

氯化物熔盐纳米流体热物性强化的 分子动力学模拟*

李蓉, 梁斐, 丁静, 刘书乐

中山大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510275

摘要: 采用分子动力学模拟方法, 对掺杂 MgO 纳米颗粒的 NaCl 熔盐纳米流体进行了模拟研究。通过对体系热导率、比热容、数密度分布和配位数的计算, 研究了其热物性及传热机理。研究表明: 在掺杂 MgO 纳米颗粒后, NaCl 熔盐纳米流体的热导率和比热容均有一定幅度的提高。同时, 对体系固液界面微结构进行分析, 发现: NaCl 熔盐在任意半径的 MgO 颗粒表面都能形成紧密有序的吸附层, 这是引起熔盐传蓄热性能改善的重要原因之一。

关键词: 分子动力学; 熔盐; 纳米流体; 热导率; 比热容; 界面

中图分类号: O647; O645 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137 (2022) 06-0129-07

Molecular dynamics simulations of thermophysical properties enhancement of chloride molten salt based nanofluid

LI Rong, LIANG Fei, DING Jing, LIU Shule

School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract: In this study, molecular dynamics (MD) simulations were performed to simulate NaCl-MgO based nanofluid at microscopic level. We have studied the thermophysical properties of NaCl-MgO based nanofluid and the enhancement mechanisms of thermal properties via thermal conductivity, specific heat capacity, number density distribution and coordination number calculations. Simulation results indicates that the thermal conductivity and specific heat capacity of the NaCl-MgO based nanofluid are improved after adding MgO nanoparticles to NaCl molten salt. Based on the analysis of microscopic structures at the NaCl-MgO solid-liquid interface, we found that NaCl molten salt can form ordered adsorption layers at the surface of MgO nanoparticles, and this is directly related to the enhancement of thermophysical properties of nanofluids.

Key words: molecular dynamics; molten salt; nanofluid; thermal conductivity; specific heat capacity; interface

氯化物熔盐, 一般指高温下熔融的氯盐, 由金属阳离子和氯离子组成^[1-2]。氯化物熔盐在液态下呈现出很多优异的性能, 如热稳定性好、导热性好、蒸汽压低等。由于这些优异的性能, 氯化

物熔盐被广泛应用于聚光太阳能、热解生物质、电化学冶金等领域^[1, 3-5]。由于熔盐的热性能如热导率和比热容相对较差, 这些缺点将导致热能存储系统的效率降低, 经济成本增加^[6-7]。因此, 当

* 收稿日期: 2022-02-10

录用日期: 2022-02-28

网络首发日期: 2022-04-20

基金项目: 国家自然科学基金(52036011)

作者简介: 李蓉(1998年生), 女; 研究方向: 分子模拟; E-mail: lirong68@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 刘书乐(1985年生), 男; 研究方向: 计算材料学; E-mail: liushle@mail.sysu.edu.cn

前需要切实有效的实验和理论研究改善熔盐的传热性能提高热能存储系统的经济性和安全性。Liu 等^[8] 使用翅片管扩展相变材料(PCM)的传热表面,从而减少材料内部的传热距离。Wu 等^[9] 讨论了采用多孔材料如金属泡沫和膨胀石墨提高 PCM 传热的可行性,并通过实验发现加入多孔材料后的 PCM 传热速率提升了 2.5 倍。此外,在熔盐中掺杂纳米颗粒也是一种提高熔盐材料热性能的有效方法。Tian 等^[10] 研究了掺杂纳米镁颗粒的共晶三元碳酸盐的热导率,发现掺杂纳米镁颗粒的三元碳酸盐热导率和工作温度范围均有提高。其中,当镁颗粒质量分数为 2% 时,三元碳酸盐的热导率高达 $1.93 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,较纯盐提高了 145%。但由于工作温度条件的限制,实验很难获得材料准确的热物性,数值计算成为预测材料热物性的不可或缺的手段。

在众多数值计算方法中,分子动力学模拟已被广泛应用于预测熔盐热力学性质和微观结构^[11]。Yu 等^[7] 设计了 NaCl-SWCNT 复合相变材料(CPCM),通过分子动力学模拟发现:随着单壁碳纳米管(SWCNT)质量分数的增加,CPCM 的熔点降低,热导率和比热容显著增加。当 SWCNT 的质量分数从 0% 增加到 6.7% 时,热导率和比热容分别提高了 38.59% 和 5.87%。Yu 等^[11] 提出并验证了一种基于分子动力学模拟的方法预测 NaCl-SiO₂ 复合相变材料的热物理性能。通过模拟发现:添加 SiO₂ 纳米颗粒,使得 NaCl 的热导率和剪切黏度显著提高。当 SiO₂ 纳米粒子的质量分数为 2.4% 时,热导率增强的幅度最大,高达 44.2%。Yuan 等^[12] 使用双电层模型和分子动力学方法研究了带负电荷的 SWCNT 对 Li₂CO₃-K₂CO₃ 复合盐比热容的影响。结果表明,熔盐的比热容随 SWCNT 电荷的增加而增加。

现有的研究表明:纳米颗粒的材料、尺寸以及质量分数等都对改善熔盐的传热性能有一定的影响。但有关纳米颗粒影响熔盐传热的机理仍不明确。本文设计了掺杂不同尺寸 MgO 纳米颗粒的 NaCl 熔盐纳米流体,并通过分子动力学模拟对材料的热物性进行了预测。研究还对熔盐与纳米颗粒之间的吸附层进行了分析,以期能够揭示 NaCl 熔盐纳米流体传热性能增强的机理。

1 分子动力学模拟

以掺杂 MgO 纳米颗粒的 NaCl 熔盐纳米流体为研究对象,采用分子动力学方法,从微观尺度对掺杂不同尺寸 MgO 纳米颗粒的 NaCl 熔盐热物性及传热机理进行研究。NaCl 熔盐纳米流体的初始模型如图 1(a) 所示。将 MgO 纳米颗粒放置在边长为 7 nm 的正方体模拟盒子的中心位置,Na⁺ 和 Cl⁻ 随机分布在纳米颗粒的周围。其中,NaCl 离子的数量和盒子体积将保持不变,而对于 MgO 纳米颗粒而言,纳米颗粒的尺寸将会变化。因此,MgO 纳米颗粒的质量分数也会随之改变。为了研究当 MgO 纳米颗粒半径趋近于无穷大时,NaCl 熔盐在颗粒表面的结构,本文对 MgO 平板表面上的 NaCl 熔盐进行了分子动力学模拟。如图 1(b) 所示,在 MgO 晶体中取其(100)面进行建模形成 MgO 平板,并沿 z 方向放置在盒子两端。在 z 方向上,平板厚度为 1.4 nm,两板之间距离为 7.2 nm。

为了更精确地描述体系内粒子的微观相互作用,使用几种常用的势函数来研究 NaCl 熔盐纳米流体体系。对于 Na⁺ 与 Cl⁻ 间相互作用 E_{NaCl} ,采用 Born-Mayer-Huggins 势(用于描述范德华相互作用)和库伦势(用于描述静电相互作用)描述,其函数形式为^[13-14]

$$E_{\text{NaCl}} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \exp\left(\frac{\sigma - r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} + \frac{D}{r^8}, \quad (1)$$

其中 q 、 r 、 σ 和 ρ 分别代表粒子电荷数、粒子间距离、特征长度和 Born 排斥参数,而 A 、 C 、 D 的值已列于表 1 中。

采用 Buckingham 势及库伦势描述 MgO 纳米颗粒内原子相互作用 E_{MgO} , 即^[15]

$$E_{\text{MgO}} = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \exp\left(\frac{-r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6}, \quad (2)$$

其中 A 、 C 的值已列于表 1 中。

采用 Lennard-Jones 势和库伦势描述 NaCl 和 MgO 纳米颗粒之间的作用力 $E_{\text{NaCl-MgO}}$, 即^[16-17]

$$E_{\text{NaCl-MgO}} = 4 \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (3)$$

其中 ϵ 代表势阱的深度。不同原子之间的势能参数用 Lorentz-Berthelot 混合规则进行计算^[18-20]。

本文中所有的模拟均采用分子动力学软件 LAMMPS 进行^[21]。模拟温度由 Nose-Hoover 恒温

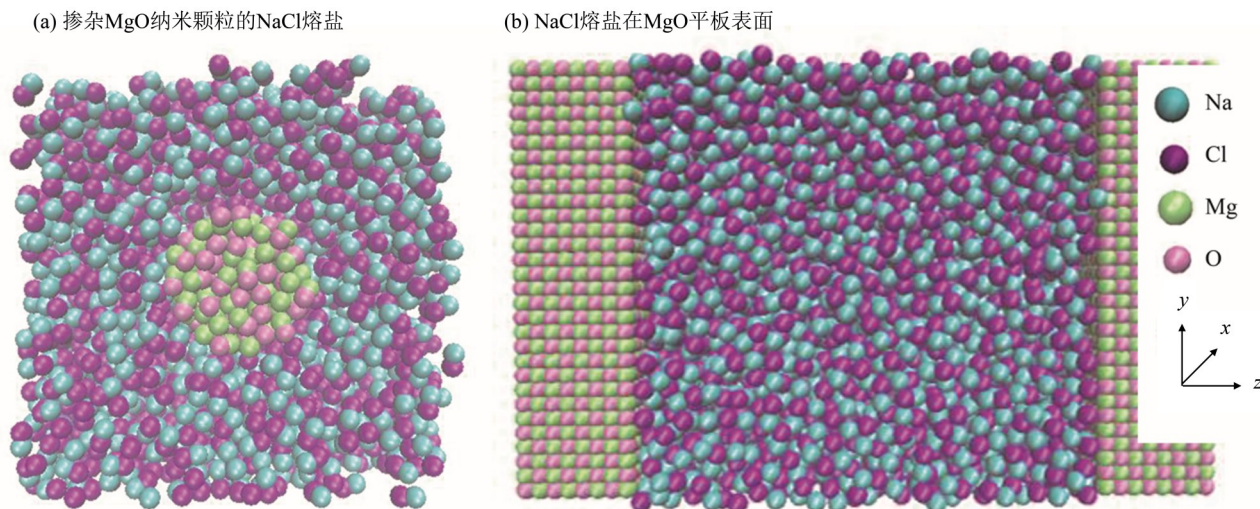


图1 模拟体系的构型

Fig. 1 Configurations of the simulation systems

表1 NaCl和MgO的势函数参数¹⁾

Table 1 Potential parameters for NaCl and MgO

参数	$A_{ij}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\sigma_{ij}/\text{\AA}$	$C_{ij}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^6)$	$D_{ij}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^8)$
Na-Na	25.442 4	2.34	101.17	48.51
Na-Cl	20.354 1	2.755	674.46	837.05
Cl-Cl	15.265 4	3.17	6 985.43	14 031.08
Mg-Mg	0.0	0.0	0.0	0.0
Mg-O	137 593.12	0.0	0.0	0.0
O-O	2 192 628.48	0.0	2 685.40	0.0

1) $1 \text{\AA}=0.1 \text{ nm}$ 。

器进行调节,且温度保持在 $1\ 100 \text{ K}$ 下^[22-23]。对于掺杂 MgO 纳米颗粒的体系,所有方向上均采用周期性边界条件,截断半径设为 2 nm ;静电相互作用采用 PPPM 算法进行计算,精度为 1.0×10^{-5} ^[24]。首先,在等温等压系综(NPT)下平衡了 5 ns ,然后在正则系综(NVT)下弛豫了 5 ns 以收集轨迹进行数据分析,时间步长均为 1 fs 。对于添加了 MgO 平板的体系,沿 x 、 y 方向施加周期性边界条件,沿 z 方向施加非周期性边界条件,截断半径设置为 1.5 nm 。为了确保计算的精确性,静电相互作用的计算在采用 PPPM 算法的基础上还使用了 Berkowitz 等提出的修正项^[25-26]。在 NVT 下,以 1 fs 的时间步长平衡了 5 ns 以收集轨迹进行数据分析。

2 分析与讨论

2.1 NaCl 熔盐纳米流体的比热容

定压比热容通常被用来计算恒压下熔盐每单位质量随温度变化吸收或释放的热量,是衡量传

热储热材料性能的主要指标之一^[27-28]。在本研究中,比热容 C_p 通过以下公式进行计算

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta(U + PV)}{\Delta T}, \quad (4)$$

其中 H 是体系的焓值, T 是体系的温度, P 是体系的压力, V 是体系的体积, U 是模拟体系的总内能,由系统的动能和势能组成。

NaCl 熔盐和 NaCl 熔盐纳米流体的比热容如图 2 所示。从图 2 中可以看出,材料的比热容随着纳米颗粒半径的增加而增加。而在本研究中,纳米颗粒半径与其质量分数呈正相关。由于纳米颗粒的比热容较大,因此随着纳米颗粒质量分数增加,NaCl 熔盐纳米流体的比热容在纳米颗粒的影响下也就逐渐增大。此外,比热容的增幅先增大后逐渐减小,当纳米颗粒半径为 0.75 nm 时,比热容的增幅最大。与纯 NaCl 熔盐的比热容模拟值相比,NaCl 熔盐纳米流体的比热容值有所提高,为 $1.162\ 4 \sim 1.202\ 9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ^[7]。但提高的幅度不大,约为 $1.49\% \sim 5.03\%$ 。

2.2 NaCl 熔盐纳米流体的热导率

本文采用逆非平衡分子动力学(RNEMD)来计算体系的热导率。该方法由 Müller-Plathe 提出,它通过交换原子的动能构造热流从而获得温度梯度,再通过傅里叶定律计算获得材料的热导率^[29-30]。热导率 λ 的计算公式为

$$\lambda = -\frac{J_z}{\partial T/\partial z}, \quad (5)$$

其中 $\partial T/\partial z$ 为沿 z 方向的温度梯度, J_z 为通过 z 方向的热流密度。

为了计算 z 方向上的温度梯度,将模拟盒沿 z

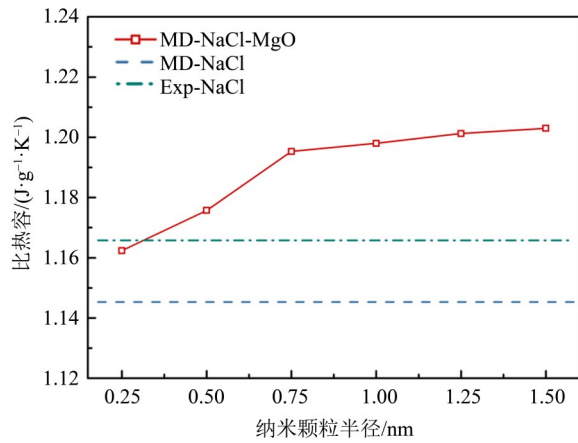


图2 NaCl熔盐与NaCl熔盐纳米流体的比热容

Fig. 2 Specific heat capacity of NaCl molten salt and NaCl molten salt based nanofluid

方向划分成20个子区域, 再将这子区域分为冷源和热源。每模拟400步就对第11号子区域(热源)和第1号子区域(冷源)进行动能交换生成持续的热流, 从而获得稳定的温度梯度^[31-32]。模拟在微正则系综(NVE)下进行了5 000 000步, 对于温度梯度的计算则是选取体系达到稳态阶段的步数即后1 000 000步。

热流密度 J_z 可通过以下公式进行计算, 即

$$J_z = \frac{q_z}{2S\Delta t}, \quad (6)$$

其中 q_z 为沿 z 方向交换的热量, S 为材料垂直于 z 方向的截面面积, Δt 为模拟进行的时长。而分母中的因数2则代表热流从热源区域传导至2个方向的冷源区域。

最后, 通过傅里叶定律计算获得材料的热导率 λ , 即

$$\lambda = -\frac{\sum \frac{m}{2} (v_{\text{hot}}^2 - v_{\text{cold}}^2)}{2tL_x L_y \langle \partial T / \partial z \rangle}, \quad (7)$$

其中 m 为粒子质量, $\langle \rangle$ 表示取平均, v_{hot} 、 v_{cold} 分别为热源区域和冷源区域的原子速度, L_x 和 L_y 分别为模拟盒在 x 和 y 方向上的长度。

1 100 K下NaCl熔盐和NaCl熔盐纳米流体的热导率如图3所示。从图3中可以看出, 热导率的值在 $0.4862 \sim 0.6317 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 之间^[33]。纳米颗粒半径在 $0.25 \sim 0.75 \text{ nm}$ 之间时, 随着颗粒半径增加, 热导率曲线呈上升趋势。而当纳米颗粒半径处于 $0.75 \sim 1.25 \text{ nm}$ 之间时, 随着颗粒半径增加, 热导率曲线呈下降趋势。其中, 当纳米颗粒半径为 0.75 nm 时, 热导率的值最大, 并且处于热导率上升趋势的拐点。而热导率下降趋势的拐点

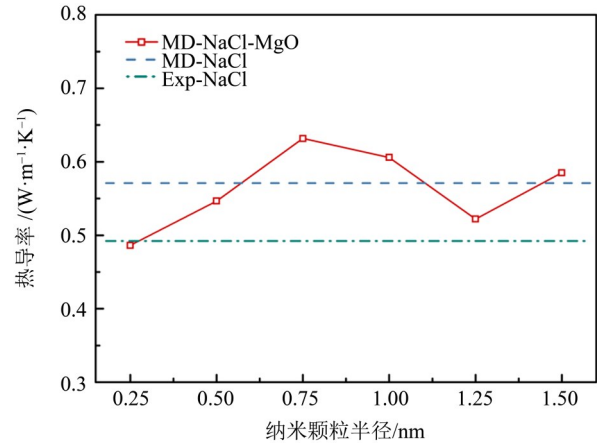


图3 NaCl熔盐与NaCl熔盐纳米流体的热导率

Fig. 3 Thermal conductivity of NaCl molten salt and NaCl molten salt based nanofluid

为纳米颗粒半径为 1.25 nm 的体系, 此时热导率的值为 $0.5221 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

2.3 纳米颗粒体系的原子数密度分布

前文的计算结果表明: 掺杂MgO纳米颗粒后, NaCl熔盐纳米流体的热导率和比热容均得到了一定幅度的提升。现对它的传热增强机理进行分析。纳米流体固液界面的吸附层是研究纳米流体传热性能增强的热点, 而对于吸附层的研究可通过分析纳米颗粒周围的原子数密度来进行^[34-38]。首先, 分析NaCl熔盐中不同原子的数密度随MgO纳米颗粒质心距离的变化。如图4所示, 熔盐数密度总体呈上升趋势, 出现了一系列吸附峰, 然后随着距离的增加而逐渐趋于恒定值 15 nm^{-3} , 并围绕其波动。这一恒定值可视为纯NaCl熔盐的原子数密度, 约为 $1.46 \text{ g}/\text{cm}^3$, 与实验值相比略小^[39]。这也表明纳米颗粒对NaCl熔盐原子密度的影响随着距离的增加而逐渐减弱^[40]。

此外, 掺杂不同半径MgO纳米颗粒的熔盐均出现了吸附峰。当颗粒半径为 $0.5 \sim 1.5 \text{ nm}$ 时, Na原子首峰的峰高随着半径的增大而逐渐减小。MgO纳米颗粒表面吸附层不仅与固液间的相互作用密切相关, 而且也是纳米流体传热与储热性能得到增强的原因。这是因为固液间的相互作用不仅可以使吸附层周围的原子数密度增大, 还可提高原子排列的有序化程度来优化导热结构, 促进热导率的提高^[41]。而纳米颗粒与熔盐间的固液相互作用也会对粒子运动产生约束, 粒子为了达到更高强度的运动, 体系就需要获得更多的能量, 从而导致了比热容的增强^[42-43]。

纳米颗粒越大, 其比表面积就越小。这意味

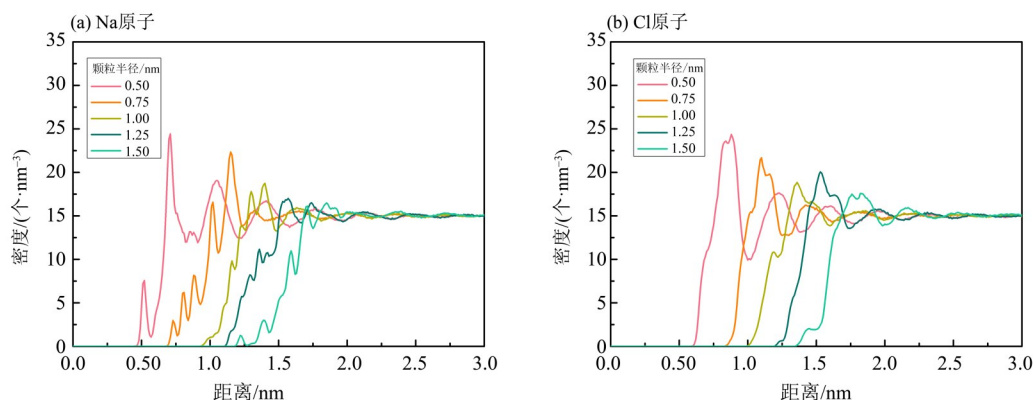


图4 纳米颗粒体系原子数密度分布曲线

Fig. 4 Number density distribution curve of nanoparticle systems

着, 纳米颗粒与熔盐之间的接触面积越小, 两者之间的固液相互作用就越小^[44]。虽然固液相互作用在减小, 但是比热容仍出现了增长的现象, 这是因为MgO纳米颗粒自身的高比热对总比热起到了一定的贡献。由于对热导率和比热容的计算是针对整个体系进行的, 而随着纳米颗粒半径增加, 纳米颗粒在整个体系中的质量分数也在不断增加, 因此热导率和比热容受到纳米颗粒的影响也愈发强烈。而纳米颗粒半径为1.25 nm的热导率处于热导率分布曲线下降趋势的拐点。从图4(b)可以看出, 当颗粒半径为1.25 nm时, Cl的吸附峰峰高均高于1 nm和1.5 nm的体系。因其吸附层的厚度

较其余两个体系更厚, 阻碍了传热, 这可能导致了颗粒半径为1.25 nm的体系热导率偏低。

根据纳米颗粒周围的原子数密度分布, 我们进一步计算了NaCl熔盐中不同原子的配位数随距离纳米颗粒质心距离的变化, 如图5所示。从图中可以看出, 随着与纳米颗粒质心距离的增加, 原子的配位数也随之增加。此外, 原子的配位数在接近颗粒表面的位置迅速上升。且随着颗粒半径的增加, 原子的配位数也在依次递增。这也说明, 对于半径越大的体系, 其表面就有越多的离子被束缚, 而体系需要获得更多的能量使离子运动, 在部分程度上促进了比热容的增强。

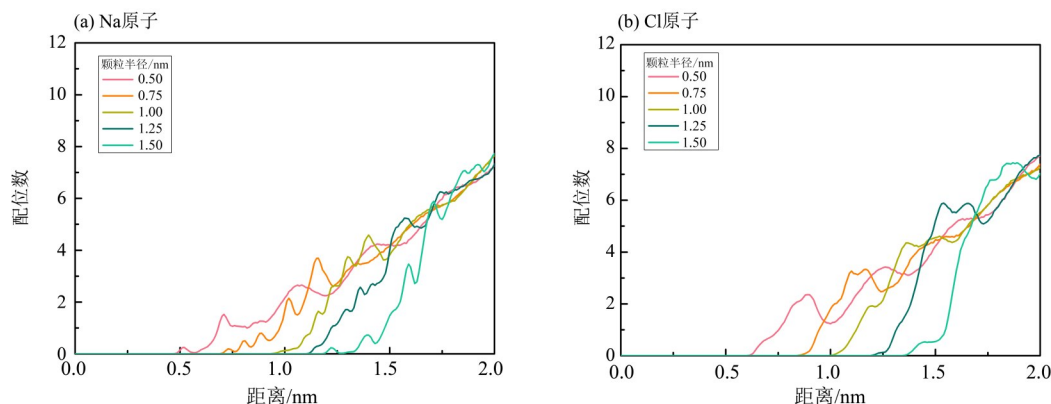


图5 纳米颗粒体系配位数曲线

Fig. 5 Coordination number curve of nanoparticle systems

2.4 平板体系的原子数密度分布

为了对NaCl熔盐在MgO表面的吸附做更深入的分析, 我们分析了MgO平板表面NaCl熔盐的密度分布。这是因为当纳米颗粒的半径接近于无限大时, 纳米颗粒表面曲率很小, 可以近似地看成一块平板。本文中计算了NaCl熔盐在盒子中沿z方向的数密度分布情况, 以研究MgO平板与熔盐间的吸

附情况。由于MgO平板体系建模时是从盒子z轴的中心沿两边对称建模, 所以原子数密度分布情况也是呈对称分布, 这里只取单边分布进行分析。

如图6所示, NaCl熔盐在MgO平板表面形成了紧密的吸附层。这些吸附层结构表现为原子数密度曲线上的多个峰, 并且曲线震荡可以持续2.5 nm。其中, Cl第一个峰的数密度是体相数密度17

nm^{-3} 的 2.1 倍。而 Na^+ 第一个峰的数密度仅为体相数密度的 2.6 倍。随着与 MgO 平板距离的增加, 固液间的相互吸引作用逐渐减小, 各原子的原子数密度也逐渐降低, 最后趋于恒定值。对比 Na^+ 和 Cl^- 的数密度曲线发现, Na^+ 的吸附弱于 Cl^- 。根据图 6 的小图可以发现, Na^+ 更靠近 MgO 平板表面。这是因为 Na^+ 的半径要小于 Cl^- , Na^+ 在体系中的运动较 Cl^- 会更加活泼。因此, Na^+ 在吸附层上的吸附和脱附较 Cl^- 来说更加容易。以上分析说明, NaCl 熔盐在任意半径的 MgO 颗粒表面都能形成紧密的吸附层, 这也是 MgO 纳米颗粒增强熔盐传储热性能的重要因素。

3 结 论

为了研究 NaCl 熔盐的传热机理, 本文设计了掺杂 MgO 纳米颗粒的 NaCl 熔盐纳米流体模型, 并采用分子动力学模拟对该体系的热物性进行了研究, 主要结论如下: (1) 纳米颗粒半径越大, 其表面就有越多的离子被束缚, 而体系需要获得更多的能量促使离子运动, 这在部分程度上促进了比热容

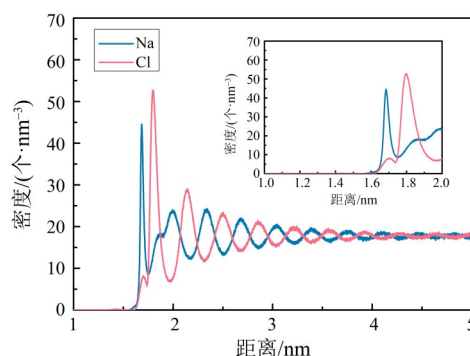


图 6 平板体系离子数密度曲线

Fig. 6 NaCl number density distribution curve of planar systems

增强。(2) 固液间的相互作用不仅可以使吸附层周围的原子数密度增大, 还可提高原子排列的有序化程度优化导热结构, 促进热导率的提高。(3) NaCl 熔盐在任意半径的 MgO 颗粒表面都能形成紧密的吸附层, 这也是 MgO 纳米颗粒增强熔盐传储热性能的重要因素。这些研究结果有助于在微观尺度上理解传热性能增强的机理, 同时也能够为熔盐纳米流体传蓄热材料的设计提供理论指导。

参考文献:

- [1] 王学良. 金属 Ni、Cr 和 Fe 在氯化物熔盐中的腐蚀行为及机理研究 [D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海应用物理研究所), 2020.
- [2] 沈向阳, 丁静, 彭强, 等. 高温熔盐在太阳能热发电中的应用 [J]. 广东化工, 2007, 34(11): 49-52.
- [3] 程进辉. 传蓄热熔盐的热物性研究 [D]. 上海: 中国科学院研究生院(上海应用物理研究所), 2014.
- [4] ZHANG J, FULLER J, AN Q. Coordination and thermophysical properties of transition metal chlorocomplexes in LiCl-KCl eutectic [J]. *J Phys Chem B*, 2021, 125(31): 8876-8887.
- [5] 魏小兰, 谢佩, 张雪钊, 等. 氯化物熔盐材料的制备及其热物理性质研究 [J]. 化工学报, 2020, 71(5): 2423-2431.
- [6] LI Z, CUI L, LI B, et al. Enhanced heat conduction in molten salt containing nanoparticles: Insights from molecular dynamics [J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2020, 153(7): 119578.
- [7] YU Y, ZHAO C, TAO Y, et al. Superior thermal energy storage performance of NaCl-SWCNT composite phase change materials: A molecular dynamics approach [J]. *Appl Energy*, 2021, 290(2): 116799.
- [8] LIU M, SAMAN W, BRUNO F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for high temperature phase change thermal storage systems [J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2012, 16(4): 2118-2132.
- [9] WU Z G, ZHAO C Y. Experimental investigations of porous materials in high temperature thermal energy storage systems [J]. *Sol Energy*, 2011, 85(7): 1371-1380.
- [10] TIAN H, DU L, WEI X, et al. Enhanced thermal conductivity of ternary carbonate salt phase change material with Mg particles for solar thermal energy storage [J]. *Appl Energy*, 2017, 204(7): 525-530.
- [11] YU Y, TAO Y, HE Y L. Molecular dynamics simulation of thermophysical properties of NaCl-SiO_2 based molten salt composite phase change materials [J]. *Appl Therm Eng*, 2019, 166(30): 114628.
- [12] YUAN F, LI M J, QIU Y, et al. Specific heat capacity improvement of molten salt for solar energy applications using charged single-walled carbon nanotubes [J]. *Appl Energy*, 2019, 250(4): 1481-1490.
- [13] FUMI F G, TOSI M P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl -type alkali halides—I [J]. *J Phys Chem Solids*, 1964, 25(1): 31-43.
- [14] BAUGHAN E C. The repulsion energies in ionic compounds [J]. *Trans Faraday Soc*, 1959, 55: 736-752.
- [15] de LEEUW N H, PARKER S C. Molecular-dynamics simulation of MgO surfaces in liquid water using a shell-model potential for water [J]. *Phys Rev B*, 1998, 58(20): 13901-13908.

- [16] FUENTES-AZCATL R, BARBOSA M C. Sodium chloride, NaCl: New force field [J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(9): 2460–2470.
- [17] ZHAO L, LIU L, SUN H. Semi-ionic model for metal oxides and their interfaces with organic molecules [J]. *J Phys Chem C*, 2007, 111(28): 10610–10617.
- [18] 严六明, 朱素华. 分子动力学模拟的理论与实践 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [19] GRUENHUT S, MACFARLANE D R. Molecular dynamics simulation of heavy metal fluoride glasses: Comparison of Buckingham and BHM potentials [J]. *J Non Cryst Solids*, 1995, 184: 356–362.
- [20] CYGAN R T, LIANG J J, KALINICHEV A G. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay Phases and the development of a general force field [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(4): 1255–1266.
- [21] PLIMPTON S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics [J]. *J Comput Phys*, 1995, 117: 1–19.
- [22] NOSÉ S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods [J]. *J Chem Phys*, 1984, 81(1): 511–519.
- [23] HOOVER W G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions [J]. *Phys Rev A Gen Phys*, 1985, 31(3): 1695–1697.
- [24] DARDEN T, YORK D, PEDERSEN L. Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(12): 10089–10092.
- [25] YE H I C, BERKOWITZ M L. Ewald summation for systems with slab geometry [J]. *J Chem Phys*, 1999, 111(7): 3155–3162.
- [26] HOCKNEY R W, EASTWOOD J W. Computer simulation using particles [M]. London: CRC Press, 1988.
- [27] LIN C, ZHANG X, RAO Z. Theoretical prediction of thermal transport in BC_2N monolayer [J]. *Nano Energy*, 2017, 38(6): 249–256.
- [28] YU Y, TAO Y, ZHAO C, et al. Thermal storage performance enhancement and regulation mechanism of KNO_3 -SWCNT based composite phase change materials [J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2021, 181: 121870.
- [29] MÜLLER-PLATHE F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity [J]. *J Chem Phys*, 1997, 106(14): 6082–6085.
- [30] PAN G, DING J, CHEN P, et al. Finite-size effects on thermal property predictions of molten salts [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2020, 221: 110884.
- [31] 毛亦尘, 熊扬恒, 岳亚楠. 非平衡分子动力学法模拟计算 SiC 材料的热导率 [J]. *济南大学学报(自然科学版)*, 2019, 33(1): 15–21.
- [32] 曹炳阳. 一种模拟热导率的非平衡分子动力学方法 [J]. *计算物理*, 2007, 24(4): 463–466.
- [33] GHERIBI A E, TORRES J A, CHARTRAND P. Recommended values for the thermal conductivity of molten salts between the melting and boiling points [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2014, 126(3): 11–25.
- [34] SUN W F, XUAN W. Molecular dynamics simulation study of polyimide/copper-nanoparticle composites [J]. *Acta Phys Sin (Chinese Edition)*, 2013, 62(18): 366–374.
- [35] 周璐, 马红, 赵翊帆. 纳米流体中表面活性剂界面层传热特性的分子动力学模拟 [J]. *工程热物理学报*, 2020, 41(11): 2834–2841.
- [36] JIN L, NORALDEEN S F M, ZHOU L, et al. Molecular study on the role of solid/liquid interface in specific heat capacity of thin nanofluid film with different configurations [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2021, 548(5): 113188.
- [37] LI L, WANG X, SUN W F, et al. Molecular dynamics simulation of polyethylene/silver-nanoparticle composites [J]. *Acta Phys Sin*, 2013, 62(10): 106201.
- [38] 王楠, 陈俊, 安青松, 等. 纳米流体分散稳定性的分子动力学研究初探 [J]. *工程热物理学报*, 2011, 32(7): 1107–1110.
- [39] JANZ G J. Molten salts data as reference standards for density, surface tension, viscosity, and electrical conductance: KNO_3 and NaCl [J]. *J Phys Chem Ref Data*, 1980, 9(4): 791–830.
- [40] 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]. *Int Commun Heat Mass Transf*, 2016, 71(12): 75–85.
- [41] 王新, 敬登伟. 颗粒表面吸附层对纳米流体导热系数贡献的分子动力学研究 [J]. *工程热物理学报*, 2017, 38(7): 1459–1465.
- [42] LI Z, CUI L, LI B, et al. Mechanism exploration of the enhancement of thermal energy storage in molten salt nanofluid [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2021, 23(23): 13181–13189.
- [43] SHIN D, BANERJEE D. Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications [J]. *Int J Heat Mass Transf*, 2011, 54(5/6): 1064–1070.
- [44] 袁帆, 李明佳, 马朝, 等. 纳米材料复合熔盐比热容的预测方法研究 [J]. *工程热物理学报*, 2020, 41(10): 2484–2490.

(责任编辑 王海蓉)

(终校 本刊编辑部)