

石墨烯取向影响石墨烯/硝酸盐复合材料传热性能的分子动力学模拟

吴晨光 李蓓

Effect of graphene orientation on heat transfer properties of graphene/nitrates composites by molecular dynamics simulation

WU Chenguang, LI Bei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210616.006>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

石墨烯/铜复合材料剪切性能的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulations of the shear mechanical properties of graphene/copper composites

复合材料学报. 2018, 35(3): 632–639 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170504.001>

自相似多级纳米蜂窝铝结构力学性能的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on mechanical properties of nano self-similar hierarchical honeycomb Al

复合材料学报. 2019, 36(4): 946–953 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180517.001>

三维网状石墨烯/环氧树脂热界面复合材料的制备和热性能

Preparation and thermal performances of 3D graphene network/epoxy resin thermal interface composites

复合材料学报. 2017, 34(6): 1199–1204 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160919.002>

BN纤维对石墨烯微片/聚丙烯复合材料导热绝缘性能的影响

Effect of BN fiber on thermal conductivity and insulation properties of graphene nanoplatelets/polypropylene composites

复合材料学报. 2020, 37(3): 546–552 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190917.005>

石墨烯/功能聚合物复合材料

Graphene/functional polymer composites

复合材料学报. 2020, 37(5): 997–1014 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190919.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210616.006

石墨烯取向影响石墨烯/硝酸盐复合材料
传热性能的分子动力学模拟



吴晨光¹, 李蓓^{*1,2}

(1. 武汉理工大学 材料科学与工程学院 材料基因工程研究中心, 武汉 430070;
2. 华中科技大学 材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 采用非平衡分子动力学 (NEMD) 方法, 以二元硝酸盐 Solar salt(NaNO_3 和 KNO_3 质量比为 6 : 4) 为基体, 石墨烯为填料, 研究了石墨烯取向对石墨烯/硝酸盐复合材料界面热导的影响。研究发现, 随着石墨烯平面与热流方向夹角的减小, 体系热流密度升高、温差下降, 界面热导从 $46.36 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ 提升至 $80.03 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ 。对复合材料中的原子振动态密度和微观结构进行表征, 结果发现, 随着石墨烯与热流夹角减小, 界面处的热流从跨石墨烯平面运输转变为沿石墨烯平面的高效率运输, 且加入石墨烯后硝酸盐会形成密度较大的致密层结构。同时, 采用有效介质理论拟合了微观尺寸的石墨烯/硝酸盐复合材料热导率, 结果表明, 石墨烯平行于热流方向时复合材料热导率最高, 且增加石墨烯体积分数及长度均有助于复合材料热导率的增强。

关键词: 分子动力学; 界面热导; 石墨烯; 振动态密度; 有效介质理论

中图分类号: TB33 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2022)05-2495-09

Effect of graphene orientation on heat transfer properties of graphene/nitrates
composites by molecular dynamics simulation

WU Chenguang¹, LI Bei^{*1,2}

(1. Research Center for Materials Genome Engineering, School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. State Key Laboratory of Materials Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The effects of the graphene orientation on interfacial thermal conductivity of graphene/nitrate composites with binary nitrate Solar salt($\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ mass ratio of 6 : 4) as substrate and graphene as filler was investigated by non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) method. It is shown that the interfacial thermal conductance can be considerably enhanced from $46.36 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ to $80.03 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ as the angle θ between the graphene surface and the heat flux direction (i.e., z direction) decreases from 90° to 0° . As the angle θ decreases, the effective projection of the graphene plane in the direction of heat flow is enhanced, and more heat will be transported along the graphene plane. The results of the vibrational density of state (DOS) clearly signify that heat flow at the interface changes from transport across the graphene plane to efficient transport along the graphene plane with the decrease of angle between graphene and heat flow. Moreover, the nitrates form a similar dense layer around the graphene for all different orientation angles, which would also promote the enhancement of the thermal conductance. Finally, the thermal conductivity of the graphene/nitrates composites with different orientations at the micro-scale is predicted by the effective medium theory. It is found that the thermal conductivity of the composite decreases with the orientation angle, but increases with the volume fraction and the length of the graphene.

Keywords: molecular dynamics; interfacial thermal conductance; graphene; vibrational density of states; effective medium theory

收稿日期: 2021-04-23; 修回日期: 2021-05-30; 录用日期: 2021-06-09; 网络首发时间: 2021-06-16 17:51:24

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210616.006>

基金项目: 华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室开放课题 research 基金 (P2021-009)

通信作者: 李蓓, 博士, 副教授, 博士生导师, 研究方向为高分子、金属及纳米复合材料计算模拟 E-mail: libei@whut.edu.cn

引用格式: 吴晨光, 李蓓. 石墨烯取向影响石墨烯/硝酸盐复合材料传热性能的分子动力学模拟 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 2495-2503.

WU Chenguang, LI Bei. Effect of graphene orientation on heat transfer properties of graphene/nitrates composites by molecular dynamics simulation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 2495-2503(in Chinese).

聚光式太阳能发电 (Concentrating solar power, CSP) 是指利用大规模阵列抛物或碟形镜面将太阳能聚集, 经热工质转化为热能, 最后通过发电系统转换为电能, 是一种绿色清洁的可再生能源发电技术。目前, 已商用的太阳能光热电站中多采用硝酸盐作为热工质^[1]。但硝酸盐传热性能欠佳, 制约了太阳能光热发电的进一步发展, 增强硝酸盐传热性能成为提高系统发电效率、降低系统成本的关键。

向硝酸盐中掺杂纳米填料是一种改善硝酸盐热物性能的有效方式^[2-3]。在众多纳米填料中, 石墨烯因其优异的导热性能被广泛关注。例如, Hamdy 等^[4]向二元硝酸盐 Solar salt (NaNO_3 与 KNO_3 质量比为 6 : 4) 中掺杂了还原氧化石墨烯后, 硝酸盐热导率从 $0.48 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提高至 $0.73 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。Saranprabhu 等^[5]以二元硝酸盐 Solar salt 为基体, 在其超声波水溶液中掺杂了质量分数 0.125wt%~0.5wt% 的还原氧化石墨烯, 热导率增强幅度从 11.58% 增加至 14.17%。Liu 等^[6]向三元硝酸盐 (KNO_3 、 NaNO_3 与 LiNO_3 质量比为 6 : 3 : 1) 中掺杂了质量分数为 0.1wt%~5wt% 的功能化石墨烯。结果表明, 硝酸盐热导率随石墨烯含量增加, 最高增幅为 140.1%。因此, 利用石墨烯对硝酸盐进行传热改性具有良好的研究与应用前景。

不同于其他纳米填料, 石墨烯具有特殊的二维平面结构, 其取向会对复合材料传热性能产生较大影响。Li 等^[7]制备了掺杂固定取向石墨烯的环氧树脂复合材料, 发现沿石墨烯平面方向的复合材料热导率高达 $33.54 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 是垂直平面方向上的三倍。Renteria 等^[8]利用 Fe_2O_3 纳米颗粒对石墨烯进行官能化处理使其获得磁性, 外加磁场后石墨烯定向排列, 传热性能增强了 1 倍。在此基础上, Liu 等^[9]通过气凝胶法制备了高度定向垂直排列的石墨烯/环氧树脂复合材料。所制得的石墨烯含量为 2.30 vol% 的环氧复合材料在石墨烯平面方向上具有优异的热导率, 高达 $20.0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 是环氧树脂的 100 倍。因此, 石墨烯取向是设计高导热石墨烯/硝酸盐复合材料时需要考虑的重要因素之一。

近年来, 分子动力学 (Molecular dynamics, MD) 模拟通过原子尺度模型模拟分子的结构与行为, 进而获得分子体系的各种物化性能, 已成为研究材料热力学性能的一种重要手段^[10-11]。本文以二元硝酸盐 Solar salt 为基体, 石墨烯为填料, 构建

石墨烯/硝酸盐复合材料模型, 采用非平衡分子动力学 (Non-equilibrium molecular dynamics, NEMD) 方法研究石墨烯取向对石墨烯/硝酸盐复合材料界面热导的影响, 并通过分析原子振动态密度和微观形貌的变化来解释传热性能增强的机制。同时利用有效介质理论对微观尺寸下不同石墨烯取向的复合材料热导率进行拟合, 研究石墨烯体积分数及尺寸对热导率的影响, 为开发高性能太阳能发电热工质材料提供理论依据和支持。

1 石墨烯/硝酸盐复合材料传热模拟的模型及方法

1.1 石墨烯/硝酸盐复合材料模型及力学

首先, 在 Materials Studio 软件中构建硝酸盐和石墨烯分子模型, 接着利用 Packmol^[12] 软件将两者进行组装以构建石墨烯/硝酸盐复合材料模型, 模型如图 1(a) 所示。其中硝酸盐基体中 NaNO_3 和 KNO_3 的质量比为 6 : 4, 分子数分别为 7 593 和 4 257。单层石墨烯尺寸为 $5 \text{ nm}\times 5 \text{ nm}$, 含有 1 008 个 C 原子, 平面边缘为 Armchair 构型。通过改变石墨烯平面与热流方向 (z 方向) 的夹角 $\theta(0^\circ\sim 90^\circ)$ 构建不同石墨烯取向的复合材料初始模型, 如图 1(b) 所示。

石墨烯中 C 原子间相互作用采用 LAMMPS 自带的 AIREBO 势函数描述^[13]。AIREBO 在 REBO 势函数基础上增加了长程相互作用项和扭转角项, 能更加准确地描述石墨烯的各种物化特性^[10, 14]。采用带极性的雷纳德琼斯 (Lennard-Jones, LJ) 势函数^[15-16]描述硝酸盐内部原子间相互作用, 表达式如下:

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

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。硝酸盐成键部分势能采用 Harmonic 势函数描述^[15]。石墨烯与硝酸盐之间的相互作用采用 LJ 势函数描述, 所使用的 LJ 和 Harmonic 势函数参数如表 1 所示。其中, 各原子间相互作用的 LJ 势函数参数则通过 Lorentz Berthelot 法则获得。

本文通过对比石墨烯中 C—C 键长和硝酸盐的密度值来验证 AIREBO 势函数和 LJ 势函数参数的准确性。石墨烯 C—C 键长的模拟值为 0.145 nm ,

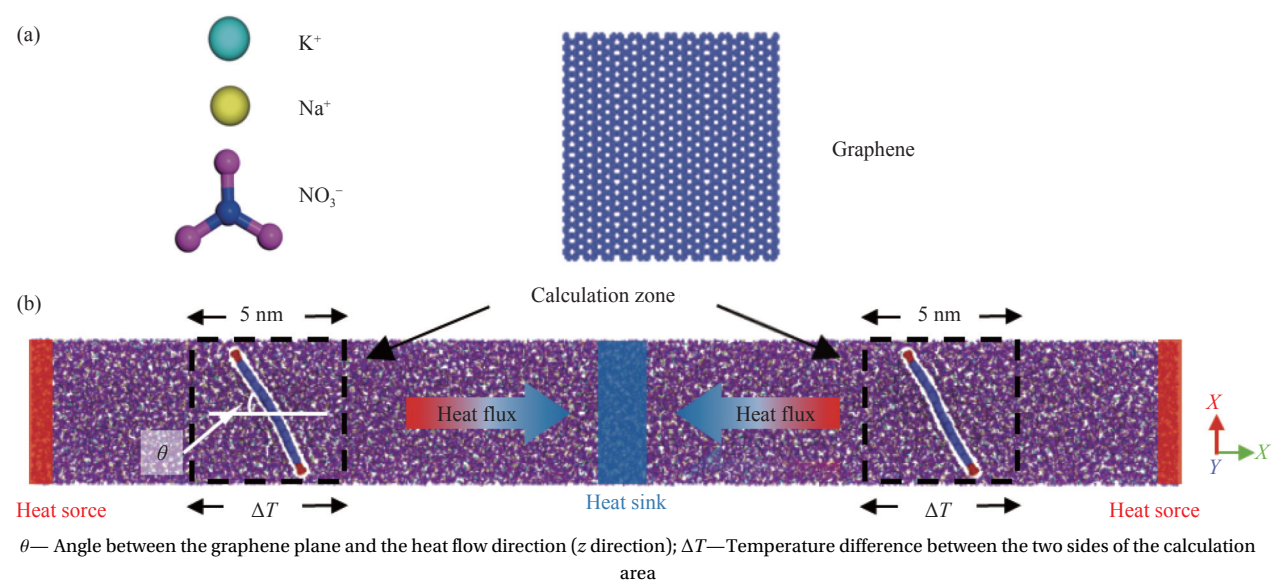


图 1 石墨烯、硝酸盐 (a)、石墨烯/硝酸盐复合材料 (b) 初始模型 ($\theta=30^\circ$)

Fig. 1 Initial models of graphene and nitrates (a) and graphene/nitrates composites (b) ($\theta=30^\circ$)

表 1 石墨烯/硝酸盐复合材料势函数参数

Table 1 Potential parameters of graphene/nitrates composites

Atom	ε/meV	σ/nm	q/e
N	4.018	0.3431	0.95
O	3.469	0.3285	-0.65
K	4.336	0.3188	1
Na	6.637	0.2407	1
C	2.968	0.3407	0
Atoms			
N-O	$K_b=22.766 \text{ eV}\cdot\text{nm}^{-2}$	$r_0=0.1268 \text{ nm}$	
O-N-O	$K_\theta=4.553 \text{ eV}\cdot\text{rad}^{-2}$	$\theta_0=120^\circ$	
N-O-O-O	$K_\psi=2.602 \text{ eV}\cdot\text{rad}^{-2}$	$\psi_0=0^\circ$	

Notes: ε —Unit of energy indicating the strength of the interaction between atoms; σ —Atomic spacing when the i atom interacts with the j atom is 0; q —Atomic charge; Harmonic parameters consist of bonds computed as $V_b=K_b(r-r_0)^2$, angles computed as $V_\theta=K_\theta(\theta-\theta_0)^2$, and an improper function of the form $V_\psi=K_\psi(\psi-\psi_0)^2$ to keep the nitrates species planar, where r_0 , θ_0 , ψ_0 are the equilibrium parameters of the bond, and K_b , K_θ , K_ψ are the prefactors.

而实验值为 0.142 nm^[17]，误差为 2.11%。二元盐 Solar salt 的密度模拟值为 1.73 g/cm³，而实验值分别为 1.79 g/cm³^[18]，误差为 3.63%。模拟值与实验值的误差均小于 5%。

1.2 石墨烯/硝酸盐复合材料传热模拟方法

本文采用开源程序包 LAMMPS^[19] 进行分子动力学模拟，并于 OVITO^[20] 软件中进行可视化。二元硝酸盐 Solar salt 的正常工作温度范围为 573~823 K^[21]，因此本文选择中间温度 700 K 作为石墨烯/硝酸盐复合材料的模拟温度。盒子 xyz 三个方

向均为周期性边界条件，势函数截断半径为 1.5 nm，时间步长取 1×10⁻¹⁵ s。为避免模拟过程中夹角 θ 发生变化，对石墨烯两端 C 原子进行固定处理。具体模拟过程分为以下三步：

(1) 能量最小化处理。一般初始构型能量较高甚至出现结构不合理现象，需先对初始模型进行能量最小化。能量最小化使用共轭梯度算法，体系能量收敛标准为 1.0×10⁻⁶ eV。

(2) 弛豫过程。体系先在等温等压 (NPT) 系综下弛豫，选择 Nose-Hoover 方法控温控压，耦合温度为 700 K，耦合压力为 1×10⁵ Pa，弛豫时长为 1×10⁻⁹ s。然后体系转向正则 (NVT) 系综弛豫，选择 Nose-Hoover 方法控温，耦合温度为 700 K，弛豫时长为 1×10⁻⁹ s。

(3) 非平衡分子动力学方法计算石墨烯/硝酸盐复合材料的界面热导。首先，将体系沿 z 方向均匀分割为若干个宽度为 1 nm 的区块，体系两端的两个区块设置为热源 (Heat source)，中间部分的两个区块设置为热汇 (Heat sink)。然后以石墨烯为中心划分出宽度为 5 nm 的区块作为计算区域。最后体系转向微正则 (NVE) 系综，采用 Langevin 方法控制热源热汇温度分别为 750 K 和 650 K，经 2×10⁻⁹ s 热浴后系统达到稳态。通过傅里叶定律计算界面热导 G ^[22]，具体计算为

$$\begin{cases} G = J/\Delta T \\ J = \frac{P}{AM}, M = 2 \end{cases} \tag{2}$$

式中： ΔT 为计算区域两端温差； J 为热流密度； P 是热源热汇区域能量输入与流出的平均功率； A 为体系的横截面积(xy 平面)； M 为热源热汇区域所接触的界面数量，由于本研究中热源热汇区域的原子与左右两侧原子均有热交换，因此取 $M=2$ 。

2 结果与分析

2.1 石墨烯/硝酸盐界面热导

图2为各体系热流密度 J 随时间变化图。可知，热流密度 J 的初始瞬时值均在 $30\times 10^9\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 以上，这是由于体系初始温度为700 K，热源热汇需较多的能量打破体系稳态并建立温度梯度。随热浴时间增加，热流密度迅速降低，并在 $5\times 10^{-10}\text{ s}$ 后逐渐形成从热汇到热源的温度梯度，热流密度趋于稳定。当夹角 θ 从 90° 降至 0° ，热流密度 J 从 $2.16\times 10^9\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 提高至 $2.91\times 10^9\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ 。以夹角 $\theta=0^\circ$ 和 90° 的两组体系为例，取最后 $5\times 10^{-10}\text{ s}$ 的统计数据计算得到体系热流方向上的温度分布，如图3所示。经较长时间热浴后，体系中形成稳定的温度梯度。由于石墨烯与硝酸盐的热导率相差3~4个数量级^[23-24]，在两者的接触区域均会形成较大温差 ΔT 。通过统计发现，夹角 θ 从 90° 减小至 0° ， ΔT 由46.59 K降为36.37 K。

根据式(2)计算得到界面热导 G ，如表2所示。随着夹角 θ 的减小，界面热导 G 从 $46.36\text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ($\theta=90^\circ$)提升至 $80.03\text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ($\theta=0^\circ$)，增幅达72.6%。石墨烯作为二维纳米材料具有典型的各项异性，其平面内方向的导热系数比平面外方向的导热系数大1~2个数量级^[23-24]。在石墨烯取向角 θ 减小时，石墨烯平面内热导在热流方向上的投影增加，更多热量将沿石墨烯平面方向运输，这种沿石墨烯平面内方向的高效率热输运一定程度补偿了跨石墨烯平面热输运的阻碍作用。因此，随着取向角 θ 的减小，复合体系能承载更大的热流密度 J 且 ΔT 更小，从而具有更高的界面热导。

2.2 石墨烯/硝酸盐复合材料振动态密度

石墨烯内部、硝酸盐内部及石墨烯硝酸盐之间主要通过原子的振动和碰撞进行热量运输。振动态密度可以反映出原子在各频率下的振动强度，有助于更好地理解体系内热运输过程。因此，分子动力学中常采用振动态密度分析来对材料的传热过程进行分析^[25-26]。对原子的速度自相关函数(VACF)进行傅里叶变换得到振动态密度 $P(\omega)$ ，具

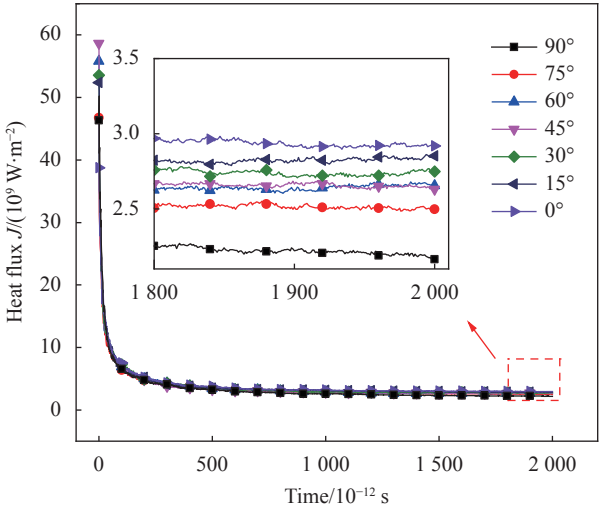


图2 石墨烯/硝酸盐复合材料热流密度 J

Fig. 2 Heat flux J of graphene/nitrates composites

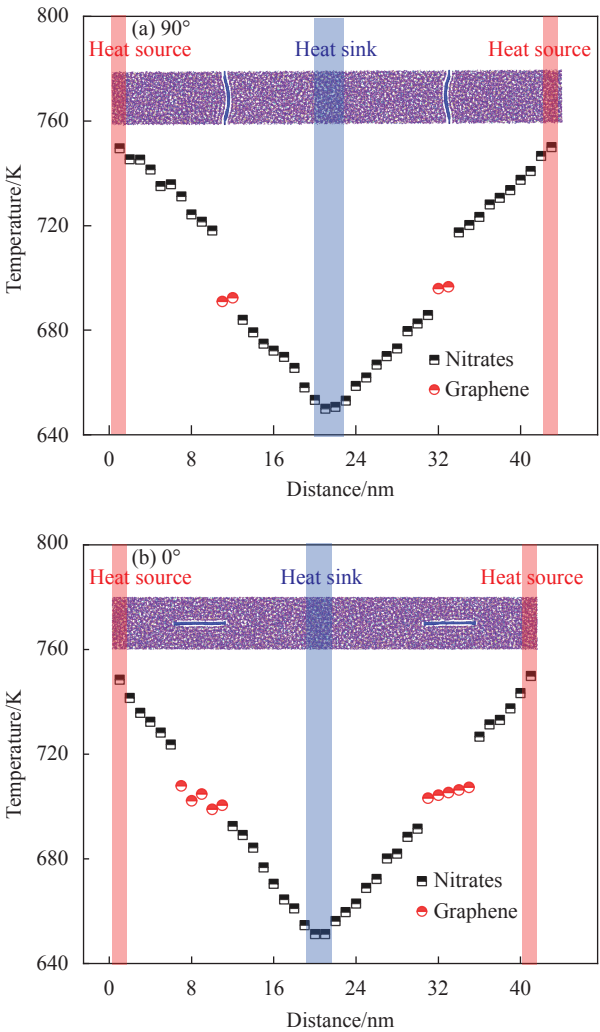


图3 石墨烯/硝酸盐复合材料体系热流方向上的温度分布

Fig. 3 Temperature distribution of the graphene/nitrates composites in the direction of heat flow

表 2 石墨烯-硝酸盐复合材料界面热导 *G*
Table 2 Thermal conductance *G* of graphene/nitrates composites

$\theta/(^{\circ})$	90	75	60	45	30	15	0
$J/(10^9\text{W}\cdot\text{m}^{-2})$	2.16	2.49	2.65	2.63	2.74	2.85	2.91
$\Delta T/\text{K}$	46.59	44.87	45.64	41.10	39.23	37.26	36.36
$G/(\text{MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$	46.36	55.49	58.06	63.99	69.84	76.48	80.03

体计算为

$$P(\omega) = \int_0^{\tau} \langle v(0)v(t) \rangle \exp(-i\omega t) dt \tag{3}$$

式中： ω 为频率； $v(0)$ 和 $v(t)$ 分别表示原子初始时刻和 t 时刻的速度。

石墨烯作为二维纳米材料具有典型的各项异性，将石墨烯振动态密度具体分解为平面外和平面内两个偏振方向后发现，石墨烯振动态密度的中低频部分主要由碳原子的面外振动激发，而高频部分主要由碳原子的面内振动激发，如图 4(a) 所示。这与其他分子动力学模拟中得到的结果保持一致^[25-26]。图 4(b) 是纯硝酸盐和石墨烯/硝酸盐复合材料沿热流方向 (z 方向) 的振动态密度。在加入石墨烯后，石墨烯和硝酸盐的振动态密度相叠加，复合物在低频 $0\sim10\times10^{12}$ Hz 的振动受抑制， 17×10^{12} Hz 处的振动峰强度增加， 52×10^{12} Hz 处出现新的振动峰。其中，由于石墨烯和硝酸盐在 17×10^{12} Hz 处均有明显的振动峰，两者在该频率下的振动耦合为热流的跨平面运输提供了主要通道。而随着石墨烯取向角 θ 的减小，复合物在 17×10^{12} Hz 和 52×10^{12} Hz 处的振动峰分别出现明显的减弱和增强。该趋势主要是由于碳原子沿沿平面外方向的中低频振动减弱，而平面内方向的高频振动增加造成的。这表明复合物中石墨烯与硝酸盐之间的振动耦合减弱而石墨烯平面内振动加强，界面处的热流从跨石墨烯平面运输转变为沿石墨烯平面方向的高效率运输。因此，复合物具有更高的界面热导。

2.3 石墨烯/硝酸盐复合材料微观结构

图 5 是 $\theta=0^{\circ}$ 时石墨烯/硝酸盐复合材料的密度分布图。可知：中间密度较大的条状区域为石墨烯；石墨烯周围的真空区域则是由于硝酸盐和石墨烯相互作用而产生的间隔，宽度大概为 0.3 nm ；在真空区域外则是硝酸盐由于吸附作用聚集而形成的致密层。Cui 等^[27] 和 Lv 等^[28] 的研究中也发现类似现象，并指出这种特殊层状结构可能是引起界面传热性能增强的原因。

为进一步研究取向角 θ 是否会对该致密层产

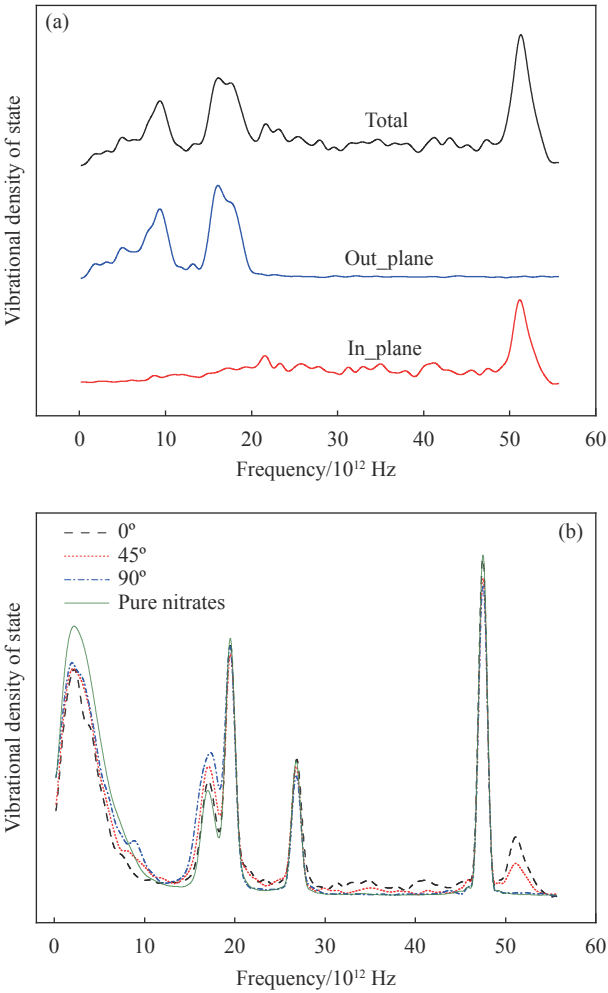
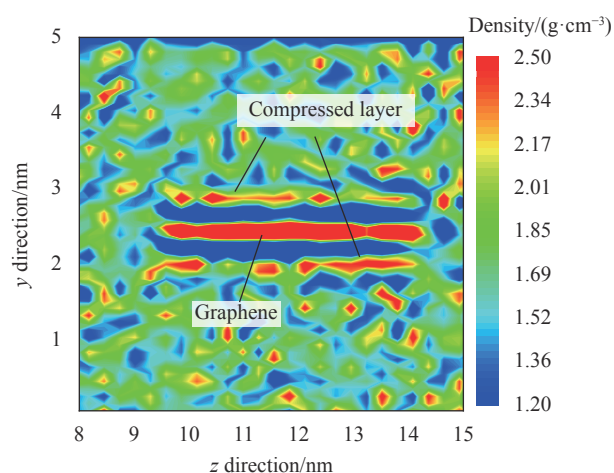


图 4 石墨烯在平面内和平面外的振动态密度 (a)、纯硝酸盐和石墨烯/硝酸盐复合材料沿热流方向 (z 方向) 的振动态密度 (b)
Fig. 4 In-plane and out-plane vibrational density of state of graphene (a), vibrational density of state of pure nitrates and graphene/nitrates composites along the heat flow direction (z direction) (b)

生影响，本文对硝酸盐中的 N 原子进行了对分布函数分析。对分布函数是单位体积里两个原子之间距离的分布函数，一般可以用来比较原子之间的分散程度^[29]。N-N 对分布函数 $g_{nn}(r)$ 可表示为

$$g_{nn}(r) = \frac{V}{N_n^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r} \right\rangle \tag{4}$$

式中： V 代表体积； N_n 是氮原子数； $n(r)$ 为在距

图5 石墨烯/硝酸盐复合材料密度分布 ($\theta=0^\circ$)Fig. 5 Density distribution of graphene/nitrates composites ($\theta=0^\circ$)

离为 r 到 $r+\Delta r$ 之间时发现的氮原子数。图6为石墨烯/硝酸盐复合材料与纯硝酸盐中的 N-N 对分布函数。相对纯硝酸盐，填充石墨烯后的硝酸盐形成密度较大的压缩层，在 0.5 nm 处的峰值有小幅增强。这表明在形成压缩层后，更多的硝酸盐分子趋向于近距离排列，具有更强的相互作用。在不同石墨烯取向，N 原子对分布函数中峰的位置及强度并未发生明显变化。因此，这种特殊致密层结构与石墨烯取向之间并无直接联系，不是各石墨烯取向体系中界面热导产生差异的主要原因。

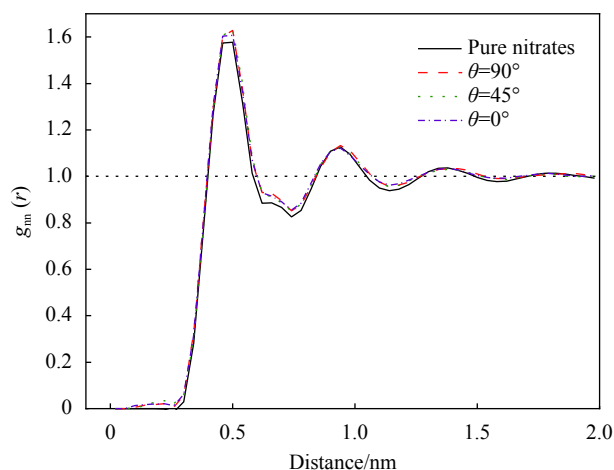


图6 石墨烯/硝酸盐复合材料与纯硝酸盐中的 N-N 原子对分布函数图

Fig. 6 N-N atom pair distribution function in graphene/nitrates composites and pure nitrates

2.4 石墨烯/硝酸盐复合材料热导率

根据 Nan 等^[30]提出的有效介质理论可对石墨烯/硝酸盐复合材料微观尺度的导热系数进行求解。

在有效介质理论中，石墨烯/硝酸盐复合材料热导率 K^* 可表示为

$$\left\{ \begin{aligned} K^* &= K_m \frac{3+f[2\beta_{11}(1-L_{11})+\beta_{33}(1-L_{33})]}{3-f[2\beta_{11}L_{11}+\beta_{33}L_{33}]} \\ \beta_{ii} &= \frac{K_{ii}^C - K_m}{K_m + L_{ii}(K_{ii}^C - K_m)} \quad i = 1, 2, 3 \\ K_{ii}^C &= \frac{K_f}{(1 + \gamma L_{ii} K_f / K_m)} \\ L_{11} &= \frac{p^2}{2(p^2 - 1)} + \frac{p}{2(1 - p^2)^{1.5}} \cos^{-1} p, \\ L_{33} &= 1 - 2L_{22} \\ \gamma &= (1 + 2p)\alpha, \\ \alpha &= a_k / a_3, \\ a_k &= K_m / G, \\ p &= a_3 / L \end{aligned} \right. \quad (5)$$

式中： K_m 为硝酸盐热导率 ($0.53 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)； f 是石墨烯体积分数； $\beta_{ii}(i=1,2,3)$ 是指与石墨烯形状有关的几何参数； K_f 为石墨烯热导率； G 表示石墨烯和硝酸盐之间的界面热导； a_k 为界面传热性能影响因子； a_3 为石墨烯厚度 (0.335 nm)； L 为石墨烯长度； p 为石墨烯的厚长比。

为验证有效介质理论模型预测石墨烯/硝酸盐复合材料热导率的准确性，将计算结果与 Saranprabhu 等^[5]的实验研究结果进行对比。因为实验中复合材料内石墨烯取向角随机分布，所以取表2中各体系界面热导的平均值作为界面热导 G ，石墨烯长度 L 取 $1.5 \mu\text{m}$ 。尽管悬浮的单层石墨烯具有超高热导率，但有研究表明，复合材料中石墨烯与基体材料之间的相互作用会限制石墨烯的声子传导，复合材料中石墨烯的热导率仅为 $600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 且对长度不再敏感^[31]。故本文在有效介质模型计算中取 $K_f=600 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。模型验证计算的结果如图7所示，在体积分数 $f < 1\text{vol}\%$ 时计算结果与实验值较为吻合，而体积分数 $f > 1\text{vol}\%$ 时实验值与模型计算结果相比较低。这可能是由于实验中填充较高含量的石墨烯易发生团聚，分散不均匀引起的。总体来讲，有效介质模型能准确反映出低填充含量下石墨烯/硝酸盐复合材料热导率随体积分数的变化情况。此外，Hajilar 等^[32]和李茂源^[33]的研究也证明该模型可准确预测含石墨烯复合材料的热导率。

图8(a)是石墨烯长度 L 为 $1.5 \mu\text{m}$ 时，填料体

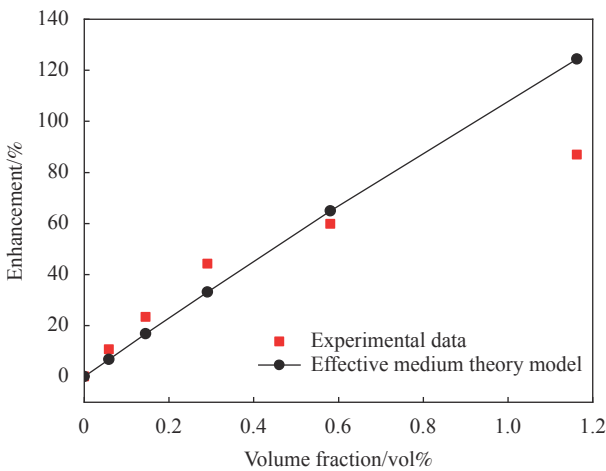


图7 石墨烯/硝酸盐复合材料热导率增强系数有效介质理论模型结果与实验数据^[5]的对比

Fig. 7 Comparison between the thermal conductivity of graphene/nitrates composites enhancement coefficient obtained from the effective medium theory model and the experimental data^[5]

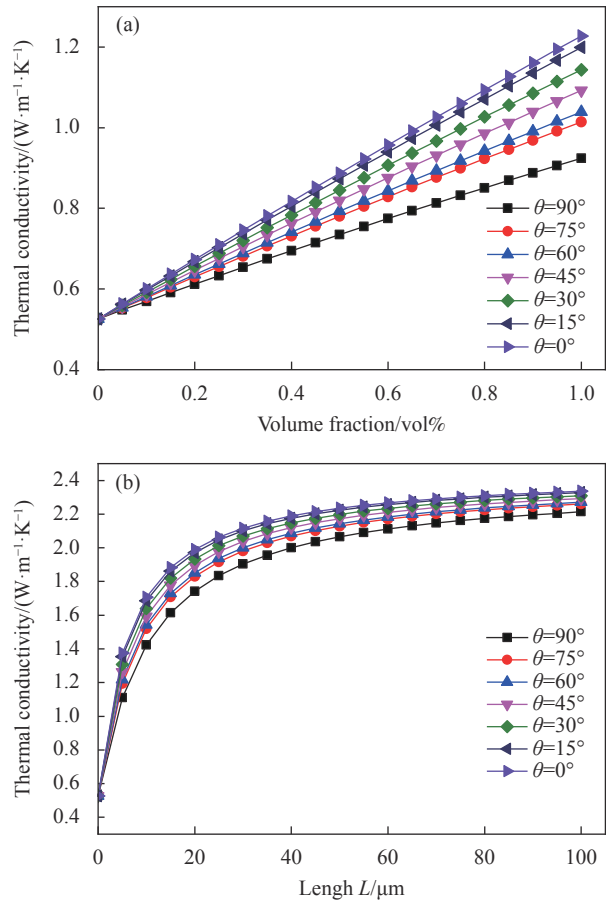


图8 石墨烯/硝酸盐复合材料热导率随填料体积分数 f 的变化(石墨烯长度 $L=1.5\text{ }\mu\text{m}$)(a)及随填石墨烯长度 L 的变化(填料体积分数 $f=0.5\text{ vol}\%$)(b)

Fig. 8 Thermal conductivity of graphene/nitrates composites as a function of the volume fraction f with the graphene length $L=1.5\text{ }\mu\text{m}$ (a) and as a function of the graphene length L with the volume fraction $f=0.5\text{ vol}\%$ (b)

积分数 f 对石墨烯/硝酸盐复合材料热导率的影响。可知，石墨烯含量与石墨烯/硝酸盐复合材料热导率呈线性关系，增大石墨烯体积分数可显著增强热导率。例如当石墨烯体积分数 $f=1\text{ vol}\%$ ，取向角 $\theta=0^\circ$ 时，复合材料热导率约为纯硝酸盐的2.36倍(从 $0.53\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 提高至 $1.23\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。另外，对比不同石墨烯取向体系的曲线可发现，在相同的体积分数下，取向角 θ 较小的体系热导率更高。因此，提高石墨烯体积分数及调控石墨烯取向均可显著提高石墨烯/硝酸盐复合材料热导率。

图8(b)为填料体积分数 f 为 $0.5\text{ vol}\%$ 时，石墨烯长度 L 对石墨烯/硝酸盐复合材料热导率的影响。可知，增加石墨烯长度及调整石墨烯取向均可有效提高热导率。但不同于石墨烯含量 f 对体系热导率的线性提升，随石墨烯长度 L 增加，复合材料热导率的增强效果逐渐减弱，在图上表现为各体系热导率曲线的斜率均逐渐下降。在石墨烯长度 $L>50\text{ }\mu\text{m}$ 后，热导率逐渐趋于稳定，石墨烯取向和长度 L 对热导率的影响效果减弱。该趋势与Hajilar等^[32]及李茂源^[33]的研究结果保持一致。

3 结论

(1)建立了掺杂不同取向石墨烯的硝酸盐复合材料分子动力学模型。通过非平衡分子动力学模拟发现，石墨烯取向角 θ 减小时，石墨烯平面在热流方向上的有效投影增大，更多热量将沿石墨烯平面方向运输，体系热流密度 J 显著提高且温差 ΔT 降低，界面热导升高。当取向角 θ 为 0° 时(石墨烯平面与热流方向平行)，石墨烯与硝酸盐的界面热导达到最大值 $80.03\text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ ；

(2)通过对各组分振动态密度的分析发现，随着石墨烯与热流夹角减小，碳原子从面外振动向面内振动转变，界面处的热流从跨石墨烯平面运输转变为沿石墨烯平面的高效率运输。此外，通过对微观结构的表征发现，硝酸盐中加入石墨烯后会形成特殊的致密层结构，但石墨烯取向并不会对该结构产生影响；

(3)利用有效介质理论计算了不同石墨烯取向、尺寸和体积分数对微观尺度下复合材料热导率的影响。结果表明，石墨烯平行于热流时复合材料热导率最高，且增加石墨烯体积分数及尺寸均有助于复合材料热导率的增强，其中提高石墨烯体积分数的增强效果更明显；

上述的研究结果有助于了解石墨烯/硝酸盐复

合材料的热学性能,特别是石墨烯取向对于复合材料传热性能的影响与调控机制,为高性能热工质材料的开发与设计提供新的思路。

参考文献:

- [1] 武延泽,王敏,李锦丽,等. 纳米材料改善硝酸熔盐传蓄热性能的研究进展[J]. *材料工程*, 2020, 48(1): 10-18.
WU Yanze, WANG Min, LI Jinli, et al. Research progress in improving heat transfer and heat storage performance of molten nitrate by nanomaterials[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(1): 10-18(in Chinese).
- [2] HUANG Y, CHENG X, LI Y, et al. Effect of in-situ synthesized nano-MgO on thermal properties of $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ [J]. *Solar Energy*, 2018, 160: 208-215.
- [3] CHENG X, HUANG Y, WANG X, et al. Preparation and properties of in-situ synthesized nanoparticles in $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ [C]. AIP Conference Proceedings, AIP Publishing LLC, 2019.
- [4] HAMDY E, SAAD L, ABULFOTUH F, et al. Enhancement of molten nitrate thermal properties by reduced graphene oxide and graphene quantum dots[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(34): 21345-21354.
- [5] SARANPRABHU M K, CHANDINI D, BHARATHIDASAN P, et al. Lowered total solidification time and increased discharge rate of reduced graphene oxide-solar salt composites: Potential for deployment in latent heat thermal energy storage system[J]. *Solar Energy*, 2020, 204: 466-475.
- [6] 刘义林,高原,鲍建设,等. 功能化石墨烯掺杂熔盐的制备及性能研究[J]. *无机盐工业*, 2016, 48(7): 16-20.
LIU Yilin, GAO Yuan, BAO Jianshe, et al. Studies on preparation and properties of functionalizing graphene doped molten salt composites[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2016, 48(7): 16-20(in Chinese).
- [7] LI Q, GUO Y, LI W, et al. Ultrahigh thermal conductivity of assembled aligned multilayer graphene/epoxy composite[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(15): 4459-4465.
- [8] RENTERIA J, LEGEDZA S, SALGADO R, et al. Magnetically-functionalized self-aligning graphene fillers for high-efficiency thermal management applications[J]. *Materials & Design*, 2015, 88: 214-221.
- [9] LIU P, LI X, MIN P, et al. 3D lamellar-structured graphene aerogels for thermal interface composites with high through-plane thermal conductivity and fracture toughness[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 1-15.
- [10] 刘思思,童佳威,张言. 硅基双层复合自组装分子膜结构特性及其润湿行为的分子动力学模拟[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(2): 468-475.
- [11] 高俊国,孙伟峰,李明,等. 石墨烯米片/聚乙烯复合物分子动力学模拟[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(8): 2274-2285.
GAO Junguo, SUN Weifeng, LI Ming, et al. Molecular dynamics simulation of graphite-nanoplatelet/polyethylene composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(8): 2274-2285(in Chinese).
- [12] MARTÍNEZ L, ANDRADE R, BIRGIN E G, et al. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(13): 2157-2164.
- [13] STUART S J, TUTEIN A B, HARRISON J A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(14): 6472-6486.
- [14] 华军,宋彬,段志荣,等. 石墨烯/铜复合材料剪切性能的分子动力学模拟[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(3): 632-639.
HUA Jun, SONG Chen, DUAN Zhirong, et al. Molecular dynamics simulations of the shear mechanical properties of graphene/copper composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(3): 632-639(in Chinese).
- [15] ANAGNOSTOPOULOS A, ALEXIADIS A, DING Y. Molecular dynamics simulation of solar salt ($\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$) mixtures[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 200: 109897.
- [16] HU G, CAO B. Thermal resistance between crossed carbon nanotubes: molecular dynamics simulations and analytical modeling[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 114(22): 224308.
- [17] JUSSILA H, YANG H, GRANQVIST N, et al. Surface plasmon resonance for characterization of large-area atomic-layer graphene film[J]. *Optica*, 2016, 3(2): 151.
- [18] PFLEGER N, BAUER T, MARTIN C, et al. Thermal energy storage-overview and specific insight into nitrate salts for sensible and latent heat storage[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2015, 6: 1487-1497.
- [19] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19.
- [20] STUKOWSKI A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool[J]. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2009, 18(1): 15012.
- [21] 杜宝强. 硝酸熔盐储能材料的制备及热物性研究[D]. 西宁: 中国科学院大学(中国科学院青海盐湖研究所), 2017.

- DU Baoqiang. Research on preparation and thermophysical properties of molten nitrate salt energy storage materials[D]. Xining: Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, 2017(in Chinese).
- [22] LUO T F, LLOYD J R. Enhancement of thermal energy transport across graphene/graphite and polymer interfaces: A molecular dynamics study[J]. *Advanced Functional Materials*, 2012, 22(12): 2495-2502.
- [23] 于伟, 谢华清. 氧化石墨烯膜各向异性热传输特性研究[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(9): 1609-1611.
- YU Wei, XIE Huaqing. Anisotropic thermal transport in graphene oxide films[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2012, 33(9): 1609-1611(in Chinese).
- [24] RENTERIA J D, RAMIREZ S, MALEKPOUR H, et al. Strongly anisotropic thermal conductivity of free-standing reduced graphene oxide films annealed at high temperature[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(29): 4664-4672.
- [25] GAO J, WU H, LI A, et al. Graphene nanofluids as thermal management materials: Molecular dynamics study on orientation and temperature effects[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(11): 6828-6835.
- [26] LIU B, MENG F, REDDY C D, et al. Thermal transport in a graphene-MoS₂ bilayer heterostructure: A molecular dynamics study[J]. *RSC advances*, 2015, 5(37): 29193-29292.
- [27] CUI W, SHEN Z, YANG J, et al. Molecular dynamics simulation on the microstructure of absorption layer at the liquid-solid interface in nanofluids[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2016, 71: 75-85.
- [28] LV J, CUI W, BAI M, et al. Molecular dynamics simulation on flow behavior of nanofluids between flat plates under shear flow condition[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2011, 10(2): 475-480.
- [29] MERAL C, BENMORE C, MONTEIRO P J. The study of disorder and nanocrystallinity in C-S-H, supplementary cementitious materials and geopolymers using pair distribution function analysis[J]. *Cement and Concrete Research*, 2011, 41(7): 696-710.
- [30] NAN C, BIRINGER R, CLARKE D R, et al. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance[J]. *Journal of Applied Physics*, 1997, 81(10): 6692-6699.
- [31] OU E, LI X, LEE S, et al. Four-probe measurement of thermal transport in suspended few-layer graphene with polymer residue[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2019, 141(6): 4043167.
- [32] HAJILAR S, SHAFEI B. Multiscale investigation of interfacial thermal properties of n-octadecane enhanced with multilayer graphene[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(38): 23297-23305.
- [33] 李茂源. 石墨烯/环氧树脂复合材料的力学与热学性能模拟[D]. 武汉: 华中科技大学, 2019.
- LI Maoyuan. A simulations of the mechanical and thermal properties of graphene/epoxy nanocomposites[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2019(in Chinese).