

介孔材料界面效应对混合硝酸盐复合相变材料热输运特性的影响

闫晨宣 杨启容 李昭莹 马爽 毛蕊 贲昊玺

Influence of interfacial effect of mesoporous materials on heat transport characteristics of composite phase change materials

YAN Chenxuan, YANG Qirong, LI Zhaoying, MA Shuang, MAO Rui, BEN Haoxi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230511.003>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

考虑界面效应的GFRP复合材料蠕变模型

Creep model of GFRP composites considering interface effect

复合材料学报. 2021, 38(11): 3682–3692 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210119.001>

纳米填料增强硝酸盐复合材料传储热性能的研究进展

Progress on heat transfer and storage performance of nano-filler reinforced nitrate composites

复合材料学报. 2021, 38(7): 2001–2009 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201218.001>

耦合离子与水化产物间相互作用的水泥基材料氯离子传输模型

Chloride transport model for cement-based materials considering ion–cement hydrate interactions

复合材料学报. 2018, 35(12): 3526–3533 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180402.001>

基于FTIR和RBF网络的二元脂肪酸/SiO₂相变储湿复合材料热湿性能优选预测

Optimization thermal–humidity performance forecast of binary fatty acid/SiO₂ phase change humidity storage composite materials by FTIR and RBF neural network

复合材料学报. 2018, 35(8): 2246–2251 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171026.003>

基于界面相互作用构建纳米纤维素–羧基化碳纳米管–石墨/聚吡咯柔性电极复合材料

Construction of nanocellulose–carboxylated carbon nanotube–graphite/polypyrrole flexible electrode composite based on interface interaction

复合材料学报. 2020, 37(9): 2105–2116 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200210.002>

液体天然橡胶对湿法混炼制备白炭黑/天然橡胶复合材料界面相互作用的影响

Effect of liquid natural rubber on interfacial interactions of SiO₂/NR composites prepared by wet mixing method

复合材料学报. 2018, 35(1): 185–191 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170418.005>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

介孔材料界面效应对混合硝酸盐复合相变材料热输运特性的影响



分享本文

闫晨宣^{1,2}, 杨启容^{*1}, 李昭莹^{1,2,3}, 马爽¹, 茅蕊¹, 贲昊玺²

(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)

摘要: 随着化石燃料的快速消耗, 能源安全、气候变化问题日益突出, 清洁、可持续能源发展技术及储能技术的研究成为热点。本文采用分子动力学模拟和实验研究相结合的方式, 展开界面效应对混合硝酸盐复合相变材料(CPCM)热输运特性的影响研究。首先分别采用激光导热仪和差示扫描量热仪测试了CPCM的热导率和比热容。然后使用Materials Studio软件建立共晶状态下不同 NaNO_3 和 KNO_3 配比、不同骨架的CPCM模型, 对其热导率和定压比热进行分子动力学模拟计算, 通过径向分布函数、界面结合能和体热膨胀系数的变化分析了实验结果的内在机制, 进而深入分析了界面效应与混合硝酸盐配比对热物性影响的竞争关系。结果表明: NaNO_3 与 KNO_3 质量比为4:6时离子间相互作用弱于其他配比, 界面结合能最大, 热导率最大。界面结合能的增加对热导率的增强强于离子间相互作用的减弱对热导率的削弱, 界面效应在CPCM热导率的变化中占主导地位; CPCM定压比热受离子对比例变化及骨架材料变化的影响, 界面结合能及离子间相互作用对定压比热没有明显影响。

关键词: 介孔; 界面效应; 离子间相互作用; 热输运特性; 竞争关系; 混合硝酸盐复合相变材料

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)01-0427-19

Influence of interfacial effect of mesoporous materials on heat transport characteristics of mixed nitrate composite phase change materials

YAN Chenxuan^{1,2}, YANG Qirong^{*1}, LI Zhaoying^{1,2,3}, MA Shuang¹, MAO Rui¹, BEN Haoxi²

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 2. State Key Laboratory of Bio-fibers and Eco-textiles, Qingdao University, Qingdao 266071, China; 3. Key Laboratory of Biofuels, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: With the rapid consumption of fossil fuels, the issues of energy security and climate change are becoming increasingly prominent. The research of clean and sustainable energy development technology and energy storage technology has become a hot topic. By combining molecular dynamics simulation and experimental research, the influence of interface effects on the heat transport characteristics of mixed nitrate composite phase change materials (CPCM) was studied. Firstly, the thermal conductivity and specific heat capacity of CPCM were measured by laser thermal conductivity meter and differential scanning calorimeter respectively. Then Materials Studio software was used to establish the models of composite phase change materials with different NaNO_3 and KNO_3 ratios in eutectic states and different skeletons and the molecular dynamics simulation calculation of its thermal conductivity and specific heat at constant pressure was carried out. The internal mechanism of the experimental results was analyzed through the changes in radial distribution function, interface binding energy, and bulk

收稿日期: 2023-03-08; 修回日期: 2023-04-24; 录用日期: 2023-05-04; 网络首发时间: 2023-05-12 11:03:11

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230511.003>

基金项目: 青岛大学青年卓越科研启动经费 (QDPYHT-5-065)

Qingdao University Youth Outstanding Scientific Research Fund (QDPYHT-5-065)

通信作者: 杨启容, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为储能与储热技术 E-mail: luyingyi125@163.com

引用格式: 闫晨宣, 杨启容, 李昭莹, 等. 介孔材料界面效应对混合硝酸盐复合相变材料热输运特性的影响 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(1): 427-445.

YAN Chenxuan, YANG Qirong, LI Zhaoying, et al. Influence of interfacial effect of mesoporous materials on heat transport characteristics of mixed nitrate composite phase change materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(1): 427-445(in Chinese).

thermal expansion coefficient, and then the competitive relationship between the interface effect and the mixed nitrate ratio on the thermal properties was further analyzed. The results show that when the mass ratio of NaNO_3 and KNO_3 is 4 : 6, the interaction between ions is weaker than other ratios, and the interface binding energy and thermal conductivity are the largest. An increase in interfacial binding energy enhances the thermal conductivity more strongly than a decrease in the interaction between ions weakens the thermal conductivity, the interfacial effect plays a dominant role in the change in the thermal conductivity of CPCM. The specific heat of CPCM at constant pressure is affected by the change of ratio and skeleton material, interfacial binding energy and ionic interaction have no obvious effect on specific heat at constant pressure.

Keywords: mesoporous; interface effect; interaction between ions; heat transport characteristics; competitive relationship; mixed nitrate composite phase change materials

近年来,随着化石燃料的快速消耗,能源安全、气候变化问题日益突出,许多研究工作特别致力于寻找提高能源利用效率的方法,以缓解能源短缺和环境污染问题^[1-4],而这些能源普遍存在不连续的缺点。相变储热技术在介质相变时可逆地吸收/释放大量的潜热,可解决能源供给在时间、空间上的不匹配等问题^[5]。在中高温领域,热能储存也可应用于工业余热回收、太阳能热发电、取暖器、跨季节储热等方面。在硝酸钠-硝酸钾二元盐中,当硝酸钠占混合物总质量的40%~60%,或硝酸钠和硝酸钾的质量比为9:1时,形成的混合物具备共晶性质^[6],但是,还存在储热密度低、液相泄露、热导率较低、易腐蚀^[7-9]等一系列问题。目前微纳尺度下,借助液态熔盐与多孔材料孔隙之间的毛细力作用,在微观层面限制熔融盐小分子在一定的区域范围内运动,由于多孔载体本身所具有的特异性能,有助于提高复合相变材料(CPCM)的热物性,改善液相泄露等问题^[10-11]。

Sang等^[12]制备了KCl-LiCl/膨胀石墨(EG)CPCM,研究发现,EG含量对相变材料的性能有所影响。随EG含量的不断升高,复合材料的热扩散系数也随之提高。当EG含量为20wt%时,KCl-LiCl/EG具有良好的热稳定性和高导热性,最高热导率是其纯相变材料的41.6倍。Li等^[13]制备了50wt% LiNO_3 -45wt% NaNO_3 -5wt%KCl(LNK)/EGCPCM,实验表明EG大大提高了CPCM的导热性。Zhang等^[14]将月桂酸和石蜡的混合物与EG相结合来制备CPCM,月桂酸和石蜡的混合物提供潜热,而膨胀石墨增强导热性同时防止泄露。以上研究表明在不同相变基质相同骨架材料中,骨架材料的加入均会对CPCM的热物性产生影响。

Gao等^[15]将芳纶纳米纤维(ANF)和石墨烯纳米板(GNP)组装为一种三维骨架封装相变材料,为CPCM的导热提供传导路径,改变GNP的含量

影响了CPCM的热导率,同时毛细力和表面张力增强了其稳定性和蓄热能力。Jiang等^[16]以SiC改性硅藻土基多孔陶瓷为骨架,以 NaNO_3 为相变芯材制备CPCM,发现骨架材料的加入提高了其热导率,且经过热循环后其化学相容性、热导率、潜热、相变温度等都具有较好的稳定性。Wang等^[17]以分层多孔二氧化硅(HPS)为骨架,以十八烷和硬脂酸为相变材料制备了CPCM,通过有机硅烷改性去调控骨架材料表面性能。研究表明,表面功能化改性后的载体与相变材料之间存在较强的范德华相互作用,使焓值增加了10%左右,此外由于介孔二氧化硅表面修饰的官能团与相变芯材之间存在适宜强度的范德华力而产生了额外的潜热。这种相互作用力不仅阻止了相变过程中相变材料的泄漏,而且诱导了相变材料分子在限域空间内的排列。Huang等^[18]在二氧化硅气凝胶上用烷基进行表面修饰,使 $\text{Si}-\text{CH}_3$ 取代 $\text{Si}-\text{OH}$ 实现载体材料表面疏水化处理,以有效地浸渍和储存相变材料。载体表面改性前后所制得的CPCM储能密度之间的差异主要归因于载体表面基团与相变芯材之间的氢键作用力的强弱,由于多孔支撑表面性质的差异,导致其与相变芯材之间的相互作用力、界面结合能等特性会产生差异,从而对相变产生了界面效应。以上研究表明,多孔支撑材料表面性质存在差异,使相变芯材与其间的界面结合能等产生差异,从而存在界面效应对CPCM的热输运特性产生影响。

Duemmler等^[19]通过分子动力学模拟,改变 MgCl_2 的含量计算了二元混合盐 $\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ 的热物性,其中混合盐的比热随 MgCl_2 浓度的增加均匀增加,速率为每10mol%的 MgCl_2 增长2.85 J/mol·K,且随着系统中 MgCl_2 含量的增加,热膨胀系数减小。Lu等^[20]通过改变二元熔融盐 $\text{KCl}-\text{MgCl}_2$ 混合物中 KCl 的含量,计算了混合物热物性与组分间

的关系, 结果表明当盐中 K^+ 增加时, 热导率显著提高, 剪切黏度和比热容降低。Vaka 等^[21]将 $Al(NO_3)_3$ 和 $Cu(NO_3)_2$ 按照不同摩尔比 (60:40、50:50、55:45 和 57.5:42.5) 混合组成, 发现成分为 60:40 的 $Al(NO_3)_3$ 和 $Cu(NO_3)_2$ 样品比热容最高, 为 $2.729\text{ J/(g}\cdot\text{K)}$, 并且随着铝离子的增加, 混合盐的比热容呈现增加的趋势。Wu 等^[22]研究不同浓度 KCl 下 $LiCl$ - $NaCl$ -KCl 混合熔融盐的热物性, 结果表明随着 KCl 的增加, 改变了离子对间的相互作用和能垒, 结构和成分的变化影响了热力学性能。以上研究表明, 混合熔融盐不同的质量比改变体系内部分子间的相互作用, 对相变材料的热物性产生影响。

综上所述, 相变材料在介孔中相变属于纳米受限空间相变, 介孔受限空间内会因空间制约, 相变材料与基体材料之间相互作用产生界面效应, 使纳米限域内 CPCM 热输运特性与宏观尺度下的热物性有所不同^[23-25]。系统掌握离子间相互作用与界面效应对热输运特性的竞争作用规律可为 CPCM 热输运特性的调控提供有效方法。文献中虽有界面效应或不同组分配比下 CPCM 的热物性研究成果, 但研究多数局限在实验角度研究其特性, 对其产生这些特性的内在机制进行深入研究的成果较少, 至于界面效应与混合熔盐离子间相互作用力对热输运特性的竞争关系的研究更是很少涉及。因此, 研究多孔骨架材料界面效应与混合硝酸盐相互作用间的竞争关系, 不仅可以为选择相变芯材及骨架材料提供理论指导, 同时可为混合熔盐为相变芯材的 CPCM 热输运性能参数的调控提供理论依据。

本文采用实验和分子动力学模拟相结合, 探究介孔骨架材料界面效应与混合熔盐之间相互作用对 CPCM 的热导率和比热容影响的竞争关系。实验方面, 在宏观尺度下通过 TEM 观察 CPCM 内部形貌, 通过 DSC 和激光导热率分析仪测量 CPCM 的定压比热和热导率。模拟方面, 使用 Material Studio 软件建立不同 $NaNO_3$: KNO_3 质量比、不同骨架 (Al_2O_3 、 SiO_2 、 Al_2O_3 : SiO_2 =1:3 质量比) CPCM 模型, 通过模拟计算, 总结径向分布函数、界面结合能和体热膨胀系数的变化规律, 从微观角度分析纳米尺度下 CPCM 热导率和定压比热的变化机制。结合微观机制和宏观实验结果, 综合得出多孔骨架-混合硝酸盐界面效应与硝酸盐配比对热输运特性的竞争影响规律。

1 实验及模拟

1.1 实验材料制备

本文以 KNO_3 、 $NaNO_3$ 为相变材料, 以 Al_2O_3 、 SiO_2 分子筛 (SBA-15) 为多孔骨架材料 (Porous skeleton material, PSM), 同时以 Al_2O_3 、硅藻土、 $Al(OH)_3$ 为原材料, 柠檬酸 (Citric acid, CA) 为分散剂, 明胶为粘结剂, 蒸馏水 (Distilled water, DW) 为溶剂制备多孔铝硅酸盐陶瓷材料。以上材料的详细信息见表 1。

表 1 材料信息

Table 1 Material information

Materials	Manufacturers	Purity
KNO_3	Sinopharm Chemical Reagent CO., LTD.	Analytical purity
$NaNO_3$	Sinopharm Chemical Reagent CO., LTD.	Analytical purity
Al_2O_3	Sinopharm Chemical Reagent CO., LTD.	Analytical purity
$Al(OH)_3$	Tianjin Damao Chemical Reagent Factory	Analytical purity
Diatomite	Tianjin Damao Chemical Reagent Factory	Analytical purity
Citrin	Shanghai Albi Chemical Reagent CO., LTD.	99.5%
Gelatin	Tianjin Bodi Chemical CO., LTD.	99.5%
SBA-15	Beijing Solaibao Technology CO., LTD.	100%Si
Anhydrous ethanol	Sinopharm Chemical Reagent CO., LTD.	99.5%

Note: SBA-15— SiO_2 molecular sieve.

首先将 $NaNO_3$ 和 KNO_3 置于 150°C 电热恒温鼓风干燥箱 (Air blast dryer, ABD) 中 2 h 进行干燥处理, 将 $NaNO_3$ 和 KNO_3 按照质量比 5:5、4:6、6:4、9:1 进行称量, 通过静态熔融法^[26] 制备 4 种混合硝酸盐 (Mixed nitrate, MN)。使用冷冻干燥机 (Freeze drying machine, FDM) 通过冷冻干燥法^[27] 制备多孔铝硅酸盐陶瓷 (Porous aluminosilicate ceramics, PAC), 然后通过熔融浸渍法^[28] 制备混合硝酸盐/多孔铝硅酸盐陶瓷 CPCM。以无水乙醇 (Anhydrous ethanol, AE) 为溶剂, 使用机械压制法^[29] 制备混合硝酸盐/ Al_2O_3 、混合硝酸盐/SBA-15 复合相变材料, 实验过程如图 1 所示。

通过透射电子显微镜 (JEOL JSM-7800F, 日本电子株式会社) 观察 CPCM 内部形貌和分布情况, 以确定多孔骨架材料成功吸附混合硝酸盐。使用差示扫描量热仪 (DSC250, 美国 TA164 有限公司) 在 N_2 气氛下, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率从 20°C 升

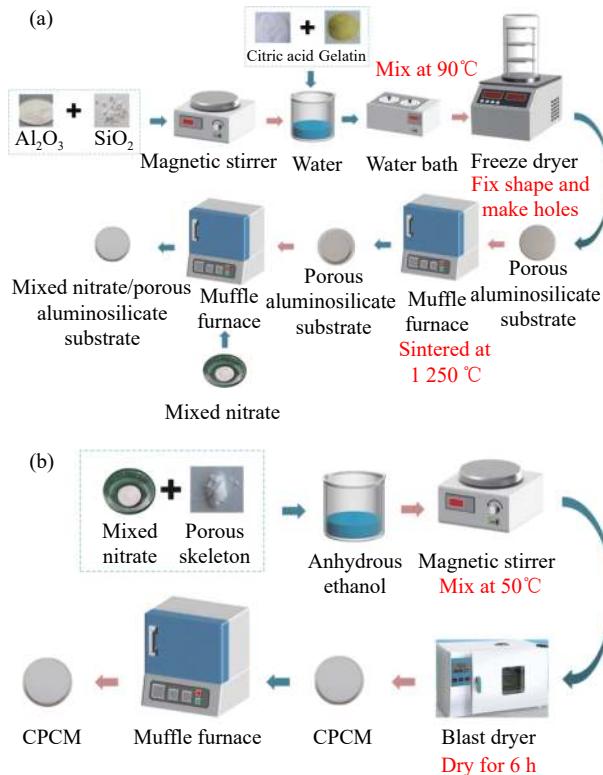


图1 混合硝酸盐复合相变材料(CPCM)制备过程: (a) 混合硝酸盐/多孔铝硅酸盐陶瓷CPCM; (b) 混合硝酸盐/多孔骨架CPCM

Fig. 1 Preparation of mixed nitrate composite phase change material (CPCM): (a) Mixed nitrate/porous aluminosilicate ceramic CPCM; (b) Mixed nitrate/porous skeleton CPCM

温到350℃, 保温30 min, 再以10℃/min的冷却速率从350℃降温到20℃, 用以测定CPCM的比热容。使用激光导热率分析仪(Hot Disk TPS 2500S, 凯戈纳斯仪器商贸有限公司), 以测定室温下CPCM的热导率。

1.2 复合相变材料的微观形貌

图2为CPCM的TEM图像, 可以清晰地看出混合硝酸盐被充分吸附在多孔骨架材料中, 说明本文所采用的实验方法、烧结时间及烧结温度适用于该CPCM, 验证了通过实验所制备的材料的准确性。

1.3 模型建立

从结晶学开放数据库(Crystallography open database)找到KNO₃、NaNO₃、Al₂O₃和SiO₂的晶胞结构, 去对称后进行计算, 如图3所示。将KNO₃、NaNO₃、Al₂O₃和SiO₂模型导入Materials Studio(MS)中, 在MS中去对称后运用Amorphous Cell模块中的Calculation来构建混合硝酸盐模型。通过改变KNO₃和NaNO₃的质量比建立不同配比的混合硝酸盐模型, NaNO₃和KNO₃的质量比依

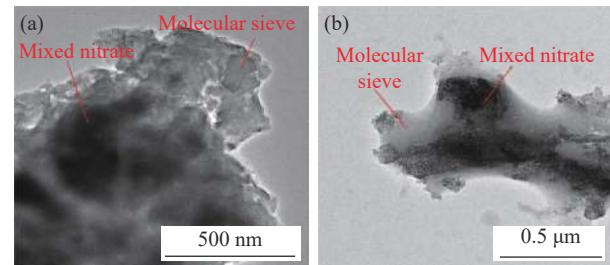


图2 混合硝酸盐CPCM的TEM图像: (a) [质量比 $w(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3)=4 : 6$]/陶瓷; (b) $[w(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3)=4 : 6]/\text{Al}_2\text{O}_3$

次为4:6、5:5、6:4、9:1。骨架材料选用Al₂O₃、SiO₂及将Al₂O₃和SiO₂按照质量比1:3进行混合构建的陶瓷骨架材料^[30], 运用MS软件中的Sorption模块将混合硝酸盐分别吸附到3种骨架材料中从而构建不同界面复合硝酸盐相变材料模型, 原子数约为2 000左右, 尺度为6~7 nm, 图4为不同KNO₃和NaNO₃质量比下建立的混合硝酸盐复合相变材料模型, 混合硝酸盐复合相变材料中各离子数如表2所示, 将自由状态下模拟盒子内的硝酸盐模型设定为纳米孔内的硝酸盐模型。

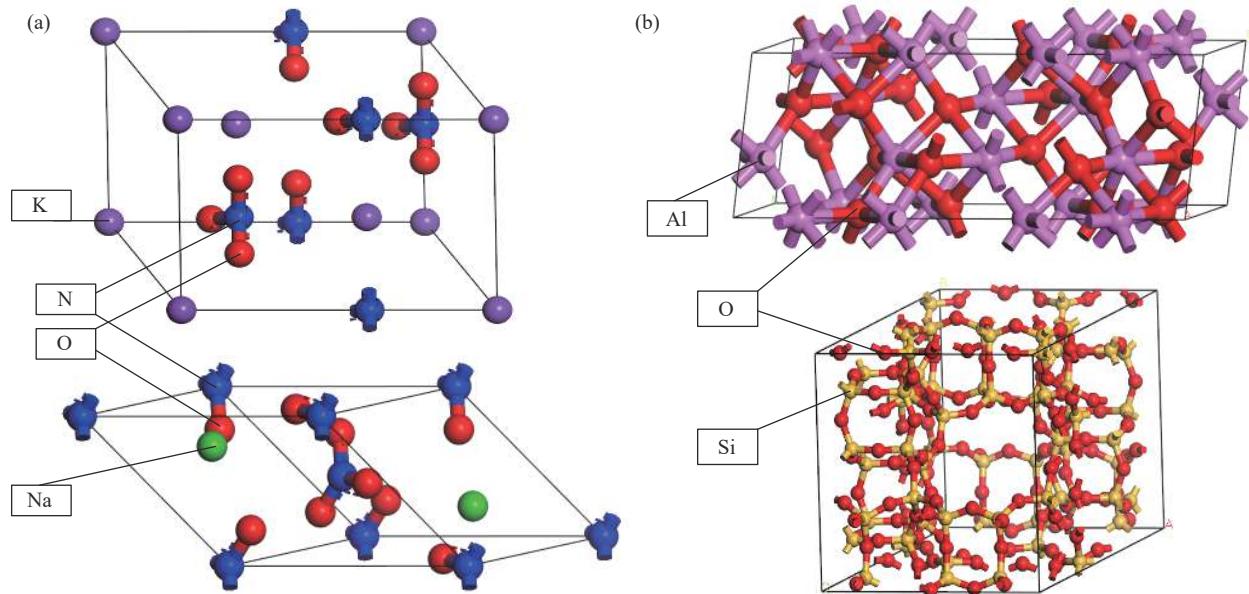
1.4 模拟方法

本文对二元硝酸盐CPCM进行模拟, 采用通用力场(Universal force field, UFF)描述分子内部的相互作用, 在UFF中, 根据Anagnostopoulos等^[31]的研究结果, 由Lennard-Jones(L-J)势函数来表示两个粒子间的范德华力, 其公式为

$$U(r) = 4\epsilon_{i,j} \left[\left(\frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{i,j}}{r_{i,j}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi r_{i,j} D} \quad (1)$$

其中: r 表示 i 、 j 两原子之间的距离; ϵ 是势能零点与势能最低点之间的差值; σ 是势能为零时的间距; r^{-12} 部分代表排斥作用, r^{-6} 部分代表吸引作用; q_i 和 q_j 分别代表第 i 个和第 j 个粒子所带的电荷; D 是介电常数。

选用KNO₃和NaNO₃构建二元混合硝酸盐模型, 首先用Amorphous Cell模块中的Calculation功能项, 分别将NaNO₃和KNO₃按照4:6、5:5、6:4、9:1的质量比进行混合。之后采用Forcite模块中的Geometry Optimization, 对周期性边界条件的混合硝酸盐模型进行几何优化, 使模型达到稳定状态, 优化过程中力场选用UFF, 算法为Smart, 范德华力采用Atom-based^[32], 长程静电相互作用采用Ewald加和法计算^[33]。在优化好的模型的基础上, 运用Sorption模块将模型吸附到3

图 3 (a) KNO_3 和 NaNO_3 的单晶胞模型; (b) Al_2O_3 和 SiO_2 的单晶胞模型Fig. 3 (a) KNO_3 and NaNO_3 single cell models; (b) Al_2O_3 and SiO_2 single cell models

种骨架材料中得到 CPCM。对 CPCM 再次进行几何优化, 步骤同上。使用 Forcite 模块中的 Dynamic 功能, 在等温等压系综 (NPT) 下, 采用 Nose-Hoover^[34] 热浴法, 将温度范围设定在 453~583 K, 温度间隔为 10 K, 采用 Berendsen^[35] 控压法, 将压力控制为 0.1 GPa, 时间步长为 1 fs 运行 100 ps, 使体系达到平衡, 随后在正则系统 (NVT) 下, 同样采用 Nose-Hoover^[34] 热浴法, 基于恒温动力学方程, 继续运算 70 ps 使系统达到平衡, NPT 与 NVT 范德华力和长程静电相互作用力均采用 Atom-based^[32] 和 Ewald^[33], 截断半径取小于立方晶格边长的一半。使用 Forcite 模块中的 Analysis 分析模型的径向分布函数 (Radial distribution function, RDF) 等数据。

RDF 用于从微观角度描述二元共晶系统的局部结构, CPCM 的微观结构和原子间的相互作用用径向分布函数 RDF 来表征, 其定义为距离原子 A 半径为 r 的范围内找到原子 B 的概率与原子 B 完全随机分布时对应概率的比值, 计算公式为

$$g_{AB}(r) = \frac{1}{\rho_{AB} 4\pi r^2 \delta r} \frac{\sum_{t=1}^K \sum_{j=1}^{N_{AB}} \Delta N(r \rightarrow r + \delta r)}{N_{AB} K} \quad (2)$$

其中: ρ_{AB} 表示模拟系统的密度; $4\pi r^2 \delta r$ 表示以 A 原子为中心, r 为半径, 厚度为 δr 的球壳体积; K 表示模拟计算的总时间; N_{AB} 表示系统中原子 A 和原子 B 的原子总数; ΔN 表示距离原子 A 半径为 r 到 $r + \delta r$ 范围内出现的原子 B 的数量。

界面结合能 E 是衡量界面是否稳定的标准,

同时也衡量界面结合能力的强弱, 表示将一个界面分裂成两个自由界面所需要的能量。界面结合能越大, 表明相变材料与骨架界面间相互作用越强, 结合越紧密。若 $E > 0$, 说明界面结构稳定, 若 $E < 0$, 说明界面结构不稳定。界面结合能^[36]的计算公式为

$$E = E_{\text{Total}} - E_1 - E_2 \quad (3)$$

其中: E_{Total} 为 CPCM 的总能量; E_1 为混合硝酸盐的总能量; E_2 为介孔材料的总能量。

分子动力学可以使用非平衡分子动力学 (NEMD)、反向非平衡分子动力学 (RNEMD) 和平衡分子动力学 (EMD) 方法计算导热率。EMD 可以通过平衡态模拟计算得到热导率, 但是它不能应用于多体势系统, 相比于直接施加温度梯度的 NEMD, RNEMD 具有很好的收敛性。本文选用 RNEMD^[37] 方法来进行热导率的计算, 基于线性响应理论, 采用 Müller-Plathe 法, 通过将冷区与热区中粒子的动能进行能量交换, 进一步得到热流密度, 将热流密度加于模型 z 方向上, 待系统达到稳定, 可以获得模型 z 方向的温度梯度, CPCM 的热导率 ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 可以通过热流密度和模型 z 方向上温度梯度 dT/dz 进行计算, 计算公式为

$$\lambda = -\frac{J}{dT/dz} \quad (4)$$

热流密度的计算公式为

$$J = \frac{1}{2\pi S} \sum_{\text{transfers}} \frac{m}{2} ((v')^2 - v^2) \quad (5)$$

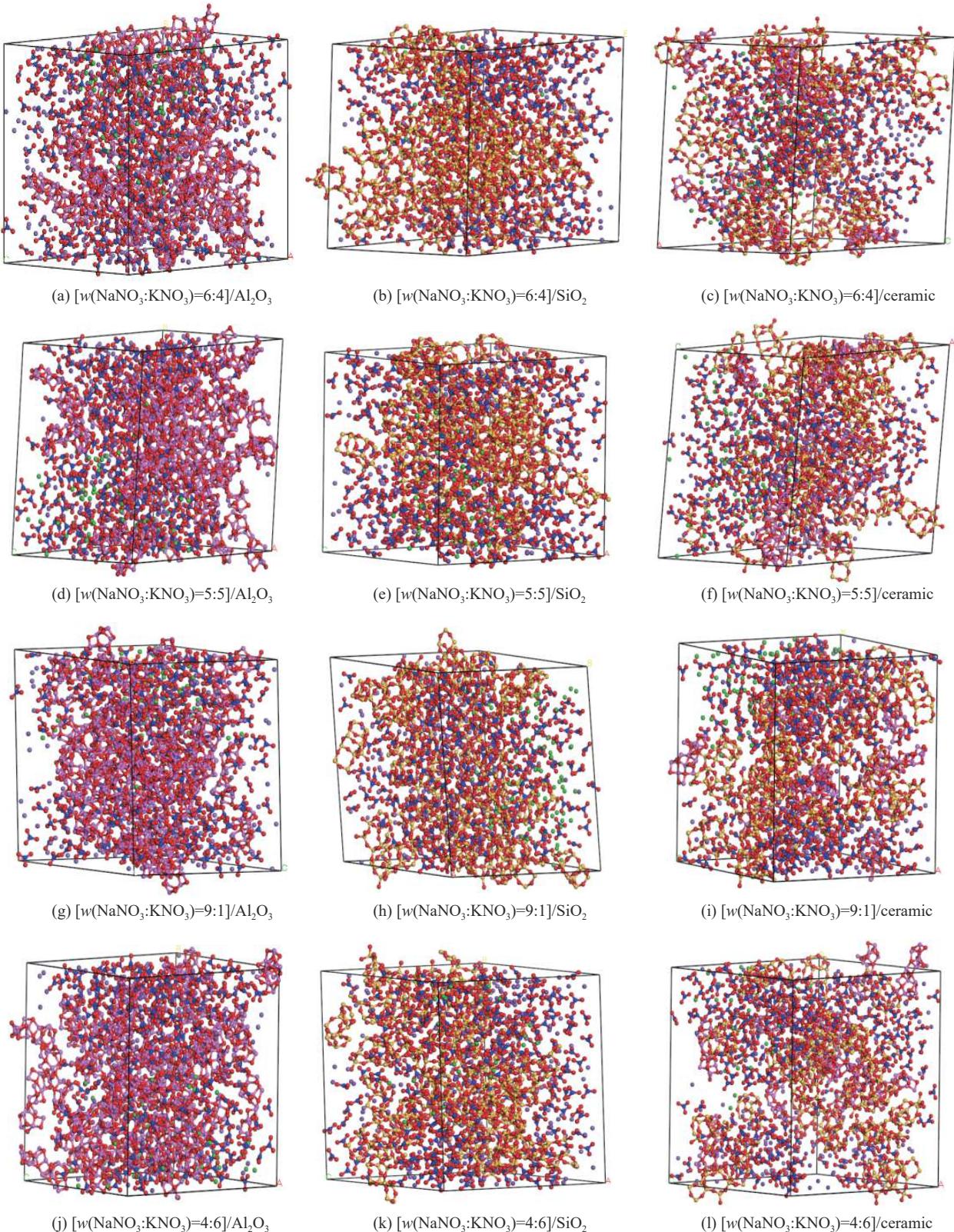
图 4 不同 KNO_3 和 NaNO_3 的质量比下建立的混合硝酸盐复合相变材料模型

Fig. 4 Models of mixed nitrate composite phase change materials were established with different mass ratios of KNO_3 and NaNO_3

其中: t 表示能量交换的时间; S 表示模型垂直于热流方向的横截面积 (m^2); m 表示参与能量交换

的原子的总质量 (amu); v' 表示模型中热区原子的速度; v 表示模型中冷区原子的速度 (m/s), 选用

表 2 混合硝酸盐复合相变材料离子数
Table 2 Ions of mixed nitrate composite phase change material

CPCM	Nitrate ions			Skeleton molecule		Scale/nm
	Na ⁺	K ⁺	NO ₃ ⁻	Al ₂ O ₃	SiO ₂	
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=6 : 4]/Al ₂ O ₃	180	101	281	287	0	6-7
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=6 : 4]/SiO ₂	180	101	281	0	473	6-7
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=6 : 4]/ceramic	180	101	281	77	363	6-7
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=5 : 5]/Al ₂ O ₃	151	127	278	294	0	6-7
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=5 : 5]/SiO ₂	151	127	278	0	473	6-7
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=5 : 5]/ceramic	151	127	278	77	363	6-7
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=4 : 6]/Al ₂ O ₃	126	159	285	308	0	6-7
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=4 : 6]/SiO ₂	126	159	285	0	495	6-7
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=4 : 6]/ceramic	126	159	285	77	363	6-7
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=9 : 1]/Al ₂ O ₃	265	25	290	287	0	6-7
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=9 : 1]/SiO ₂	265	25	290	0	462	6-7
[w(NaNO ₃ : KNO ₃)=9 : 1]/ceramic	265	25	290	70	330	6-7

周期性边界条件, 热流流向两个方向, 因此除以 2。

在经验模态分解模拟中, 选用 NPT 对不同温度下模型进行模拟计算, 得到不同温度下模型的平均体积, 在 NPT 中, 固定压力和温度, 平均体积在热力学平衡下保持稳定, 根据在不同温度下的平均体积值, 代入下式计算模型的体膨胀系数:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \approx \left(\frac{\Delta \ln V}{\Delta T} \right)_P \quad (6)$$

其中: V 为不同温度下模型的平均体积; T 为不同模拟温度; P 是指在定压的条件下。

定压比热是指没有相变和化学变化, 且压力一定时, 1 kg 均相物质温度升高 1 K 所需的热量。CPCM 的比热容可以用来衡量材料在工作温度范围内的蓄热能力, 比热容越大, 材料能够储存的热量越多。本文采用能量波动法^[38] 计算复合硝酸盐相变材料的定压比热, 计算公式为

$$C_p = \frac{\langle \delta(E_k + U + PV^2) \rangle}{k_B T^2} = \frac{dE(T)}{mdT} \quad (7)$$

其中: E_k 为动能; U 为势能; $E_k + U + PV^2$ 为系统总能量 (J); k_B 为 Boltzmann 常数 (J/K)。

上述比热公式可以简化为两个经验公式^[34]:

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (8)$$

$$C_p = a + bT + \frac{c'}{T^2} \quad (9)$$

其中, a 、 b 、 c 、 c' 均为经验常数, 随物质的不同和温度变化范围的不同而不同。

本课题组前期工作证明了模型建立与模拟方法的可行性与准确性^[39-40]。

2 实验结果

2.1 CPCM 的热导率

图 5 为 CPCM 热导率实验数据图, 可以看出, 在同种骨架材料中, 当 NaNO₃ 与 KNO₃ 质量比为 4 : 6 时热导率最大, 质量比为 9 : 1 时热导率最小, 质量比为 6 : 4 和 5 : 5 时热导率差别不大; 在 SiO₂、Al₂O₃ 和陶瓷 3 种骨架材料下 CPCM 热导率分别从 0.808 增大到 1.132 W/(m·K)、1.215 增大到 1.799 W/(m·K)、1.268 增大到 1.854 W/(m·K)。

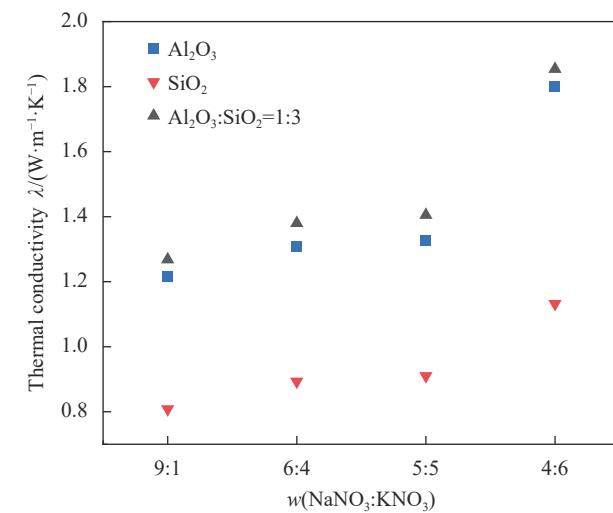


图 5 混合硝酸盐 CPCM 的热导率

Fig. 5 Thermal conductivity of mixed nitrate CPCM

在混合硝酸盐相同配比中, SiO₂、Al₂O₃ 和陶瓷 3 种骨架材料下热导率的大小依次为陶瓷 > Al₂O₃ > SiO₂。以 NaNO₃ : KNO₃=4 : 6 为例, 对比不同骨架, 发现以陶瓷为骨架的热导率约为以 Al₂O₃ 为骨架的热导率的 1.031 倍, 以 Al₂O₃ 为骨架的复合材料的热导率约为以 SiO₂ 为骨架的复合

材料的热导率的 1.589 倍。

2.2 CPCM 的定压比热

图 6 为通过实验使用差示扫描量热仪对 CPCM 进行的 DSC 测试, 图中展示的为 CPCM 的热流量随温度的变化。可以看出, CPCM 在吸热过程中出现了两个相变峰, 第一个峰值约为 118°C 的较小的峰是由混合硝酸盐固-固相变形成的, 第二个较大的峰的峰值约为 225°C, 是由固-液相变形成的^[41], 在放热过程中仅出现固-液相变峰。

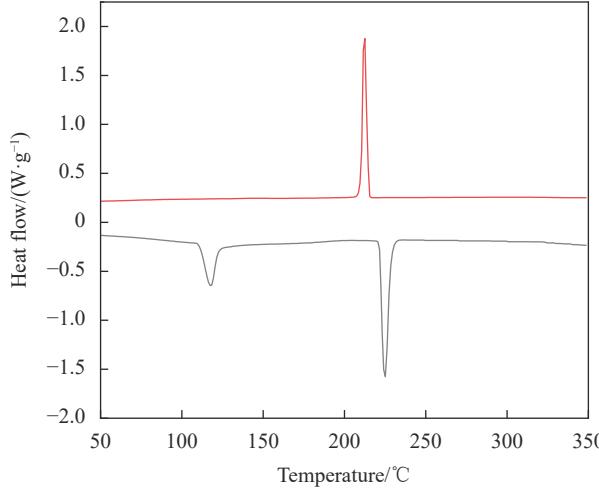


图 6 $\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3 = 4 : 6$ 的混合硝酸盐/Al₂O₃ CPCM 的 DSC 测试

Fig. 6 DSC test of $\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3 = 4 : 6$ mixed nitrate/Al₂O₃ CPCM

通过 CPCM 吸放热热流量随温度的变化曲线, 可以计算出其熔化前后的定压比热, 如表 3 所示。

表 3 混合硝酸盐 CPCM 熔化前后比热

Table 3 Specific heat of mixed nitrate CPCM before and after melting

CPCM	Specific heat of solid state/ (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	Specific heat of liquid/ (J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 6 : 4]/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.15568	1.4600
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 6 : 4]/\text{SiO}_2$	0.97800	1.2940
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 6 : 4]/\text{ceramic}$	1.09350	1.3320
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 5 : 5]/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.14009	1.4200
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 5 : 5]/\text{SiO}_2$	0.96400	1.2680
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 5 : 5]/\text{ceramic}$	1.04930	1.3225
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 4 : 6]/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.10329	1.3510
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 4 : 6]/\text{SiO}_2$	0.93000	1.2040
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 4 : 6]/\text{ceramic}$	1.01350	1.2865
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 9 : 1]/\text{Al}_2\text{O}_3$	1.07772	1.3150
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 9 : 1]/\text{SiO}_2$	0.92200	1.1360
$[\text{w}(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 9 : 1]/\text{ceramic}$	0.99250	1.2535

图 7 为 CPCM 熔化前后定压比热实验图, 可以看出, 在同种骨架材料中, 当 $w(\text{NaNO}_3 :$

$\text{KNO}_3) = 9 : 1$ 时 CPCM 定压比热最小, 除 $w(\text{NaNO}_3 : \text{KNO}_3) = 9 : 1$, CPCM 定压比热随 NaNO_3 的增加而增加。说明离子对比例的变化会影响定压比热的变化。

在混合硝酸盐同种配比下, Al₂O₃ 为骨架的 CPCM 定压比热最大, 其次是以陶瓷为骨架的 CPCM, 以 SiO₂ 为骨架的 CPCM 比热最小。CPCM 液态比热大于固态比热, 这是由于 3 种骨架材料的定压比热一直随温度的升高而增大^[30, 42]。

3 实验结果的机制分析

在微观尺度下, 通过分子动力学模拟对实验结果进行机制分析。

3.1 内在机制

3.1.1 径向分布函数

材料的微观结构与宏观状态密切相关, 径向分布函数反映了物质的分子原子间相互作用, 可表征材料微观结构, 从整体的角度反映系统中粒子的聚集性。为研究不同界面下 CPCM 的局部结构、KNO₃ 和 NaNO₃ 的比例对 CPCM 结构的影响及 RDF 和界面结合能之间的关系, 绘制并计算了 573 K 下 CPCM 中各离子对的 RDF 图。

RDF 曲线的第一个峰的形状可以用来定性地评估配位壳层中原子的排列。相对而言, 高而尖的峰表示排列紧密而规则, 低而钝的峰表示排列松散而不规则。由图 8 可以看出, 与 K⁺-N⁻、Na⁺-N⁻ 相比, K⁺-Na⁺ 的第一个峰的峰值更高, 距离更短, 说明多孔陶瓷材料对混合硝酸盐的离子间距产生影响, 并且在多孔陶瓷材料中混合硝酸盐短程下离子出现的几率更大, K⁺-Na⁺ 具有更强的配位结构, 相互作用力更强^[43-44]。Na⁺-Al³⁺、Na⁺-Si⁴⁺ 第一个峰的峰值高于 K⁺-Al³⁺、K⁺-Si⁴⁺, 说明相比于 K⁺, Na⁺ 与 Al³⁺、Si⁴⁺ 的相互作用力更强。K⁺-Na⁺ 峰值的位置没有移动, 表明在多孔陶瓷骨架材料中, KNO₃ 含量的改变并没有改变混合硝酸盐阳离子与阳离子之间的距离。NaNO₃ 与 KNO₃ 质量比为 4 : 6 时, K⁺-N⁻、Na⁺-N⁻ 峰值右移, 表明该比例下离子团簇内阳离子与阴离子间的距离变大, 相互作用减弱, 影响了 NaNO₃ 与 KNO₃ 结合。NaNO₃ 与 KNO₃ 质量比为 4 : 6 时, K⁺-Al³⁺、K⁺-Si⁴⁺、Na⁺-Si⁴⁺ 第一个峰的峰值最高, 说明此配比下虽然硝酸盐内部离子间相互作用减弱, 但与多孔陶瓷骨架间相互作用最强。Na⁺-Al³⁺、Na⁺-Si⁴⁺、K⁺-Al³⁺、K⁺-Si⁴⁺ 第一个峰的峰值总体小于 K⁺-Na⁺、K⁺-N⁻、

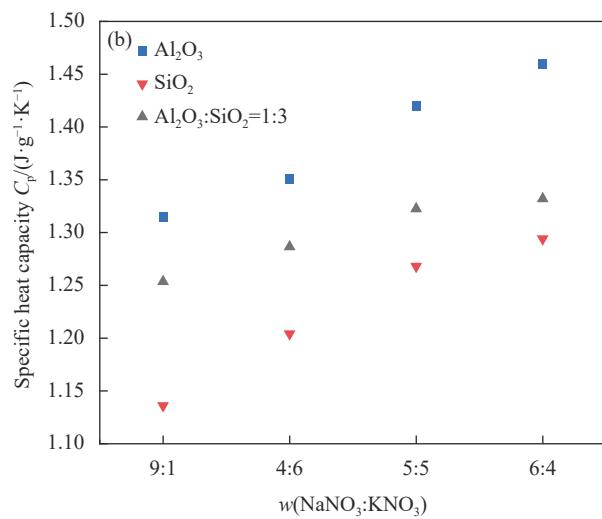
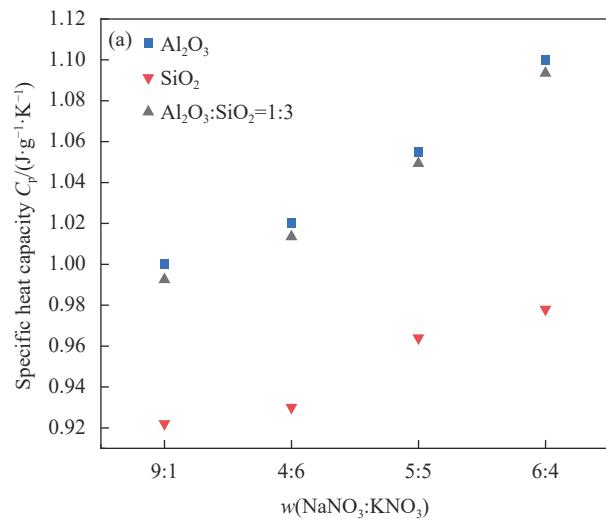
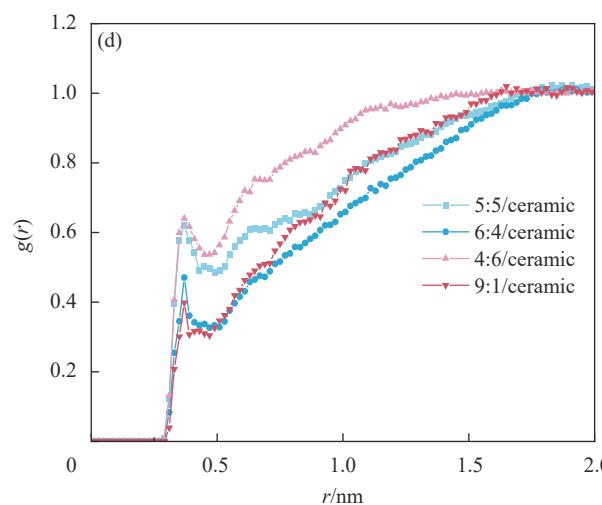
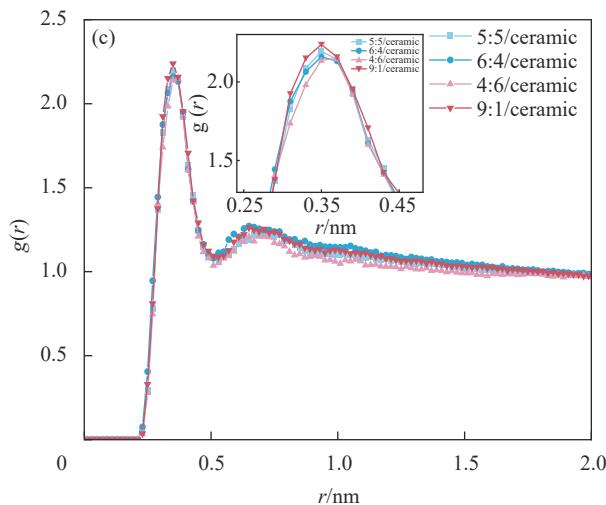
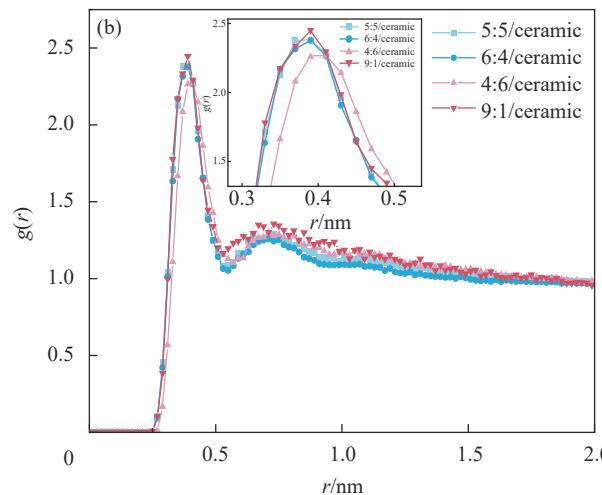
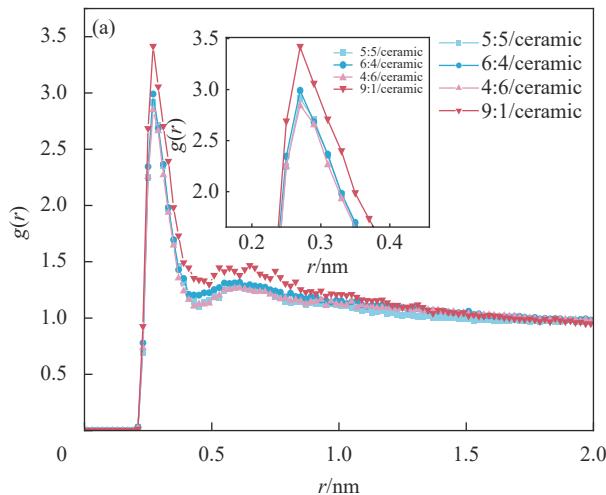


图 7 混合硝酸盐复合相变材料定压比热实验: (a) 固态比热; (b) 液态比热;

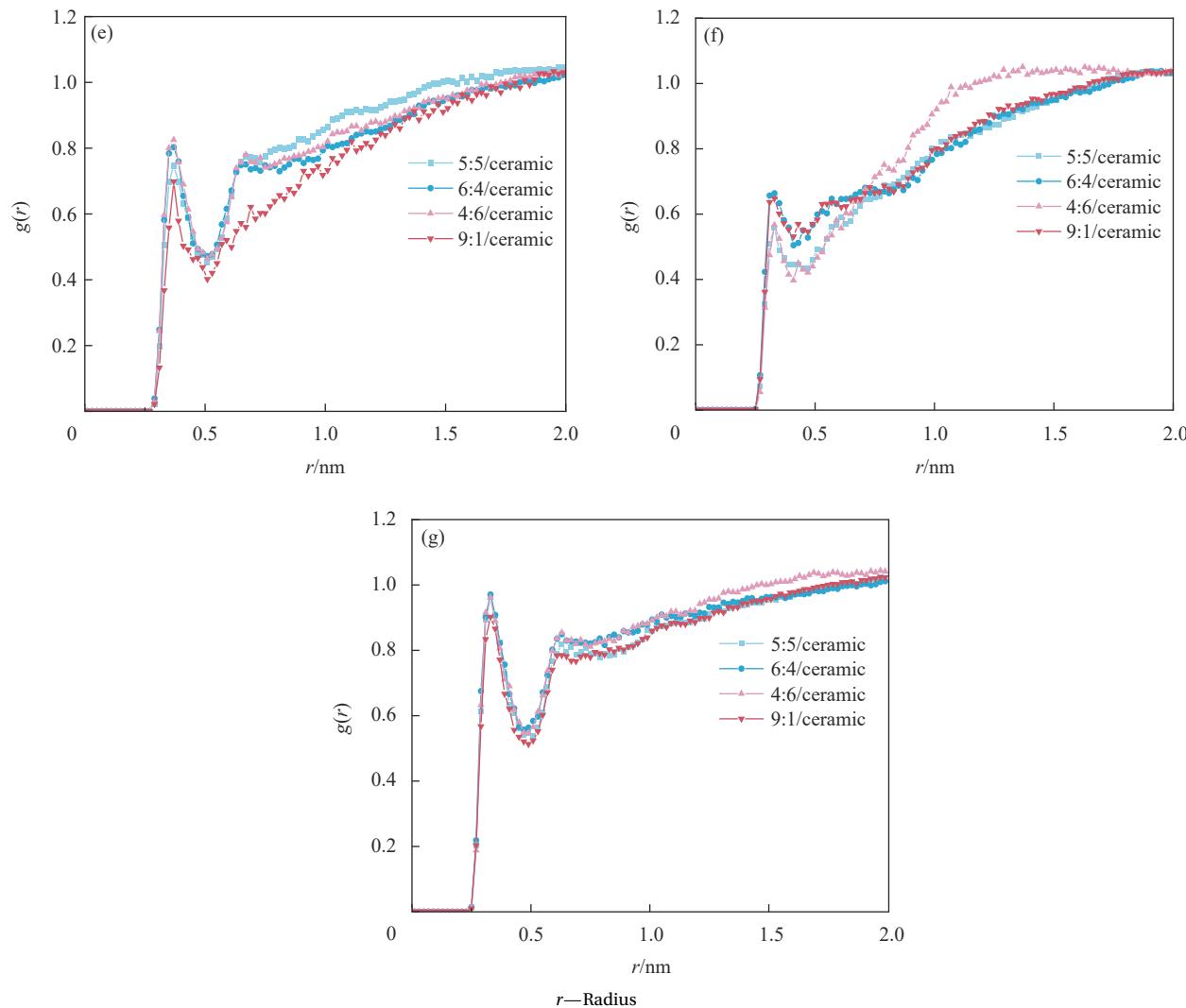
Fig. 7 Experiment on specific heat of mixed nitrate composite phase change materials at constant pressure: (a) Solid specific heat; (b) Liquid specific heat

Na^+ - N^- 第一个峰的峰值, 说明 K^+ 、 Na^+ 与 Al^{3+} 、 Si^{4+} 结合程度小于与 N^- 的结合程度。

图 9 和图 10 分别为 Al_2O_3 介孔材料和 SiO_2 介



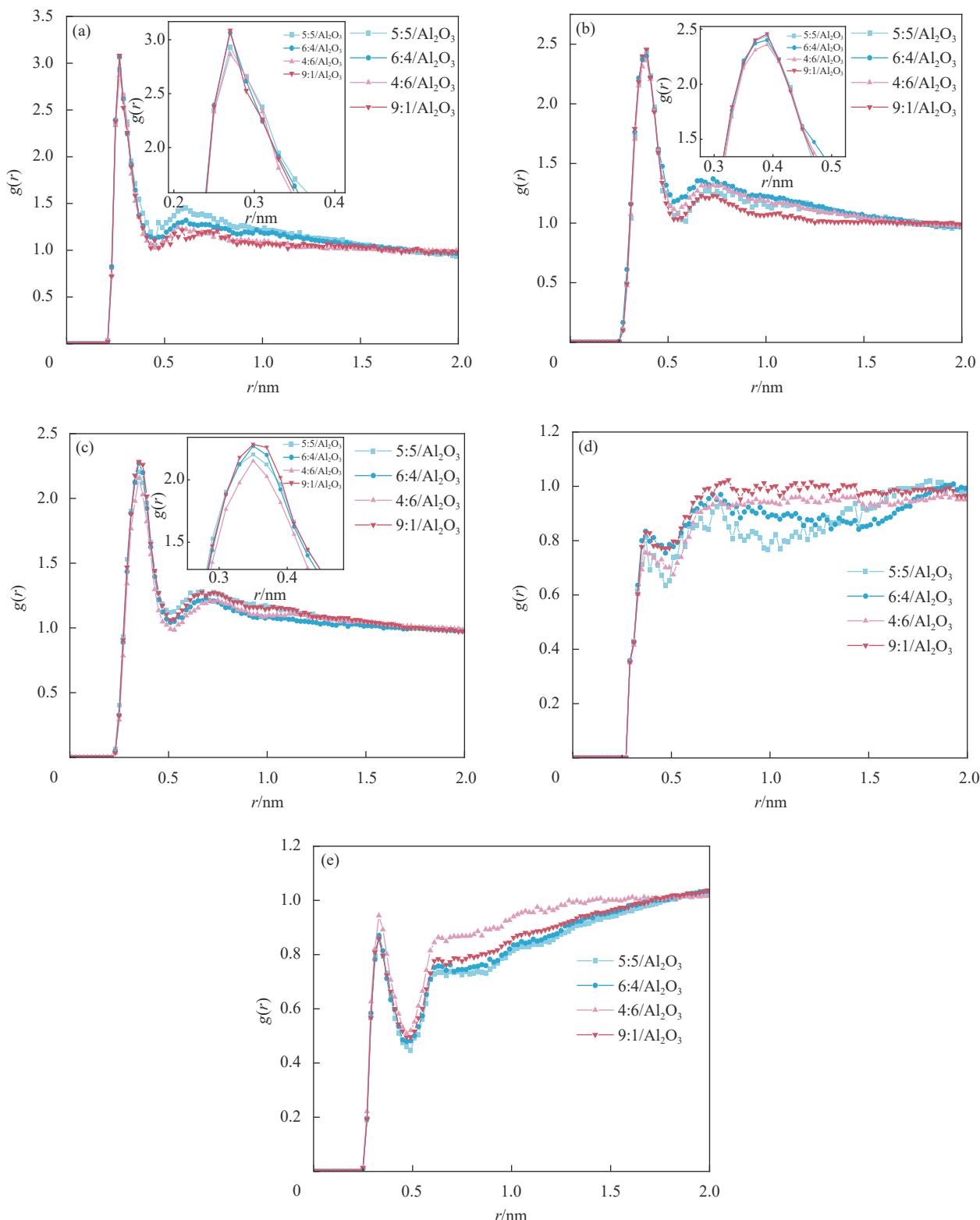
孔材料界面下离子间的径向分布函数。可以看出 3 种骨架材料中 K^+ - Na^+ 峰值出现的距离没有变化, 对 K^+ - Na^+ 离子出现的距离没有影响。 K^+ - Na^+ 的第

图 8 陶瓷材料界面下离子之间的径向分布函数 $g(r)$: (a) K^+-Na^+ ; (b) K^+-N^- ; (c) Na^+-N^- ; (d) K^+-Al^{3+} ; (e) K^+-Si^{4+} ; (f) Na^+-Al^{3+} ; (g) Na^+-Si^{4+} Fig. 8 Radial distribution function $g(r)$ between ions at the interface of ceramic materials: (a) K^+-Na^+ ; (b) K^+-N^- ; (c) Na^+-N^- ; (d) K^+-Al^{3+} ; (e) K^+-Si^{4+} ; (f) Na^+-Al^{3+} ; (g) Na^+-Si^{4+}

一个峰的峰值比 K^+-N^- 、 Na^+-N^- 第一个峰的峰值高，并且其中 K^+-N^- 的峰值稍高于 Na^+-N^- 的峰值。 K^+-Na^+ 第一个峰的峰值随 KNO_3 含量的减小而增大，说明当混合硝酸盐吸附到骨架材料中后， KNO_3 含量较少时 K^+-Na^+ 间结构排列有序，有较好的相互作用^[30]。相比于陶瓷，两种骨架材料中的 $NaNO_3$ 与 KNO_3 质量比为 4:6 时的 K^+-N^- 、 Na^+-N^- 第一个峰的峰值没有发生偏离，说明这两种骨架材料并没有影响阳离子-阴离子间的距离。 Na^+-Al^{3+} 、 Na^+-Si^{4+} 、 K^+-Al^{3+} 、 K^+-Si^{4+} 的第一个峰的峰值没有随 KNO_3 含量的增减呈现规律性变化，这与界面结合能的大小关系密切，且随着距离的增加逐渐趋于平稳。在 Al_2O_3 介孔材料中， K^+-Al^{3+} 、 Na^+-Al^{3+} 第一个峰的峰值高于其他两种骨架中 Na^+ -

Al^{3+} 、 Na^+-Si^{4+} 、 K^+-Al^{3+} 、 K^+-Si^{4+} 的第一个峰的峰值，说明 Na^+ 、 K^+ 与 Al_2O_3 间的相互作用更强。 Na^+ 、 K^+ 与 Al^{3+} 、 Si^{4+} 间显示出一个明显的峰值，这表明在混合硝酸盐与骨架界面处存在分层。此外， Na^+ 和 K^+ 峰与表面的距离不同，这意味着在非晶界面附近形成了两层此类层（一层富含 Na^+ ，另一层富含 K^+ ）^[45]。

与本课题组前期计算不同配比混合硝酸盐的 RDF^[39] 进行对比，发现骨架材料的加入影响了混合硝酸盐内部 K^+-Na^+ 离子间的相互作用，使原本第一峰值最高的质量比为 4:6 的混合硝酸盐的第一峰值变为最低。所有的 RDF 曲线都显示出共同的特征：大部分第一个峰的强度最高且窄，后面一些较低的峰的距离逐渐增宽，并且这些峰在较

图 9 Al_2O_3 介孔材料界面下离子之间的径向分布函数: (a) $\text{K}^{\text{-}}\text{-}\text{Na}^{\text{+}}$; (b) $\text{K}^{\text{-}}\text{-}\text{N}^{\text{-}}$; (c) $\text{Na}^{\text{+}}\text{-}\text{N}^{\text{-}}$; (d) $\text{K}^{\text{+}}\text{-}\text{Al}^{\text{3+}}$; (e) $\text{Na}^{\text{+}}\text{-}\text{Al}^{\text{3+}}$ Fig. 9 Radial distribution function between ions at the interface of Al_2O_3 mesoporous material: (a) $\text{K}^{\text{-}}\text{-}\text{Na}^{\text{+}}$; (b) $\text{K}^{\text{-}}\text{-}\text{N}^{\text{-}}$; (c) $\text{Na}^{\text{+}}\text{-}\text{N}^{\text{-}}$; (d) $\text{K}^{\text{+}}\text{-}\text{Al}^{\text{3+}}$; (e) $\text{Na}^{\text{+}}\text{-}\text{Al}^{\text{3+}}$

大的距离处趋于 1。结果表明, CPCM 液态下短程有序、长程无序的特点。 $\text{K}^{\text{+}}\text{-}\text{N}^{\text{-}}$ 、 $\text{Na}^{\text{+}}\text{-}\text{N}^{\text{-}}$ 第二个

峰比较弱, 表明阴阳离子的不规则生长, 这与 He 等^[46]所模拟的结果一致。

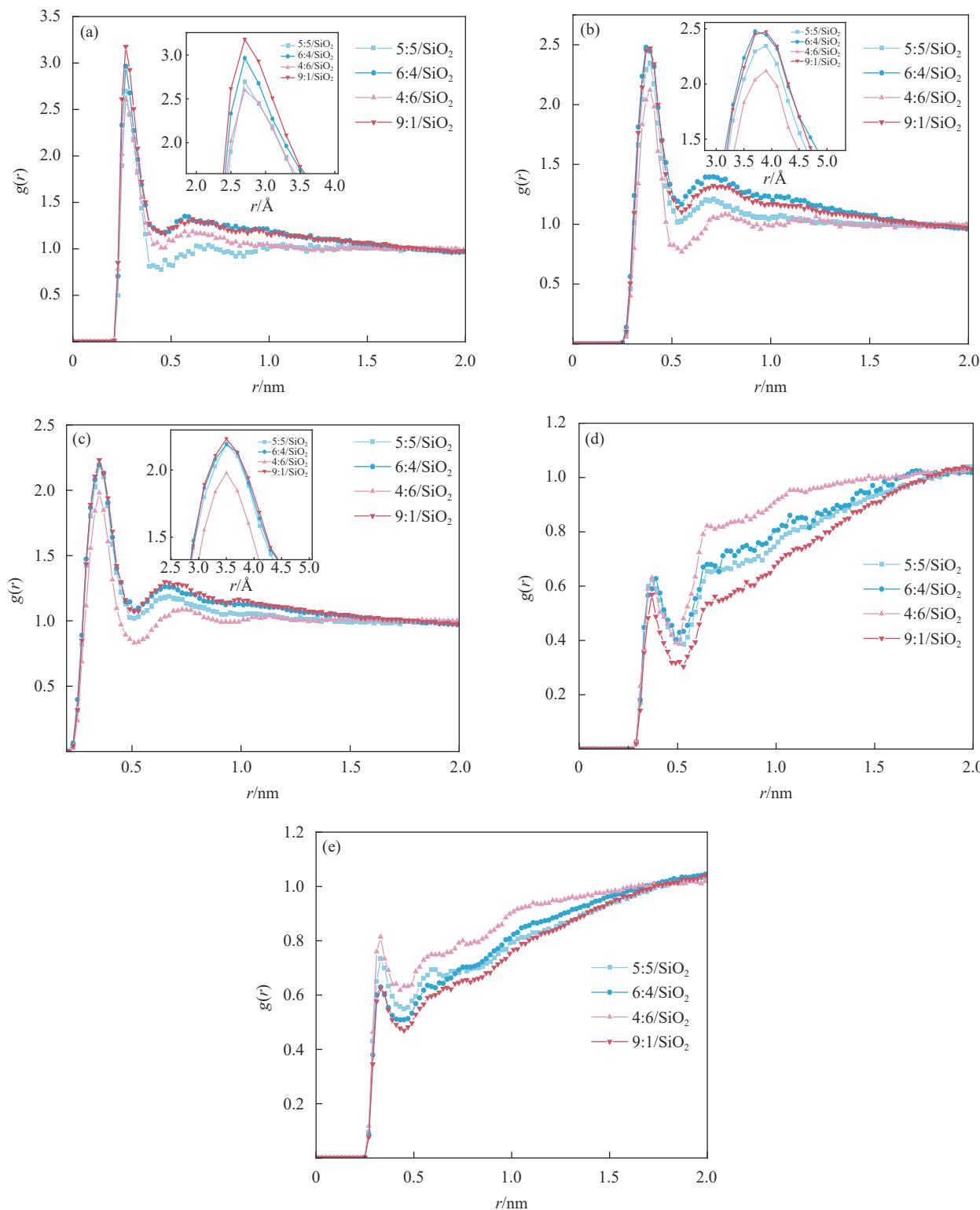


图 10 SiO_2 介孔材料界面下离子之间的径向分布函数: (a) $\text{K}^+ \text{-} \text{Na}^+$; (b) $\text{K}^+ \text{-} \text{N}^-$; (c) $\text{Na}^+ \text{-} \text{N}^-$; (d) $\text{K}^+ \text{-} \text{Si}^{4+}$; (e) $\text{Na}^+ \text{-} \text{Si}^{4+}$

Fig. 10 Radial distribution function between ions at the interface of SiO_2 mesoporous materials: (a) $\text{K}^+ \text{-} \text{Na}^+$; (b) $\text{K}^+ \text{-} \text{N}^-$; (c) $\text{Na}^+ \text{-} \text{N}^-$; (d) $\text{K}^+ \text{-} \text{Si}^{4+}$; (e) $\text{Na}^+ \text{-} \text{Si}^{4+}$

根据 CPCM 的 RDF 曲线, 可以从离子间相互作用能的角度分析图 5 中 CPCM 热导率的变化。首先由图 8(a)、图 9(a)、图 10(a)发现, 在 3 种骨

架材料中, NaNO_3 与 KNO_3 质量比为 9:1 时 $\text{K}^+ \text{-} \text{Na}^+$ 第一峰的峰值最高, 分别为其他比例峰值的 1.07~1.22 倍、1~1.07 倍、1.14~1.2 倍, NaNO_3 含

量越少, K^+ - Na^+ 第一峰的峰值降低, 离子间距离增大, 相互作用减弱, 由图 8(b)、图 8(c)、图 9(b)、图 9(c)、图 10(b)、图 10(c)发现 K^+ - N^- 、 Na^+ - N^- 峰值降低, 说明阳离子-阴离子间形成离子团簇, 相互作用减弱, 降低了混合硝酸盐体系内部的热量传递, 使不同频率的声子之间的有效传递能量随之减弱。这种离子间相互作用的减弱削弱了 CPCM 内部的热量传递。但从 Na^+ - Al^{3+} 、 Na^+ - Si^{4+} 、 K^+ - Al^{3+} 、 K^+ - Si^{4+} 的 RDF 图中发现, 第一个峰峰值较高的 CPCM 热导率同样较大, 说明离子与骨架材料间相互作用的增大增强了 CPCM 内部的热量传递, 这与混合硝酸盐与骨架材料间的界面结合能有关。

结合 CPCM 的 RDF 曲线与图 7, 发现 $NaNO_3$ 与 KNO_3 质量比为 4:6、5:5、6:4 时 CPCM 定压比热随 $NaNO_3$ 含量的增加而增大, 当 $NaNO_3$ 含量达到最大, 即 $NaNO_3$ 与 KNO_3 质量比为 9:1 时 CPCM 定压比热最小, 并未随 $NaNO_3$ 含量的增减呈现规律性变化, 而 RDF 曲线中随 $NaNO_3$ 含量的减少, K^+ - Na^+ 第一峰的峰值降低, 离子间相互作用越弱, 二者变化规律并不一致, 这与离子间相互作用对热导率的影响不同。

3.1.2 界面结合能

近年来, 界面结合能的变化逐渐被用来解释 CPCM 热输运特性的变化。图 11 为复合硝酸盐相变材料界面结合能图, 可以看出随着温度的升高, 复合材料的界面结合能稍有增大但不明显, He 等^[46]的研究也表明温度对界面结合能的影响不大。 $NaNO_3$ 与 KNO_3 质量比为 4:6 和 9:1 时, 与 Al_2O_3 相结合的界面结合能明显大于与陶瓷和 SiO_2 相结合的界面结合能; $NaNO_3$ 与 KNO_3 质量比为 6:4 和 5:5 时, 与 Al_2O_3 相结合的界面结合能稍大于与陶瓷和 SiO_2 相结合的界面结合能, 说明相比于陶瓷和 SiO_2 , Al_2O_3 骨架材料能更好地与混合硝酸盐材料相结合。在 4 种质量比中, $NaNO_3$ 与 KNO_3 质量比为 4:6 时的界面结合能明显高于其他 3 种, 质量比为 9:1 时界面结合能最小, 说明质量比为 4:6 时的混合硝酸盐能更好地与 3 种骨架材料结合, 质量比为 9:1 时混合硝酸盐与 3 种骨架材料结合最差。结合 RDF 图与界面结合能可以看出, 界面结合能较大的复合相变材料 K^+ - Na^+ 、 K^+ - N^- 、 Na^+ - N^- 的 RDF 图中第一峰值较小, 说明熔盐和骨架之间较强的相互作用会减弱

骨架内 K^+ - Na^+ 、 K^+ - N^- 、 Na^+ - N^- 间的相互作用和有序排列, 而 Na^+ - Al^{3+} 、 Na^+ - Si^{4+} 、 K^+ - Al^{3+} 、 K^+ - Si^{4+} 中, 第一峰值较大的界面结合能也比较大, 随着距离的增加逐渐趋于平稳^[39]。这也与前面 RDF 分析的结论相符合。

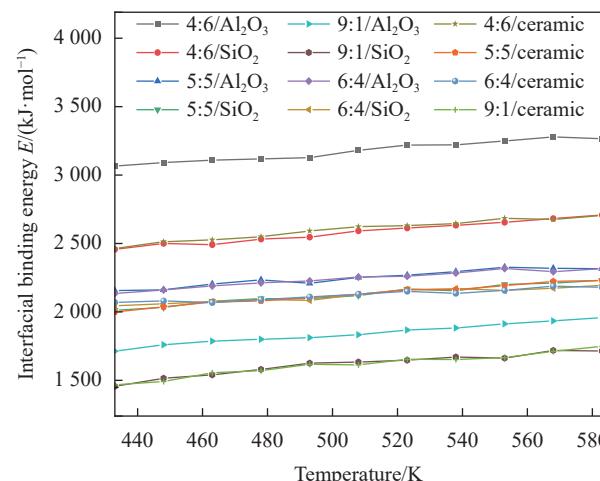


Fig. 11 混合硝酸盐 CPCM 界面结合能
Fig. 11 Interfacial binding energy of mixed nitrate CPCM

由图 11 发现同种骨架材料中, $NaNO_3$ 与 KNO_3 质量比为 4:6 时界面结合能最大, 约为其他比例的 1.21~1.59 倍、1.41~1.71 倍、1.22~1.60 倍, 质量比为 6:4 和 5:5 时界面结合能差别不大, 质量比为 9:1 时界面结合能最小, 结合图 5 中热导率的变化, 发现热导率的变化与界面结合能的变化类似, 说明混合硝酸盐与骨架之间的界面结合能对 CPCM 的热导率产生影响。同种混合硝酸盐配比下, 以 Al_2O_3 为骨架界面结合能最大, 但是以陶瓷为骨架 CPCM 热导率略大于以 Al_2O_3 为骨架的热导率, 这与陶瓷骨架结构有关。

结合图 7 发现同种混合硝酸盐配比下, 以 Al_2O_3 为骨架的界面结合能最大, 定压比热也最大, 但其他两种骨架中界面结合能与定压比热并未呈现明显的对应关系, 由此推测以 Al_2O_3 为骨架时定压比热最大是由于界面结合能较大, 在实验过程中吸附的混合硝酸盐较多, 其他两种骨架所呈现的定压比热的差异是由于孔隙率的不同导致对混合硝酸盐吸附量也有所不同。

3.1.3 体热膨胀系数

晶体发生体热膨胀一般是由晶体化学键的键长、键角的变化引起。He 等^[46]探讨有关热膨胀系数的经验公式, 认为热膨胀系数与结合能的强弱呈负相关。

图 12 为不同骨架下混合硝酸盐复合相变材料的体热膨胀系数和体积。由图 12(a)~12(c)可以看出, 无论在何种骨架材料中, 当 NaNO_3 与 KNO_3 质量比为 4:6 时, CPCM 的体热膨胀系数最小, 质量比为 9:1 时 CPCM 的体热膨胀系数最大。由图 12(d)可知, CPCM 的体积随温度的变化几乎相同, 而在 3 种骨架材料中, NaNO_3 与 KNO_3 质量比为 4:6 时的体积最大。以陶瓷骨架为例, 从图 12(c)可得质量比为 9:1 时的体热膨胀系数比质量比为 6:4 时高出约 1.05 倍, 其他 3 种比例以 1 倍的比率相继增高。从图 8(a)中发现 NaNO_3 与 KNO_3 质量比为 9:1 时第一个峰值的高度最高, 比质量比为 6:4 时高出约 1.14 倍, 除质量比为 9:1 外, 其他 3 种比例以 1.02 的比率相继增高。He 等^[46]根据 Winkler 热膨胀的机制分析, 发现结合能越大体热膨胀系数越小, 然而在本篇研究中

界面结合能越高, 对应 RDF 图中 K^+ - Na^+ 第一峰的峰值越低, 离子间相互作用越弱, 体热膨胀系数越小, 说明离子与骨架材料间的结合强度对体热膨胀系数的影响大于离子内部相互作用对体热膨胀系数的影响。通过对比不同骨架材料发现, 以 SiO_2 为骨架的体热膨胀系数最大, 比其他两种复合材料的体热膨胀系数平均高出 1.110~1.089 倍。由图 11 可知, 以 SiO_2 为骨架的结合能与陶瓷骨架结合能近似, 且小于以 Al_2O_3 为骨架的结合能, 定压下体积变化近似, 但以 SiO_2 为骨架的体积小于以陶瓷为骨架的体积, 因此以 SiO_2 为骨架的体热膨胀系数最高。体热膨胀系数的结果反映出了混合硝酸盐内部离子间相互作用的强弱及界面结合能对其的影响, 这与上文的结论相符。以上复合硝酸盐的体热膨胀系数与 Lonappan^[47]的纯 KNO_3 数值 $2.28 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 的数量级一致。

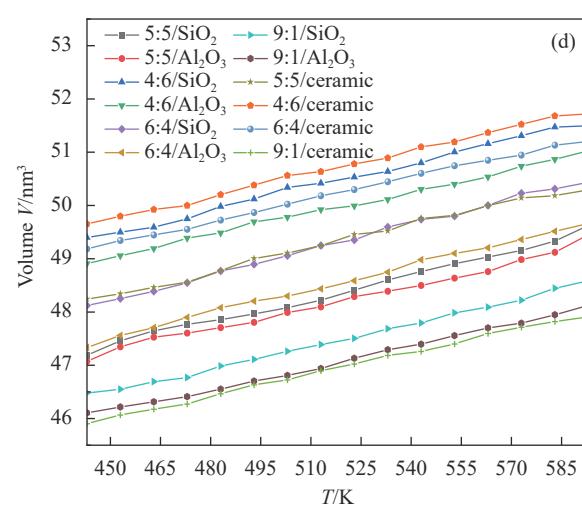
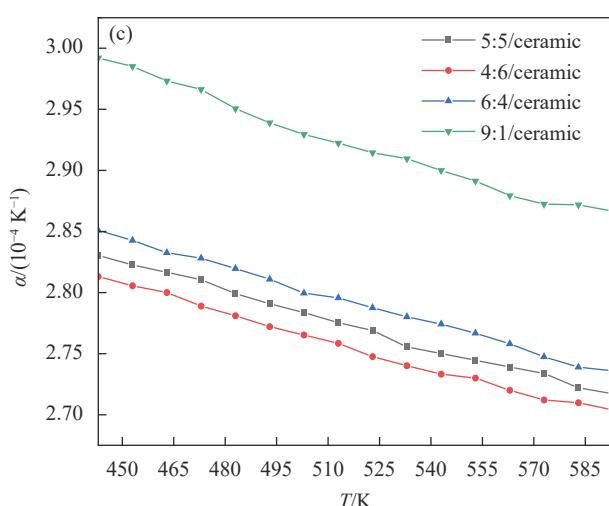
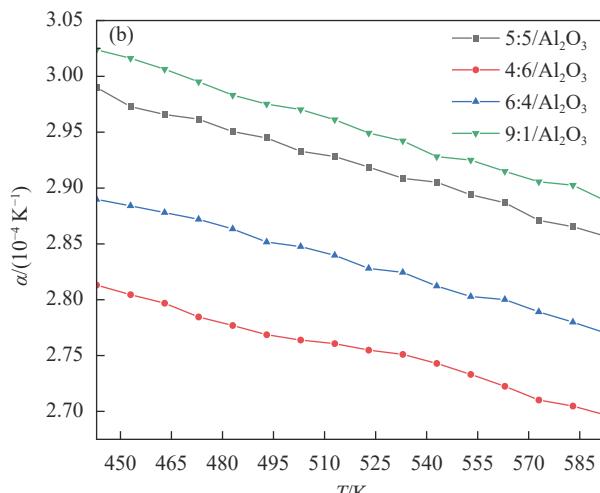
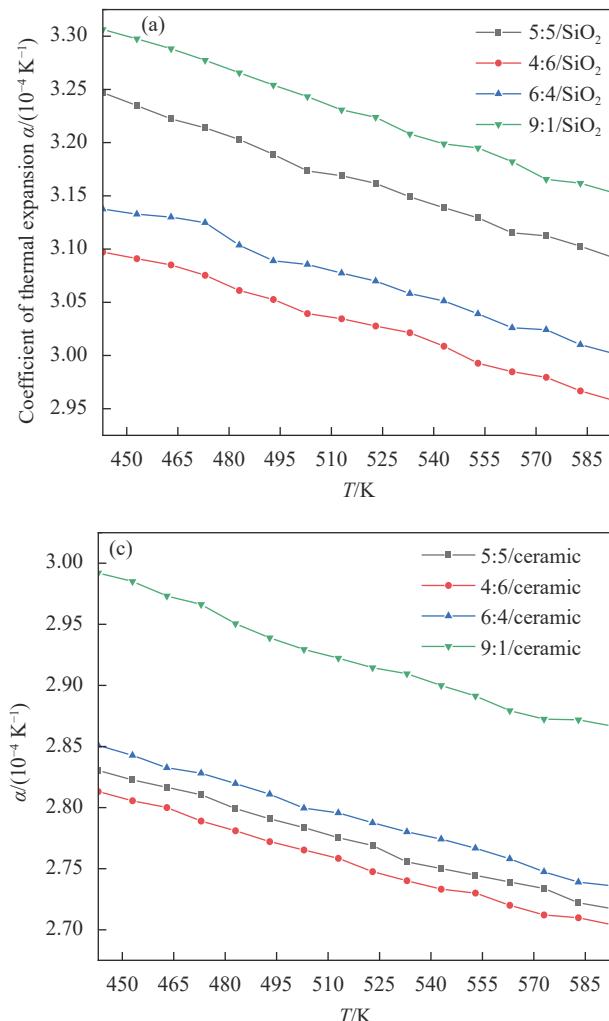


图 12 不同骨架下混合硝酸盐 CPCM 体热膨胀系数和体积: (a) SiO_2 骨架; (b) Al_2O_3 骨架; (c) 陶瓷骨架; (d) 体积

3.2 界面效应和熔盐内部离子间作用力对热物性影响的竞争关系

3.2.1 热导率

图 13 为室温下复合硝酸盐相变材料热导率实验模拟对比图, 可以看出随着 NaNO_3 含量的减少, CPCM 的热导率逐渐增加, 实验与模拟趋势一致。结合 RDF 与界面结合能的分析, 骨架的加入虽然减弱了混合硝酸盐内部离子间的相互作用, 降低了体系内部热量传递, 但混合硝酸盐与骨架之间有了更好的结合, 使不同频率声子间有效传递的能量增加, 相应的平均自由程增加, 导致材料热导率的提升。当混合硝酸盐与骨架材料间结合强度高时, 混合硝酸盐与骨架材料间接接触紧密, 从而减小了两者之间的界面热阻, 也导致热导率增加^[48]。综合离子间相互作用及界面效应对热导率结果的影响, 发现界面效应对热导率的影响占主导地位。

与本课题组前期已做工作^[40]进行对比, 发现加入 3 种骨架材料虽然影响了硝酸盐内部离子间的相互作用, 使原本较强的相互作用减弱, 从而减弱了硝酸盐体系内部热量的传递, 但本文研究中硝酸盐内部离子间相互作用较弱的复合材料却具有较高的热导率且复合材料的热导率均高于同种比例下混合硝酸盐的热导率, 结合复合材料的热导率与界面结合能所呈现的规律, 说明硝酸盐与骨架间的相互作用对导热的影响大于混合硝酸盐内部离子间的相互作用对导热的影响, 同时骨架材料的存在对 CPCM 的导热起积极作用。复合材料的热导率均高于同种比例下混合硝酸盐的热导率, 是由于骨架材料的热导率大于混合硝酸盐的热导率; 另一方面是由于骨架材料具有多孔结构, 在 CPCM 中形成了高效的传热网络, 有利于

热量的传导。

从 3 种骨架的散点图中可以看出, 实验所测得热导率小于模拟热导率, 这是由于在实验制备的过程中存在一定的误差; 在模拟过程中, 所构建的模型是将混合硝酸盐完全吸附至骨架材料中, 而在实验制备材料时, 多孔骨架材料无法完全吸附混合硝酸盐, 使在多孔骨架材料中存在一定的孔隙, 这些孔隙形成的各个界面对红外线反射、吸收和散射等作用, 使热辐射减少, 多孔骨架材料中存在一些非通透孔隙, 进一步限制了自然对流^[49], 二者综合作用使实验所测热导率小于模拟所得。

3.2.2 定压比热容

图 14 为 CPCM 定压比热随温度变化图, 可以看出定压比热随温度的升高而增大, 由式(8)和式(9)可以看出相变材料的定压比热是温度的函数, 这也与文献[30, 39]模拟结果类似。与本课题组前期已做工作^[39]进行对比, 发现加入 3 种骨架材料后 CPCM 的定压比热均低于同种比例下混合硝酸盐的定压比热, 这是由于多孔骨架的比热要小于混合硝酸盐的比热。同种混合硝酸盐配比下, 对比 3 种骨架材料, 以 Al_2O_3 为骨架的复合材料比热最大, 比其他两种复合材料的定压比热平均高出 1.06~1.13 倍, 由于式(8)和式(9)可以看出相变材料的定压比热与物质有关, 而 Al_2O_3 的比热大于陶瓷和 SiO_2 的比热^[30]。对比不同比例下混合硝酸盐, 可以看出在 3 种骨架中, 除 NaNO_3 与 KNO_3 质量比为 9:1 之外, 其他 3 种配比下复合材料的比热随 KNO_3 含量的增大而增大, 这是由于其含量的变化导致复合材料内硝酸盐离子比例发生变化, 这与复合材料内部离子间相互作用及

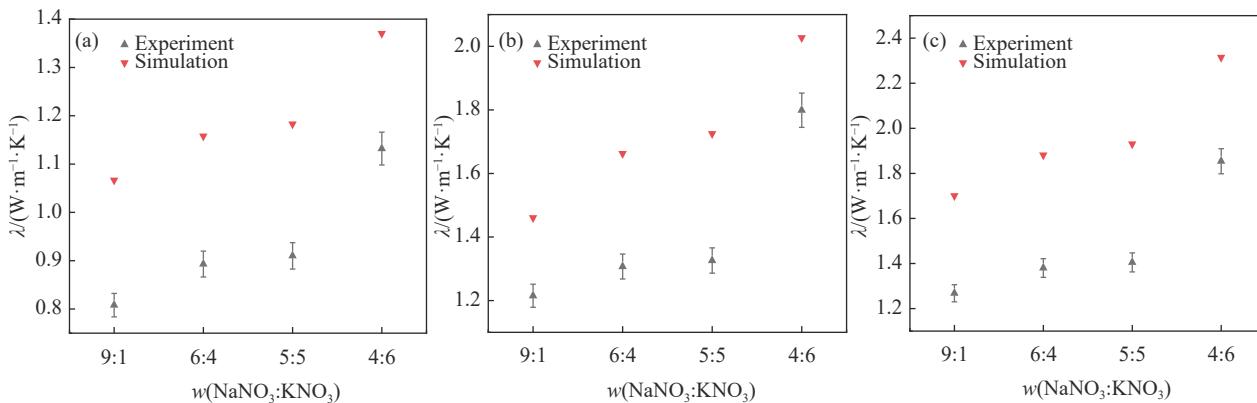
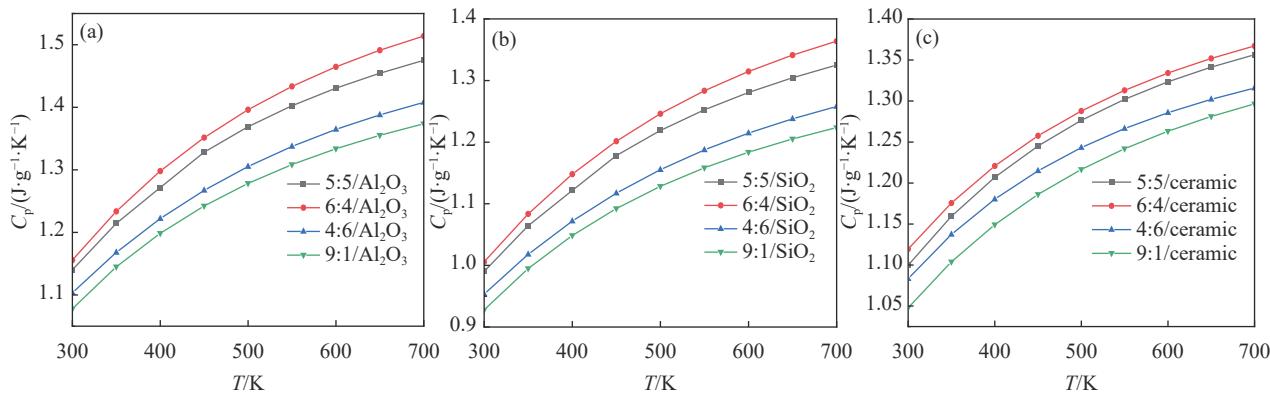


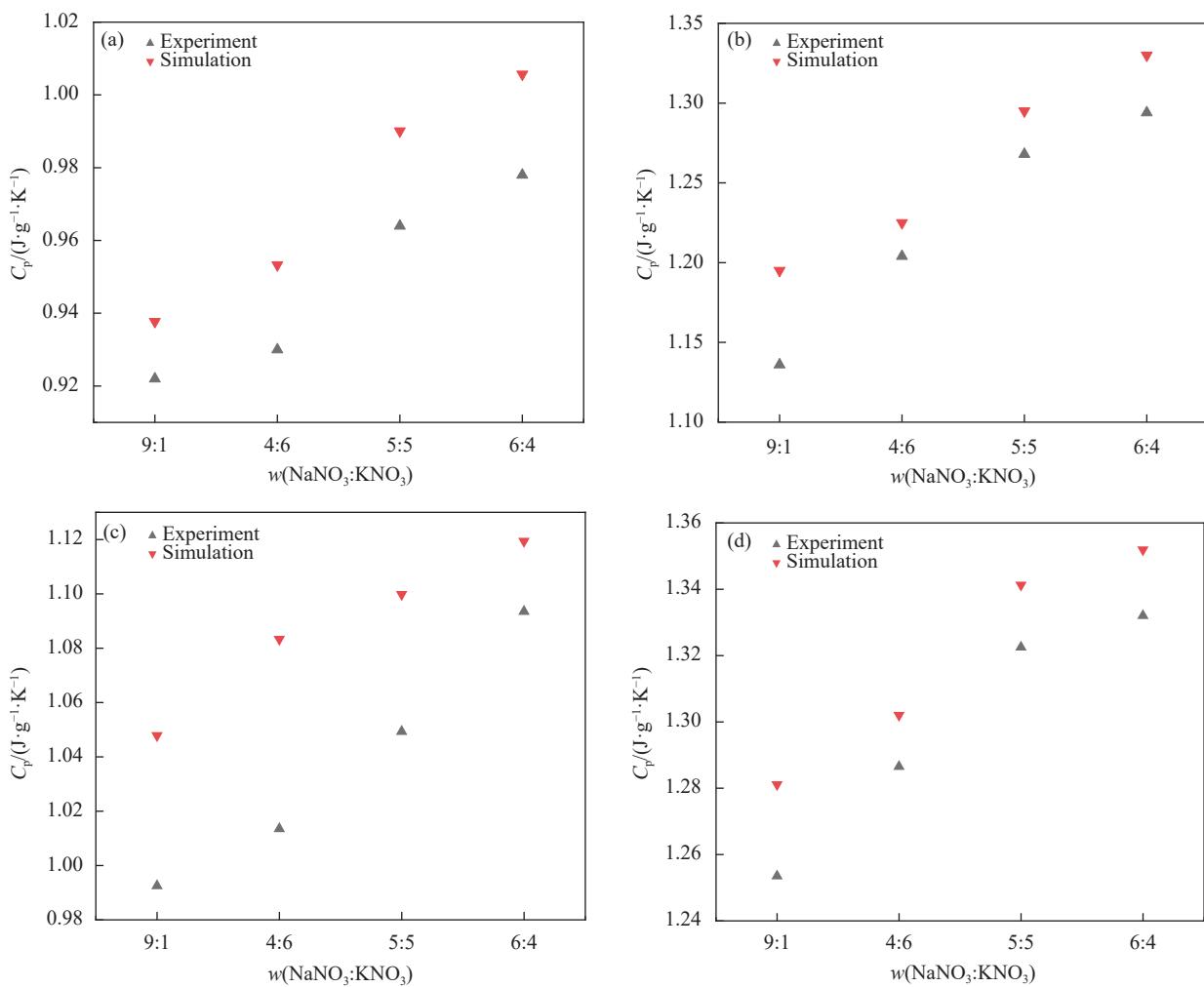
图 13 不同骨架下混合硝酸盐 CPCM 热导率: (a) SiO_2 骨架; (b) Al_2O_3 骨架; (c) 陶瓷骨架

Fig. 13 Thermal conductivity of mixed nitrate CPCM under different skeletons: (a) SiO_2 ; (b) Al_2O_3 ; (c) Ceramic

图 14 不同骨架下混合硝酸盐 CPCM 定压比热容: (a) Al_2O_3 骨架; (b) SiO_2 骨架; (c) 陶瓷骨架Fig. 14 Specific heat capacity at constant pressure of mixed nitrate CPCM under different skeletons: (a) Al_2O_3 ; (b) SiO_2 ; (c) Ceramic

界面结合能的变化不同。在界面处形成的 Na^+ 和 K^+ 的分层现象同样可能会影响 CPCM 的比热容^[50-51]。综上可以看出复合材料离子间相互作用与界面结合能对定压比热的影响不大, 与离子对的比例变化和界面处的 Na^+ 、 K^+ 离子层有关^[45]。

图 15 为不同骨架下 CPCM 熔化前后定压比热



模拟实验对比图, 可以看出, 在 3 种骨架材料中, 实验与模拟结果趋势一致。由于实验过程中存在误差, 并且实验吸附混合硝酸盐相变材料时无法做到完全吸附; 多孔骨架材料中存在闭孔, 与模拟相比吸附率较低, 因此定压比热的实验结果小于模拟所得的结果。

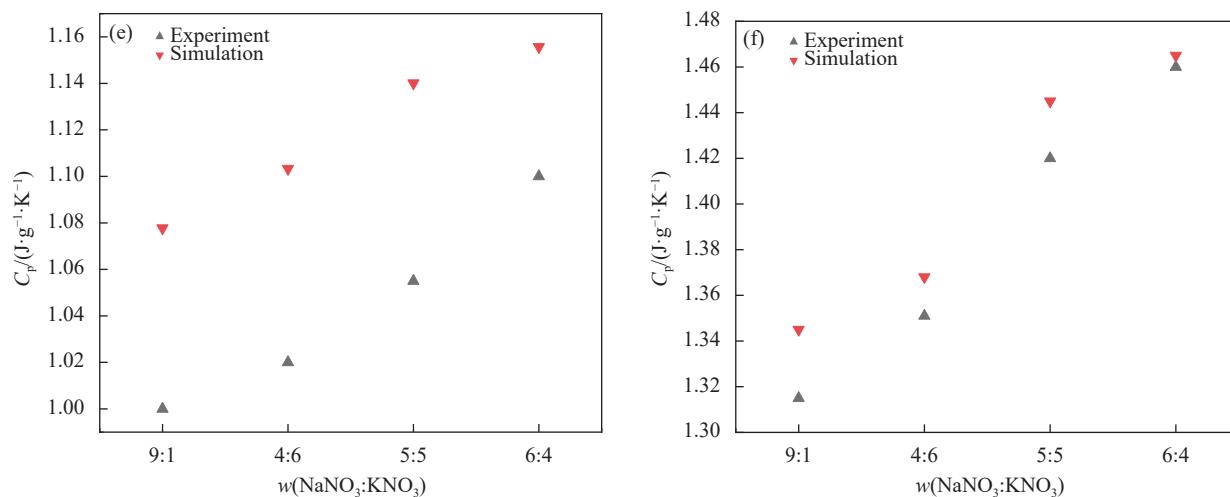


图 15 不同骨架下混合硝酸盐 CPCM 定压比热: (a) 熔化前 SiO_2 骨架; (b) 熔化后 SiO_2 骨架; (c) 熔化前陶瓷骨架; (d) 熔化后陶瓷骨架; (e) 熔化前 Al_2O_3 骨架; (f) 熔化后 Al_2O_3 骨架

Fig. 15 Specific heat at constant pressure of mixed nitrate CPCM under different skeletons: (a) SiO_2 skeleton before melting; (b) SiO_2 skeleton after melting; (c) Ceramic skeleton before melting; (d) Ceramic skeleton after melting; (e) Al_2O_3 skeleton before melting; (f) Al_2O_3 skeleton after melting

4 结论

本文采用分子动力学模拟与实验相结合的方法, 以 4 种不同质量比的混合硝酸盐为相变材料, 以 SiO_2 、 Al_2O_3 和陶瓷为骨架材料, 对复合相变材料 (CPCM) 离子间相互作用与界面效应的竞争关系进行研究, 结论如下:

(1) 受离子间相互作用和界面结合能的作用, 在相同骨架材料中, 随着 NaNO_3 含量的减少, CPCM 的热导率逐渐增加; 在同种混合硝酸盐配比中, CPCM 的热导率的大小依次为陶瓷> Al_2O_3 > SiO_2 ;

(2) 在相同骨架材料中, 除 NaNO_3 与 KNO_3 质量比为 9:1 之外, 其他 3 种配比下复合材料的定压比热容随 KNO_3 含量的增大而增大; 在同种混合硝酸盐配比中, 以 Al_2O_3 为骨架的 CPCM 定压比热容最大, 陶瓷骨架次之;

(3) 在硝酸盐离子间相互作用与界面结合能的竞争中, 混合硝酸盐与界面间的界面结合能对热导率的影响占主导地位。离子间相互作用及界面结合能对定压比热的影响不明显, 主要受离子对比例变化及骨架材料变化的影响。

参考文献:

[1] ZHANG S, LI Z Y, YAO Y P, et al. Heat transfer characteristics and compatibility of molten salt/ceramic porous composite phase change material[J]. *Nano Energy*, 2022, 100: 107476.

- [2] FANG G H, SUN P B, ZHAO M S, et al. Experimental and numerical simulation of paraffin-based ternary composite phase change material used in solar energy system[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 214: 118618.
- [3] ZHOU B, ZHEN L P, YANG Y J, et al. Novel composite phase change material of high heat storage and photothermal conversion ability[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 49: 104101.
- [4] LIU Y L, ZHEN J L, DENG Y, et al. Effect of functional modification of porous medium on phase change behavior and heat storage characteristics of form-stable composite phase change materials: A critical review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 44: 103637.
- [5] BONIFACE D M, GABRIEL Z, EMILIANO B, et al. Trends and future perspectives on the integration of phase change materials in heat exchangers[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 38: 102544.
- [6] 吴玉庭, 王涛, 马重芳, 等. 二元混合硝酸盐的配制及性能[J]. *太阳能学报*, 2012, 33(1): 148-152.
- [7] WU Yuting, WANG Tao, MA Zhongfang, et al. Preparation and properties of binary mixed nitrate[J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2012, 33(1): 148-152(in Chinese).
- [8] DING X P, HUANG J W, ZHU F Y, et al. Study on energy storage performance of thermally enhanced composite phase change material of calcium nitrate tetrahydrate[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52: 104879.
- [9] LI Q, WEI W Z, LI Y Y, et al. Development and investigation of form-stable quaternary nitrate salt based composite phase change material with extremely low melting temperature and large temperature range for low-mid thermal energy storage[J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 1528-1537.

- [9] ALEXANDER B, BRAUN M, BAUER T. Phase diagram, thermodynamic properties and long-term isothermal stability of quaternary molten nitrate salts for thermal energy storage[J]. *Solar Energy*, 2022, 231: 1061-1071.
- [10] CHEN Q, WANG H, GAO H B, et al. Effects of porous silicon carbide supports prepared from pyrolyzed precursors on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based composite phase change materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56: 106046.
- [11] ZHAO X G, TANG Y L, XIE W M, et al. 3D hierarchical porous expanded perlite-based composite phase-change material with superior latent heat storage capability for thermal management[J]. *Construction and Building Materials*, 2023, 362: 129768.
- [12] SANG L X, XU Y W. Form stable binary chlorides/expanded graphite composite material with enhanced compressive strength for high temperature thermal storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 31: 101611.
- [13] LI Y, YUE G, YU Y M, et al. Preparation and thermal characterization of $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KCl}$ ternary mixture and $\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KCl/EG}$ composites[J]. *Energy*, 2020, 196: 117067.
- [14] ZHANG G H, SUN Y, WU C X, et al. Low-cost and highly thermally conductive lauric acid-paraffin-expanded graphite multifunctional composite phase change materials for quenching thermal runaway of lithium-ion battery[J]. *Energy Reports*, 2023, 9: 2538-2547.
- [15] GAO J, HAN G J, SONG J Z, et al. Customizing 3D thermally conductive skeleton by 1D aramid nanofiber/2D graphene for high-performance phase change composites with excellent solar-to-thermal conversion ability[J]. *Materials Today Physics*, 2022, 27: 100811.
- [16] JIANG F, LING X, ZHANG L L, et al. Improved thermal conductivity of form-stable NaNO_3 : Using the skeleton of porous ceramic modified by SiC [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 231: 111310.
- [17] WANG Y C, ZHANG L Y, TAO S Y, et al. Phase change in modified hierarchically porous monolith: An extra energy increase[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2014, 193: 69-76.
- [18] HUANG X Y, LIU Z P, XIA W, et al. Alkylated phase change composites for thermal energy storage based on surface-modified silica aerogels[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(5): 1935-1940.
- [19] DUEMMER K, WOODS M, KARLSSON T, et al. An *ab initio* molecular dynamics investigation of the thermo-physical properties of molten NaCl-MgCl_2 [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2022, 570: 153916.
- [20] LU J F, YANG S F, RONG Z Z, et al. Thermal properties of KCl-MgCl_2 eutectic salt for high-temperature heat transfer and thermal storage system[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 228: 111130.
- [21] VAKA M, WALVEKAR R, KHALID M, et al. Low-melting-temperature binary molten nitrate salt mixtures for solar energy storage[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2020, 141(6): 2657-2664.
- [22] WU J, NI H O, LIANG W S, et al. Molecular dynamics simulation on local structure and thermodynamic properties of molten ternary chlorides systems for thermal energy storage[J]. *Computational Materials Science*, 2019, 170: 109051.
- [23] OUYANG Y X, QIU L, BAI Y Y, et al. Synergistical thermal modulation function of 2D Ti_3C_2 MXene composite nanosheets via interfacial structure modification[J]. *iScience*, 2022, 25(8): 104825.
- [24] YU Z P, FENG D L, FENG Y H, et al. Thermal conductivity and energy storage capacity enhancement and bottleneck of shape-stabilized phase change composites with graphene foam and carbon nanotubes[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 152: 106703.
- [25] FENG D L, FENG Y H, LI P, et al. Modified mesoporous silica filled with PEG as a shape-stabilized phase change materials for improved thermal energy storage performance[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 292: 109756.
- [26] REN N, WU Y T, MA C F, et al. Preparation and thermal properties of quaternary mixed nitrate with low melting point[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 127: 6-13.
- [27] XIAO S K, LIU X R, CHANG Z X, et al. Si-HfO_2 composite powders fabricated by freeze drying for bond layer of environmental barrier coatings[J]. *Ceramics International*, 2022, 48(13): 19266-19273.
- [28] FENG L L, ZHAO W, ZHENG J, et al. The shape-stabilized phase change materials composed of polyethylene glycol and various mesoporous matrices (AC, SBA-15 and MCM-41)[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(12): 3550-3556.
- [29] YANG B, LIU J M, SONG Y W, et al. Experimental study on the influence of preparation parameters on strengthening stability of phase change materials (PCMs)[J]. *Renewable Energy*, 2020, 146: 1867-1878.
- [30] 官云许, 杨启容, 何卓亚, 等. 储能用多孔铝硅酸盐陶瓷基热物性的研究[J]. 功能材料, 2021, 52(2): 2153-2160.
- GUAN Yunxu, YANG Qirong, HE Zhuoya, et al. Study on thermal properties of porous aluminosilicate ceramics for energy storage[J]. *Journal of Functional Materials*, 2021,

- 52(2): 2153-2160(in Chinese).
- [31] 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.
- [32] KARASAWA N, GODDARD W. Force fields, structures, and properties of poly(vinylidene fluoride) crystals[J]. *Macromolecules*, 1992, 25-26: 7268-7281.
- [33] PAN G C, DING J, WANG W, et al. Molecular simulations of the thermal and transport properties of alkali chloride salts for high-temperature thermal energy storage[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 103: 417-427.
- [34] HU Y H, SINNOTT S B. Constant temperature molecular dynamics simulations of energetic particle-solid collisions: Comparison of temperature control methods[J]. *Journal of Computational Physics*, 2004, 200(1): 251-266.
- [35] BERENDSEN H J C, POSTMA J P M, VAN GUNSTEREN W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1984, 81: 3684-3690.
- [36] GONG X F, YANG Q R, YAO E R, et al. Molecular dynamics study on the thermal conductivity of graphene and pentaerythritol phase change composites[J]. *Journal of Functional Materials*, 2020, 51(1): 1214-1220.
- [37] YANG H A, CAO B Y. Effects and correction of angular momentum non-conservation in RNEMD for calculating thermal conductivity[J]. *Computational Materials Science*, 2020, 183: 109753.
- [38] FOILES S M, BASKES M I, DAW M S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys[J]. *Physical Review B*, 1986, 33(12): 7983-7991.
- [39] 何卓亚, 杨启容, 李昭莹, 等. 介孔尺度及结构对混合硝酸盐热输运特性的影响[J]. 物理学报, 2022, 71(3): 65-77.
HE Zhuoya, YANG Qirong, LI Zhaoying, et al. Effects of mesoporous scale and structure on heat transport characteristics of mixed nitrate[J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(3): 65-77(in Chinese).
- [40] 毛蕊, 杨启容, 李昭莹, 等. 介孔内太阳盐凝固特性的尺度效应和结构效应分析[J]. 物理学报, 2022, 71(11): 71-82.
MAO Rui, YANG Qirong, LI Zhaoying, et al. Scale effect and structure effect analysis of solar salt solidification characteristics in mesoporous area[J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(11): 71-82(in Chinese).
- [41] XIAO J B, HUANG J, ZHU P P, et al. Preparation, characterization and thermal properties of binary nitrate salts/expanded graphite as composite phase change material[J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 587: 52-58.
- [42] 宋文兵, 鹿院卫, 陈晓彤, 等. 氯化盐/陶瓷定形复合相变材料的制备和热物性研究[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(5): 1720-1728.
SONG Wenbing, LU Yuanwei, CHEN Xiaotong, et al. Preparation and thermal properties of chloride/ceramic shaped composite phase change materials[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(5): 1720-1728(in Chinese).
- [43] RONG Z Z, DING J, WANG W L, et al. Ab-initio molecular dynamics calculation on microstructures and thermophysical properties of $\text{NaCl}\text{-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ for concentrating solar power[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 216: 110696.
- [44] LI J L, ZHANG Y, ZHAO Y J, et al. Novel high specific heat capacity ternary nitrate/nitrite eutectic salt for solar thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 227: 111075.
- [45] ANAGNOSTOPOULOS A, ALEXIADIS A, DING Y L. Simplified force field for molecular dynamics simulations of amorphous SiO_2 for solar applications[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2021, 160: 106647.
- [46] HE Z Z, YANG Q R, LI Z Y, et al. Effect of the mesoporous size, structure and surface on the melting and heat transport properties of solar salt[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 248: 111978.
- [47] LONAPPAN M. Thermal expansion of potassium nitrate[J]. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences—Section A*, 1955, 41(6): 239-244.
- [48] ZHOU W N, YANG Z X, FENG Y H, et al. Insights into the thermophysical properties and heat conduction enhancement of $\text{NaCl}\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite phase change material by molecular dynamics simulation[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 198: 123422.
- [49] ZHANG S, YAO Y P, JIN Y G, et al. Heat transfer characteristics of ceramic foam/molten salt composite phase change material (CPCM) for medium-temperature thermal energy storage[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 196: 123262.
- [50] DONGHYUN S, DEBJYOTI B. Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, 54(5-6): 1064-1070.
- [51] DONGHYUN S, DEBJYOTI B. Enhanced thermal properties of SiO_2 nanocomposite for solar thermal energy storage applications[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 84: 898-902.