

二元碳酸熔盐在氧化镍表面热物性的 分子动力学模拟*

潘君晞, 丁静, 刘书乐

中山大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510006

摘要: 采用分子动力学模拟方法, 研究了高温下碳酸钠、碳酸钾二元熔盐与氧化镍板的界面体系。研究得到了界面热阻、热导率和黏度等热物性随温度的变化规律, 对比了不同温度下均相熔盐材料和界面处熔盐材料的热物性的差异, 并且通过密度分布和径向分布函数揭示了热物性发生变化的微观机制。模拟结果显示: 温度升高时, 熔盐离子间距离增加, 范德华力和库仑力相互作用减弱, 使得离子间能量传递更加困难, 界面热阻、熔盐热导率均下降; 同时, 熔盐黏度也因为相互作用减弱, 熔盐离子自身振动能量增加、运动趋向增强而下降。

关键词: 碳酸熔盐燃料电池; 熔盐; 界面; 分子动力学; 热物性

中图分类号: O647; O645 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2024)04-0141-08

Molecular dynamics simulations of thermophysical properties of binary carbonate molten salt at nickel oxide surface

PAN Junxi, DING Jing, LIU Shule

School of Materials Sciences and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Molecular dynamics (MD) simulations were conducted in this research to investigate the interface system between a binary carbonate molten salt and a nickel oxide slab. In this study, we elucidate the trends of interface thermal resistance, thermal conductivity, and viscosity with increasing temperature by analyzing the density distribution and radial distribution functions (RDF). We also compare the differences in properties between single-phase molten salt and molten salt near the slab. Simulation results show that the increase in temperature results in an expansion of ion distance and weakening of their Van Der Waals interactions and Coulombic interactions, making energy transition more difficult. Consequently, there is a decrease in interface thermal resistance and thermal conductivity. Meanwhile, the viscosity decreases due to weaker interactions among ions as well as increased energy and movement tendencies.

Key words: smolten carbonate fuel cell; molten salt; interface; molecular dynamic; thermophysical properties

熔盐材料是一种低成本、来源广泛、相对安全、稳定性好的储能材料, 目前已广泛应用于光

热太阳能发电、燃料电池、钍基熔盐堆核能系统等储热储能领域(杨小平等, 2011; 尹辉斌等, 2013;

* 收稿日期: 2024-02-18

录用日期: 2024-03-15

网络首发日期: 2024-04-07

基金项目: 国家自然科学基金(52036011)

作者简介: 潘君晞(1999年生), 男; 研究方向: 熔盐材料; E-mail: panjx5@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

全文阅读



ZR20240051

Jiang et al., 2017; Yuan et al., 2018; Fernández et al., 2019; Chen et al., 2020)。与其他种类的熔盐相比, 碳酸熔盐的比热容较高, 而且对传输管道和容器的腐蚀性较低, 减少了运营和维护的成本; 同时, 碳酸熔盐也是碳酸熔盐燃料电池中电解质的主要成分。近年来, 碳酸熔盐燃料电池因其在二氧化碳捕集上的应用前景而受到关注(Duan et al., 2015; Young et al., 2021)。工作介质的热导率、黏度等热物性对于光热发电储能、碳酸熔盐燃料电池等应用而言非常重要。但由于熔盐在实际应用中的工作温度高, 准确测定其服役工况下的热物性较为困难, 对实验设备和操作要求较高(丁静等, 2017; 杨春桃, 2017; Bonk et al., 2020; Sotz et al., 2020)。分子动力学模拟(MD, molecular dynamics simulation)是一种基于统计力学的计算方法(张跃, 2007), 并从微观上研究复合体系传热传质的强大工具。利用分子动力学可以高效地研究在金属氧化物表面附近的碳酸熔盐的性质。

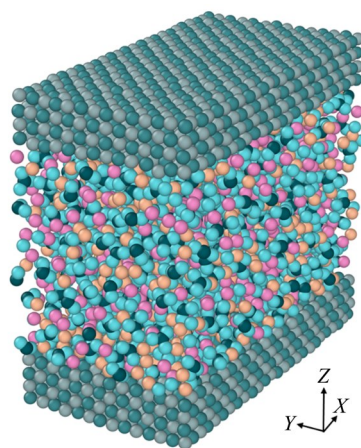
Lee et al.(2016)和 Esnouf et al.(1988)利用分子动力学模拟研究了熔盐与金属界面体系, 重点关注了双电层吸附结构对于体系电容、弛豫等性质的影响。Roest et al.(2017)研究了中性与带电条件下的碳酸熔盐与金属板体系, 研究了在多种作用力下界面上的质量分布和电荷密度分布变化。何伯述等(2021)采用计算流体力学研究了熔盐基纳米流体在恒热流加热管内流动换热特性, 分析了纳米颗粒对熔盐在界面上换热效率的影响。杨薛明等(2023)研究了二元和三元混合熔融盐的密度、比热容、黏度、热导率随温度升高的影响。Pan et al.(2020)研究了温度变化和组分变化对碳酸熔盐热物性以及微结构的影响, 得到了不同组分的熔盐在不同温度下的模拟数据, 并且用文献实验结果验证模拟结果的准确性。这些研究没有深入分析含氧酸盐在界面处表现出的热物性变化的机理, 以及界面处热物性随温度的变化规律。

本研究采用分子动力学模拟方法, 构建了由二元碳酸熔盐和氧化镍板构成的界面体系, 在不同温度条件下对二元碳酸熔盐与氧化镍界面的热物性进行研究, 并分析热物性随温度变化的原因和机理, 为相关体系的热管理等实际应用提供理论支持。

1 分子动力学模拟

1.1 初始构型和预平衡

如图1所示, 模拟体系由一块氧化镍板和碳酸钾钠二元熔盐构成, 钾离子与钠离子的比例为1:1, 熔盐由600个钾离子、600个钠离子和600个碳酸根离子均匀混合构成。氧化镍板为(001)晶面, 截面积为 $5.42\text{ nm}\times 2.50\text{ nm}$, 在Z方向上由8层氧原子和镍原子组成, 厚度为1.67 nm。初始构型中熔盐占据的空间为 $5.0\text{ nm}\times 2.5\text{ nm}\times 5.0\text{ nm}$, 使得碳酸钠钾二元熔盐的密度与1 000 K时一个大气压下的实验值(Janz et al., 1979)相同。当氧化镍板间距离达5 nm或更大时, 增加板间距离并不会影响氧化镍板和熔盐之间界面的热物性, 更大的距离会使得体系中的原子数量更多, 大幅增加计算资源的消耗。当板之间距离小于4 nm时, 可能会对热物性造成影响, 所以两板间距离也不能过小(Liang et al., 2022)。初始构型使用CHARMM-GUI模型(Sunhwan et al., 2008)生成器和Packmol软件(Martinez et al., 2009)生成。模拟体系在X、Y、Z方向上均采用周期性边界条件, 氧化镍板从体系Z轴方向底部和顶部与熔盐相接。



(熔盐部分粉色为钾离子, 黄色为钠离子, 黑色为碳原子, 青色为氧原子)

图1 模拟体系的构型

Fig. 1 Configurations of the simulation system

首先对初始构型进行预平衡, 初始构型在1 000 K, 一个大气压的等温等压(NPT)系综下进行了总时长0.1 ns, 步长为0.5 fs的模拟; 然后分别在900、1 000、1 100、1 200和1 300 K, 一个大气压的等温等压系综下进行总时长5 ns, 步长为1 fs的模拟, 得到各个温度下稳定的构型, 各个温度下5 ns的模拟数据被用于后续密度分布分析。本

研究中的所有分子动力学模拟均使用LAMMPS软件(Thompson et al., 2022)完成。除了预平衡外,所有模拟的时间步长均为1 fs。

1.2 势能函数

模拟体系中的原子相互作用势能计算均采用CHARMM力场势函数(Sunhwan et al., 2008),这种势函数计算兰纳德-琼斯势能和库仑相互作用,并通过一个距离相关函数(Steinbach et al., 1994)计算使得势能在内截断半径 r_{in} 和外截断半径 r_{out} 之间平滑下降到0,势能计算公式如式(1)~(6)所示。内截断半径设定为1.0 nm,外截断半径设定为1.2 nm。长程库仑相互作用采用PPPM(particle-particle-mesh)方法处理(Darden et al., 1993)。且

$$E = LJ(r) + C(r), \quad r < r_{in}, \quad (1)$$

$$E = S(r) \times LJ(r) + S(r) \times C(r), \quad r_{in} < r < r_{out}, \quad (2)$$

$$E = 0, \quad r_{out} < r, \quad (3)$$

$$LJ(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (4)$$

其中 $LJ(r)$ 表示距离相关的Lennard-Jones相互作用, ϵ 代表势阱的深度, r 代表粒子间距, σ 代表特征长度。

$$C(r) = \frac{Cq_iq_j}{\epsilon r}, \quad (5)$$

式中 $C(r)$ 表示距离相关的库仑力相互作用,常数 $C = 1/(4\pi)$, q_i 代表粒子 i 的带电量, q_j 代表粒子 j 的带电量, ϵ 为介电常数, r 为两粒子间距离。 $S(r)$ 是使得势能在内截断半径 r_{in} 和外截断半径 r_{out} 之间平滑下降到0的距离相关函数。

$$S(r) = \frac{[r_{out}^2 - r^2]^2 [r_{out}^2 + 2r^2 - 3r_{in}^2]}{[r_{out}^2 - r_{in}^2]^3}, \quad (6)$$

不同类型原子之间的势能参数用Lorentz-Berthelot混合规则(Harsen et al., 2006)进行计算,即: $\epsilon_{ij} = (\epsilon_i + \epsilon_j)^{\frac{1}{2}}$, $\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2}$ 。参照文献(Jo et al., 2008; Choi et al., 2022),所有的势函数参数均列于表1中。

1.3 非平衡分子动力学模拟

界面热阻是热量在紧密接触的两种物质间传递时遇到的阻碍,反映了垂直于界面的导热速率,是界面研究中的重要性质(Chen et al., 2022)。利用非平衡分子动力学模拟可以计算得到不同温度下的界面热阻(Gheribi et al., 2016)。

表1 势函数参数

Table 1 Potential parameters

原子类型	$q/(e_0)$	$\epsilon/(KJ \cdot mol^{-1})$	$\sigma/(nm)$
C	1.42	0.292 88	0.356 36
O (碳酸根)	-1.14	0.502 08	0.302 91
Na	1.00	1.962 624 3	0.251 37
K	1.00	3.640 08	0.314 26
Ni	1.10	1.464 4	0.166 598
O (氧化镍)	-1.10	1.673 6	0.295 78

如图2所示,在预平衡结束的构型中,选取氧化镍板的一部分为热量输入区域,板另一部分为热量输出区域,以0.836 8 kcal/(mol·fs)的速率从输出区域抽取热量到输入区域,这样的热量交换会使模拟体系中形成一个温度梯度(图3)。模拟体系在 X 、 Y 、 Z 方向上均为周期性边界条件,热量输入区域和输出区域之间的氧化镍板原子被固定,不传递能量。

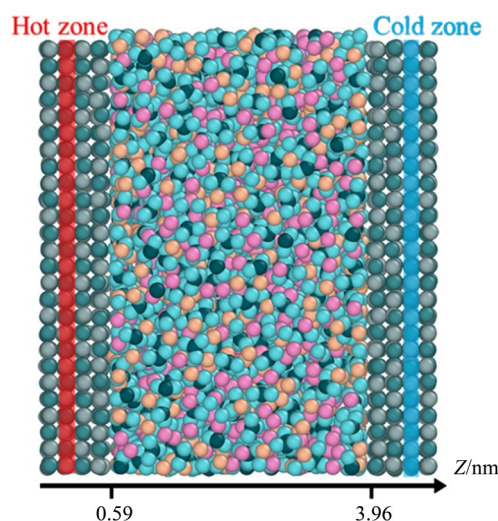


图2 界面热阻模拟的设置

Fig. 2 The model system and setup of the simulation for interface thermal resistance calculation

当界面热阻非平衡分子动力学模拟中的体系达到一个相对稳定的状态,可以由体系中温度梯度熔盐和氧化镍界面处的骤降来计算界面热阻。模拟体系共在微正则系综下进行了7.5 ns的模拟,其中最后0.5 ns的平均温度分布数据被用于计算界面热阻,计算公式为

$$J = G\Delta T, \quad (7)$$

$$R = \frac{1}{G}, \quad (8)$$

其中 J 代表抽取并输入的热流, G 代表界面热导,

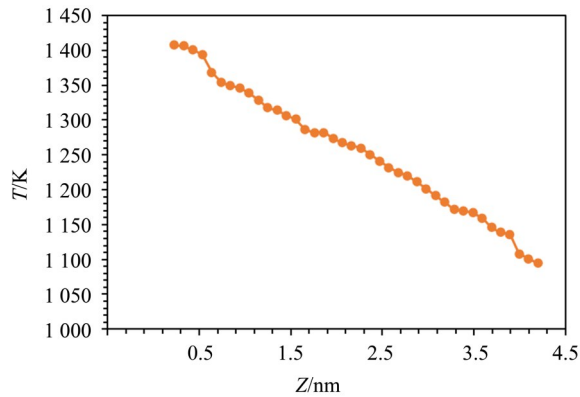


图3 界面热阻模拟体系内的温度分布

Fig. 3 The temperature distribution of a specific interface thermal resistance simulation

ΔT 代表模拟体系中熔盐和氧化镍界面处的温度变化,界面热阻 R 是界面热导的倒数。

1.4 反向非平衡分子动力学模拟

反向非平衡分子动力学模拟(RNEMD, reversed non-equilibrium molecular dynamics)采用Müller-Plathe算法,让模拟体系内不同区域的离子交换动能或者动量分量,以此在模拟体系中创建温度梯度或者速度梯度。

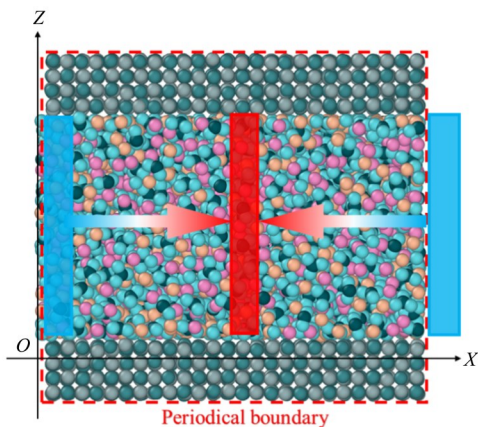


图4 熔盐平行界面方向热导率模拟示意图

Fig. 4 The system and setup of thermal conductivity simulation

为了计算碳酸熔盐的热导率,将模拟体系中的碳酸熔盐沿 X 轴等分成20个不同区域,让第1个区域内的离子与第11个区域内的离子交换动能,如图4所示。这样的交换会在模拟体系内产生一个强制的热流,并创造温度梯度(图5),通过模拟体系的线性温度梯度响应可以计算熔盐的热导率。热导率的反向非平衡分子动力学模拟在微正则系综下进行了5 ns,其中最后2 ns的数据被用于分析并计算热导率。每1 fs,根据公式(9)由动能计算

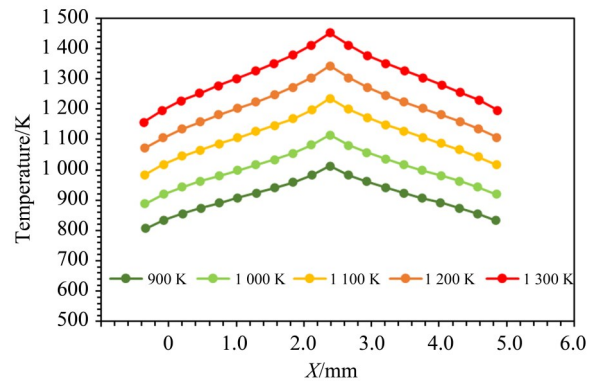


图5 不同温度输入构型的热导率模拟中的平均温度分布

Fig. 5 The average temperature gradient under different input temperature configuration's thermal conductivity simulation

得到每个区域的温度 T (Cahill et al., 2003),通过公式(10)计算得到热导率 λ 。有

$$T = E_k / (1.5k_B), \quad (9)$$

其中 E_k 是区域内粒子的平均动能, k_B 是玻尔兹曼常数。且

$$\lambda = - \frac{\sum_{\text{transfer}} \frac{m}{2} (v_{\text{hot}}^2 - v_{\text{cold}}^2)}{2tL_xL_y \left\langle \frac{\partial T}{\partial x} \right\rangle}, \quad (10)$$

其中 $\frac{m}{2} (v_{\text{hot}}^2 - v_{\text{cold}}^2)$ 是交换的热流, t 是经过的时间,

L_xL_y 是区域在热流传递方向的面积, $\left\langle \frac{\partial T}{\partial x} \right\rangle$ 是体系形成的温度梯度。

熔盐剪切黏度也使用反向非平衡分子动力学模拟计算,如图6所示,将模拟体系中的碳酸熔盐沿 X 轴等分成20个不同区域,但交换的是第1个区域内的离子与第11个区域内的离子的动量在 Y 轴方向的分量。如图7所示,交换 Y 轴方向动量分量会使得模拟体系内产生速度梯度,体系进入一个稳定状态时即可根据速度梯度来计算得到熔盐的剪切黏度。剪切黏度反向非平衡分子动力学模拟共进行5 ns,最后0.5 ns稳定状态时的速度梯度数据被用

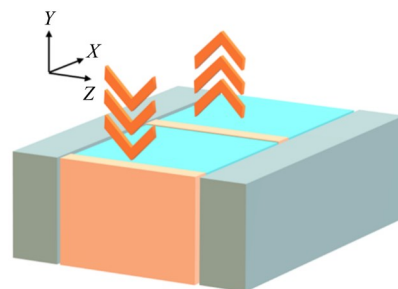


图6 黏度模拟示意图

Fig. 6 Simulation of viscosity

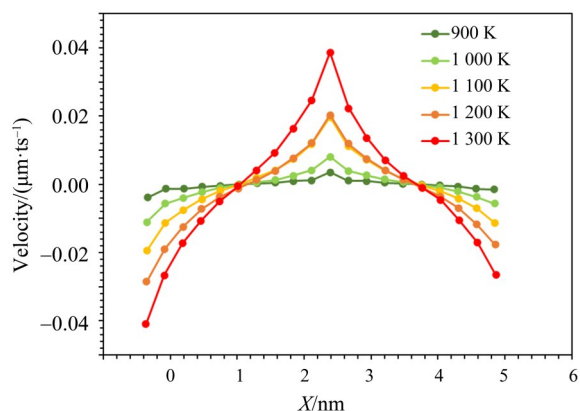


图7 黏度RNEMD模拟中原子的平均速度梯度

Fig. 7 Gradient of average velocity
in viscosity RNEMD simulation

于分析和计算黏度, 计算公式如下所示:

$$\eta = -\frac{\sum_{\text{transfer}} m(\nu_{\text{hot}} - \nu_{\text{cold}})}{2tL_zL_y \left\langle \frac{\partial \nu_y}{\partial x} \right\rangle}, \quad (11)$$

其中 $m(\nu_{\text{hot}} - \nu_{\text{cold}})$ 是交换的 Y 轴方向动量分量, t 是经过的时间, L_zL_y 是黏度交换区域的截面积, $\left\langle \frac{\partial \nu_y}{\partial x} \right\rangle$ 是体系的速度梯度。

2 分析与讨论

2.1 界面热阻

不同温度下碳酸钠钾二元熔盐-氧化镍界面体系的界面热阻如图8所示, 随着温度的升高, 界面热阻呈下降趋势。界面热阻的下降通常是因为界面处的原子或离子分布有序度上升, 随着模拟体系温度的上升, 熔盐的流动性增加, 氧化镍附近

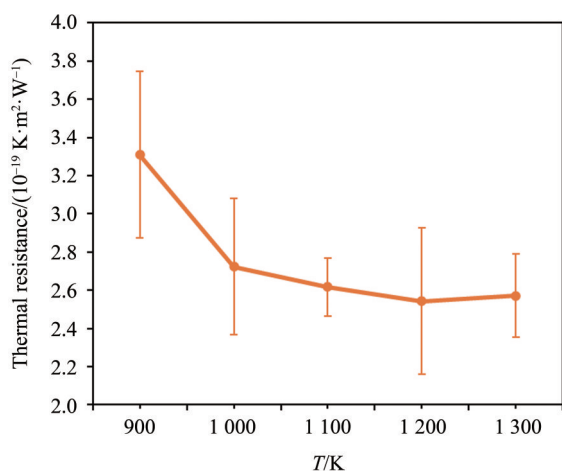


图8 不同温度下的界面热阻

Fig. 8 The interface thermal resistance
at different temperatures

形成的熔盐离子吸附层的运动更剧烈, 吸附层更加均匀, 界面热阻降低。随着温度升高, 碳酸钠钾二元熔盐-氧化镍界面上垂直于界面方向的传热效率是增加的。

2.2 平行界面方向热导率

碳酸钠钾二元熔盐-氧化镍体系中的熔盐在平行界面方向的热导率随温度升高的变化趋势, 如图9所示。从图中可以看出, 随着温度升高热导率呈单调下降趋势, 从约 $0.98 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 下降至约 $0.94 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 整体下降幅度并不大。这一现象是因为随着模拟体系温度的升高, 熔盐的密度降低, 熔盐离子间的距离增加, 离子间的振动热传递因为距离增加而减弱, 最终导致了热导率的下降。这一趋势与无界面碳酸熔盐体系的模拟结果相同(Pan et al., 2020)。

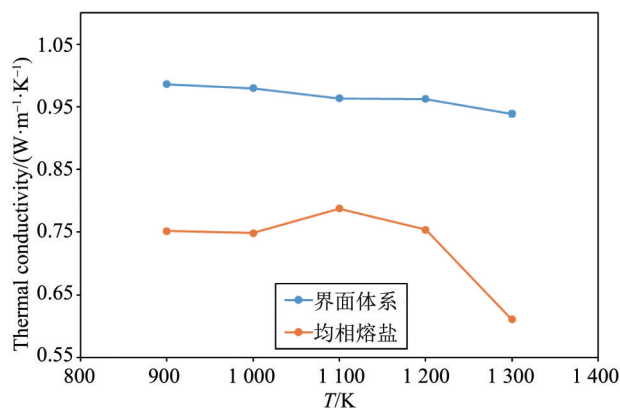


图9 不同温度下平行界面方向的热导率

Fig. 9 The thermal conductivity of the surface parallel to heat
transfer at different temperatures

2.3 剪切黏度

由图10可以得出, 碳酸钠钾二元熔盐-氧化镍体系中熔盐的黏度随着温度升高而单调减少, 而且下降幅度非常大。当体系温度从 900 K 增加至 1000 K 时, 熔盐黏度下降速度较快, 从约 0.15 下降到约 $0.07 \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$; 而当体系温度从 1100 K 增加到 1300 K 熔盐黏度下降较少, 从约 $0.03 \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$ 下降到约 $0.02 \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$ 。熔盐黏度下降是因为随着温度升高, 碳酸熔盐内各离子间的距离增加, 离子间范德华力和库仑力相互作用变弱, 更难抵抗剪切作用力。流体黏度随温度变化满足近似阿伦尼乌斯关系(Tian et al., 2016), 熔盐黏度下降幅度先快后慢, 在 900 K 时随着距离的增加, 粒子间非键相互作用会快速减小。

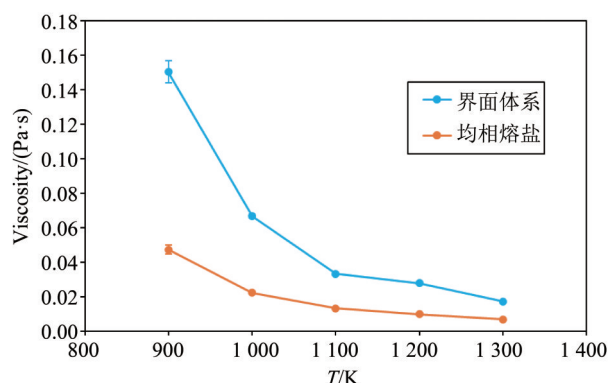


图 10 不同温度下碳酸熔盐的剪切黏度

Fig. 10 The shear viscosity of the molten carbonate salts at different temperatures

2.4 密度分布

为了便于分析界面, 将碳酸熔盐中所有原子视作同一种原子来统计数密度分布, 如图 11 所示。碳酸熔盐在靠近界面 0~0.6 nm 处由于受到氧化镍板的作用形成了数密度显著高于均相区域的界面吸附层。

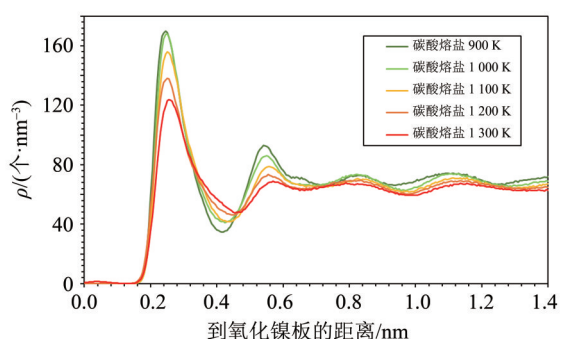


图 11 不同温度下的原子数密度分布图

Fig. 11 The number density of all atoms at different temperatures

随着温度升高, 除了碳酸熔盐的密度下降, 界面处吸附层的密度分布峰也单调变小。温度升高熔盐的剪切黏度更小, 熔盐离子运动趋势更剧烈, 界面处能形成稳定吸附层的熔盐离子更少。从 Z 坐标 0.1~0.4 nm 处的第一个密度分布峰和 Z 坐标 0.4~0.6 nm 处的第二个密度分布峰随温度的变化可以看出, 熔盐相随温度增加而更加均匀, 板的吸附作用更小。

从放大的数密度分布图可以看出, 当温度升至 1 200 K 时 (图 12d), 氧化镍板中原子的密度分布会延伸到氧化镍板以外的位置, 说明在 1 200 K 以上会有氧化镍中的原子脱离氧化镍板进入熔盐相中, 而碳酸熔盐在氧化镍板表面第一层位置也

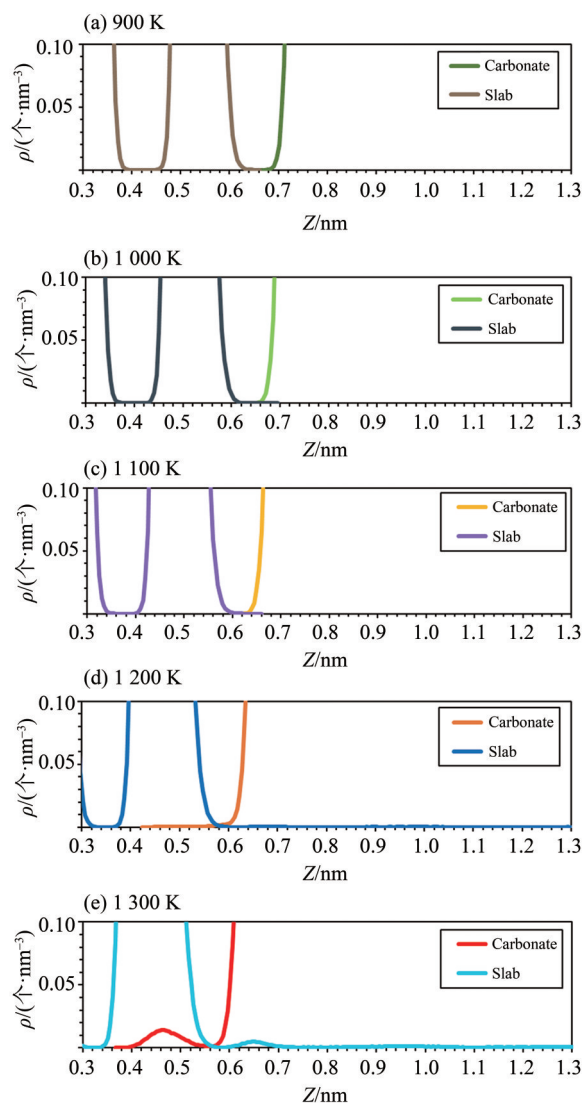


图 12 不同温度下的原子数密度分布放大图

Fig. 12 The number density of all atoms at different temperatures (partial magnified)

有分布, 说明少量碳酸熔盐离子渗入氧化镍板的表面第一层原子之间。这一情况在 1 100 K (图 12c) 更低温度时没有出现, 说明在 1 100 K 以下时碳酸钠钾二元熔盐-氧化镍板界面体系较为稳定, 当温度达到 1 200 K 或者更高时界面体系会发生相互扩散的情况, 这反映了钠钾碳酸熔盐-氧化镍这一界面的工作温度上限。

2.5 径向分布函数

径向分布函数 (RDF, radial distribution functions) 是描述粒子间关联度、液体结构有序度等微结构信息的重要函数, 其计算公式为

$$g_{\alpha\beta} = \frac{1}{4\pi\rho_{\beta}r^2} \left[\frac{dN_{\alpha\beta}(r)}{dr} \right], \quad (12)$$

其中 ρ_{β} 是 β 粒子的数量密度, $N_{\alpha\beta}(r)$ 是以 r 为半径、

α 粒子为中心的球内 β 粒子的平均数量。

原子间非键相互作用的计算截断距离为 1.2 nm, 故只统计粒子间距离在 0~1.5 nm 的径向分布函数。如图 13 所示, 径向分布函数图的峰高随着体系温度的升高而单调降低, 且变化显著。这说明随着温度增加, 熔盐粒子间的距离单调增加, 形成了更为疏松、无序的结构, 这与温度升高时熔盐密度变小的变化趋势相符。

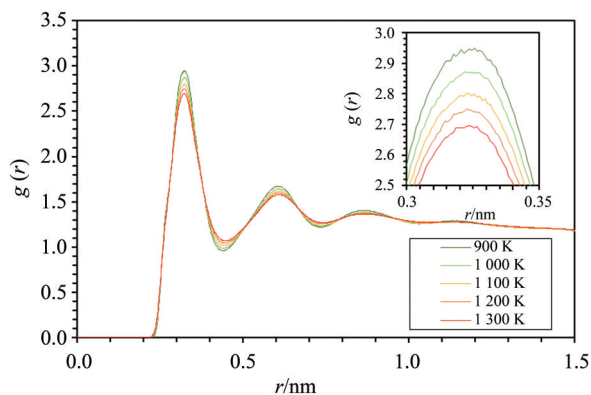


图 13 所有熔盐粒子的径向分布函数

Fig. 13 RDF of all molten salt ions

径向分布函数的变化也验证了先前对于熔盐在平行界面方向的热导率下降, 以及熔盐黏度的下降原因的分析。界面附近的碳酸熔盐离子分布

参考文献:

- 丁静, 黄成龙, 杜丽禅, 等, 2017. 掺镁碳酸熔盐液体导热特性[J]. 化工学报, 68(11): 4407-4413.
- 何伯述, 应兆平, 苏良彬, 等, 2021. 熔盐基纳米流体管内流动换热特性模拟[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 49(2): 33-39.
- 杨春桃, 2017. 金属材料在硝酸熔盐中的腐蚀机理研究[D]. 广州: 华南理工大学.
- 杨小平, 杨晓西, 丁静, 等, 2011. 太阳能高温热发电蓄热技术研究进展[J]. 热能动力工程, 26(1): 1-6+118.
- 杨薛明, 陶嘉伟, 孟凡星, 等, 2023. $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ 及其混合熔融盐储热材料热物性分子动力学研究[J]. 太阳能学报, 44(5): 48-58.
- 尹辉斌, 丁静, 杨晓西, 等, 2013. 碳酸熔盐传热蓄热材料的制备与热性能[J]. 工程热物理学报, 34(5): 952-956.
- 张跃, 2007. 计算材料学基础[M]. 北京: 北京航空航天大学出版社.
- BONK A, BRAUN M, SOTZ V A, et al, 2020. Solar salt-pushing an old material for energy storage to a new limit [J]. Appl Energy, 262: 114535.

更加紧密, 对熔盐黏度和热导率有增强, 但是随着温度升高碳酸熔盐各离子间的距离增加, 范德华力和库仑力相互作用变弱, 导致剪切黏度下降; 离子间的热传递也因为距离增加而减弱; 同时, 有序度更低的结构会阻碍声子传热, 导致热导率下降。

3 结论

本研究利用分子动力学模拟的方法, 研究了碳酸熔盐燃料电池以及碳酸熔盐储能系统中的碳酸钠钾二元熔盐-氧化镍界面, 探讨了常规实验方法难以测量的高温条件下的界面热物性, 揭示了热物性随温度增加的变化趋势以及原因。温度升高时熔盐离子间距离增加, 范德华力和库仑力相互作用减弱, 使得离子间能量传递更加困难, 界面热阻、熔盐热导率均下降; 同时, 随着温度升高熔盐密度降低, 熔盐离子间距离增加, 相互作用减弱, 运动更剧烈, 使得熔盐黏度降低。热导率和黏度对于熔盐这一传热储热材料来说是极为重要的性质, 而界面热阻对于碳酸熔盐燃料电池的电极和容器壁设计而言也是一个重要性质, 本研究有助于从微观尺度上理解熔盐-金属氧化物界面性质, 并为碳酸熔盐燃料电池和碳酸熔盐储能系统设计提供理论指导。

- CAHILL D G, FORD W K, GOODSON K E, et al, 2003. Nanoscale thermal transport [J]. J Appl Phys, 93 (2): 793-818.
- CHEN H Z, LI B R, WEN B, et al, 2020. Corrosion resistance of iron-chromium-aluminium steel in eutectic molten salts under thermal cycling conditions [J]. Corros Sci, 173: 108798.
- CHEN J, XU X F, ZHOU J, et al, 2022. Interfacial thermal resistance: Past, present, and future [J]. Rev Mod Phys, 94(2):025002.
- CHOI Y K, KERN N R, KIM S, et al, 2022. CHARMM-GUI nanomaterial modeler for modeling and simulation of nanomaterial systems [J]. J Chem Theory Comput, 18 (1): 479-493.
- DARDEN T, YORK D, PEDERSEN L, 1993. Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems [J]. J Chem Phys, 98(12): 10089-10092.
- DUAN L Q, YUE L, QU W J, et al, 2015. Study on CO_2 capture from molten carbonate fuel cell hybrid system

- integrated with oxygen ion transfer membrane [J]. *Energy*, 93: 20–30.
- ESNOUF R M, SMITH A C D, GROUT P J, 1988. The computer simulation of the metal–molten salt interface [J]. *Philos Magazine A*, 58(1): 27–35.
- FERNÁNDEZ A G, CABEZA L F, 2019. Corrosion monitoring and mitigation techniques on advanced thermal energy storage materials for CSP plants [J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 192: 179–187.
- GHERIBI A E, CHARTRAND P, 2016. Thermal conductivity of molten salt mixtures: Theoretical model supported by equilibrium molecular dynamics simulations [J]. *J Chem Phys*, 144(8): 084506.
- HANSEN J P, McDONALD I R, 2006. *Theory of simple liquids* [M]. Burlington: Academic Press.
- JIANG Y F, SUN Y P, BRUNO F, et al, 2017. Thermal stability of $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3$ as a high temperature phase change material for thermal energy storage [J]. *Thermochim Acta*, 650: 88–94.
- JANZ G J, ALLEN C B, BANSAL N P, et al, 1979. *Physical properties data compilations relevant to energy storage. II. Molten salts: Data on single and multi-component salt systems* [M]. Troy, New York: Molten Salts Data Center, Cogswell Laboratory Rensselaer Polytechnic Institute.
- JO S, KIM T, IYER V G, et al, 2008. Software news and updates—CHARNIM—GUI: A Web-based graphical user interface for CHARMM [J]. *J Comput Chem*, 29(11): 1859–1865.
- LEE A A, PERKIN S, 2016. Ion–image interactions and phase transition at electrolyte–metal interfaces [J]. *J Phys Chem Lett*, 7(14): 2753–2757.
- LIANG F, PAN G C Q, WANG W L, et al, 2022. Enhanced thermal transport at metal/molten salt interface in nanoconfinement: A molecular dynamics study [J]. *J Mol Liq*, 359: 119362.
- MARTINEZ L, ANDRADE R, BIRGIN E G, et al, 2009. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations [J]. *J Comput Chem*, 30(13): 2157–2164.
- PAN G C Q, WEI X L, YU C, et al, 2020. Thermal performance of a binary carbonate molten eutectic salt for high–temperature energy storage applications [J]. *Appl Energy*, 262: 114418.
- ROEST D L, BALLONE P, BEDEAUX D, et al, 2017. Molecular dynamics simulations of metal/molten alkali carbonate interfaces [J]. *J Phys Chem C*, 121(33): 17827–17847.
- SOTZ V A, BONK A, STEINBRECHER J, et al, 2020. Defined purge gas composition stabilizes molten nitrate salt—experimental prove and thermodynamic calculations [J]. *Sol Energy*, 211: 453–462.
- STEINBACH P J, BROOKS B R, 1994. New spherical–cutoff methods for long–range forces in macromolecular simulation [J]. *J Comput Chem*, 15(7): 667–683.
- SUNHWAN J, TAEHOON K, IYER V G, et al, 2008. CHARMM–GUI: A Web–based graphical user interface for CHARMM [J]. *J Comput Chem*, 29(11): 104–110.
- THOMPSON A P, AKTULGA H M, BERGER R, et al, 2022. LAMMPS—A flexible simulation tool for particle–based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales [J]. *Comput Phys Commun*, 271: 108171.
- TIAN J X, ZHANG L B, 2016. Contribution to modeling the viscosity Arrhenius–type equation for saturated pure fluids [J]. *Int J Mod Phys B*, 30(27): 1650202.
- YOUNG J M, MONDAL A, BARCKHOLTZ T A, et al, 2021. Predicting chemical reaction equilibria in molten carbonate fuel cells via molecular simulations [J]. *Aiche J*, 67(3): e16988.
- YUAN F, LI M J, MA Z, et al, 2018. Experimental study on thermal performance of high–temperature molten salt cascaded latent heat thermal energy storage system [J]. *Int J Heat Mass Transf*, 118: 997–1011.

(责任编辑 王海蓉)