

文章编号:0253-4339(XXXX)XX-0001-10

doi: 10.12465/issn.0253-4339.20260428001

卡诺电池系统中熔盐储热系统的多物理场跨尺度热物性研究

蔚清盛 宋昱龙 牛孟哲 常天亮 李少强 张雨辰 曹 锋

(西安交通大学能源与动力工程学院 西安 710049)

摘 要 卡诺电池(热力电池)作为长时储能的重要技术路线,在特高温 CO_2 热泵耦合工业供热等场景中具有良好的应用前景,而高温储热介质的热物性参数直接影响系统的储热效率与运行性能。针对传统熔融盐导热性能有限等问题,本文选取HITEC三元熔盐为基液,设计并构建了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳纳米颗粒增强熔盐纳米流体模型,采用分子动力学方法系统研究了其热物性变化规律。分别计算了复合体系在不同温度下的热导系数、密度、动力黏度、定容比热容及盐离子自扩散系数。结果表明:在423~823 K温度区间内,复合熔盐体系的热导系数、密度、动力黏度和定容比热容均随温度升高而降低,而均方位移和盐离子自扩散系数随温度升高而增大。与纯HITEC熔盐经验公式结果对比可知,复合体系与纯熔盐在热物性参数上的温度变化趋势基本一致。此外,复合体系的热导系数、黏度和比热容均整体高于纯HITEC熔盐,三者提升比分别为61.1%~146.4%、1.3%~82.4%和12.7%~31.5%,表明磁性核壳纳米颗粒的加入能够提高体系的热导能力和储热能力,降低了体系的流动能力。本文从分子尺度揭示了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳纳米颗粒对HITEC熔盐热输运与流动特性的影响规律,可为面向特高温 CO_2 热泵耦合热力电池的高性能储热介质设计提供理论参考。

关键词 卡诺电池;磁性核壳纳米流体;HITEC熔盐;分子动力学模拟;超临界 CO_2 耦合换热

中图分类号: TK123; TM91

文献标识码: A

Multiphysics and Cross-Scale Analysis of Thermophysical Properties in Molten Salt Thermal Energy Storage Systems for Carnot Batteries

Yu Qingsheng Song Yulong Niu Mengzhe Chang Tianliang Li Shaoqiang
Zhang Yuchen Cao Feng

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract

Objective To investigate the thermophysical properties of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ /HITEC composite molten-salt nanofluids for thermal battery applications in ultra-super-high-temperature CO_2 heat pump-coupled energy storage systems.

Methods A molecular dynamics model of an $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ /HITEC composite molten-salt system was developed. Using a relaxed structure, thermal conductivity, density, dynamic viscosity, specific heat at constant volume, and self-diffusion coefficient of salt ions were systematically calculated at different temperatures.

Results and Discussions The results show that within the temperature range of 423–823 K, the thermal conductivity, density, dynamic viscosity, and specific heat capacity of the composite molten-salt system decrease with increasing temperature, whereas the mean square displacement and diffusion coefficient correspondingly increase. Comparison with empirical correlations reported in the literature for pure HITEC molten salt indicates that the temperature-dependent trends of the thermophysical properties in the composite system are typically consistent with those of pure molten salt. Thermal conductivity, viscosity, and specific heat capacity of the composite system are higher than those of pure HITEC molten salt, with enhancement ratios of 61.1%–146.4%, 1.3%–82.4%, and 12.7%–31.5%, respectively. Thus, the incorporation of magnetic core-shell nanoparticles can improve the thermal conductivity and heat

收稿日期:2026-04-28;修回日期:2026-06-09;录用日期:2026-06-09

责任编辑:田甜

基金项目:国家重点研发计划(2023YFF0615001)资助项目。(The project was supported by the National Key Research and Development Program (No. 2023YFF0615001).)



移动阅读

storage capacity of the system while reducing its flowability.

Conclusions $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ core-shell nanoparticles can improve the overall thermophysical performance of HITEC molten salt, particularly in terms of thermal conductivity and specific heat, while preserving its basic temperature-response behavior. This study provides a molecular-scale reference for designing high-performance thermal storage media in thermal batteries.

Keywords Carnot battery; magnetic core-shell nanofluid; HITEC molten salts; molecular dynamics simulations; coupled heat transfer with supercritical CO_2

在全球能源结构加速向低碳化、可再生化转型的背景下,风能、太阳能等新能源出力的波动性与间歇性持续提升电力系统调峰调频和安全稳定运行的难度,构建适应高比例可再生能源接入的新型电力系统,迫切需要大规模、高效率、长时储能技术提供支撑。我国围绕“双碳”目标已相继出台一系列政策文件:一方面,国家持续推进能源绿色低碳转型和新型电力系统建设;另一方面,中华人民共和国国家发展和改革委员会、国家能源局明确将新型储能作为支撑新型电力系统的重要技术和基础装备,并提出推动长时储能技术发展、探索储热等创新储能技术的研究与示范应用^[1-2];同时,《2024—2025年节能降碳行动方案》进一步对重点行业节能降碳改造和工业用能优化作出部署,为面向工业高品质热需求的储能技术发展提供了政策牵引^[3]。基于此,卡诺电池(又称热力电池、热泵储能)因能通过热泵循环将电能转化为热能储存,并在需要时通过热机循环实现热能—电能的回转变换,而被视为极具潜力的新型长时储能路线^[4]。尤其是以 CO_2 为工质的特高温 CO_2 热泵/卡诺电池系统,不仅有望服务于可再生能源消纳与电力长时储存,还可直接输出工业所需的高品位热能,从而在电-热协同储用、工业供热脱碳及综合能源系统优化中展现出突出的研究价值与应用前景^[5]。

在卡诺电池系统中,储热介质的热物性参数与服役稳定性直接关系到储能效率、储能密度以及系统长期运行的安全性与可靠性。对于特高温 CO_2 热泵驱动的卡诺电池系统而言,其储热单元往往需要承受更高温度等级、更大的温差波动以及更强的充放热速率要求,因此对储热介质的导热性能、储热能力、流动特性和高温稳定性提出了更为严苛的要求。当前,高温熔融盐,包括硝酸盐、碳酸盐及其复合混合盐,凭借工作温区宽、蒸汽压低、热稳定性较好以及成本相对较低等优点,已成为卡诺电池储热环节最具应用前景的主流材料^[6]。然而,传统熔盐体系的进一步应用仍受到若干关键因素的制约:首先,其导热系数普遍较低,通常不足 $1.0 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,导致充放热过程中的传热速率受限,进而削弱系统的动态响

应能力;其次,其比热容和综合储热性能仍有提升空间,不利于实现更高能量密度的热储存^[7];再次,熔盐在高温乃至特高温工况下的流动行为、热稳定性及循环服役性能尚不理想,长期热循环过程中可能出现热物性衰减、局部结构失稳甚至相分离等问题,从而对系统的连续稳定运行构成潜在威胁。因此,面向超临界 CO_2 热泵/卡诺电池耦合运行场景,熔盐侧较低的导热能力和有限的储热性能已成为制约超临界 CO_2 -熔盐换热效率及系统动态响应能力的重要因素。通过对熔盐进行热物性强化,在保持其成本和稳定性优势的同时提升导热、储热及高温服役性能,有望降低换热过程中的传热阻力,改善充放热效率,并提高卡诺电池系统的运行稳定性。基于此本文开展熔盐储热介质热物性特性研究。

为突破传统熔盐热物性提升的瓶颈,纳米流体技术为储热材料性能强化提供了一条重要途径。通过在熔盐基液中引入具有高导热性、高比表面积或优异界面调控能力的纳米颗粒,可在一定程度上改善复合体系的导热性能、储热能力及流变特性,从而提升卡诺电池储热单元的传热传质效率^[8]。近年来,研究者已尝试将金属纳米颗粒、金属氧化物纳米颗粒以及碳基纳米材料等多种功能相分散于熔融盐中,并取得了较为积极的改性效果,表明纳米颗粒强化是提升熔盐综合热物性的可行方向^[9]。然而,现有研究总体上仍以被动式强化为主,即纳米颗粒加入后,其空间分布、界面结构及强化作用通常在制备完成后基本固定,难以随系统运行工况的变化实现实时调控,因此在复杂热循环与动态传热条件下的适应性仍然有限。与此同时,纳米颗粒在高温熔盐环境中的长期分散稳定性、团聚沉降倾向以及颗粒—熔盐界面相容性等问题尚未得到根本解决,这不仅会削弱强化效果,还可能引起热物性波动甚至影响体系长期服役可靠性^[10]。因此,如何从传统静态、被动式改性进一步发展到可调控、可响应的主动式强化策略,并在提升导热系数与储热能力的同时兼顾高温稳定性与循环可靠性,已成为当前纳米熔盐储热材料研究亟待突破的关键问题^[11]。

在该背景下,借助外场实现纳米颗粒分布与传

热行为的主动调控,为熔盐储热材料性能强化提供了新的研究思路。其中,磁响应纳米颗粒因能在外加磁场作用下发生定向迁移、链状组装或局部富集,有望突破传统被动式改性的局限,使复合熔盐体系的传热过程由“静态强化”进一步发展为“可调强化”。尤其是以 Fe_3O_4 为代表的磁性纳米颗粒,兼具较好的磁响应特性与一定的导热强化潜力,在外磁场耦合作用下有望构建动态可控的导热通路,从而提升熔盐体系的有效导热性能与传热响应能力。然而,裸露 Fe_3O_4 纳米颗粒在高温熔盐中仍易受到表面能高、界面相容性不足及高温团聚等问题的影响,难以在复杂服役环境下长期稳定发挥强化作用^[12]。因此,引入核壳结构对 Fe_3O_4 磁性纳米颗粒进行表面包覆与界面调控,有望缓解裸露磁性颗粒在高温熔盐中易团聚、相容性不足和稳定性较差等问题。壳层结构不仅能够降低颗粒表面活性、阻隔颗粒间直接接触,还可改善颗粒与熔盐基体之间的界面相互作用,从而提高纳米颗粒在复杂高温环境中的分散稳定性和服役可靠性^[13]。在此基础上, Fe_3O_4 磁性核心可提供外磁场响应能力, SiO_2 壳层则承担稳定分散和界面保护作用,二者协同为实现熔盐储热材料热物性的主动调控与长期稳定强化提供了材料基础。

基于上述研究,本文以HITEC熔盐(质量比为53:7:40的 KNO_3 : NaNO_3 : NaNO_2 三元混合熔盐)为基液,以 Fe_3O_4 @ SiO_2 核壳纳米颗粒为改性组分,构建面向热力电池储热应用的复合熔盐体系,重点关注其在高温工况下的微观结构演化与宏观热物性响应规律。相较于传统实验方法,分子动力学模拟能够从原子与分子尺度揭示颗粒—熔盐界面作用、离子迁移行为以及能量传递机制,因此为高温纳米熔盐体系热物性的机理研究提供了重要手段。本文将围绕复合熔盐体系在423~823 K温度区间的密度、定容比热、导热系数、动力黏度以及离子扩散行为等关键参数展开系统研究,在此基础上进一步分析纳米颗粒引入后对熔盐局域结构、传热通路与流动特征的影响机制,以期从微观层面阐明 Fe_3O_4 @ SiO_2 对HITEC熔盐热物性强化的内在原因。需要说明的是,本文选取的最高温度为823 K(550℃),该温度并非指HITEC熔盐在工程系统中的长期推荐使用温度,而是基于文献报道的热稳定性数据所选取的理论分析上限。A. G. Fernández等^[14]对HITEC熔盐的热分析结果表明,其热稳定温度可达630.97℃,并认为该体系在太阳能线性聚光储热技术中的工作温度范围可扩展至130~550℃。但在实际工程应用中,为避免亚硝酸盐组分氧化、分解并保证系统长期安全稳定

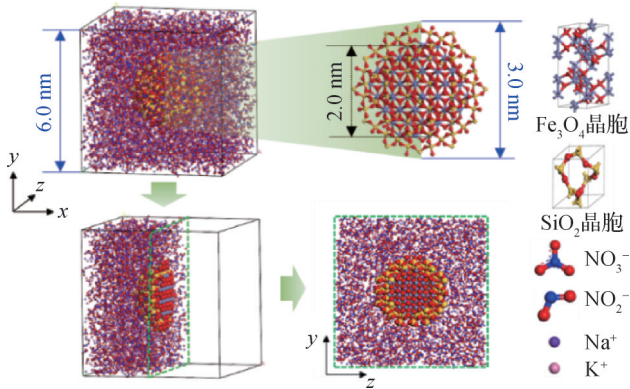
运行,仍应按照厂家推荐温度和运行条件进行保守设计。

进一步地,本文并不只是单独讨论纳米颗粒对HITEC熔盐导热系数或比热容的提升,而是希望从储热介质本身出发,分析其热物性变化对后续超临界 CO_2 —熔盐换热过程可能产生的影响。对于卡诺电池系统而言,熔盐侧传热能力不足会使换热过程中所需温差增大,容易加剧换热夹点限制,并导致换热器面积和体积增加;而储热能力不足则会降低单位质量熔盐的蓄热密度,使储热罐规模和系统成本进一步上升。因此,若 Fe_3O_4 @ SiO_2 核壳纳米颗粒能够在提高熔盐导热性能和比热容的同时,使黏度增加保持在可接受范围内,则有助于降低熔盐侧传热热阻,改善超临界 CO_2 与熔盐之间的换热匹配关系,并为减小换热器尺寸、提高充放热速率和提升系统紧凑性提供材料基础。基于此,本文通过分子动力学模拟研究 Fe_3O_4 @ SiO_2 /HITEC复合熔盐的微观结构、传热特性与流动行为,其目的在于明确核壳纳米颗粒改性是否能够超临界 CO_2 —熔盐耦合换热过程提供更优的储热介质参数,从而为热力电池系统中熔盐储热单元和换热器设计提供依据。

1 模型构建与模拟方法

1.1 几何模型构建

采用Materials Studio软件构建 Fe_3O_4 @ SiO_2 /HITEC复合熔盐纳米流体的几何模型。首先,建立HITEC三元熔盐的基本离子结构单元。根据HITEC盐的组成,模型中包含 K^+ 、 Na^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 4类离子,其中 NO_3^- 和 NO_2^- 中的N—O键键长分别设定为0.126 nm与0.124 nm。随后,按照HITEC盐中 KNO_3 : NaNO_3 : NaNO_2 质量比为53:7:40的组成比例,将上述离子随机填充至尺寸为6 nm×6 nm×6 nm的立方模拟盒中,以构建基盐模型。在此基础上,进一步构建核壳纳米颗粒模型,其中 Fe_3O_4 内核直径设为2.0 nm, SiO_2 壳层厚度设为0.5 nm。为实现核壳颗粒在熔盐中的嵌入,在盒中心(3.0,3.0,3.0)处删除直径范围为3 nm的基盐离子以形成空穴。随后,将预先构建好的 Fe_3O_4 @ SiO_2 核壳结构置于空穴中心,最终得到完整的 Fe_3O_4 @ SiO_2 /HITEC复合熔盐纳米流体几何模型,如图1所示。为避免体系尺寸效应对模拟结果的影响,本文所采用模型尺寸已在前期研究中完成验证,相关结论可参见作者已发表的研究成果^[15]。模型中熔盐初始密度设定为1.9 g/cm³,最终建立的模拟体系共包含12 878个原子。

图1 Fe₃O₄@SiO₂/HITEC 复合熔盐纳米流体几何模型Fig.1 Geometric model of Fe₃O₄@SiO₂/HITEC composite molten salt nanofluid

1.2 势能函数

为准确描述 Fe₃O₄@SiO₂/HITEC 复合熔盐纳米流体体系中离子间、颗粒内部以及颗粒—基盐界面的相互作用规律,本文在 LAMMPS 中采用混合叠加势函数方法对不同作用类型进行统一表征。本文选用 hybrid/overlay 势函数框架,将 Buckingham 势、Lennard-Jones 势和长程库仑作用相结合,以兼顾体系中不同尺度和不同性质相互作用的描述精度。具体而言,非键相互作用采用 buck/coul/long 与 lj/cut/coul/long 2 类形式共同构建,键伸缩作用采用 harmonic 势函数描述,键角弯曲采用 CHARMM 形式角势函数处理,长程静电相互作用则通过 PPPM 方法求解,计算精度设定为 1.0×10^{-4} 。

对于 HITEC 熔盐部分,体系中 K⁺、Na⁺、NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 之间的相互作用主要采用 Buckingham 势与长程库仑作用共同描述^[16]。Buckingham 势能够较好地反映离子间短程排斥与色散作用,其表达式为:

$$u_{ij}(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

式中: A_{ij} 、 ρ_{ij} 、 C_{ij} 分别为 Buckingham 势参数; r_{ij} 为粒子 i 与 j 之间的距离, Å; q_i 和 q_j 为以元电荷 e 为单位的电荷数。与此同时,为保证阴离子构型的稳定性,NO₃⁻ 和 NO₂⁻ 内部的共价键分别采用 Harmonic 键势约束,键角则采用 Charmm 角势函数进行描述,从而保证多原子阴离子在高温熔体环境中的合理几何结构。对于 Fe₃O₄ 内核和 SiO₂ 壳层部分,本文同样采用 Buckingham 势与库仑长程相互作用来描述颗粒内部原子间的作用关系^[17-18]。式(1)涉及的参数如表 1 所示。其中,亚硝酸根中的氮元素和氧元素分别表示为 N2 和 O2,硝酸根中的氮元素和氧元素分别表示为 N3 和 O3,Fe₃O₄ 中的三价铁元素和二价铁元素分别表示为 Fe3 和 Fe2。

表 1 buck/coul/long 势函数参数^[16-18]Tab.1 Potential parameters of buck/coul/long^[16-18]

原子类型	q/e	A/eV	$\rho/\text{\AA}$	$C/(eV \cdot \text{\AA}^6)$
Na	1.00	423.413	0.317	1.048
K	1.00	1 553.863	0.337	15.173
N3	0.95	1 459.299	0.265	11.235
O3	-0.65	2 694.730	0.239	11.248
N2	0.20	1 823.360	0.265	11.230
O2	-0.60	423.413	0.317	1.048
Si	1.91	3 150.433	0.351	626.752
O	-0.96	659.595	0.386	26.837
Fe3-O	+3	1 414.600	0.313	0
Fe2-O	+2	649.100	0.340	0
O-O	-2	9 547.960	0.219	32

SiO₂ 壳层与硝酸盐/亚硝酸盐之间的相互作用通过交叉公式计算得出,表达式如式(2)~式(4)。

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii} A_{jj}} \quad (2)$$

$$\frac{1}{\rho_{ij}} = \left(\frac{1}{\rho_{ii}} + \frac{1}{\rho_{jj}} \right) / 2 \quad (3)$$

$$C_{ij} = \sqrt{C_{ii} C_{jj}} \quad (4)$$

对于 Fe₃O₄ 与硝酸盐/亚硝酸盐之间的相互作用,以及 Fe₃O₄ 与 SiO₂ 之间的部分界面作用选用 lj/cut/coul/long 形式描述,Lennard-Jones 势的表达式为:

$$u_{ij}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (5)$$

式中: ε 和 σ 分别为相互作用强度和原子间长度尺度的参数。Fe₃O₄ 内核和 HITEC 盐各原子的 L-J 势参数^[17,19]如表 2 所示。

对于原子 i 和原子 j 之间的势参数则由 Lorentz-

表 2 lj/cut/coul/long 势函数参数^[17,19]

Tab.2 Potential parameters of lj/cut/coul/long

	ε_j/eV	$\sigma_j/\text{\AA}$
Na	0.069 7	1.897
K	0.236 4	3.197
N3	0.002 99	3.660
O3	0.002 60	3.500
N2	0.002 99	3.660
O2	0.002 60	3.500
Fe3	0.005 64	2.912
Fe2	0.005 64	2.912
O	0.002 60	3.500

Berthelot 混合规则计算得到,对于不同原子对的能量参数 ε_{ij} 可以代入式(6)计算,而对于长度尺度参数 σ_{ij} 则由式(7)计算。

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad (6)$$

$$\sigma_{ij} = (\sigma_{ii} + \sigma_{jj})/2 \quad (7)$$

对于硝酸根内部的作用,选用 Harmonic 势函数描述 N—O 键的伸缩项势能,选用 Charmm 势函数描述 O—N—O 键角的弯曲势能,计算式分别如式(8)、式(9)所示。

$$U_r = K_r(r - r_0)^2 \quad (8)$$

$$U_\theta = K_\theta(\theta - \theta_0)^2 \quad (9)$$

式中: r 和 θ 分别为键长(Å)和键角(°);参数 K_r 和 K_θ 分别为键长项($\text{eV} \cdot \text{Å}^2$)和键角项($\text{eV} \cdot \text{m}$)。式(8)、式(9)涉及参数如表3所示。

表3 硝酸根离子内部势函数参数

Tab.3 Parameters of the internal potential function for nitrate ions

	$K_r/(\text{eV} \cdot \text{Å}^2)$	$r_0/\text{Å}$	$K_\theta/(\text{eV} \cdot \text{m})$	$\theta_0/(\text{°})$
NO_3^-	17.534	1.267 6	2.712 2	120 (O3-N3-O3)
NO_2^-	18.096	1.23 6	0.179 5	115.4(O2-N2-O2)

此外,本文所有非键相互作用截断半径均设置为 12 Å,并采用周期性边界条件处理体系边界效应。长程静电相互作用采用粒子-粒子/粒子-网格法(particle-particle particle-mesh, PPPM)求解,以保证高温离子体系中库仑相互作用计算的精度与效率。

1.3 模拟细节

模拟中时间步长设置为 0.5 fs,所有计算均在三维周期性边界条件下进行以避免上下边界相互作用的影响。为保证体系能量最小化和结构最优化,首先对体系进行能量最小化处理。然后,体系在 NPT 系综下运行 100 万步,在 NVT 系综下运行 200 万步,然后在 NVE 系综下运行 300 万步。驰豫过程结束后,输出体系的温度、总能量、速度及动量等,以便后续统计计算热物性参数。

1.4 导热系数计算

采用平衡态分子动力学(equilibrium molecular dynamics, EMD)方法计算 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{HITEC}$ 复合熔盐储热体系的导热系数。系统的热流项由体系总动能、总势能和原子应力张量共同构建,导热系数基于 Green-Kubo 公式进行表征,如式(10)所示^[20]:

$$\lambda = \frac{V}{k_B T^2} \int_0^\infty J(0) \cdot J(t) dt \quad (10)$$

式中: λ 为导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; V 为模拟体系的体积, Å^3 ; T 为体系宏观温度, K ; k_B 为 Boltzmann 常数, J/K ; $J(t)$ 为模拟体系中产生的瞬时热流, W/m^2 ; t 为模拟时间, s 。瞬时热流 $J(t)$ 的表达式为:

$$J(t) = \frac{1}{V} \left[\sum_i e_i v_i - \sum_i S_i v_i \right] \quad (11)$$

式中: e_i 为粒子 i 的能量, J ; v_i 为粒子 i 的速度, m/s ; S_i 为粒子 i 的应力张量, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$ 。

此外,在计算体系热流时,需要求解热流自相关函数(heat current autocorrelation function, HCACF),其表达式为:

$$C_{\alpha\beta}(m\Delta t) = \frac{1}{N - m} \sum_{i=1}^{N-m} J_\alpha(m\Delta t + i\Delta t) J_\beta(i\Delta t) \quad (12)$$

式中: $C_{\alpha\beta}(m\Delta t)$ 为热流自相关函数的 $\alpha\beta$ 分量; N 为热流数据的总采样点数; m 为关联时间所对应的间隔步数; Δt 为相邻热流数据之间的采样时间间隔, s ; $m\Delta t$ 为关联时间, s ; J_α 和 J_β 分别为热流密度在 α 和 β 方向上的分量, W/m^2 。需要注意,HCACF 的收敛是 EMD 方法计算导热系数的关键问题,而其能否收敛则主要取决于关联时间 $m\Delta t$ 的选取。关联时间设置的过小或过大,HCACF 均难以收敛。

1.5 动力黏度计算

动力黏度同样采用 EMD 方法的 Green-Kubo 公式计算,该公式与应力自相关的集合平均值有关,表达式如下^[21]:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle P_{xy}(0) P_{xy}(t) \rangle dt \quad (13)$$

式中: P_{xy} 为应力张量的非对角分量。通过对 P_{xy} 、 P_{xz} 、 P_{yz} 的自相关函数进行积分,并取三者平均值作为体系的最终动力黏度结果,以降低统计涨落带来的影响。

1.6 定容比热容计算

采用能量涨落原理计算定容比热容。为了获得足够多的统计样品,本文选取 NVT 系综下的数据进行统计平均以计算定容比热容。计算式如式(14)、式(15)所示^[22]:

$$c_v = \frac{\sigma_E^2}{mk_B T^2} \quad (14)$$

$$\sigma_E^2 = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \quad (15)$$

式中: σ_E 为 NVT 系综下体系总能量的涨落; $\langle \rangle$ 表示以原子数为权重对体系参数进行平均; E 为体系的总能量, J ; m 为体系中所有原子的总质量, kg ; T 为体系的温度, K 。需要说明的是,本文采用的 NVT 系综下总能量涨落公式严格对应比定容热容 c_v ,而非比定压热容 c_p 。在高温熔盐体系中, c_p 与 c_v 的差异受体系体

积膨胀和压缩性影响相对有限,因此本文主要用于对比不同体系或纳米流体对熔盐比热容的相对变化趋势。

1.7 离子自扩散系数计算

在高温熔融盐体系中,粒子始终处于持续热运动状态,其瞬时空间位置随时间不断演化,因此体系在任一时刻均表现出不同的微观构型。均方位移(mean square displacement, MSD)是表征粒子迁移行为的重要统计物理量,可用于计算粒子的自扩散系数。体系中每种离子从给定初始位置和速度出发,在粒子间相互作用驱动下不断发生动量与能量交换,并在模拟区域内持续运动。本文采用MSD主要针对熔盐离子整体进行统计,以反映盐离子的长程迁移行为,其计算式如式(16)所示^[22]:

$$R(t) = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle \quad (16)$$

式中: $\vec{r}(t)$ 表示 t 时刻盐离子的位置; $\langle \rangle$ 表示平均值。当 t 趋于无穷时,根据爱因斯坦扩散关系,在趋于无穷时,熔盐离子的自扩散系数 D 可由MSD与时间关系计算得到,如式(17)^[22]:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = 6Dt \quad (17)$$

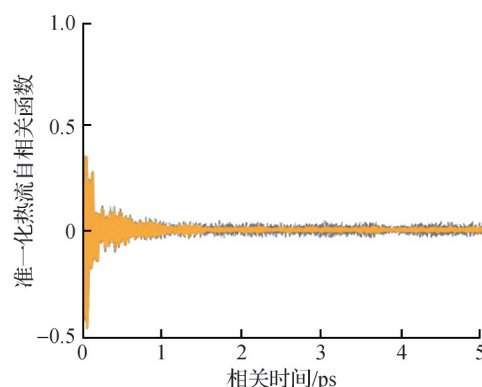
当时间足够长时,熔盐离子的自扩散系数 D 为MSD随时间线性斜率的1/6。对于 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{HITEC}$ 复合体系,核壳纳米颗粒中原子的局域振动、结构弛豫及颗粒整体运动具有不同的动力学贡献,因此本文仅对熔盐离子进行MSD统计,以确保自扩散系数准确反映熔盐离子的迁移行为,而不混合纳米颗粒的局域运动。

2 结果与讨论

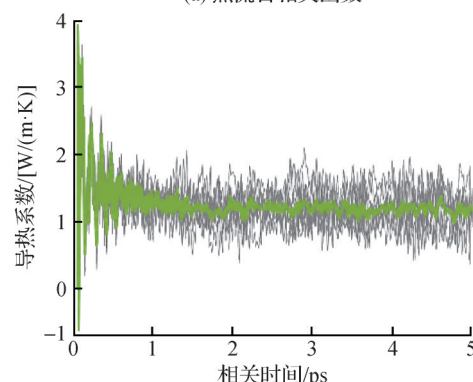
2.1 温度对导热系数的影响

为研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{HITEC}$ 复合熔盐纳米流体的导热性能,本文分别计算了423、523、623、723、823 K下的导热系数。图2(a)和图2(b)以423 K为例,分别给出了热流自相关函数及导热系数随相关时间的变化规律,灰色曲线表示不同分段/不同时间起点得到的导热系数曲线,绿色曲线表示分段平均后的导热系数曲线。由图2(a)可知,423 K下体系热流自相关函数在约1 ps内迅速衰减至0附近,表明体系热流相关性已基本消失。对应地,图2(b)中的导热系数在初始阶段存在较大波动,但在约1~1.5 ps后逐渐进入稳定平台区。图中短暂出现的导热系数负值属于热流自相关函数振荡和有限采样引起的瞬态统计现象,并不表示体系的实际导热系数为负。EMD方法中最终导热系数应依据自相关函数衰减后积分曲线

的稳定平台确定。选取2.5~5.0 ps作为平台区进行统计,得到平均导热系数为0.94 W/(m·K),标准差为0.10 W/(m·K),相对标准差为10.4%。当平台区变化为2.0~5.0 ps或3.0~5.0 ps时,平均导热系数变化小于4%,说明计算结果对积分区间选择不敏感,该温度下导热系数结果具有一定收敛性。



(a) 热流自相关函数



(b) 导热系数随相关时间的变化曲线

图2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{HITEC}$ 复合熔盐纳米流体

Fig.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{HITEC}$ composite molten salt nanofluid

为验证所采用分子动力学方法对HITEC熔盐导热系数计算的适用性,本文将模拟结果与文献值进行了对比,如图3所示。进一步采用相对误差对模拟结果进行量化评价:

$$\delta = \frac{|\lambda_{\text{MD}} - \lambda_{\text{ref}}|}{\lambda_{\text{ref}}} \times 100\% \quad (16)$$

式中: λ_{MD} 为本文分子动力学模拟得到的HITEC熔盐导热系数, W/(m·K); λ_{ref} 为文献中的HITEC熔盐导热系数, W/(m·K)。表4为HITEC熔盐导热系数的本文模拟值与文献值误差分析。计算结果表明,相对误差随温度升高而增加,误差区间为11.07%~54.30%。从趋势上看,模拟结果能够反映HITEC熔盐导热系数随温度升高而降低的变化规律,但在高温区(特别是823 K)存在明显高估。造成偏差的可能原因包括经典力场在高温下对离子相互作用及局部结构波动的描述有限,以及Green-Kubo积分中热流自相关函

数的统计收敛性问题。本文后续分析主要关注不同体系或纳米流体对导热性能的相对增强趋势,因此该模拟方法仍可用于对比不同体系的导热性能变化。

进一步地,图3对比了不同温度下复合熔盐体系的导热系数。可以看出,在423~823 K温度区间内,体系导热系数整体随温度升高而降低。这主要是因为温度升高虽然增强了粒子的热运动,但同时削弱了体系局域结构的稳定性,使热流相关性更快衰减,从而降低了体系的有效导热能力。对比本文模拟得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{HITEC}$ 复合熔盐体系导热系数与文献中纯HITEC熔盐导热系数拟合公式结果可知^[23],在所研究温度区间内,复合体系的导热系数始终高于纯熔盐,提升率为61.1%~146.4%,说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 磁性核壳纳米颗粒的引入能够有效提升基盐的导热性能。基于作者前期研究结果^[15],熔盐纳米流体导热系数的提高主要源于体系热流在纳米颗粒上的集中分布。由于纳米颗粒本身具有较高的热导率,其对整体传热性能起主要贡献作用;同时,纳米颗粒热流中的对流项与原子间相互作用项对导热系数的贡献接近,表明二者共同参与了热传导增强过程。同时,复合体系与纯熔盐均表现出导热系数随温度升高而降低的相同变化趋势,表明纳米颗粒的加入主要提高了体系的整体导热水平,但并未改变熔盐导热系数随温度变化的基本规律。

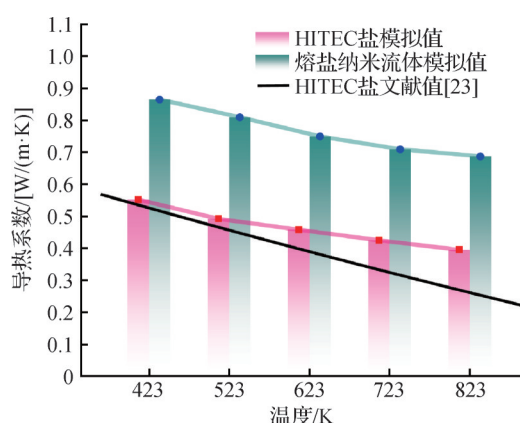


图3 不同温度下体系导热系数对比

Fig.3 Thermal conductivity of the system at different temperatures

2.2 温度对黏度的影响

为研究 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{HITEC}$ 复合熔盐体系的流动特性,本文分别计算了423、523、623、723、823 K下体系的动力黏度。结果表明,在423~823 K温度区间内, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{HITEC}$ 复合熔盐体系的动力黏度随温度升高而逐渐降低,表明温升能够增强粒子热运动、

表4 HITEC 熔盐导热系数模拟值与文献值误差分析
Tab.4 Analysis of the discrepancy between simulated and literature values for the λ of in HITEC

温度/K	模拟值/ [W/(m·K)]	文献值/ [W/(m·K)]	绝对误差/ [W/(m·K)]	相对误差/%
423	0.552	0.497	0.055	11.07
523	0.492	0.429	0.063	14.69
623	0.458	0.363	0.095	26.17
723	0.425	0.315	0.110	34.92
823	0.395	0.256	0.139	54.30

减弱局域结构束缚,从而降低体系流动阻力。与文献中纯HITEC熔盐动力黏度公式结果对比可知,两者随温度变化的总体趋势一致,均表现为黏度随温度升高而下降。在相同温度条件下,与纯熔盐相比,纳米流体的黏度明显升高,黏度提升率为1.3%~82.4%,且提升率随温度升高而逐渐降低,说明核壳颗粒的添加会削弱高温熔盐的流动性能。复合盐体系的黏度显著高于纯HITEC熔盐,其根本物理机制是纳米颗粒引入导致的界面效应与流动阻尼增加。纳米颗粒在熔盐中形成固-液界面结构层,使得体系整体摩擦阻力与能量耗散显著高于纯熔盐液体;同时,纳米颗粒布朗运动及颗粒间相互作用进一步增加宏观黏度。这些机制均已在纳米流体和复合熔盐热物性研究中得到实验证实^[24]。

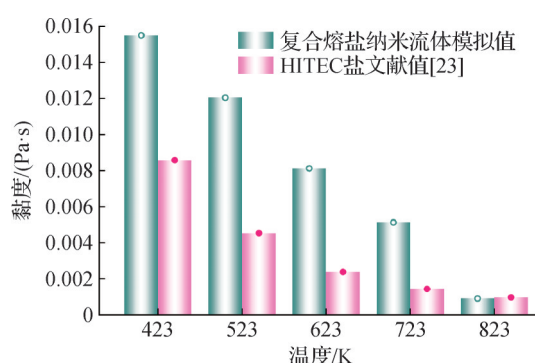


图4 不同温度下体系黏度对比

Fig.4 Viscosity of the system at different temperatures

2.3 温度对比热容的影响

图5所示为 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{HITEC}$ 复合熔盐体系的比热容随温度的变化趋势。由图5可知,在423~823 K温度区间内,纳米流体的比定容热容随温度升高而逐渐降低,其变化趋势与文献中纯HITEC熔盐的结果基本一致。该现象可能与高温下体系内粒子热运动增强、局域有序结构稳定性降低有关,使得体系储热能力随温度升高而有所减弱。进一步对比纯

HITEC 熔盐与纳米流体的比热容结果可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳纳米颗粒的添加提高了复合体系的比热容, 比热容提升率为 12.7%~31.5%, 说明纳米颗粒的引入有利于增强 HITEC 熔盐体系的储热性能。

对比结果可知, 文献 HITEC 盐在 423~823 K 温度区间内的比热容变化较小, 而模拟所得复合熔盐的比热容随温度变化更显著, 说明纳米颗粒的引入对体系热储能性能产生了显著影响。一方面, 纳米颗粒的比热容受尺寸、形貌和表面效应影响, 其较大的比表面积和较高的表面原子比例使其在升温过程中具有更强的热量吸收能力, 尤其在高温条件下可能表现出高于宏观材料的比热容特征^[25]。另一方面, 纳米颗粒与熔盐基体之间的界面相互作用会改变局部离子结构和能量传递过程, 界面热阻及界面层结构重排可能进一步增强体系比热容的温度依赖性^[26]。因此, 复合熔盐比热容变化较大的原因可归因于纳米颗粒本征热容特征与颗粒-熔盐界面效应的共同作用。

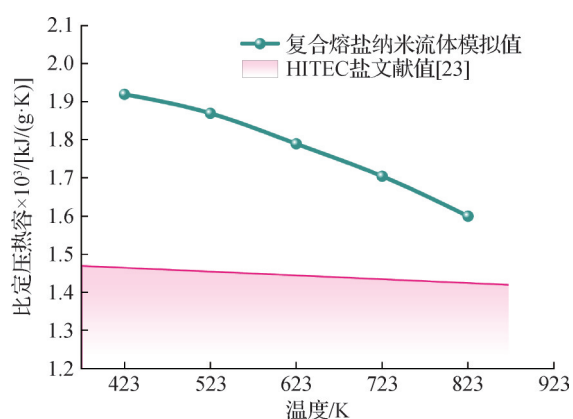


图5 不同温度下体系比定容热容对比

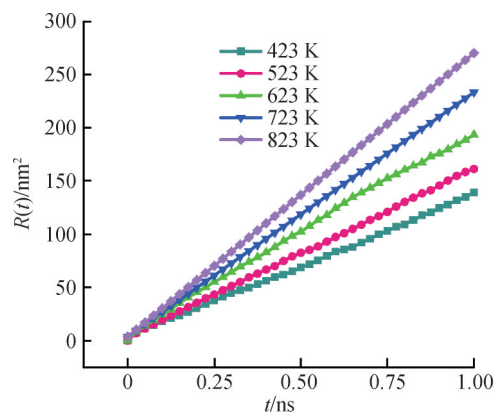
Fig.5 Specific heat capacity of the system at different temperatures

2.4 温度对盐离子自扩散系数的影响

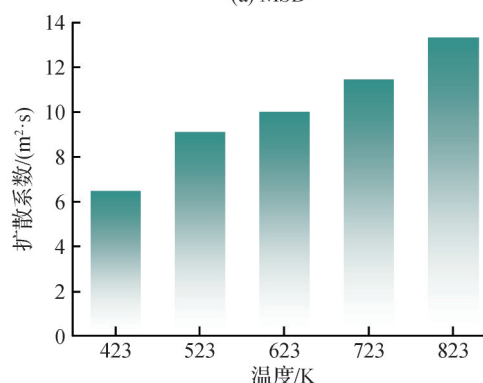
图6(a)所示为不同温度下硝酸熔盐体系的均方位移曲线。可以看出, 随着温度升高, 体系的均方位移逐渐增大, 表明高温条件下盐离子的迁移能力明显增强。图6(b)进一步展示了硝酸熔盐离子自扩散系数随温度的变化规律。结果表明, 自扩散系数随温度升高而增大。这是因为温度升高增强了熔盐体系中离子的热运动, 使离子位移幅度和迁移频率增加, 从而提高了体系的扩散能力。

2.5 温度对密度的影响

图7所示为不同温度对纳米流体密度的影响。结果表明, 423~823 K 温度区间内, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{HITEC}$ 复合熔盐体系的密度随温度升高而逐渐降低, 这与



(a) MSD



(b) 自扩散系数

图6 不同温度下熔盐纳米流体的 MSD 及自扩散系数

Fig.6 MSD and self-diffusion coefficient of molten salt nanofluids at different temperatures

文献中纯 HITEC 熔盐密度的变化趋势一致。说明温度升高后, 体系热运动增强, 颗粒间平均距离增大, 体积膨胀效应增强, 从而导致体系密度下降。进一步对比可知, 在相同温度条件下, 复合熔盐体系的密度始终高于纯熔盐。这主要是由于引入的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳纳米颗粒本身具有较高密度, 加入后提高了体系的整体质量密度, 因此使复合熔盐的密度整体高于基盐。该结果表明, 纳米颗粒的引入未改变熔盐密度随温度变化的基本规律, 但提高了体系的整体密度水平。

3 结论

针对特高温 CO_2 热泵耦合热力电池中超临界 CO_2 -熔盐换热过程存在的熔盐侧传热能力不足、储热性能有限以及高温流动特性不清晰等问题, 本文以 HITEC 熔盐为基液, 引入 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 核壳纳米颗粒构建复合熔盐纳米流体分子动力学模型, 系统研究其密度、比定容热容、导热系数、动力黏度及扩散特性随温度的变化规律, 得到如下结论:

1) 在 423~823 K 温度区间内, $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2/\text{HITEC}$ 复合熔盐体系的导热系数、密度、动力黏度和比定容

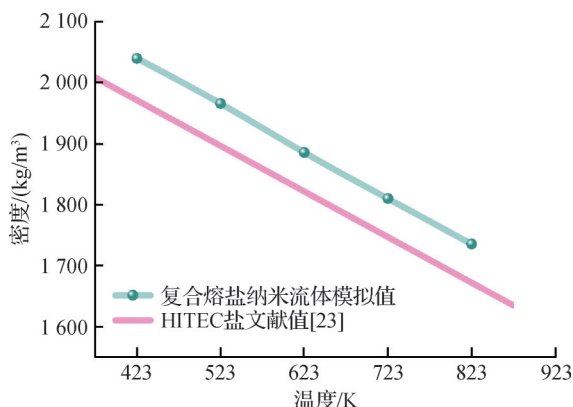


图7 不同温度下熔盐纳米流体的密度

Fig.7 Density of molten salt nanofluids at different temperatures

热容均随温度升高而降低,表明温度升高虽然增强了体系内粒子的热运动,但同时削弱了局域结构稳定性并增强了体积膨胀效应,从而使体系的导热能力、流动阻力、质量密度及单位质量储热能力整体下降。进一步与文献中纯HITEC熔盐的经验公式结果对比可知,复合体系与纯熔盐在上述热物性参数上的温度变化趋势基本一致,复合体系的导热系数和比热容整体高于纯熔盐,表明纳米颗粒的加入对基盐导热和储热性能具有提升作用。

2)均方位移与自扩散系数结果表明,随着温度升高,体系内盐离子的迁移能力明显增强,扩散行为更加活跃。这说明温升能够促进熔盐体系内部粒子的运动与传质过程,并与体系黏度随温度升高而降低的结果相互印证。

综合各项热物性结果可知, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 核壳纳米颗粒的引入并未改变HITEC熔盐基本的温度响应规律,但能够在一定程度上改善复合体系的综合热物性表现,尤其表现为导热系数和比定容热容的提高。对于超临界 CO_2 —熔盐耦合换热过程,复合熔盐导热和储热性能的提升有助于降低熔盐侧传热热阻、改善换热温差匹配并提高充放热响应能力,从而为特高温 CO_2 热泵耦合热力电池系统中储热介质的设计与优化提供理论参考。本研究主要集中于熔盐材料热物性,为未来探索外场作用下磁响应纳米颗粒的定向迁移、链状组装或局部富集对熔盐物性的影响提供基础。在后续研究中将进一步进行实验和数值模拟,深入探讨这些因素对复合熔盐体系的传热性能及其他物性参数的调控机制。

本文获得西安交通大学高性能计算平台的算力支持。(The project was supported by the High-Performance Computing Platform of Xi'an Jiaotong University.)

参考文献

- [1] 袁惊柱. 新型工业化背景下能源体系绿色低碳转型研究[J]. 发展研究, 2025, 42(2): 44-50. (Yuan Jingzhu. Research on green and low-carbon transformation of energy system under the background of new industrialization [J]. Development Research, 2025, 42(2): 44-50.)
- [2] 郑步高, 陈前, 崔宇, 等. 新型储能技术进展及未来展望[J]. 科技中国, 2025(5): 67-74. (Zheng Bugao, Chen Qian, Cui Yu, et al. Progress and future prospect of new energy storage technology [J]. China Scitechnology Think Tank, 2025(5): 67-74.)
- [3] 2024—2025年节能降碳行动方案[J]. 安装, 2024(7): 1-4. (2024—2025 energy conservation and carbon reduction action plan [J]. Installation, 2024(7): 1-4.)
- [4] 封官斌, 李跃林, 程孝峰, 等. 高温卡诺电池关键技术及应用现状[J]. 热力发电, 2024, 53(12): 1-9. (Feng Guanbin, Li Yuelin, Cheng Xiaofeng, et al. Key technologies and current applications of high-temperature Carnot batteries [J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(12): 1-9.)
- [5] 宋昱龙, 曹锋, 常天亮, 等. 基于 CO_2 的逆朗肯/逆布雷顿热力循环在新型能源结构体系下的应用与发展[J]. 科学通报, 2026, 71(8): 1667-1687. (Song Yulong, Cao Feng, Chang Tianliang, et al. Applications and development of CO_2 -based reverse Rankine/reverse Brayton cycles in novel energy system architectures [J]. Chinese Science Bulletin, 2026, 71(8): 1667-1687.)
- [6] 吴玉庭, 张灿灿, 鹿院卫, 等. 熔盐储热技术[J]. 电工电能新技术, 2025, 44(10): 62-76. (Wu Yuting, Zhang Cancan, Lu Yuanwei, et al. Molten salt thermal storage technology [J]. Advanced Technology of Electrical Engineering and Energy, 2025, 44(10): 62-76.)
- [7] 刘仁雄, 赵斌, 武洁. 高温熔盐强化传热的研究进展[J]. 当代化工研究, 2025(14): 7-9. (Liu Renxiong, Zhao Bin, Wu Jie. Advances in research on enhanced heat transfer with high temperature molten salt [J]. Modern Chemical Research, 2025(14): 7-9.)
- [8] 李昭, 文卜, 陈豪志, 等. 高温熔融盐基纳米流体的研究现状及进展[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(6): 2168-2186. (Li Zhao, Wen Bo, Bu, et al. State-of-the-art review on high temperature molten salt based nanofluids [J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(6): 2168-2186.)
- [9] Akanda M A M, Shin D. A synthesis parameter of molten salt nanofluids for solar thermal energy storage applications [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 60: 106608.
- [10] 邱立翔, 黄超, 魏高升, 等. 颗粒团聚对太阳盐纳米流体导热性能的影响特性研究[J]. 发电技术, 2024, 45(5): 878-887. (Qiu Lixiang, Huang Chao, Wei Gaosheng,

- et al. Effect of particle agglomeration on thermal conductivity of solar salt nanofluids[J]. *Power Generation Technology*, 2024, 45(5): 878–887.)
- [11] Yu Qingsheng, Song Yulong, Cui Ce, et al. Effects of nanoparticle aggregation on the thermal conductivity of nanofluids: a comprehensive review based on multiscale methods[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2026, 226: 116306.
- [12] Mohammadfam Y, Zeinali Heris S. An experimental study of the influence of Fe_3O_4 , MWCNT- Fe_3O_4 , and Fe_3O_4 @MWCNT nanoparticles on the thermophysical characteristics and laminar convective heat transfer of nanofluids: a comparative study [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 43: 103506.
- [13] Jin Xiao, Wang Ruijin, Huang Lizhong, et al. Effect of interfacial layer around core-shell nanoparticles on thermal conductivity of nanofluids[J]. *Powder Technology*, 2023, 429: 118945.
- [14] Fernández A G, Galleguillos H, Fuentealba E, et al. Thermal characterization of HITEC molten salt for energy storage in solar linear concentrated technology[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(1): 3–9.
- [15] Cui Liu, Yu Qingsheng, Wei Gaosheng, et al. Mechanisms for thermal conduction in molten salt-based nanofluid [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 188: 122648.
- [16] Zhang Jing, Li Xiufeng, Luo Zhumei, et al. Effects of collective behaviors of multiple nanoparticles on the thermophysical properties of ternary nitrate/nitrite molten salts: a molecular dynamics study [J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2026, 174: 110997.
- [17] Kabir H, Aghdam M M, Samandari S S, et al. A molecular dynamics study on the size effects of Fe_3O_4 nanoparticles on the mechanical characteristics of polypyrrole/ Fe_3O_4 nanocomposite[J]. *Molecular Simulation*, 2024, 50(7/8/9): 493–505.
- [18] Ji Chang, Yang Xueming, Ma Yongfu, et al. Molecular dynamics study on thermophysical properties of K_2CO_3 molten salt-based SiO_2 nanofluids using Buckingham potential framework [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 407: 125231.
- [19] Liang Fei, Wei Xiaolan, Wang Weilong, et al. MgO/Molten salt interfacial thermal transport and its consequences on thermophysical property enhancement: a molecular dynamics study [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2023, 207: 124022.
- [20] Xu Jitang, Wang Yilin, Yao Benlin, et al. Molecular dynamics study of local structure and migration properties of $\text{LiCl-Li}_2\text{O-Li}$ molten salts based on machine-learned deep potential [J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2025, 438: 114052.
- [21] Ji Chang, Yang Xueming, Xu Haiqi, et al. Molecular insight into further enhancement of thermal conductivity and heat capacity of $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ molten salt nanofluids by oxygen vacancy defects in SiO_2 nanoparticles [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2025, 247: 127148.
- [22] 蔚清盛, 崔柳, 卢玉鑫, 等. 工作温度对高温碳酸熔盐热物性的影响[J]. *工程热物理学报*, 2023, 44(7): 1912–1917. (Yu Qingsheng, Cui Liu, Lu Yuxin, et al. Temperature effect on thermal properties of molten carbonate salt[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2023, 44(7): 1912–1917.)
- [23] 陈聪. 熔盐强迫对流及混合对流传热研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2013. (Chen Cong. Study on forced convective and mixed convective heat transfer with molten salt[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2013.)
- [24] Batchelor G K. The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1977, 83(1): 97–117.
- [25] Andreu-Cabedo P, Mondragon R, Hernandez L, et al. Increment of specific heat capacity of solar salt with SiO_2 nanoparticles [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2014, 9(1): 582.
- [26] Angayarkanni S A, Sunny V, Philip J. Effect of nanoparticle size, morphology and concentration on specific heat capacity and thermal conductivity of nanofluids [J]. *Journal of Nanofluids*, 2015, 4(3): 302–309.

通信作者简介

曹锋,男,教授,西安交通大学能源与动力工程学院,029-82663583,E-mail:fcao@mail.xjtu.edu.cn.研究方向:卡诺电池储能,先进 CO_2 热力循环与系统。

About the corresponding author

Cao Feng, male, professor, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, 86-29-82663583, E-mail: fcao@mail.xjtu.edu.cn. Research fields: Carnot battery energy storage, advanced CO_2 thermodynamic cycles and systems.