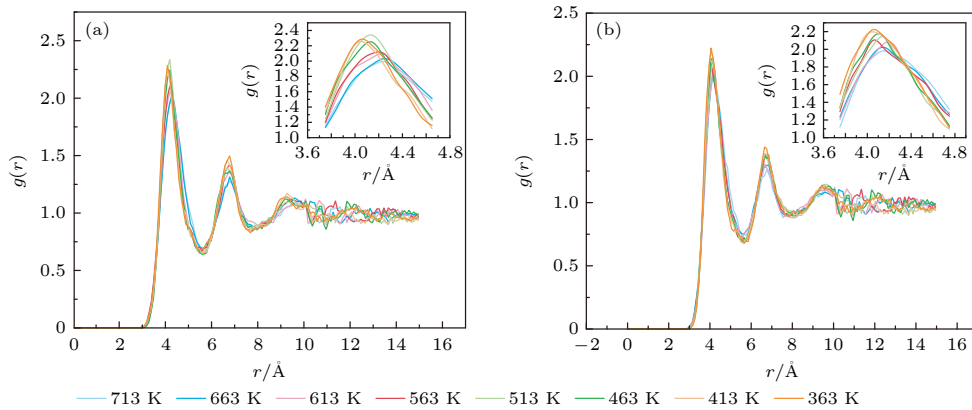


图 7 1380 分子数下不同冷却速率 K^+-Na^+ 径向分布函数 (a) 0.1 K/ps; (b) 0.5 K/ps

Fig. 7. Radial distribution function of K^+-Na^+ at different cooling rates at 1380 molecular numbers: (a) 0.1 K/ps; (b) 0.5 K/ps.

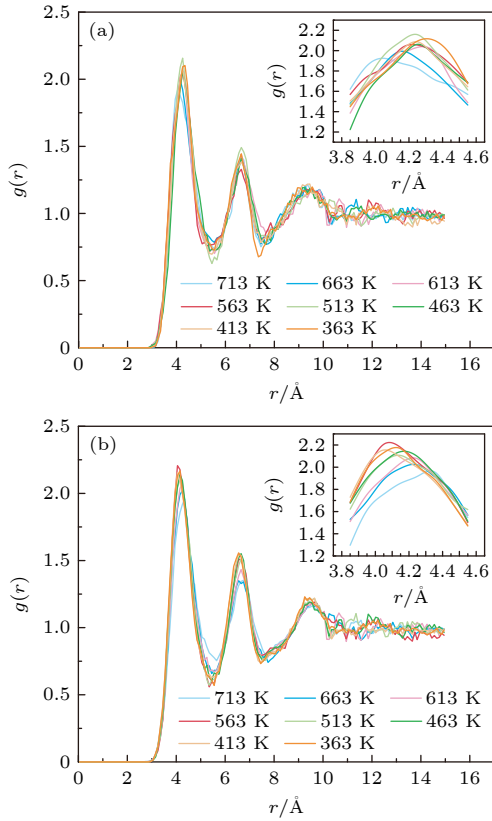


图 8 不同尺度下纳米线太阳盐 K^+-Na^+ 径向分布函数 (a) 460; (b) 920

Fig. 8. Radial distribution function of nanowire solar salt at different scales of K^+-Na^+ : (a) 460; (b) 920.

综上所述可以看出在 460, 920 纳米线太阳盐与同尺度下太阳盐颗粒的粒子聚集特性不同, 反而与 1380 分子数纳米颗粒太阳盐规律相似, 表明结构效应对太阳盐凝固过程中的成核性能有明显影响, 且纳米线结构下太阳盐成核更易发生. 由于纳米线具有一维性, 在凝固成核时, 长度方向上最易成核的位点选择性更多, 使之呈现较为明显的结构效应. 其中纳米线长度越长, 熔凝点越大, 这是因为在纳米线横截面积不变的情况下, 长度的成倍增加造成纳米线比表面积降低, 可以预见当长度增加到一定程度时, 熔凝点的长度相关性逐渐减弱, 直至稳定. 以上规律与太阳盐纳米粒子的熔凝点变化趋势一致, 同样归因于纳米尺度下的大表面能带来的结构不稳定性.

3.3 吉布斯自由能

自由能判据: 吉布斯-亥姆霍兹公式表明 (如 (7) 式), 自由能的变化是由焓变 ΔH 和与熵变有关的 $T\Delta S$ 决定的.

$$\frac{G}{R_g T} - \left(\frac{G}{R_g T} \right)_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T -\frac{H}{R_g T^2} dT, \quad (7)$$

式中, G 为吉布斯自由能, J/mol; H 为焓值, J/mol; R_g 为气体常数, J/(mol·K). 在 NPT 系综下, 将不同尺度冷却速率均为 0.1 K/ps 太阳盐纳米粒子在冷却过程中的焓值进行计算, 得到 $-\frac{H}{R_g T^2}$ 关于温度的变化曲线如图 9(a) 所示. 并将参考温度 (T_{ref}) 设定为 313 K (吉布斯自由能差值仅与初末状态有关, 与路径无关), 计算吉布斯自由能变化量 ΔG .

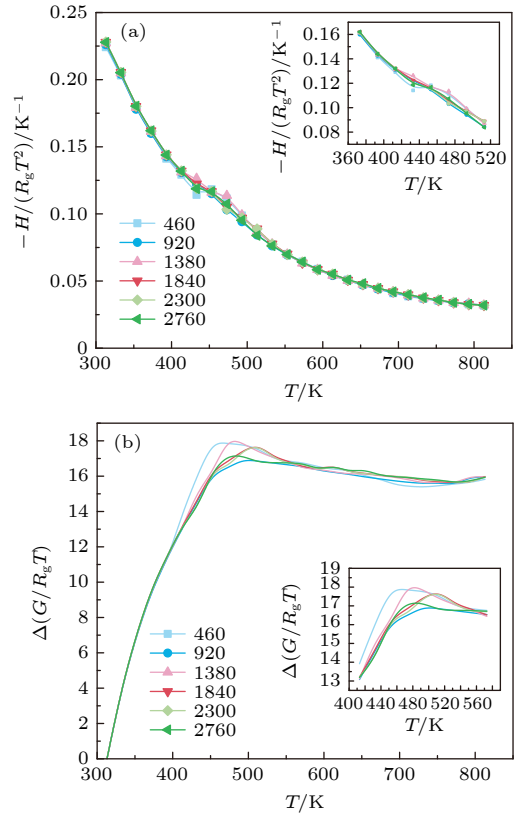


图 9 太阳盐降温曲线 (a) $-H/(R_g T^2)$ 曲线; (b) 吉布斯自由能随温度变化曲线

Fig. 9. Cooling curve of solar salt: (a) $-H/(R_g T^2)$ curve; (b) Gibbs free energy versus temperature.

通过热力学积分得到吉布斯自由能随温度变化曲线如图 9(b) 所示, 由于随着温度升高, 体系总能量逐渐升高, 因此以 313 K 为参考温度, 吉布斯自由能变化量均为正值, 随着温度的增大, 其呈现先升高后降低的趋势. 图中 460 分子数和 1380 分子数太阳盐峰值最高, 这表明凝固时需要较大的外界能量, 1840 分子数和 2300 分子数太阳盐的峰值相似, 因此二者应具有相似的凝固点及外界能量

需求, 920 分子数太阳盐的峰值最低, 这显示其相变所需的外界能量较小.

均匀成核过程中, 由于成核位点不同, 太阳盐凝固表现为表面成核与体成核相互竞争. 随着尺度增大, 体成核占比逐渐增多. 1380 分子数太阳盐的反常现象为体成核占主导地位. 由于体成核的凝固结晶过程中, 伴随着自由能的减少, 表面能的产生^[9]. 因此, 随着表面能急剧增大, 使得熔化和凝固的温度差更大, 1380 分子数下太阳盐过冷度更大. 但当自由能减小的趋势大于自由能增大的趋势时, 凝固才会进行下去, 形成稳定晶体. 于是, 随着尺度逐渐增大, 体成核和表面成核占比趋于稳定, 过冷度也趋于稳定.

对于均匀成核的液-固相变, γ_{sl} 随温度的变化很小. 由 (8) 式可知, 当纳米晶体直径 $r_{np} < 10$ nm 时, δ 与 r_{np} 尺度相当, 比表面积对相变温度影响较大. 由于太阳盐的比表面积 (表面积/质量) 与直径成反比, 因此, 在一定尺度范围内, 随着离子数的减小, 比表面积会显著增加. 当离子数增多时, 虽然均匀成核方式未发生改变, 但是 1380 分子数下吉布斯自由能最高, 此时成核不稳定, 形成的晶核易消失, 需要在较大过冷度条件下降温至凝固点时才形成稳定晶核. 但是当 $r_{np} > 10$ nm 时, 由 (9) 式可知, 当 $r_{np} \rightarrow \infty$ 时, 表面能的占比减小, 尺度效应逐渐消失, 相变温度逐渐接近宏观尺度下的相变温度, $T_c(r_{np}) \rightarrow T_c(\infty)$. 这与模拟所得的 5520 分子数和 11040 分子数太阳盐纳米粒子熔点规律相符.

$$\frac{T_c(r_{np})}{T_c(\infty)} = 1 - \frac{4V_s\gamma_{sl}r_{np}H_c(T)}{1 - \frac{\delta}{r_{np}}} \quad (r_{np} < 10 \text{ nm}), \quad (8)$$

$$\frac{T_c(r_{np})}{T_c(\infty)} = \exp\left[\frac{-4V_s\gamma_{sl}}{r_{np}H_c(T)}\right] \quad (r_{np} > 10 \text{ nm}), \quad (9)$$

式中, $T_c(r_{np})$ 为纳米晶体的凝固温度, r_{np} 为纳米粒子半径, $T_c(\infty)$ 为块体的凝固温度, V_s 为大块晶体的摩尔体积, γ_{sl} 为固-液相的界面能, $H_c(T)$ 为摩尔凝固焓, δ 为表面处液层的厚度.

当实际结晶温度低于理论结晶温度时, 液相会自发地向固相转变, 即凝固相变过程发生. 固-液两相的自由能差 ΔG 即为该过程发生的相变驱动力. 具体计算公式如下:

$$\Delta G = G_s - G_L = \Delta H - T\Delta S = \frac{\Delta H\Delta T}{T_c}, \quad (10)$$

式中, ΔT 为过冷度, T_c 为理论结晶温度; ΔH 为凝固焓.

由此可知, 过冷度越大, 自由能差 ΔG 便越大, 即系统所具有的相变驱动力越大, 发生相变的倾向也就越大. 综上, 存在最佳孔径使得熔点及过冷度最优.

3.4 势能-温度曲线

以包含 460 分子数的太阳盐为例, 颗粒在热化和冷却过程中势能函数, 如图 10(a) 所示. 对于纯物质而言, 不论熔化还是凝固, 势能均在某一温度出现明显跳跃, 该温度即为相变温度, 且在这个跳跃前后, 势能随温度基本呈线性变化. 但是太阳盐为二元共晶混合盐, 其势能跳跃是在一个温度范围内而不是一个确定的温度值, 因此使用该方法确定的太阳盐熔点精度不高.

将不同尺度的太阳盐纳米颗粒在 0.1 K/ps 冷却速率下的势能-温度曲线绘制如图 10(b) 所示, 不同尺寸的太阳盐的势能随温度变化规律一致, 在 448—548 K 之间有势能阶跃.

各纳米线中每个体系粒子势能-温度关系如图 10(c) 所示. 不同尺寸的太阳盐纳米线的势能随温度变化规律一致: 随着模拟温度的升高, 势能基本呈线性增加, 在熔点附近, 势能有一个阶跃的过程. 在相同模拟温度下, 势能随着纳米线长度增大而无明显改变, 其原因在于不同尺度纳米线横截面积相同, 仅存在长度改变带来的尺度变化, 导致比表面积无较大变化, 因此体系粒子平均势能无明显改变.

图 10(d) 为 460 和 920 分子数下纳米粒子和纳米线太阳盐势能-温度曲线, 可以看出, 460 分子数下两种结构的太阳盐势能曲线较为重合, 结构效应不显著. 但 920 分子数下, 不同结构对体系势能影响显著, 相变温度范围右移, 出现增大现象.

与块体材料类似, 纳米材料的凝固焓同样可以表达为凝固熵和凝固点的乘积, 表达式为

$$\frac{H_c(r_{np})}{T_c(r_{np})} - \frac{H_c(\infty)}{T_c(\infty)} = \frac{3k_B}{2} \ln\left(1 - \frac{5r_0}{\mu^{1/2}r_{np}}\right), \quad (11)$$

式中, ∞ 代表块体; r_0 为原子半径, nm; r_{np} 为纳米颗粒半径, nm; μ 为形状因子, 球形颗粒其值取 1, H_c 为摩尔凝固焓, J/mol; k_B 为玻尔兹曼常数, 1.38×10^{-23} J/K.

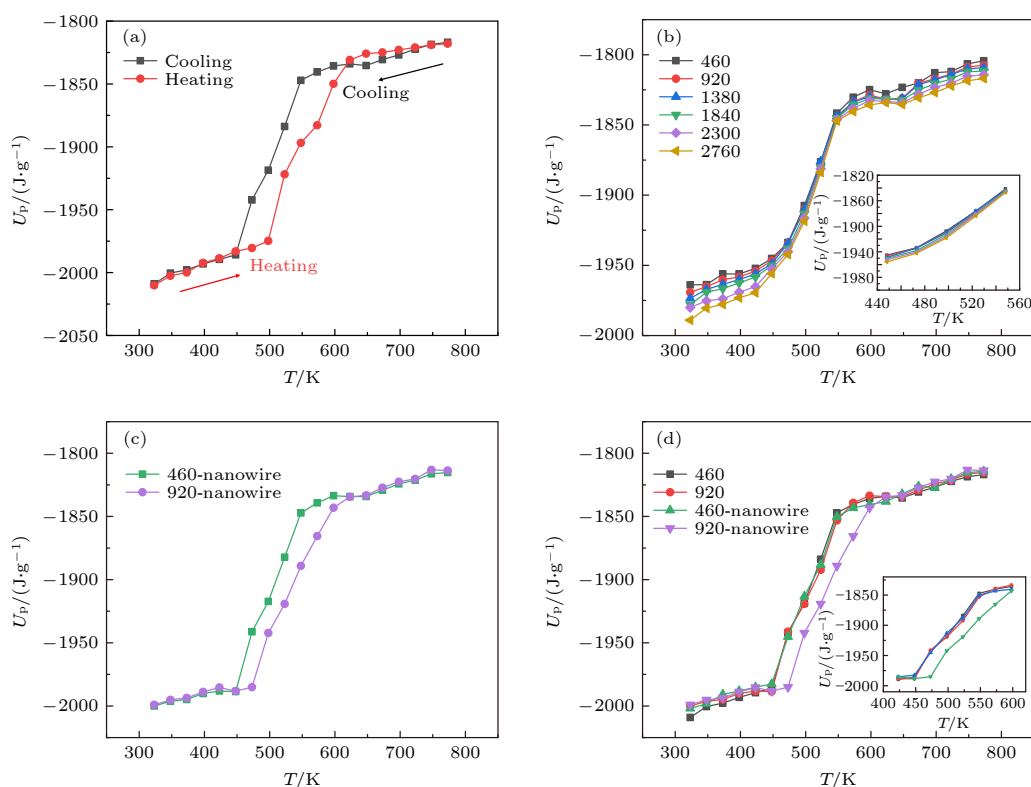


图 10 势能-温度曲线 (a) 460 分子数升降温曲线; (b) 不同尺度纳米粒子降温曲线; (c) 不同尺度纳米线降温曲线; (d) 不同结构降温曲线

Fig. 10. Potential energy-temperature curve: (a) 460 molecular number rise and drop temperature curve; (b) cooling curves of nanoparticles with different scales; (c) cooling curves of nanowires with different scales; (d) cooling curves of different structures.

可见, 当粒径 r_{np} 增大时, 纳米粒子的凝固焓增大, 且当 $r_{np} \rightarrow \infty$ 时, 凝固焓趋近于块体凝固焓。由于凝固点随着尺度的增大呈现先增大后减小的规律, 因此, 通过 (11) 式得到凝固焓随着尺度的增大, 其增大幅度变快, 这与模拟所得到的结果吻合, 与 Eryürek 和 Güven^[45] 等所得规律一致。

纳米线凝固焓较大, 可能是由于其在纳米尺度下颗粒的表面原子占比多且混乱, 分子间束缚力小, 导致纳米线结构太阳盐的熵比纳米粒子的熵大, 又因为其具有更大的凝固温度, 因此纳米线结构下凝固焓大得多。

4 结 论

因实验中观察纳米孔径下的相变材料的凝固过程较为困难, 采用平衡分子动力学模拟方法, 对不同尺度和两种结构下的太阳盐的凝固特性进行研究, 结论如下。

1) 随着离子数的增大, 凝固点总体趋势保持先增大后减少, 但是在 1380 分子数下有突变。说明

骨架的孔径大小有一个最佳值; 相同尺度下纳米线结构也会提高相变温度, 并逐步向块体过渡。

2) 硝酸盐的过冷度整体呈现随着介孔尺度增大而减小的规律, 其中在 1380 分子数下过冷度反常增加。相同尺度下, 纳米线结构太阳盐有更低过冷度。

3) 两种不同结构下, 太阳盐系统的势能随着温度降低而逐渐减小, 相变潜热随着尺度增大而逐渐增大。其中纳米线结构太阳盐较纳米粒子结构在相同尺度下具有更大的潜热值, 其相变潜热提高了 30%—37%。

参考文献

- [1] Jiang Z, Leng G, Ye F, Ge Z, Liu C, Wang L 2015 *Energy Convers. Manage.* **106** 165
- [2] Alehosseini E, Jafari S. M. 2019 *Trends Food Sci. Tech.* **91** 116
- [3] Umair M M, Zhang Y, Zhang S, Tang B 2019 *Applied Energy* **235** 846
- [4] Chen X, Gao H, Yang M, Xing L, Dong W, Li A 2019 *Energy Storage Mater.* **18** 349
- [5] Feng Y H, Feng D L, Zhang X X 2019 *Phase Transition and*

- Heat Transport Properties of Mesoporous Composites* (Beijing: Science Press) pp110–113 (in Chinese) [冯妍卉, 冯黛丽, 张欣欣 2019 介孔复合材料的相变及热输运特性 (北京: 科学出版社) 第110—113页]
- [6] Chen X, Tang Z, Chang Y, Gao H, Lv J 2020 *iScience* **23** 101606
- [7] Qian T T, Li J H, Xin M, Fan B 2018 *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6** 897
- [8] Xiao, C, Hg A, Lx A, Wd A, Al A, Pc B 2019 *Energy Storage Mater.* **18** 280
- [9] Huang, X, Liu X, Xia W, Zou R, Han R P S 2014 *J. Mater. Chem. A* **3** 1935
- [10] Yuan S W, Feng Y H, Wang X, Zhang X X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 014402 (in Chinese) [袁思伟, 冯妍卉, 王鑫, 张欣欣 2014 物理学报 **63** 014402]
- [11] Feng D, Feng Y, Qiu L, Li P, Zang Y, Zou H 2019 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **109** 578
- [12] Lewis L J, Jensen P, Barrat J L 1997 *Mrs Proceedings* **56.4** 2248-2257
- [13] Wu Z M, Wang X Q 2006 *Journal of Atomic and Molecular Physics* **23** 167 (in Chinese) [卬志民, 王新强 2006 原子与分子物理学报 **23** 167]
- [14] Alavi S, Thompson D L 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 1518
- [15] Kang J W, Hwang H J 2003 *Comp. Mater. Sci.* **27** 305
- [16] Wen Y H, Zhu Z Z, Zhu R, Shao G F 2005 *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* **25** 47
- [17] Goitandia A M, Beobide G, Aranzabe E, Aranzabe A 2015 *Sol. Energy. Mat. Sol. C.* **134** 318
- [18] Nakano K, Masuda Y, Daiguji H 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 4769
- [19] Zou T, X Liang, Wang S, Gao X, Fang, Y 2020 *Micropor. Mesopor. Mater.* **305** 110403
- [20] Zhang P, Xiao X, Ma Z W 2016 *Appl. Energy* **165** 472
- [21] Zhao Y P 2012 *Physical Mechanics of Surfaces and Interfaces* (Beijing: Science Press) pp212–220 (in Chinese) [赵亚溥 2012 表面与界面物理力学 (北京: 科学出版社) 第212—220页]
- [22] He Z Y, Yang Q R, Li Z Y, Mao R, Wang L W, Yan C X 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 030503 (in Chinese) [何卓亚, 杨启容, 李昭莹, 毛蕊, 王力伟, 闫晨宣 2022 物理学报 **71** 030503]
- [23] Anagnostopoulos A, Alexiadis A, Ding Y 2019 *Sol. Energy. Mater. Sol. C* **200** 109897
- [24] Hu G J, Cao B Y 2013 *J. Appl. Phys.* **114** 96
- [25] 吴晨光, 李蓓 2022 *复合材料学报* **32** 1
- [26] Karasawa N, Goddard WA 1992 *Macromolecules* **25** 7268
- [27] Pan G, Ding J, Wang W L 2016 *Int. J. Heat Mass Tran.* **103** 417
- [28] Sheppard D, Terrell R, Henkelman G 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 385
- [29] Zhang C, Chen Y, Yang L, Shi M 2011 *Int. J. Heat Mass Transfer* **54** 4770
- [30] Li P T, Yang Y Q, Zhang W, Luo X, Jin N, Liu G 2016 *RSC Advances* **6** 54763
- [31] Li C, Hou Z Y, Niu Y, Gao Q H, Wang Z, Wang J G, Zou P F 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 016101 (in Chinese) [李昌, 侯兆阳, 牛媛, 高全华, 王真, 王晋国, 邹鹏飞 2022 物理学报 **71** 016101]
- [32] Nicole P, Thomas B, Claudia M, Markus E, Antje W 2015 *Beilstein J. Nanotech.* **6** 1487
- [33] Danneman D M, Johansen J B, Furbo S 2016 *Sol. Energy. Mater. Sol. C.* **145** 287
- [34] Kibria M A, Anisur M R, Mahfuz M H, Saidur R, Metselaar I 2015 *Energy Convers. Manage.* **95** 69
- [35] Al-Shannaq R, Kurdi J, Al-Muhtaseb S, Dickinson M, Farid M 2015 *Energy* **87** 654
- [36] Song Z, Deng Y, Li J, Nian H 2018 *Mater. Res. Bull.* **102** 203
- [37] Cao F, Bao Y 2014 *Appl. Energy* **113** 1512
- [38] Fang G, Hui L, Fan Y, Xu L, Wu S 2009 *Chem. Eng. J.* **153** 217
- [39] Wei L L, Kenichi, Ohsasa 2010 *ISIJ Int.* **50** 1265
- [40] Sun J, Simon S L 2007 *Thermochim. Acta* **463** 32
- [41] Wang W, Zhong Y, Li D, Wang P, Cai Y, Duan Z 2015 *J. Electr. Mater.* **44** 4920
- [42] Saranprabhu M K, Rajan K S 2019 *Renew. Energy* **141** 451
- [43] Pan K, Li Y, Zhao Q, Zhang S 2018 *JOM* **71** 737
- [44] Li Y 2018 *Ph. D. Dissertation* (Zhengzhou: Zhengzhou University) (in Chinese) [李扬 2018 博士学位论文 (郑州: 郑州大学)]
- [45] Eryürek M, Güven 2007 *Physica A: Stat. Mech. Appl.* **377** 514

Influence of mesoporous size and structure on heat transport characteristics of mixed nitrate^{*}

Mao Rui¹⁾ Yang Qi-Rong^{1)†} Li Zhao-Ying¹⁾²⁾³⁾

Yan Chen-Xuan¹⁾²⁾ He Zhuo-Ya¹⁾

1) (*College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China*)

2) (*State Key Laboratory of Polysaccharide Fiber-forming and Ecological Textile, Qingdao University, Qingdao 266071, China*)

3) (*Qingdao Institute of Bioenergy and Process, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China*)

(Received 25 December 2021; revised manuscript received 10 February 2022)

Abstract

The effects of mesoporous size and structure on the solidification characteristics of solar salt are simulated by molecular dynamics (MD). The mixed nitrate model with different scales and two structures is established by using Material Studio software, and the model is applied to the Lammmps software package for simulation calculation. The changes of freezing point, supercooling, and phase transformation latent heat are summarized. The micro mechanism of solidification characteristics of nano solar salt is analyzed by radial distribution function, potential energy temperature curve and Gibbs free energy theory. The results show that the freezing point of solar salt first increases and then decreases with the increase of nanopore scale. The nanowire structure will also increase the phase transition temperature on the same scale, and the phase transition points of the two eventually tend to be stable with the increase of scale. The supercooling of solar salt decreases with the increase of mesoporous scale, but there is an abnormal increase. Under the two different structures, the solidification enthalpy gradually decreases with the increase of scale, and the phase transition latent heat of nanowire solar salt is 30%–37% higher than that of nanoparticle structure on the same scale.

Keywords: solar salt, scale, supercooling, solidification characteristics

PACS: 05.70.–a, 31.15.at, 61.30.Cz, 61.66.Fn

DOI: 10.7498/aps.71.20212388

^{*} Project supported by Start-up Funding for Youth Research Excellence of Qingdao University, China (Grant No. QDPYHT-5-065).

[†] Corresponding author. E-mail: luyingyi125@163.com