

补充材料

掺杂石墨烯纳米片对硝酸钠相变特性的影响及机理*

吕浩翔 冯黛丽[†] 冯妍卉[‡] 张欣欣

(北京科技大学能源与环境工程学院, 冶金工业节能减排北京市重点实验室, 北京 100083)

1 力场

硝酸钠分子内部原子间的相互作用以 Buckingham 势和 Coulombic 势修饰, 库仑相互作用的长程修正计算使用 PPPM 方法^[S1], 表示为

$$v = A_{ij} e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (\text{S1})$$

式中, v 是相互作用能, r 是点 i 和 j 之间的距离, q_i 和 q_j 分别是点 i 和 j 处的原子电荷量。相应的参数列于表 S1 中。

表 S1 硝酸钠的 Buckingham 势函数参数

Table S1. Buckingham parameters for NaNO₃.

原子	q_i/e	A_{ii}/eV	$\rho_{ii}/\text{\AA}$	$C_{ii}/(\text{eV} \cdot \text{\AA}^6)$
Na	1	424.0168	0.31696	1.048544
N	0.95	1459.321	0.2646	11.23473
O	-0.65	2694.771	0.2392	11.24722

与此同时, 为保持硝酸盐的平面分布, 柔性硝酸根分子内部的相互作用(键、角和反常二面体势)以 harmonic 势^[S2]来描述, 表示为以(S2)式计算的键以及以(S3)式计算的角和反常二面体相互作用:

$$V_b = K_b (r - r_0)^2, \quad (\text{S2})$$

$$V = K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + K_{UB} (r - r_{UB})^2, \quad (\text{S3})$$

式中, r 和 θ 分别代表键的长度和角度; K_b , K_θ 和 K_{UB} 分别为键长、键角以及 Urey Bradley 项的力常数; r_0 和 θ_0 分别为平衡态下的键长以及键角; r_{UB} 代表 Urey Bradley 项的平衡距离。相应的参数列于表 S2 中。

表 S2 硝酸钠的 Harmonic 势函数参数

Table S2. Harmonic parameters for NaNO₃.

原子团	$K_b /$ (eV Å ⁻²)	$r_0 /$ Å	$K_\theta /$ (eV rad ⁻²)	$\theta_0 /$ (°)	$K_{UB} /$ (eV rad ⁻²)	$r_{UB} /$ Å
NO ₃ ⁻	22.7662	1.2676	105	120	60	0

采用AIREBO力场^[S3]来描述石墨烯纳米片内部C-C之间的相互作用力, 硝酸钠与石墨烯之间的相互作用可以用Lennard-Jones (L-J) 势函数^[S4]体现, 公式如下:

$$E_{ij} = 4 \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (S4)$$

根据标准Lorenz-Bethelot混合原则, ε_{ij} 采用几何平均值, σ_{ij} 采用算术平均值, 表达式如下:

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}}, \quad (S5)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}), \quad (S6)$$

式中 ε_{ij} 代表原子*i*与*j*之间的相互作用强度, σ_{ij} 是原子*i*和*j*之间的距离^[S5, S6]。相应参数列于表S3中。

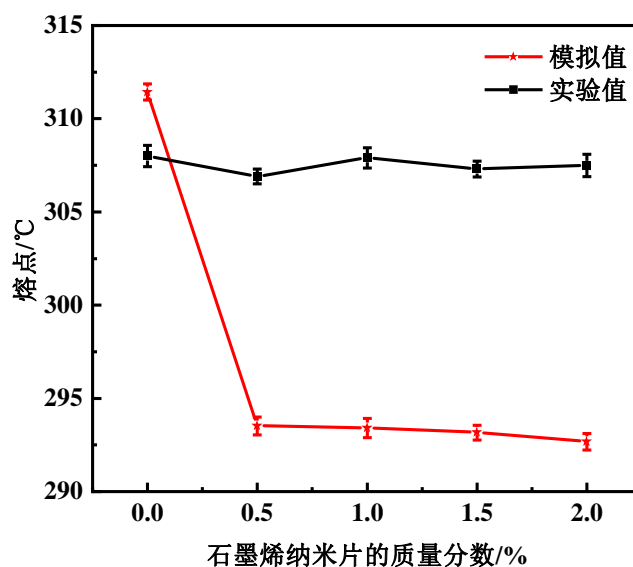
表 S3 石墨烯纳米片@硝酸钠的 L-J 势函数参数

Table S3. L-J parameters for GNS@NaNO₃.

原子	$\varepsilon_{ij} / \text{eV}$	$\sigma_{ij} / \text{Å}$
Na	0.003729	2.73
N	0.008673	3.9
O	0.006721	3.154
C	0.002390	3.412

2 结构和力场模型验证

开展相变材料相变特性相关的模拟计算之前,有必要对所采用的结构和势能进行验证。我们计算了石墨烯纳米片质量分数为0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%的复合结构模型的熔点,并将其与实验测量结果进行了对比。结果如图S1所示,硝酸钠的熔点计算结果为311.43 °C (584.58 K),与实验值308 °C相对误差仅为1.11%,从而证实了本文提出的结构和力场模型对于石墨烯纳米片@硝酸钠复合相变材料相变特性计算的适用性。从图S1也可以看出模拟结果与实验结果存在一定的差异,复合结构模型计算得到的材料熔点随着纳米片质量分数的增加表现出更为明显的下降趋势。考虑是由于在分子动力学计算方法中,所构建的模型尺度更小,石墨烯纳米片的引入对于硝酸钠初始晶体结构的破坏效应更为明显,因此在纳米片质量分数为0.5%时即表现出明显的下降随后基本呈线性下降趋势。实验测量与模拟计算结果的误差维持在5%以内,在误差允许范围内。



图S1 熔点模拟值与实验值的对比

Fig.S1. Comparison of simulated and experimental melting point values.

参考文献

- [S1]Qiao G, Alexiadis A, Ding Y L 2017 *Powder Technol.* **314** 660
- [S2]Engelmann S, Hentschke R 2019 *Sci. Rep.* **9** 1
- [S3]Stuart S J, Tutein A B, Harrison J A 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 6472
- [S4]Jones J E 1924 *Proc. R. Soc. Lond. A* **106** 463
- [S5]Xiong Y H, Wu H, Gao J S, Chen W, Zhang J C, Yue Y N 2019 *Acta Phys. Chim. Sin* **35** 1150
- [S6]Li Z, Cui L, Li B R, Du X Z 2020 *Int. J. Heat Mass Transf.* **153** 119578