高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

基于分子动力学的热化学储能过程中 $CaO/Ca(OH)_2$ 分子扩散机制研究

房　意，李英杰，张友浩，任　宇，韩奎华，赵建立
（山东大学能源与动力工程学院，高效储能及氢能利用山东省工程研究中心，济南 250061）

摘要　在 $CaO/Ca(OH)_2$ 热化学储能过程中，CaO 晶粒的结构演变会影响材料的储能和机械性能．本文通过分子动力学模拟研究了热化学储能过程中 $CaO/Ca(OH)_2$ 晶粒中分子的扩散强度和晶格结构的变化．结果表明，脱水反应过程中 $Ca(OH)_2$ 分子的运动符合体扩散机制．其中，O/H 原子的扩散指前因子为 7.9×10^{-8} m^2/s，而 Ca 原子的扩散指前因子仅为 4.7×10^{-8} m^2/s，O/H 的快速扩散破坏了材料原有的晶格结构，使得脱水后 CaO 的结晶度降低．在水合反应过程中，CaO 晶粒外层分子的扩散指前因子为 3.2×10^{-8} m^2/s，为内层分子的 2.5 倍，CaO 分子扩散符合表面扩散机制．由于水合过程中 CaO 分子的整体扩散强度较弱，因此对 CaO 晶格结构影响较小．从分子层面揭示了 $CaO/Ca(OH)_2$ 分子在热化学储能过程中的扩散机制．

关键词　氧化钙/氢氧化钙热化学储能；氧化钙晶粒；机械性能；分子扩散；分子动力学模拟
中图分类号　O641；TK512+.4　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20240052

Study on Diffusion Mechanism of $CaO/Ca(OH)_2$ Molecules During Thermochemical Energy Storage Process Based on Molecular Dynamics

FANG Yi, LI Yingjie*, ZHANG Youhao, REN Yu, HAN Kuihua, ZHAO Jianli
(*Shandong Engineering Research Center for High-efficiency Energy Storage and Hydrogen Energy Utilization*, *School of Energy and Power Engineering*, *Shandong University*, *Jinan* 250061, *China*)

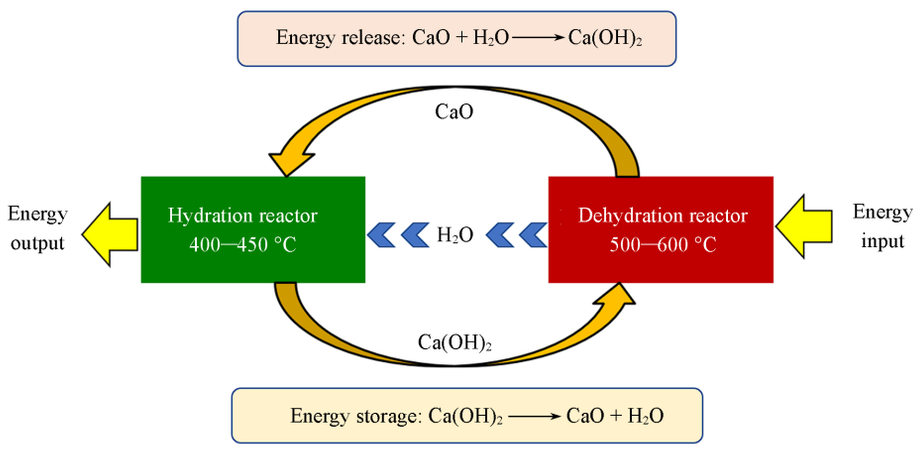
Abstract　In $CaO/Ca(OH)_2$ energy storage process, the energy storage and mechanical performance are related to the structure of CaO grains. This work investigated the lattice structure and molecular motion of $CaO/Ca(OH)_2$ grains during $CaO/Ca(OH)_2$ energy storage process using molecular dynamics simulations. The result indicates that during the dehydration stage, the movement of $Ca(OH)_2$ molecules is consistent with the bulk diffusion mechanism. The diffusion pre-exponential factor for O/H atoms is 7.9×10^{-8} m^2/s, while that for Ca atom is only 4.7×10^{-8} m^2/s. The rapid diffusion of O/H destroys the original lattice structure, leading to a reduction in the crystallinity of CaO after dehydration. In the hydration stage, the diffusion pre-factor for outer molecules of CaO grains is 3.2×10^{-8} m^2/s, which is 2.5 times higher than that of inner molecules. Consequently, the molecular motion of CaO molecule is consistent with the surface diffusion mechanism. The diffusion strength of CaO molecule is weak during the hydration stage, resulting in minimal impact on the CaO lattice structure. The simulation determines the diffusion mechanisms of $CaO/Ca(OH)_2$ molecules in the thermochemical energy storage process. This is crucial to understand the crystal structure evolution of CaO-based materials in $CaO/Ca(OH)_2$ energy storage process.

Keywords　$CaO/Ca(OH)_2$ thermochemical energy storage; CaO grains; Mechanical performance; Molecular diffusion;

收稿日期：2024-01-29. 网络首发日期：2024-03-06.
联系人简介：李英杰，男，博士，教授，主要从事中/高温钙基热化学储能等方面的研究．E-mail: liyj@sdu.edu.cn
基金项目：国家自然科学基金(批准号：52276204)资助．
Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.52276204).

Molecular dynamics simulation

太阳能和工业废热由于其固有的间歇性和波动性而无法得到有效利用[1]. 储能是实现稳定热能输出的有效途径. 储能技术可分为显热储能[2]、潜热储能[3]和热化学储能[4]. 目前, 显热储能技术相对成熟. 然而, 显热储能较低的储能密度限制了其规模的扩大[5]. 虽然潜热储能的储能密度较高, 但是储能过程中的泄漏和腐蚀限制了其进一步应用[6,7]. 与之相比, 基于可逆化学反应的热化学储能具有能量密度高、储存期长的优点, 是未来具有前景的储能技术[8]. CaO作为一种储能材料具有材料来源广、成本低的优势[9]. 基于CaO/Ca(OH)$_2$可逆反应的热化学储能过程如Scheme 1所示[10]. 在储能阶段, Ca(OH)$_2$在脱水反应器中吸收太阳能或工业余热(500~600 ℃), 被分解为CaO和水蒸气. 在释能阶段, 分解产生的CaO与水蒸气在水合反应器中反应放热, 将水蒸气加热至400~450 ℃, 可供工业利用. 水合反应器中生成的Ca(OH)$_2$被储存起来进行下一次储能循环. 该技术因能量密度高、储能速度快、储能过程可逆性好而备受关注[11~13].



Scheme 1 Schematic diagram of CaO/Ca(OH)$_2$ thermochemical energy storage

研究表明, 在CaO/Ca(OH)$_2$循环储能过程中, CaO颗粒会因机械性能下降而导致其颗粒粒度减小[14]. 颗粒粒度降低一方面导致流化床反应器中更多的CaO小颗粒逃逸, 增加了材料的损耗[15]; 另一方面, 粉化的CaO颗粒在固定床中更容易团聚成块, 产生通道效应从而影响储能反应的进行[16,17]. Sakellariou等[18]对CaO基材料在循环储能过程中的晶体结构进行了分析, 指出CaO和Ca(OH)$_2$的晶格结构差距较大, 晶格结构的周期性变化产生的内应力是导致晶粒细化的主要原因. 为了提高复合材料的机械稳定性和抗压强度, Criado等[19]制备了一种CaO/Na_2CaSiO_4复合材料. 该材料成型后经过100次循环后仍保持其原有形状. 此外, Sakellariou等[20]使用高岭土作为黏合剂(25%, 质量分数)制造了复合CaO基颗粒. 该复合材料在多次循环中表现出良好的水化能力, 其在最大理论值的40%~50%之间, 并且具有较高的机械强度.

关于CaO/Ca(OH)$_2$循环储能过程中储能性能和机械性能的研究主要通过实验开展, 对于热化学储能中CaO晶体中的分子运动和晶体结构变化缺乏微观层面研究. 分子动力学(MD)模拟能够计算分子在化学反应中的运动, 从而有助于分析化学反应下晶体结构的演变规律[21,22]. Tian等[23]研究了CaO在碳酸化反应下的运动, 并且揭示了CaO晶粒在高温下的烧结过程. Xu等[24]通过研究水合条件下Ca(OH)$_2$和CaO分子的运动揭示了水合过程中CaO颗粒的团聚过程.

目前, 循环热化学储能过程中CaO/Ca(OH)$_2$晶粒在分子水平上的演变规律尚未被揭示, 掌握晶粒的演变规律对揭示热化学储能过程中钙基材料机械性能的衰减机制具有重要意义. 本文通过分子动力学模拟计算了CaO晶粒在水合反应以及Ca(OH)$_2$晶粒在脱水反应中的分子运动以及分子势能的变化. 通过对比水合/脱水热化学储能反应中晶粒中内外层分子的扩散强度, 总结出CaO晶粒在水合反应中以及Ca(OH)$_2$晶粒在脱水反应中分子的扩散机制; 通过分析分子势能的变化, 总结出影响分子扩散机制

的内在因素.

1 实验部分

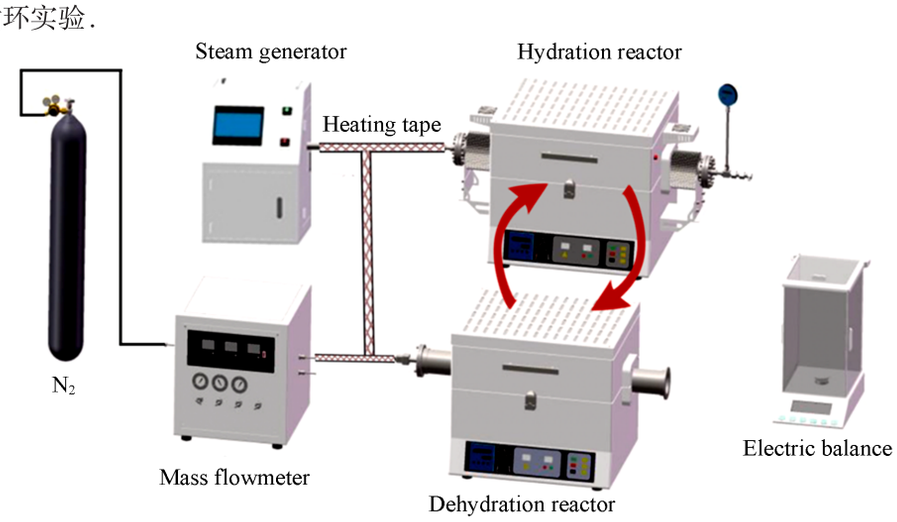
1.1 试剂与仪器

石灰石[0.125~0.18 mm, $CaCO_3$>90%(质量分数)], 河北泓耀矿产品加工有限公司.

HSG 2000型水蒸气发生器, 苏州华翔世达环保科技有限公司; D08-3E型流量计, 北京七星华创电子股份有限公司; LYYS-1000N型手动压力机(量程20 N, 精度0.01 N), 济南凯恩试验机制造有限公司; D/Max-III型X射线衍射分析仪(XRD), 日本Rigaku公司; TriStar II 3020型全自动氮吸附分析仪, 美国Micromeritics公司; Mastersizer 2000型粒度仪, 英国Malvern公司.

1.2 实验过程

$CaO/Ca(OH)_2$热化学储能实验在双固定床反应器系统中进行, 主要包括水合反应器、脱水反应器和水蒸气发生器, 如Scheme 2所示. 水蒸气发生器产生恒压恒流的高温水蒸气. 通过高精度电子天平对反应前后的物料进行称重, 测量样品水合或脱水反应后的质量变化. 具体实验流程如下: 首先将石灰石放入马弗炉中在850 ℃下煅烧20 min得到煅烧石灰石(记作CaO). 将盛有CaO样品的瓷舟放入水合反应器(400 ℃)中, 在95%(体积分数)水蒸气/5%(体积分数) N_2的混合气体中进行水合反应. 反应10 min后将瓷舟取出, 冷却3 min后对样品进行称量. 然后将带有样品的瓷舟放入脱水反应器中进行脱水反应. 脱水反应器中为纯N_2气氛, 脱水温度为550 ℃. 在脱水15 min后, 取出瓷舟并冷却3 min, 待冷却完毕后对样品进行称重. 并再次将瓷舟放入水合炉中进行水合反应, 反复进行上述操作, 进行水合/脱水储能循环实验.



Scheme 2 Schematic illustration of the dual fixed bed reactor system

通过循环前后样品的质量变化计算其有效转化率, 如下所示:

$$X_N = \frac{\Delta m}{m_0} \times \frac{M_{CaO}}{M_{H_2O}} \tag{1}$$

式中: X_N(%)为有效转化率; N为循环次数; Δm(g)为水合阶段的样品质量变化; m_0(g)为初始样品的质量; M_{CaO}(g/mol)为CaO的摩尔质量; M_{H_2O}(g/mol)为H_2O的摩尔质量.

1.3 计算过程

利用ReaxFF势函数在开源分子动力学模拟软件Lammps上实现分子动力学(MD)模拟. ReaxFF是用于模拟分子进行化学反应时的力场函数[25]. 反应体系的键形成和电荷转移可以用这个经验反应力场来描述, 它将系统能量分成不同部分能量的贡献, 如下所示:

$$U_{system} = U_{bond} + U_{angle} + U_{lp} + U_{over} + U_{under} + U_{coulomb} + U_{vdW} \tag{2}$$

式中: U_{system}(kJ/mol)为系统的总能量; U_{bond}(kJ/mol)为键能; U_{angle}(kJ/mol)为价角能; U_{lp}(kJ/mol)为孤对

电子能；U_{over}/U_{under}(kJ/mol)描述由分子轨道产生的价电子力的共轭修正；$U_{coulomb}$与U_{vdW}(kJ/mol)分别为原子间的静电作用和范德华作用.

使用van Duin等[26]开发的包含Si/Al/Ca/O/H元素的ReaxFF反应力场参数，该参数在再现$Ca(OH)_2$和CaO的电位方面与密度泛函理论(DFT)方法有很好的一致性. Manzano等[27]的研究结果也验证了这一力场，表明DFT的模拟结果与CaO水化反应力场的模拟结果相吻合. 因此，本文采用该力场模拟热化学储能过程中CaO水合反应和$Ca(OH)_2$脱水反应.

在模拟中，分别建立了CaO和$Ca(OH)_2$的球形晶粒(图1). 它们是由各种材料的原始单元胞通过Atomsk生成的，晶粒半径设为2 nm，将粒子放置于8 nm×8 nm×8 nm的立方体模拟区域内，CaO晶粒包含2400个原子[图1(A)]，$Ca(OH)_2$晶粒包含1600个原子[图1(B)]. 为了分析反应过程中内外层分子的运动差异，标记CaO/$Ca(OH)_2$晶粒质心半径1.5 nm范围内的分子为CaO/$Ca(OH)_2$内层分子，其余标记为CaO/$Ca(OH)_2$外层分子. 对于CaO的水合反应，模拟区域内包含1500个随机分布的H_2O分子[图1(C)]. 在典型的模拟中，初始结构的能量首先被最小化，以消除任何可能的重叠和紧密接触. 在正则系综(NVT)下，300 K条件下，以0.1 fs时间步长运行约10 ps. 然后，平衡系统在NVT系综下以设定温度运行100 ps，时间步长为0.1 fs. 每0.1 ps记录系统产生的轨迹. 表1列出了MD模拟中的相关参数.

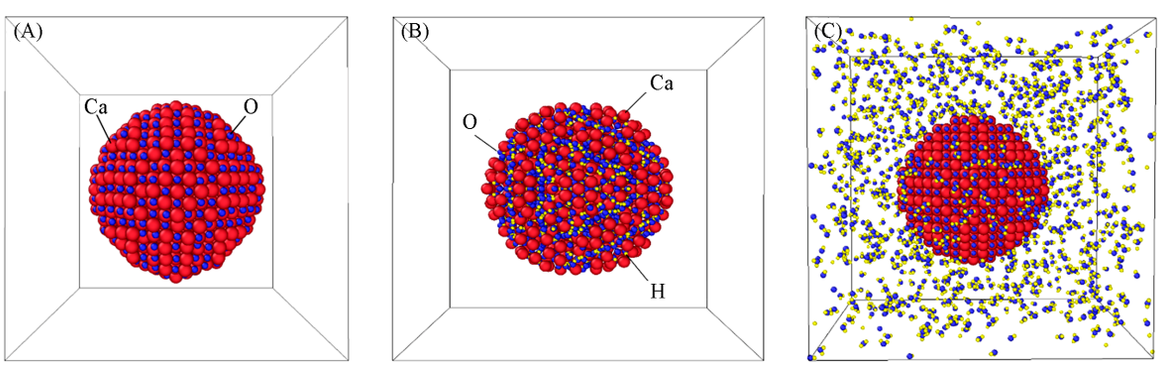


Fig. 1　Initial MD simulation model

(A) CaO in vacuum; (B) $Ca(OH)_2$ in vacuum; (C) CaO surrounded by H_2O.

Table 1　Parameters in the MD simulation

Simulation area	8 nm × 8 nm × 8 nm	Energy minimization	Run 10 ps with fixed bond order
Radius of CaO grains	2 nm	Step	0.1 fs
Radius of $Ca(OH)_2$ grains	2 nm	Total time	100 ps
Ensemble	NVT		

2　结果与讨论

2.1　CaO颗粒的循环储能特性、机械性能及微观结构

图2展示了10次CaO/$Ca(OH)_2$储能循环过程中，CaO颗粒循环储能性能和机械性能的变化. 在初次循环中，CaO颗粒有效转化率为87.3%. 10次循环后，有效转化率下降至80.3%. 有效转化率的下降与样品在冷却过程中与空气中的CO_2反应有关[28]. 此外，初始CaO颗粒的抗压强度为10 N，经1次储能循环后，CaO颗粒的抗压强度迅速下降至4.27 N，仅为初始强度的42.7%. 到第9次循环时，样品已经严重粉化，机械强度几乎为零. 图3展示了10次循环中CaO颗粒粒径的变化. 初始CaO颗粒的粒径主要分布于160~200 μm范围内. 经过10次CaO/$Ca(OH)_2$储能循环后，颗粒粒径分布的峰值发生偏移，粒径集中于90~160 μm范围内. 这表明CaO颗粒在CaO/$Ca(OH)_2$储能过程中发生了破碎，与材料在储能过程中低机械强度相对应. 在CaO/$Ca(OH)_2$循环储能过程中，CaO颗粒机械性能持续下降. 因此，尽管CaO颗粒的反应性能相对稳定，但其机械强度的显著降低可能导致颗粒逃逸或因颗粒粉化而导致团

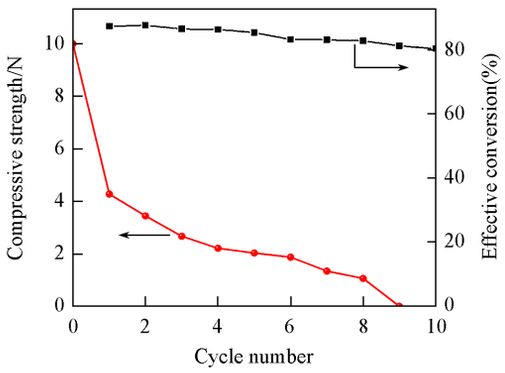


Fig. 2 Effective conversion and compressive strength of CaO paticles during 10 cycles of CaO/Ca(OH)$_2$

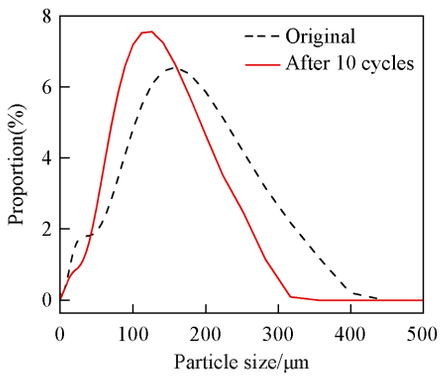


Fig. 3 Particle size of CaO during 10 cycles of CaO/Ca(OH)$_2$

聚，从而影响储能效率.

材料的晶体结构和物相组成通常会影响到材料的结构特性和反应活性. 对循环储能前后的CaO颗粒进行了XRD分析(图4). 可见，初始样品的主要成分是CaO及少量Ca(OH)$_2$. 这是因为CaO在常温下便可与空气中的水蒸气反应生成Ca(OH)$_2$. 经过10次储能循环后，样品中检测到了$CaCO_3$，这是冷却过程中空气中存在CO_2所致. 通过确定CaO的半衍射峰宽度(FWHM)，根据下式可计算出CaO晶粒的结晶度[29]：

$$\text{Crystallinity} = \frac{\text{FWHM of crystalline peak}}{\text{FWHM of amorphous peak} + \text{FWHM of crystalline peak}} \tag{3}$$

在循环储能过程中，初始样品CaO的结晶度为51%(图4曲线*a*)，经过10次储能循环后，结晶度下降至34%(图4曲线*b*). 研究表明，CaO颗粒结晶度降低会对CaO晶粒的机械性能产生不利的影响[29]. 因此，CaO晶粒的晶格结构的周期性变化导致结晶度下降，是循环储能过程中CaO晶粒机械性能降低的主要原因. 此外，Valverde等[29]指出，CaO结晶度降低有利于提高CaO晶粒的反应活性. 因此，在10次储能循环过程中，CaO保持了较高的循环稳定性.

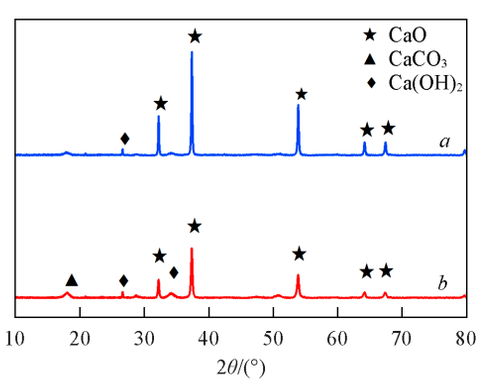


Fig. 4 XRD patterns of CaO particles during 10 cycles of CaO/Ca(OH)$_2$

a. Original, crystallinity: 51%; *b*. after 10 cycles, crystallinity: 34%.

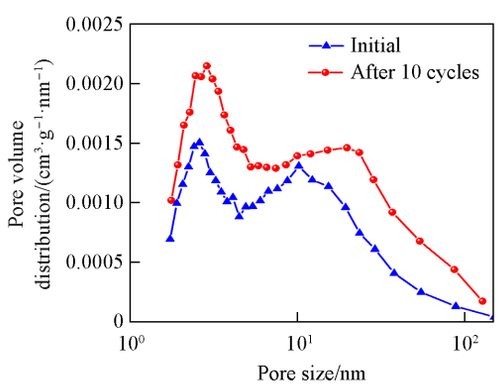


Fig. 5 Pore volume distributions of CaO particles during 10 cycles of CaO/Ca(OH)$_2$

图5和表2对比了CaO/Ca(OH)$_2$储能前后CaO颗粒孔隙结构的变化情况. 初始CaO颗粒的比表面积为13 m^2/g，比孔容积为0.05 cm^3/g；经过10次循环之后，二者分别增长了38.4%和50%. 此外，CaO

Table 2 Surface areas and pore volumes of CaO during 10 cycles of CaO/Ca(OH)$_2$

Sample	Surface area/(m^2·g^{-1})	Pore volume/(cm^3·g^{-1})
Original CaO	13	0.05
CaO after 10 cycles	18	0.10

颗粒具有丰富的介孔(孔径为2~50 nm). 研究表明, 介孔有利于水蒸气在CaO颗粒内部的扩散和吸收[28]. 10次储能循环后, 颗粒内部的孔隙明显增多, 有利于水蒸气在颗粒内部扩散, 因此, CaO颗粒在循环中保持了较高的储能性能. 然而, 材料内部孔隙过多会对其机械强度产生不利影响, 导致了储能过程中CaO颗粒的破碎.

2.2 $Ca(OH)_2$在热化学储能过程中脱水阶段的分子动力学模拟

根据2.1节可知, $CaO/Ca(OH)_2$循环储能过程中CaO晶体结构的演变是影响其机械性能和储能性能的重要因素. 然而, 通过目前的微观分析手段难以表征$CaO/Ca(OH)_2$循环储能过程中的分子运动状态. 因此, 通过分子动力学模拟的方法, 计算了它们的分子运动状态.

图6(A)和(B)分别给出了$Ca(OH)_2$和CaO的初始结构在能量最小化过程中分子的平均势能. 可见, 10 ps后系统的势能趋于稳定, 说明此时系统处于平衡状态. 将此时的模型作为后续模拟的初始模型, 以确保准确性.

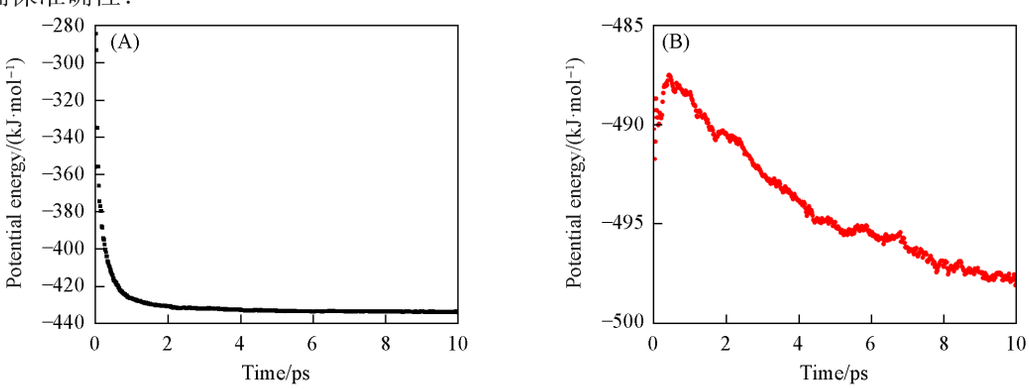


Fig. 6 Molecular potential energy of $CaO/Ca(OH)_2$ during energy minimization process
(A) $Ca(OH)_2$; (B) CaO.

图7为不同温度下$Ca(OH)_2$的分子快照及分子的位移矢量图. 由图7(A)可见, 温度在600 K以下时, 系统内并无H_2O分子的生成. 根据$Ca(OH)_2$的分解动力学[11], $Ca(OH)_2$在真空时的平衡温度为673 K. 当温度为800 K时, 观察到系统中有H_2O分子的生成, 说明温度升高导致OH原子运动进一步加剧并使OH键断裂. 由图7(B)可见, 随着温度升高, 分子的运动速度提高, 并且运动的无序度增加.

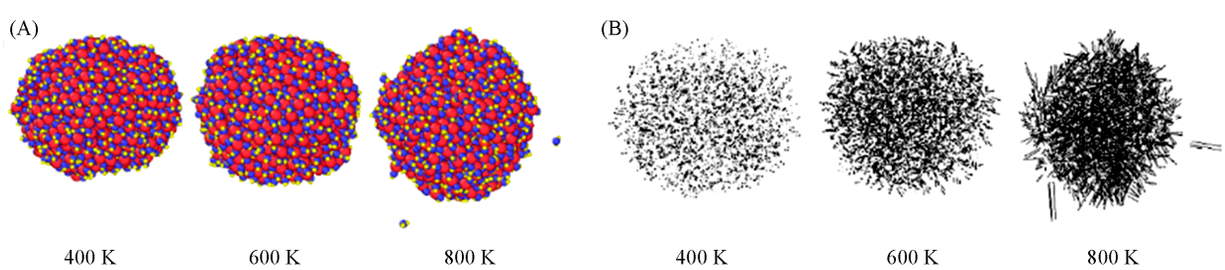


Fig. 7 Molecular snapshot(A) and displacement vector snapshot(B) of $Ca(OH)_2$ grains at different temperatures

分子均方位移能够定量描述分子的扩散强度, 如下式所示:

$$\mathrm{MSD} = \left|r(t) - r(0)\right|^2 \tag{4}$$

式中: MSD(nm^2)为均方位移; $r(t)$为原子在t时刻的坐标; $r(0)$为原子在初始位置的坐标; $|r(t)-r(0)|$表示原子从0时刻到t时刻的位移.

为了避免表面H_2O脱离对外层分子MSD的影响, 图8对比了不同温度下$Ca(OH)_2$晶粒内层分子的MSD. 与图7观察到的现象一致, 随着温度升高, $Ca(OH)_2$的MSD增加. 此外, 当温度在400~500 K范围内时, $Ca(OH)_2$分子的MSD较低, 这是因为此时$Ca(OH)_2$晶粒内各原子在其晶格位置振动. 当温度超过600 K时, $Ca(OH)_2$分子的MSD迅速增加, 这是因为当温度接近或超过反应的平衡温度时,

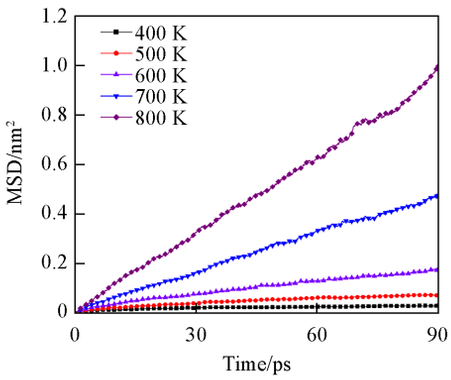


Fig. 8 Mean square displacement of inner molecules of $Ca(OH)_2$ grains at different temperatures

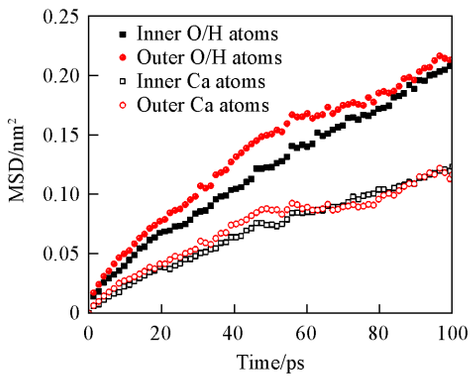


Fig. 9 MSD of the inner/outer atoms of $Ca(OH)_2$ at 600 K

$Ca(OH)_2$分子中的原子更易突破其原有的晶格位置而发生无规则扩散运动.

根据上述分析可知, 600 K时$Ca(OH)_2$晶粒中分子的扩散强度较大, 且OH未从晶粒中脱离. 为了探明$Ca(OH)_2$分子在脱水过程中的分子扩散机制, 以600 K时为例, 对比了$Ca(OH)_2$内外层分子的MSD(图9). 可见, 在$Ca(OH)_2$分解过程中, O/H原子的扩散强度要高于Ca原子. 此外, $Ca(OH)_2$内外层分子的MSD相差不大, 表明它们的扩散强度相似, 属于体扩散机制.

假设脱水反应遵循Boltzmann-Arrhenius方程, 那么$Ca(OH)_2$分子中各原子的扩散强度应满足下式[30]:

$$\frac{\mathrm{MSD}}{t}\times 10^{-18}=D_0\exp\left(-\frac{E_\mathrm{d}}{RT}\right) \tag{5}$$

式中: D_0(m^2/s)为指前扩散系数; E_d(kJ/mol)为扩散活化能; R(8.314 $J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$)为理想气体常数; T(K)为晶粒温度; t(s)为时间.

根据不同温度下MSD关于时间的斜率能够拟合出$Ca(OH)_2$分子的扩散曲线, 拟合相关系数R^2在0.97~0.99之间, 扩散曲线的斜率和截距分别对应$-E_d/T$和D_0. 对比了不同温度下$Ca(OH)_2$晶粒内层O/H原子和Ca原子的MSD, 以及拟合出的扩散曲线[图10(A)~(C)]. 可见, 在不同温度下, O/H的MSD始终大于Ca. 根据扩散曲线求得, Ca的扩散活化能是26.4 kJ/mol, O/H的活化能是26.2 kJ/mol, 相差不到1%, 说明二者的扩散能垒相似. 但是O/H原子的指前因子为7.9×10^{-8} m^2/s, Ca原子的仅为4.7×10^{-8} m^2/s, 这表明O/H原子有更多的机会从其晶格位置逃逸. 因此, 在$Ca(OH)_2$分解过程中, Ca/O/H扩散不同步容易导致晶粒内晶格结构发生变化, 使得$Ca(OH)_2$脱水后形成的CaO晶粒的结晶度降低.

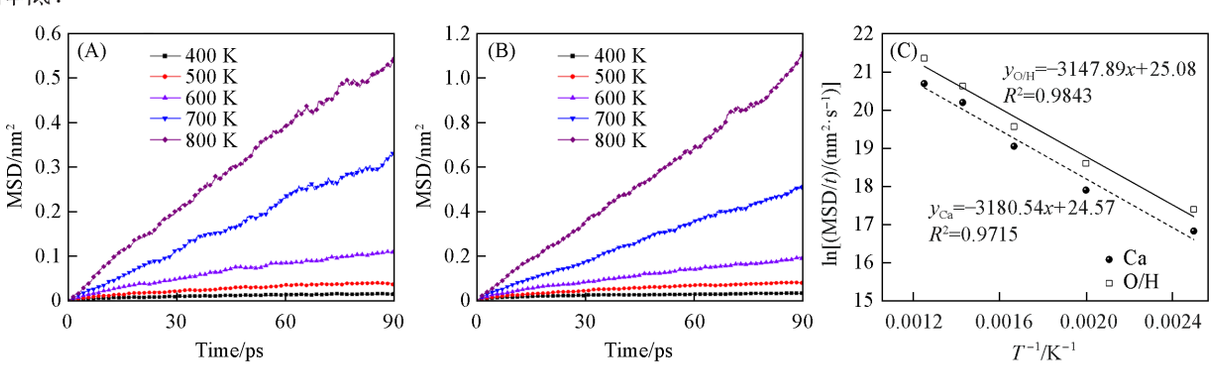


Fig. 10 MSD(A, B) and diffusion curves(C) of the inner atoms of $Ca(OH)_2$ at different temperatures

(A) Ca atoms; (B) O/H atoms.

为了研究分子运动机制与能量变化之间的关系, 对不同温度下$Ca(OH)_2$内层分子的平均势能进行了统计(图11). 可见, 随着温度升高, $Ca(OH)_2$内层的分子势能逐渐升高, 高温下$Ca(OH)_2$的扩散趋势

增强. 此外, 当温度低于600 K时, 分子势能相对稳定; 而当温度超过600 K时, 分子势能呈现增高的趋势, 这表示OH吸收外部能量形成H_2O使得分子能量增加. 晶粒内部H_2O释放会使晶粒发生破碎. 因此, 脱水是导致晶粒细化的主要原因.

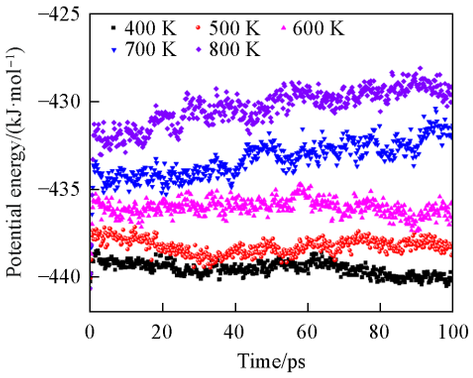


Fig. 11 Average potential energy of the inner molecules of $Ca(OH)_2$ at different temperatures

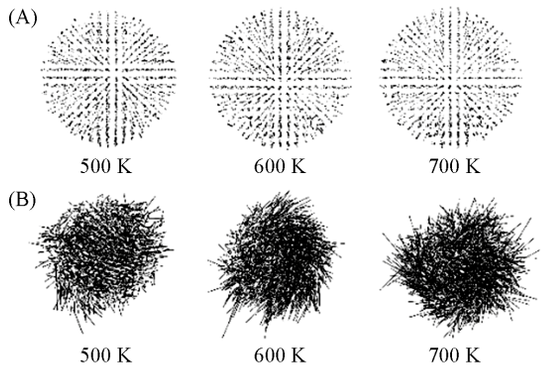


Fig. 12 Displacement vector diagram of CaO grains without(A) and with(B) H_2O at different temperatures

2.3 CaO在热化学储能过程中水合阶段的分子动力学模拟

在不同温度下, CaO晶粒中分子在有/无H_2O存在时的位移矢量如图12所示. 由图12(A)可见, 当CaO处于真空环境中时, CaO分子中的各原子仅在其晶格位置振动, 并未发生扩散运动. 这说明此时CaO的结晶度较高且化学性质稳定. 由图12(B)可见, 当处于H_2O环境中时, CaO晶粒发生剧烈的扩散运动, 并且这种扩散是无规律的. 这说明H_2O存在时, CaO晶粒原有的晶格结构遭到破坏, 并且原子的化学性质更加活泼.

进一步对比了不同温度下有/无H_2O存在时CaO晶粒中分子的MSD(图13). 当H_2O存在时, 随着温度升高, CaO晶粒中分子的扩散强度逐渐增大. 这是因为, CaO更易与水分子结合生成$Ca(OH)_2$. 此外, 真空中CaO晶粒中分子的MSD始终处于较低水平, 这与图12(A)中观察到的现象一致, 再次表明无H_2O存在时, CaO的晶格结构更加稳定.

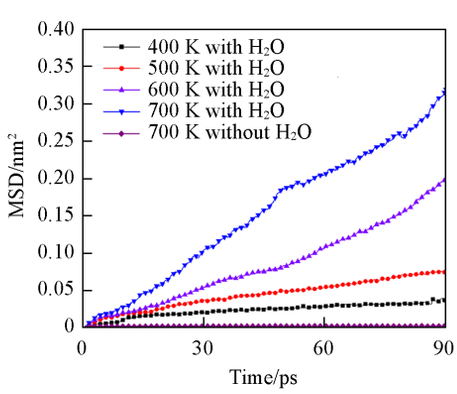


Fig. 13 MSD of molecules in CaO with and without H_2O at different temperatures

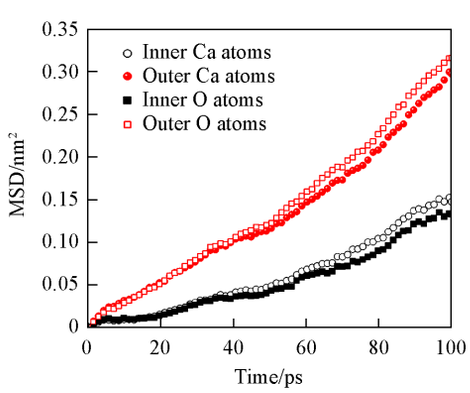


Fig. 14 MSD of inner/outer atoms of CaO at 600 K in the presence of H_2O

对比了600 K时CaO晶粒内/外层分子的MSD(图14). 可见, CaO外层分子的扩散强度要明显高于内层分子, 符合表面扩散机制. 这是因为, CaO外层分子更易与H_2O接触. 对于表面扩散机制, CaO晶粒内部分子的扩散强度较弱. 因此, 在水合过程中, CaO晶粒的结构相对稳定, 但这种表面扩散机制会引起颗粒间的团聚[16,17]. 此外, Ca/O原子的MSD差距很小. 表明在水合过程中, Ca/O原子的扩散是同步的. 因此, 外部Ca/O原子在水合过程中的扩散增强是CaO晶格结构发生变化的主要因素.

图15(A)~(C)分别给出了H_2O存在时CaO晶粒内外层分子在不同温度下的MSD, 以及拟合出的扩

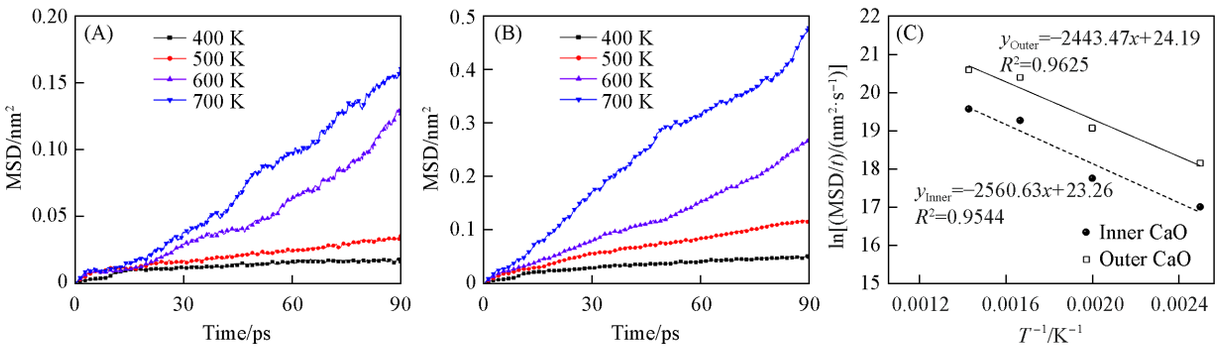


Fig. 15　MSD(A, B) and diffusion curves(C) of CaO grains at different temperatures

(A) Inner CaO; (B) outer CaO.

散曲线(拟合相关系数R^2在0.95~0.97之间). 可见, 在不同温度下, CaO晶粒外层分子的MSD始终大于内层分子的. 根据扩散曲线求得, CaO内层分子和外层分子的扩散活化能与扩散指前因子分别为21.3和20.3 kJ/mol, 1.3×10^{-8}和3.2×10^{-8} m^2/s. 因此, 在水合反应过程中, CaO外层分子扩散活化能降低和指前因子升高是导致其扩散速率加快的主要原因.

对比了CaO晶粒内外层的分子势能(图16). 可见, 当H_2O存在时, 外层分子的势能会迅速增加, 这解释了CaO水合过程中外层分子扩散强度高于内层分子原因. 随着水合反应的进行, CaO与H_2O反应生成$Ca(OH)_2$, 外层分子的能量被释放, 其势能不断降低. 由于H_2O向内扩散的阻力较大, 因此, 内层CaO势能的提高缓慢, 这也表明, 在水合反应过程中CaO晶粒内层分子的结构相对稳定.

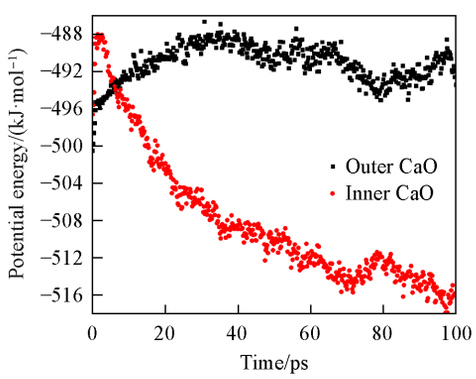


Fig. 16　Average potential energy of inner/outer molecules of CaO with H_2O at 600 K

3　结　　论

通过分子动力学模拟计算了热化学储能过程中CaO水合反应/$Ca(OH)_2$脱水反应中的分子运动. 结果表明, $Ca(OH)_2$脱水反应过程中分子运动符合体扩散机制, 剧烈的分子扩散会破坏$Ca(OH)_2$晶粒中原有的晶格结构, 是导致储能循环中材料晶格结构演变的关键环节. 此外, 脱水过程中分子势能的增高是促进分子扩散的内在因素; CaO水合过程中分子运动符合表面扩散机制, 内外层分子势能的差距使得它们的扩散不同步. 由于水合反应过程中CaO晶粒整体的扩散强度较弱, 因而对材料晶格结构的影响较小. 本文研究结果对于理解钙基材料在CaO/$Ca(OH)_2$热化学储能过程中的晶体结构演变具有重要意义.

感谢山东大学HPC云计算平台的支持. 感谢宾夕法尼亚州立大学Adri van Duin教授分享了Si/Al/Ca/O/H反应力场. 感谢中国科学院工程热物理研究所许闽研究员对本文分子动力学模拟计算的帮助和指导.

参　考　文　献

[1] Hayat M. B., Ali D., Monyake K. C., Alagha L., Ahmed N., *Int. J. Energy Res.*, **2019**, *43*(3), 1049—1067
[2] Suresh C., Saini R. P., *Int. J. Energy Res.*, **2021**, *45*(4), 5730—5746
[3] Zhang X., Wang Y. P., Huang Q. W., Cui Y., *Modern Chemical Industry*, **2017**, *37*(9), 66—69(张鑫, 王一平, 黄群武, 崔勇. 现代化工, **2017**, *37*(9), 66—69)
[4] Luo T., Luo C., Shi Z. W., Li X. S., Wu F., Zhang L. Q., *Sep. Purif. Technol.*, **2022**, *292*, 121081

[5] Suresh C., Saini R. P., *Exp. Heat Transfer*, **2022**, *35*(1), 45—61
[6] Sun J. Q., Zhang R. Y., *Materials Reports*, **2005**, (8), 99—101, 105(孙建强, 张仁元. 材料导报, **2005**, (8), 99—101, 105)
[7] Bate D., Zhang J. Y., Wang Y. B., Li P., Wang Z., Wang X. B., Tan H. Z., *Clean Coal Technology*, **2021**, *27*(3), 204—210(巴特德力格, 张嘉烨, 王永兵, 李鹏, 王昭, 王学斌, 谭厚章. 洁净煤技术, **2021**, *27*(3), 204—210)
[8] Liu D., Long X.F., Lou B., Zhou S. Q., Xu Y., *Int. J. Energy Res.*, **2018**, *42*(15), 4546—4561
[9] Sun J., Sun Y., Yang Y. D., Tong X. L., Liu W. Q., *Appl. Energy*, **2019**, *242*, 919—930
[10] Ervin G., *J. Solid State Chem.*, **1977**, *22*(1), 51—61
[11] Criado Y. A., Alonso M., Abanades J. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*(32), 12594—12601
[12] Lin S., Harada M., Suzuki Y., Hiroyuki H., *Energy Fuels*, **2006**, *20*(3), 903—908
[13] Yan J., Zhao C. Y., Pan Z. H., *Energy*, **2017**, *124*, 114—123
[14] Fujii I., Ishino M., Akiyama S., Murthy M. S., Rajanandam K. S., *Sol. Energy*, **1994**, *53*, 329—341
[15] Ma Z. K., Li Y. J., Zhang W., Wang Y. Z., Zhao J. L., Wang Z. Y., *Energy*, **2020**, *207*, 118291
[16] Schaube F., Utz I., Wörner A., Müller-Steinhagen H., *Chem. Eng. Res. Des.*, **2013**, *91*(5), 856—864
[17] Roßkopf C., Haas M., Faik A., Linder M., *Energy Convers. Manage.*, **2014**, *86*, 93—98
[18] Sakellariou K. G., Karagiannakis G., Criado Y. A., Konstandopoulos A., *Sol. Energy*, **2015**, *122*, 215—230
[19] Criado Y. A., Alonso M., Abanades J. C., *Sol. Energy*, **2016**, *135*, 800—809
[20] Sakellariou K. G., Criado Y. A., Tsongidis N. I., Karagiannakis G., Konstandopoulos A., *Sol. Energy*, **2017**, *146*, 65—78
[21] Han Y., Jiang D. D., Zhang J. L., Li W., Gan Z. X., Gu J. J., *Front. Chem. Sci. Eng.*, **2016**, *10*(1), 16—38
[22] Van Duin A. C. T., Strachan A., Stewman S., Zhang Q., Xu X., Goddard W. A. R., *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 3803—3811
[23] Tian X. K., Lin S. C., Yan J., Zhao C. Y., *Chem. Eng. J.*, **2022**, *428*, 131229
[24] Xu M., Huai X., Cai J., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*(5), 3025—3033
[25] Van Duin A. C. T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard W., *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*(41), 9396—9409
[26] Pitman M. C., van Duin A. C. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*(6), 3042—3053
[27] Manzano H., Pellenq R. J. M., Ulm F. J., Buehler M. J., Van Duin A. C. T., *Langmuir*, **2012**, *28*(9), 4187—4197
[28] Yuan Y., Li Y., Duan L. B., Liu H. T., Zhao J. L., Wang Z. Y., *Energy Convers. Manage.*, **2018**, *174*, 8—19
[29] Valverde J. M., Sanchez-Jimenez P. E., Perez-Maqueda L. A., *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, *48*(16), 9882—9889
[30] Zhang Y., Zhang J., *J. Mater. Res.*, **2016**, *31*(15), 2233—2243

(Ed.: Y, K, S)