

纳米流体液滴-液滴电聚并分子动力学研究

李彬*, 吴艳, 王贞涛, 王军锋
(能源与动力工程, 江苏大学, 镇江 212013, 中国)
(Tel:18852837033, Email:1187288144@qq.com)

摘要: 电聚并是一种高效、环保的油水分离方法。本文使用分子动力学方法, 从分子间相互作用的角度系统地分析了电场强度、液滴直径、纳米颗粒浓度、纳米颗粒尺寸和频率对纳米流体液滴-液滴电聚并行为的影响。结果表明: 在电场作用下, 纳米颗粒迁移至液桥处形成纳米颗粒膜; 纳米颗粒的布朗运动增加了液滴界面的不稳定性; 低纳米颗粒浓度易导致完全聚并, 高纳米颗粒浓度易导致部分聚并。本文对紧凑、高效电脱水器的设计具有理论指导意义。

关键词: 液滴聚并; 纳米颗粒; 分子动力学模拟; 电动流体力学

0 前言

原油在人类社会和经济发展中发挥着重要作用, 然而, 随着原油的大规模开采和使用, “易油”时代即将结束, 非常规石油资源逐渐登上舞台[1]。非常规石油由重油(包括重质原油、油砂、页岩致密油等)、水和矿物组成, 主要分布在北美、东欧、拉丁美洲和中国。非常规石油性质复杂、储层渗透率低, 开采过程非常困难。纳米流体驱油是一种新型的提高采收率(EOR)技术[2], 与传统的二次或三次采油技术(如水驱和表面活性剂驱)相比, 纳米流体驱油具有更高的采收率、更稳定的压力和更少的地层损害等优势。纳米颗粒虽可有效提升采收率, 但它阻碍了油水分离(即原油脱水)过程[3]。

由于无机盐、天然表面活性剂和纳米颗粒的存在, 原油采出液呈稳定的油包水乳液。由于具有较大的比表面积和界面能, 纳米颗粒能自发的迁移到油水界面, 并形成界面颗粒膜, 导致脱水过程困难[4]。原油高含水会导致设备腐蚀、催化剂中毒和运输成本高等问题[5]。电聚并是一种高效的原油深度脱水技术, 包括液滴-液滴靠近、液膜排液、聚并三个过程[6]。在强电场下, 界面扰动较大, 会发生部分聚并过程, 降低油水分离效率[7]。Anand 等人[8]报告说, 从完全聚并到部分聚并的转变取决于电毛细管数, 即电场强度。另外, 纳米颗粒吸附界面间难以形成液桥, 抑制了纳米流体液滴电聚并过程。因此, 通过电场调控纳米流体液滴界面颗粒迁移形成界面无颗粒区, 是强化电聚并的关键。

本文从分子间相互作用的角度出发, 系统地分析了电场强度、液滴直径、纳米颗粒浓度、纳米颗粒尺寸和电场频率对纳米流体液滴电聚并的影响。研究重点为: 电场作用下纳米颗粒在油水界面迁移的微观机制; 纳米颗粒、盐离子和水分子之间的相互作用对纳米流体液滴电聚并的影响机制。

1 数值模型和模拟方法

图 1 给出了纳米流体液滴电聚并分子动力学模型。首先, 利用 PACKMOL 软件构建合理的分子堆积结构, 将两个直径为 6 nm 的水滴置于氮气(以氮气为连续相)环境中;

*基金项目: 国家自然科学基金(52206199); 江苏省自然科学基金(BK20200893)

两液滴质心距离为 9 nm, 矩形盒子尺寸为 70×20×20nm³。单个水滴的 H₂O 分子数为 3768, N₂ 分子数为 690。为了模拟现实环境中的液滴, 并重现实部分聚并过程[9], 向每个液滴中添加 10 个 Na⁺离子和 10 个 Cl⁻离子。沿盒子的 x 轴正方向施加均匀电场。

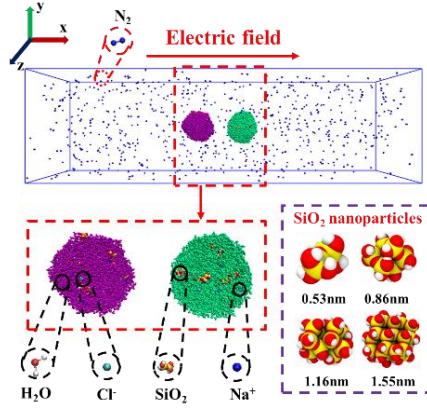


图 1 数值模型

分子动力学模拟分为三步: 采用最陡下降法[10]进行能量最小化, 以避免系统中斥力过大, 导致模拟崩溃[7]; 进行 100ps 的平衡模拟, 采用 V-rescale 温度耦合方法进行控温、退火法进行升温, 使系统温度和压力达到 298.15 K 和 100 kPa; 进行 200ps 的动力学模拟, 计算出体系中所有粒子的位置、动量的变化以及粒子间的作用力。平衡和 MD 过程都使用 NVT 系综。采用 PME 算法计算静电相互作用, 该算法具有计算时间短、精确度高等优点。采用截断法计算范德华相互作用。范德华相互作用和库仑相互作用的截段距离设置为 0.9 nm, 温度耦合的时间常数设置为 0.2, 采用 1.0 fs 时间步长的蛙跳式积分方法。盒子的三个方向都采用周期性边界条件。动力学模拟的计算由 GROMACS 2019.3 软件完成, 并使用 VMD1.9.3 软件进行可视化, 查看体系内粒子的运动轨迹以及形态变化, 并进行统计分析得到相关结论。

本文采用 CHARMM36 力场文件, 水分子采用 SPC/E 模型[11]。范德华相互作用由 12-6 Lennard-Jones (LJ) 势函数得到[12]:

$$E_{ij}^{\text{vdW}}(r_{ij}) = \frac{C_{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{C_6}{r_{ij}^6} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (1)$$

式中: r_{ij} 是原子 i 和 j 之间的距离; C_{12} 、 C_6 、 ϵ 和 σ 是原子之间的 LJ 参数。远距离静电 (库仑) 相互作用[13]势函数:

$$E_{ij}^{\text{ele}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (2)$$

其中: q_i 和 q_j 是原子电荷; ϵ_0 是真空介电常数。对于相同或不同类型的带电原子对之间的非键相互作用, 包括范德华相互作用和静电相互作用。CHARMM36 力场下的总势能为成键相互作用与非键相互作用之和:

$$E^{\text{total}} = \sum_{\text{bonds}} E^b + \sum_{\text{angles}} E^a + \sum_{\text{dihedrals}} E^d + \sum_{\text{impropers}} E^i + \sum_{i>j} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}, \quad (8)$$

其中 E^b 、 E^a 、 E^d 和 E^i 分别是键旋转、键角、键拉伸和二面角旋转项。

2 结果与讨论

2.1 纳米流体液滴-液滴电聚并

图 2 给出了电场下纳米流体液滴-液滴的完全电聚并和部分电聚并模式。纳米流体液滴在直流电场作用下极化变形，导致液滴-液滴靠近速度增加。极性 H_2O 分子的氧原子（O）和氢原子（H）分别朝向电极的正极和负极，且液滴左右两端的 O 原子和 H 原子受到比分子间作用力更强的电场力。因此，液滴两个顶点处的 H_2O 分子进一步向电极移动，导致分子间距离增加以及分子间相互作用力减小。因此，液滴的电变形程度随着场强（ E ）的增加而增加。当液滴-液滴相互接触时，出现了电钳制[14]现象，液滴间形成液桥，并开始聚并过程。聚并后的液滴也会经历电变形过程，不同场强下的变形度（ $= [a-b]/[a+b]$ ，其中 a 和 b 分别是平行于和垂直于电场的轴长度）如图 3c 所示。从图 3c 中可以看到，变形度随着 E 的增加而增加，这是由于分子间距随着电场力的增加而增加。此外，在 $E=0.6 \text{ V nm}^{-1}$ 时，随无量纲时间（ $=t\gamma/\mu D_{\text{initial}}$ ，其中 t 是时间， μ 是液滴粘度， D_{initial} 是初始液滴直径， γ 是表面张力）的增加，变形度保持不变。当场强大于 0.6 V nm^{-1} 时，变形度随无量纲时间的增加而增加，对应部分聚并（PC）；当场强小于 0.6 V nm^{-1} 时，变形度随着无量纲时间的增加而减小，对应完全聚并（CC）。因此，纳米流体液滴从 CC 到 PC 的临界场强（ E_{cri} ）为 $E_{\text{cri}}=0.6 \text{ V nm}^{-1}$ 。

从图 2 中观察到 SiO_2 纳米颗粒迁移至液桥处形成纳米颗粒膜，阻碍聚并过程。同时，电场驱使 Na^+ 离子向液滴右端移动、 Cl^- 离子向液滴左端移动。由于离子与水合作用， Na^+ 离子和 Cl^- 离子被几个 H_2O 分子包围形成稳定的结构，其中 Na^+ 离子吸引 O 原子， Cl^- 离子吸引 H 原子。具有高度局部电荷的粒子（例如盐离子）能够与极性分子和极性官能团相互作用，改变其微观排列并影响其物理化学性质。例如，由于强静电相互作用，水分子使其偶极子朝向溶液中的离子，形成高阶溶剂化壳。这会影响水的密度、粘度、表面张力、熔点、沸点和蒸汽压。因此，聚并后的液滴经历拉伸和变形，左右顶点的 H_2O 分子团簇伴随着 Na^+ 和 Cl^- 离子分离出来。此外，在 $E=1.0 \text{ V nm}^{-1}$ 时，出现两种破裂机制：尖端破裂和中段破裂。在中段破裂时，分离的团簇不仅伴随着离子，还伴随着 SiO_2 纳米颗粒，这主要是由于 H_2O 和 SiO_2 分子之间存在静电引力（图 4）。

图 3a 给出了不同电场强度下无量纲液滴-液滴距离随无量纲时间的变化规律。曲线斜率代表靠近速度，并且靠近速度随着场强的增加而迅速增加，这表明场强越大，作用在液滴上的电场力越大，即靠近速度越大。此外，在电场力和表面张力的耦合作用下，液滴界面逐渐从半球变为圆锥体，即泰勒锥。图 3d 显示，接触角随场强的增加而增大，这是因为场强越大，液滴-液滴在接触前的电变形程度越明显。在本文中，从完全聚并到部分聚并的临界锥角为 35.25° ，这与[15]（ 30.80° ）的实验研究以及[16]（ 34.80° ）的数

值研究都非常吻合。此外，图 3b 显示了不同 E 下无量纲液桥宽度随无量纲时间的变化规律。可以清楚地看到，低场强下液桥随时间的增加不断加宽，对应完全聚并。高场强下，虽然当无量纲时间小于 2 时液桥增宽速率较大，但随后保持在一个较小的亚稳态值，对应部分聚并。

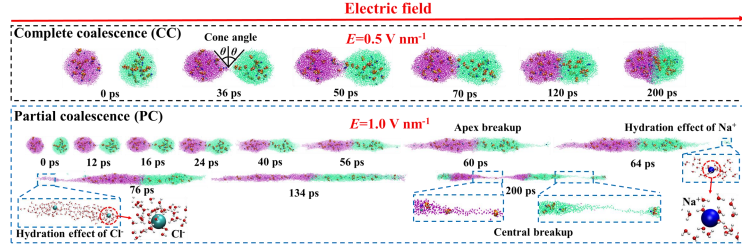


图 2 纳米流体液滴-液滴电聚并的过程图

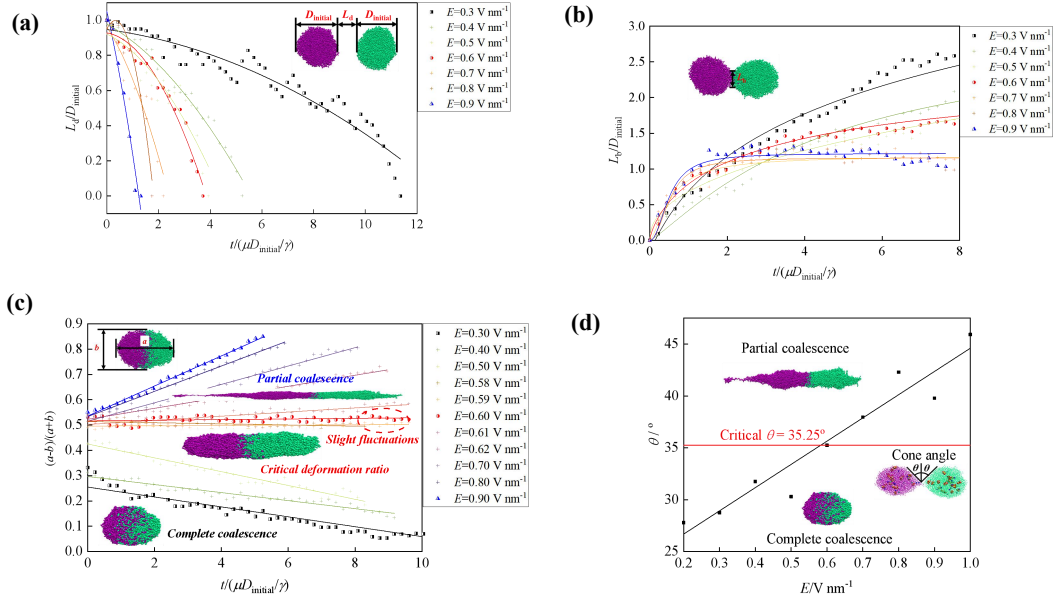


图 3 (a)无量纲液滴-液滴距离；(b)无量纲液桥宽度；(c)无量纲聚并后液滴变形度；(d)接触角

为了揭示纳米流体液滴电聚并的微观机制，研究了分子间相互作用力，如图 4 所示。由图 4 可知，水相分子之间的静电和范德华相互作用以及 SiO_2 分子之间的静电相互作用在整个系统中起主导作用。其中，正值表示排斥力，负值表示吸引力。可以清楚地看到，水相分子之间的静电相互作用比水相分子之间的范德华相互作用和 SiO_2 分子之间的静电相互作用的总和更强。因此，系统总的相互作用为引力，这解释了纳米尺度下没有出现液滴-液滴非聚并现象。因此，当总相互作用大于电场力时，发生 CC 模式；当总相互作用与电场力达到平衡时，出现从 CC 模式过渡到 PC 模式的临界状态；当总相互作用弱于电场力时，发生 PC 模式。

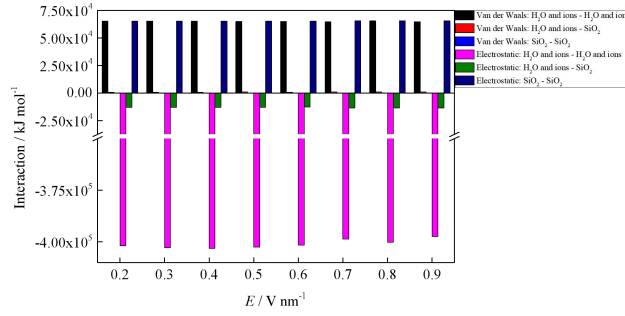


图 4 不同电场强度下的分子间相互作用力

2.2 液滴粒径影响

从图 5 可以看出，在电聚并过程中，部分聚并总是先由小液滴产生，且大液滴间具有较大的靠近速度。此外，图 5 说明不同粒径液滴体系中比相同粒径液滴体系更易发生部分电聚并。根据拉普拉斯方程，液滴与连续相之间的压差为 $\Delta P = P_d - P_c = 2\gamma/r$ ，其中 γ 是界面张力， r 是液滴半径。小液滴具有较大的压差，导致子液滴从其尖端分离。此外，小液滴中的 SiO_2 纳米颗粒易于迁移到液桥处形成厚纳米颗粒膜，导致部分聚并总是先由小液滴产生，这表明 SiO_2 纳米颗粒的存在显著降低了不同粒径液滴的聚并效率。

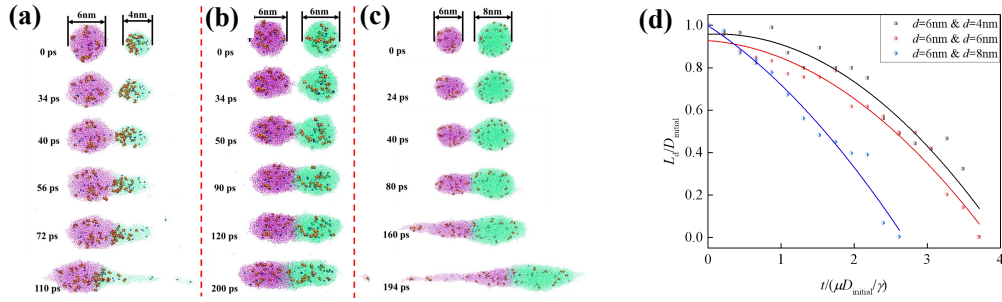


图 5 不同粒径液滴-液滴电聚并过程图,液滴直径为(a)6 nm 和 4 nm;(b) 6 nm 和 6 nm;(c)6 nm 和 8 nm;(d)无量纲液滴-液滴距离

2.3 纳米颗粒浓度影响

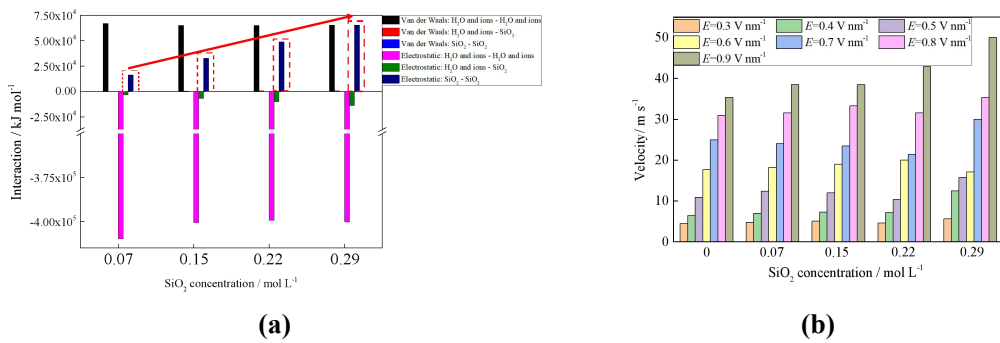


图 6 (a)不同 SiO_2 浓度下的分子间相互作用力(b)靠近速度（初始液滴距离与接触时间之比）

由于 H_2O 和 SiO_2 分子间存在静电引力相互作用，因此低 SiO_2 浓度下的 CC 模式比纯水液滴聚并效果更好。而在高 SiO_2 浓度下， SiO_2 和 SiO_2 分子间的静电斥力相互作用远大于 H_2O 和 SiO_2 分子间的静电引力相互作用，导致高 SiO_2 浓度比纯水液滴更容易发

生 PC 模式。在过高的 SiO_2 浓度下，由于纳米颗粒的巨大表面效应和极化作用，会形成纳米颗粒团簇，这对液滴-液滴聚并过程非常不利。 SiO_2 浓度不仅影响薄膜聚并过程，而且还影响液滴-液滴靠近过程。从图 6b 可以看出，靠近速度随场强的增加而迅速增加；靠近速度随 SiO_2 浓度的增加而增加，这可能是由于 SiO_2 - SiO_2 分子间的静电斥力增加所致。

2.4 纳米颗粒粒径影响

除浓度外，还发现纳米颗粒粒径在纳米流体液滴-液滴电聚并过程中发挥着重要作用。由图 7a 可知，随着 d_p 的增加， SiO_2 - SiO_2 分子间的静电斥力近似指数增加，导致 SiO_2 颗粒在液滴中不聚集且增加了大 SiO_2 颗粒在液桥中迁移形成界面膜的趋势。上述原因导致了在临界场强 $E_{\text{crit}}=0.6 \text{ V nm}^{-1}$ ($d_p=0.53 \text{ nm}$ 时) 下， $d_p=0.86$ 和 1.16 nm 时发生 PC 模式。

径向分布函数 (RDF) 体现距离 A 分子 r 距离的壳层内 B 分子的密度相对于整个体系 B 分子的平均密度[17]。在 MD 模拟中，RDF 通常表示为：

$$g(r) = \frac{1}{\rho 4\pi r^2 \delta r} \frac{\sum_{t=1}^t \sum_{N=1}^N \Delta N(r \rightarrow r + \delta r)}{N \times t}, \quad (9)$$

其中 ρ 是系统密度， r 是到中心原子的距离， δr 是距离容差， ΔN 是从 r 到 $r+\delta r$ 远离中心原子的原子数， N 是系统原子数， t 是模拟时间。在 $E=0.6 \text{ V nm}^{-1}$ 、 $d_p=1.55 \text{ nm}$ 时发生 CC 模式，其 $g(r)$ 峰值大于 $d_p=0.53 \text{ nm}$ 的 $g(r)$ 峰值 (图 7b)。

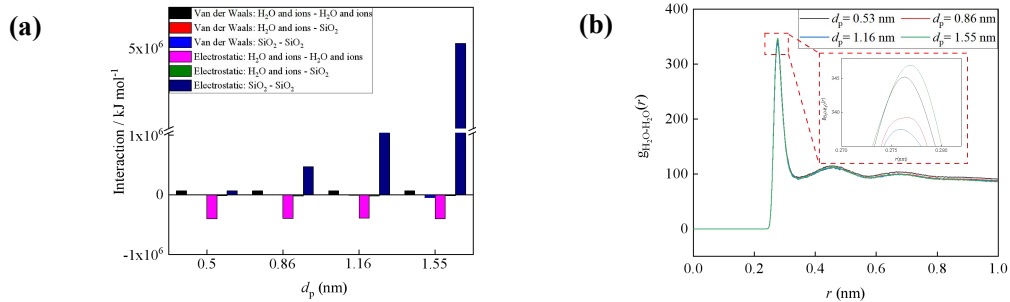


图 7 (a)不同 SiO_2 粒径下的分子间相互作用力(b) H_2O - H_2O 的径向分布函数

2.5 电场类型影响

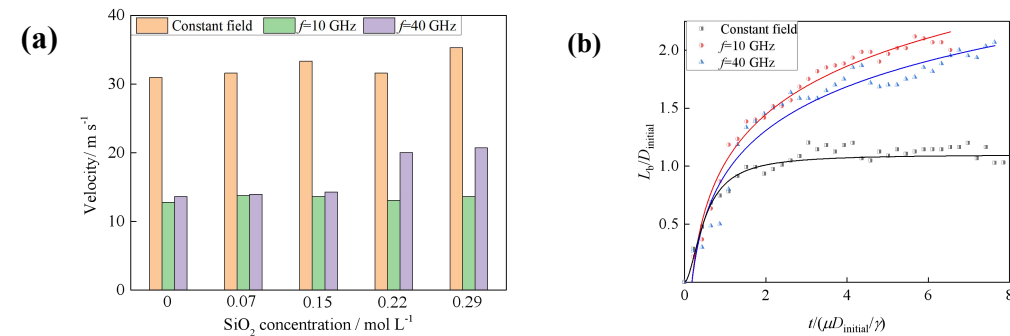


图 8 (a)不同电场类型下液滴靠近速度与 SiO_2 浓度的关系曲线(b)无量纲液桥宽度

在石油工业中，含水量是选择电场类型（直流或交流）的关键因素。交流电场常用于处理高含水量的原油。从图 8a 中可以看出，直流电场的靠近速度远大于交流电场。电

场的均方根 (RMS) 可以表示不同电场波形的有效值, 本文采用正弦波形作为交流电场, 其均方根值为恒定场强时间的 $1/\sqrt{2}$, 导致交流电场的靠近速度很小。此外, Li 等人[18] 指出, 高频电场中的液滴动力学类似于恒定电场, 因此 $f=40$ GHz 的靠近速度大于 $f=10$ GHz。由图 8b 可知, 虽然直流电场显著加快了靠近过程, 但它易形成 PC 模式, 这不利于油水分离过程。因此, 应用高频交流电场是一种省时高效的电脱水方法。

3 结论

本文采用分子动力学方法研究了纳米流体液滴电聚并过程。在电场作用下, 纳米颗粒迁移至液桥处形成纳米颗粒膜; 纳米颗粒的布朗运动增加了液滴界面的不稳定性。上述原因增加了液滴破碎几率, 进而导致部分电聚并的发生, 降低油水分离效率。强电场显著加速了聚并过程, 但降低了聚并效率。在 $d_p=0.53$ nm 时, 水分子之间的静电和范德华相互作用以及 SiO_2 分子之间的静电相互作用在整个系统中起主导作用。对于粒径不同的液滴, 小液滴中的 SiO_2 纳米颗粒易于迁移到液桥处形成厚纳米颗粒膜, 导致部分聚并总是先由小液滴产生。在低 SiO_2 浓度下, 易形成 CC 模式; 高 SiO_2 浓度下, 易形成 PC 模式。在较大的纳米颗粒尺寸下, 易形成 PC 模式。然而, 在过大的纳米颗粒尺寸 (1.55 nm) 下, 发生了 CC 模式。另外, 本文发现应用高频 (10&40 GHz) 交流电场是一种省时高效的电脱水方法。本文研究结果对于如何设计紧凑、高效的原油电脱水器具有理论指导意义。

参考文献

- [1] H. Sui, G. Ma, L. He, Z. Zhang, X. Li, Recovery of Heavy Hydrocarbons from Indonesian Carbonate Asphalt Rocks. Part 1: Solvent Extraction, Particle Sedimentation, and Solvent Recycling, *Energy & Fuels*, 30 (2016) 9242-9249.
- [2] G. Cheraghian, S. Kiani, N.N. Nassar, S. Alexander, A.R. Barron, Silica Nanoparticle Enhancement in the Efficiency of Surfactant Flooding of Heavy Oil in a Glass Micromodel, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (2017) 8528-8534.
- [3] B. Li, X. Dou, K. Yu, W. Zhang, H. Xu, Z. Sun, Z. Wang, J. Wang, Electrocoalescence of water droplet trains in sunflower oil under the coupling of Non-uniform electric and Laminar flow fields, *Chemical Engineering Science*, 248 (2022) 117158.
- [4] B. Li, Z. Sun, Z. Wang, J. Wang, Z. Wang, X. Dou, Y. Fan, X. Li, H. Liu, Effects of the particle concentration on the electro-dehydration of simulated SAGD produced ultra-heavy oil, *Chemical Engineering Research and Design*, 151 (2019) 157-167.
- [5] X. He, B.-X. Zhang, S.-L. Wang, Y.-F. Wang, Y.-R. Yang, X.-D. Wang, D.-J. Lee, Electrocoalescence of two charged nanodroplets under different types of external electric fields, *Journal of Molecular Liquids*, 341 (2021) 117417.
- [6] X. Luo, H. Yin, H. Yan, X. Huang, D. Yang, L.J.C.E.S. He, The electrocoalescence behavior of surfactant-laden droplet pairs in oil under a DC electric field, *Chemical Engineering Science*, 191 (2018) 350-357.
- [7] N. Li, Z. Sun, Y. Pang, Z. Qi, W. Liu, W. Li, M. Sun, B. Li, Z. Wang, Microscopic mechanism for electrocoalescence of water droplets in water-in-oil emulsions containing surfactant: A molecular dynamics

study, *Separation and Purification Technology*, 289 (2022) 120756.

[8] V. Anand, V.A. Juvekar, R.M. Thaokar, Coalescence, Partial Coalescence, and Noncoalescence of an Aqueous Drop at an Oil–Water Interface under an Electric Field, *Langmuir*, 36 (2020) 6051-6060.

[9] N. Li, Z. Sun, Y. Fan, W. Liu, Y. Guo, B. Li, Z. Wang, Understanding the breakup mechanism of a droplet under a DC electric field with molecular dynamics simulations and weak interaction analysis, *Journal of Molecular Liquids*, 321 (2021) 114475.

[10] J. BARZILAI, J.M. BORWEIN, Two-Point Step Size Gradient Methods, *IMA Journal of Numerical Analysis*, 8 (1988) 141-148.

[11] H.J.C. Berendsen, J.R. Grigera, T.P. Straatsma, The missing term in effective pair potentials, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 6269-6271.

[12] A. Rahman, Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon, *Physical Review*, 136 (1964) A405-A411.

[13] N. Li, Z. Sun, W. Liu, L. Wei, B. Li, Z. Qi, Z. Wang, Effect of electric field strength on deformation and breakup behaviors of droplet in oil phase: A molecular dynamics study, *Journal of Molecular Liquids*, 333 (2021) 115995.

[14] M. Mousavichoubeh, M. Shariaty-Niassar, M. Ghadiri, The effect of interfacial tension on secondary drop formation in electro-coalescence of water droplets in oil, *Chemical Engineering Science*, 66 (2011) 5330-5337.

[15] J.C. Bird, W.D. Ristenpart, A. Belmonte, H.A. Stone, Critical Angle for Electrically Driven Coalescence of Two Conical Droplets, *Physical Review Letters*, 103 (2009) 164502.

[16] B.-B. Wang, X.-D. Wang, W.-M. Yan, T.-H. Wang, Molecular Dynamics Simulations on Coalescence and Non-coalescence of Conducting Droplets, *Langmuir*, 31 (2015) 7457-7462.

[17] Y. Zhou, H. Dong, Y.-H. Liu, Z.-J. Yang, T. Liu, M. Li, Molecular Dynamics Simulations of the Electrocoalescence Behaviors of Two Unequally Sized Conducting Droplets, *Langmuir*, 35 (2019) 6578-6584.

[18] B. Li, V. Vivacqua, M. Ghadiri, Z. Sun, Z. Wang, X. Li, Droplet deformation under pulsatile electric fields, *Chemical Engineering Research and Design*, 127 (2017) 180-188.

纳米通道内高分子溶液电渗流的分子动力学模拟研究

刘新希¹, 韦冬敏¹, 张文耀¹, 王秋旺¹, 赵存陆¹

(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049)

(Email: mclzhao@xjtu.edu.cn)

摘要: 本文基于分子动力学模拟对受限纳米通道内高分子-NaCl 混合溶液的电渗流进行了数值模拟, 结果表明: 投入的不带电的高分子对 NaCl 溶液内的离子分布影响不大, 壁面附近的水分子和离子的浓度呈阻尼振荡形式交替分布; 随着表面电荷密度的增加, 电渗流的速度剖面从抛物线型发展为“柱塞”形, 最后变为“W”形; 当壁面与高分子间的作用力不强时, 高分子在纳米通道中心流动; 当壁面对高分子具有强作用力时, 溶液滑移平面向通道中心移动。

关键词: 分子动力学模拟; 电渗流; 高分子溶液; 纳米通道

0 前言

电渗流是指在电场驱动下微通道、多孔介质及其他流体管道内液体流动的一种动电现象, 在机械、生物、化学和环境科学的多个领域发挥着重要作用, 对于精确控制微/纳米尺度系统中的液体、离子或生物粒子的输运具有重要意义^[1-4]。当通道尺寸处于微米或纳米级别时, 传统的压力驱动不再适用, 但采用电渗流技术驱动电解质溶液构成微流控系统, 可以精确控制微纳通道内的物质输运^[5,6]。例如, 在电动修复技术中, 应用电渗流技术可以控制被污染土壤中的水的定性流动, 既实现了污染物的富集和土壤的净化, 也达到了不破坏修复对象和节省人力成本的目的^[7,8]。

随着生物科学技术的发展, 电渗流驱动的微流控技术在生物物质、DNA 分子等相关领域具有重要的应用价值。这些应用往往涉及含有血浆、蛋白质高分子等成分的生物溶液。不同于普通电解质水溶液, 这类高分子溶液通常呈现出非牛顿流体特性, 其在微通道内的流动行为也更为复杂。目前, 幂律本构模型是研究高分子溶液等复杂流体最常见的本构模型, 它具有形式简单、适用范围广等优点, 能够描述多数复杂流体流变行为, 因此被广泛应用于高分子水溶液的电渗流理论研究中^[9-11]。Das 等人^[12]于 2006 年推导出了适用于二维狭长通道内幂律高分子溶液电渗流速度的近似解; Zhao 等人^[13,14]在考虑了非牛顿流体的流变特性后, 导出了幂律流体电渗流的广义 Helmholtz-Smoluchowski (HS) 速度, 该广义速度相较传统牛顿流体的 HS 速度具有更广的适用范围。Choi 等人^[15]计算了平面微管道内电渗流速度的 Debye-Hückel 近似解。Shit^[16]考虑了焦耳热和粘性效应对微通道管内幂律流体电渗流的影响, 并建立了相应的数学模型。除了简单通道外, 大量学

者还研究了如扩张通道^[17]、变截面直通通道^[18]等复杂微通道内幕律流体的电渗流。除幂律本构模型外，还有学者从 Carreau 模型^[19]、Phan-Thien-tanner 模型^[20]、Casson 模型^[21]等其他本构模型出发对高分子溶液中的电渗流动进行了探究。

然而，以上的理论研究仅从宏观角度考虑高分子溶液的流动特性，认为高分子水溶液在通道内可用某种本构模型描述，即满足连续性介质假设。当通道尺寸远大于高分子的特征尺寸时，连续性介质假设是合理的，可以用连续方法对高分子溶液进行描述。但当高分子溶液处于受限微纳尺度通道时，高分子特征尺寸和通道尺寸具有可比性，微通道内高分子溶液可能已不再连续，此时非牛顿流体的本构模型可能不适用于通道内电渗流的预测^[12,22]。因此，从微观层面上分析纳米通道内的高分子溶液电渗流极具现实意义。

本文采用分子动力学模拟方法，从微观角度分析溶液内每个分子的受力情况、运动状态与运动轨迹，构建高分子溶液电渗流模型，进而揭示纳米尺度通道内高分子溶液电渗流的机理。

1 模型建立

1.1 NaCl 溶液电渗流模型

本文构建的电渗流分子动力学模型如图 1 所示。在模型中，壁面由 4 层<111>晶面排布的硅原子组成，每层壁面大小 $46.6 \text{ \AA} \times 46.1 \text{ \AA}$ ，包含 144 个硅原子。壁面总厚度为 3.919 \AA ，每层硅原子之间的距离为 0.784 \AA 或 2.351 \AA 。模型中，通道高度为 30 \AA ，通道内包含水分子、 Na^+ 离子以及 Cl^- 离子，以面心立方晶格的方式进行建模。水分子模型均采用 SPC/E 模型进行建模，该模型固定水分子的键长和键角，以保持水分子的刚性。模拟中，水分子数量恒定，水分子密度为 $997 \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。在 x 、 y 方向施加周期性边界条件，在 z 方向两端构建相当于 3 个系统大小的真空层，从而满足 Ewald 加和条件并使用 Ewald 法计算长程作用力。在壁面外沿 x 方向对系统施加不太大的恒定电场以避免流体的流动速度过快从而影响参数的统计，场强大小恒定为 $0.2 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 。为了满足壁面带电条件，最内层壁面粒子均匀地携带了一定的电荷量，并保持溶液内净电荷量等于表面电荷量以满足整个体系的电中性条件。所有壁面分子均采用冷壁面处理，速度始终保持为零并固定在初始位置。

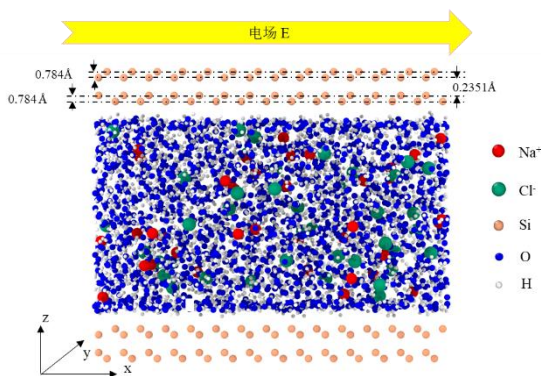


图 1 硅壁面下 NaCl 盐溶液电渗流模型示意图

计算开始前,采用高斯分布的方式在 298 K 的条件下为每个粒子赋予相应的初速度。计算的时间步长取为 1 fs,截断半径 r_c 取为 1.1 nm,并采用 Berendsen 控温的方法对系统内壁面内所有粒子进行控温,控温间隔为 100 个时间步长。为了避免控温时对沿主流方向流动产生限制,本次实验控温仅针对溶液中粒子的热动能,而不是包括流动动能的总动能。采用 Velocity-Verlet 算法对分子轨迹进行计算。采用两种力场计算系统中的分子间作用力,其中水分子采用 SPC/E 水分子力场参数,其余采用 GROMACS 力场参数。

模拟开始时,从 z 方向以固定间隔 0.15 Å 将渗流通道分为 200 层,在未施加电场的条件下先进行 10 ns (1×10^7 步)的弛豫计算,再施加沿 x 方向的电场,继续计算 3 ns (3×10^7 步)以保证系统达到稳定状态。最后,统计 10 ns (1×10^7 步)内的粒子运动轨迹,得到系统的第 m 层浓度 c_m 、第 m 层速度 v_m 等参数。

1.2 高分子模型

高分子是指由大量的重复单元组成、相对分子量巨大的有机化合物。本文采用 Rouse^[23,24]在 1953 年提出的珠-簧模型对高分子进行建模,如图 2 所示,将聚合物单体视为一个个珠子,内部受力由每个单体之间的高斯弹簧力来近似代替;对于聚合物分子和其他分子之间的作用,则由一个个珠子和其他分子的作用力来代替。

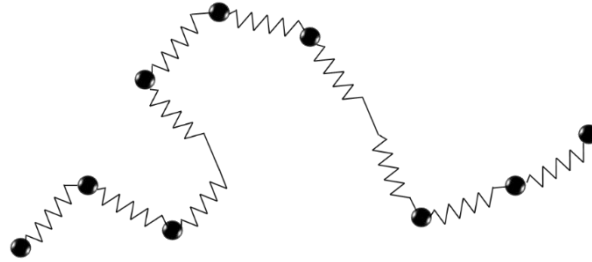


图 2 珠簧模型示意图

珠-簧模型中弹簧势能的实现方法有很多,这里采用 Karmeer^[25]在 1990 年提出的 FENE (Finite extensible nonlinear elastic, FENE) 势能,其表达式为:

$$U_e(r_{ij}) = -(1/2)kR_0^2 \ln \left[1 - (r_{ij}/R_0)^2 \right] \quad 0 < r < R_0 \quad (1)$$

式中: U_e —— 弹性势能/J; k —— 弹性系数/ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$; R_0 —— 两珠子 i 和 j 之间的最大距离/m; r_{ij} —— 两珠子 i 和 j 之间的距离/m。

在分子动力学的计算中,弹性系数 k 、珠子间最大距离 R_0 、FENE 模型的截断半径 r_c 通常取:

$$k = 20\omega / \sigma^2 \quad (2)$$

$$R_0 = 1.95\sigma \quad (3)$$

$$r_c = 2^{1/6}\sigma \approx 1.12\sigma \quad (4)$$

式中: ω —— 为势阱常数/J, σ —— 为粒子间平衡常数/m。

此时两个珠子之间的总能量可以描述为：

$$E = -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right] + 4\omega \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 + \frac{1}{4} \right] \quad (5)$$

式中第一项为聚合物之间的弹性势能；第二项为聚合物内部珠子之间或与其他粒子之间的 Lennard-Jones 势能，在 r_c 处截断。

本文采用如图 3 所示的“Z”字构型来描述聚合物分子的初始形态。

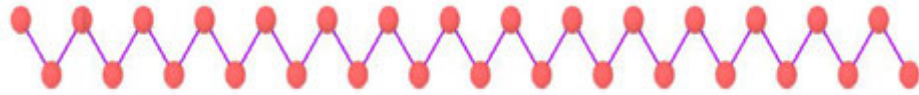


图 3 高分子链的“Z”字构型

2 高分子投入的 NaCl 溶液电渗流

为了探究高分子的投入对于电解质溶液电渗流的影响，如表 1 所示，首先确定不含高分子的 Case 1 至 Case 4，壁面带上不同大小的负电量并在模型中填充正负离子以保证体系内的电中性。Case 5 至 Case 8 对照选取 Case 1 至 Case 4 的参数，并在纳米通道中投入单个具有 30 粒珠子由 FENE 势能组成的高分子，各模型参数如表 1 所示。

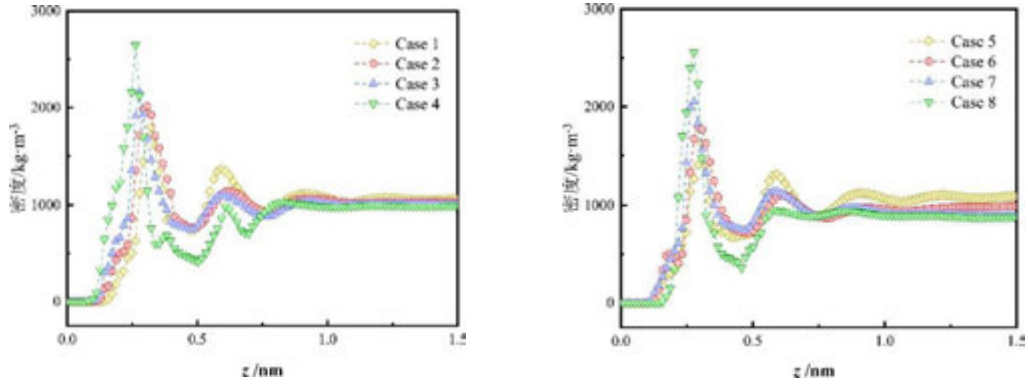
表 1 NaCl/高分子溶液电渗流模型参数

模型编号	Na ⁺ 数量	Cl ⁻ 数量	表面电荷密度/C m ⁻²	珠子数 h
Case 1	20	10	-0.0393	0
Case 2	40	20	-0.0787	0
Case 3	80	40	-0.1573	0
Case 4	160	80	-0.3147	0
Case 5	20	10	-0.0393	30
Case 6	40	20	-0.0787	30
Case 7	80	40	-0.1573	30
Case 8	160	80	-0.3147	30

2.1 水分子密度分布

图 4 (a) 显示，在不同表面电荷密度下，溶液中的水分子密度分布均呈现阻尼振荡的特征。位于通道中心的水分子的体态密度分布基本一致，均在 997 kg·m⁻³ 左右。在靠近壁面附近，水分子密度曲线的第一个波峰均出现在 0.25 nm 处附近，第一个波谷在 0.5 nm 附近，第二个波峰在 0.6 nm 附近，之后的波峰波谷均不再明显。同时，在距离通道超过 1.0 nm 时，水分子的密度曲线在体态密度附近略微波动。这是由于壁面分子对水分子具有强吸引作用，形成了位于水分子有效半径外不远处的致密层从而导致第一个波峰的出现，随后的第一个波谷是由致密层对附近其余水分子的强排斥作用造成的。除此之

外，随着壁面电荷密度的上升，壁面附近的第一个波峰会略早的出现，且峰值高度逐渐上升，这说明当壁面带负电时，水分子致密层会向壁面移动，这与 Celebi AT 等人的结论一致^[26]。



(a) NaCl 溶液电渗流水分子密度分布

(b) 高分子溶液电渗流水分子密度分布

图 4 投入高分子前后不同表面电荷密度下溶液电渗流水分子密度曲线对比图

图 4 (b) 为在 Case 1 至 Case 4 中投入高分子后溶液内的水分子密度分布情况，对比未投入高分子时的结果可知，各个 Case 的水分子密度曲线变化不大，基本与未投入 FENE 高分子时相同。这是因为投入的聚合物粒子数远小于水分子的粒子数，同时高分子本身不带电对溶液中的静电作用影响很小，也就导致对溶液的水分子密度分布基本没有影响。

2.2 离子密度分布

图 5 示出了加入高分子前后，各模型中离子的分布情况。从图中可以看出，当未投入 FENE 高分子的时候，在近壁面附近溶液中离子的分布无法用 Debye-Hückel 解进行很好的描述。由于带电壁面静电吸引力和分子间作用力，在近壁面附近 Na^+ 离子浓度分布会产生第一个波峰。当壁面电荷密度较小时，由于静电作用力较小，在壁面附近水分子致密层的排斥下， Na^+ 离子浓度的第一个波峰会受到压制，甚至在 Case 1 中，会出现第一个 Na^+ 离子浓度波峰小于第二个 Na^+ 离子浓度波峰的情况。随着表面电荷密度的上升，负电壁面对 Na^+ 离子有更强的静电吸引力， Na^+ 离子浓度的第一个波峰明显高过第二个波峰，且波峰高度均大幅上升。除此之外，随着表面电荷密度的上升， Na^+ 离子的第一个浓度峰值会逐渐向壁面靠近。

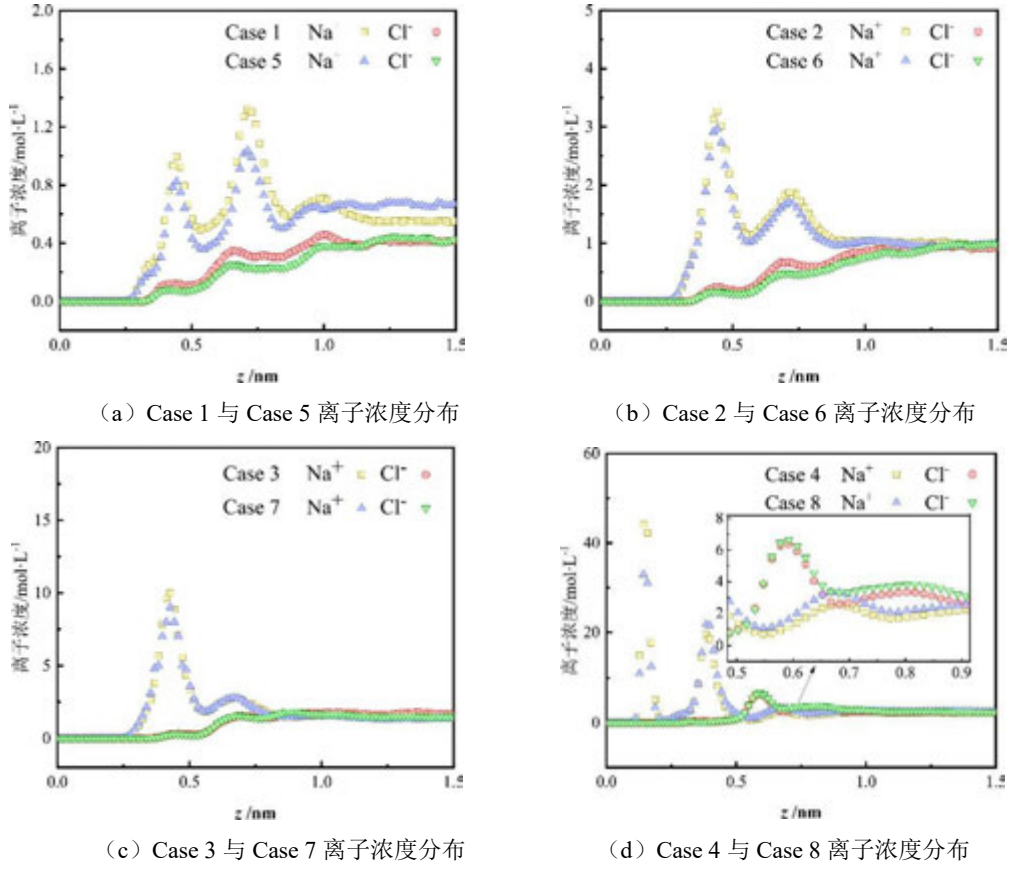


图 5 投入高分子前后不同表面电荷密度下溶液电渗流离子分布曲线对比图

而在 Case 1 至 Case 4 中加入高分子后对比可以发现, 溶液中 Na^+ 离子浓度和 Cl^- 离子浓度的第一个波峰均有所下降, 这个趋势在电荷密度最大时最为明显。但溶液内离子的浓度分布分布趋势无显著变化。这是由于模拟中采用的 FENE 高分子模型自身不带电, 对溶液中离子分布的影响依赖于分子间作用力, 对壁面富集的 Na^+ 离子有一定吸引力, 从而略微减小了 Na^+ 离子在壁面的聚集。综上所述, 投入 FENE 高分子前后, 溶液的离子分布变化较小, 均在壁面附近呈现阻尼振荡分布。

2.3 电渗流速度分布

图 6 显示了加入高分子前后, 各模型中水分子的流动情况。可以看出, 当表面电荷密度为 $-0.0787 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ 时, Case 2 和 Case 6 的流速最大; 随着表面电荷密度的上升, 流速剖面先上升后下降, 最后甚至出现了反向流动, 这与 Storey 和 Bazant 在模拟中得到的结论类似^[27]。此外, Case 1 中的流速剖面呈抛物线状, 流道中心速度变化趋缓; Case 3 中的流速剖面呈柱塞状, 流道中心区域流速变化不大; Case 4 中的流速剖面则呈“W”形, 流速先略微上升然后再下降, 最后出现反向流动。这种流速剖面的变化由溶液中的离子分布变化引起, 而反向流动的出现还和溶液中的电荷倒置现象密切相关。从图 7 的净电荷密度分布曲线可以看出, Case 1 的净电荷密度一直为正值, 受到正向的静电力作用明显, 所以流道中心处速度仍呈上升趋势, 流速剖面为抛物线形; 但当表面电荷密度进一

步上升时,发生了电荷倒置,此时溶液中负净电荷密度会引起外电场的反向静电作用力,溶液速度逐渐由抛物线形过渡到柱塞形最后由于越来越强的电荷倒置呈现类似 Case 4 中的“W”形。

同时,从图 6 中还可以看出,相较于未加入高分子之前的电渗流,加入高分子后的电渗流速度剖面随着壁面电荷大小的变化趋势没有变化,但是相比较于 Case 1 至 Case 4, Case 5 至 Case 8 速度剖面从呈现出了一个从中心处下凹的趋势,而 Case 8 则呈现了上凸的趋势。这是因为高分子与壁面粒子的非静电作用力较小,高分子此时处于流道中心处,对中心处附近的电渗流有拖拽作用,抑制了中心处的电渗流。

图 8 显示了不同壁面电荷密度下的高分子溶液电渗流速度和高分子质心所处位置。从图中可以看出,在不同的壁面电荷密度下,高分子均处于纳米通道中心;随着溶液的流动,高分子在其余粒子的带动下产生流动,速度略低于溶液的中心流速。

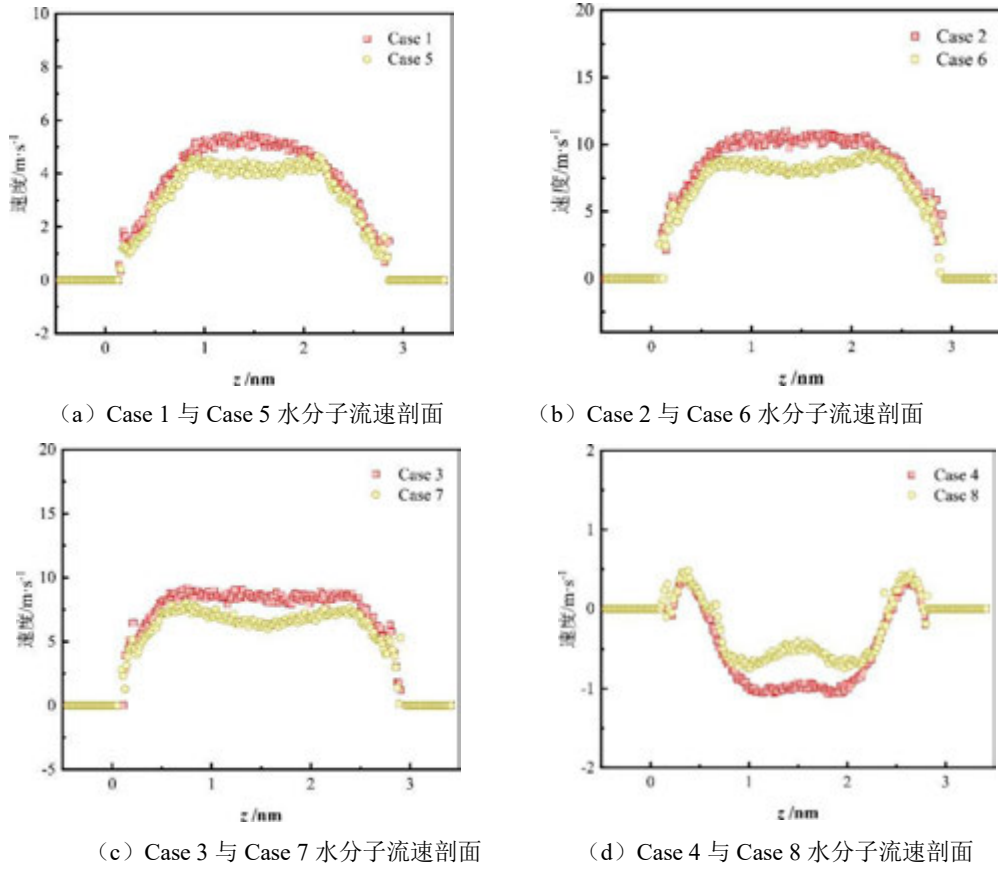


图 6 投入高分子前后不同表面电荷密度下溶液流速剖面对比图

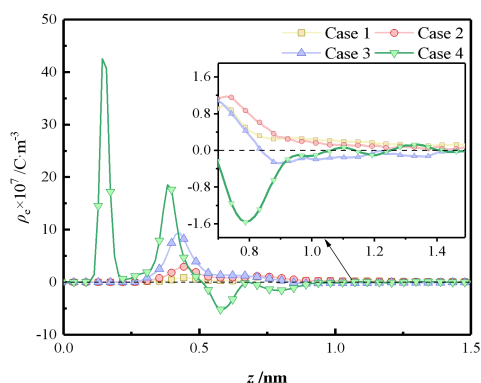


图 7 不同表面电荷密度下的 NaCl 溶液
净电荷密度曲线

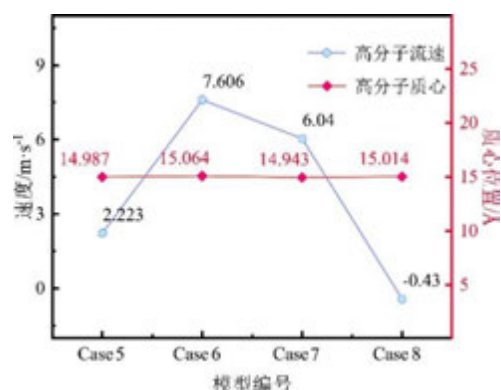
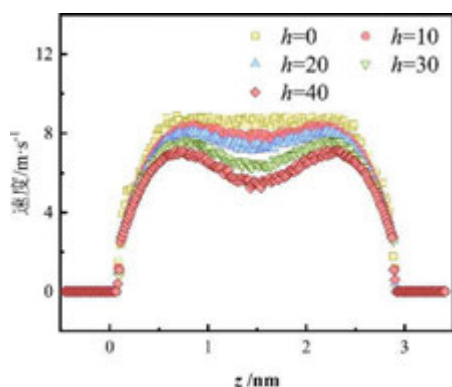


图 8 不同表面电荷密度下高分子流速与
高分子质心所处位置

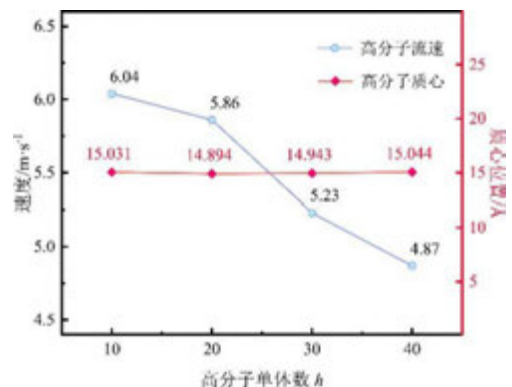
3 高分子溶液电渗流的影响因素

3.1 聚合度对高分子溶液电渗流的影响

由前一节的讨论可知，加入高分子会对电渗流中心起到较为明显的拖拽作用，从而抑制电渗流中心处的流动。本节为了探究不同聚合度的高分子溶液对电渗流的影响，在 Case 3 的负电壁面条件下，维持表面电荷密度为 $-0.1573 \text{ C} \cdot \text{m}^{-2}$ ，投入具有不同单体数 h 的 FENE 高分子。图 9 分别为不同单体数下高分子溶液中水分子的流动速度剖面情况、高分子的流速与质心所处位置。



(a) 高分子溶液内水分子流速分布



(b) 高分子流速和高分子质心所在位置

图 9 不同聚合度下高分子溶液流动情况

由图 9 可知，增加高分子的聚合度不会显著地改变高分子在电渗流溶液中的质心位置，这是由于模型中高分子不带电，不受到静电力的作用。随着单体数的上升，高分子对电渗流的中心拖拽作用变强，自身流动速度有一定程度的减弱。这是因为随着单体数的上升，高分子各单体和溶液中其他粒子的相互作用变强，导致其对其他粒子的流动起到抑制作用；同时随着高分子的质量变大，伴随着其余粒子流动时需要的动能变高，这也进一步限制了中心处的溶液流动。

3.2 壁面作用对高分子溶液电渗流的影响

在加入 FENE 高分子后，由于高分子本身不带电，与两端壁面粒子间不存在静电力

作用，因此高分子在电渗流过程中基本处于流道中心。实际上，流道壁面可能会对高分子有较强的吸附性，为了探究不同吸附强度下高分子溶液的电渗流情况，维持表面电荷密度为 $-0.1573 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$ ，其余参数与 Case 4 中一致，仅改变高分子和壁面粒子之间的势阱常数 ω_{wall} 进行模拟探究。

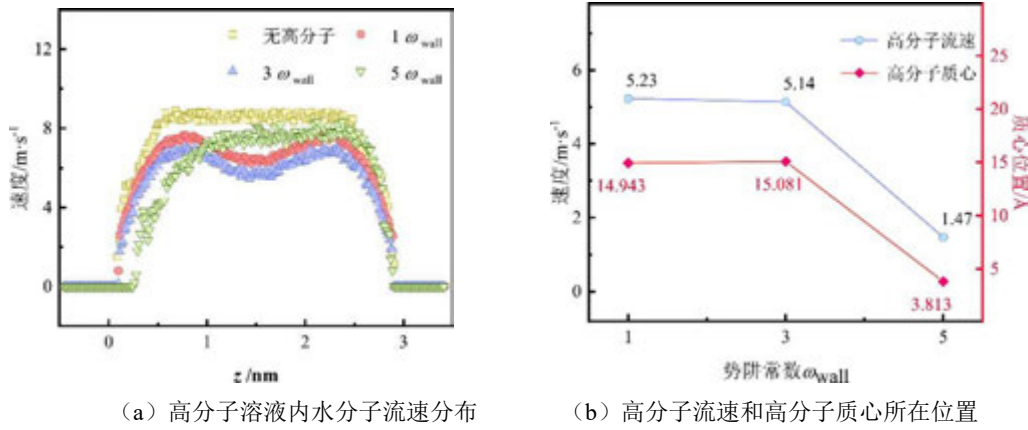


图 10 不同壁面作用强度下高分子溶液流动情况

图 10 示出了不同势阱常数 ω_{wall} 下高分子溶液中水分子的流速剖面、高分子的平均流速与质心位置。从图中可以看出，当高分子和壁面粒子之间的势阱常数 ω_{wall} 增加到原来的 3 倍时，高分子质心位于 15.081 \AA 处，仍处于流道中心的位置，溶液的流动速度和高分子的流速均略微下降。这是由于高分子所处位置距离壁面较远，受到的非静电作用随着势阱常数的增大变化不明显。但是随着势阱常数 ω_{wall} 进一步增加到原来的 5 倍时，壁面对高分子产生了强烈的吸附作用，此时高分子的质心位于 3.813 \AA 处，已经偏离流道中心，同时高分子流速下降为 $1.47 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。此时，溶液流速分布的对称性破缺，与低壁面作用强度相比，在距离其中一端壁面更远处产生流动，此时速度滑移面向溶液中心偏移。

4 结 论

本文应用分子动力学模拟研究了纳米通道内高分子+NaCl 溶液电渗流，得出以下主要结论：

- 1) 在受限纳米通道内，水分子、 Na^+ 离子和 Cl^- 离子浓度在壁面附近呈阻尼振荡形式分布，且各粒子的波峰和波谷依次交替出现。随着壁面表面电荷密度的增加，电渗流的流速剖面从抛物线型变化为柱塞状，最后发展成“W”形。
- 2) 高分子本身不带电荷时，仅受到分子间作用力的影响，在加入高分子后溶液内的水分子和离子分布情况以及流速剖面基本不变。
- 3) 当壁面与高分子作用力较小时，高分子处于流道中心，通过范德华力为对其他粒子产生拖拽效应，从而在流道中心对电渗流产生抑制作用；而当高分子和壁面作用增强时，高分子会被吸附在壁面附近，造成速度滑移平面向通道中心偏移。
- 4) 当高分子聚合度上升时，高分子与其他粒子间作用力增强，同时流动需要更多的能量，导致高分子对电渗流的拖拽作用增强。

参考文献

- [1] Angelova A, Angejov B, Lesieur S, et al. Dynamic control of nanofluidic channels in protein drug delivery vehicles[J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2008, 18(1): 41--45.
- [2] Plumper O, Botan A, Los C, et al. Fluid-driven metamorphism of the continental crust governed by nanoscale fluid flow[J]. *Nature Geoscience*, 2017, 10(9): 685--690.
- [3] Ramsey RS, Ramsey JM. Generating electrospray from microchip devices using electroosmotic pumping[J]. *Analytical Chemistry*, 1997, 69(6): 1174--1178.
- [4] Stone HA, Stroock AD, Ajdari A. Engineering flows in small devices: Microfluidics toward a lab-on-a-chip[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2004, 36: 381--411.
- [5] Hossan MR, Dutta D, Islam N, et al. Electric field driven pumping in microfluidic device[J]. *Electrophoresis*, 2018, 39(5-6): 702--731.
- [6] Chang HC, Yeo LY. *Electrokinetically-driven microfluidics and nanofluidics*[J]. Cambridge University Press, 2008, 475: 544.
- [7] Cameselle C, Pena A. Enhanced electromigration and electro-osmosis for the remediation of an agricultural soil contaminated with multiple heavy metals[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, 104: 209--217.
- [8] Pham TD, Sillanpää M. Electrokinetic remediation of organic contamination[J]. *Environmental Technology Reviews*, 2015, 4(1): 103--117.
- [9] Berli CLA, Urteaga R. Asymmetric capillary filling of non-Newtonian power law fluids[J]. *Microfluidics and Nanofluidics*, 2014, 17(6): 1079--1084.
- [10] Dhar J, Ghosh U, Chakraborty S. Alterations in streaming potential in presence of time periodic pressure-driven flow of a power law fluid in narrow confinements with nonelectrostatic ion-ion interactions[J]. *Electrophoresis*, 2014, 35(5): 662--669.
- [11] Choi W, Yun S, Choi DS. Approximate solution for electroosmotic flow of power-law fluids in a planar microchannel with asymmetric electrochemical boundary conditions[J]. *Micromachines*, 2018, 9(6): 265.
- [12] Das S, Chakraborty S. Analytical solutions for velocity, temperature and concentration distribution in electroosmotic microchannel flows of a non-Newtonian bio-fluid[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 559(1): 15--24.
- [13] Zhao C, Yang C. An exact solution for electroosmosis of non-Newtonian fluids in microchannels[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2011, 166(17-18): 1076--1079.
- [14] Zhao C, Zholkovskij E, Masliyah JH, et al. Analysis of electroosmotic flow of power-law fluids in a slit microchannel[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 326(2): 503--510.
- [15] Choi DS, Yun S, Choi W. An exact solution for power-law fluids in a slit microchannel with different zeta potentials under electroosmotic forces[J]. *Micromachines*, 2018, 9(10): 504.
- [16] Shit GC, Mondal A, Sinha A, et al. Electro-osmotic flow of power-law fluid and heat transfer in a micro-channel with effects of Joule heating and thermal radiation[J]. *Physica a-Statistical Mechanics and Its Applications*, 2016, 462: 1040--1057.

-
- [17] Nekoubin N. Electroosmotic flow of power-law fluids in curved rectangular microchannel with high zeta potentials[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2018, 260: 54--68.
- [18] Qi C, Ng CO. Electroosmotic flow of a power-law fluid in a slit microchannel with gradually varying channel height and wall potential[J]. *European Journal of Mechanics B-Fluids*, 2015, 52: 160--168.
- [19] Zhao C, Yang C. Electro-osmotic mobility of non-Newtonian fluids[J]. *Biomechanics*, 2011, 5(1): 14110.
- [20] Martinez L, Bautista O, Escandon J, et al. Electroosmotic flow of a Phan-Thien-Tanner fluid in a wavy-wall microchannel[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 498: 7--19.
- [21] Bag N, Bhattacharyya S. Electroosmotic flow of a non-Newtonian fluid in a microchannel with heterogeneous surface potential[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2018, 259: 48-60.
- [22] Graham, D Michael. Fluid dynamics of dissolved polymer molecules in confined geometries[J]. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 2011, 43(1): 273--298.
- [23] Rouse PE, Sittel K. Viscoelastic properties of dilute polymer solutions[J]. *Journal of Applied Physics*, 1953, 24(6): 690--696.
- [24] Rouse PE. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1953, 21(7): 1272--1280.
- [25] Kremer K, Grest GS. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular - dynamics simulation[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1990, 92(8): 5057--5086.
- [26] Celebi AT, Beskok A. Molecular and continuum transport perspectives on electroosmotic slip flows[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(17): 9699--9709.
- [27] Storey BD, Bazant MZ. Effects of electrostatic correlations on electrokinetic phenomena[J]. *Physical Review E*, 2012, 86(5):056303.

停车间距及点火位置对氢泄漏扩散及燃爆特性影响的研究

高业凡, 叶芳*, 郭航, 陈浩

(传热强化与过程节能教育部重点实验室, 传热与能源利用北京市重点实验室,
北京工业大学环境与生命学部, 北京 100124)

(*: 通讯作者, Tel: 010-67391685-8002, Email: yefang@bjut.edu.cn)

摘要: 近年来, 在国家重视和相关政策的大力推动下, 产能高、可持续、无污染的氢燃料电池汽车进入我们的视野且备受青睐, 但氢燃料电池汽车的停车场景安全性问题仍是关注焦点。本文使用数值模拟方法研究了半封闭停车场内沿泄漏方向的停车间距对氢分布的影响及点火位置对氢气爆炸事故范围的影响。研究发现: 停车间距与可燃云团体积成正比, 停车场底部位置发生爆炸时对人员活动及车辆停放高度处的影响范围较停车场顶部位置发生爆炸时稍大。

关键词: 氢泄漏; 氢气爆炸; 氢安全, 数值模拟; 半封闭停车场

0 前言

近年来随着世界人口规模不断膨胀、经济发展和工业化进程的不断推进, 化石能源的消耗持续增长。实现人类能源利用与地球碳循环体系“碳中和”是破解世界能源问题的有效途径^[1]。氢能作为一种能够快速可再生和零排放的替代燃料, 常被称作 21 世纪的“终极能源”, 具有资源丰富, 能源转换效率高, 使用清洁等优点^[2]。氢燃料电池车辆得益于此, 优点众多, 如发动机燃烧效率高、运行平稳无噪声、运行零排放或低排放等^[3]。氢燃料电池乘用车及配套加氢站设施等迅猛发展, 但由于氢气逃逸性、易燃、易爆的特质会使氢气泄漏进而引发爆炸事故, 造成极大的生命财产危害^[4]。此外, 高密度氢气爆炸会产生爆轰效应, 造成大范围破坏。因此, 需要加强对氢气泄漏与爆炸的研究, 减少或最大程度地避免事故的发生, 确保氢能在新世纪的安全合理应用。

迄今, 研究人员开展了许多与氢燃料电池汽车氢泄漏相关的数值模拟研究, 氢气在空间内的泄漏扩散受多种因素的影响。胡中强^[5]建立了城市客车氢瓶舱模型, 对静止与匀速行驶时的氢气泄漏扩散情况进行了数值模拟计算, 得到了这两种工况下氢瓶舱内氢气可燃区域的浓度分布情况, 对于整车氢安全设计, 具有非常重要的意义。Li 等^[6]研究了横梁高度对四车车库中分别在全封闭和自然通风条件下氢扩散和分布行为的影响。张静^[7]等探究了泄漏速度和通风速度对车库内燃料电池汽车氢气扩散的影响。Papanikolaou 等^[8]分析了车库内氢气扩散和通风口的相关性。Hou 等^[9]基于长方体空间有限元模型模拟氢燃料电池公共汽车的氢气泄漏过程, 研究障碍物位置对无通风、自然通风和机械通风条件下氢气分散行为的影响。Xie 等^[10]研究了氢动力汽车加氢过程中的氢泄漏问题, 分析了泄漏和稀释过程中可燃气体云的形状、大小和分布。

此外, 许多学者对氢泄漏后发生爆炸的事故展开了研究, 张俊峰^[11]等以换气站内部作为研究对象, 分析了低压储氢装置数目、放置位置、泄压板设置和环境风速等对冲击波、爆炸强度及火焰传播行为的影响规律, 并对爆炸后果进行定量评估。张淑兴等^[12]研究了氢气爆炸冲击波对储氢间墙体的冲击波超压, 同时把墙体承受压力限值作为设计依据, 设计了密闭空间内多泄压孔的布置方案, 得到了爆炸超压曲线和最佳泄压设计方案。赵明斌等^[13]对不同泄漏方向以及泄漏位置对地下停车场发生泄漏后可能造成的超温超压进行了分析。李静

媛等^[14]研究了上海世博加氢站内障碍物区域的拥挤程度和环境风速对高压储氢气瓶发生泄漏并引发爆炸事故的影响规律。Kim 等^[15]以韩国商业运营的加氢站三位真实几何模型为原型,对氢泄漏射流的扩散行为进行了数值模拟并探究了爆炸超压的分布特征、爆炸方向性。姜楠等^[16]以大型反应器为研究对象,对循环氢气管道泄漏后的爆炸事故进行了分析。商铭恒^[17]分析实际加氢站工程,得到了加氢站内初始浓度、泄压口面积、泄压口形状和环境温度对氢气爆炸产生的最高超压和最高温度的影响。这些研究对确定事故影响范围以及提出合理的改进措施提供了参考。

目前,有关于氢燃料电池车辆停放场景下的氢气泄漏的研究多集中于小型私人车库,在半封闭大型停车场内的研究较少,且对于半封闭大型停车场内氢气泄漏后发生爆炸的研究更为稀少。本文针对于半封闭停车场展开研究,考虑停车间距对氢泄漏后在空间内分布的影响及不同的点火位置对氢气爆炸事故演化过程的影响。

1 数值计算模型

1.1 控制方程

当氢气压力高于 10-20 MPa 时,理想气体状态方程已不再适用。为了考虑高压气体对理想气体的偏离,Abel-Noble 建立起形式简单的氢气状态方程,如式(1),该式精度较高,受到广泛应用。Molkov 等人^[18]基于 Abel-Noble 氢气状态方程以及质量和能量守恒方程推导得出了如下高压氢气亚膨胀射流的质量流量计算方法。

气瓶容积 v_0 可由以下公式计算得到:

$$v_0 = \frac{bp_0 + R_g T_0}{p_0} \quad (1)$$

式中, p_0 为气瓶压力, Mpa;

T_0 为气瓶内温度, K;

b 为剩余容量系数, $b = 7.69 \times 10^{-3}$;

R_g 为氢气常数, $R_g = 4124.24 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。

气瓶内氢气密度 ρ_0 可由下式计算得到:

$$\rho_0 = \frac{1}{v_0} = \frac{p_0}{bp_0 + R_g T_0} \quad (2)$$

由质量守恒方程和能量守恒方程可进一步得到,真实泄漏口处氢气压力 p_1 为:

$$\left(\frac{\rho_0}{1 - b\rho_0} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{\rho_1}{1 - b\rho_1} \right) \left[1 + \frac{\gamma-1}{2(1-\rho_1)^2} \right] \quad (3)$$

$$\frac{T_0}{T_1} = 1 + \frac{\gamma-1}{2(1-b\rho_1)^2} \quad (4)$$

$$p_1 = \frac{R_g \rho_1 T_1}{1 - b \rho_1} \quad (5)$$

式中， γ 为绝热指数，对于氢气一般取 $\gamma = 1.407$ 。

ρ_1 为真实泄漏口处氢气密度， kg/m^3 ；

T_1 为真实泄漏口处氢气温， K ；

p_1 为真实泄漏口处氢气压力， Pa 。

按照 Abel-Noble 氢气状态方程可得真实泄漏口处的氢气密度为：

$$\rho_1 = \frac{p_1}{b p_1 + R_g T_1} \quad (6)$$

真实泄漏口处氢气速度 u_1 为：

$$u_1 = \sqrt{\frac{\gamma p_1}{\rho_1 (1 - b \rho_1)}} \quad (7)$$

因此，高压氢气亚膨胀射流泄漏的真实泄露口处的质量泄漏流量为：

$$q_1 = \rho_1 u_1 A_1 = \frac{1}{4} \pi d_1^2 \rho_1 u_1 \quad (8)$$

式中， d_1 为泄漏孔直径， m 。

由 Birch1984 模型^[19]假设经过虚喷管出口处时的气流压力和温度与环境大气的压力 p_∞

和温度 T_∞ 相同，即 $p_2 = p_\infty, T_2 = T_\infty$ 。虚喷管出口处的气体流量与实际泄漏口处的流量相同。

可以得到虚喷管直径：

$$\frac{1}{4} \pi d_1^2 \rho_1 u_1 = \frac{1}{4} \pi d_2^2 \rho_\infty u_\infty \quad (9)$$

$$d_1^2 \rho_1 u_1 = d_2^2 \rho_\infty u_\infty \quad (10)$$

$$\left(\frac{d_2}{d_1} \right)^2 = \frac{\rho_1 u_1}{\rho_\infty u_\infty} \quad (11)$$

$$d_2 = d_1 \cdot \sqrt{\frac{\rho_1 u_1}{\rho_\infty u_\infty}} \quad (12)$$

式中， ρ_∞ 为环境温度下氢气的密度：

$$\rho_\infty = \frac{p_2}{R_{H_2} T_2} \quad (13)$$

u_∞ 为环境温度下的当地声速：

$$u_{\infty} = \sqrt{\gamma R_{H_2} T_2} \quad (14)$$

1.2 几何模型

本文模型以北京某商场大型地下停车场为参考进行简化,选用停车间距不同的两种模型,如图 1(a)、(b)所示。考虑到氢气在停车场内发生泄漏扩散后危险程度可能较高的位置及氢气发生泄漏对泄漏方向存在的车辆及相邻车辆的影响,设置如图 1(a)、(b)的停放位置。此外,考虑到本文的主要研究内容是氢气由泄漏口发生泄漏后在停车场内部空间的扩散过程,不涉及氢气在车辆内部管道及各种阀内的流动情况,因此不需要考虑车辆的复杂结构,将整个车辆简化成一个长方体即可。这样的简化可以大大降低模拟的难度和计算的复杂性,从而提高分析的效率和精度。该模型共设置 48 个停车位,四个进出口,在每两个对向进出口中间是宽为 4m 的行车通道,进出口高度为 2.8m,停车场尺寸为长 34.4m,宽 31.2m,高 4.8m。

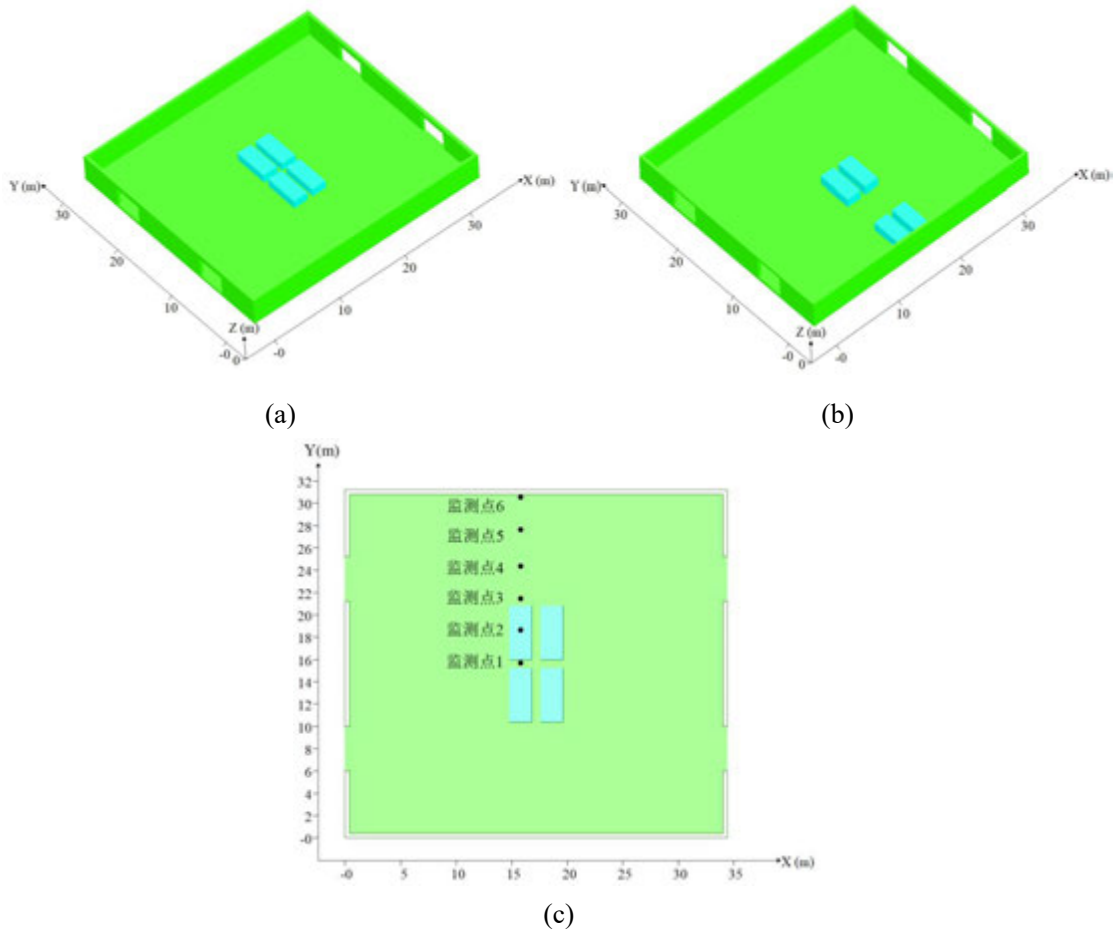


图 1 几何模型: (a)情况 1 的停车场三维示意图(b)情况 2 的停车场三维示意图
(c)情况 1 的 X-Y 面俯视图及监测点示意图

实际上,燃料电池车辆发生泄漏事故时,泄漏位置有很多种可能,其中较为常见的泄漏位置是储氢罐附近的管道连接处及输氢管道沿路,因为这些部位承受着较大的压力和负荷,且长期处于车辆底部,易受到环境的损害和影响。因此,本文将泄漏点设置在车辆底部,两种情况均选择左下方车辆为发生泄漏的事故车辆,泄漏方向为+Y。表 1 为本文所设工况,情况 3 和情况 4 选用情况 1 的物理模型进行氢气泄漏后的发生爆炸的研究。为后续方便监测图 1(a)情况下发生爆炸事故后停车场内部压力的变化,沿泄漏方向设置 6 个监测点,其高度与点火位置高度一致,如图 1(c)所示。

表 1 工况设置

	情况 1	情况 2	情况 3	情况 4
泄漏位置	(15.8, 15.1, 0.9)	(15.8, 5.5, 0.9)	(15.8, 15.1, 0.9)	(15.8, 15.1, 0.9)
点火时间	无	无	5s	5s
点火位置	无	无	(17, 15.8, 1)	(17, 15.8, 4.2)

氢气泄漏发生在车辆底部位置，车库底部泄漏口附近氢气浓度较高，且由于地面 1m 处是人员流动密集的高度，大量的人员流动会激起空气的扰动，从而使氢气和空气混合得更加均匀，并且人员流动会增加人与人之间或者人与车辆之间接触的机会，此高度处更易因摩擦产生静电。此外，氢气持续泄漏会导致氢气在车库顶部积聚，电线、灯具等电气设备常布置在车库顶部位置，在这些地方会因电路老化，或设备操作时引起电火花。因此车库底部和车库顶部是容易因氢气泄漏发生爆炸事故的位置。分别在这两个高度设置点火点，以比较点火位置对爆炸特性是否有影响。同时，点火位置选在情况 1 中所有车辆的中心位置。

本文采用网格工具 CASD 进行网格划分，如图 2（a）所示，为了保证计算的精确度和捕捉氢气泄漏产生的细节，因此对泄漏口附近区域进行局部加密，并顺滑过度到尺寸较大的边界区域，减小了网格数目，并能够缩短计算所需时间。本文共选用网格总数分别为 748548、1028224 和 1344512 的三套网格来开展网格独立性验证分析。在泄漏口附近设置监测点，各套网格下监测点处氢气浓度变化曲线如图 2（b）所示。结果发现，三套网格模拟结果基本一致，网格数的增加对计算结果没有显著影响，由此认为网格数量对模拟结果没有影响。因此，为了节省计算时间及成本，我们选网格 2 进行后续分析。本文已与氢气爆炸的相关实验^[20]进行验证，计算误差保持在 20%以内，表明本文计算模型的可靠性。

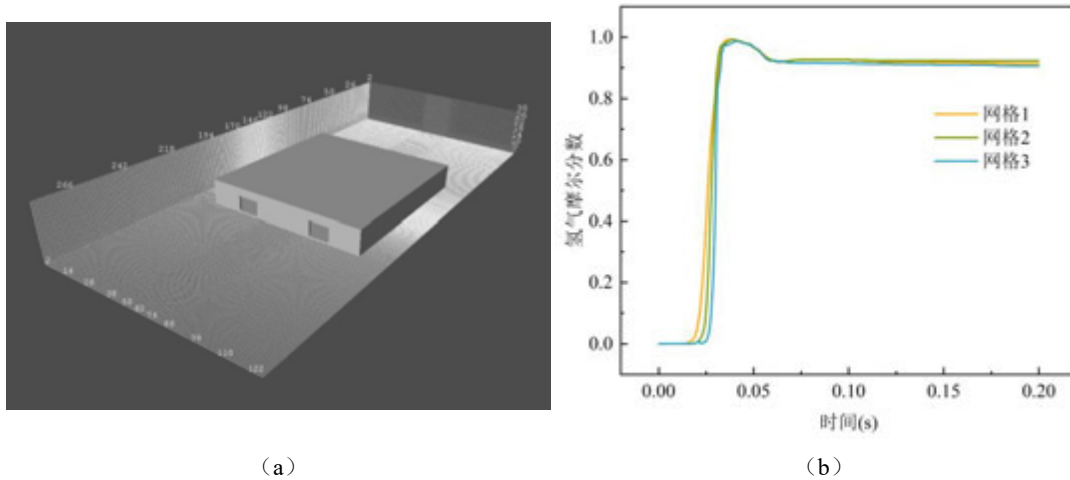


图 2 网格信息：（a）网格示意（b）网格无关性验证

本文模拟工作中设定环境温度为 300 K，环境为静风条件，假设泄漏孔的直径为 2.8 cm，储罐压力为 35 MPa。使用虚喷管模型简化后，由式(12)计算可得泄漏口的等效直径为 20cm，选用质量流量入口作为泄漏口边界条件，数值为 3.39kg/s，总模拟时长为定量持续泄漏 5s。本文采用全三维计算流体力学软件进行模拟，对于泄漏过程的计算采用瞬态模拟，湍流模型选用标准 $k-\varepsilon$ 模型，使用 SIMPLE 数值求解算法进行计算。

2 结果与讨论

2.1 停车间距对可燃域的影响

图 3 和图 4 展示了情况 1 和情况 2 两个视角下(侧视图和俯视图)的氢摩尔分数分布图，对其进行综合分析，发现氢气射流受到沿泄漏方向的汽车的阻挡，使得氢气射流在撞击车辆后产生分流，一部分氢气流经车底喷出，而另一部分氢气向车库顶部及车辆四周扩散。由图 3（a）、（b）、（c）和图 4（a）、（b）、（c）看出，向车库顶部流动的氢气在与空气密

度差产生的浮力作用下不断上浮,到达车库顶部后由中心高浓度区域以放射状沿着顶部向外扩散,并最终与流经车底部的氢气云团发生汇聚,随后继续在整个停车场内继续扩散。由图 3 (d)、(e)、(f)和图 4 (d)、(e)、(f)可以看出,沿 Y 方向,氢气呈现较强的聚集性,向两侧扩散形成的氢气云团发生分散,未形成稳定又连续的气团,脱离后的气团逐渐向四周壁面移动。这是由于左右两侧的车库进出口为氢气的扩散提供了流动出口,增强了气体扰动性。整体上,氢气从泄漏口流出后,停车场内其余车辆对氢气扩散过程的阻碍作用相同,所以情况 1 和情况 2 的氢气扩散路径基本一致。

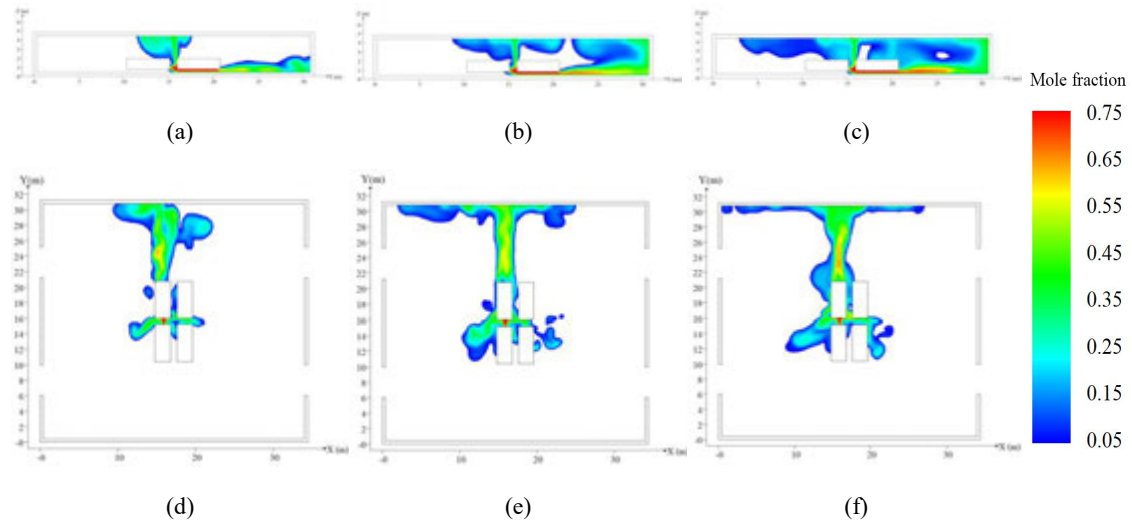


图 3 情况 1 的氢摩尔分数变化图: (a)Y-Z 面, $X=15.8$, 1s; (b)Y-Z 面, $X=15.8$, 3s; (c)Y-Z 面, $X=15.8$, 5s; (d)X-Y 面, $Z=1m$, 1s; (e)X-Y 面, $Z=1m$, 3s; (f)X-Y 面, $Z=1m$, 5s

受到车辆间距的影响,情况 1 和情况 2 的扩散也有所不同。比较图 3 和图 4 (d)、(e)、(f)可以看出,情况 1 中氢气在车辆间聚集程度高,车辆间氢气浓度较大,危险性较高,情况 2 中氢气在车辆间聚集程度低,浓度小,仅对沿着泄漏方向的车辆影响较大,对垂直于泄漏方向上(x 轴方向)的车辆几乎没有影响。比较图 3 (a)、(b)、(c)和图 4 (a)、(b)、(c)发现,情况 1 中流经车底部的氢气浓度极高,而情况 2 中车辆底部的浓度有所下降。因此情况 1 的停车场底部整体浓度更高,一旦点燃,爆炸强度将会更大,人员和车辆的受损程度也会更大。

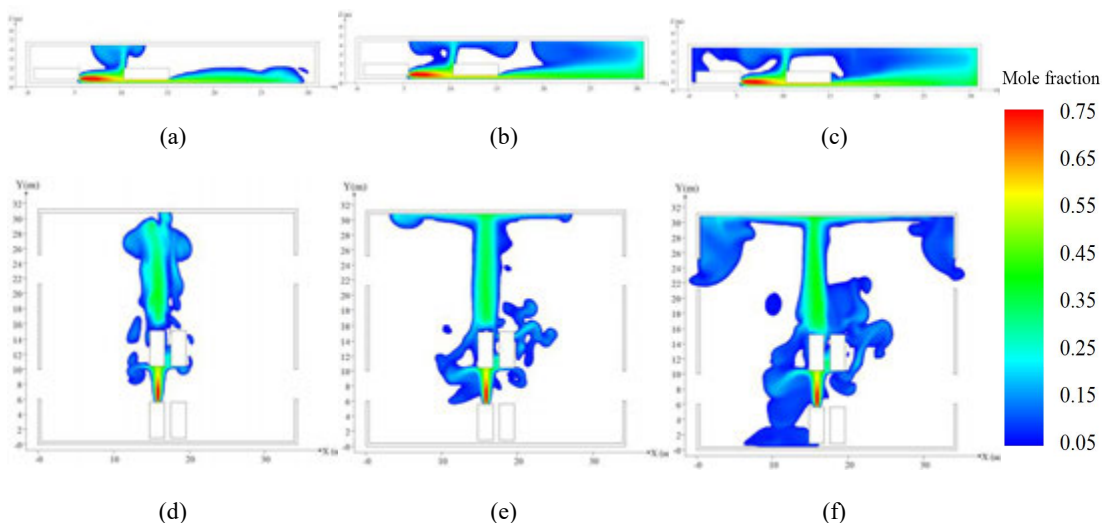


图 4 情况 2 的氢摩尔分数变化图: (a)Y-Z, $X=15.8$, 1s; (b)Y-Z 面, $X=15.8$, 3s; (c)Y-Z 面, $X=15.8$, 5s; (d)X-Y 面, $Z=1m$, 1s; (e)X-Y 面, $Z=1m$, 3s; (f)X-Y 面, $Z=1m$, 5s

比较图 3 (c)、(f) 和图 4 (c)、(f) 可以看出，氢气泄漏 5s 后情况 1 的可燃域范围更小。情况 1 的氢气从泄漏口喷出后随即受到车辆的阻碍，初始动能受损，形成滞止区，氢气的扩散减缓。且由于情况 2 中车辆中间隔有一条行车道，Y 方向车辆间距较大，氢气泄漏后不仅可以观察到较为完整的射流结构，还会使得气体更容易向四周扩散。因此，情况 2 的可燃域分布更广，发生爆炸的可能性更大。

当氢气浓度在 4%-75% 之间时，遇到点火源会发生爆炸或燃烧，所以常取可燃极限作为参考，来研究氢泄漏事故的危险性。图 5 为可燃云团体积，整个停车场的体积约为 4100m^3 ，情况 2 的可燃云团体积能够占到整个空间的 44%，比情况 1 多大约 15%。一旦空间内有火源出现，发生爆炸的概率将会更大。

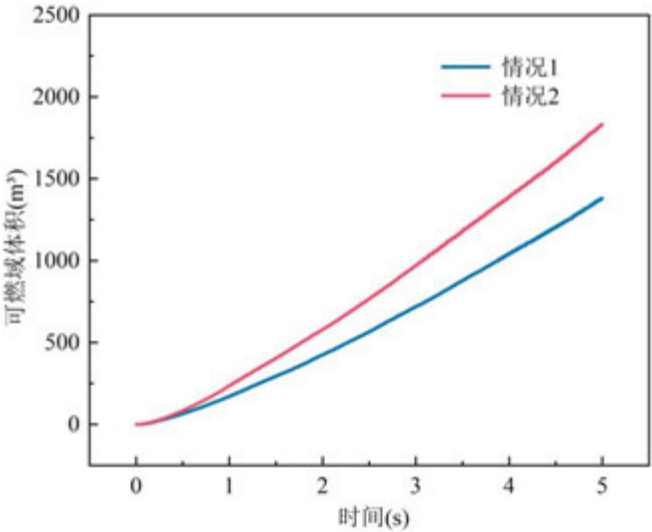
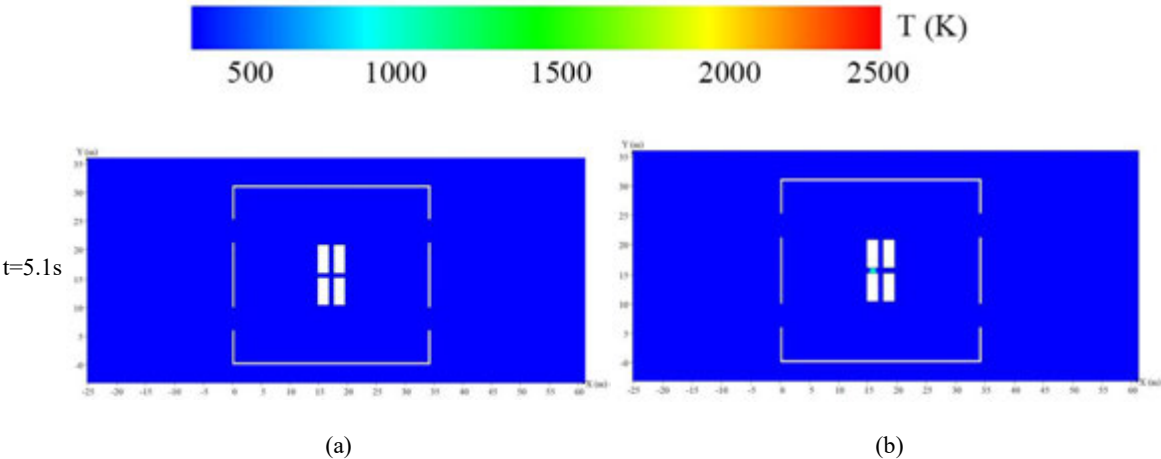


图 5 情况 1 和情况 2 的可燃云团体积曲线图

可以从图 5 中看出情况 1 的可燃云团体积明显小于情况 2，结合之间的分析，这是由于近距离障碍物的阻挡导致初始动能严重受损，加之后续扩散过程中仍会受到其他障碍物的阻挡，扩散路径较情况 2 更为复杂。

2.2 氢燃爆的事故演化



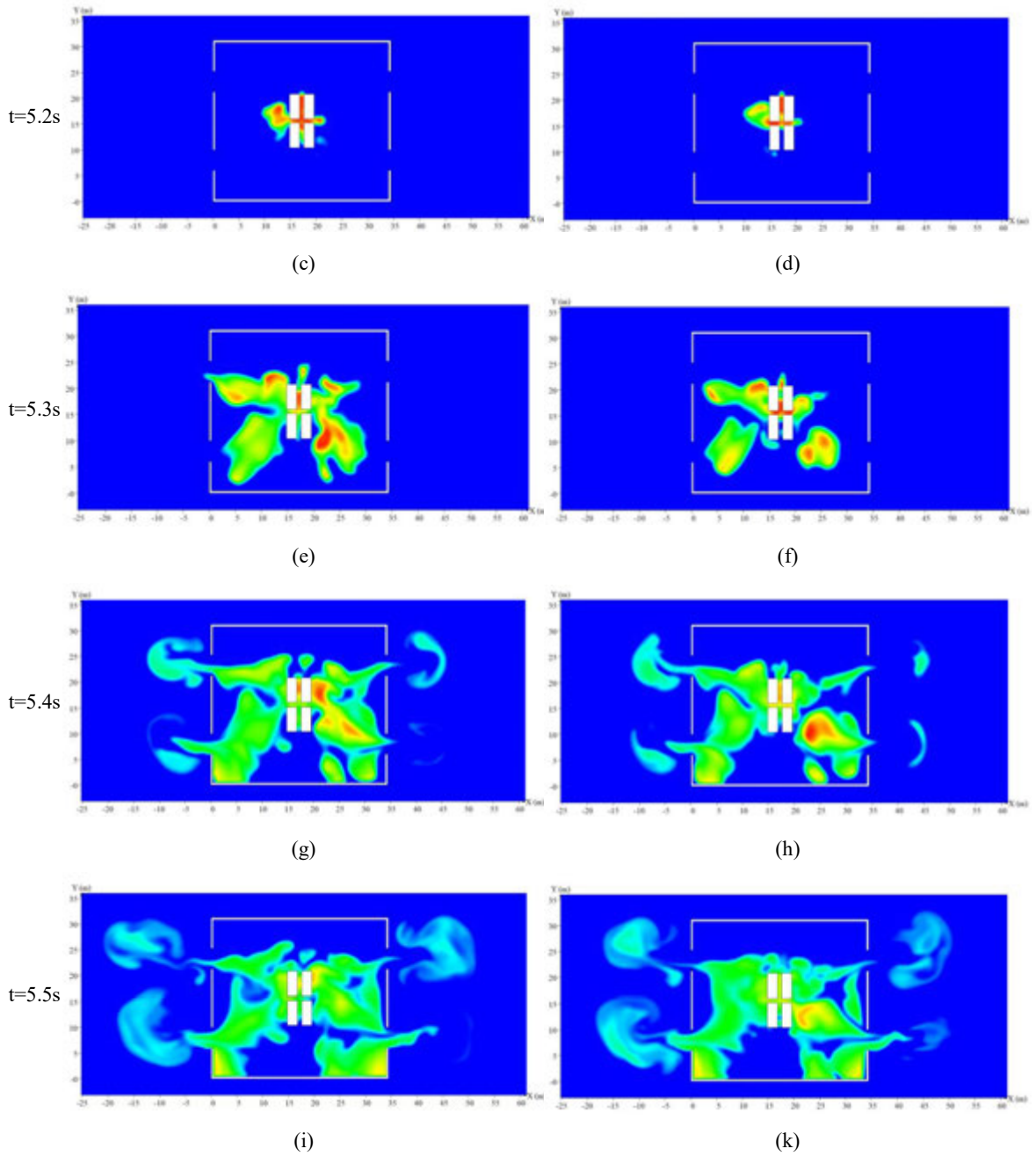


图6 情况3和情况4在1m高度处的火焰发展示意图

图6为情况3和情况4在高度为1m处的火焰发展对比图，比较（a）、（b），情况4首先在车辆中间出现高温点，说明在天花板处发生爆炸时，爆炸传播地更快。当温度大于1300k时，我们可以将其视为可见火焰。随着可见火焰的传播，由于燃烧产物的膨胀，在火焰四周产生了流动^[21]，进一步促进的火焰范围的扩大。5.2秒时，情况3车辆间隙及周围几乎全部处在高温区，情况4的高温区面积稍小于情况3，但两者都处于危险性极高的状态。5.3s时，爆炸发展到最强，情况3和情况4均出现多个高温区域，以火团的形式向进出口外部方向延伸。5.4s时高温区减少，出现在车辆中间和右侧，同时还可以观察到有火焰从出口发展到停车场外部，且左侧火焰多余右侧。这是由泄漏点位于停车场中间偏左位置，泄漏产生的氢气云团分布不均，左侧氢气略多余右侧所导致的。5.5s时，外部火焰变得更多，内部温度下降明显，但整个停车场内温度仍然较高，对人员和车辆的危害依然存在。因此，不论点火位置处于天花板处还是底部区域，在氢气发生爆炸时，短时间内整个停车场内的温度都

处于较高状态，此时爆炸强度大，危险性高。

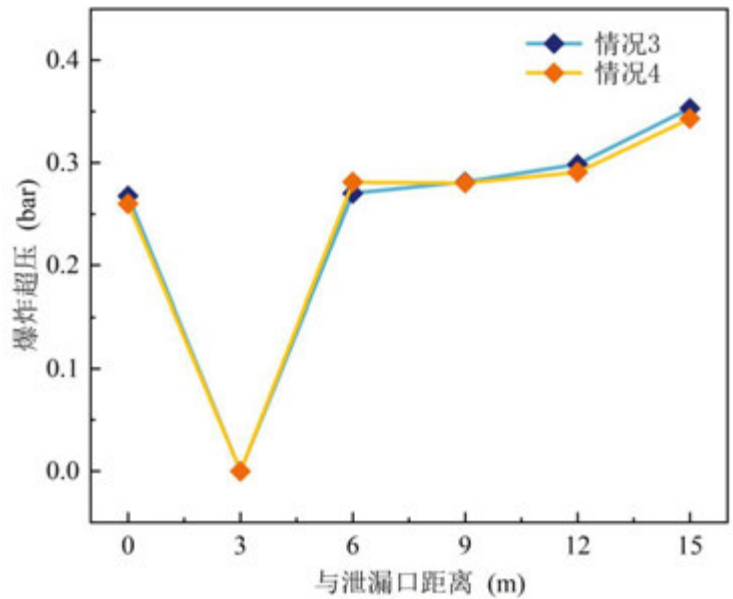


图7 情况3和情况4在监测点1-6位置爆炸超压峰值的比较

图7所示为情况3和情况4在监测点1-6处的爆炸超压峰值的变化曲线。由于距离泄漏口3m处的监测点2位置有障碍物存在，所以此处检测到的压力为0。由图7可以看出，距离泄漏口较远的位置具有较高的超压峰值。这是由于氢气团撞击墙壁后在短时间内与火焰接触发生反应产生了冲击波，并进一步影响了周围的未发生燃烧反应的气体，使得冲击波进一步增强。因此，产生了更强烈的湍流，使燃烧更加剧烈，导致更高的爆炸超压^[22]。

3 结论

本文基于停车位置对停车场内的氢气扩散及点火位置对氢气意外爆炸过程产生的影响进行了综合分析，具体结论如下：

- (1) 氢气从泄漏口流出后，受到车辆的阻挡，氢气在整个停车场内部的扩散路径较为一致，与停车间距几乎没有关联性。
 - (2) 停车间距会使得可燃云的分布出现差异。停车间距较小，会使初始动能受损严重，不利于氢气的扩散，可燃云体积较小，并且氢气更易在车辆底部聚集。反之，停车间距较大时，氢气以射流状态发展，氢气扩散较快，可燃云体积更大。
 - (3) 从可燃域方面考虑，车辆间距更大的情况下可燃云团体积在整个停车场内占比车辆间距小的情况多约15%，意味着发生爆炸的概率可能会更大；然而从氢气浓度方面考虑，车辆间距小的情况下停车场底部的氢气浓度更高，一旦氢气被点燃，爆炸高温区更多，人员和车辆的受损程度也会随之增高。
 - (4) 泄漏发生5s后，停车场底部位置发生爆炸对人员活动及车辆停放高度处的影响范围较停车场顶部位置发生爆炸时稍大，爆炸超压峰值随着与泄漏口距离的增加而增加。
- 因此，在处理氢气泄漏事件时，要综合考虑多方面因素，采取适当的措施以最大程度地减少事故风险和损失。

参考文献

- [1] 王超,孙福全,许晔,丁明磊,黄宁.世界主要经济体氢能发展战略剖析与启示[J]. 世界科技研究与发展, 2022,44(05): 597-604.
- Wang C, Sun F Q, Xu Y, Ding M L, Huang N. Analysis and enlightenment of hydrogen development strategy of World's Major Economies[J]. WORLD SCI TECH R&D, 2022,44(05): 597-604.
- [2] 高新伟,安瑞超. 氢能产业发展情况分析 & 政策建议[J]. 中国石化, 2022, 11: 42-45.
- Gao X W, An R C. Analysis of the development of hydrogen rnergy industry and policy suggestions[J]. Sinopec, 2022, 11: 42-45.
- [3] 丁莉丽,车用氢能产业链安全事故分析及防范探讨[J]. 安全、健康和环境, 2021, 21(9): 20-23.
- Ding L L. Analysis and prevention of safety accidents in the automotive hhydrogen energy industry Chain[J]. SAFETV HEALTH & NVIRONMENT, 2021, 21(9): 20-23.
- [4] Yanez J, Kuznetsov M, Souto-Iglesias A. An analysis of the hydrogen explosion in the Fukushima-Daiichi accident[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40: 8261-8280.
- [5] 胡中强,邓亚东,李景利,冉渊.燃料电池城市客车氢气泄漏扩散研究[J]. 数字制造科学,2019, 17(04): 271-275.
- Hu Z Q, Deng Y D, Li J L, Ran Y. Research on hydrogen leakage and diffusion of fuel cell city bus[J]. Digital Manufacturing Science, 2019, 17(04): 271-275.
- [6] Li Y H, Jiang J C, Yu Y, Zhang Q W. Numerical simulation of dispersion and distribution behaviors of hydrogen leakage in the garage with a crossbeam[J]. SIMULATION,2019, 95(12): 1229-1238.
- [7] 张静,黄玉玺,张巍,郭万年,李龙龙.车库燃料汽车氢气泄漏模拟与分析[J]. 太原理工大学学报, 2022,53(06):1068-1075.
- Zhang J, Huang Y X, Zhang W, et al.Simulation and analysis of hydrogen leakage in garage fuel vehicles[J].Journal of Taiyuan University of technology, 2022,53(6): 1068-1075.
- [8] Papanikolaou E A E I, Venetsanos A G, Heitsch M, et al. HySafe SBEP-V20: Numerical studies of release experiments inside a naturally ventilated residential garage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(10): 4747-4757.
- [9] Hou X L, Lan H, Zhao Z M, et al. Effect of obstacle location on hydrogen dispersion in a hydrogen fuel cell bus with natural and mechanical ventilation[J]. Process Safety and Environmental Protection. 2023(171): 995-1008.
- [10] Xie L, Rong Y Y M, Chen J Y, et al. Impacts of wind conditions on hydrogen leakage during refilling hydrogen-powered vehicles[J]. Energy Storage and Saving.2023.
- [11] 张俊峰. 小型燃料电池车用低压储氢装置安全试验及泄漏爆炸模拟研究[D]. 浙江大学, 2016.
- Zhang J F. Safety test and simulation of leakage and explosion of low pressure hydrogen storage device for light-duty hydrogen fuel cell vehicles[D]. Zhejiang University, 2016.
- [12] 张淑兴,宋亚梅,刘世学.密闭空间泄漏氢气爆炸泄压分析[J]. 能源与节能, 2021(11): 8-10
- Zhang S X, Song Y M, Liu X S. Analysis on Explosion Pressure Relief of Leaked Hydrogen in Confined Space[J]. Energy and Energy Conservation, 2021(11): 8-10.
- [13] 赵明斌. 地下停车场内燃料电池汽车泄漏及爆炸事故的安全分析[D]. 山东大学, 2021.
- Zhao M B. Safety Analysis off hydrogen fuel Cell Vehicle Leakage and explosion Accident in An Underground Parking garage[D]. Shandong University, 2021.
- [14] 李静媛,赵永志,郑津洋. 加氢站高压氢气泄漏爆炸事故模拟及分析[J]. 浙江大学学报(工学版), 2015,49(07): 1389-1394.
- Li J Y, Zhao Y Z, Zheng J Y. Simulation and analysis on leakage and explosion of high pressure hydrogen in hydrogen refueling station[J].Journal of Zhejiang University(Engineering Science), 2015,49(07): 1389-1394.

- [15] Kim E, Park J , Cho J H, Moon I. Simulation of hydrogen leak and explosion for the safety design of hydrogen fueling station in Korea[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2013,38(3):1737-1743.
- [16] 姜楠,张琰,王璐,吕东.大型反应器顶部氢气泄漏爆炸事故模拟研究[J]. 石油化工安全环保技术, 2018,34(05): 34-36.
Jiang N, Zhang Y, Wang L, Lv D. Simulation study on hydrogen leakage and explosion accidents at the top of large reactors[J]. Petrochemical safety and environmental protection technology, 2018,34(05): 34-36.
- [17] 商铭恒. 加氢站氢气泄漏燃烧爆炸影响因素模拟分析[D]. 山东建筑大学, 2022.
Shang M H. Simulation analysis of influencing factors of hydrogen leakage combustion and explosion in Hydrogen station[D]. Shandong Jianzhu University, 2022.
- [18] MOLKOV V, Makarov D, BRAGIN M. Physics and modelling of under-expanded jets and hydrogen dispersion in atmosphere[J].Physics of extreme state of matter, 2009: 143-145.
- [19] Birch A D, Brown D R, Dodson M G, et al. The structure and concentration decay of high pressure jets of natural gas[J]. Combustion Science and Technology, 1984, 36(5-6): 249-261.
- [20] Zhang K, Du S F, Chen H, Wang J G, Zhang J Q, Guo Y, and Guo J. "Effect of Hydrogen Concentration on the Vented Explosion of Hydrogen – air Mixtures in a 5-m-long Duct." Process Safety and Environmental Protection 162 (2022): 978-86.
- [21] Ashley M. Coates, Donovan L. Mathias, Brian J. Cantwell. Numerical investigation of the effect of obstacle shape on deflagration to detonation transition in a hydrogen-air mixture[J]. 2019, 209: 278-290.
- [22] Zhang S H, Zhang Q. Effect of vent size on vented hydrogen-air explosion[J]. Hydrogen Energy.2018, 43(37): 17788-17799.

填充型复合材料导热性能的有限元模拟

宋可笛, 张浙豪, 丁玉栋, 朱恂, 程旻, 廖强

(重庆大学能源与动力工程学院, 重庆市 400044)

(Tel: 13886372896, Email: 489659542@qq.com)

摘要: 为研究复合材料在高填充量时的导热性能的影响因素, 本文构建了复合材料网状分布模型, 探讨了填料颗粒分布形式、填料和基体的种类和填料间接触面积对复合材料导热性能的影响。模拟结果表明, 网状分布模型比随机分布模型更符合实验值的变化趋势, 误差更小; 在较高填充量时, 填料颗粒的分布形式会显著影响复合材料的导热性能; 复合材料的导热性能用基体和填料的导热率呈线性关系; 填料颗粒间形成接触能够显著增强复合材料的导热性能。

关键词: 复合材料; 导热性能; 网格分布模型; 有限元模拟

0 前言

随着科学的发展和进步, 现代社会进入越来越智能化和数字化的时代, 人们对于高性能、高效率的追求推动着电子产品向着便携式、集成化和小型化发展^[1], 电子产品工作时大量热量在元件处积累, 为保障电子元件的安全工作并延长其使用寿命, 研究出高导热性的绝缘复合材料成为当前需要解决的关键问题。填充型聚合物基导热绝缘复合材料以高分子聚合物材料为基底填充高导热颗粒制备而成, 具有较高导热性能和良好的电绝缘性, 在电子领域具有广阔的应用前景, 得到了国内外学者广泛研究^[2,3]。

复合材料的热导率受到聚合物和填料的热导率、相对含量、形态、分布形式以及界面作用力等因素影响。由于影响复合材料导热性能的变量众多, 所以依靠实验数据和理论研究建立合适的导热模型, 进行有限元模拟分析, 能够节约大量的成本。田志红等^[4]建立了 AIN/EP 复合材料的随机分布导热模型, 发现复合材料导热性能随着填料填充量的增大而增强。童贞等^[5]建立了面心立方和紧密堆积的均匀分布单胞模型, 对比了两种导热模型中, 发现增加填料含量以及使填料之间相互接触是获得高导热性能复合材料的有效途径。Yu 等^[6]以交叉互联的空心管结构表示 3D-BN 网络, 采用有限元仿真方法研究了 BNNSs 三维连续网络的架构参数对复合材料导热性能的影响。Feng 等^[7]通过有限元分析, 建立了表达填料随机分布和三维互连结构的两种模型, 发现 3D 互联结构中的传热效率比随机分布结构中的传热效率更高。Xu 等^[8]对纯环氧树脂、随机分布的 BN (20 vol%) /EP 和 3D-BN (20 vol%) /EP 这 3 种高分子材料进行了模拟研究。结果表明三维网络填料的导热系数增加时, 复合材料的导热系数呈线性正增强, 而随机分布填料复合材料的导热系数变化很小。Pan 等^[9]采用有限元分析分别模拟三种骨架的热传导过程以及

三者对应的 EP 基复合材料导热性能。

目前复合材料导热性能的有限元模拟常使用均匀分布的面心或体心立方结构模型、颗粒随机分布模型或是针对特定体系建立的特殊结构模型。这三种常用模型中，特殊结构模型适用性低，只符合特定实验制备的复合材料；均匀分布模型和随机分布模型中关于颗粒分布形式的假设不仅限制了导热模型中填料颗粒的生成数量，而且模拟结果与实际制备的复合材料导热性能仅在低填充量情况下较为符合，在高填充量时出现较大偏差。所以针对填充型导热复合材料的有限元仿真还需要进行进一步地优化研究，建立颗粒分布更加合理、更符合实际情况的导热模型。本文建立了一种填料颗粒网状分布的导热模型，利用 Abaqus 有限元软件进行模拟，对颗粒空间分布方式、填料和聚合物导热率以及填料间接触面积对复合材料等效导热率的影响进行了研究。

1 建立模型

1.1 导热模型

由于实际复合材料中存在大量的填充颗粒，对其整体进行仿真计算是十分艰难的，因此常采用代表性体积元（RVE）法进行模拟。RVE 单元的体积相对于复合材料整体结构足够小，可以被当作连续体处理；而相对于填充颗粒的大小又足够大，能够存在合适数目的粒子以便表现出微观特征的非均质特性^[10]。RVE 单元的热导率可认为是整体复合材料的等效导热率，对这一类单元在负载下的热量传输进行仿真研究，能够得到代表复合材料整体导热性能的模拟结果。本文模型假设填料颗粒为质地均匀的球状粒子，传热方式仅考虑热传导，且忽略界面接触热阻的影响。

在实际情况中，当填料含量较高时，颗粒在复合材料内部紧密分布，往往会相邻接触或堆积，彼此间的热传递更强，形成导热网链。此时，运用文献报导中常用的随机序列吸附方法 RSA 方法不仅很难构建（>40Vol%）高填充含量的导热模型，颗粒随机分布、互不接触的分布形式也不能准确地描述复合材料的微观结构，从而使数值模拟值远远偏离实验值。因此本文进一步建立了一种颗粒网状分布的导热模型，以期望改善随机分布模型的这一缺陷。网状分布模型不同于随机分布随机填充颗粒，在建模时首先在立方体单胞中以最密堆积方式预先填充球形颗粒，再采用 Matlab 的随机函数在单胞区域内随机删除颗粒，直至填充量所需填充量。

颗粒随机分布模型和网状分布模型的示意图如图 1 和图 2 所示。

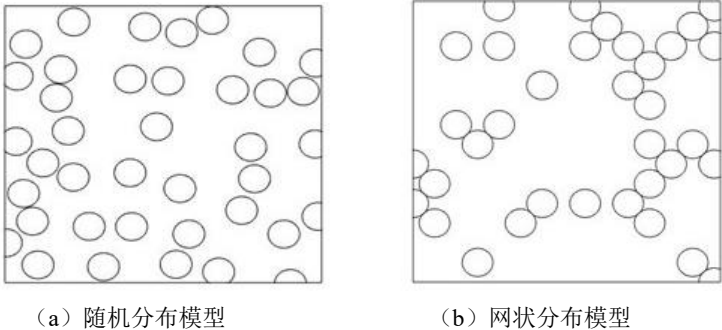


图 1 导热模型的 2D 示意图（10Vol%）

Fig.1 2D schematic of a thermal conductivity model(10Vol%)

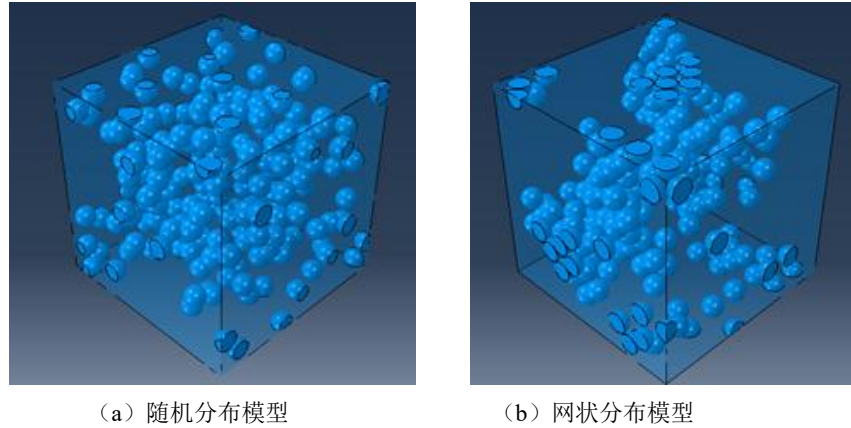


图 2 导热模型的 3D 示意图 (10Vol%)

Fig.2 3D schematic of a thermal conductivity model(10Vol%)

1.2 有限元数值模拟

宏观上复合材料可认为是将无数个 RVE 单元规律性组合，因此单个 RVE 的边界条件可视为宏观复合材料的边界条件施加的周期边界，RVE 模型模拟得到的导热率即为整体复合材料的等效导热率。图 3 为 RVE 立方体单元胞的边界条件示意图。箭头表示热流传递的方向。

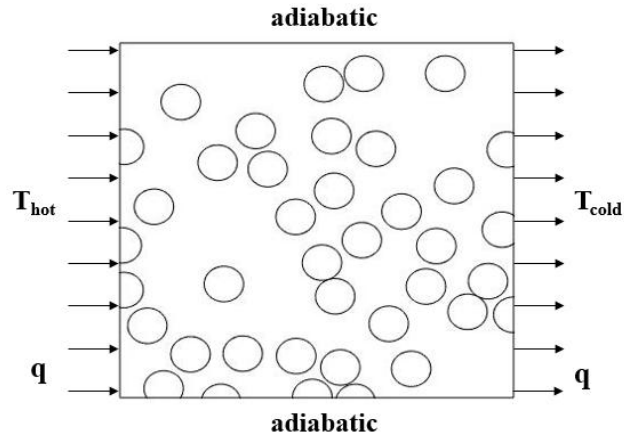


图 3 单位体积元传热简化模型

Fig.3 Simplified model of heat transfer per unit volume element

设立方体单胞的边长为 L ，上表面和下表面温度分别取 20°C 和 70°C 。其余四个面为绝热边界条件。由能量守恒定理和傅里叶定律可得到通过 RVE 的热流量 q 为：

$$q = \lambda A \frac{dT}{dz} = \lambda L \Delta T \quad (1)$$

式中， λ 为等效导热率； L 为 RVE 的边长； ΔT 为热传导方向上的温度差。

通过有限元模拟软件 Abaqus 仿真得到通过 RVE 导热模型的热流量 q ，最终可知复合材料的等效导热率 λ 为：

$$\lambda=\frac{q}{LAT} \tag{2}$$

2 模拟结果及分析

2.1 填料颗粒的分布形式对复合材料导热性能的影响

为了考察填料颗粒的空间分布形式对复合材料导热性能的影响^[11]，用氧化镁和聚乙烯制备了不同填充量下不同形貌的 MgO/PE 复合材料（氧化镁粒径为 15 μm ）。实验用水热反应法制备出一维棒状的氧化镁（R-MgO）、二维片状的氧化镁（F-MgO）、三维立方状形貌的氧化镁（C-MgO）的前驱体，再经过煅烧后得到不同形貌的氧化镁。按照所需配比将一定量的不同形貌的 MgO 和 PE 倒入无水乙醇中，磁力搅拌 30 min 使其混合均匀，过滤后将混合物放入真空干燥箱中，在 90℃ 下干燥 2 h。最后将干燥后的混合粉末放入热压模具中，用热压机热压成型，得到不同填料形貌的 PE/MgO 复合材料。利用随机分布导热模型和网状分布导热模型，进行不同填充量下的导热仿真模拟，将模拟结果与实验实测值进行对比分析，结果如图 4 所示。

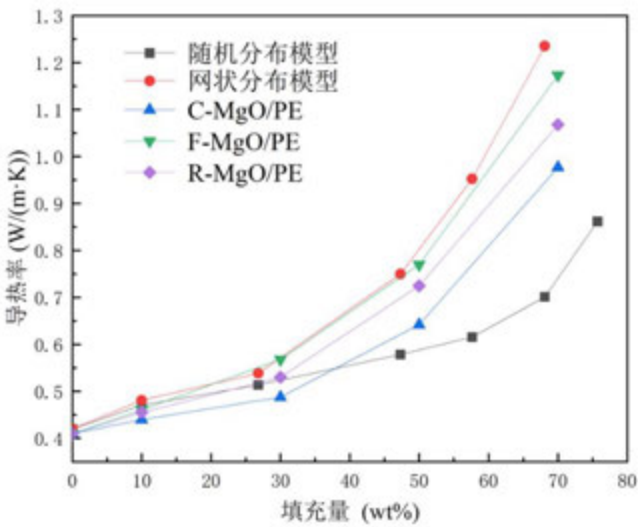


图 4 两种导热模型模拟值与实验值的对比

Fig.4 Comparison of the simulated and experimental values of the two thermal conductivity models

从图 4 中可以看到，两种导热模型模拟的等效导热率以及实验实测值的导热性都呈现在低填充量时随着填充量的提升而缓慢增长，在高填充量时快速增大的变化趋势。这是由于当填充量达到一定值后，颗粒间的距离逐渐减小，颗粒更容易产生接触形成更强烈的热传导作用，热量会随着这些热阻最小的网链路径传导，从而大幅提升整体的导热率。其中，网状分布模型中的填料颗粒因为本身生成时就是以彼此接触的网链结构分布，所以当填充量增大后，相较于随机分布模型能构成更多的高效导热通路，使复合材料的导热率快速增长。通过两种导热模型的对比，能够发现填料颗粒的空间分布形式对复合

材料导热性能的影响至关重要，人为设计体系中颗粒的分布形式促使复合材料内部填料颗粒形成导热通路是提高其导热性能的有效途径之一。

另外从图 4 中可以看到，在高填充量如 70 wt% 时，随机分布模型模拟值与三类复合材料实验值产生极大偏差，最小偏差 26.7%，最大偏差达到 38.9%，网状分布模型的偏差最小仅有 9.6%，最大为 30.1%；并且以填充量的增加对复合材料导热性能的提升幅度进行对比时，网状分布模型的偏差最大只有 20%，而随机分布模型的偏差始终在 56% 以上。由此验证了网状分布模型比传统的随机分布模型更适用于高填充量的复合材料导热性能模拟预测，能够有效地预测填充体系导热率的变化趋势达到导热性能仿真预测的目的。

2.2 基体种类对复合材料导热性能的影响

复合材料的导热性能受到诸多因素的影响，如填料粒径、填充量、形貌和分布形式等，其中填料和基体本身的导热率是最重要的影响因素。对于复合材料的基体而言，虽然大部分高分子聚合物的导热系数均很低 ($<0.5 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)，但不同聚合物的导热系数间仍存在差异。为了研究基底导热系数对复合材料导热性能的影响，采用四种常用的聚合物基体进行了导热模拟，分别是聚酰亚胺 PI ($\lambda_1=0.11 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、环氧树脂 EP ($\lambda_2=0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)、聚苯硫醚 PPS ($\lambda_3=0.3 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 和高密度聚乙烯 HDPE ($\lambda_4=0.41 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)。由模拟得到的导热系数如图 5 所示。由图可看出在不同填充量下，复合材料导热率随基体导热率增长的变化趋势基本都是一致的，呈线性增长。若基体导热率间相差数倍，相对应的复合材料导热性能也会相差数倍。

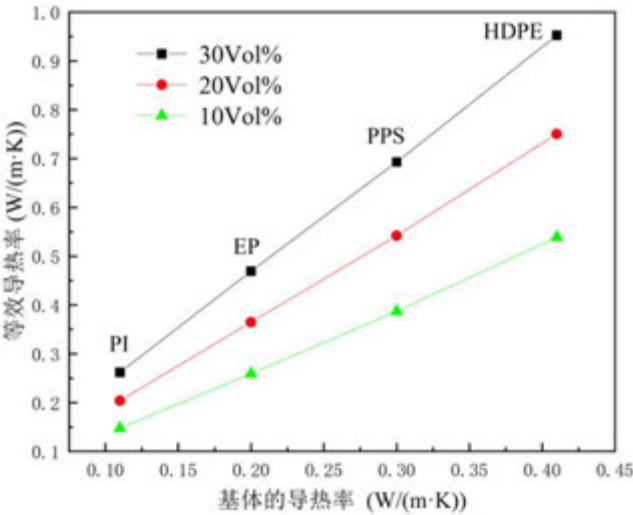


图 5 复合材料导热率与基体导热率的关系

Fig.5 The relationship between the thermal conductivity of the composite material and the thermal conductivity of the matrix

图 6 是不同基体下导热模型的同一截面热流分布，可以看到基体导热率高时整体的热流密度也会随之显著提高。由此可知，等效导热率与基体导热率呈线性关系的主要原因是热流在导热系数高的基体中传导效率比在导热性能差的基体中高，并且聚合物基体

构成了复合材料的主体框架结构，从而使不同基体间导热系数的成倍差异也会成倍的影响相应复合材料间的导热性能。因此制备高导热复合材料时，需尽量选择本身导热系数高的聚合物基体。

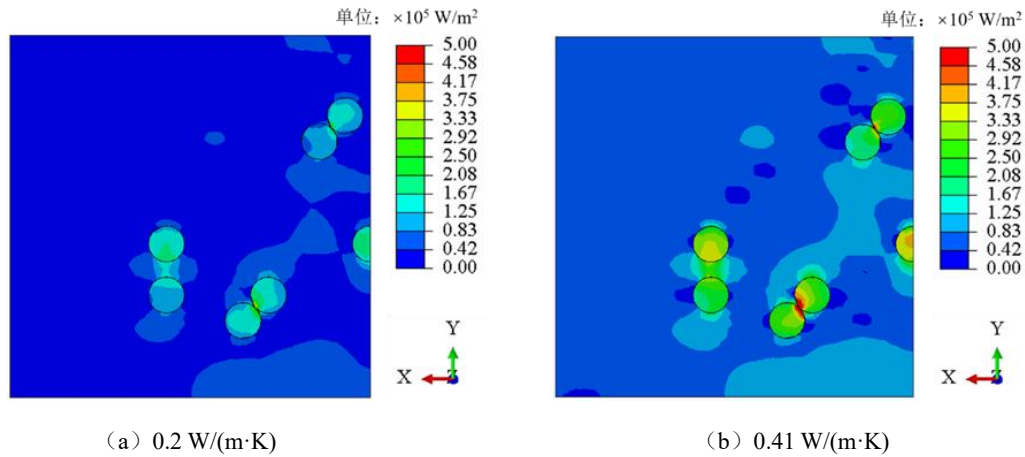


图 6 不同基体导热率下的热流分布

Fig.6 Heat flow distribution under different substrate thermal conductivity

2.3 填料种类对复合材料导热性能的影响

不同于基体较小的导热率差异，复合材料中填料的导热系数差别可以达到很大，不同填料间的导热系数差别可以达到数十、上百倍。为了研究填料导热率和复合材料等效导热率之间的影响关系，保持基体导热率和填料填充量不变，对填充不同导热系数填料的复合材料进行了模拟，模拟结果如图 7 所示。

由图 7 可看出，复合材料的导热系数随着填料导热率的增加而逐渐增加，并且这种增长趋势是先快速增长后逐渐缓慢，最终趋于一定值。这表明填料导热率的增长并不能持续提升复合材料的导热性能，单一依靠填料的高导热率来增强复合材料的导热性能是存在上限的，这个增长关系中存在一个临界值，当超出临界值后继续选用更高导热系数的填料对复合材料导热性能的增强效果已极弱。图 8 是不同填料导热率下的某截面热流分布，可以看到随着填料导热率的提升，填料颗粒内部以及附近的热流也有所增大，但是影响范围较小，基体中稀疏区域的热流变化小，即此时复合材料导热性能的提升主要依靠填料带动周围热量传递的增强。因此在实际制备复合材料选用填料时，需综合考虑高性能填料的高成本、所需要的填料填充量和对填料导热性能对复合材料导热性能的提升效果进行选择，以实现最大的性价比。

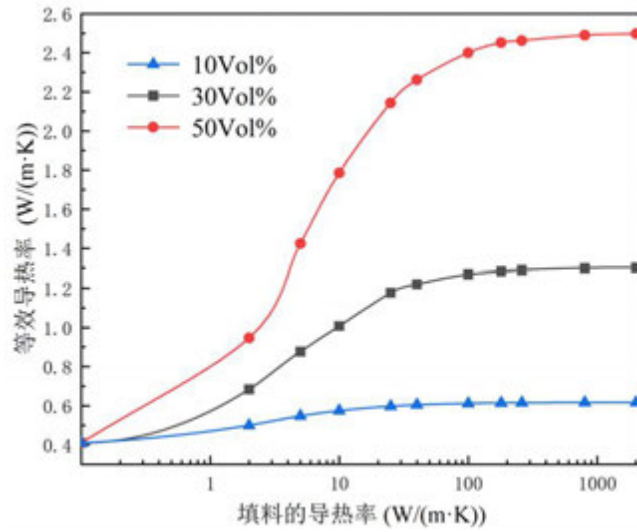


图 7 复合材料导热率与填料导热率的关系

Fig.7 The relationship between the thermal conductivity of the composite material and the thermal conductivity of the filler

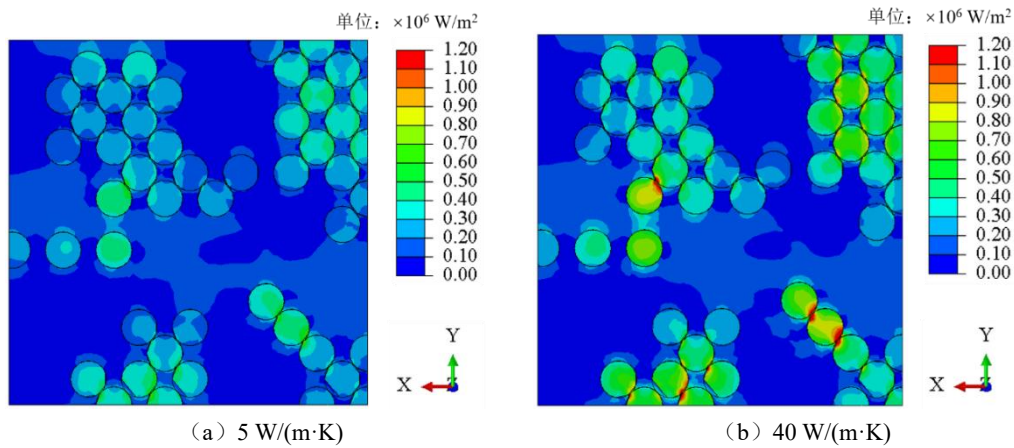


图 8 不同填料导热率下的热流分布

Fig.8 Heat flow distribution under different filler thermal conductivity

2.4 填料间接触面积对复合材料导热性能的影响

在实际制备的高分子导热复合材料中，随着填料颗粒含量的增加，颗粒彼此间往往会产生点接触或面接触，但大部分的导热模拟研究中均忽略颗粒接触的影响，将其假设为互不接触的分散颗粒，这一因素常导致高填充含量时模拟值变化趋势偏离实验值。为了研究接触面积对复合材料导热率的影响，在网状分布模型建模过程中使填料颗粒互相接触，引入接触面积变量进行模拟研究，得到复合材料导热性能与接触面积之间的关系，

模拟结果如图 9 所示。其中 ΔA 为相邻球体接触面的面积， A 为球体颗粒的表面积，以两者的比值 $\Delta A/A$ 作为接触面积变量。由图可看出在相同填充量下，不同填充量的复合材料的等效导热率随着接触面积的增长而快速增大。从图 10 的热流分布图中也可以看到无接触的颗粒相邻区域附近的热流密度较小；而以面接触的颗粒接触区域附近的热流密度极大。这表明等效热率随接触面积如此变化的主要原因是接触面积的增大使相邻颗粒构成传热效率更高的导热链，从而使热量更快速地通过，提升了复合材料的导热率。填充量越高，复合材料内部互相相邻的填料颗粒就越多，导热链也越多，接触面积的增大对导热链传热效率的提升就越明显，从而使高填充的复合材料导热性能提升效果更好。因此在实际制备复合材料时，从填料间的搭接方式方面进行改善也是提升其导热性能的有效途径之一。

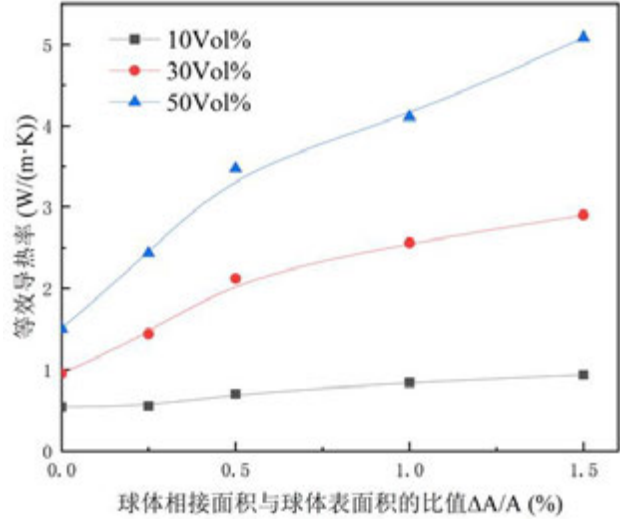


图 9 填料间接触面积对等效导热率的影响

Fig.9 Effect of contact area between fillers on equivalent thermal conductivity

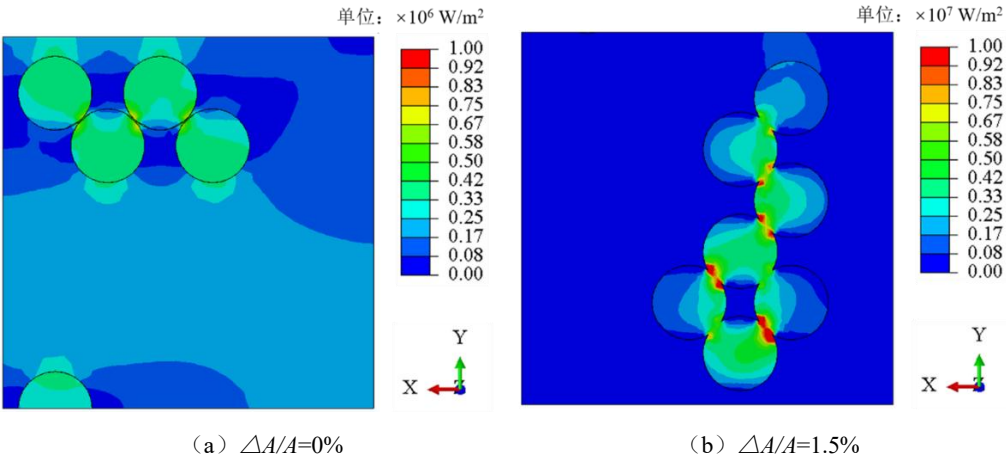


图 10 不同接触面积下的热流分布

Fig.10 Heat flow distribution at different contact areas

3 结 论

本文建立了一种新型的网状分布导热模型，将模型的模拟值和实验数据进行对比验证，确定了导热模型的正确性。另外通过有限元数值模拟对填料颗粒的空间分布、填料和基体的导热率以及填料间接触面积对复合材料导热性能的影响进行研究。结果表明：

①网状分布模型因为颗粒分布更接近于实际情况，其模拟结果相比于随机分布模型更为准确。②复合材料导热性能随填充量的提高而提高，在高填充量时，导热性能增强幅度更大。③复合材料的导热性能与基体的导热性能间呈线性关系，成倍提高基体的导热率使相应复合材料的导热性也能得到成倍提升。④复合材料导热性能随填料导热率的提升呈现出先快速增长后缓慢提升趋于定值的变化趋势，存在一个临界值。⑤填料颗粒间接触面积越大，填料颗粒之间能够构建更高效的导热链，使复合材料导热性能得到更大的提升。这些结果能为复合材料的制备提供导热性能预测以及为提升复合材料导热性能提供一定的指导依据。

参考文献

- [1] ZIQIANG H, YUNFEI Y, ZHIEN Z. Thermal management and temperature uniformity enhancement of electronic devices by micro heat sinks: A review[J]. *Energy*, 2021, 216: 119223.
- [2] JASMEE S, OMAR G, OTHAMAN S S C, et al. Interface thermal resistance and thermal conductivity of polymer composites at different types, shapes, and sizes of fillers: A review[J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(6): 2629-2652.
- [3] RUAN K, SHI X, GUO Y, et al. Interfacial thermal resistance in thermally conductive polymer composites: A review[J]. *Composites Communications*, 2020, 22: 100518.
- [4] 田志红, 范华乐, 张浩, 等. AlN 填充有机灌封硅橡胶导热性能的数值模拟[J]. *复合材料学报*, 2011, 28(03): 217-222.
TIAN Zhi-Hong, FAN Hua-Le, ZHANG Hao, et al. Numerical simulation of thermal conductivity of AlN-filled organic potting silicone rubber[J]. *AMCS*, 2011, 28(03): 217-2
- [5] 童贞, 刘梦, 鲍华. 高填充型复合材料的单胞模型有限元分析[J]. *工程热物理学报*, 2016, 37(03): 633-636.
Zhen Z, Liu Meng, Bao Hua. Finite element analysis of single-cell model of highly filled composites[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2016, 37(03): 633-636.
- [6] YU H, GUO P, QIN M, et al. Highly thermally conductive polymer composite enhanced by two-level adjustable boron nitride network with leaf venation structure[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 222: 109406.
- [7] YANCONG F, XIN C, YONGRUI L, et al. Comparison with Experiment, Model, and Simulation for Thermal Conductive Mechanism of Polymer Composites without Particle Network[J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2021, 222(19): 2100200.
- [8] XU X, HU R, CHEN M, et al. 3D boron nitride foam filled epoxy composites with significantly enhanced thermal conductivity by a facial and scalable approach[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 397: 125447.
- [9] PAN D, DONG J, YANG G, et al. Ice template method assists in obtaining carbonized cellulose/boron nitride aerogel with 3D spatial network structure to enhance the thermal conductivity and flame retardancy of epoxy-based composites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2021, 5(1): 58-70.
- [10] 宋绪鹏, 伍珈乐, 卞星明. 填充型高导热复合材料的有限元仿真研究[J]. *绝缘材料*, 2021, 54(02): 61-67.
SONG Xu-Peng, WU Jia-Le, BIAN Xing-Ming. Finite element simulation study of filled high thermal conductivity composites[J]. *Insulating Materials*, 2021, 54(02): 61-67.
- [11] JIALE W, XUPENG S, YANGZHI G, et al. Analysis of the heat conduction mechanism for Al₂O₃/silicone rubber composite material with FEM based on experiment observations[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 210: 108809.

缠绕式印刷板式换热器流动传热性能数值分析

张义飞¹，张双星¹，杜文静¹

(1 山东大学能源与动力工程学院，济南 250061)

(Tel:15903332573, Email: 202134531@mail.sdu.edu.cn)

摘要：印刷板式换热器(PCHE)作为一种高效紧凑的微通道换热器，在超临界二氧化碳(SCO₂)布雷顿循环中具有广阔应用前景。通过数值模拟分析了 SCO₂ 在缠绕式 PCHE 中的热工水力性能，结果表明：缠绕式排布流道连通处将转折流动变为垂直方向上的过渡，改善了流动性能。表面传热系数以及压降均随着转折角的增加而增加，随着周期流程的减小而增加。相比于非缠绕式流道，缠绕式流道受到的几何结构的影响更大。转折角越大且周期流程越短时，性能提升效果越明显。

关键词：超临界二氧化碳；印刷电路板式换热器；预冷器；数值模拟；流动；传热

0 前言

近年来，由于日益增长的能源需求和全球变暖问题，电力转换系统的效率变得越来越重要。超临界二氧化碳(SCO₂)布雷顿循环因结合了蒸汽朗肯循环和传统布雷顿循环的优点而受到广泛关注^[1]。其优势不仅在于循环效率的提高，而且设备更加紧凑，功率密度更高，可与煤炭、生物质、太阳能、核能等不同动力系统配套使用。SCO₂ 布雷顿循环中的换热器是最大的组成部分，对系统效率和紧凑性影响很大，且循环的温度和压力很高，对换热器提出了更高的要求。HEATRIC 公司首次制造的印刷电路板式换热器具有传热能力高、质量和尺寸小、易于制造、适应极端条件等优点^[2]，已成为 SCO₂ 布雷顿循环中最具应用前景的换热器。

PCHE 采用“化学刻蚀”在传热板表面加工多个水力直径为 0.5~2 mm 的流道，利用“真空扩散”焊接，形成冷热传热板交替布置的换热芯体^[3]。已有学者对 PCHE 多种通道进行了大量研究，包括直线形、Z 形、翼形、S 形等。其中，直线形和 Z 形通道由于综合性能较好，制造难度较低，在 PCHE 中最为常用^[4]。Lee 等^[5]对半圆形、矩形、梯形和圆形截面的 Z 形 PCHE 进行了有效性值、摩擦因子和换热表面积等性能的对比研究。结果表明，矩形通道的热性能最好，但水力性能最差，圆形通道的热性能最差。Ma 等^[6]研究了以氦为工作流体的 Z 形通道 PCHE 在 900℃ 的超高温堆中的热工水力性能。发现传热和压降随着转折角的增大而增大，其所提出的改善传热方法取决于操作条件。Yoon 等^[7]研究了不同形状通道下 PCHE 的流动和换热性能。结果表明，在湍流条件下运行的钠冷快堆中间换热器中，直线形 PCHE 表现出较好的热工水力性能。Meshram 等^[8]分析了 SCO₂ 布雷顿循环中的 PCHE 回热器，研究并比较了直线形和 Z 形通道的性能。发现

在 Z 形通道中使用较大的转折角和较小的节距可以获得更好的热力性能。Baik 等^[9]数值研究了正弦通道 PCHE 的传热性能以及振幅和周期的影响。结果表明，由于正弦通道 PCHE 的传热面积增加，因而具有更好的传热性能。徐哲等^[10]数值分析了 CO₂ 在 PCHE 中跨临界流动的热阻分布，指出 CO₂ 对流传热热阻占比最大，H₂O 对流传热热阻最小。

目前相关研究主要集中在 PCHE 应用于回热器时的性能，对于预冷器的研究较少，预冷器中 SCO₂ 被冷却至接近临界点状态，热物性的剧烈变化使其流动换热行为变得更加复杂^[11]。多数文献仅针对传统 PCHE 结构进行分析，有关强化传热结构的研究有待进一步补充。因此，本文采用数值计算的方法，旨在分析转折角和周期流程对缠绕式 PCHE 的影响，总结流动传热性能随入口温度的变化规律。本文研究可为 SCO₂ 冷却的理论研究和 PCHE 典型工程应用提供参考和借鉴。

1 数值模拟方法

1.1 物理模型

图 1 为物理模型示意图。在上下板之间引入一块过渡板，通过其上过渡孔的连通作用可使一种流体周期性地上下板流道中流动，改变传统 Z 形流道中两种流体平行流动模式，实现两种流体在三维空间中的缠绕式流动。冷侧流入 20℃ 的冷却水，流量恒为 1.75g/s。热侧流入 100℃ 的 SCO₂。边界条件采用质量流量入口、压力出口，上下、左右表面各设置一对周期性边界条件。

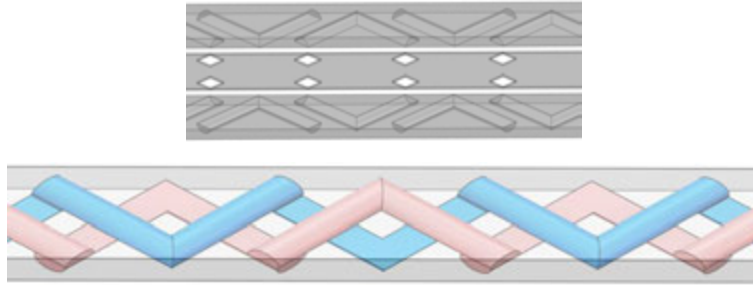


图 1 缠绕式印刷板式换热器流道

1.2 数学模型

采用软件 Fluent 求解三维数值模型。因 SCO₂ 物性变化剧烈，调用 Fluent 内置的 NIST Real Gas Model，使用 REFROP 数据库的动态物性数据。SCO₂ 流动换热过程的质量、动量和能量守恒方程如下。

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \rho g_i + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\mu + \mu_t) \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right] \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial x_i} [u_i (p + \rho E)] = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_i} + \tau_{ij} u_j \right) \quad (3)$$

式中， u 为流体速度， ρ 为流体密度， p 为压力， g 为重力加速度， μ 为分子粘度， μ_t 为湍

流粘度， k_{eff} 为有效热导率。

文献^[12]针对超临界流体的流动与传热比较了多种湍流模型的求解结果，发现 SST $k-\omega$ 模型的模拟结果与实验数据误差较小，因此选用 SST $k-\omega$ 模型。采用 SIMPLEC 算法求解压力速度耦合方程，控制方程采用二阶迎风格式离散。

1.3 网格无关性验证

计算域采用多面体网格划分，壁面处划分 10 层边界层网格，第一层网格高度为 0.01 mm。对 5 组不同密度的网格进行无关性验证，比较结果见图 2。综合考虑计算资源及准确度，最终采用的网格密度为 8040000。

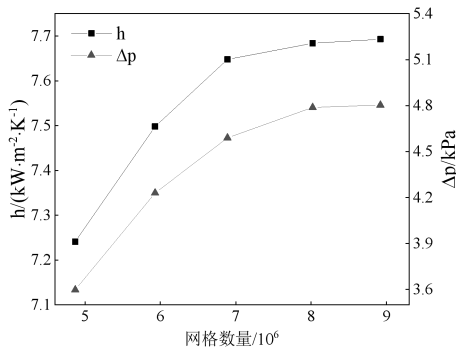


图 2 网格无关性验证

1.4 模型精度验证

为验证所用模型的精度，根据 Chu^[13]等人的 SCO_2 在直线形 PCHE 内湍流换热实验进行模型验证，将模拟数据与实验数据进行对比，结果如图 3 所示。从图中可以看出，数值模拟可以很好地描述实验中不同雷诺数下的努塞尔数，最大相对误差为 8.66%，误差对比结果表明，所采用的湍流模型是可靠的。

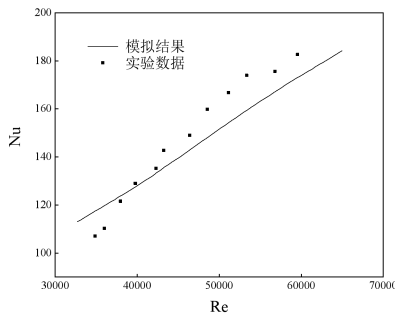


图 3 模拟结果与实验值的对比

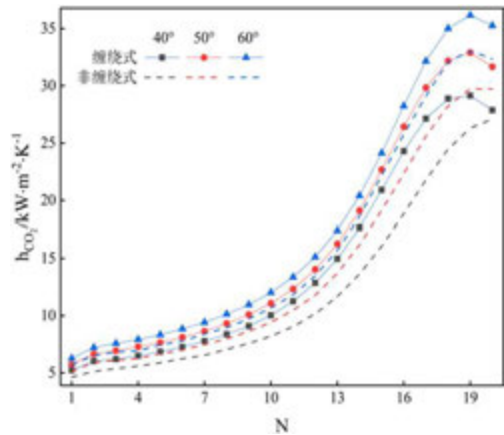
2 缠绕式流道结构对流动传热性能的影响

2.1 转折角对流动传热性能的影响

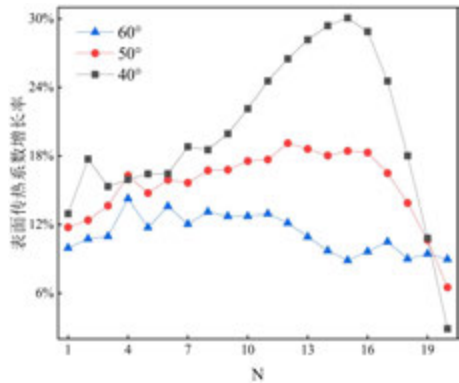
图 4 展示出了转折角对缠绕式流道传热性能的影响。由图 4 (a) 可知，缠绕式 PCHE 表面传热系数沿程以由快到慢的速率增长，从入口沿流动方向最大可提升 4.7 倍左右。

表面传热系数随着转折角的增大而增大，因为较大的转折角使流体转弯的幅度越大，边界层被破坏的程度越大，流体混合程度越剧烈。在流道前端各转折角之间的差距较小，随着不断接近拟临界点，差距逐渐变大，表面传热系数峰值位置有所不同，60°情况温度下降较快最先达到峰值，说明缠绕式结构增大了小转折角的温差。60°时的整体表面传热系数较 40°和 50°分别增长了 24%、10%，非缠绕式结构各角度间表面传热系数的差异比缠绕式更明显，缠绕式与非缠绕式局部表面传热系数在入口处差别较小，在拟临界点附近差距较大，缠绕式提升了表面传热系数的沿程增长倍数，非缠绕式结构表面传热系数峰值比缠绕式结构降低了 10%左右。

由图 4（b）可知，转折角越小，缠绕式流道的表面传热系数相比于非缠绕式增长的越多，因为较小转折角传热强化作用相对较低，缠绕式布置对其传热性能的改善效果越明显。转折角为 40°、50°、60°时带来的表面传热系数增长率分别为 19.9%、15.5%、11.2%。60°时表面传热系数增长率沿程变化较小，而 40°和 50°时变化较大，且在拟临界点处出现增长率的最大值，随后迅速下降，入口处各转折角下的增长率相近，差距主要体现在拟临界点处。



(a) 缠绕式 PCHE 与非缠绕式 PCHE 的表面传热系数



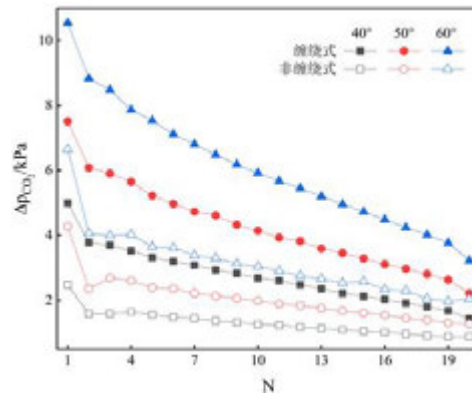
(b) 缠绕式 PCHE 传热性能提升效果

图 4 转折角对缠绕式流道传热性能的影响

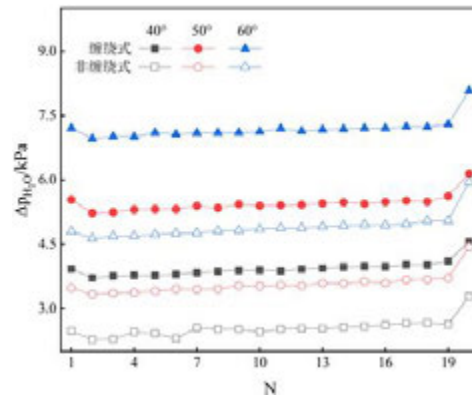
图 5 为转折角对缠绕式流道流动性能的影响。由图 5（a）、（b）可知，流道入口处的压降高于其他位置，之后急剧下降，沿程基本呈线性下降的趋势，随着转折角的增加，

压降逐渐增加，因为转折角越大，转弯处的流动分离现象越显著，漩涡的面积越大，受到的扰动越大，且前端各转折角间的差距比后端大。缠绕式流道转折角为 60° 时的压降比 40° 和 50° 分别提高了 1.2 倍、0.4 倍。同一角度下缠绕式流道的温度梯度更大，物性变化更快，压降下降速率更大，缠绕式流道压降受转折角的影响比非缠绕式大，两种结构之间的差距在拟临界点附近更小。冷侧压降也与转折角成正比，由于冷却水的物性的变化很小，所以沿程的压降值基本不变。转折角为 60° 时缠绕式流道的压降分别比 40° 、 50° 提高了 0.83 倍、0.32 倍，故转折角对热侧压降的影响较大。

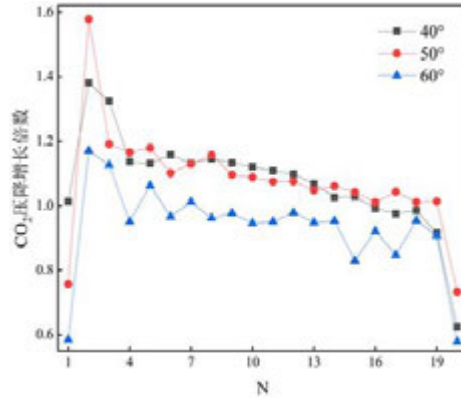
由图 5 (c)、(d) 可知，转折角较大时，缠绕式结构的采用使 CO_2 压降增长得较少，因为较大转折角流道的压降本已很大，缠绕式结构带来的压降增长相对并不突出，小转折角时的增长倍数相近。转折角为 40° 、 50° 、 60° 时压降分别比非缠绕式结构增长了 1.11 倍、1.06 倍、0.94 倍。在入口和出口处压降增长倍数最低，沿流动方向呈现小幅度下降的趋势，故对于缠绕式流道可重点改善 CO_2 上游的流动性能以减小压降的增加。缠绕式结构带来的冷侧压降增长低于热侧，转折角越小，冷侧压降增长倍数越大，且在下游的增长倍数高于上游，转折角为 40° 、 50° 、 60° 时，压降分别增长了 0.54 倍、0.53 倍、0.46 倍。



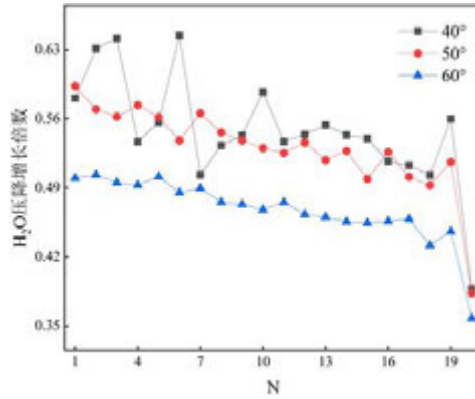
(a) 缠绕式 PCHE 与非缠绕式 PCHE 的热侧压降



(b) 缠绕式 PCHE 与非缠绕式 PCHE 的冷侧压降



(c) 缠绕式 PCHE 热侧压降增长倍数



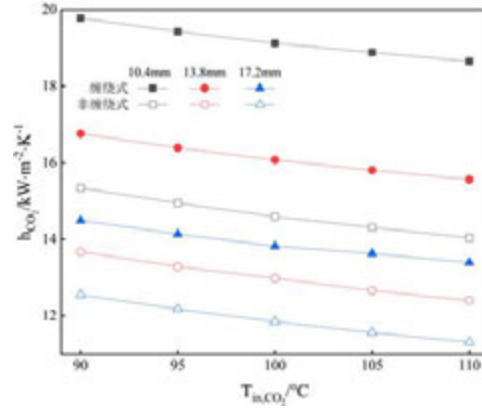
(d) 缠绕式 PCHE 冷侧压降增长倍数

图 5 转折角对缠绕式流道流动性能的影响

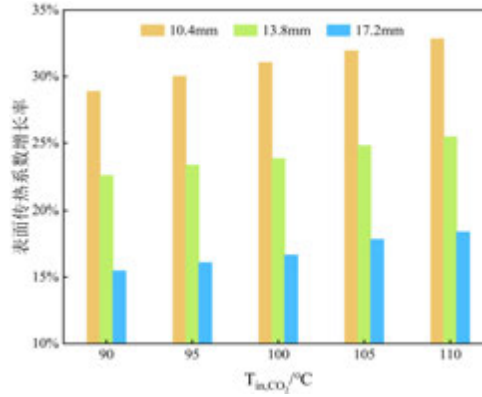
2.2 周期流程对流动传热性能的影响

图 6 为周期流程对缠绕式流道传热性能的影响。由图 6 (a) 可知, 表面传热系数随着周期流程的缩短而增加, 且增幅也在变大, 因为在相同的流动距离下, 周期流程越短意味着流体流动方向转换次数越多, 具有更高的粘性耗散, 且相邻转折角之间的稳定距离也较短, 使得流体的湍动程度更高, 高的粘性耗散虽会使传热恶化, 但相比于较高紊乱度及湍流动能的强化传热作用而言并不显著, 因而仍表现为短周期流程对应较大的表面传热系数。在不同入口温度下, 周期流程对表面传热系数的影响程度相同。随着入口温度的降低, 两种排布方式的表面传热系数呈现线性增长趋势, 因为热流体与冷壁面之间的温差变小, 并未使热流密度有明显的降低, 说明冷却水具有良好的冷却性能, 不同周期流程下表面传热系数随温度的变化速率相近。缠绕式受周期流程的影响较大, 两种布置形式受入口温度的影响几乎相同。

由图 6 (b) 可知, 周期流程越短, 缠绕式排布的冷热流道越靠近中心线, 减小了热阻, 有利于换热, 表面传热系数增长率越高。 CO_2 入口温度越高, 缠绕式排布流场扰动程度进一步提高, 表面传热系数增长率近似线性地小幅度提升, 故缠绕式排布方式更适合于高入口温度工况。



(a) 缠绕式 PCHE 与非缠绕式 PCHE 的表面传热系数

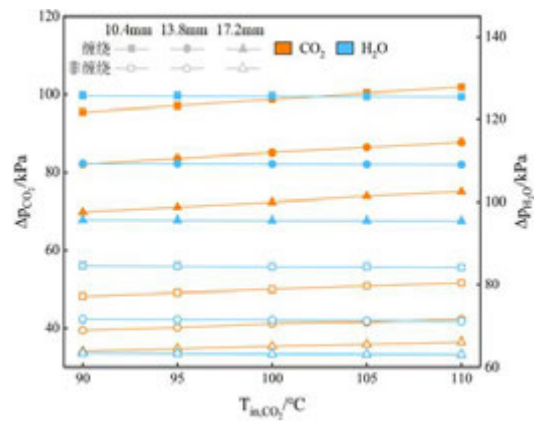


(b) 缠绕式 PCHE 表面传热系数增长率

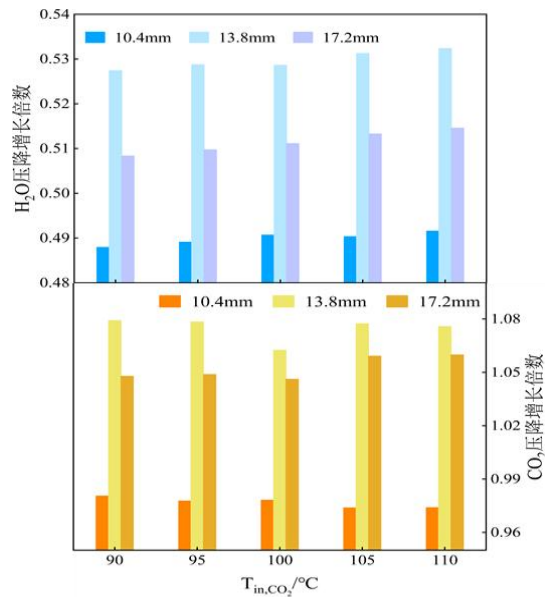
图 6 周期流程对缠绕式流道传热性能的影响

图 7 为周期流程对缠绕式流道流动性能的影响。由图 7 (a) 可知, 随着周期流程的缩短, 由于每个转角都会产生流动分离, 在不断累积过程中, 流动分离程度更加剧烈, 流体湍流动能提高, 加速了边界层与主流间的动量交换和热量交换, 虽具有传热强化效果, 同时也带来更多的阻力损失, 导致缠绕排布的两侧压降增高, 且增长幅度相近, 而非缠绕排布压降随周期流程增幅变大, 10.4mm 时的 CO₂ 压降分别比 13.8mm、17.2mm 约增长了 16%、36%。随着入口温度的增加, 流体密度降低, 导致流速升高, 流动分离现象越显著, CO₂ 压降线性增大, H₂O 压降受入口温度的影响极小。非缠绕排布的压降受周期流程及入口温度的影响均不如缠绕排布明显。

由图 7 (b) 可知, 当周期流程为 10.4mm 时, 两侧压降增长率最低, 而当周期流程为 13.8mm 时, 两侧压降增长率最高, 流动性能恶化得最严重。缠绕排布对应一个使压降增长最多的周期流程, 应尽量予以避免。CO₂ 压降增长率随入口温度的变化趋势在不同周期流程下有所不同, H₂O 压降增长率随入口温度的增大而增大。



(a) 缠绕式 PCHE 与非缠绕式 PCHE 的两侧压降



(b) 缠绕式 PCHE 两侧压降增长率

图 7 周期流程对缠绕式流道流动性能的影响

3 结 论

本文研究了一种缠绕排布 PCHE 的流动与传热性能，计算模拟研究了不同转折角和周期流程结构的影响。结果表明：

- (1) 通过将冷、热流体设置为缠绕式排布，流道连通处将转折流动变为垂直方向上的过渡，整合了转折区域流体的流动，减小了流体的惯性力，改善了流动性能。
- (2) 表面传热系数以及压降均随着转折角的增加而增加，随着周期流程的减小而增加，相比于非缠绕式流道，缠绕式流道受到的几何结构的影响更大。
- (3) 转折角越小，缠绕式流道的表面传热系数以及压降相比于非缠绕式增长的越多。周期流程越短，表面传热系数增长率越高。

参考文献

- [1] Saeed M, Kim M H. Thermal and hydraulic performance of SCO₂ PCHE with different fin configurations[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, **127**: 975-985.
- [2] Lee S M, Kim K Y. A parametric study of the thermal-hydraulic performance of a zigzag printed circuit heat exchanger[J]. *Heat Transfer Engineering*, 2014, **35**(13): 1192-1200.
- [3] Kim S G, Lee Y, Ahn Y, et al. CFD aided approach to design printed circuit heat exchangers for supercritical CO₂ Brayton cycle application[J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2016, **92**: 175-185.
- [4] Tang L H, Yang B H, Pan J, et al. Thermal performance analysis in a zigzag channel printed circuit heat exchanger under different conditions[J]. *Heat Transfer Engineering*, 2022, **43**(7): 567-583.
- [5] Lee S M, Kim K Y. Comparative study on performance of a zigzag printed circuit heat exchanger with various channel shapes and configurations[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2013, **49**(7): 1021-1028.
- [6] Ma T, Li L, Xu X Y, et al. Study on local thermal-hydraulic performance and optimization of zigzag-type printed circuit heat exchanger at high temperature[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, **104**: 55-66.
- [7] Yoon S H, No H C, Kang G B. Assessment of straight, zigzag, S-shape, and airfoil PCHEs for intermediate heat exchangers of HTGRs and SFRs[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2014, **270**: 334-343.
- [8] Meshram A, Jaiswal A K, Khivsara S D, et al. Modeling and analysis of a printed circuit heat exchanger for supercritical CO₂ power cycle applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, **109**: 861-870.
- [9] Baik Y J, Jeon S, Kim B, et al. Heat transfer performance of wavy-channeled PCHEs and the effects of waviness factors[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, **114**: 809-815.
- [10] 徐哲, 张明辉, 段天应, 等. 超临界二氧化碳在印刷电路板式换热器内的流动换热特性研究[J]. *原子能科学技术*, 2021, **55**(5): 849-855.
- [11] Li Z Z, Liu X J, Shao Y J, et al. Research and development of supercritical carbon dioxide coal-fired power systems[J]. *Journal of Thermal Science*, 2020, **29**(3): 546-575.
- [12] Kwon J G, Kim T H, Park H S, et al. Optimization of airfoil-type PCHE for the recuperator of small scale brayton cycle by cost-based objective function[J]. *Nuclear Engineering and Design*, 2016, **298**: 192-200.
- [13] Chu W, Li X, Ma T, et al. Experimental investigation on SCO₂-water heat transfer characteristics in a printed circuit heat exchanger with straight channels[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, **113**: 184-194.

大面积质子交换膜燃料电池平行流场的优化设计

王誉霖^{1,*}, 管超¹

(1. 天津商业大学制冷技术重点实验室, 天津, 300134)

(Tel:13622071133, Email: wangylfcs@gmail.com)

摘要:为了最大限度地提高 108 cm² 质子交换膜燃料电池(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC)的功率性能,本文提出了一种新改进的平行流场结构(modified parallel flow field configuration, MPFFC)。对新 MPFFC 的进出口位置布置、支流道数量等各种结构参数进行了优化。与传统的平行(conventional parallel, CP)FFC 相比,最优新的 MPFFC 的最大功率密度、反应物均匀性和电流密度分布分别增加了 3.2%、5.6%和 21.3%。基于熵权法,最优新 MPFFC 将 PEMFC 整体性能的综合评价指标从 0.0184 提高到 0.2337。

关键词: 质子交换膜燃料电池; 修改后的平行流场配置; 质量分布的均匀性; 熵权法; 电池性能

0 前言

PEMFC 具有低污染、低工作温度、高功率密度、高能量转换效率等优点,具有广阔的发展前景。流场板是燃料电池的重要组成部分之一,它具有传热、收集和输送电流、输送和阻碍燃料和氧化剂等关键功能。良好的流场配置(flow field configuration, FFC)设计有利于反应物的扩散,及时消除生成的水,以及燃料电池内局部反应物分布和电流密度的均匀性^[1,2]。

PEMFC 有三种常见的应用 FFC,即平行、蛇形和插指 FFC。在已发表的工作中,已经开发和研究了大量改进的 FFC 来解决上述问题。例如,通过修改截面形状,优化长度、宽度、深度和长径比,添加挡板,并添加辅助流道,可以改善流道下游和平行 FFC 的肋下注水和缺氧的严重问题。在蛇形和插指的 FFC 内运输的反应物以对流效应为主,产生了较大的压降,增加了 PEMFC 系统的功耗。因此,通过修改蛇形和插指流场中流

场的几何参数及添加挡板来解决蛇形和插指 FFC 的高功耗问题。除了改进传统的流场外,许多学者还在不断开发新的流场,如三维流场、叶状、肺状、鱼骨状等。

以上研究大多集中在单流道燃料电池或活动面积小于 25 cm^2 的小型燃料电池的 FFC 设计上,但商业 PEMFC 的活动面积一般在 $100\text{ cm}^2\sim 300\text{ cm}^2$ 之间。大规模燃料电池内的温度、反应物浓度、压力和电流密度的分布可能与小规模燃料电池内的这些分布不同。目前对大规模 PEMFC 的 FFC 的优化设计进行了一些研究。例如,张等人^[3]和苗等人^[4]模拟大面积 PEMFC (109.93 cm^2) 的三维多相模型,并报道“点矩阵”的设计在气体分配区域有利于局部电流密度的均匀分布,从而提高电池性能, Lim 等人^[5]开发了一种改进的多级、可变流道宽度的平行 FFC;数值结果表明,这种 FFC 设计可以实现相对均匀的流量和压降分布,从而提高电池性能。最近,一些研究人员开始优化大规模 PEMFC 的 FFC 设计,并在他们的工作中提供了一些有价值的指导方针。为了进一步提高大规模 FFC 的性能,本文也通过对双进出口的流量分布区域进行进一步优化,提出了一种改进的平行流场配置(modified parallel flow field configuration MPFFC)。本研究采用三维多相物理模型优化了 108 cm^2 的 PEMFC 的各种结构参数,如进出口位置的布置、分支流道的数量等。此外,采用均匀性参数和熵权法评估了不同 MPFFC 下 PEMFC 局部电化学和热物理量分布的均匀性和整体电池性能。

1 模型描述

1.1 计算域和模型假设

图 1 为本文中研究的 PEMFC 示意图,其活性面积为 108 cm^2 ,包括阴极和阳极板(plates, BPs)、流道(channels, CHs)、气体扩散层(gas diffusion layers, GDLs)、催化层(catalyst layers, CLs)和质子交换膜(membrane, MEM)。PEMFC 长 18 cm ,宽 6 cm ,高 3.49 mm 。FFC 设计有三个区域:气体分配区、流段区和出口区。气体分配区和出口区设计为不同排列位置的单进出口区或双进出口区,以实现反应物在 PEMFC 内的均匀分布。流段区有 30 个流道,各流道横截面面积为方形,边长为 1 mm 。GDLs、

CLs 和 MEM 的厚度分别为 0.2 mm、0.02 mm 和 0.05 mm。根据结构化网格划分法，统计的网格总数为 7,297,962 个。本文建立的三维多相物理 PEMFC 模型是假设 PEMFC 处于稳定状态，多孔电极呈各向同性，气体混合物是不可压缩的理想气体，流道中有层流。

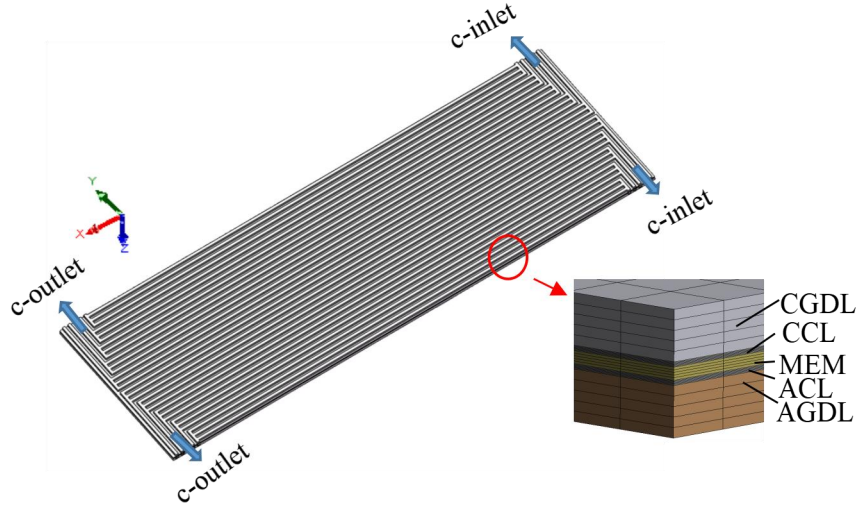


图1 本研究中大面积 PEMFC 的 MPFFC 示意图 (Fig. 1. Schematic diagram of an MPFFC for a large-scale PEMFC in this study.)

1.2 模型中的控制方程式

对燃料电池内的热、质量等传输特性的完整描述包括八个守恒方程。即能量、质量、动量、物种扩散、液态水和溶解水输运、质子和电子输运的守恒方程如下。

在 PEMFC 的所有区域求解能量守恒方程：

$$\nabla \cdot (\varepsilon s \rho_l C_{p,l} u_l T + \varepsilon (1-s) \rho_g C_{p,g} u_g T) = \nabla \cdot (k^{\text{eff}} \nabla T) + S_T \quad (1)$$

质量和动量守恒方程在 CHs、GDLs 和 CLs 中讨论了质量和动量守恒方程：

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon (1-s)} \rho_g \vec{u}_g \right) = S_m \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon^2 (1-s)^2} \rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g \right) = -\nabla p_g + \nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon (1-s)} \mu_g \nabla \vec{u}_g \right) + S_u \quad (3)$$

在 CHs、GDLs 和 CLs 中求解了物种扩散守恒方程：

$$\nabla \cdot \left(\frac{1}{\varepsilon(1-s)} \rho_g \vec{u}_g X_k \right) = \nabla \cdot (\rho_g D_k^{\text{eff}} \nabla X_k) + S_k \quad (4)$$

其中 k 的位置表示氢、氧、水蒸气和氮气。

用 CHs、GDLs 和 CLs 解析了液态水输运方程：

$$\nabla \cdot \left[\frac{\rho_l k_{\text{kl}} K}{\mu_l} \frac{\partial p_c}{\partial s} \nabla s \right] = S_l + \nabla \cdot \left[\frac{\rho_l k_{\text{kl}} K}{\mu_l} \nabla p_g \right] \quad (5)$$

溶解性水守恒方程采用 CLs 和 MEM 两种方程：

$$\frac{\rho_{\text{mem}}}{EW} \nabla \cdot (D_\lambda \nabla \lambda) - \nabla \cdot \left(\frac{n_d \vec{i}_{\text{mem}}}{F} \right) = S_d \quad (6)$$

质子输运守恒在 CLs 和 MEM 中得到了解决：

$$\nabla \cdot (\kappa_{\text{mem}}^{\text{eff}} \nabla \phi_{\text{mem}}) + S_{\text{mem}} = 0 \quad (7)$$

在 BPs、GDLs 和 CLs 中讨论了电子传递守恒：

$$\nabla \cdot (\kappa_e^{\text{eff}} \nabla \phi_e) + S_e = 0 \quad (8)$$

关于参数和源项的详细信息可以在[6]的其他地方找到。

1.3 边界条件

在模拟中，假设 PEMFC 在 343K 和 1.0 atm 下运行。本研究采用 Ansys 19.2 来解决该问题，并通过设置适当的变量来保证其收敛性。所有的结果都收敛于 10^{-3} 以下。同时，监测氧摩尔浓度、液态水饱和度和电流密度，以进一步验证结果。从图 2 中可以看出，在入口气体不同的化学计量条件下，数值极化曲线与实验极化曲线拟合良好。此外，测试了网格数的独立性，网格数增加或减少 30% 的数值极化曲线几乎没有差异（小于 1%）。因此，我们可以推断，这里建立的 PEMFC 模型可以可靠地预测 PEMFC 的性能。

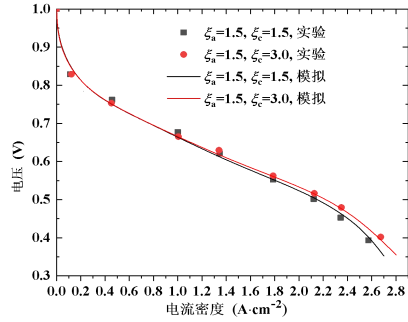


图 2 不同化学计量^[7]下模拟极化曲线与实验曲线的比较 (Fig. 2. Comparison between simulated polarization curves and experimental curves under different stoichiometries [7].)

2 结果与讨论

2.1 进出口数量和布置的影响

本节评估了气体分配区域内进出口的数量和布置对电化学和热物理量分布以及输出功率性能的影响。为了研究进料反应物流动方向的影响，本文研究了与流道长度方向一致的流动方向。请注意，本节中每个主流道对应的分支流道数固定为 5 个。MPFFC 中入口和出口的数量和布置的所有设计都列在表 1 中。不同阴极 FFC 进出口数量和排列的 PEMFCs 的极化和功率密度曲线如图 3 (a)所示，一般来说，供给反应物的流动方向垂直于流道长度方向 (case 1 到 case 4) 的 FFC 的输出功率密度高于与流道长度方向 (base) 一致的输出功率密度，尤其是在高电流密度下。双进出口 (case 4) 的 FFC 比单进出口 (case 1)、双进口和单出口 (case 2)、单进口双出口 (case 3) 产生更高的输出功率。其主要原因是不同的 MPFFCs 导致了反应物在气体分配区域分布性能的变化，从而导致了不同的电化学和热物理量的分布。在本研究中，我们引入了物理量的相对标准偏差来描述它们在 PEMFCs 内分布的均匀性，如图 3 (b)所示，请注意，较低的相对标准偏差反映了较高的均匀分布。氧摩尔浓度、液态水饱和度、电流密度和温度的相对标准偏差是本节中所有 FFC 设计中最低的，这表明 case 4 显示了上述物理量的更均匀分布。

表 1 不同进出口数量和布置的 FFCs 的设计 (Table 1. Designs of FFCs with different numbers and arrangements of inlets and outlets.)

案例编号	进料和排出反应物的流动方向	进/出口数量	各主流道对应的分
------	---------------	--------	----------

			支流道数
Base	与流道长度方向一致	1/1	5
Case 1	垂直于流道长度方向	1/1	5
Case 2	垂直于流道长度方向	2/1	5
Case 3	垂直于流道长度方向	1/2	5
Case 4	垂直于流道长度方向	2/2	5

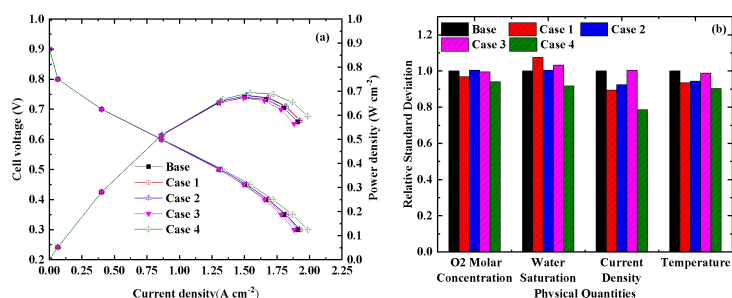


图3 不同进出口数量和布置的 CPFFC 和 MPFFC 的 PEMFCs 的(a)功率密度和极化(b)物理量的相对标准差的曲线 (Fig. 3. (a) Power density and polarization curves and (b) relative standard deviations of physical parameters for PEMFCs with CPFFC and MPFFC with different numbers and arrangements of inlets and outlets.)

通过研究上述物理量的分布，进一步解释输出功率性能，图4显示了采用 CPFFC 和不同 MPFFC 设计的 PEMFC 在 CCL 中间平面的氧质量分数和液态水饱和度曲线。进料反应物的流动方向与流道长度方向一致（base）在 FFC 顶部的第一个分支流道有明显的大量集中的氧质量分数区域。这是由于如图4(a)所示的局部压阻较低，从而产生了相应的高电流密度区域，而第二分支和下游流道存在饥饿氧质量分数区域，如图4(a)所示，从而导致相应高的液态水饱和度区域，如图4(b)和(c)所示。然而，流动方向垂直于流道长度方向的 FFC（从 case 1 到 case 4）在 PEMFC 内的氧质量分布更加均匀，此外，我们可以清楚地观察到，上述物理量的不良分布和流道下游的“水淹”已大大改善。这可以归因于 case 4 中 FFC 的气体分配区域的反应物分布。

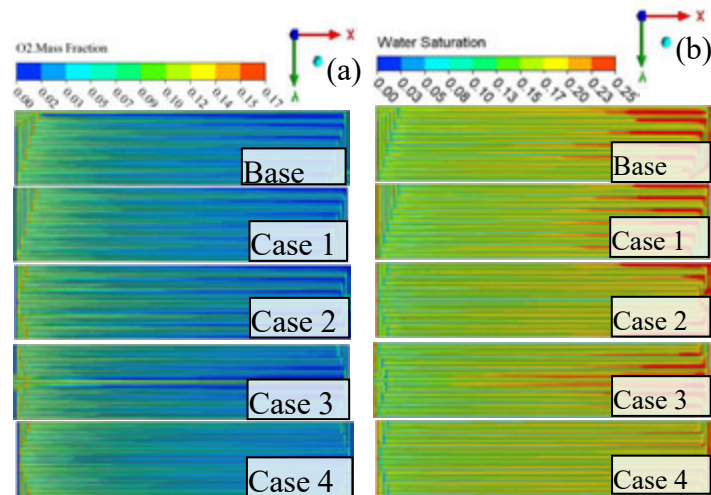


图 4 不同进出口数量及布置新型改进平行流场结构下 PEMFCs 0.4 V 发电时扩散层内(a)氧气质量分
数和(b)液态水饱和度分布云图 (Fig. 4. Profiles of the (a) oxygen mass fraction, (b) water saturation within
the cathode CL at 0.4 V for PEMFCs with CPFFC and MPFFCs with different numbers and arrangements of
inlets and outlets.)

2.2 各主流道对应的分支流道数的影响

本节研究了每个主流道对应的分支流道数对反应物分布和电池整体性能的影响。分支流道的数量固定在 2、3、5、7，分别对应于 case 5、case 6、case 4 和 case 7，如表 2 所示。一般来说，每个主流道对应的分支流道越多，最初略有受益，之后又降低了输出功率性能。我们可以发现，分支流道数为 3 (case 6) 的 MPFFC 输出功率性能相对较高，而分支流道数为 2 (case 5) 和 7 (case 7) 的 MPFFC 输出功率性能较低，如图 5 (a)所示，这可以归因于不同 MPFFC 设计的 PEMFC 内的物理量分布。从图 5 (b)可以看出，case 4 的氧摩尔浓度、液态水饱和度、电流密度和温度的相对标准差最低。毫无疑问，case 6 在本节中获得了最高的整体功率性能。

表 2 各主流道具有不同分支流道数量的 FFC 的设计 (Table 2. Designs of FFCs with different numbers of
branching channels for each main channel.)

案例编号	进料和排出反应物的流动方向	进/出口数量	各主流道对应的分支流道数
Base	与流道长度方向一致	1/1	5
Case 1	垂直于流道长度方向	1/1	5

Case 5	垂直于流道长度方向	2/2	2
Case 6	垂直于流道长度方向	2/2	3
Case 4	垂直于流道长度方向	2/2	5
Case 7	垂直于流道长度方向	2/2	7

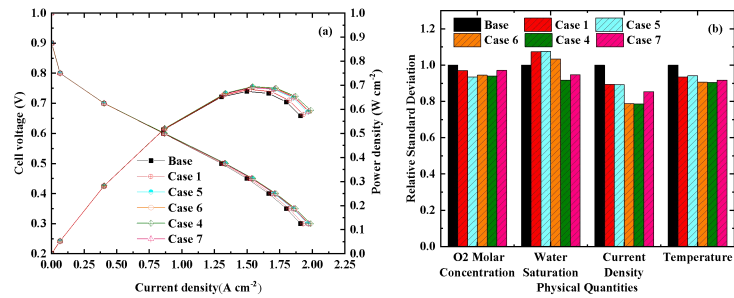


图 5 具有不同分支流道数的 CPFFC 和 MPFFCs 的 PEMFC 的(a)功率密度和极化(b)不同物理量的相对标准差的曲线 (Fig. 5. (a) Power density and polarization curves and (b) relative standard deviations of different physical parameters of PEMFCs with CPFFCs and MPFFCs with different numbers of branching channels.)

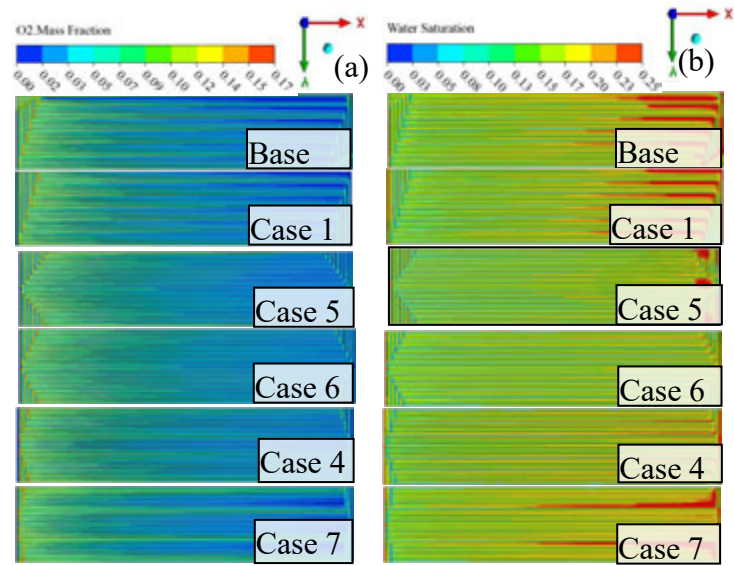


图 6 0.4V 下不同分支流道数量的 CPFFC 和 MPFFC 的(a)氧质量分数、(b)液态水饱和度的云图 (Fig. 6. Profiles of the (a) oxygen mass fraction, (b) water saturation within the cathode CL at 0.4 V for CPFFC and MPFFCs with different numbers of branching channels.)

在 0.4V 下,对于具有 CPFFC 和对应于每个主流道的不同数量的分支流道的 MPFFC 的 PEMFC,在 CCL 的中间平面中的氧质量分数和水饱和度的分布如图 6 所示。显然,

与 2 个分流道(case 5)与 3 个分流道 (case 6) 及五个分支流道 (case 4) 相比, 增加分支流道的数量最初改善了流道下游 CCL 内的氧扩散、水去除。然而, 分支流道数量的进一步增加不利于氧扩散和除水能力的增强, 如图 6 的 case 7 所示。总的来说, 虽然改变每个主流道对应的分支流道数量对输出功率性能只有轻微的影响, 但对 PEMFC 内的物理量分布有很大的影响。基于以上讨论, 采用 3 的分支流道数 (case 6) 可使氧摩尔浓度、电流密度和温度均匀分布提高 5.6%、21.3%和 9.4%。

不同 FFC 的 PEMFC 整体性能受到上述几个因素的影响, 因此, 引入数理统计中的熵权法来分配每个因素的权重系数, 以确定每个指标的相对重要性, 随后, 计算一个综合评价指标, 以评估各种 FFC 的 PEMFC 整体性能。采用 CCL 内氧摩尔浓度、电流密度和温度的分布均匀性、阴极入口压降和 CL 内水饱和度的平均值以及 0.4 V 时的功率密度作为评价指标。表 3 给出了带有 CPFEC 和不同 MPFFCs 的 PEMFC 综合性能指标值, 而 case 6 的 MPFFC 获得的综合评价指标值在所有其他 FFC 设计中最高, 与 CPFEC 相比, 从 0.0184 增加到 0.2337。请注意, 综合评价指标值越高, 意味着综合性能越好。因此, 本研究认为是 case 6 的最优 MPFFC 设计。

表 3 各评价指标和综合评价指标的权重系数 (Table 3. Weight coefficient of each evaluation index and comprehensive evaluation index.)

评价指标	权重系数	流道结构	综合评价指标
功率密度	0.1453	Base	0.0184
氧摩尔浓度均匀性	0.2187	Case 1	0.1167
电流密度均匀性	0.1865	Case 5	0.1975
温度均匀性	0.1940	Case 6	0.2337
液态水饱和度平均值	0.1274	Case 4	0.2032
压降平均值	0.1281	Case 7	0.1190

3 结 论

本研究提出了一个新的 MPFFC, 通过实现三维多相物理 PEMFC 模型, 对进出口位

置的布置、分支流道的数量进行了数值优化，以提高 PEMFC 的整体性能。结论如下：

1. MPFFCs 的流动方向垂直于流道长度方向并采用双入口和双出口的 MPFFCs 可以改善反应物在气体分配区的均匀分布，从而在 PEMFC 内产生更均匀的物理量分布和更高的输出功率性能，特别是在高电流密度下。

2. 改变每个主流道对应的分支流道的数量会对输出功率性能有轻微的影响，但对 PEMFC 内的物理量分布有很大的影响。采用 3 个分支流道数，可使氧摩尔浓度、电流密度和温度分布的均匀性分别提高 5.6%、21.3%和 9.4%，同时水饱和度降低 8.4%。同时，通过引入熵权法，我们发现 case 6 的 MPFFC 在所有其他 FFC 设计中综合评价指标值最高，与 CPFFC 相比，从 0.0184 增加到 0.2337。

参考文献

- [1] Wang Y, Xu H, Zhang Z, Li H, Wang X. Lattice Boltzmann simulation of a gas diffusion layer with a gradient polytetrafluoroethylene distribution for a proton exchange membrane fuel cell. *Applied Energy*, 2022, 320:119248.
- [2] Zhao Y, Mao Y, Zhang W, Tang Y, Wang P. Reviews on the effects of contaminations and research methodologies for PEMFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(43): 23174-23200.
- [3] Zhang G, Xie X, Xie B, Du Q, Jiao K. Large-scale multi-phase simulation of proton exchange membrane fuel cell. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 130, 555–563.
- [4] Miao T, Tongsh C, Wang J, Cheng P, Liang J, Wang Z, et al. Current density and temperature distribution measurement and homogeneity analysis for a large-area proton exchange membrane fuel cell. *Energy*, 2022, 239: 121922.
- [5] Lim B H, Majlan E H, Daud W R W, Rosli M I, Husaini T. Numerical analysis of modified parallel flow field designs for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(14): 9210-9218.
- [6] Wang Y, Wang X, Fan Y, He W, Guan J, Wang X. Numerical Investigation of Tapered Flow Field Configurations for Enhanced Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell Performance. *Applied Energy*, 2022, 306:118021.
- [7] Wang X, Qin Y, Wu S, Shangguan X, Zhang J, Yin Y. Numerical and experimental investigation of baffle plate arrangement on proton exchange membrane fuel cell performance. *Journal of Power Sources*, 2020, 457: 228034.

基于 PANS 模型的圆柱绕流数值模拟

马安祥¹, 张沁睿², 赵后剑², 李晓伟¹, 吴莘馨¹

1 (清华大学核能与新能源技术研究院, 反应堆结构研究室, 北京 100084)

2 (华北电力大学, 核科学与工程学院, 北京 102206)

(Tel: 010-62784825, E-mail: lixiaowei@tsinghua.edu.cn)

摘要: PANS (Partially Averaged Navier-Stokes) 模型是一种介于 RANS (Reynolds-Average Navier-Stokes) 和 DNS (Direct Numerical Simulation) 之间的混合模型, 可通过调整未解析湍动能与总湍动能比值 (f_k) 来控制求解精度。本文基于 OpenFOAM 分别采用由 $k-\varepsilon$ 模型和 $k-\omega$ SST 模型修改得到的 PANS 模型模拟 $Re = 3900$ 的圆柱绕流流动, 研究不同 f_k 值对模拟精度的影响。数值结果表明: 两种 PANS 模型中 f_k 取 0.1、0.3 和变 f_k 预测的平均流动参数与实验误差均在 10% 以内。 $k-\varepsilon$ PANS 模型中 $f_k = 0.3$ 和 $k-\omega$ SST PANS 模型中 $f_k = 0.5$ 的平均压力系数和速度曲线与实验值符合较好。在同一网格下, $k-\omega$ SST PANS 模型能得到比 $k-\varepsilon$ PANS 模型更精确的结果。

关键词: 圆柱绕流, 湍动能, 压力系数

0. 前言

圆柱绕流过程具有分离和漩涡脱落等复杂特征, 其速度、湍动能以及压力等流场参数随时间呈现周期性变化。对于湍流, 根据 Re 数可将圆柱绕流流动分为亚临界区 ($350 \sim 400 < Re < 1 \times 10^5$)、临界区 ($1 \times 10^5 < Re < 0.5 \times 10^6$) 和超临界区 ($0.5 \times 10^6 < Re < 3.4 \times 10^6$)。 Re 数采用以下公式进行计算:

$$Re = \frac{U_\infty D}{\nu} \quad (1)$$

其中 U_∞ 是来流速度, D 是圆柱直径, ν 是运动粘度。

Ong 和 Wallace^[1] 采用 X 型热线测量了 $Re = 3900$ 时圆柱绕流尾迹区速度分布。Norberg^[2] 采用微差压计测量了 $Re = 3 \times 10^3 \sim 8 \times 10^3$ 时圆柱表面压力系数分布。Parnaudeau 等人^[3] 对 $Re = 3900$ 的圆柱绕流流动进行实验和数值研究, 利用热线风速仪 (Hot Wire Anemometry, HWA) 和粒子图像测速仪 (Particle Image Velocimetry, PIV) 测量尾迹区域速度场。

许多学者采用 DES (Detached-eddy simulation)、LES (Large Eddy Simulation) 和 DNS (Direct Numerical Simulation) 对 $Re = 3900$ 的圆柱绕流流动进行模拟。D'Alessandro 等人^[4] 基于 OpenFOAM 自定义 DES 模型模拟了圆柱绕流过程, 对模型的准确性进行了验证。战庆亮等人^[5] 利用 C++ 语言开发编译 LES 计算程序并模拟圆柱绕流流动。Tremblay 等人^[6] 的 LES 模拟结果表明圆柱绕流回流区长度十分重要, 长度的测量需要实验测量完全没有扰动, 且采样时间需足够长。Franke 等人^[7] 的 LES 模拟结果表明需要进行足够长时间平均以得到稳定的结果。基于 B-splines 数值方法, Kravchenko 和 Moin^[8] 使用 LES 方法得到了与 Ong 和 Wallace^[1] 实验值符合较好的结果。Ma 等人^[9] 利用 DNS 和 LES 方法发现了尾迹区存在 U 型和 V 型两种平均速度分布曲线。Dong 等人^[10] 采用 PIV 数据和 DNS 结果分析了流动结构随 Re 数的变化。Lysenko 等人^[11] 将统计时间延长至 150 个涡脱落周期, 得到了与实验一致的结果, 验证了 OpenFOAM 中 LES 模型的准确性。Han 等人^[12] 采用 VLES (Very LES) 方法模拟圆柱绕流流动, 可在保证计算精度的前提下减少网格量。

基金项目: 国家自然科学基金(51906068)

中央高校基本科研业务费专项资金资助(2020MS032)

采用以上湍流模型进行模拟能够获得精确的结果，但对计算资源需求较大，而采用类似 VLES 的方法可减少了对计算资源的依赖。PANS (Partially Averaged Navier-Stokes) 模型是一种介于 DNS 和 RANS 的桥接方法 (Bridging method)^[13]，可通过调节未解析湍动能与总湍动能之比(f_k)来调整湍流求解尺度，从而有效节省计算资源。基于不同的 RANS 模型可推导出不同的 PANS 模型，例如 k - ε PANS 模型、 k - ω PANS 模型和 k - ω SST PANS 模型等。Lakshmipathy 等人^[14]研究了 $Re = 3900$ 和 $Re = 1.4 \times 10^5$ 下 PANS 模型参数对圆柱绕流模拟结果的影响，结果表明高 Re 数下 f_ε (未解析耗散率与总耗散率之比) 取 1 时具有良好性能，低 Re 数下 f_ε 应小于 1。而 Korinek 等人^[15]发现低 Re 数时 f_ε 小于 1 的方法会导致边界层过早分离，回流区变短。Luo 等人^[16]的圆柱绕流结果表明 PANS 模型与 DES 模型均可准确再现分离流动过程。

由于 PANS 模型在模拟分离流动的良好表现，本文选用 k - ε PANS 模型和 k - ω SST PANS 模型模拟 $Re = 3900$ 的圆柱绕流流场，通过设置不同的 f_k 值，评估 PANS 模型在模拟分离和涡脱落现象的准确性以及 f_k 值对模拟精度的影响。

1. 数值模拟

1.1 计算模型

1.1.1 标准 k - ε 模型

标准 k - ε 模型^[17]中，总湍动能 k 和总耗散率 ε 的不可压缩输运方程如下：

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = P - \varepsilon + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\frac{\nu_t}{\sigma_k} + \nu \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) \quad (2)$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} = C_{\varepsilon 1} \frac{P \varepsilon}{k} - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\frac{\nu_t}{\sigma_\varepsilon} + \nu \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right) \quad (3)$$

其中经验系数的值为

$$C_{\varepsilon 1} = 1.44, C_{\varepsilon 2} = 1.92, \sigma_k = 1.0, \sigma_\varepsilon = 1.3 \quad (4)$$

涡粘系数定义为

$$\nu_t = C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (5)$$

其中系数 C_μ 的值为 0.09。

1.1.2 k - ε PANS 模型

本文采用的 k - ε PANS 模型由标准 k - ε 模型推导得到^{[18][19]}，并引入两个模型参数 f_k 和 f_ε

$$f_k = \frac{k_u}{k}, f_\varepsilon = \frac{\varepsilon_u}{\varepsilon} \quad (6)$$

其中 k_u 是未解析湍动能， ε_u 是未解析耗散率。通常假定 f_k 和 f_ε 是空间和时间上的常数，则 k_u 和 ε_u 的不可压缩输运方程为：

$$\frac{\partial k_u}{\partial t} + U_j \frac{\partial k_u}{\partial x_j} = P_u - \varepsilon_u + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\frac{\nu_u}{\sigma_{k_u}} + \nu \right) \frac{\partial k_u}{\partial x_j} \right) \quad (7)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_u}{\partial t} + U_j \frac{\partial \varepsilon_u}{\partial x_j} = C_{\varepsilon 1} \frac{P_u \varepsilon_u}{k_u} - C_{\varepsilon 2}^* \frac{\varepsilon_u^2}{k_u} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\left(\frac{\nu_u}{\sigma_{\varepsilon_u}} + \nu \right) \frac{\partial \varepsilon_u}{\partial x_j} \right) \quad (8)$$

式中

$$C_{\varepsilon 2}^* \equiv C_{\varepsilon 1} + \frac{f_k}{f_\varepsilon} (C_{\varepsilon 2} - C_{\varepsilon 1}) \quad (9)$$

$$\sigma_{ku} = \sigma_k \frac{f_k^2}{f_\varepsilon}, \sigma_{cu} = \sigma_\varepsilon \frac{f_k^2}{f_\varepsilon} \quad (10)$$

经验系数 $C_{\varepsilon 1}$, $C_{\varepsilon 2}$, σ_k 和 σ_ε 的值与标准 $k-\varepsilon$ 模型相同, 见。

1.1.3 $k-\omega$ SST 模型

$k-\omega$ SST 模型是 Menter^[20]将 $k-\omega$ 模型和标准 $k-\varepsilon$ 模型混合得到, 总湍动能 k 和总比耗散率 ω 的不可压缩输运方程如下:

$$\frac{\partial k}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial k}{\partial x_j} = P_k - \beta^* k \omega + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\nu + \sigma_k \nu_t) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] \quad (11)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \bar{U}_j \frac{\partial \omega}{\partial x_j} = \frac{\gamma}{\rho \nu_t} P_k - \beta \omega^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\nu + \sigma_\omega \nu_t) \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \right] + (1 - F_1) \frac{2\sigma_{\omega 2}}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j} \quad (12)$$

式中 $\beta^*=0.09$, 经验系数 β , γ , σ_k 和 σ_ω 的值均可由以下函数关系计算得到

$$\phi = F_1 \phi_1 + (1 - F_1) \phi_2 \quad (13)$$

ϕ_1 代表 $k-\omega$ 模型系数, ϕ_2 代表标准 $k-\varepsilon$ 模型系数, 方程中相关的参数取值为

$$\sigma_{k1} = 0.5, \sigma_{\omega 1} = 0.5, \beta_1 = 0.075, \kappa = 0.41, \gamma_1 = \beta_1 / \beta^* - \sigma_{\omega 1} \kappa^2 / \sqrt{\beta^*} \quad (14)$$

$$\sigma_{k2} = 1.0, \sigma_{\omega 2} = 0.856, \beta_2 = 0.0828, \kappa = 0.41, \gamma_2 = \beta_2 / \beta^* - \sigma_{\omega 2} \kappa^2 / \sqrt{\beta^*}$$

混合函数 F_1 的表达式为

$$F_1 = \tanh(\arg_1^4) \quad (15)$$

$$\arg_1 = \min \left[\max \left(\frac{\sqrt{k}}{\beta^* \omega y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right), \frac{4\rho \sigma_{\omega 2} k}{CD_{k\omega} y^2} \right] \quad (16)$$

$$CD_{k\omega} = \max \left(\frac{2\rho \sigma_{\omega 2}}{\omega} \frac{\partial k}{\partial x_j} \frac{\partial \omega}{\partial x_j}, 10^{-10} \right) \quad (17)$$

y 是到壁面的距离。

在 $k-\omega$ SST 模型中, 涡粘系数定义与标准 $k-\varepsilon$ 模型不同, 为

$$\nu_t = \min \left(\frac{k}{\omega}, \frac{a_1 k}{SF_2} \right) = \frac{a_1 k}{\max(a_1 \omega, SF_2)} \quad (18)$$

S 是应变率张量的模, 系数 a_1 的值为 0.31。混合函数 F_2 的表达式为

$$F_2 = \tanh(\arg_2^2) \quad (19)$$

$$\arg_2 = \max \left(2 \frac{\sqrt{k}}{\beta^* \omega y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega} \right) \quad (20)$$

1.1.4 $k-\omega$ SST PANS 模型

本文采用的 $k-\omega$ SST PANS 模型是从 $k-\omega$ SST 模型推导得到的^{[16][21]}, 并引入未解析比耗散率与总比耗散率之比 f_ω

$$f_\omega = \frac{\omega_u}{\omega} = \frac{f_\varepsilon}{f_k} \quad (21)$$

其中 ω_u 是未解析比耗散率。

k_u 和 ω_u 的不可压缩输运方程为:

$$\frac{\partial k_u}{\partial t} + U_j \frac{\partial k_u}{\partial x_j} = P_{ku} - \beta^* k_u \omega_u + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\nu + \sigma_{ku} \nu_u) \frac{\partial k_u}{\partial x_j} \right] \quad (22)$$

$$\frac{\partial \omega_u}{\partial t} + U_j \frac{\partial \omega_u}{\partial x_j} = \frac{\gamma P_{ku}}{\rho \nu_u} - \beta' \omega_u^2 + \frac{\partial}{\partial x_j} \left[(\nu + \sigma_{\omega u} \nu_u) \frac{\partial \omega_u}{\partial x_j} \right] + (1 - F_1) \frac{2\sigma_{\omega 2}}{\omega_u} \frac{\partial k_u}{\partial x_j} \frac{\partial \omega_u}{\partial x_j} \quad (23)$$

式中

$$\beta' = \gamma \beta^* - \frac{\gamma \beta^*}{f_\omega} + \frac{\beta}{f_\omega}, \sigma_{\omega 2u} = \sigma_{\omega 2} \frac{f_\omega}{f_k}, \sigma_{ku} = \sigma_k \frac{f_\omega}{f_k}, \sigma_{\omega u} = \sigma_\omega \frac{f_\omega}{f_k} \quad (24)$$

其中 $\beta^*=0.09$ ，经验系数 β ， γ ， σ_k 和 σ_ω 的值均可由计算得到，各系数的值为

$$\begin{aligned} \sigma_{k1} &= 0.85, \sigma_{\omega 1} = 0.5, \beta_1 = 0.075, \gamma_1 = 5/9 \\ \sigma_{k2} &= 1.0, \sigma_{\omega 2} = 0.856, \beta_2 = 0.0828, \gamma_2 = 0.44 \end{aligned} \quad (25)$$

混合函数 F_1 的表达式为

$$F_1 = \tanh(\arg_1^4) \quad (26)$$

$$\arg_1 = \min \left[\max \left(\frac{\sqrt{k_u}}{\beta^* \omega_u y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega_u} \right), \frac{4\rho \sigma_{\omega 2u} k_u}{CD_{k\omega} y^2} \right] \quad (27)$$

$$CD_{k\omega} = \max \left(\frac{2\rho \sigma_{\omega 2u}}{\omega_u} \frac{\partial k_u}{\partial x_j} \frac{\partial \omega_u}{\partial x_j}, 10^{-10} \right) \quad (28)$$

未解析涡粘系数定义为

$$\nu_u = \min \left(\frac{k_u}{\omega_u}, \frac{a_1 k_u}{SF_2} \right) = \frac{a_1 k_u}{\max(a_1 \omega_u, SF_2)} \quad (29)$$

混合函数 F_2 的表达式为

$$F_2 = \tanh(\arg_2^2) \quad (30)$$

$$\arg_2 = \max \left(2 \frac{\sqrt{k_u}}{\beta^* \omega_u y}, \frac{500\nu}{y^2 \omega_u} \right) \quad (31)$$

1.1.5 PANS 模型参数

PANS 模型中 f_ε 和 f_k 的大小对数值结果影响较大^[19]。不同学者对 f_ε 和 f_k 的设置有较大的差异，有的学者在整个计算域内将 f_ε 和 f_k 设定为常数，也有学者将其设置为时间和空间的函数。对于 f_ε ，Girimaji 等人^[19]认为 f_ε 的值与 Re 数有关：高 Re 下， $f_\varepsilon = 1$ ；低 Re 下， $f_\varepsilon \approx f_k$ ；中等 Re 下， f_ε 的值介于 1 和 f_k 之间。本文只考虑高 Re 湍流，因此假定 $f_\varepsilon \approx 1$ ，即耗散尺度不被解析。

对于 f_k ，在给定网格尺度下，如果 f_k 设置较小，即网格不支持求解精度，得到不正确的结果。如果 f_k 设置较大，则模化部分较多，求解精度不能得到保证。当 f_k 被设置为 1 时，PANS 方程将转化为 RANS 方程。当 f_k 设置为 0 时，意味着模拟转化为 DNS。

早期 PANS 模型中通常将 f_k 设为空间常数，但在实际的模拟中并不应该将整个流场中的 f_k 设置为相同值，可以通过网格尺寸和湍流尺度来计算 f_k 。Girimaji 等人^[19]参照 Kolmogorov 尺度确定最小解析尺度，采用公式计算最小 f_k ， $\Lambda = k^{1.5}/\varepsilon$ 为湍流泰勒尺度。

$$f_k = \frac{1}{\sqrt{C_\mu}} \left(\frac{\Delta}{\Lambda} \right)^{\frac{2}{3}} \approx 3 \left(\frac{\Delta}{\Lambda} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (32)$$

Girimaji 等人^[19]提出两种方法确定流场 f_k 分布。第一种方法是从一个合理的 f_k 分布开始计算，并将总湍动能和耗散率进行时间平均，使用函数形式更新 f_k 的值；第二种方法是先使用 RANS 进行计算，确定泰勒尺度分布。利用式得到最小 f_k 的空间分布，再将 f_k 保持不变，使用 PANS 模型进行计算。Foroutan 等人^[22]由完全湍流能谱的部分积分推导得到一种 f_k 函数关系式。刘跃等人^[23]对比了类 DES 型 f_k 函数和 Tanh 型 f_k 函数对模拟的影响。

本文考虑固定 f_k 和变 f_k 两种设置，以研究 f_k 对模拟结果的影响。在 $k-\varepsilon$ PANS 模型中采用式作为变 f_k 函数，在 $k-\omega$ SST PANS 模型中采用一种简单类 DES 型的变 f_k 函数，可表示为网格尺度与湍流尺度的函数：

$$f_k = \min \left[C_{PANS} \left(\frac{\Delta}{l_u} \right)^{2/3}, 1 \right] \quad (33)$$

$$l_u = \frac{\sqrt{k_u}}{\beta^* \omega_u} \quad (34)$$

式中 $\Delta = \max(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ ，模型系数 C_{PANS} 取 0.1。

1.2 数值方法和计算网格

本文所采用的几何模型参照文献[3]和[23]，图 1 为计算域示意图。模型的坐标系在图左下角，流向为 x 方向，横向为 y 方向，展向为 z 方向，周向为 θ 方向，圆柱来流前驻点处为 0° ，顺时针旋转为正方向，下游背风点处为 180° 。圆柱直径 D 为 0.012m，距离上游来流区域 $20D$ ，距离下游区域 $30D$ ，横向区域均延长至 $20D$ 。根据文献[16]的模拟结果，取展向长度为 $0.5\pi D$ 。

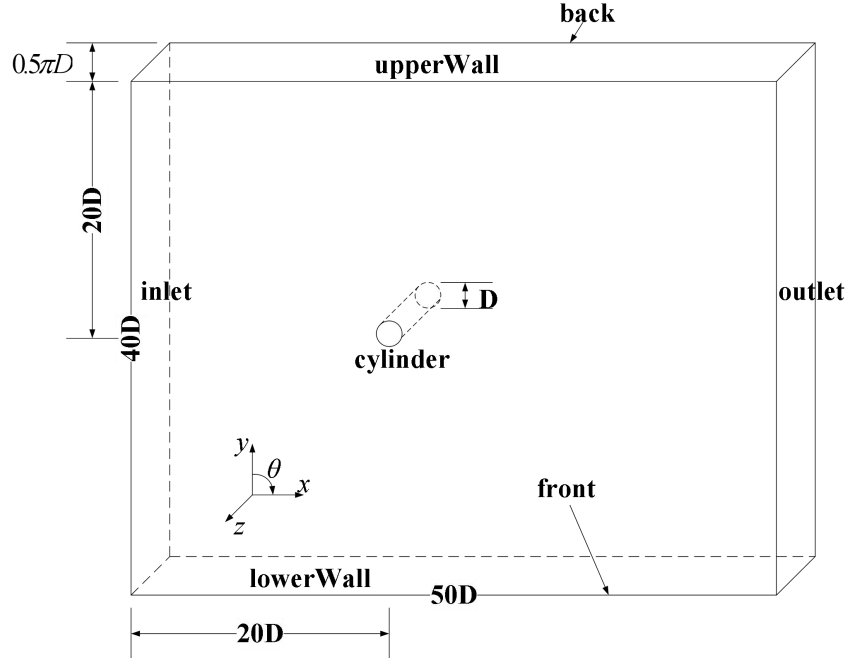


图 1 计算域示意图

圆柱表面设置为无滑移边界条件，上游入口设置为自由来流边界条件，下游出口设置为零梯度边界条件，上下边界设置为对称边界条件，前后边界设置为周期边界条件。

基于来流速度 U_{∞} ($=4.88\text{m/s}$)，直径 D 和粘度 ν ($=1.5\times 10^{-5}\text{m}^2/\text{s}$) 得到 $\text{Re}=3900$ 。具体边界条件设置见表 1。

表 1 边界条件

边界名称	front back	upperWall lowerWall	inlet	outlet	cylinder
U	周期边界	对称边界	4.88m/s	零梯度	无滑移
p	周期边界	对称边界	零梯度	0	零梯度
k	周期边界	对称边界	$0.03\text{m}^2/\text{s}^2$	零梯度	$1\text{e-}10\text{m}^2/\text{s}^2$
ε	周期边界	对称边界	$0.0618\text{m}^2/\text{s}^3$	零梯度	壁面函数
ω	周期边界	对称边界	21.4/s	零梯度	壁面函数

入口处 k ， ε 和 ω 的初始值可由下式估算得到^[24]：

$$k = \frac{3}{2}(UI)^2, \omega = \frac{k}{\nu} \left(\frac{\mu_t}{\mu} \right)^{-1}, \varepsilon = 0.09k\omega \quad (35)$$

其中 I 是湍流强度，取3%， μ_t/μ 是粘度比，取100。

本文使用 ICEM 划分结构网格，图 2 为局部网格示意图。在圆柱附近对网格进行加密，壁面第一层网格设置为 $0.002D$ ^[23]，以保证 $y^+ < 1$ ，近壁增长率设为1.2，总网格量为165万。在圆柱表面， k 设置为较小值， ε 、 ω 和 ν_t 使用壁面函数。

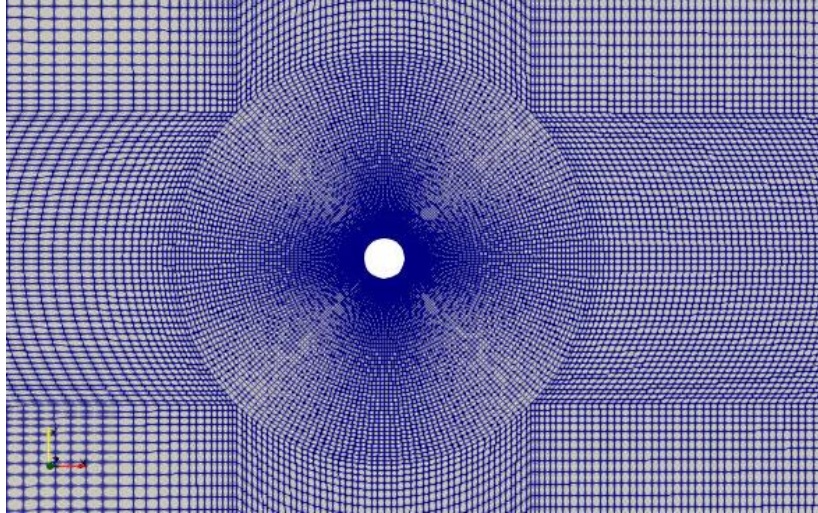


图 2 局部网格示意图

速度方程中对流项采用高斯二阶线性迎风格式离散，湍动能、耗散率、比耗散率方程中的对流项和梯度项采用高斯二阶限制线性格式离散，以维持稳定性和有界性。扩散项采用二阶高斯线性格式离散。压力速度耦合选用 PISO 算法。时间项离散采用 Euler 格式，设置固定无量纲时间步长为 $\Delta t^* (= \Delta t U_{\infty}/D) = 0.008$ 以保证库朗数小于1，并在一个涡脱落周期内包含近500个数据点。具体求解设置见表 2。

表 2 求解设置

求解类型	非稳态
------	-----

求解器	pisoFoam
时间离散	Euler
压力速度耦合	PISO
对流项速度项离散	Gauss linearUpwind grad(U)
对流项湍动能项离散	Gauss limitedLinear 1
对流项耗散率项离散	Gauss limitedLinear 1
对流项比耗散率项离散	Gauss limitedLinear 1
梯度项离散	cellLimited Gauss linear 1
扩散项	Gauss linear corrected

2. 结果与讨论

2.1 数据采集与处理

在使用 $k-\varepsilon$ PANS 模型和 $k-\omega$ SST PANS 模型模拟圆柱绕流流动中,均考虑固定 f_k (0.1、0.3、0.5、0.7、1) 和变 f_k 的设置,以研究 f_k 的值对模拟结果的影响。在计算中使用同一套网格,以确保计算结果差异仅是由 f_k 值的变化导致的。当 $f_k = 1$ 时, $k-\varepsilon$ PANS 模型和 $k-\omega$ SST PANS 模型分别简化为标准 $k-\varepsilon$ 模型和 $k-\omega$ SST 模型。本文对数值结果处理时做时间平均和展向空间平均。根据文献[7],总计算时间约为70个涡脱落周期,舍弃前20个涡脱落周期,对后50个涡脱落周期的数据进行平均。

图 3为采用 $k-\varepsilon$ PANS 模型和 $k-\omega$ SST PANS 模型计算得到的圆柱绕流升力、阻力系数随无量纲时间 $t^* (= tU_\infty/D)$ 变化曲线。两种 PANS 模型中 $f_k = 0.1$ 、0.3和变 f_k 值计算得到的升力系数幅值不稳定,阻力系数有强烈的脉动; $f_k = 0.5$ 、0.7和1计算得到的升力、阻力系数均为周期变化,且 $k-\omega$ SST PANS 模型计算得到的阻力系数平均值随 f_k 值增大而增大。

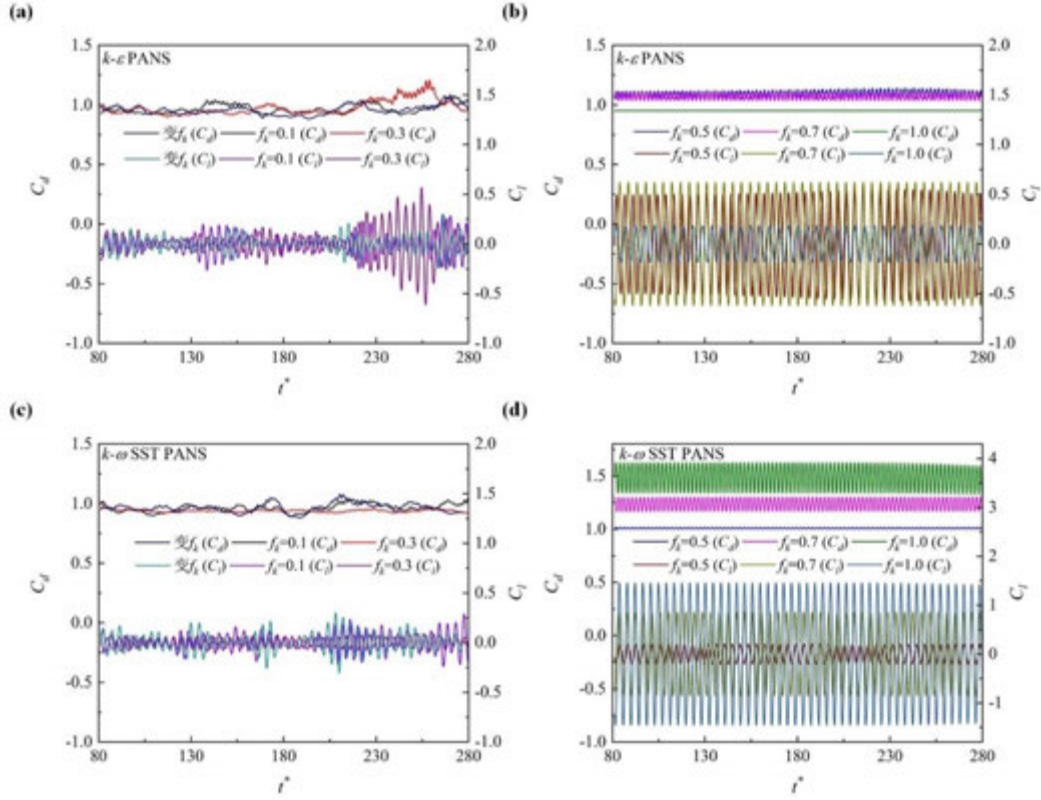


图 3 升力、阻力系数时间序列

2.2 平均流动参数比较

对圆柱绕流升力系数做快速傅里叶变换 (Fast Fourier transform, FFT) 得到涡脱落频率 f , 进而得到涡脱落周期 $T (=1/f)$ 和斯特劳哈尔数 $St (=fD/U_\infty)$ 。表 3 为两种 PANS 模型不同 f_k 值计算得到平均流动参数与实验和数值结果的对比。由于 Norberg^[2] 的实验结果最完整, 表 4 列出了本文的模拟结果与 Norberg^[2] 实验值的绝对误差。

$k-\epsilon$ PANS 模型预测得到的阻力系数 (C_d)、背风点压力系数 ($-C_{pb}$) 和分离角 (θ_{sep}) 随 f_k 值增加而增大, St 和回流区长度 (Lr/D) 随 f_k 值增加而减小。 $f_k = 0.1, 0.3$ 和变 f_k 预测的 C_d 、 St 、 $-C_{pb}$ 和 θ_{sep} 的误差均在 10% 以内, Lr/D 的误差在 20% 以上。 $f_k = 0.7$ 时预测的 C_d 、 St 和 θ_{sep} 的误差在 10% 附近, 但 $-C_{pb}$ 和 Lr/D 的误差大于 20%。 $f_k = 1.0$ (即为 $k-\epsilon$ 模型) 时计算得到的 C_d 、 St 、 $-C_{pb}$ 和 Lr/D 的误差在 10% 以内, θ_{sep} 的误差接近 20%。

$k-\omega$ SST PANS 模型预测得到的 C_d 和 $-C_{pb}$ 随 f_k 值增加而增大, St 和 θ_{sep} 几乎不随 f_k 值变化, Lr/D 随 f_k 值增加而减小。 $f_k = 0.1, 0.3, 0.5$ 和变 f_k 预测得到的 C_d 和 θ_{sep} 的误差在 5% 以内, St 和 $-C_{pb}$ 的误差在 10% 以内。 $f_k = 0.7$ 时预测的 St 和 θ_{sep} 的误差在 5% 左右, 但 C_d 、 $-C_{pb}$ 和 Lr/D 的误差均大于 20%。 $f_k = 1.0$ (即为 $k-\omega$ SST 模型) 时计算得到的 C_d 、 $-C_{pb}$ 、 Lr/D 和 θ_{sep} 的误差在 50% 以上。

两种 PANS 模型中, f_k 较小时计算得到的平均流动参数与 Norberg^[2] 实验值最为接近。 $k-\epsilon$ PANS 模型中 $f_k = 0.3$ 和 $k-\omega$ SST PANS 模型中 $f_k = 0.5$ 的预测结果与 Norberg^[2] 实验值符合最好, C_d 、 $-C_{pb}$ 和 θ_{sep} 的误差均在 3% 左右。

表 3 平均流动参数

数据来源		C_d	St	$-C_{pb}$	Lr/D	θ_{sep}
$k-\varepsilon$ PANS	$f_k=0.1$	0.97	0.229	0.85	1.73	81
	$f_k=0.3$	0.98	0.233	0.89	1.63	82.8
	$f_k=0.5$	1.09	0.225	1.11	0.93	88.2
	$f_k=0.7$	1.07	0.214	1.09	0.77	93.6
	$f_k=1.0$	0.95	0.195	0.85	1.23	100.8
	变 f_k	0.96	0.225	0.83	1.93	81
$k-\omega$ SST PANS	$f_k=0.1$	0.97	0.233	0.85	1.83	81
	$f_k=0.3$	0.94	0.233	0.81	2.03	81
	$f_k=0.5$	1.01	0.233	0.92	1.43	82.8
	$f_k=0.7$	1.24	0.218	1.3	0.69	81
	$f_k=1.0$	1.49	0.233	1.62	0.35	-
	变 f_k	0.96	0.233	0.85	1.83	81
Experiment ^[1]	0.99	0.215	0.88	-	85	
Experiment ^[2]	0.98	0.215	0.9	1.33	85	
Experiment ^[3]	0.99	-	-	1.18	-	
Experiment ^[4]	-	0.21	-	1.51	-	
LES ^[9]	1.04	0.212	0.94	1.3	88	
DNS ^[10]	-	0.219	0.84	-	-	

表 4 平均流动参数与 Norberg^[2]实验值的绝对误差

数据来源		C_d	St	$-C_{pb}$	Lr/D	θ_{sep}
$k-\varepsilon$ PANS	$f_k=0.1$	1.02%	6.51%	5.56%	30.08%	4.71%
	$f_k=0.3$	0.00%	8.37%	1.11%	22.56%	2.59%
	$f_k=0.5$	11.22%	4.65%	23.33%	30.08%	3.76%
	$f_k=0.7$	9.18%	0.47%	21.11%	42.11%	10.12%
	$f_k=1.0$	3.06%	9.30%	5.56%	7.52%	18.59%
	变 f_k	2.04%	4.65%	7.78%	45.11%	4.71%
$k-\omega$ SST PANS	$f_k=0.1$	1.02%	8.37%	5.56%	37.59%	4.71%
	$f_k=0.3$	4.08%	8.37%	10.00%	52.63%	4.71%
	$f_k=0.5$	3.06%	8.37%	2.22%	7.52%	2.59%
	$f_k=0.7$	26.53%	1.40%	44.44%	48.12%	4.71%
	$f_k=1.0$	52.04%	8.37%	80.00%	73.68%	-
	变 f_k	2.04%	8.37%	5.56%	37.59%	4.71%

图 4 为圆柱后中轴线上 $x/D=5$ 处的平均速度随时间变化序列。实线代表两种 PANS 模型中 $f_k=0.1$ 、0.3 和变 f_k 值计算中平均速度随时间变化曲线，开始时脉动较大，随后脉动幅值逐渐减小，可认为所选取平均时间充分；虚线代表两种 PANS 模型中 $f_k=0.5$ 、0.7 和 1 计算中平均速度随时间变化曲线，脉动幅值迅速减小并趋于直线，可认为所选取平均时间充分。该平均速度随时间变化趋势与图 3 中升力、阻力系数随时间变化趋势对应。

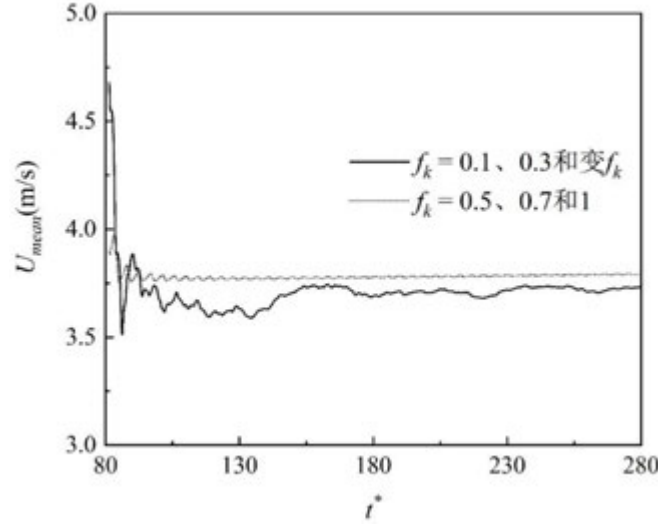


图 4 U_{mean} 随无量纲时间变化序列

2.3 平均压力系数与速度分布

图 5给出了圆柱表面平均压力系数的分布。压力系数定义为

$$C_p = \frac{p - p_f}{0.5\rho U_\infty^2} \quad (36)$$

其中 p_f 是圆柱前驻点静压。在 $k-\varepsilon$ PANS 模型中, $f_k=0.1$ 和变 f_k 值的计算结果相近且整体与实验值符合较好,但在 $70^\circ\sim 180^\circ$ 内略低于实验值。 $f_k=0.3$ 时的数值结果在 $40^\circ\sim 100^\circ$ 内略高于实验值,在 $100^\circ\sim 180^\circ$ 内与实验值符合最好。其余 f_k 值的数值结果均过大预测 C_p 。在 $k-\omega$ SST PANS 模型中, $f_k=0.1$ 、 0.3 、 0.5 和变 f_k 值的计算结果整体与实验值符合较好。其中 $f_k=0.1$ 和变 f_k 值的计算结果重合, $f_k=0.3$ 的计算结果均在 $70^\circ\sim 180^\circ$ 内略低于实验值。 $f_k=0.5$ 时的数值结果在 $40^\circ\sim 180^\circ$ 内略高于实验值。其余 f_k 值的数值结果均过大预测 C_p 。随着 f_k 值的增加,计算结果与实验值偏离程度越大。两种 PANS 模型计算结果均随着 f_k 值减小与实验值更加接近,说明计算精度随着 f_k 值减小而提高。 $f_k=0.1$ 和变 f_k 值的计算结果相近表明本文采用的两种变 f_k 函数均能计算得到较小的 f_k 分布。

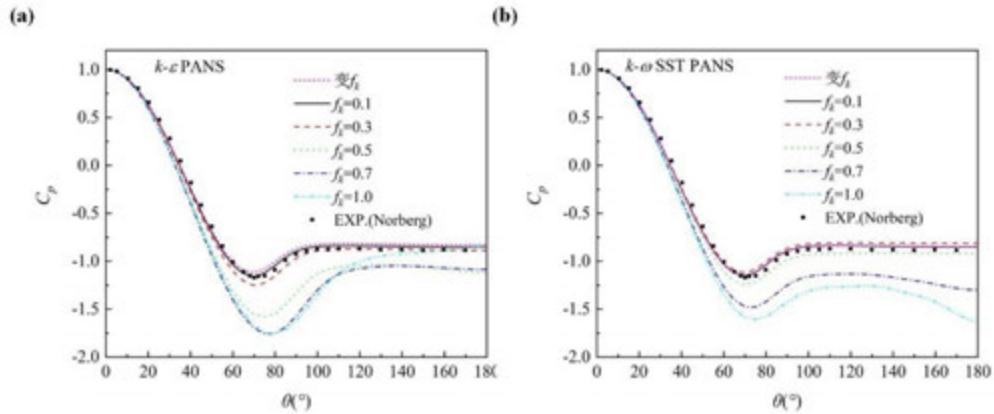


图 5 圆柱表面平均压力系数分布

图 6 是圆柱尾迹区中心线平均流向速度分布曲线，横坐标和纵坐标分别采用 D 和 U_∞ 进行无量纲化。在 $k-\varepsilon$ PANS 模型中， $f_k=0.5$ 、 0.7 和 1 预测的回流区长度不足，整体与 Parnaudeau 等人^[3]的实验值相差较大， $f_k=0.3$ 时的数值结果与 Parnaudeau 等人^[3]的实验值符合最好，回流区长度与实验值最接近，但回流区速度值预测较小。 $f_k=0.1$ 和变 f_k 值的计算结果接近，预测的回流区长度过大，回流区速度值较小。所有 f_k 值的数值结果在 $x/D=5$ 后的尾迹区与 Ong 等人^[1]的实验值符合较好。在 $k-\omega$ SST PANS 模型中， $f_k=0.7$ 和 1 预测的回流区长度均较小，尾迹区的速度值高于实验值。 $f_k=0.5$ 的速度分布曲线整体与 Parnaudeau 等人^[3]的实验值符合最好，但在回流区和尾迹区的速度值预测较大。 $f_k=0.3$ 预测的回流区长度过大且尾迹区的速度值偏小。 $f_k=0.1$ 和变 f_k 值的速度分布曲线重合，回流区长度与 Parnaudeau 等人^[3]的实验值相比较，尾迹区速度与 Ong 等人^[1]的实验值符合较好。两种 PANS 模型计算结果说明，随着 f_k 值的减小，计算结果与实验值偏离程度减小，但最小的 f_k 并不能得到最好的结果。

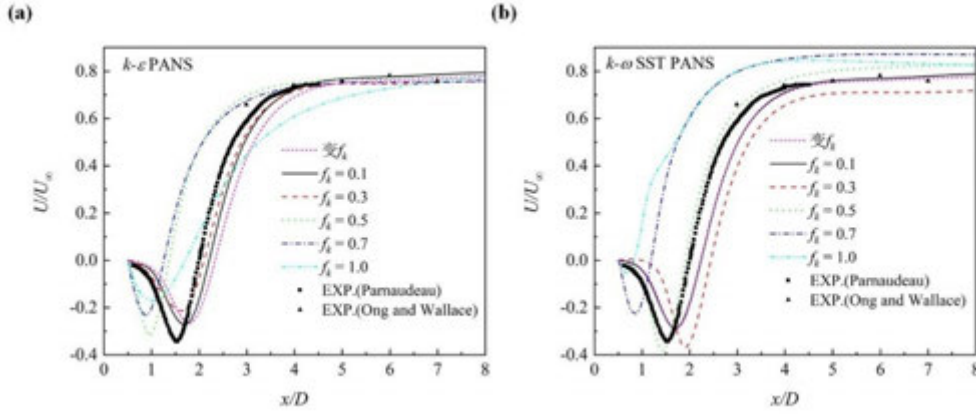


图 6 圆柱尾迹中心线平均流向速度分布

图 7 和图 8 为圆柱尾迹区三个不同流向位置的平均值分布 ($x/D = 1.06$ 、 1.54 和 2.02)。根据两种 PANS 模型不同 f_k 值预测的平均压力系数和流向速度与实验值的符合情况，本文选取 $k-\varepsilon$ PANS 模型中 $f_k=0.1$ 、 0.3 、变 f_k 值和 $k-\omega$ SST PANS 模型中 $f_k=0.1$ 、 0.3 、 0.5 、变 f_k 值的模拟结果与 Parnaudeau 等人^[3]的实验值进行对比分析。

图 7 展示了尾迹区平均流向速度分布曲线。在 $x/D=1.06$ 处，速度剖面为 U 型曲线。 $k-\varepsilon$ PANS 模型中 $f_k=0.3$ 的模拟结果与实验值符合最好， $f_k=0.1$ 和变 f_k 的模拟结果相近且 U 型曲线更平坦。 $k-\omega$ SST PANS 模型中 $f_k=0.5$ 的结果与实验值符合最好， $f_k=0.3$ 计算得到的速度曲线轮廓与实验值偏差较大， $f_k=0.1$ 和变 f_k 的模拟结果重合且 U 型曲线更平坦。

在 $x/D=1.54$ 处，速度剖面发展为 V 型曲线。 $k-\varepsilon$ PANS 模型中 $f_k=0.3$ 的模拟结果与实验值符合较好， $f_k=0.1$ 和变 f_k 的模拟结果相近，但均在中轴线处对速度预测较大。 $k-\omega$ SST PANS 模型中 $f_k=0.5$ 的结果与实验值符合最好， $f_k=0.3$ 的速度曲线轮廓仍接近 U 型， $f_k=0.1$ 和变 f_k 的模拟结果重合且与实验值较为接近。

在 $x/D=2.02$ 处，速度剖面为 V 型曲线。 $k-\varepsilon$ PANS 模型中 $f_k=0.3$ 的模拟结果与实验值最接近， $f_k=0.1$ 和变 f_k 在中轴线处对速度预测不足。 $k-\omega$ SST PANS 模型中 $f_k=0.5$ 的结果与实验值符合最好， $f_k=0.1$ 和变 f_k 的模拟结果重合，与 $f_k=0.3$ 在中轴线处均对速度预测过低。

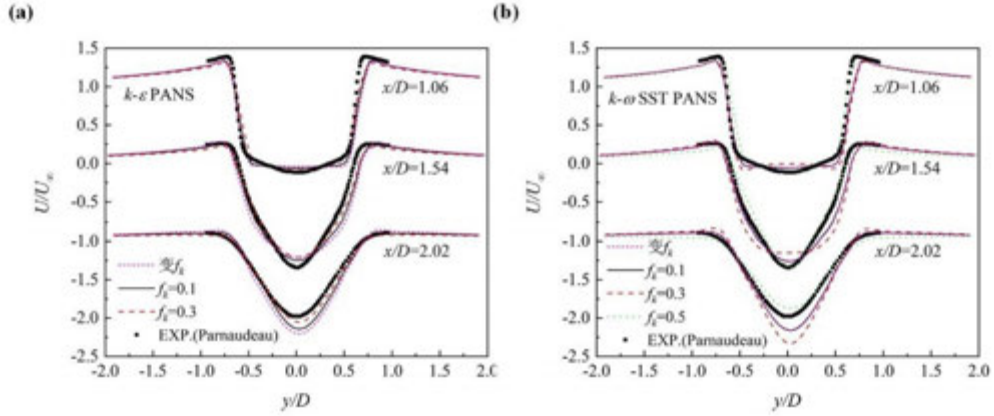


图 7 不同截面平均流向速度分布

图 8展示了尾迹区平均横向速度分布。在 $x/D=1.06$ 处, $k-\varepsilon$ PANS 模型中 $f_k=0.3$ 的模拟结果与实验值符合最好, $f_k=0.1$ 和变 f_k 的模拟结果相近且与实验值符合较好。 $k-\omega$ SST PANS 模型中 $f_k=0.5$ 的结果与实验值符合最好, $f_k=0.3$ 计算得到的速度曲线轮廓与实验值偏差较大, $f_k=0.1$ 和变 f_k 的模拟结果重合且与实验值符合较好。

在 $x/D=1.54$ 处, $k-\varepsilon$ PANS 模型中 $f_k=0.3$ 与实验值偏差较小, $f_k=0.1$ 和变 f_k 的模拟结果均与实验值偏差较大。 $k-\omega$ SST PANS 模型中 $f_k=0.5$ 的结果与实验值符合最好, $f_k=0.3$ 与实验值的偏差最大, $f_k=0.1$ 和变 f_k 的模拟结果重合且与实验值有一定偏差。

在 $x/D=2.02$ 处, $k-\varepsilon$ PANS 模型中 $f_k=0.3$ 和 0.1 的模拟结果接近且与实验值符合较好, 变 f_k 的模拟结果与实验值相差较大。 $k-\omega$ SST PANS 模型中 $f_k=0.5$ 的结果与实验值符合最好, $f_k=0.3$ 时的模拟结果与实验值偏差较大, $f_k=0.1$ 和变 f_k 的模拟结果重合且与实验值符合较好。

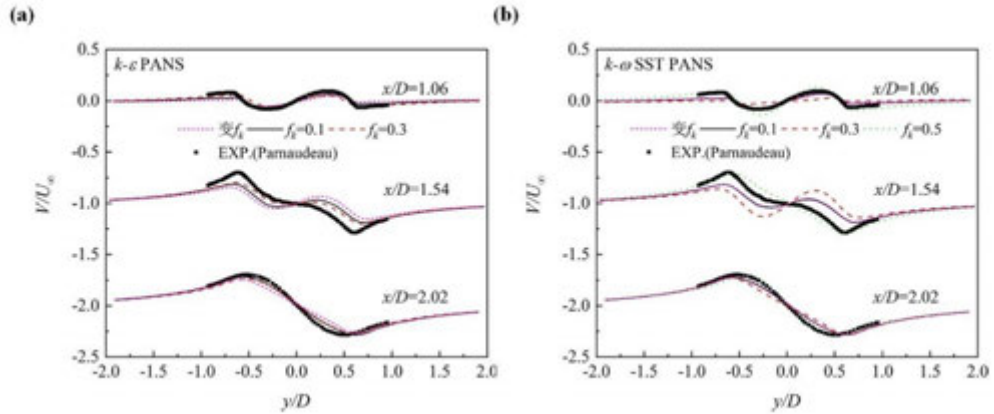


图 8 不同截面平均横向速度分布

图 9和图 10是两种 PANS 模型变 f_k 函数计算得到的瞬时 f_k 分布和时均 f_k 分布。两种变 f_k 函数计算得到 f_k 差别不大。整个流场的 f_k 值处在较低水平, 正好说明以上平均量对比中 $f_k=0.1$ 和变 f_k 的计算结果一致。

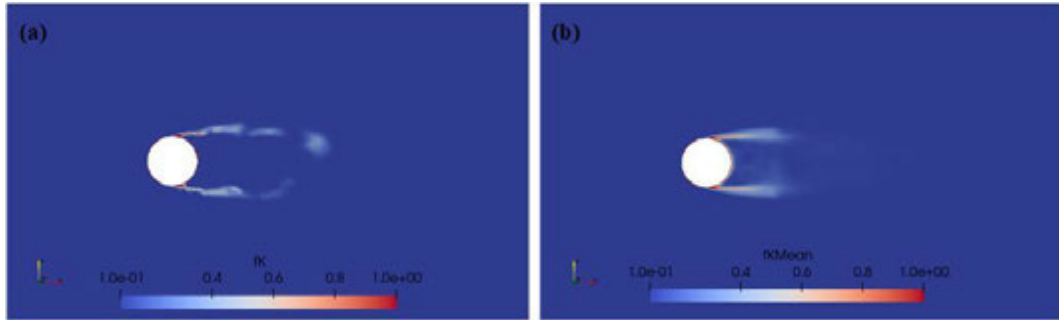


图 9 $k-\epsilon$ PANS 模型变 f_k 函数(a)瞬时 f_k 分布和(b)时均 f_k 分布

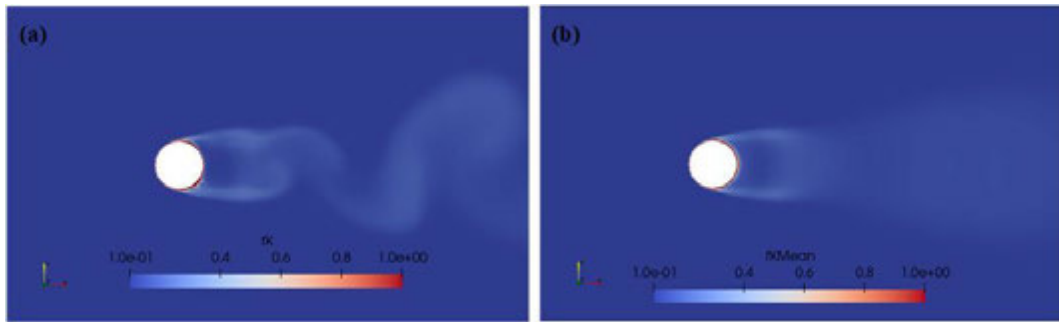


图 10 $k-\omega$ SST PANS 模型变 f_k 函数(a)瞬时 f_k 分布和(b)时均 f_k 分布

3. 结论

本文采用基于 OpenFOAM 平台编译的 $k-\epsilon$ PANS 模型和 $k-\omega$ SST PANS 模型模拟 $Re = 3900$ 的圆柱绕流现象，并在两种 PANS 模型中均设置固定 f_k (0.1、0.3、0.5、0.7、1) 和变 f_k ，以研究 f_k 对数值模拟的影响。将平均流动参数、压力系数和速度与实验值比较，得到以下结论：

(1) $k-\epsilon$ PANS 模型中 $f_k = 0.1$ 、0.3 和变 f_k 预测的 C_d 、 St 、 $-C_{pb}$ 和 θ_{sep} 与 Norberg^[2] 的实验相比，误差均在 10% 以内。 $f_k = 0.3$ 时平均压力系数和速度曲线与 Parnaudeau 等人^[3] 的实验值符合较好。

(2) $k-\omega$ SST PANS 模型中 $f_k = 0.1$ 、0.3、0.5 和变 f_k 预测得到的 C_d 和 θ_{sep} 的误差在 5% 以内， St 和 $-C_{pb}$ 的误差在 10% 以内。 $f_k = 0.5$ 时平均压力系数和速度曲线与 Parnaudeau 等人^[3] 的实验值符合最好。 $f_k = 0.5$ 时 $k-\omega$ SST PANS 模型的模拟结果比 $k-\epsilon$ PANS 模型更接近实验值，说明在同一网格下 $k-\omega$ SST PANS 模型可以得到比 $k-\epsilon$ PANS 模型更精确的结果。

(3) 本文选取的两种 f_k 函数计算得到的 f_k 值均偏小，两种 PANS 模型中较小 f_k 值能得到更好的结果。

参考文献

- [1] Ong L, Wallace J. The velocity field of the turbulent very near wake of a circular cylinder[J]. Experiments in fluids, 1996, 20(6): 441-453.
- [2] Norberg C. Effects of Reynolds number and a low-intensity freestream turbulence on the flow around a circular cylinder[J]. Chalmers University, Goteborg, Sweden, Technological Publications, 1987, 87(2): 1-55.
- [3] Parnaudeau P, Carlier J, Heitz D, et al. Experimental and numerical studies of the flow over a circular cylinder at Reynolds number 3900[J]. Physics of Fluids, 2008, 20(8): 085101.
- [4] D'Alessandro V, Montelpare S, Ricci R. Detached-eddy simulations of the flow over a cylinder at $Re = 3900$ using OpenFOAM[J]. Computers & Fluids, 2016, 136: 152-169.

- [5] 战庆亮, 周志勇, 葛耀君. $Re=3900$ 圆柱绕流的三维大涡模拟[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2015, 47(12): 75-79.
ZHAN Qingliang, ZHOU Zhiyong, GE Yaojun. 3-Dimensional large eddy simulation of circular cylinder at $Re=3900$ [J]. Journal of Harbin Institute of Technology, 2015, 47(12): 75-79.
- [6] Tremblay F, Manhart M, Friedrich R. LES of flow around a circular cylinder at a subcritical Reynolds number with cartesian grids[M]//Advances in LES of Complex flows. Springer, Dordrecht, 2002: 133-150.
- [7] Franke J, Frank W. Large eddy simulation of the flow past a circular cylinder at $Re_D=3900$ [J]. Journal of wind engineering and industrial aerodynamics, 2002, 90(10): 1191-1206.
- [8] Kravchenko A G, Moin P. Numerical studies of flow over a circular cylinder at $Re_D=3900$ [J]. Physics of fluids, 2000, 12(2): 403-417.
- [9] Ma X, Karamanos G S, Karniadakis G E. Dynamics and low-dimensionality of a turbulent near wake[J]. Journal of fluid mechanics, 2000, 410: 29-65.
- [10] Dong S, Karniadakis G E, Ekmekci A, et al. A combined direct numerical simulation-particle image velocimetry study of the turbulent near wake[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2006, 569: 185-207.
- [11] Lysenko D A, Ertesvåg I S, Rian K E. Large-eddy simulation of the flow over a circular cylinder at Reynolds number 3900 using the OpenFOAM toolbox[J]. Flow, turbulence and combustion, 2012, 89(4): 491-518.
- [12] Han X, Krajnović S. Validation of a novel very large eddy simulation method for simulation of turbulent separated flow[J]. International Journal for Numerical Methods in Fluids, 2013, 73(5): 436-461.
- [13] Girimaji S S, Srinivasan R, Jeong E, 2003. PANS turbulence model for seamless transition between RANS and LES: fixed-point analysis and preliminary results[C]//Fluids Engineering Division Summer Meeting. 36975: 1901-1909.
- [14] Lakshmipathy S, Reyes D A, Girimaji S S. Partially averaged Navier-Stokes method: modeling and simulation of low Reynolds number effects in flow past a circular cylinder[C]//6th AIAA Theoretical Fluid Mechanics Conference. 2011: 3107.
- [15] Korinek T, Tisovsky T, Hujer J, et al. Partially-Averaged Navier-Stokes simulation of the flow around circular cylinder at $Re=3900$: comparison of low and high Reynolds number approaches[J]. Proceedings Topical Problems of Fluid Mechanics, 2020, 2020: 106-113.
- [16] Luo D, Yan C, Liu H, et al. Comparative assessment of PANS and DES for simulation of flow past a circular cylinder[J]. Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics, 2014, 134: 65-77.
- [17] Jones W P, Launder B E. The prediction of laminarization with a two-equation model of turbulence[J]. International journal of heat and mass transfer, 1972, 15(2): 301-314.
- [18] Girimaji S S. Partially-averaged Navier-Stokes model for turbulence: A Reynolds-averaged Navier-Stokes to direct numerical simulation bridging method[J]. 2006.
- [19] Girimaji S, Abdol-Hamid K. Partially-averaged Navier Stokes model for turbulence: Implementation and validation[C]//43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit. 2005: 502.
- [20] Menter F R. Two-equation eddy-viscosity turbulence models for engineering applications[J]. AIAA journal, 1994, 32(8): 1598-1605.
- [21] Lakshmipathy S, Togiti V. Assessment of alternative formulations for the specific-dissipation rate in RANS and variable-resolution turbulence models[C]//20th AIAA Computational Fluid Dynamics Conference. 2011: 3978.
- [22] Foroutan H, Yavuzkurt S. A partially-averaged Navier-Stokes model for the simulation of turbulent swirling flow with vortex breakdown[J]. International Journal of Heat and Fluid Flow, 2014, 50: 402-416.
- [23] 刘跃, 管小荣, 徐诚. SAS 与 PANS 模型在圆柱绕流中的应用比较[J]. 空气动力学学报, 2019, 37(4): 530-540.

LIU Yue, GUAN Xiaorong, XU Cheng. Assessment of SAS and PANS models in simulations of flow over a circular cylinder[J]. *Acta Aerodynamica Sinica*, 2019, 37(4): 530-540.

[24] Greenshields C J. OpenFOAM User Guides ver. 7[J]. The OpenFOAM Foundation, 2019.

非均匀磁场下熔盐管内流动与传热特性的数值研究

胡劲草, 陈永昌*, 郭家涛, 郭优曼, 马重芳

(传热强化与过程节能教育部重点实验室, 传热与能源利用北京市重点实验室,

北京工业大学环境与生命学部, 北京 100124)

(Tel: 010-67391985-8313, Email: chen Yongchang@bjut.edu.cn)

摘要: 本文基于磁流体动力学模型, 通过数值模拟的方法, 研究了非均匀磁场对熔盐在导电管内流动与传热特性的影响, 考察了熔盐速度、湍流强度和努塞尔数等物理量随磁场变化的关系。结果表明, 熔盐的速度和温度分布呈现各向异性, 核心区速度受到抑制。上游磁场区, 哈特曼层附近速度梯度增大, 罗伯特层附近出现射流区, 哈特曼壁和罗伯特壁的努塞尔数相对无磁场工况增加; 均匀和下游区, 哈特曼壁和罗伯特壁的努塞尔数都相对减小。

关键词: 数值模拟, 熔盐, 流动, 传热, 磁场

0 前言

熔盐是无机盐在高温下熔化形成的液态盐, 一般包括硝酸盐、氯化盐、氟化盐、碳酸盐和混合熔盐等。由于熔盐具有高比热容、低黏度、低蒸汽压等诸多优势, 逐渐成为一种公认的中高温传热蓄热介质^[1], 在太阳能热发电领域、工业余热回收、清洁供热以及核反应堆领域展现出广阔的应用前景。早期对熔盐的研究工作主要集中在熔盐粘度和潜热等热物性参数的测量^[2-3]。近年来, 学者们更多地将研究重心转移到了熔盐实际工程应用之中。董新宇^[4]以太阳盐 (60%NaNO₃-40%KNO₃) 为工质, 根据实验数据拟合出熔盐与过冷沸腾水的传热实验关联式。

随着科技水平的不断进步, 复合强化传热技术得到迅速发展。磁场作为一种有源的传热方式之一, 受到越来越多学者和工程师的关注研究。磁流体动力学是一个多学科交叉融合的重要研究方向, 磁流体在外加磁场的影响下其受力状况和运动形式会相应地发生变化, 从而影响对流传热性能。1937年, 丹麦科学家 Hartmann^[5]对汞的磁流体动力学 (MHD) 流动进行理论分析, 并提出了粘性不可压缩流体力学流动的理论计算方法。十九世纪五十年代, Shercliff^[6]研究了绝缘管壁内液态金属流体在均匀磁场作用下的流动情况, 得到了绝缘管壁内二维 MHD 充分发展流动的速度分布, 并且简化了不同管道的 MHD 控制方程。Reed 和 Lykoudis^[7]通过实验研究了在横向磁场下管内汞的湍流流动。作者指出: 随着磁场的增大, 表面摩擦系数先增加后下降, 而雷诺应力随着磁场的增强逐渐减小; 在强磁场作用下, 雷诺应力被完全抑制。Zhang 等^[8]通过数值模拟研究了圆管中的 MHD 层流流动, 与 Samad 的解析解和 Chang 的渐近结果进行了验证。Ji 和 Gardner^[9]用标准 k- ϵ 湍流模型对磁场作用下液态金属湍流流动进行了数值研究, 证明了横向磁场对湍流存在抑制作用, 并提出了平均 Nu 与 Ha 的函数关联式。侯俊等^[10]使用数值模拟方法研究了外部横向磁场作用下液态 NaK 在管道中的流动, 采用层流模型和低雷诺数湍流 LB 型分析了外加磁场对流体速度分布和压降的影响。结果发现, 在磁场作用下, 管内中心区流速明显比无磁场时流速低。李程等^[11]利用数值模拟方法, 对磁场作用下等离子体在管内的流动及传热进行研究。结果表明, 磁场抑制了等离子体的湍流脉动, 削弱了其传热能力。

熔盐作为一种具有低电导率的新型传热工质，目前其相关研究主要在于常规的对流换热过程，对于磁场作用下熔盐流动传热的研究还较少，而有关磁流体流动的研究以液态金属为主，一定程度上限制了熔盐在工业领域中的应用。关于熔盐在非均匀磁场中的研究较少，而在液态包层中熔盐在进入和流出磁场过程中又是实验环境中不可避免的物理现象。因此本文在已有研究的基础上，进行了外加横向非均匀磁场作用下熔盐在导电管内流动与传热数值模拟研究，以认识非均匀磁场对熔盐传热性能影响的规律。

1 熔盐管内流动传热模型

1.1 物理模型

如图 1 所示，熔盐流过内径 30mm，外径 36mm，长度 600mm 的圆形管道，外壁面受到均匀恒定热流密度加热，进行对流换热过程。熔盐沿 z 轴方向流动，入口流速为 u_0 。垂直管道流动方向施加平行于 x 方向的非均匀横向磁场。针对导电流体在圆管内的流动，通常将垂直于外加磁场方向的壁面称为哈特曼壁，附近的边界层称为哈特曼层，将平行于外加磁场方向的壁面称为罗伯特壁，附近的边界层称为罗伯特层^[12]。

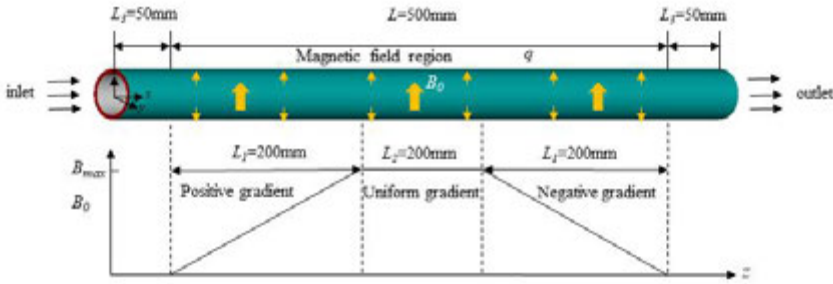


图 1 物理模型示意图

Figure 1. Schematic diagram of physical model

本文流体域的计算工质采用自配的多元混合熔盐，其物性参数由实验测量得出^[13]，其中一些流动参数和热物性参数均随温度 T 而改变，具体参数特性如表 1 所示。管道材料采用 304 不锈钢，其物理参数如表 2 所示。

表 1 熔盐物性参数

Table 1. Physical parameters of molten salt

符号	物性参数	数学表达	单位
ρ	密度	1.96	kg/m ³
η	动力粘度	$0.6492 \times 10^{-3} \exp[7450/(RT)]$	Pa·s
λ	导热系数	$0.5082 + 1.167 \times 10^{-4} \times (T - 273.15)$	W/(m·K)
c_p	比热容	$1.450 + 3.451 \times 10^{-4} \times (T - 273.15)$	kJ/(kg·K)
σ_f	电导率	500	S/m

表 2 圆管物性参数

Table 2. Physical parameters of round tubes

符号	物性参数	数值定义	单位
ρ_w	密度	7930	kg/m ³
λ_w	导热系数	25.1	W/(m·K)
c_{pw}	比热	0.46	kJ/(kg·K)

σ_w	电导率	1.23e6	S/m
------------	-----	--------	-----

1.2 控制方程

由于熔盐为导电流体，需要考虑磁场作用下流动状态的变化，故在 N-S 方程基础上，将洛伦兹力与焦耳热分别以体积力和热源项的形式添加到动量与能量守恒方程，进行相应的修正，以适用于导电流体在磁场作用下的流动与传热^[14]。由于熔盐可视为不可压缩流体，本文的 MHD 方程如下：

质量守恒方程：

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

式中： ρ 为流体密度； \mathbf{u} 为流体流速。

动量守恒方程：

$$(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \mathbf{u} + \frac{1}{\rho} \mathbf{J} \times \mathbf{B} \quad (2)$$

式中： p 为压力； ν 为运动粘度； \mathbf{B} 为磁感应强度矢量，即 $(B_0, 0, 0)$ ； \mathbf{J} 为感应电流密度矢量。

能量守恒方程：

$$(\mathbf{u} \cdot \nabla) T = \frac{\lambda}{\rho c} \nabla^2 T + \frac{J^2}{\sigma} \quad (3)$$

式中： λ 为热导率； σ 为电导率； J^2/σ 为焦耳热。

在研究流场与磁场相互耦合作用时，通常采用磁感应法和电势法来求解感应电流密度 \mathbf{J} ，本文将采用磁感应法进行求解，电磁场的数学模型时 Maxwell 方程，其微分形式的方程分别为：

$$\begin{cases} \mathbf{J} = \sigma(\mathbf{u} \times \mathbf{B}) \\ \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} = \mu_m \mathbf{J} \end{cases} \quad (4)$$

式中： \mathbf{E} 为电场强度矢量。

磁扩散方程：

$$(\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{B} = \frac{1}{\mu_m \sigma} \nabla^2 \mathbf{B} + (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{u} \quad (5)$$

式中： μ_m 为导磁率。

其中在磁流体相关的数值计算中所使用的主要的无量纲准则数有：

雷诺数 Re ，表示惯性力与粘性力之比，定义为：

$$Re = \frac{\rho u D}{\eta} \quad (6)$$

无量纲温度 Θ ，定义为：

$$\Theta = \frac{T - T_w}{T_\infty - T_w} \quad (7)$$

式中： T_w 管道内壁面温度； T_∞ 为熔融盐入口温度。

哈特曼数 Ha , 表示电磁力与粘性力之比, 定义为:

$$Ha = B_0 D \sqrt{\frac{\sigma}{\eta}} \quad (8)$$

努塞尔数 Nu , 表示对流换热的强弱, 定义为:

$$Nu = \frac{hD}{\lambda} \quad (9)$$

式中: u 为截面的平均流速; D 为管径; η 为动力粘度; h 为对流换热系数; λ 为导热系数。

1.3 边界条件

MHD 的计算涉及流场边界和电磁场边界条件。圆形管道采用速度入口和压力出口边界条件, 设入口熔盐初始速度 $u=0.6\text{m/s}$, 入口温度 408K , 内壁面为无滑移的电磁耦合边界, 外壁面为电绝缘, 恒热流边界, 热流密度为 75000W/m^2 , 出口压力为 101325Pa 。本文磁场工况分为两类: 1) 无磁场作用; 2) 垂直于流动方向的非均匀横向磁场且管壁导电。

1.4 求解方法

本模拟中, 由于熔盐在管内流动涉及湍流流动, 经比较选择 SST $k-\omega$ 湍流模型。采用 Green-Gauss 基于节点法求解连续性方程, 采用 QUICK 格式求解动量方程, 湍流动能和比耗散率采用二阶迎风格式求解, 磁感应方程采用三阶 MUSCL 算法计算。SIMPLE 算法用于求解压力速度耦合项。采用 $5 \times 10^{-3}\text{s}$ 的时间步长进行瞬态磁流体动力学计算, 当能量方程残差小于 1×10^{-8} , 其他方程残差小于 1×10^{-5} 时, 认为计算达到收敛。

2 模拟结果与分析

2.1 模型验证

为验证模型的可靠性, 本文针对文献[15]和[16]的流动情况, 进行了平行于磁场方向径向速度分布的模拟计算。文献[15]为非均匀磁场作用下等离子体在导电圆管内流动, 其雷诺数为 6041, 哈特曼数范围 $0 \leq Ha \leq 300$ 。文献[16]为均匀磁场作用下 KOH 水溶液在绝缘管道内流动, 其雷诺数为 16000, 哈特曼数范围 $0 \leq Ha \leq 210$ 。本文计算结果如图 2 所示, 与文献数据的最大偏差不超过 7.2%, 表明本文计算模型的可靠性。

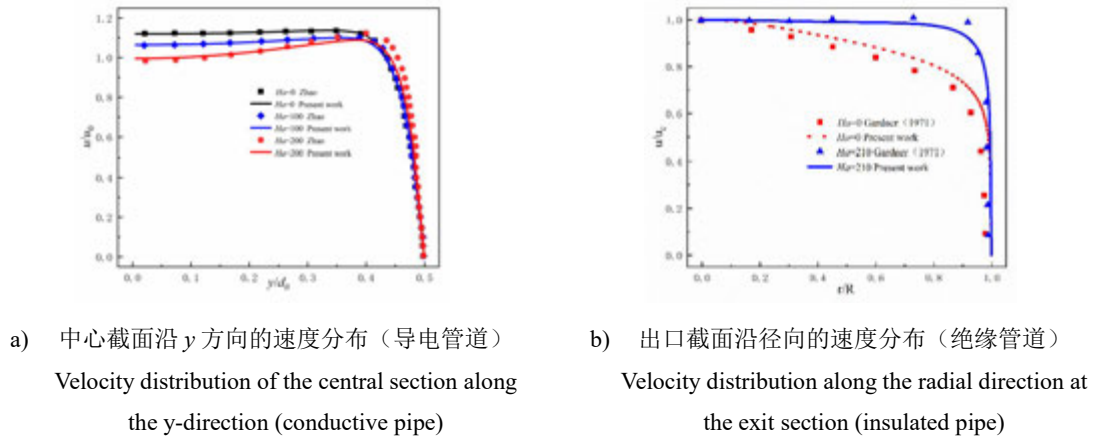


图 2 模型验证

Figure 2. Model validation

2.2 横向非均匀磁场下熔盐流动与传热特性

图 3 为不同 Ha 数下, 在 $z=150\text{mm}$ 、 250mm 和 350mm 处沿着 $y=0$ 和 $x=0$ 的无量纲速度分布。可以发现, 磁场会抑制核心区的流动速度, 且抑制作用随着哈特曼数的增大而增大。相对于无磁场作用时, $z=150\text{mm}$ 截面上中心速度受到抑制, 哈特曼层速度梯度增大, 当

$Ha=200$ 时, 罗伯特层出现“M”型射流。当 $Ha=100$ 和 200 时, $z=250\text{mm}$ 截面上中心速度分别比无磁场作用时下降 10.62% 和 15.03% 。可见施加正梯度磁场后, 沿 $y=0$ 的速度整体上受抑制, 速度变得更加平坦, 哈特曼层附近的速度梯度增大; 罗伯特层出现“M”型射流, 且射流效果随 Ha 数的增大而愈加明显。这是由于正梯度磁场的存在能够引发罗伯特层附近产生射流, 从而导致流动不稳定。而在 $z=350\text{mm}$ 的截面上, 沿 $x=0$ 方向的“M”形射流效果又逐渐被削弱。

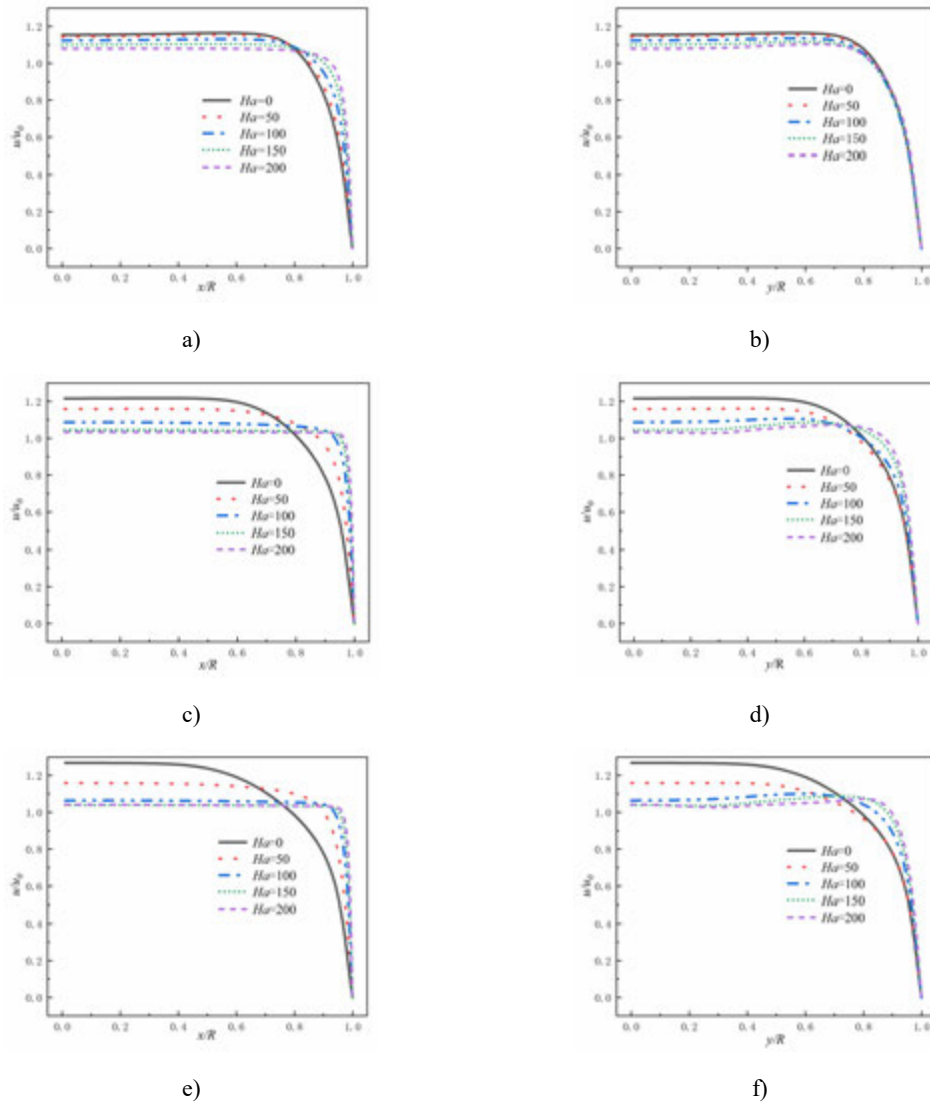


图3 速度分布曲线分别在 $z=150\text{mm}$ 、 $z=250\text{mm}$ 和 $z=350\text{mm}$ 截面处沿 x 和 y 方向的变化

Figure 3. The velocity profile of $z=150\text{mm}$ along (a) X direction and (b) Y direction; the velocity profile of $z=250\text{mm}$ along (c) X direction and (d) Y direction; the velocity profile of $z=350\text{mm}$ along (e) X direction and (f) Y direction

梯度磁场的存在除了对圆管内熔盐的流动速度造成干扰外, 还对湍流强度 I 的分布和强弱造成一定的影响。图4为不同 Ha 数下, 在 $z=250\text{mm}$ 处沿着 $y=0$ 和 $x=0$ 的湍流强度分布。可以看出, 导电圆管中的湍流强度也呈现出各向异性分布。在给定的非均匀横向磁场作用下, 核心区域的湍流强度变化并不明显。随着哈特曼数的增大, 罗伯特层附近的湍流强度虽有所下降, 但不明显, 而哈特曼层附近的湍流强度明显下降。

图5为 $Ha=150$ 时, 在 $z=50\text{mm}$ 、 100mm 、 150mm 、 250mm 和 350mm 的横截面上, 沿 $y=0$ 和 $x=0$ 方向的湍流强度分布。可以观察到, 在上游梯度磁场区, 哈特曼层和罗伯特层附近的

湍流强度都出现了突然增加的区域， $z=100\text{mm}$ 时，哈特曼层附近的湍流强度相对于无磁场情况增加 14.95%，这可能是脉动速度增加而引起的；罗伯特层附近的湍流强度相对于无磁场情况增加 27.91%，这是因为边界层附近的高速射流造成扰动。值得注意的是，在 $z=250\text{mm}$ 和 350mm 的横截面上，哈特曼层附近的湍流强度被抑制得更加明显，峰值消失。

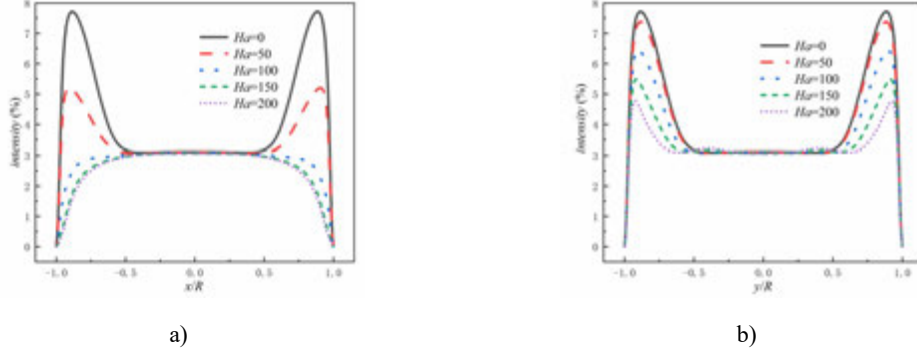


图 4 $z=250\text{mm}$ 处湍流强度分布沿 x 和 y 方向的变化

Figure 4. The turbulent intensity profile of $z=250\text{mm}$ along (a) X direction and (b) Y direction;

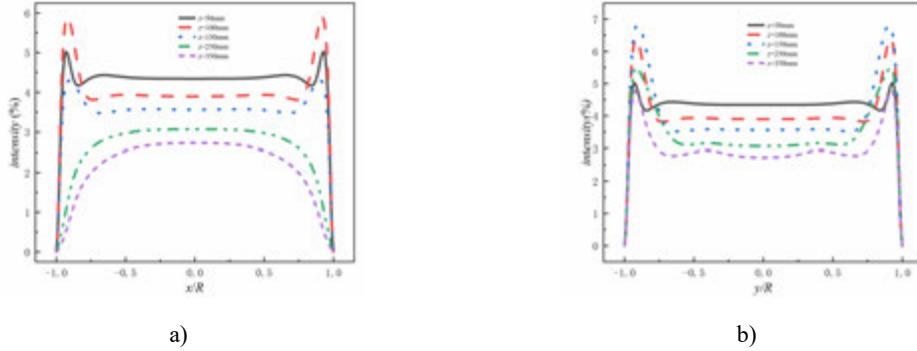


图 5 湍流强度沿流动方向变化

Figure 5. The turbulence intensity profile along the flow direction

在熔盐流动和磁场的耦合作用下，核心区域的感应电流沿 y 轴的正方向，如图 6 所示。可以发现，感应电流的一部分流入具有高导电性的导电壁，另一部分流过罗伯特层，然后从哈特曼层返回，形成闭环。壁面边界层处的电流密度较大，而核心流区较小，这是由于电流形成的闭合回路积聚在壁面附近。

根据安培定则可分析洛伦兹力的分布，如图 7 所示。感应电流与外部磁场的相互作用会产生洛伦兹力，该洛伦兹力会反作用于流体的运动。可以观察，哈特曼层附近产生了与流动方向相同且很大的洛伦兹力，而核心流区产生了与流动方向相反的洛伦兹力，所以哈特曼边界形成极大的速度梯度。

图 8 为熔盐在出口段中心沿 X 和 Y 方向的无量纲温度分布。结果表明，在给定横向磁场的作用下，壁面温度也呈现出明显的各向异性分布。随着哈特曼数的增加，内壁附近 X 和 Y 方向的无量纲温度梯度都会减小。值得注意的是，这可能是因为焦耳加热导致管道内表面附近的温度升高。

图 9 为不同哈特曼数下，哈特曼壁和罗伯特壁局部努塞尔数分布。可以观察到，哈特曼壁和罗伯特壁上的局部努塞尔数呈现关于 z 轴的对称分布。与无磁场的情况相比，哈特曼壁面上游梯度磁场区附近的努塞尔数沿流动方向先增大后减小，随着磁场强度的增大，这种趋势更加明显。这是因为哈特曼壁附近产生的电磁力对熔盐流动的促进作用占主导地位，哈特曼层速度梯度的增加导致换热增强。随后降低是由于磁场对湍流强度的抑制变得更加显著，逐渐占据主导地位，并且感应电流产生了焦耳热，这提高了内壁的温度，导致对流传热强度

降低。罗伯特壁面上游梯度磁场区附近的努塞尔数沿流动方向也有先增大后减小的现象。这是因为在主流区的流动受到抑制时，部分流体会进入罗伯特边界层，当哈特曼数较大时，罗伯特边界层会产生“M”型速度射流，边界层的速度梯度增大，因此增强了壁面换热。随后减小是因为磁场对湍流强度的抑制逐渐占主导地位，因此导致换热减小。在均匀磁场区，哈特曼壁和罗伯特壁面的努塞尔数减小，这是因为速度梯度的变化不明显，湍流强度的被抑制程度随着流动方向的发展表现得更加显著，湍流强度对换热的影响占主导地位。在下游磁场区，哈特曼壁和罗伯特壁上的努塞尔数沿流动方向都有减小的趋势。这是因为哈特曼壁在前段磁场强度较高时，由于磁场作用产生的“层流化”效应，流体的脉动速度受到抑制，导致湍流强度被抑制的程度较强，因此下游磁场区罗伯特壁的换热呈现出减小的趋势。

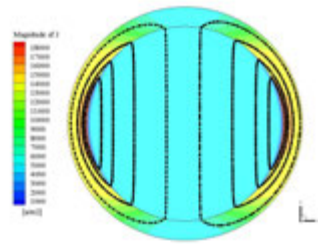


图 6 $Ha=100$, $z=250\text{mm}$ 处 XOY 截面电流分布
Figure 6. Current vector diagram of xoy cross-section when $Ha=100$.

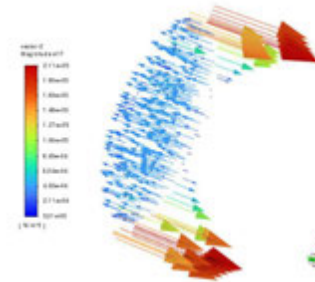
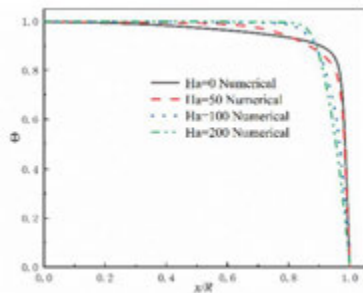
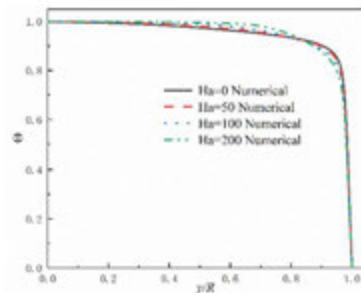


图 7 $Ha=100$, $z=250\text{mm}$ 处 XOY 截面洛伦兹力分布
Figure 7. Lorentz force vector diagram of xoy cross-section when $Ha=100$.



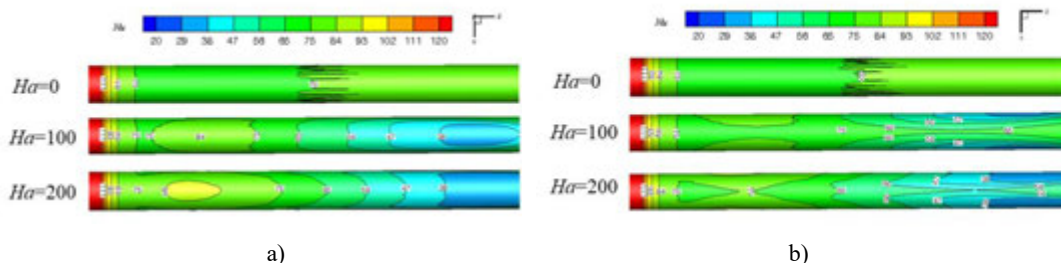
a)



b)

图 8 出口截面无量纲温度分布(a) X 方向 (b) Y 方向

Figure 8. The temperature profile of exit center along (a) X direction and (b) Y direction.



a)

b)

图 9 内壁局部努塞尔数 Nu 分布 a)哈特曼壁; b)罗伯特壁

Figure 9. The local Nu distribution on (a) Hartmann walls and (b) Roberts wall

为表示非均匀磁场对传热的综合影响，图 10 表示管道内壁面平均努塞尔数 Nu_{ave} 随哈特曼数 Ha 的变化，可以看出， Nu_{ave} 的值随着 Ha 的值的增而减小。

其中 Nu_{ave} 为内壁平均努塞尔数，定义为：

$$Nu_{ave} = \frac{\iint NudA}{A} \quad (10)$$

式中： A 为管内壁表面积。

如图 10 所示，在本文研究的 Ha 范围内，磁场抑制热传递。在 $0 \leq Ha \leq 100$ 时， Nu_{ave} 随哈特曼数 Ha 的增加而降低的趋势更大，结合图 3 可以发现，相对于无磁场作用时，磁场对核心流区速度的抑制程度很大，结合图 11 可以发现，磁场对湍流度的抑制程度远远大于边界层区的增强，因此内壁的 Nu_{ave} 降低趋势很陡。而在 $100 \leq Ha \leq 200$ 时，结合图 3 和图 6 可以发现，相对于 $Ha=100$ 时，磁场对核心流区速度和湍流度的抑制程度都相对较小，因此内壁的 Nu_{ave} 降低趋势逐渐变缓。在哈特曼数为 200 的非均匀磁场作用下，内壁面的平均努塞尔数比无磁场时减小了 15.24%。

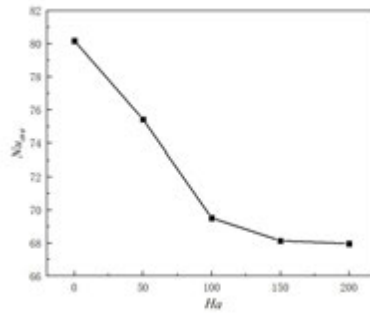


图 10 内壁 Nu_{ave} 随 Ha 的变化

Figure 10. Variation of internal wall Nu_{ave} with Ha

3 结论

本文对外加非均匀磁场作用下熔盐在一定壁厚的导电管道内的湍流流动及传热特性进行了数值模拟研究，通过分析不同磁场强度对流动及传热能力的影响，主要得到以下结论：

(1) 在施加与流动方向相垂直的横向非均匀磁场条件下，梯度磁场区和均匀磁场区流速分布都出现各向异性特征，抑制熔盐核心流区的流动速度，且抑制效果随着磁场强度的增大而增大。当 $z=250\text{mm}$ 、 $Ha=200$ 时，中心线速度比无磁场时降低了 15.03%。

(2) 在上游区，哈特曼层附近出现速度梯度增大，边界层极薄的特征；在罗伯特层附近出现了高速射流区，沿 $x=0$ 方向的速度呈“M”形分布。

(3) 湍流强度也随着哈特曼数的变化而产生改变。在上游梯度磁场区，核心流区的湍流动能变化不大，罗伯特层附近的湍流动能有一定程度的下降，但下降幅度不大。而哈特曼层附近的湍流动能显著降低。

(4) 磁场还会影响管内熔盐的温度分布。在横向磁场的作用下，壁面温度也呈现出明显的各向异性分布。在一定的 Ha 范围内，磁场对湍流的抑制作用占主导地位，内壁对流传热强度随着 Ha 的增加而降低。在哈特曼数为 200 的非均匀磁场作用下，内壁面的平均努塞尔数比无磁场时减小了 15.24%。

参考文献

- [1] 吴玉庭, 任楠, 马重芳. 熔融盐显热蓄热技术的研究与应用进展[J]. 储能科学与技术, 2013(6): 586-592.
WU Yu-Ting, REN Nan, MA Chong-Fang. Research and application progress of molten salt's explicit heat storage technology [J]. Energy Storage Science and Technology, 2013 (6): 586-592.
- [2] Kamimoto M. Enthalpy measurements on LiNO_3 and NaNO_2 by twin high-temperature calorimeter[J]. *Thermochimica Acta*, 1980,41(3): 361-369.
- [3] Nagasaka Y, Nakazawa N, Nagashima A. Experimental determination of the thermal diffusivity of molten alkali halides by the forced Rayleigh scattering method. I. Molten LiCl , NaCl , KCl , RbCl , and CsCl [J]. *International journal of thermophysics*, 1992,13(4): 555-574.
- [4] 董新宇, 毕勤成, 姜梦雨. 熔盐在套管换热器中传热特性实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2021,41(19): 6670-6679.
DONG Xin-Yu, BI Qin-Cheng, JIANG Meng-Yu. Experimental study on heat transfer characteristics of molten salt in casing heat exchanger[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021,41(19): 6670-6679.
- [5] Hartmann J. Theory of the laminar flow an electrically conductive liquid in a homogeneous magnetic field[J]. København: Levin & Munksgaard, Ejnar Munksgaard, 1937,15(1):1-28.
- [6] Shercliff J A. Steady motion of conducting fluids in pipes under transverse magnetic fields[C]. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. Cambridge University Press, 1953, 49(1): 136-144.
- [7] Reed C B, Lykoudis P S. The effect of a transverse magnetic field on shear turbulence[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1978, 89(1): 147-171.
- [8] Zhang X J, Pan C J, Xu Z Y. Numerical analysis of liquid metal MHD flows through circular pipes based on a fully developed modeling[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2013, 88(4): 226-232.
- [9] Ji H C, Gardner R A. Numerical analysis of turbulent pipe flow in a transverse magnetic field[J]. *International journal of heat and mass transfer*, 1997, 40(8): 1839-1851.
- [10] 侯俊, 毛洁, 潘华辰. 磁流体管流的层流与湍流模型数值模拟[J]. 核聚变与等离子体物理, 2013, 33(01): 7-12.
HOU Jun, MAO Jie, Pan Hua-Chen. Numerical simulation of laminar and turbulent flow models of magnetofluid tube flow[J]. *Nuclear fusion and plasma physics*, 2013, 33(01): 7-12.
- [11] 李程, 毛保全, 白向华, 等. 磁约束下等离子体在火炮身管中的隔热特性研究[J]. 火炮发射与控制学报, 2018, 39(3): 6-10.
LI Cheng, MAO Bao-Quan, BAI Xiang-Hua, et al. Study of Thermal Insulation Characteristics of Plasma in the Gun Barrel Under Magnetic Confinement[J]. *Journal of Gun Launch & Control*, 2018, 39(03): 6-10.
- [12] ROBERTS P H. Singularities of Hartmann layers[J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1967, 300(1460): 94-107.
- [13] 任楠. 混合熔盐传热蓄热介质的制备与热物性研究 [博士论文]. 北京: 北京工业大学, 2009.
REN Nan. Preparation and thermophysical properties of heat transfer and storage medium for mixed molten salt [D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2009.
- [14] 方莹. 磁流体自由表面流动及传热特性的数值研究[博士论文]. 南京: 南京航空航天大学, 2007.
FANG Ying. Numerical study of free surface flow and heat transfer characteristics of magnetic fluid[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2007.
- [15] Zhao Q J, Mao B Q, Bai X H, et al. Anisotropy of flow and heat transfer of gaseous MHD flows in a circular tube under the control of transverse magnetic field: a preliminary study[J]. *International Conference on Energy Sustainability*, 2022,1-9.
- [16] Gardner R A, Lykoudis P S. Magneto-fluid-mechanic pipe flow in a transverse magnetic field Part 2. Heat transfer[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1971, 48(1): 129-141.

卧式连续制备碳纳米管反应器内 流动特性研究

高辰宇 1, 王鹏 2, 楚电明 3, 莫仕贵 4, 何燕 5*, 白文娟 6*

(青岛科技大学, 机电工程学院, 青岛 266061)

(Tel: 15265299593, Email: bwj2010best@126.com)

摘要: 碳纳米管因其优异特性深受学者的关注, 本文设计了一套连续化制备的卧式反应器, 可实现其连续化制备。气流对碳纳米管的生长十分关键, 基于前期实验, 采用流体动力学对反应器内流场进行 FLUENT 模拟, 探究不同参数对流场的影响规律, 进而得出最优操作参数。结果表明, 加热温度在 1173K 下的气体温度差为 25K, 873K 时为 10K, 温度差导致密度差, 致使反应器内气流呈循环流动, 这种涡流会降低碳纳米管的生长速率。因此调控参数, 改善反应器内气体流动。

关键词: 碳纳米管; 化学气相沉积; 数值模拟; 反应器; 流动特性

0 前言

21 世纪以来, 纳米技术和纳米材料的快速发展为设计和制备高性能、多功能的新材料提供了新的机遇。碳纳米管(Carbon nanotubes, CNTs)自 Iijima 等^[1]发现以来, 众多学者对其进行了深入且广泛的研究。CNTs 拥有独特的一维空心结构、长径比达 104-106, 而且具有优良的导电性能、力学性能和传热性能等^[2,3]。因此, CNTs 材料在纳米器件^[4]、储氢^[5]、高性能复合材料^[6]、场发射显示器^[7]和超级电容器^[8-10]等方面有着巨大应用潜力。

CNTs 不仅有如此优异的性质, 而且制备方法比较多。其制备技术主要包括电弧放电^[11,12]、火焰^[13,14]、激光烧蚀^[15,16]和化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)^[17-19]。CVD 是 CNTs 大量生长的最佳方法, 该技术被科学界所吸引的一个重要原因是其在较低的反应温度下即可生长, CNTs 成本更低、可控性更好, 可实现 CNTs 的定向生产等^[20]。本文主要采用 CVD 法结合自主设计的设备, 从而实现 CNTs 的连续化生产。

目前, 使用 CVD 法制备 CNTs 的操作过程通常是先将含有所需催化剂分子的溶液或固体催化剂和基底先放入加热炉中缓慢加热到生成碳纳米管所需要的温度, 缓慢加热的过程可以使含有催化剂分子的溶液还原出催化剂, 同时通入安全气体(如 N₂)来起到隔绝空气的作用, 在到达指定温度后再通入碳源, 从而在基底上生长 CNTs, 最后经长时间降温后取出样品。这种方法虽然普遍, 但是他所耗费的时间成本太大。本工作对于时间成本大、产量低等这类问题进行分析, 自主设计了一套 CNTs 连续制备装置, 可实现生产同样质量的 CNTs 节省 50% 以上的时间, 以达到时间成本低、产量大、可连续性生产的效果。然而, 稳定的气流有助于生长质量较好的 CNTs, 紊乱的气流会对 CNTs 的质量造成较大破坏。对于新设计的反应器, 需要对其内气流规律进行详细的探究。

CVD 过程受多个工艺参数的共同影响, 如加热温度、气体组分和气体流速等。许多研究者为了追求到更好的沉积效果而不断实验, Chaisitsak 等^[21]对反应器内沉积位置、

温

基金项目：国家自然科学基金（52206096，52176076），山东省泰山学者项目（ts20190937）。

度和载气流速等参数如何影响单壁碳纳米管的生长展开研究，然而实验耗费了大量时间。Grujicic 等^[22]使用数值模拟研究了 CVD 法生长碳纳米管过程中温度、浓度的影响，实验模拟结果一致，Gakis 等^[23]同样模拟出温度、压力和碳源流量等工艺参数的联合效应，结果与同一过程的实验测量结果一致。

因此，本工作基于前期实验^[24]的结论，运用 Fluent 对反应器内的气相流动进行了模拟分析。改变流场的加热温度、混合气体组分比（气体分压）、气体流量等参数，分析流场环境中各个变量对气体流动的影响，以探究各参数对 CNTs 生长的影响规律。

1 数值模拟

1.1 物理模型建立

为了研究不同区域对碳纳米管生长的影响，需要对反应器内流场进行了模型的建立，确定计算域，如图 1 所示。其内径为 48 mm，长度为 1500 mm 的圆柱形结构，整个模型分为两段，前半断为低温区，用于还原催化剂，后半段为高温区用于生长 CNTs。

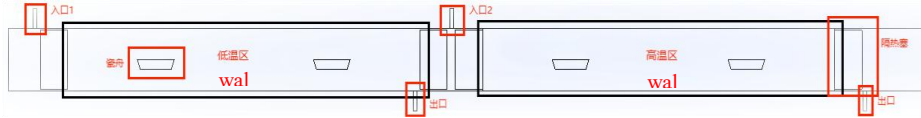


图 1 卧式反应器物理模型

1.2 数值计算模型

流体在流动过程中需要遵循质量守恒方程、能量守恒方程及动量守恒方程。

(1) 质量守恒方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \omega)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

式中， ρ 为常数， u 、 v 、 ω 的分别为流体在 x 方向、 y 方向、 z 方向上的速度分量。

(2) 动量守恒方程

$$X \text{ 方向: } \frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho u v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho u \omega)}{\partial z} = \rho F_x + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} - \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2)$$

$$Y \text{ 方向: } \frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho v u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho v \omega)}{\partial z} = \rho F_y + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} - \frac{\partial p}{\partial y} \quad (3)$$

$$Z \text{ 方向: } \frac{\partial(\rho \omega)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho \omega u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho \omega v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho \omega \omega)}{\partial z} = \rho F_z + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z} - \frac{\partial p}{\partial z} \quad (4)$$

式中， ρ 为不可压缩流体的密度， u 、 v 、 ω 的分别为流体在 x 方向、 y 方向、 z 方向上的速度分量， F_x 、 F_y 、 F_z 分别为各个方向单位质量流体受到的质量力， τ 为流体切应力。

(3) 能量守恒方程

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} + w \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\lambda}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (5)$$

式中，T 为温度， λ 为导热系数， C_p 为比定压热容。

1.3 网格及求解设置

数值模型采用四面体网格划分，网格模型如图 2 所示，不同模型的网格数量略有不同，当设定加密区（出入口、管堵和瓷舟）的网格尺寸在 0.5 mm，其他区域的网格尺寸是 5 mm 时，网格数量在 246 万左右；当设定加密区的网格尺寸在 1 mm，其他区域的网格尺寸是 10 mm 时，网格数量在 58 万左右；当设定加密区的网格尺寸在 1.5 mm，其他区域的网格尺寸是 15 mm 时，网格数量在 25 万左右；当设定加密区的网格尺寸 2 mm，其他区域的网格尺寸是 20 mm 时，网格数量在 15 万左右。经综合考虑计算的准确性和耗时性，选择加密区的网格尺寸在 1.5 mm，其他区域的网格尺寸是 15 mm 的网格尺寸进行模拟分析，具体网格参数设置如表 1 所示。常温常压下两种互溶气体采用单相流计算，开启组分传递模型，粘性方程采用 Laminar 层流模型，采用双精度求解器，压力速度耦合采用 Simple 算法，残差收敛标准默认精确到 0.001。

表 1 不同网格尺寸及数量

	加密区进出口、管塞、瓷钟 区域中的单元格大小 (mm)	其余范围内的单 元格大小 (mm)	网格数量	正交平均质量
网格 1	0.5	5	2462544	0.76585
网格 2	1	10	579273	0.76096
网格 3	1.5	15	248731	0.74972
网格 4	2	20	158336	0.77125

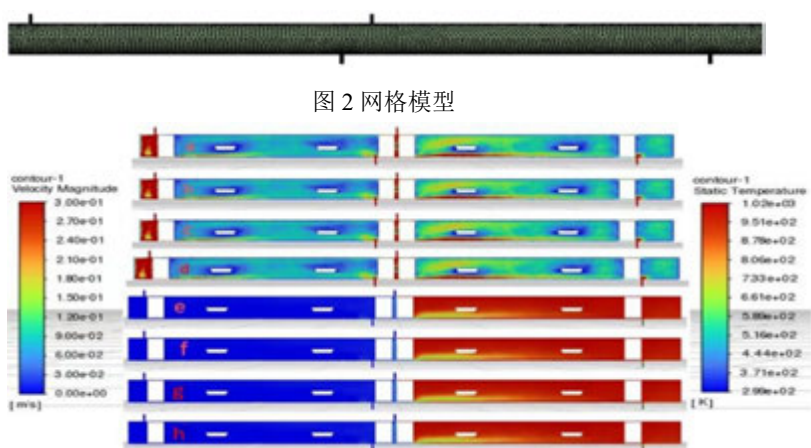


图 3 (a-c)速度云图，(d-f)温度云图

图 3 中(a)和(e)为出入口、管堵和瓷舟的网格尺寸在 0.5 mm，其他区域的网格尺寸是 5 mm 时网格划分的计算结果(前者为速度云图，后者为压力云图)，(b)和(f)为出入口、管堵和瓷舟的网格尺寸在 1 mm，其他区域的网格尺寸是 10 mm 时网格划分的计算结果，

(c)和(g)为入口、管堵和瓷舟的网格尺寸在 1.5 mm，其他区域的网格尺寸是 15 mm 时网格划分的计算结果，(d)和(h)为入口、管堵和瓷舟的网格尺寸在 2 mm，其他区域的网格尺寸是 20 mm 时网格划分的计算结果，可以看出计算结果变化不明显，故计算网格是无关性的。

工作条件设置：通过 Fluent 软件进行模拟 CNTs 生长的气流场环境，环境压力为 101325 Pa，环境密度为 1.225 kg/m³，重力加速度为 9.81 m/s²。图 1 中从左向右作为正方向，多个流体入口分别为 inlet1，inlet2，流体出口为 outlet。低温区为 wall1，高温区为 wall2。本文选取 Propylene(丙烯)和 Nitrogen(氮气)作为混合气体的主要成分。丙烯的主要性质：密度为 1.7 kg/m³，热导率为 0.0168 W/(m·K)，粘度为 8.7e-06 kg/m·s，定压比热容为 1.544 J/(g·K)。氮气的主要性质：密度为 1.138 kg/m³，热导率为 0.0242 W/(m·K)，粘度为 1.663e-05 kg/m·s，定压比热容为 1.038 J/(g·K)。

边界条件设置：inlet1 流入的气体为氮气，inlet2 流入的气体为丙烯和氮气的混合气体，按照实验所需，在 inlet1，inlet2 中根据流量大小改变气体速度大小及混合气体组份比。在 wall2 中改变高温区的反应温度。各参数设置如表 2-表 4 所示。

表 2 wall2 温度为变量的边界参数

组别	wall2 温度/K	气份比例	入口 1 流量 /sccm	入口 2 流量 /sccm	入口 1 速度 /m/s	入口 2 速度 /m/s	载体
1	873	0.2	500	500	0.29488	0.29488	瓷舟
2	973	0.2	500	500	0.29488	0.29488	瓷舟
3	1073	0.2	500	500	0.29488	0.29488	瓷舟
4	1173	0.2	500	500	0.29488	0.29488	瓷舟

表 3 气体组分为变量的边界参数

组别	wall2 温度/K	气份比例	入口 1 流量 /sccm	入口 2 流量 /sccm	入口 1 速度 /m/s	入口 2 速度 /m/s	载体
5	1023	0.2	500	500	0.29488	0.29488	瓷舟
6	1023	0.4	500	500	0.29488	0.29488	瓷舟
7	1023	0.6	500	500	0.29488	0.29488	瓷舟
8	1023	0.8	500	500	0.29488	0.29488	瓷舟

表 4 入口 2 流量为变量的边界参数

组别	wall2 温度/K	气份比例	入口 1 流量 /sccm	入口 2 流量 /sccm	入口 1 速度 /m/s	入口 2 速度 /m/s	载体
9	1023	0.2	500	300	0.29488	0.17693	瓷舟
10	1023	0.2	500	400	0.29488	0.2359	瓷舟
11	1023	0.2	500	500	0.29488	0.29488	瓷舟
12	1023	0.2	500	600	0.29488	0.35386	瓷舟
13	1023	0.2	500	700	0.29488	0.41283	瓷舟

2 模拟结果分析

气体稳定性和流动特性可用雷诺数来表示，如公式（6）所示。

$$Re = \rho v d / \mu \quad (6)$$

其中 ρ 为气体密度； v 为气体速度； d 为当量直径； μ 为气体粘度。

在模拟条件下，氮气和丙烯气体的雷诺数分别为 123.2 和 351.7，数值上远低于 2000，因此理论上流体运动为层流。

2.1 wall2 温度为变量的结果数据分析

CNTs 的生长温度是能否生长的重要影响因素，改变加热温度，可以在适合 CNTs 生长的温度范围内探索出适合 CNTs 生长的稳定气流场。结合温度分布图 9，比较图 4 中 a、b、c、d，相邻的温度云图气体流动情况的变化微小。因此，将图 4a、4d 进行比较分析，其气体流动情况发现产生了比较显著的变化，对于气体速度而言，随着温度的升高，气体密度差也随之升高，导致石英管内的涡流速度增加，wall2 前端气体扰动影响较大。

如图 4-图 8 所示，温度升高对流场是有影响的，但 873-1173 K 范围内温度差较小，影响不明显。以 1073 K 为例子。丙烯和氮气的比热和导热率不同，丙烯的比热值是氮气的近三倍，产生的吸热效果差距十分明显，丙烯的导热率也偏小，仅为氮气导热率的一半，造就了丙烯吸热慢的效果，又因丙烯的密度略大于氮气，使其下沉在管下层，也就形成了管内不同位置有着不同的加热温度。这是因为粘性流体中存在粘性力，这主要是分子间作用力引起的，相邻两层流体作相对滑动或剪切变形时，由于流体分子间的相互作用，会在相反方向上产生阻止流体相对滑动或剪切变形的剪应力。随温度的升高，气体粘性增大。粘性应力的存在使流体的一部分机械能不可逆地转化为内能，并使流体流动出现许多复杂现象。温度对 CNTs 的生长起着重要作用，进而不同的位置生长出不同的 CNTs，管内温度分布如图 7 所示，前端瓷舟区域未完全处于加热温度范围，也就意味着这个瓷舟的实际温度远远小于卧式反应器设置的加热温度，前端瓷舟区域横向截面的温度分布可见图 7，截面的温度比较图如图 9(a)所示。

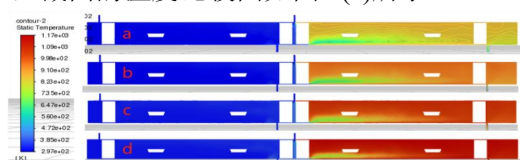


图 4 变量是 wall2 温度的温度云图 (a)873 K, (b)973 K, (c)1073 K, (d)1173 K

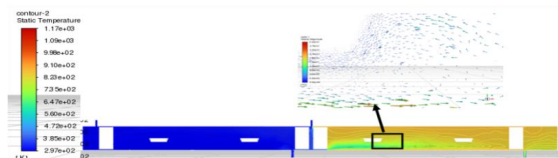


图 5 变量是 wall2 温度为 873 K 的温度云图和局部气速矢量图

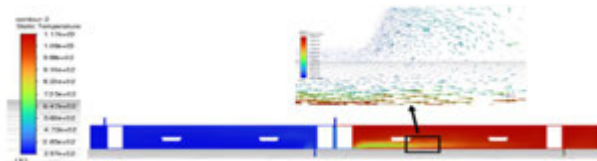


图 6 变量是 wall2 温度为 1173 K 的温度云图和局部气速矢量图

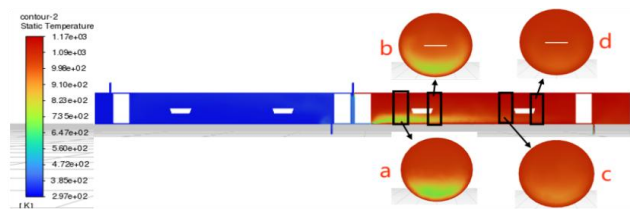


图 7 wall2 温度 1073 K 的温度云图和局部截面图

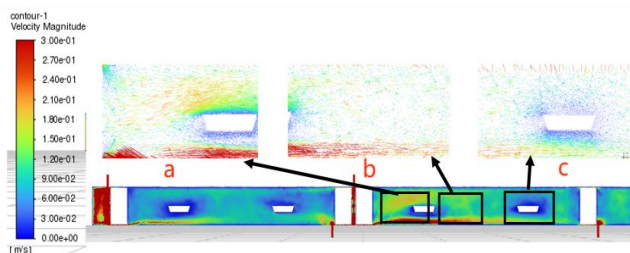


图 8 wall2 温度 1073 K 的气速云图和局部气速矢量图

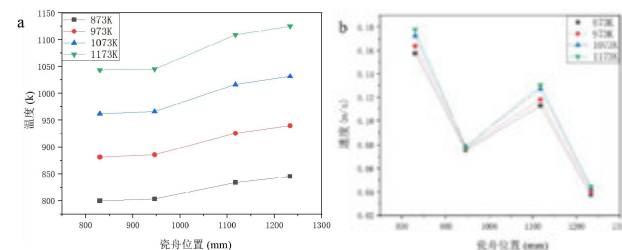


图 9 (a)多截面温度对比图, (b)多截面气速对比图

如图 6 所示, 气体混合物的速度矢量不是水平方向的, 且 CVD 工艺的卧式反应器内温度比气源温度高, 当气体从相对较冷的环境进入到高温区域, 气流之间的温度差导致密度差, 石英管内的气体流动以涡流前进。前端瓷舟上方的流体方向一致且较为密集, 被催化剂催化裂解的碳原子易于吹走, 不益于 CNTs 生长。在气体通过气管和隔热塞的间隙时, 因空间狭小, 气体速度会增加, 对应管内气体流速呈现中部流速低两侧流速高的现象。

2.2 混合气体组份比为变量的结果分析

混合气体组份比 (气体分压) 也是影响气流场的一个因素。图 10-图 12 可以看出随着丙烯占比的增加, 各速度云图末端的黄色区域颜色逐渐变淡, 说明随着丙烯占比增多, 该区域的流速减慢。其次, 随着丙烯占比增多, 可以看出靠下壁面的高速气体区域向后延伸, 这使整个加热区达不到指定温度。随着丙烯占比的增加, 气体流动趋于层流, 床层内流动较稳定, 涡旋越来越小, 符合上述分析的丙烯粘度小, 不容易产生涡旋, 有利于形成稳定的流速特征。随着丙烯分压的减小, 气体入口处气流扰动增强 (图 11 和图 12)。图 11 中高温区前端的气流速度较大, 且保持在下壁面处, 同时位于瓷舟附近的气流与上方的气流形成一种气体循环, 称为二次流, 这也是形成涡流的主要原因。前端区域内流体的流动方向较为一致且密集, 产生的裂解碳原子易于吹走, 相反末端区域的流体流动方向较为均匀和缓慢, 较为利于碳原子的稳定。图 13 也对应上述分布情况。因此, 丙烯有着的较高比热容和较低导热率, 随着丙烯占比的增多, 同样条件下会存在更多的未充分加热的气体, 这样会使 wall2 前端的瓷舟加热不充分, 使 CNTs 产量和质

量降低。同时由于丙烯的粘度小，随着丙烯占比的增多，管内不易产生涡旋，会形成比较稳定的流速特征。

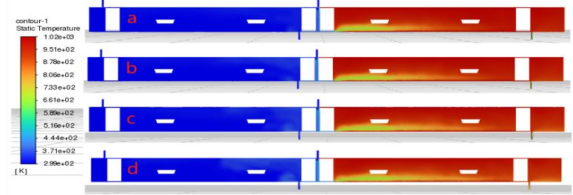


图 10 变量是气份比例的温度云图 (a)0.2, (b)0.4, (c)0.6, (d)0.8

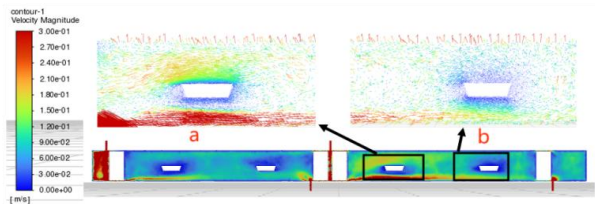


图 11 入口 2 混合气体比例为 0.2 的气速云图和局部矢量图

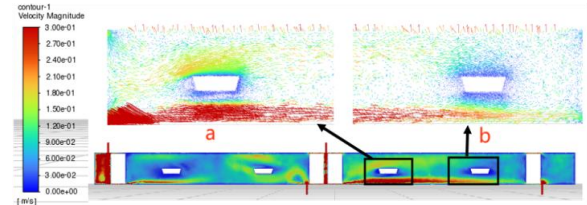


图 12 入口 2 混合气体比例为 0.8 的气速云图和局部矢量图

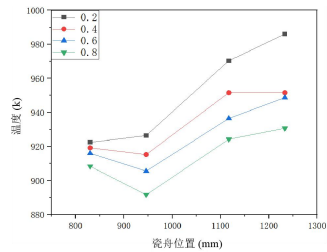


图 13 多截面温度比较图

2.3 气体流量为变量的结果分析

图 14 结合图 18 分析得出，加热区第一个瓷舟的上方橙黄色区域随着入口 2 流量的增加逐渐明显，最终包围整个瓷舟，到 700 sccm 时逐渐变红，这表明前端瓷舟上方的气体流速随着入口 2 流量的增加而逐渐加快，裂解的碳原子易于吹走，并且下壁面的高速气体区域有所向后延伸，不利于碳原子与瓷舟内催化剂接触。

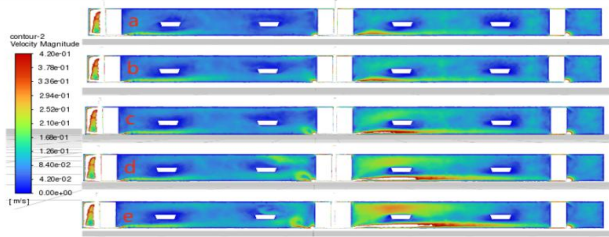


图 14 变量是入口 2 流量的气速云图 (a)300 sccm, (b)400 sccm, (c)500 sccm, (d)600 sccm, (e)700 sccm

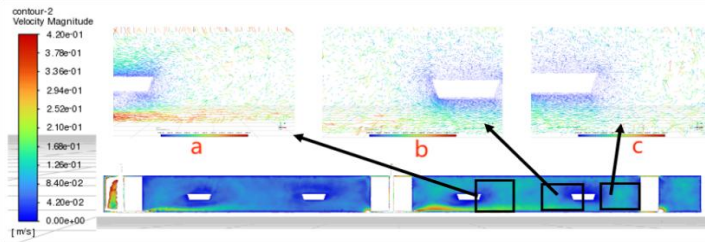


图 15 变量是入口 2 流量 300 sccm 的速度云图和局部气速矢量图

从图 15 和图 16 可以看出随着混合气体气速的增加，前端瓷舟上方的气体速度影响变大。在高热的石英管中，垂直剖面上存在因较高温度产生的压差，致使瓷舟上方产生涡流，相比于纯氮气，混合气体的粘度较小，形成的涡旋较小，如图 15(a)所示。但是涡流的存在会扭曲层流，降低碳纳米管的生长速率，不利于碳纳米管的生长。在图 17 中，随着入口 2 流量的增加，前端区域下壁面气速逐渐增加。结合图 19，气体流速较低时，混合气体会有一部分堆积在前端下壁面，从而导致此区域的实际温度不及卧式反应器设置的加热温度（图 17a）。当气体流速较快时，管内的混合气体会加速循环，减少前端下壁面的气体堆积，但管内的涡流也会随入口 2 流量的增加而逐渐形成较大的涡流（图 17e）。

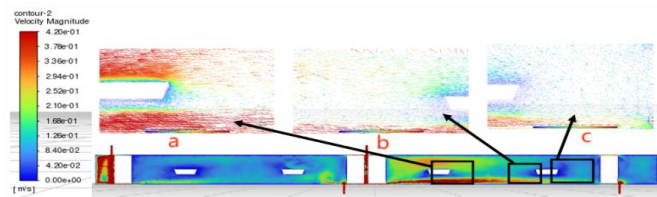


图 16 变量是入口 2 流量 700 sccm 的速度云图和局部气速矢量图

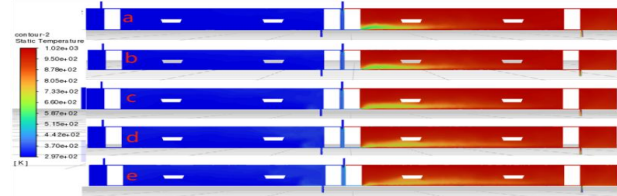


图 17 变量是入口 2 流量的温度云图(a)300 sccm, (b)400 sccm, (c)500 sccm, (d)600 sccm, (e)700 sccm

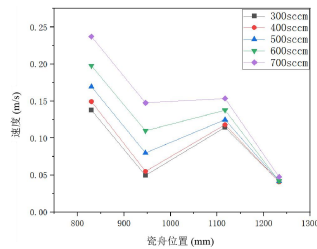


图 18 多截面气速对比图

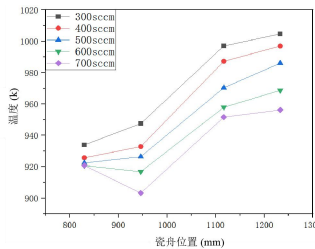


图 19 多截面温度对比图

综上所述，改变不同操作变量（加热温度、混合气体组份比、不同气体流量）可以看出，瓷舟的位置对反应器内流场的分布有较大影响，这与我们之前的实验结果一致^[24]。

3 结论

本文对自主设计的可连续制备 CNTs 的卧式反应器进行了流场的数值模拟研究，为

了验证前期的实验结果在该设备上的适用性,将模拟分析的结果与实验结果进行对比分析,发现模拟结果与实验结果相似,都证明了不同位置的瓷舟对 CNTs 的产量和质量有较大影响。为了得到最适合 CNTs 生长的稳定气流场,根据“单一变量”原则进行了三组变量(加热温度、混合气体组份比、不同气体流量)的数值模拟,并对比了各变量对气流场产生的影响,得出的结果如下:

(1) 石英管内的涡流是由于气流之间的温度差导致的密度差不同产生的,气流温度差导致了密度差,致使反应器内气流呈循环流动,这种流动将降低 CNTs 的生长速率。第 4 个瓷舟处实际温度最高,在加热温度为 1173K 时,第 4 个瓷舟比前面第 3 个瓷舟的实际温度值提升 25 K,而在 873 K 时,温度值提升仅在 10K。随着温度升高,气体密度差也随之升高,从而导致石英管内的涡流速度增加。因此,在适合 CNTs 生长的温度范围内,温度越低越有利于形成稳定的气流场。

(2) 丙烯占比的增多有利有弊,但是只要有丙烯的存在,丙烯的高比热容和低导热率都会造成瓷舟加热不充分,而丙烯是碳源不可避免,丙烯占比 20%的条件下,加热区的温度波动高达 20 K,丙烯占比在 80%时,温度提升仅为 5 K,产生的漩涡会更少,这种涡流会降低碳纳米管的生长速率,所以随着丙烯占比的增多利大于弊,会在 wall2 的末端瓷舟处形成比较稳定的流速特征,有助于 CNTs 的生长。

(3) 随着混合气体气速的增加,前端瓷舟上方的气体速度影响变大,又因温度差而存在的压差,会使瓷舟上方产生涡流。并且,随着气速增加,产生的裂解碳原子易于吹走,不利于碳原子与瓷舟内催化剂接触。因此气体流量越小越容易形成稳定的气流场。

参考文献

- [1]Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991 354~356.
- [2]Khurshed A. Shah, Bilal A. Tali, Synthesis of carbon nanotubes by catalytic chemical vapour deposition: A review on carbon sources, catalysts and substrates, Materials Science In Semiconductor Processing, 2016,41, 67-82.
- [3]Xuemei Ren, Changlun Chen, Masaaki Nagatsu, Xiangke Wang, Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review, Chemical Engineering Journal, 2011, 170, 395-410.
- [4]Shaolong Li, Chuanqi Zhang, Jinfeng Fu, Yusong Zhou, Jianqiang Sun, Yan He, Fei Nan, Zhenzhu Yu , Interfacial modification of carbon fiber by carbon nanotube gas-phase dispersion, Composites Science and Technology, 2020, 195, 108196.
- [5]刘胜林,孙冬柏.碳纳米管制备及其储氢研究现状[J].化学推进剂与高分子材料,2006(01):31-34.
- [6]D. Zhang, Y. Tang, C. Zhang, Q. Dong, W. Song and Y. He, One-Step Synthesis of SnO₂/Carbon Nanotube Nanonests Composites by Direct Current Arc-Discharge Plasma and Its Application in Lithium-Ion Batteries, Nanomaterials, 2021, 11, 3138.
- [7] Michael F. L. De Volder, Sameh H. Tawfick, Ray H. Baughman, A. John Hart, Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications, Science, 2013, 339, 535-539.

- [8]李雪芹,常琳,赵慎龙,郝昌龙,陆晨光,朱以华,唐智勇.基于碳材料的超级电容器电极材料的研究[J].物理化学学报,2017,33(01):130-148.
- [9]D. Zhang, Y. Tang, C. Zhang, Q. Dong, W. Song and Y. He, One-Step Synthesis of SnO₂/Carbon Nanotube Nanonests Composites by Direct Current Arc-Discharge Plasma and Its Application in Lithium-Ion Batteries, *Nanomaterials*, 2021, 11, 3138.
- [10]Kailin Li, Zhufeng Hu b, Renjun Zhao, Jinfei Zhou, Chuan Jing, Qing Sun, Jinsong Rao, Kexin Yao,Biqin Dong, Xiaoying Liu, A multidimensional rational design of nickel-iron sulfide and carbon nanotubes on diatomite via synergistic modulation strategy for supercapacitors, *Journal of Colloid And Interface Science*, 2021, 603,799–809.
- [11]T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, Large-scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature*, 1992, 358, 220–222.
- [12]阮超,陈名海.电弧放电法制备碳纳米管研究进展[J].材料导报,2020,34(11):11129-11136.
- [13]韩伟伟,汪鹏,卫言,楚化强,孙勇,曹文健.火焰法制备碳纳米管研究进展[J].过程工程学报,2019,19(01):3-13.
- [14]卢锦花,阎鑫.碳纳米管制备技术的最新进展[J].炭素技术,2003(05):34-38.
- [15]田飞. 激光烧蚀法制备碳纳米材料与金属氧化物纳米材料[D].天津大学,2009.
- [16]Andreas Thess et al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes[J]. *Science*,1996,273(5274).
- [17]Tessonnier Jean-Philippe,Su Dang Sheng. Recent progress on the growth mechanism of carbon nanotubes: a review.[J]. *ChemSusChem*,2011,4(7).
- [18]刘荣正,刘马林,邵友林,刘兵.流化床-化学气相沉积技术的应用及研究进展[J].化工进展,2016,35(05):1263-1272.
- [19]白文娟,楚电明,董乾鹏等.流化床反应器内 CNTs 流态化技术的研究进展[J/OL].化工新型材料:1-9[2023-03-04].
- [20]刘荣正,刘马林,邵友林,刘兵.流化床-化学气相沉积技术的应用及研究进展[J].化工进展,2016,35(05):1263-1272.
- [21]Chaisitsak S., Nukeaw J., Tuantranont, A. Parametric study of atmospheric pressure single-walled carbon nanotubes growth by ferrocene-ethanol mist CVD. [J] *Diamond and Related Materials*. 16 (2007) 1958–196
- [22]Grujicic M., Cao G., Gersten B., Optimization of the chemical vapor deposition process for carbon nanotubes fabrication. [J] *Applied Surface Science*. 191(2002) 223–239.
- [23]Gakis G.P., Skountzos E.N.,Aviziotis I.G. et al. Multi-parametric analysis of the CVD of CNTs: Effect of reaction temperature, pressure and acetylene flow rate [J] *Chemical Engineering Science*. 267 (2023) 118374
- [24]Dianming Chu, Qianpeng Dong, Wenjuan Bai, et al. Study of the growth parameters of multiwalled carbon nanotubes. *New Journal of Chemistry*, 2023, 47, 3125.

基于非等温、电化学反应模型的锂空电池电化学反应过程分析及性能优化

吕培召^{1,2}, 刘新健^{1,2}, 李孟涵^{1,2}, 饶中浩^{1,2,*}

¹河北工业大学能源与环境工程学院, 天津, 300401

²河北工业大学河北省热能科技与能源清洁利用重点实验室, 天津, 300401

摘要: 本文基于多孔电极理论, 构建锂空电池电化学反应模型, 并对比了等温与非等温条件下电池内部的电化学反应情况。结果表明, 锂空电池具有较高的温度敏感性, 电池内部电化学反应会显著受到温度影响。电池内部过氧化锂沉积物、孔隙率及氧气浓度等参数随温度、放电深度及多孔电极位置等逐渐发生改变。在非等温模型中, 沉积物沉积速率, 孔隙率等随着温度的改变具有显著改变, 且均存在峰值及最优解。上述因素对锂空电池放电性能具有显著影响。

关键词: 锂空电池, 非等温模型, 电池热管理。

0 前言

锂空气(即锂-氧气)电池以其极高的能量密度(约 1000 Wh/kg)成为下一代电化学储能技术中最具潜力的技术之一^[1]。但在目前的锂空电池反应过程中, 反应产物(过氧化锂, Li_2O_2)堆积、电极孔隙演化以及电极表面钝化等过程阻碍了多孔电极孔隙中氧气(O_2)和锂离子(Li^+)的传输和电极中电子的传递, 并最终影响锂空电池的放电容量和循环寿命^[2], 因此通过理论分析与实验验证相结合的方法, 研究锂空电池多孔电极内部多相传输过程以及电极与孔隙结构演化过程, 并分析影响其性能和寿命的机理, 以提高其电化学性能。

由于锂空电池电化学反应过程中存在的反应产物堆积、电极孔隙演化以及电极表面钝化等问题, 严重影响锂空电池放电容量及循环寿命, 因此对其内部复杂电化学反应行为(Li^+ 和 O_2 在多孔电极上的运输、反应产物 Li_2O_2 的行成、电极反应动力学、电极结构演变、活性位点分布、副反应过程等)和多孔电极内能质传输过程进行研究, 揭示锂空电池内部多孔电极内多相传输及结构演化机理, 对突破现有瓶颈, 提高锂空电池放电容量以及循环寿命具有重要意义。针对锂空电池存在的反应产物堆积、电极孔隙演化以及电极表面钝化等问题, 国内外学者在电化学反应模型构建、微观过程分析等方面开展了一系列工作, 以揭示其内部复杂电化学反应过程, 实现充/放电性能及寿命的提高^[2, 3]。

美国佛罗里达州立大学的 Zheng 课题组分析了不同体系、不同结构参数等因素对其电化学性能的影响机理。2008 年, Zheng 等^[4]构建基于不同电解液体系的锂空电池模型, 分析电解液对其电化学性能的影响, 结果表明, 水系电解液体系中, 电池实际放电比能量取决于多孔电极孔隙率。且相比于水系电解液体系, 非水系电解液体系锂空电池充放

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFE0207900)

作者简介: 第一作者: 吕培召(1994-), 男, 讲师, E-mail: waniexh@126.com

通信作者: 饶中浩(1985-), 男, 教授, 博导, E-mail: 2021101@hebut.edu.cn

电过程中不消耗电解液，因此具有更高的实际能量密度。2010 年，Andrei 和 Zheng 等^[5]针对影响非水系锂空电池性能的各种因素进行分析。结果表明，在非水体系中，不均匀的催化剂分布(仅在隔膜-正极界面上分布)比均匀的催化剂分布，具有更高的催化效果。采用均匀分布的催化剂可以提高电池的电流密度和功率密度，但对比容量和能量密度没有明显提高。通过抑制氧气入口界面的反应速率，可以延迟通道的堵塞。2014 年，Bevara 和 Andrei 等^[6]通过分析不同微孔结构、孔径分布效应和电子通过放电产物的输运过程。结果表明，虽然具有不同微观结构的孔中具有不同的动力学，但包含具有相似的能量和功率密度。产物的堆积会增大界面电阻率，但在一定的范围内，沉积层的存在会使容量增加约 10%，可能是归因于沉淀层的存在降低了正极空气的反应速率，从而延缓了反应产物的继续形成。

Faghriz 等针对锂空电池内部电化学反应开展了一系列的研究工作^[7]。2012 年，Li 和 Faghriz 等^[8]通构建二维、瞬态、非等温传质模型，研究了 O_2 、 Li^+ 、 Li_2O_2 和温度在正极中的分布，并分析了电流密度、电极厚度、孔隙率分布以及正极开放比例对放电容量的影响。结果表明， Li_2O_2 在电极/空气界面的沉积会造成电极深处可用孔隙的浪费。此外，当电极较厚，开度较低且放电电流较高时，电极的利用率较低，需要采用具有特殊孔隙率分布的电极，以提高放电容量。2015 年，Li 和 Huang 等^[9]提出了一种新型的锂空电池结构，以提高电池容量。该设计迫使电解液通过正极再循环，然后在电池外部的容器中吸收饱和氧气。强制对流能够增强氧气的输送，缓解放电时电极堵塞的问题。该工作依然是基于二维、瞬态、非等温传质模型进行了相关验证。结果表明，该结构在所有电流密度下都能提高电池容量，且该有源电极代替传统的无源电极，其容量可以增加 15.5 倍。2016 年，Huang 和 Faghriz 等^[10]提出了一种采用变形网格法追踪锂空电池中电解液在电极中的动态位置，并研究了放电过程中电解液的液位下降对放电性能的影响，其中电解液液位的下降是由于固相体积减小和电解液溶剂蒸发引起的。结果表明，忽略电解液液位的下降，会造成低估电池 22.5% 的放电容量。此外，关于对 Li_2O_2 沉积物的分布，其体积分数最大值出现在正极的中部位置，而不是之前预测的位于顶部表面。如果将空气纳入计算范围，考虑电池与周围的相互作用，包括溶剂蒸汽和氧气在环境中的扩散，对采用具有会挥发电解液的电池，将气体从 5 cm 增大到 15 cm 会导致放电容量增加 72%，但代价是损失大量电解液。Zhao 课题组针对非水系锂空电池中反应产物沉积过程进行了深入的研究^[3]。2015 年，June 和 Zhao 等^[11]建立一位数学模型，重点考虑放电电流密度对反应产物 Li_2O_2 形貌的影响，预测了沉积层在极低和极高的电流密度下，沉积层为岛状和板块状，并分析了不连续沉积层对有效表面积的影响，以及在不同厚度条件下对电池性能的影响。同年，Tan 和 Zhao 等^[12]认为在非水系锂空电池中，固体沉积物 Li_2O_2 需要被电化学氧化，因此放电过程中反应产物的形貌，与电池容量和可逆性密切相关。实验分析结果表明，在给定的放电电流密度下， Li_2O_2 的形态随工作温度的变化几乎保持不变，但尺寸随温度的升高而减小，且在一定的温度下，产物的形态随放电电流密度的变化而变化。因此，对于非水系锂空电池的放电容量、充电电压，和循环性能受到温度的影响。当前非水系锂空电池大多局限于纯氧环境，为促进商业化的推广与应用，对其在实际环境条件下的性能进行分析至关重要，因此，2016 年，Tan 和 Zhao 等^[13]对不同湿

度条件下的非水系锂空电池的循环性能进行研究,结果表明,在较高湿度条件下,由于行成 LiOH 的放电电压高于行成 Li_2O_2 的放电电压,而分解 LiOH 的充电电压低于分解 Li_2O_2 的充电电压,因此增加放电产物中 LiOH 的含量是提高放电容量的关键。此外,为了使非水系锂空电池能在潮湿的环境中工作,除了保护锂负极不受水的影响外,还需要设计一个能够催化分解 Li_2O_2 和 LiOH 能力的正极。2017 年, Ren 和 Zhao 等^[14]考虑电极表面和质子电解液之间竞争性吸收放电中间产物 LiO_2 的过程,并且分别考虑了多孔电极内部的氧吸附过程和固相表面的还原反应、超氧化物溶解于电解液及其吸收过程。通过瞬态分析和空间分析来确定电池性能的限制步骤,包括氧气的输送和最终产物的沉积过程,研究界面氧化还原反应和超氧化物的溶解动力学。此外,还研究了正极微结构对电池性能的影响,结果表明,电解液对超氧化物 LiO_2 的溶解能力对提高放电容量至关重要。Bessler 等针对锂空电池中电解液对其性能的影响进行了一系列研究^[15]。2013 年, Horstmann 和 Bessler 等^[16]提出了包含气体扩散电极和 LiOH 沉淀的锂氧电池动态过程,证明了气体扩散电极能够消除由于溶液中氧气传输缓慢而造成的功率限制问题,并说明了 LiOH 倾向于在正极一侧沉淀。2015 年, Gröbl 和 Bessler 等^[17]采用多物理连续体模型,研究了水(碱性)锂空电池的 7 种电池设计概念,以预测其在比能量和比功率放电的行为和性能。在该研究中,同样提出了一种采用外罐内含有饱和氧的流动正极和氧化流动隔膜。2016 年, Gröbl 和 Bessler 等^[18]认为非水系电解液锂空电池体系中充电过程表现较高的过电压,表明了其充/放电反应机制的不对称,因此对其循环过程进行了动力学建模和模拟研究。模型包含了沉淀行成 Li_2O_2 的多步反应机理,耦合到一维多孔电极输运模型中,研究了非对称放电/充电特性。物种浓度的时空分析揭示了并对溶解氧和反应产物在正极放电过程中的不均匀分布。此外,锂空电池内部部分反应机理有待进一步研究,无法用模型构建的方法重现。2017 年, Mayur 和 Bessler 等^[15]构建二维多物理模型,分析不同电解液体系的传输特性,电极饱和特性对放电性能的影响,并进一步分析了锂空电池设计过程中的性能限制因素。综上所述,影响锂空电池放电性能以及循环寿命的主要因素依然来自于电极结构及形貌^[19]、反应物的沉积与电极钝化^[20]、多孔电极中的多相传输等^[21, 22],此外,由于其充放电过程的复杂性,仍然存在一部分反应机理仍然不清楚,需要通过进一步的研究^[23, 24]。基于上述研究进展,本项目深入分析锂空电池电化学反应过程,旨在揭示内部氧气、电解液多相传输过程以及固相电极结构演化机理,以提高锂空电池的电化学性能及寿命。

本文针对锂空电池构建基于多孔电极理论的锂空电池电化学模型,对等温与非等温条件下电池内部的电化学反应进行分析,并对等温条件下的电化学过程进行分析。结果表明,锂空电池受到温度影响,其内部电化学反应会显著受到温度影响。电池内部过氧化锂沉积物、孔隙率及氧气浓度等参数随温度、放电深度及多孔电极位置等逐渐发生改变。在非等温模型中,沉积物沉积速率,孔隙率等随着温度的改变具有显著改变,且均存在峰值及最优解。本文的研究对指导锂空电池性能优化及应用具有重要意义。

1 模型构建及验证

1.1 控制方程

在锂空电池中,多孔碳电极为氧气的电化学还原反应提供场所。在此过程中,外部

空气中的氧气溶解在电解质中，流经正极的孔隙，在活性位置与锂离子发生反应。因此本文主要考虑锂空电池多孔电极内部的传输情况：

电极界面反应动力学表达式如式(1)所示：

$$i_{loc} = nF \left\{ k_a c_{Li_2O_2} \exp\left(\frac{0.5nF\eta}{RT}\right) - k_c (c_{Li^+})^2 c_{O_2} \exp\left(\frac{-0.5nF\eta}{RT}\right) \right\} \quad (1)$$

其中， i_{loc} 为交换电流密度， n 为电子数量， F 为法拉第常数， k_a 为负极电导率， $C_{Li_2O_2}$ 为过氧化锂浓度， C_{Li^+} 为溶液中锂离子浓度， CO_2 为溶液中氧气浓度， k_c 为正极电导率， η 为过电势， R 为气体常数， T 为温度。反应过电势为：

$$\eta = \phi_s - \phi_l - \Delta\phi_{film} - E_{eq} \quad (2)$$

其中， ϕ_s 为固相电势， ϕ_l 为液相电势， $\Delta\phi_{film}$ 为电极表面膜阻过电势， E_{eq} 为平衡电势。电极表面膜阻过电势会受到反应产物的影响：

$$\Delta\phi_{film} = i_{loc} R_{film} \varepsilon_{Li_2O_2} \quad (3)$$

其中， R_{film} 为表面膜阻， $\varepsilon_{Li_2O_2}$ 为过氧化锂体积分数。过氧化锂在溶液相中的体积分数如下所示：

$$\frac{\partial(\varepsilon_l c_{Li_2O_2})}{\partial t} = \frac{-1}{2F} a i_{loc} \times (c_{Li_2O_2} < c_{max, Li_2O_2}) \quad (4)$$

液相中过氧化锂的含量需要同时考虑在溶液中的最大溶解率及其变化情况。而在沉积相中的体积分数如下所示：

$$\frac{\partial c_{s, Li_2O_2}}{\partial t} = \frac{1}{2F} a i_{loc} \times (c_{Li_2O_2} \geq c_{max, Li_2O_2}) \quad (5)$$

如上所示，沉积相中的含量同样需要考虑最大溶解量，因此过氧化锂孔隙率的变化情况如下所示：

$$\varepsilon_{Li_2O_2} = (c_{s, Li_2O_2} - c_{s0, Li_2O_2}) \times \frac{MW_{Li_2O_2}}{\rho_{Li_2O_2}} \quad (6)$$

局部有效表面积的变化情况如下所示：

$$a = a_0 \left(1 - \left(\frac{\varepsilon_{Li_2O_2}}{\varepsilon_{l,0}} \right)^{0.5} \right) \quad (7)$$

由于温度对电池内部电化学反应过程具有显著的影响，因此采用 Arrhenius 公式进行温度修正，修正公式如下所示：

$$\psi = \psi_{ref} \cdot \exp\left(\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (8)$$

本模型的假设如下：

- (1) 正负极均为均匀结构；
- (2) 正负极电极中的副反应不予考虑；

(3) 忽略电池内部的接触电阻；

1.2 模型验证

本文首先对基于电化学模型的锂空电池等温性能进行计算，与实验结果对比，如图 1a 所示，等温模型中，数值计算结果在一定程度上能够匹配实验结果，但误差相对较大，而引入非温度对模型的影响后，数值计算结果能够较好的与实验结果相匹配(如图 1b 所示)。

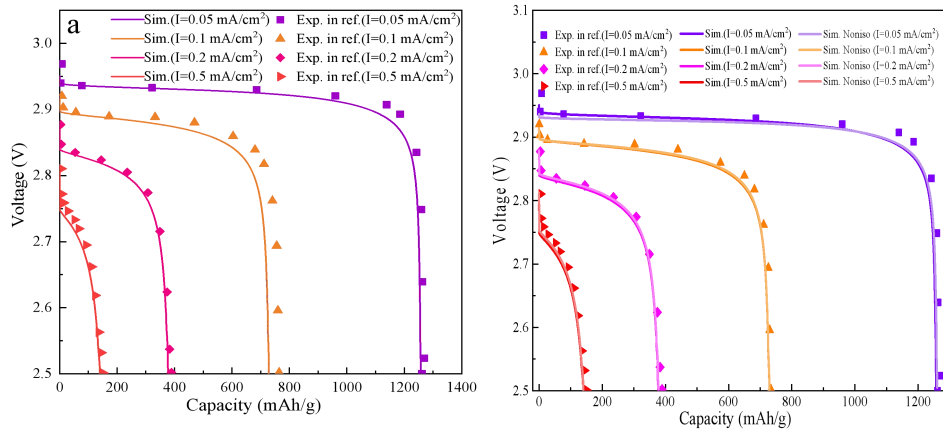
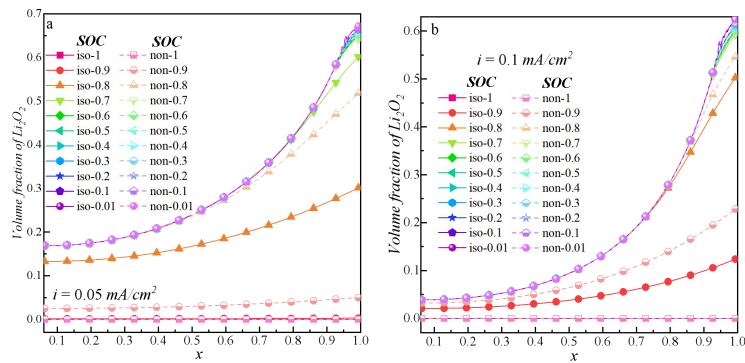


图 1 模型放电曲线与实验曲线对比(a)等温模型, (b)非等温模型

2 锂空电池电化性能分析

2.1 锂空电池过氧化锂沉积规律

锂空电池反应产物为过氧化锂，其在不同条件下的沉积情况如图 2 所示。本文同时研究在等温与非等温条件下，电池内部过氧化锂体积分数在不同 SOC 条件下的变化情况。由计算结果可知，等温与非等温条件下过氧化锂在电池内部的沉积情况不同。此外，电池内部不同位置处，过氧化锂的沉积比例不同，此外，在不同放电倍率下，过氧化锂沉积情况有明显差别。



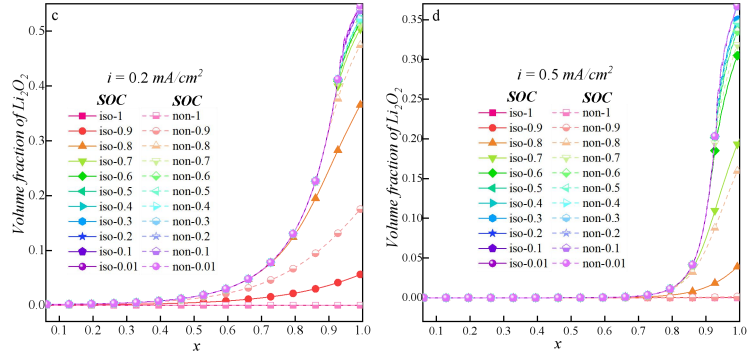


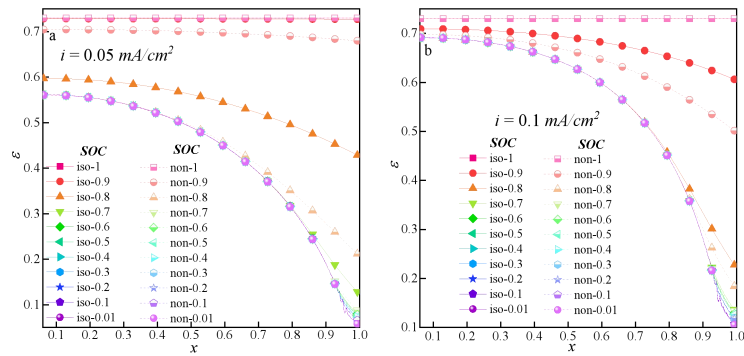
图2 过氧化锂在不同条件下的变化情况

在多孔电极中，随着位置的变化，过氧化锂的沉积比例逐渐发生增大，非等温条件下的沉积速率明显增大。上述结果说明，温度对过氧化锂的沉积具有显著的影响。此外，随着 SOC 的变化，过氧化锂的沉积情况也有明显的改变，但是 SOC 对过氧化锂的影响相对较小。

2.2 锂空电池孔隙率演化规律

锂空电池内部孔隙率受到过氧化锂沉积物体积分数影响，因此本文对锂空电池内部孔隙率随电化学反应过程的变化规律进行分析，结果如图3所示。如图3所示，等温模型与非等温模型计算得到的孔隙率变化趋势不同，非等温模型中孔隙率的变化速率明显大于等温模型中，该结果表明温度对孔隙率的变化具有明显的影响。此外，随着电极内部位置的变化，孔隙率发生了明显的改变，表明反应随着位置的变化而改变。不同 SOC 条件下，孔隙率的变化情况同样有所区别，但其变化趋势相对较小。

结合上述锂空电池电化学反应过程中，电极内部过氧化锂随温度、位置和 SOC 的改变情况，电极内部的孔隙率具有近似的趋势，该研究结果表明，电池内部的主要产物过氧化锂的沉积，会对电池内部的孔隙率产生明显的影响，且产物过氧化锂的沉积收到温度等反应条件的影响，因此电极内部的孔隙率同样随温度、位置及放电倍率等因素的影响。



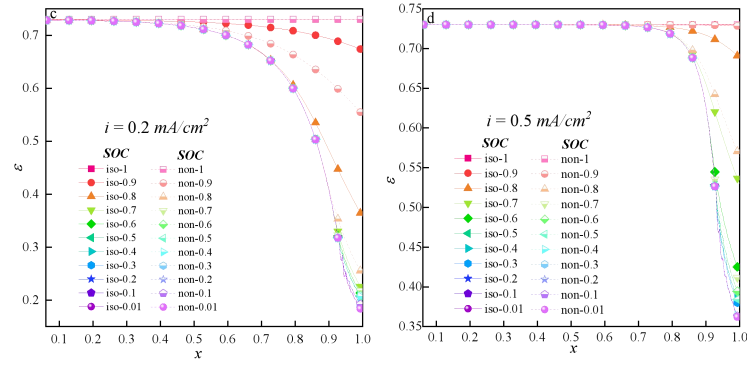
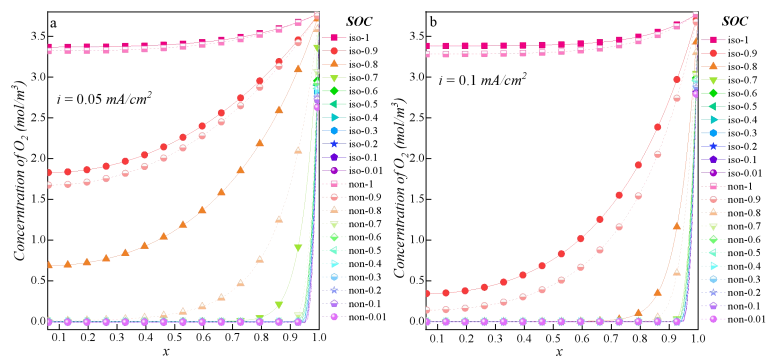


图3 电池内部孔隙率在不同条件下的变化情况

2.3 锂空电池氧气浓度演化规律

锂空电池内部氧气是参与反应的主要反应物，其在电极内部的浓度情况影响了电池内部的电化学反应过程。氧气在锂空电池电极内部的变化情况如图4所示。如图所示，与非等温条件相比，等温条件下氧气浓度的变化趋势较慢，且随着放电倍率的增加，该趋势逐渐明显，该结果表明，氧气在电极内部的反应收到温度的影响，且随倍率的升高逐渐增大。此外，电极内部不同位置氧气浓度的分布不同，表明了锂空电极多孔电池内部，电化学反应情况不同，且随着放电倍率的逐渐增大，电化学反应越趋于表面，该结果说明，放电倍率越大，锂空电池电极内部活性物质的利用率越低，不利于电池电性能的释放，同时影响电池放电容量和寿命。此外，不同 SOC 条件下，锂空电池多孔电极内部氧气的变化情况依然有所区别，其主要原因是在不同 SOC 条件下，对电极内部氧气的消耗情况不同，因此氧气浓度会在随着 SOC 的改变而逐渐减小。

上述结果表明，温度会影响锂空电池内部的电化学反应速率，且当高倍率放电时，电池活性材料利用率低，电池容量会受到明显影响。电池内部氧气随着放电深度的改变而逐渐发生改变。



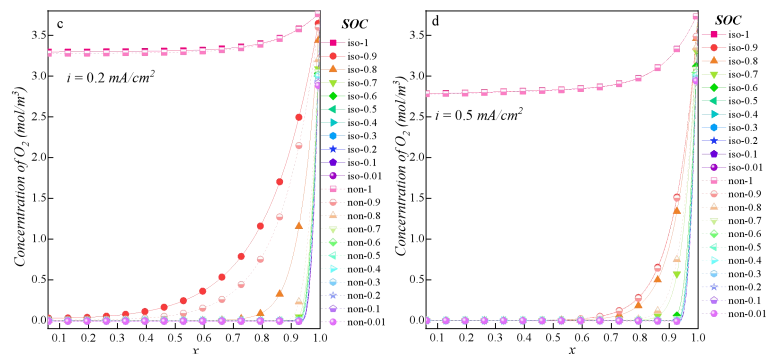


图 4 电池内部氧气浓度在不同条件下的变化情况

3 非等温条件下锂空电池电化学性能

3.1 放电性能分析

锂空电池在不同温度、不同放电倍率下电池的放电曲线如图 5 所示。如图所示，在低倍率情况下，随着温度的升高，放电容量稍微有所提高，而在高倍率情况下，随着温度的升高，放电容量会有所降低。此外，随着放电倍率的增加，放电过程中的电压会有所改变。

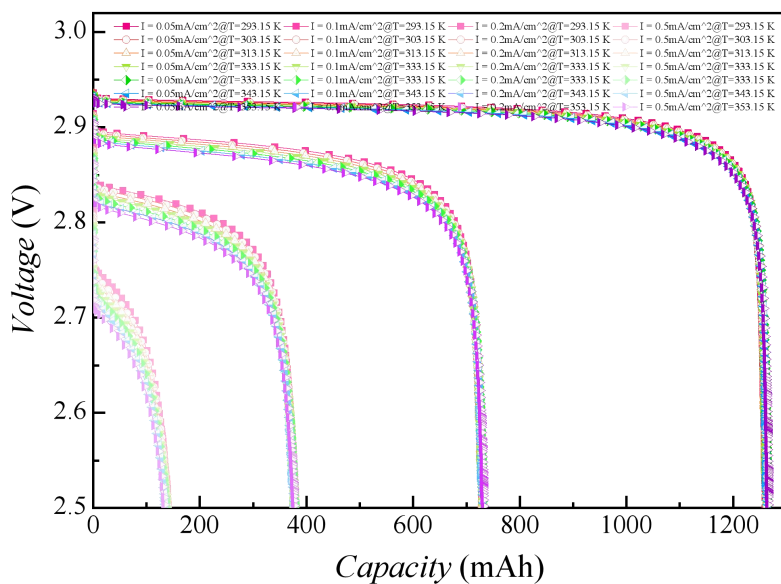


图 5 不同温度、不同放电倍率条件下的放电曲线对比

3.2 非等温条件下电化学过程分析

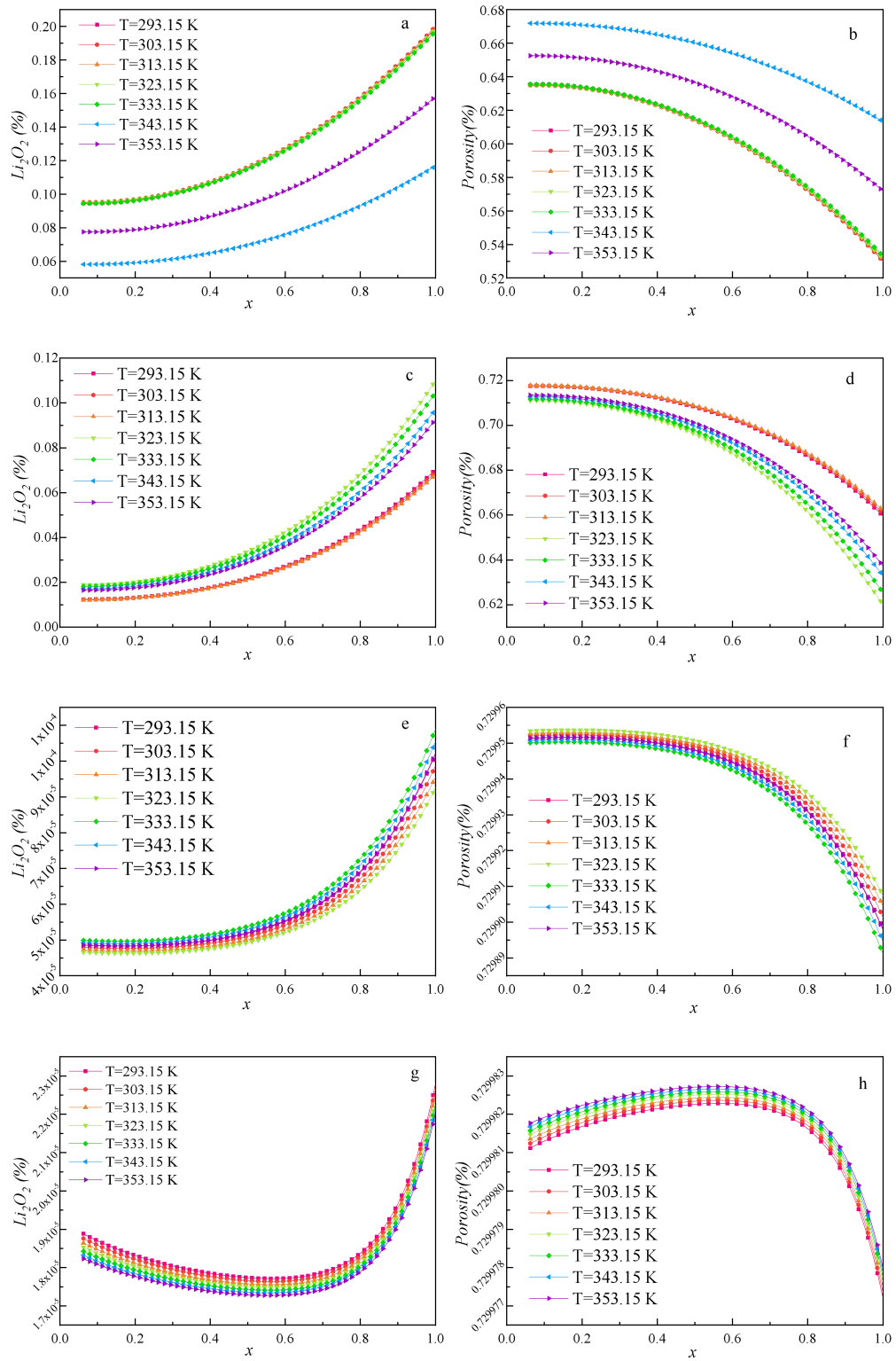


图 6 非等温条件下电池内部电化学反应过程分析

非等温条件下，锂空电池内部的孔隙率和沉积物沉积情况随温度及放电倍率的变化

情况如图 6 所示。不同倍率条件下, 过氧化锂沉积物随温度的升高具有明显的降低趋势, 且在无量纲尺度上, 存在峰值。此外, 在不同倍率条件下, 对电池内部的沉积物情况影响趋势不同。与之相对应的, 在不同倍率条件下, 锂空电池电极内部孔隙率随温度的升高逐渐降低, 且孔隙率同样存在峰值。此外放电倍率同样会显著影响电池内部的孔隙率。

4 结 论

本文通过构建基于多孔介质电化学模型的锂空电池电化学模型, 首先对比分析等温与非等温条件下电池内部的电化学反应情况, 并对非等温条件下电池内部的电化学过程及其放电性能进行分析, 具体结论如下:

(1) 温度对电池内部电化学反应过程具有显著影响, 因此电化学锂空电池电化学模型中需要引入温度对电化学反应过程的影响, 非等温模型相比与等温模型更具有应用价值。

(2) 过氧化锂沉积速率、电极孔隙率及电极内氧气浓度均受到放电倍率、放电深度以及电极位置的影响。随着放电倍率的增大过氧化锂沉积速率逐渐加快, 孔隙率逐渐减小, 氧气消耗加快, 且电化学反应逐渐趋于电极外层, 电池内部活性物质不能有效利用, 影响电池放电性能及寿命。

(3) 在非等温条件下, 电池内部多孔电极过氧化锂沉积物及孔隙率均随温度的升高逐渐发生变化, 过氧化锂沉积物逐渐增加, 而孔隙率相应减小。无量纲分析中, 过氧化锂沉积物及孔隙率在均存在峰值, 表明对与内部电化学反应存在最优反应条件, 锂空电池放电性能受到温度的显著影响。

参考文献

- [1] ZAKHARCHENKO T K, SERGEEV A V, A D B, et al. Homogeneous nucleation of Li_2O_2 under Li-O_2 battery discharge [J]. *Nanoscale*, 2020, 12(7): 4591-601.
- [2] TAN P, KONG W, SHAO Z, et al. Advances in modeling and simulation of Li-air batteries [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 155-89.
- [3] TAN P, JIANG H R, ZHU X B, et al. Advances and challenges in lithium-air batteries [J]. *Applied Energy*, 2017, 204: 780-806.
- [4] ZHENG J P, LIANG R Y, HENDRICKSON M, et al. Theoretical Energy Density of Li-Air Batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(6): A432.
- [5] ANDREI P, ZHENG J P, HENDRICKSON M, et al. Some Possible Approaches for Improving the Energy Density of Li-Air Batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2010, 157(12): A1287.
- [6] BEVARA V, ANDREI P. Changing the Cathode Microstructure to Improve the Capacity of Li-Air Batteries: Theoretical Predictions [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161(14): A2068-A79.
- [7] LI X, HUANG J, FAGHRI A. A critical review of macroscopic modeling studies on Li O_2 and Li-air batteries using organic electrolyte: Challenges and opportunities [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 332: 420-46.
- [8] LI X, FAGHRI A. Optimization of the Cathode Structure of Lithium-Air Batteries Based

- on a Two-Dimensional, Transient, Non-Isothermal Model [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159(10): A1747-A54.
- [9] LI X, HUANG J, FAGHRI A. Modeling study of a Li-O₂ battery with an active cathode [J]. Energy, 2015, 81: 489-500.
 - [10] HUANG J, FAGHRI A. Analysis of electrolyte level change in a lithium air battery [J]. Journal of Power Sources, 2016, 307: 45-55.
 - [11] JUNG C Y, ZHAO T S, AN L. Modeling of lithium-oxygen batteries with the discharge product treated as a discontinuous deposit layer [J]. Journal of Power Sources, 2015, 273: 440-7.
 - [12] TAN P, SHYY W, ZHAO T S, et al. Discharge product morphology versus operating temperature in non-aqueous lithium-air batteries [J]. Journal of Power Sources, 2015, 278: 133-40.
 - [13] TAN P, SHYY W, ZHAO T S, et al. Effects of moist air on the cycling performance of non-aqueous lithium-air batteries [J]. Applied Energy, 2016, 182: 569-75.
 - [14] REN Y X, ZHAO T S, TAN P, et al. Modeling of an aprotic Li-O₂ battery incorporating multiple-step reactions [J]. Applied Energy, 2017, 187: 706-16.
 - [15] MAYUR M, BESSLER W G. Two-Dimensional Computational Fluid Dynamics Analysis of Transport Limitations of Different Electrolyte Systems in a Lithium-Air Button Cell Cathode [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164(11): E3489-E98.
 - [16] HORSTMANN B, DANNER T, BESSLER W G. Precipitation in aqueous lithium-oxygen batteries: a model-based analysis [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(4): 1299.
 - [17] GRÜBL D, BESSLER W G. Cell design concepts for aqueous lithium-oxygen batteries: A model-based assessment [J]. Journal of Power Sources, 2015, 297: 481-91.
 - [18] GRÜBL D, BERGNER B, SCHRÖDER D, et al. Multistep Reaction Mechanisms in Nonaqueous Lithium-Oxygen Batteries with Redox Mediator: A Model-Based Study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(43): 24623-36.
 - [19] LI J, SU Z, ZHANG T, et al. Highly Efficient Li-Air Battery Using Ultra-Thin Air Electrode [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166(15): A3606-A14.
 - [20] LI J, YAN F, SU Z, et al. Highly Efficient Li-Air Battery Using Linear Porosity Air Electrodes [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167(9): 090529.
 - [21] SAHAPATSOMBUT U, CHENG H, SCOTT K. Modelling of electrolyte degradation and cycling behaviour in a lithium-air battery [J]. Journal of Power Sources, 2013, 243: 409-18.
 - [22] SAHAPATSOMBUT U, CHENG H, SCOTT K. Modelling the micro-macro homogeneous cycling behaviour of a lithium-air battery [J]. Journal of Power Sources, 2013, 227: 243-53.
 - [23] YUAN J, YU J-S, SUNDÉN B. Review on mechanisms and continuum models of

multi-phase transport phenomena in porous structures of non-aqueous Li-Air batteries [J].
Journal of Power Sources, 2015, 278: 352-69.

- [24] WANG Y, CHO S C. Analysis and Multi-Dimensional Modeling of Lithium-Air Batteries [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2014, 162(1): A114-A24.

表面质量引射对高超声速飞行器 气动热环境的影响规律研究

尤 其 1,2, 曾 磊 2,* , 杨肖峰 2, 蒋崇文 1,* , 桂业伟 2

(1 北京航空航天大学 航空科学与工程学院, 北京 100191)

(2 中国空气动力研究与发展中心 计算空气动力研究所, 绵阳 621000)

(曾 磊 Tel: 0816-2463191, Email: zenglei0ok@126.com)

(蒋崇文 Tel: 010-82338105, Email: cwjiang@buaa.edu.cn)

摘要: 质量引射现象广泛存在于高超声速飞行器主、被动热防护系统中, 厘清该效应对气动热环境的影响对飞行器高效热防护系统设计至关重要。针对这一问题, 发展了质量引射条件下的气动热环境数值计算方法, 开展了高超声速来流下引射气体质量流率的大小和空间分布对气动热环境影响规律的数值模拟研究。结果表明, 质量引射将改变近壁面的速度场、温度场及二者间的协同关系, 导致传热减弱; 引射气体质量流率空间分布也将影响壁面冷却效果。

关键词: 质量引射; 气动热环境; 高超声速; 数值模拟

0 前言

高超声速飞行器面临着严峻的气动热环境, 研究人员发展了各种热防护系统以保障飞行器热安全。发汗冷却、气膜冷却和烧蚀防热等主、被动热防护系统中广泛存在着流体自飞行器表面射出进入流场的现象, 即表面质量引射^[1]。例如: 烧蚀防热中的热解、融化、蒸发/升华和各类化学反应等过程均涉及表面质量引射现象, 酚醛材料在 1037 K 的温度下, 气化率将达到 50%, 释放的热解气体将引射入流场^[2]; Reynier P 的调查显示, 当 NASA 星尘号重返地球大气层时, 其材料表面质量引射的注入率可能高达 13%^[3]。高超声速飞行器表面质量引射会对壁面附近的流场和传热造成较大的影响, Ahn H K 对先锋号金星进入器进行了数值模拟研究, 结果表明, 在进入金星大气的过程中, 如果忽略材料烧蚀导致的质量引射对气动热环境的影响, 可能会导致壁面热流高估 55-60%^[4]。

针对表面质量引射的计算研究自上世纪 50 年代左右开始, Emmons H W 等人发展了考虑表面质量引射/抽吸的平板布拉修斯解^[5], Mickley H S 等人发展的薄膜理论是分析考虑边界层内质量引射的早期方法^[6]。Marvin J G 等人通过对壁面上流函数的边界条件进行改进, 发展了一种考虑表面质量引射的非相似边界层方程^[7]。目前在预测考虑烧蚀防热系统的气动热环境时, 常采用的工程计算方法是引入质量引射系数模拟表面质量引射对气动热环境的影响, 在薄膜理论的基础上, 研究人员根据质量引射时的光滑壁热流与无质量引射时的光滑壁热流之比总结出了质量引射系数的工程关联公式^[8-10]。工程计算方法的优点在于可使问题得到简化, 但不便研究表面质量引射对流场产生影响进而导致

传热变化的机理规律，且相较于数值模拟，通用性方面有一定的局限。

随着近年来计算机技术的飞速发展，表面质量引射相关数值计算方法研究逐渐增多，在研究表面质量引射条件下的数值计算方法时，开发描述表面质量引射行为的边界条件是一个重要问题^[11]。在气膜冷却的数值计算研究中，往往将射流孔处或射流通道入口处设置为压力、速度或流率入口边界条件，将无射流孔的区域设置为粘性固壁边界条件，以模拟气膜冷却中的表面质量引射效应^[12-14]。针对高超声速飞行器的发汗冷却和烧蚀防热中的表面质量引射问题，其物理特征和气膜冷却中的质量引射问题有所区别，需要边界条件能同时反映出粘性固壁属性和射流效应。Martinelli S 等人在 NASA ARC (NASA Ames Research Center) 的高超声速解算器 DPLR 上开发了一种质量引射边界条件^[15]，该边界条件在粘性固壁边界条件的基础上，对动量守恒方程进行了改进，以模拟表面质量引射行为。但该边界条件在国内报道较少，且 DPLR 等国外高超声速解算器未公开。

本文针对高超声速飞行器主、被动热防护系统中常见的表面质量引射现象，通过实现可引射条件空间非均匀输入的质量引射动量边界条件，发展了表面质量引射条件下的气动热环境数值计算方法，并进行了算例验证。基于上述数值计算方法，以二维钝锥面为对象，开展了高超声速来流下表面以不同质量流率大小和空间分布引射时的气动热环境数值计算，研究了引射气体质量流率大小和空间分布对气动热环境的影响规律，以期更为精准的预测飞行器气动热环境和高效热防护系统的设计提供支撑和参考。

1 表面质量引射条件下的气动热环境数值计算方法

1.1 气动热环境数值计算方法

本文基于课题组研发的具有完全自主知识产权的热环境/热响应耦合计算分析平台 (CAPTER) 进行发展和研究，该平台包含数值求解高超声速气动热环境等模块，已通过大量的算例验证，具有较强的工程适用性^[16]。

1.2 可引射条件空间非均匀输入的质量引射动量边界条件

质量引射动量边界条件在粘性壁面边界条件的基础上，通过改变壁面网格点和临近壁面第一层网格点之间的动量守恒方程，模拟质量引射行为，如图 1 所示。质量引射边界条件的输入端为引射气体/壁面的温度和质量引射气体的法向质量流率，即：

$$T_w = T_{\text{const}} , \quad \dot{m}_{\vec{n},w} = \dot{m}_{\text{const}} \quad (1.1)$$

其中， T_w 为引射气体/壁面的温度， $\dot{m}_{\vec{n},w}$ 为质量引射气体的法向质量流率， T_{const} 和 \dot{m}_{const} 表示温度和质量流率的赋值。类似于粘性壁面边界条件，壁面上非法向的速度依然服从无滑移和无穿透的假设；法向速度由表面引射气体的法向质量流率和壁面上的密度求得：

$$v_{\vec{\theta},w} = v_{\vec{t},w} = 0 , \quad v_{\vec{n},w} = \dot{m}_{\vec{n},w} / \rho_w \quad (1.2)$$

质量引射动量边界条件与粘性固壁边界条件的不同之处，在于壁面网格点和临近壁面第一层网格点之间采用了动量守恒方程：

$$P_w + \rho_w v_{\vec{n},w}^2 = P_{nw} + \rho_{nw} v_{\vec{n},nw}^2 \quad (1.3)$$

其中下标 nw 代表临近壁面第一层网格点上的值。通过上述方程，可以求得壁面上的密

度。壁面上的压力由温度和密度求得，此时壁面上的压力梯度不再等于零：

$$P_w = R T_w \rho_w \quad (1.4)$$

至此，边界上的所有变量都被赋值或求解得到，在 CAPTER 中质量引射动量边界条件的计算流程如图 2 所示，质量引射动量边界条件可表示^[17]：

$$\begin{aligned} T_w &= T_{\text{const}} & v_{\vec{\theta},w} &= 0 & v_{\vec{t},w} &= 0 \\ \rho_w &= \frac{P_{nw} + \rho_{nw} v_{nw}^2 + \sqrt{(P_{nw} + \rho_{nw} v_{nw}^2)^2 - 4 R_g T_w \dot{m}_{\vec{n},w}^2}}{2 R_g T_w} \\ v_{\vec{n},w} &= \frac{2 R_g T_w \dot{m}_{\vec{n},w}}{P_{nw} + \rho_{nw} v_{nw}^2 + \sqrt{(P_{nw} + \rho_{nw} v_{nw}^2)^2 - 4 R_g T_w \dot{m}_{\vec{n},w}^2}} \\ P_w &= \frac{P_{nw} + \rho_{nw} v_{nw}^2 + \sqrt{(P_{nw} + \rho_{nw} v_{nw}^2)^2 - 4 R_g T_w \dot{m}_{\vec{n},w}^2}}{2} \end{aligned} \quad (1.5)$$

在此基础上，本文对计算功能进一步拓展，发展了引射条件的空间非均匀赋值计算功能，可对壁面上每个网格点处的引射气体/壁面温度和和引射气体质量流率赋值，即公式 (1.1) 变为：

$$T_w(x, y, z) = T_{\text{const}}(x, y, z), \quad \dot{m}_{\vec{n},w}(x, y, z) = \dot{m}_{\text{const}}(x, y, z) \quad (1.6)$$

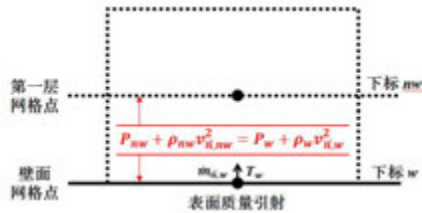


图 1 质量引射动量边界条件示意图

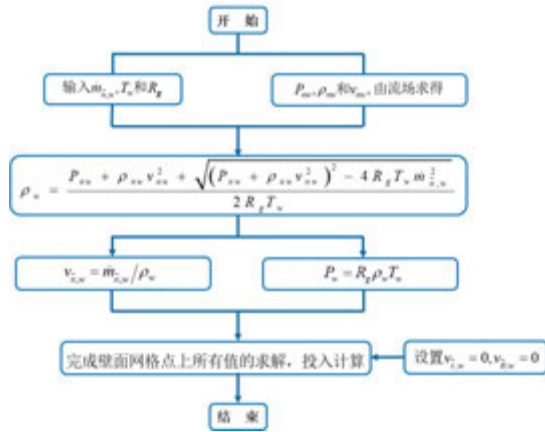


图 2 质量引射动量边界条件计算流程

1.3 算例验证

本文通过对比基于该计算方法得到的数值计算结果、Marvin, J G 等人得到的非相似边界层方程计算结果和 NASA ARC 3.5-ft 风洞实验数据^[18]，对该气动热环境数值计算方法进行考核。实验采用的模型为多孔介质制成的锥体，在无引射区域加装了流体无法通过的套子。数值计算、非相似边界层计算得到的壁面热流结果和对应的实验壁面热流数据如图 3 所示，本文选取了无引射、引射注入率为 0.04% 和 0.08% 三个条件。结果表明，本文发展的表面质量引射条件下的气动热环境计算方法得到的壁面热流结果与

Marvin J G 等人得到的实验数据和非相似边界层方程的计算结果较为一致且趋势相同。

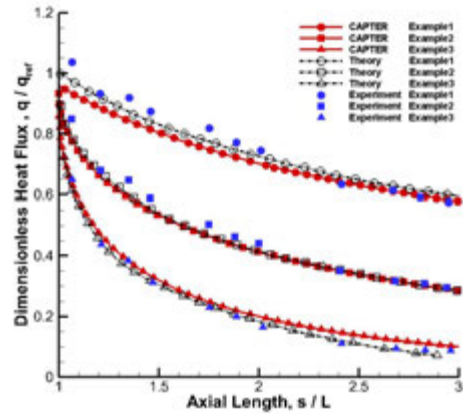


图3 数值计算和 Marvin, J G 等人得到的壁面热流结果对比

2 计算模型与计算条件

本文采用二维钝锥面模型作为数值计算的几何对象，其头部半径为 50 mm，半锥角为 5° ，模型全长 250 mm。根据该几何模型绘制流场区域网格如图 4 所示，第一层网格高度为 10^{-6} mm。流场区域的边界条件设置如图 5 所示，对应设置自由来流边界条件、超声速出流边界条件、对称面边界条件。针对模型表面，为方便后文计算设置和分析，将其分为表面区域 1 ($0\text{mm} \leq X < 45.64\text{mm}$)、表面区域 2 ($45.64\text{mm} \leq X < 149.20\text{mm}$) 和表面区域 3 ($149.20\text{mm} \leq X \leq 250\text{mm}$)，对表面区域设置粘性壁面边界条件或质量引射边界条件。高超声速自由来流和引射气体均为空气。为研究表面质量引射气体质量流率大小对气动热环境的影响规律，计算条件如表 1 所示。

为研究引射气体质量流率空间非均匀分布对气动热环境的影响规律，对表面区域 1 引射时，引射气体质量流率在模型表面的分布进行非均匀输入，沿模型表面母线上的各算例引射气体的质量流率分布如表 2 和图 6 所示。以上设置的五种质量流率分布在引射区域的总流量相同，便于控制变量以研究引射气体质量流率空间分布对气动热环境的影响规律。除引射气体质量流率外，其他计算条件与表 1 一致。

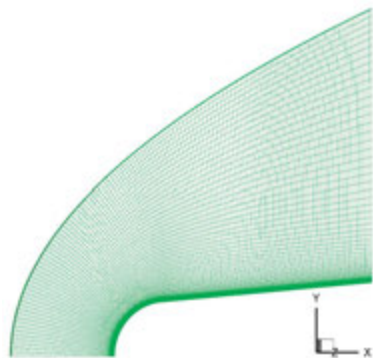


图4 二维钝锥面模型的流场区域网格

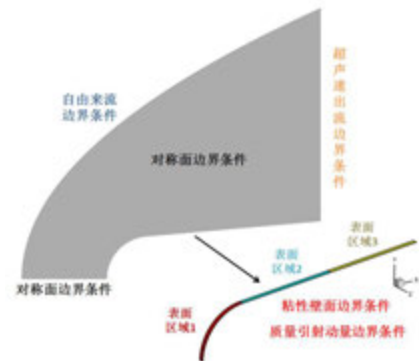


图5 二维钝锥面模型算例边界条件设置示意图

表1 变引射气体质量流率大小算例的计算条件

来流马赫数	7
飞行高度 (km)	30
粘性壁面温度 (K)	300
引射气体温度 (K)	300
引射气体质量流率 ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)	$0.05 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}) \leq \dot{m} \leq 0.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

表2 引射气体质量流率沿模型表面母线上的5种分布

表面区域	$0 \leq S < 24.713 \text{ mm}$	$0 \leq S < 24.713 \text{ mm}$	$49.426 < S \leq 74.139 \text{ mm}$
均匀分布	$0.0638 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$		
分布 1	以线性函数 $\dot{m} = -0.00165S + 0.125$ 分布		
分布 2	以线性函数 $\dot{m} = 0.00165S + 0.125$ 分布		
分布 3	$0.0944 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$0.0638 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$0.0331 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$
分布 4	$0.0331 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$0.0638 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$	$0.0944 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

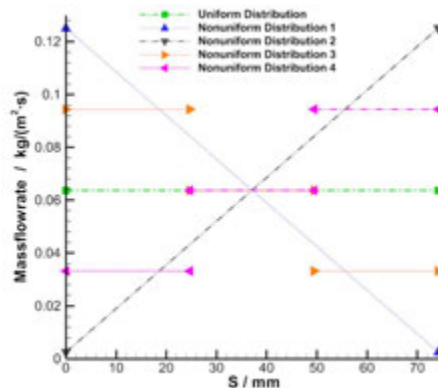


图6 引射气体质量流率沿模型表面母线上的5种分布

3 结果与讨论

3.1 引射气体质量流率大小对气动热环境的影响规律

在上述计算条件下对模型进行数值计算，得到无引射和表面区域1以不同质量流率（ $0.1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 、 $0.2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 、 $0.3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ）引射时沿模型表面母线上的壁面热流，如图7所示。可以观察到，表面质量引射会降低引射区域当地和下游无引射区域的壁面热流，且随着引射气体质量流率的增大，冷却效果越来越好。根据过增元的场协同理论^[19]，引射气体从表面离开进入流场，会使壁面附近的流场发生变化，此时壁面附近的热流和速度方向的夹角会变大，增厚了边界层，减弱了对流传热的强度，且引射气体速度越大，效果越明显，图8展示了不同引射流率（ $0.1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 、 $0.3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ）下引射区域近壁面的流线。图9展示了无引射和表面区域1引射以不同质量流率（ $0.1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 、 $0.2 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 、 $0.3 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ）引射时 $X=0 \text{ mm}$ 处壁面附近法向上的温度，结果显示，随着引射气体质量

流率增大，壁面附近的温度梯度降低，这一现象将进一步反映为壁面热流降低，与前述的影响规律吻合。

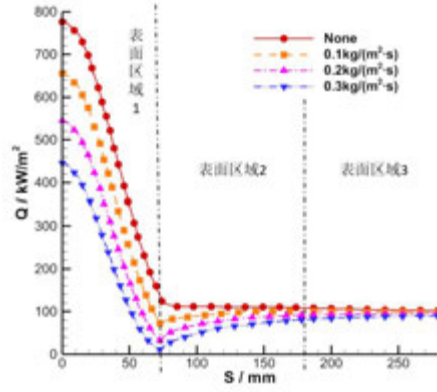


图7 无引射和表面区域1以不同质量流率引射时沿模型表面母线上的壁面热流

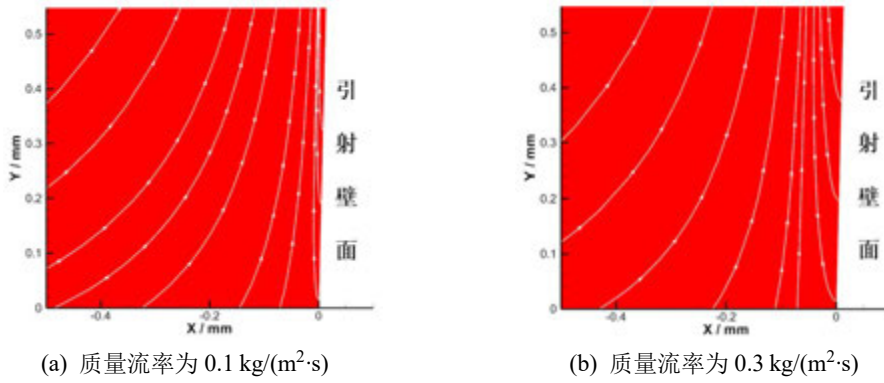


图8 不同引射气体质量流率下引射区域的近壁面流线分布

从图7展示的壁面热流结果中还可以发现一个特点，在引射区域与下游无引射区域交界处，壁面热流值最低，这是因为气体引射速度由 $v_{n,w} = \dot{m}_{n,w} / \rho_w$ 得到，在相同质量流率下，随着密度沿模型表面向后逐渐降低，气体引射的速度将逐渐增大，根据前述规律可知，沿壁面母线的引射气体速度的变化会导致对流传热强度的变化，图10展示了表面区域1以不同质量流率（0.05kg/(m²·s)、0.1kg/(m²·s)、0.2kg/(m²·s)、0.3kg/(m²·s)）引射时，沿表面区域1母线上的引射气体的法向速度，图11展示了无引射和表面区域1以0.3 kg/(m²·s)引射时沿模型驻点向后的不同位置处（X=0mm、14.6mm、50mm）壁面附近法向上的温度，结果与前述分析吻合。

为进一步对质量引射带来的冷却效果进行研究，定义冷却效率为：

$$\theta = 1 - \frac{q_w}{q_n} \quad (3.1)$$

其中， q_n 为无引射时的壁面热流值， q_w 为表面质量引射条件下的壁面热流值。

图12显示了表面区域1引射和表面区域2引射时，不同引射气体质量流率（0.05 kg/(m²·s)、0.1 kg/(m²·s)）下，沿模型表面母线的冷却效率。结果表明，无论是表

面区域 1 引射还是表面区域 2 引射，冷却效率最高的位置都是引射区域和下游无引射区域的交界处，这是因为在该位置气体引射速度均达到最大，且累积了上游引射带来的冷却效果。

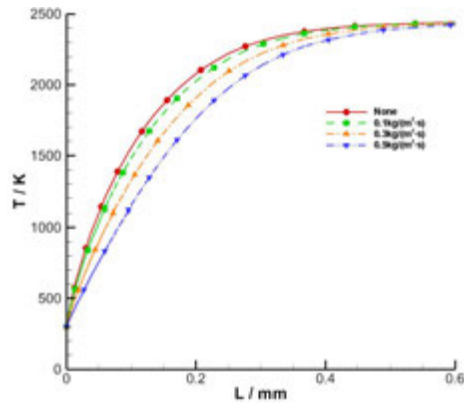


图 9 无引射和表面区域 1 引射以不同质量流率引射时 X=0mm 处壁面附近法向上的温度

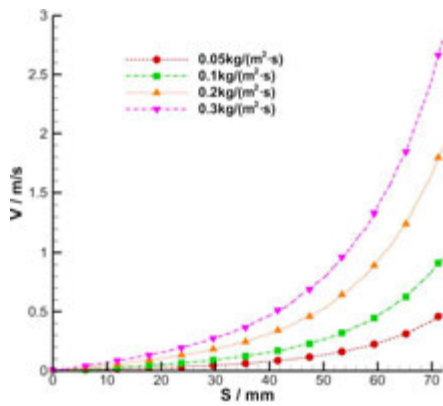


图 10 表面区域 1 以不同质量流率引射时沿表面区域 1 母线上的引射气体的法向速度

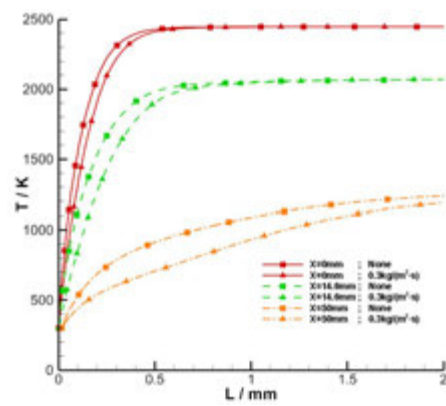


图 11 无引射和表面区域 1 引射时不同位置处壁面附近法向上的温度

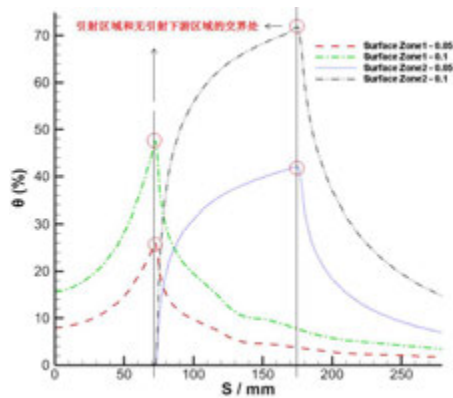


图 12 表面区域 1 引射和表面区域 2 引射以不同质量流率引射时沿模型表面母线上的冷却效率

3.2 引射气体质量流率空间分布对气动热环境的影响规律

图 13 和图 14 显示了表面区域 1 无引射、以均匀质量流率引射、非均匀质量流率引射分布 1 和分布 2 引射时的沿模型表面的壁面热流和冷却效率。如图所示，三种引射质量流率分布引起的冷却特点有所不同。在驻点处，分布 1 的引射质量流率最大，故冷却效果最佳，分布 2 的引射质量流率最小，故冷却效果最差，下降的热流几乎为零；但随着模型表面向后，分布 1 的引射质量流率线性降低，沿模型表面冷却效率也逐渐降低，而分布 2 的引射质量流率线性升高，沿模型表面冷却效率逐渐升高，直到引射区域结束处达到最高，冷却效率才又逐渐降低，均匀分布时的冷却效果在 3.1 节已经讨论过，介于分布 1 和分布 2 两者之间。

图 15 和图 16 显示了表面区域 1 无引射、以均匀质量流率引射和非均匀质量流率引射分布 3 和分布 4 引射时的沿模型表面的壁面热流和冷却效率。如图所示，表面区域 1 以质量流率分布 3 和质量流率分布 4 引射时，壁面热流均有下降，但冷却效果因引射质量流率分布的特点而有所不同；在驻点处，分布 3 的引射质量流率最大，故壁面热流下降最多，分布 4 的引射质量流率最小，故壁面热流下降的最小；但随着模型表面向后发展时，分布 3 的引射质量流率阶梯式降低，故沿模型表面的冷却效率在引射质量流率的两个降低处（ $S=24.713\text{mm}$ 、 49.426mm ）先下降，然后再逐渐上升，直到引射区域结束达到最高后下降；而分布 4 的引射质量流率阶梯式升高，沿模型表面在引射区域结束前，冷却效率一直升高，在引射质量流率两个升高处（ $S=24.713\text{mm}$ 、 49.426mm ），冷却效率的斜率增大，到无引射下游区域后，冷却效率开始逐渐降低；均匀分布时的冷却效果介于分布 3 和分布 4 两者之间。

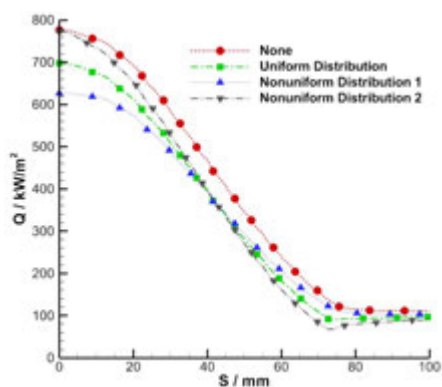


图 13 无引射、以引射流率均匀分布、分布 1 和分布 2 引射时沿模型表面母线上的壁面热流

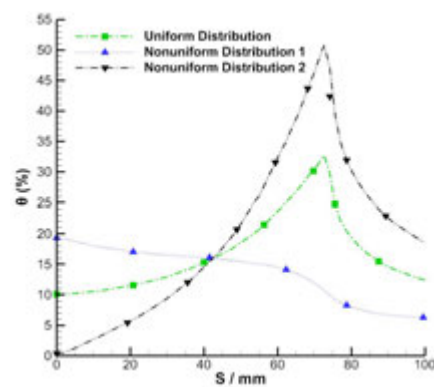


图 14 以引射流率均匀分布、分布 1 和分布 2 引射时沿模型表面母线上的冷却效率

下面对几种引射气体流率分布的冷却效果进行比较评估。图 17 和图 18 显示了前述所有引射质量流率分布沿表面的壁面热流和冷却效率。引射流率分布 2 在模型表面能达到的冷却效率最高，然后由高到底依次为分布 4、均匀分布、分布 3 和分布 1，冷却效率最高的位置均在引射结束的位置，在无引射下游区域的冷却效率情况类似；但在驻点附近位置，壁面热流下降的绝对值和冷却效率由高到底的排名则恰恰相反。这一现象可以为实际的工程应用提供一定的参考，在评价以不同引射气体质量流率分布引射时降热效果的优劣要结合实际情况，特别是要参考飞行器上最需要冷却的部位，同时还要兼顾冷

却效率；在相同引射流量下，根据工程需求优化引射引起的冷却效果。

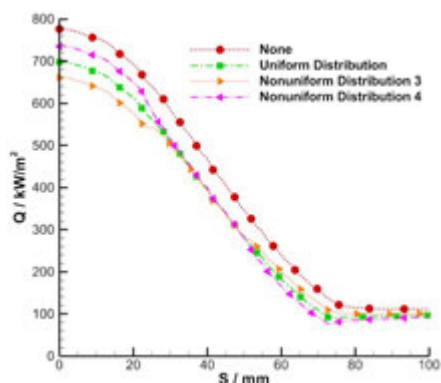


图 15 无引射、以引射流率均匀分布、分布 3 和分布 4 引射时沿模型表面母线上的壁面热流

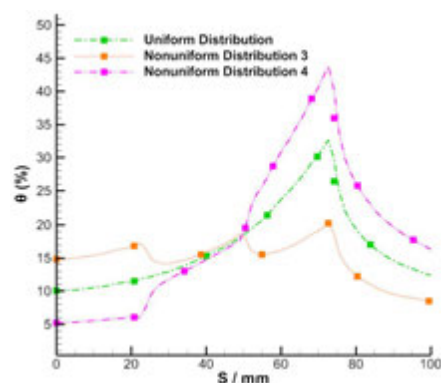


图 16 以引射流率均匀分布、分布 3 和分布 4 引射时沿模型表面母线上的冷却效率

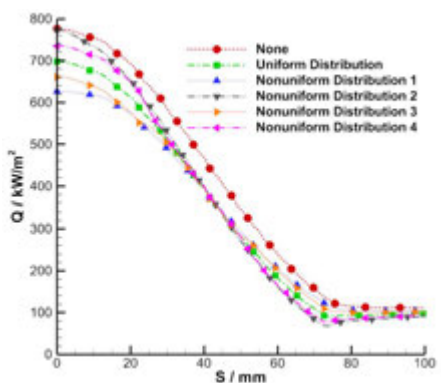


图 17 无引射和以各引射流率空间分布引射时沿模型表面母线上的壁面热流

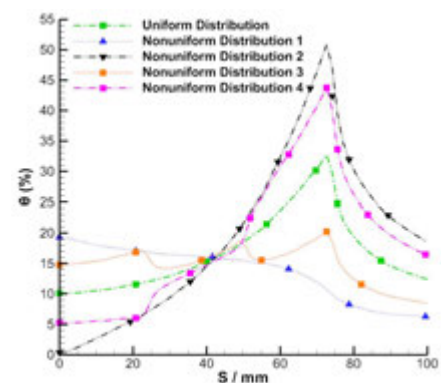


图 18 以各引射流率空间分布引射时沿模型表面母线上的冷却效率

4 结 论

本文数值研究了引射气体质量流率的大小和空间分布对气动热环境的影响，得到了如下结论：

(1) 表面质量引射会影响近壁面的速度分布、温度分布以及速度场和温度场之间的协同，增厚边界层，进而有效减弱引射当地和无引射下游区域对流传热强度，例如在某典型高超声速来流条件下，当注入率仅为 0.6% 时，二维钝锥面驻点处的冷却效率就可达到 32% 左右。引射气体的速度由引射气体质量流率和密度共同决定。在相同位置处，引射气体质量流率越大，引射气体的速度越大，冷却效果越明显。引射气体质量流率相同时，引射气体的速度由壁面上的密度分布决定，进而影响冷却效果。

(2) 引射气体的质量流率空间分布会影响壁面热流下降值和冷却效率沿空间的分布。当总流量一致时，可通过改变引射气体质量流率空间分布以优化冷却效果。

本研究可为更精准的预测飞行器气动热环境、减小飞行器热冗余和优化飞行器主动热防护设计提供一定的支撑和参考。

参考文献

- [1] 桂业伟, 唐伟, 杜雁霞. 临近空间高超声速飞行器热安全. 北京:国防工业出版社, 2019. 48-63.
- [2] 国义军, 石卫波, 曾磊. 高超声速飞行器烧蚀防热理论与应用. 北京:科学出版社, 2019. 94-96.
- [3] Reynier P. Survey of convective blockage for planetary entries. *Acta Astronautica*, 2013, 2013(83): 175--195.
- [4] Ahn H K, Park C, Sawada K. Dynamics of pyrolysis gas in charring materials ablation. 36th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 1998, Reno.
- [5] Emmons H W, Leigh D. Tabulation of the Blasius Function With Blowing and Suction. London: Her Majesty Stationery Office, 1954.
- [6] Mickley H S, Davis R S. Heat, Mass and Momentum Transfer for Flow over a Flat Plate with Blowing. Washington: NACA, 1954.
- [7] Marvin J G, Sheaffer Y S. A Method for Solving the Nonsimilar Laminar Boundary-Layer Equations Including Foreign Gas Injection. NASA TN D-5516, 1970.
- [8] Kays W M, Crawford M E. Convective heat and mass transfer. New York: McGraw-Hill College, 1993.
- [9] Lees L. Convective Heat Transfer with Mass Addition and Chemical Reactions, Combustion and Propulsion. New York: Pergamon Press, 1959.
- [10] Dorrance W H. Viscous hypersonic flow. New York: McGraw-Hill, 1962.
- [11] 沈斌贤, 曾磊, 刘骁. 高超声速飞行器主动质量引射热防护技术研究进展. *空气动力学报*, 2022, 40(06): 1--13.
- [12] 王建, 孙冰, 魏玉坤. 超声速气膜冷却数值模拟. *航空动力学报*, 2008, 2008(05): 865--870.
- [13] 王丽燕, 檀妹静, 聂亮. 不同射流状态下射流气体与高超声速主流相互作用影响. *国防科技大学学报*, 2020, 42(03): 66--73.
- [14] 张子寒, 何坤, 晏鑫. 带造型凹坑孔的平板气膜冷却特性研究. *西安交通大学学报*, 2020, 54(07): 84--93.
- [15] Martinelli S, Ruffin S, McDaniel R. Validation process for blowing and transpiration-cooling in DPLR. 39th AIAA Thermophysics Conference, 2007.
- [16] 桂业伟, 刘磊, 代光月. 高超声速飞行器流-热-固耦合研究现状与软件开发. *航空学报*, 2017, 38(07): 92--110.
- [17] 中国空气动力研究与发展中心计算空气动力研究所. 尤其, 曾磊, 杨肖峰. 考虑表面质量引射效应的气动热计算方法. 国家发明专利: ZL 2021 1 1325922.6, 2022-2-11.
- [18] Marvin J G, Akin C M. Combined effects of mass addition and nose bluntness on boundary-layer transition. *AIAA Journal*, 1970, 8(5):857--863.
- [19] 过增元. 对流换热的物理机制及其控制:速度场与热流场的协同. *科学通报*, 2000, 45(19): 2118--2122.

非水系液流电池分形流道结构对电极反应传输行为及对电池性能影响研究

石惠, 马强, 徐谦

(江苏大学能源研究院, 镇江 212013)

(Tel:15005288145, Email: xuqian@ujs.edu.cn)

摘要: 氧化还原液流电池的流道结构会影响电极内部电解液流场及活性组分浓度场的分布, 进而影响液流电池的运行性能。因此, 合理的设计电极流道结构能够降低泵送损耗并提高活性组分的浓度分布均匀性。本文提出了一种具有分形树状结构的流道结构(简称分形流道)。基于宏观尺度有限元方法, 根据液流电池实际运行特性, 建立了三维非水系铁钒液流电池模型, 模拟具有分形流道结构的液流电池稳态运行过程。三维数值模拟表明, 与传统蛇形流场相比, 该结构降低了泵送损耗并且提高了活性组分分布的均匀性。在流速为 1 mL/min, 电流密度为 170 A/m² 时, 含分形流场结构的电池具有最高的输出功率和最低的总损耗, 表明分形流场结构在优化电池性能方面具有可行性, 从而为非水系液流电池的结构优化设计提供了理论参考。

关键词: 液流电池, 分形流场, 对流传质过程, 电化学反应

0 前言

随着科学技术的快速发展, 能源危机与环境问题日益突出。石油、煤等传统能源不仅会释放有毒气体、造成水污染, 还会引起温室效应、引发能源危机[1-3]。因此, 为促进社会的可持续发展, 人们希望采用风能、水能和太阳能等可再生能源代替传统的化石能源[4]。然而, 风能、水能和太阳能等可再生能源能量密度低、能量间断式供应且波动性大, 不能被有效的利用。因此, 需要一种高效的储能技术来提高风能、水能和太阳能等可再生能源的利用率[5,6]。

氧化还原液流电池(Redox flow battery, RFB)由于其容量设计灵活, 安全性好, 能量效率高等优点被视为一种可靠的储能技术[7,8]。全钒液流电池作为其中的一种高效储能技术, 不仅具备其他液流电池寿命长、效率高、响应快和安全性高的优点, 还能够有效地消除交叉污染, 是最具有发展潜力的储能装置之一[9-12]。然而, 钒等电解液原材料高昂的资金成本仍然是阻碍其商业化的主要原因[13]。因此, 为了降低研究所耗的成本, 铁钒、铁铬等液流电池被广泛研究。其中, 提高铁钒 RFB 的电解质利用率和功率密度是降低成本的关键[14,15]。这需要最大化降低电池在充放电过程中的泵损耗和极化损耗, 其中, 极化损耗包括欧姆损耗、激活损耗和浓差损耗[16,17]。

流道作为铁钒 RFB 的重要组成部分, 对多孔电极中电解液流动和活性物质的传输过程有重要的影响[18]。传统液流电池流道结构主要包括平行流道、指形流道和蛇形流道。通常平行流道的肋下对流差, 电解质不能充分渗入到多孔电极, 导致电池的性能差, 所以 RFB 中一般不采用平行流场[17]。指形流场一般适用于流速不太大、电流密度不太

高的场合，蛇形流场则一般适用于较高流速和较高电流密度的场合[13,20]。迄今为止，研究者们对以上的传统流场做了大量的数值研究和实验研究，发现采用传统流道的基础上的进一步优化改性，对液流电池运行效率提升的空间有限。因此，我们希望设计出一种新的流场，以期在降低电解液泵功损耗的同时，能够提高液流电池的运行效率，从而进一步促进 RFB 的商业化应用[18,21]。

受到自然界植物根系和主干脉分岔结构、人和动物血管分布以及河流网络等自发流道拓扑结构的启发，相关研究者提出了具有分形树状结构的流道结构，以改善传统流道的传热性能和水力性能，提高换热系统的工作效率[22-24]。目前，具有分形树状结构的通道因具有较高的传热效率、较低的压力损失和流动阻力主要应用于电子冷却领域[25-27]。考虑到这些优点，分形树状结构被引入液流电池流道结构设计中，用于改善传统流道存在的电解液流道阻力较大和物质浓度分布不均匀等问题。因此，本文基于非水系铁钒液流电池实际运行特性，分别构建了具有分形树状结构流道和传统蛇形结构流道的三维单电池模型。利用有限元方法，模拟了电池在充放电过程中流场和电化学特性，并且比较了不同流道结构电池在放电过程中的输出功率、极化损耗和压降损耗，从而为非水系液流电池的结构优化设计提供了理论参考。

2 数值方法

2.1 模型构建细节

2.1.1 分形流道

分形流道构建步骤：（1）每一个具有相同高度 h 的矩形通道在下一层被分成两个分支($n = 2$)，每个分支的分岔角 θ 相同($\theta = 90^\circ$)；（2）第 k 个分支层的流道长度和宽度均遵循默里定律和幂律定律，具体公式为 $l_k = l_0 \cdot n^{-k/D_l}$ ， $d_k = d_0 \cdot n^{-k/D_d}$ ，其中 l_0 、 d_0 分别为初始流道长度和宽度， m ， D_l 、 D_d 分别为长度和宽度的维数；（3）递归生成分支 k 次，得到树状网络。图 1 具有分形流道结构的电池三维结构示意图。

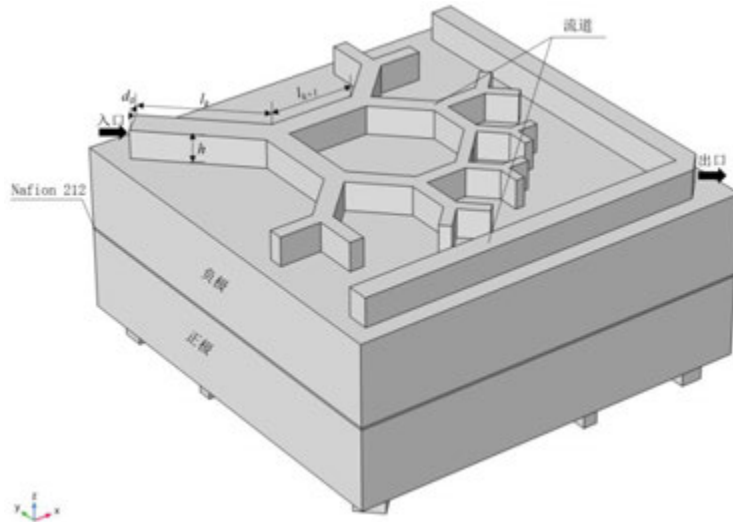


图 1 具有分形流道结构电池三维结构示意图

2.1.2 蛇形流道

蛇形流道采用传统单蛇形流道结构，流道的高度与分形流道相同 (h 相同)，宽度与

分形流道的初始宽度相同 (d_0 相同)。图 2 为具有蛇形流道结构的电池三维结构示意图。

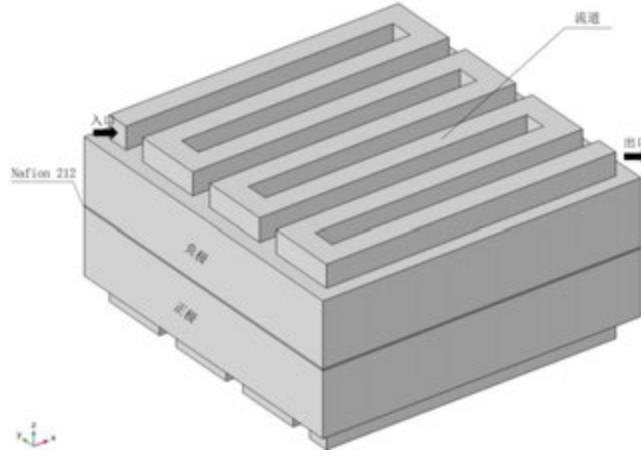
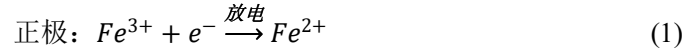


图 2 具有蛇形流场电池三维结构示意图

2.2 非水系铁钒液流电池的反应描述

非水系铁钒液流电池电解质的制备：将氯化胆碱与尿素按摩尔比 1:2 混合，混合之后进行磁搅拌至通澈透明状态的低共熔溶剂 (deep eutectic solvent, DES)。分别向制备好的 DES 中添加 0.1 Mol FeCl_2 和 0.1 Mol VCl_3 作为正负极电解液，则液流电池正负极发生的氧化还原反应方程式可示为：



2.3 模型假设

为了简化模型，减少计算，在构建模型中采用了以下假设：

- (1) 电池中的所有区域温度相等；
- (2) 电解质为不可压缩性流体；
- (3) 电极、电解质和膜的物理性质为各向同性；
- (4) 忽略了析氢、析氧等副反应。

2.4 控制方程

基于上一节提出的模型假设以及电池运行的基本过程，本小节简要说明了该数值模型中的控制方程。电解质溶液在流道和多孔电极中均满足连续性方程，在流道和多孔电极中的流动均遵循动量守恒定律[14]，因此可分别用纳维-斯托克斯方程[18]和达西定律来描述：

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (3)$$

$$\rho(\vec{u} \cdot \nabla) \vec{u} = \nabla \cdot [-P + \mu(\nabla \vec{u} + (\nabla \vec{u})^T)] \quad (4)$$

$$\nabla P + \frac{\mu}{K} \vec{u} = 0 \quad (5)$$

$$\rho \nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (6)$$

式中 ρ ， μ 和 u 分别是电解液的密度， $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，粘度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 和速度， $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ， ε 代表电极的孔隙率。K 是电极的渗透率， m^2 ，可以由 Carman-Kozeny 方程计算：

$$K = \frac{d_f^2 \varepsilon^3}{K_{CK}(1-\varepsilon)^2} \quad (7)$$

式中 d_f 是纤维直径，m， K_{CK} 是描述多孔材料特性的 Carman-Kozeny 常数。

此外，电解质溶液包含多种离子（ $V^{2+}, V^{3+}, VO^{2+}, VO_2^+, H^+, HSO_4^-$ 和 SO_4^{2-} 离子），因此需要考虑这些离子在多孔电极中传输过程，其传输过程受扩散、迁移和对流的控制，可以表述为：

$$\nabla \cdot \left(-D_i^{eff} \nabla c_i - Z_i \mu_i^{eff} F c_i \nabla \varphi_l \right) + \vec{u} \cdot \nabla c_i = 0 \quad (8)$$

式中 c_i 是物质的浓度， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ， D_i 是物质 i 的扩散系数， $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。 F 是法拉第常数， $C \cdot \text{mol}^{-1}$ ； Z_i 是物质 i 的电荷数， φ_l 是离子电势，V。 $\mu_i^{eff} = D_i^{eff} / RT$ ， μ_i^{eff} 和 D_i^{eff} 是物质 i 的离子迁移系数和有效扩散系数，且有效扩散系数可由下式计算：

$$D_i^{eff} = \varepsilon^{1.5} D_i \quad (9)$$

由于 DES 溶液具有较小的扩散系数，因此电解液中的电流只依靠电迁移，并可由欧姆定律给出：

$$i_l = -\sigma_l \nabla \varphi_l \quad (10)$$

式中 σ_l 是电解液电导率， $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

电极中的电流同样也可使用欧姆定律来计算：

$$i_s = -\sigma_s^{eff} \nabla \varphi_s \quad (11)$$

式中 $\sigma_s^{eff} = (1 - \varepsilon)^{1.5} \sigma_s$ 为电极的有效电导率， $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

根据电荷守恒定律，离子电流密度和电子电流密度之间的关系可表示为：

$$\nabla i_s = -\nabla i_l = -\sigma_s^{eff} \nabla^2 \varphi_s = -\sigma_l^{eff} \nabla^2 \varphi_l \quad (12)$$

电极反应动力学由浓度依赖的 *Butler-Volmer* 方程计算：

$$j_1 = i_1^0 \left[\frac{c_{Fe(III)}^s}{c_{Fe(III)}} \exp\left(-\frac{\alpha_{1,c} F \eta_1}{RT}\right) - \frac{c_{Fe(II)}^s}{c_{Fe(II)}} \exp\left(-\frac{\alpha_{1,a} F \eta_1}{RT}\right) \right] \quad (13)$$

$$j_2 = i_2^0 \left[\frac{c_{V(III)}^s}{c_{V(III)}} \exp\left(-\frac{\alpha_{2,c} F \eta_2}{RT}\right) - \frac{c_{V(II)}^s}{c_{V(II)}} \exp\left(-\frac{\alpha_{2,a} F \eta_2}{RT}\right) \right] \quad (14)$$

式中 j_1 和 j_2 分别是正负电极所传递的电流密度， $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ ； $c_{Fe(III)}^s$ 、 $c_{Fe(II)}^s$ 、 $c_{V(III)}^s$ 和 $c_{V(II)}^s$ 分别代表 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 V^{3+} 和 V^{2+} 的电极表面浓度， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ； $c_{Fe(III)}$ 、 $c_{Fe(II)}$ 、 $c_{V(III)}$ 和 $c_{V(II)}$ 分别代表 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 V^{3+} 和 V^{2+} 的体浓度， $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。 α_1 和 α_2 分别为正负极的转移系数。 η_1 和 η_2 分别为正负电极的过电位。

事实上，表面浓度与体浓度是不同的。 c_i 与 c_i^s 之间的关系可以由电极表面的反应速率与扩散速率之间的平衡计算得出，如下所示[28,29]：

$$c_{Fe(III)}^s = \frac{c_{Fe(III)} + \varepsilon k_{pos} e^{-\frac{F\eta_1}{2RT}} \left(\frac{c_{Fe(III)}}{\beta_{Fe(II)}} + \frac{c_{Fe(II)}}{\beta_{Fe(III)}} \right)}{1 + \varepsilon k_{pos} \left(\frac{e^{-\frac{F\eta_1}{2RT}}}{\beta_{Fe(II)}} + \frac{e^{-\frac{F\eta_1}{2RT}}}{\beta_{Fe(III)}} \right)} \quad (15)$$

$$c_{Fe(II)}^s = \frac{c_{Fe(II)} + \varepsilon k_{pos} e^{-\frac{F\eta_1}{2RT}} \left(\frac{c_{Fe(III)}}{\beta_{Fe(II)}} + \frac{c_{Fe(II)}}{\beta_{Fe(III)}} \right)}{1 + \varepsilon k_{pos} \left(\frac{e^{-\frac{F\eta_1}{2RT}}}{\beta_{Fe(II)}} + \frac{e^{-\frac{F\eta_1}{2RT}}}{\beta_{Fe(III)}} \right)} \quad (16)$$

$$c_{V(III)}^s = \frac{c_{V(III)} + \varepsilon k_{neg} e^{-\frac{F\eta_2}{2RT}} \left(\frac{c_{V(III)}}{\beta_{V(II)}} + \frac{c_{V(II)}}{\beta_{V(III)}} \right)}{1 + \varepsilon k_{neg} \left(\frac{e^{-\frac{F\eta_2}{2RT}}}{\beta_{V(II)}} + \frac{e^{-\frac{F\eta_2}{2RT}}}{\beta_{V(III)}} \right)} \quad (17)$$

$$c_{V(II)}^s = \frac{c_{V(II)} + \varepsilon k_{neg} e^{-\frac{F\eta_2}{2RT}} \left(\frac{c_{V(III)}}{\beta_{V(II)}} + \frac{c_{V(II)}}{\beta_{V(III)}} \right)}{1 + \varepsilon k_{neg} \left(\frac{e^{-\frac{F\eta_2}{2RT}}}{\beta_{V(II)}} + \frac{e^{-\frac{F\eta_2}{2RT}}}{\beta_{V(III)}} \right)} \quad (18)$$

式中 $\beta_i = D_i/d$ 表示从体到表面的反应物释放速率， k_{pos} 和 k_{neg} 分别为正负极的反应速率常数， $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

正负电极中氧化还原反应所产生的交换电流密度可以表述为：

$$i_1^0 = F \cdot k_{pos} \cdot (c_{Fe(II)})^{\alpha_{1,c}} \cdot (c_{Fe(III)})^{\alpha_{1,a}} \quad (19)$$

$$i_2^0 = F \cdot k_{neg} \cdot (c_{V(II)})^{\alpha_{2,c}} \cdot (c_{V(III)})^{\alpha_{2,a}} \quad (20)$$

正负电极中氧化还原反应所产生的过电位可以表示为：

$$\eta_1 = \phi_{s,pos} - \phi_{l,pos} - E_{eq,pos} \quad (21)$$

$$\eta_2 = \phi_{s,neg} - \phi_{l,neg} - E_{eq,neg} \quad (22)$$

式中 $\phi_{s,pos}$ ， $\phi_{l,pos}$ ， $\phi_{s,neg}$ 和 $\phi_{l,neg}$ 分别代表正负电极的固相电势和电解液电势，V； $E_{eq,pos}$ 和 $E_{eq,neg}$ 可由能斯特方程得出：

$$E_{eq,neg} = E_{neg}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{V(III)}}{c_{V(II)}} \right) \quad (23)$$

$$E_{eq,pos} = E_{pos}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_{Fe(III)}}{c_{Fe(II)}} \right) \quad (24)$$

式中 E_{neg}^0 和 E_{pos}^0 分别代表负极和正极的标准电极电位。

则电池在放电过程中的输出电压可以由下式计算得出[28]：

$$V_{cell} = \frac{\int \phi_{s,pos} dS}{S} \quad (25)$$

式中 S 代表电极与集电器的接触面积。

2.5 边界条件

表 1 模型所施加的边界条件

守恒类型	边界含义	边界条件
动量守恒	入口设置流速边界	$v_{in} = \frac{Q}{\varepsilon \cdot A}$
	出口设置压力边界	$P_{out} = 0$
	其余边界为无滑移	$\nabla p \cdot \vec{n} = 0$
电荷守恒	正极施加电流密度	$\sigma_s^{eff} \nabla \varphi_s \cdot \vec{n} = -I$
	负极接地	$\varphi_s = 0$
	其余边界绝缘	$-\vec{n} \cdot i_l = 0, -\vec{n} \cdot i_s = 0$
物质守恒	入口设置浓度边界	$c_{V(II)_{in}} = c_{0_{neg}} \cdot SOC$
		$c_{V(III)_{in}} = c_{0_{neg}} \cdot (1 - SOC)$
		$c_{Fe(II)_{in}} = c_{0_{pos}} \cdot (1 - SOC)$
	出口扩散通量为 0	$c_{Fe(III)_{in}} = c_{0_{pos}} \cdot SOC$
		$c_{Cl_{neg}} = 2c_{0_{neg}} \cdot SOC + 3c_{0_{neg}} \cdot (1 - SOC)$
		$c_{Cl_{pos}} = 2c_{0_{pos}} \cdot (1 - SOC) + 3c_{0_{pos}} \cdot SOC$
	其余边界通量为 0	$\left(-D_i^{eff} \nabla c_i - Z_i \mu_i^{eff} F c_i \nabla \varphi_l + c_i \vec{u}\right) \cdot \vec{n} = 0$

2.6 参数细节

表 2 模型选用参数

符号	参数	数值	单位
T	温度	298	K
$D_{V(II)}$	V^{2+} 的扩散系数	1.16×10^{-9}	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{V(III)}$	V^{3+} 的扩散系数	1.16×10^{-9}	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
D_{Cl}	Cl^- 的扩散系数	1.55×10^{-8}	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{Fe(II)}$	Fe^{2+} 的扩散系数	1.83×10^{-9}	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{Fe(III)}$	Fe^{3+} 的扩散系数	1.83×10^{-9}	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
α_{pos}	正极传递系数	0.419	-
k_{pos}	正极标准反应速率常数	6.35×10^{-6}	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
σ_{pos}	正极电解液电导率	2.2	$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
μ_{pos}	正极电解液粘度	312	$\text{mPa} \cdot \text{s}$
α_{neg}	负极传递系数	0.445	-
k_{neg}	负极标准反应速率常数	1.02×10^{-5}	$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
σ_{neg}	负极电解液电导率	1.332	$\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$
μ_{neg}	负极电解液粘度	522.4	$\text{mPa} \cdot \text{s}$
σ_m	膜的电导率	0.3	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
ε	孔隙率	0.90	-

a	比表面积	35000	m^{-1}
σ_e	电子电导率	220	$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
d_f	碳纤维直径	1.5×10^{-5}	m
L	电极长度	0.01	m
W	电极宽度	0.01	m
d_t	电极厚度	0.002	m
d_0	流道宽度	0.0007	m
h	流道高度	0.0007	m
D_l	长度维数	2	-
D_d	宽度维数	3	-
L_m	膜厚度	50.8	um
E_{0_neg}	负极参考平衡电位	-0.26	V
E_{0_pos}	正极参考平衡电位	0.769	V
C_{0_neg}	初始钒浓度	0.1	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
C_{0_pos}	初始铁浓度	0.1	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Q	体积流量	25	$\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$
ρ_{pos}	正极电解液密度	1242.74	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_{neg}	负极电解液密度	1246.74	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
K_{CK}	CK 常数	5.55	-

3 模型验证

通过 COMSOL 5.5 软件对上述所有模型方程进行了数值求解。其中，模型的几何结构由 Creo 构建。为了验证数值模拟的可信度，确保数值模型可以精确模拟多孔电极的渗流过程、对流传质过程和电化学反应过程，本文利用 COMSOL 5.5 软件进行了压力验证和电化学反应验证。

3.1 压降验证

首先，将具有分形流道结构的非水系铁钒 RFB 的压降数值计算结果与实验结果[25]进行对比，如图 3 所示。模拟过程中几何参数和操作条件与文献[25]的实验设置相同，比较了不同纵横比条件下压降损失与雷诺数 (Re) 之间的关系 (三种分形流道的初始宽度分别为 125 mm, 250 mm, 375 mm, 初始高度为 125 mm, 定义纵横比 α = 初始高度/初始宽度, 即 $\alpha = 1.0$, $\alpha = 0.5$, $\alpha = 0.333$)。从图中可以看出, 当 α 增大时, 压降损失随之增大; 当 Re 增大时, 压降损失也随之增大。模拟结果与实验数据吻合良好, 最大误差仅为 5.9%, 表明所建立的非水系铁钒 RFB 三维模型的有效性。因此可以用该模型模拟多孔介质流的渗流过程。

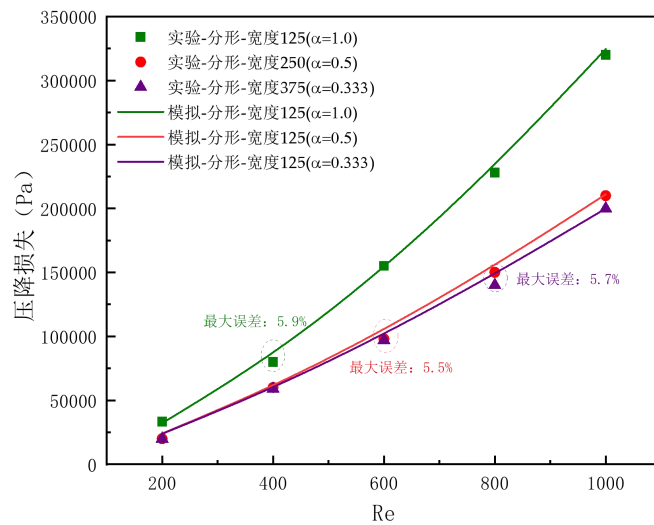


图 3 不同纵横比下实验与模拟压降损失比较图

3.2 电化学反应验证

图4为具有平行流场的非水系铁钒 RFB 极化曲线数值计算结果与实验数据[29]对比图。可以发现，在相同的入口流速 ($Q=0.2 \text{ ml/min}$)、温度 ($T=25^\circ\text{C}$) 和 $\text{SOC}=0.5$ 条件下，模拟的极化曲线结果与实验数据吻合良好，最大误差仅为 6.1%，表明所建立的非水系铁钒 RFB 三维模型是准确的。因此可以用该模型模拟电池内部的电化学反应过程。

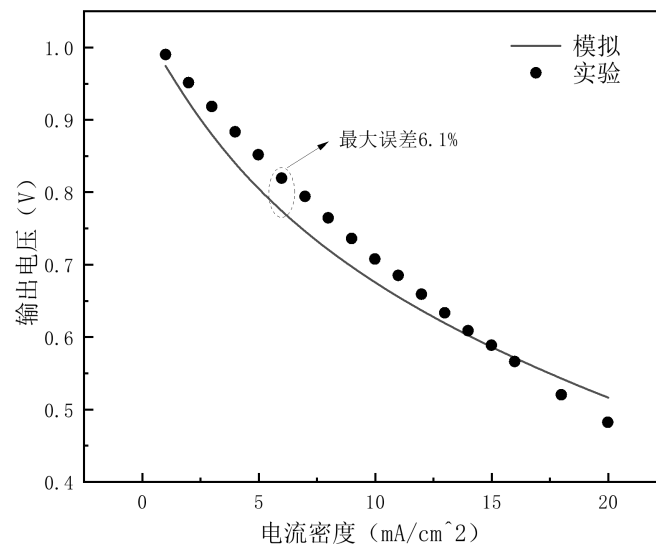


图 4 模拟值与实验值极化曲线比较图

4 结果分析

本文通过比较具有分形流道结构的非水系铁钒 RFB 和传统蛇形流道结构的非水系

铁钒 RFB 内部电解质溶液流场分布和电化学性能探究两种流道对电池性能的影响。

4.1 电解质溶液流场分布

在液流电池运行过程中，压降损耗会直接影响泵送功率，进而影响液流电池的整体效率。图 5 为不同电流密度条件下，分别含分形流道和蛇形流道结构电池的输出功率和压降损耗随流速变化图。观察图(a)可以发现，当流速大于 1 mL/min 时，电池的输出功率随流速增大变化不明显，这说明反应活性物质的供应已经充足；而观察图(b)的压降损耗变化图可知，压降损耗随流速增大而增大，并且变化趋势表现为抛物型，说明较小的流速增幅会引起压降损耗急剧增大，极大地增加了泵送功率。因此，通过电池输出功率与压降损耗的综合分析，本文选取的流速研究范围为 0.1 mL/min~1 mL/min。此外，在图 6(b)中，具有分形流道结构电池的压降损耗总是要小于具有蛇形流道结构电池的压降损耗，这种现象可以解释为分形流道的分岔结构降低了流体流动的阻力，另一个原因是，相比于分形流道，含蛇形流道的非水系铁钒 RFB 内部电解液从入口到出口的流动距离最长，这也需要较高的压降。

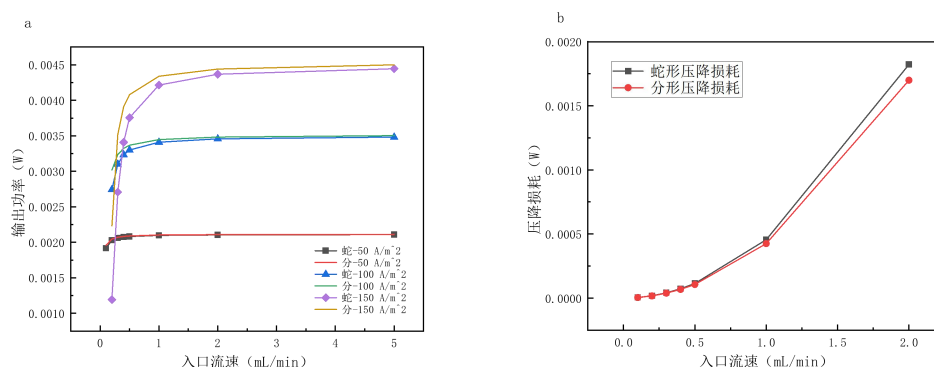


图 6 不同电流密度条件下，分别含分形流场和蛇形流场结构电池的(a)输出功率，(b)压降损耗随流速变化图

此外，在液流电池运行过程中，电极内部电解液的流速分布会影响活性物质的离子传输特性，最终影响非水系铁钒 RFB 的充放电性能。为了探究不同的流道结构对液流电池运行过程中物质传输的影响，本节在相同的进口流量条件下比较了不同流道结构下的正极电解液在多孔电极内部的流速分布。图 7(a)和图 8(a)分别代表了分形流道和蛇形流道结构下多孔电极中电解液流速分布云图，图 7(b)和图 8(b)分别为含分形流道结构和蛇形流道结构的多孔电极从流场侧到膜侧电解液流速分布图，图 7(c)和图 8(c)分别为含分形流道结构和蛇形流道结构的多孔电极中间厚度处电解液流速分布图，图中的黑色箭头代表速度矢量方向。从这些模型中的三维流速分布图中可以看出，电解质溶液在电极内部流动呈现出均匀性。在这两种不同流道结构的液流电池中，从纵面（右上角的云图）的流速分布图中可以发现具有分形流道结构的电解质流速略大于具有蛇形流道结构的电解质流速，这有利于强化该区域的传质过程，降低该区域的浓差极化。从多孔电极中间厚度处截面流速分布图中可以发现电解质溶液在分形流道和蛇形流道结构中的流动方向基本上一致，在相同入口流速条件下，前者多孔电极中间厚度处的电解液流速较后者均匀，从而有利于提高电极内反应活性物质的分布的均匀性[17]。

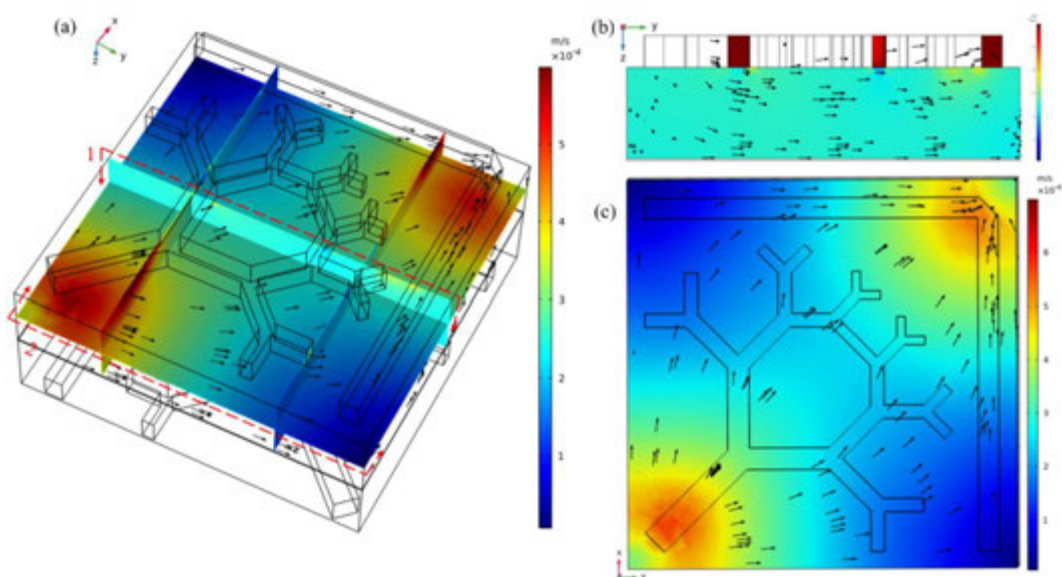


图 7 流速为 0.3 mL/min 时含分形流道结构的多孔电极中电解液流速分布云图，单位 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, (a) 三维切面云图, (b) 截面 1 流速分布云图, (c) 截面 2 流速分布云图。

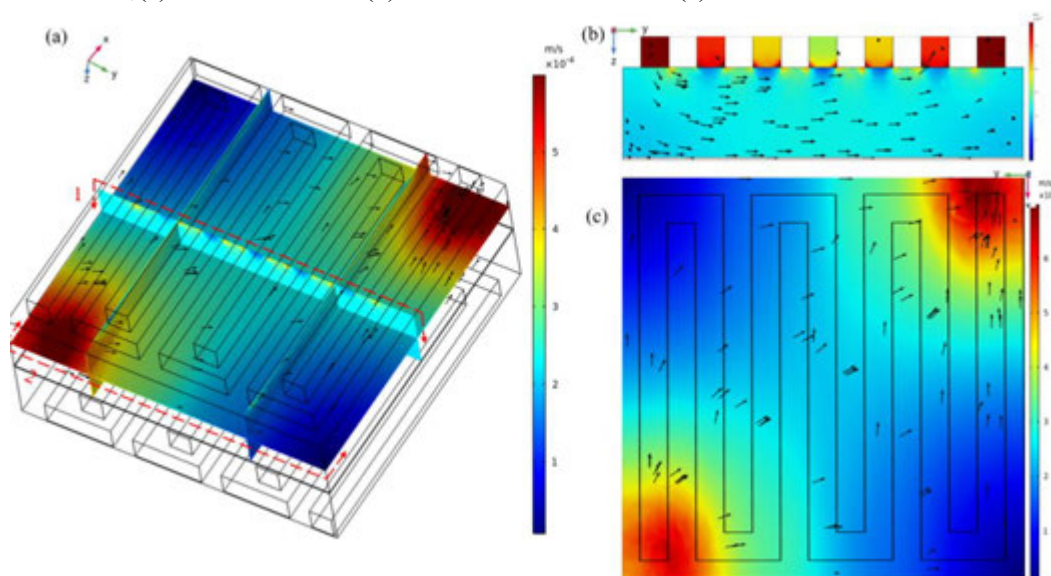


图 8 流速为 0.3 mL/min 时含蛇形流道结构的多孔电极中电解液流速分布云图，单位 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, (a) 三维切面云图, (b) 截面 1 流速分布云图, (c) 截面 2 流速分布云图。

4.2 电化学性能

在液流电池的运行过程中，由于流场作用导致电解液流速分布的不均匀性会影响电池的极化特性，最终增加液流电池的能量损耗。为了探究流道结构对液流电池运行性能的耦合作用，本节比较了具有分形流道结构和蛇形流道结构电池的输出功率、极化损耗和总损耗。

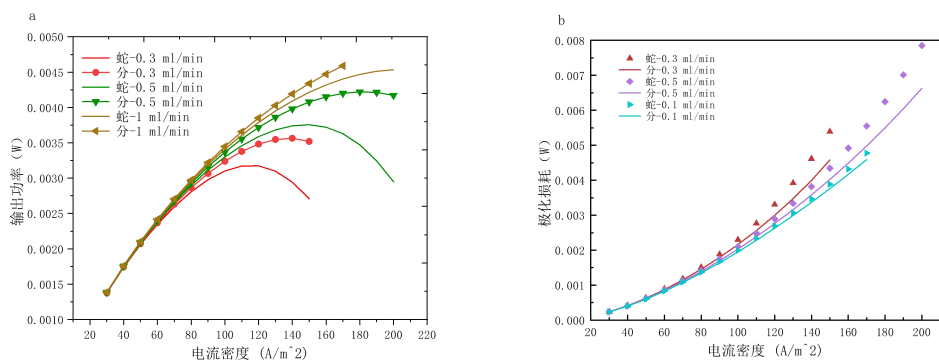


图 9 不同流速条件下，分别具有分形流道和蛇形流道结构的电池(a)输出功率，(b)极化损耗随电流密度变化图

图 9 比较了不同流道结构下的非水系铁钒 RFB 的输出功率和极化损耗。可以发现，具有分形流道结构电池的输出功率总是大于具有蛇形流道结构电池的输出功率，且随着电流密度的增加，两者输出功率的差值也再增大。此外，当流速增加时，两者的峰值电流密度显著提高，从而使电池整体运行性能提高，且随着电流密度的进一步增大，具有分形流道结构的电池输出功率下降幅度要远小于具有蛇形流道结构的电池输出功率下降幅度，这说明具有分形流道结构的电池适用电流密度范围更广，电池的输出效率更高。观察图 9(b)可以发现，流速的增加会降低电池的极化损耗，这种现象可以解释为在较高流速条件下，两种流道结构条件下的活性反应物质供应充足。此外，具有分形流道结构电池的极化损耗要低于具有蛇形流道结构电池的极化损耗，这是因为具有分形流道结构电池内部流速分布会更均匀，这与上段的研究成果一致。图 10 为不同流速条件下两种流道结构的电池总损耗随电流密度变化图。当电流密度较小（小于 $60 A/m^2$ ）时，两种流场结构下的电池总损耗相差不大，流速为 $1 mL/min$ 时两种电池的总损耗最高，这是由于流速较大时压降损耗占主导地位。随着电流密度的增加，电池在高流速条件下的总损耗相比于低流速条件下的总损耗增幅较小，且含分形流场结构的电池总损耗要远小于含蛇形流场结构的电池总损耗。

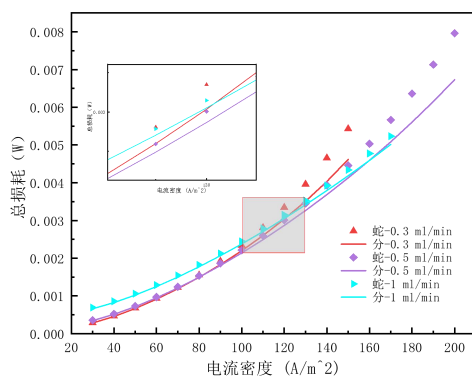


图 10 不同流速条件下，分别具有分形流道和蛇形流道结构的电池总损耗随电流密度变化图

5 结 论

本文提出了一种分形流道结构来改善非水系铁钒 RFB 的性能,利用有限元法建立了宏观尺度下对流传质过程和电化学反应过程耦合作用的非水系铁钒 RFB 三维模型;通过分形流道水利特性模型模拟层流条件下流道入口和出口处压降以及具有平行流道结构的电池模型模拟电池的极化特性验证了该非水系铁钒 RFB 数值模型的有效性。此外,本文还构建了具有传统蛇形流道结构的全电池三维模型,对比模拟研究了流道结构对液流电池对流传质过程和放电过程中电化学性能的影响规律。主要的发现总结如下:

(1) 在进口流量不变的情况下,不同流道结构下的流速差异较为明显。与蛇形流道结构相比,分形流道结构下的电解液流速分布更均匀且流场侧到膜侧的电解液流速更高,有利于强化对流作用和降低电池的浓差极化。

(2) 在非水系铁钒 RFB 放电过程中,含分形流道结构的电池输出功率总是高于含蛇形流道结构的电池输出功率,且在流速为 1 mL/min 时具有最高的输出功率,电池性能较好。此外,在低电流密度(小于 60 A/m²)条件下,电解液流速不宜过高(小于 0.5 mL/min),避免较大的压降损耗;电流密度较高时,宜采用较高的电解液流速,降低电池的极化损耗。

参考文献

- [1] Laleh Abbasi, Majid Arvand, Seyyed Ebrahim Moosavifard. Facile template-free synthesis of 3D hierarchical ravine-like interconnected MnCo₂S₄ nanosheet arrays for hybrid energy storage device. *Carbon*, 2020, 161: 299-308.
- [2] Dixuan Cheng, Yuehua Li, Jinliang Zhang, Mengran Tian, Boyun Wang, Zhangxing He, Lei Dai, Ling Wang. Recent advances in electrospun carbon fiber electrode for vanadium redox flow battery: Properties, structures, and perspectives. *Carbon*, 2020, 170: 527-542.
- [3] Chuanchang Li, Bo Zhang, Qingxia Liu. N-eicosane/expanded graphite as composite phase change materials for electro-driven thermal energy storage. *Energy Storage Convers*, 2020, 29: 101339.
- [4] Baoshan Xie, Chuanchang Li, Jian Chen, Ning Wang. Exfoliated 2D hexagonal boron nitride nanosheet stabilized stearic acid as composite phase change materials for thermal energy storage. *Solar Energy*, 2020, 204: 624-634.
- [5] Zheng Zhang, Ying Huang, Xudong Liu, Chen Chen, Zhipeng Xu, Panbo Liu. Zeolitic imidazolate frameworks derived ZnS/Co₃S₄ composite nanoparticles doping on polyhedral carbon framework for efficient lithium/sodium storage anode materials. *Carbon*, 2020, 157: 244-254.
- [6] Xingyi Shi, Oladapo Christopher Esan, Xiaoyu Huo, Yining Ma, Zhefei Pan, Liang An, T.S. Zhao. Poly-mer Electrolyte Membranes for Vanadium Redox Flow Batteries: Fundamentals and Applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2021, 85: 100926.
- [7] Xu Q, Zhao T S. Fundamental models for flow batteries. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2015, 49: 40-58.
- [8] Ding C, Zhang H, Li X, et al. Vanadium flow battery for energy storage: prospects and challenges. *The Journal Of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4(8): 1281-1294.
- [9] Chongbin Zhao, B.E. Hobbs, A. Ord. Computational modeling of convective seepage flow in fluid-saturated heterogeneous rocks: Steady-state approach. *Computers and Geosciences*, 2019, 123:

103–110.

- [10] Jungmyung Kim, Heesung Park. Recent advances in porous electrodes for vanadium redox flow batteries in grid-scale energy storage systems: a mass transfer perspective. *Power Sources*, 2022, 545: 231904.
- [11] Abdulmonem Fetyan, Gumaa A. El-Nagar, Iver Lauermann, Maike Schnucklake, Jonathan Schneider, Christina Roth. Detrimental role of hydrogen evolution and its temperature-dependent impact on the performance of vanadium redox flow batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 32: 57–62.
- [12] Yanrong Lv, Chao Han, Ye Zhu, Tianao Zhang, Shuo Yao, Zhangxing He, Lei Dai, Ling Wang. Recent advances in metals and metal oxides as catalysts for vanadium redox flow battery: Properties, structures, and perspectives. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 75: 96–109.
- [13] M. Messaggi, P. Canzi, R. Mereu, A. Baricci, F. Inzoli, A. Casalegno, M. Zago. Analysis of flow field design on vanadium redox flow battery performance: Development of 3D computational fluid dynamic model and experimental validation. *Applied Energy*, 2018, 228: 1057–107.
- [14] Chih Hsiang Chen, Kentaro Yaji, Shintaro Yamasaki, Shohji Tsushima, Kikuo Fujita. Computational design of flow fields for vanadium redox flow batteries via topology optimization. *Journal of Energy Storage*, 2019, 26: 10099.
- [15] Jacob Houser, Alan Pezeshki, Jason T. Clement, Douglas Aaron, Matthew M. Mench, Architecture for improved mass transport and system performance in redox flow batteries. *Power Sources*, 2017, 351: 96–105.
- [16] L. Wei, Z.X. Guo, J. Sun, X.Z. Fan, M.C. Wu, J.B. Xu, T.S. Zhao. A convection-enhanced flow field for aqueous redox flow batteries. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 179: 121747.
- [17] H.R. Jiang, W. Shyy, Y.X. Ren, R.H. Zhang, T.S. Zhao. A room-temperature activated graphite felt as the cost-effective, highly active and stable electrode for vanadium redox flow batteries. *Applied Energy*, 2019, 233–234: 544–553.
- [18] Zixiao Guo, Jiayou Ren, Jing Sun, Bin Liu, Xinzhuang Fan, Tianshou Zhao. A bifurcate interdigitated flow field with high performance but significantly reduced pumping work for scale-up of redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 2023, 564: 232757.
- [19] MengYue Lu, YuHang Jiao, XinYuan Tang, WeiWei Yang, Miao Ye, Qian Xu. Blocked serpentine flow field with enhanced species transport and improved flow distribution for vanadium redox flow battery. *Journal of Energy Storage*, 2021, 35: 102284.
- [20] Jacob Houser, Jason Clement, Alan Pezeshki, Matthew M. Mench. Influence of architecture and material properties on vanadium redox flow battery performance. *Journal of Power Sources*, 2016, 302: 369–377.
- [21] Seongyeon Won, Kyeongmin Oh, Hyunchul Ju. Numerical studies of carbon paper-based vanadium redox flow batteries. *Electrochimica Acta*, 2016, 201: 286–299.
- [22] Iasef Md Riann, Mario Sassone. Tree-inspired dendriforms and fractal-like branching structures in architecture: A brief historical overview. *Frontiers of Architectural Research*, 2014, 3: 298–323.
- [23] Bowen Hu, Jianguo Wang, Zhanguo Ma, Shuxun Sang. Permeability and thermal conductivity models of shale matrix with a bundle of tortuous fractal tree-like branching micropore networks. *International Journal of Thermal Sciences*, 2021, 164: 106876.

- [24] Lianlian Xu, Yao Xu, Hailin Gu, Shuxia Qiu, Arun S. Mujumdar & Peng Xu. Thermal-hydraulic performance of flat-plate microchannel with fractal tree-like structure and self-affine rough wall. *Engineering Applications of Computational Fluid Mechanics*, 2023, 17: 1.
- [25] Xiangfei Yu, Chunping Zhang, Jyhtong Teng, Suyi Huang, Shiping Jin, Yifu Lian, Chinghung Cheng, Tingting Xu, JiannCherng Chu, YawJen Chang, Thanhtrung Dang, Ralph Greif. A study on the hydraulic and thermal characteristics in fractal tree-like microchannels by numerical and experimental methods. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2012, 55: 7499–7507.
- [26] Yongping Chen, Feng Yao, Xiangyong Huang. Mass transfer and reaction in methanol steam reforming reactor with fractal tree-like microchannel network. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 87: 279–283.
- [27] Dalei Jing, Jian Song. Comparison on the hydraulic and thermal performances of two tree-like channel networks with different size constraints. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 130: 1070–1074.
- [28] Dandan Chu, Xin Li, Shu Zhang. A non-isothermal transient model for a metal-free quinone–bromide flow battery. *Electrochimica Acta*, 2016, 190: 434–445.
- [29] Chengwei Ma, Xin Li, Luyin Lin, Liangliang Chen, Min Wang, Jiangqi Zhou. A two-dimensional porous electrode model for designing pore structure in a quinone-based flow cell. *The Journal of Energy Storage*, 2018, 18: 16–25.
- [30] Zhou X L, Zhao T S, An L, et al. A vanadium redox flow battery model incorporating the effect of ion concentrations on ion mobility. *Applied Energy*, 2015, 158: 157–166.
- [31] Qiang Ma, Wenxuan Fu, Lijuan Zhao, Zhenqian Chen, Huaneng Su, Qian Xu. A double-layer electrode for the negative side of deep eutectic solvent electrolyte-based vanadium-iron redox flow battery. *Energy*, 2023, 265: 126291.
- [32] Lyuming Pan, Jing Sun, Honghao Qi, Meisheng Han, Liuping Chen, Junhui Xu, Lei Wei, Tianshou Zhao. Along-flow-path gradient flow field enabling uniform distributions of reactants for redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 2023, 570: 233012.

一种天然气埋地管道泄漏扩散快速预测方法

陈光¹, 胡玮鹏¹, 段鹏飞², 齐宝金¹, 张永海¹

(¹ 西安交通大学, 陕西 西安 710049; ² 深圳市燃气集团股份有限公司, 广东 深圳 518055)

(Tel: 18729576787, Email: bjqi@mail.xjtu.edu.cn)

摘要: 本研究建立了一种应用于天然气埋地管道泄露扩散问题的快速预测方法, 能够根据不同土壤孔隙率和泄露时输送压力进行甲烷浓度的快速预测。本文建立的快速预测方法基于不同参数的数值计算结果进行了特征正交分解和插值计算, 实现了对甲烷浓度场的快速预测。经过将单一参数和多参数下的 POD 快速预测结果与数值模拟结果进行对比, 证明了本文快速预测方法的预测准确性, 同时该方法的平均预测耗时为 0.86 秒。该快速预测方法能够对天然气管道泄露事故应急措施的建立提供有力帮助。

关键词: 天然气管道; 管道泄漏; 数值模拟; 快速预测

0 前言

天然气作为一种清洁高效的可再生能源, 在工业能源等领域的应用越来越广泛。天然气埋地管道输送是一种实现天然气输送的常见手段, 能够保证天然气的质量和安全性。当天然气埋地管道发生泄露时, 需要对泄露后天然气的扩散情况进行快速预测, 及早发现管道泄露风险区域并采取措施, 避免或减小事故对人和环境造成的影响。

CFD 数值仿真技术是一种经济、高效且物理描述丰富的方法, 被许多研究人员[1-8]用于分析天然气埋地管道泄漏扩散过程。Wang 等人[1]通过数值模拟方法研究了不同泄漏口尺寸、泄露位置、管道压力和土壤性质对土壤中的天然气浓度的影响。研究发现, 较大的泄漏口尺寸和管道压力, 会导致更大的风险半径; 而泄露口位置对泄漏口附近的气体浓度分布有影响, 对风险半径的影响较小; 同时土壤性质对气体在土壤内的浓度分布有较大影响。Bu 等人[2,3]采用数值模拟方法研究了不同泄露条件和土壤对甲烷泄露浓度分布的影响, 并建立了甲烷泄露率和甲烷扩散预警边界的计算模型。Ren 等人[4]通过实验和模拟方法进一步研究了土壤性质、分层结构和土壤温度对天然气扩散的影响, 并提出了预测天然气危险半径的关系式。另外, 一些研究者[5-8]通过实验和模拟分析了不同土壤孔隙率、管道泄漏孔径和泄漏压力等条件对泄漏质量流率的影响。尽管已有许多针对埋地天然气管道在不同土壤条件和管道泄露条件下的燃气泄漏研究, 但大多是针对管道泄露后的泄露率和天然气危险半径进行预测, 未能提供气体浓度的时空间分布。另外, 数值仿真计算耗时较长, 不能满足泄露事故紧急响应的快速预测要求。

基金项目: 本研究得到了国家重点研发计划支持(2021YFB4001603, 2022YFB4003701), 国家自然科学基金项目支持(No.52176161)

POD (Proper Orthogonal Decomposition, 特征正交分解) 快速预测方法是一种常见的流场快速预测方法。特征正交分解能够针对复杂流场提取主次特征结构, 并依据模态系数来描述这些特征的幅度。同时, 结合数值插值方法对模态系数进行计算, 能够快速在低维空间上对流场进行降阶预测, 在实现快速预测的同时保证流场的预测精度。POD 快速预测方法已被广泛应用于预测污染物扩散[9,10]和高速射流[11]等领域。Nguyen 等人[9]使用 POD 方法对液化天然气在加注过程中泄露气体羽流进行分析, 能够快速预测不同风向下加气站溢出气体分布情况。Ding 等人[10]通过 POD 方法对大规模城市地区的风场进行分析, 并建立了 POD-RBF 插值预测方法, 能够根据风的方向和速度准确预测城市内流动的主要特征和局部细节, 其快速预测的计算用时相比数值模拟减少了 99% 以上。

本文建立了一种针对天然气埋地管道泄露扩散过程的 POD 快速预测方法, 能够根据管道泄露发生时的不同流动状态和土壤性质, 快速预测天然气分布情况。首先通过 ANSYS Fluent 软件针对不同土壤和管道参数, 计算多个天然气埋地管道泄露扩散流场样本; 然后使用 POD 方法对收集来的天然气浓度场分布样本进行降维分解, 提取 POD 空间基和模态系数; 根据泄露时的土壤和管道参数, 插值计算对应模态系数, 并重建全局天然气浓度场, 实现气体泄露的快速预测。

1 计算模型与方法

1.1 数值模型

依据 GB 50028-2006 《城镇燃气设计规范》要求, 建立尺寸为 $4\text{ m} \times 4\text{ m} \times 1.5\text{ m}$ 的土壤空间, 其中管道直径为 200 mm , 管道埋深 1 m , 如图 1 所示。管道泄露扩散区域建立为 $1/4$ 几何区域。研究管道正上方发生小孔泄露后天然气的泄露扩散特性, 泄露孔直径假设为 5 mm 。

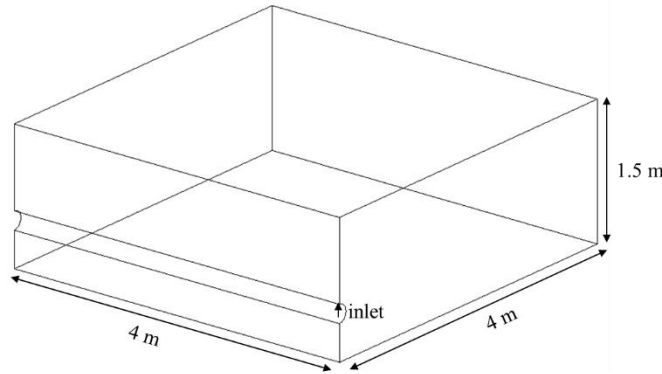


图 1 埋地天然气管道泄露扩散几何结构图

将土壤视为均匀的各项同性多孔介质。天然气假设为纯甲烷。泄露发生前土壤孔隙间充满空气, 忽略土壤中的水分。基于以上假设, 埋地天然气管道泄露扩散问题有如下的质量、动量、能量和组分传递方程:

$$\frac{\partial(\gamma\rho)}{\partial t} + \nabla \cdot (\gamma\rho\vec{v}) = 0$$

$$\frac{\partial(\gamma\rho\vec{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\gamma\rho\vec{v}\vec{v}) = -\gamma\nabla p + \nabla \cdot (\gamma\vec{\tau}) + \gamma\rho\vec{g} + S_i$$

$$\frac{\partial(\gamma\rho_f E_f + (1-\gamma)\rho_s E_s)}{\partial t} + \nabla \cdot [\vec{v}(\rho_f E_f + p)] = \nabla \cdot \left[k_{\text{eff}} \nabla T - \sum_i h_i J_i + (\bar{\tau} \cdot \vec{v}) \right]$$

$$\frac{\partial(\rho Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i$$

其中 γ 是土壤孔隙率, ρ 是密度, \vec{v} 是速度矢量, \vec{g} 是重力加速度, S_i 是动量方程源项, E_f 和 E_s 分别是流体总能和固体总能, k_{eff} 是介质的有效热导率, h_i 是组分 i 的焓, \vec{J}_i 是组分 i 的扩散通量, Y_i 是组分 i 的质量分数。通过动量方程源项考虑土壤的阻力影响, 主要有粘性阻力和惯性阻力。由于土壤在本研究中被视为各项同性多孔介质, 因此土壤阻力在各个方向均相同。

$$S_i = -\left(\frac{\mu}{\alpha} \vec{v} + C_2 \frac{1}{2} \rho |\vec{v}| \vec{v}\right)$$

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{150(1-\gamma)^2}{d_s^2 \gamma^3}$$

$$C_2 = \frac{3.5(1-\gamma)}{d_s \gamma^3}$$

其中 μ 是粘度, d_s 是平均土壤颗粒直径, $1/\alpha$ 是粘性阻力系数, C_2 是惯性阻力系数。计算中使用标准 **k-epsilon** 湍流模型。管道泄漏口选择压力入口边界, 土壤边界选择压力出口边界, 管道壁面为壁面边界条件。初始条件下, 土壤内初始化为空气, 温度为常温。计算中使用 **PISO** 速度压力耦合求解器, 时间步长为 0.1 s, 计算至泄露 10 分钟时停止。

现有研究发现, 埋地天然气管道泄漏扩散主要受到管道压力和土壤特性影响。然而, 由于地理位置不同以及环境的影响, 土壤特性并不确定, 并且管道压力也会由于不同运行条件而改变。因此文本建立一种快速预测模型, 能够用于指定样本参数范围内的天然气泄漏扩散预测, 根据泄漏发生时的管道压力和土壤特性进行快速预测。在本研究中, 针对管道泄漏压力和土壤孔隙率为可变参数, 表 1 为本研究中建立样本的参数范围。

表 1 管道泄漏样本参数范围

变量	取值范围
P	0.15~0.5 MPa
γ	0.15~0.6

1.2 POD 快速预测

通过收集数值计算结果, 可以依据不同参数组建一个的样本数据集 $A_{m \times n}$, 其中 m 代表了网格总数, n 代表了样本的参数数目, 通常有 $m \gg n$ 。通过使用 **POD** 方法, 可以将样本数据集正交分解为空间基 $\boldsymbol{\varphi}$ 和模态系数 α :

$$A_m = \sum_{i=1}^n \alpha_i \boldsymbol{\varphi}_i$$

考虑到模拟涉及到的大网格数目, 直接进行分解将耗费极大时间。因此可以将样本数据集与自身转置相乘, 得到时间相关矩阵, 然后再进行特征值分解:

$$C_{n \times n} = A^T A$$

$$\lambda C = C V$$

时间相关矩阵 $C_{n \times n}$ 极大地减少了样本数据的尺寸，加快了矩阵分解运算。经过特征值分解后，得到特征值 λ 和特征矢量 $V_{n \times n} = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n]$ 。其中，特征值反映了各特征矢量包含原数据样本的最大能量模，将其和对应特征矢量按照大小顺序排列并删除对总能量贡献极少的部分，进一步减少内存和运算负担。POD 空间基可以根据下式计算得到：

$$\phi_j = \frac{1}{\sqrt{\lambda_j}} A_{m \times n} \phi_j, j = 1, 2, \dots, n$$

POD 空间基是一组正交基，将原数据样本集投影到该组空间基张成的空间上，最小化原数据与该空间基的偏差，并得到对应模态系数：

$$\alpha_j = \phi_j^T \cdot A, j = 1, 2, \dots, n$$

通过线性组合模态系数和空间基，可以快速重建全局流场分布。根据需要预测参数数值，对模态系数进行插值运算并结合空间基，可以实现新参数下的流场快速预测。其中，根据样本数据分解计算空间基和模态系数是线下运算阶段，而所有的预测计算耗时仅涉及插值运算和线性运算。该 POD 快速预测方法不仅能够实现快速预测，而且根据流场的主次特征进行插值确保了预测的准确性。

2 结果与分析

在建立埋地天然气管道泄露扩散 POD 快速预测方法前，首先需要收集关于埋地天然气管道泄露扩散数值预测的数据样本。指定管道泄漏样本参数，计算多个天然气埋地管道泄漏扩散案例，将计算结果收集并组件样本数据集。在本研究中，针对孔隙率 0.15、0.3、0.45 和 0.6；泄漏压力 0.15 MPa 和 0.5 MPa 的泄漏参数，计算 8 个案例作为样本。然后，通过 UDF 实现对样本数据的 POD 分解，得到反映流场主次特征的 POD 空间基和对应模态系数。这些步骤作为快速预测方法的离线阶段。

当进行快速预测时，根据给定新的土壤孔隙率和泄漏压力，对已有模态系数进行插值运算，得到新参数下的对应模态系数，并与 POD 空间基进行线性组合进而重建全局流场和甲烷浓度场。快速预测方法的在线阶段仅涉及插值运算和线性组合运算，因此该方法的实际预测耗时非常低。

2.1 单一参数变化时的 POD 快速预测

首先对比了单一参数与样本数据不同时，该 POD 快速预测方法的预测准确性。图 2 和图 3 分别对比了仅泄露压力或土壤孔隙率与样本数据不同时（图 2：土壤孔隙率 0.3，泄漏压力 0.3 MPa；图 3：土壤孔隙率 0.55，压力 0.15MPa），泄漏口轴向方向上的甲烷浓度 POD 快速预测结果与数值预测结果。从图中可以看出，POD 快速预测能够准确地预测甲烷浓度分布，说明了该方法能够提供埋地天然气管道泄露扩散问题单一参数发生变化时的准确预测。另外，POD 快速预测的运行耗时分别为 0.86 秒和 0.84 秒，说明了本方法的快速预测效果。

在图 2 和图 3 中，在甲烷浓度变化梯度较大的区域，即轴向距离 1.5 m 附近，POD 快速预测结果与数值模拟结果间有一定偏差，这可能是因为基于现有数据样本进行的 POD 分解未完全捕获该区域的流动特征，可以使用更密集的采样或者其他插值方法进行

优化。而其他甲烷浓度变化缓慢的区域，该 POD 快速预测方法能够准确地预测其甲烷浓度。如果仅考虑远场上的甲烷浓度，本研究所建立的 POD 快速预测方法已能够实现准确且快速的预测。

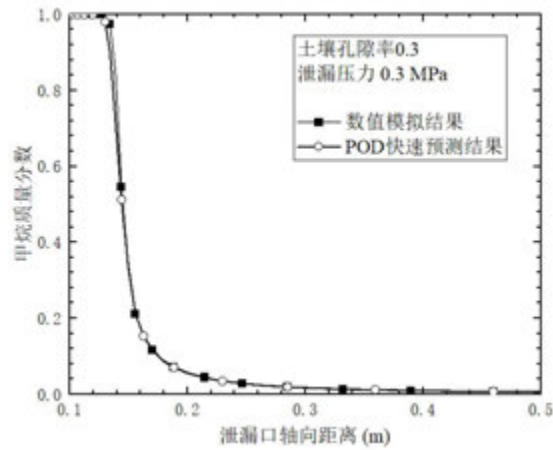


图 2 泄漏压力 0.3 MPa 下泄漏口轴向甲烷浓度预测对比图

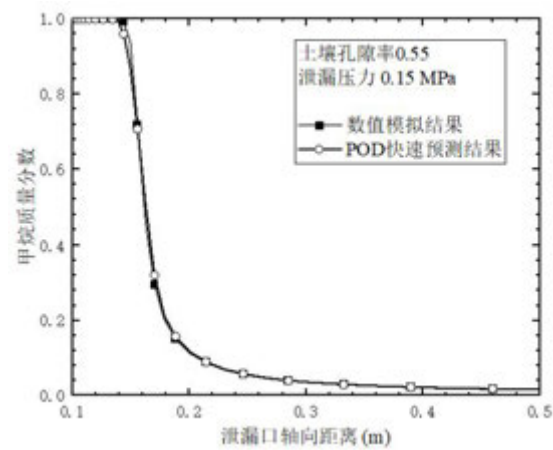


图 3 土壤孔隙率 0.55 下泄漏口轴向甲烷浓度预测对比图

2.2 多参数变化时的 POD 快速预测

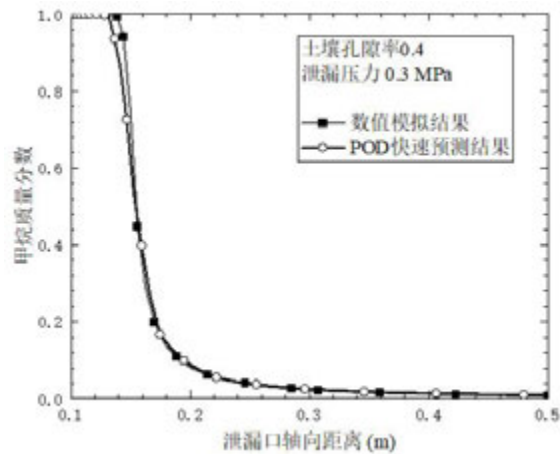
针对多个参数变化时，对 POD 快速预测方法在埋地天然气管道泄露扩散问题上的预测效果进行了研究。如图 4 为土壤孔隙率 0.4，泄露压力 0.3 MPa 时，甲烷浓度分布的数值计算结果与 POD 快速预测结果的对比，其中图 4(a)展示了泄漏口轴向方向上甲烷质量浓度分数变化情况，图 4(b)展示了泄露管道截面的三条甲烷浓度等值线分布，分别为 0.5、0.1 和 0.04 时的甲烷质量分数等值线。

从图 4(a)中可以看出，在泄漏口轴向方向甲烷浓度上，POD 快速预测方法预测结果与数值模拟结果能够良好吻合。与单一参数变化时的轴向甲烷浓度分布预测结果相似，多参数变化下的 POD 快速预测方法同样在甲烷浓度出现较大变化的区域预测效果较差，但在远场上其甲烷浓度的预测与数值模拟结果几乎一致。

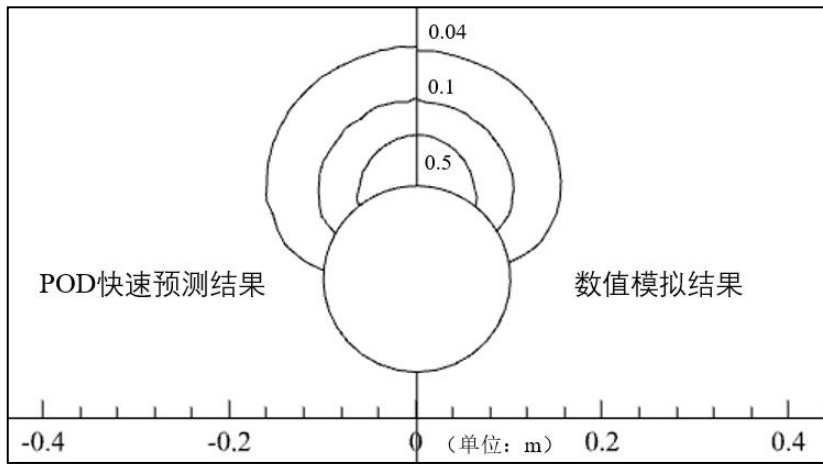
从图 4(b)中可以看出，POD 快速预测方法能够合理地预测甲烷的浓度分布情况，0.5

和 0.1 甲烷质量分数等值线中 POD 快速预测结果与数值模拟结果高度近似。而在较低甲烷质量分数 0.04 时，POD 快速预测相比数值模拟预测的甲烷区域更大，这可能是由于低甲烷质量分数在 POD 分解中被识别为次级的流场特征，进而导致进行插值计算时被忽略部分特征。

图 4 中的对比结果说明了本文建立的 PDO 快速预测方法能够根据不同土壤孔隙率和泄露压力准确地预测埋地天然气管道泄露扩散的甲烷浓度分布。同时对于该测试点的计算耗时仅为 0.86 秒，说明了本方法的快速预测能力。



(a) 泄漏口轴向方向甲烷浓度变化对比图



(b) 泄露管道截面甲烷浓度等值线对比图

图 4 土壤孔隙率 0.4 泄露压力 0.3 MPa 下 POD 快速预测结果与数值模拟结果对比图

2.3 快速预测耗时

在本研究的计算过程中，POD 快速预测方法的平均耗费时长仅为 0.86 秒。由于快速预测的计算耗时由插值计算以及线性组合主导，不同的插值方法以及样本大小会对计算耗时有不同的影响。本研究中使用的是线性插值方法，因此样本数量对计算耗时影响并不显著。在本研究中已预先将 POD 空间基和模态系数存储到运行内存中，省去了大量的数据读写操作，其读写的耗费时间将与网格总数直接相关。本研究的 POD 快速预测方

法所基于的数值模型的网格总数为 36 万, 该数量同时影响线性组合计算。如果考虑到计算机性能的限制, 网格数量对于预测耗时的影响可以通过样本数据的不同网格映射进一步优化, 将由密集网格计算的结果映射到稀疏的网格上然后收集样本进行 POD 快速预测, 能够更进一步减少快速预测的耗时。本研究建立的 POD 快速预测方法实现了天然气埋地管道泄露扩散问题的快速预测, 能够完全满足事故快速响应的时限要求。

3 结 论

本文建立了一种用于埋地天然气管道泄露扩散问题的 POD 快速预测方法, 能够根据不同土壤孔隙率和泄露压力进行甲烷浓度分布的快速预测。本文对土壤孔隙率从 0.15 至 0.6, 泄露压力 0.15 至 0.5 MPa 的模拟数据进行采样, 收集了 8 个甲烷浓度的数值模拟结果作为样本数据集。通过 POD 分解提取能够反映流场主次特征的 POD 空间基和对应的模态系数。然后根据需要预测时的土壤孔隙率和泄露压力进行模态系数的插值计算, 并结合 POD 空间基进行甲烷浓度分布的重建预测。

本研究针对建立的 POD 快速预测方法分别进行了单一参数和多参数变化下的甲烷浓度快速预测测试。将 POD 快速预测结果与数值模拟结果进行对比, 结果表明本文使用的 POD 快速预测方法能够准确预测埋地天然气管道泄露扩散甲烷浓度场。同时平均预测耗时为 0.86 秒, 满足了快速预测的要求。另外该快速预测方法具有很高的适用性, 能够应用于多种不同场景, 且能够根据样本的预收集和采样设计进一步优化该方法的预测效率和准确性。本方法具有很大的实际应用前景, 能够有力支撑相关事故快速响应机制的建立。

参考文献

- [1] WANG Z, LIU Y, LIANG H, et.al. Leakage Analysis and Hazardous Boundary Determination of Buried Gas Pipeline Considering Underground Adjacent Confined Space[J]. *Energies*, 2022, 15(18): 6859.
- [2] BU F, LIU Y, LIU Y, et.al. Leakage diffusion characteristics and harmful boundary analysis of buried natural gas pipeline under multiple working conditions[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, 94: 104047.
- [3] BU F, CHEN S, LIU Y, et.al. CFD analysis and calculation models establishment of leakage of natural gas pipeline considering real buried environment[J]. *Energy Reports*, 2022, 8: 3789-3808.
- [4] REN L, NI Y, LIU Q, et.al. Experimental and Numerical Prediction Model for the Dangerous Radius of Natural Gas Leakage in Soil[J]. *ACS Omega*, 2022: 15.
- [5] BAGHERI M, SARI A. Study of natural gas emission from a hole on underground pipelines using optimal design-based CFD simulations: Developing comprehensive soil classified leakage models[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 102: 104583.
- [6] LIU C, LIAO Y, LIANG J, et.al. Quantifying methane release and dispersion estimations for buried natural gas pipeline leakages[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 146: 552-563.
- [7] 潘丹丹. 埋地燃气管道小孔泄漏研究[D]. 北京建筑大学, 2022.
Pan Dandan. Study on hole leakage of buried gas pipeline[D]. Beijing University of Civil Engineering and Architecture, 2022.

- [8] 梁杰. 埋地输气管道泄漏量估算及扩散特性研究[D]. 中国石油大学(华东), 2019.
Liang Jie. Research on Leakage Amount Estimation and Diffusion Characteristics for Buried Gas Pipeline[D]. China University of Petroleum (East China), 2019.
- [9] NGUYEN V T, RAGHAVAN V S G, QUEK R Y L, et.al. Reduced order models for uncertainty quantification of gas plumes from leakages during LNG bunkering[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2022, 76: 104724.
- [10] DING S, YANG R. Reduced-order modelling of urban wind environment and gaseous pollutants dispersion in an urban-scale street canyon[J]. Journal of Safety Science and Resilience, 2021, 2(4): 238-245.
- [11] ALOMAR A, NICOLE A, SIPP D, et.al. Reduced-order model of a reacting, turbulent supersonic jet based on proper orthogonal decomposition[J]. Theoretical and Computational Fluid Dynamics, 2020, 34(1-2): 49-77.

高超声速飞行器伸缩翼结构气动热-传热耦合模拟研究

沈斌贤, 刘骁, 朱言旦, 曾磊, 田园

(中国空气动力研究与发展中心计算空气动力研究所, 绵阳 621000)

(Tel:18227042514, Email:shenbinxian_1603@163.com)

摘要: 通过伸缩、折叠等变体方式提升高超声速飞行器的气动性能是适应未来大空域、宽速域飞行的一种有效方式。高超声速条件下, 气动热与传热的预测分析对热防护结构的设计和热应力的预测至关重要, 但是变体条件下翼舵结构的运动特性加剧了气动热-传热耦合模拟的难度。本文基于 FL-CAPTER 高超声速多场耦合分析软件, 发展了适用于伸缩翼结构的高超声速飞行器气动热-传热耦合模拟方法, 并对典型伸缩翼结构的气动热特性、传热特性及模拟精度进行了研究, 获得了典型伸缩翼结构的气动热与传热特性。

关键词: 高超声速飞行器; 伸缩翼; 气动热-传热耦合; FL-CAPTER

0 前言

新型高超声速飞行器正朝着大空域、全速域的方向发展, 具有大飞行包络、多飞行阶段的特点, 对飞行器的性能要求越来越高, 单一的气动外形难以兼顾多种设计约束, 飞行性能难以始终维持在较优状态[1]。通过变形的方式可以综合考虑不同阶段的设计需求, 以滑翔飞行器为例, 在助推段可以采用低阻力构型节省燃料, 在滑翔段可以通过采用最优升阻比外形来增加射程, 在末端突防打击段则可以减小阻力、增加末端打击速度。通过变形的方式可以增强飞行器环境适应能力、满足飞行器不同任务阶段的性能需求, 实现大空域、全速域飞行性能最优。

随着先进柔性材料、变体驱动机构设计、智能结构设计、智能飞行控制等技术的快速发展, 变体飞行器的相关研究在国内外飞速发展。美国洛克希德·马丁公司、新一代航空公司、雷声公司相继提出了“折叠翼”、“滑动蒙皮变后掠”和“伸缩翼”等变形方案[2], 高超声速飞行器的变形方案也可借鉴上述方案。彭悟宇[3]等将上述三种变形方案应用于高超声速飞行器, 对比分析了伸缩、变后掠和折叠三种变形模式的气动特性, 发现变后掠变形模式翼面效率最高, 翼面单位面积升阻比最大而伸缩变形模式在高超声速来流条件下具有最好的静稳定性及舵面效率。张欣[4]等研究了机翼变后掠方案和延伸机翼后缘变形方案对飞行器气动性能的影响, 发现变后掠机翼方案无法在设计工况下提高整机升阻比, 直接延伸机翼的变形设计则可以在该设计工况下提高飞行器的气动特性。焦子涵[5]等提出了两种满足可重复使用飞行器高超巡航阶段气动性能的变形方式—伸缩翼布局和翻转翼布局, 有效提升了飞行器的升力, 并通过了风洞试验的验证。

高超声速飞行器面临的热力学环境十分复杂,可变形的高超声速飞行器除了要考虑气动需求与约束以外,其面临的气动热环境及其对结构的影响也不可忽视。强烈的气动加热会导致结构温度急剧提升,进而引起材料特性、应力/应变等变化,影响耐热结构的设计,对变体结构如伸缩翼、折叠翼等的设计、变体驱动机构的设计也会产生较大影响,而变体结构的存在也会对气动热环境产生影响,因此需要通过耦合模拟的方式提升预测的精度。

本文针对高超声速飞行器伸缩器结构的气动热-传热耦合问题,基于 FL-CAPTER 软件平台现有的多场耦合分析能力,开展伸缩翼结构气动热-传热耦合模拟方法研究,构建一套考虑伸缩翼结构伸缩过程的气动热-传热耦合模拟方法。

1 耦合模拟方法

FL-CAPTER 软件是中国空气动力研究与发展中心自主研发的热环境 / 热响应耦合计算分析平台,支持试验状态或给定弹道条件下的气动力 / 热 / 结构多场耦合计算;软件经过了大量标模算例与型号外形验证,具备较好的计算精度[6]。本文构建的伸缩翼结构气动热-传热耦合模拟方法基于该软件内设的多场耦合分析方法发展而来,计算方法和计算步骤如下。

1.1 单场计算方法

气动热计算采用有限体积法求解三维定常可压缩 Navier-Stokes 方程,其直角坐标无量纲守恒形式可写为

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{\partial G}{\partial z} = \frac{1}{Re} \left(\frac{\partial E_v}{\partial x} + \frac{\partial F_v}{\partial y} + \frac{\partial G_v}{\partial z} \right) \quad (1)$$

式中: Q 为守恒状态变量, E 、 F 、 G 为无黏通量向量, E_v 、 F_v 、 G_v 为黏性通量向量, Re 为方程无量纲,各通量具体表达式见文献[7]。

无黏通量计算采用重构-推进方法,其中重构采用带有 Van-Albada 限制器的 MUSCL 方法,无黏通量采用 Hanel 修正的 Van Leer 通量向量分裂方法,黏性通量采用传统的二阶中心格式,时间推进格式采用 Yoon 等提出的 LU-SGS 隐式方法,湍流模型采用 $k-\omega$ SST 二方程模型。

温度场计算采用有限元方法求解三维非定常热传导方程,热传导方程如下

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = S + \nabla \cdot (k \nabla T) \quad (2)$$

式中: ρ 为密度, c 为热容, k 为热传导系数, T 为温度, S 为热源。

对每个单元的热传导方程进行有限元离散,得到 Galerkin 弱格式为:

$$\iiint_{\Omega} \rho c N^T \dot{T} N d\Omega - \iiint_{\Omega} S d\Omega + \iiint_{\Omega} k B^T T B d\Omega - \iint_{\Gamma} q \cdot n N d\Gamma = 0 \quad (3)$$

对离散方程在时间方向采用二阶 Euler 后差 (BDF2) 进行时间积分,并结合 Newton-GMRES 隐式迭代对所得到的大型稀疏矩阵进行求解。

场间数据交互采用映射点插值方法,映射点插值方法的基本原理是利用未知物理量点附近的已知物理量点来进行插值。具体讲就是将待插值网格上的物理量点投影到已知

物理量网格上，找到该投影点所在已知网格上的网格单元，利用有限元形函数的概念进行数据插值。

1.2 耦合模拟方法

耦合模拟采用中国空气动力研究与发展中心发展的整体迭代式耦合模拟方法[8]，并针对伸缩翼构型进行改进，其计算流程如图 1 所示。

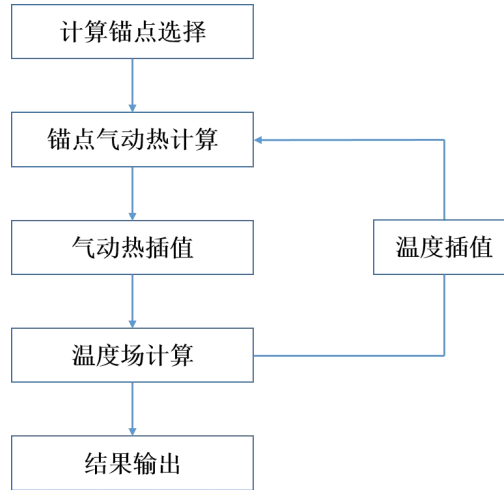


图 1 耦合计算方法流程图

步骤一：计算锚点选择，采用经典的 Fay-Riddell (F-R) 公式沿弹道计算球头驻点热流，获得驻点热流沿弹道的变化规律和热流变化的关键特征点。伸缩翼结构耦合模拟则需要对伸出过程进行分析，伸出前与伸出后选择该阶段的起点、终点和热流变化的关键特征点，伸出过程则等距选取，选取点数为 n ， n 越大则精度越高，相应的计算量与工作量则越大。

步骤二：锚点气动热计算，采用有限体积法求解各个计算锚点的定常流场，获得壁面热流。由于伸缩翼运动导致流场空间构型发生较大变化，目前气动热的计算还难以实现大变形条件下的网格自适应，因此需要划分多套流场计算网格。

步骤三：气动热插值，首先将步骤二中采用多套网格计算热流插值到同一套网格上，然后以 F-R 公式计算的热流为参考，按照公式 (4) 将计算锚点的热流插值到所有弹道点上，获得沿弹道的热流。

$$q_t = \frac{t_{i+1} - t}{t_{i+1} - t_i} \frac{\dot{q}_t}{\dot{q}_i} Q_i + \frac{t - t_i}{t_{i+1} - t_i} \frac{\dot{q}_t}{\dot{q}_{i+1}} Q_{i+1} \quad (4)$$

其中 q_t 为计算时刻点的热流， Q 为数值计算的热流， \dot{q} 表示 F-R 公式计算的热流，下标 t 、 i 、 $i+1$ 分别表示计算时刻点和该时刻点相邻的上一锚点与下一锚点。最后将流体域网格上的热流插值到固体域网格上。

步骤四：温度场计算，利用有限元方法求解三维热传导方程获得结构沿弹道的温度分布，将步骤三获得的热流利用实时的温度进行热壁修正后作为壁面的热流边界条件。伸缩翼伸缩过程采用动网格模拟，此时求解热传导方程的同时还需要求解网格运动方程。

$$\frac{\partial x}{\partial t} = v_x \quad \frac{\partial y}{\partial t} = v_y \quad \frac{\partial z}{\partial t} = v_z \quad (5)$$

步骤五：将步骤四获得的锚点时刻结构壁面温度从固体域网格插值到对应的流体域网格上然后重复步骤二到步骤四，直到结果满足要求。

1.3 耦合模拟方法验证

1.3.1 耦合模拟方法验证

采用整体迭代式气动-传热耦合计算方法对钝双锥模型气动传热耦合模拟，并与风洞实验数据进行了对比,图 2 与图 3 分别给出了 7s 时刻热流与温度的计算值与试验对比曲线,其中热流以 Fay-Ridde1 公式算得的球头驻点热流进行无量纲化。可以看出,钝双锥表面的热流分布和温度分布均与风洞实验吻合较好,验证了整体迭代式耦合计算方法的有效性。

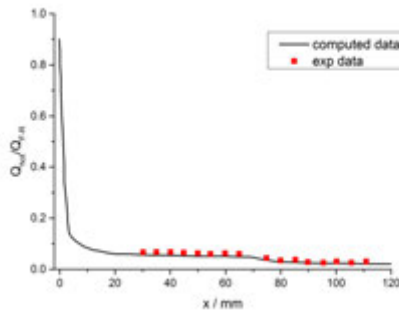


图 2 计算与试验热流对比

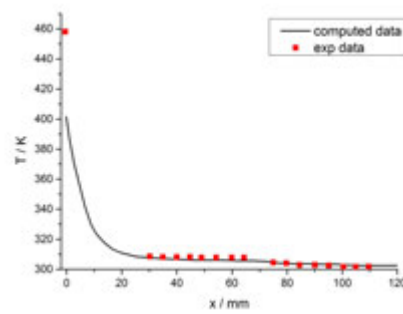


图 3 计算与试验温度对比

1.3.2 伸缩过程热流加载方式验证

伸缩翼伸缩过程空间构型发生了较大变化,对热流插值带来一定影响。为了验证计算过程中伸缩翼热流加载方式的准确性,在本单位红外加热试验舱中开展了伸缩翼红外加热试验,并采用整体迭代式耦合模拟方法对伸缩翼传热特性进行了模拟。伸缩翼表面受到的辐射热流采用蒙特卡罗方法进行计算[9]。试验模型如图 4 所示,其中固定翼展长 350mm,伸缩翼展长 300mm,测点 A、B、C、D 均位于翼前缘驻点线上,其中 A、B 布置在伸缩翼内壁面,分别距离弦尖 55mm 与 155mm, C、D 分别布置在固定翼外表面与内表面中心处。

试验时,先启动红外灯阵对固定翼进行加热,60s 时伸缩翼从固定翼内开始伸出。试验过程中采用热电偶测量测点的温度,并基于 C、D 点的温度对辐射热流进行修正。图 5-图 7 给出了伸出速度分别为 10mm/s、20mm/s 和 60mm/s 时,测点温度随时间的变化关系。从图中可以看出,采用本文的模拟方法,测点 A、B 温度开始响应的时间与试验测量结果基本一致,表明本文的热流加载方式能较好地模拟伸缩翼伸出时的加热过程,测点开始受热时间与真实过程相符。在伸出时刻,测点 A、B 的升温速率与测量结果也吻合较好,说明加载的热流与实际的热流大小也能匹配。

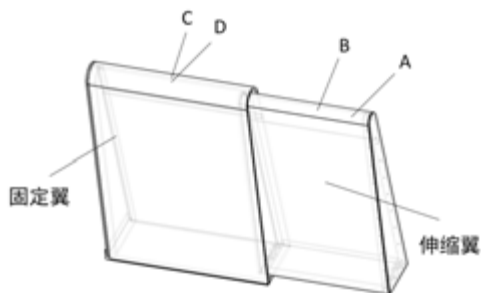


图 4 伸缩翼试验模型

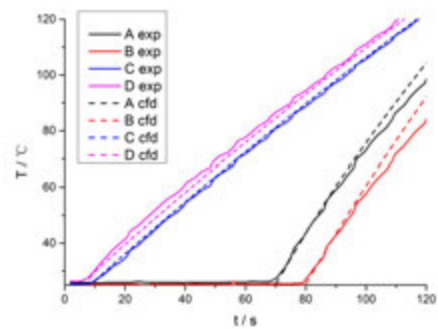


图 5 $v=10\text{mm/s}$ 时计算与试验温度对比

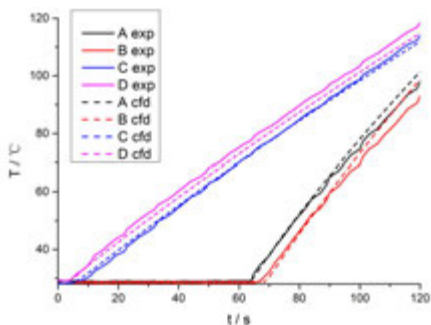


图 6 $v=20\text{mm/s}$ 计算与试验温度对比

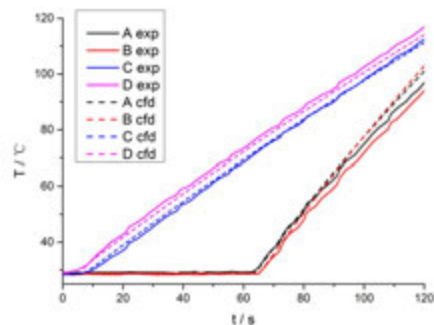


图 7 $v=60\text{mm/s}$ 计算与试验温度对比

2 物理模型与飞行弹道

本文针对典型的伸缩翼构型开展气动热-传热耦合分析工作，计算外形如图 8 所示。内侧为固定翼，根弦长 2035mm，尖弦长 1440mm，前缘半径 40mm、翼尖展向位置 $z=600\text{mm}$ 、前缘后掠角 45° ，伸缩翼根弦长 1420mm，尖弦长 1420mm，前缘半径 30mm、前缘后掠角 26.56° ，完全伸出时翼尖展向位置 $z=1200\text{mm}$ 。飞行弹道和计算锚点选择如图 9 所示，250s 时刻伸缩翼开始伸出，256s 时刻伸缩翼完全伸出。

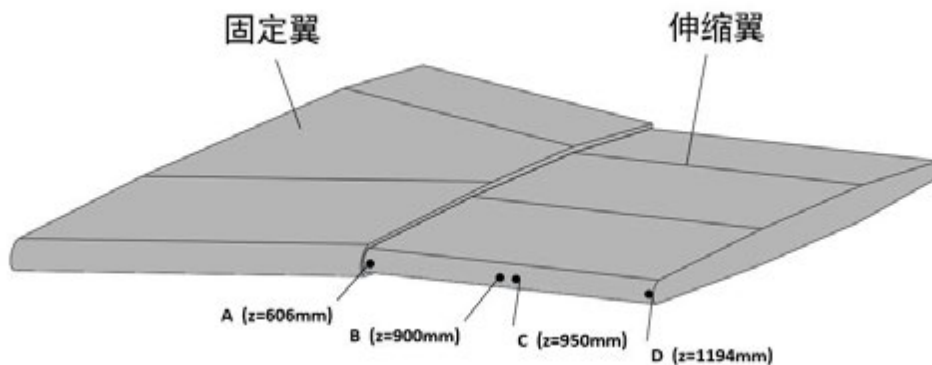


图 8 伸缩翼结构物理模型图

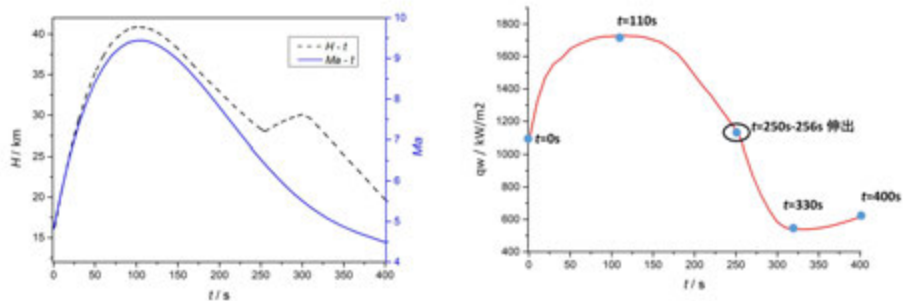


图 9 弹道参数及该弹道条件下典型球头 F_R 驻点热流变化

3 分析

3.1 伸缩翼热环境特性

图 10 为伸缩翼流场结构图，在固定翼和伸缩翼的交接处，由于台阶的存在，会产生大小不一的多个旋涡，在旋涡外侧则形成再附流动，再附区前缘会形成一道再附激波。在翼的尾部，流体膨胀加速，从翼的尾部分离。图 11 所示为伸缩翼前缘驻点连线热流分布，受再附激波的作用，伸缩翼靠近台阶的再附区域，热流急剧增加，形成热流高点；在伸缩翼尾部流体膨胀加速形成膨胀波，尾部热流也会一定程度增加。在再附区与膨胀区以外的区域，热流基本稳定。随着伸出长度增加，在相同空间位置气动热的大小是一致的。

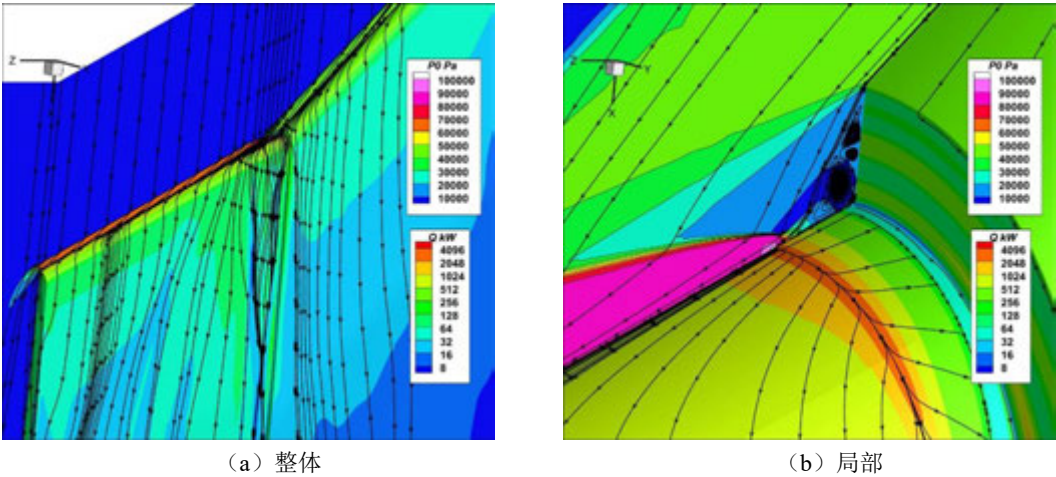


图 10 伸缩翼构型流场及热流分布图

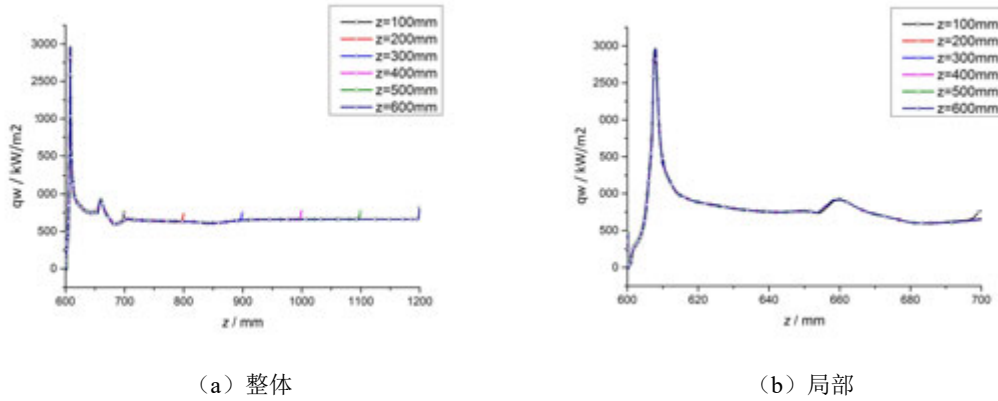


图 11 伸缩翼前缘驻点线热流分布图

3.2 伸缩翼传热分析

3.2.1 伸缩过程热流加载

将步骤二获得的伸缩过程锚点热流（252s、254s、256s）通过步骤三插值到固体域网格上，随着伸缩翼伸出，热流与伸缩翼运动后的网格空间位置完全匹配，插值结果如图 12 所示。对于非锚点热流，由于伸缩过程时间很短且锚点选择很密，可以认为高度和马赫数基本不变，因此伸缩过程非锚点热流插值过程如下：

$$q_t = \frac{t_{i+1} - t}{t_{i+1} - t_i} Q_i + \frac{t - t_i}{t_{i+1} - t_i} Q_{i+1} \quad (6)$$

其中 q_t 为计算时刻点的热流， Q 为数值计算的热流，下标 t 、 i 、 $i+1$ 分别表示计算时刻点和相邻的上一锚点与下一锚点。

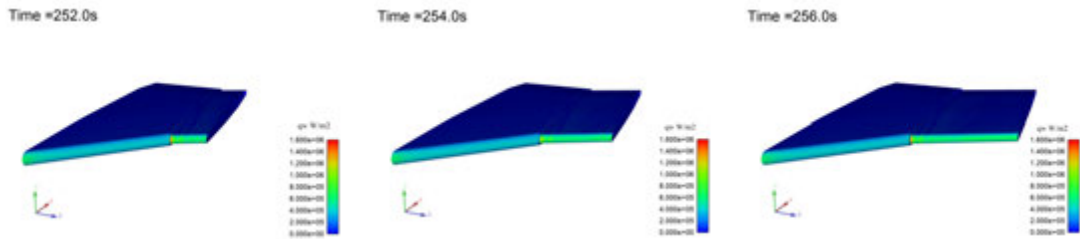


图 12 伸出过程锚点时刻固体域热流加载

图 13 给出了弹道锚点 253s、254s 和非弹道锚点 253.25s、253.5s 与 253.75s 时伸缩翼前缘驻点线上的热流分布，由图可知 $z=600\text{mm}-z=900\text{mm}$ 区域，非锚点热流的插值结果基本准确，但是在超过 900mm 的区域，由于 253s 时刻与 254s 时刻长度不一致，该区域在 253s 时无热流数据，导致该区域 Q 插值结果出现误差。为了进一步减小误差，该区域的热流可以直接基于 Q_{i+1} 获得。图 14 给出了关键特征点热流加载随时间的变化趋势图，由于热流是间断加载的，再附区的高热流以 $\Delta l = v * \Delta t$ 的最小距离向左推进，当 Δl 越小即时间步越小时，各点热流加载的精度就越高。

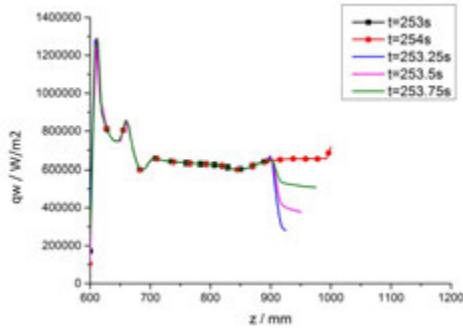


图 13 非锚点时刻前缘驻点连线热流插值结果

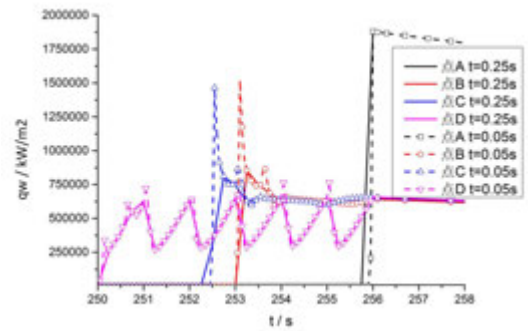
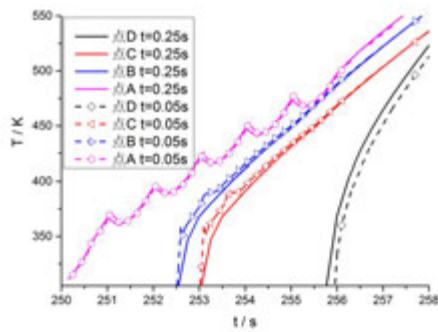


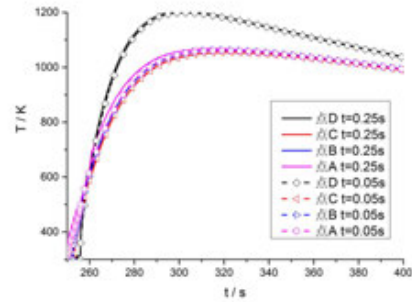
图 14 不同传热计算时间关键特征点热流随时间变化趋势

3.2.2 伸缩过程传热特性分析

图 15 给出了伸缩翼上 A、B、C、D 四点随伸缩翼伸出时温度分布，在最外侧的 D 点最先伸出到流场并受到流场的气动加热而升温，随后 C、B、A 点依次伸出。每一点在伸出后会很快经历再附区高热流的加热，表现为在伸出的那一刻温度梯度最大，随后热流逐渐降低到平稳状态，温度梯度降低，D 点由于非锚点时刻热流插值的波动，因此温度也呈现周期性的波动直到伸出过程结束。不同的计算时间步长，由于热流插值的差异，温度会有微小的偏差，但是从整个弹道来看，虽然伸出过程各点由于受热时间不一致，升温过程有先后但从整个弹道来看，当翼伸出的时间较短时，由于传热的扩散效应和辐射的综合影响，伸出过程受热的差异对温度的影响基本可以忽略。



(a) 伸缩时刻



(b) 整体

图 15 不同传热计算时间关键特征点温度随时间变化趋势

3.3 插值精度分析

本文提出的伸缩翼气动热-传热耦合计算方法是一种数值计算与工程计算相结合的耦合模拟方法，影响计算精度的因素除了各物理场本身的计算精度外，数据的传递和插值也会带来一定影响，主要包括①流固界面的数据插值算法，②非锚点热流插值精度，③网格疏密影响。其中①的影响在文献[10]中已经详细介绍，因此本小节主要考虑非锚点热流插值和网格疏密带来的影响。

3.3.1 非锚点热流插值精度的影响

非锚点热流采用公式（4）基于相邻锚点时刻数值热流和 F-R 公式求得，图 16 给出了 300s 时刻数值计算的热流值和基于公式插值得到的热流值，300s 插值计算结果基于 256s 与 330s 时刻数值计算结果结合驻点 F-R 变化规律插值得到。第一轮基于冷壁进行计算，第二轮采用第一轮计算的壁温进行变壁温热流计算，两轮的插值结果与计算结果都耦合较好，验证了上述插值计算方法的有效性。图 17 给出了典型位置两轮计算的温度随时间变化规律，对于非再附区域的 B、C、D 点两轮计算吻合较好，最大误差不超过 1%。对于再附区域的 A 点，两者的误差则有所增大，达到了 3.5%。为了找到温度差异的原因，将第二轮计算的热壁结果利用热壁修正公式反修到冷壁状态，并与第一轮冷壁计算结果进行对比，我们发现第二轮计算结果再附区热流与第一轮结果存在较大偏差，而在其他区域偏差则较小，这也解释了 A 点偏差大于 B、C、D 点的原因。第一轮计算基于热壁修正公式，当壁面受热后，边界层厚度、流动结构、热物性参数等都会存在一定偏差，从而导致热流修正出现偏差。第二轮计算弹道锚点的热流基于数值求解获得，可以对上述偏差进行修正，从而减小计算误差。

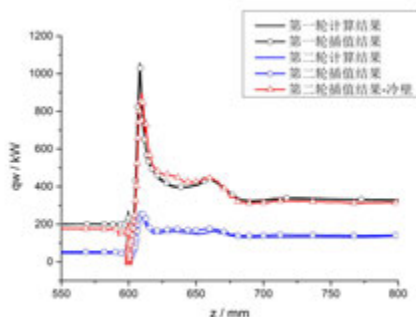


图 16 弹道插值与数值计算结果对比

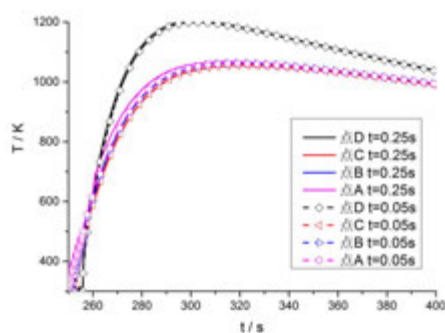


图 17 两轮计算的温度对比

3.3.2 网格疏密的影响

图 18 给出了采用反距离权重法将热流从流场计算网格插值到温度场计算网格时的热流结果，其中密网格与气动网格的网格数和分布基本趋于一致，再附区最小网格尺度误差 10%，粗网格尺度为典型传热计算网格尺度，再附区网格尺度为气动网格尺度的 35 倍。对于热流变化平稳区域（如 B、C、D）等，将热流插值到粗网格与密网格，结果基本一致，均能保持较高的精度，误差不超过 5%。而对于热流变化剧烈区域，插值精度与网格疏密存在较大关系，如再附区域（A 点所在区域），密网格与粗网格的热流插值的最大误差分别达到了 24.5% 与 51.38%。当网格较疏时，由于一个温度场计算网格内包含剧烈变化的多个热流值，基于反距离权重，部分热流信息无法有效利用或被平均，因此存在一定的误差。图 19 给出了不同传热计算网格时的温度分布，虽然再附区热流插值误差较大，但是由于传热的耗散特性，疏、密网格的温度分布仍然趋于一致。

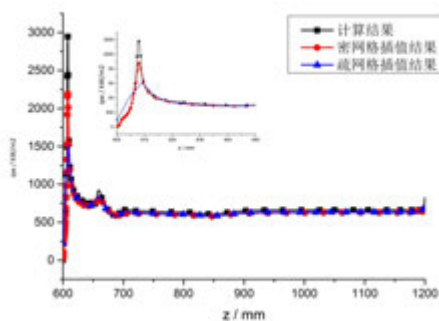


图 18 网格疏密对热流插值的影响

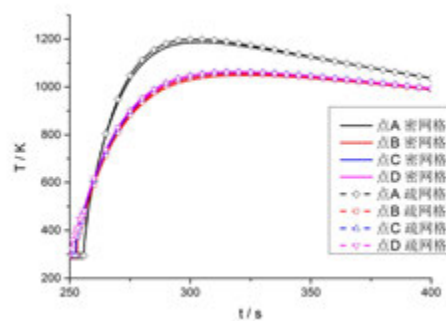


图 19 网格疏密对温度的影响

4 结 论

本文针对伸缩翼结构气动热-传热耦合模拟需求,在 FL-CAPTER 高超声速多场耦合分析软件的基础上,构建了一套考虑伸缩翼运动的气动热-传热耦合模拟方法,实现了适用于工程的运动机构全弹道气动热-传热耦合分析功能。

(1) 分析了典型伸缩翼结构的气动热特性,由于固定翼与伸缩翼之间存在台阶,在台阶处出现了典型的涡旋和再附流动,形成了局部高热流区域。

(2) 建立了基于固体域动网格技术的伸缩翼气动热-传热耦合模拟方法,探讨了不同时间步长非锚点时刻热流加载对传热的影响。

(3) 伸缩翼伸出时刻,翼上不同点的传热和温升存在较大差异,但是由于伸出时间较短,将时间拉长至整个弹道,在传热的扩散特性和壁面辐射综合作用下,伸出时刻的传热影响基本被抹平。

(4) 本文的耦合模拟方法基于 FL-CAPTER 自适应锚点的气动热-传热开发而来,结合了数值计算精确与工程计算快速的优点,非锚点时刻的热流基于锚点时刻的数值热流插值而来,将非锚点时刻插值热流与数值计算热流进行了对比,评估了其计算精度。

参考文献

- [1] 白鹏,陈钱,徐国武,等.智能可变形飞行器关键技术发展现状及展望.空气动力学报,2019,37(3):426-433.
- [2] Bowman J, Sanders B, Cannon B, et al. Development of next generation morphing aircraft structures[C]//48th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC, structural Dynamics, and Materials Conference, 2007.
- [3] 彭悟宇,杨涛,涂建秋,等.高超声速变形飞行器翼面变形模式分析.国防科技大学学报,2018,40(3):15-21.
- [4] 张欣,季宏丽,周丹杰,等.高超声速飞行器变体机翼方案及气动特性分析.航空工程进展[网络首发地:<https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1479.V.20221019.0831.004.html>]
- [5] 焦子涵,付秋军,邓帆,等.全速域可变形飞行器气动布局设计及试验研究.固体火箭技术,2017,40(5):653-659.
- [6] 桂业伟,刘磊,代光月,等.高超声速飞行器流-热-固耦合研究现状与软件开发.航

空学报, 2017, 38 (7): 020844

- [7] 张昊元. 高超声速飞行器前缘缝隙流动气动热环境数值模拟研究[硕士论文]. 绵阳: 中国空气动力研究与发展中心, 2012.
- [8] 邱波, 曾磊, 代光月, 等. 一种全弹道整体迭代的气动热/传热耦合计算方法, CN202010963871.9.
- [9] 朱言旦, 刘骁, 曾磊, 等. 石英灯热流分布计算方法对比研究. 工程热物理学报, 2019, 40(6):1397-1402.
- [10] 刘深深, 桂业伟, 唐伟, 等. 一种多场耦合数据传递新方法. 宇航学报, 2016, 37 (1): 61-67

微结构管状表面上液滴撞击的数值研究

彭本利¹，周勇²，张荣³，邱美竹⁴，徐欣宇⁵，生文龙⁶，苏风民⁷

大连海事大学船舶与海洋工程学院，大连 116026

Tel: 13029420295, Email: pengbl@dlmu.edu.cn

摘要：由于制冷及换热设备中微结构圆管的广泛应用，使得液滴在其表面的撞击特性研究举足轻重。本文通过 ANSYS FLUENT 软件数值研究了微结构管状表面上液滴撞击的特性，探讨了在不同 We 数下，微结构正交和交叉布置的管状表面上液滴撞击后润湿铺展、回缩弹跳、分裂破碎以及滑移脱落的动态特征，为揭示液滴在微结构圆管表面上的动力学机制，优化并调控液滴的运动特性提供了数值依据。

关键词：液滴撞击；管状表面；微结构；数值模拟；Weber 数

0 前言

自 1876 年 Worthington^[1]首次研究水滴撞击液膜表面以来，这一现象在学术界与工程领域引起了广泛关注。液滴动力学作为研究液滴形成^[2]、润湿^[3]、撞击^[4]、蒸发^[5]、分裂和合并^[6]等一系列现象的学科，在微流体控制、曲面液滴定向驱离和壁面自清洁^[7]方面方兴未艾。

对于液滴撞击水平固面，Lyu 等^[8]分别在光滑、微槽和不规则刻蚀的水平表面进行了液滴撞击实验，考察了不同表面温度下液滴撞击后最大扩散因子的差异，发现液滴铺展的第一阶段与表面温度无关。Bird 等^[9]则从调控液滴撞击接触时间的角度出发，开展了脊状水平超疏水表面液滴撞击实验，在其研究结果中发现液滴的非对称破碎使得总接触时间减少了 37%，达到 7.8 ms。Han 等^[10]对润湿性条纹修饰后的疏水翅片表面开展了液滴撞击实验，实现了空间偏移（液滴撞击后自发横向偏移）的强化和接触时间的缩减。

与平面上的撞击不同，液滴在曲面上的撞击动力学特征更加复杂。Khurana 等^[11]对不同润湿性的圆柱体进行了液滴撞击实验，其研究结果表明，随着韦伯（ We ）数的升高和水滴直径比的减少，润湿率和扩散因子将增加。Liang 等^[12]则对有机工质（丁醇和庚烷）在柱状表面的撞击特性进行了实验研究，研究发现液滴回弹的临界 We 数与柱状表面的曲率比（其研究的临界曲率比为 0.5）有关，液滴的最大变形因子和震荡周期随着 We 数的升高而增加。Liu 等^[13]对柱状石莲叶表面进行了撞击实验和数值模拟，在垂直和轴向方向上观察到了液滴的非对称弹跳和拉伸破碎现象，而弹跳的不对称性使得接触时间减少了 40%。Guo 等^[14]通过高速成像实验研究了液滴在过热凹凸圆柱表面上的撞击动力学特征，随着 We 数的变化，液滴在铺展、弹跳、环形回缩和飞溅过程中呈现膜状沸腾。而邓等^[15]通过数值方法对液滴撞击圆柱壁面进行了研究，以固液接触面积和圆柱表

¹ 资助项目：国家自然科学基金 (No. 51906028)

面滞液率为重点，探究了液滴撞击输电导线的影响机制。

因此，本文针对当下微结构管状表面上液滴撞击特性研究的空白，对不同润湿性和微结构阵列的管状表面进行了数值模拟。探讨了不同 We 数下，液滴在不同接触角管状表面的润湿铺展、回缩弹跳、分裂破碎以及滑移脱落的动态特征，为揭示液滴在微结构曲面上的动力学机制，优化并调控液滴的运动特征提供理论依据。

1 问题及方法描述

1.1 物理模型

本研究中液滴工质为水，其他流域为空气，均视为不可压流体。管壁表面润湿性可控且温度稳定，液滴撞击管壁的物理模型如图 1 所示。其中，整体流域的尺寸为 $40 \times 40 \text{ mm}^2$ ，位于流域中心的圆管外径 $D_0=10 \text{ mm}$ ，液滴直径为 d_0 。 l 、 d 、 h 分别为液滴的拉伸/压缩长度、铺展长度和弹跳高度，单位均为 mm 。微结构高度与宽度均为 0.4 mm ，布置方式为正交阵列和交叉阵列，且沿周向均布。本文涉及到的物理参数如表 1 所示。

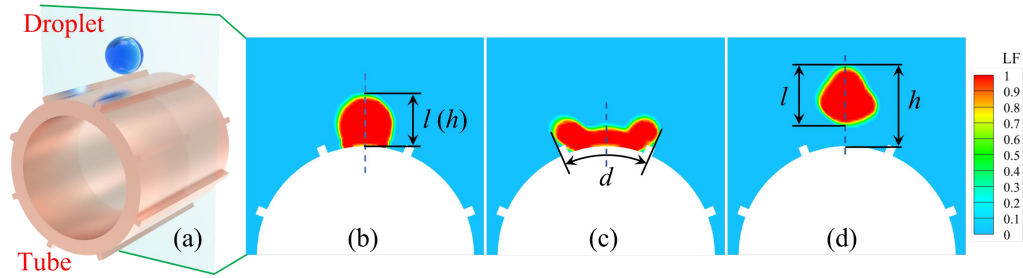


图 1 微结构管状表面上液滴撞击的物理模型及各物理参数

((a) 3D 几何模型示意图; (b) 液滴的拉伸/压缩长度 l ; (c) 液滴的铺展长度 d ; (d) 液滴的弹跳高度 h)

表 1 液滴撞击过程中的物理参数

参数	符号 (单位)	值
密度 (空气)	$\rho_1 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	1.225
粘性系数 (空气)	$\mu_1 (\text{Pa} \cdot \text{s})$	1.789×10^{-5}
密度 (水)	$\rho_2 (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	998.2
粘性系数 (水)	$\mu_2 (\text{Pa} \cdot \text{s})$	1.003×10^{-3}
重力加速度	$g (\text{m} \cdot \text{s}^{-2})$	9.81
表面张力系数	$\sigma (\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$	0.07275
接触角	$\theta (^{\circ})$	-

1.2 数值模型

液滴撞击过程为重力作用下的层流流动，圆管表面采用无滑移的边界条件。连续方程和动量方程表达式如下^[16]:

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\rho \partial v}{\partial t} + \rho v \cdot \nabla v = -\nabla p + \nabla \cdot \mu \left[\nabla v + (\nabla v)^T \right] - \sigma \kappa \delta(\phi) \nabla \phi + \rho g \quad (2)$$

式中 v 、 ρ 、 p 、 μ 、 σ 、 g 分别为有限单元体的速度 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)、密度 ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)、压强 (Pa)、粘度 ($\text{Pa}\cdot\text{s}$)、表面张力 ($\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$)、重力加速度 ($\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$)； κ 为界面曲率，被定义为：

$$\kappa = \nabla \cdot \frac{\nabla \phi}{|\phi|} \quad (3)$$

式中， ϕ 为距离函数，其在液体中为正，气体中为负。 $\delta(\phi)$ 可通过下式计算：

$$\delta(\phi) = \begin{cases} \frac{1 + \cos(\pi\phi/a) \nabla \phi}{2a}, & |\phi| < a \\ 0, & |\phi| \geq a \end{cases} \quad (4)$$

在本文中 $a=1.5\omega$ ，其中 ω 表示网格间距。

无量纲参数定义如下：

$$\beta = d/d_0 \quad (5)$$

$$\eta = h/d_0 \quad (6)$$

$$\lambda = l/d_0 \quad (7)$$

式中， β 为铺展因子； η 为高度因子； λ 为拉伸/压缩因子。

We 数表示惯性力与表面张力的相对大小，其定义如下：

$$We = \frac{\rho v^2 d}{\sigma} \quad (8)$$

1.3 无关性验证

为使得 ANSYS FLUENT 计算精准，本研究采用结构化网格进行分析计算，液滴与圆管撞击处已对网格加密处理，正交微结构阵列与交叉微结构阵列计算域的结构化网格如图 2(a)、(b)所示。其中，正交阵列指微结构起始布置于竖直方向，而交叉阵列指微结构与竖直方向夹角为 22.5° ，且沿周向间隔 45° 均匀布置。

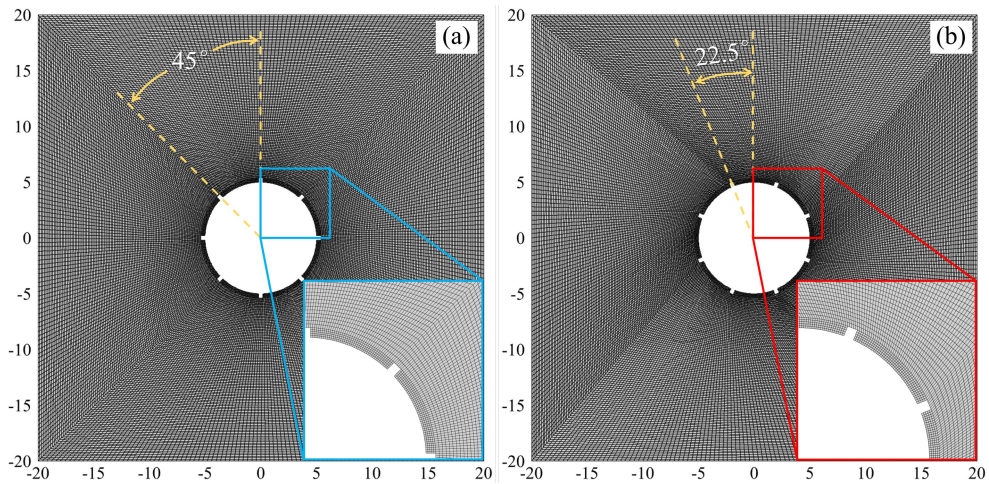


图 2 计算域结构化网格划分 ((a) 正交微结构阵列; (b) 交叉微结构阵列)

本研究采用 Fluent 软件中压力基求解器对液滴撞击过程进行瞬态计算，通过 VOF (Volume of Fluid) 方法跟踪整个计算域中各流体的体积分数来捕获流体的自由边界。计算域主相为空气，次相为水，液滴在整个撞击过程中受沿 y 轴负方向的重力作用。求解时采用 PISO 算法以实现压力和速度的耦合，空间离散的梯度、压力、动量和体积分数分别基于最小二乘单元、PRESTO!、二阶迎风格式以及体积重构法。压力、密度、体积力和动量的亚松弛因子分别为 0.3、1、1 和 0.7。为确保计算结果的可靠性，首先对网格数无关性和时间步长无关性进行验证，如图 3(a)、(b)所示，纵坐标 F_t 为圆管在竖直方向上的受力，其值直观反映液滴对圆管的撞击效果，并由软件实时捕捉。结果表明，当网格数为 40000，时间步长为 5×10^{-5} s 时，可以兼顾计算精度和计算复杂度。

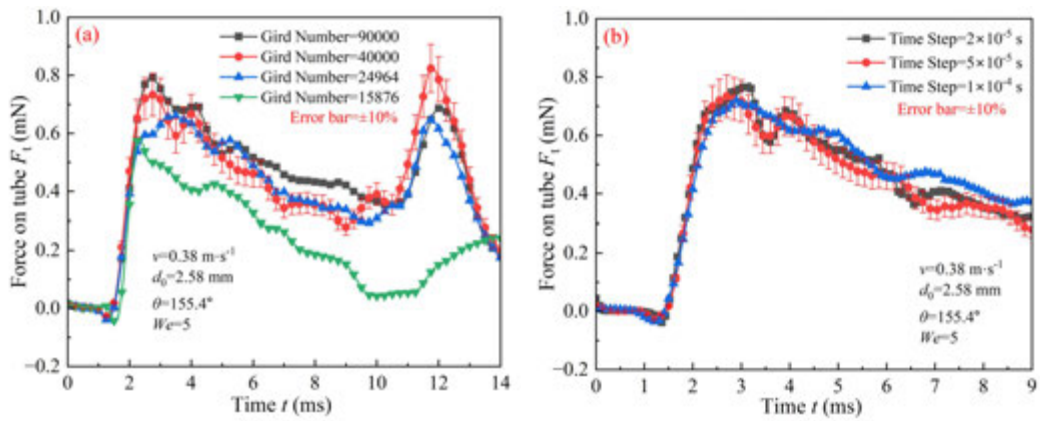


图3 微结构圆管表面液滴撞击的无关性验证（基于圆管竖直方向受力分布，误差带为 $\pm 10\%$ ）

((a) 网格无关性; (b) 时间步长无关性)

2 结果与讨论

2.1 不同润湿性下正交微结构圆管表面的液滴撞击特性

针对直径 $d_0=2.58$ mm、初速度 $v=0.38$ m/s（即 We 数为 5）的液滴，分别在不同润湿性正交微结构圆管表面上进行了撞击模拟研究，其液相分率演化如图 4 所示（横向为同一时刻下的液相分率云图，纵向为同一接触角下的圆管表面）。

从图 4 中可清晰地观察到，液滴与正交微结构圆管撞击后，液滴由于惯性沿管壁周向润湿铺展。壁面润湿性调控液滴铺展的前缘，因而其前缘呈现不同接触角（如 $t=7.5$ ms 时，图 4(f)~(j)所示），且不同表面的铺展因子 β 随润湿性的提升而增大，即润湿性利于液滴撞击后的铺展。当 $t=12.5$ ms 时，所有管壁表面的液滴均分裂破碎，这一现象在疏水表面更为显著（如图 4(m)~(o)所示）。相较于平面液滴撞击^[8]，一方面由于圆管自身曲率更易诱导液滴周向拉伸铺展，导致液滴撞击后中心区域坍塌明显；另一方面则是圆管表面的正交微结构凸起使得中心液膜处应力集中，中心的液膜在表面张力作用下趋向顶部微结构的两端回缩。

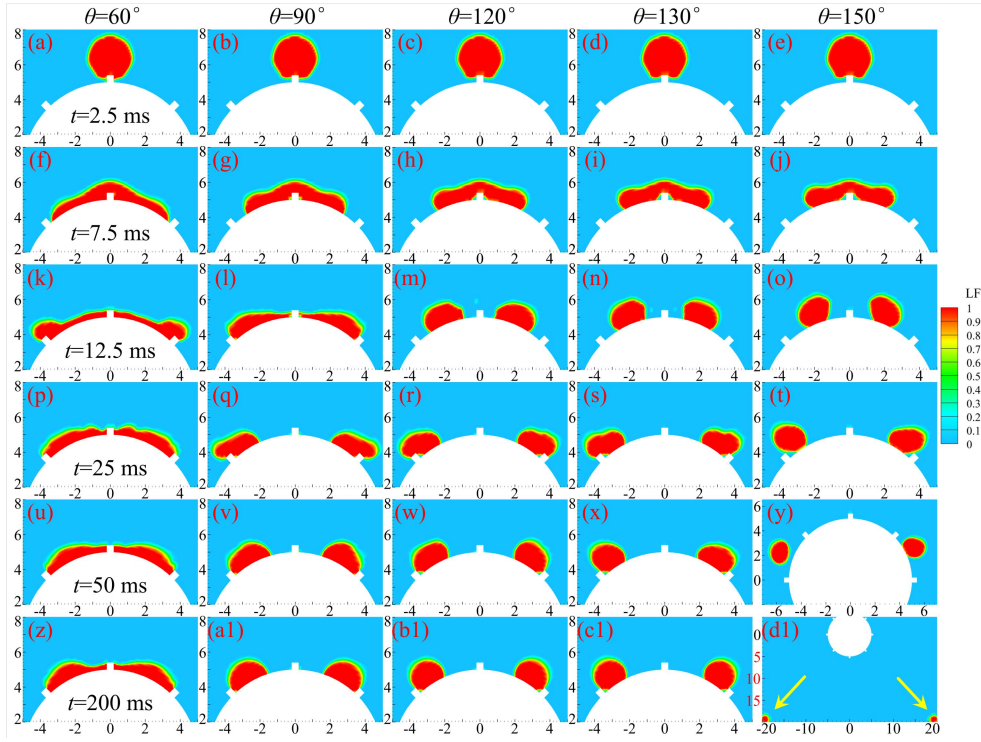


图 4 不同润湿性下，液滴撞击正交微结构表面的液相分率演化

((a) $\theta=60^\circ$; (b) $\theta=90^\circ$; (c) $\theta=120^\circ$; (d) $\theta=130^\circ$; (e) $\theta=150^\circ$)

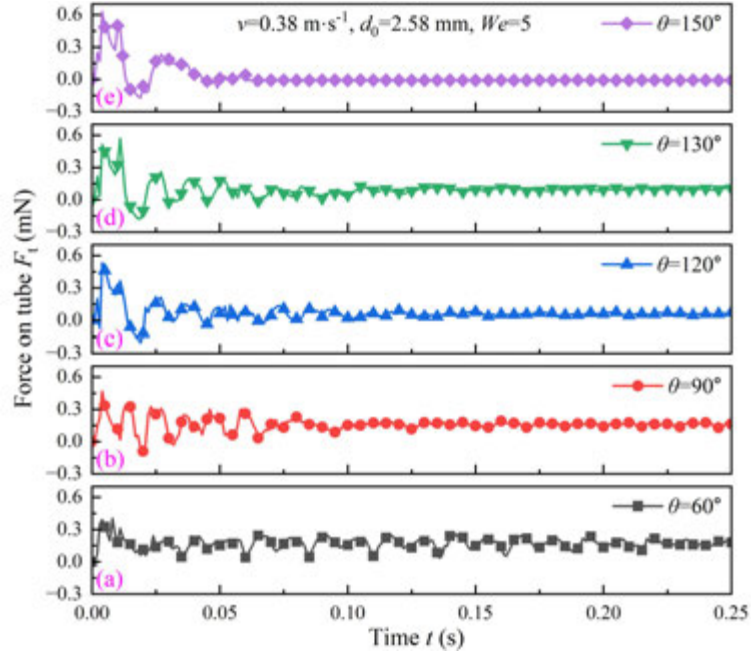


图 5 液滴撞击不同润湿性表面时 ($We=5$)，正交微结构圆管在竖直方向上的受力分布

((a) $\theta=60^\circ$; (b) $\theta=90^\circ$; (c) $\theta=120^\circ$; (d) $\theta=130^\circ$; (e) $\theta=150^\circ$)

同时，根据图 5 中管壁在竖直方向上的受力分布可知，疏水性表面液滴撞击的初始

受力周期较为一致，管壁受力 F_t 随液滴的初次撞击、压缩与回弹呈现第一个波峰（如图 5(c)、(d)、(e)中虚线所示，周期约为 19 ms）。当时间进一步增加至 25 ms 时，液滴撞击 $\theta=60^\circ$ 管壁后在微结构间呈现周期性震荡摆动，云图中液滴的铺展因子达到了 3.04（如图 4(p)所示）。与前者不同的是，液滴撞击 $\theta=90^\circ$ 、 120° 和 130° 管壁表面后，破碎在两侧的小液滴均于 25 ms 前滑移至第二级微结构处驻留并低幅震荡（驻留效应如图 4(q)~(s)所示，其震荡特性如图 5(b)~(d)所示），经粘性耗散后的液滴在管壁的终态与壁面润湿性相关。而对于 $\theta=150^\circ$ 的管壁表面，液滴破碎后于 25 ms 时撞击第二级微结构并脱离管壁表面（如图 4(t)所示）。值得注意的是，此时两侧的液滴表现出动态异步性（如图 4(y)所示），zhang 等^[17]在实验中同样监测到这一点。这可能是由于液滴初次撞击微结构后在表面张力的作用下呈现非均匀破碎，此后在重力的作用下液滴脱离圆管表面，实现自清洁效果，而这种现象在润湿性较差时表现更为显著。

2.2 不同 We 数下正交微结构圆管表面的液滴撞击特性

基于上述研究结果，由于 $\theta=150^\circ$ 正交微结构圆管表面液滴撞击后发生破碎，这一特征有利于管状表面液滴自驱离，故进一步探讨了不同液滴速度对撞击特性的影响。管壁在竖直方向上的受力分布及撞击特征节点液相分率如图 6 所示。

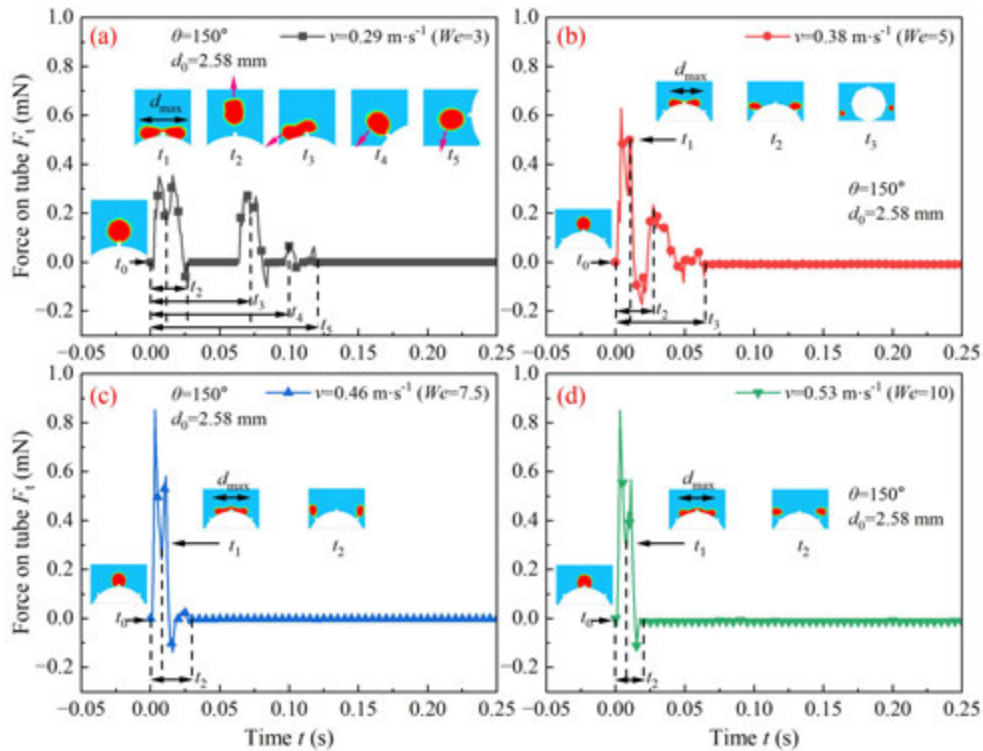


图 6 不同 We 数下，正交微结构圆管表面的液滴撞击特性

((a) $We=3$; (b) $We=5$; (c) $We=7.5$; (d) $We=10$)

从图 6(a)可知，当 $\theta=150^\circ$ 时，液滴仅在初速度 $v=0.29$ m/s（即 We 数为 3）下发生回缩弹跳，液滴二次撞击时与管壁的接触时间相对减少 22.2%（即从初次撞击周期的 27 ms

减少至二次撞击周期的 21 ms)；且由于粘性耗散的能量损失，二次撞击时对管壁竖直方向的最大冲击力减少了 17.1%（由初次撞击的 0.35 mN 减少至二次撞击的 0.29 mN）。由于液滴在回缩弹跳过程沿顶部微结构两侧黏附作用不相等，因此液滴在回缩中整体形态因内部液体流动而不断变化，故液滴二次撞击表现为非对心碰撞（如图 6(a)中 t_3 时刻所示），此时整体液滴不发生破碎，并从顶部微结构左侧滑落（图 6(a)中 t_5 时刻所示，粉色箭头为液滴运动方向）。

对比图 6 中不同速度下液滴撞击特性可发现，在 We 数大于 3 时，均未观察到液滴的二次弹跳特征；当 $We=5$ 时，受力分布上出现的二次波峰是由于液滴在初次撞击破碎后，偏心撞击第二级微结构所致（如图 6(b)中 t_2 时刻所示）。圆管竖直方向上受到的最大冲击力随着 We 数的增加而增加；液滴的 β_{\max} 随着 We 数的增加而升高，且液滴铺展至 β_{\max} 的时间几乎相同（均为 8 ms 左右）；液滴均于第二级微结构处破碎并与管壁发生分离。值得注意的是，在 $\theta=150^\circ$ 的表面润湿性下，不同 We 数下液滴撞击后未发现上节中提及的悬停驻留效应，其临界 $We<3$ ，这一结果对调控液滴撞击后脱离管壁表面具有理论指导意义。

2.3 不同 We 数下交叉微结构圆管表面的液滴撞击特性

图 7 为不同 We 数下（仅改变初始速度 v ），液滴撞击 $\theta=150^\circ$ 交叉微结构表面的液相分率演化。可视化云图表明，相较于正交微结构圆管表面，液滴撞击交叉微结构表面后均出现了回缩弹跳现象。其中，当 $We=3$ 和 5 时，液滴撞击后沿圆管表面周向铺展，经微结构抑流后铺展前缘发生回流，在表面张力作用下液滴发生回缩脱离圆管表面，液滴弹跳现象较为显著（如 $t=25$ ms 时，图 7(m)、(n)所示）。

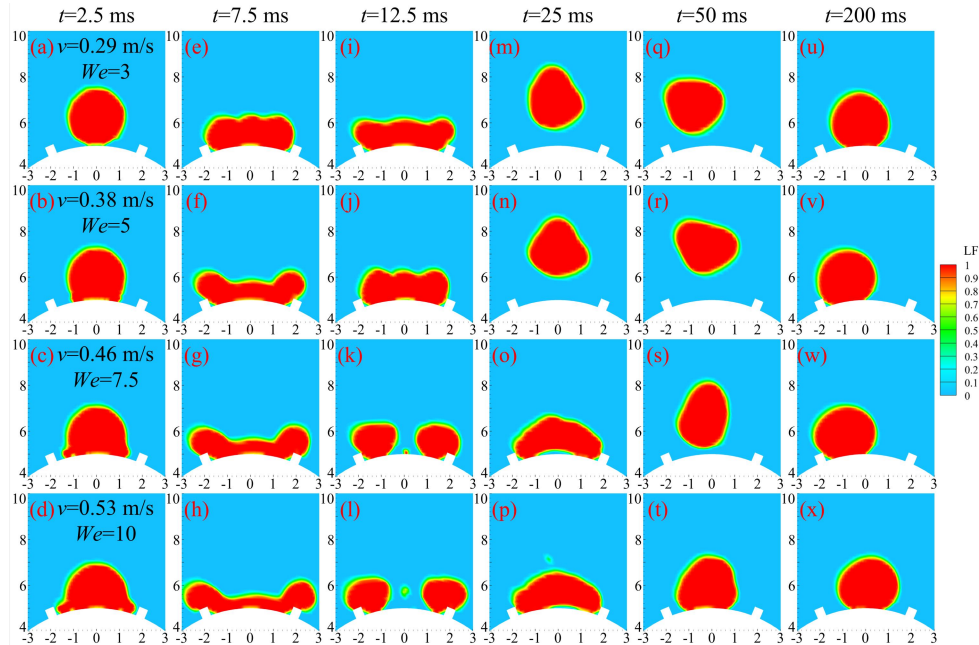


图 7 不同 We 数下，液滴撞击交叉微结构表面的液相分率演化

(a) $v=0.29$ m/s; (b) $v=0.38$ m/s; (c) $v=0.46$ m/s; (d) $v=0.53$ m/s)

当 $We=7.5$ 和 10 时, 观察到液滴撞击破碎后的合并弹跳过程 (如 $t=12.5$ ms 时, 图 7(k)、(l)所示), 即存在临界初始速度 (介于 $0.38\sim 0.46$ m/s 之间), 使得液滴撞击交叉微结构表面后发生破碎。破碎后的液滴由于撞击后的回流作用发生合并, 液滴合并的时间节点随 We 数的增大略微延迟 (如 $t=50$ ms 时, 图 7(s)、(t)中所示)。值得注意的是, 在交叉微结构布置下, 液滴撞击表面后沿管壁铺展过程中受到第一级微结构止流作用, 液膜未能突破阻碍进而滑移脱落圆管表面, 均以驻留状态停靠于第一级微结构处。

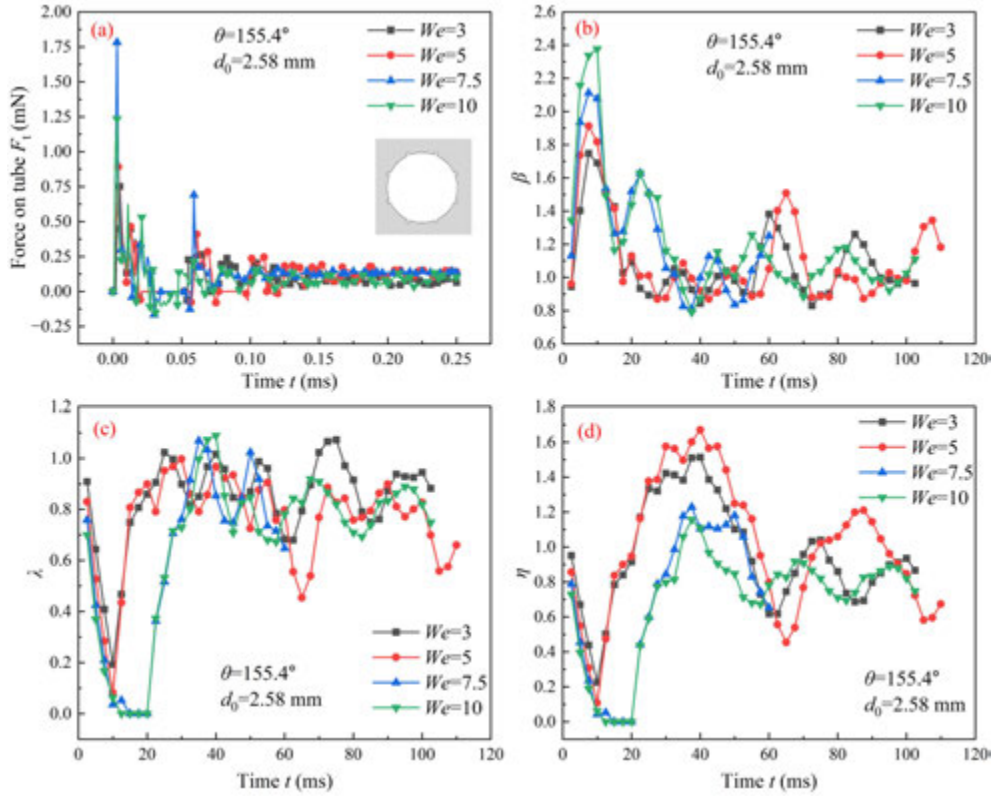


图 8 不同 We 数下, 液滴撞击交叉微结构表面的受力分布及无量纲因子
(a) 圆管竖直方向受力分布; (b) 铺展因子 β ; (c) 拉伸/压缩因子 λ ; (d) 高度因子 η

同时, 对交叉结构圆管表面液滴撞击的受力分布及动力学特性进行了分析。图 8(a) 圆管竖直方向的受力分布表明, 液滴初次撞击接触时间约为 25 ms, 最大冲击力随 We 数的增加而增大; 液滴二次回落管壁表面后 ($t>75$ ms), 其在微结构的作用下保持震荡摆动。根据式 5 中定义的 β , 从图 8(b)可显著观察到, 当 $t<10$ ms 时, β 随 We 数正相关, 且不同 We 数下液滴的 β_{\max} 均位于 10 ms 附近。总体上 β 随 We 数分布明显, 且较大 We 数时 ($We=3、5$) 或较小 We 数时 ($We=7.5、10$) 铺展特性吻合性较好。这一现象可能是由于低速液滴的动能不足以在管壁表面使其破碎, 而较大 We 数下液滴破碎后在分子内聚力的作用下迅速收缩, 以至 β 迅速减小; 破碎后的液滴随后在微结构的反作用以及分子间引力的作用下发生合并弹跳, 因此其 β 曲线与较小 We 数时差异明显。

此外, 图 8(c)中 λ 的变化表明液滴撞击初始阶段 ($0\sim 10$ ms) 被急剧压缩, 势能转化

为液滴动能与粘性耗散，此后 λ 在液滴表面张力的回缩作用下逐渐恢复； λ 的波动变化表明液滴在弹跳过程中，内部液体流动导致自身形态在竖直方向震荡变化。图 8(d)中表明 $We=5$ 时，液滴在初次撞击过程中达到的弹跳高度因子最大，其值为 1.67。值得注意的是，在 η 峰值前后 ($t=38$ ms 附近)，不同 We 数下的液滴回弹时呈先非球状特征并在这一过程中持续形变（如图 7 中 $t=25\sim 50$ ms 云图所示）。这可能是由于液滴撞击微结构后的非对称受力作用，液滴沿水平和竖直方向内部流动不均，因此液滴出现非球形状态。

3 结 论

(1) 不同润湿性下正交微结构圆管表面的液滴撞击特性表明，该种布置方式下所有管壁表面的液滴均分裂破碎。当 $\theta<150^\circ$ 时，小液滴滑移至第二级微结构处驻留并低幅震荡，经粘性耗散后在管壁保持静止；而对于 $\theta=150^\circ$ 的管壁表面，破碎后两侧液滴的非对称性动态特征更为显著；

(2) 不同 We 数下正交微结构圆管表面的液滴撞击特性表明，液滴在 $\theta=150^\circ$ 、 $We=3$ 时发生回缩弹跳，液滴二次撞击时与管壁的接触时间相对减少 22.2%，二次撞击时对管壁竖直方向的冲击力减少了 17.1%，且二次撞击表现为非对心碰撞，整体液滴不发生破碎；

(3) 不同 We 数下交叉微结构圆管表面的液滴撞击特性表明，存在临界初始速度使得液滴发生破碎， β_{\max} 随 We 数正相关， λ_{\min} 随着 We 数的增加而减少（其值为 0 时，即液滴破碎），且液滴在回弹过程中呈现非球形动态变化；对比不同微结构布置下液滴撞击特性可发现，正交布置更有益于液滴撞击后自脱离，可有效减少微结构表面积液问题。

参考文献

- [1] Worthington A M. XXVIII. On the forms assumed by drops of liquids falling vertically on a horizontal plate[J]. Proceedings of the royal society of London, 1877, 25(171-178): 261-272.
- [2] Mao Q, Yang Q J, Liu Y, et al. Experimental and numerical study of droplet formation with Marangoni instability[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 268: 118369.
- [3] 梁超, 王宏, 朱恂, 等. 液滴撞击不同浸润性壁面动态过程的数值模拟[J]. 化工学报, 2013, 64(08): 2745-2751.
- [4] Liu L, Yang Y, Zhang W, et al. Dynamic characteristics of droplet eccentrically impacting on the surface of a hydrophilic cylinder[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 670: 131601.
- [5] Berdugo N, Stolar M, Liberzon D. Enhancement of water droplet evaporation rate by application of low frequency acoustic field[J]. International Journal of Multiphase Flow, 2020, 126: 103217.
- [6] Nayak P P, Kar D P, Bhuyan S. Droplets merging through wireless ultrasonic actuation[J]. Ultrasonics, 2016, 64: 83-88.
- [7] Bhushan B, Jung Y C, Koch K. Self-cleaning efficiency of artificial superhydrophobic surfaces[J]. Langmuir, 2009, 25(5): 3240-3248.
- [8] Lyu J, Gao L, Li Y, et al. Dynamics of droplet impact and evaporation on the regular micro-grooved and

- irregular microstructured surfaces[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2021, 125: 105282.
- [9] Bird J C, Dhiman R, Kwon H M, et al. Reducing the contact time of a bouncing drop[J]. Nature, 2013, 503(7476): 385-388.
- [10] Han X, Tang X, Zhao H, et al. Spatio-temporal maneuvering of impacting drops[J]. Materials Horizons, 2021, 8(11): 3133-3140.
- [11] Khurana G, Sahoo N, Dhar P. Post-collision hydrodynamics of droplets on cylindrical bodies of variant convexity and wettability[J]. Physics of Fluids, 2019, 31(2): 022008.
- [12] Liang G, Yang Y, Guo Y, et al. Rebound and spreading during a drop impact on wetted cylinders[J]. Experimental thermal and fluid science, 2014, 52: 97-103.
- [13] Liu Y, Andrew M, Li J, et al. Symmetry breaking in drop bouncing on curved surfaces[J]. Nature communications, 2015, 6(1): 10034.
- [14] Guo C, Sun Y, Zhao D. Experimental study of droplet impact on superheated cylindrical surfaces[J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2021, 121: 110263.
- [15] 邓乐东. 液滴撞击输电导线壁面形变及相变的数值模拟研究[D]. 重庆大学, 2018.
- [16] Son G, Hur N. A coupled level set and volume-of-fluid method for the buoyancy-driven motion of fluid particles[J]. Numerical Heat Transfer: Part B: Fundamentals, 2002, 42(6): 523-542.
- [17] Zhang B, Sanjay V, Shi S, et al. Impact forces of water drops falling on superhydrophobic surfaces[J]. Physical review letters, 2022, 129(10): 104501.

姿控发动机喷口参数对目标红外辐射特性影响数值研究

吕蓉, 牛青林

(中北大学 机电工程学院, 山西 太原 030051)

(Tel: 18845073267, Email: niuql@nuc.edu.cn)

摘要: 高超声速飞行器姿控发动机侧喷射流对其红外辐射特性规律影响在拦截弹攻防对抗和目标预警探测领域被广泛关注。文中以典型锥-柱-裙型拦截弹体为研究对象, 数值分析了喷口位置、侧喷流的喷射角和压比对拦截弹红外辐射特性的影响。结果表明: 喷口参数通过影响侧喷射流的形态和与来流、头部激波的交互作用程度来改变燃气复燃效应, 从而进一步影响组分浓度含量和射流温度的分布。高超声速飞行器红外辐射强度随喷射角由负转正而增大, 辐射峰值增长率约为 $2\text{ W}/(\text{sr}\cdot\mu\text{m}^{\circ})$; 喷口位置向弹体尾部移动时, 辐射强度减弱, $\text{PON}=0.875$ 时辐射峰值较 $\text{PON}=0.125$ 降低约 14.7%; 辐射强度随射流压比的增大而增大, 辐射峰值增长率约为 $14\text{ W}/(\text{sr}\cdot\mu\text{m})$ 。本研究可为高超声速拦截弹目标特性评估提供理论参考。

关键词: 高超声速; 侧喷射流; 喷流干扰效应; 红外辐射

0 前言

高超声速飞行器在机动过程中往往采用气动舵或反应控制系统 (Reaction Control System, RCS) 对飞行姿态进行调控^[1,2]。通常 RCS 系统由脉冲姿控发动机 (Reaction Control Engine, RCE) 组成, 在工作时序系统控制下, 通过脉冲高速射流的反向作用力产生推力^[3]。由于脉冲发动机具有系统响应时间短、不依赖空气密度和高机动的特点, 已成为高超声速飞行器姿/轨控调节的必备动力单元。

在高速来流作用下, 脉冲发动机喷焰与来流交互作用, 呈现出复杂的射流-激波相互作用的流动结构。高温激波层与脉冲发动机喷焰会发生强烈的交互现象, 会在局部区域抬升喷焰温度, 改变组分生成水平和分布。交互效应使得脉冲发动机侧喷流在超高速来流和激波作用下的辐射特性变得异常复杂。特别地, 高超声速飞行器在追求高机动性能时往往需要调整喷口参数, 喷口参数变化会改变喷焰-来流交互作用及射流-激波相互作用, 势必引起目标红外辐射特征的显著变化, 也即改变目标的“机会”辐射特征。

目前, 对姿控发动机喷流与来流交互效应研究较为广泛, 多数研究以地球和火星再入飞行器为研究对象, 重点关注脉冲发动机喷焰形态结构对飞行器壁面的气动热/力载荷特性的影响, 有关高超声速飞行器姿控脉冲喷焰的公开研究少见。例如, NASA 兰利中心开展了多次^[4-6]针对大气层再入飞行器姿/轨控发动机缩比模型的风洞实验, 主要关注气动力稳定性和气动热影响程度。上海交通大学的 Zhuang 等^[7]采用改进的 K-Q 方法模

拟稀薄大气中末端高空防御系统（THAAD）反应控制系统的反应流场，分析了低空和高空下不同攻角、侧滑角、射流压力比和射流马赫数下的法向力等特性。然而，对于喷口参数对侧喷射流以及弹体红外辐射影响规律这一关系到高超声速飞行器突防和隐身的重要问题尚需进一步研究。

本文将以典型锥柱裙外形弹体为研究对象，围绕喷口参数对热喷流下弹体的红外辐射特性的影响问题，建立带化学反应源项的三维 Navier-Stokes 方程，计算考虑气体化学反应的热喷流和弹体扰流场，结合辐射平衡壁面预测弹体壁面温度，基于 NASA-3080 数据库的统计窄谱带模型建立辐射物性参数，采用视在光线法求解不含散射项的辐射传输方程，分析 20 km@5 Ma、50 km@10 Ma 工况下喷射角、喷口位置及射流压比对高超声速飞行器热喷流场、红外辐射特性的影响。

1 物理模型

1.1 流场计算模型

在纳维-斯托克斯（Navier-Stokes, N-S）方程的基础上，加入组分输运方程和有限速率化学反应模型，采用剪切应力输运（Shear Stress Transport, SST）湍流模型对方程进行封闭处理，控制方程表达如下：

$$\frac{\partial(\rho\phi)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho U\phi) = \frac{\partial}{\partial x_i}(\Gamma_\phi \frac{\partial \phi}{\partial x_i}) + S_\phi \quad (1)$$

式中， ρ 为混合气体密度； U 为速度矢量； Γ_ϕ 和 S_ϕ 分别为对应于 ϕ 的输运系数和源项； ϕ 表示流场通用变量；当 ϕ 分别为 l 、 v 、 u 、 w 、 T 、 κ 、 ω_s 时，上述方程分别表示连续性方程、3 个方向的动量方程、能量方程、湍动能方程和耗散方程。其中， v 、 u 、 w 为 3 个方向的速度； T 为温度； κ 为湍流耗散率； ω_s 为组分 s 的质量变化率。

1.2 红外辐射计算模型

基于 Curtics-Godson 近似法^[8]的单线组（Single line group, SLG）^[9]模型，求解光谱计算所需的辐射物性参数。若假定谱线的强度和位置存在统计规律，可根据该规律推导出某波数区间内的平均透过率。透射过一段路径长度为 L 、气体体积分数为 f 、总压强为 p 的等温、均质气体，某一中心波数为 η 的谱带平均透过率为：

$$\bar{\tau}_\eta(L) = \exp \left[-\frac{\pi B}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4SL}{\pi B}} - 1 \right) \right] \quad (2)$$

其中，

$$B = 2 \bar{\beta}_\eta / \pi^2, S = \bar{k}_\eta f p, \bar{\beta}_\eta = 2\pi \bar{\gamma}_\eta / \bar{\delta}_\eta \quad (3)$$

式中， \bar{k}_η 、 $\bar{\gamma}_\eta$ 、 $\bar{\delta}_\eta$ 分别表示平均吸收系数、平均半宽和平均间距。主要分子（如 CO₂、CO、OH、HCL、NO、H₂O 等）在 300-3000 K 温度范围内的参数信息可以从 NASA-SP-3080 数据库^[9]中获得。

1.3 红外辐射传输模型

由于本文流场中组分均为气相，不考虑粒子散射效应，因此辐射传输方程可以简化为^[10]：

$$\frac{dI_{\lambda}(s, \vec{s})}{ds} = \kappa_{\lambda}(s) [I_{b, \lambda}(s) - I_{\lambda}(s, \vec{s})] \quad (4)$$

其中, s 和 \vec{s} 分别为辐射传输路径和光程向量, λ 为波长, I_{λ} 和 $I_{b, \lambda}$ 分别表示光谱辐射强度和黑体光谱辐射强度, κ_{λ} 为混合气体的吸收系数。

采用视在光线法求解上述方程。沿 LOS (Line of Sight) 的辐射强度可以表示为:

$$I_{\Delta\eta}^i = I_{\Delta\eta}^{i-1} \tau_{\Delta\eta}^i + I_{b, \Delta\eta}^i (1 - \tau_{\Delta\eta}^i) \quad (5)$$

其中, $I_{\Delta\eta}^i$ 表示第 i 层介质处波数为 η 的光谱辐射强度, τ 为光谱透射率。

在 η_2 - η_1 波数范围内的辐射强度可以表示为:

$$I_{\Delta\eta} = \int_{\eta_2}^{\eta_1} I_{\eta} d\eta \quad (6)$$

2 计算条件

2.1 几何尺寸

本文采用典型锥柱裙外形弹体^[11]作为研究模型, 如图 1 所示。弹体由一段锥体 (长度 $2.8D$)、一段柱体 (直径 D , 长度 $3.2D$) 和一段圆台形裙体 (最大直径为 $1.655D$ 、长为 $3.0D$) 组成。一个喷口直径为 $0.1D$ 的喷嘴位于距弹体鼻端 $4.3D$ 的柱体截面上, 喷管轴线与弹体轴线相垂直。

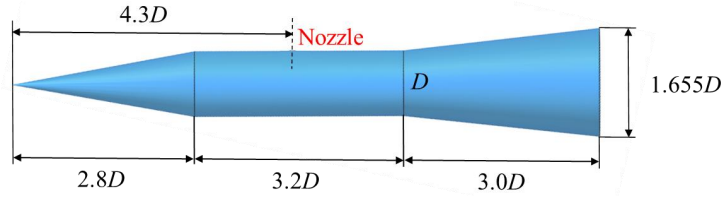


图 1 典型锥柱裙外形弹体模型

Fig.1 The typical cone-column-skirt-shaped projectile model

2.2 计算域及网格

考虑到锥柱裙外形弹体模型的对称性, 选取 1/2 模型进行建模。如图 2 所示, 计算域设定为直径为 $10D$ 的半圆柱体, 前端边界距离弹体鼻端 $0.75D$, 后端边界距离弹体底面 $32.75D$ 。采用 ICEM-CFD 软件进行网格划分, 计算域共分为 36 个 block, 网格数目约为 384 万。在弹体周围和侧喷流出现的区域进行网格加密处理, 其中在边界层区域保证 $y^+ \approx 2$, 且第一层网格间距设置为 $2 \times 10^{-6}D$, 法向网格间距增加比为 1.1。划分后的网格经过了网格无关性验证。

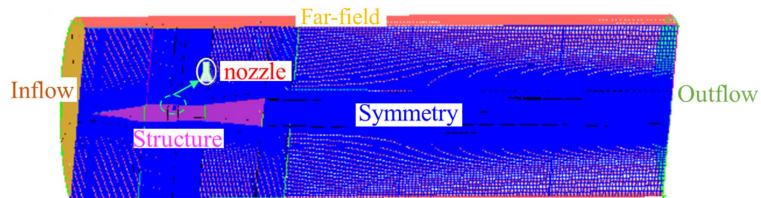


图 2 计算域及网格分布

Fig.2 Computational domain and grids distribution

2.3 边界条件

对弹体绕流场及侧喷射流进行仿真计算，来流入口和远场边界采用均匀压力和温度的自由流条件；出口边界指定环境压力；弹体表面设置为辐射平衡壁面；喷嘴入口施加多组分温度边界条件，燃气组分的质量分数参考文献[11]，分别取为 $\text{CO}_2=0.382$ 、 $\text{CO}=0.355$ 、 $\text{N}_2=0.141$ 、 $\text{H}_2\text{O}=0.105$ 、 $\text{H}_2=0.017$ 。来流计算条件如表 1 所示。

表 1 计算条件

Tab.1 Calculation conditions

Ma_∞ (20 km)	P_∞/Pa (20 km)	T_∞/K (20 km)	Ma_∞ (50 km)	P_∞/Pa (50 km)	T_∞/K (50 km)	T_j/K	P_j/Pa
5	5.53×10^3	216.65	10	79.78	270.65	1596	1.333×10^5

2.4 模型验证

采用 Gnemmi 等人^[11]开展的超声速来流与侧喷射流相互作用风洞试验及数值模拟进行流场计算模型验证。采用 Avital 等人^[12]开展的 BEM-2 火箭发动机喷焰地面红外辐射测量试验进行高温射流红外辐射模型验证。图 3 给出了本文壁面压力系数及喷焰光谱辐射强度计算结果与参考文献的对照曲线，结果吻合较好，验证了本文计算模型的可靠性。

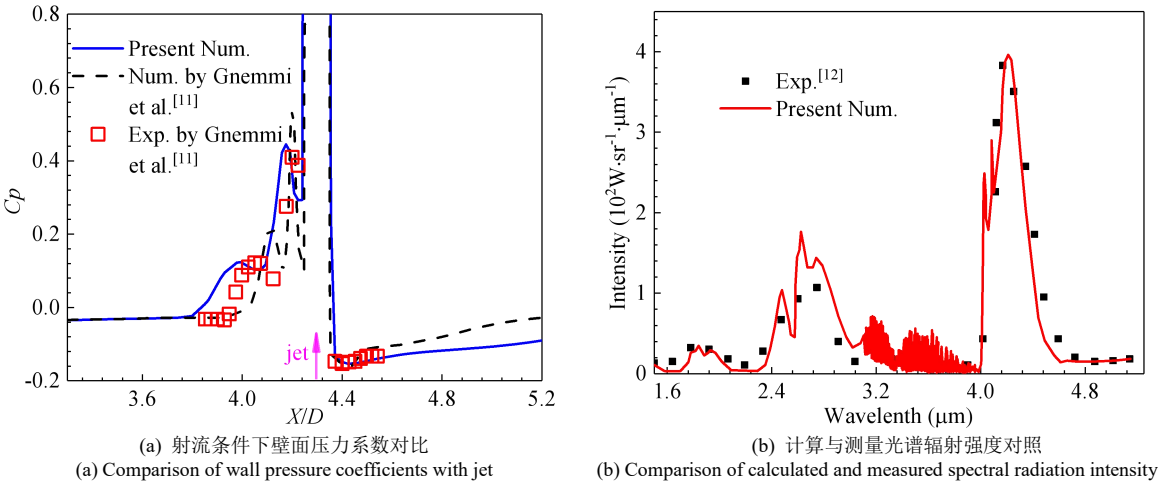


图 3 计算模型验证

Fig.3 Validation of calculation models

3 结果与分析

3.1 喷口参数对流场特性的影响

3.1.1 喷射角对流场特性的影响

文中喷射角（Angle of injection, AOI）定义为喷嘴在 $y=0$ 平面上绕孔心逆时针旋转的角度。为了探究喷射角对侧喷射流流场的作用，在图 4 中分别给出了 $\text{AOI}=15^\circ$ 、 0° 和 -15° 三个喷射角下的流场温度分布云图。与 $\text{AOI}=0^\circ$ 相比， $\text{AOI}=15^\circ$ 时侧喷射流向来流方向扩张且高温面积增大，复燃区温度峰值升高 250 K 左右。 $\text{AOI}=-15^\circ$ 时，射流与来流交互作用减弱且高温面积减小，复燃区温度峰值降低 220 K 左右。这是由于喷射角为负时射流与来流交互作用加剧，喷射角为正时交互作用减弱。

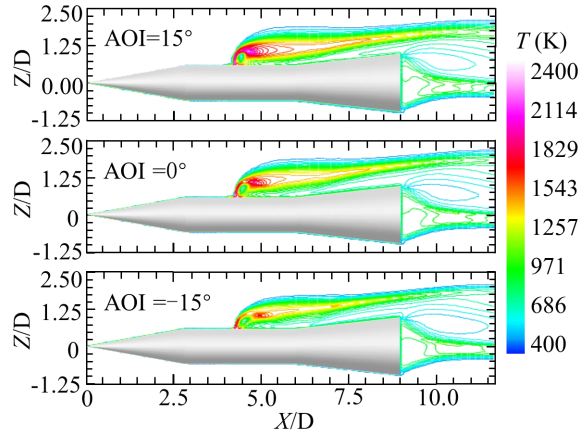


图4 不同喷射角下温度分布云图
Fig.4 Contours of temperature at different angles of injection

3.1.2 喷嘴位置对流场特性的影响

文中喷嘴位置无量纲参数定义为 $PON=(x_j-L_1)/L_2$, L_1 与 L_2 分别表示弹体头部锥体及身部柱体的长度。为了探究喷嘴位置对侧喷射流流场的作用, 在图 5 中分别给出了 $PON=0.125$ 、 0.5 和 0.875 三个位置下的流场温度分布云图。相较于 $PON=0.5$, $PON=0.125$ 时射流向后拓延使得高温面积增大但复燃效应较弱; $PON=0.875$ 时射流交互作用较小, 复燃区温度峰值降低约 100 K 。这是由于 PON 变化导致侧喷射流与弹体头部激波及来流交互作用发生改变。

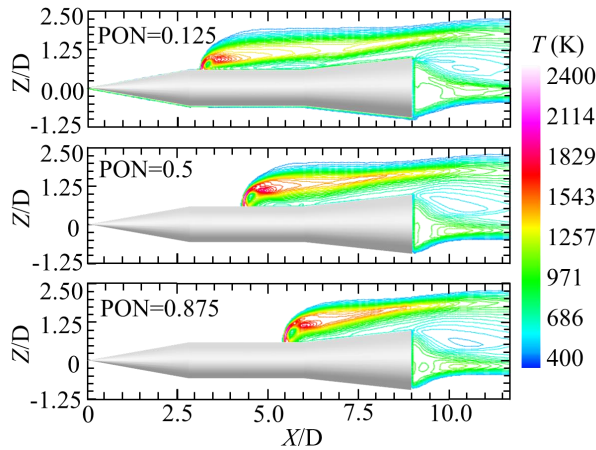


图5 不同喷嘴位置下温度分布云图
Fig.5 Contours of temperature at different position of nozzle

3.1.3 射流压比对流场特性的影响

文中射流压比 (Pressure Ratio, PR) 定义为 $PR=P_j/P_\infty$, P_j 与 P_∞ 分别表示射流在喷嘴截面的压强及来流压强。为了探究射流压比对侧喷射流流场的作用, 在图 6 中分别给出了 $PR=10$ 、 60 和 110 三个射流压比下的流场温度分布云图。与 $PR=60$ 相比, $PR=10$ 时马赫盘减小, 射流被压缩到一个细长形状的有限区域内, 高温区域集中在弹体上方且高温面积减小。 $PR=110$ 时马赫盘增大, 射流向上扩张且高温面积增大。

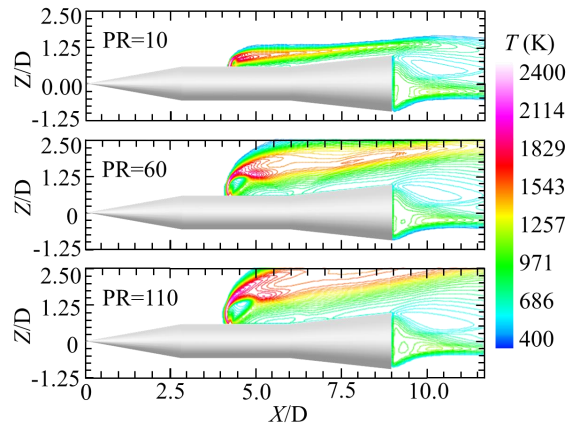


图 6 不同射流压比下温度分布云图
Fig.6 Contours of temperature at different jet injection pressure ratio

3.2 喷口参数对飞行器红外辐射的影响

3.2.1 喷射角对飞行器红外辐射的影响

本节着重分析弹体在不同喷射角下的总辐射特性。图 7 为高超声速弹体在侧视观测角度下 $2\sim 6\ \mu\text{m}$ 范围内的总辐射光谱。目标总辐射光谱存在 $2.7\ \mu\text{m}$ (H_2O) 和 $4.3\ \mu\text{m}$ (CO_2) 两个特征峰值，由此可知弹体总辐射主要来自于侧喷射流。飞行器辐射强度随喷射角由负转正而增大，对比 $\text{AOI}=0^\circ$ ， $\text{AOI}=-15^\circ$ 时辐射峰值增强约 21.2%， $\text{AOI}=15^\circ$ 时辐射峰值降低约 25.4%。因此喷射角变化对高超声速弹体总红外辐射影响较大。除此之外， $H=50\ \text{km}$ 下光谱辐射强度随喷射角的变化规律与 $H=20\ \text{km}$ 相似，但数值差异较大，前者近似为后者的 5 倍。这是由于 $H=50\ \text{km}$ 下大气压强较低，射流极度膨胀导致高温面积增大。

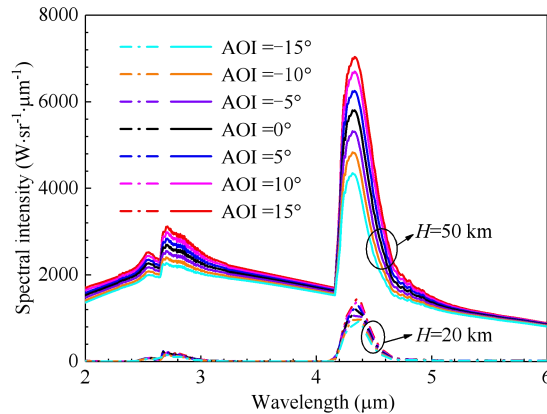


图 7 不同喷射角下的总辐射光谱曲线
Fig.7 Spectrum of different angles of injection

3.2.2 喷口位置对飞行器红外辐射的影响

高超声速弹体在侧视观测角度下 $2\sim 6\ \mu\text{m}$ 范围内的总辐射光谱随喷口位置的变化如图 8 所示。喷口位置向右移动时，光谱辐射强度减小，对比 $\text{PON}=0.125$ ， $\text{PON}=0.875$ 时辐射峰值降低约 14.7%。特别地，当 PON 由 0.25 增大至 0.375 时，辐射强度峰值急剧降低，后者约为前者的 91.5%。这是由于喷口位置靠近头部时，侧喷射流与头部激波产生

剧烈交互作用，导致射流复燃加剧，温度升高进而辐射强度增大。因此，当 PON 在 0.125-0.375 范围内时，喷口位置变化对高超声速弹体总红外辐射影响较大。除此之外， $H=50\text{ km}$ 下光谱辐射强度随喷射角的变化规律与 $H=20\text{ km}$ 相似，但数值差异较大，前者近似为后者的 3 倍。

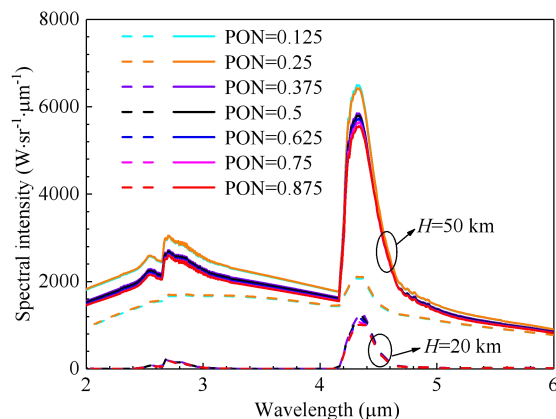


图 8 不同喷口位置下的总辐射光谱曲线
Fig.8 Spectrum of different position of nozzle

3.2.3 射流压比对飞行器红外辐射的影响

高超声速弹体在侧视观测角度下 2~6 μm 范围内的总辐射光谱随射流压比的变化如图 9 所示。光谱辐射强度随射流压比的增大而增大， $\text{PR}=130$ 时辐射峰值约为 $\text{PR}=10$ 的 17.5 倍。 $H=50\text{ km}$ 时光谱辐射强度随射流压比的变化规律与 $H=20\text{ km}$ 相似，但数值差异较大，后者近似为前者的 33 倍。这是由于 $H=50\text{ km}$ 时大气压强较低，同压比下射流压强较小，膨胀程度较弱。

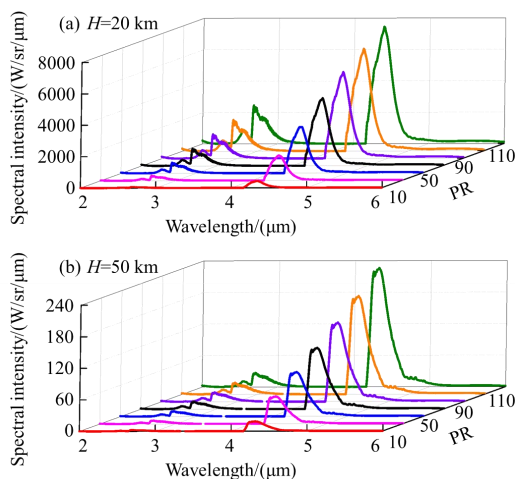


图 9 不同射流压比下的总辐射光谱曲线
Fig.9 Spectrum of different jet injection pressure ratio

4 结论

本文数值研究了姿控发动机喷口参数对高超声速拦截弹红外辐射特性的影响。以典

型锥-柱-裙型弹体为研究对象, 分析了 $H=20\text{ km}$ 和 $H=50\text{ km}$ 典型高度下喷射角、喷口位置及射流压比对目标流场参数和红外辐射特性的影响, 包含流场温度和光谱辐射强度。研究表明:

- (1) 喷射角通过影响侧喷射流与来流交互作用程度来改变射流温度分布进而影响辐射强度; 且 $\text{AOI}=15^\circ$ 较 $\text{AOI}=-15^\circ$ 辐射峰值增大约 52.7%, 辐射峰值增长率约为 $2\text{ W}/(\text{sr}\cdot\mu\text{m}\cdot^\circ)$ 。 $H=50\text{ km}$ 时光谱辐射强度近似为 $H=20\text{ km}$ 的 4 倍。
- (2) 喷口位置通过影响侧喷射流与头部激波交互作用程度来改变射流温度进而影响辐射强度; 当 PON 由 0.25 增大至 0.375 时, 辐射强度峰值急剧降低, $\text{PON}=0.875$ 时辐射峰值较 $\text{PON}=0.125$ 降低约 14.7%。
- (3) 射流压比通过影响射流膨胀程度来改变侧喷射流的形态, 从而影响辐射强度; 光谱辐射强度随射流压比的增大而增大, $\text{PR}=130$ 时辐射峰值约为 $\text{PR}=10$ 的 17.5 倍, 辐射峰值增长率约为 $14\text{ W}/(\text{sr}\cdot\mu\text{m})$ 。

参考文献:

- [1] Doman D. B., Gamble B. J., Ngo A. D. Quantized control allocation of reaction control jets and aerodynamic control surfaces [J]. Journal of Guidance, Control, and Dynamics, 2009, 32(1): 13-24.
- [2] Xu B., Shi Z., Sun F., et al. Barrier Lyapunov Function Based Learning Control of Hypersonic Flight Vehicle With AOA Constraint and Actuator Faults[J]. IEEE Transactions on Cybernetics, 49(3): 2018, 1047-1057.
- [3] Atwell M. J., Hurlbert E. A., Melcher J., et al. Pressure-Fed LOX/LCH4 Reaction Control System for Spacecraft: Transient Modeling and Thermal Vacuum Hotfire Test Results[C]. 53rd AIAA/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, 10-12 July 2017, Atlanta, GA.
- [4] Schoenenberger M., Rhode M., Paulson J., et al. Characterization of aerodynamic interactions with the Mars science laboratory reaction control system using computation and experiment[C]. Proceedings of the 51st AIAA Aerospace Sciences Meeting including the New Horizons Forum and Aerospace Exposition, 7-10 January 2013, Grapevine, Texas.
- [5] Bierig A., Lorenz S., Spangenberg H. Development of the aerodynamic control system for the hypersonic flight experiment SHEFEX II [J]. Stuttgart, Germany, 2013, 12(2): 27-36.
- [6] Buck G., Watkins A., Danehy P., et al. Experimental measurement of RCS jet interaction effects on a capsule entry vehicle[C]. Proceedings of the 46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 7-10 January 2008, Reno, Nevada.
- [7] Zhuang H., Ding D., Chen H., et al. Effectiveness of Reaction Control System in Hypersonic Rarefied Reactive Flow [J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 2021, 1-11.
- [8] Krakow B., Babrov Harold J., Maclay G., Jordan, et al. Use of the Curtis-Godson Approximation in Calculations of Radiant Heating by Inhomogeneous Hot Gases[J]. Applied optics, 1966, 5(11): 1791-1800.
- [9] Ludwig C B, Malkmus W, Reardon J E, et al. Handbook of infrared radiation from combustion gases[R]. NASA, 1973.

- [10] Sparrow E. M., Radiation heat transfer[M]. Routledge, 2018.
- [11] Gnemmi P, Gruhn P, Leplat M, et al. Computation validation on lateral jet interactions at supersonic speeds[J]. International Journal of Engineering Systems Modelling and Simulation 47, 2013, 5(1-3): 68-83.
- [12] Avital G, Cohen Y, Gamss L, et al. Experimental and computational study of infrared emission from underexpanded rocket exhaust plumes[J]. Journal of thermophysics and heat transfer, 2001, 15(4): 377-383.

内置三维结构的壁载纤维素酶微反应器内 传递及转化特性

林凯^{1,2}, 费娉婷^{1,2}, 夏晔^{1,2}, 黄云^{1,2}, 朱贤青^{1,2}, 朱恂^{1,2}, 廖强^{1,2,*}

(1.低品位能源利用及系统教育部重点实验室, 重庆 400030;

2.重庆大学工程热物理研究所, 重庆 400030)

(*Tel: 023-65102479, Email: lqzx@cqu.edu.cn)

摘要: 内置三维结构的壁载纤维素酶微反应器能够高效转化纤维二糖制备葡萄糖, 以供发酵制取生物燃料。在底物浓度 50 g L^{-1} , 流量 0.2 min mL^{-1} 的条件下, 内置长方体结构的微反应器 10 分钟的葡萄糖得率高达 97.8%。基于上述过程构建了耦合流体流动、物质传递、酶催化反应的数学模型, 发现三棱柱结构对葡萄糖得率及表面生产率的提升最大, 长方体结构使微反应器在单位压降下获得最高的葡萄糖产量, 选择合适的长方体尺寸并减小结构间距可以有效提升葡萄糖得率。

关键词: 微反应器; 纤维素酶; 三维结构; 物质传递; 酶解糖化

0 前言

木质纤维素类生物质作为一种储量巨大、分布广泛的可再生资源, 其高效转化制备清洁高效的生物燃料有望成为推动碳达峰、碳中和的重要驱动力^[1,2]。其中, 纤维素作为木质纤维素的主要组分 (30~50%), 可以在纤维素酶的催化下制备可供后续发酵制取生物燃料的葡萄糖^[3]。但酶解糖化过程的高酶消耗量增加了生产成本, 生物质浆液与纤维素酶之间的混合差、批次反应器存在产物抑制等现象仍然使得该过程仍然面临转化效率低、时间长等问题^[4,5]。而微反应器具有比表面积大、径向传质距离短等的优势, 在生化转化方面具有巨大的应用潜力^[6,7]。构建壁载酶微反应器既可以实现酶的重复利用降低生产成本, 又可以通过连续流形式缓解产物, 有望成为实现纤维素酶解糖化的有效工具^[8,9]。

Lin 等^[6]构建了壁载纤维素酶的毛细管微反应器用于羧甲基纤维素的转化, 16 小时内葡萄糖产量达到 169.9 mg g^{-1} , 周转频率相较磁性纳米颗粒体系提升了 97.2%, 表明微反应器是酶催化转化制备葡萄糖的有效工具。为了进一步增大毛细管微反应器的比表面积与酶负载量, Liu 等^[10]采用溶胶-凝胶法在毛细管内构筑了二氧化硅纳米柱, 有效提升了蛋白质的消化效率。Zhu 等^[11]对具有沟槽结构的微反应器内异槲皮苷的酶催化合成过程进行了实验及模拟研究, 发现三角形沟槽的设置使得微反应器的泊肃叶数和努塞尔数提升了 20.61% 和 29.63%, 表明沟槽结构的设置强化了微反应器内的传热传质。Zhang

等^[12]通过数值模拟研究发现仿绒毛及褶皱的壁面结构能够有效促进仿肠道反应器内的物质混合，混合时间较无结构时减少了 3 倍。但目前，针对纤维素及其模型化合物转化的内置三维结构的壁载酶微反应器系统尚未建立，三维结构对微反应器内酶催化过程传递及转化的影响机制尚不清晰，缺少选取结构参数的依据，无法为高效壁载酶微反应器的开发设计提供指导。

本文以内置三维结构的壁载纤维素酶微反应器内纤维二糖的转化为研究对象，进行了实验及模拟研究。首先构建了内置长方体结构的微反应器并实现了纤维素酶的高效固定化。测定了游离及固定化纤维素酶的最适运行条件，并在连续流条件下探究了纤维素模型化合物纤维二糖的转化效果。针对上述转化过程，构建了耦合流体流动、物质传递及酶催化反应的数学模型，探究了三维结构底面形状、大小、间距等微反应器结构参数及底物浓度、流量等运行参数对微反应器内传递及转化的影响规律，旨在为内置三维结构的高效微反应器的开发与设计提供指导。

1 模型及方法

1.1 实验系统及材料

如图 1a 所示，采用硅胶（Silica gel）和聚丙烯酸甲酯（PMMA）来组装内置长方体结构的微反应器。长度为 8 cm，宽度为 4 cm，高度 6 mm 且中心处具有一个边长为 2 cm 的六边形空腔的 PMMA 板与上下两层硅胶层共同组成微反应器腔室。其中下层硅胶层为长度 8 cm，宽度 4 cm，厚度为 2.5 mm 的薄膜，且中心 2 cm×2 cm 处均匀排列有 30 个长方体（2 mm×1 mm×5 mm）结构。硅胶层外表面添加厚度为 2 mm 的 PMMA 板以确保微反应器密封。基于多巴胺及聚乙烯亚胺辅助共沉积法在内置长方体结构的微反应器内固定化纤维素酶^[6]。微反应器上表面具有溶液进出口，反应物可通过注射泵连续进入微反应器内进行催化反应，尾部设置收集装置用于产物收集（图 1b）。产物浓度通过高效液相色谱测定。

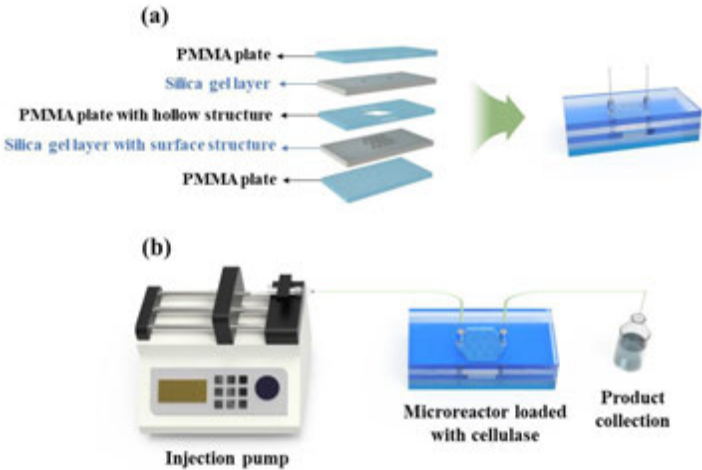


图 1 （a）内置三维结构的微反应器的组装示意图；（b）内置三维结构的壁载酶微反应器连续转化纤维二糖的系统示意图

多巴胺、聚乙烯亚胺、柠檬酸、柠檬酸钠、纤维二糖、葡萄糖均购买自上海阿拉丁生化科技有限公司，纤维素酶（Cellic CTec3）购买自美国 Sigma-Aldrich 公司。

1.2 壁载纤维素酶微反应器内纤维二糖转化特性

研究了不同温度（40~60℃）及 pH（4.0~6.0）条件下游离及固定化纤维素酶的催化活性，其中最适条件下的活性定义为 100%。研究了不同流量（0.2~1.0 mL min⁻¹）对葡萄糖得率及葡萄糖生产速率的影响规律，并在连续运行条件下探究了壁载纤维素酶微反应器的运行稳定性。

1.3 内置三维结构的壁载酶微反应器内传递及转化过程数值模拟

1.3.1 数学及物理模型

模型计算域（图 2）根据微反应器内实际流动区域确定，纤维二糖溶液连续流入壁载纤维素酶的微反应器内发生催化反应。微反应器内的传递及转化过程进行的简化如下：1）微通道内为稳态层流流动，壁面处液体无滑移；2）液相径向速度分量为零；3）壁载酶催化层视为光滑表面，催化活性一致；4）不考虑底物与产物在壁面的吸脱附过程。

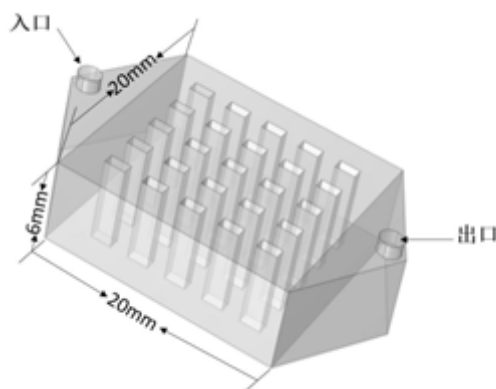


图 2 数值模型计算域

在主流区部分，采用 N-S 方程和连续性方程求解流体流动：

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V} \cdot \nabla) \mathbf{V} = \rho \mathbf{g} - \frac{1}{\rho} \nabla p + \frac{\mu}{\rho} \nabla^2 \mathbf{V} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{V}) = 0 \quad (2)$$

在主流区部分，基于组分守恒方程求解物质传递：

$$\mathbf{V} \cdot \nabla C_i = \nabla \cdot (D_i \cdot \nabla C_i) + R_i \quad (3)$$

其中， ρ 、 μ 、 \mathbf{V} 分别为流体的密度、动力粘度和速度， C_i 为物质的浓度， D_i 为物质在水中的扩散系数， R_i 为物质的反应速率。

基于 Michaelis-Menten 方程测定了酶催化过程的动力学参数：

$$r = \frac{kEC}{K_m + C} \quad (4)$$

其中， C 、 E 分别为底物和酶的浓度， K_m 为米氏常数， k 为反应速率常数。

1.3.2 边界条件

微反应器催化反应段进口设置纤维二糖溶液的流量为定值，出口为压力边界条件且等于一个标准大气压，其余壁面满足速度无滑移边界条件。设置纤维二糖溶液的进口浓度为定值，出口浓度充分发展，其余壁面物质通量为零。

1.3.3 模型及运行参数

壁载纤维素酶微反应器的模型及运行参数如表 1 所示。在保证三维结构体积相同的情况下，选取了等边三角形、圆形、正方形，六边形等不同底面形状用于数值模拟，其中圆形的半径为 1 mm。

表 1 模型及运行参数

符号意义及单位	数值
纤维二糖的扩散系数 $D_1/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$8.6 \times 10^{-9} [13]$
葡萄糖扩散系数 $D_2/\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	$1.71 \times 10^{-9} [13]$
米氏常数 $K_m/\text{g L}^{-1}$	66.67 [14]
最大反应速率 $V_{\max}/\text{mol}(\text{m}^3 \text{ s}^{-1})$	$7.31 \times 10^{-5} [14]$
反应速率常数 k/s^{-1}	7.9 [14]

1.3.4 网格无关性及模型验证

选用自由四面体网格进行网格划分，当网格数从 22 万增加至 34 万时，计算得到的葡萄糖产量的差异仅为 0.2%。综合考虑计算量和计算精确度，选用网格数为 22 万的网格进行内置三维结构的微反应器的模拟计算。为验证上述模型的有效性，将模拟结果与实验数据进行了对比，如图 3 所示。

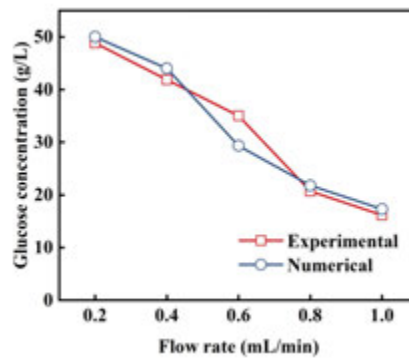


图 3 不同流量条件下内置长方体三维结构的壁载纤维素酶微反应器内的葡萄糖生成情况
模拟中所采用的动力学参数通过米氏方程拟合得到，其中米氏常数 K_m 为 862.2 g L^{-1} ，

反应速率常数 k 为 22.42 s^{-1} ，壁载酶负载量 E 为 0.2 g m^{-2} 。模型预测的葡萄糖浓度随流量的变化趋势与实验结果相同，平均相对误差为 7.2%，表明本模型可以用于模拟内置三维结构的壁载酶微反应器内的纤维二糖转化过程。流量为 0.2 mL min^{-1} 时，10 分钟的停留时间使得纤维二糖接近完全转化（98.7%），改变三维结构排布对转化率的影响有限。为了更好地揭示三维结构设置对传递及转化的影响规律，基于文献^[14]选取了动力学参数用于后续的模拟研究，使得底物转化率停留在较低范围内。

1.4 内置三维结构的壁载酶微反应器内纤维二糖转化过程评价指标

1.4.1 表面生产率

三维结构的设置在增加酶负载量的同时也能强化微反应器内的物质传递，为了揭示传递强化对纤维二糖转化的影响，提出了葡萄糖表面生产率作为评价指标。

$$Area \text{ productivity} = \frac{C_{g,out} \times Q}{S} \quad (5)$$

其中， $C_{g,out}$ 为出口处的葡萄糖浓度（ g L^{-1} ）， Q 为流量（ L min^{-1} ）， S 为微反应器的酶负载面积（ m^2 ）。

1.4.2 性能参数

三维结构的设置在提升催化性能的同时也会造成微反应器内压降的升高，在增加系统能耗的同时也可能对壁面固定化酶的活性产生负面影响。因此，提出以单位压降、单位时间内葡萄糖产量作为微反应器的性能参数。

$$E_{GP} = \frac{C_{g,out} \times Q}{\Delta P} \quad (6)$$

其中， $C_{g,out}$ 为出口处的葡萄糖浓度（ g L^{-1} ）， Q 为流量（ L min^{-1} ）， ΔP 为微反应器内的压降（Pa）。

2 结果与讨论

2.1 内置长方体结构的壁载酶微反应器内纤维二糖转化特性

基于聚乙烯亚胺辅助多巴胺共沉积法实现了纤维素酶的高效固定化。如图 4a 所示，随着反应温度的增加，游离和固定化纤维素酶的相对活性均先升高后下降。这是因为温度升高使得反应体系内的活化分子数量增加，提升了酶促反应速率。但过高的反应温度会造成蛋白结构变性，从而降低酶活性。游离酶在 50°C 条件下具有最高的活性，而固定化酶在 55°C 活性最佳。这是因为纤维素酶固定化过程增加了酶的稳定性，使其能够在极端条件下更好地保留蛋白结构^[15]。在 60°C 条件下，固定化酶的活性保留程度为 78.5%，较游离酶提升了 18.4%。同时，如图 4b 所示，在 pH 值 4.0~6.0 的范围内，纤维素酶的相对活性先升高后降低。游离与固定化纤维素酶的最适 pH 条件均为 5.0，但固定化酶在 pH 值为 4.0~6.0 范围内的活性保留程度均高于游离酶，这可能是由于固定化过程造成了酶催化层周围微环境的变化^[16]。在 pH 值为 4.0 的条件下，固定化酶的活性保留程度高达 92.7%，较游离酶提升了 18.1%。更宽的温度及 pH 适用范围有利于固定化酶微

反应器的实际应用。

基于 pH 为 5.0、温度为 55°C 的最适运行条件，在连续流条件下研究了内置长方体结构的壁载酶微反应器对 50 g L⁻¹ 纤维二糖的转化性能。如图 4c 所示，随着流量从 0.2 mL min⁻¹ 增加至 1.0 mL min⁻¹，葡萄糖浓度从 48.9 g L⁻¹ 迅速下降至 16.1 g L⁻¹，对应的葡萄糖得率分别为 97.8%与 32.2%。这主要是由于停留时间的缩短，部分纤维二糖未能与固定化纤维素酶有效结合反应就被带出反应器。而随着流量从 0.2 mL min⁻¹ 增加至 0.6 mL min⁻¹，葡萄糖生产速率从 0.59 g h⁻¹ 上升至 1.26 g h⁻¹。这是由于流量增加强化了底物的传输，使其能够更好地与纤维素酶结合并反应。但随着流量增加至 0.8 mL min⁻¹ 时，葡萄糖生产速率下降至 0.99 g h⁻¹，这可能是长方体结构的设置使得高流量下流体剪切力较大，对固定化酶结构造成一定程度的破坏，从而降低了催化活性^[7]。而进一步增加流量至 1.0 mL min⁻¹ 时，葡萄糖生产速率基本维持不变（0.96 g h⁻¹）。这说明由于固定化过程对酶结构稳定性的增强，使得进一步的流量增加并不会继续降低酶的催化活性，同时，酶解过程逐渐由传质受限转向反应动力学受限，继续增加流量对葡萄糖生产速率的强化效果有限。

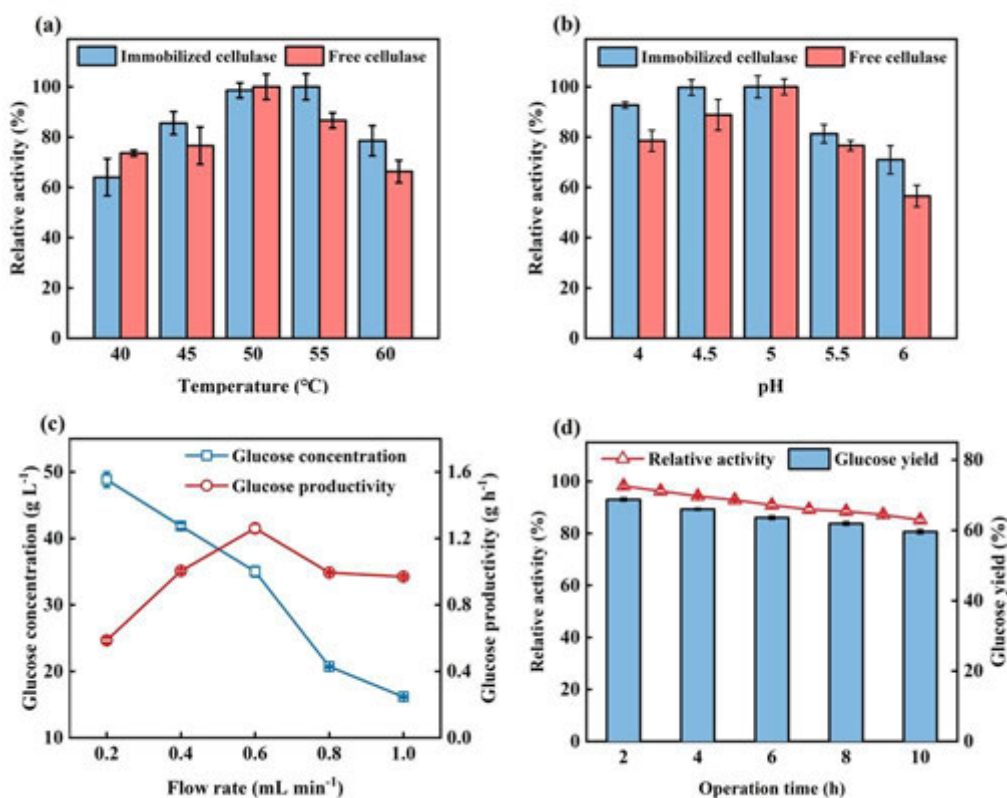


图4 (a) 温度及 (b) pH 对游离及固定化纤维素酶活性的影响；(c) 50 g L⁻¹ 纤维二糖溶液在不同流量下的转化效果；(d) 0.6 mL min⁻¹ 流量下微反应器的连续运行稳定性

在 0.6 mL min⁻¹ 的连续运行条件下，酶的活性保留程度随着运行时间的增加而降低。

这可能是由于流动剪切力造成的酶失活或脱落，使得运行 10 h 之后的活性保留程度下降为 85.1%，但对应的 3.33 分钟停留时间内的葡萄糖得率仍高达 59.6%（图 4d），表明内置长方体结构的微反应器是实现纤维二糖转化的有效工具。但三维结构的设置对传递及转化的影响规律尚不清晰，缺少设计三维结构的评价指标。因此在后续的研究中采用数值模拟的方式研究了不同三维结构底面形状、大小、间距、边长比例对传递及转化的影响规律，从而为壁载酶微反应器的高效设计与开发提供指导。

2.2 三维结构底面形状对微反应器内传递及转化的影响

三维结构底面形状对壁载酶微反应器内葡萄糖表面生产率的影响如图 5 所示。随着流量增大，内置三维结构和表面平滑的微反应器内的葡萄糖表面生产率持续增加并趋于平缓。如图 5a 所示，以表面平滑的微反应器为例，当底物浓度为 20 g L^{-1} 、流量为 0.2 mL min^{-1} 时，葡萄糖表面生产率为 $23.4 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。当流量升高到 0.6 mL min^{-1} 时，其表面生产率提升了 27.3%，达 $29.8 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。而进一步增加流量到 1.0 mL min^{-1} 时，表面生产率的提升率仅为 9.4%。这是因为随着流量增加，酶解过程逐渐由传质受限转向反应动力学受限，传质强化对于纤维二糖转化的提升率有限。

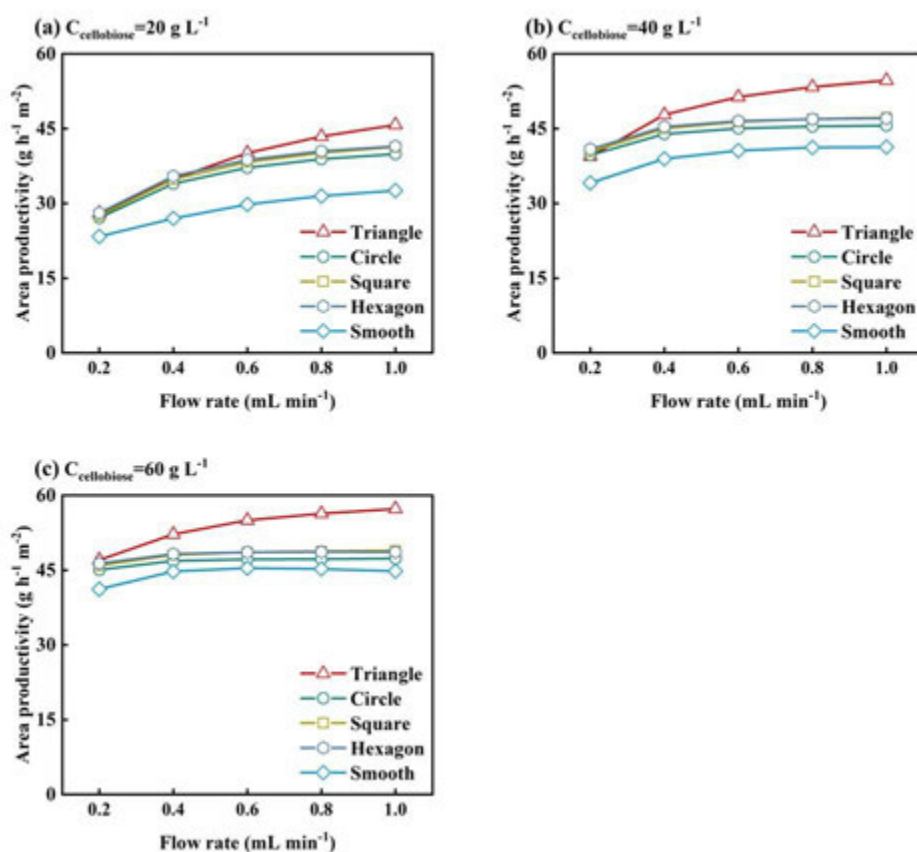


图 5 流量和纤维二糖浓度对内置不同形状三维结构的壁载酶微反应器内葡萄糖表面生产率的影响：

(a) 20 g L^{-1} ; (b) 40 g L^{-1} ; (c) 60 g L^{-1}

对于内置三棱柱结构的壁载酶微反应器, 流量为 0.2 mL min^{-1} 时, 葡萄糖的表面生产率为 $28.0 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, 相较于表面平滑的微反应器提升了 19.7%。流量增加至 1.0 mL min^{-1} 时, 表面生产率为增加至 $45.8 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, 相较于表面平滑的微反应器提升了 39.9%。由此可以看出, 三维结构在高流量下对葡萄糖表面生产率的提升效果显著高于低流量, 这是因为高流量下结构设置所带来的扰动作用更强。如图 5b 所示, 当底物浓度增加到 40 g L^{-1} 时, 在流量为 0.2 mL min^{-1} 的条件下, 具有三棱柱结构的微反应器内的葡萄糖表面生产率达 $39.4 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, 相较于底物浓度为 20 g L^{-1} 时增加了 40.7%。这主要是由于高浓度的底物供给增加了纤维二糖转化过程的本征反应速率, 从而使得反应体系的表面生产率大幅提升。但当底物浓度进一步增加至 60 g L^{-1} 时 (图 5c), 葡萄糖表面生产率仅提升了 19.2%, 达 $47.0 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。这是由于壁面固定化酶催化位点的数量有限, 持续增加底物浓度并不能有效促进纤维二糖与纤维素酶之间的有效结合。三维结构的设置在增加微反应器内酶负载量的同时也强化了物质传递, 其中三棱柱结构对葡萄糖生产的强化效果最佳。当底物浓度为 20 g L^{-1} 、流量为 1.0 mL min^{-1} 时, 内置三棱柱结构的微反应器的表面生产率为 $45.8 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, 而内置圆柱体结构的微反应器的表面生产率最低, 为 $39.9 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, 但仍比表面平滑的微反应器提升了 22.4%。

三维结构底面形状对壁载酶微反应器内葡萄糖得率的影响如图 6 所示, 随着流量增大, 内置三维结构和表面平滑的微反应器内的葡萄糖得率持续降低并趋于平缓。如图 6a 所示, 以表面平滑的微反应器为例, 当底物浓度为 20 g L^{-1} 、流量为 0.2 mL min^{-1} 时, 葡萄糖得率为 27.9%。当流量增加至 0.4 mL min^{-1} 时, 葡萄糖得率迅速降低至 16.1%。这是因为流量的增加大幅缩短了纤维二糖在微反应器内的停留时间, 造成葡萄糖产量的下降。进一步增加流量的过程中, 葡萄糖得率的下降趋势逐渐平缓, 这是由于流量增加强化了微反应器内的物质传递, 促进了主流区流体与壁面固定化纤维素酶之间的结合与转化, 从而削弱了停留时间对葡萄糖得率的影响。

对于内置三棱柱结构的壁载酶微反应器, 流量为 0.2 mL min^{-1} 时, 葡萄糖得率为 57.0%, 为表面平滑的微反应器的 2.03 倍。流量增加至 1.0 mL min^{-1} 时, 葡萄糖得率为 18.9%, 为表面平滑的微反应器的 2.43 倍。由此可以看出, 三维结构在高流量下对葡萄糖得率的提升效果显著高于低流量, 这是因为高流量下结构设置所带来的扰动作用更强。如图 6b 所示, 当底物浓度增加到 40 g L^{-1} 时, 在流量为 0.2 mL min^{-1} 的条件下, 葡萄糖得率为 40.1%, 相较于底物浓度为 20 g L^{-1} 时降低了 29.7%。而底物浓度进一步增加至 60 g L^{-1} 时 (图 6c), 葡萄糖得率仅为 31.9%。这是由于壁面固定化酶催化位点的数量有限, 持续增加底物浓度并不能有效促进纤维二糖与纤维素酶之间的有效结合。在相同的停留时间内, 过量底物无法被催化而被直接带出微反应器, 从而造成葡萄糖得率降低。

对于内置三维结构的微反应器, 三棱柱结构对葡萄糖生产的强化效果最佳。当底物浓度为 20 g L^{-1} 、流量为 1.0 mL min^{-1} 时, 内置三棱柱结构的微反应器的葡萄糖得率为 18.9%, 而内置圆柱体结构的微反应器的葡萄糖得率最低, 为 14.5%, 但仍比表面平滑的微反应器提升了 85.9%。一方面, 三维结构的设置增加了微反应器的比表面积及酶负载量, 提升了纤维二糖的降解速率。另一方面, 三维结构的设置强化了微反应器主体溶液

与壁面固定化纤维素酶之间的物质传递,二者协同增强壁载酶微反应器内的葡萄糖生产。

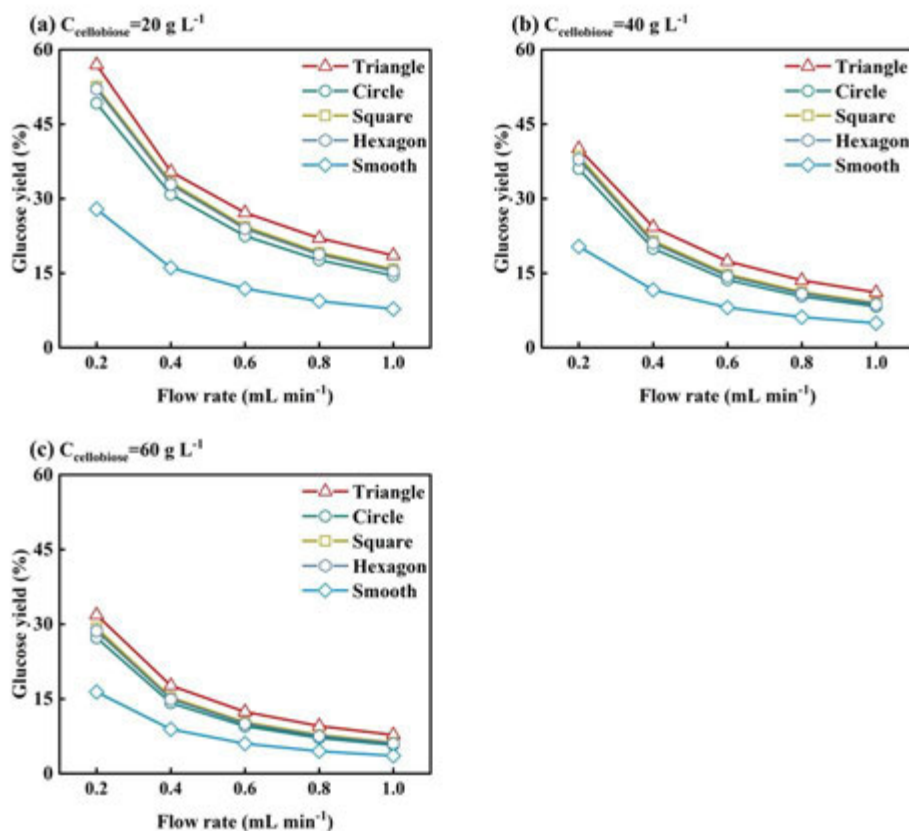


图6 流量和纤维二糖浓度对内置不同形状三维结构的壁载酶微反应器内葡萄糖得率的影响:

(a) 20 g L^{-1} ; (b) 40 g L^{-1} ; (c) 60 g L^{-1}

然而三维结构的设置往往造成压降的升高,影响微反应器的实际应用效果。如图7a所示,对于表面平滑的微反应器,当流量由 0.2 mL min^{-1} 增加至 1.0 mL min^{-1} ,单位长度的压降从 0.26 Pa m^{-1} 增至 1.37 Pa m^{-1} 。具有不同形状三维结构的微反应器也表现出类似的变化趋势,其中具有三棱柱结构的单位长度的压降最大。在 0.2 mL min^{-1} 的流量下,内置三棱柱结构的微反应器的单位长度的压降达 0.44 Pa m^{-1} ,较表面平滑的微反应器提升了69.2%,较内置圆柱结构的微反应器提升了38.4%。在 1.0 mL min^{-1} 的流量下,内置三棱柱结构的微反应器的单位长度压降(2.20 Pa m^{-1})比内置圆柱体结构的微反应器(1.84 Pa m^{-1})提升了19.6%。这表明随着流量的增加,不同形状三维结构对单位长度的压降的影响的差异逐渐减小,但内置三棱柱结构的微反应器内的压降明显高于其它结构。这是由于相较于其它形状的三维结构,三棱柱结构沿着流动方向的表面积更大,相应减小了微反应器内流体的流通截面,增大了流动阻力,从而造成微反应器内压降上升。

为了综合评价内置三维结构的壁载酶微反应器内纤维二糖的转化过程,以单位压降、单位时间内的葡萄糖产量作为评价壁载酶微反应器的性能参数。如图7b所示,当底物浓度为 20 g L^{-1} 时,随着流量增加,微反应器的性能参数逐渐下降并趋于平缓。当流

量为 0.2 mL min^{-1} 时，内具长方体结构的微反应器的性能参数最高，为 $6.07 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ，内具三棱柱结构的微反应器的性能参数最低，为 $5.48 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ，但仍比表面平滑的微反应器分别提升了 21.5%。这是由于三维结构的设置对葡萄糖生产的提升作用强于压降的增加量。当流量增加至 1.0 mL min^{-1} 时，内具长方体结构的微反应器的性能参数仍然最高，为 $1.78 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ，相较于表面平滑的微反应器提升了 49.5%，表明高流量条件下三维结构的设置对性能参数的提升更显著，但不同形状三维结构之间的差异减弱。综合来看，内具长方体结构的微反应器在 $0.2\sim 1.0 \text{ mL min}^{-1}$ 的流量范围内具有最高的性能参数，因此在后续研究中以长方体结构为例，探究结构尺寸、间距及底面长宽比对纤维二糖水解的影响规律。

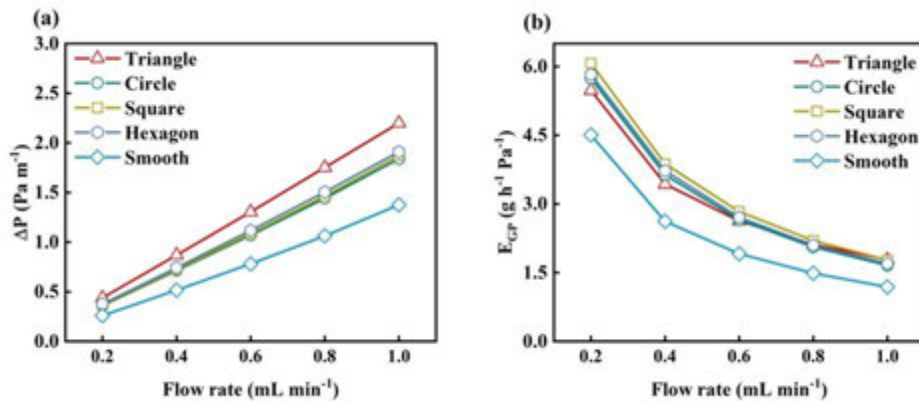


图 7 三维结构形状对 (a) 单位长度的压降及 (b) 性能参数的影响

2.2 长方体结构尺寸对微反应器内传递及转化的影响

以底面为正方形的长方体结构为例，探究了结构尺寸对 20 g L^{-1} 纤维二糖水解的影响规律。如图 8a 所示，在 0.2 mL min^{-1} 的流量下，正方形边长 L 为 1.07 mm 时，葡萄糖表面生产率为 $27.2 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。当边长 L 增加到 2.12 mm 时，表面生产率为 $28.0 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ，相较边长为 1.07 mm 时提升了 3.0%。在 1.0 mL min^{-1} 的流量下，当边长 L 由 1.07 mm 增加到 2.12 mm 时，葡萄糖表面生产率仅从 $41.6 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 略微增加至 $41.9 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ，表明在 $1.07\sim 2.12 \text{ mm}$ 的范围内，边长 L 变化对表面生产率的影响有限。

然而边长 L 的增加能使葡萄糖得率显著增加，如图 8b 所示，在 0.2 mL min^{-1} 的流量下，边长 L 为 1.07 mm 时，葡萄糖得率为 45.0%。当边长 L 增加到 2.12 mm 时，葡萄糖得率提升了 26.2%，达 56.8%。而在 1.0 mL min^{-1} 的流量下，当边长 L 从 1.07 mm 增加至 2.12 mm 时，葡萄糖得率增加了 23.2%。由此可见，随着流量增大，增大结构尺寸对葡萄糖得率的强化效果减弱。这是由于结构尺寸的增大带来的流体流通截面缩小，使得两个相邻结构之间的传递强化可能因其方向相反而被抵消，而这种抵消带来的影响在高流量条件下更加明显。因此，针对不同的三维结构排布选择合适的运行流量至关重要。

如图 8c 所示，随着流量增加，单位长度的压降逐渐增加。在相同流量下，单位长度压降随边长 L 增大而增大。在 0.2 mL min^{-1} 的流量下，当边长 L 由 1.07 mm 增加到 2.12

mm 时，单位长度的压降从 0.32 Pa m^{-1} 增至 0.52 Pa m^{-1} ，而性能参数则从 $6.46 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 减少至 $5.48 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ，降低率为 15.0%（图 8d）。当流量为 1.0 mL min^{-1} 时，当边长 L 为 1.07 mm 时，性能参数为 $1.95 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ，边长增加至 2.12 mm 时，性能参数下降了 17.4%，达 $1.61 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 。这是由于三维结构尺寸的增大造成的压降持续上升，而结构尺寸增大造成相邻结构的间距减小，边长为 2.12 mm 时间距仅为 1.2 mm ，相邻结构之间传质强化被部分抵消，使得葡萄糖生产速率的强化效果减弱，从而造成微反应器性能参数的整体下降。

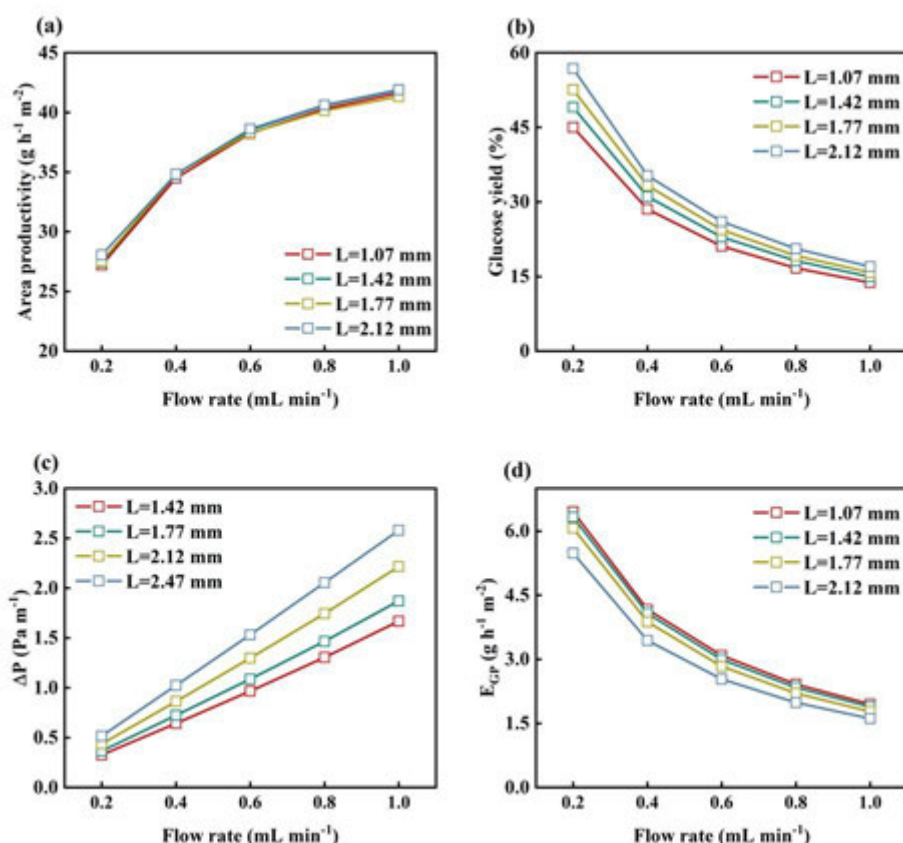


图 8 长方体结构尺寸对 (a) 表面生产率, (b) 葡萄糖得率, (c) 单位长度压降, (d) 性能参数的影响

2.3 长方体结构间距对微反应器内传递及转化的影响

以底面为正方形的长方体结构为例，探究结构间距对 20 g L^{-1} 纤维二糖水解的影响规律。如图 9a 所示，在 0.2 mL min^{-1} 的流量下，表面生产率随长方体结构之间的间距 d 的减小而增大。当间距 d 为 4.0 mm 时，葡萄糖表面生产率为 $26.4 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。当间距 d 减小到 2.5 mm 时，表面生产率提升了 7.5%，达 $28.4 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。在 1.0 mL min^{-1} 的流量下，当间距 D 为 4.0 mm 时，葡萄糖表面生产率为 $40.6 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。当间距 d 减小到 2.5 mm 时，葡萄糖表面生产率为 $45.1 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ，相较间距 d 为 4.0 mm 时提升了 11.1%。这是由于间距的减小强化了主流区纤维二糖与壁面固定化纤维素酶之间的物质传递，提升了纤维二

糖的转化速率，且这种强化效果在高流量条件下更加明显。

如图 9b 所示，葡萄糖得率随着流量的增加而逐渐下降。在相同流量下，葡萄糖得率随着间距 d 的减小而增大。在 0.2 mL min^{-1} 的流量下，当间距 d 为 4.0 mm 时，其葡萄糖得率为 43.0% ，而间距 d 减小至 2.5 mm 时，葡萄糖得率增加了 71.6% ，达 73.8% 。在 1.0 mL min^{-1} 的流量下，当间距 d 为 4.0 mm 时，其葡萄糖得率为 13.2% ，而间距 d 减小至 2.5 mm 时，葡萄糖得率增加了 74.2% ，达 23.0% 。一方面，间距的增加意味着在微反应器内排布了更多数量的三维结构，增加了微反应器内的酶负载量，提升了纤维二糖的转化速率。另一方面，间距的增加强化了主流区流体与壁面固定化纤维素酶之间的物质传递，促进催化反应正向进行。

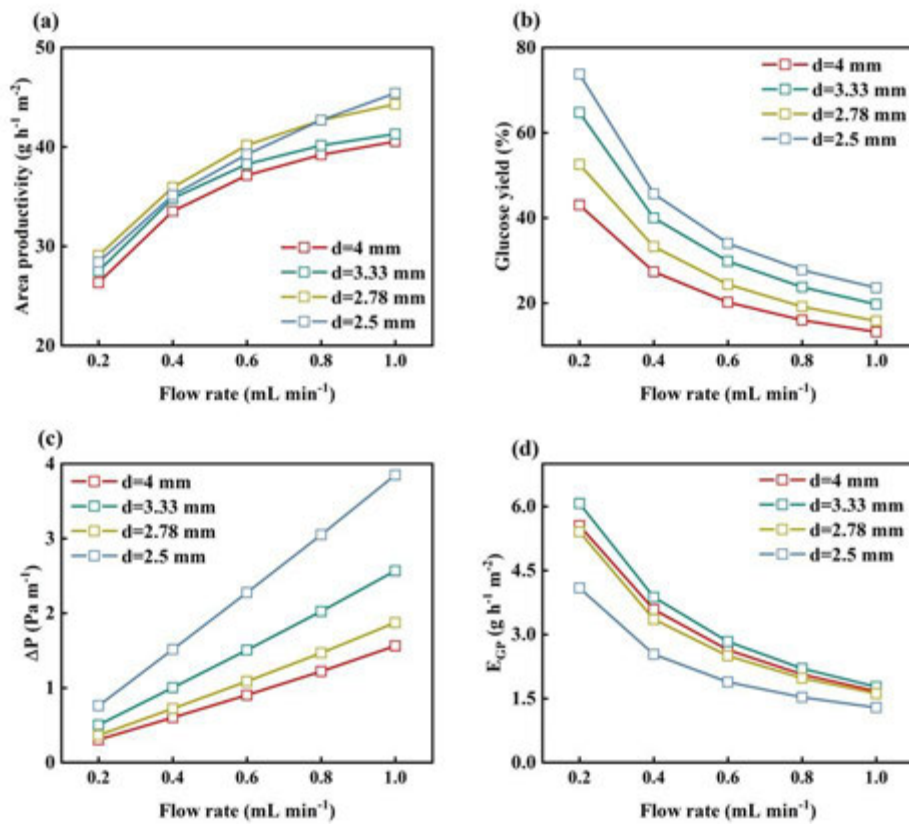


图 9 长方体结构间距对 (a) 表面生产率, (b) 葡萄糖得率, (c) 单位长度压降, (d) 性能参数的影响

如图 9c 所示，随着流量增加，单位长度的压降逐渐增加。在相同流量下，单位长度压降随间距 d 的减小而增大。在 0.2 mL min^{-1} 的流量下，当间距 d 由 4.0 mm 减小到 2.5 mm 时，单位长度的压降从 0.31 Pa m^{-1} 持续增加至 0.76 Pa m^{-1} ，而性能参数则呈现先增大后减小的趋势（图 9d）。当间距 D 为 4.0 mm 时，性能参数为 $5.55 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ，当间距 d 缩小至 3.33 mm 时，性能参数提升了 9.4% ，达 $6.07 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 。这是因为微反应器内更多数量的三维结构排布在增加酶负载量的同时也强化了物质传递。但当间距 d 进一步减小为 2.5 mm 时，性能参数急剧下降至 $4.09 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 。这是由于间距的减小造成流体流动截

面的减小，从而造成了压降的大幅上升，而此时葡萄糖生产速率的提升有限，从而造成微反应器性能参数的整体下降。

2.4 长方体结构边长比例对微反应器内传递及转化的影响

以底面为矩形的长方体结构为例，探究结构间距对 20 g L^{-1} 纤维二糖水解的影响规律，矩形边长比例 R 定义为其径向长度与轴向长度的比值。如图 10a 所示，在 0.2 mL min^{-1} 的流量下，葡萄糖表面生产率随着比例 R 的增大呈现出先增大后减小的趋势。当比例 R 由 $1/3$ 增大至 2 时，表面生产率由 $24.8 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 增加至 $28.6 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。这是由于径向长度的增大有利于结构对流体产生扰动。但当比例 R 进一步增大到 3 时，表面生产率下降了 18.5% ，为 $23.3 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 。这是由于过大的径向长度会急剧降低结构间距，使得流通截面大幅减小，大部分纤维二糖溶液从反应器侧壁面处快速流过，而进入结构阵列中的纤维二糖流速极低，在前两排结构负载酶的催化就以接近完全转化（图 11），使得后侧结构壁载酶无法发挥其催化作用，从而造成整体转化效率的降低。同时，该现象在增加流量的情况下更加显著，当流量为 1.0 mL min^{-1} 时，当比例 R 从 2 增加至 3 时，表面生产率由 $42.9 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ 迅速降低至 $30.9 \text{ g h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ ，下降率为 28.0% 。这是由于流量增加对比例为 3 的阵列排布中产生的葡萄糖的脱除效果有限，还会使得更多未反应的纤维二糖从靠近壁面处直接排出反应器，将流量从 0.8 mL min^{-1} 增加 1.0 mL min^{-1} 并不能增加葡萄糖的表面生产率。

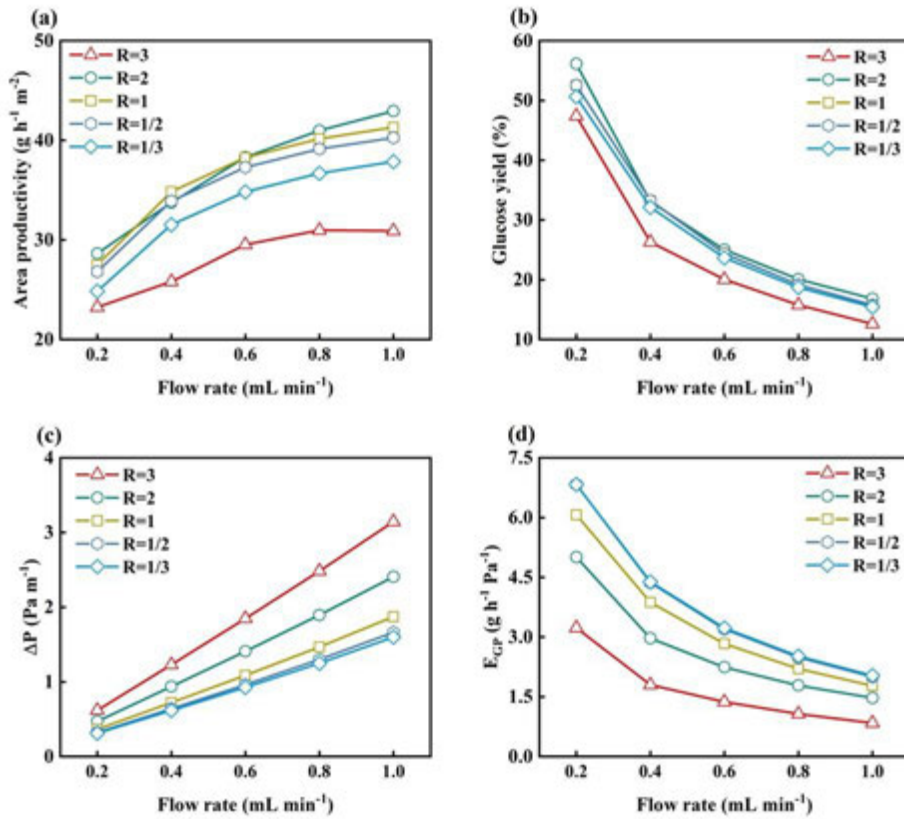


图 10 长方体结构底面矩形比例对 (a) 表面生产率, (b) 葡萄糖得率, (c) 单位长度压降, (d) 性能参数的影响

如图 10b 所示, 在相同流量下, 葡萄糖得率随比例 R 的增大同样呈现出先增大后减小的趋势。当比例 R 由 $1/3$ 增大至 2 时, 葡萄糖得率由 50.6% 增加至 56.1% , 但当比例 R 进一步增大到 3 时, 葡萄糖得率下降至 47.4% 。虽然比例 R 为 3 时的酶负载量略大于 R 为 2 时, 但葡萄糖在结构阵列中的积累仍然抑制了整体转化效果。

如图 10c 所示, 随着流量增加, 单位长度的压降逐渐增加。在相同流量下, 单位长度压降随比例 R 的增大而增大。在 0.2 mL min^{-1} 的流量下, 比例 R 为 $1/3$ 与 $1/2$ 时的压降分别为 0.31 和 0.32 Pa m^{-1} , 而性能参数均为 $6.83 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, 这主要是由于二者在接近的压降下也具有类似的葡萄糖得率。但当比例 R 由 $1/2$ 增加至 3 时, 单位长度的压降从 0.31 Pa m^{-1} 迅速增加至 0.62 Pa m^{-1} , 而性能参数从 $6.83 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 急剧下降至 $3.23 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (图 10d)。这是因为随着比例 R 的增大, 流体的流通截面逐渐减小, 压降持续上升, 且压降增加的程度远大于比例变化带来的葡萄糖产量提升, 因此造成性能参数持续下降。

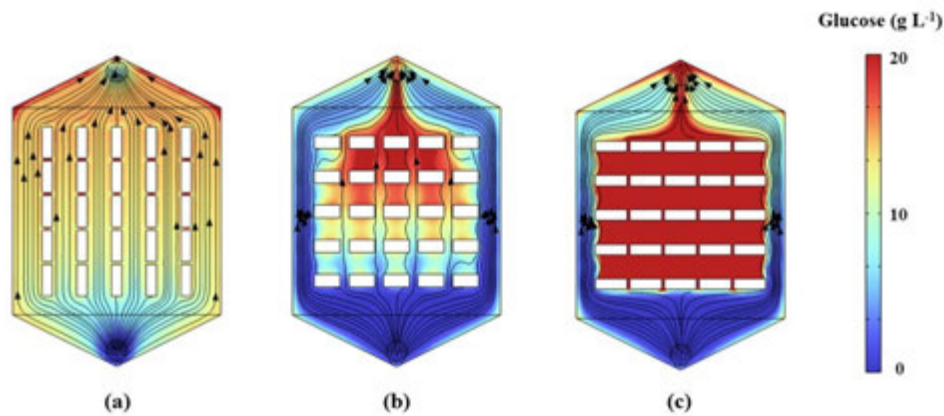


图 11 内置不同长方体结构的壁载酶微反应器高度为 3 mm 截面处的葡萄糖浓度及流线分布: (a) 底面矩形比例 R 为 $1/3$; (b) 底面矩形比例 R 为 2 ; (c) 底面矩形比例 R 为 3

3 结论

本文构建了内置三维结构的壁载纤维素酶微反应器, 实现了纤维二糖到葡萄糖的高效转化。建立了壁载酶微反应器内耦合流动、传质及催化的数学模型, 获得了三维结构对微反应器内传递及转化的影响规律, 提出了衡量三维结构强化传递及转化的评价指标, 主要结论如下:

- 1) 在温度为 55°C 、 pH 为 5.0 、流量为 0.2 mL min^{-1} 的运行参数下, 50 g L^{-1} 的纤维二糖溶液在 10 分钟的停留时间内的转化率高达 97.8% 。
- 2) 在底物浓度 20 g L^{-1} 、 1.0 mL min^{-1} 的流量下, 三棱柱结构的设置使得微反应器内葡萄糖表面生产率及葡萄糖得率分别提升了 39.9% 及 143.0% , 进一步增加底物浓度使得三维结构的强化效果减弱。
- 3) 在底物浓度 20 g L^{-1} 、 0.2 mL min^{-1} 的流量下, 内置长方体结构的微反应器的性能

参数最高，为 $6.07 \text{ g h}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ ，较表面平滑的微反应器提升了 34.5%，有利于实际应用。

4) 随着长方体结构底面矩形的边长比例 R 的增加，葡萄糖得率先增加后减小，过高的长宽比使得流通截面的减小，造成结构阵列中的产物积累，不利于催化反应的高效持续进行。

参考文献

- [1] Babu S, Singh Rathore S, Singh R, et al. Exploring Agricultural Waste Biomass for Energy, Food and Feed Production and Pollution Mitigation: A Review[J], *Bioresource Technology*, 2022, 360: 127566.
- [2] Cheng D, Ngo H H, Guo W, et al. Advanced Strategies for Enhancing Dark Fermentative Biohydrogen Production from Biowaste Towards Sustainable Environment[J], *Bioresource Technology*, 2022, 351: 127045.
- [3] Deng Z, Xia A, Liao Q, et al. Laccase Pretreatment of Wheat Straw: Effects of the Physicochemical Characteristics and the Kinetics of Enzymatic Hydrolysis[J], *Biotechnology for Biofuels*, 2019, 12: 159.
- [4] Ashraf M T, Schmidt J E. Process Simulation and Economic Assessment of Hydrothermal Pretreatment and Enzymatic Hydrolysis of Multi-feedstock Lignocellulose - Separate Vs Combined Processing[J], *Bioresource Technology*, 2018, 249: 835-843.
- [5] Modenbach A A, Nokes S E. Enzymatic Hydrolysis of Biomass at High-Solids Loadings - A Review[J], *Biomass and Bioenergy*, 2013, 56: 526-544.
- [6] Lin K, Xia A, Huang Y, et al. Efficient Production of Sugar via Continuous Enzymatic Hydrolysis in a Microreactor Loaded with Cellulase[J], *Chemical Engineering Journal*, 2022, 445: 136633.
- [7] Lin K, Xia A, Huang Y, et al. How Can Vanillin Improve the Performance of Lignocellulosic Biomass Conversion in an Immobilized Laccase Microreactor System?[J], *Bioresource Technology*, 2023, 374: 128775.
- [8] Valikhani D, Bolivar J M, Viefhues M, et al. A Spring in Performance: Silica Nanosprings Boost Enzyme Immobilization in Microfluidic Channels[J], *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9: 34641-34649.
- [9] Zhu Y, Huang Z, Chen Q, et al. Continuous Artificial Synthesis of Glucose Precursor Using Enzyme-Immobilized Microfluidic Reactors[J], *Nature Communications*, 2019, 10: 4049.
- [10] Liu X, Zhu X, Camara M A, et al. Surface Modification with Highly-Homogeneous Porous Silica Layer for Enzyme Immobilization in Capillary Enzyme Microreactors[J], *Talanta*, 2019, 197: 539-547.
- [11] Zhu C T, Gong A, Zhang F, et al. Enzyme Immobilized on the Surface Geometry Pattern of Groove - typed Microchannel Reactor Enhances Continuous Flow Catalysis[J], *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94: 2569-2579.
- [12] Zhang S, Liang W, Li C, et al. Study on the Effect of Wall Structures and Peristalsis of Bionic Reactor on Mixing[J], *Chemical Engineering Science*, 2023, 267: 118373.
- [13] Li J W, Carr P W. Accuracy of Empirical Correlations for Estimating Diffusion Coefficients in Aqueous Organic Mixtures[J], *Analytical Chemistry*, 1997, 69: 2530-2536.
- [14] Pei J J, Pang Q, Zhao L G, et al. *Thermoanaerobacterium Thermosaccharolyticum*

Beta-Glucosidase: A Glucose-Tolerant Enzyme with High Specific Activity for Cellobiose[J], *Biotechnology for Biofuels*, 2012, 5: 31.

[15] Chao C, Liu J, Wang J, et al. Surface Modification of Halloysite Nanotubes with Dopamine for Enzyme Immobilization[J], *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5: 10559-10564.

[16] Han J, Wang L, Wang Y, et al. Preparation and Characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-NH}_2@4\text{-arm-PEG-NH}_2$, A Novel Magnetic Four-Arm Polymer-Nanoparticle Composite for Cellulase Immobilization[J], *Biochemical Engineering Journal*, 2018, 130: 90-98.

[17] Wang Y, Chen D, Wang G, et al. Immobilization of Cellulase on Styrene/Maleic Anhydride Copolymer Nanoparticles with Improved Stability Against pH Changes[J], *Chemical Engineering Journal*, 2018, 336: 152-159.

模态解析的界面声子透射率的格子动力学方法研究

杨鸿澳, 曹炳阳

(清华大学工程力学系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

(Tel: 10-6279-4531, Email: caoby@tsinghua.edu.cn)

摘要: 本文提出了一种计算模态分辨声子透射率和界面热导的稳健的晶格动力学算法。算法利用线性代数变换和投影梯度下降迭代来保证稳定性。改进后的算法在理想硅/锗界面上显示了与原始晶格动力学算法的一致性, 并在粗糙的硅/锗界面上表现出稳健性。结果揭示了界面上的倏逝波模式和局域效应。通过自下而上地分析声子透射率的统计特征, 提出了一个解耦模型。这项工作为粗糙界面上的模态分辨声子透射率提供了全面的见解, 并为进一步研究界面热导的机理及其与原子结构的关系铺平了道路。

关键词: 界面热导、晶格动力学、声子透射率、硅/锗界面。

0 前言

随着电子器件功率密度的上升和微型化的趋势, 固体之间的界面热阻 (TBR) 在微电子器件的热管理中起着至关重要的作用。TBR 与界面原子结构密切相关, 受到许多因素的影响, 如键合强度^[1]、粗糙度^[2]和缺陷^[3], 这使得 TBR 的预测具有挑战性。作为半导体中的主要热载体, 声子主导着 TBR。在简谐近似下, 声子 TBR 是通过将声子处理为粒子, 计算它们在界面上的透射率来决定的。然而, 界面处声子的模式分辨透射率仍然不明确。迫切需要全面了解声子在界面处的行为。

朗道尔公式提供了界面热导 TBC (TBR 的倒数) 的直观解释, 它通过对每个声子模式对 TBC 的贡献求和来实现^[4]。

$$G = \frac{1}{V} \sum_{q,v} \hbar \omega_{qv} v_{qv,z} \mathcal{T}_{qv} \frac{\partial f}{\partial T}, \#(1)$$

其中, \mathcal{T}_{qv} 是模态分辨的声子能量透射率。然而, 确定任意声子模式的透射率非常困难。一种较为简单但精度较低的方法是将 \mathcal{T} 近似为 ω 的函数, 即 $\mathcal{T} \approx \mathcal{T}(\omega)$, 又称为频谱透射率。在上个世纪, 学者提出了两种连续模型来确定频谱透射率。第一种是声学失配模型 (AMM), 它假设表面的反射和透射是完全镜面的^[5]。第二种模型是扩散失配模型 (DMM), 它假设另一个相反的极端情况, 即所有声子在界面处都是漫反射^[6]。其后提出的大多数方法并没有改变频率依赖的透射率这一传统^[7-9]。了解声子传输对除频率以外的因素的依赖性有助于理解 TBR 的潜在物理机制, 并有助于在热仿真中进行多尺度建模, 计算模态分辨的声子透射率仍然是这方面的主要障碍。

频谱透射率可以通过多种方法获得。原子格林函数（AGF）方法利用界面处的二阶力常数作为输入，在倒空间和频域中计算 TBC^[10]。传统的 AGF 是在简谐近似下发展的，而近期添加了非谐项^[11,12]。另一方面，分子动力学（MD）本质上包含了所有阶次非谐项的影响。在非平衡分子动力学（NEMD）中，可以通过原子热流的傅里叶变换来计算界面热导^[13]。在平衡分子动力学（EMD）中，可以基于涨落耗散定理，通过格林-库伯公式计算界面热导^[14,15]。然而，分子动力学模拟的主要不足之处在于尺寸效应和不能考虑量子效应，因此在低温和低声子占据度时准确度较低。传统 AGF 和 MD 都仅限于计算频率依赖性的声子透射率。近期，AGF 被扩展到计算单声子模式的透射率，这是通过求解界面哈密顿矩阵的特征值系统实现的^[16-19]。该方法首先构造布洛赫矩阵，然后对角化矩阵，并计算具有单位范数的本征值的相位来获得离散的波矢。由于声子波矢是后验的，不能对波矢均匀采样，因此该方法并不利于实际应用。目前，关于模态分辨的声子透射率的研究仍不足。

晶格动力学（LD）（也称散射边界法，SBM）是计算模态分辨声子透射率的一种有效的方法^[4]。虽然它不是最近才提出的，但它尚未发挥其全部潜力。LD 使用和 AGF 相同的输入（二阶力常数），二者被认为是数学等价的^[18]。然而，LD 将边界的相位信息纳入计算中，而 AGF 只利用密度信息，因此 LD 在单模态计算中显示出优越性。LD 的原型在 1978 年由 Lumpkin 等人提出，他们在理论上计算了一维原子链的 TBC^[20]。之后，该方法被应用于三维面心立方晶格^[21]和具有金刚石结构的硅/锗界面^[22]。以上示例可以求得解析解，这是因为它们只考虑了原子间的最近邻相互作用。但是，最近邻项不足以完全描述原子之间的相互作用。因此，不久之后计算方法从解析解过渡到数值解。王等人计算了纳米管连接处声学分支的声子透射率^[23]，其中运动方程被装配成一个超定的线性方程组，随后使用奇异值分解（SVD）方法进行近似求解。此后，该算法未有进一步发展，但已应用于一系列研究课题^[24-26]。由于求解声子透射率涉及到的变量数量较大，数值误差很容易造成结果不稳定，并缺乏能量守恒定律的约束。数值误差的大小与散射模式的数量和系统大小呈正相关，因此在粗糙界面中格外大。这已经成为将 LD 方法应用于真实的粗糙界面的主要障碍。

在这项研究中，我们解决了原始 LD 方法中约束丢失的问题。我们首先使用线性代数变换来减少变量数量，然后应用能量守恒约束，利用投影梯度下降法进行迭代求解。改进后的算法在考虑了漫散射模式的两种粗糙界面上进行测试，并展示出了良好的稳健性。我们的算法准确地捕捉了界面引起的局域效应，揭示了倏逝波模式的存在。采用自下而上的方法，我们基于模态分辨透射率分析了透射率的统计特征，考虑了频率、极角和方位角等影响因素。最后，结果被简化为解耦的表达式，该表达式准确地再现了 TBC。

1 方法

1.1 稳健的晶格动力学算法

我们讨论的系统是两个晶体组成的界面。两侧的晶体周期性地延伸到无穷远，因此有良好定义的声子。界面附近的原子结构可以是任意的，例如理想界面、扩散界面或无定形界面。整个系统沿界面法向被分为三个部分：左侧、中心区域和右侧。在简谐近似

的假设下，我们可以写出*i*原子的运动方程，

$$\sum_j \phi_{ij} \mathbf{u}_j = m_i \frac{d^2 \mathbf{u}_i}{dt^2}, \#(2)$$

其中 ϕ_{ij} 是原子*i*和*j*间的二阶力常数， \mathbf{u}_i 是原子*i*的位移， m_i 是原子*i*的质量。通过在体材料中对原子运动方程进行傅里叶变换，可以得到体材料中的声子特征方程，

$$\mathbf{H}_q \mathbf{s}_{qv} = \omega_{qv}^2 \mathbf{s}_{qv}, \#(3)$$

其中 \mathbf{q} 是声子波矢， v 是声子能带数， \mathbf{H}_q 是 \mathbf{q} 处的哈密顿量， \mathbf{s}_{qv} 是声子特征向量， ω_{qv} 是声子频率。

下一步是确定某一声子模式*l*的透射率。在推导过程中，我们假设入射声子由左侧入射，并在界面被漫散射。每个在漫散射假设下允许的反射和透射声子模式都会被考虑到。如何确定这些允许的模式将在下一节中说明。在此，我们将反射模式表示为 R_j ，透射模式表示为 T_k 。所有的反射和透射模式都是左右两侧的体态声子，假设中心区域足够长，我们可以认为所有局域效应都限制在中心区域内，左侧区域的原子运动由入射波和反射波组成，右侧区域的原子运动由透射波组成。在以上假设下，原子的位移为，

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_i &= \mathbf{s}_l e^{iq_l \cdot \mathbf{r}_i} + \sum_{R_j} A_{R_j} \mathbf{s}_{R_j} e^{iq_{R_j} \cdot \mathbf{r}_i}, \quad \text{若原子 } i \text{ 在左侧区域,} \\ \mathbf{u}_i &\text{ 待求解,} \quad \text{若原子 } i \text{ 在中心区域,} \#(4) \\ \mathbf{u}_i &= \sum_{T_k} A_{T_k} \mathbf{s}_{T_k} e^{iq_{T_k} \cdot \mathbf{r}_i}, \quad \text{若原子 } i \text{ 在右侧区域.} \end{aligned}$$

其中 A_{R_j} 是反射模式 R_j 的振幅， A_{T_k} 是透射模式 T_k 的振幅。由于简谐近似导致的弹性散射假设，所有的反射模式和透射模式具有与入射模式相同的频率，所以式(4)中的相位因子 $e^{i\omega t}$ 被省略。能量透射率和反射率分别为

$$\begin{aligned} \mathcal{T} &= \sum_{T_k} \frac{v_{T_k,z}}{v_{l,z}} |A_{T_k}|^2 \\ \mathcal{R} &= \sum_{R_j} \frac{v_{R_j,z}}{v_{l,z}} |A_{R_j}|^2, \#(5) \end{aligned}$$

其中 v 是声子群速度。能量守恒定律要求

$$\mathcal{T} + \mathcal{R} = 1. \#(6)$$

以上牛顿运动方程组中待求解的变量可以分为两组，按如下方式定义

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_1 &= \{\mathbf{u}_i, \text{ 若原子 } i \text{ 在中心区域}\} \\ \mathbf{x}_2 &= \{A_{R_1}, \dots, A_{R_{jmax}}, A_{T_1}, \dots, A_{T_{kmax}}\} \end{aligned} \#(7)$$

通过将方程 (4) 代入方程 (2)，可以获得一组线性方程组，经过适当整理后简化为

$$\mathbf{A}_1 \mathbf{x}_1 + \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2 = \mathbf{b}, \#(8)$$

其中 \mathbf{A}_1 ， \mathbf{A}_2 和 \mathbf{b} 为系数矩阵。方程的数目超过了变量的数目，因此该方程组是超定的。这是由于没有考虑倏逝波模式^[27]。尽管如此，如果假设所有倏逝波模式都在中心区域内

衰减到零，则该超定方程组仍具有唯一解。在实际计算中，近似解是通过最小化方程组的残差获得的，残差的表达式为，

$$r = |\mathbf{b} - \mathbf{A}_1 \mathbf{x}_1 - \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2|. \#(9)$$

在原始 LD 方法中，最小化残差是通过奇异值分解法（SVD）计算方程组的最小二乘解获得的，即，

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{A}_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{b}$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{A}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{U} \mathbf{S} \mathbf{V}^* \#(10)$$

$$\begin{pmatrix} \mathbf{x}_1 \\ \mathbf{x}_2 \end{pmatrix} = \mathbf{V} \mathbf{S}^{-1} \mathbf{U}^* \mathbf{b}.$$

可以发现在该方法中， \mathbf{x}_1 和 \mathbf{x}_2 同时求解。 \mathbf{x}_1 的维度是中心区域原子数目的三倍，在大型系统中可以达到几千。另外，求解中没有施加能量守恒约束。因此，数值误差会导致 \mathbf{x}_2 即反射波和透射波的振幅有很大波动，进而导致能量不守恒及透射率计算不准确。尽管之前的研究已经证明了原始 LD 在理想界面上是可行的，我们将在结果部分说明原始 LD 在粗糙界面上失效。

在我们的稳健性算法中，式（9）在式（6）的约束下最小化。由于约束只作用在 \mathbf{x}_2 上，因此我们将式（9）的最小化分解为对 \mathbf{x}_1 和 \mathbf{x}_2 的依次优化过程，

$$r_{\min} = \min_{\mathbf{x}_2} \min_{\mathbf{x}_1} |(\mathbf{b} - \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2) - \mathbf{A}_1 \mathbf{x}_1|. \#(11)$$

QR 分解是最小二乘法中的常用技术。利用 QR 分解通过下述步骤可以消去变量 \mathbf{x}_1 。首先对 \mathbf{A}_1 进行 QR 分解，

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{Q} \mathbf{R}, \#(12)$$

其中 \mathbf{Q} 为正交矩阵， \mathbf{R} 为上三角矩阵。然后使残差最小化的 \mathbf{x}_1 可以直接写为：

$$\mathbf{x}_1 = \mathbf{R}^{-1} \mathbf{Q}^* (\mathbf{b} - \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2), \#(13)$$

最小化的残差为：

$$\begin{aligned} r_{\min} &= \min_{\mathbf{x}_2} \min_{\mathbf{x}_1} |(\mathbf{b} - \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2) - \mathbf{A}_1 \mathbf{x}_1| \\ &= \min_{\mathbf{x}_2} |(\mathbf{b} - \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2) - \mathbf{Q} \mathbf{R} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{Q}^* (\mathbf{b} - \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2)| \\ &= \min_{\mathbf{x}_2} |(\mathbf{I} - \mathbf{Q} \mathbf{Q}^*) \mathbf{b} - (\mathbf{I} - \mathbf{Q} \mathbf{Q}^*) \mathbf{A}_2 \mathbf{x}_2|. \\ &= \min_{\mathbf{x}_2} |\mathbf{b}_{\text{eff}} - \mathbf{A}_{\text{eff}} \mathbf{x}_2|, \#(14) \end{aligned}$$

其中 $\mathbf{b}_{\text{eff}} = (\mathbf{I} - \mathbf{Q} \mathbf{Q}^*) \mathbf{b}$ ， $\mathbf{A}_{\text{eff}} = (\mathbf{I} - \mathbf{Q} \mathbf{Q}^*) \mathbf{A}_2$ 。通过以上线性变换， r_{\min} 只依赖于 \mathbf{x}_2 ，并且可以看作另一个最小二乘问题。然而，由于能量守恒约束的存在，这个最小二乘问题不能简单地使用 SVD 或者 QR 方法求解。而其他的通用最小化方法，例如共轭梯度法等，也由于此问题的维度较大而表现不佳。

我们使用投影梯度下降（PGD）迭代法来解决该约束最小化问题。PGD 是求解含约束的线性最小二乘问题的最常用和有效的方法^[28]。通过回顾约束方程（6），我们可以发现它是关于 \mathbf{x}_2 的椭圆方程，可以通过线性缩放变形为圆方程。因此为了方便起见，我们用单位圆来表示该约束，即 $\|\mathbf{x}_2\|_2 = 1$ 。则 PDG 迭代过程如下，

$$\begin{aligned}\mathbf{x}_2^{(k+1)} &= \mathbf{x}_2^{(k)} - \eta \mathbf{A}_{eff}^T (\mathbf{A}_{eff} \mathbf{x}_2^{(k)} - \mathbf{b}_{eff}) \\ \mathbf{x}_2^{(k+1)} &= \mathbf{x}_2^{(k+1)} / \|\mathbf{x}_2^{(k+1)}\|_2\end{aligned}\quad , \#(15)$$

其中 η 为人为选择的步长。为了获得线性收敛率^[29]，我们选择的步长为，

$$\eta = 1/(\|\mathbf{A}_{eff}\|_2 \|\mathbf{b}_{eff}\|_2) . \#(16)$$

我们从一个随机的初值 $\mathbf{x}_2^{(0)}$ 开始迭代，并在相邻迭代间残差的变化小于 1×10^{-9} 时停止迭代。迭代的收敛速度和寻找全局最小值的能力将在结果部分予以讨论。在达到收敛后，声子能量透射率可以通过式（5）确定。在模态分辨的声子透射率基础上，可以通过式（1）进一步确定 TBC。式（1）对声子波矢的求和是在第一布里渊区内 $20 \times 20 \times 20$ 的均匀网格上完成的，该网格密度对我们研究的系统是足够的。

1.2 确定漫散射声子模式

在前人利用原始 LD 方法的研究中，总是假设声子经历了镜面反射和透射，即反射和透射声子模式具有与入射声子相同的波矢水平分量。如果我们取界面所在的平面为 xy 平面，则镜面反射和透射的假设可以写为，

$$\mathbf{q}_{T,xy} = \mathbf{q}_{R,xy} = \mathbf{q}_{I,xy} . \#(17)$$

上式确定了波矢的水平分量，而波矢的垂直分量则可以由弹性散射假设进一步确定

$$\omega(\mathbf{q}_T, v_T) = \omega(\mathbf{q}_R, v_R) = \omega(\mathbf{q}_I, v_I) . \#(18)$$

然而，由于实际界面总是粗糙的，因此在现实世界中，镜面反射假设不成立。为了研究粗糙界面的影响，我们通过水平复制晶胞来构造一个超胞，然后扰动界面附近的原子位置以引入粗糙度。该系统在水平方向上具有相对于超胞晶格矢量的周期性。任何相差整数倍超胞倒格矢的水平波矢都是允许的，即，

$$\begin{aligned}\mathbf{q}_{T,xy} &= \mathbf{q}_{I,xy} + c_1 \mathbf{G}_1 + c_2 \mathbf{G}_2 \\ \mathbf{q}_{R,xy} &= \mathbf{q}_{I,xy} + c_3 \mathbf{G}_1 + c_4 \mathbf{G}_2\end{aligned}\quad \#(19)$$

其中 $c_{1,2,3,4}$ 为整数， $\mathbf{G}_{1,2}$ 为超胞的倒格矢。式（19）将给出一系列允许的波矢水平分量，波矢的垂直分量则进一步由式（18）确定，同时要保证波矢位于第一布里渊区内，以避免重复计量。类似的策略在文献中已有报道^[18,30]，但该策略并没有被应用到 LD 方法中。

1.3 建模细节

本文以 Si/Ge 的[001]界面为例。界面的法向定义为 z 方向。采用了 Tersoff 势函数来描述原子间相互作用^[31]。由于 Si 和 Ge 具有不同的晶格常数，因此我们假设 Si 保持无应力的状态，Ge 在 xy 方向具有与 Si 相同的晶格常数，在 z 方向上被拉伸以释放 z 方向上

的应力。Si 的晶格常数为 $a=5.432$ 。Ge 的晶格常数为 $a=5.432$ 和 $c=5.815$ 。使用 Phonopy 软件包^[32]计算了体态 Si 和拉伸后的体态 Ge 的声子色散。

构建了三种类型的界面，如图 1 所示。第一种是理想界面，Si 和 Ge 直接接触。第二种是扩散界面，首先在 xy 方向上先将系统 2×2 重复，然后随机交换界面附近 1nm 范围内 50% 的原子。第三种是无定形界面，首先在 xy 方向上先将系统 2×2 重复，使用分子动力学方法融化了界面附近 1nm 的原子，同时保持其他原子固定然后，最后将系统淬火至零温。我们使用 5000K 的 Langevin 热浴，5fs 时间步长和 10000 总步数。需要注意的是，在三种类型中，最终结构都经过了优化，以确保所有原子处于平衡位置。随后，我们采用中心差分方法计算二阶力常数。构建了界面结构后，系统沿 z 方向被分成三个区域：左侧、中心区域和右侧。为确保捕捉到由界面引起的所有局部效应，中心区域必须足够长。在我们的计算中，如果没有额外说明，我们将中心区域的长度设置为 10nm。后续将证明这个值对于此文研究的系统来说是足够的。

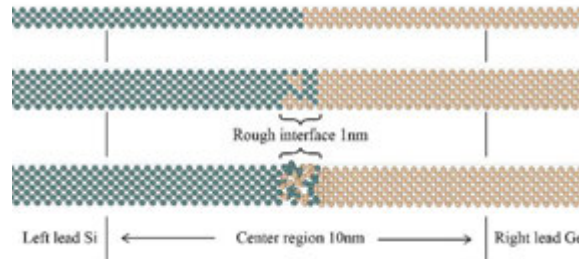


图 1 三种界面类型的示意图。上：理想界面。中：扩散界面。下：无定形界面。后两种界面采用 2×2 超胞和 1nm 粗糙度构建。在所有模型中，中心区域的长度都设为 10nm。

2. 结果与讨论

表 1 总结了三种 Si/Ge 界面在 300K 下的 TBC，以及使用原始晶格动力学方法计算的理想界面的 TBC。稳定的 LD 算法计算的理想的 Si/Ge 界面的 TBC 为 $318 \text{ MW/m}^2\text{K}$ ，与原始 LD 方法^[22]、AGF 方法^[33]和 NEMD 模拟^[4]的结果相当吻合。扩散界面和无定形界面均可导致 TBC 的降低，其中无定形界面导致的降低更为显著。原始 LD 法未能计算粗糙界面的 TBC，具体表现为计算结果比预期值高几个数量级，原因如下。在能量守恒的约束下，传输和反射率之和不受限制，总和可以超过 1。图 2 显示了对于每个采样网格上的每种声子模式，传输和反射率之和的直方图。虽然大多数声子模式基本上遵守能量守恒规则，但存在许多例外。在粗糙界面中，某些声子模式的透过率比 1 高几个数量级。因此，原始 LD 方法失败了。这种失败凸显了能量守恒约束的必要性，而我们的方法正是满足这种约束的。

表 1 使用原始与改进的 LD 方法计算的三种界面在 300K 下的 TBC

方法	理想界面	扩散界面	无定形界面
稳定 LD 方法	$318 \text{ MW/m}^2\text{K}$	$285 \text{ MW/m}^2\text{K}$	$132 \text{ MW/m}^2\text{K}$
原始 LD 方法	$317 \text{ MW/m}^2\text{K}$	失败	失败

接下来对 PGD 迭代的收敛性和寻找全局最小值的能力进行了评估。图 3 展示了在无定形 Si/Ge 界面系统中使用某一平凡的声子波矢(0.03\AA^{-1} , 0.07\AA^{-1} , 0.1\AA^{-1})的 PGD 迭代残差。迭代在 100 次内就可以达到收敛。使用 10 个不同的随机初始值，我们发现它们都收敛到相同的全局最小值，并表现出相似的收敛速度。这个结果验证了 PGD 迭代的稳定性和效率。

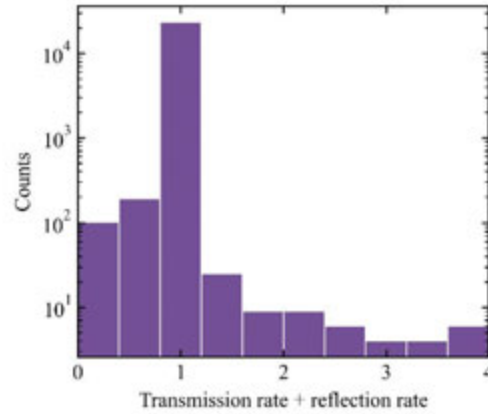


图 2 使用原始 LD 方法计算理想 Si/Ge 界面的 TBC 时，每个声子模式的能量守恒率（透射率和反射率之和）的直方图。

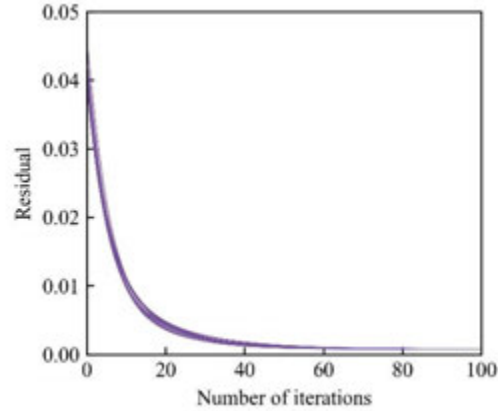


图 3 在包含 1nm 无定形层的粗糙 Si/Ge 界面中，在平凡声子波矢(0.03\AA^{-1} , 0.07\AA^{-1} , 0.1\AA^{-1})下，使用 10 个随机初始值的 PGD 方法的迭代收敛过程。

我们接下来将研究 LD 方法对局域效应的捕捉能力。在推导过程中，我们假设了中心区域足够长，以致所有局域效应都局限于其中。在此，我们将检验局域分量以验证该假设。局域分量是通过在中心区域原子的特征向量中减去体态声子分量来确定的，其中体态声子分量取决于它们相对于界面的相对位置，即，

$$u_{local} = \begin{cases} u_i - \left(s_I e^{iq_I r_i} + \sum_{R_j} A_{R_j} s_{R_j} e^{iq_{R_j} r_i} \right) & \text{若原子 } i \text{ 在界面左侧} \\ u_i - \sum_{T_k} A_{T_k} s_{T_k} e^{iq_{T_k} r_i} & \text{若原子 } i \text{ 在界面右侧} \end{cases} \quad .\#(20)$$

作为示例,图 4a 展示了某一频率为 5THz,波矢为(0,0,1nm⁻¹)的纵向声学声子的局域分量。该声子模式的透射率为零,这意味着它经历了完全反射。局域模式揭示了位于 Ge 侧的倏逝波模式,它在 4nm 范围内指数衰减到零。相比之下,其他大多数透射率非零的声子模式的局域分量在更短的距离内衰减到零。此外,我们通过扩展中心区域的长度来测试 TBC 的收敛性,如图 3b 所示。可以发现,对于 Si/Ge 界面来说,10nm 的中心区域长度已经足够。

我们还进一步研究了中心区域的原子的局部态密度 (LDOS)。为了计算 LDOS,我们在 Si 和 Ge 的第一布里渊区中对其声子模式进行均匀采样,并将它们视为入射声子。接下来,我们计算位于中心区域的原子的特征向量,将这些特征向量在所有采样点上的幅度平方相加,乘以一个δ函数因子。原子*i*在中心区域的 LDOS 为,

$$LDOS_i(\omega) = \sum_{q \text{ in Si BZ}} |u_i|^2 \delta(\omega - \omega_q) + \sum_{q \text{ in Ge BZ}} |u_i|^2 \delta(\omega - \omega_q) \quad .\#(21)$$

图 4c 显示了位于中心区域且与界面距离不同的四个不同原子的 LDOS。可以看出,界面附近的原子的 LDOS 与体态 DOS 不同,而远离界面的原子的 LDOS 接近于体态 DOS。因此,局部效应仅限于界面附近区域。我们的结果与分子动力学的 LDOS 结果一致^[34]。从上面的分析中可以看出我们的方法能够准确地捕捉界面效应。

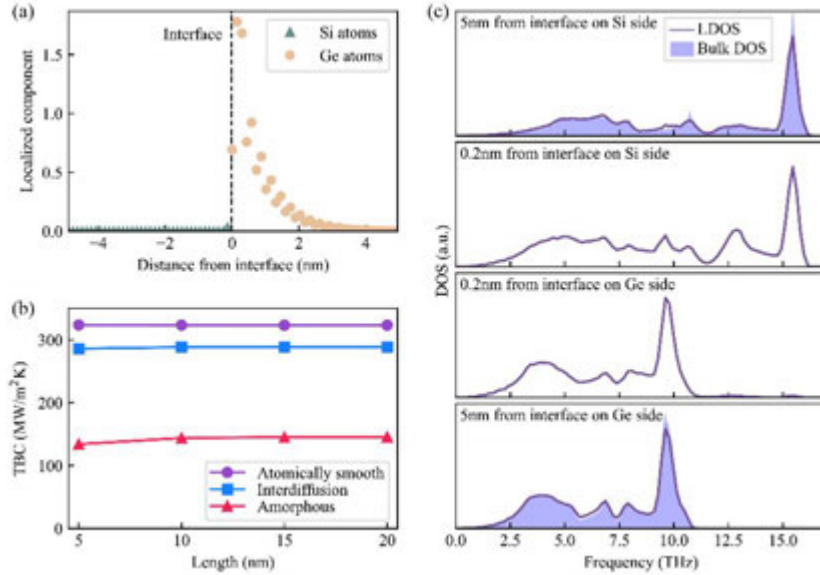


图 4 (a)频率为 5THz,波矢为(0,0,1nm⁻¹)的纵向声学声子的局域分量。(b)计算的 TBC 与中心区域长度的关系。(c)实线代表中心区域内不同位置的 4 个原子的 LDOS。上下两图的阴影区域分别代表 Si 和 Ge 的体态密度 (DOS)。

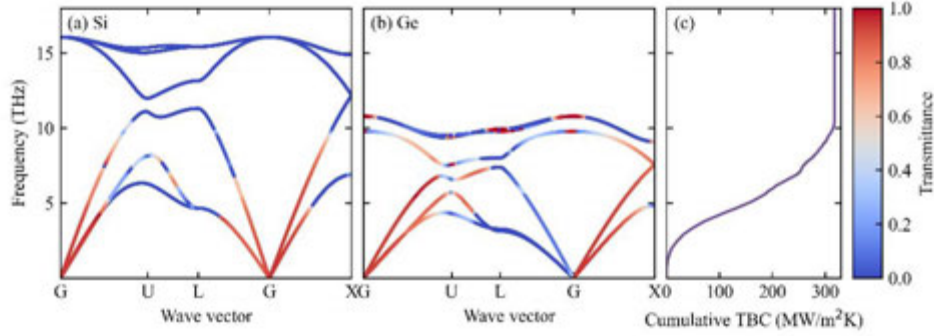


图 5 (a)Si 沿高对称路径的硅声子透射率。(b)Ge 沿高对称路径的硅声子透射率。虽然 Ge 是被拉伸的，但我们仍然采用未被拉伸的结构的高对称路径以便与 Si 进行比较。(c)TBC 的频率累积函数。

图 5(a)和(b)展示了 Si 和 Ge 声子沿高对称路径的透射率，它们之间有明显的差异。Si 声子的透射率几乎是各向同性的。由于 Si 的所有光学声子模式频率都超过了 Ge 的截止频率，因此光学声子的透射率均为零，大部分 TBC 贡献都来自于声学声子，如图 5(c)所示。另一方面，Ge 声子的透射率各向异性较强。沿着 G-L 方向的透射率明显低于沿 G-U 和 G-X 方向的透射率。原因在于沿 G-L 方向的声子入射角度较大，而由于 Ge 的声速较低，具有较大入射角度的声子将会发生全反射。

尽管我们的方法已经提供了关于模态分辨声子透射率的详细信息，但我们还进一步考察了透射率的统计特征。与依赖经验假设的其他模型不同，我们的模型以模态分辨声子透射率为基础，采用自下而上的方法，从一开始就计算出精确的 TBC。我们将平均声子透射率定义为 ω , θ 和 ϕ 的函数，即 $\bar{\mathcal{T}}(\omega, \theta, \phi)$ ，其中 θ 和 ϕ 分别为入射声子的极角和方位角，声子的方向由其群速度而不是波矢定义。为了方便可视化，我们从一个和两个变量的简单形式开始。例如，

$$\bar{\mathcal{T}}(\omega) = \frac{\sum_{q,v} \hbar \omega_{qv} v_{qv,z} \mathcal{T}_{qv} \frac{\partial f}{\partial T} \delta(\omega_{qv} - \omega)}{\sum_{q,v} \hbar \omega_{qv} v_{qv,z} \frac{\partial f}{\partial T} \delta(\omega_{qv} - \omega)}, \quad \#(22)$$

$$\bar{\mathcal{T}}(\omega, \theta) = \frac{\sum_{q,v} \hbar \omega_{qv} v_{qv,z} \mathcal{T}_{qv} \frac{\partial f}{\partial T} \delta(\omega_{qv} - \omega, \theta_{qv} - \theta)}{\sum_{q,v} \hbar \omega_{qv} v_{qv,z} \frac{\partial f}{\partial T} \delta(\omega_{qv} - \omega, \theta_{qv} - \theta)},$$

而 $\bar{\mathcal{T}}(\theta)$, $\bar{\mathcal{T}}(\phi)$, $\bar{\mathcal{T}}(\omega, \phi)$ 和 $\bar{\mathcal{T}}(\theta, \phi)$ 也用相似的方法定义，此处不再赘述。在这种平均方式下，平均声子透射率能够精确再现总 TBC，即，

$$G = \frac{1}{V} \sum_{q,v} \hbar \omega_{qv} v_{qv,z} \mathcal{T}_{qv} \frac{\partial f}{\partial T} = \frac{1}{V} \sum_{q,v} \hbar \omega_{qv} v_{qv,z} \bar{\mathcal{T}} \frac{\partial f}{\partial T}. \quad \#(23)$$

所有的六个声子透射率依赖函数都在图 6 中展示出来。从图 6(a)中可以明显看出，频率对透射率影响最大。如图 6(b)所示，随着极角的增加，透射率下降，这与 AMM 模型的

结论相一致。图 6(c)显示了透射率在方位角上的各向异性，表现出两个垂直方向的镜像对称性，这是由于 Si 和 Ge 的金刚石结构在[001]方向上的对称性造成的。尽管存在这种各向异性，我们在考虑 TBC 值时可以通过方位角上的平均来忽略其影响。 $\bar{\mathcal{T}}$ 对两个变量的依赖关系加强了我们的结论。从图 6(d)中可以观察到，频率和极角是影响透射率最大的因素。如图 6(e)和 6(f)所示，透射率相对于方位角各向异性可以忽略。因此，我们可以将平均透射率近似为 ω 和 θ 的函数，即

$$\bar{\mathcal{T}}(\omega, \theta, \phi) \approx \bar{\mathcal{T}}(\omega, \theta). \#(24)$$

进一步观察图 6(d)可以发现，随着极角的增大，透射率会降低，并且在不同频率下降低的速率大致相同。因此，我们可以近似认为频率和极角对透射率的影响是解耦的。也就是说，不考虑在方位角方向上的各向异性，只需考虑频率和极角的影响即可。即，

$$\bar{\mathcal{T}}(\omega, \theta) \approx \bar{\mathcal{T}}_0(\omega)g(\theta), \#(25)$$

其中 $\bar{\mathcal{T}}_0(\omega) \equiv \bar{\mathcal{T}}(\omega, 0)$ 是垂直入射时的声子透射率。极角的影响因子定义为，

$$g(\theta) = \frac{\bar{\mathcal{T}}(\theta)}{\bar{\mathcal{T}}(\theta)|_{\theta=0}}. \#(26)$$

图 7 比较了理想界面、扩散界面和无定形界面中耦合表达式 $\bar{\mathcal{T}}(\omega, \theta)$ 和解耦表达式 $\bar{\mathcal{T}}_0(\omega)g(\theta)$ 的透射率分布情况。可以观察到，解耦表达式非常准确地描述了透射率随频率和极角的变化规律。两种表达式都精确地复现了表 1 中的 TBC，但解耦表达式的形式更为简单明了。这种解耦现象在低频区间中特别明显，因此解耦表达式特别适用于描述由简单晶体构成的界面。同时，解耦表达式由于其简单形式和高精度，特别有利于跨尺度建模。

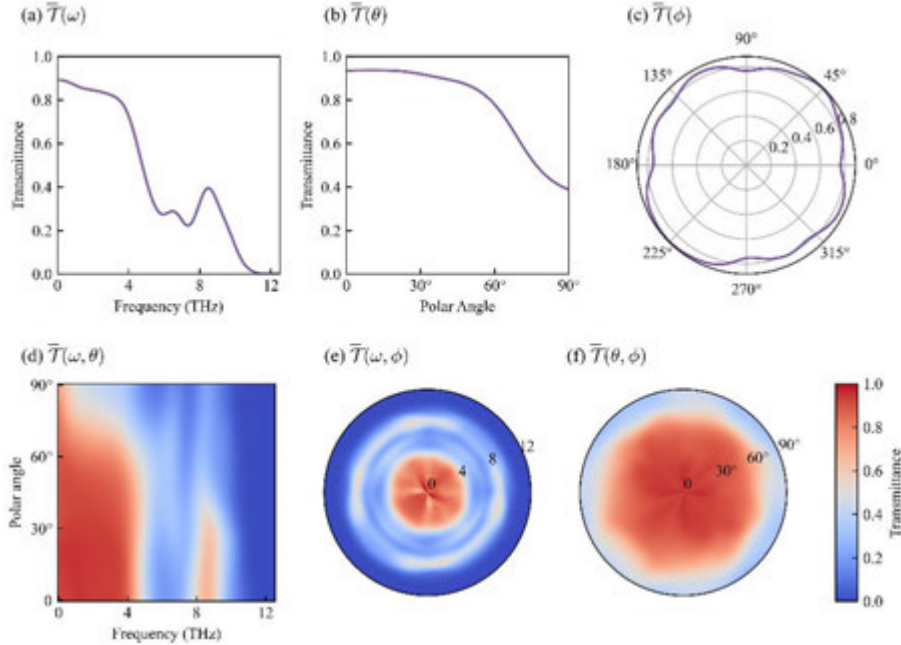


图 6 定义在一个或两个变量上的平均声子透射率。其中 $\bar{\mathcal{T}}(\theta)$ ， $\bar{\mathcal{T}}(\phi)$ ， $\bar{\mathcal{T}}(\theta, \phi)$ 是在频率低于 4THz 的声子上平均获得的。

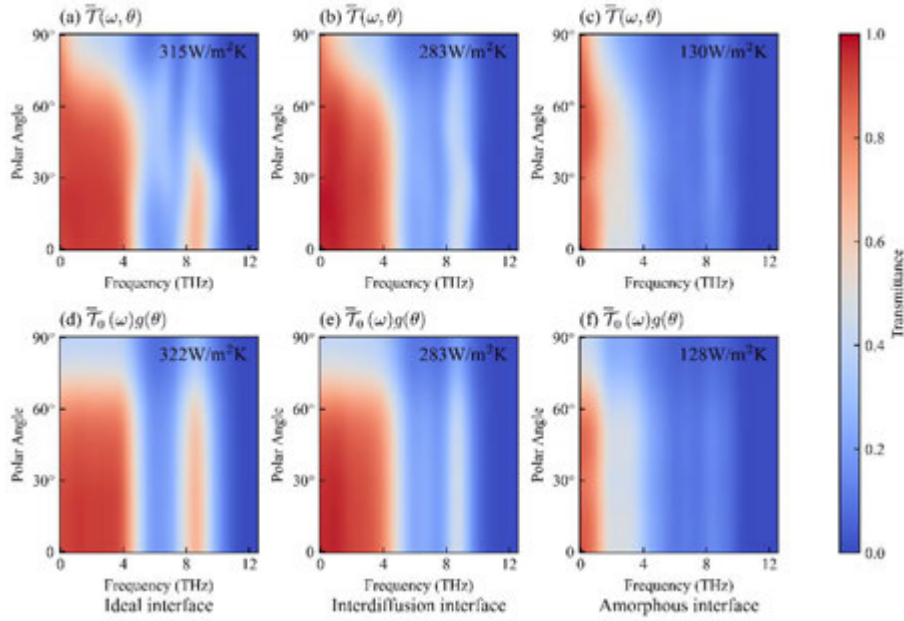


图7 理想界面、扩散界面和无定形界面的声子透射率对频率与极角的依赖关系的耦合表示(a)-(c)和解耦表示(d)-(f)。

3 结论

本文提出了一种稳定的 LD 算法，用于计算粗糙界面上的模态分辨的声子透射率。利用线性代数变换和投影梯度下降迭代，解决了原始 LD 中存在的约束缺失问题。我们的方法在理想界面上表现出与原始 LD 的一致性，在粗糙界面上展现了可靠性。我们的方法捕捉到了界面附近的局域效应，通过检查原子运动的局域成分，揭示了倏逝波模式。以模态分辨的透射率为基础，采用自下而上的方法，分析了透射率的统计特征，考虑到频率、极角和方位角的影响。结果表明，方位角的各向异性可以忽略，而对频率和极角的依赖性可以解耦。解耦后的表达式准确地重现了模态分辨透射率计算所得的 TBC。本文所提出的方法促进了对粗糙界面界面热阻机理的探索，并提供了研究界面热阻与原子结构之间关系的机遇。

参考文献

- [1] Losego M D, Grady M E, Sottos N R, et al. Effects of chemical bonding on heat transport across interfaces. *Nature Materials*, 2012, 11(6): 502-506.
- [2] Hopkins P E, Phinney L M, Serrano J R, et al. Effects of surface roughness and oxide layer on the thermal boundary conductance at aluminum/silicon interfaces. *Physical Review B*, 2010, 82(8): 085307.
- [3] Giri A, King S W, Lanford W A, et al. Interfacial Defect Vibrations Enhance Thermal Transport in Amorphous Multilayers with Ultrahigh Thermal Boundary Conductance. *Advanced Materials*, 2018, 30(44): 1804097.

- [4] Landry E S, McGaughey A J H. Thermal boundary resistance predictions from molecular dynamics simulations and theoretical calculations. *Physical Review B*, 2009, 80(16): 165304.
- [5] Little W A. The transport of heat between dissimilar solids at low temperatures. *Canadian Journal of Physics*, 1959, 37(3): 334-349.
- [6] Swartz E T, Pohl R O. Thermal resistance at interfaces. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(26): 2200-2202.
- [7] Reddy P, Castelino K, Majumdar A. Diffuse mismatch model of thermal boundary conductance using exact phonon dispersion. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(21): 211908.
- [8] Beechem T, Graham S, Hopkins P, et al. Role of interface disorder on thermal boundary conductance using a virtual crystal approach. *Applied Physics Letters*, 2007, 90(5): 054104.
- [9] Hopkins P E. Multiple phonon processes contributing to inelastic scattering during thermal boundary conductance at solid interfaces. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(1): 013528.
- [10] Zhang W, Fisher T S, Mingo N. The Atomistic Green's Function Method: An Efficient Simulation Approach for Nanoscale Phonon Transport. *Numerical Heat Transfer, Part B: Fundamentals*, 2007, 51(4): 333-349.
- [11] Dai J, Tian Z. Rigorous formalism of anharmonic atomistic Green's function for three-dimensional interfaces. *Physical Review B*, 2020, 101(4): 041301.
- [12] Guo Y, Zhang Z, Bescond M, et al. Anharmonic phonon-phonon scattering at the interface between two solids by nonequilibrium Green's function formalism. *Physical Review B*, 2021, 103(17): 174306.
- [13] Sääskilähti K, Oksanen J, Tulkki J, et al. Role of anharmonic phonon scattering in the spectrally decomposed thermal conductance at planar interfaces. *Physical Review B*, 2014, 90(13): 134312.
- [14] BARRAT J L, CHIARUTTINI F. Kapitza resistance at the liquid—solid interface. *Molecular Physics*, 2003, 101(11): 1605-1610.
- [15] Gordiz K, Henry A. A formalism for calculating the modal contributions to thermal interface conductance. *New Journal of Physics*, 2015, 17(10): 103002.
- [16] Ong Z Y, Zhang G. Efficient approach for modeling phonon transmission probability in nanoscale interfacial thermal transport. *Physical Review B*, 2015, 91(17): 174302.
- [17] Latour B, Shulumba N, Minnich A J. Ab initio study of mode-resolved phonon transmission at Si/Ge interfaces using atomistic Green's functions. *Physical Review B*, 2017, 96(10): 104310.
- [18] Song Q, Chen G. Evaluation of the diffuse mismatch model for phonon scattering at disordered interfaces. *Physical Review B*, 2021, 104(8): 085310.
- [19] Yang L, Latour B, Minnich A J. Phonon transmission at crystalline-amorphous interfaces studied using mode-resolved atomistic Green's functions. *Physical Review B*, 2018, 97(20): 205306.
- [20] Lumpkin M E, Saslow W M, Visscher W M. One-dimensional Kapitza conductance: Comparison of the phonon mismatch theory with computer experiments. *Physical Review B*, 1978, 17(11): 4295-4302.
- [21] Young D A, Maris H J. Lattice-dynamical calculation of the Kapitza resistance between fcc lattices. *Physical Review B*, 1989, 40(6): 3685-3693.
- [22] Zhao H, Freund J B. Lattice-dynamical calculation of phonon scattering at ideal Si-Ge interfaces.

- Journal of Applied Physics, 2005, 97(2): 024903.
- [23] Wang J, Wang J S. Mode-dependent energy transmission across nanotube junctions calculated with a lattice dynamics approach. *Physical Review B*, 2006, 74(5): 054303.
 - [24] Zhang L, Keblinski P, Wang J S, et al. Interfacial thermal transport in atomic junctions. *Physical Review B*, 2011, 83(6): 064303.
 - [25] Lu S, McGaughey A J H. Thermal conductance of superlattice junctions. *AIP Advances*, 2015, 5(5): 053205.
 - [26] Alkurdi A, Pailhès S, Merabia S. Critical angle for interfacial phonon scattering: Results from ab initio lattice dynamics calculations. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(9): 093101.
 - [27] Wang J S, Wang J, Lü J T. Quantum thermal transport in nanostructures. *The European Physical Journal B*, 2008, 62(4): 381-404.
 - [28] Boyd S P, Vandenberghe L. *Convex optimization*. Cambridge, UK ; New York, 2004.
 - [29] Vu T, Raich R. On Asymptotic Linear Convergence of Projected Gradient Descent for Constrained Least Squares. *IEEE Transactions on Signal Processing*, 2022, 70: 4061-4076.
 - [30] Popescu V, Zunger A. Effective Band Structure of Random Alloys. *Physical Review Letters*, 2010, 104(23): 236403.
 - [31] Tersoff J. Modeling solid-state chemistry - interatomic potentials for multicomponent systems. *Physical Review B*, 1989, 39(8): 5566-5568.
 - [32] Togo A, Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 2015, 108: 1-5.
 - [33] Tian Z, Esfarjani K, Chen G. Enhancing phonon transmission across a Si/Ge interface by atomic roughness: First-principles study with the Green's function method. *Physical Review B*, 2012, 86(23): 235304.
 - [34] Feng T, Zhong Y, Shi J, et al. Unexpected high inelastic phonon transport across solid-solid interface: Modal nonequilibrium molecular dynamics simulations and Landauer analysis. *Physical Review B*, 2019, 99(4): 045301.

基于人工神经网络的热斗篷设计

单庆茹, 丁宇, 王鹤文, 周欣智, 许云宇, 王军, 夏国栋

(北京工业大学, 强化传热与过程节能教育部重点实验室暨传热与能源利用北京市重点实验室, 北京 100124)

(Tel: 010-67391985-8319; Email: jwang@bjut.edu.cn)

摘要: 热隐身斗篷是一种热超结构材料, 任何隐藏在这种材料内的物体都不会改变斗篷外部的温度分布和热通量。基于双层体材料的热隐身斗篷模型, 可以实现较好的热隐身效果。一方面, 理论假设内层为理想的热绝缘体(热导率为零), 实际中, 该模型的热隐身效果因内层材料热导率不为零的影响而变差; 另一方面, 理论模型中忽略了热隐身斗篷和环境材料之间的界面热阻。因此, 本文基于机器学习的方法, 构建人工神经网络, 智能地学习外层材料的热导率和热隐身效果之间的关系并输出功能函数, 寻求能达到较好的热隐身效果时所对应的各层材料的热导率, 并用模拟验证了这一机器学习结果的准确性, 为具有双层热斗篷的设计提供了新的思路。

关键词: 热隐身, 界面热阻, 人工神经网络, 数值模拟

0 前言

基于麦克斯韦方程的形式不变性, 采用坐标变换方法, 可以设计出具有各向异性特性的人工超材料, 使得电磁波按照预先设定的路径传播, 从而达到电磁隐形的目的^[1,2]。与电磁波、声波以及弹性波等不同, 热传导并不是一种波, 仅仅是从热端到冷端的能量流。在自然界中, 热量总是自发地从高温区域扩散至低温区域。这个过程由热传导方程决定, 其与热源、温度梯度、材料热导率和边界条件有关, 根据变换热学理论, 变换空间与原坐标空间媒质热导率的关系为^[3]

$$\kappa' = \frac{J\kappa J^T}{\det(J)} \quad (1)$$

式中, J 是雅可比变换矩阵, 体现了原空间到变换空间的几何变换, 其分量为 $J_{ij} = \partial x_i' / \partial x_j$, 这里的 x_j 表示原坐标系统的三个坐标分量 x, y, z ; x_i' 表示新坐标系统中的三个坐标分量 x', y', z' 。

通过热导率在空间中的非均匀分布, 可以实现对热流方向的调控, 使热流按设定的方向流动。基于上述坐标系变换的方法, Fan 等人建立了稳态的变换热学理论并在理论上提出了热隐身衣的概念^[3-5], 并在该系统中预言了热流反转的现象, 提出了表观负热导率的概念。之后, Guenneau 等人建立了非稳态的变换热学理论, 使得该领域受到广泛的关注, 非稳态下的热斗篷^[6-9], 任意形状的热斗篷^[6,10-11]以及与温度相关的斗篷^[12]相继被提出。热隐身衣在热防护、误导红外探测、保温或散热等方面有潜在的应用价值^[12-17]。

由于变换热学理论对材料热物性参数的非均匀性和各向异性有严格的限制，同时在数值范围上涵盖零到无穷大，这就导致这类材料在自然界中几乎不存在，从而使得实验验证热隐身斗篷面临诸多困难。Narayana 和 Sato 利用两种热导率不同的同心均匀材料从内向外交替叠加，使得径向和切向热导率分别满足不同的有效热导率近似方程，获得了等效的各向异性热导率，从而在实验上证实了热隐身的可行性^[18]。Wegener 等人用热导率大小交替的十个同心同厚度的圆环结构，来实现热导率在切向远大于径向的设计，并利用在铜板上钻孔填充聚二甲硅氧烷的结构，来实现常规材料不易达到的热导率分布，使得整个结构符合坐标变换后的热导率空间分布，该实验验证了瞬态热隐身斗篷的可行性^[8]。

稳态条件下的热传导服从拉普拉斯方程，Han 等通过理论和实验提出了一种双层热隐身斗篷模型^[19]，Xu 等通过理论和实验提出了一种三维单层热隐身斗篷^[20]，这种热隐身斗篷由绝热材料和一种均质材料构成，因此避免了变换热学的复杂计算。文献[19]中提出了各向同性材料组成的 2D 双层热隐身斗篷的理论模型：

$$\kappa_2 = \frac{c^2 + b^2}{c^2 - b^2} \kappa_b \quad (2)$$

式中 κ_2 为外层斗篷的热导率， κ_b 为背景的热导率， b 和 c 分别为外层斗篷的内外半径。基于理论公式(2)可以得到消除外场畸变的热隐身斗篷。

虽然双层热隐身斗篷能够实现热隐身效果，但是上述式(2)并未考虑不同材料之间的界面热阻。一般来说，两种不同材料之间的界面处存在界面热阻，其影响不可忽略。文献[21]提出了考虑界面热阻的 2D 双层热隐身斗篷的理论模型：

$$\kappa_2 = \frac{c^2 + b^2}{(c^2 - b^2)(1 - R_{34}\kappa_b / c)} \kappa_b \quad (3)$$

式中 κ_2 为外层斗篷的热导率， κ_b 为背景的热导率， b 和 c 分别为外层斗篷的内外半径， R_{34} 为外层斗篷和背景交界面的接触热阻。

理论公式(2)和(3)均是在斗篷内层热导率为零（完全绝热）的条件下，建立的最佳的双层斗篷尺寸、热导率等参数之间的关系式。而在实际应用中完全绝热的材料几乎不存在，当双层斗篷的背景材料热导率较小时，斗篷内层的不完全绝热效应被放大，由理论公式(2)和(3)确定的双层热隐身斗篷也无法实现较好的隐身效果。因此，本文在内层不能完全绝热的条件下，模拟计算双层热隐身斗篷的隐身特性，通过构建人工神经网络重新计算外层斗篷的热导率 κ_2 ，目的是实现双层热隐身斗篷在背景材料热导率较小时的热隐身性能的优化。

1 双层热隐身斗篷设计方案

热隐身斗篷是一种热超结构材料，任何隐藏在这种材料内的物体都不会改变斗篷外部的温度分布和热通量。因此，在评估热隐身斗篷的性能时，有一个重要标准：隐身衣外的温度分布应与全部为背景材料情况下相同，以实现热隐身。

1.1 设计方案

如图 1(a)所示, 以二维双层热隐身斗篷为例, 目标是使物体 (图 1a 中用白色表示) 热不可见, 而不干扰原始的热分布。以 Han 等[9]的设计理念为参考, 可以通过以下方式来实现这一目标: 预设双层热隐身斗篷的层厚 ($a=6\text{ mm}$, $b=9.5\text{ mm}$, $c=12\text{ mm}$) 以及背景区域 (κ_b) 和被隐身区域 (κ_0) 的材料的热导率。热隐身斗篷内层 (κ_1) 采用保温材料, 其目的消除被隐身物体和背景区域的相互影响, 外层 (κ_2) 采用热导率较高的材料, 使得被扭曲的温度场得到恢复, 从而不影响背景区域的温度分布。

本文主要研究热隐身斗篷对背景区域的影响, 为了定量分析斗篷的热隐身效果, 以背景区域的温度畸变为目标函数

$$G = \text{Max}\{T - T_{\text{ref}}\} \quad (4)$$

式中 T_{ref} 为全部为背景材料情况时的温度。

对于理想的热隐身斗篷, 背景区域的温度分布应该与全部为背景材料 (即无热隐身斗篷) 时相同, G 的大小代表了热隐身斗篷的效果, 其值越接近于零, 热隐身效果越好。

本文中被隐身区域的热导率 $\kappa_0=27\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 背景区域的热导率为 κ_b , 内层材料的热导率 $\kappa_1=0.03\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, 外层材料热导率的取值范围为 $0.03\text{ W/(m}\cdot\text{K)} < \kappa_2 < 27\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。左边界热源 $T_H=333\text{ K}$, 右边界热源 $T_L=273\text{ K}$ 。

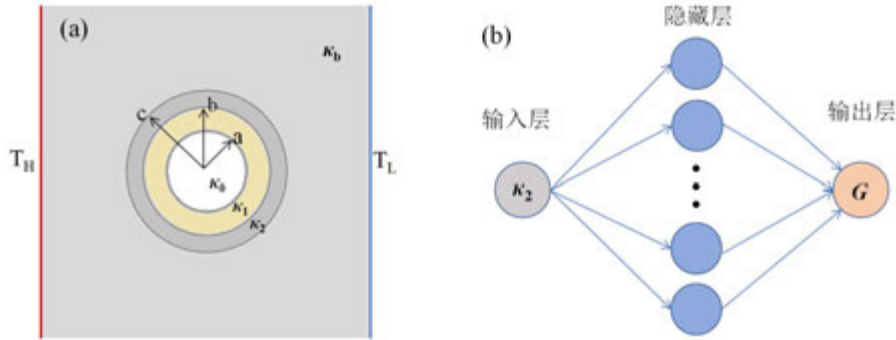


图 1 (a)双层热隐身斗篷 (b)人工神经网络

1.2 人工神经网络

本文利用 Matlab 人工神经网络来学习设计参数 κ_2 ($0.03\text{ W/(m}\cdot\text{K)} < \kappa_2 < 27\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$) 和热隐身性能参数 G 之间的内在关系 (如图 1b 所示), 将外层材料的热导率 κ_2 作为输入层, 热隐身性能参数 G 作为输出层。隐藏层的数量可通过试错法确定 (本节中隐藏层数量为 10)。

采用最优拉丁超立方抽样技术获得 200 个样本点, 即 200 个 κ_2 。创建的样本点在取值范围中均匀分布, 这为学习模型增加了更高的预测精度。用 COMSOL Multiphysics 软件对 200 个样本进行了数值模拟, 得到了样本点的 G 值。使用获得的样本训练人工神经

网络，其中每个层的材料属性与隐身性能之间的关系被分成三组：训练集（70%），验证集（15%）和测试集（15%）。对输入数据进行归一化处理，然后输入神经网络，加快算法的收敛速度。

2 方法与结果

2.1 不考虑界面热阻的热隐身模拟计算

2.1.1 训练过程

选择 Levenberg-Marquardt 算法作为训练算法，设定迭代步数为 1000。训练集、验证集和测试集的损失函数随迭代次数而变化，如图 2a 所示。损失函数在 824 个步长之后逐渐收敛，意味着训练阶段的完成。三个损失函数彼此匹配良好，表明神经网络是光滑的，没有过拟合。样本的平均相对误差如图 2(b)所示，绝大多数样本的误差都在零刻线左右，这些结果表明人工神经网络在单输出层 G 上具有较高的预测精度和可靠性。

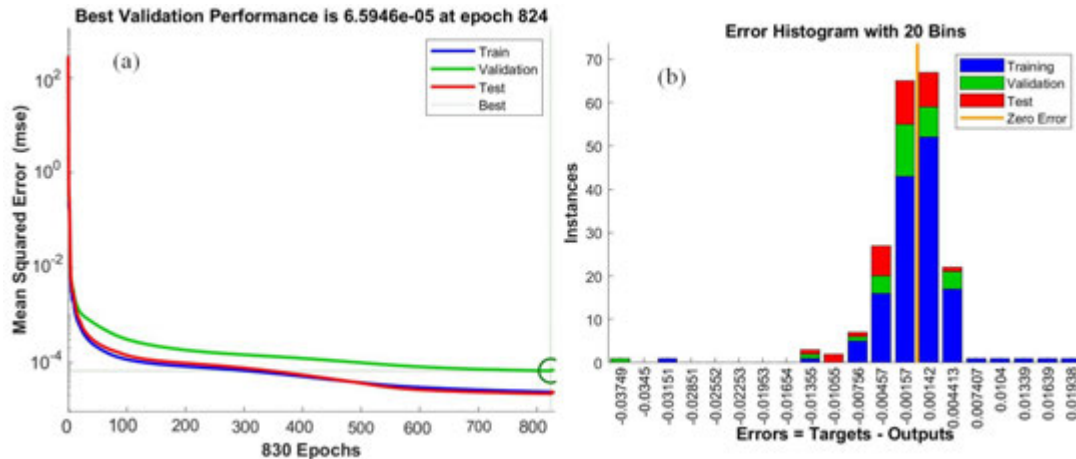


图 2 (a)训练步数与损失函数关系 (b)训练过程的相对误差

2.1.2 结果分析

本文通过拉丁超立方抽样法方法生成一组新的 2000 个 κ_2 作为神经网络的输入，使用已经建立的 κ_2 和 G 之间的关系预测相应的 G 值。其中 200 个原始样本的 G 由有限元法求得，而 2000 个新样本的 G 则由神经网络直接求得。搜索最优值的过程在 2000 个新样本中完成。训练过程与搜索最优值过程中的外层材料热导率范围一致，即 $0.03 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K}) < \kappa_2 < 27 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。基于以上人工神经网络算法，当 $\kappa_b = 2.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 时，得到了一个外层材料热导率的最优值 $\kappa_2 = 9.73 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，而由理论公式(2)计算得 $\kappa_2 = 10.02 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。当 $\kappa_b = 0.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 时，人工神经网络算法得到的外层材料热导率最优值为 $\kappa_2 = 1.90 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，而由理论公式(2)计算得 $\kappa_2 = 2.18 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

图 3 和图 4 是不同背景材料热导率下的双层斗篷的温度分布，其中白色是等温线，绿色箭头表示热通量。图 3 是 $\kappa_b = 2.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 时，由理论公式计算的 $\kappa_2 = 10.02 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 和人工神经网络计算的 $\kappa_2 = 9.73 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 两种情况下的热斗篷温度分布。图 3(a)和(b)可以看出，两个热斗篷基本实现了热隐身，热流绕着被隐身区域流动，背景区域的等温线竖直、温度梯度几乎为定值，与纯背景材料的温度分布相近。图 3(c)可以看出，由理论公

式确定的热斗篷，其背景区域与纯背景材料相比会有一定的温度差异，这是因为理论公式成立的前提条件是内层是绝热材料（ $\kappa_1=0 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ），但模拟中 $\kappa_1=0.03 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ ，有少量热流进入内层斗篷，所以略微减小外层材料热导率可以消除这一影响，使得背景区域与纯背景材料温度分布相同。图 4 是 $\kappa_b=0.5 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 时，由理论公式计算的 $\kappa_2=2.18 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 和人工神经网络计算的 $\kappa_2=1.90 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 两种情况下的热斗篷温度分布。从图 4(c)可以看出，当背景材料热导率较小时，由理论公式计算的热斗篷的热隐身效果变差，背景区域的温度差异更大，通过人工神经网络计算得到的热斗篷模型，其热隐身效果更好，如图 4(d)所示。

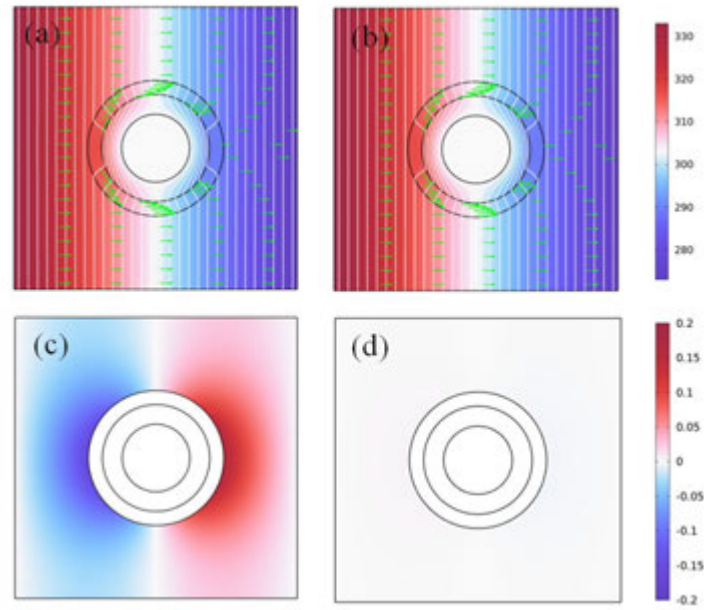


图 3 $\kappa_b=2.3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 时, (a) $\kappa_2=10.02 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, (b) $\kappa_2=9.73 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 双层斗篷的温度分布图。(c) $\kappa_2=10.02 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, (d) $\kappa_2=9.73 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 背景区域中与纯背景材料时的温差图

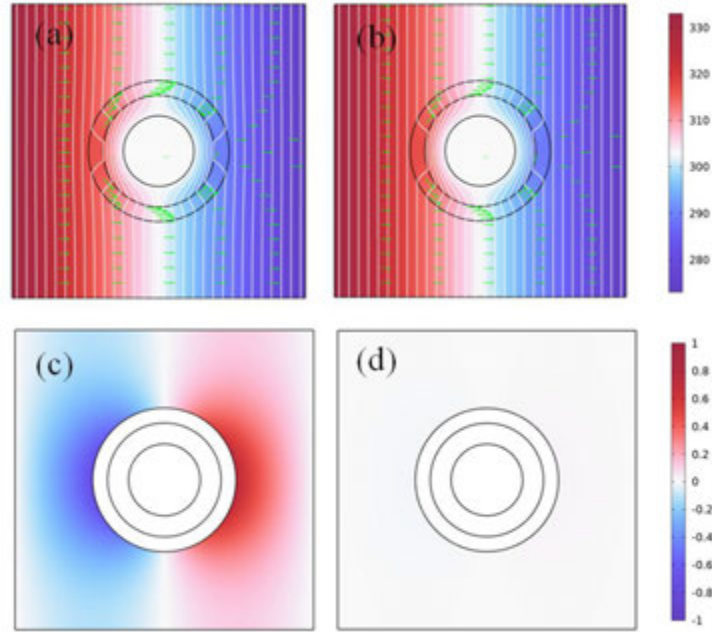


图 4 $\kappa_b=0.5 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 时, (a) $\kappa_2=2.18 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, (b) $\kappa_2=1.90 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 双层斗篷的温度分布图。 (c) $\kappa_2=2.18 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, (d) $\kappa_2=1.90 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 背景区域中与纯背景材料时的温差图

2.2 考虑界面热阻的热隐身模型计算

本节考虑背景区域和外层热斗篷之间的热接触热阻。采用的热斗篷模型的尺寸及各层材料的热导率均与 1.1 节相同, 先假设界面热阻为定值, 在 κ_2 和 κ_b 的接触面上增加界面热阻 $R=1 \times 10^{-4} \text{ Km}^2/\text{W}$ 。此处, 考虑到内层采用保温材料, 热导率较低, 内层材料内外侧的接触热阻对模拟结果影响很小, 可以忽略。在此基础上重复 2.1 节的训练过程, 当 $\kappa_b=2.3 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 时, 人工神经网络训练得到 $\kappa_2=9.98 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 由理论公式(3)得热斗篷的外层材料热导率 $\kappa_2=10.22 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 当 $\kappa_b=0.5 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 时, 人工神经网络训练得到 $\kappa_2=1.91 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 由理论公式(3)得热斗篷的外层材料热导率 $\kappa_2=2.19 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 用 COMSOL 进行有限元模拟并比较两种方法下的热隐身效果, 如图 5 和图 6 所示。

图 5 是 $\kappa_b=2.3 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 时, 由理论公式计算的 $\kappa_2=10.22 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 和人工神经网络计算的 $\kappa_2=9.98 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 两种情况下的热斗篷温度分布。图 5(a)和(b)可以看出, 两个热斗篷基本实现了热隐身, 热流绕着被隐身区域流动, 背景区域的等温线竖直、温度梯度几乎为定值, 与纯背景材料的温度分布相近。图 5(c)可以看出, 由理论公式确定的热斗篷, 其背景区域与纯背景材料相比会有一定的温度差异, 这是因为理论公式成立的前提条件是内层是绝热材料 ($\kappa_1=0 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$), 但模拟中 $\kappa_1=0.03 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$, 有少量热流进入内层斗篷, 所以应该略微减小外层材料热导率消除这一影响, 使得背景区域与纯背景材料温度分布相同。图 6 是 $\kappa_b=0.5 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 时, 由理论公式计算的 $\kappa_2=2.19 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 和人工神经网络计算的 $\kappa_2=1.91 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 两种情况下的热斗篷温度分布。从图 6(c)可以看出, 当背景材料热导率较小时, 由理论公式计算的热斗篷的热隐身效果变差, 背景区域的温度差异

更大，通过神经网络计算的热斗蓬，其热隐身效果更好，如图 6(d)所示。

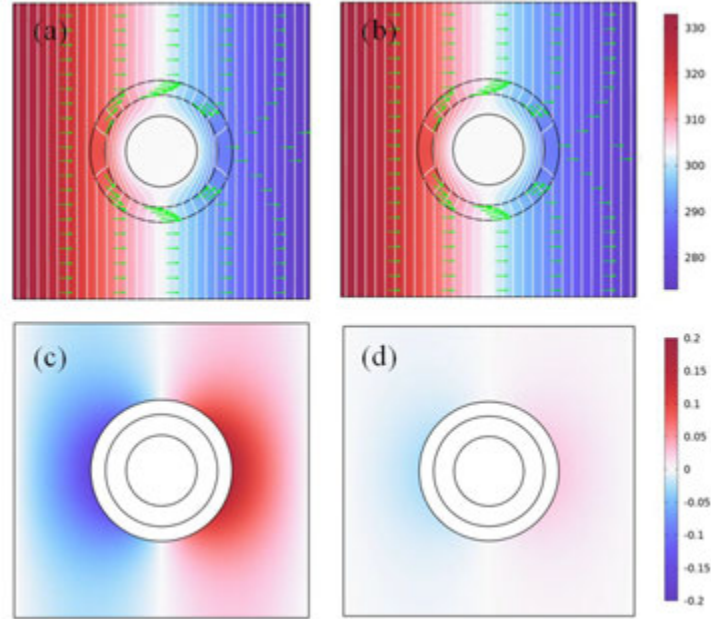


图 5 $R=1 \times 10^{-4} \text{ Km}^2/\text{W}$, $\kappa_b=2.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 时, (a) $\kappa_2=10.22 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, (b) $\kappa_2=9.98 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 双层斗蓬的温度分布图。(c) $\kappa_2=10.22 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, (d) $\kappa_2=9.98 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 背景区域中与纯背景材料时的温差图

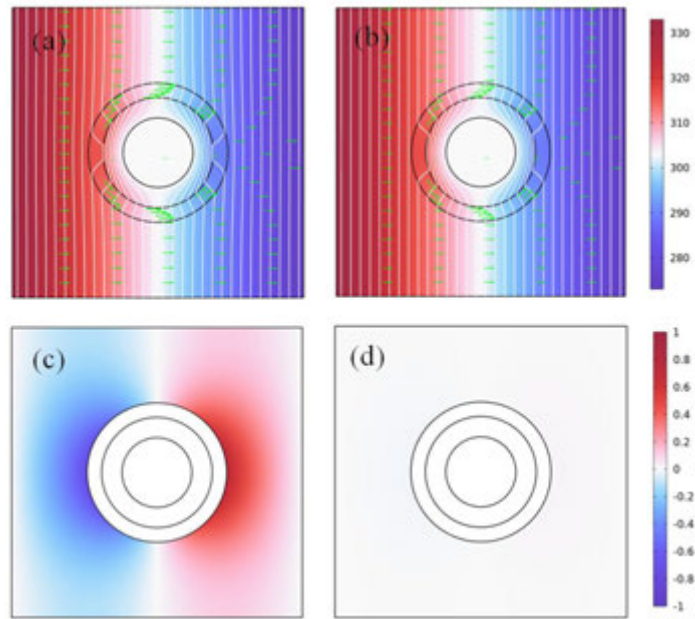


图 6 $R=1 \times 10^{-4} \text{ Km}^2/\text{W}$, $\kappa_b=0.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 时, (a) $\kappa_2=2.19 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, (b) $\kappa_2=1.91 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 双层斗蓬的温度分布图。(c) $\kappa_2=2.19 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, (d) $\kappa_2=1.91 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 背景区域中与纯背景材料时的温差图

3 热隐身效果分析

进一步分析在相同尺寸的热斗蓬模型中，由理论公式和神经网络方法计算出的

不同外层材料热导率数值下的热隐身效果，定义参数 ε 等于背景区域中的最大温度梯度和最小温度梯度之差与参考温度梯度（1200K/m）的比值，用来评估热隐身斗篷的隐身效果。

$$\varepsilon = \frac{\nabla T_{\max}|_{\kappa=\kappa_b} - \nabla T_{\min}|_{\kappa=\kappa_b}}{\nabla T_{ref}} \quad (4)$$

显然 $\varepsilon=0$ 表示周围环境的温度梯度处处与参考值相等，即实现了完全的热隐身。

表 1 和表 2 分别是不考虑界面热阻和考虑界面热阻时的外层材料热导率取值，其中 κ_2 是由理论公式计算而来， κ_2' 是由人工神经网络计算而来。

表 1 不考虑界面热阻时外层斗篷的热导率取值

κ_b (W/(m·K))	0.5	1	2.3	5
κ_2 (W/(m·K) ¹)	2.18	4.36	10.02	21.79
κ_2' (W/(m·K) ⁻¹)	1.90	4.08	9.73	21.59

表 2 考虑界面热阻时外层斗篷的热导率取值

κ_b (W/(m·K))	0.5	1	2.3	5
κ_2 (W/(m·K) ¹)	2.19	4.39	10.22	22.74
κ_2' (W/(m·K) ⁻¹)	1.91	4.11	9.98	22.21

采用 Comsol 软件对表 1 和表 2 的热斗篷进行数值模拟，并计算其相应的 ε 值，其结果如图 7 和图 8 所示。可以看出，当背景材料的热导率较小时，由理论公式计算的外层材料热导率模型，热隐身效果变差，由人工神经网络重新计算的外层材料热导率，实现了热隐身斗篷的优化。

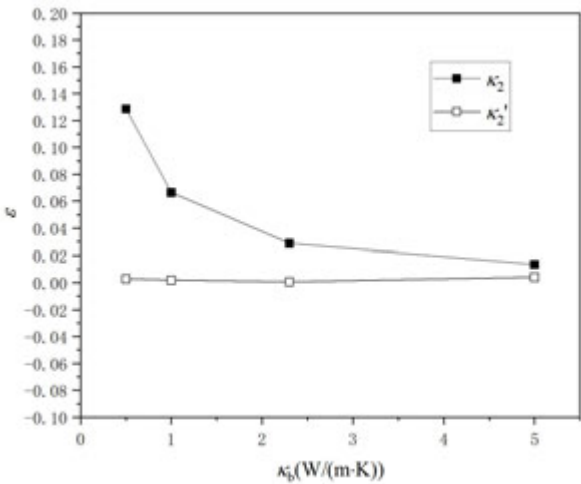


图 7 不考虑界面热阻时，不同 κ_b ， ε 随 κ_2 的变化关系

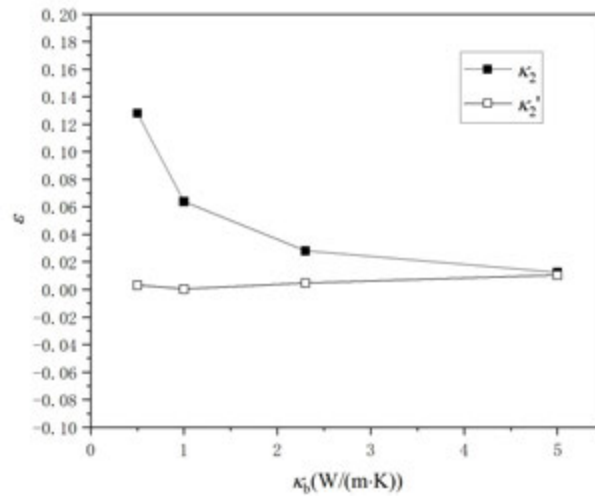


图8 考虑界面热阻时, 不同 κ_b , ε 随 κ_2 的变化关系

4 总结

本文固定了双层热隐身斗篷的尺寸, 在考虑界面热阻和不考虑界面热阻两种条件下, 研究了外层材料热导率和热隐身效果之间的关系。通过理论公式和人工神经网络两种方法计算了不同背景材料热导率下外层材料热导率, 比较两种斗篷的热隐身效果。结果表明, 在背景材料热导率较小时, 理论公式计算的外层材料热导率, 其热隐身效果变差, 这是由于理论模型中假设内层为热导率为零的热绝缘层; 基于人工神经网络计算方法, 可以在内层热导率不为零的情况下计算得到外层材料热导率, 并实现较好的热隐身效果。

参考文献

- [1] Schurig D, Mock J J, Justice B J, et al. Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies[J]. Science, 2006, 314(5801): 977-980.
- [2] Leonhardt U, Philbin T G. General relativity in electrical engineering[J]. New Journal of Physics, 2006, 8: 247
- [3] Fan C Z, Gao Y, Huang J P. Shaped graded materials with an apparent negative thermal conductivity[J]. Applied Physics Letters, 2008, 92(25): 251907.
- [4] Chen T, Weng C N, Chen J S. Cloak for curvilinearly anisotropic media in conduction[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(11): 685.
- [5] Li J Y, Gao Y, Huang J P. A bifunctional cloak using transformation media[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108: 074504.
- [6] Y. Liu, W. Guo and T. Han, Arbitrarily Polygonal Transient Thermal Cloaks with Natural Bulk Materials in Bilayer Configurations, Int. J. Heat Mass Transfer. 115 (2017) 1.
- [7] S. Guenneau, C. Amra, and D. Veynante, Transformation Thermodynamics: Cloaking and Concentrating Heat Flux, Opt. Express 20 (2012) 8207.

- [8] R. Schittny, M. Kadic, S. Guenneau, and M. Wegener, Experiments on Transformation Thermodynamics: Molding the Flow of Heat, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 195901.
- [9] S. Narayana, S. Savo and Y. Sato, Transient Heat Flux Shielding Using Thermal Metamaterials. *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 201904.
- [10] G. Yu, Y. Lin, G. Zhang, Z. Yu, L. Yu, and J. Su, Design of Square-Shaped Heat Flux Cloaks and Concentrators Using Method of Coordinate Transformation, *Front. Phys.* 6 (2011) 70.
- [11] H. Xiao and L. Wu, Design of Two-Dimensional Open Cloaks With Finite Material Parameters for Thermodynamics, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 211912.
- [12] Y. Li, X. Shen, Z. Wu, J. Huang, Y. Chen, Y. Ni, and J. Huang, Temperature-Dependent Transformation Thermotics: From Switchable Thermal Cloaks to Macroscopic Thermal Diodes, *Phys. Rev. Lett.* 115 (2015) 195503.
- [13] T. Han, X. Bai, J. Thong, B. Li, and C. Qiu, Full Control and Manipulation of Heat Signatures: Cloaking, Camouflage and Thermal Metamaterials, *Adv. Mater.* 26 (2014) 1731.
- [14] T. Yang, Y. Su, W. Xu and X. Yang, Transient Thermal Camouflage and Heat Signature Control, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 121905.
- [15] L. Xu, R. Wang, J. Huang, Camouflage Thermotics: A Cavity without Disturbing Heat Signatures Outside, *J. Appl. Phys.* 123 (2018) 245111.
- [16] Y. Li, X. Bai, T. Yang, H. Luo and C. Qiu, Structured Thermal Surface for Radiative Camouflage. *Nat. Commun.* 9 (2018) 273.
- [17] R. Hu, S. Zhou, Y. Li, D. Lei, X. Luo and C. Qiu, Illusion Thermotics. *Adv. Mater.* 30 (2018) 1707237.
- [18] Narayana, Sato Y. Heat flux manipulation with engineered thermal materials[J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108: 214303
- [19] Han T, Bai X, Gao D, et al. Experimental demonstration of a bilayer thermal cloak[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112: 054302
- [20] Xu H, Shi X, Gao F, Sun H, Zhang B. Ultrathin three-dimensional thermal cloak[J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112: 054301
- [21] Zheng X, Li B. Effect of interfacial thermal resistance in a thermal cloak[J]. *Physical Review Applied*, 2020, 13(2): 024071.

梯形凸起对 SOFC 性能影响的数值研究

崔熠¹, 王震¹, 杨来顺^{1,*}, 崔伟伟¹, 王翠苹¹, 岳光溪^{1,2}

(1. 山东科技大学 清洁能源实验室, 青岛 266590;

2. 清华大学 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

(E-mail: yangls@sdust.edu.cn)

摘要:通过在流道增加梯形凸起产生横向涡旋来强化气体扰动, 提升阴极支撑管式固体氧化物燃料电池 (SOFC) 的功率密度。数值研究了梯形凸起的结构尺寸以及运行温度对电池功率密度以及流动阻力的影响, 利用响应面法将结果拟合得到预测关系式。结果表明, 当运行温度为 800 °C, 梯形凸起顶宽为 6 mm, 高为 0.4 mm, 底宽为 8.5 mm 时, 功率密度最高, 相比没有凸起的 SOFC 提升了 10.67%, 同时, 流动阻力增加了 4.43%。

关键词: 固体氧化物燃料电池, 梯形凸起, 温度, 响应面法

0 前言

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 属于高温燃料电池。近些年来, 由于其成本低、可维护性高等优点已经渐渐成为世界能源供应的重要组成部分。由于 SOFC 发电的排气有很高的温度, 具有较高的利用价值, 可以提供天然气重整所需热量, 也可以用来生产蒸汽, 更可以和燃气轮机组成联合循环, 非常适用于分布式发电^[1]。

为了提升 SOFC 性能, 许多学者做了大量的研究。王珂等^[2]基于传统流道结构的研究成果, 提出了一种具有错列式流道结构的 SOFC, 应用 COMSOL 软件, 建立了耦合多物理场的 SOFC 三维数值模型, 应用实验结果验证了数值模型的准确性与可靠性。支训廷^[3]等人基于 COMSOL 仿真平台, 建立离散型连接件的 SOFC 的三维模型。Vakouftsi 等^[4]模拟了沼气/蒸汽混合物提供燃料的平面 SOFC 单元电池。计算了气体分布、电流密度和电势以及温度梯度, 并证实了等摩尔分数 CH₄/CO₂ 沼气可以提高性能, 而最小的 CH₄ 蒸汽添加可以防止碳沉积。Chen 等人^[5]首次建立了阳极支撑 T-SOFC 堆外部空气流动的三维多物理模型, 以研究外部空气流动通道的一般流动分布特性。这种新的设计被证明可以大大降低整个流道中的温度梯度。Ni^[6]考虑到甲烷的直接内部重整, 研究部分预重整气体混合物为燃料的 SOFC 中的传输和反应过程。Akkay^[7]考虑了管式 SOFC 的操作条件的所有变化, 如电化学过程中的操作压力和温度对单电池电压和功率在可变电流密度下的性能曲线进行了模拟。Campanari^[8]提出了一种管式 SOFC 的热力学模型, 包括天然气进料、碳氢化合物内部重整和内部空气预热, 表明了 SOFC 堆周围热回收和空气预热系统的有效设计的重要性。同时, Campanari^[9]和 Ilbas^[10]等也建立了 SOFC 的有限体积模型。该模型对给定几何形状、材料特性和指定输入流量的

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.52076124, No.52076125);山东省自然科学基金项目(No.ZR2021ME132)

管状 SOFC 进行了详细的电化学和热分析。

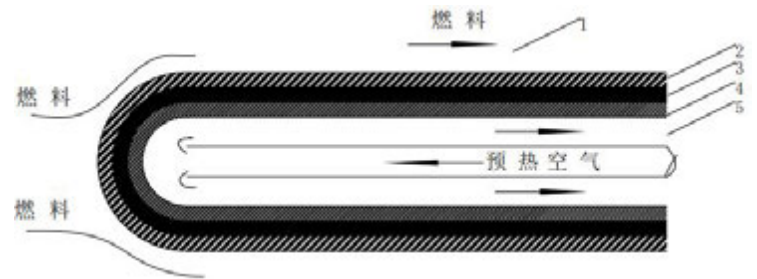
流道的几何参数和结构会对燃料电池的运行和工作性能产生影响，其中对燃料电池能量密度和工作性能影响较大的主要是流道结构的改变^{[11]-[14]}。对燃料电池流道进行结构优化是提升燃料电池输出性能的有效方式，其中包括对进气流道与冷却流道的性能改进。Chellehbari^[15]等人研究不同形状和数量的障碍物对燃料电池行为（电压和功率）的影响。Mojica^[16]等人提出并进行了四种流道设计：直线型、波浪形、2d-喷嘴和新型 3d-喷嘴的综合研究。Tanveer^[17]等人研究了通道几何形状和电极结构对无膜微流体燃料电池中反应物输送的影响。Timurkutluk^[18]研究通过数值模拟的方法，对 SOFC 流道进行了基于性能的参数优化。在此基础上，通过实验验证模型，数值研究了肋宽、槽深和肋角对电池性能的影响。Nage^[19]提出了一种基于有限体积的广义 SOFC 模型，包括电荷、质量和热量的输运，并将广义模型应用于平面、标准管状和三角管状单元几何。

本文利用 COMSOL Multiphysics 模拟仿真软件，研究了梯形凸起对于阴极支撑管式 SOFC 性能的提升作用，分别分析了运行温度以及梯形凸起的结构对燃料电池性能的影响，并通过响应面法来建立四种因素（温度，顶宽，高和底宽）对 SOFC 功率密度与流动阻力的预测关系式^[20]。

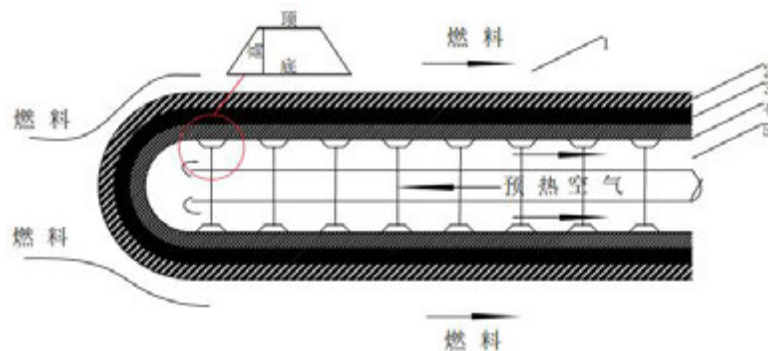
1 模型

1.1 几何模型

本文中的 SOFC 模型为长 200 mm、内径 9000 mm 的圆柱体，并在阴极流道设置了二十个梯形凸起，梯形结构参数为：顶宽（Top Width）为 5~7 mm，高（High）为 0.3~0.5 mm，底宽（Bottom Width）为 8~10 mm，具体结构如图 1 所示，详细尺寸可见表 1。



(a) 管式 SOFC 结构



(b) 安装梯形凸起后的管式 SOFC 结构

(1、燃料流道；2、阳极层；3、电解质层；4、阴极层；5、空气流道；)

图 1 带有梯形凸起的阴极支撑管式 SOFC 模型结构

表 1 带有梯形凸起的阴极支撑管式 SOFC 尺寸

名称	尺寸/mm
阳极层	0.05
电解质层	0.02
阴极层	1
电池长度	200
电池内径	9
梯形顶宽/TW	5~7
梯形高/H	0.3~0.5
梯形底宽/BW	8~10

1.2 模型验证

本文采用 COMSOL Multiphysics 软件进行模拟仿真，采用单个管式流道，通过与实验结果^[21]进行对比，验证该数值方法可靠性。图 2 展示了在阴极支撑型管式 SOFC 仿真中，电压从 0.4 V 到 1.2 V，每间隔 0.05 V 时，仿真得到的 SOFC 极化曲线与实验结果对比。从图 2 中可以明显看出，0.4 V 电压时，极化曲线差距最大，电流密度相差 6%。模拟仿真与真实实验的极化曲线近乎重合，说明本文采取的数值方法具有极高的可靠性。表 2 为本文用到的控制方程^{[22]-[24]}，表 3 为模型的输入参数。

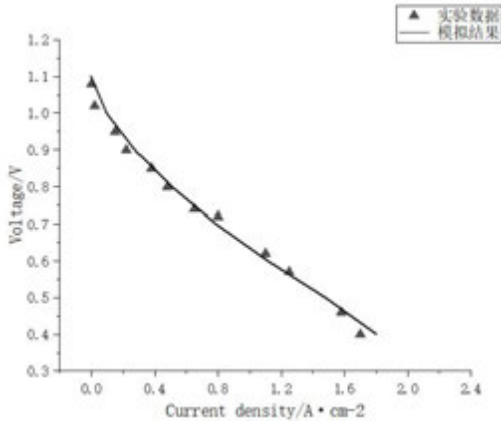


图 2 仿真结果与实验结果^[21]的比较

表 2 本文用到的控制方程^{[22]-[24]}

	公式
整体电化学反应	$H_2 + \frac{1}{2}O_2^{-1} \rightarrow H_2O^{-1}$
	$\nabla \cdot j_i + \rho(u \cdot \nabla)\omega_i = R_{i,total}$
	$j_i = -\rho\omega_i \sum_k \tilde{D}_{ik,eff}d_k$
电流分布初始化	$d_k = \nabla X_k + \frac{1}{\rho_A}[(X_k - \omega_k)\nabla\rho_A,$
	$X_k = \frac{\omega_k}{M_k}M_n$

	$M_n = \left(\sum_i \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1}$
能斯特平衡势	$p_i = x_i p_A$ $E_{eq} = E_{eq,ref}(T) - \frac{RT}{nF} \ln \prod_i \left(\frac{P_i}{P_{ref}} \right)^{v_i}$ $i_{loc,expr} = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right)$ $= i_{0,ref}(T) \left(\prod_{i:v_i>0} \left(\frac{p_i}{p_{i,ref}} \right)^{v_i} \exp \left(\frac{\alpha_a F \eta_{ref}}{RT} \right) \right.$
Butler–Volmer 方程	$\left. - \prod_{i:v_i<0} \left(\frac{p_i}{p_{i,ref}} \right)^{-v_i} \exp \left(\frac{\alpha_c F \eta_{ref}}{RT} \right) \right)$ $i_0 = i_{0,ref}(T) \prod_{i:v_i>0} \left(\frac{p_i}{p_{i,ref}} \right)^{\frac{\alpha_c v_i}{n}} \prod_{i:v_i<0} \left(\frac{p_i}{p_{i,ref}} \right)^{\frac{-\alpha_c v_i}{n}}$ $\alpha_c = n - \alpha_a$ $\eta_{ref} = E_{ct} - E_{eq,ref}(T)$ $(\rho \mathbf{u} \cdot \nabla) = -\nabla \rho + \nabla \cdot [\mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I})] \nabla (\rho \mathbf{u})$
Navier-Stokes 方程	$\mu = \sum_{i=1}^m \frac{x_i u_i}{\sum_{j=1}^m x_j \phi_{ij}}$ $\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{-0.5} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{0.5} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{0.25} \right]^2$ $\mu_i = \mu_{ref} \frac{T_{ref} + c_{ref}}{T + c_{ref}} \left(\frac{T}{T_{ref}} \right)^{1.5}$
Brinkman 方程	$\frac{\mu}{k} \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot \frac{1}{\varepsilon} [\mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I}$

表 3 SOFC 模型参数

参数	符号	数值
温度/°C	T	800~1000
工作电压/V	V_{op}	0.7
扭曲因子	τ	3.5
孔隙率	ε	0.3
燃料摩尔分数	x_{H_2}, x_{H2O}	0.7,0.3
空气摩尔分数	$x_{O_2}, x_{N_2},$	0.21,0.79
燃料进口浓度/mol·-3	$c_{H_2}^o, c_{H2O}^o,$	6.7,2.87
空气进口浓度/mol -3	$c_{O_2}^o, c_{N_2}^o$	2.01,7.56
阴极活化能/J·mol-1	E_{H_2}	$1.2e^5$
阳极活化能/J·mol-1	E_{O_2}	$1.3e^5$
阳极电流密度/A·m2	i_{ref}^{an}	2000
阴极电流密度/A·m2	i_{ref}^{ca}	860
阳极反应对称因子	$\alpha_f^{an}, \beta_r^{an}$	2,1

1.3 网格绘制和网格独立性分析

对于已经建好的带有 20 个梯形凸起的模型按照不同的尺寸划分网格。得到三组不同的网格数，分别是 55000，82500，137500。如图 3 所示，82500 网格相比 55000 网格，增加了 50% 的网格，对于电流密度在 0.3 V、0.4 V、0.5 V 时分别降低了 4.6%、9.3%、14%；而 137500 网格与 82500 网格相比，增加了 66.7% 的网格数量，但电流密度在 0.3 V、0.4 V、0.5 V 时分别降低了 3.4%、4.9%、5.2%，减少并不明显。综合考虑计算时间和计算准确性的情况下，选择 82500 的网格划分方法最为适宜。图 4 为按照此方法画出的网格模型。

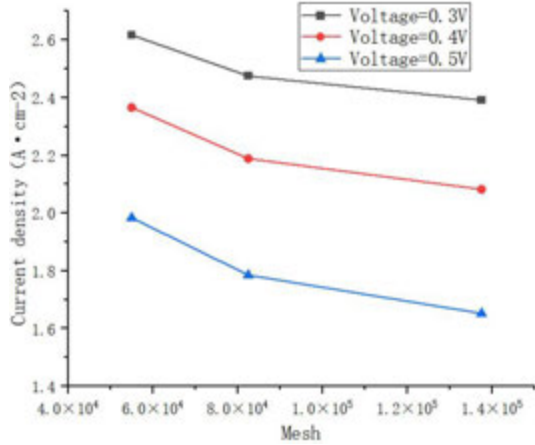


图 3 网格数与电流密度的关系

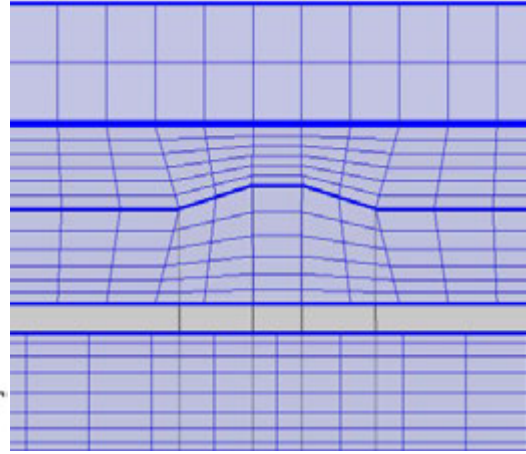


图 4 梯形凸起网格示意图

2 结果与分析

2.1 梯形凸起的顶宽对燃料电池的影响

温度为 800 °C，高和底宽分别为 0.4 mm 和 9 mm，顶宽（Top Width）为 5~6 mm 时，分别建立不同尺寸梯形凸起的燃料电池模型。得出 0.3 V 时电流密度和流动阻力，如图 7 所示。可以看出，随着顶宽增加，电流密度提升呈现先增加后稳定趋势，提升的范围在 8.05%~9.39%，说明加装梯形凸起对于 SOFC 性能有提升。同时，流动阻力随着顶宽的增加而增加，增加的范围为 3.03%~4.82%。在顶宽为 5.5 mm 时电流密度最大，提升了 9.39%，同时，流动阻力仅增加了 3.92%。0.3 V 时不同顶宽的氧气分布云图如图 8 所示。从图 8 中可以看出，在入口氧气流量不变的前提下，加装梯形凸起后，氧含量出现明显上升，这主要是梯形凸起顶部宽度增加，形状阻力增大，迎风面与背风面压差增大，使得背风面二次流强度增强，对主流与边界层氧气的掺混作用增强，使更多的氧进入阴极层，使工质的利用效率更高。

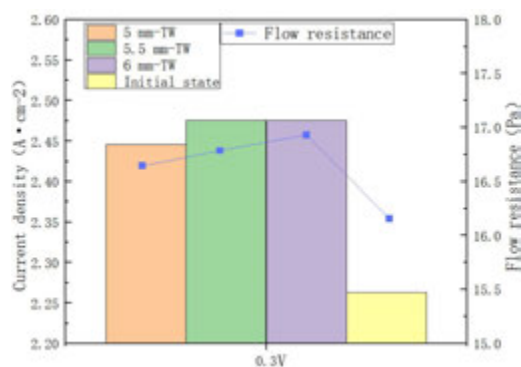


图5 梯形凸起顶宽对电流密度和流动阻力的影响

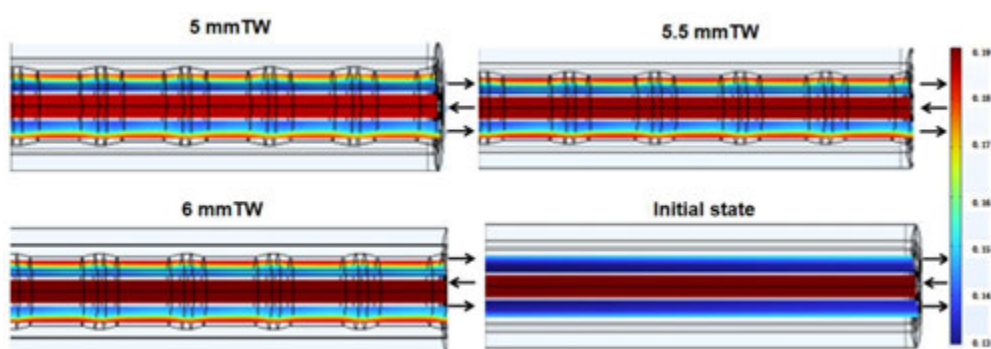


图6 氧气含量对比（摩尔分数）

2.2 梯形凸起的高对燃料电池的影响

温度为 800 °C，顶宽和底宽分别为 6 mm 和 9 mm，高（High）为 0.3~0.4 mm 时，通过数值模拟获得 0.3 V 时不同高度梯形凸起的电流密度和流动阻力变化如图 9 所示。可以看出，梯形凸起高度对电流密度的影响不明显，随着高度的增加，电流密度增加幅度逐渐减小，增加范围为 9.37 %~9.5 %。流动阻力随着高度的增加而增加，增加的范围为 1.76 %~4.82 %。在高为 0.3 mm 时电流密度最大，经计算提升了 9.5%，同时，流动阻力增加了 1.76 %。0.3 V 时提取燃料电池上的氧含量如图 10 所示。较高的梯形凸起造成氧气流通面积，增加了氧气侧流动阻力，但对边界层的扰动提升有限，因此 SOFC 电流密度变化不大。

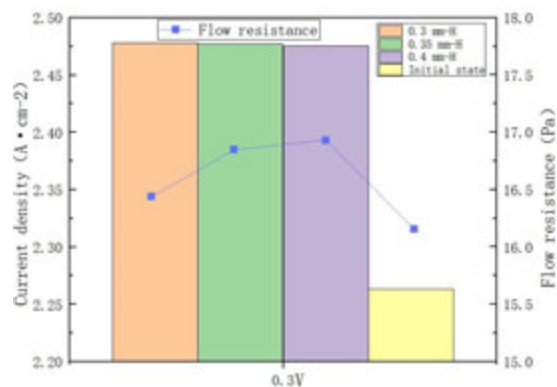


图7 电流密度和流动阻力对比

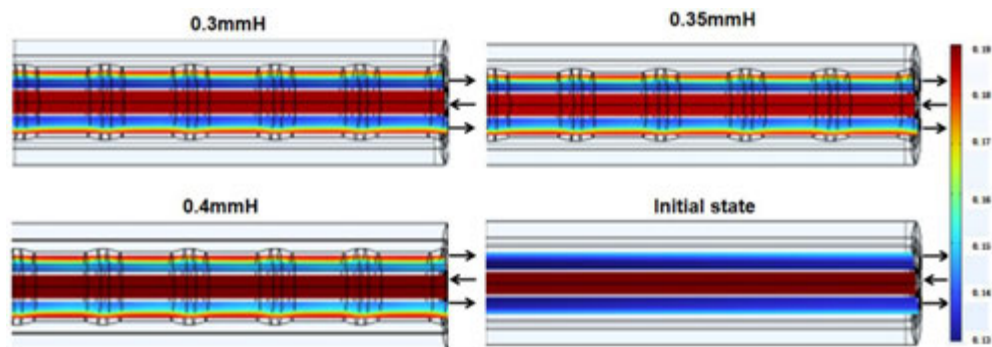


图 8 氧气含量对比（摩尔分数）

2.3 梯形凸起的底宽对燃料电池的影响

温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，顶宽和高分别为 6 mm 和 0.4 mm ，底宽（Bottom width）为 $8\sim 9\text{ mm}$ 时，通过数值模拟获得 0.3 V 时不同底宽梯形凸起的电流密度和流动阻力变化如图 11 所示。可以看出，梯形凸起底宽对电流密度的影响较明显，随着高度的增加，电流密度呈现先上升后下降趋势，增加范围为 $8.01\%\sim 10.67\%$ 。流动阻力随着高度的增加也呈现先上升后下降趋势，增加的范围为 $3.85\%\sim 4.82\%$ 。在底宽为 8.5 mm 时电流密度最大，提升了 10.67% ，同时，流动阻力增加了 4.34% 。 0.3 V 时提取燃料电池上的氧含量数值如图 12 所示。分析其原因，一定底宽的梯形凸起更加有利于边界层与主流的掺混，过长的底宽易造成梯形凸起扁平化，过短底宽的梯形凸起倾斜度较小，对下游的影响范围有限。

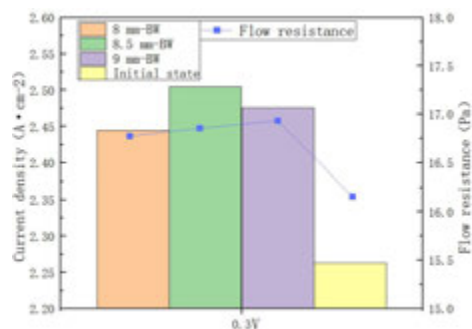


图 9 电流密度和流动阻力对比

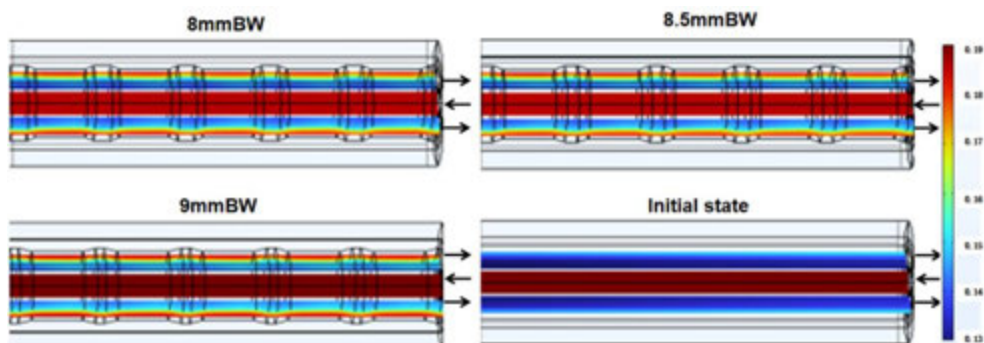


图 10 氧气含量对比（摩尔分数）

2.4 运行温度与梯形凸起结构的综合影响

在 DESIGN-EXPERT 中使用响应面法（Response Surface Method）选择中心合成设计（Central Composite Design, CCD）设计方法，建立四因素五水平二目标的方案。其中，四种因素的取值范围分别为，温度（ T ）范围在 800 °C~1000 °C 之间，梯形顶部（ TW ）范围在 5 mm~7 mm 之间，梯形高（ H ）在 0.3 mm~0.5 mm 之间，梯形底宽（ BW ）范围在 8 mm~10 mm 之间，得到 32 组计算方案，如表 4，表 5 所示。将其进行模拟仿真，得到 0.3 V 时 SOFC 的功率密度和进出口压力，通过拟合得到功率密度和进出口压力（两目标）与温度、顶宽、高和底宽（四因素）之间的数学关系式。

表 4 四种工况取值情况

	取值 1	取值 2	取值 3	取值 4	取值 5
温度（°C）	800	850	900	950	1000
顶（mm）	5	5.5	6	6.5	7
高（mm）	0.3	0.35	0.4	0.45	0.5
底（mm）	8	8.5	9	9.5	10

表 5 32 组计算方案

序号	$T/^\circ\text{C}$	TW/mm	H/mm	BW/mm
1	800	6	0.4	9
2	850	5.5	0.45	8.5
3	950	6.5	0.45	8.5
4	950	6.5	0.35	8.5
5	900	6	0.3	9
6	900	6	0.4	10
7	850	5.5	0.35	8.5
8	950	6.5	0.45	9.5
9	850	5.5	0.35	9.5
10	850	5.5	0.45	9.5
11	900	6	0.4	9
12	900	6	0.4	9
13	950	5.5	0.35	8.5
14	950	6.5	0.35	9.5
15	850	6.5	0.35	8.5
16	950	5.5	0.35	9.5
17	850	6.5	0.35	9.5
18	950	5.5	0.45	8.5
19	850	6.5	0.45	8.5
20	850	6.5	0.45	9.5
21	950	5.5	0.45	9.5
22	900	6	0.5	9
23	900	5	0.4	9
24	1000	6	0.4	9
25	900	7	0.4	9
26	900	6	0.4	8
27	800	5	0.4	9
28	800	5.5	0.4	9
29	800	6	0.35	9
30	800	6	0.3	9
31	800	6	0.4	8.5
32	800	6	0.4	8

利用响应面法分别对功率密度和进出口压差拟合出的关联式如下，各符号含义如表 4 所示：

功率密度公式为：

$$\begin{aligned} PD = & 12791.55001 - 5.62748 \times T + 722.75337 \times TW - 17946.66655 \times H + 359.56336 \times BW - \\ & 0.728404 \times T \times TW + 3.2325 \times T \times H - 0.386570 \times T \times BW + 1116.90193 \times TW \times H - \\ & 59.21403 \times TW \times BW + 1075.78424 \times H \times BW + 0.004267 \times T^2 + 3.08729 \times TW^2 - 1716.42467 \times H^2 - \\ & 3.10900 \times BW^2 \end{aligned} \quad (1)$$

上述公式的相关系数为 0.9639，接近于 1，所以上述公式是精确的。此外，公式的预测相关系数为 0.8708，与调整后的相关系数为 0.9342 差值小于 0.2，符合较好。也可说明效率计算公式的精确性。

流动阻力公式为：

$$\begin{aligned} P = & 7.64848 - 0.001898 \times T + 3.12844 \times TW - 72.70096 \times H + 1.52031 \times BW - \\ & 0.002778 \times T \times TW + 0.025851 \times T \times H - 0.001725 \times T \times BW + 5.47643 \times TW \times H - \\ & 0.364292 \times TW \times BW + 2.94923 \times H \times BW + 0.000018 \times T^2 + 0.069891 \times TW^2 - \\ & 1.44939 \times H^2 + 0.71247 \times BW^2 \end{aligned} \quad (2)$$

上述公式的相关系数为 0.9410，接近于 1，所以上述公式是精确的。此外，预测的相关系数为 0.7759，与调整后的相关系数为 0.8745 差值小于 0.2，符合得很好。也可说明效率计算公式的精确性。

表 6 各符号含义

符号	温度	顶宽	高	底宽	功率密度	流动阻力
含义	T	TW	H	BW	PD	P

3 结论

本文利用 COMSOL Multiphysics 软件进行建模，利用 DESIGN-EXPERT 响应面法得出 32 组变工况，然后对带有梯形凸起的阴极支撑管式 SOFC 进行模拟，研究其性能情况。得到了如下结论：

(1) 运行温度 800 °C~1000 °C 时，加装梯形凸起后的 SOFC 电流密度提升幅度在 2.24 %~9.37 %，流动阻力增加范围在 4.82 %~10.59 %。而且，温度越低，SOFC 的电流密度越大，提升幅度越大，同时流动阻力增加幅度越小。其中温度为 800 °C 时对于燃料电池的性能提升效果最好，提升了 9.37%，流动阻力增加了 4.82 %。

(2) 在选定的区间内，随着梯形凸起顶宽增加，电流密度提升呈现先增加后稳定趋势；高增加时，电流密度呈现下降趋势；底宽增加时，电流密度呈现先上升后下降趋势。流动阻力则随着顶宽、高、底宽的增加而增大。当电压为 0.3 V、温度为 800 °C，顶宽为 6 mm，高为 0.4 mm，底宽为 8.5 mm 时，电流密度最高，比无梯形凸起的燃料电池电流密度提升了 10.67%，流动阻力增加了 4.43 %。

参考文献

[1] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa. Solid oxide fuel cells (SOFCs): A Review of an Environmentally Clean and Efficient Source of Energy [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2002, 6(5): 433–455.

- [2] 王珂, 李星辰, 王永庆, 等. 错列式流道固体氧化物燃料电池及其性能研究 [J]. 电源技术, 2022, 46(12): 1438-1442.
- [3] 支训廷, 王家堂, 苗鹤, 等. 新型固体氧化物燃料电池连接件的结构设计与数值仿真 [J]. 宁波大学学报 (理工版), 2022, 35(05): 115-120.
- [4] E. Vakouftsi, G. E. Marnellos, C. Athanasiou, et al. CFD Modeling of a Niogas Fuelled SOFC [J]. Solid State Ionics, 2010, 192(1): 458-463.
- [5] Chen Daifen, Xu Yu, Hu Biao, et al. Investigation of Proper External Air Flow Path for Tubular Fuel Cell Stacks with an Anode Support Feature [J]. Energy Conversion and Management, 2018, 171(1): 807-814.
- [6] Meng Ni. Modeling of SOFC Running on Partially Pre-reformed Gas Mixture [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(2): 1731-1745.
- [7] A. Volkan Akkaya. Electrochemical Model for Performance Analysis of a Tubular SOFC [J]. International Journal of Energy Research, 2007, 31(1): 79-98.
- [8] S. Campanari. Thermodynamic Model and Parametric Analysis of a Tubular SOFC Module [J]. Journal of Power Sources, 2001, 92(1-2): 26-34.
- [9] S. Campanari, P. Iora. Definition and Sensitivity Analysis of a Finite Volume SOFC Model for a Tubular Cell Geometry [J]. Journal of Power Sources, 2004, 132(1-2): 113-126.
- [10] Ilbas, M. Kumuk, Alemu, et al. Numerical Investigation of a Direct Ammonia Tubular Solid Oxide Fuel Cell in Comparison with Hydrogen [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 04, 060.
- [11] 刘艺辉, 李世安, 魏荣强, 等. 固体氧化物燃料电池流道结构的研究进展 [J]. 化学通报, 2021, 84(07): 698-703.
- [12] Kong Wei, Han Zhen, Lu Siyu, et al. A Novel Interconnector Design of SOFC [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(39): 20329-20338.
- [13] Zuopeng Qu, P. V. Aravind, S. Z. Boksteen, et al. Three-dimensional Computational Fluid Dynamics Modeling of Anode-supported Planar SOFC [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(16): 10209-10220.
- [14] I. Khazaei, A. Rava. Numerical Simulation of the Performance of Solid Oxide Fuel Cell with Different Flow Channel Geometries [J]. Energy, 2017, 119: 235-244.
- [15] Y. M. Chellehbari, K. Adavi, J. S. Amin, et al. A Numerical Simulation to Effectively Assess Impacts of Flow Channels Characteristics on Solid Oxide Fuel Cell Performance [J]. Energy Conversion and Management, 2021, 244: 114280.
- [16] F. Mojica, M. A. Rahman, M. Sarker, et al. Study of Converging-diverging Channel Induced Convective Mass Transport in a Proton Exchange Membrane Fuel Cell [J]. Energy Conversion and Management, 2021, 237: 114095.
- [17] T. Muhammad, S. L. Eun, K. Y. Kim. Effects of Channel Geometry and Electrode Architecture on Reactant Transportation in Membraneless Microfluidic Fuel Cells: A review [J]. Fuel, 2021, 298: 120818.
- [18] T. Bora, U. Emre. Development of High Performance and Low-cost Solid Oxide Fuel Cell Stacks: Numerical Optimization of Flow Channel Geometry [J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(15): 20634-20650.

- [19] F. P. Nagel, T. J. Schildhauer, S. M. A. Biollaz. Performance Comparison of Planar, Tubular and Delta8 Solid Oxide Fuel Cells Using a Generalized Finite Volume Model [J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(1): 143-164.
- [20] 杨来顺, 王建星, 孙煜, 等. 基于遗传算法的管式除雾器多目标优化设计 [J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(03): 792-801.
- [21] Wojcik A, Middleton H, Damopoulos L, Herle JV. Ammonia as a fuel in solid oxide fuel cells. J. Power Sources 2003; 118(1/2): 342 – 8.
- [22] Kong W, Li JY, Liu SX, Lin ZJ. The influence of interconnect ribs on the performance of planar solid oxide fuel cell and formulae for optimal rib sizes. J. Power Sources 2012; 204: 106–15.
- [23] Cayan FN, Pakalapati SR, Elizalde-Blancas F, Celik I. On modeling multi-component diffusion inside the porous anode of solid oxide fuel cells using Fick's model. J Power Sources 2009; 192(2):467–74.
- [24] Razbani O, Assadi M, Andersson M. Three dimensional CFD modeling and experimental validation of an electrolyte supported solid oxide fuel cell fed with methane-free biogas. Int. J. Hydrogen Energy 2013; 38(24): 10068–80.

多组分层流混合结构优化设计及性能分析

熊锦圳^{1,2}, 丁林^{1,2,*}, 高天^{1,2}, 何昊宇^{1,2}, 冉景煜^{1,2}

(1. 重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044;

2. 重庆大学能源与动力工程学院, 重庆 400044)

(Tel: 023-65103101, Email: linding@cqu.edu.cn)

摘要: 微混合器在实际工程应用中非常常见, 为了研究微混合器的混合性能, 本文采用数值计算方法, 选取水和乙醇为混合工质, 研究了钝体形状、数目和尺寸在不同雷诺数下对微混合流道的混合特性影响。结果表明, 随着雷诺数的增加, 流道出口截面混合指数先减小后增大, 压降增加。钝体在中高雷诺数时可强化混合, 钝体截面形状的变化对混合指数的影响较小。在 $Re \geq 20$ 时增加钝体的数量能够一定程度上增加混合效果。增加钝体尺寸能够有效提升混合效果。

关键词: 微混合器; 钝体; 被动混合; 混合指数; 压降

1 前言

微型全分析系统是一个跨学科的新领域, 其目的是实现化学分析系统从试样处理到检测的整体微型化、自动化、集成化与便携化^[1-4]。微混合器是微型全分析系统的重要组成部分^[5-6], 承担混合试样与试剂的任务, 在处理待分析样品上起着重要作用, 其混合效率往往决定了系统的总体性能。微混合器中的钝体绕流是促进流体混合的有效途径^[7], 流体在流过钝体后形成漩涡并对流场产生扰动^[8-9], 破坏了原先的层流状态, 使各流体横向流动, 增加不同组分间的接触面积, 从而实现强化混合, 由于其不需要消耗外部能量并且结构更加简单, 十分符合实际应用中微混合器的需求。

近年来, 针对微混合器的研究一直是国内外微流体领域的重要研究方向, 高混合效率、高通量和低压降的微混合器具有重要的研究价值^[10-11]。被动式微混合器是微混合器的重要分类, 其不需要消耗额外的能量, 而是通过特殊的流道结构干扰待混合流体^[12], 从而改善混合效果。内置钝体是提升被动微混合器混合效率的常用手段。通过在通道内部嵌入钝体障碍物, 产生的涡流和混沌对流能破坏原有的层流结构^[13], 提高混合指数。Wang 等^[14]研究了钝体布局对混合过程的影响, 通过在流道内布置圆形钝体组, 证明了钝体对流体的扰动在高雷诺数下最为有效。Taheri 等^[15]设计了一种利用不对称壁面钝体和螺旋流道的可控压降微混合器, 主要依靠离心力和流动分离提高混合效率, 目前该微混合器的混合效果接近 100%。哈尔滨工业大学的 Wang 等^[16]设计了一种标准光刻法制作的三角形钝体微混合器, 其研究了三角形顶点角和钝体数量对混合的影响, 并分析了该混合器的混合强化机理。Cheri 等^[17]在雷诺数 0.1~40 的范围内对比了在不同混合腔室内的四种类 V 型钝体的混合特性差异。中南大学的 Yuan 等^[18]在 Cheri 等的研究之上研究了流道和钝体几何尺寸对混合的影响, 并在此基础上优化提出了一种带有非对称 Z 型钝体和八角形混合单元的新型微混合器。Gidde^[19]研究了内置三种不同钝体的短微混合流道, 并比较了截面混合指数随流动距离的变化情况。

综上所述, 为全面了解钝体对被动微型混合器的混合性能影响, 本文采用数值模拟的方法, 选取水和乙醇为混合工质, 研究内置钝体在不同雷诺数下对三维微混合流道的混合特性的影响。分析了不同钝体形状、数目和尺寸对混合指数、压降、浓度分布、流线分布的影响, 为提高微混合器的混合性能提供理论依据。

2 物理模型

本文采用数值模拟的方法,研究了钝体形状、数目和尺寸在不同雷诺数下对微混合流道的混合特性影响。图 1 和图 2 为微混合流道的两种几何模型,其中图 1 中的短流道用于研究钝体形状对混合过程的影响,图 2 中的长流道用于研究钝体数量与钝体尺寸对混合过程的影响。

所用的微混合流道是在 Y 型微混合流道的基础上内置钝体而成,包括 A 和 B 两个流体入口,截面尺寸 $600\times 200\mu\text{m}$ 的主混合流道,以及布置于流道中线处的内置钝体。其中,内置钝体包括方形截面、圆形截面和三角形截面三种类型,入口处钝体与主混合流道入口的距离 $L_i=300\mu\text{m}$ 。表 1 为微混合通道的模型参数,包括微混合器流道长度、钝体的水平宽度和横向宽度、钝体数量、钝体间距等。

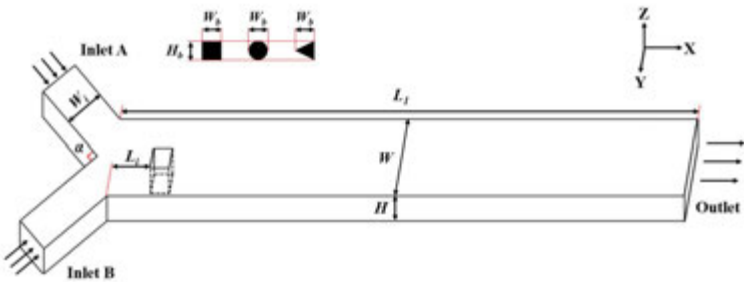


图 1 短微混合流道的几何模型

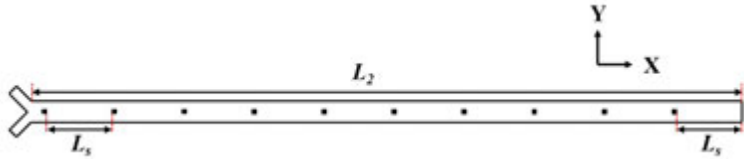


图 2 长微混合流道的几何模型

表 1 模型参数

系统参数	单位	数值
流道宽度 W	μm	600
流道厚度 H	μm	200
入口夹角 α	$^{\circ}$	90
入口流道宽度 W_i	μm	300
短流道的主流道长度 L_1	μm	4500
长流道的主流道长度 L_2	μm	20300
钝体与主流道入口距离 L_i	μm	300
钝体水平宽度 W_b	μm	150
钝体横向宽度 H_b	μm	150~400
钝体数量 N	个	10~25
多个钝体间距 L_s	μm	650~1850

3 数学方法

3.1 控制方程

本研究通过Ansys Fluent软件对不可压缩流体的混合过程进行数值模拟。为了描述不可压缩流体的混合过程,本研究采用了连续性方程、三维定常不可压缩Navier-Stokes方程和对流扩散方程,具体公式如下:

$$\nabla \cdot V = 0 \quad (1)$$

$$\rho V \cdot \nabla V = -\nabla P + \mu \nabla^2 V \quad (2)$$

$$V \cdot \nabla C = D \nabla^2 C \quad (3)$$

式中, V 为流体速度矢量, ρ 和 μ 分别为流体的密度和动态粘度, P 为压力, C 为物质的质量浓度, D 为扩散系数。本研究中采用的待混合流体为水和乙醇溶液, 这是考虑到以往的混合研究很少使用这两种流体, 并且两种流体的扩散系数都适合进行数值分析^[20]。在 20℃ 时, 水的密度为 998.2kg/m³, 动态粘度为 0.001Pa·s; 乙醇的密度为 789.3kg/m³, 动态粘度为 0.0012Pa·s; 扩散系数为 1.2×10⁻⁹m²/s。

3.2 参数定义及混合效果评价指标

雷诺数是用于描述流体流动状态的无量纲参数, 其定义如下:

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (4)$$

其中, v 是微流道入口处的流体流速, d 是微混合主流道的特征长度。考虑到混合流体的系数没有固定值, 并且待混合流体中乙醇的摩尔分数远小于水的摩尔分数, 因此本研究近似采用水的物性参数计算流动雷诺数, 取密度为 998.2kg/m³, 动态粘度为 0.001Pa·s。

特征尺寸 d 是由混合流道矩形截面的尺寸计算得到, 其公式如下:

$$d = \frac{4A}{S} = \frac{4 \times 0.0006 \times 0.0002}{2 \times (0.0006 + 0.0002)} = 0.0003m \quad (5)$$

其中 A 和 S 分别为微流道矩形截面的面积与周长; 混合流道的特征尺寸为 0.0003m。考虑到水的分子间距远小于流道的特征长度, 因此认为微流体满足连续性假设。本研究所涉及的雷诺数范围为 0.1~200, 这是考虑到了实际工况所涉及的雷诺数范围, 此雷诺数范围有助于保持混合过程的有序性和稳定性, 不会产生剧烈的涡流和湍流, 有利于混合物质的均匀混合。

混合指数是衡量混合效果最为常见的指标, 本文的混合指数是通过对截面乙醇摩尔浓度采样求标准差的方法得到的。截面浓度标准差 σ 以及截面混合指数 M 的计算公式如下:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{K} \sum_{i=1}^K (C_i - C_m)^2} \quad (6)$$

$$M = 1 - \sqrt{\frac{\sigma^2}{\sigma_{max}^2}} \quad (7)$$

其中, K 为测量截面的样品个数, C_i 为样品 i 的摩尔浓度, C_m 为样品的平均摩尔浓度, σ_{max} 为确定工况下截面浓度标准差理论的最大值。在本研究中, 两个入口的乙醇摩尔浓度分别为 0mol/m³ 和 1mol/m³, 本研究的最大的浓度标准差为 0.5。对于混合指数 M , 其理论范围为 0~1, 当 $M=0$ 时表示流体完全没有混合, 则 $M=1$ 时表示流体组分混合完全, 即混合效果优劣与混合指数正相关。

3.3 边界条件与计算设置

本文使用 Fluent 软件对混合过程进行仿真, 采用稳态求解法进行计算; 具体选用层流模型和组分运输模型进行数值模拟; 采用 20℃ 时的水和乙醇溶液; 入口设置为速度边界, 入口 A 通入纯水, 入口 B 通入摩尔浓度为 1mol/m³ 的乙醇溶液, 且两入口速度相等; 微流道壁面采用无滑移边界条件; 流道出口为压力出口, 压力设置为 0pa。

3.4 网格划分及无关性验证

本文使用 ICEM CFD 软件对微混合流道进行网格划分, 为了能够有效减少网格数量, 采用了六面体网格划分。针对内置三种不同钝体的短流道, 其网格如图 3 所示; 针对内置方形

钝体的长混合流道，其网格如图4所示。

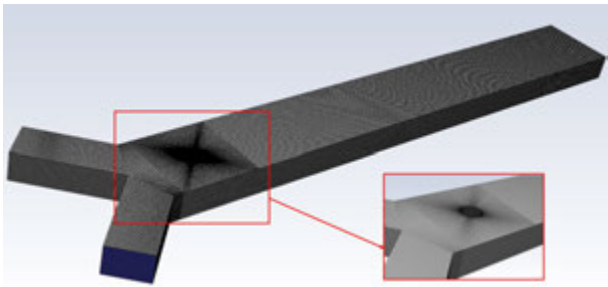


图3 圆形钝体短流道的网格划分图



图4 方形钝体长流道的网格划分图

本文在 $Re=200$ 的最大雷诺数工况下，分别对短流道和长流道的网格进行了无关性验证，计算结果见表2和表3。

表2 短流道的网格无关性验证

网格名称	总网格单元数	最大网格尺寸	混合指数 M	相对误差 (%)	压降 (pa)	相对误差 (%)
M1	55744	25	0.464747	0.574	2033.24	4.260
M2	125312	19	0.465974	0.312	2085.05	1.820
M3	242088	15	0.466906	0.112	2017.40	0.768
M4	324400	13.5	0.466529	0.193	2115.36	0.393
M5	473212	12	0.467432		2123.71	

表3 长流道的网格无关性验证

网格名称	总网格单元数	最大网格尺寸	最小网格尺寸	混合指数 M	相对误差 (%)	压降 (pa)	相对误差 (%)
M6	545553	22	5.5	0.171065	1.381	8601.87	1.260
M7	758780	20	5	0.173461	0.295	8689.49	0.409
M8	1047192	16.66	4.68	0.172952		8725.165	

由表可知，对于短混合流道，网格M4和网格M5的混合指数与压降的误差小于0.5%，因此选择网格数为324400的短混合流道网格并以相同方法划分其余短混合流道网格，进行后续仿真计算。对于长混合流道，网格M7和网格M8的混合指数与压降的误差小于0.5%，因此选择网格数为758780的长混合流道网格并以相同方法划分其余长混合流道网格，进行后续仿真计算。

4 结果与讨论

4.1 柱体形状对混合特性的影响

在雷诺数为0.1~200，对圆柱、方柱和三角柱混合流道进行数值模拟，得到的混合指数曲线和压降曲线如图5所示。

由图5可知，对于布置不同钝体的Y型混合流道，随着雷诺数的增加，混合指数都呈现先减小后增大的趋势，转折点在 $Re=50$ 左右。在 $Re=0.1$ 的低流速工况下，混合指数较高，工作流体在短距离内混合较为均匀。在 $Re\geq 50$ 的高流速工况下，混合指数随雷诺数的增加

呈现缓慢的上升趋势。 $Re=1$ 时的混合指数相对于 $Re=0.1$ 时的混合指数下降超过 70%，说明混合的好坏与时间有很大关系。另一方面，微混合流道的压降与雷诺数正相关，这一规律与钝体形状无关。比较不同钝体下混合特性的差异可知，方形钝体与圆形钝体的混合指数无太大区别，三角形钝体的混合指数相对较低，而流道压降变化与钝体形状无明显关系。

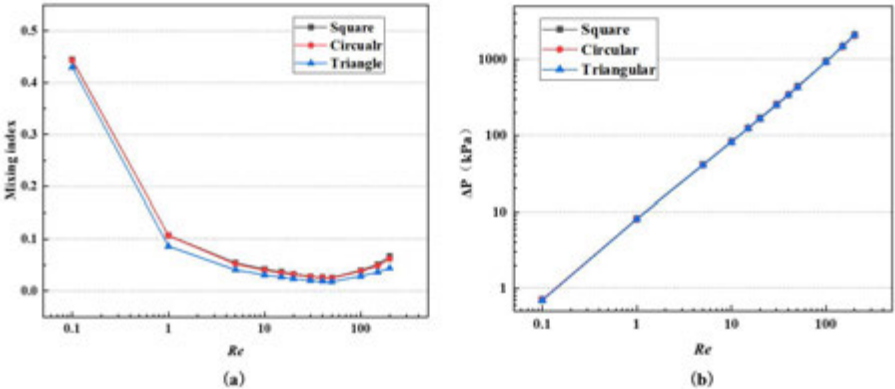


图 5 不同形状钝体微混合流道出口截面的(a)混合指数曲线和(b)压降特性曲线

为了分析混合过程的流动混合特性，处理得到了不同钝体流道截面的浓度与流线分布图，并选取了差异较大的部分进行分析讨论（截面距离壁面 $100\mu\text{m}$ ），图 6 和图 7 为微流道截面的浓度分布图，云图中的蓝色表示该处流体中乙醇的摩尔浓度为 $0\text{mol}/\text{m}^3$ ，红色部分表示该处流体中乙醇的摩尔浓度为 $1\text{mol}/\text{m}^3$ 。云图中的绿色部分代表纯水和乙醇溶液混合较为均匀，其中的乙醇摩尔浓度接近 $0.5\text{mol}/\text{m}^3$ 。

如图 6 所示，当混合流体处在 $Re=0.1$ 的较低流速时，乙醇浓度沿流动方向均匀扩散，钝体前后截面浓度分布较无太大变化，表明钝体并未引发涡流，钝体对混合过程并无明显强化作用。此时由于流速较低，两种流体有足够的时间来接触混合，分子扩散是该种工况的主要混合机理。另一方面，对比 $Re=200$ 时的钝体前后截面浓度分布可知，流体经过钝体分离重组，混合得到明显加强。当两种流体绕过钝体时，流动截面面积突变，流体突然收缩或膨胀，有助于增加接触面积，使得钝体后方截面浓度分布更加均匀。

图 7 为不同雷诺数下的流道截面浓度分布，当 $1 \leq Re \leq 50$ 时，由于流速增加导致分子扩散时间减少，同时钝体引发的混沌对流不足以支撑混合，使得流道出口混合指数降低。当 $Re \geq 100$ 时，观察到钝体后方存在一定的均匀混合区域，说明钝体引起的对流和涡流破坏了层流，增加了流体的接触面积和停留时间，导致出现了局部均匀混合。随着雷诺数的增加，钝体引发的涡流得到增强，均匀混合区域增加，流道出口混合指数上升。

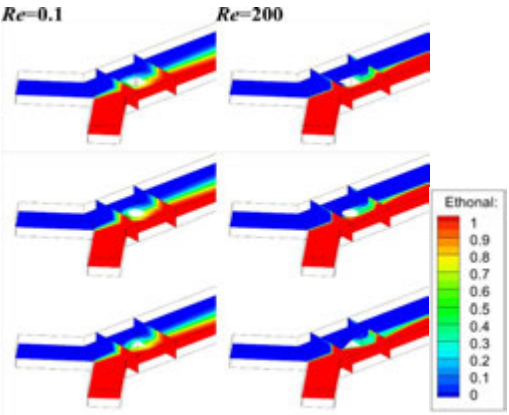


图 6 $Re=0.1, 200$ 时沿流动方向的混合发展

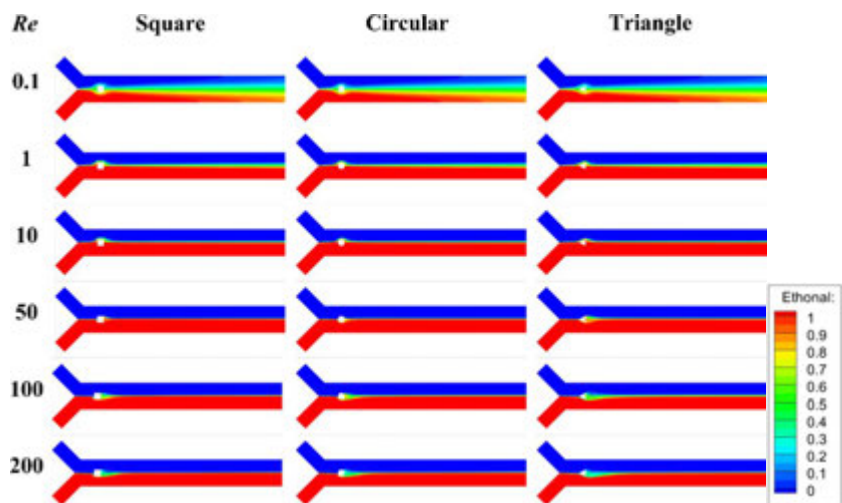


图 7 不同雷诺数下流道中间截面的浓度分布

在 $Re=0.1$ 和 200 的 $x-y$ 平面中，微流道中间截面的流线分布如图 8 所示。在低雷诺数和高雷诺数下，流道的流线分布存在较大差异。在 $Re=0.1$ 时，流线均匀分布且平行，说明流道内没有涡流。在 $Re=200$ 的工况下，观察到钝体后方的流线螺旋交汇，表明涡流出现在了钝体后方，并且涡流区域与图 7 中的均匀混合区域重合度较高。钝体的转角和流通面积的剧烈变化，使得流体在微流道中拉伸折叠从而强化混合，这与之前的结论一致。

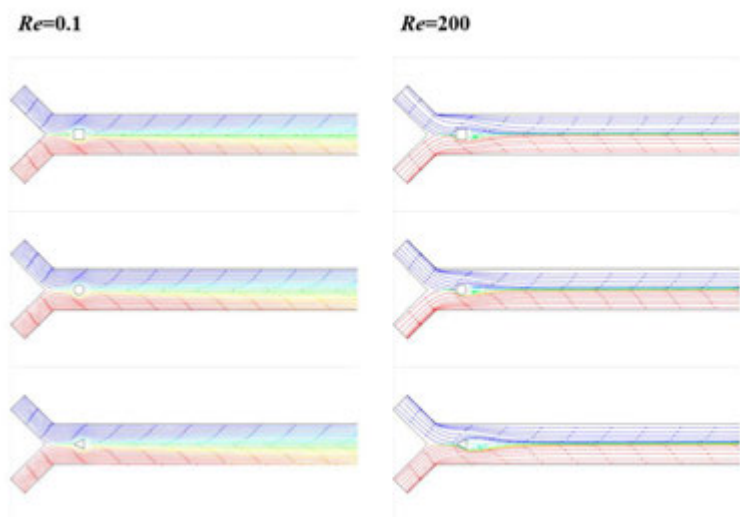


图 8 $Re=0.1, 200$ 时流道截面的流线分布

4.2 钝体数量对混合特性的影响

通过对三种不同截面形状的钝体进行比较分析，综合考虑混合指数和压降，最终选择方形钝体用于钝体数量对混合特性影响的研究。在雷诺数为 0.1~200 条件下，改变微混合流道内钝体数量 $N=10\sim 25$ ，来研究长混合流道中钝体数量对混合特性的影响。

图 9 是不同钝体数量下微混合流道的出口截面混合指数曲线及压降特性曲线。由图 9 可知，长流道下的混合指数同样随雷诺数先减小后增加，但转折点雷诺数减小至 20 左右。长流道中的流体整体混合更加充分，在 $Re=0.1$ 的工况下出口截面的混合指数超过 0.9，表明出口流体基本混合均匀。另一方面，在混合指数下降的区间内，钝体数量对混合指数影响较小，而在混合指数上升的区间内，出口截面混合指数受钝体数量影响更加明显，且随着雷诺数增加，不同钝体数量下的混合指数差异逐渐增大。显然，在 $Re\geq 20$ 范围内，混合指数与钝体数量正相关。长流道的压降与雷诺数呈线性关系，而随钝体数量的增加，流道压降有微小的增加。

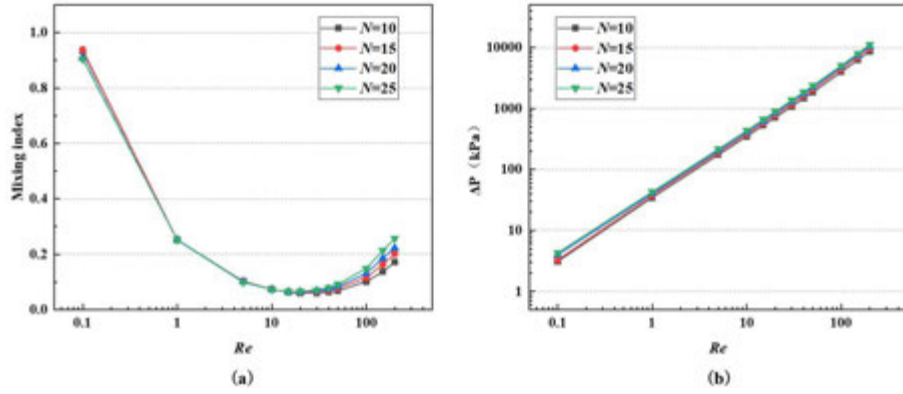


图 9 不同钝体数量微混合通道 (a) 出口截面的混合指数曲线和 (b) 压降特性曲线

图 10 是不同钝体数量下流道 y-z 平面上的乙醇浓度分布。在不同 y-z 截面中, 流体在钝体前后都汇聚于平面的中线处, 流体交汇区域混合均匀, 即沿微混合通道轴线的混合发展最快。在 $Re \leq 5$ 时, 观察中线处均匀混合流体与边界处未混合流体的分界线可知, 层流状态未被打破, 分子扩散是其主要混合机理。当 $Re \geq 100$ 时, 流动分界线出现明显形变, 这是由于较高的流速会强化流体的分裂碰撞, 通道中的流体受到对流的影响, 强化了混合效果。

另一方面, 观察同雷诺数同切面下的浓度分布可知, 在 $Re \leq 20$ 的范围内, 流体分界线的形状随钝体数量的变化无较大改变, 而在 $Re \geq 100$ 时, 钝体数量对分界线的形变影响较为明显。例如, 在 $N=10$ 的流道中, 在 $Re=200$ 时的乙醇已经扩散至流道的另一侧边界, 而对于钝体数量为 25 的流道, 观察到乙醇在 $Re=100$ 时就扩散至边界, 这说明在钝体数量 $N=10 \sim 25$ 的范围内, 高雷诺数下钝体数量的增加能够强化横向流动, 从而强化混合。

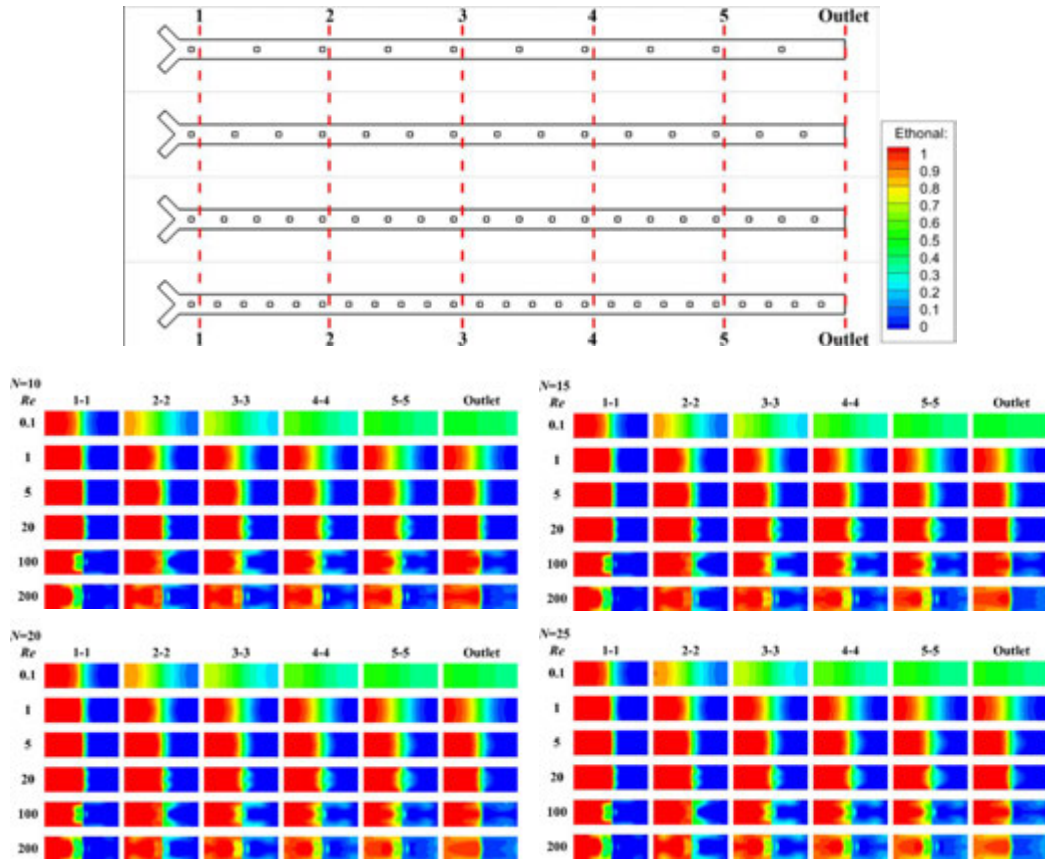


图 10 不同钝体数量下流道 y-z 平面上的浓度分布

图 11 是 $Re=200$ 时流道入口和出口处钝体的流线浓度图。由图可知, 不同钝体数量工

况下的涡流流线基本相同，即钝体数量或钝体之间的间隙对涡流形成的影响可以忽略不计。另一方面，比较流道入口处与出口处的涡流可以发现，涡流的大小并不随流动距离的变化产生明显改变，可以说钝体对于引发混沌对流的影响并不随流动距离的增加而改变。需要注意的是，钝体引发涡流的区域长度有限，在涡流区域后方的流体再次变回层流状态。

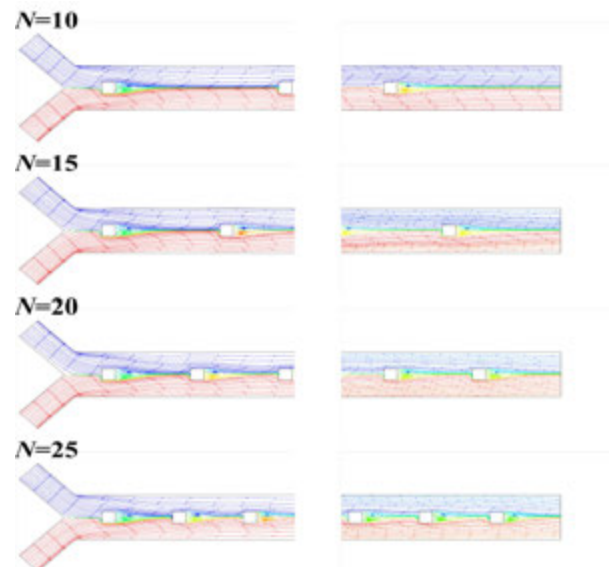


图 11 $Re=200$ 时流道入口和出口处钝体的流线浓度图

4.3 钝体尺寸对混合特性的影响

通过对不同钝体数量下的微混合流道进行比较分析，综合考虑混合指数和压降，最终选择钝体数量为 10 的混合流道用于下一步研究。在雷诺数为 0.1~200 条件下，改变微混合流道内钝体横向宽度 $H_b=150\sim 400\mu\text{m}$ ，研究长混合流道中钝体尺寸对混合特性的影响。

图 12 为不同钝体尺寸下微混合流道出口截面的混合指数曲线和压降特性曲线，为了体现钝体对混合的提升，图中也加入了不含钝体的 Y 形流道出口的混合指数曲线。由图可知，混合指数随雷诺数的变化趋势并未随钝体数量的变化而改变。其中， $H_b=150\mu\text{m}$ 工况下混合指数的变化转折点为 $Re=40$ ，而 $H_b=400\mu\text{m}$ 时的转折点为 $Re=15$ ，说明随着钝体宽度的增加，对流对混合的影响得到增强，混合指数转折点的雷诺数减小。在 $Re=150$ 时， $H_b=400\mu\text{m}$ 的流道出口混合指数达到了 0.54。注意到 $H_b=400\mu\text{m}$ ， $Re=200$ 时的混合指数略有下降，初步认为是该挡板尺寸下的流动阻力较大，提升雷诺数对混合的强化存在上限。

其次，对比无钝体的 Y 型混合流道可知，增加钝体宽度显然能提升混合指数，并且随着雷诺数的增加，改变钝体尺寸对混合的强化作用更加明显。另一方面，由图可知，在不同钝体尺寸工况下，流道压降与雷诺数都呈正相关。

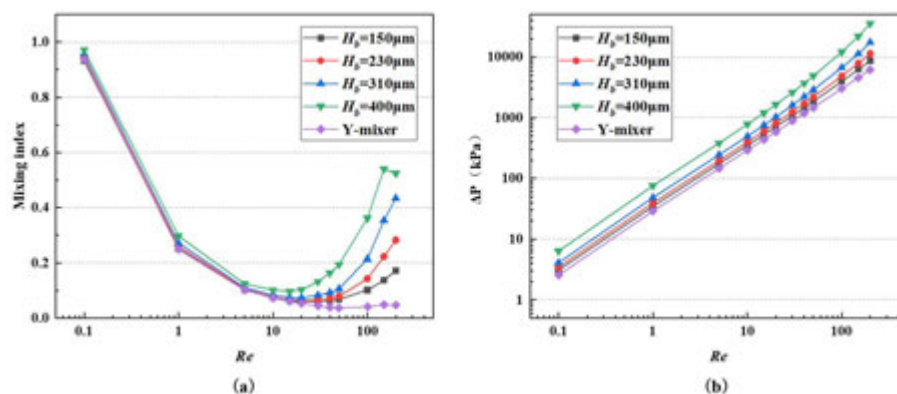


图 12 不同钝体尺寸微混合流道 (a) 出口截面的混合指数曲线和 (b) 压降特性曲线

图 13 为不同钝体尺寸下微混合流道 y-z 截面的浓度分布。显然，随着钝体尺寸的增加，同测量距离下的流体变得更加均匀。通过横截面的浓度分布可以看出，在 $Re=1$ 时，流体分界面的形状并不随钝体尺寸的变化产生较大改变。在 $Re \geq 10$ 时，随着钝体尺寸的增加，同雷诺数同切面下的流体分界线弯曲形变加剧，这说明在钝体横向宽度 $H_b=150 \sim 400 \mu\text{m}$ 的范围内，钝体尺寸的增加能够强化流体的横向混合，并且不同于增加钝体数量，增加钝体尺寸的方法在雷诺数较低的工况下对强化混合效果也有一定影响。

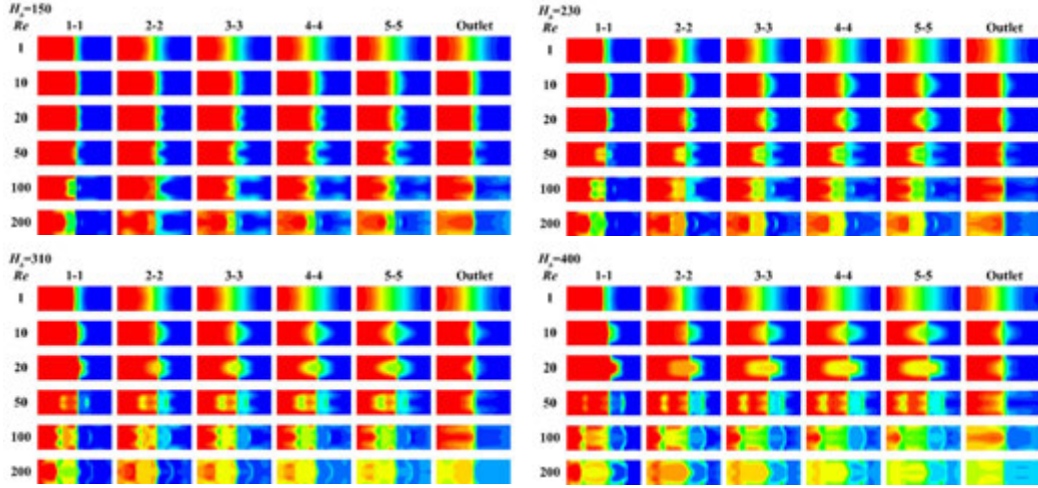


图 13 不同钝体尺寸下流道 y-z 平面上的浓度分布

图 14 显示了在 $Re=200$ 时具有不同钝体尺寸的微流道内部的流线分布。显然，随着钝体尺寸的增加，微流道钝体后方的涡流大小与涡流强度增加，从而强化混合。

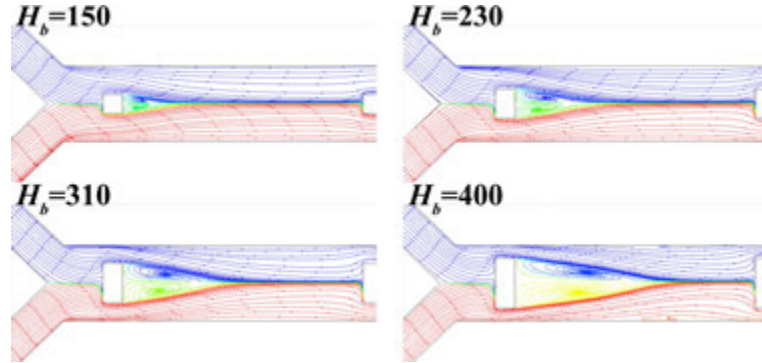


图 14 $Re=200$ 时流道中间截面的流线分布

5 结论

本文针对内置方形、圆形和三角形钝体的短微混合流道和内置不同数量和尺寸方形钝体的长微混合流道进行了数值模拟研究，分析了在不同雷诺数下（0.1~200），微混合流道的混合指数特性、压降特性、截面浓度分布、截面流线的变化。主要结论如下：

（1）流道出口截面混合指数随雷诺数的增加呈现先减小后增大的趋势；混合过程前后压降与雷诺数呈线性关系，随雷诺数的增加而增加，混合指数和压降的变化与钝体的类型、数量和尺寸无关。

（2）钝体在中高雷诺数下会强化混合，钝体截面形状的变化对混合指数的影响较小。方形和圆形钝体的混合指数差异较小，在所有雷诺数范围内都略微高于三角形钝体，三者压降并未有明显差异。

（3）在钝体数量 $N=10 \sim 25$ 的范围内，增加钝体的数量能够在 $Re \geq 20$ 时一定程度上增加混合效果，并且随着雷诺数的增加，钝体数量对混合效果的影响越大，因此随着钝体数量和雷诺数的增加，混合受到的强化得到叠加。

(4) 在钝体横向宽度 $H_b=150\sim400\mu\text{m}$ 的范围内, 增加钝体尺寸能够有效提升混合效果, 在 $Re=150$ 和 $H_b=400\mu\text{m}$ 下, 流道出口的混合指数为 0.54; 随着钝体尺寸的增加, 混合指数曲线的转折点雷诺数提前, 当 $H_b=400\mu\text{m}$ 时, 转折点雷诺数为 15; 在混合指数曲线上升区域, 随着雷诺数的增加, 钝体尺寸对混合的强化作用愈发明显。

参考文献

- [1] 方肇伦, 方群. 微流控芯片发展与展望[J]. 现代科学仪器, 2001, (04): 3-6.
- [2] Bayareh M, Ashani M N, Usefian A. Active and passive micromixers: A comprehensive review[J]. Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, 2020, 147(C): 107771.
- [3] 方肇伦. 微流控分析芯片发展与展望[J]. 大学化学, 2001, (02): 1-6.
- [4] Viehriig M, Rajendran S T, Sanger K, et al. Quantitative SERS Assay on a Single Chip Enabled by Electrochemically Assisted Regeneration: A Method for Detection of Melamine in Milk[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(6): 4317-4325.
- [5] 庞中华, 宋满仓, 刘莹, 等. 微流控芯片技术的现状与发展[J]. 塑料, 2010, 39(03): 11-13.
- [6] Cai G Z, Xue L, Zhang H L, et al. A Review on Micromixers[J]. Micromachines, 2017, 8(9): 274.
- [7] Suh Y K, Kang S. A Review on Mixing in Microfluidics[J]. Micromachines, 2010, 1(3): 82-111.
- [8] Wang J C, Zhang N Y, Chen J, et al. Finding the optimal design of a passive microfluidic mixer[J]. Lab on a Chip, 2019, 19(21): 3618-3627.
- [9] Vatankhah P, Shamloo A. Parametric study on mixing process in an in-plane spiral micromixer utilizing chaotic advection[J]. Analytica Chimica Acta, 2018, 1022: 96-105.
- [10] Yang A S, Chuang F C, Chen C K, et al. A high-performance micromixer using three-dimensional Tesla structures for bio-applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 263: 444-451.
- [11] Hong C C, Choi J W, AHN C H. A novel in-plane passive microfluidic mixer with modified Tesla structures[J]. Lab on a Chip, 2004, 4(2): 109-113.
- [12] Rahimi M, Akbari M, Parsamoghaddam M A, et al. CFD study on effect of channel confluence angle on fluid flow pattern in asymmetrical shaped microchannels[J]. Computers & Chemical Engineering, 2015, 73: 172-182.
- [13] Raza W, Islam N, Samad A. Design and analysis of a novel Bi-layer curved serpentine chaotic micromixer for efficient mixing[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2023, 183.
- [14] Wang H Z, Iovenitti P, Harvey E, et al. Optimizing layout of obstacles for enhanced mixing in microchannels[J]. Smart Materials & Structures, 2002, 11(5): 662-667.
- [15] Taheri R A, Goodarzi V. Numerical investigation of mixing improvement in a novel spiral microchannel with baffles[J]. Engineering Analysis with Boundary Elements, 2022, 144: 518-529.
- [16] Wang L, Ma S H, Wang X J, et al. Mixing enhancement of a passive microfluidic mixer containing triangle baffles[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2014, 9(6): 877-885.
- [17] Cheri M S, Latifi H, Moghaddam M S, et al. Simulation and experimental investigation of planar micromixers with short-mixing-length[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234: 247-255.
- [18] Yuan S, Jiang B Y, Jiang F Z, et al. Numerical and experimental investigation of mixing enhancement in the passive planar mixer with bent baffles[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2022, 191.
- [19] Gidde R R. On the computational analysis of short mixing length planar split and recombine micromixers for microfluidic applications[J]. International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 2021, 101(1): 79-94.
- [20] Ansari M A, Kim K Y, Anwar K, et al. A novel passive micromixer based on unbalanced splits and collisions of fluid streams[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2010, 20(5): 1386.

天然气跨音速掺氢混合特性研究

李炘蓉¹, 汤永智^{1*}, 陆琳¹, 冯青¹, 刘中良²

(1. 景德镇陶瓷大学能源与动力工程系, 江西景德镇, 333000;

2. 北京工业大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 北京, 100124)

(Tel:18810289711, Email: tangyuzhi@outlook.com)

摘要: 天然气掺氢是目前降低用气燃烧碳排放的主要技术方案之一, 而现有的天然气管道掺氢普遍存在掺混不均匀、掺混距离长等问题。为此, 本文提出了天然气跨音速掺氢技术方案以突破当前天然气与氢气高效均匀掺混瓶颈, 基于天然气和氢气实际供气压力工况设计了天然气掺氢喷射器, 建立了天然气跨音速掺氢过程的数学物理模型及其高效数值求解方法, 重点研究分析了不同运行工况下天然气跨音速掺混过程混合层生长、两股流体间质量传递和喷射器性能的变化规律。研究结果表明: 天然气与氢气的混合始于喷射器混合室入口端, 从局部混合层发展至整个流体流动通道, 临界运行模式下, 混合层发展相对充分, 混合层厚度遵循先波动增长后指数增长的演变轨迹, 而在亚临界模式下, 混合层的生长会受到严重的阻碍。运行工况的改变本质上是改变了跨音速掺混过程引射氢气的相对传质能力, 引射氢气越容易掺混入天然气射流, 混合层生长越快, 掺氢喷射器性能越好。

关键词: 天然气掺氢; 喷射器; 混合层; 演变规律; 质量传递;

符号			
p_m	喷射器工作流体 CH ₄ 压力, MPa	λ_q	传质比
p_h	喷射器引射流体 H ₂ 压力, MPa	l	未混合长度
p_c	喷射器出口背压, MPa	λ_l	未混合长度比
$\delta\phi$	混合层厚度	x_r	混合层指数增长起始位置
ω	引射系数	p_{cr}	喷射器出口背压临界值, MPa
q	沿程传质速率	p_{mr}	喷射器工作流体 CH ₄ 压力临界值, MPa

0 前言

随着能源消费体量的不断增加以及化石燃料的大量使用, 温室气体排放及随之而来的温室效应日益严峻。逐渐恶劣的世界气候环境警示人们能源去碳化已成为迫在眉睫的硬任务。氢能具有清洁高效、能量密度高、零碳排放等诸多优点, 是高能耗、高碳排和高污染工业实现“碳达峰、碳中和”和清洁生产的关键。然而, 当前我国现有天然气管道在前期设计时并未考虑掺氢, 氢气脆性对天然气管道长途运输提出了巨大的挑战。针对我国天然气管道实际情况, 目前较为可行的方案是在高能耗终端用户源终端天然气管道掺入氢气, 短距离运输后送入燃烧器燃烧使用, 这有利于克服当前天然气掺氢管道运输困难和运输成本高等问题, 促进氢能规模消纳和安全使用。

目前天然气掺氢研究尚处于起步阶段, 关于天然气掺氢混合特性的相关研究较少。Marangon 等人^[1]实验测试了氢气—甲烷混合物自充满氧气的密闭箱体底部注入后的扩散过程, 研究表明在停注 0.78h 后箱体顶部与底部的氢气—甲烷混合物浓度相差 8%, 表明气体混合静置后有分层倾向。Liu

等人^[2]的研究结果表明氢气与天然气在管道中的混合往往需要管道直径长度的数十倍甚至数百倍的流动距离才能实现均匀混合。Eames 等人^[3]数值研究了氢气以 T 型方式掺入天然气管道的混合过程, 结果表明, 氢气由于密度小在浮力作用下聚集于主管道顶部, 掺混效果不理想。Su 等人^[4]数值分析了天然气管道掺氢特性, 研究发现混合均匀度随氢气温度、管径比、流动距离的增大而减小。

上述气体分层现象引起的局部氢气浓度过高在很大程度上会影响终端用户燃烧稳定性; 其次, 由于氢原子易溶解于金属晶格内, 氢气的聚集易造成局部输运管道发生脆化, 从而导致掺氢天然气泄漏爆炸^[5,6]。如何实现天然气与氢气的高效、均匀掺混是天然气掺氢应用的瓶颈问题。研究表明, 喷射器能在不消耗机械功的前提下利用高压流体卷吸低压流体, 并通过跨音速混合实现两股流体快速均匀掺混^[7,8]。可见喷射器也可以应用于天然气掺氢领域, 利用高压管道天然气卷吸制氢设备中的低压氢气, 并跨音速均匀掺混。喷射器主要由主喷嘴、接收室、混合室、喉部和扩压室组成。

*基金项目: 江西省自然科学基金项目 (NO. 20224BAB214055), 江西省重大科技研发专项项目 (NO. 20214ABC28W003), 江西省教育厅科学技术研究项目 (NO. GJJ211342)

其工作原理为：高压工作流体在主喷嘴拉法尔效应下不断加速膨胀，在主喷嘴的出口处形成超音速射流和低压区，引射流体在低压卷吸和高速剪切的作用下流入混合室。在激波和紊动扩散作用下两股流体相互碰撞、摩擦和掺混，并进行质量、动量和能量交换，在混合室末端形成混合流体。而后进入扩压室进行减速扩压，从而达到用户所需品质的混合流体。

目前，关于喷射器内两股流体跨音速掺混的研究报道较少。在喷射器跨音速混合过程中，超音速工作蒸汽射流被喷射入缓慢流动或静止的流体中，射流边界附近因两股流体速度差的作用会形成了一个混合层^[9]。Ariafar 等人^[10]研究发现两股流体自混合室入口端开始形成混合层，混合层的出现也就意味着两股流体混合的开始。混合层厚度沿程近似线性增大，两股流体的混合从局部混合层开始，最后发展到整个流动通道。石灿^[7]的数值研究表明两股流体在交界面附近发生掺混并形成锥形混合层，混合层内两股流体剧烈混合，而在混合层外区域没有观察到明显的混合现象。此外，Tan 等人^[11]的研究发现混合层倾向于向低速流体一侧发展，混合层中大量的大尺度湍流旋涡不断地产生，同时在流体粘滞作用下形成的大尺度旋涡又不断地被分解成小尺度旋涡，从而促进混合层的发展。混合层外的引射流体流动区域一般被视为非混合区域，Bouhanguel 等人^[12]在空气喷射器跨音速混合过程的可视化实验研究证实了这一非混合区域的真实存在。Rao 等人^[13]借助激光散射技术测得的未混合区域长度介于混合段高度的 4.5 至 5.2 倍之间。Karthick 等人^[14]实验研究发现非混合区域长度随着引射流体压力的升高而增大。两股流体的混合首先是在混合层内通过旋涡的形式进行，给定喷射器混合层的发展主要受两股流体速度剪切效应和大尺度拟序结构两方面因素的影响。两股流体的速度差越大，剪切效应越强，对应混合层发展越快；而大尺度拟序结构随着对流马赫数的增大而被抑制^[15]，混合层的增长也相应地变慢^[16]。此外，相关研究表明喷射器的引射性能与两股流体的混合效率密切相关，混合层生长越快意味着更多的引射流体可以掺混入超音速射流^[17]。在工作流体压力减小或引射流体压力增加的情况下，混合层可以获得更快的生长，喷射器引射性能显著提升。

上述大部分研究无论是定性分析还是定量分析都是围绕速度变化层面展开的，而混合本质上是两股流体之间的质量迁移规律，虽然两者具有一定的共性，但两股流体的速度变化规律并不能完全代表两股流体的混合规律。Tang 等人^[8]提出带有组分输运的蒸汽喷射器模型，实现混合过程中工作流体与引射流体的有效识别，全面阐明了两股流体何时、何地、如何以及在多大程度上进行混合。然而，现有的喷射器两股流体跨音速混合研究大多局限于同种流体的掺混，而针对两种不同流体尤其是密度相差较大的两股流体之间的掺混的相关研究较少，其跨音速掺混机理尚不清楚。

基于上述问题，本文提出了通过喷射器实现高压天然气卷吸低压氢气并跨音速均匀掺混的技术方案，建立天然气和氢气跨音速掺混的数学物理模型及其高效求解方法，重点分析了不同运行工况下混合层生长、两股流体间的传质和掺氢喷射器的引射性能的演变规律，建立了引射性能与混合效率之间的基本联系，这对天然气与氢气高效均匀掺混和安全稳定使用具有重要的理论和实践指导意义。

1 天然气跨音速掺氢过程数学物理模型

1.1 喷射器结构设计

我国城镇高压燃气管道设计压力为 1.6 ~ 4 MPa^[18]，一般制氢设备设计压力为 0.1 ~ 0.3 MPa。本文设计的喷射器主要用于利用城镇高压燃气管道的天然气引射卷吸终端制氢设备内相对压力较低的氢气并跨音速均匀掺混。天然气主要成分为甲烷，为方便求解以纯 CH₄ 代替天然气为工作流体。本文提出的天然气掺氢喷射器设计工况如表 1 所示。该喷射器结构设计与计算采用经典的索科洛夫气体动力学函数法^[19]，这一方法是目前公认的相对于其他设计方式比较完善的喷射器设计方法。根据设计工况以及流体物性参数计算出的喷射器几何尺寸如图 1 所示。

表 1 甲烷掺氢喷射器设计工况（绝压）

参数	数值	单位
工作流体 CH ₄ 压力	4	MPa
工作流体 CH ₄ 温度	293	K
工作流体 CH ₄ 质量流量	0.44	Kg/s
引射流体 H ₂ 压力	0.23	MPa
引射流体 H ₂ 温度	293	K
混合流体压力	0.39	MPa
混合流体温度	293	K

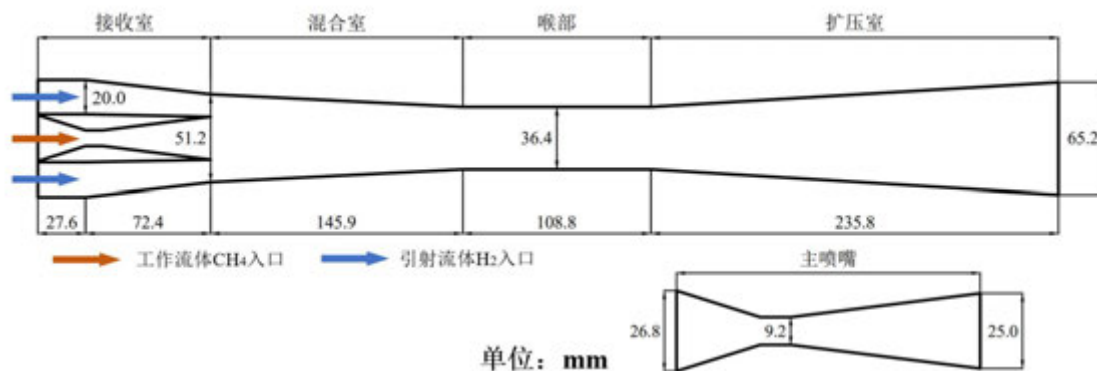


Fig. 1 Schematic view of the geometry parameters of the hydrogen-doped ejector

维网格模型作比较，结果显示二者间的计算结果相差不大，考虑到节约计算资源本文沿用先前的二维轴对称简化处理，如图 1 所示。

使用 ICEM 网格化软件对喷射器流体流域进行网格划分，根据流动特点和流动区域形状，将其整体流场划分为 8 个四边形计算区域，在压力和速度梯度变化较为明显区域进行网格加密处理，在近壁面区域设置边界层网格。

网格质量对模拟计算的精度和速度有很大影响，为验证网格的独立性以确保数值模拟结果的精

确性，这里对四种不同密度的网格进行了验证，选择图 2 中 A 点（轴线上主喷嘴出口位置）的压力和速度作为检测点，其位置坐标为 A(100.8, 0)，对应网格的独立性验证结果如下表 4 所示。从表中可以清楚地看出，当网格数从 102447 增加到 602016 时，A 两点的压力及速度的变化逐渐减小。事实上，当网格数从 405496 增加到 602016，模拟中 A 点压力及速度的变化非常小，可忽略不计。为节省计算时间和节约计算资源，本数值模拟中采用 405496 网格数进行数值计算。



图 2 天然气掺氢喷射器流场分区

Fig 2 Flow field partitioning in hydrogen-doped ejector

表 4 网格独立性验证结果（A 点）

网格数	压力 (Pa)	误差 (%)	马赫数	误差 (%)
102447	621014	—	3.30664	—
201261	610084	1.76	3.26498	1.26
405496	602031	1.32	3.24441	0.63
602016	601850	0.03	3.24376	0.02

2 设计工况下混合过程流场分布

图 3 给出了设计工况下掺氢喷射器内部流场分布云图，从图中可以看出，工作流体 CH₄通道和引射流体 H₂通道在混合前压力、马赫数、组分质量分数分布均存在较大差别，而从混合室渐缩段入口截面开始两股流体状态参数间的差异沿程减小，最终两股流体在扩压室基本混合均匀。跨音速混合过程中工作流体 CH₄与引射流体 H₂在混合室形成了一个明显的混合层，两股流体在混合层内掺混并伴随着质量交换，混合层内 H₂质量分数会发生显著变化。混合层在喉部位置发展至近壁面区域。位于混合层外部的引射流体 H₂与工作流体 CH₄在竖直截面上质量分数基本保持不变，这意味着两股流体在混合室内并不会刚接触就发生大面积的混合，两股流体的混合都是从局部混合层开始，并逐渐由局部发展至全局。工作流体 CH₄从主喷嘴渐扩段喷出后产生超音速射流，从中可以观察到明显的激波链，工作流体 CH₄的马赫数随着激波链内交替出现的压缩波膨胀波而起伏波动。

混合层中流体流速介于超音速 CH₄射流速度与亚音速引射流 H₂速度之间，混合层两侧流体存在显著的速度差，流体之间发生强烈的剪切作用。

因此，大量湍流漩涡在混合层附近生成。形成的湍流漩涡在流体间粘性力的作用下又不断破碎，混合层内湍流漩涡的不断生成与破碎，从而出现混合层内湍流耗散率显著高于局部区域，如图 4 所示。当混合流体进入扩压室后，受近壁面粘性作用和下游高压影响，近壁面区域流体存在显著的速度差，湍流漩涡形成和消散现象随之产生。最终，在扩压室出口形成完全均一的混合流体。

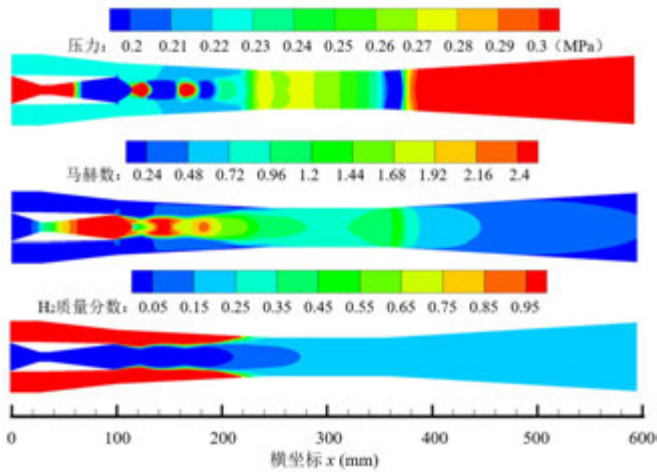


图 3 掺氢喷射器内压力、马赫数、H₂质量分数分布情况

Fig 3 Distribution of pressure, Mach number and H₂ mass fraction in the hydrogen-doped ejector

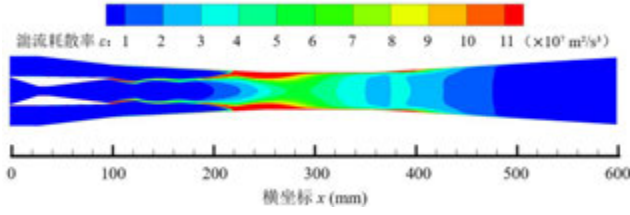


图4 掺氢喷射器内湍流耗散率 ε 分布

Fig. 4 distributions of ε within the hydrogen-doped ejector

3 混合效果评估指标

为了更好地量化分析喷射器内氢气与甲烷的混合过程与混合效率以及在不同工况下的演变规律，引入如下评估指标：

(1) 混合层厚度 δ_Φ

δ_Φ 定义为混合层上下边界的径向距离，用以描述混合层的沿程发展。上下混合边界用5%厚度定义法，对应上下边界质量分数 Φ_u 和 Φ_b 分别为：

$$\Phi_u = \Phi_h + 0.05(\Phi_m - \Phi_h)$$

$$\Phi_b = \Phi_m - 0.05(\Phi_m - \Phi_h)$$

式中，流动变量 Φ 为流体质量分数。

(2) 未混合长度 l_Φ

l_Φ 定义为混合边界从混合室入口（轴向位置 $x=100.8\text{ mm}$ ）发展到喷射器壁面或轴线的沿程距离，用以描述一股流体掺混入另一股流体中的能力。未混合长度越长，相对混合能力越弱。

(3) 沿程传质速率 q

q 描述了混合过程中两股流体在多大程度上进行混合。 q 定义为单位时间内通过面积为 $(x-x_0)$ 的混合界面所传递的质量。它表示为：

$$q = \left| \int_{x_0}^x q_t dx \right|$$

(4) 传质比 λ_q

表征引射流体 H_2 相对质量传递能力。 λ_q 定义为混合室出口处引射流体 H_2 沿程传质速率 q_h 与工作流体 CH_4 沿程传质速率 q_m 的比值：

$$\lambda_q = q_h / q_m$$

(5) 未混合长度比 λ_l

表征混合层的相对生长能力。它实质上反映两股流体的相对质量传递能力， λ_l 定义为引射流体 H_2 未混合长度 l_h 与工作流体 CH_4 射流未混合长度 l_m 的比值：

$$\lambda_l = l_h / l_m$$

4 混合效率和引射性能在不同运行工况下的演变规律及其基本联系

4.1 不同工作流体 CH_4 压力 p_m 下的演变规律

图5给出不同 p_m 下混合层的生长规律。从图中可以看出：当 $p_m=3.2\text{ MPa}$ 时，混合层只有一个短程的波动增长。尽管当 p_m 增加到 4 MPa 时混合层的生长延续到了后期的指数增长，但指数增长并没有得到充分的发展就提前结束。而在临界运行模式下，混合层的发展相对充分，依次经历波动增长和指数增长两个过程。其中，波动增长过程受 p_m 变化的影响较小，而指数增长速度随着 p_m 的增加而减小，其起始位置 x_r 随之向下游移动，如图7所示。从局部放大图中还可以发现：在早期混合阶段，混合层基本满足线性生长规律，这一点与已有研究结果较为一致^[10]。混合层厚度 δ 均随着 p_m 的减小而增大。

为了进一步地了解混合层上下边界的总体生长情况，图6给出了未混合长度 l 随 p_m 的变化规律。从图中可以看出：工作流体 CH_4 射流未混合长度 l_m 随 p_m 的升高先大幅降低后小幅升高；而引射流体 H_2 未混合长度 l_h 先从随 p_m 升高而小幅波动升高。工作流体压力为 3.4 MPa 时由于压力较低，卷吸能力较差使得 l_m 大于 l_h ，而 l_m 的大幅度降低意味着 p_m 的增大在很大程度上阻碍了引射流体 H_2 向工作流体 CH_4 射流通道内迁移。而临界运行模式下 l_h 的微量变化表明工作流体 CH_4 射流向引射通道内的质量传递能力受 p_m 变化的影响较小。因此，在临界运行模式下，随着 p_m 的升高，引射流体 H_2 的相对质量传递能力减小，混合层发展受限。相应地，未混合长度比 λ_l 先随着 p_m 的升高而增大，达到最大值 1.108 ，而后 λ_l 开始显著减小。

图7给出了引射系数 ω 、传质比 λ_q 随 p_m 的变化规律。从图中可以看出：随着 p_m 的升高， λ_q 从 0.132 快速增加到 0.218 ，而过渡到临界运行模式后， λ_q 显著减小。整体而言， λ_q 与 p_m 满足分段线性函数关系，其Pearson相关系数大于 0.988 ，对应的拟合函数如下：

$$\lambda_q = \begin{cases} 0.22737p_m - 87604.74e^{-\frac{x}{0.24752}}, & (3.4 \leq p_m \leq 4) \\ -0.1628p_m + 0.86851, & (4 \leq p_m \leq 4.2) \end{cases}$$

同样， ω 遵循相同的演变轨迹，在 p_{mr} 处达到最大值 0.2 ，随着 p_m 的升高而增大，超音速工作流体

CH₄射流对引射流体 H₂ 的阻碍越来越强，工作流

体 CH₄射流侧的混合在一定程度上受到限制。

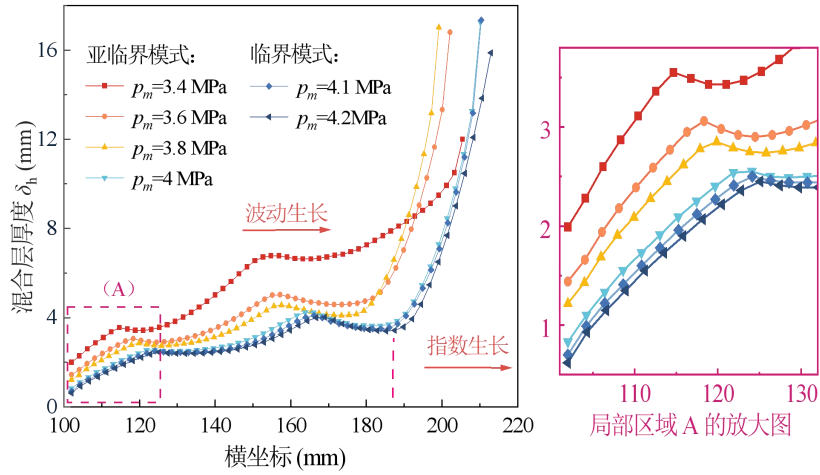


图 5 不同 p_m 下混合层的生长

Fig. 5 Mixing layer growth under various p_m

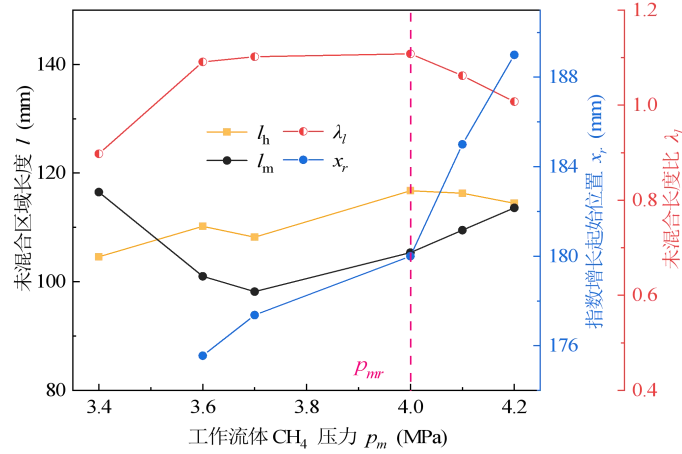


图 6 未混合长度 l 和混合层指数生长起始位置 x_r 随 p_m 的变化规律

Fig. 6 Changing trends of l and x_r with p_m

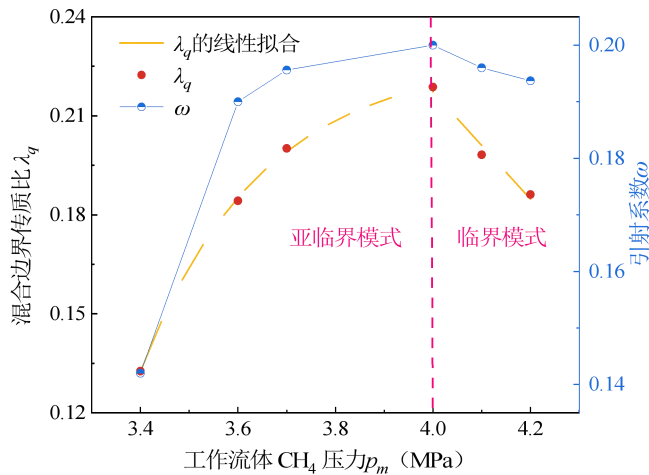


图 7 引射系数 ω 、传质比 λ_q 随 p_m 的变化规律

Fig. 7 ω , λ_q as a function of p_m

4.2 不同引射流体 H₂ 压力 p_h 下的演变规律

图 8 为双临界运行范围内不同 p_h 下混合层生长轨迹的变化情况。混合层能够获得较为充分的发展， δ 遵循先波动增长后指数增长的演变轨迹。在给定 p_h 变化范围内，混合层与前期波动增长阶段的生长轨迹基本一致，而后期指数增长阶段混合层的生长速度却存在较大的差异。随着 p_h 的升高， δ 的后期指数增长速率显著增加，同时指数增长的起始位置 x_r 不断地向上游移动，如图 9 所示。这一现象表明掺氢喷射器内两股蒸汽混合效率在很大程度上决定于混合层后期指数发展的程度。从混合前期阶段的放大图可以看出： δ 沿着主流方向近似线性增长，且 p_h 越高， δ 越大，波动幅度也越大。

图 9 给出了未混合长度 l 和混合层指数生长起

始位置 x_r 随 p_h 的变化规律。

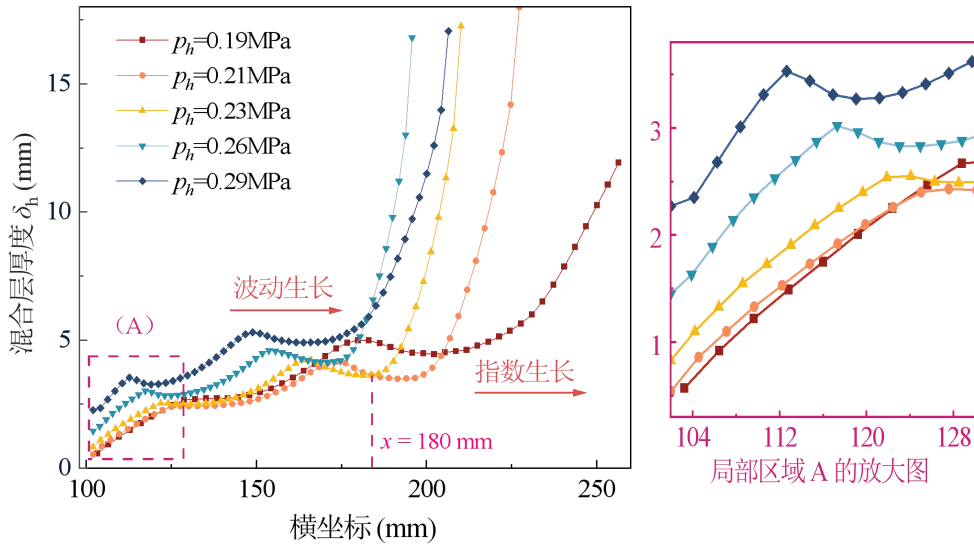


图 8 不同 p_h 下混合层的生长

Fig. 8 Growth laws of mixing layer under various p_h

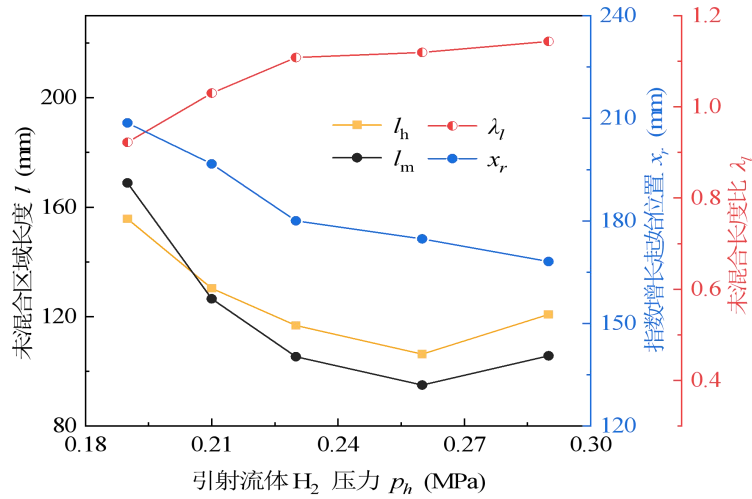


图 9 未混合长度 l 和混合层指数生长起始位置 x_r 随 p_h 的变化规律

Fig. 9 Changing trends of l and x_r with p_h

从中可以看出：在引射压力为 0.19MPa 时，由于接收室压力较低，工作流体通道卷吸能力较弱，此时引射流体 H_2 未混合长度 l_h 大于工作流体 CH_4 射流未混合长度 l_p 。而随着引射压力的增加，超音速射流在混合室入口形成的卷吸压差相对增大，此时引射流体 H_2 更容易掺混入工作流体 CH_4 射流中，混合层倾向于工作流体 CH_4 射流一侧生长，引射流体 H_2 质量传递能力显著增加。

图 10 给出了两股流体跨音速掺混过程传质比 λ_q 随 p_h 的变化规律。从图中可以看出：当 p_h 从 0.19MPa 升高到 0.29 MPa, 对应 λ_q 从 0.161 增长到 0.251, 且 λ_q 和 p_h 具有较高的线性相关性，对应

Pearson 相关系数 r 0.9488。其拟合线性函数如下：

$$\lambda_q = 0.02292p_h + 0.79581$$

意味着，随着 p_h 的升高越来越多的引射流体 H_2 掺混入超音速射流中，这一点与 λ_l 的演变规律相互印证。因此，在较高 p_h 工况下混合层可以获得更快的发展。从这个意义上看，工作流体 CH_4 射流测混合层的发展在一定程度上得到了促进，因此在混合早期阶段高 p_h 工况下可以获得更大的 δ 。相应地，引射系数 ω 在给定 p_h 变化范围内从 0.161 增长到 0.243。

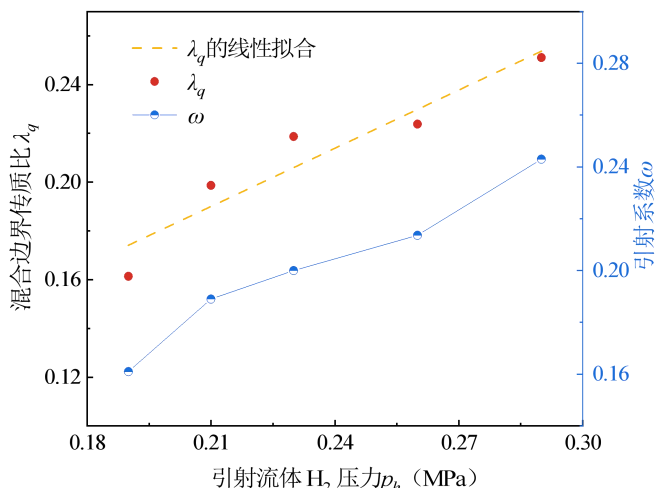


图 10 引射系数 ω 、传质比 λ_q 随 p_h 的变化规律

Fig. 10 ω, λ_q as a function of p_h

4.3 不同背压 p_c 下的演变规律

图 11 给出了不同 p_c 下掺氢喷射器混合层沿程生长轨迹。从图中可以清楚看出：混合层厚度 δ 在临界和亚临界运行模式之间存在显著的差异。在临界模式运行范围内， δ 遵循几乎完全相同的生长轨迹且完全不受 p_c 变化的影响。然而，当 p_c 超过其临界值 p_{cr} ($p_{cr}=0.39$ MPa) 后，混合层的生长开始受到抑制，而且这种抑制作用随着 p_c 的增大而越发明显。当 $p_c=0.45$ MPa 时混合层后期的指数生长

不能得到充分的发展，因为在亚临界运行模式下高背压对引射通道内流体产生了强烈的反向压缩作用。因此， x_r 在临界运行模式下始终保持不变，而当 p_c 超过 p_{cr} 后， x_r 迅速向上游移动，而后快速地消失，如图 12 所示。此外，从局部放大图中还可以发现：在早期混合阶段， δ 遵循近似线性增长，在亚临界运行模式下， p_c 越高， δ 相对越大。

图 12 给出了未混合长度 l 随 p_c 的变化趋势。显然，在亚临界运行模式范围内， l_m 和 l_h 都随 p_c 的升高而减小，且 l_h 的减小速度远远大于 l_p 减小速度。在亚临界模式范围内， l_h 从 116.75mm 迅速减小到 77.52 mm， l_m 从 105.37mm 缓慢增大到了 113.57mm。出现这一现象的主要原因在于：在高背压影响下，喷射器引射堵塞状态被打破，引射流体 H_2 质量流量减小，两股流体速度差形成的剪切作用随之增长，这在一定程度上强化了局部掺混， l_h 相应缩短，这也是亚临界状态下混合层早期发展相对临界状态下更好的原因。相应地，工作流体 CH_4 因为没有足够的氢气掺混使得 l_m 变长。而在临界运行模式覆盖范围内， l_m 和 l_h 均不受 p_c 变化的影响，始终保持定值， λ_l 遵循与 l_h 相似的变化轨迹，即在临界模式下 λ_l 始终保持定值。当 p_c 超过 p_{cr} 后 λ_l 急剧减小，引射流体 H_2 的传质能力急剧恶化，混合层的后期发展受到较大的阻碍作用。

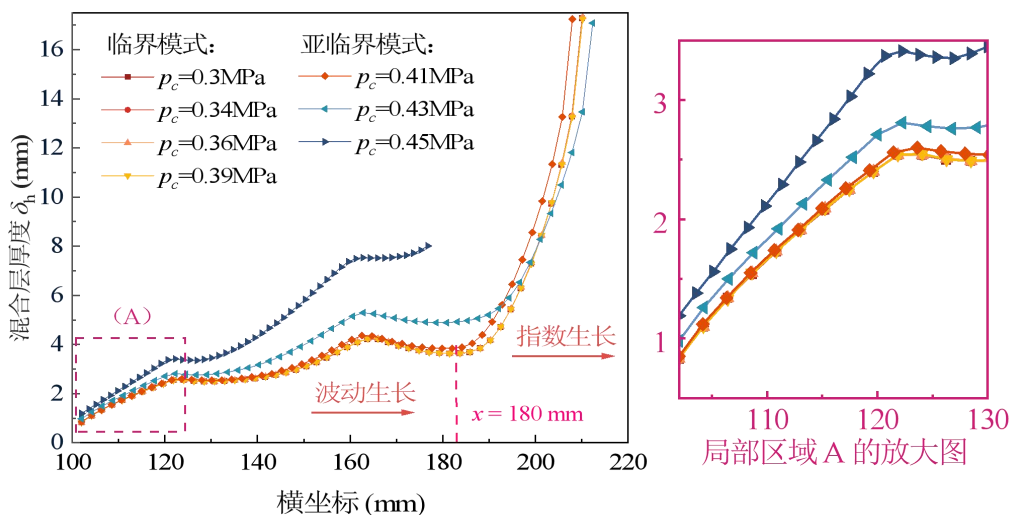


图 11 不同 p_c 下混合层的生长

Fig. 11 Growth of mixing layer under various p_c

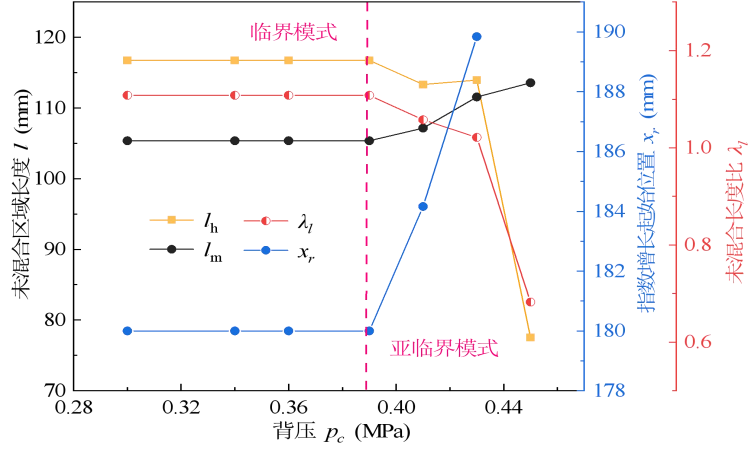


图 12 未混合长度 l 和混合层指数生长起始位置 x_r 随 p_c 的变化规律

Fig. 12 Variation trends of l and x_r with p_c

5 结论

图 13 给出了 λ_q 随 p_c 的演化规律。从图中可以看出：在临界运行模式下， λ_q 除了在 p_{cr} 处出现了微量减小，其它工况下基本保持定值 0.218。然而，当 p_c 超过 p_{cr} 时， λ_q 出现近似线性减小的变化规律，引射流体 H_2 越来越难以有效掺混入工作流体 CH_4 射流中，引射流体 H_2 的传质能力严重恶化。 λ_q 可以拟合成 p_c 的分段函数如下：

$$\lambda_q = \begin{cases} 0.21872, & (p_c < 0.39) \\ -1.9629 p_c + 0.98624, & (0.39 \leq p_c \leq 0.43) \end{cases}$$

显然，当掺氢喷射器处于亚临界状态时，随着 p_c 的继续增加，引射流体 H_2 的壅塞状态随之破除，引射系数 ω 从 0.2 下降到 0.15；而在临界运行模式下， ω 始终保持不变。

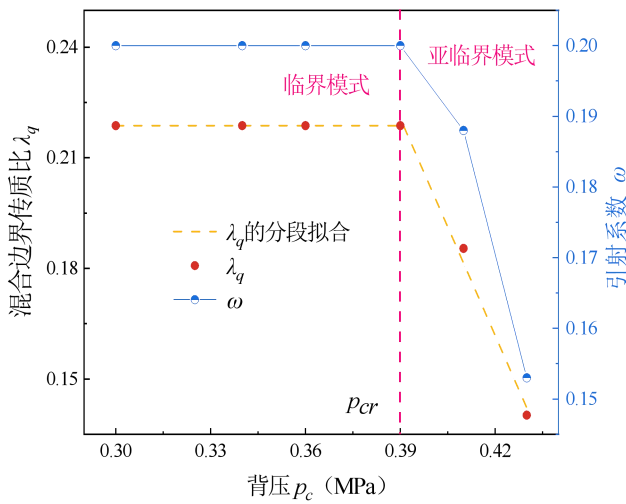


图 13 引射系数 ω 、传质比 λ_q 和随 p_c 的变化规律

Fig. 13 ω , λ_q as a function of p_c

本文提出了喷射器跨音速掺混技术方案以实现天然气与氢气的高效均匀掺混和安全稳定，设计了用于天然气掺氢的喷射器结构，构建了天然气和氢气跨音速掺混的数学物理模型，重点分析了不同运行工况下混合层生长、两股流体间的传质和掺氢喷射器的引射性能的演变规律。得出主要结论如下：

(1) 临界运行模式下，混合层可以得到充分的发展，其厚度 δ 遵循先波动增长后指数增长的演变轨迹。不同工况之间的主要差异在于后期指数增长的发展程度，在较低工作蒸汽压力 p_m 或较高引射蒸汽压力 p_h 工况下可以观察到更大的 δ ，而 δ 在临界范围内不受背压 p_c 的影响。在亚临界模式下，混合层的生长受到了严重的阻碍，运行工况偏离临界模式越远，所受的负面影响就越明显。

(2) 未混合长度比 λ_l 、传质比 λ_q 和引射系数 ω 都随 p_m 的升高先迅速增大，过渡到临界模式后开始减小。 λ_l 、 λ_q 和 ω 都随 p_h 的升高而显著增大。在临界运行模式下，三者都不随 p_c 的变化而改变；而在临界运行模式下，它们随着 p_c 的升高而快速减小。

(3) 两股气流之间的传质沿主流方向不断进行，同一混合边界上引射流体 H_2 的传质量远小于工作流体 CH_4 的传质量。工况的改变本质上是改变引射流体的相对传质能力。引射流体 H_2 越容易进入工作流体射流，混合层生长越快越充分，掺氢喷射器的引射性能越好。

参考文献

- [1] Marangon A, Carcassi M N. Hydrogen-methane mixtures: Dispersion and stratification studies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39: 6160-6168.
- [2] Jingxuan L, Lin T, Bin L, et al. Analysis of Hydrogen Gas Injection at Various Compositions in an Existing Natural Gas Pipeline[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2021.
- [3] Eames I, Austin M, Wojcik A. Injection of gaseous hydrogen into a natural gas pipeline[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(61): 25745-25754.
- [4] Yue S, Jingfa L, Wangyi G, et al. Prediction of Mixing Uniformity of Hydrogen Injection in Natural Gas Pipeline Based on a Deep Learning Model[J]. *Energies*, 2022, 15(22): 8694-8694.
- [5] Briottet L, Moro I, Lemoine P. Quantifying the hydrogen embrittlement of pipeline steels for safety considerations[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2012, 37(22): 17616-17623.
- [6] Omar B, Zahreddine H, Milos B D, et al. The synergistic effects of hydrogen embrittlement and transient gas flow conditions on integrity assessment of a precracked steel pipeline[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(35): 18010-18020.
- [7] 石灿. 引射器内部流体跨音速流动及混合规律研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2019.
- [8] 汤永智. 蒸汽喷射器优化及相变跨音速流动特性与混合机理研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2021.
- [9] Zhang J. High Shear Mixing Techniques for Process Intensification[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2020.
- [10] Ariaifar K, Buttsworth D, Al-Doori G, et al. Effect of mixing on the performance of wet steam ejectors[J]. *Energy*, 2015, 93: 2030-2041.
- [11] Zhang D, Tan J, Lv L, et al. Characterization of flow mixing and structural topology in supersonic planar mixing layer[J]. *Acta astronautica*, 2019, 156: 33-43.
- [12] Bouhanguel A, Desevaux P, Gavignet E. Flow visualization in supersonic ejectors using laser tomography techniques[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2011, 34(7): 1633-1640.
- [13] Rao S, Jagadeesh G. Observations on the non-mixed length and unsteady shock motion in a two dimensional supersonic ejector[J]. *Physics of Fluids*, 2014, 26(3): 243-247.
- [14] Karthick S K, Rao S M V, Jagadeesh G, et al. Experimental parametric studies on the performance and mixing characteristics of a low area ratio rectangular supersonic gaseous ejector by varying the secondary flow rate[J]. *Energy*, 2018, 161(15): 832-845.
- [15] 林柯利. 喷射器内液-液湍流混合过程的试验研究和数值模拟[D]. 青岛科技大学.
- [16] 陈健. 超-超引射器内部流动过程研究[D]. 国防科学技术大学, 2012.
- [17] Kavous A, David B, Ghassan A-D, et al. Mixing layer effects on the entrainment ratio in steam ejectors through ideal gas computational simulations [J]. *Energy*, 2016, 95: 380-392.
- [18] Duan C. Gas Transmission and Distribution[M]. Beijing: China Architecture & Building Press, 2015.
- [19] Sokoloff G. Ejector[M]. Y H Q, 译. Beijing: Science Press, 1977: 280.
- [20] Sriveerakul T, Aphornratana S, Chunnanond K. Performance prediction of steam ejector using computational fluid dynamics: Part 1. Validation of the CFD results[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2007, 46(8): 812-822.
- [21] Śmierciew K, Gagan J, Butrymowicz D. Application of numerical modelling for design and improvement of performance of gas ejector[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018: 85-93.

ZrB₂-SiC 陶瓷基复合材料红外辐射特性 数值研究

谢奇¹, 毛新宇¹, 张虎^{1*}, 庄磊², 王红洁²

(¹ 西安交通大学航天航空学院, 复杂服役环境重大装备结构强度与寿命全国重点实验室, 西安, 710049)

(² 西安交通大学材料科学与工程学院, 金属材料强度国家重点实验室, 西安, 710049)

(电话: 13363996947, E-mail: huzhang@xjtu.edu.cn)

摘要: 基于时域有限差分法计算了不同微观结构 ZrB₂-SiC 陶瓷基复合材料的红外光谱特性, 讨论了 SiC 颗粒形状、体积分数以及材料厚度对复合材料发射率的影响, 评估了 SiC 颗粒形状和体积分数对材料红外隐身性能的影响规律。计算结果表明: 添加 SiC 颗粒的 ZrB₂-SiC 复合材料总发射率比 ZrB₂ 块材高, 添加晶须形状 SiC 颗粒的复合材料发射率较小, 在 10-14 μm 波段复合材料的发射率随 SiC 体积分数的增加变化幅度较为剧烈, 复合材料光谱发射率主要受其靠近表面材料微观结构影响。SiC 颗粒形状、体积分数在大气窗口内对复合材料平均发射率的影响大小分别 2.65%、16.1%。研究结果对 ZrB₂-SiC 陶瓷基复合材料光谱辐射特性调控以及提高材料红外隐身性能具有一定的指导意义。

关键词: ZrB₂-SiC 陶瓷基复合材料; 时域有限差分法; 发射率

0 前言

作为一种超高温陶瓷 (ultrahigh-temperature ceramics, UHTCs), ZrB₂ 由于具有超高熔点 (~3250°C)、出色的抗热震性等优异性能^[1,2], 在航空航天领域具有广阔的应用前景, 例如火箭发动机喷口、高超声速再入飞行器的前缘和鼻锥等部件^[3,4]。为了提高 ZrB₂ 陶瓷高温环境下的断裂韧性和抗氧化性, 通常将 SiC 作为二次增强相添加到 ZrB₂ 陶瓷基体中, 制备 ZrB₂-SiC 陶瓷基复合材料^[5,6]。研究表明高温环境中 SiC 颗粒会在材料表面形成自密封硅酸盐层以提高 ZrB₂-SiC 陶瓷基复合材料的抗氧化性能^[7,8]。除常见的 SiC 颗粒外, SiC 晶须、SiC 片晶和 SiC 短纤维也可作为增强相引入到 ZrB₂ 陶瓷基体中以改善材料的机械和热物理性能^[9-11]。

ZrB₂-SiC 超高温陶瓷作为热防护材料在高超声速飞行器上服役时受到气动加热的影响, 热辐射将成为气动热散失的重要途径^[12,13]。因此, 对 ZrB₂-SiC 陶瓷基复合材料的红外热辐射性能进行研究对于提高材料的散热或热隐身能力性能具有重要意义, 而发射率是衡量材料热辐射性能的关键参数。目前国内外已经开展了大量关于 ZrB₂-SiC 陶瓷材料红外发射率研究。Tan^[14,15]等实验研究了不同稀土添加剂 (Sm₂O₃ 和 Tm₂O₃) 和体积分数对 ZrB₂-SiC 材料涂层半球光谱发射率影响规律。Li 等^[16]实验研究了表面氧化预处理对于 ZrB₂-SiC 材料光谱发射率的影响机理。Luca 等^[17]为了进一步提高材料的力学性能, 将碳纤维与 ZrB₂-SiC 陶瓷复合制备一种新型二维编织结构的陶瓷基复合材料, 测量了材料在 0.6~16 μm 波段的半球光谱发射率。目前国内外通常采用 α-SiC 和 ZrB₂ 粉末烧结制备 ZrB₂-SiC 复合材料, 且针对不同添加剂、预处理方式、不同结构的复合材料红外光谱发射率开展了大量实验研究, 而系统深入的数值仿真研究较少。材料的热辐射特性不仅与材料类型、服役环境温度有关, 还与微观结构、表面粗糙度等因素有关。开展复合材料发射率数值仿真工作, 研究不同因素对材料红外辐射特性的调控机制, 对于优化材料设计, 降低大量实验测试成本和周期具有重要意义。

本研究基于时域有限差分法（FDTD），数值预测了不同微观结构的 ZrB₂-SiC 陶瓷基复合材料在 1-20 μm 波段的光谱发射率，研究了 α-SiC 颗粒形状、体积分数以及材料厚度对材料发射率的影响，并评估了以上因素对 1.4-2.5 μm、3-5 μm、8-14 μm 三个大气窗口的发射率调控能力。

1 计算方法

1.1 FDTD 方法

根据 Stefan-Boltzmann 定律，物体在一定温度下的辐射能力可表示为：

$$E = \varepsilon \sigma T^4 \quad (1)$$

其中 E 物体单位面积对外辐射出的总能量， ε 是物体的发射率， σ 斯特藩-玻尔兹曼常数， T 为热力学温度。发射率一般与物体的材料组分、温度、表面粗糙度等有关^[18]。

根据基尔霍夫定律，物体对黑体输入热辐射的吸收率等于该物体在相同温度下的发射率。因此，材料的光谱吸收率和光谱发射率的关系可以表示为：

$$\alpha_\lambda = \varepsilon_\lambda \quad (2)$$

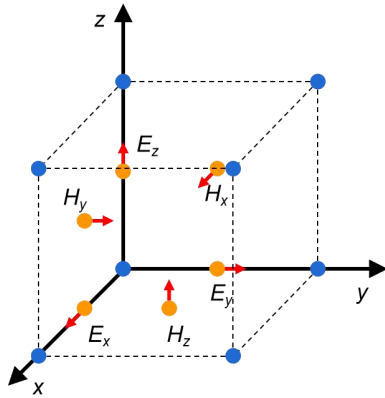
物体的光谱吸收率、反射率和透射率之间的关系如下：

$$\alpha_\lambda + \rho_\lambda + \tau_\lambda = 1 \quad (3)$$

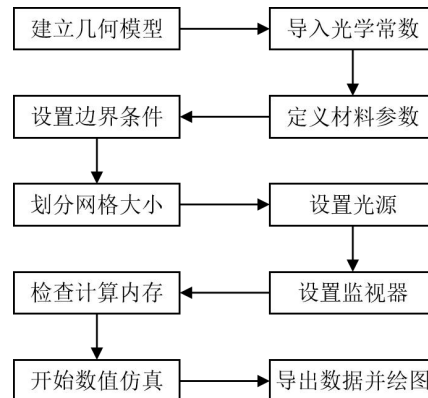
其中 ρ_λ 是物体的光谱反射率， τ_λ 是物体的光谱透射率。

物体的发射率、反射率和透射率等光学性质可通过求解麦克斯韦方程组获得^[19]。在无源空间和介质参数不随时间变化等条件下，可将麦克斯韦旋度方程微分离散化可得到一组微分差分格式的时域递推公式。上述微分方程构成了电磁波与三维物体结构相互作用的数值算法基础，FDTD 将仿真模型划分为离散的时间和空间网格构造的单元，如图 1（a）所示，通过对电场 \mathbf{E} 和磁场 \mathbf{H} 分量在时间轴和三维空间中交替抽样离散的方式来处理具有不均匀介质的复杂形状物体和材料的电磁散射和辐射问题^[20]，在微纳米光学材料的模拟中具有广泛的应用。

FDTD 计算流程如图 1（b）所示，建立材料微观几何结构模型，导入 FDTD 仿真软件中，将电磁波传播的所有区域网格化并根据每一个网格点的位置赋予相应材料的光学常数，再设置所需的边界条件、平面光源、反射率和透射率监视器，之后对材料光谱辐射特性进行数值仿真，直至收敛。本文数值计算模型采取的边界条件如图 2 所示， x 、 y 方向设置周期性边界以模拟二维无限大平板材料， z 方向设置完美匹配层边界以完全吸收电磁波。在光源上方设置监视器统计材料在特定波长下的反射率，在材料下方设置透射率监视器统计光源穿过材料后的透射强度进而计算得到透射率，由式（2）和式（3）可知，通过计算出材料的反射率和透射率可以获得材料的发射率。



（a）FDTD 方法示意图



（b）计算流程

图 1 FDTD 方法基本原理及计算流程

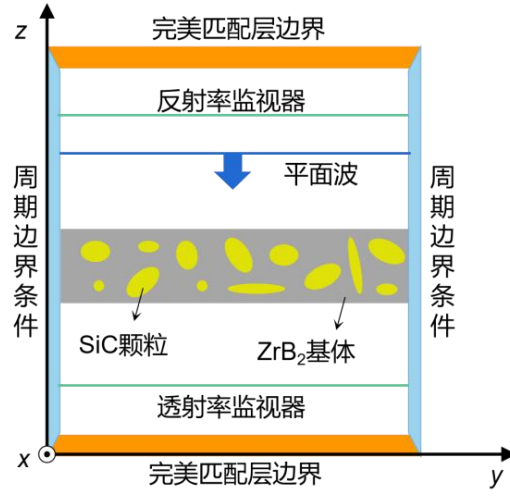


图 2 FDTD 计算区域及边界条件示意图

为了定量评估不同因素对复合材料总发射率和大气窗口平均发射率的影响，基于光谱发射率计算结果以及 Planck 定律，分别在 1-20 μm 和大气窗口波段进行积分，获得复合材料总发射率和大气窗口平均发射率，计算公式如下所示：

$$E_{b\lambda}(\lambda, T) = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{c_2/(\lambda T)} - 1} \quad (4)$$

$$\varepsilon_a = \frac{\int \varepsilon(\lambda) \cdot E_{b\lambda}(\lambda, T) d\lambda}{\int E_{b\lambda}(\lambda, T) d\lambda} \quad (5)$$

其中, $E_{b\lambda}$ 为光谱辐射力, λ 为波长, T 为黑体的温度, c_1 为第一辐射常数, 大小为 $3.742 \times 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{m}^2$, c_2 为第二辐射常数, 大小为 $1.4388 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{K}$, ε_a 为所计算波段的平均发射率。

1.2 材料模型和光学常数

ZrB_2 -SiC 陶瓷基复合材料一般是以 ZrB_2 为基底，添加不同形状的 SiC 颗粒烧结制成。常见的 SiC 颗粒可分为圆 (Sphere)、晶须 (Whisker)、椭圆 (Sphere) 等，基于文献^[9,21]建立了如图 3 所示的随机 SiC 颗粒填充 ZrB_2 基体材料模型，SiC 颗粒的几何参数如表 1 所示。图中灰色部分为 ZrB_2 基体，黄色部分为 SiC 颗粒。

表 1 不同形状的 SiC 的几何参数

SiC 颗粒形状	几何参数
圆-Sphere ^[9]	半径 $r=2.2 \mu\text{m}$
晶须-Whisker ^[9]	圆柱底直径 $d=1.25 \mu\text{m}$ ，圆柱长 $l=25 \mu\text{m}$
椭圆-Ellipse ^[21]	半长轴 $a=2.2 \mu\text{m}$ ，半短轴 $b=1.1 \mu\text{m}$

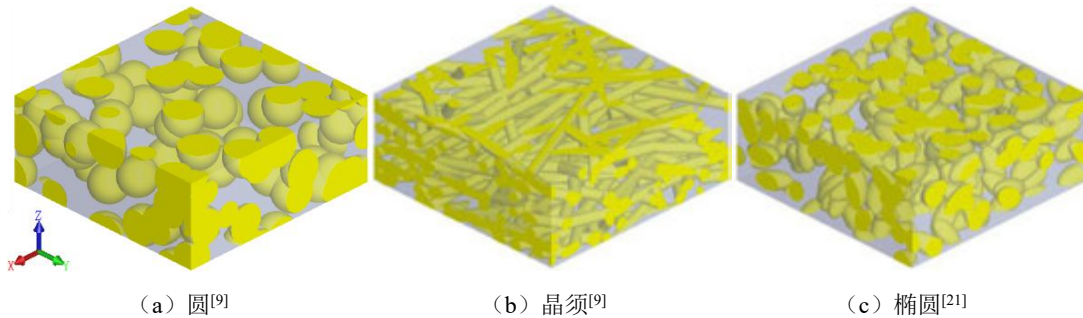


图 3 不同形状 SiC 颗粒填充 ZrB_2 基体 3D 模型

仿真计算所需的光学常数包括折射率 n 和消光系数 k ，反映了物质对于不同频率入射电磁波的响应系数，也是基于 FDTD 方法数值预测材料热辐射特性的关键输入参数。 α -SiC 的光学常数可通过查阅光学常数手册^[22]获得，其光学常数如图 4（a）所示。由于 ZrB₂ 光学常数的研究较少，缺乏可靠数据，本研究采用结合反射光谱实验测试与 Kramers-Kronig（KK）变换方法获得 ZrB₂ 的光学常数。KK 变换描述了包含折射率 n 和消光系数 k 等一系列光学响应函数实部和虚部之间的内在联系^[23,24]，基本关系式如下所示。

$$\theta(\omega_r) = -\frac{\omega_r}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega_r^2} d\omega' \quad (6)$$

$$\ln r_0(\omega) - \ln r(i) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \theta(\omega')}{\omega'^2 - \omega_r^2} d\omega' \quad (7)$$

$$n(\omega) = \frac{1 - r_0^2(\omega)}{r_0^2(\omega) - 2r_0(\omega) \cos \theta(\omega) + 1} \quad (8)$$

$$k(\omega) = \frac{2r_0(\omega) \sin \theta(\omega)}{r_0^2(\omega) - 2r_0(\omega) \cos \theta(\omega) + 1} \quad (9)$$

其中， ω 为电磁波频率， $R(\omega)$ 为反射光谱， θ 为反射系数的幅角， r_0 为反射系数的模。对 ZrB₂ 的反射光谱进行实验测量，通过 KK 变换即可获得 ZrB₂ 包含折射率 n 和消光系数 k 的光学常数。ZrB₂ 的反射光谱采用傅里叶红外光谱仪进行测量，如图 5（b）所示，通过 KK 变换计算获得的光学常数如图 4（b）所示。

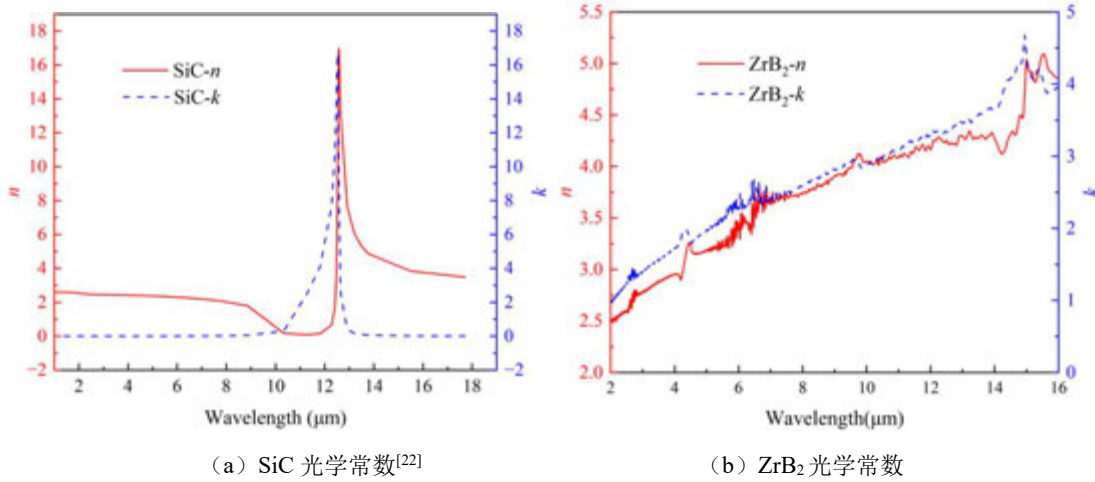


图 4 SiC 和 ZrB₂ 光学常数

2 计算结果与讨论

2.1 SiC 和 ZrB₂ 光学常数验证

为了验证 SiC 和 ZrB₂ 光学常数是否准确，将 SiC 和 ZrB₂ 光学常数作为 FDTD 算法的输入参数计算半无限大块材 α -SiC 和 ZrB₂ 的反射光谱，分别与文献^[25]和基于傅里叶红外光谱仪实验测试数据对比验证。SiC 的反射光谱计算结果如图 5（a）所示，实线为 SiC 利用 FDTD 数值计算得到的反射率光谱，虚线为文献^[25]中理论计算得到的反射率光谱，可以看出两者吻合良好。将基于 KK 变换计算的 ZrB₂ 光学常数作为 FDTD 算法的输入参数，数值计算得出 ZrB₂

的反射光谱如图 5（b）所示，实线为 ZrB_2 数值计算结果，圆点为实验结果，两者趋势一致。

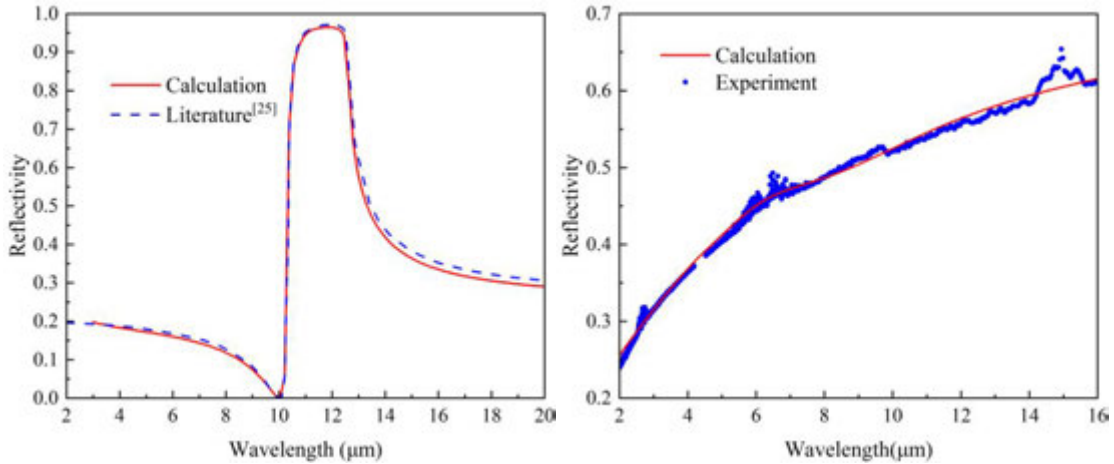
2.2 网格无关性验证

基于 FDTD 方法对材料的光谱辐射特性开展数值预示时，可设置两种不同类型的网格，分别是默认的自适应网格和局部网格。自适应网格的网格大小随所计算波长自动变化，一般用网格精度（Mesh Accuracy）来衡量，Lumerical 软件可设置 8 种网格精度，网格尺度分别对应波长的 1/6、1/10、1/14、1/18、1/22、1/26、1/30、1/34。本文计算了 3、4、5 三种不同网格精度（图中 MA3、MA4、MA5，对应波长的 1/14、1/18、1/22）对 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷基复合材料发射率的影响，如图 6（a）所示。从图中可以看出，三种网格精度的数值计算结果基本完全相同，三者与其平均值的偏差最大值在 $1.2\ \mu\text{m}$ 处，最大偏差为 0.56%。

也可在材料内部设置更为精细的局部网格以提高计算精度。为了保证计算结果的收敛性，局部网格大小应遵守数值色散条件：

$$\Delta x, \Delta y, \Delta z \leq \frac{\lambda}{12} \quad (10)$$

其中 λ 为最小波长， Δx 、 Δy 、 Δz 分别对应 3 个方向的局部网格大小。本文研究的波段为 $1\text{-}20\ \mu\text{m}$ ，局部网格大小应小于等于 $1/12=0.0833\ \mu\text{m}$ ，分别计算了 $0.08\ \mu\text{m}$ 、 $0.07\ \mu\text{m}$ 、 $0.06\ \mu\text{m}$ 三种不同局部网格大小（图中 M0.08、M0.07、M0.06）对复合材料发射率的影响，其中 x 、 y 、 z 三个方向的局部网格大小均相同，结果如图 6（b）所示。从图中看出，当局部网格大小满足数值色散条件时，局部网格大小对发射率数值计算的结果影响不大，三个局部网格大小与其平均值的最大偏差仅为 0.16%。为了平衡计算内存和精确度，后续计算在材料内部设置局部网格，大小为 $0.07\ \mu\text{m}$ ，其他区域为自适应网格，网格精度设置为 4。



（a）SiC 反射光谱结果与文献^[25]对比

（b） ZrB_2 反射光谱结果与实验结果对比

图 5 SiC 和 ZrB_2 反射光谱计算结果对比验证

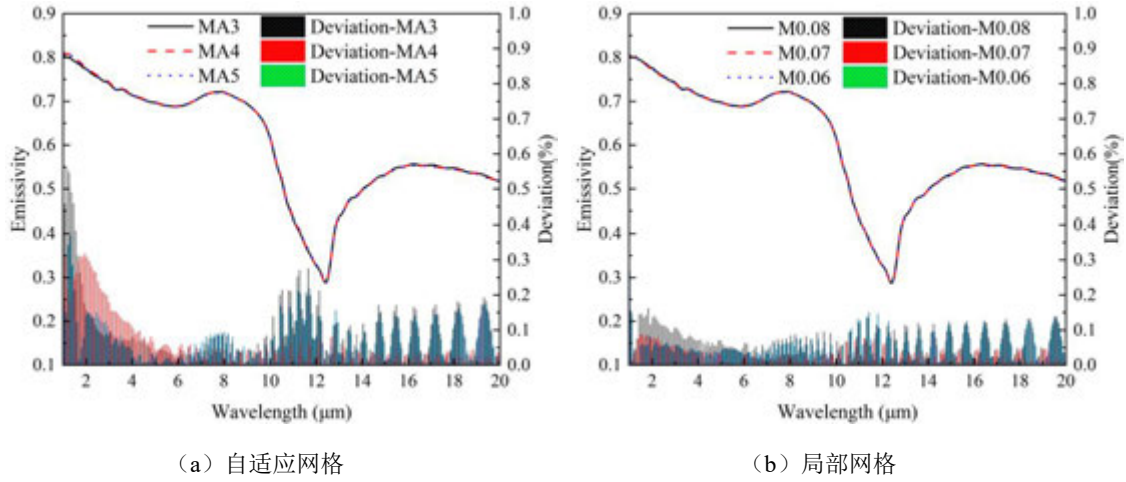


图6 网格大小对 ZrB₂-SiC 材料发射率的影响结果

2.3 ZrB₂-SiC 陶瓷基复合材料发射率计算结果

基于上述数值模型分别计算了 SiC 颗粒形状、体积分数以及材料厚度等不同几何因素对于 ZrB₂-SiC 陶瓷基复合材料在 1-20 μm 波段（划分 200 个点）光谱发射率的影响规律，并评估了复合材料在该波段的总发射率大小和大气窗口下的红外隐身性能。

2.3.1 几何因素对复合材料发射率的影响规律

图 7（a）展示了不同 SiC 颗粒形状对陶瓷基复合材料发射率的影响规律，其中 SiC 颗粒体积分数均为 30%，材料厚度均为 10 μm，基于普朗克黑体辐射定律计算材料的总发射率如表 2 所示。结果表明，与纯 ZrB₂ 块材相比，添加了 SiC 颗粒的复合材料具有较高的发射率，其中椭圆（Ellipse）颗粒复合材料总发射率最高，比纯 ZrB₂ 块材高 24.5%。掺混三种不同 SiC 颗粒的 ZrB₂ 复合材料中，晶须（Whisker）SiC 颗粒复合材料总发射率较低，在 7-10 μm、14-20 μm 波段内尤为显著，总发射率比椭圆颗粒低 5.6%。当入射电磁波波长接近 12 μm 时，电磁波频率接近 SiC 原子的振动频率，电磁波不能深入传播进固体内部，导致超过 90% 的电磁波被反射（图 5（a）所示），形成剩余反射带，也被称为 Reststrahlen 区域^[26]。在该区域的影响下，复合材料发射率在 10-14 μm 波段变化幅度剧烈，在 12.5 μm 附近存在最低值，为 0.296，复合材料在 11-13 μm 波段的发射率低于 ZrB₂ 块体。

表 2 SiC 块材、ZrB₂ 块材和不同 SiC 颗粒形状复合材料总发射率计算结果

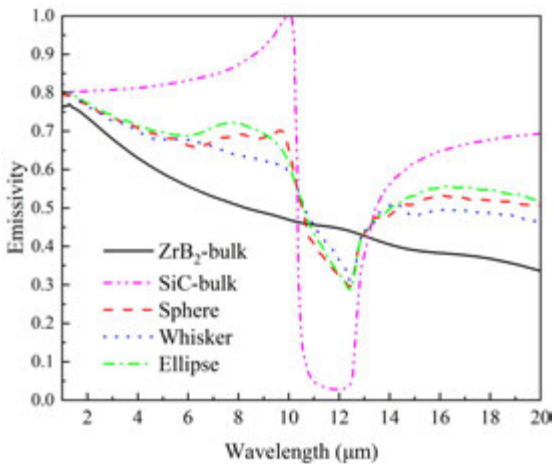
SiC 颗粒形状	总发射率
ZrB ₂ 块材	0.4503
圆	0.5466
晶须	0.5308
椭圆	0.5607
SiC 块材	0.6271

图 7（b）对比了不同 SiC 体积分数对陶瓷基复合材料发射率的影响结果，其中 SiC 颗粒形状均为椭圆（Ellipse），材料厚度均为 10 μm，基于普朗克黑体辐射定律计算材料的总发射率如表 3 所示。从图中可以看出，复合材料发射率随 SiC 体积分数的增加影响显著，发射率受 SiC 材料 Reststrahlen 区域^[26]影响越大，在 10-14 μm 波段的变化幅度尤为剧烈，添加 50% 体积分数复合材料发射率最低值为 0.159，相比于添加 20% 体积分数复合材料发射率最低值 0.353 降低了 55%。同时，由于 SiC 在 1-20 μm 波段总发射率比 ZrB₂ 高，复合材料总发射率也随着 SiC 体积分数的增加而显著增大，添加 50% 体积分数 SiC 颗粒的复合材料相比于纯 ZrB₂ 块材

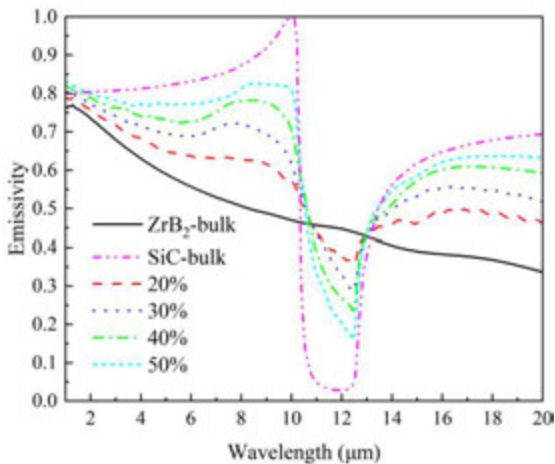
总发射率提高 45%、相比于添加 20%体积分数 SiC 颗粒的复合材料总发射率提高 25.9%。

表 3 不同 SiC 体积分数复合材料总发射率计算结果

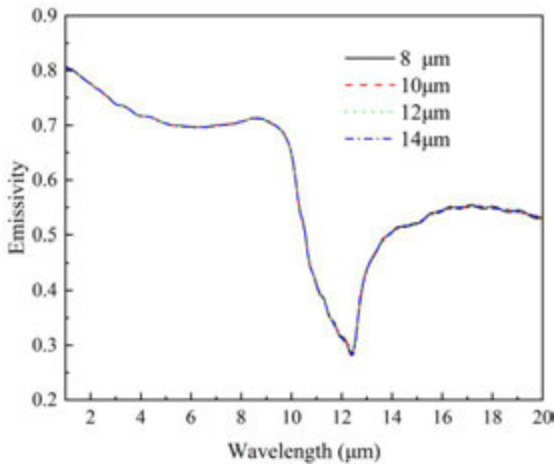
SiC 体积分数	总发射率
0% (ZrB ₂ 块材)	0.4503
20%	0.5185
30%	0.5607
40%	0.5929
50%	0.6529
100% (SiC 块材)	0.6100



(a) SiC 颗粒形状 (体积分数 30%，厚度 10 μm)



(b) SiC 体积分数 (椭圆颗粒，厚度 10 μm)



(c) 材料厚度 (体积分数 30%，椭圆颗粒)

图 7 不同几何因素对 ZrB₂-SiC 复合材料发射率的影响

图 7 (c) 对比了不同材料厚度对陶瓷基复合材料发射率的影响结果，其中 SiC 颗粒形状均为椭圆 (Ellipse)，SiC 体积分数为 30%。从图中可以看出，材料厚度对光谱发射率影响可以忽略，其总发射率大小为 0.5600，这是由于 ZrB₂ 具有比较大的消光系数，电磁波在其中传播时衰减迅速。图 8 展示了 12 μm 厚材料一横截面在波长 2 μm 处电场强度分布图，其中，颗粒状为 SiC，其余部分为 ZrB₂ 基体。从图 4 可以看出，由于 SiC 在 2 μm 波长处消光系数 k 几乎为 0，ZrB₂ 接近于 1，电磁波在进入复合材料后，主要沿着 SiC 颗粒向材料内部传播，在 ZrB₂

基体内部迅速衰减，传播 $4\text{ }\mu\text{m}$ 后绝大多数位置电场强度从表面 1.28 衰减到低于 0.1 ，衰减幅度大于 90% 。因此对于 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷基复合材料而言，光谱发射率主要由其表面材料结构决定。

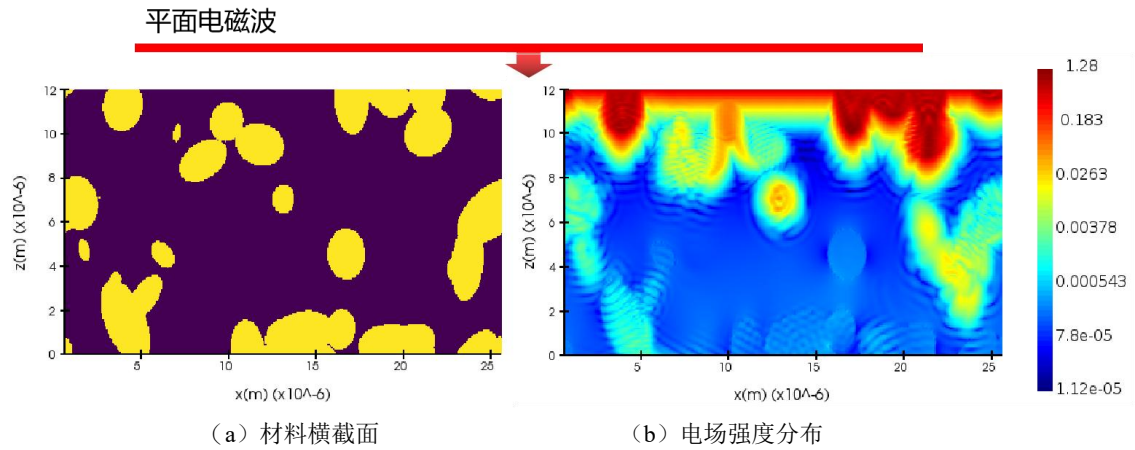


图 8 $12\text{ }\mu\text{m}$ 厚材料一横截面在波长 $2\text{ }\mu\text{m}$ 处电场强度分布图

2.3.2 复合材料大气窗口红外隐身性能对比

物体的红外辐射传输受到大气衰减作用的影响，受大气窗口的影响，红外辐射仅在 $1.4\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ ， $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ ， $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段内具有较强的穿透能力^[27,28]，如图 9 所示。提高材料的红外隐身性能，需尽可能降低物体在大气窗口内的发射率。本文计算了 SiC 颗粒形状、体积分数对大气窗口下复合材料发射率的影响大小，如图 10 所示。从图中可以看出，以上因素对大气窗口的影响与总发射率基本一致。图 7 中显示不同几何因素对于 $1\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 波段发射率的差异主要体现在 $6\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 和 $14\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 波段，对于大气窗口的影响程度相对于总发射率较小。 SiC 体积分数对复合材料在大气窗口下的影响最为显著，最高可达 16.1% 。通过改变 SiC 颗粒形状，复合材料在大气窗口内的平均发射率最大变化为 2.65% 。三种影响因素对于 $3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 和 $8\sim 14\text{ }\mu\text{m}$ 波段的影响较为显著，而对于 $1.4\sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 波段影响较小，分别为 1.04% 、 7.08% 和 1.77% 。降低 SiC 体积分数可提高复合材料在大气窗口内的红外隐身性能，但 SiC 体积分数对材料的力学和抗氧化性能也存在一定影响^[8]，因此需要综合考虑多种因素对 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷基复合材料红外隐身性能进行优化。

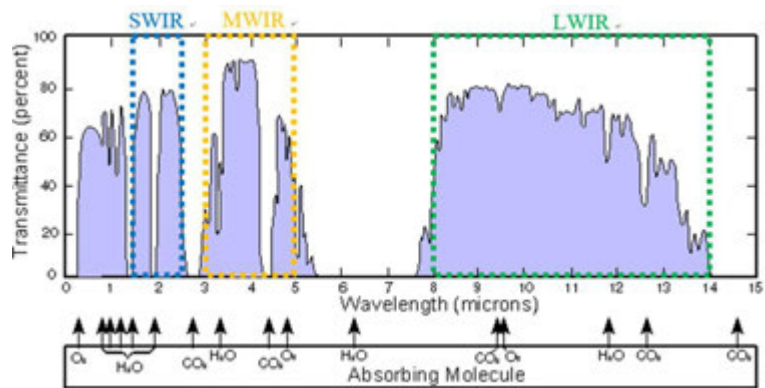


图 9 不同波段目标的红外辐射透过率^[27]

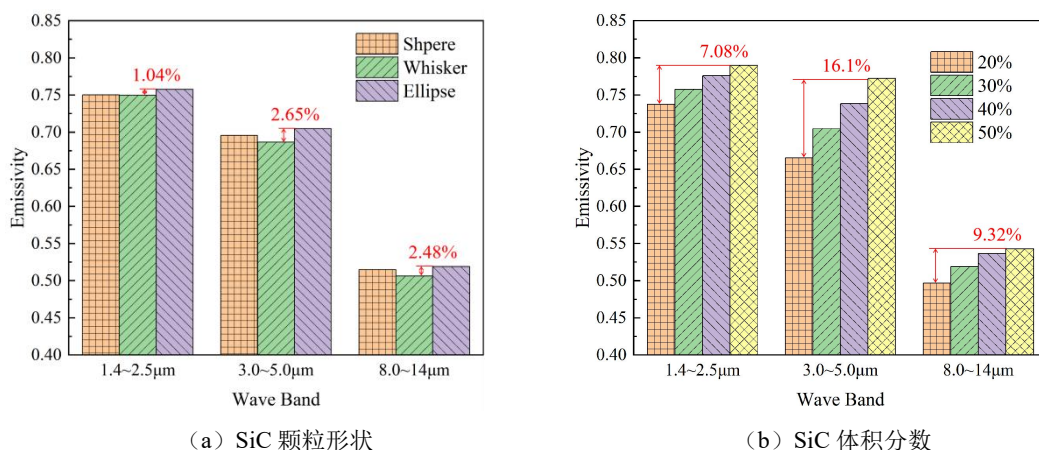


图 10 SiC 颗粒形状和体积分数因素对复合材料发射率的影响

3 结论

本文使用时域有限差分法数值计算了 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷基复合材料在 1-20 μm 波段范围内的光谱发射率, 研究了 SiC 颗粒形状、体积分数以及材料厚度对复合材料发射率的影响规律, 评估了以上几何因素对材料大气窗口下红外隐身性能的影响大小。结果表明, 添加了 SiC 颗粒的复合材料总发射率比 ZrB_2 块材高, 晶须形状 SiC 颗粒填充的复合材料发射率较小, 圆颗粒次之, 椭圆颗粒最大。复合材料的总发射率随 SiC 体积分数的增加而增大, 且在 10-14 μm 波段变化幅度较为剧烈。复合材料的光谱发射率主要由其表面 4 μm 厚材料结构影响。SiC 颗粒形状和体积分数的变化在大气窗口内对复合材料的平均发射率的影响大小最大可为 2.65%、16.1%。以上研究结果对 $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷基复合材料光谱辐射特性调控以及提高材料红外隐身性能具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] Fahrenheitoltz W G, Hilmas G E. Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments [J]. Scripta Materialia, 2017, 129: 94 - 99.
- [2] 张珈玮, 董定乾, 梁毅飞, 等. $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ 陶瓷基复合材料制备及性能的研究进展[J]. 热加工工艺, 2023, 52(22):1-5.
Zhang J W, Dong D Q, Liang Y F, et al. Research progress in preparation and properties of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ceramic matrix composites[J]. Hot Working Technology, 2023, 52(22):1-5.
- [3] Zhang R B, Cheng X M, Fang D N, et al Ultra-high-temperature tensile properties and fracture behavior of ZrB_2 -based ceramics in air above 1500 degrees[J]. Materials Design, 2013, 52: 17-22.
- [4] Zhang X, Hu P, Han J, et al. Ablation behavior of $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ultra high temperature ceramics under simulated atmospheric re-entry conditions[J]. Composites Science Technology, 2008, 68: 1718-1726.
- [5] Yang F, Zhang X, Han J, et al. Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ultra-high temperature ceramic composites[J]. Alloys Composition, 2009, 472: 395-399.
- [6] 吕晓旭. $\text{ZrB}_2/\text{ZrC-SiC}$ 复相陶瓷纤维的制备研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2017.
Lv X X. Preparation of $\text{ZrB}_2/\text{ZrC-SiC}$ multiphase ceramic fiber[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.
- [7] Wang Y, Liang J, Han W, et al. Mechanical properties and thermal shock behavior of hot-pressed $\text{ZrB}_2\text{-SiC-AIN}$ composites[J]. Alloys Composite, 2009. 475: 762-765.

- [8] Li P, Jin X, Hou C, et al. Cyclic ablation behaviors of ZrB₂-SiC composites sintered with nano-sized particles[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2018, 20(11): 1800551.
- [9] Wang F, Cheng L, Xie Y, et al. Effects of SiC shape and oxidation on the infrared emissivity properties of ZrB₂-SiC ceramics[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 625: 1–7.
- [10] Silvestroni, D. Oxidation of ZrB₂ ceramics containing SiC as particles whiskers or short fibers[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94: 2796–2799.
- [11] Zhu T, Xu L, Zhang X, et al. Densification, microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiCw ceramic composites[J]. *Journal of The European Ceramic Society*, 2009, 29: 2893–2901.
- [12] Geng L, Cheng S, Guo C, et al. Ablation behavior of C/SiC with YSZ and ZrB₂ coatings under high-energy laser irradiation[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(2): 1700–1709.
- [13] Monteverde F, Savino R. ZrB₂-SiC sharp leading edges in high enthalpy supersonic flows[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2012 95: 2282–2289.
- [14] Tan W, Adducci M, Petorak C, et al. Effect of rare-earth dopant (Sm) concentration on total hemispherical emissivity and ablation resistance of ZrB₂/SiC coatings[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2016, 36(16): 3833–3841.
- [15] Tan W, Petorak C A, Trice R W. Rare-earth modified zirconium diboride high emissivity coatings for hypersonic applications[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, 34(1): 1–11.
- [16] Li N, Xing P, Li C, et al. Influence of surface oxidation on the radiative properties of ZrB₂-SiC composites[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 409: 1–7.
- [17] Zoli L, Failla S, Sani E, et al. Novel ceramic fibre - zirconium diboride composites for solar receivers in concentrating solar power systems[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2022, 242: 110081.
- [18] Zhang X, Yang L, Wang F, et al. Wrinkled surface microstructure for enhancing the infrared spectral performance of radiative Cooling [J]. *Optics Express*, 2021, 29(8): 11416.
- [19] Xie Y M, Lai Q Z, Guo P, et al. Investigating the infrared spectral radiative properties of self-ordered anodic aluminum oxide for passive radiative heat dissipation[J]. *Infrared Physics Technology*, 2020, 109(1): 103438.
- [20] Wu J, Ma T, Du X, et al. Novel passive radiation cooling materials with high emissivity discovered by FDTD method [J]. *Energies*, 2023, 16(4): 1832.
- [21] Watts J, Hilmas G, Fahrenholtz W G. Mechanical characterization of ZrB₂-SiC composites with varying SiC particle sizes[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2011, 94(12): 4410–4418.
- [22] Sadao A. The handbook on optical constants of semiconductors [M]. World Scientific, 2012: 78-79.
- [23] Singh K P, Bhattacharjee S. Optical parameters of atomically heterogeneous systems created by plasma based low energy ion beams: wavelength dependence and effective medium model [J]. *Frontiers in Physics*, 2021, 9.
- [24] Zheng D D, Zhang Y, Liu Y M, et al. Spatial Kramers-Kronig relation and unidirectional light reflection induced by Rydberg interactions[J]. *Physical Review A*, 2023, 107(1).
- [25] 王芙愿. C/SiC 复合材料热辐射机制与性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2015.
Wang F Y. Thermal radiation mechanism and properties of C/SiC composites[D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015.
- [26] Andersson S K, Thomas M E. Infrared properties of CVD β -SiC [J]. *Infrared Physics & Technology*, 1998, 39(4): 223-234.
- [27] 朱桓正. 基于热辐射光谱调控的红外隐身技术[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
Zhu H Z. Infrared stealth technology based on thermal radiation spectrum regulation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021.

Numerical study on the infrared radiative properties of ZrB₂-SiC ceramic matrix composites

Qi Xie, Hu Zhang *

(National Key Laboratory of Structural Strength and Life of Essential Equipment in Complex Service Environment, School of Aerospace Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The infrared spectral properties of ZrB₂-SiC ceramic matrix composites with different microstructure were calculated based on the finite difference time domain (FDTD) method. The influences of SiC particle shape, volume fraction and material thickness on the infrared emissivity of the composites were discussed, and influences of SiC particle shape, volume fraction on the infrared stealth performance of the materials were also evaluated. The calculation results show that the total emissivity of the composites doped with SiC particles is higher than that of pure ZrB₂ blocks. The emissivity of the composites doped with whisker SiC particles is lower. The emissivity of the composites varies sharply with the increase of SiC volume fraction in the 10-14 μm wavelength band. The spectral emissivity of the composite is mainly affected by the microstructure of the material near the surface. The influences of the above three parameters on the mean emissivity in the atmospheric window are 2.65%, 16.1% respectively. The results have certain guiding significance for realizing the regulation of the spectral radiative characteristics of ZrB₂-SiC ceramic matrix composites and improving the infrared stealth performance.

Keywords: ZrB₂-SiC ceramic matrix composites; FDTD; emissivity

基于信息物理耦合模型的互联网数据中心 热环境模拟与任务分配策略评估

白鑫龙, 宋梦譞*

上海第二工业大学能源与材料学院, 上海 201209
(Tel: 18621705689, Email: songmx@sspu.edu.cn)

摘要: 随着互联网的快速发展, 数据中心能耗问题越来越突出。数据中心不仅包含复杂的流动、传热现象, 还包括在一系列严谨规则下运行的计算任务、控制算法和调度策略。已有的数据中心数值模拟研究多侧重于固定工况下的流动、传热数值模拟, 或者基于简化传热模型的控制算法仿真, 不能准确地反映信息系统与物理系统的双向深度耦合。本文设计了包含计算流体力学数值模拟和机柜间任务分配过程的信息物理耦合模型, 并在 Fluent/Python 环境下实现了耦合模型的自动非稳态计算。本文以互联网数据中心为例, 对三种不同的机柜间任务分配策略进行了模拟, 并分别从热环境影响和任务服务质量两方面进行了分析与评估。

关键词: 数据中心、信息物理系统、计算流体力学

0 前言

随着互联网服务的快速发展, 数据中心已经成为密集计算和存储的关键平台。数据中心需要容纳大量的信息设备来满足大量的请求。硬件规模的增加不仅增加了设备成本, 而且还增加了诸如能耗的运行成本。在中国, 2020 年数据中心的能耗约为 1507 亿千瓦时, 约占全国总用电量的 2%, 间接造成 9000 万公吨二氧化碳排放。这一数字到 2030 年将超过 4000 亿千瓦时, 占全国用电总量的 3.7%^[1]。

大部分关于数据中心热环境分析与提高能效的研究可分为两类, 其一主要使用计算流体力学, Cho^[2]提出了在故障条件下为数据中心设计和实施备份系统。为了探索数据中心在故障条件下的热性能, 基于一个功率为 20 兆瓦的数据中心, 通过六种不在正常的空气和冷冻水供应温度条件下, 使用计算流体力学 (Computational Fluid Dynamics, 简称 CFD) 模拟评估了服务器的热性能; Liu^[3]开发了用于两相冷却系统的创新冷却结构与程序, 研究了六种不同的案例, 每个案例设计了不同的室内温度、服务器功率、冷却液温度和服务器表面温度。通过 CFD 模拟评估数据中心的热性能; Meng^[4]以武汉某典型数据中心为案例, 现场测量数据中心典型位置 (冷通道、空调回风口、机架进出口) 的风速和温度, 并利用 CFD 仿真软件建立了相应的机房模型。在此基础上, 分析了数据中心的流场和温度场特性并验证, 针对数据中心温度分布不均匀、送风混乱等问题, 提出了优化方法。Chen^[5]等为了降低数据中心能耗, 利用计算流体力学模拟了在不同的空调位置、进风口速度、机柜距离和热通道距离条件下数据中心的热环境, 提出了优化方案。Gao^[6]等利用 CFD 软件对数据中心原气流组织和三种改进气流组织的冷却性能进行了数值模拟。Constantinos^[7]基于希腊的两个数据中心, 利用 CFD 软件研究了不同室内温度和气流组织形式下数据中心的热环境。

另一类研究重点是数据中心的控制策略。Tobias^[8]从现有的传热学原理出发, 构建每个机柜的简化热模型。把服务器处理的工作负载与冷却设备的能源效率进行耦合仿真, 研究出一种新的控制策略可以同时控制冷却设备和处理工作调度; Zhao^[9]把数据中心服务器功

耗建模, 热再循环建模, 制冷功耗建模, 在此基础上提出一种节能的分层温度反馈控制策略; Wang^[10]基于数据中心温度预测模型构造了一种优化的控制策略来调节数据中心中的空调出口温度, 以提高冷却效率; Fang^[11]提出了一种基于神经网络的灰箱温度快速估计模型, 该模型在热物理分析的基础上学习流型与模型参数之间的非线性关系, 反映了数据中心组件之间的热关系, 计算复杂度较低, 取代了耗时的 CFD 模拟。本课题组^[12]基于快速温度预测模型提出了一种用于数据中心空调出口温度动态控制的优化方法。Yao^[13]基于神经网络模型提出了一种空调多目标优化方法。

前人的研究中提出了很多优化数据中心能效的方法, 并开展了相应的数值模拟。但大多数研究并未同时采用精确的传热数值模拟和真实的自动控制算法。实际上, 数据中心的信息与物理子系统间存在深度的相互关联与影响。据此, 本文设计了包含计算流体力学数值模拟和机柜间任务分配过程的信息物理耦合模型, 并在 Fluent/Python 环境下实现了耦合模型的自动非稳态计算。本文以互联网数据中心为例, 对三种不同的机柜间任务分配策略进行了模拟, 并分别从热环境影响和任务服务质量两方面进行了分析与评估。

1 耦合仿真模型

数据中心本身就包含大量基础设施和互联网计算服务, 本质上是一种复杂的信息物理系统。物理系统建立在数据中心的相关信息和参数的基础上, 包括数据中心的几何结构建模与气体流动和传热的数值模拟。几何结构主要包括数据中心与内部设备的尺寸、空调与机柜的位置以及热物理特性和机柜与空调内部流场方向。本文数值模拟主要研究的是空调与机柜间的气体流动与传热, 湍流部分采用 k-epsilon 模型, 气体流动与传热遵守质量守恒、动量守恒与能量耗散方程。

根据数据中心不同的服务类型, 可将数据中心主要分为两类。一类为互联网数据中心, 另一类为高性能计算数据中心, 本文以互联网数据中心为例。互联网数据中心是提供大规模互联网服务的基础设施, 主要负责信息应用及数据存储等。对于每个时刻互联网数据中心处理的任务量都是随机的, 处理的任务多而且小, 同时每个任务可以认为是相同的。信息系统建模主要包括数据中心的任务到达、机柜间任务分配策略、机柜的队列长度、机柜的处理能力以及发热功率。

计算流体力学已经被广泛应用于模拟数据中心的热环境, 本研究使用 ANSYS ICEPAK 进行几何结构建模, 使用 ANSYS FLUENT 对气体流动与传热进行数值模拟, 同时在 Python 环境中对于信息系统建立数学模型。在 Python 环境中通过 omniORB 接口编写了对 ANSYS FLUENT 的自动控制程序, 实现了如下功能: 改变各机柜的发热功率、风扇流量等边界条件; 读取机柜进风口、机柜出风口、空调回风口等位置的温度; 控制 FLUENT 的迭代计算流程。通过上述程序, FLUENT 中对流动和传热(物理系统)的数值模拟与 Python 中编写的控制算法(信息系统)能够实现实时双向数据交换, 使得物理系统和信息系统能够相互影响和交互作用, 从而进行更加准确的信息物理系统深度耦合非稳态模拟。

2 信息物理建模

2.1 物理系统

2.1.1 物理建模

本文使用 ANSYS ICEPAK 软件建模一个互联网数据中心模型和进行网格划分。本文建立的几何模型主要包括空调、服务器、架空地板和穿孔瓷砖。在数据中心内有 4 列机柜, 都分布在冷通道的两侧, 每一列有 4 个机柜, 为了更加精确了解机柜空气流动与传热情况和机柜之间的相互影响, 把每一个机柜分为上中下三层, 每一层都有空气进出口, 总共视为 48 个机柜, 对称分布四个空调对服务器供冷。空调出风口产出冷空气输送到架空地板下, 经过穿孔瓷砖进入房间, 从而进入机柜、带走机柜内服务器产生的热量, 并循环回到空调

回风口。本文建立的数据中心在 X、Y、Z 方向上长度分别为 11m、3.6m、5.4m。空调在 X、Y、Z 方向上长度分别为 0.6m、1.6m、1.5m，机柜 X、Y、Z 方向上长度分别为 0.8m、0.7m、0.6m。

数据中心的几何布局如图 1 所示。

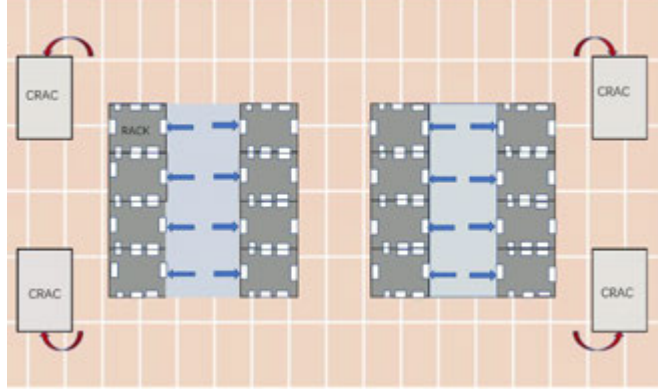


图 1 数据中心布局图

2.1.2 数值模拟

本文通过利用 ANSYS FLUENT 软件进行数值模拟，控制方程如下：

质量守恒方程：

$$\nabla \mathbf{u} = 0 \quad (1)$$

动量守恒方程：

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu_t \nabla \mathbf{u}) \quad (2)$$

湍动能方程：

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla k = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\text{Pr}_k} \nabla k \right) + \frac{\mu_t}{2} S - \rho \varepsilon \quad (3)$$

能量耗散方程：

$$\rho \mathbf{u} \cdot \nabla \varepsilon = \nabla \cdot \left(\frac{\mu_t}{\text{Pr}_\varepsilon} \nabla \varepsilon \right) + C_1 \frac{\mu_t}{2} S - C_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (4)$$

其中 \mathbf{u} 、 p 、 k 、 ε 依次为速度矢量、压强、湍流动能和能量耗散率，湍流粘性系数 $\mu_t = \rho C_\mu k^2 / \varepsilon$ ，

$$S = 2 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \quad (5)$$

其余常数的取值为： $C_1=1.44$ ， $C_2=1.92$ ， $\text{Pr}_k=1.0$ ， $\text{Pr}_\varepsilon=1.3$ ， $\text{Pr}=0.85$ ， $C_\mu=0.09$ 。边界条件设置如下：

1. 空调送风口边界类型采用速度入口，空调回风口边界类型采用 FLUENT 中的 outflow，机柜的进出口边界类型采用循环式出入口（进出口流量相等，并附有发热功率）。

2. 计算域边界、架空地板表面、机柜表面和空调表面均为无滑移绝热固壁，不考虑机柜与空调内部的器件对于传热的影响。本文暂不考虑空调出风速度和温度的变化，因此空调出风口的风速固定为 3m/s，出风温度固定为 293K。

2.2 信息系统

2.2.1 任务到达

本文采用一个泊松过程对于任务到达进行建模，任务到达率设为其参数。对于一个互联网数据中心，单位时间内到达的任务量期望值是相同的。并且每一个时间区间到达的任务量是相互独立的，即不受其它时间段任务到达的影响。每个时间区间任务到达的概率分布为：

$$P\left[\left(N(t+\tau)-N(t)\right)=k\right]=\frac{e^{-\lambda\tau}(\lambda\tau)^k}{k!} \quad k=0, 1, \dots \quad (6)$$

其中 λ 为到达率，本文设为 120000/秒。在时间区间 $\left[(t+\tau)-(t)\right]$ 内，到达的任务量呈泊松分布。

2.2.2 任务分配

互联网数据中心通过不同的控制策略来决定如何把每个时间步到达的任务分配给机柜。由于不同的分配策略，每个机柜在每个时刻的发热功率就可能不一样，机柜的出风温度也会随之改变。一般地，机柜的温升越高，数据中心的温度就会越高，所需要的空调能耗更高。本文主要分析了不同分配策略对于机柜温升的影响进而评估空调能耗。

本文机柜的发热功率公式如下：

$$P = P_{\text{idle}} + \beta P_{\text{full}} \quad (7)$$

P_{idle} 为机柜处于开机状态但没有处理任务时的功率， β 为每时刻机柜处理任务速率与机柜处理能力的比值， P_{full} 为机柜满负荷工作消耗的功率。

队列长度为机柜当前时刻正在排队等候处理的任务量，如果机柜满负荷处理能力小于当前分配的任务量，机柜未处理完的任务将会排队到下一时间步的队列长度。本文数据中心里各机柜的处理能力大小如图 2 所示。

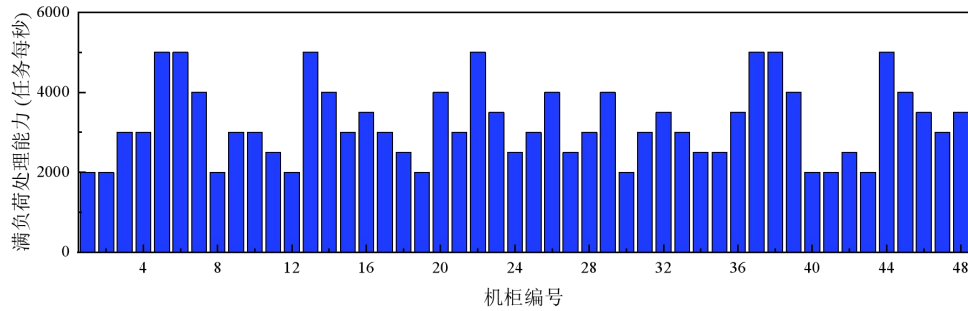


图 2 机柜处理能力分布图

本文对三种不同的机柜间任务分配策略进行了精确模拟：

(1) 循环分配：循环分配是一种任务分配方式，在循环分配中，对于 48 个机柜，当任务到达后，第一步将会被分配到机柜 1，下一步新的任务到达后将会被分配到机柜 2，以此类推，直到第 48 个任务被分配到机柜 48，然后下一步的任务再从机柜 1 开始重新循环分配。

(2) 距离分配：在此案例中，假设机柜离空调越近，机柜的散热能力越好。通过建模可以了解到每个机柜和空调在三维空间的坐标，从而计算出每个机柜中心位置与与之相对应最近的空调送风口中心位置的直线距离，每个机柜的任务分配比例计算公式如下：

$$A_i = \frac{\frac{1}{l_i}}{\frac{1}{l_1} + \frac{1}{l_2} + \frac{1}{l_3} + \dots + \frac{1}{l_{48}}} \quad (8)$$

A_i 为第 i 个机柜的分配比例, l_i 为第 i 个机柜与空调送风口的直线距离。所有机柜的任务分配比例分布如图 3 所示。

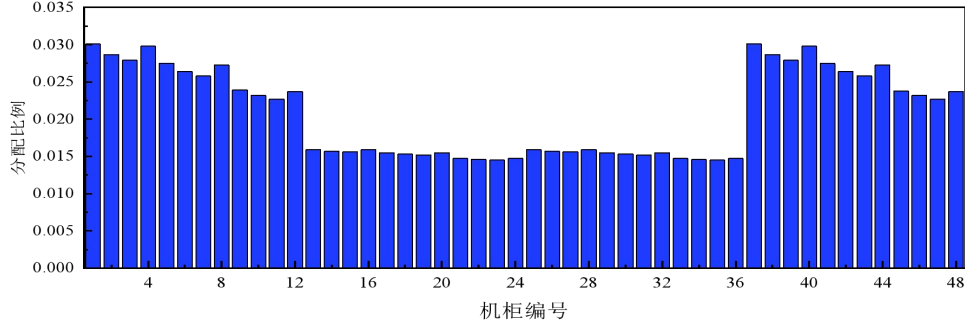


图 3 机柜任务分配比例分布图

在此分配方法中, 将每一步到达的任务按照图 3 中比例进行分配到这 48 个机柜上。

(3) 温度分配: 按温度分配就是根据机柜当前的出风温度高低, 把数据中心每一步到达的任务进行动态比例分配。监测当前时刻每个机柜的出风温度, 当第一步任务到达后, 根据刚才监测的每个机柜出风温度倒数大小进行比例分配。第一步完成后, 监测当前状态下每个机柜的出风温度, 第二步任务到达后, 按照刚才的出风温度倒数大小进行比例分配, 重复上述操作, 直到计算结束。

2.2.3 耦合仿真

在 FLUENT 设置边界条件时对于每个机柜的机柜流量、机柜的发热功率、每个空调的送风速度和送风温度创建为输入参数, 每个空调的回风温度、每个机柜的进风和出风温度创建为输出参数。当数值计算开始时, 在 Python 环境中的信息系统可以设置输入参数值, FLUENT 依据输入参数值进行数值模拟, 信息系统记录输出参数值进而计算机柜的发热功率和队列长度, 此外在温度分配策略中, 信息系统依据输出参数机柜出风温度进行任务分配。输入参数机柜发热功率的值在每一步计算后都会更新与记录, 从而实现 FLUENT 与 Python 的控制算法实时进行数据交互。

2.2.4 迭代计算

控制系统根据数据中心实时状况进行调节, 实质上是一个非稳态过程。在数据中心的模拟过程中先在稳态下模拟 100 步, 达到一个稳定的状态, 来作为非稳态模拟的初始条件。本文在非稳态状态下模拟 300 步, 每一步采用隐式求解, 内迭代次数为 20。求解完成后使用后处理对求解后的数据进行图形化显示与统计处理。

3 评估

3.1 评价指标

(1) 数据中心的处理任务效率 η , 表达式如下:

$$\eta = \frac{W_i - W_q}{W_i} \quad (9)$$

W_i 为数据中心到达的总任务量, W_q 为数据中心的总队列长度。

(2) 机柜的温升等于机柜的出风温度与空调的送风温度的差值，机柜的温升越高，就会导致空调的回风温度越高，送风温度不变，从而造成空调的冷却能耗更高。因此，把平均所有机柜的平均温升作为平均指标。

(3) 一般地，空调的送风温度越高能耗越低。所有机柜的最高温升越高就需要越低的空调送风温度，如果机柜的最高温升越低，需要的空调的送风温度相对来说可以高一些，从而实现更低能耗。因此，把案例中所有机柜的最高温升也作为评价指标。

3.2 仿真结果

3.2.1 循环分配

基于本文中开发的接口程序，在 Python 程序中可以获得每个时刻、每个机柜进风口与出风口的温度数值、机柜的发热功率、数据中心的总队列长度。模拟完成后对计算结果进行统计处理与分析，从中选取了平均温升最高与最低的两个机柜，分别是机柜 22 和机柜 27，另外选取了处于平均值附近的机柜 1 和机柜 15。机柜的温升变化如图 4 所示，每个机柜的温升呈周期性变化，平均温升约为 23.5K。所有机柜的最高温升如图 5 所示，从图中可以看到机柜 22 的最高温升最大，约为 40.9K。

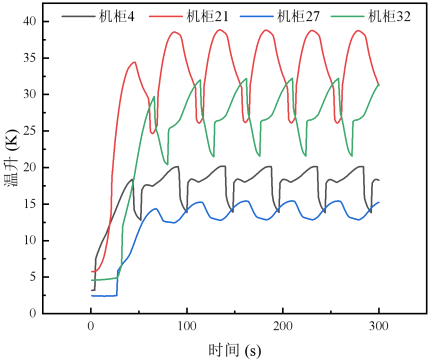


图 4 循环分配温升图

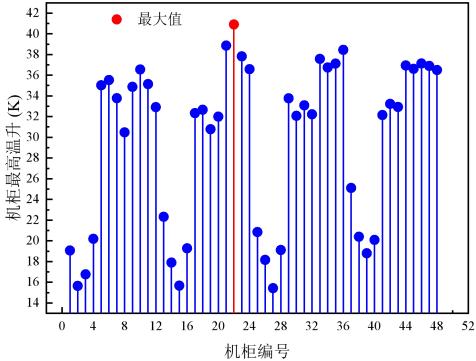


图 5 循环分配最高温升图

3.2.2 距离分配

与上文一样，从计算结果中选取了平均温升最高与最低的两个机柜，分别是机柜 46 和机柜 15。另外选取了处于平均值附近的机柜 4 和机柜 17。机柜的温升变化如图 6 所示，每个机柜的温升在开始一段时间内逐渐上升并达到稳定，直至结束。平均每个机柜的平均温升约为 23.1K。所有机柜的最高温升如图 7 所示，从图中可以看到机柜 46 的最高温升最大，约为 31.1K。

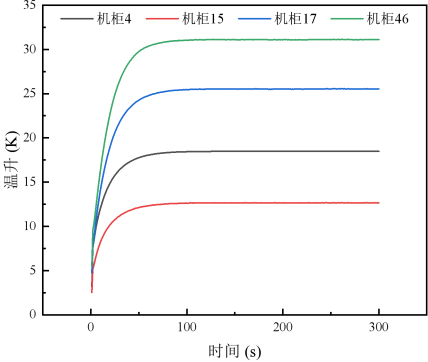


图 6 距离分配温升图

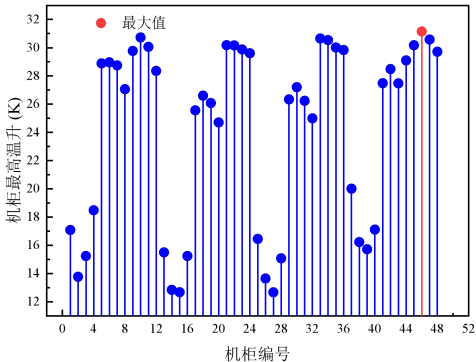


图 7 距离分配最高温升图

3.2.3 温度分配

从计算结果中选取了平均温升最高与最低的两个机柜，分别是机柜 21 和机柜 27。另外选取了处于平均值附近的机柜 8 和机柜 37，机柜的温升的变化如图 8 所示，每个机柜的温升在开始一段时间内逐渐上升并达到稳定直至结束，平均温升约为 24.8K。所有机柜的最高温升如图 9 所示，可以看出机柜 21 的最高温升最大，约为 34.2K。

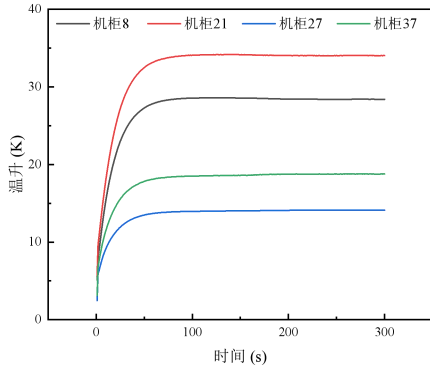


图 8 温度分配温升图

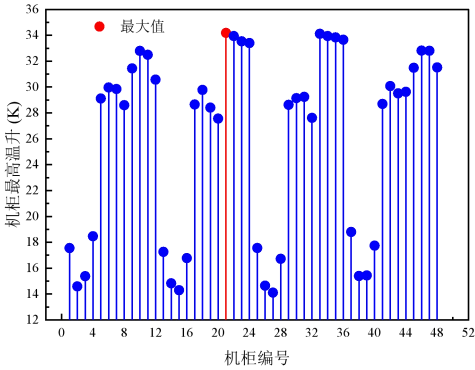


图 9 温度分配最高温升图

三种分配策略的队列长度变化如图 10 所示，从图中可以近似看出三种分配策略的队列长度变化与时间呈线形关系。统计总队列长度计算得到三种策略的处理任务效率分别为 0.903、0.909、0.961。图 11 中可以看出每种策略的平均温升与最高温升。其中按照距离分配这种策略平均温升与最高温升最低，按照温度分配这种策略的任务处理效率最高。分析仿真结果，温度分配策略的任务处理效率最高，但是会导致更多的空调能耗，距离分配策略导致的空调能耗最低，但任务处理效率较低。

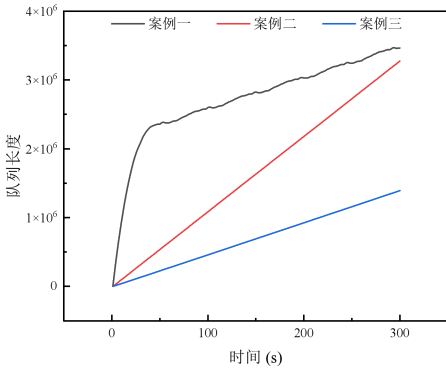


图 10 队列长度变化图

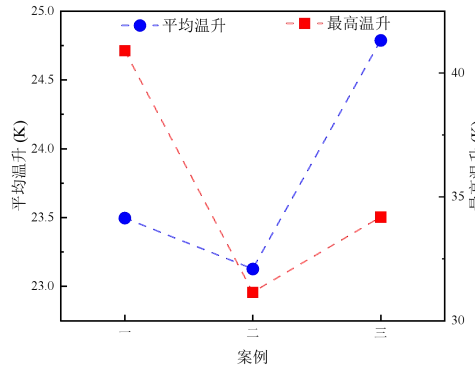


图 11 平均温升与最高温升比较图

4 总结

本文设计了包含计算流体力学数值模拟和机柜间任务分配过程的信息物理耦合模型，并在 Fluent/Python 环境下实现了耦合模型的自动非稳态计算。本文以互联网数据中心为例，对循环分配、距离分配、温度分配这三种机柜间任务分配策略进行了精确模拟，结合数值结果，可以看出距离分配的空调能耗最低，温度分配的任务处理效率最高。本文提出的模型可以准确地反映数据中心信息系统与物理系统的双向深度耦合。

本文设计的信息物理耦合模型只包含了数据中心内最基本的机柜空气散热和互联网任务分配部分，用以测试本文搭建的耦合数值模拟框架的可行性。未来计划继续引入空调等多种冷却方式的详细模型，并设计更符合真实数据中心的机柜任务负载模型，研究更优化的考虑热环境的调度控制策略。

5 参考文献

- [1] “Green data centersinfoocus.” [Online].
<http://english.www.gov.cn/statecouncil/ministries/202112/09/contentWS61b13edac6d09c94e48a1f81.html>.
- [2] Cho J, Park B, Jeong Y. Thermal performance evaluation of a data center cooling system under fault conditions[J]. *Energies*, 2019, 12(15): 2996.
- [3] Liu C, Yu H. Evaluation and optimization of a two-phase liquid-immersion cooling system for data centers[J]. *Energies*, 2021, 14(5): 1395.
- [4] Meng X, Zhou J, Zhang X, et al. Optimization of the thermal environment of a small-scale data center in China[J]. *Energy*, 2020, 196: 117080.
- [5] Chen Y L, Qin Z Q, Li Y, et al. Optimization of modular data center air conditioning system[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 2020, 34(14n16): 2040123.
- [6] Gao C, Yu Z, Wu J. Investigation of airflow pattern of a typical data center by CFD simulation[J]. *Energy Procedia*, 2015, 78: 2687-2693.
- [7] Balaras C A, Lelekis J, Dascalaki E G, et al. High performance data centers and energy efficiency potential in Greece[J]. *Procedia environmental sciences*, 2017, 38: 107-114.
- [8] Van Damme T, De Persis C, Tesi P. Optimized thermal-aware job scheduling and control of data centers[J]. *IEEE Transactions on Control Systems Technology*, 2018, 27(2): 760-771.
- [9] Zhao X, Xiong Z, Ding L, et al. A smart coordinated temperature feedback controller for energy-efficient data centers[J]. *Future Generation Computer Systems*, 2019, 93: 506-514.
- [10] Wang Q, Yu Y, Li B, et al. Tensor-based optimal temperature control of cracs in multi-datacenters[J]. *IEEE Access*, 2019, 7: 41445-41453.
- [11] Fang Q, Zhou J, Wang S, et al. Control-oriented modeling and optimization for the temperature and airflow management in an air-cooled data-center[J]. *Neural Computing and Applications*, 2022: 1-16.
- [12] Song M, Chen K, Wang J. Numerical study on the optimized control of CRACs in a data center based on a fast temperature-predicting model[J]. *Journal of Energy Engineering*, 2017, 143(5): 04017041.
- [13] Yao L, Huang J H. Multi-objective optimization of energy saving control for air conditioning system in data center[J]. *Energies*, 2019, 12(8): 1474.

^3He - ^4He 混合工质在极低温下的传热传质特性研究

龚晗^{1,2}, 孟胜男^{1,2}, 马晓腾^{2*}, 崔峥^{1,2**}

(¹ 山东大学, 热科学与工程研究中心, 济南市 250061)

(² 山东高等技术研究院, 热科学研究中心, 济南市 250100)

(*Tel: 0531-88797111, Email: xiaoteng.ma@iat.cn)

(**Tel: 0531-88399000, Email: zhengc@sdu.edu.cn)

摘要 近年来, 量子超导和微纳尺度传热等领域的发展, 促进了极低温制冷技术的应用。目前, 稀释制冷技术作为一种主要的极低温制冷方式, 由于其制冷量大、制冷下限温度低、制冷连续性强等优势, 被广泛应用。混合室是稀释制冷机的冷端和最关键的制冷部件之一, 混合室依靠 ^3He - ^4He 混合液的分相性质, 通过扩散实现制冷。然而, 目前在极低温制冷领域, 对混合室中 ^3He 和超流体 ^4He 的传热传质过程的研究很少。本研究基于有限元法, 建立了极低温下传热-扩散耦合数值模型。研究中发现, 混合液的温度分布具有不均匀性。并且, 混合液降温是由扩散导致的。同时, 混合液的传热传质特性受混合室结构的影响。混合室的有效容积越大, 制冷速度越慢。而且, 相界面面积的增大有利于传热传质。最后发现, 加入不同大小的负载会影响终温。空载时, 混合液平均温度稳定于 10.7mK。随着负载的增大, 稳定温度不断上升, 分别为 48.0mK, 51.9mK, 59.5mK 和 65.1mK。本研究对于完善极低温下的传热传质理论具有重要意义。

关键词 超流氦, 二流体理论, 扩散, 极低温

0 前言

随着科学技术的迅猛发展, 尤其是量子领域研究的深入, 极低温制冷具有重大科研价值。极低温制冷的目标温度通常低于 1 K, 即达到 mK 级温区。在 20 世纪 70 年代之前, 实现极低温制冷主要是利用绝热去磁制冷^[1]。然而, 这一制冷方法并不能实现连续制冷。它只能在短时间内保持低温, 制冷能力相对较低。自 20 世纪 70 年代以来, ^3He - ^4He 混合液相分离特性逐渐被广泛研究, 具有连续制冷功能的稀释制冷机得以发展^[2]。目前已应用于弱相互作用研究、低温热力学研究等领域。

稀释制冷的冷端是混合室。混合室在向负载输出制冷功率方面发挥着关键作用, 并为低温实验提供了平台。混合室制冷是基于 ^3He - ^4He 混合液在极低温下发生相分离这一事实。当温度低于 0.87K 时, ^3He - ^4He 混合液将分离成两相, 即浓缩相和稀释相^[3]。浓缩相基本上是纯 ^3He , 稀释相主要是超流体 ^4He , 溶解了少量 ^3He 。 ^3He 在 ^4He 中的溶解度很小, 当温度接近 0K 时为 0.064^[4]。由于 ^3He 在浓缩相中的焓低于在稀释相中的焓, 扩散是吸热过程。稀释相中的 ^3He 通过特定手段抽出后, 浓缩相中的 ^3He 将连续扩散至

基金项目: 山东省自然科学基金青年基金 (ZR2021QE220), 中国博士后科学基金面上基金 (No. 2021M702012)

稀释相，实现连续制冷^[5]。

目前，许多学者对极低温下 ^3He - ^4He 混合液在混合室中的传热过程进行了研究。Wikus 和 Niinikoski 建立了混合室的热平衡模型，以评估制冷能力和最低温度^[6]。Frossati 等人推导了混合液温度的理论表达式，并计算出混合室在 $100\mu\text{mol/s}$ 的流速下可实现 6.5mK 的低温^[7]。Chaudhry 等人提出了混合室的热力学模型，并建立了制冷功率随负载温度变化的模型^[8]。结果表明，在 $15\mu\text{mol/s}$ 的流速下循环约 2h，可以达到 0.05mbar 的压力。然而，上述研究都是基于焓平衡节点法，忽略了超流体流动和实际扩散过程等多种因素对稀释制冷机混合室传热传质的影响。同时，无法获得混合室内部详细的传热传质过程中的规律。

数值模拟过程中需要考虑超流体的超流性。 ^4He 在 2.17K 开始发生超流转变，从正常液氦转变为超流氦^[9]。超流体 ^4He 具有非常低的粘度，并且当温度降低到 0K 时转变为理想无粘无熵流体。这种转变可以用二流体理论来描述^[10]。超流氦被视为两种组分的混合物：无粘超流组分和耗散正常流体组分。随着温度的降低，正常组分的比例不断降低，并在 0K 时完全消失。基于二流体理论，许多研究人员研究了超流体 ^4He 的超流性。Skrbek 等人对超流体氦中各种形式的量子湍流进行了统一的现象学描述^[11]。研究发现，在绝对零度附近，量子湍流很容易以两种不同形式的纯超流体湍流存在。除了上述流动机理研究外，一些学者还对超流体 ^4He 的传热性能进行了研究。Okamura 等人数值模拟了超流体 ^4He 和普通液氦共存的通道中的热传输特性^[12]。研究发现，一旦通道中含有正常的液氦，由于自然对流，会产生二维流动，这严重影响了热传输。

以上研究是针对超流体 ^4He 的流动和传热过程，进行了数值计算。然而，在极低温制冷领域，对混合室中 ^3He 和超流体 ^4He 混合工质间的传热传质过程的研究很少。本研究在改进的二流体模型的基础上，利用有限元法构建了 ^3He 和超流体 ^4He 混合工质在极低温下的传热-扩散耦合数值模型。然后，基于耦合模型，对超流体混合物的传热传质特性进行了计算。最后，分析了混合室结构参数对于其传热传质过程的影响。

1 仿真及模型

1.1 物理模型

为了研究 ^3He - ^4He 混合液在极低温下的传热传质性能，本研究构建了长方体、圆柱体、六棱柱、八棱柱等形状的混合室，如图 1 所示。在本研究中，混合室的高度设定为 h ，混合室半径设定为 R 。入口管和出口管分别浸入浓缩相和稀释相中，半径分别为 r_1 和 r_2 ，单位为 cm 。混合室假设为理想绝热边界条件。 ^3He - ^4He 混合物的初始温度为 25mK ，入口温度为 30mK 。混合室底部装有材质为多孔介质铜的换热器。

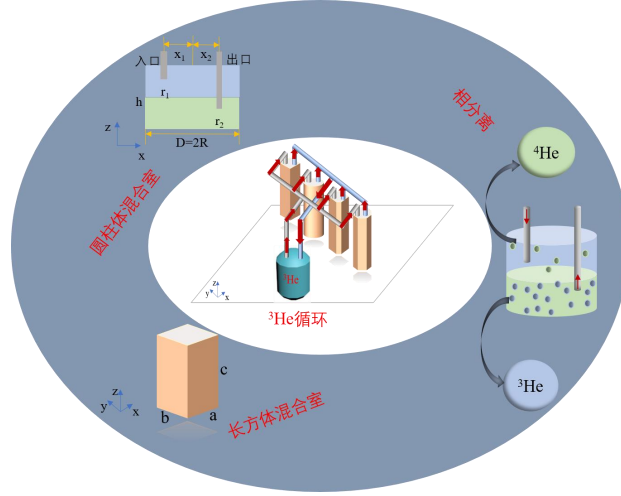


图 1 混合室结构示意图

1.2 数学模型

本数值模拟的理论基础是超流氦的二流体方程。Bruce 等人改进的二流体方程需要满足公式 (1) - (2) 的前提^[13]。公式 (1) 表示密度连续性，公式 (2) 表示质量通量守恒。

$$\rho = \rho_s + \rho_n \quad (1)$$

$$\rho \mathbf{u} = \rho_s \mathbf{u}_s + \rho_n \mathbf{u}_n \quad (2)$$

其中， ρ 为总流体密度， ρ_s 为超流体分量密度， ρ_n 为常规流体分量密度， \mathbf{u} 为总流体速度， \mathbf{u}_s 为超流体分量速度， \mathbf{u}_n 为常规流体分量速度。

基于上述前提，存在如公式 (3) - (6) 所示的连续性方程，动量方程和能量方程。在超流体分量的动量方程中，增加了热力学效应项和 Gorter-Mellink 相互摩擦项，并在能量方程中增加了摩擦耗散项。在公式 (5) 的右侧，第二项是热力学效应项，第五项是 Gorter-Mellink 相互摩擦项。在公式 (6) 的右侧，第二项是由于两个分量的相互摩擦而产生的附加传热项。

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\rho_n \mathbf{u}_n + \rho_s \mathbf{u}_s) = & -\nabla \cdot (\rho_n \mathbf{u}_n \mathbf{u}_n + \rho_s \mathbf{u}_s \mathbf{u}_s) - \nabla P + \\ & \eta \left\{ \nabla^2 \mathbf{u}_n + \frac{1}{3} \nabla (\nabla \cdot \mathbf{u}_n) \right\} + \rho g \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathbf{u}_s}{\partial t} = & -(\mathbf{u}_s \cdot \nabla) \mathbf{u}_s + \sigma \nabla T - \frac{1}{\rho} \nabla P + \frac{\rho_n}{2\rho} \nabla |\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_s|^2 \\ & + A \rho_n |\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_s|^2 (\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_s) + \mathbf{g} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \sigma) = -\nabla \cdot (\rho \sigma \mathbf{u}_n) + \frac{A \rho_n \rho_s |\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_s|^4}{T} \quad (6)$$

其中, P 为压力, A 为 Gorter-Mellink 相互摩擦系数, σ 为常规流体分量的熵, T 为总流体温度, η 为常规流体分量的动力粘度, \mathbf{g} 为重力加速度。

在扩散过程中, 遵循基本的菲克第一定律^[14]和菲克第二定律^[15], 如公式 (7) - (8) 所示。

$$\mathbf{J} = -D \nabla c \quad (7)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} + \mathbf{u} \cdot \nabla c = 0 \quad (8)$$

其中, \mathbf{J} 是扩散通量, D 是分子扩散系数, c 是物质浓度。

1.3 网格独立性验证

为了保证数值计算结果的准确性, 需要选择合适精度的网格。在本研究中, 选择了 39613、66337、117258 和 169017 等四种网格精度进行计算。以混合液在 20000s 的平均温度作为评价指标, 如图 2 所示。结果表明, 当网格数为 66337 时, 得到了良好的数值稳定性结果。如果将网格增大到 117258 所对应的精度, 虽然网格增加了 76.8%, 但是精度仅提高 0.5%, 并且计算的时间增加了 4-5 倍。因此, 考虑到数值稳定性和计算的时间成本, 本研究使用了 66337 个网格所对应的网格精度。

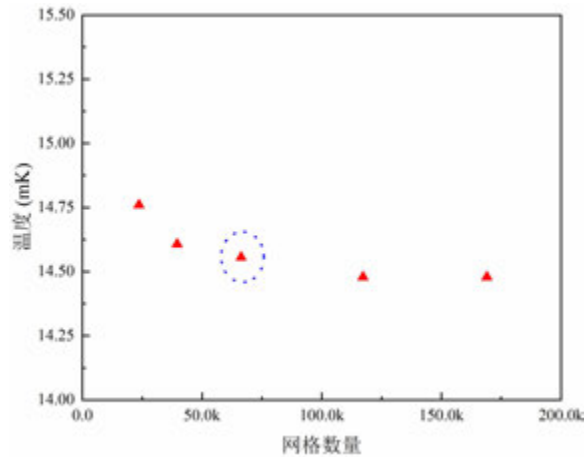


图 2 不同网格下的混合液温度

2 结果与讨论

2.1 传热传质特性分析

2.1.1 传热特性

在制冷过程中，混合室内的最高温度和最低温度随时间变化，如图 3 所示。最高温度出现在入口附近，最低温度则出现在混合室的底部。这是由于入口温度高于混合液温度导致的，距离入口越远的位置受到的影响越小。混合室内的混合液温度分布并不均匀，总是存在一定的温差。从制冷阶段初始时刻开始，混合物的温差逐渐变大。制冷过程进行 60000s 后，该温差逐渐开始稳定，混合室内的制冷过程过渡到相对稳定状态。

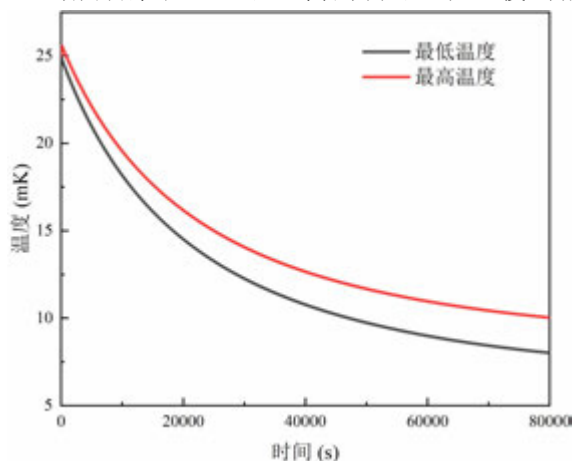
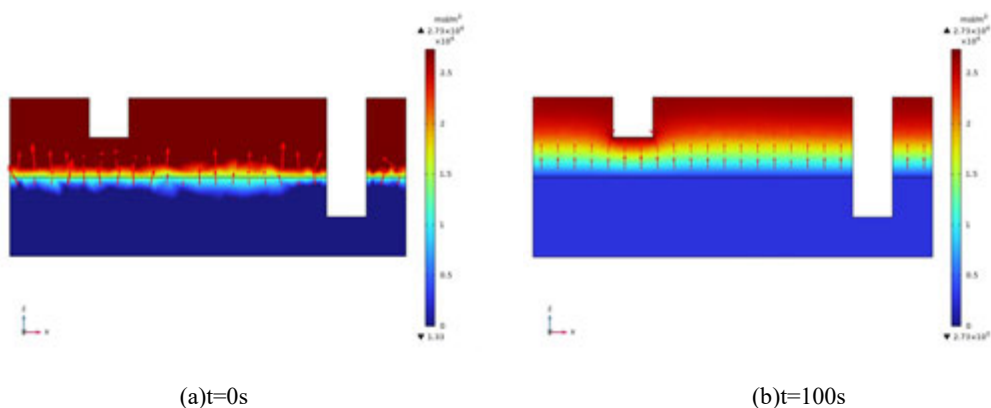


图 3 混合液在制冷过程中的最高温度与最低温度

2.1.2 传质特性

研究中计算了不同时刻的浓度场分布，如图 4 所示。图中的箭头表示制冷量的传递方向。由于扩散阻力小，扩散过程进行快，因此选择 0s、100s、300s、500s 和 1000s 的浓度场进行分析。由于扩散是从浓相向稀相进行的，扩散在相界面附近开始。随着扩散的进行，稀相迅速达到饱和。 ^4He 在稀相中逐渐被挤压并向浓相移动，呈现出逐层传递的特性。当扩散达到一定程度时，扩散层受到入口效应的影响，入口附近的相界面发生弯曲。



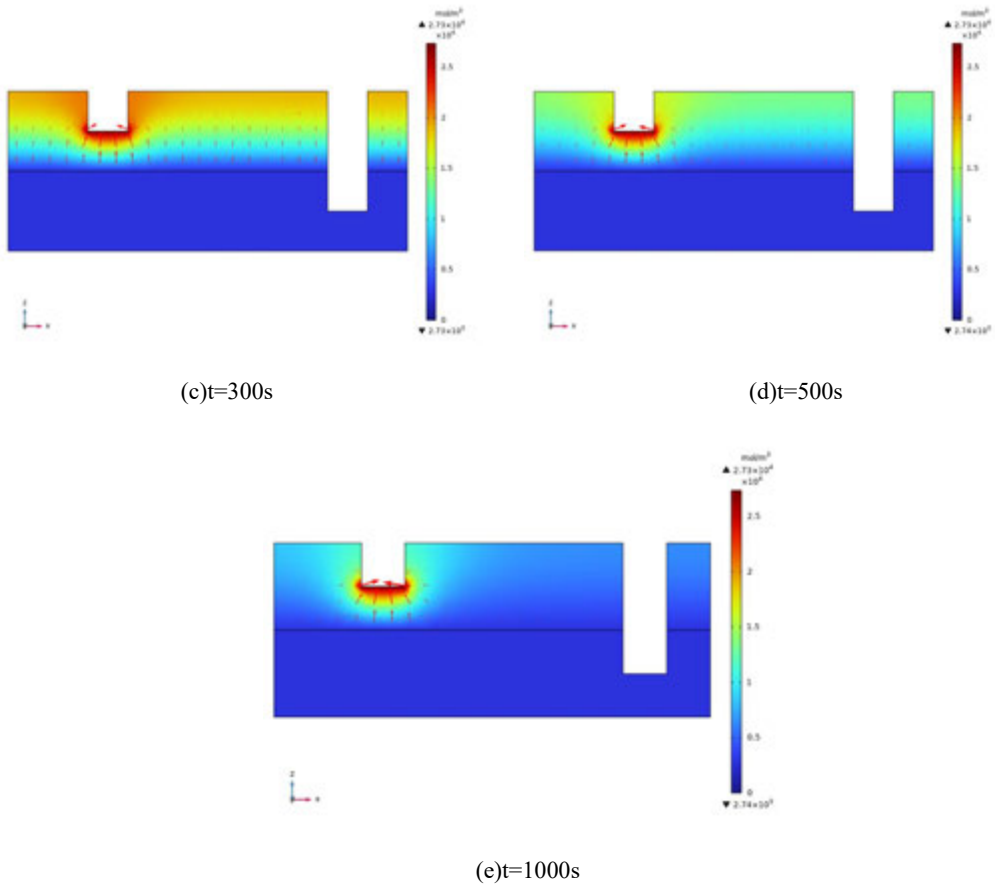


图 4 混合液在制冷过程中的浓度场分布

2.1.3 流动特性

在稳定状态下，混合室内的流场分布如图 5 所示。 ^3He - ^4He 在混合室中的流动主要受分子扩散的影响，因此总体流速很小。从 x - z 截面来看，在入口附近，液体速度最高。从 x - y 截面来看，扩散呈现出典型的径向传播特征。流体在入口的中心位置最快，并以速度波的形式逐渐向四周扩散。 y 方向上的速度波是高度对称的，并沿着正负方向逐渐传播到壁上。然而， x 方向上的速度波是不对称的，沿着正方向传播到出口。

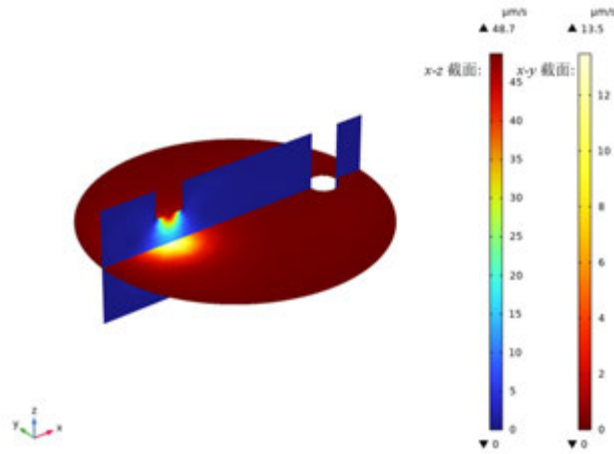


图 5 混合液在制冷过程中的流场分布

2.2 主要结构参数的影响

2.2.1 混合室形状及体积的影响

不同形状混合室内的制冷过程如图 6 所示。其中，长方体（a，b，c）中的 a、b 和 c 分别表示它们在 x、y 和 z 方向上的尺寸。结果表明，无论形状是圆柱体、六棱柱还是八棱柱，混合室内的制冷过程都非常相似，整个过程的温差小于 0.1mK。六棱柱的制冷速度略快于圆柱体，而八棱柱混合室的制冷比圆柱体混合室的制冷稍慢。对于长方体混合室，制冷过程取决于每个坐标轴方向的尺寸。当 x 方向上的尺寸 a 越大，制冷效果越好，制冷速率越快。

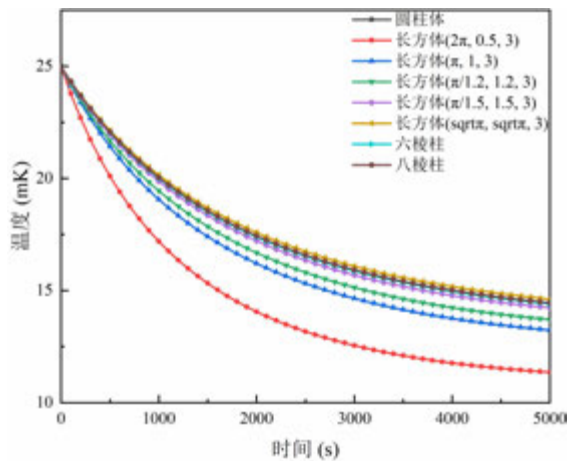


图 6 不同形状混合室内的制冷过程

不同有效容积的圆柱体混合室的制冷过程如图 7 所示。所研究的有效容积在 $0.99\pi \text{ cm}^3$ 至 $4.95\pi \text{ cm}^3$ 的范围内，其他因素保持不变。结果表明，混合室的有效容积越大，制冷速度越慢。当混合室有效容积为 $0.99\pi \text{ cm}^3$ 时，在 1674s 时可获得 15mK 的低温。随着有效体积扩大到 2、3、4 和 5 倍，获得温度的时间分别延长到 2633s、3975s、4512s 和 4704s。因此，混合室的有效容积对制冷过程的影响逐渐减弱。

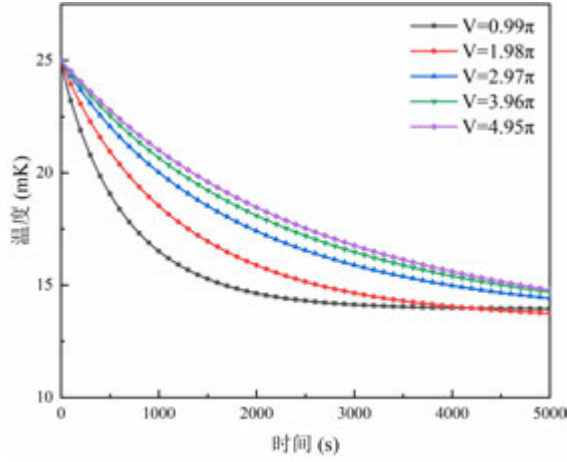


图 7 不同有效容积混合室内的制冷过程

2.2.2 混合液相界面的影响

本节采用控制变量法来探讨相界面横截面积对制冷过程的影响。相界面横截面积表示浓缩相和稀释相的实际接触面积，是一个影响混合液传热传质的重要因素。这一章节的研究中，圆柱体混合室的有效容积为 $2.97\pi \text{ cm}^3$ ，并且保持恒定。相界面的横截面积分别为 $0.99\pi \text{ cm}^2$ 、 $2.24\pi \text{ cm}^2$ 、 $3.99\pi \text{ cm}^2$ 和 $8.99\pi \text{ cm}^2$ 。研究中分析了不同相界面横截面积混合室的制冷过程，结果如图 8 所示。结果表明，随着相界面横截面积的增加，两相之间的接触更加充分，制冷效果增强。如果要在混合室中获得 15mK 的低温，四个不同横截面积的混合室分别需要 3975s、2229s、2008s 和 1381s。

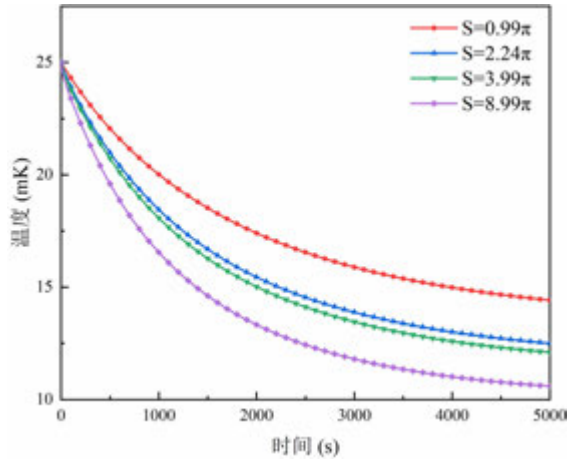


图 8 不同相界面混合室内的制冷过程

2.2.3 负载的影响

研究中讨论了混合室在不同负载下的制冷过程，结果如图 9 所示。10000s 时加入不同大小的负载，并与空载运行的制冷过程进行对比。当空载时，混合液仅在扩散作用下进行制冷，无其他外热源的作用。最终，混合液的平均温度平滑下降直至稳定于 10.7mK。而对于几个含有外热源的工况，当在 10000s 时加入负载后，温度突然上升。负载为 $5\mu\text{W}$ 时，由于此时负载较小，并没有其他负载下短暂超出稳定温度的高温下降过程。随着负

载的增大，稳定温度不断上升，分别为 48.0mK，51.9mK，59.5mK 和 65.1mK。其中，超出稳定温度的降温过程是由于突然加入负载，而扩散制冷需要一定的过程导致的弛豫。当扩散制冷效果与负载达到动态平衡时，温度近似达到稳定。

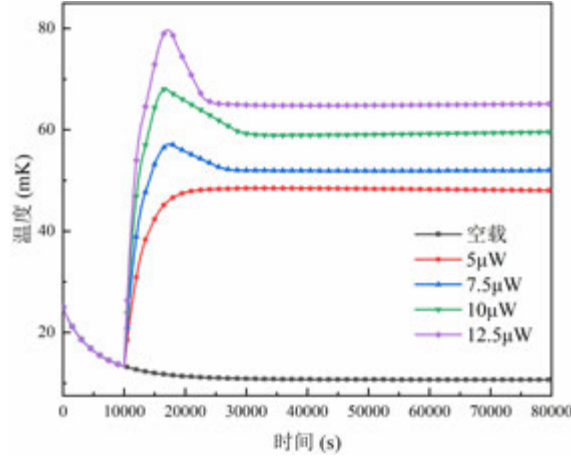


图 9 混合室在不同负载下的制冷过程

3 结论

本文通过改进的二流体理论，基于有限元法建立了极低温下的 ^3He - ^4He 混合液在混合室中的传热-扩散耦合数值模型，研究了 ^3He - ^4He 在极低温下的传热传质特性及影响因素，获得了以下主要结论：

(1) 通过混合液的温度场分析，发现混合液的温度具有不均匀性。入口附近温度最高，混合室底部温度最低。结合浓度场，发现传热特性是由于浓相 ^3He 向稀相逐层扩散导致的。

(2) 混合室的有效容积越大，制冷速度越慢。并且，随着混合室有效容积扩大，混合室的有效容积对制冷过程的影响逐渐减弱。

(3) 随着相界面横截面积的增加，混合液的制冷效果增强。如果要在混合室中获得 15mK 的低温，当相界面的横截面积分别为 $0.99\pi\text{ cm}^2$ 、 $2.24\pi\text{ cm}^2$ 、 $3.99\pi\text{ cm}^2$ 和 $8.99\pi\text{ cm}^2$ 时分别需要 3975s、2229s、2008s 和 1381s。

(4) 负载越大，稳定温度越高。空载时，混合液平均温度稳定于 10.7mK。随着负载的增大，稳定温度不断上升，分别为 48.0mK，51.9mK，59.5mK 和 65.1mK。

参考文献

- [1] P. T. Timbie, G. M. Bernstein, and P. L. Richards, "Development of an adiabatic demagnetization refrigerator for SIRTf," *Cryogenics (Guildf)*, vol. 30, no. 3, pp. 271–275, 1990.
- [2] H. E. Hall, P. J. Ford, and K. Thompson, "A helium-3 dilution refrigerator," *Cryogenics (Guildf)*, vol. 6, no. 2, pp. 80–88, 1966.
- [3] N. Satoh, T. Satoh, T. Ohtsuka, N. Fukuzawa, and N. Satoh, "4He-circulating dilution refrigerator," *J. Low Temp. Phys.*, vol. 67, no. 3–4, pp. 195–224, 1987.
- [4] D. F. B. D. O. Edwards, M. S. P. Seligman, and M. Yaqub, "SOLUBILITY OF He-3 IN LIQUID He-4 AT O°K," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 15, no. 20, pp. 773–775, 1965.

- [5] R. Ko, "Frontiers in refrigeration and cooling : how to obtain and sustain ultralow temperatures beyond nature ' s ambience \$ Ás Aux limites du froid : comment obtenir et maintenir de tre Â ratures tre Ás e Â loigne Â es de l ' ambience naturelle \$ basses tempe," *Int. J. Refrig.*, vol. 23, pp. 577–587, 2000.
- [6] P. Wikus and T. O. Niinikoski, "Theoretical Models for the Cooling Power and Base Temperature of Dilution Refrigerators," *J. Low Temp. Phys.*, pp. 901–921, 2010.
- [7] G. Frossati, "Experimental Techniques: Methods for Cooling Below 300 mK," *J. low Temp. Phys.*, vol. 87, no. 3–4, pp. 595–633, 1992.
- [8] G. Chaudhry and G. Vermeulen, "Analysis of a Mixing Chamber Developed for Use in a Gravity-Independent Dilution Refrigerator," *J. Low Temp. Phys.*, pp. 90–110, 2012.
- [9] Y. Tang, W. Guo, V. S. L'Vov, and A. Pomyalov, "Eulerian and Lagrangian second-order statistics of superfluid He 4 grid turbulence," *Phys. Rev. B*, vol. 103, no. 14, pp. 1–14, 2021.
- [10] T. Kitamura, K. Shiramizu, N. Fujimoto, Y. F. Rao, and K. Fukuda, "A numerical model on transient, two-dimensional flow and heat transfer in He II," *Cryogenics (Guildf)*, vol. 37, no. 1, pp. 1–9, 1997.
- [11] L. Skrbek, D. Schmoranzler, S. Midlik, and K. R. Sreenivasan, "Phenomenology of quantum turbulence in superfluid helium," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 118, no. 16, pp. 1–10, 2021.
- [12] T. Okamura, T. Suzuki, N. Seki, and S. Kabashima, "Heat transport in He II channel with phase transition," *Cryogenics (Guildf)*, vol. 34, no. 3, pp. 187–193, 1994.
- [13] R. Bruce, S. Pascali, C. Vendramini, and B. Baudouy, "Implementation of the thermodynamic and phase transition equations of superfluid helium in CFD software Implementation of the thermodynamic and phase transition equations of superfluid helium in CFD software," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 101, 2015.
- [14] Y. Wang, J. Li, and X. Yang, "The diffusion model of nutrient release from membrane pore of controlled release fertilizer," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 25, p. 102256, 2022.
- [15] S. Z. Hosseini and B. A. Souraki, "Simulation of mass transfer during sucrose extraction from sugar beet using a combined analytical and semi-empirical model," *Chem. Eng. Commun.*, pp. 1–12, 2022.

纯电动汽车能量流系统仿真分析

叶立, 贺浩然, 叶志鹏, 王译增, 张绮冬

(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)

Tel:13167278101, Email:yeli@usst.edu.cn

摘要: 基于整车能量流模型, 在 WLTP 工况下对车辆进行动力经济性仿真, 对不同温度 WLTP 工况下整车的能量分布以及消耗量进行分析, 验证整车常温下的动力、经济性能, 考察不同环境温度对整车和各系统部件的性能影响情况。仿真结果表明, 本文构建的纯电动汽车能量流系统在 WLTP 工况、不同环境温度下均能够稳定运行; 在三种不同环境温度下, 电机系统耗能分别占比 62.8%, 78.1%, 61.3%, 占比最大, 为主要耗能部件; 高温与低温环境下, 空调系统耗能分别占比 13.8%, 25.2%, 显著影响整车耗能。最后根据仿真结果对各耗能系统提出了优化措施和方案。

关键词: 能量流 热管理 仿真分析 能耗损失

0 引言

纯电动汽车相比传统燃油车, 具有零污染、能耗高等优势, 但人们对其发展最大的关注点还是聚集在续驶里程短的问题上。制约续驶里程的条件主要分为两部分, 一部分是整车能量的利用状况, 另一部分是动力电池的性能。建立整车能量流仿真分析平台, 研究整车能量流即车辆中能量的传递过程, 以及各系统、部件传递途中的效率和能量耗散, 掌握纯电动汽车在指定工况下能量损失的流向问题, 可为整车在性能优化方面提供一定的参考, 基于分析结果可更好的在开发过程中提升整车能量利用率, 增大汽车续驶里程^{[1][2]}。

近年来国内外学者对整车能量流向进行了大量研究, 长安大学的徐金波^{[3][4]}等人对电动汽车的能量流进行了测试和分析, 通过对 WLTC 和 NEDC 工况的比较分析, 得出了 WLTC 工况更符合车辆行驶途中能耗情况的结论。吉林大学的刘达亮^{[5][6][7]}等人对纯电动汽车制动能量评价回收方法进行了探讨, 基于制动能量回收原理, 对整车能量流与制动能量回收系统的制动力分配进行了详细分析。Zhang^[8]等人为了了解环境温度对不同条件下车辆能量传输的影响, 设计并搭建了一个完整的能量流测试平台, 对不同温度下的整车能量流传输进行了深入分析, 分析结果表明 SOC 是影响发电机损耗的主要因素。Wang^[9]等人基于 WLTC 工况建立了燃油车能量流综合模型, 并通过冷启动 NEDC 工况下发动机台架试验和整车试验数据进行了验证。详细分析了 WLTC 工况下的性能、燃烧特性和能量分布, 揭示了不同能量项的影响因素。Zhou^[10]等人设计了分段驾驶能耗测试方法, 在 -10℃ 的环境温度下进行了能耗测试。从能量流的角度, 分析了驾驶能耗、空调能耗和制动能量回收的差异。结果表明, 低温环境下驾驶和空调能耗分别增加 5.5% 和 43.8%, 同时导致制动回收能量下降 17.1%。

以往研究缺乏对整车各部件能耗损失的研究, 本文重点对驱动电机系统和蓄电池系统进行热管理仿真分析, 最后对不同环境温度下的电动汽车进行能量流仿真分析, 能够更直观的观察整车各系统、部件能耗, 从而针对性的对优化潜力大的部分进行改进, 提高整车能量利用率, 增大续驶里程。

1 整车能量流模型构建

采用分级建模方法构建整车能量流模型, 由动力传动、电气系统, 耦合车辆热管理系统, 不考虑冷却剂温度变化的影响, 所建模型能够实时监测车辆各系统温度变化情况, 分析其热效应对整车能量流的影响。

整车基本参数如表 1 所示：

表 1 整车参数

技术参数	参考值
整车装备质量/kg	1598
长×宽×高/mm	4631×1789×1495
轴距/mm	2650
前/后轮距/mm	1502/1492
轮胎滚动半径/mm	287
迎风面积/m ²	1.97
机械传动效率	0.92
电池工作温度/(℃)	-20~55
蓄电池容量/(A·h)	90
单体电池额定电压/(V)	3.2
驱动电机额定功率/kw	20
驱动电机额定转速/(r/min)	3500

本文通过 Amesim 仿真软件构建出整车动力传动系统模型，建立整车热管理模型，实现对电机、电池和空调系统的温度控制；通过对整车动力传动系统模型与热管理模型的耦合，建立整车能量流模型，如图 1 所示。

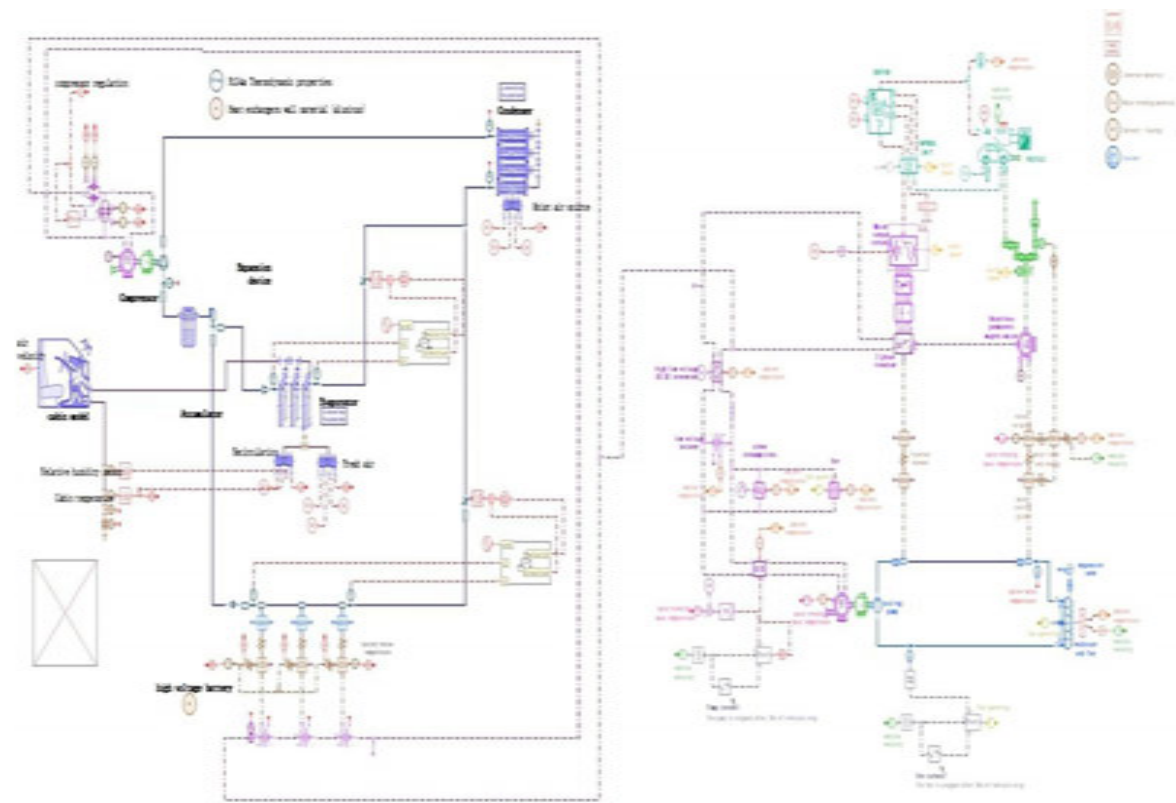


图 1 整车能量流模型

2 工况验证

2.1 仿真工况

在车辆实际行驶过程中，能耗和续航里程受到许多因素的影响，包括行驶速度、气温、

风阻、路况等，选择更为科学的仿真工况，能更加真实的反映整车在实际环境下的能耗与续航里程状况。

WLTP 测试循环时间为 1800s，总里程 23.3km，行驶过程中最高车速达 131km/h^[11]，其速度-时间曲线如图 2 所示，持续时间分别为 589s、433s、455s、323s，每个阶段都包含了各种驾驶状态，如加速、制动、静止等，市区、高速路段的比例分别占到 52%、48%。

WLTP 工况目前更符合实际驾驶工况，因此本文选择 WLTP 工况进行仿真分析。

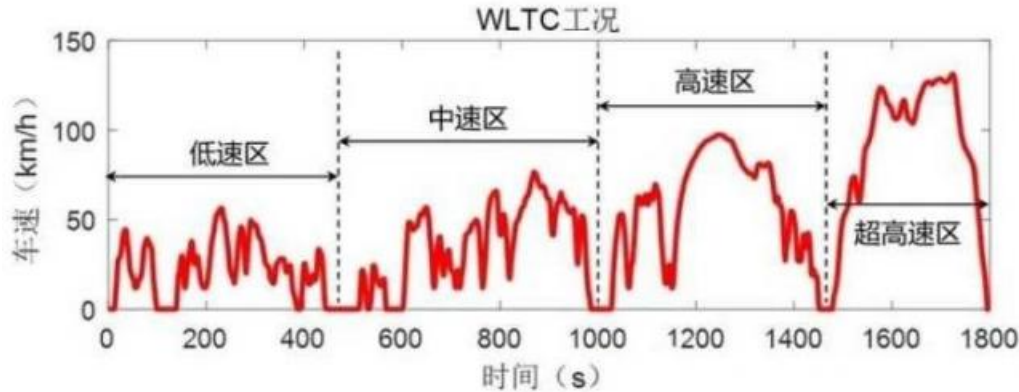


图 2 WLTP 工况图

2.2 工况跟随

基于 WLTP 工况下，设置仿真时长为 1800s，为一个 WLTP 工况循环时间，仿真步长为 0.5s。设置环境温度为 20℃，电机、电池、乘客舱初始温度均与环境温度相同。对仿真速度与工况实际速度进行比较，验证仿真结果是否能够跟随实际工况，保持在误差范围内。

根据图 3，可以直观的看到在 WLTP 工况下车速的仿真结果，仿真车速与工况循环速度随时间变化紧紧跟随，吻合程度极高^[12]。

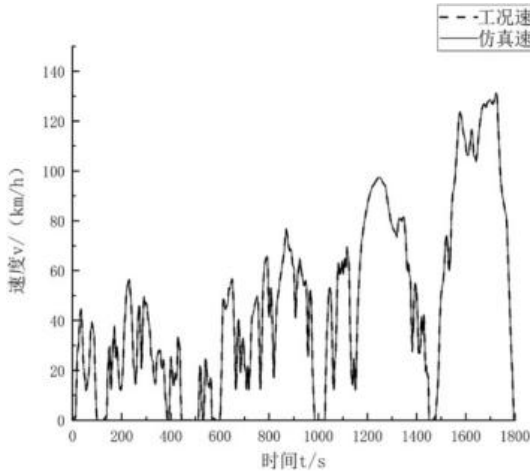


图 3 仿真速度与工况速度对比

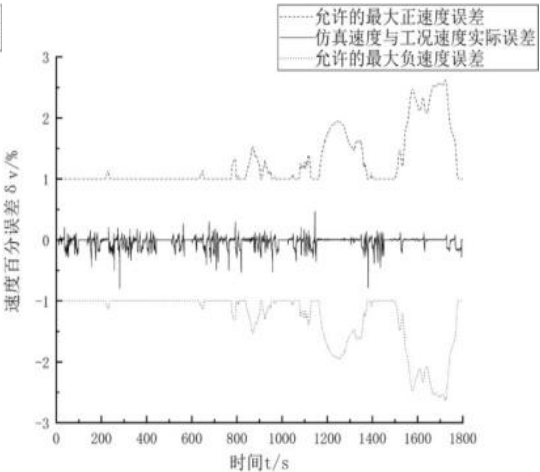


图 4 仿真车速误差

从图 4 可以看出，仿真车速与工况循环速度的差值始终保持在 WLTP 工况的最大正负容限内，说明仿真车辆能够正确遵循 WLTP 工况要求。

3 仿真分析

整车能量流即车辆中能量的传递过程，以及各系统、部件传递途中的效率和能量耗散。本节重点对驱动电机系统、蓄电池系统、空调与乘客舱系统进行热管理仿真分析，最后从整车角度进行能量流仿真分析，能够更直观的观察整车各系统、部件能耗，从而针对性的对优化潜力大的部分进行改进，提高整车能量使用率。

设置仿真时长为 1800s，为一个 WLTP 工况循环时间，仿真步长为 0.5s。为了更好的考

察整车的能耗情况，设置环境温度分别为 40℃（高温）、20℃（常温）、-10℃（低温），进行批处理仿真计算，电机、电池、乘客舱初始温度均与环境温度相同。

3.1 驱动电机系统分析

从图 5-图 8 中可以清楚的看到，在高温、常温、低温三种运行温度下，电机逆变器温度均小于 130℃，电机转子及机壳温度均小于 70℃，电机绕组温度均小于 110℃，电机冷却液温度均小于 55℃，电机运行良好。

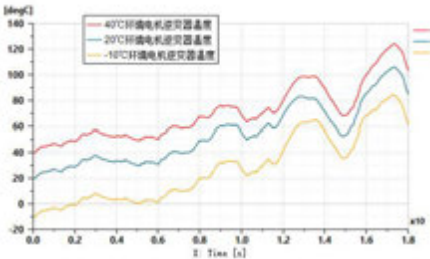


图 5 电机逆变器温度变化

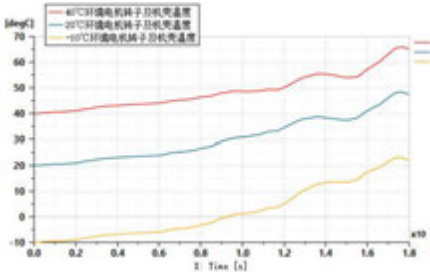


图 6 电机转子及机壳温度变化

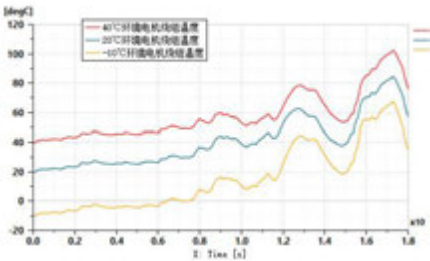


图 7 电机绕组温度变化

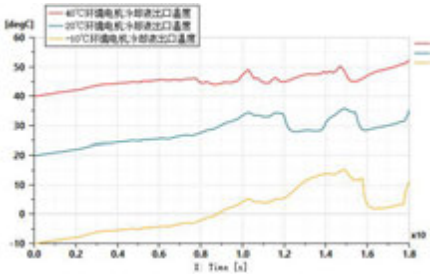


图 8 电机冷却液出口温度变化

风扇的启停取决于散热器出水口温度，当温度达到 50℃时风扇开启，当温度小于 45℃时风扇关闭。由图 9 可知，在环境温度为-10℃、20℃时，电机散热器出水口温度均小于 50℃，故风扇不开启。在环境温度为 40℃时，随着车辆行驶达到约 1460s，电机散热器出水口温度为 50.3℃>50℃，风扇开启，加快电机散热；在约 1512s 时，电机散热器出水口温度为 44.8℃<45℃，风扇关闭。车辆行驶达到 1775s~1800s 时,电机散热器出水口温度为 50.6℃>50℃，风扇再次开启。

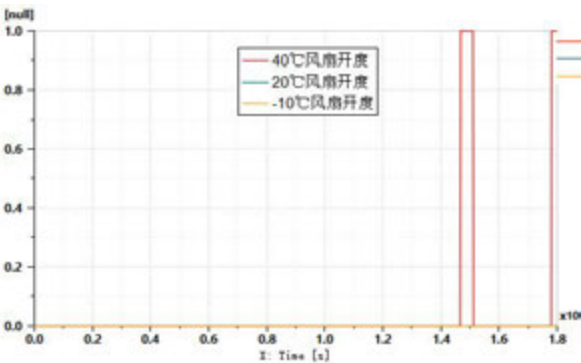


图 9 风扇开度变化

转子永磁体磁钢的主要材质为钕铁硼(NdFeB)，其磁通密度受温度影响，这是导致电机在不同温度下输出扭矩变化的主要原因，但电机工作环境温度的范围往往被设计得很宽泛(例如-40℃~120℃)，本文设置的仿真环境温度均在合理的工作温度范围内，故对电机扭矩影响不大，三种温度下扭矩曲线较为接近。根据图 10 看到，扭矩在正负区间内反复振荡，车辆加速时，电机扭矩为正，驱动车辆行驶，提供动力；在车辆制动过程中，电机作为发电机运行，将部分动能转化为电能供给蓄电池，完成能量回收。

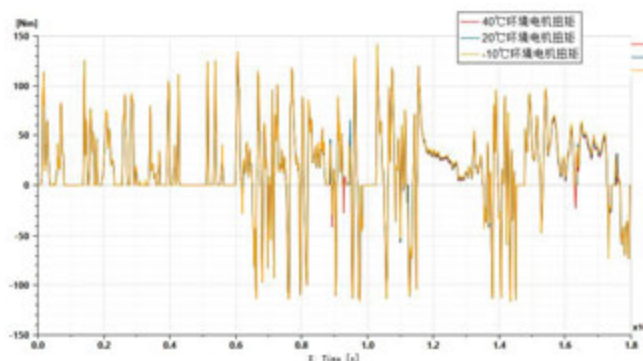


图 10 电机扭矩变化

3.2 蓄电池系统分析

车辆充满电运行，初始状态电池为满电量，即 SOC=100。从图 11 可知，三种环境温度下电池 SOC 都呈波动下降趋势，波动原因是由于电机在制动时，相当于发电机，对蓄电池存在制动回馈。

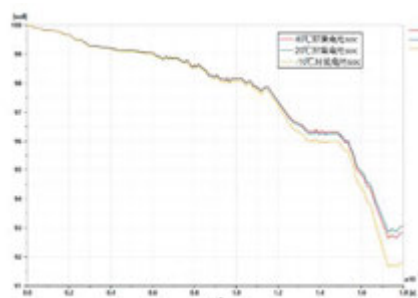


图 11 电池 SOC 变化

经过 1800s 工况时间，高温、常温、低温下电池 SOC 分别从 100 降到 92.8、93.1、91.7。在低温环境-10℃下，电池 SOC 下降趋势最为明显，耗电量最大，其续驶里程随之衰减。这是因为在低温环境下，温度的下降会导致蓄电池的化学反应变慢，活性降低；另一方电池本身温度过低，需要对电池预热，从而导致耗电量增加。高温环境 40℃下，需要开启空调对乘客舱制冷，耗电量也会增加。常温环境 20℃下，在电池的最佳工作温度区间 $25\pm 5^{\circ}\text{C}$ 范围内，故耗电量最小。

系统中蓄电池的正常工作温度范围为 $-50^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，最佳工作温度范围为 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 。根据图 12，可以清楚的看到三组环境温度设置下电池的温度变化情况，各环境温度下电池温度均保持在正常工作温度区间内。经过一个 WLTP 工况，高温环境 40℃下电池温度降到 30℃附近；常温环境 20℃下电池温度变化较小，保持在最佳工作温度区间内；低温环境-10℃下电池温度上升到-3℃附近。

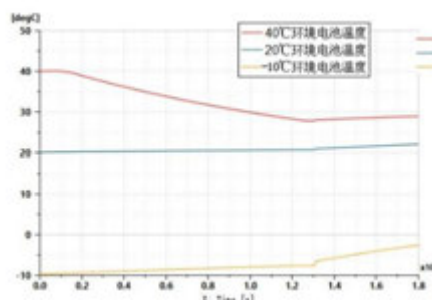


图 12 电池温度变化

3.3 整车能量流分析

纯电动汽车的主要能量形式包括机械能、热能和电能，通过建立整车能量流仿真模型，对整车能量流进行分解，从而对各系统、部件间的相互影响进行分析。通过 Flow Chart 后处理工具实现对整车能量流的分解，能够直观地观察到整车能量的传递情况，如从蓄电池到驱动电机、低压附件等负载的能量传递情况等^[13]。

图 13 为车辆在环境温度 40℃下，运行一个完整 WLTP 工况的能量流分解结果。图中矩形表示耗能部件，其中间数字为其传递能量比上总能量的百分数；椭圆表示储能部件，其中间数字为其储存能量比上总能量的百分数。

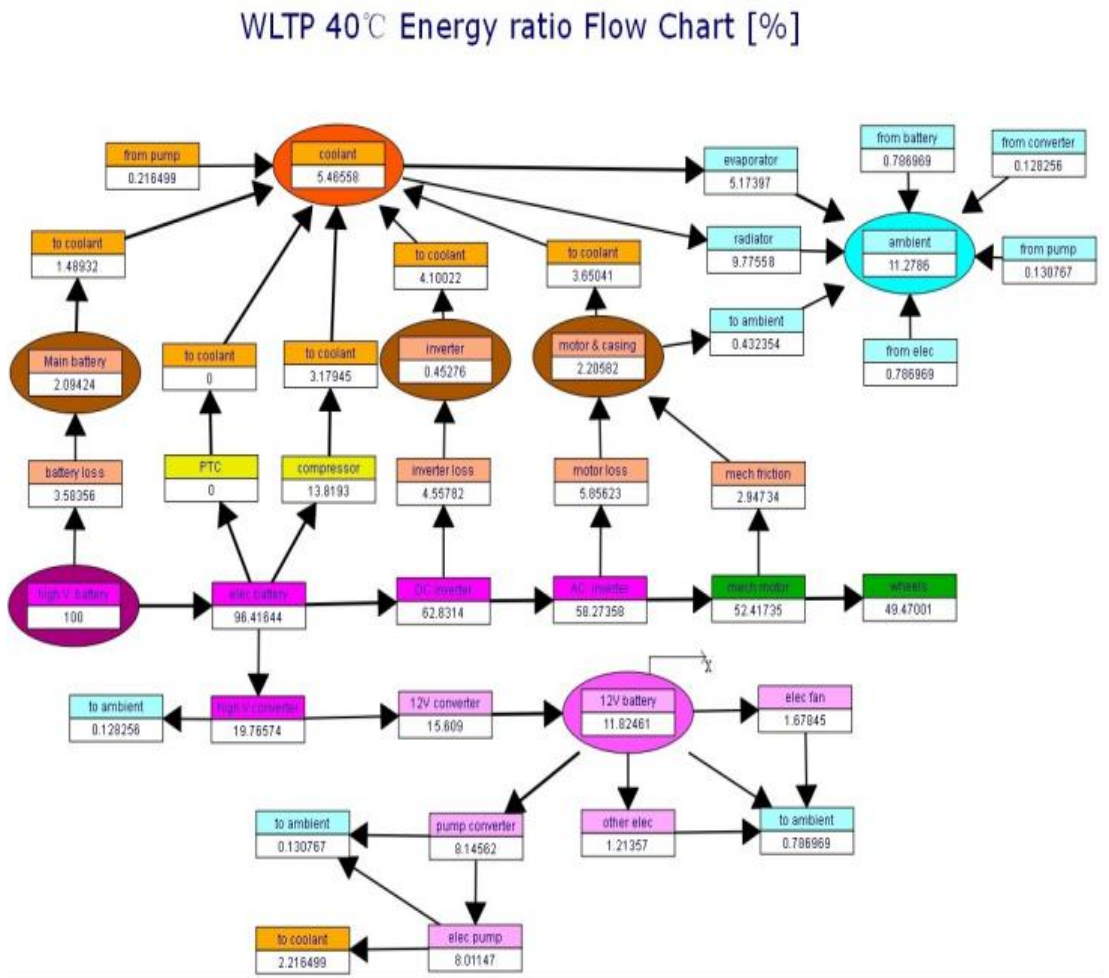


图 13 40℃下整车能量流分布图



图 14 高温下整车能量分布

环境温度 40℃时，整车在 WLTC 工况运行时各系统及部件的能量消耗，如图 14 所示。驱动系统耗能占 62.8%，用于驱动车辆行驶；空调为第二大耗能部件，耗能占比 13.8%，用于调节乘客舱温度；低压附件耗能占 11.8%，能量损耗占 11.6%。

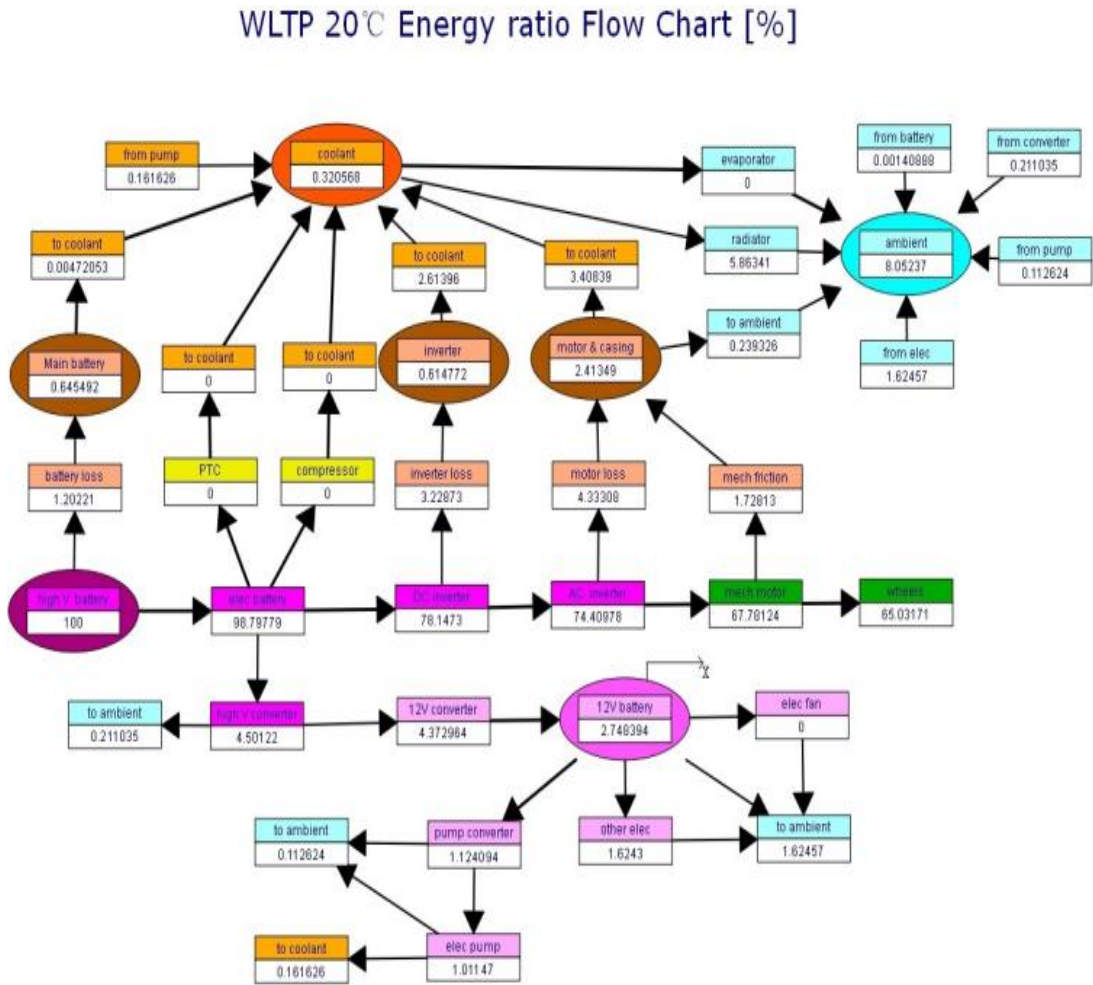


图 15 20℃下整车能量流分布图



图 16 常温下整车能量分布

图 15 为车辆环境温度 20℃下，运行一个完整 WLTP 工况能量流分解结果。在常温环境 20℃下，整车运行一个完整 WLTP 工况时，各系统及部件的能量消耗如图 16 所示。驱动系统耗能占 78.1%，用于驱动车辆行驶；常温环境下乘客舱温度适宜，故不开启空调；能量损耗占 17.4%，低压附件耗能占 4.5%。

WLTP -10℃ Energy ratio Flow Chart [%]

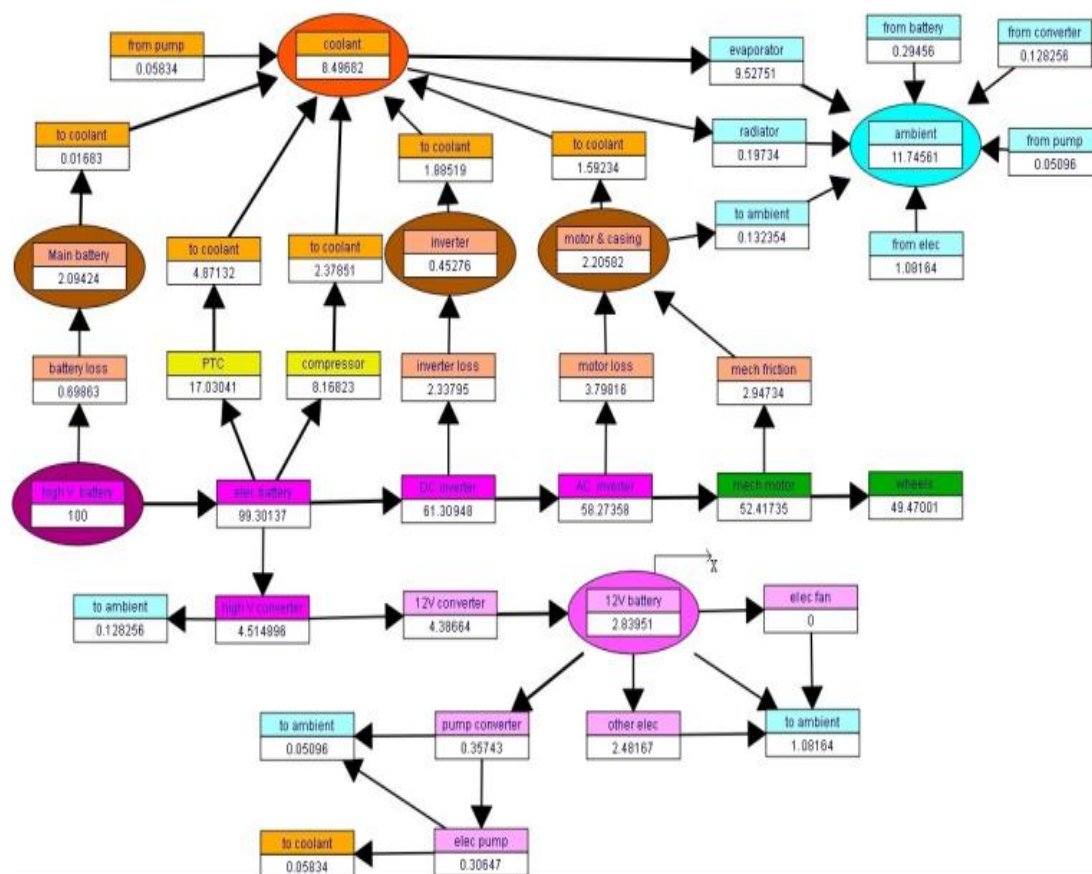


图 17 -10℃下整车能量流分布图



图 18 低温下整车能量分布

图 17 为车辆环境温度-10℃下，运行一个完整 WLTP 工况能量流分解结果。由能量分布图 17，可以得到低温环境-10℃下，整车在 WLTC 工况运行时各系统及部件的能量消耗，如图 18 所示。驱动系统耗能占 61.3%，用于驱动车辆行驶；空调为第二大耗能部件，耗能占比 25.2%，用于调节乘客舱温度；能量损耗占 9%，低压附件耗能占 4.5%。

综上所述，不管在哪种温度条件下，电机系统耗能占比最大，为主要能耗部件；高温与低温环境下，空调系统显著影响整车耗能；能量损耗包括整车行驶阻力、零部件热量耗散等

因素，也是影响整车耗能的重要因素。

4 能耗优化措施分析

本节主要从充电过程、驱动系统、电池性能三个方面对能耗优化措施进行探讨分析。

4.1 驱动系统

整车驱动系统能够将电能转化为机械能，提供车辆行驶动力。从前一节整车能量流分析中可以得知，驱动系统耗能占整车耗能的绝大部分，所以提高驱动系统的总体效率能够有效提高整车能量利用率^[14]。驱动系统主要包括电机、电控和减速器等部件，在测试工况下，能够得出各部件的损失功率，对各部件采取优化方法，减少能量损失，提高驱动系统的总体效率。

驱动系统各部件能耗与优化具体方法如表 2 所示：

表 2 驱动系统能耗及优化措施			
部件	损失功率	优化措施	效率预计提升比例
驱动总成	损失约占 8~14%	三合一深度集成 分别提升各个组件的效率 扁铜线绕组	1~4%
驱动电机	损失约占 5~12%	油冷方式 采用铜转子 磁路优化 降低轴承损失	1~2%
电机控制器	损失约占 4~8%	SiC/GaN 材料 MOS 或 IGBT 双面水冷热管理	1~3%
减速器	损失约占 2~5%	多档位化 高精度高效传动齿轮	0.5~1.5%

4.2 充电过程

充电过程中，交流电首先通过充电桩传递到车载充电机（OBC），然后充电机将交流电转换为直流电，并传递至蓄电池中储存。与此同时，DC/DC 转换器还需要将高压直流电转换为低压直流电，供给车载低压元件；水泵、风扇仍需要对充电机进行冷却等。

充电过程中各部件能耗与优化具体措施如表 3 所示：

表 3 充电过程中能耗与优化措施		
部件	损失功率	优化措施
车载充电器	约 300W	(1) 采用 SiC 材料 MOS 或 IGBT (2) 采用 LLC 谐振拓扑 (3) 采用功率较大的 OBC
DC/DC 转换器	20W~30W	(4) 采用立体散热方式 合理匹配低压电器功率需求，提升满载率
水泵	25~80W	(1) 提升充电机精细化管理，降低水泵占空比，优化风扇开启条件
风扇	200~300W	(2) 提高充电机上行温度，降低水泵功率和占空比

充电过程中耗能最大的元件为车载充电机、水泵和风扇。随着电动汽车技术的不断发展，整车续驶里程得到持续提升，对动力电池容量要求也更高。如今主流纯电动车型搭载的车载充电机功率已达 6.6kW，效率最高达 94~95%。SiC 材料仍处于研究阶段，若能应用在 OBC 上，其效率最高能够达 96~97.5%。

4.3 电池性能

电池的充放电效率一般为 94%~97%，在充放电过程中，会存在一部分电能转化为电芯的热能，造成能量损失，效率高低受电芯和温度的影响。当动力电池温度过低时，制动回收能量不能回馈到电池，制动能量回收随之停止，也会导致整车能量利用率降低。对电池电芯性能进行改善，能够有效提升电池充放电效率，提高制动能量回收水平，减少能量损失。

4.4 能耗优化措施对比

根据以上分析，对整车各系统能耗优化的不同措施方法做出总结，各优化措施如表 4 所示。

表 4 整车能耗优化方法对比

优化领域	损失源	优化措施
充电过程	充电机	采用 SiC 材料 MOS 或 IGBT
	水泵	提升充电机上行温度，降低水泵功率和占空比
	风扇	优化风扇开启条件
驱动系统	电机	扁线绕组、油冷方式、优化磁路
驱动系统	控制器	SiC 材料 MOS 或 IGBT
	减速器	低摩擦轴承、高精度传动齿轮、两档
电池性能	能量密度	壳体轻量化、高能量密度电芯
	充放效率	提升电池的充放电效率，降低内部损失

综上所述，整车能耗优化方向十分宽泛，但是在选择能耗优化措施时，需要综合考虑其优化效果与成本。

5 结 论

本文对纯电动汽车能量流系统进行仿真分析，包括动力经济性分析与整车能量流分析。通过对主流驾驶工况对比，选择最合适的 WLTP 工况作为仿真工况。基于 WLTP 工况下，对整车进行了动力经济性分析，验证了整车的各项性能设计指标。接着在不同环境温度下对整车进行能量流分析，实现整车能量流的分解，能够直观地观察到整车能量的传递情况及各系统、部件间的相互影响。仿真结果表明：

- 1. 在高温、常温和低温环境下，驱动系统耗能分别占比 62.8%，78.1%，61.3%，占比最大，为主要耗能部件；
- 2. 高温与低温环境下，空调系统耗能分别占比 13.8%，25.2%，低温环境下维持舒适温度耗能更大，显著影响整车耗能；
- 3. 能量损耗包括整车行驶阻力、零部件热量耗散等原因，也是影响整车耗能的重要因素，优化水泵、电机等部件，优化效果更好。

参考文献

[1] Amier Ibrahim, Fangming Jiang, The electric vehicle energy management: An overview of the energy system and related modeling and simulation, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Volume 144, 2021, 111049, ISSN 1364-0321, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111049>.

[2] 于凤珠.纯电动汽车能量流向及降能耗措施分析[J].汽车实用技术,2023,48(03):20-27.

[3] 张微,徐金波,王旭,杨天.基于 WLTC 工况的电动汽车能量流测试与分析[J].汽车技术,2019(11):6-9.

[4] 杨正军. WLTP 用于中国道路轻型车测试循环可行性研究[D].清华大学,2014.

[5] 初亮,刘达亮,刘宏伟,蔡健伟,赵迪.纯电动汽车制动能量回收评价方法研究[J].汽车工

程,2017,39(04):471-479.

- [6] 姚亮,初亮,周飞鲲,刘明辉,张永生,魏文若.纯电动轿车制动能量回收节能潜力仿真分析[J].吉林大学学报(工学版),2013,43(01):6-11.
- [7] Yang Yu,Mingqiu Gao,Mengliang Li,Yingnan Zhang. Depth Research on Brake Energy Regeneration Evaluation and Test Method of Electric Driven Vehicle[A]. 中国汽车工程学会.2015 中国汽车工程学会年会论文集 (Volume1) [C].中国汽车工程学会:中国汽车工程学会,2015:1.
- [8] Yan Zhang, Xiayi Yuan, Lian Duan, Yanghui Xu, Fengchong Lan, Environmental temperature effects on the energy flow of plug-in hybrid electric vehicles, Journal of Power Sources, Volume 506, 2021, 230231, ISSN 0378-7753, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230231>.Shuqian
- [9] Wang, Yangyang Li, Jianqin Fu, Jingping Liu, Hao Dong, Numerical research on the performance, combustion and energy flow characteristics of gasoline-powered vehicle under WLTC, Fuel, Volume 285, 2021, 119135, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119135>.
- [10] Hua Zhou, Kunqi Ma, Yu Liu, Jingyuan Li, Hanzhengnan Yu, Xiaopan An, Yongkai Liang, Hang Xu, Xi Hu, Hao Zhang, Research on the influence of soak in the cold environment on the energy consumption of electric vehicles, Energy Reports, Volume 9, Supplement 10, 2023, Pages 656-661,ISSN 2352-4847, <https://doi.org/10.1016/j.egyr.2023.05.113>.
- [11] 史勘,全铁枫,薛铁龙.中国、美国、欧洲轻型汽车工况法排放试验的驾驶质量要求比较研究[J].汽车与配件,2020(16):60-61.
- [12] Wentao Zhang et al. Dynamic Matching Design and Model Simulation of Pure Electric Vehicle[J]. Modeling and Simulation, 2020, 09(03) : 357-366.
- [13] 于志强,宋敏,邸亮.基于 AMESim 软件的整车能量管理平台搭建方法研究[J].汽车技术,2018(11):17-22.
- [14] 王小兰.近 5 年中国汽车轻量化进展探究[J].汽车文摘,2021(02):30-34.

基于热壁修正方法的低真空管道超声速列车结构传热计算分析

余秋君^{1,2}, 杨肖峰^{2*}, 牛纪强¹, 眭洋¹, 杜雁霞², 袁艳平^{1,*}

(1.西南交通大学机械工程学院, 成都, 610031;

2.中国空气动力研究与发展中心空天飞行空气动力科学与技术全国重点实验室, 绵阳, 621000)

(Tel: 18808332674, Email: yuqj@my.swjtu.edu.cn)

摘要: 基于热壁修正方法, 以低真空管道超声速列车为研究对象, 开展了列车蒙皮结构传热计算研究, 分析了不同流态下的超声速管道列车结构传热特性。计算表明, 壁面热边界条件对列车周围流场结构影响较小, 基于热壁修正的计算结果与 CFD 计算的辐射平衡驻点温度最大误差在 6% 左右。在非壅塞条件下, 管道列车巡航 1 小时后驻点内壁温度达到 430 K 左右, 2 小时后内壁温升速率开始变缓; 在壅塞条件下, 列车尾部内壁温升缓慢, 在巡航 2 小时后驻点内壁温度最大达到 490 K 左右。研究结果可为未来低真空管道超声速列车防热设计和舱内热管理提供参考。

关键词: 真空管道列车; 热壁修正; 结构传热; 壅塞流动; 计算流体力学

0 前言

高速列车低真空管道系统设计时速超过 1000 公里, 实现如此高速的关键在于管内创造的低气压 (正常大气压的 1/1000~1/10 倍) 环境^[1,2]。作为未来交通技术的储备, 管道列车顺应我国铁路发展中“高速、智能、绿色铁路装备”要求以及“一带一路”国家倡议。《交通强国建设纲要》明确提出对管道列车关键技术的支持, 管道列车的研发对于我国引领未来超高速交通技术发展、助力国防安全具有重大意义^[3]。

列车在封闭管道内超高速运行引起的活塞效应, 以及管道壁面与列车表面的高速相对运动造成封闭空间内的气体被剧烈压缩、摩擦, 形成了强烈的气动热效应^[4]。壅塞流动现象和激波的出现, 进一步恶化了管内环境, 造成管道内局部热载荷升高^[5]。列车周围流场及局部极端热载荷会造成车体表面发生热损伤、热破坏^[6], 这对列车的热管理系统提出了更高的要求。列车蒙皮材料要求防热足够可靠、重量尽量轻, 因此需要对管道列车气动加热和材料的结构传热有准确的预测。

由于高速气流带来的气动加热会影响结构传热特性, 而结构传热导致的表面温度变化反过来又会影响气动加热。在传统分析中, 通常将二者分开单独研究, 给定壁温, 计算冷壁热流, 然而利用冷壁热流计算结构的温度及梯度, 结构温度场对流场气动热没有反馈。虽然壁温对气动力的影响相对较小, 但会影响到物面对流加热热流。考虑到冷壁

条件的影响，工程上通常使用带有热壁修正的冷壁热流作为输入条件，该热流条件可以近似评估材料结构的传热特性。

近年来，国内外学者采用计算流体力学（CFD）方法对管道列车系统中的热环境进行了大量研究，发现影响气动热的因素主要包括真空度^[7]、阻塞比（BR）^[8]、车速^[9]以及环境温度^[10]等。然而针对管道列车结构传热特性的研究还尚未开展，考虑到采用全数值的耦合方法将会带来很大的计算成本和耗时，本文基于热壁修正方法，开展了低真空管道超声速列车的结构传热计算分析，并与辐射平衡条件下的 CFD 计算结果进行了对比。研究结果可为未来低真空管道超声速列车热防护系统设计和工程应用提供支撑。

1 计算方法

研究采用课题组自主研发的气动热与热响应耦合计算分析平台（CAPTER）^[11]，该软件长期并广泛应用于超声速可压缩流动与结构传热问题的研究，具有较强的工程适用性和研究普适性。

1.1 超声速流动求解

采用基于密度的总变差减少（TVD）格式求解三维可压缩 Navier-Stokes 方程，如下：

$$\frac{\partial Q}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{\partial G}{\partial z} = \frac{\partial E_v}{\partial x} + \frac{\partial F_v}{\partial y} + \frac{\partial G_v}{\partial z} + S \quad (1)$$

上式中， Q 代表守恒状态变量， E 、 F 、 G 代表无粘通量向量， E_v 、 F_v 、 G_v 代表无粘通量向量， S 代表源项。

采用有限体积法对流体运动方程进行离散。在空间上对无粘通量使用 Van-Leer 方法作矢通量分裂，界面通量采用带有 Van-Albada 限制器的 MUSCL 方法插值求得，粘性通量采用中心差分格式。在时间上，采用 LUSGS 隐式方法作时间推进。由于管内空气相对稀薄，计算仅考虑层流流动^[6]。

1.2 结构传热求解

固体结构传热控制方程为三维非稳态导热方程

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (2)$$

其中， T 为固体结构场温度变量， ρ 为结构密度， C_p 为定压比热容， κ 为结构导热系数。热物性参数随温度而改变。

使用基于结构、非结构和混合格网的有限体积法对扩散型热传导方程进行离散，空间方向使用二阶中心格式离散，时间推进使用二阶 TVD-Runge-Kutta 方法进行离散。

1.3 热壁修正方法

超声速管道列车在气固交界面上的热量主要通过对流传热 q_{conv} 传递到物面上，并通过结构导热 q_{cond} 和表面辐射散热 q_{rad} 两种方式传递走。如下

$$q_{\text{conv}} - q_{\text{cond}} - q_{\text{rad}} = 0 \quad (3)$$

流体和固体界面要保证温度和能量平衡，即保证界面两侧温度相等及热流匹配。结

构传热计算需给定热流边界条件，由流场热流和温度来提供；流场计算需给定温度边界条件，由初始结构温度场来提供。根据以往的计算，超声速管道列车表面的气动热载荷在 10^3 W 量级^[6]，车体结构传热较为缓慢，相对于结构传热时间尺度，可认为列车周围流场是稳定的。

然而，基于全数值的耦合方法势必带来很大的计算成本和耗时，进而增大列车设计周期，影响设计效率。如何利用高超声速流动和对流换热的特点，实现气动热环境的快速预测与评估，对管道列车气动和防热设计至关重要。研究表明，对完全气体而言，气动加热幅值与壁面温度存在近似线性相关性^[12]。也就是说，在所关注的温度区间内，工程上认为表征无量纲气动加热的对流换热系数（斯坦顿数 St ）为定值。基于上述假设，可通过给定典型壁面状态下的超声速流场及壁面热流结果，获得其他壁面状态（如热壁状态）下的流场和气动热结果，即热壁修正方法^[13]，如下：

$$\frac{q_h}{q_c} = \frac{T_{ad} - T_h}{T_{ad} - T_c} \quad (4)$$

其中，下标 h 、 c 和 ad 分别为热壁、冷壁和绝热壁条件参数。忽略管道列车在运行过程的外形改变，采用热壁修正公式具有计算流程简单，计算效率高的特点，因此，本文采用该方法对结构传热的热壁热流进行计算，计算步骤如下：

步骤 1：给定初始壁温和绝热边界条件对管道列车气动热环境进行数值计算，获得冷壁热流 q_c 和绝热温度 T_{ad} 。

步骤 2：采用热壁修正公式考虑壁温效应对冷壁热流进行热壁修正。

步骤 3：将经过热壁修正后的热壁热流用于结构温度场的计算。

步骤 4：将结构温度场计算得到的热壁温度（ T_h ）重新代入公式进行修正，如次往复。

2 计算模型

2.1 模型及边界条件

在低真空管道高速列车长距离运行途中，管道可视为细长圆柱体，以全尺寸三维环形结构作为管道模型，列车头部和尾部被设计成长度为 5m 的子弹头流线型，如图 1 所示。列车直径（ D_{Tr} ）和车长（ L_{Tr} ）分别为 3.5 m 和 30.0 m；上游和下游计算域长度分别为 400 m 和 370 m。管道直径（ D_{Tu} ）随阻塞比（ BR ）而变化，公式如下。

$$BR = \frac{\pi(D_{Tr}/2)^2}{\pi(D_{Tu}/2)^2} \quad (5)$$

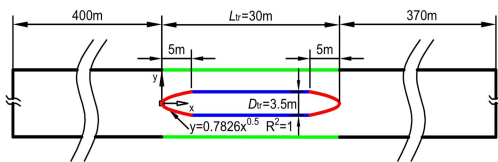


图1 物理模型及尺寸

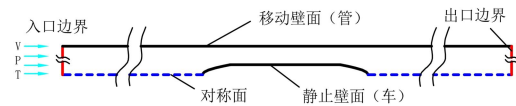


图2 流场边界条件设置

图 2 为流场计算域的边界条件设置。入口边界采用远场入流条件，以车速作为来流速度，并给定管内初始压力（1013.25 Pa）和温度（300 K）；出口边界上的变量由外插获

得：管壁设置为与来流速度一致的移动壁面，并给定绝热条件；列车表面为无滑移静止壁面。关于列车壁面温度条件的选择，本文根据计算要求选取三类温度边界，包括等壁温、绝热壁以及辐射平衡条件。

以现有高速动车组车体设计材料铝合金作为管道列车的主体材料，其结构厚度设置为 10 mm，如图 3 所示。其中，结构初始温度为 300 K，车体内壁面为绝热边界，外壁面为热壁修正边界。

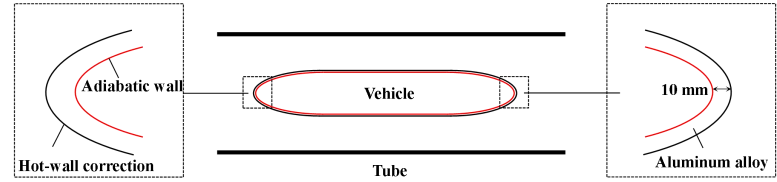


图3 列车材料结构及边界条件

2.2 计算网格

图 4 为阻塞比在 0.4 时的管道列车流场和结构场网格。流体区域计算网格为三维六面体结构网格，总网格数在 5.8~8.7 百万左右。壁面法向足够正交且适当加密，保证首层网格单元雷诺数 $Re_c=O(5)$ ，以确保模拟出复杂的热边界层流动并获得具有较高网格无关性的热流值。固体区域为三维非结构化的六面体网格。

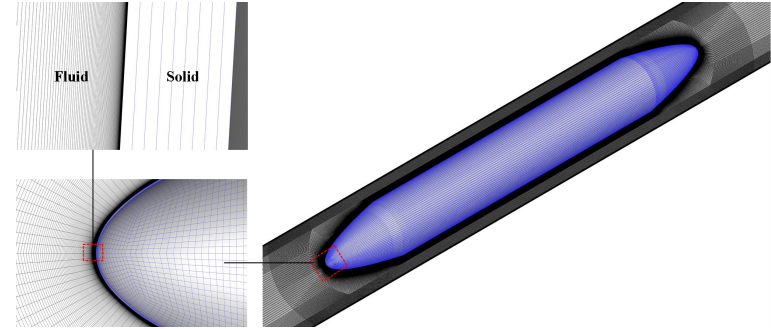


图4 管道列车三维流场和结构场计算网格（BR=0.4）

2.3 算例设置

根据以往的研究，管道列车流动遵循等熵极限和 Kantrowitz 极限，即气流在不同行车速度和阻塞比下，会出现壅塞（不起动）和非壅塞（起动）两种状态^[14, 15]。根据计算，在 Kantrowitz 极限的约束下，以 1.5 Ma 运行的超声速管道列车在阻塞比为 0.4 和 0.05 时会出现不同的流动状态^[5]，因此，本文以这两种工况为例，分析列车的结构传热特性，计算条件如表 1 所示。

表1 算例设置

算例	阻塞比	马赫数	流态
1	0.05	1.5	非壅塞
2	0.4		壅塞

3 验证

3.1 网格无关性验证

为确保流场网格和结构场网格均满足计算精度要求，且尽可能节省计算资源，提升运算速度。本文分别对辐射平衡条件下的气动热和考虑热壁修正后的结构传热进行网格无关性分析。对于外流场气动加热计算最重要的是使边界层最小网格厚度满足计算要求，可通过网格雷诺数对壁面网格尺寸进行判断，如下

$$Re_c = \rho_\infty U_\infty d_w / \mu_\infty \quad (6)$$

其中， ρ_∞ 、 U_∞ 和 μ_∞ 分别代表来流密度、速度和粘度。 d_w 为壁面第一层法向网格距离。以算例1为例，计算不同网格雷诺数下的列车表面辐射平衡温度分布，如图5所示。

从整体上看，精确网格（ $Re_c = O(3)$ ）与中等网格（ $Re_c = O(5)$ ）无论在流动分离还是激波反射处的温度分布相差无几，而粗糙网格（ $Re_c = O(10)$ ）与它们有着明显的差异。在第一道再附激波处（ $L_{\text{vehicle}}=12\text{m}$ ），精确网格与粗糙网格之间温度大约相差 1.97%，而与中等网格间仅相差 0.41%，因此，选择中等网格可以满足本文气动加热模拟的需要。

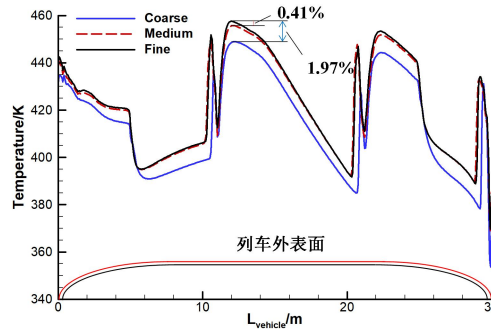


图5 不同网格雷诺数下的列车表面辐射平衡温度分布（算例1）

结构场网格的数量不仅影响传热计算的精度，更影响运算速度。本文通过改变结构的法向网格数量，来控制结构场的总网格数，如图6所示。图7为结构传热300s后的车内表面温度分布，可见不同网格数量下的结构内壁温度分布基本一致。在驻点处精确网格与粗糙网格之间温度大约相差 0.53%，而与中等网格间仅相差 0.16%。因此，为了同时兼顾计算效率和精度，本文选择中等网格开展结构温度场计算。

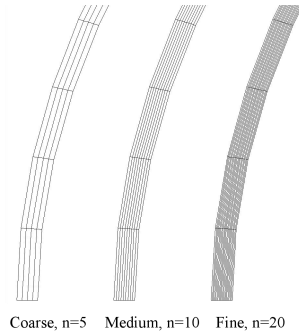


图6 结构场无关性验证中的三种法向网格数量（算例1）

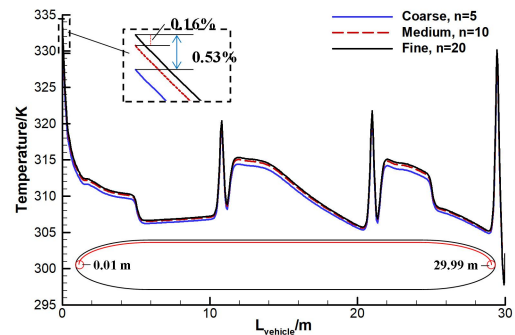


图7 三种网格尺度下的结构传热300s后的列车内表面温度分布（算例1）

3.2 方法验证

计算方法验证采用高超声速气流绕不锈钢圆管的气动加热实验^[16]及耦合计算^[17]。圆管内外直径分别为 $D_{\min}=50.8\text{ mm}$ 和 $D_{\max}=76.2\text{ mm}$ 。来流马赫数 6.47，来流温度 241.5 K，来流压力 648.224 Pa，圆管全场初始温度为 294.4 K。

图 8 为计算所得的归一化壁面热流分布（Calc）与文献值（Ref）和实验值（Exp）的对比，可见，在初始时刻（0s）计算得到的壁面热流分布与文献值和实验值均吻合较好。此时，高超声速流动产生 492.74 kW/m^2 的冷壁驻点热流，比文献值热流 482.95 kW/m^2 高 2.0%。图 9 为 2s 时刻圆管截面的温度场云图与文献数据的对比，可见 2s 时刻二者吻合度良好，驻点误差不得超过 1.4%。

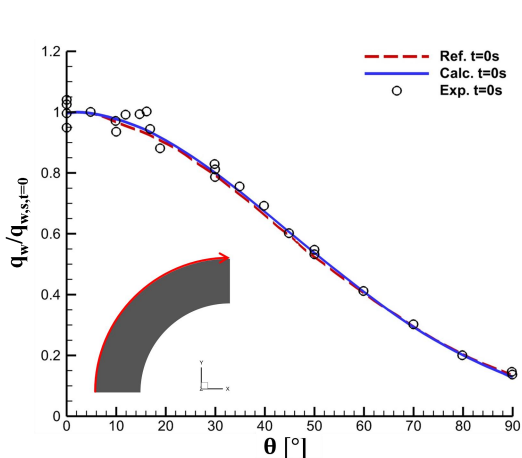


图 8 初始时刻物面热流分布对比

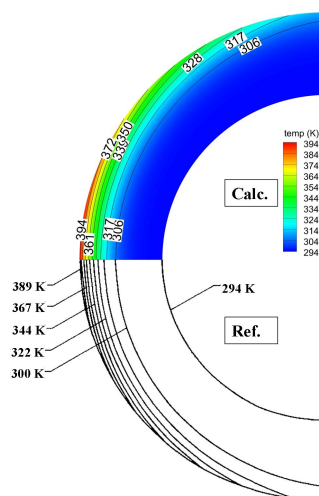


图 9 圆管绕流结构温度场云图对比

4 结果与讨论

4.1 壁面热边界条件对周围流场影响

列车壁面的等温（300 K）和绝热壁面边界条件分别表示车辆在行驶过程中的初始加热状态和热平衡状态，不考虑结构传热，分别计算两种热边界条件下的超声速流场，研究壁面热边界条件对列车周围流场结构的影响。

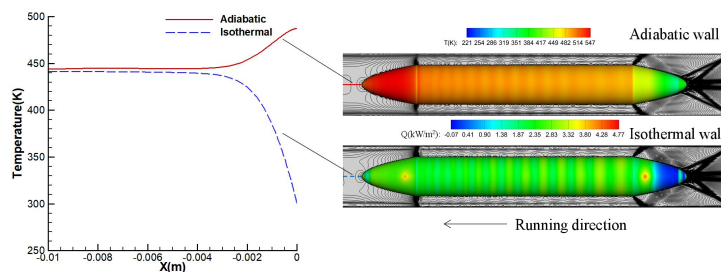


图10 壅塞流动下列车周围流场结构及驻点周围温度分布（算例2）

计算结果表明，在不同的热边界条件下，处于壅塞流动下（算例 2）的列车周围流场结构基本一致，如图 10 所示。两种条件下的车体躯干均出现热流条纹或温度条纹，这

是由于激波反射造成的边界层分离和再附着。列车尾部与躯干的过渡段同样因气流分离诱发形成激波，而尾部末端出现剪切层分离，形成复杂的激波系。在列车周围流场结构基本相似的情况下，不同的气动加热状态只会影响热边界层内的温度分布。以驻点处 X 方向流场温度作为比较，在边界层外部的流场温度基本一致（温差不超过 5 K）。

当管道列车处在非壅塞流动状态时（算例 1），如图 11 所示。列车头部出现弓形激波，在列车与管道的环隙空间中不断反射，并与车尾诱导产生的激波系形成激波/激波干扰。可见，在不同的热边界条件下，除了列车周围流场结构基本相似外，列车表面的热载荷分布也基本相同。弓形激波与车头间的激波层很薄，但温度却非常高，在两种壁面条件下，激波层内温度均达到了 430 K。

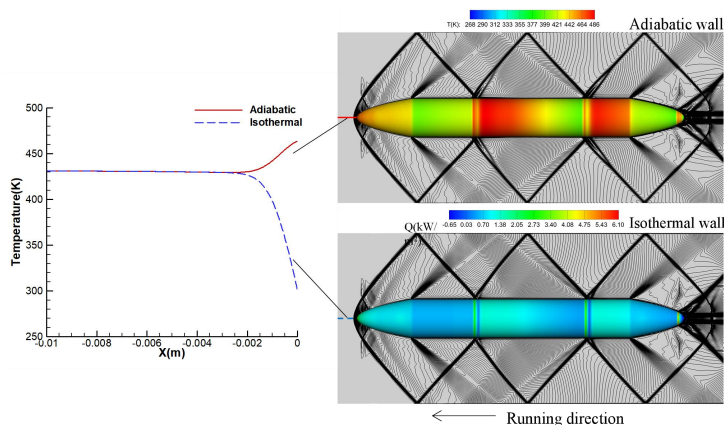


图11 非壅塞流动下列车周围流场结构及驻点周围温度分布（算例1）

尽管采用流-热-固耦合计算方法能够更加精确地反应气动传热过程，但从初始加热状态（等温）和热平衡状态（绝热）的流场结构来看，二者差异并不大，即列车表面的温度变化对流场结构影响较小；而紧耦合方法对计算资源要求过高，采用单向耦合的方式能大大节省时间成本。此外，由于不同壁温对壁面热流的计算结果有直接的影响，恒定壁温条件不符合真实物理过程，真实壁温（热壁）是受气动加热和结构传热共同影响的，因此，本文采用热壁修正方法对结构传热的热壁热流进行求解。

4.2 热壁修正计算结果分析

辐射平衡边界条件规定气动加热作用下的结构导热量为零，壁面气动加热热流全部通过壁面辐射散至无穷远空间，因此，考虑热壁修正下的结构传热最终状态应该与辐射平衡状态保持相同。图 12（a）为绝热条件和辐射平衡条件下的列车外表面温度分布（算例 1），可见，辐射平衡条件相对于绝热条件的外壁面温度整体偏低，其中驻点温差约 25K。图 12（b）为基于热壁修正的结构传热计算下内外驻点温度随时间的变化过程，可见，通过热壁修正计算后的列车内/外壁驻点温度随时间呈抛物线分布，即温度增幅逐渐减缓，当列车巡航 3 小时以后基本保持不变，达到 447.44 K 左右（10800s）。与辐射平衡条件下的驻点温度（438.42 K）相比，误差大约在 2% 左右。

图 13（a）为壅塞条件下的两类边界条件计算得到的列车外表面温度分布（算例 2），同样，辐射平衡条件相对于绝热条件的外壁面温度整体偏低，其中驻点温差约 24 K。图 13（b）结果与图 12（b）分布趋势基本相似，当列车巡航 3 小时以后内/外壁温度基本

保持不变，达到 491.93 K 左右（10800s）。与辐射平衡条件下的驻点温度（463.44 K）相比，误差大约在 6%左右。

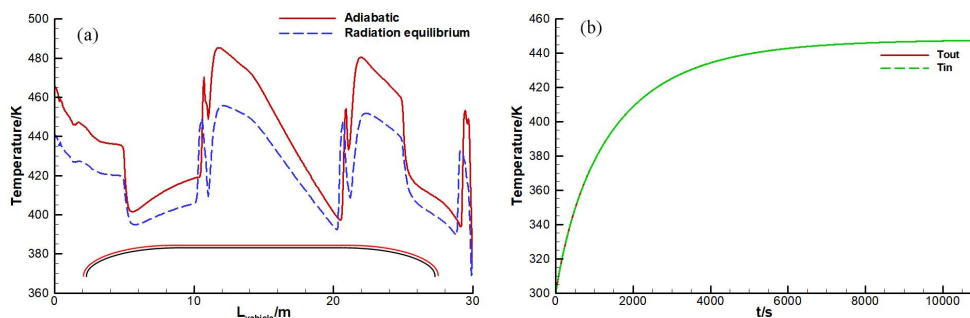


图12 (a) 绝热条件和辐射平衡条件下的列车外表面温度分布；(b) 基于热壁修正的结构传热计算下内外驻点温度随时间的变化过程（算例1）

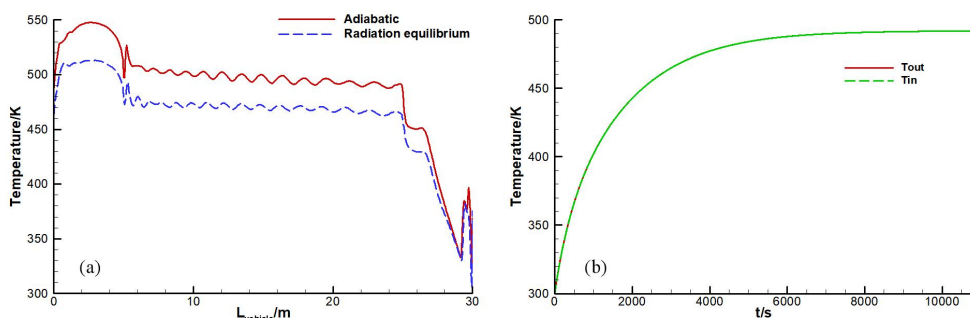


图13 (a) 绝热条件和辐射平衡条件下的列车外表面温度分布；(b) 基于热壁修正的结构传热计算下内外驻点温度随时间的变化过程（算例2）

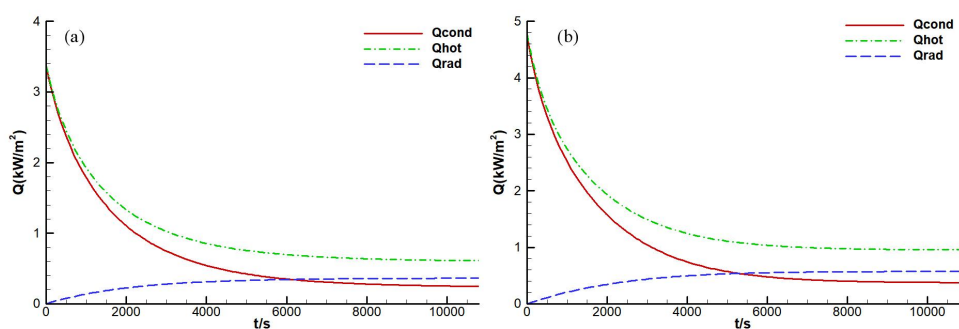


图14 列车驻点热流随运行时间的变化过程：(a)算例1；(b)算例2

图 14 为列车驻点热流随运行时间的变化过程。显然，导入结构的热流（ Q_{cond} ）加辐射热流（ Q_{rad} ）等于热壁热流（ Q_{hot} ）。在热壁修正计算下，热壁热流随时间逐渐降低，导入结构的热流也同样降低，由于列车结构温度升高，辐射热流逐渐增大。在非堵塞条件下，如图 14(a)，列车运行 6000s 左右导入结构的热流与辐射热流基本一致，随后导入

热流降低，辐射热流继续增加，直至 3h（10800s）后变化幅度平缓，此时驻点辐射热流为 0.36 kW。在壅塞条件下，如图 14(b)，列车运行 5280s 左右导入结构的热流与辐射热流一致，比非壅塞条件时间更短，这是因为结构温度上升更快的原因。同样，在 3h（10800s）后热流变化缓慢，此时驻点辐射热流为 0.57 kW。

4.3 结构传热分析

基于热壁修正方法，对低真空管道超声速列车结构传热进行计算，考虑列车巡航 3h 的结果。在非壅塞条件下，列车内表面温度分布如图 15 所示，可见，在列车巡航 1h 后，不同位置处内壁温差最大，此时驻点温度达到 430 K 左右。当列车巡航 2h 后，温差逐渐减小，巡航 3h 后内壁温升整体减弱，结构传热趋于稳定。此时的驻点温度达到 450 K 左右。

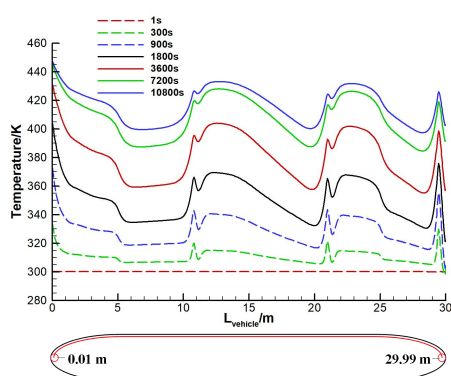


图15 不同时刻下列车内表面温度分布（算例1）

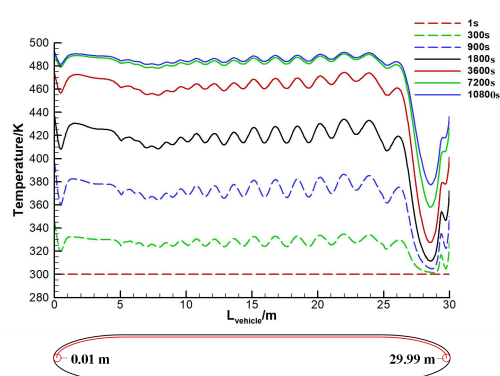


图16 不同时刻下列车内表面温度分布（算例2）

在壅塞条件下，列车内表面温度分布如图 16 所示，可见，除列车尾部温度较低以外，其他位置温度分布较为均匀，温差大约在 20 K 左右。列车喉道出现的不均匀温度分布，呈现出温差随时间先增大后减小的规律，其中在巡航半小时左右温差最大。在巡航时间超过 1h 以后，随着热流输入的逐渐降低，横向传热使得内壁温度分布越来越均匀，其中，驻点温度最大达到 490 K 左右。

5 结 论

本文基于热壁修正方法，以低真空管道超声速列车为研究对象，开展了结构传热计算分析，主要结论如下。

1) 壁面热边界条件对列车周围流场结构影响较小，采用单向耦合的方式能大大节省时间成本；基于热壁修正的计算结果与 CFD 计算的辐射平衡驻点温度误差最大在 6% 左右；在列车巡航 3 小时后驻点热流变化基本平稳，其中壅塞条件下导入结构的热流与辐射热流变为一致的时间比非壅塞条件更短，大约在 5280 秒左右。

2) 在非壅塞条件下，列车内壁温差在巡航 1 小时以内越来越大，随后逐渐减小，巡航 3 小时后趋于稳定；在壅塞条件下，列车尾部内表面温度始终保持最低，喉道内壁温差随时间先增大后减小，在巡航超过 1 小时以后，内壁温度分布除尾部以外越来越均匀，2 小时以后温升不再明显。

参考文献

- [1] D.P. Connolly, P.K. Woodward, HeliRail: A railway-tube transportation system concept, *Transportation Engineering*, 1 (2020).
- [2] D. Chen, D. Guo, Aerodynamic Characteristics of Maglev Train on Low Evacuated Tube, *International Journal of Mechanics Research*, 08 (2019) 109-117.
- [3] 邓自刚, 张勇, 王博, 张卫华, 真空管道运输系统发展现状及展望, *西南交通大学学报*, 54 (2019) 1063-1072.
- [4] J. Niu, Y. Sui, Q. Yu, X. Cao, Y. Yuan, X. Yang, Effect of acceleration and deceleration of a capsule train running at transonic speed on the flow and heat transfer in the tube, *Aerospace Science and Technology*, 105 (2020) 105977.
- [5] Q. Yu, X. Yang, J. Niu, Y. Sui, Y. Du, Y. Yuan, Aerodynamic thermal environment around transonic tube train in choked/unchoked flow, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 92 (2021).
- [6] Q. Yu, X. Yang, J. Niu, Y. Sui, Y. Du, Y. Yuan, Thermal effects on the wall surfaces of transonic evacuated tube maglev transportation, *Applied Thermal Engineering*, 222 (2023).
- [7] Y. Sui, J. Niu, P. Ricco, Y. Yuan, Q. Yu, X. Cao, X. Yang, Impact of vacuum degree on the aerodynamics of a high-speed train capsule running in a tube, *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 88 (2021) 108752.
- [8] Y. Sui, J. Niu, Y. Yuan, Q. Yu, X. Cao, D. Wu, X. Yang, An aerothermal study of influence of blockage ratio on a supersonic tube train system, *Journal of Thermal Science*, (2020) 1-12.
- [9] J. Niu, Y. Sui, Q. Yu, X. Cao, Y. Yuan, Numerical study on the impact of Mach number on the coupling effect of aerodynamic heating and aerodynamic pressure caused by a tube train, *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics*, 190 (2019) 100-111.
- [10] S. Bao, X. Hu, J. Wang, T. Ma, Y. Rao, Z. Deng, Numerical study on the influence of initial ambient temperature on the aerodynamic heating in the tube train system, *Advances in Aerodynamics*, 2 (2020).
- [11] 桂业伟, 刘磊, 代光月, 张立同, 高超声速飞行器流-热-固耦合研究现状与软件开发, *航空学报*, 38 (2017) 92-110.
- [12] S.W.E. Bird R B, Lightfoot E N, *Transport Phenomena*, New York: John Wiley & Sons, (2007).
- [13] A.J. D, *Hypersonic and High-Temperature Gas Dynamics*, Reston: American Institute of Aeronautics and Astronautics, (2009).
- [14] Q. Yu, X. Yang, J. Niu, Y. Sui, Y. Du, Y. Yuan, Theoretical and numerical study of choking mechanism of fluid flow in Hyperloop system, *Aerospace Science and Technology*, 121 (2022).
- [15] Z. Hou, Y. Zhu, J. Bo, J. Yang, A quasi-one-dimensional study on global characteristics of tube train flows, *Physics of Fluids*, 34 (2022).
- [16] A.R. Wieting, Experimental study of shock wave interference heating on a cylindrical leading edge, Report, National Aeronautics and Space Administration, (1987).
- [17] P. Dechaumphai, A. Wieting, E. Thornton, Flow-thermal-structural study of aerodynamically heated leading edges, in: 29th Structures, Structural Dynamics and Materials Conference, 1988.

温盐分层对航行体运动尾迹-浮力射流 耦合效应影响规律的仿真研究¹

杜永成^{1,2}, 吴霆锋³, 帅长庚^{1,2}, 骆飞洋^{1,2}, 高程哲^{1,2}, 杨立⁴

(1. 海军工程大学振动噪声研究所, 湖北武汉, 430033; 2. 船舶振动噪声重点实验室, 湖北武汉 430033;
3. 92419 部队, 辽宁葫芦岛, 125106; 4. 海军工程大学动力工程学院, 湖北武汉, 430033)

(Tel: 027-65462906, E-mail: dycheng@yeah.net)

摘要: 基于红外成像模式的尾流热特征探测在海洋科学、生物迁移、水下航行体感知等领域有着广泛应用, 本文通过建立仿真模型对比分析了不同温盐分层对尾流热特征的影响规律, 并通过实验验证了模型的可靠性。在“稳定正盐度——变化正/负温度”分层环境下, 尾流在自由液面分别呈现“冷”、“热”特征, 且该特征随着温度梯度的增大而增强; 在“稳定正温度——变化正盐度”分层环境下, 尾流在自由液面呈现“冷”特征, 特征强度随盐度梯度成弱的正相关性。整体而言, 在本文所研究的边界和初始条件下, 温度分层是决定自由液面热特征的主要因素, 盐度分层为次要因素; 运动尾迹对尾流热特征的影响强于浮力射流。

关键词: 射流, 尾迹, 温度分层, 盐度分层, 双分层, 红外探测

0 前言

基于红外成像模式的尾流热特征探测在海洋科学、生物迁移、水下航行体感知等领域有着广泛应用^[1]。海洋有着温度/盐度分层的自然属性, 航行体在水下运行过程中产生的湍流尾迹对背景分层造成扰动, 改变了原始的温度分布; 同时, 由于核动力装置产生大量的温热冷却水排放, 即浮力射流, 同样会改变背景水体的温度分布^[2-3]。在这两种效应的耦合作用下, 尾迹在自由水面呈现出异常温度特征, 构成了红外探测的基本信号源, 准确论证尾流信号特征的形成规律是一项重要科学问题。

背景分层(温度、盐度分层及两者综合作用产生的密度分层)大大增加了航行体尾流动量、热量分布的复杂性, 迄今为止还没有这种情况的解析解, 因此, 模型实验和数值模拟是研究这种流动的主要手段。早期, Lin 和 Pao^[4]对湍流尾迹的相关研究作了全面的回顾, Riley 和 Lelong^[5]梳理了强分层流动的数学、计算和实验工作, 后期经 Spedding、Voropayev 等^[6-9]系统研究, 已经证明在海洋分层环境下, 水下航行体的运动尾迹一般会经历三个过程, 即早期尾迹, 有着相对较高的速度(动量)和湍流混合, 部分动能向势能转化; 中期尾迹, 由于分层水体浮力和重力发挥作用, 导致尾流不稳定, 垂向发展受限并产生坍塌和水平延伸; 晚期尾迹, 尾流势能转化为重力内波并通过大尺度相干涡及小尺度涡耗散完成能量衰减。

随着计算机仿真技术的进步, 对该领域的细化研究涉及到尾流的初始条件、空间维度、环境分层特性、内波结构演化、跨尺度涡耗散等内容。Spedding^[6-7]、Radko^[1, 10]、Voropayev^[11-12]等学者贡献了该领域的重要发现和认知; 在动量源模型上, 因拖曳体具有灵活可控的拖曳力及射流设置而常被用来产生非零动量尾迹的模型, Sergey 和 Voropayev^[13-17]开展了相关研究, 得到了大量实验和数值数据; 此外, Meunier 和 Spedding^[18]考虑了钝体尾迹的三种构型: 过余动量、零动量和零动量小迎角的尾迹, 主要关注尾迹后期的相干结构, 并发展了采用拖曳体模拟自推进体尾迹的方法。

本文作者在文献[19]中讨论了温盐分层环境中航行体运动尾迹与浮力射流耦合效应的实验研究, 系统分析了航行体航速、射流速度及潜深对尾流特征的影响规律, 同时也对比分析了有/无分层条件下的尾流表现特征。须指出, 通过实验研究不同分层条件下的尾流发展

¹ 基金项目: 国家自然科学基金(No.52271354、11504426), 国防研究项目(No.HJ2022B010202、2019209/2070)

规律具有较大难度，尤其是温度分层环境的设置，往往难以满足预期要求，国内外学者多采用数值仿真的方法研究该问题。基于此，本文试图通过航行体尾流与热射流耦合效应仿真研究，获得不同分层环境对这种尾流水面热特征的影响规律，为水下目标特征预报和红外探测提供数据基础。

1 仿真模型

1.1 控制方程

根据所研究物理问题，须求解的控制方程包括质量、动量、能量、组分守恒方程，具体为：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v}) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial (\rho \bar{v})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} \otimes \bar{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot \tau + F \quad (2)$$

$$\frac{\partial (\rho T)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} T) = \nabla \cdot \left(\frac{\kappa}{c_p} \nabla T \right) + S_T \quad (3)$$

$$\frac{\partial (\rho c_s)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \bar{v} c_s) = \nabla \cdot [D_s \nabla (\rho c_s)] \quad (4)$$

其中， ρ 为流体密度， kg/m^3 ； t 为时间， s ； \bar{v} 为速度矢量， m/s ； p 为流体微元体的压力， Pa ； τ 为粘性应力， F 为微元体体积力， T 为温度， κ 为导热系数， c_p 是比热容， S_T 为能量源项，表示流体的内热源及由于粘性作用流体机械能转化为热能的部分； c_s 为组分的体积浓度， ρc_s 为组分的质量浓度， D_s 为组分的扩散系数，单位为 m^2/s 。

考虑到航行体在运动过程中存在大规模的涡流脱落以及射流夹带卷吸现象，为了捕捉精细化流场特征，采用 DES 方法^[20]进行求解，即使用基础的 RANS 封闭模型来求解边界层和无旋流区域，在非稳态分离区域采用 LES 亚网格尺度模型。这种湍流模型的好处是，可以对计算精度与效率进行折衷，以避免直接数值模拟（DNS）和大涡模拟（LES）的高成本与低效率。此时的动能 k 和单位耗散 $\tilde{\omega}$ 的传输方程为：

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \nabla \cdot (\rho k \bar{v}) = \nabla \cdot [(\mu + \sigma_k \mu_t) \nabla k] + P_k - \rho \beta^* f_\beta (\tilde{\omega} k - \tilde{\omega}_0 k_0) + S_k \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \tilde{\omega}) + \nabla \cdot (\rho \tilde{\omega} \bar{v}) = \nabla \cdot [(\mu + \sigma_{\tilde{\omega}} \mu_t) \nabla \tilde{\omega}] + P_{\tilde{\omega}} - \rho \beta^* f_\beta (\tilde{\omega}^2 - \tilde{\omega}_0^2) + S_{\tilde{\omega}} \quad (6)$$

式中， \bar{v} 为平均速度， μ 为动力粘度， σ_k 、 $\sigma_{\tilde{\omega}}$ 为模型系数， P_k 、 $P_{\tilde{\omega}}$ 为结果项， f_β 为自由剪切修正因子， f_β 为涡流延伸修正因子， S_k 、 $S_{\tilde{\omega}}$ 为指定源项， k_0 、 $\tilde{\omega}_0$ 为阻止湍流衰减的环境湍流值。

1.2 分层环境

具有温、盐标量分布的水体密度可用 Gebhart-Mollendorf 关系式表示^[21]：

$$\rho(T, s, p) = \rho_m(s, p) [1 - \alpha(s, p) |T - T_m(s, p)|^{q(s, p)}] \quad (7)$$

式中， s 是盐度（‰）， p 是压力， bar ， $\rho_m(s, p)$ 是给定 s 和 p 值下的密度极值， $T_m(s, p)$ 是相同 s 和 p 值下密度极值的温度， $\alpha(s, p)$ 是温度项系数， $q(s, p)$ 是温度项指数。这些值依次由下式表示：

$$\begin{aligned} \rho_m(s, p) &= \rho_m(0, 1) [1 + f_1(p) + s g_1(p) + s^2 h_1(p)] \\ \alpha(s, p) &= \alpha(0, 1) [1 + f_2(p) + s g_2(p) + s^2 h_2(p)] \\ t_m(s, p) &= t_m(0, 1) [1 + f_3(p) + s g_3(p) + s^2 h_3(p)] \\ q(s, p) &= q(0, 1) [1 + f_4(p) + s g_4(p) + s^2 h_4(p)] \end{aligned} \quad (8)$$

其中， $f_i(p) = \sum_{j=1}^3 f_{ij}(p-1)^j$ ， $g_i(p) = \sum_{j=0}^3 g_{ij}(p-1)^j$ ， $h_i(p) = \sum_{j=0}^3 h_{ij}(p-1)^j$ ，

$\rho_m(0,1) = 999.972\text{kg/m}^3$, $T_m(0,1) = 4.029325^\circ\text{C}$, $\alpha(0,1) = 9.297173 \times 10^{-6}\text{C}^{-q}$, $q(0,1) = 1.894816$ 。 f_{ij} 、 g_{ij} 、 h_{ij} 的数值以表格形式给出, 见表 1。

表 1 水的密度在 Gebhart-Mollendorf 关系式中的 f_{ij} 、 g_{ij} 和 h_{ij} 的值

Tab. 1 Values of f_{ij} 、 g_{ij} and h_{ij} in the gebhart-mollendorf relation for density of water

Pressure function	j			
	0	1	2	3
f_{1j}	——	4.96e-05	-2.60e-09	7.84e-13
f_{2j}	——	1.38e-04	1.50e-06	2.90e-10
f_{3j}	——	-5.43e-03	7.72e-07	-7.04e-10
f_{4j}	——	-1.12e-04	-1.24e-07	5.86e-11
g_{1j}	7.99e-04	-5.19e-08	1.03e-10	-2.98e-14
g_{2j}	1.62e-02	1.13e-05	-8.05e-08	6.97e-12
g_{3j}	-5.27e-02	7.50e-05	-2.79e-07	1.41e-10
g_{4j}	-3.14e-03	2.98e-06	4.45e-09	-2.94e-12
h_{1j}	1.92e-07	1.35e-09	-2.20e-12	1.11e-15
h_{2j}	-4.57e-04	-4.35e-07	1.98e-09	-9.08e-13
h_{3j}	0.00	-3.68e-06	7.69e-09	-4.56e-12
h_{4j}	7.60e-05	-8.72e-08	-4.17e-11	5.87e-14

基于上述密度模型, 可计算得出表征分层流场特征的浮频率数 N , 其计算式为:

$$N = \sqrt{-\frac{g}{\rho_0} \frac{\partial \rho}{\partial H}} \quad (9)$$

式中 ρ_0 为上边界流体密度, g 为重力加速度, m/s^2 ; H 为流场深度, m , 与压力 p 具有一一对应关系。浮频数 N 作为分层流场的特征数, 当其较大时, 代表流场密度分层跨度较大, 密度分层梯度大; 反之, 当浮频率数较小时, 代表流场的密度分层梯度较小。

采用 CFD 平台, 通过流场初始化模拟形成温盐双分层环境, 具体设置情况见表 2。其中, 工况 1-3 为盐度分层+不同正温度分层; 工况 4-6 为盐度分层+不同负温度分层; 工况 7-9 为不同盐度分层+正温度分层。

表 2 盐度分层参数设置

Tab.2 Parameter of temperature stratification

Case	Salinity difference	Temperature difference (K)	N
1	34‰-38‰	+0.50	0.155
2	34‰-38‰	+0.75	0.157
3	34‰-38‰	+1.00	0.159
4	34‰-38‰	-0.50	0.149
5	34‰-38‰	-0.75	0.147
6	34‰-38‰	-1.00	0.145
7	34‰-36‰	+0.75	0.115
8	34‰-38‰	+0.75	0.157
9	34‰-40‰	+0.75	0.190

1.3 边界条件

本文中，计算域长×宽×高为 10m×1m×1m（分别沿 X、Y、Z 方向），航行体长×径为 0.86m×0.1m，两侧热射流排放口直径为 0.01m。航速为 0.1m/s，热射流排放速度为 0.05m/s，温度为 320K，其余边界条件如图 1 所示。



图 1 航行体尾流三维仿真计算模型

Fig.1 Schematic diagram of the submarine 3D calculation model

基于该模型仿真获得的尾流场如图 2（a）所示。对尾流选取自由液面尾流温度分布作为分析对象，分别沿尾流热特征最大强度的 X（纵向，AB 线）和 Y（横向，CD 线）方向提取温度分布数据进行分析，如图 2（b）所示。

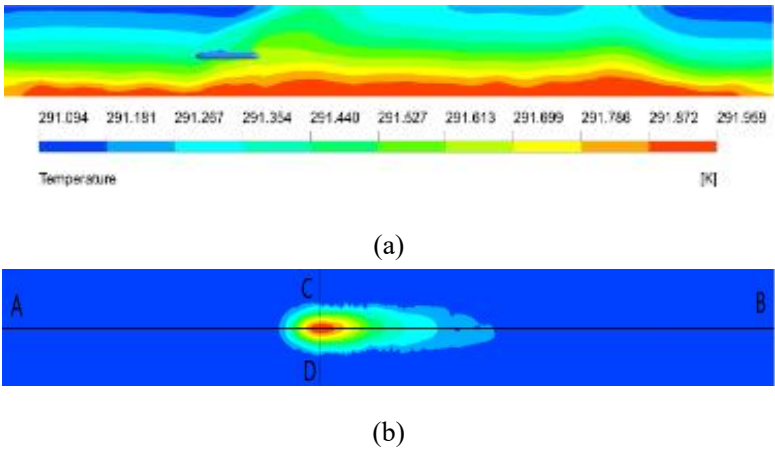


图 2 尾流剖面云图(a)及自由液面特征标识线(b)

Fig.2 Cloud image of Wake(a) and free surface characteristic identification line (b)

2 模型验证与结果分析

2.1 模型验证

将实验和仿真结果进行对比以验证仿真模型的有效性。考虑到温盐双分层环境实验设置的难度，本文用均匀淡水环境以及自然温度分层（即只存在温度分层）进行试验和仿真，均设置模型航速为 0.1m/s，射流速度为 0.3m/s。图 3 所示为 t=60s 实验测得的尾流红外图像如图 3(a)所示和实验-数值仿真数据对比（依据图 2（b）中自由液面特征标识线），如图 3(b)所示。实验测得的直线 AB 上最大温差为 0.38K，而仿真模拟得到的最大温差为 0.31K，偏差为 0.07K，相对误差为 18.4%。从定性和定量两个角度可知，实验和仿真结果一致性良好，说明本文所建仿真模型计算结果可靠。

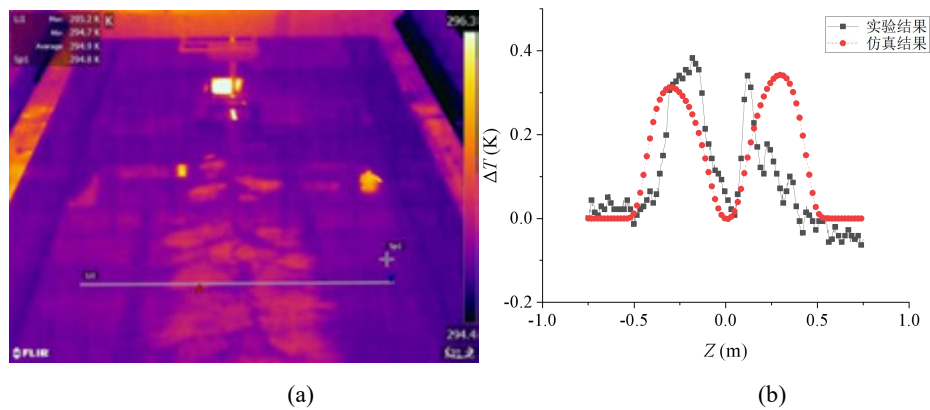


图3 $v=0.1\text{m/s}$, $t=60\text{s}$ 时航行体尾流温度分布: (a)红外图像; (b)实验-仿真数据对比

Fig.3 Temperature diagram of underwater vehicle wake when $V=0.1\text{m/s}$, $t=90\text{s}$:

(a) Infrared image; (b) Comparison of experimental and simulation data

2.2 “固定盐度分层+不同正温度分层”对尾流热特征的影响规律

本研究案例采用表1中工况1-3所设置的温盐分层条件进行仿真。图4所示为 $t=60\text{s}$ 时正温度分层环境下的上表面温度云图。由图可知，正温度分层环境下，三个仿真算例的自由液面均出现“冷”尾流，即尾流温度低于表面背景温度。图5所示分别为工况1-3中，直线AB与CD上的温度分布。由图可知，在相同盐度分层环境下，尾流区域内最大温差随温度分层梯度增大而增大。

出现此物理现象，主要是因为温度分层梯度增大时，航行体附近水体温度更小。在相同动量扰动下，会将不同“低温”水通过涡扩散和湍流对流的形式作用至表面，形成“冷”尾流；温度梯度越大，则尾流“冷”特征越强。在本案例中，热射流和运动尾迹对尾流自由液面温度分布的影响是相反的，但从仿真结果看，运动尾迹的作用效果强于热射流。

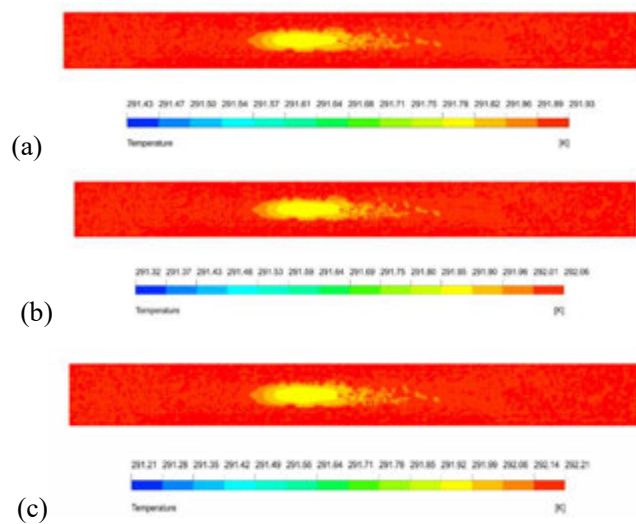


图4 不同正温度分层环境下的自由表面温度分布: (a) 0.5K; (b) 0.75K; (c) 1.0K

Fig.4 Temperature of free surface in different positive temperature stratification: (a) 0.5K; (b) 0.75K; (c) 1.0K

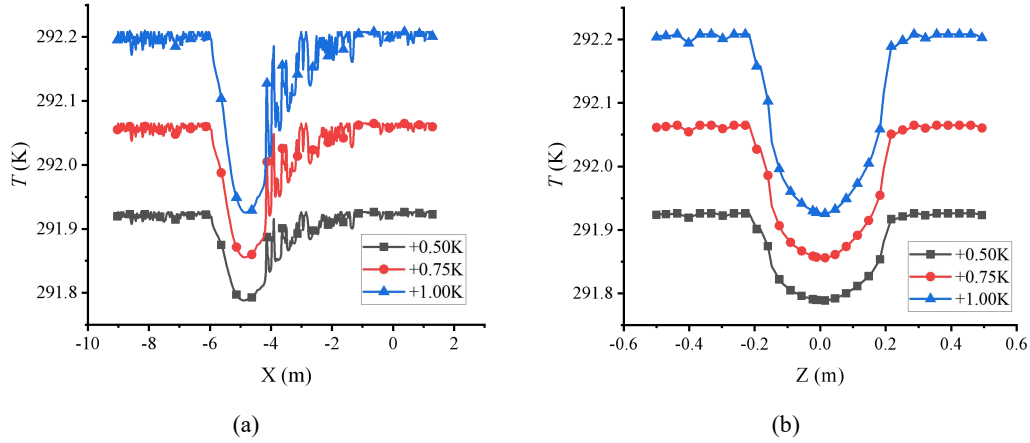


图 5 直线 AB 与 CD 处温度特征: (a) Line AB; (b) Line CD

Fig.5 Temperature characteristics on line AB and CD: (a) Line AB; (b) Line CD

2.3 “固定盐度分层-不同负温度分层”对尾流热特征的影响规律

本研究案例采用表 1 中工况 4-6 所设置的温盐分层条件进行仿真。图 6 所示为 $t=60s$ 时负温度分层环境下的自由表面温度云图。三个运行工况盐度分层均为 34‰-38‰，温度分层跨度分别为 -0.5K、-0.75K、-1.0K，即较深处水温较高，上层水温相对较低。由图可知，负温度分层环境下，三个仿真案例自由液面均出现“热”尾流，即尾流温度高于自由液面背景温度。

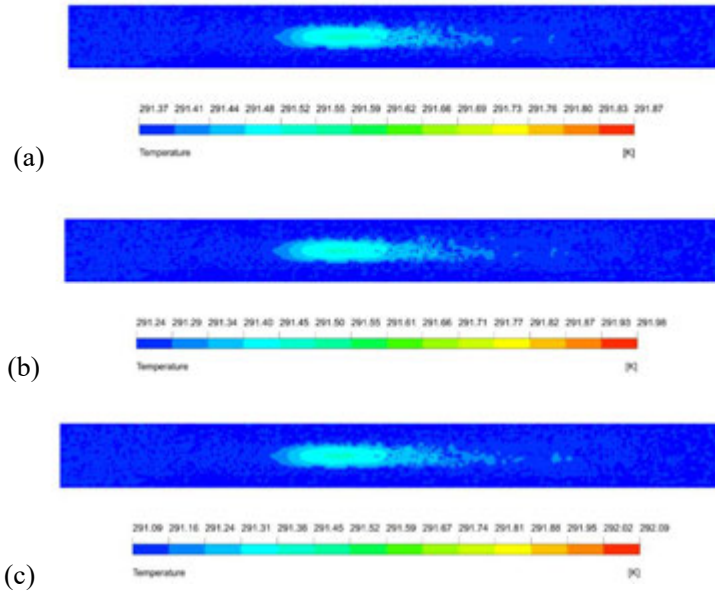


图 6 不同负温度分层环境下自由表面温度分布: (a) -0.5K; (b) -0.75K; (c) -1.0K

Fig.6 Temperature distribution of free surface in different negative temperature stratification: (a) -0.5K; (b) -0.75K; (c) -1.0K

自由液面 AB 和 CD 线温度分布绘于图 7。由图可知，与正温度分层情况类似，在相同盐度分层环境下，尾流区域最大温差随温度分层梯度增大而增大。运动尾迹与热射流都能够对“热”尾流的产生起到正向作用，但由于射流的设置强度在三个案例中并没有变化，因此我们可以认为，运动诱导尾迹依然是主导“热”尾流产生的主要原因。

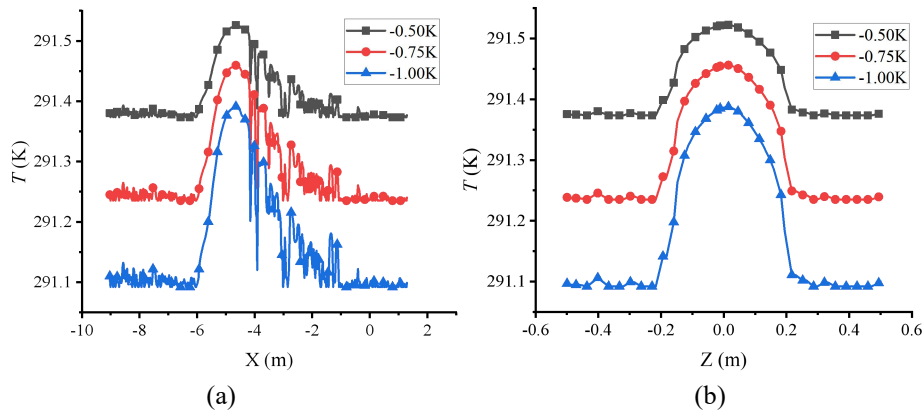


图 7 直线 AB 与 CD 处温度特征: (a)直线 AB; (b)直线 CD

Fig.7 Temperature characteristics on line AB and CD: (a) Line AB; (b) Line CD

2.4 “不同盐度分层-固定温度分层”对尾流热特征的影响规律

本研究案例采用表 1 中工况 7-9 所设置的温盐分层条件进行仿真。图 8 所示为 $t=60s$ 航行体尾流自由液面温度云图。三种工况下的温度分层均为 $+0.75K$ ，盐度分层分别为 $34\text{‰}-36\text{‰}$ 、 $34\text{‰}-38\text{‰}$ 以及 $34\text{‰}-40\text{‰}$ 。可以发现，在此类分层环境下，自由液面均出现“冷”尾流。

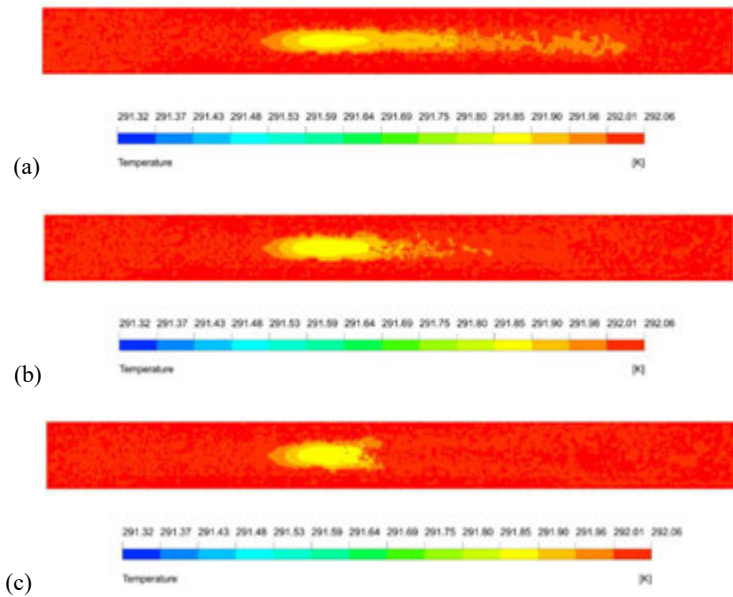


图 8 不同盐度分层时航行体尾流自由液面云图:(a) $34\text{‰}-36\text{‰}$;(b) $34\text{‰}-38\text{‰}$;(c) $34\text{‰}-40\text{‰}$

Fig.8 Temperature cloud of free surface in different salinity stratification environment:(a) $34\text{‰}-36\text{‰}$;(b) $34\text{‰}-38\text{‰}$;(c) $34\text{‰}-40\text{‰}$

选取直线 AB 与 CD 进行定量分析,如图 9 所示。温度分层相同而盐度分层不同的环境下,三个仿真工况尾流区域的最大温差随盐度梯度的增大而呈现增大趋势,但差异性较小,甚至可以忽略,由此说明盐度分层不是决定尾流热特征强度的主要变量。此外,由图 8 和图 9 还可得出,在不同的盐度分层环境下,尾流区域长度不同,其长度随盐度分层的增大而减小。

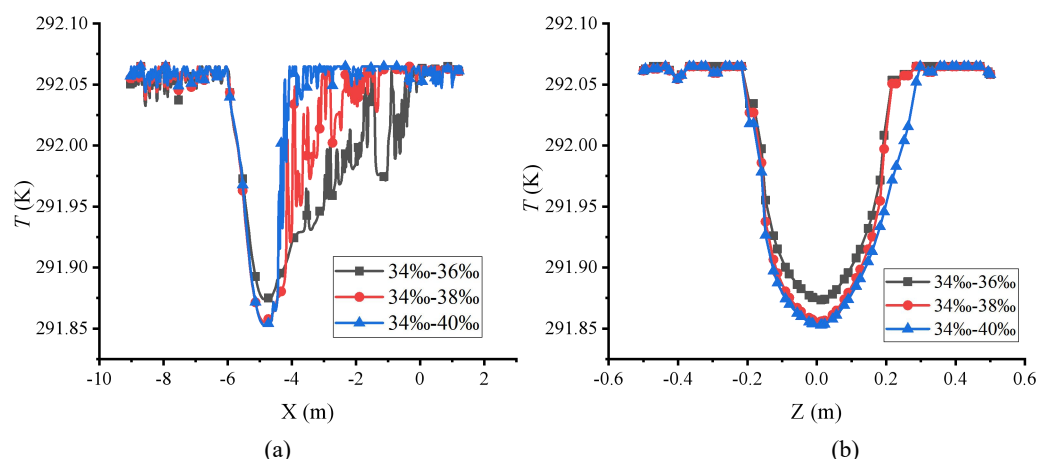


图9 直线 AB 与 CD 处温度特征：(a) 直线 AB；(b) 直线 CD

Fig.9 Temperature characteristics on line AB and CD: (a) Line AB; (b) Line CD

结合尾流速度矢量分布可对该物理现象进行解释。如图 10 所示，当盐度分层增大时，下层海水具有更大的盐度导致密度相对更大，这使得部分下层高密度流体向上运动过程受到浮力抑制，从而缩短了尾流区域的长度。

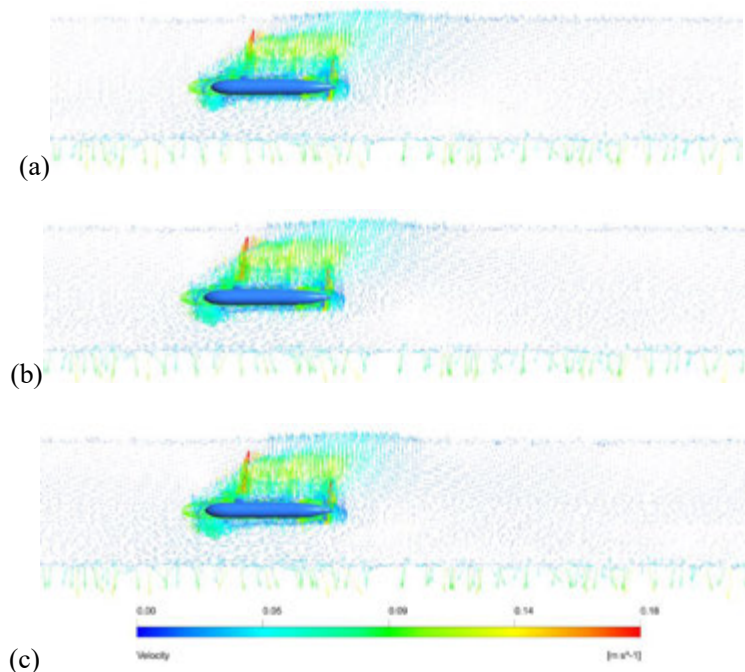


图 10 不同盐度分层时的中性面速度矢量：(a) 34‰-36‰;(b) 34‰-38‰;(c) 34‰-40‰

Fig.10 Velocity vector diagram of neutral plane in different salinity stratification: (a) 34‰-36‰;(b) 34‰-38‰;(c) 34‰-40‰

3 结论

本文建立了温盐双分层环境下的航行体运动尾迹与浮力射流耦合效应仿真模型，对比分析了不同温盐分层对尾流热特征的影响规律，并通过实验验证了模型的可靠性，获得如下结论：

(1) 在“稳定正盐度——变化正/负温度”分层环境下，尾流在自由液面分别呈现“冷”、“热”特征，且该特征随着温度梯度的增大而增强；在“稳定正温度——变化正盐度”分层环境下，尾流在自由液面呈现“冷”特征，特征强度随盐度梯度成弱的正相关性。

(2) 整体而言, 在本文所研究的边界和初始条件下, 温度分层是决定自由液面热特征的主要因素, 盐度分层为次要因素; 运动尾迹对尾流热特征的影响强于浮力射流。

(3) 后续研究中, 将重点进行分层特征对尾流影响规律的标度分析, 并进行尺度推算; 同时, 自由液面热边界层对尾流特征的影响规律是另一关键点。

参考文献

- [1] Zachary E M, Christopher J M, Radko T, et al. On the structure and dynamics of stratified wakes generated by submerged propagating objects[J]. Journal Of Operational Oceanography, 2017, 10(2):191-204.
- [2] 王平, 杜永成, 柳文林, 等. 基于动网格与来流法的潜艇热尾流浮升扩散规律对比研究[J]. 工程热物理学报, 2020, 41(10): 2589-2595.
- [3] 王保霖, 杜永成, 张泽华, 等. 螺旋桨对潜艇热尾流浮升规律影响的数值模拟[J]. 哈尔滨工程大学学报. 2022,43(05):673-680.
- [4] Lin J T, Pao Y H. Wakes in stratified fluids[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 1979, 11:317-338.
- [5] Riley J, Lelong M P. Fluid Motions in the Presence of Strong Stable Stratification[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2000, 32: 613-657.
- [6] Spedding G R. Wake signature detection[J]. Annual Review of Fluid Mechanics, 2014, 46: 273-302.
- [7] Spedding G R, Browand FK, Fincham AM, et al. Turbulence, similarity scaling and vortex geometry in the wake of a towed sphere in a stably stratified fluid[J]. Journal of Fluid Mechanics, 1996, 314:55-103.
- [8] Voropayev S I, Afanasyev YD. Vortex Structures in a Stratified Fluid: Order from Chaos (Applied Mathematics) [M]. London: Chapman & Hall, 1994.
- [9] Voropayev S I, McEachern GB, Fernando HJS, et al. Large vortex structures behind a maneuvering body in stratified fluids[J]. Physics of Fluids, 1999,11: 1682-1684.
- [10] Radko T, David L. The age of a wake[J]. Physics of Fluids, 2019, 31(7): 076601.
- [11] Voropayev S I, Afanasyev YD. Vortex Structures in a Stratified Fluid: Order from Chaos (Applied Mathematics) [M]. London: Chapman & Hall, 1994.
- [12] Voropayev S I, McEachern GB, Fernando HJS, et al. Large vortex structures behind a maneuvering body in stratified fluids[J]. Physics of Fluids, 1999,11: 1682-1684.
- [13] Dommermuth D, rottman J, Innis G, et al. Numerical simulation of the wake of a towed sphere in a weakly stratified fluid[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2002, 473: 83-101.
- [14] Troitskaya Y, Druzhinin O, Sergeev D, et al. A theoretical model of a wake of a body towed in a stratified fluid at large Reynolds and Froude numbers[J]. Nonlinear Processes in Geophysics, 2006,13:247-253.
- [15] Redford J, Lund T, Coleman G, et al. A numerical study of a weakly stratified turbulent wake[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2015, 776: 568-609.
- [16] Pasquetti R. Temporal/spatial simulation of the stratified far wake of a sphere[J]. Computers & Fluids, 2011, 40:179-187.
- [17] Sergey A S, Voropayev S I, Harindra J S, et al. Wake instability and dipole formation in stratified fluids[C]. The Fourth International Symposium on Computational Wind Engineering(CWE2006), Yokohama, 2006.
- [18] Meunier P, Spedding G R. Stratified Propelled Wakes[J]. Journal of Fluid Mechanics, 2006, 552: 229-256.
- [19] 杜永成, 骆飞洋, 帅长庚, 等. 温盐分层环境中航行体运动尾迹与浮力射流耦合效应实验研究[C]. 武汉: 中国工程热物理学会传热传质学术会议, 2022.
- [20] Spalart P R. Comments on the feasibility of LES for wings, and on a hybrid RANS/LES approach[C]. Proceedings of first AFOSR international conference on DNS/LES, Greyden Press, 1997.
- [21] Gebhart B, Mollendorf J. C. A new density relation for pure and saline water[J]. Deep Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography, 1977, 24(9):831-848.

基于 ISSA-ELM 模型的温室环境参数 预测研究

王瑶, 张孟航, 王伟, 王进*
(河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401)
(Tel: 022-60435781, Email: wjwcn00@163.com)

摘要: 温室环境系统具有非线性、多变量和强耦合的特点, 传统的温室模型难以预测其真实环境。本文采用极限学习机、BP 神经网络和支持向量机三种模型对温室温度、湿度和光照强度进行预测分析, 结果显示极限学习机模型预测值与温室环境实时参数最为相近。为进一步提高温室环境参数的预测精度, 本文采用改进的麻雀搜索算法对极限学习机模型进行优化, 预测的环境参数与天津某温室实测数据吻合较好, 证实了所提出预测模型用于温室环境调控的可行性。

关键词: 环境参数; 预测模型; 极限学习机; 麻雀搜索算法

0 前言

温室环境系统具有非线性、多变量和强耦合的特点, 因而对温室控制是一个巨大的挑战^[1]。有效的建模方法既提高了温室系统的控制性能和效率, 又有利于温室系统的设计。可靠的温室气候模型能够提前预测极端环境, 对减少作物病害、提高作物产量具有积极意义。因此, 科学界对温室气候建模和优化进行了广泛的研究。

Zhang 等人^[2]提出了一种基于温度-波相互作用理论构建中国日光温室热环境波动模型的方法。该波动模型准确地描述了温室热环境与温室内部组分和外部环境之间的相互作用, 具有良好的模拟效果。Baglivo 等人^[3]同时考虑了多种热现象, 采用 TRNSYS 17 软件对日光温室的热模型和动态模拟结果进行了分析。该研究还考虑了影响温室热行为的不同因素, 包括植物呼吸作用、土壤的热交换以及照明条件。为了获得更精确的温室气候模型, 除了数学模型, 研究人员还基于计算流体力学 (Computational Fluid Dynamics, CFD) 模型进行研究。结果表明, 温室模型预测误差全部控制在了 3.8% 以下, 验证了模型的可靠性。Santolini 等人^[4]对温室的驱动通风进行了计算流体力学研究。基于遮阳网的渗透性和空气阻率, 研究人员探讨了温室遮阳网对室内气流分布的影响。结果发现遮阳网虽然降低了温室内的风速, 但使温室内气流分布更加均匀。Saberian 和 Sajadiye^[5]研究了温室热负荷和温度场在热辐射和自然对流影响下的动态变化特性。结果表明, CFD 方法能够在数小时内有效预测太阳热负荷和内部温度。Zhang 等人^[6]通过使用 CFD 方法评估中国日光温室冬夜的温度分布。结果表明, 北墙厚度为 480 mm 时, 节能效果显著。

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 52176067); 河北省自然科学基金(批准号: E2021202163)。

随着人工智能技术的发展,设备的计算性能和数据生成能力得到进一步的提高^[5],温室机器学习模型在温室建模中的应用越来越广泛。为了更好地模拟复杂温室系统,Guo 等人^[7]从多方面阐述了改进温室模型的方法。结果表明,动态神经网络技术作为建立温室模型最常用的方法有效提高了模型预测精度。He 和 Ma^[8]考虑了影响温室内部湿度的主要因素,并将其作为反向传播(Back Propagation, BP)神经网络模型的输入,并对主成分分析与逐步回归模型进行比较。结果表明,基于主成分分析的 BP 神经网络明显优于逐步回归模型,两者均方根误差相差 2.8692。Yu 等人^[9]采用最小二乘支持向量机模型预测温室温度,并采用改进的粒子群算法优化模型。结果表明,该模型对最高和最低温度的预测比标准支持向量机和 BP 神经网络的预测更为准确。Yang 和 Zhao^[10]将最小二乘支持向量机模型应用于温室自然通风的风向预报。结果表明,预测精度优于人工神经网络模型。Ding 等人^[11]提出一种三层前馈-反向传播神经网络模型,对铁皮石斛的人工生长环境进行了预测,该算法不仅缩短了网络训练时间,且提高了收敛效率和网络稳定性,预测平均相对误差在 5% 以内。Moon 等人^[12]利用二维卷积神经网络建立室内温度、室外温度、室内相对湿度、室内二氧化碳浓度和辐射之间的关系来预测温室温度环境。结果表明,在有部分数据缺失的情况下,该方法准确度依然可以保持较高水平。

本文在考虑室外温度、湿度和太阳辐射的情况下,分析温室内环境温度、湿度和光照强度的季节响应特性,确定温室环境因子的协同影响规律并最终建立温室环境参数的预测模型。本研究采用极限学习机、BP 神经网络和支持向量机三种方法建立预测模型,基于评价指标参数确立最优预测模型并利用改进的麻雀搜索算法对其进行优化,最终以天津某 Venlo 型玻璃温室的实测环境参数为验证标准,证实了麻雀搜索算法改进的极限学习机模型应用于温室环境预测及调控方面的可行性。

1 理论与方法

温室环境因子变化特征是温室作物生长的重要影响因素,能够提前预测温室环境并做出规划,为作物提供精准的调控,就需要选择合适的预测模型。本章选取了三种结构差别的预测方法,分别为 ELM、BP 和 SVM,并对 ELM 模型进行算法优化。

1.1 三种预测方法原理

极限学习机(ELM)具有学习速度快和泛化能力好的特点。ELM 算法的权值阈值无需更新,随机或人为设定即可。典型的单隐层前馈神经网络结构如图 1 所示。

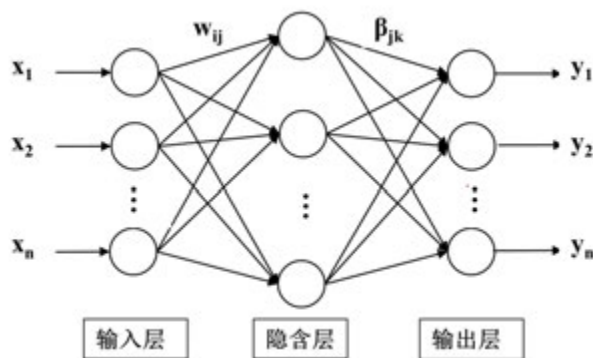


图 1 单隐层前馈神经网络结构

BP神经网络的核心是通过反向传递误差,不断调整网络参数来实现输入输出之间的映射关系。支持向量机(SVM)模型的性能与其模型参数中惩罚因子 c 、核宽度 g 和不敏感参数的选择密切相关。为了找到最佳惩罚因子 c 和核宽度 g ,采用网格搜索算法进行交叉验证确定 c 和 g 的值。

1.2 改进的麻雀搜索算法 (Improved Sparrow Search Algorithm, ISSA)

由于标准麻雀搜索算法采用了相同的位置更新公式,使得种群个体在迭代过程中逐渐聚集,容易陷入局部最优,且难以获得较大的搜索速度^[13]。为使种群中的每个个体能够根据种群特征进行最适合的搜索捕食,实现种群的多样性,对麻雀搜索算法进行了改进,提高了算法的准确性。

针对搜索者和跟随者两类个体位置的优劣差异,引入正弦搜索策略。正弦搜索策略改进权重公式如下:

$$w = w_{\min} + (w_{\max} - w_{\min}) \cdot \left(\sin \left(\left(\frac{f_i^t - f_{best}^t}{f_{worst}^t - f_{best}^t} + 1 \right) \cdot \frac{\pi}{2} + \pi \right) + 1 \right) \quad (1)$$

其中 w_{\min} 、 w_{\max} 为权重变化范围的最小值和最大值; f_i^t 为第 t 次迭代种群中第 i 只麻雀的适应度值; f_{best} 为种群在 t 次迭代中的最优适应度值, f_{worst} 为种群在 t 次迭代中的最差适应度值。

个体更新公式描述如下:

$$X_{i,j}^{t+1} = \begin{cases} X_{i,j}^t \cdot \exp \left(-\frac{1}{a \cdot it} \right) & \text{if } R_2 < ST \\ X_p^t + w \cdot Q \cdot L & \text{if } R_2 \geq ST \end{cases} \quad (2)$$

$$X_{i,j}^{t+1} = \begin{cases} Q \cdot \exp \left(\frac{x_{worst}^t - x_{i,j}^t}{i^2} \right) & \text{if } i > n/2 \\ X_p^{t+1} + w \cdot |X_{i,j}^t - X_p^{t+1}| \cdot A^+ \cdot L & \text{if } i \leq n/2 \end{cases} \quad (3)$$

$$X_{i,j}^{t+1} = \begin{cases} X_{best}^t + w \cdot \beta \cdot |X_{i,j}^t - X_{best}^t| & \text{if } f_i > f_g \\ X_{i,j}^t + w \cdot K \cdot \frac{|X_{i,j}^t - X_{best}^t|}{(f_i > f_w) + \varepsilon} & \text{if } f_i = f_g \end{cases} \quad (4)$$

其中 t 为当前迭代次数; X_{ij}^t 为第 i 个麻雀个体在第 j 维上的个体位置信息, $j = 1, 2, \dots, d$; $a \in (0, 1]$ 为随机数; Q 是一个正态分布的随机数; L 为 $1 \times d$ 维的每个元素为 1; R_2 ($R_2 \in [0, 1]$) 和 ST ($ST \in [0.5, 1.0]$) 分别表示报警信号值和预设的安全阈值^[14]。

多样性变异处理借助生物学中聚集度概念。引入了种群聚集度指标 A 来解决算法在迭代过程中极易造成的种群多样性降低并陷入局部最优问题。

$$A = \frac{\varepsilon - \bar{x}}{\bar{x}} \quad (5)$$

其中 ε 表示麻雀种群的适合度方差; \bar{x} 表示麻雀种群适应度的均值。

为了避免聚集状态在迭代的初期出现,采用柯西变异来处理种群^[14]。对全局最优解的改进表示如下:

$$X = X_{best} + X_{best} \cdot \text{Cauchy}(0, 0.5) \quad (6)$$

其中 Cauchy 是一个柯西随机数,取值范围为 0~0.5。

1.3 ISSA-ELM 算法实现

温室环境参数 ELM 预测模型构建需要对两个关键参数进行优化。本文选择了麻雀搜索算法对 ELM 预测模型进行优化。引入了正弦搜索策略来调整个体权重,并利用多样性变异处理来防止算法迭代过程中陷入局部最优。本文提出了一种改进的麻雀搜索算法用于优化选择 ELM 模型中两个参数组合 (w 和 b),使得 ELM 模型预测值与实际值之间误差最小。

ISSA-ELM 参数优化的具体过程如下:

- 对样本数据进行预处理,算法中参数进行初始化并设置麻雀种群初始化参数;
- 将模型理想输出值与实际输出值的均方误差作为模型的适应度函数,通过计算种群适应度值并进行排序,定义适应度值高的成为麻雀种群的探索者;
- 计算并统计探索者、追随者和守卫者数量,根据公式 (2)~(4) 更新个体位置,并更新适应度值;
- 当满足最大迭代次数或达到设定精度时停止迭代,输出此时的 w 和 b 的值;
- 将 ISSA 优化得到的 w 和 b 作为最优输入层权值和隐含层阈值赋予 ELM 模型中,重新进行温室环境参数预测。

ISSA-ELM 预测模型构建流程如图 2 所示。

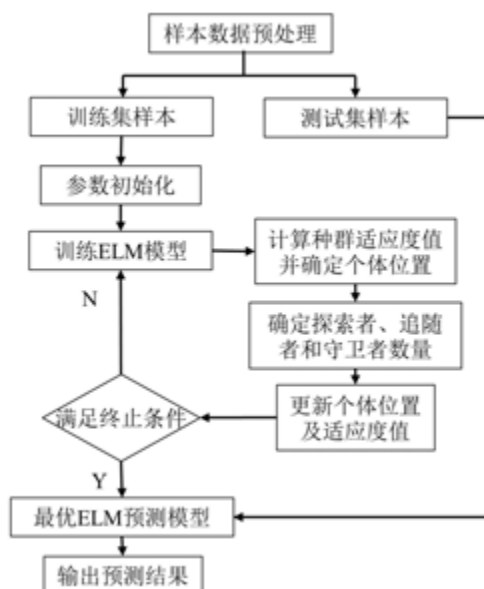


图 2 ISSA-ELM 预测模型流程图

为了验证 ISSA-ELM 模型的预测性能, 本文将 ELM 模型以及 SSA-ELM 模型进行对比。表 1 和表 2 分别给出了 SSA-ELM 模型和 ISSA-ELM 模型优化算法的初始化参数。通过对两种模型的比较, 验证 ISSA-ELM 模型的可靠性。

表 1 SSA 初始化参数

参数	值	参数	值
种群规模(n)	20	发现者比例(PD)	0.7
进化次数(iter _{max})	50	警戒者比例(SD)	0.2
预警值(ST)	0.6	—	—

表 2 ISSA 初始化参数

参数	值	参数	值
种群规模(n)	20	预警值(ST)	0.6
进化次数(iter _{max})	50	发现者比例(PD)	0.7
优化变量维度(dim)	2	警戒者比例(SD)	0.2
权重最大值(w _{max})	3	权重最小值(w _{min})	1

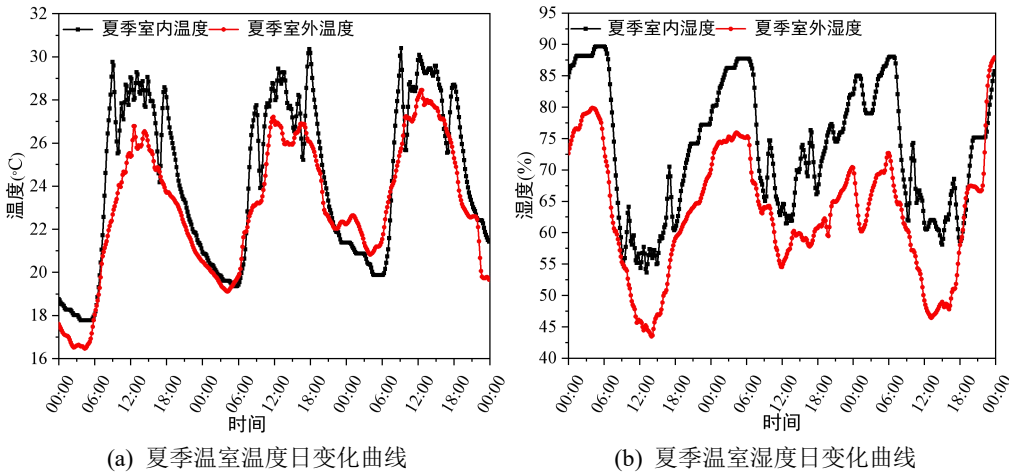
2 讨论

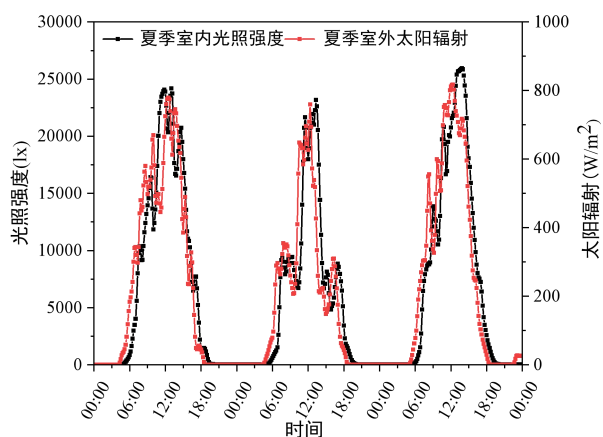
本章主要分析温室环境因子之间的相互关系, 判断环境响应参数。构建了预测模型并根据多重评价指标确定了温室环境因子的最佳预测模型。通过研究改进的麻雀搜索算法, 进行寻找预测效果最佳时所对应的各环境因子值。

2.1 温室环境参数相关性分析

本研究以天津某 venlo 型玻璃温室为研究对象, 经过数据处理后共记录统计了夏季 5259 组数据来作为本实验的研究数据。并根据测定的温室数据对温室夏季环境变化规律做出分析。

在夏季晴朗季节中随机抽取三天的数据, 绘制了环境因子日变化曲线图, 结果如图 3 所示。夏季室内温度、湿度、光照强度的变化规律与室外温度、湿度、太阳辐射的变化规律相同, 说明室内环境因子受室外气象条件的影响很大。





(c) 夏季温室光照强度日变化曲线

图 3 夏季温室室内温度、湿度和光照强度日变化曲线

为了进一步分析温室内外环境因子的特点，本文进行了温室内外环境因素的相关性分析，结果如图 4 所示。温室温度与温室湿度、光照强度、室外温度和室外太阳辐射呈强相关，与室外湿度呈中等相关。温室湿度与室外湿度的相关性系数为 0.82，相关性较强。温室湿度与温室光照强度和室外温度的相关性系数分别为-0.65 和-0.47。温室光照强度与室外太阳辐射的相关性系数为 0.89。最后，选取相关性系数大于等于 0.6 的环境因子作为预测模型的输入参数，即选定温室温度预测模型的输入参数为温室湿度、光照强度、室外温度和太阳辐射，温室湿度预测模型的输入参数为温室温度、光照强度、室外湿度和太阳辐射；温室光照强度预测模型的输入参数为温室温度、温室湿度、室外风速和太阳辐射。

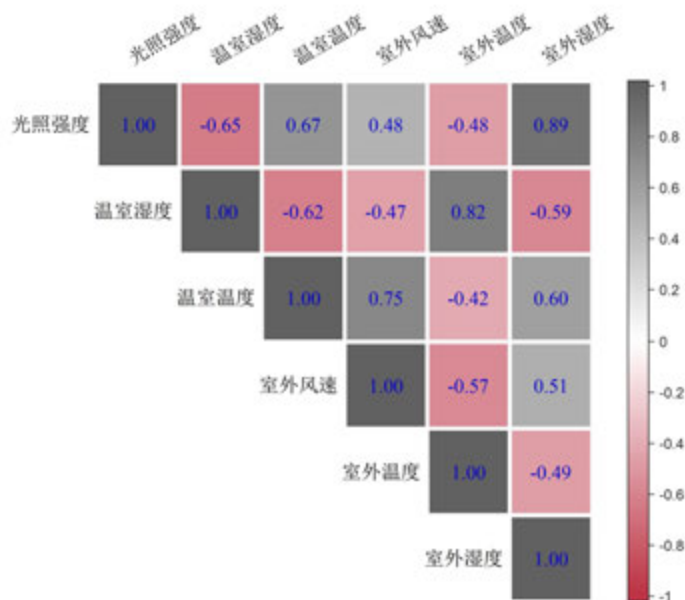


图 4 温室环境参数相关图

2.2 温室环境参数预测方法结果对比

本文通过相关性分析确定了温室环境预测模型的输入参数。然后，构建 ELM、BP 和 SVM 三种模型对温室环境进行预测。采用图 5~图 7 所示的平均绝对误差（MAE）、均方根误差（RMSE）和平均绝对百分比误差（MAPE）三种函数作为模型效果评价指标。三种模型预测评价指标均是数值越小，预测误差越小，预测模型精度越高。

图 5 为温室温度预测模型评价结果。如图 5 所示，ELM、BP 和 SVM 模型预测的 MAPE 值分别为 13.5%、14.8%和 15.0%。ELM 方法得到的 MAE 和 RMSE 值分别为 2.49 和 3.36，而 BP 和 SVM 方法得到的 MAE 和 RMSE 均大于该值。

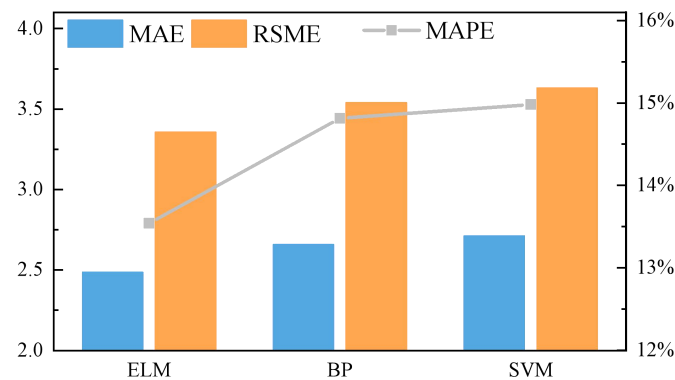


图 5 温室温度预测模型评价结果

图 6 为温室湿度预测各模型的评价指标。ELM 模型得到的 MAE、RMSE 和 MAPE 值均小于 BP 和 SVM 模型。对于 MAEs 值，ELM 比 BP 和 SVM 模型至少降低了 40.5%。ELM 模型的 RMSE 值为 4.7，比 BP 和 SVM 模型分别低 18.5%和 17.1%。ELM、BP 和 SVM 模型的 MAPE 值分别为 6.45%、11.77%和 11.41%。

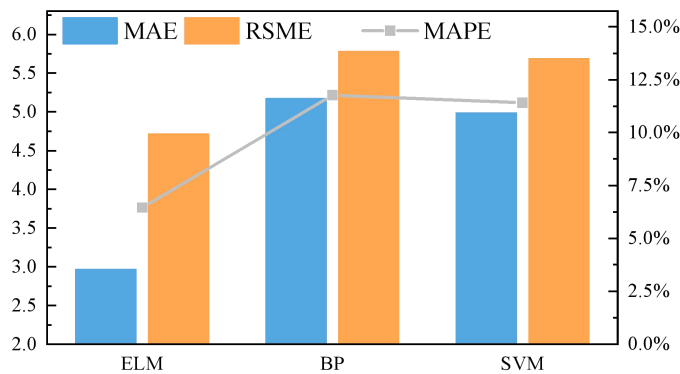


图 6 温室湿度预测模型评价结果

在图 7 中,ELM 模型得到的 MAE 和 RMSE 值分别为 340 和 542.45,低于 BP 和 SVM 模型。对于 MAPEs, ELM 模型比 BP 和 SVM 模型至少降低了 46.7%。综上，ELM 模型的 MAE、RMSE 和 MAPE 值都是最小的。评价结果表明，ELM 模型的预测值与实际值最为接近。因此，最终选择 ELM 模型对温室环境参数进行预测。

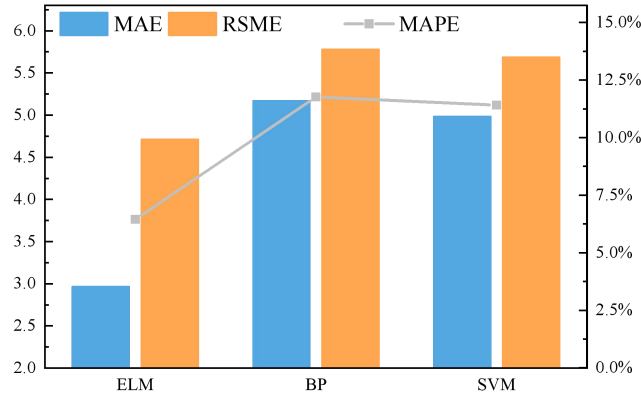


图 7 温室光照强度预测模型评价结果

2.3 仿真结果与分析

为了进一步提高模型的精度，本文采用改进的麻雀搜索算法对温室环境参数预测模型进行优化。将麻雀搜索算法改进前后的优化模型进行对比，检验 ISSA 模型对 ELM 模型的预测性能。结果如图 8 所示，从预测结果来看，ISSA-ELM 模型比 SSA-ELM 模型的预测结果更符合实测值的趋势。特别是在极端值附近，可以明显看出 ISSA-ELM 的预测值更接近真实值。

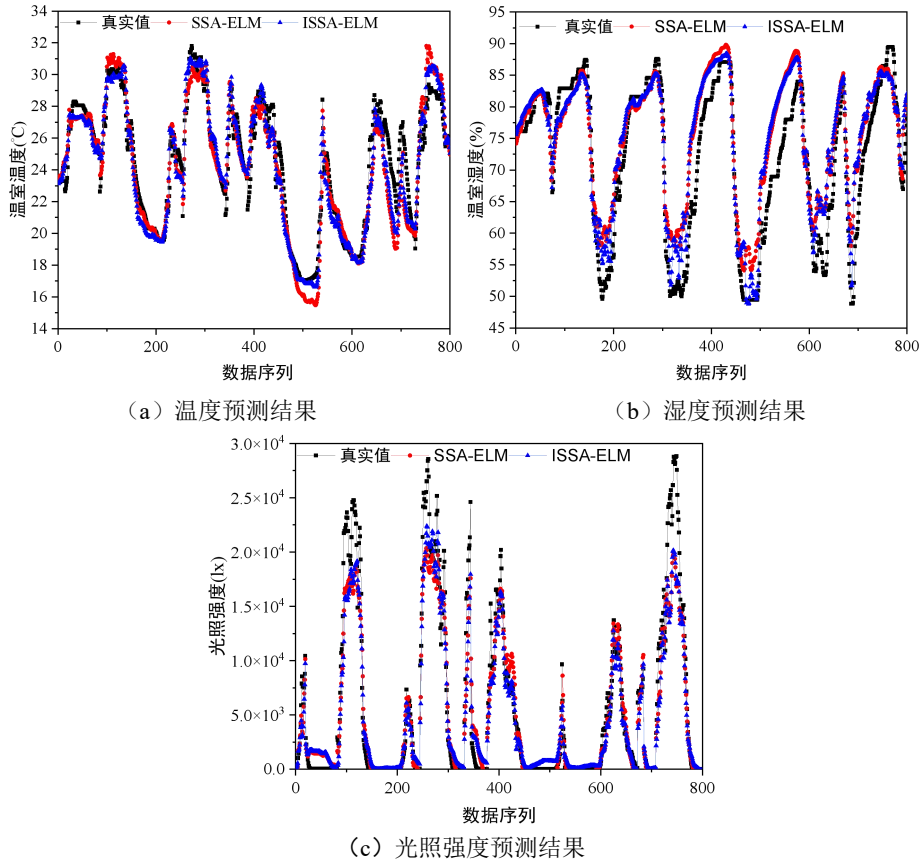


图 8 温室温度、湿度、光照强度预测结果比较

表 3 给出了预测模型的评价结果。基于 ISSA-ELM 模型对温室温度、温室湿度和光照强度预测，整体优秀，性能稳健。本文采用 ISSA-ELM 方法得到的 R^2 值分别为 0.92、0.87 和 0.90。由于数据组内的各因素本身差异较大，预测结果受到很大影响，而利用改进后的麻雀搜索算法对 ELM 模型优化后，预测模型能够较好地适应温室环境因子的变化，因此 ISSA-ELM 模型对温室环境因子的预测是有效的，为之后的温室环境调控决策优化环境因子调控目标，提供了可靠的寻优适应度函数。

表 3 预测模型评价指标结果

评价指标	温室温度		温室湿度		光照强度	
	SSA-ELM	ISSA-ELM	SSA-ELM	ISSA-ELM	SSA-ELM	ISSA-ELM
MAE	1.031	1.006	4.29	3.88	1.88E3	1.71E3
MAPE	4.16%	4.13%	6.5%	5.75%	7.33	3.80
MSE	1.962	1.59	28.50	25.51	9.61E6	9.24E6
RMSE	1.40	1.261	5.34	5.05	3.12E3	3.04E3
R^2	0.89	0.917	0.831	0.874	0.887	0.901

3 结 论

本文通过分析夏季温室环境变化特点，采用机器学习方法确立可应用于温室环境的精准预测模型。以天津市某 Venlo 型玻璃温室环境参数为参考对象对所提出的预测模型进行修正和优化，最终确定极限学习机方法用于温室环境预测模型建立的适用性以及麻雀搜索算法对于提高预测精度的可行性，主要研究成果如下：

- (1) 极限学习机、BP 神经网络和支持向量机三种方法均可用于温室环境预测模型的建立，极限学习机方法的适用性更强，其预测值与实际值最为接近。
- (2) 本文通过方法选取及算法优化建立了温室环境因子响应的精准预测模型。基于极限学习机方法所建立的预测模型经过麻雀搜索算法改进后，温室温度、湿度和光照强度参数的决定系数 R^2 分别达到 0.92、0.87 和 0.90。

参考文献

- [1] Meryem El Alaoui, Laila Ouazzani Chahidi, Mohamed Rougui, et al. Evaluation of CFD and Machine Learning Methods on Predicting Greenhouse Microclimate Parameters with the Assessment of Seasonality Impact on Machine Learning Performance. Scientific African, 2023, 19: e01578
- [2] Yong Zhang, Lianghe Xu, Xiaohong Zhu, et al. Thermal Environment Model Construction of Chinese Solar Greenhouse Based on Temperature-wave Interaction Theory. Energy and Buildings, 2023, 279: 112648
- [3] Cristina Baglivo, Domenico Mazzeo, Simone Panico, et al. Data from a Dynamic Simulation in a Free-floating and Continuous Regime of a Solar Greenhouse Modelled in TRNSYS 17 Considering Simultaneously Different Thermal Phenomena. Data Brief, 2020, 33: 106339

- [4] Enrica Santolini, Beatrice Pulvirenti, Stefano Benni, et al. Numerical Study of Wind-driven Natural Ventilation in a Greenhouse with Screens. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2018, 149: 41--53
- [5] Ayad Saberian, Seyed Majid Sajadiye. The Effect of Dynamic Solar Heat Load on the Greenhouse Microclimate Using CFD Simulation. *Renewable Energy*, 2019, 138: 722--737
- [6] Xin Zhang, Hongli Wang, Zhirong Zou, et al. CFD and Weighted Entropy Based Simulation and Optimisation of Chinese Solar Greenhouse Temperature Distribution. *Biosystems Engineering*, 2016, 142: 12--26
- [7] Yu Guo, Huajian Zhao, Shanhong Zhang, et al. Modeling and Optimization of Environment in Agricultural Greenhouses for Improving Cleaner and Sustainable Crop Production. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 285: 124843
- [8] Fen He, Chengwei Ma. Modeling Greenhouse Air Humidity by Means of Artificial Neural Network and Principal Component Analysis. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2010, 71: 19--23
- [9] Huihui Yu, Yingyi Chen, Shahbaz Gul Hassan, et al. Prediction of the Temperature in a Chinese Solar Greenhouse Based on LSSVM Optimized by Improved PSO. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2016, 122: 94--102
- [10] Yubing Yang, Yun Zhao. Prevailing Wind Direction Forecasting for Natural Ventilation Djustment in Greenhouses Based on LE-SVM. *Energy Procedia*, 2012, 16: 252--258
- [11] Jinting Ding, Hangyao Tu, Zelin Zang, et al. Precise Control and Prediction of the Greenhouse Growth Environment of *Dendrobium Candidum*. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2018, 151: 453--459
- [12] Taewon Moon, Joon Woo Lee, Jung Eek Son. Accurate Imputation of Greenhouse Environment Data for Data Integrity Utilizing Two-dimensional Convolutional Neural Networks. *Sensors*, 2021, 21: 2187--2199
- [13] Bin Li, Honglei Wang. Multi-objective Sparrow Search Algorithm: A Novel Algorithm for Solving Complex Multi-objective Optimisation Problems. *Expert Systems with Applications*, 2022, 210: 118414
- [14] Farhat Mahmood, Rajesh Govindan, Amine Bermak, et al. Energy Utilization Assessment of a Semi-closed Greenhouse Using Data-driven Model Predictive Control. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 324: 129172

等离子体子弹动力学特性的数值模拟

郭碧莹, 史经毓, 孙贤聘, 李增耀*

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 西安, 710049)

(Tel: 029-82665446, Email: lizengy@mail.xjtu.edu.cn)

摘要: 大气压冷等离子体射流由等离子体子弹快速运动形成, 能将放电过程中产生高能活性粒子输运至工作区域。本文建立了针-板电极大气压氦气冷等离子体射流二维轴对称流体模型, 数值模拟了等离子体子弹的空间结构和传输特征, 发现等离子体子弹的快速运动实际是射流头部电离区域的移动形成, 基态电离反应在放电中占据主导地位。

关键词: 大气压冷等离子体射流; 等离子体子弹; 流体模型; 动力学特性; 数值模拟

0 前言

大气压冷等离子体射流能够在放电间隙中产生大量活性粒子, 如高能电子、正负离子、高能光子、各类激发态与亚稳态粒子等, 能够很好地将气体放电区域与样品处理区域分开, 扩大样品处理尺寸, 降低放电不稳定的缺陷, 可以更好的控制等离子体的放电特性以及把握化学反应的进程。近年来, 在生物医学领域通过大气压冷等离子体射流产生激发态活性粒子并由射流传输至被处理物表面已发展一种新兴治疗方式, 广泛应用于消毒抗菌^[1]、生物组织表皮处理^[2]、抗癌治疗^[3]、罕见重大疾病等方面^[4], 因此研究大气压冷等离子体射流传输机理具有重要的科学和应用价值。

通过纳秒量级的高速 ICCD 拍摄发现^[5], 大气压冷等离子体射流实际是电场主导作用下产生的等离子体子弹高速运动形成。尽管实验中对于等离子体射流的物理特性与放电特性开展了大量研究, 但由于等离子体子弹运动速度极快, 针对等离子体子弹的动力学行为的实验研究难度很大。近年来, 许多研究团队采用数值模拟的方法来构建等离子体射流, 以此来进一步探究等离子体子弹的动力学特性。Sakiyama 等^[6]采用中性气体流动与等离子体动力学单向一维耦合模型, 解释了等离子体子弹的环形发射机制; Schmidt 等^[7]利用一维流体模型研究了氦气针-板放电中大气压冷等离子体射流的形成和传播机制, 包括等离子体子弹的传输速度与射流长度的影响因素; Boeuf 等^[8]通过构建的二维模型来数值模拟等离子体射流与等离子体子弹放电通道。

本文基于流体模型对大气压氦气冷等离子体射流开展数值模拟, 研究了等离子体子弹的空间结构和传输特征, 分析了基态粒子反应以及阴极鞘层对放电的影响。

1 理论模型

1.1 物理模型

图 1 为本文中针-板电极结构等离子体放电装置示意图, 电极结构如图 1(a)所示, 金属针状电极接高压电源, 头部设置为半球形结构, 曲率半径为 r (单位: mm), 尾部

为半径为 r 、高 2 mm 的圆柱体，尾部中心位于坐标原点，金属板状电极接地，电极间距为 h （单位：mm），图 1(b)中 z 轴右侧为数值模拟区域。放电过程中气体温度为 300 K，针状电极针尖曲率半径为 1 mm，电极间距为 8 mm；工作电压为正高压方波形脉冲，脉冲上升沿与下降沿均为 0.5 ns，脉冲持续时间为 20 ns，电压幅值为 8 kV，放电在单次外施电压脉冲中完成；初始电子密度与离子密度为 10^8 m^{-3} ，二次电子发射系数为 0.01。

由于大气压冷等离子体射流通常会形成内径十分狭小的圆柱形放电通道，等离子体子弹在圆柱形放电通道内传播，子弹中心基本保持在圆柱形放电通道的中心轴上。为了得到稳定的等离子体子弹的动力学行为，将物理模型简化处理，并做出以下假设：假设完全处于氦气环境中，气体压力与大气压相同；为缩短模拟计算时间和降低问题的复杂性，采用预电离来代替光致电离效应，即在放电开始时，空间中已经存在低密度的等离子体带电粒子，为等离子体子弹的传播提供种子电子；假设电流密度足够低，忽略产生的自洽磁场。

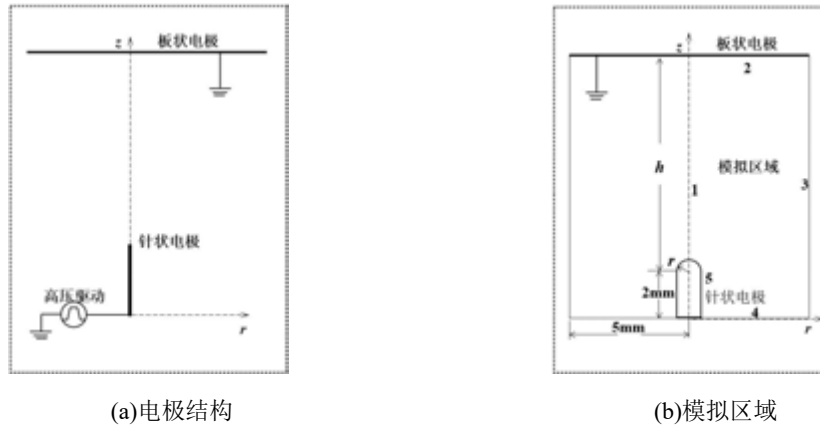


图 1 针-板电极结构等离子体放电装置示意图

1.2 数学模型

放电考虑了包括电子(e)、基态氦原子(He)、氦原子离子(He^+)、氦分子离子(He_2^+)、亚稳态氦原子(He^*)以及亚稳态氦分子(He_2^*)在内的 6 种粒子，并考虑了 14 种粒子反应，粒子反应速率见表 1。

表 1 粒子反应表达式与反应速率系数

序号	反应表达式	反应速率系数	$\Delta E(\text{eV})$	参考文献
R1	$\text{e} + \text{He} \rightarrow \text{e} + \text{He}$	BOLSIG+	—	[9]
R2	$\text{e} + \text{He} \rightarrow \text{e} + \text{He}^*$	BOLSIG+	19.8	[9]
R3	$\text{e} + \text{He} \rightarrow 2\text{e} + \text{He}^+$	BOLSIG+	24.6	[9]
R4	$\text{e} + \text{He}^* \rightarrow 2\text{e} + \text{He}^+$	$4.661 \times 10^{-16} T_e^{0.6} e^{-4.76/T_e}$	4.78	[10]
R5	$2\text{He}^* \rightarrow \text{e} + \text{He} + \text{He}^+$	4.5×10^{-16}	-15	[11]
R6	$\text{e} + \text{He}_2^* \rightarrow 2\text{e} + \text{He}_2^+$	$1.268 \times 10^{-18} T_e^{0.71} e^{-3.4/T_e}$	3.4	[12]

R7	$2\text{He}^* \rightarrow \text{e} + \text{He}_2^+$	2.03×10^{-15}	-19.6	[12]
R8	$2\text{He} + \text{He}^+ \rightarrow \text{He} + \text{He}_2^+$	10^{-43}	—	[12]
R9	$2\text{He} + \text{He}^* \rightarrow \text{He} + \text{He}_2^*$	1.3×10^{-45}	—	[12]
R10	$\text{e} + \text{He}^* \rightarrow \text{e} + \text{He}$	2.9×10^{-15}	-19.8	[13]
R11	$2\text{e} + \text{He}^+ \rightarrow \text{e} + \text{He}^*$	$5.12 \times 10^{-39} T_e^{-4.5}$	-4.78	[14]
R12	$\text{e} + \text{He}^+ \rightarrow \text{He}$	2×10^{-18}	-24.6	[15]
R13	$\text{e} + \text{He}_2^+ \rightarrow \text{He} + \text{He}^*$	$5.386 \times 10^{-13} T_e^{-0.5}$	-0.2	[12]
R14	$\text{e} + \text{He}_2^+ \rightarrow 2\text{He}$	9×10^{-15}	-20	[13]

这些粒子均可以使用连续性方程求解粒子数密度，连续性方程表达式如下：

$$\frac{\partial n_{(e,i,*)}}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{\Gamma}_{(e,i,*)} = S_{(e,i,*)} \quad (1)$$

式中，下标 e 表示电子，下标 i 表示正离子，下标*表示亚稳态粒子， n ——粒子数密度； $\mathbf{\Gamma}$ ——粒子流密度； S ——源项。粒子流密度 $\mathbf{\Gamma}$ 则使用漂移扩散方程来近似描述。

放电发生在大气压环境中，特征尺度的量级大于 mm 量级，这代表着特征尺度远大于平均自由程。那么，对动量方程中的惯性项进行忽略，即可以采用漂移扩散方程来近似描述放电中的粒子流密度，具体表达式如下：

$$\mathbf{\Gamma}_{(e,i,*)} = \text{sgn}(q_{(e,i,*)}) n_{(e,i,*)} \mu_{(e,i,*)} \mathbf{E} - D_{(e,i,*)} \nabla n_{(e,i,*)} \quad (2)$$

式中， q ——电荷数； μ ——迁移系数； D ——扩散系数； \mathbf{E} ——电场。其中，方程右侧首项表示各粒子在电场的迁移作用下引起的粒子流密度，亚稳态粒子本身不带电荷，所以此项为零；右侧次项表示各粒子扩散引起的粒子流密度。粒子流密度具体表达式如下：

$$\mathbf{\Gamma}_{(e,i)} = \text{sgn}(q_{(e,i)}) n_{(e,i)} \mu_{(e,i)} \mathbf{E} - D_{(e,i)} \nabla n_{(e,i)} \quad (3)$$

$$\mathbf{\Gamma}_* = D_* \nabla n_* \quad (4)$$

式中， $\mathbf{\Gamma}_{e,i}$ ——电子、离子粒子流密度； $\mathbf{\Gamma}_*$ ——亚稳态粒子的粒子流密度。

在本文的理论模型中共存在两个理论温度，分别是重粒子温度与电子温度。在大气压冷等离子体中，电子温度远远高于重粒子温度，因此，我们假设包括中性粒子与离子在内的重粒子温度与环境温度一致，在此设定为 300 K。而电子温度的求解，则需要通过求解电子能量守恒方程来获取。具体表达式如下：

$$\frac{(\partial n_e)}{\partial t} + \nabla \cdot (\mathbf{\Gamma}_e) = S_e \quad (5)$$

式中， n_e ——电子能量密度，可以由 $n_e = n_e \bar{\varepsilon}$ 计算得到； $\bar{\varepsilon}$ ——电子平均能量，可以由 $\bar{\varepsilon} = 3/2 k_b T_e$ 计算得到； k_b ——玻尔兹曼常数； $\mathbf{\Gamma}_e$ ——电子能流密度，阐述了由于空间迁移扩散作用形成的电子能流密度。具体表达式如下：

$$\mathbf{\Gamma}_e = \frac{5}{3} \mu_e E n_e - \frac{5}{3} D_e \nabla n_e \quad (6)$$

式中， S_e ——电子能量的源项，具体表达式如下：

$$S_e = -e\mathbf{\Gamma}_e \cdot \mathbf{E} - \sum_j \Delta E_j R_{(inel,j)} - 3 \frac{m_e}{M} k_b n_e v_{en} (T_e - T_g) \quad (7)$$

式中，方程右侧第一项表示电子通过电场的欧姆加热产生的焦耳热，第二项表示电子与重粒子（包括中性粒子与离子）之间由于非弹性碰撞造成的能量损失，第三项表示电子与重粒子之间由于弹性碰撞造成的能量损失。其中， ΔE ——某反应由于非弹性碰撞所造成的能量损失； R_{inel} ——某反应的反应速率； m_e ——电子质量； M ——中性气体粒子质量； v_{en} ——电子和中性粒子之间的有效碰撞频率； T_g ——气体温度。

在气体放电过程中，外加电压作用形成拉普拉斯外电场，空间电荷作用形成内电场，由于电场有叠加作用，因此气体放电受这两种电场的共同作用。而大气压冷等离子体射流中，通常认为电荷定向移动形成的电流密度很小，可以忽略产生的磁场，因此可以使用单一方程泊松方程来计算电场。具体表达式如下：

$$-\varepsilon_0 \nabla \cdot (\varepsilon_r \nabla \Phi) = \varepsilon_0 \nabla \cdot (\varepsilon_r \mathbf{E}) = \sum_j q_j n_j \quad (8)$$

式中， ε_0 ——真空介电常数； ε_r ——介质的相对介电常数； Φ ——电势，其中， $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$ 。

表 2 流体模型中使用的边界条件

	1	2	3	4	5
n_e	$\frac{\partial n_e}{\partial r} = 0$	Eq. (9)	$\frac{\partial n_e}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial n_e}{\partial z} = 0$	Eq. (9)
n_i	$\frac{\partial n_i}{\partial r} = 0$	Eq. (10)	$\frac{\partial n_i}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial n_i}{\partial z} = 0$	Eq. (10)
n^*	$\frac{\partial n^*}{\partial r} = 0$	Eq. (11)	$\frac{\partial n^*}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial n^*}{\partial z} = 0$	Eq. (11)
n_e	$\frac{\partial n_e}{\partial r} = 0$	Eq. (12)	$\frac{\partial n_e}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial n_e}{\partial z} = 0$	Eq. (12)
Φ	$\frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0$	0	$\frac{\partial \Phi}{\partial r} = 0$	$\frac{\partial \Phi}{\partial z} = 0$	V_0

方程中的各物理量在边界上的边界条件如表 2 所示。其中，电极表面的粒子通量密度与电子能流密度由以下方程求解得到：

$$\mathbf{\Gamma}_e \cdot \mathbf{n} = \frac{1}{4} n_e \sqrt{\frac{8k_b T_e}{\pi m_e}} - \alpha_s \sum_i \gamma_i (\mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{n}) + \alpha'_s \mu_e n_e \mathbf{E} \quad (9)$$

$$\mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{n} = \frac{1}{4} n_i \sqrt{\frac{8k_b T_i}{\pi m_i}} + \alpha'_s \mu_i n_i \mathbf{E} \quad (10)$$

$$\mathbf{\Gamma}^* \cdot \mathbf{n} = \frac{1}{4} n^* \sqrt{\frac{8k_b T^*}{\pi m^*}} \quad (11)$$

$$\mathbf{\Gamma}_e \cdot \mathbf{n} = \frac{1}{2} n_e \sqrt{\frac{8k_b T_e}{\pi m_e}} - \alpha_s 2k_b T_e \sum_i \gamma_i (\mathbf{\Gamma}_i \cdot \mathbf{n}) \quad (12)$$

式中， n ——单位法向量，方向为垂直并指向固体表面方向； γ_i ——固体表面的二次电子发射系数。 α_s 与 α'_s 为两个开关函数，具体表达式如下：

$$\alpha_s=\begin{cases}1, & \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{n} \geq 0 \\ 0, & \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{n} < 0\end{cases}\tag{13}$$

$$\alpha'_s=\begin{cases}1, & \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{n} \geq 0 \\ 0, & \boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{n} < 0\end{cases}\tag{14}$$

1.3 数值模型

数学模型中所有方程均由 COMSOL 求解器使用有限元法计算求解，整个模拟区域的大小为 $5\times 11\text{ mm}^2$ ，全部采用三角形网格。

为保证网格合理密布，开展网格无关性验证，共构建三种尺寸的网格，网格尺寸见表 3。

表 3 网格尺寸对比

	加密区域	未加密区域
网格 1	0.072mm	0.18mm
网格 2	0.036mm	0.09mm
网格 3	0.018mm	0.045mm

三种尺寸的网格计算结果见图 2。

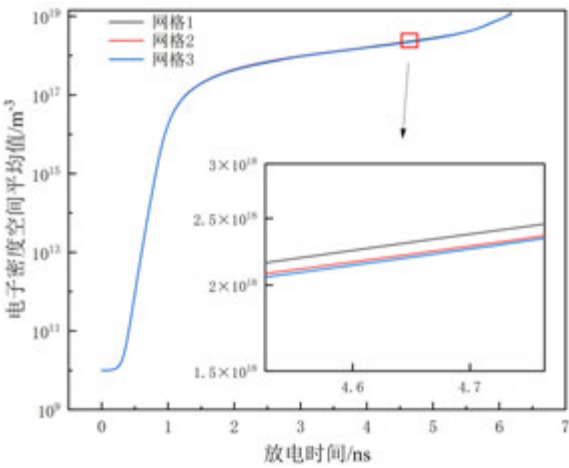


图 2 不同尺寸网格的电子密度空间平均值计算结果对比

三种尺寸的网格计算结果相差不大，但本文选用的网格 2 计算结果更接近密度更大的网格 3，所以使用网格 2 参与计算，单元格最小尺寸为 0.09 mm，靠近针尖与电极板处做加密处理，单元格最小尺寸为 0.036 mm。

2 结果与讨论

2.1 等离子体子弹的动力学行为

本节研究了大气压冷等离子体射流中等离子体子弹的动力学行为，包括子弹的空间

结构及其传输速度，还研究了一些典型特征参量的时空分布特性，包括电子密度、电子碰撞电离速率、空间净电荷密度与电场。

图 3 为不同时刻下电子碰撞电离速率、电子密度、电场及空间净电荷密度的空间分布特性。可以发现，等离子体子弹在运动过程中空间结构呈外凸的薄壳状，边缘轮廓清晰，头部是明亮的发光区域；等离子体子弹头部电子雪崩反应剧烈，电子数密度急剧增大，放电强烈，电子分布范围随等离子体子弹向阴极运动而增大，当子弹头部到达阴极，流注拓展至阴极，在两电极中间形成“阳极窄，阴极宽”的等离子体通道；等离子体子弹头部电场强度最大，到达阴极后形成了一个陡峭下降的电位区；子弹头部外侧区域聚集正电荷，形成局部空间电荷强电场，随等离子体子弹运动，空间净电荷分布区域沿轴与径向区域扩大。

在放电过程中，子弹空间结构的变化只与电离反应的强度有关。如图 3 (a)，放电初始，针状电极头部激发局部弧状强电场，基态原子在局部强电场作用下产生弧状等离子体子弹；随着电子雪崩进行，等离子体子弹空间结构沿径向与轴向拓展，并随放电快速移动；接近阴极表面时，由于阴极鞘层的存在，子弹空间结构在鞘层表面弧度逐渐减小，直至子弹泯灭。

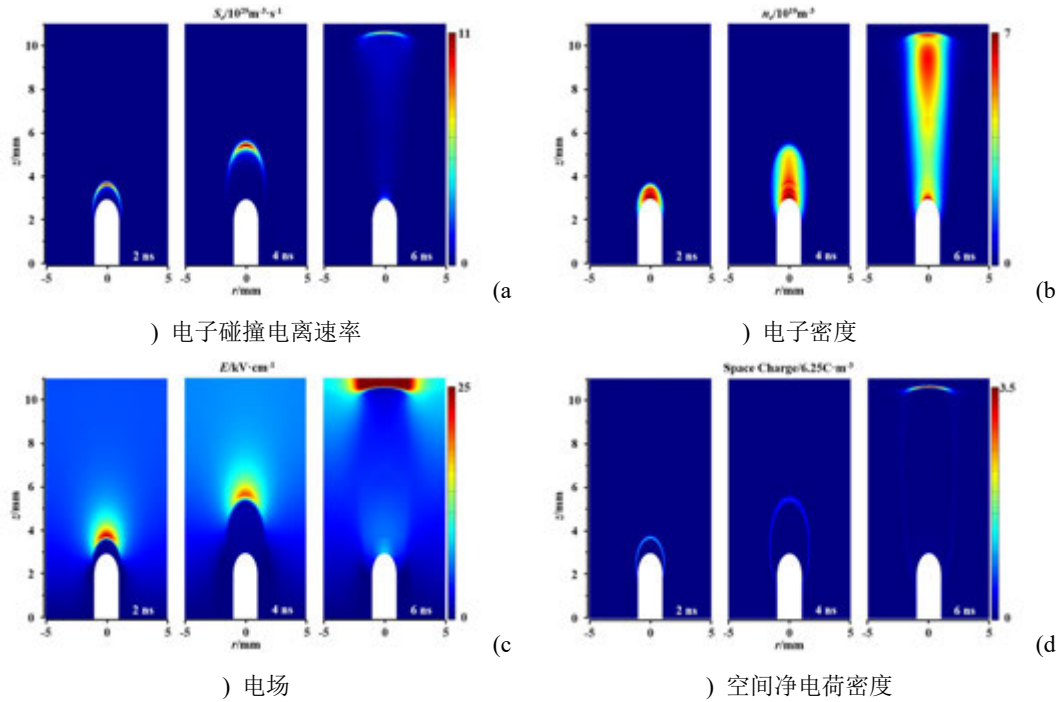


图 3 不同时刻下电子碰撞电离速率、电子密度、电场及空间净电荷密度的空间分布

等离子体子弹的传播速度根据电场峰值点的坐标变化求解，如图 4 所示，在接近鞘层时电子密度激增，导致空间电荷电场激增使传播速度骤增，在鞘层边缘电子被排斥，传播速度骤降。从 5.8 ns 典型特征参量沿中心轴处的空间分布（图 5）可以看出，前期电子密度与离子密度曲线基本重合，这符合等离子体准中性的特征，在接近阴极壁面 1 mm 处，电子密度与离子密度曲线不再重合，离子密度曲线会高于电子密度曲线，这是

由于在接近阴极时，存在电位陡降区（鞘层区），电子受到排斥所致。

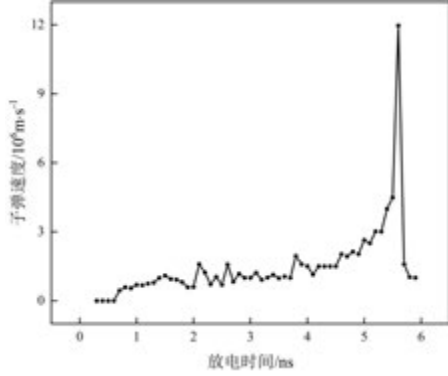


图4 等离子体子弹传输速度变化曲线

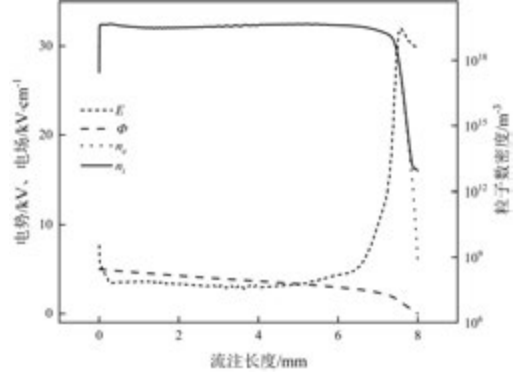


图5 $t=5.8$ ns 典型特征参量沿中心轴的空间分布

2.2 射流传输机理

在等离子体子弹的传输过程中，电子的产生与消耗与电子能量的平衡问题十分重要，为了明确各类反应对子弹传输的影响，将相关反应进行分类对比。本文在计算过程中涉及了共计 14 种粒子反应，反应类型包括弹性碰撞、直接基态激发、直接基态电离（ $e+\text{He} \rightarrow 2e+\text{He}^+$ ）、逐步电离、潘宁电离、转化复合、重粒子电离、解激发、三体复合、辐射复合、解离复合等，如表 1 所示。实际上，表中的排序并不具有反应时间先后的区分，所有粒子反应在放电中几乎同时发生，只是由于不同反应对放电能量影响不同，因此采用电离速率进行度量。表 1 中反应 1 与反应 2 为弹性碰撞与直接基态激发，虽然造成的能量变化大，但并不存在电子产生与消耗，因此反应 3 直接基态电离反应对放电影响最大。

其中，电子直接基态电离速率用 S_e 表示；两种亚稳态粒子激发产生离子的反应电离速率的和为逐步电离速率，用 S_{em} 表示；潘宁电离速率用 S_{pen} 表示；电子和正离子的几种复合反应，用 L_{ep} 表示。 $t=5$ ns 中心轴上电离速率对比曲线如图 6 所示，可以看出，电子直接基态电离在放电中起主要作用，其次是亚稳态粒子激发产生离子的逐次电离，之后是潘宁电离，其数值与逐次电离相差不大，最后是电子与正离子的复合反应，这确立了直接基态电离反应在放电中的主要地位。

在连续性方程中，每种带电粒子的电离源项就是该带电粒子所参与反应的电离速率和，因此，根据连续性方程计算出的电离速率包含了不同的电离反应的电离速率，无法分析单个电离反应的影响程度。为了计算单个电离反应的电离速率，以探究等离子体子弹传播过程中不同电离反应的影响程度，给出以下公式：

$$S = r_{(e,i,*)} \cdot n_{(e,i,*)} \cdot N \quad (15)$$

式中， r ——电离速率系数； n ——粒子数密度； N ——基态氦原子密度，下标 $e, i, *$ 分别代表电子、离子和激发态粒子，电离速率系数可以根据碰撞截面由电子能量分布函数计算求解，直接采用电子平均能量参与计算。

可以看出，电子密度与电子平均能量乘积在 4 mm 时达到峰值，而电离速率曲线也在 4 mm 左右抵达最高点，此处是等离子体子弹的中心点，也是子弹传播速度最大处。

两条曲线走势基本一致，都在到达峰值后下降，在到达鞘层区域后急速下降至最低点。而两条曲线的差别，包括电离速率曲线整体高于乘积曲线，以及 0~4 mm 内电离速率曲线升高而乘积曲线保持平稳，这是由于电离速率不仅和粒子数密度与电离速率系数乘积有关，还与氦原子密度有关。

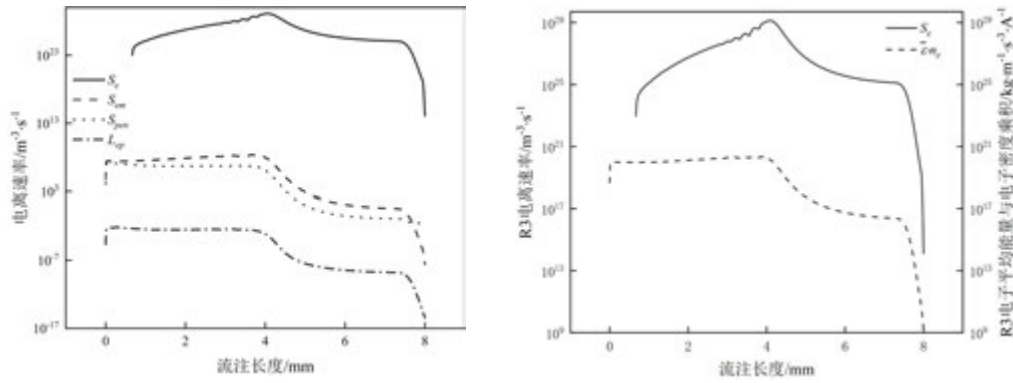


图 6 $t=5 \text{ ns}$ 中心轴上不同反应类型电离速率对比
图 7 $t=5 \text{ ns}$, 反应 3 电子密度与电子平均能量的乘积对比电离速率沿中心轴变化情况, 反应 3 指代直接基态电离

2.3 鞘层对放电的影响

阴极鞘层又被称为空间电荷层，由正离子在阴极表面形成表面势垒所构成。鞘层存在于一个非常薄的区域内，实验上的观测比较困难，但对放电起着非常重要的作用，因此在计算中单独划出金属板电极附近 2 mm^2 ($10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$) 区域来进行研究。

图 8 为不同时刻下阴极附近电场与电子碰撞电离速率的空间分布，可以发现，电场分布在鞘层边缘出现陡降区，高场强区域分布于鞘层内部，并沿径向方向拓展，形成局部空间电荷强电场。电子碰撞电离速率代表了等离子体子弹基本形态，其在鞘层边缘沿轴向方向停止传输，受电场分布影响，等离子体子弹空间结构沿径向方向扩大。

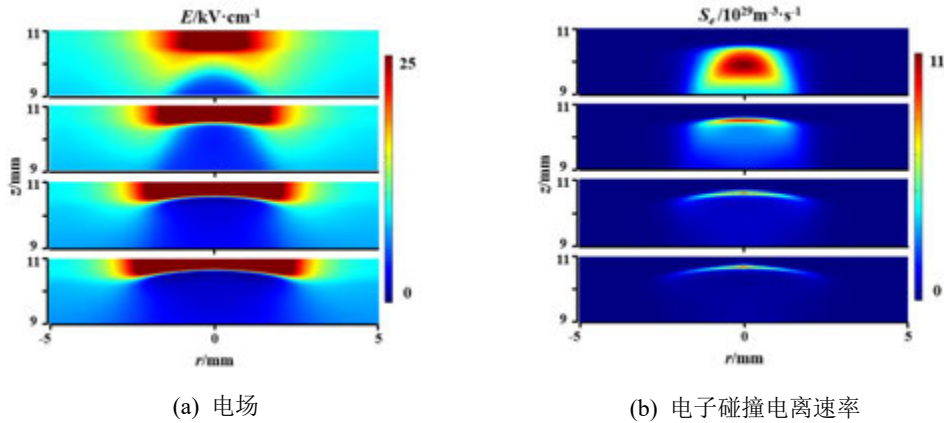


图 8 不同时刻下阴极附近电场与电子碰撞电离速率的空间分布

3 结论

本文建立了针-板电极大气压氦气冷等离子体射流二维轴对称流体模型，针对等离子

体子弹的动力学特性展开研究, 结果表明:

1) 等离子体子弹在运动过程中空间结构呈外凸的薄壳状, 头部电离反应剧烈, 子弹的快速运动实际是电离区域随放电进程的快速移动; 阴极附近存在电位陡降区, 等离子体子弹速度在陡降区骤减。

2) 在等离子体放电的各反应类型中, 基态电离反应电离速率数量级最高, 在放电中占据主要地位。

3) 在鞘层边缘电场出现陡降区, 等离子体子弹沿轴向方向停止传输, 其空间结构沿径向方向扩大。

参考文献

- [1] Xu GM, Shi XM, Zhang GJ, et al. Dual effects of atmospheric pressure plasma jet on skin wound healing of mice[J]. Wound Repair and Regeneration, 2015,23(6):878-84.
- [2] Ermolaeva SA, Varfolomeev AF, Chernukha MY, et al. Bactericidal effects of non-thermal argon plasma in vitro, in biofilms and in the animal model of infected wounds[J]. Journal of Medical Microbiology, 2011, 60(1):75-83.
- [3] Keidar M, Shashurin A, Volotskova O, et al. Cold atmospheric plasma in cancer therapy[J]. Physics of Plasmas, 2013, 20:057101.
- [4] Isbary G, Morfill G, Zimmermann J, et al. Cold atmospheric plasma: a successful treatment of lesions in Hailey-Hailey disease[J]. Archives of Dermatology, 2011, 147(4):388-390.
- [5] Teschke M, Kedzierski J, Finantu-Dinu GE, et al. High-Speed Photographs of a Dielectric Barrier Atmospheric Pressure Plasma Jet[J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 2005, 33(2):310-311.
- [6] Sakiyama Y, Graves DB, Jarrige J, et al. Finite element analysis of ring-shaped emission profile in plasma bullet[J]. Applied Physics Letters, 2010, 96(4): 041501.
- [7] Schmidt BA, Norberg SA, Winter J, et al. Propagation mechanisms of guided streamers in plasma jets: the influence of electronegativity of the surrounding gas[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2015, 24(3): 035022.
- [8] Boeuf JF, Yang LL, Pitchford LC. Dynamics of a guided streamer ('plasma bullet') in a helium jet in air at atmospheric pressure[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46(1):015201.
- [9] Phelps database[DB]. [2010]. [http:// www.lxcat.net](http://www.lxcat.net).
- [10] Yuan X and Raga LL. Computational study of capacitively coupled high-pressure glow discharge in helium[J]. IEEE Transaction on Plasma Science, 2003, 31(4):495-503.
- [11] Sakiyama Y and Graves DB. Finite element analysis of an atmospheric pressure RF-excited plasma needle[J]. Journal of Applied Physics, 2006, 39(16):3451-3456.
- [12] Yan W and Economou DJ. Simulation of a non-equilibrium helium plasma bullet emerging into oxygen at high pressure (250-760 Torr) and interacting with a substrate[J].

Journal of Applied Physics, 2016, 120:123304.

- [13]Zhang P and Kortshagen U. Two-dimensional numerical study of atmospheric pressure glows in helium with impurities[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2006, 39(1):153-163.
- [14]Stafford DS and Kushner MJ. O₂(1Δ) production in He/O₂ mixtures in flowing low pressure plasmas[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(5):2451.
- [15]Murakami T, Niemi K, Gans T, et al. Chemical kinetics and reactive species in atmospheric pressure helium-oxygen plasmas with humid-air impurities[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2012, 22(1):29.

数据中心三维温度场的快速预测

唐于晴, 陶文铨*

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 能源与动力工程学院, 西安, 710049)

(Tel:13259960457, Email: wqtao@xjtu.edu.cn)

摘要: 数据中心的温度分布预测对提高热管理效率至关重要, 本文基于本征正交分解 (POD) 方法的低阶模型快速预测了空冷数据中心机房的三维温度场。在关键区域采用准确度较高的 POD-Galerkin 投影方法获得温度谱系数, 而全场速度谱系数则由 POD-插值方法获得。POD 与 CFD 仿真结果对比表明, POD 方法可以准确地预测数据中心机房的温度分布, 两个机架进风面平均偏差为 0.52°C , 房间的平均偏差为 0.60°C , 且低阶模型的计算速度约为 CFD 模型的 1000 倍。

关键词: 数据中心; 低阶模型; POD-Galerkin 投影; POD-插值; 快速预测

0 前言

随着移动通信、人工智能和高性能计算的快速发展, 数据中心正在成为能源密集型的基础设施。数据中心的热管理对 IT 设备的可靠性运行和冷却系统的效率至关重要^[1,2]。而数据中心是一个典型的多尺度系统, 使用 CFD/NHT 进行多尺度热流体系统内部流动和温度场仿真的高计算需求限制了其应用。随着数据中心智能运维的发展, 提高数据中心仿真速度, 实现快速仿真, 可有效支撑数据中心相关 AI 模型训练、AI 策略验证^[3]。基于数据中心机房快速仿真需求, 数据中心热管理研究中存在大量的建模方法, 基于本征正交分解 (POD) 方法的低阶模型就是其中的一种。低阶模型是一种通过减少系统中的自由度的数量来简化复杂系统并保持其重要特性的技术。在基于一定数量离线计算获得样本的基础上, 它们可以比 CFD/NHT 模型运行更快, 同时具备足够的保真度, 包含重要的尺度参数, 可以更快地进行多尺度系统的设计和优化。

Lumley^[4]首先将这种方法引入流体力学, 用于分析湍流中的相干结构。Ding 等人^[5]利用这项技术快速准确地预测流体传热问题。Rambo^[6]、Samadiani 和 Joshi^[7]的研究表明, POD 模型很适合完成数据中心的低维湍流建模, 研究中提出了一种基于对流系统温度场降阶建模方法, 以有效地模拟设计参数对温度场的影响。Athavale 等人^[8]将 POD 用于数据中心机房的瞬态建模, 并比较了多种数据驱动模型以实现数据中心机房温度的快速预测。Jin 等人^[9]使用 POD 结合回归样条方法用于预测真实数据中心的温度分布。上述学者的研究表明, 基于 POD 的降阶模型可以有效地实现相关物理量场的快速预测。本文首次同时采用 POD-Galerkin 投影法和 POD-插值法分别对数据中心多个物理量建立低阶模型, 完成了针对数据中心多尺度系统多个变量下湍流温度场的快速预测。

1 数据中心机房 CFD 模型的建立

以一个房间级空调风冷数据中心机房作为研究对象建立 CFD 仿真模型,该数据中心单元由 4 台房间级空调和成对称排列的 32 台机柜组成,每台机柜包含 6 台服务器,且每个服务器配置有单独的抽风风扇。房间由空调提供冷风,再由开孔地板流向机架的进风面。数据中心风冷机房气流组织的 CFD 仿真选择 $k-\varepsilon$ 湍流模型,通过求解稳态、不可压缩、常物性、有内热源且不考虑外力和浮力效应的 RANS 连续性方程、动量方程和能量方程来求解湍流对流换热问题。

为了获得 POD 所需的样本数据,使用 CFD 仿真软件 Icepak 模拟该数据中心的四分之一代表性单元。两列机架沿着架空地板对称分布,分别命名为 A1\B1, A2\B2, A3\B3, A4\B4, 对应的机架内热源大小为 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 。在仿真中,设定沿 X 正方向和沿 Y 正方向的墙面为对称边界条件,其余墙面为壁面边界条件,网格节点数为 512787。图 1 是空调出风速度为 4.32 m/s, Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 分别为 19 kW、7 kW、19 kW、23 kW 时的数据中心机房的三维温度分布云图。该方法也同样适用于真实的数据中心,由于在实际数据中心中相应变量数会有所增多,需处理的样本数据库大小也会随着增加。

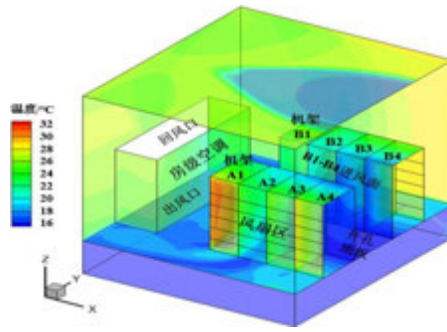


图 1 数据中心机房三维温度云图

2 POD 方法简介

为了生成 POD 降阶模型,首先必须完成 CFD 模型在样本工况下的仿真,并存储输出结果生成采样数据库。针对风冷数据中心房间级的热管理,存储的数据应包含各样本工况下各网格节点 N_c 对应的温度 T 、速度矢量 $\mathbf{U}=(u, v, w)$ 、湍流脉动动能 k 、湍流脉动动能的耗散率 ε 。这里我们用 \mathbf{X}_T 、 \mathbf{X}_u 、 \mathbf{X}_v 、 \mathbf{X}_w 、 \mathbf{X}_k 、 \mathbf{X}_ε 分别表示上述物理量在不同样本工况和不同网格节点处的值,这些值也被称为快照。获得快照后,计算快照的平均值,将快照减去平均值后得到新的矩阵,接下来对这些矩阵进行同样的处理,为方便表达,这里统一用 \mathbf{X} 表示。在“快照”POD 中,POD 的基函数 Φ 由快照的线性组合给出^[10]:

$$\Phi = \mathbf{X}\Psi \quad (1)$$

Ψ 为协方差矩阵 $\mathbf{C}=\mathbf{X}^T\mathbf{X}/(N-1)$ 的特征向量,即: $\mathbf{C}\Psi=\lambda\Psi$, 其中 λ 为 \mathbf{C} 的特征值。与每个特征向量相关联的特征值的大小用“能量”来衡量。通过将特征值按降序排列,按照能量的大小选择性地保留特征向量,即把具有较少能量的特征向量去除。基函数矩阵 Φ 将只包含 m 列,我们将这个列数减少的 Φ 矩阵称为 Φ_m 。POD 的基本思想是将未知的物理量场分解为一组由谱系数 \mathbf{c} 调制的确定性空间函数 Φ_m ,具体到每一个物理量可分别表示为:

$$\mathbf{x}_T \approx \Phi_{m_T} \mathbf{c}_T + \bar{\mathbf{x}}_T, \quad \mathbf{x}_u \approx \Phi_{m_u} \mathbf{c}_u + \bar{\mathbf{x}}_u, \quad \mathbf{x}_v \approx \Phi_{m_v} \mathbf{c}_v + \bar{\mathbf{x}}_v,$$

$$\mathbf{x}_w \approx \Phi_{m_w} \mathbf{c}_w + \bar{\mathbf{x}}_w, \quad \mathbf{x}_k \approx \Phi_{m_k} \mathbf{c}_k + \bar{\mathbf{x}}_k, \quad \mathbf{x}_\varepsilon \approx \Phi_{m_\varepsilon} \mathbf{c}_\varepsilon + \bar{\mathbf{x}}_\varepsilon. \quad (2)$$

在对谱系数矩阵 \mathbf{c} 的确定过程中, 温度谱系数采用 POD-Galerkin 投影法获得, 速度以及湍流相关项的谱系数采用 POD-插值的方法。

3 数据中心低阶模型的建立

以机房空调的出风速度 V_{out} 和每个机架的总功率 Q 作为样本变量, 机架功耗的变化范围是 7 kW-23 kW, 每隔 4 kW 变化一次, 对应空调出风速度的变化范围在 3.05 m/s 到 5.33 m/s 之间。样本采集设置共有 32 组工况, 根据能量大小选取基函数的个数, 当能量值 99.99% 以上时, 可以用前 m 个基函数描述系统的特征。选定低阶模型的基函数后, 根据 POD-Galerkin 投影法针对 8 个机架区域计算得到温度场的谱系数, 由 POD-插值法对全场区域计算得到速度以及湍流相关项的谱系数。

基函数只跟样本数据库有关, 对于一个新的预测工况, 其基函数不会发生变化, 因此基函数只需生成一次。在工作站配置参数为 CPU-2.99GHZ/RAM-256GB 时, 基函数的生成需要大概 3 分钟。谱系数与预测工况有关, 一次新的谱系数生成需要大概 5 秒。若这里生成 100 个新的工况, CFD 需要约 200 小时, 而 POD 仅需约 12min (3min+500s), 故该低阶模型能提高约 1000 倍的速度, 可用于数据中心机房温度场分布的快速预测。

4 低阶模型的验证

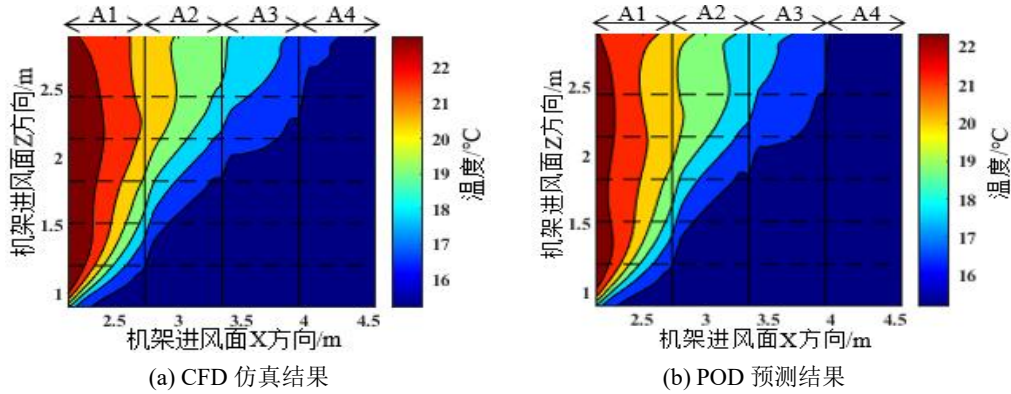
为了验证上一节建立的 POD 低阶模型的性能, 这里在样本参数范围内设置了一组预测工况, 其相关参变量的取值为 $Q_1=10$ kW, $Q_2=12$ kW, $Q_3=20$ kW, $Q_4=13$ kW, $V_{out}=3.49$ m/s。将该工况下 CFD 的仿真结果与 POD 降阶模型预测的结果对比, 定义平均偏差

$$\bar{T}_{error} = \sum_{i=1}^{N_c} |T_{pod}(i) - T_{CFD}(i)| / N_c$$

来衡量 POD 预测的准确性。

4.1 机架进风面温度分布

在此数据中心单元中, 空调的冷风经过架空开孔地板流向机架的进风面, 用于冷却服务器工作产生的热量, 因此机架进风面的温度对服务器是否能得到有效冷却至关重要, 通常数据中心热管理相关实验的开展也以测量机架进风面温度为主。这里使用建立的 POD 低阶模型预测了机架进风面 (A1-A4/B1-B4) 的温度值, 并与以此预测工况条件在 CFD 仿真模型中的温度分布进行对比, 其对比结果见图 2 和图 3。



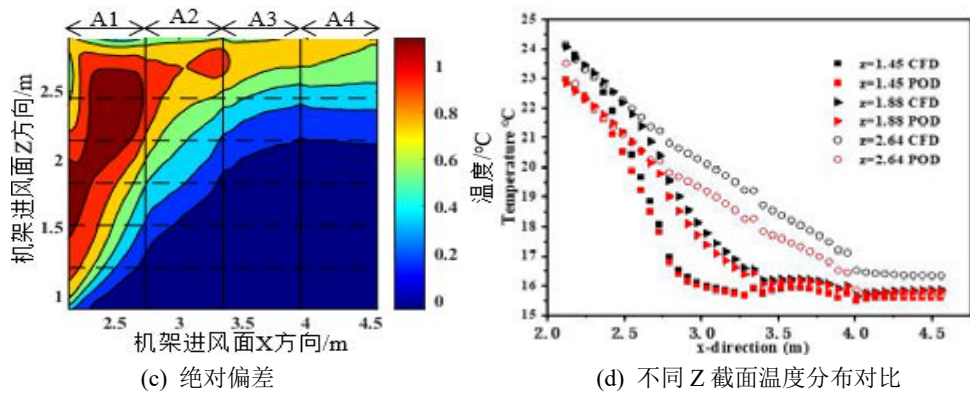


图 2 A1-A4 机架进风面在测试工况下的温度分布

对于测试工况，由图 2 (a)、(b) A1-A4 机架进风面的温度云图可知，POD 降阶模型能准确地预测温度分布。在图 2 (c) 绝对偏差云图的分布中，大偏差区域集中在温度较高的区域，其中最大绝对偏差为 1.31°C ，平均偏差为 0.43°C 。为了更好的衡量 POD 低阶模型的准确性，这里取高 ($z=2.64\text{ m}$)、中 ($z=1.88\text{ m}$)、低 ($z=1.45\text{ m}$) 三个不同 Z 值的进风面位置。从图 2 (d) 可以看出，POD 预测的温度值和 CFD 仿真得到的结果吻合得非常好，且机架位置越高 (z 越大) 即温度分布越不均匀的地方，温度的偏差也越大。

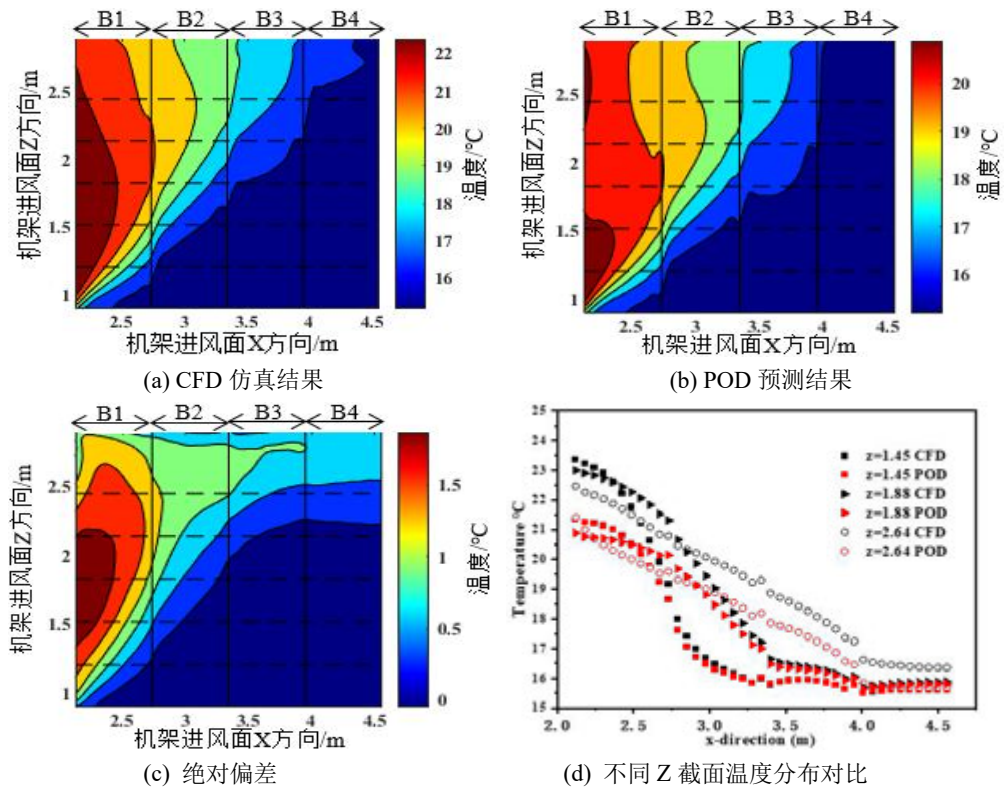


图 3 B1-B4 机架进风面在测试工况下的温度分布

图 3 表示的是 B1-B4 机架进风面预测结果，同 A1-A4 机架的分析结果一致，在 B1-B4 机架进风面，POD 降阶模型能对温度分布进行准确预测，其中最大绝对偏差为 2.18°C ，

平均偏差为 0.61°C 。进风面不同 Z 位置的温度值也能很好吻合，同样也符合机架位置越高的地方，温度偏差也越大的规律。

4.2 数据中心机房温度分布

建立的低阶模型同样可以用于机房温度场的快速预测，对于与 4.1 节相同的预测工况，不需要重新求解谱系数，即可以将房间各节点温度重构为谱系数与房间各个节点基函数的级数表达形式。图 4 表示了在预测工况下，POD 快速预测和 CFD 仿真的结果。

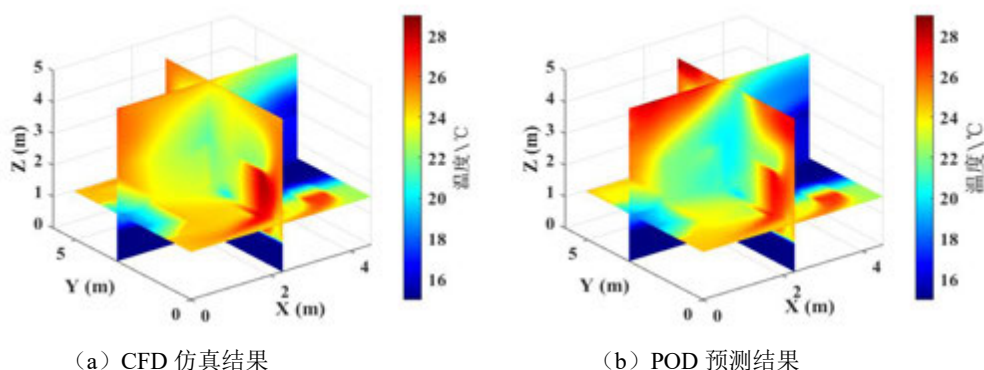


图 4 数据中心机房的三维温度分布云图

由图 4 (a)、(b) 三维温度云图可以看出，即使对于比较大的房间尺度，生成的低阶模型仍可以很好的预测数据中心房间级的温度分布。由于温度谱系数的生成是针对机架区域的 POD-Galerkin 投影，故温度谱系数会能更好的反映机架区的特征，房间级有个别节点的最大绝对偏差为 4.06°C ，而平均偏差为 0.60°C 低于 1°C ，满足实验测试精度。

4.3 速度相关项 POD-插值的精度

将预测工况下的速度相关项作为已知条件和用 POD-插值方法生成作对比，研究低阶模型中采用 POD-插值方法重构各个网格节点速度相关项预测数据中心温度场的精度。将 A1-A4 和 B1-B4 机架进风面在不同 z 处的温度进行比较，如图 5 所示。

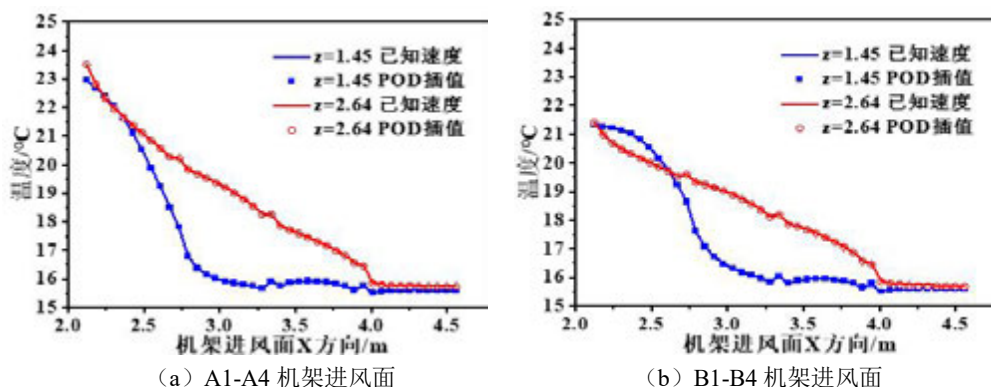


图 5 速度相关项采用 POD-插值方法预测温度场的精度

由图 5 (a)、(b) 机架进风面在不同方法下得到的温度分布可以发现，在温度场的快速预测中，速度相关项也可由样本工况下的值采用 POD-插值方法建立低阶模型，该结果与速度相关项作为已知条件得到的温度场分布一致。采用 POD-插值方法能很好地重构出各网格节点速度相关项在低阶模型中的级数表达形式，将其耦合到计算温度谱系

数的 POD-Galerkin 投影中, 能准确地得到预测工况下的温度分布。

5 结 论

在本研究中, 建立了空冷数据中心 POD 低阶模型, 该模型可以快速且准确地预测温度分布, 具体结论如下:

(1) 与 CFD 仿真结果相比, A1-A4 机架进风面温度的平均偏差为 0.43°C , B1-B4 机架进风面温度的平均偏差为 0.61°C ; 房间温度平均偏差为 0.60°C 。

(2) 在基于一定数量离线计算获得样本的基础上, 采用低阶模型较 CFD 仿真速度提高约 1000 倍, 可实现数据中心多尺度系统的快速预测。

参考文献

- [1] Han X, Tian W, VanGilder J, et al. An open source fast fluid dynamics model for data center thermal management[J]. *Energy and Buildings*, 2021, 230: 110599.
- [2] Xu S, Zhang H, Wang Z. Thermal Management and Energy Consumption in Air, Liquid, and Free Cooling Systems for Data Centers: A Review[J]. *Energies*, 2023, 16(3): 1279.
- [3] Tong X, Wang J, Liu W, et al. A time-varying state-space model for real-time temperature predictions in rack-based cooling data centers[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, 230: 120737.
- [4] Lumley J L. Toward a turbulent constitutive relation[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 1970, 41(2): 413-434.
- [5] Ding P, Wu X H, He Y L, et al. A fast and efficient method for predicting fluid flow and heat transfer problems[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2008, 130(3): 032502.
- [6] Rambo J D. Reduced-order modeling of multiscale turbulent convection: application to data center thermal management[D]. Georgia Institute of Technology, 2006.
- [7] Samadiani E, Joshi Y. Proper orthogonal decomposition for reduced order thermal modeling of air cooled data centers[J]. *ASME Journal of Heat Transfer*, 2010, 132(7): 071402.
- [8] Athavale J, Yoda M, Joshi Y. Comparison of data driven modeling approaches for temperature prediction in data centers[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 135: 1039-1052.
- [9] Jin S Q, Li N, Bai F, et al. Data-driven model reduction for fast temperature prediction in a multi-variable data center[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2023, 142: 106645.
- [10] Sirovich L. Turbulence and the dynamics of coherent structures. I. Coherent structures[J]. *Quarterly of Applied Mathematics*, 1987, 45(3): 561-571.
- [11] 丁鹏. 低阶模型在玻璃厚度的实时控制及传热反问题求解中的应用[D]. 西安交通大学, 2009.
Ding peng. Application of the Reduced Order Model in the On-line Control of Glass Thickness and Solution of Heat Transfer Inverse Problems[D]. Xi'an Jiaotong University, 2009.

Ni-YSZ 阳极 H_2 氧化反应机理研究

米烁东, 林梅洁, 包成*, 张欣欣

(北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083)

(Tel: +86-10-62332741, Email: baocheng@me.ustb.edu.cn)

摘要: 固体氧化物燃料电池能够以 H_2 、合成气和烃类物质等作为燃料, H_2 电化学氧化反应是其中的共性关键基础问题, 但其反应机理尚未明晰。本文基于密度泛函理论建立 Ni-YSZ 阳极模型并计算三相反应界面区 H_2 燃料气体吸附活化及氧化反应路径。发现 H_2 解离吸附过渡态能垒可以忽略, 稳定吸附位点为解离 H 分别吸附在 Ni 表面两个不同的 hcp 位; 阐明 H_2 氧化反应两种常见反应机理对应基元反应路径的反应能垒及限速步骤, 比较各限速步骤反应能垒得出 H 溢出比 O 溢出更容易发生。

关键词: 固体氧化物燃料电池, Ni-YSZ 阳极, 氢氧化反应, 反应机理, H 溢出, O 溢出

0 前言

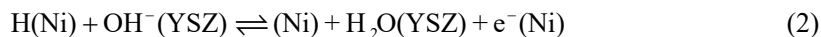
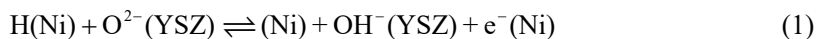
在“双碳”战略的背景下, 推进国家能源结构调整势在必行。氢能作为一种高能量密度、绿色低碳的可再生清洁能源, 受到广泛关注^[1]。固体氧化物燃料电池 (Solid oxide fuel cell, SOFC) 是一种采用电化学反应发电的环境友好型能源转化装置, 具有能量效率高、污染物排放少、燃料适应性强等众多优点, 不仅可以高效利用氢能, 还能够使用合成气、烃类化合物等作为燃料且不必使用贵金属催化剂, 具有广阔的应用前景^[2]。当 SOFC 以纯 H_2 、合成气或烃类物质内/外重整后产生的重整气等为燃料时, 均包含 H_2 电化学氧化这一关键问题, 然而无论是实验还是模拟方面, H_2 氧化反应 (Hydrogen oxidation reaction, HOR) 反应机理及限速步骤 (Rate-determining step, RDS) 都尚无定论。

根据离子传导介质 (氧离子导体或质子导体) 的不同, SOFC 可分为 O-SOFC 和 H-SOFC^[3], 对于研究相对较多的高温 O-SOFC, O_2 在阴极转化为 O^{2-} 离子, 通过电解质传输到阳极/电解质三相反应界面 (Three phase boundary, TPB)。SOFC 阳极 TPB 区涉及一系列电化学/化学基元反应步骤, 包括反应物/生成物的吸附/脱附、活性物种的表面扩散、氧物种的体相迁移和表面活化以及电荷转移反应等^[4]。明晰氧化反应机理并区分 RDS 有利于指导阳极结构优化及反应工况改善, 是设计新型阳极材料的关键。

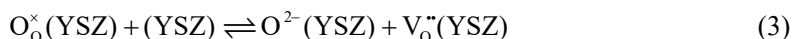
关于 HOR, 主要存在三种不同的反应机理: H 溢出、O 溢出和间隙 H 电荷转移^[5]。对于 H 溢出, de Doer^[6]根据 Ni-YSZ 体系实验结果提出的反应路径得到较多的认可, 即阳极表面吸附 H 首先与电解质亚晶格中的 O 离子在 TPB 处反应产生 OH_o^- 质子化离子, 然后 OH_o^- 从 O 亚晶格移动到电解质表面, 并与第二个 H 原子反应生成 H_2O , 随后 H_2O 脱附。Zhu 等人^[7]和 Lee 等人^[8]在此基础上提出了一种改进的机理, O 离子在表面和体相 YSZ 之间转移, 不再涉及 OH_o^- , 电荷反应均在表面物种间发生。 H_2 在 Ni 表面的吸

附以及 H₂O 在 YSZ 表面的脱附反应式不再赘述，其余反应式如式~式所示。两位学者在其报道的模型中均假设 RDS 为 H 和 OH⁻ 结合生成 H₂O 的反应，即式，Goodwin 等人^[9]和 Liu Shixue 等人^[10]也分别得出了类似的结论。

(1) TPB 区电荷转移反应



(2) O 离子在 YSZ 表面和体相间转移



对于 O 溢出，O 离子由电解质表面（例如 YSZ）溢出到 TPB 区附近的金属表面（例如 Ni），在金属表面与吸附 H 反应生成 H₂O 并释放电子。Mizusaki 等人^[11]通过引入 Ni 图案电极研究 HOR 反应动力学，首次提出了 O 溢出机理，尽管报道中没有给出详细的反应路径，但得到了 RDS 反应位点在靠近 TPB 的 Ni 表面这一结论，并指出 RDS 可能为 H₂ 解离吸附或吸附物种在 Ni 表面的扩散过程。Bieberle 等人^[12]进一步对比了 Ni 图案电极实验电化学阻抗谱（Electrochemical impedance spectroscopy, EIS）和模拟结果，假设了一个完整的 O 溢出反应路径，虽然作者特别强调由于模型简化等导致结果可能出现重大偏差，但基于模型中的反应速率常数，仍然可以合理猜测 RDS 可能为式。Liu Shixue 等人^[13]的理论计算结果表明在 Ni-YSZ 阳极 HOR 反应中，O 溢出机理的 RDS 为 O 从 YSZ 表面转移到 TPB 位点的步骤。



对于间隙 H 电荷转移，Bessler 等人^[14]认为间隙 H 和质子由 Ni 上的 H₂ 和 YSZ 上的 H₂O 通过表面吸附和表面/体交换形成的，在 Ni-YSZ 界面电荷转移按式进行。这种反应机理发生在 2D 表面而不是以 1D 线作为溢出路径，从而有可能支持更高的电流。



通过对 Ni-YSZ 阳极 HOR 进行反应力场分子动力学（ReaxFF-MD）模拟，Liu Shu-Sheng 等人^[15]观察到包括 H 溢出、O 溢出在内的反应机理对应的中间体，但没有观察到 H₂O 的生成；在本课题组之前的 H₂/CO 共氧化模拟工作^[16]中，根据模拟得到的中间体归纳出了一条类似 O 溢出的 HOR 路径。不幸的是，上述两篇 MD 模拟工作均未涉及反应能垒和反应路径的 RDS，缺乏进一步的反应机理研究。对于涉及阳极材料改性的研究^[17,18]，学者大多只考虑 H 溢出这种典型的 HOR 机理，用于对比不同材料间的性能优劣，未考虑其他类型反应路径，因此同样缺乏全面的反应机理研究。基于密度泛函理论（DFT）的第一性原理计算常被用于研究固体表面的分子吸附及催化反应，可以从微观角度解析复杂的界面反应，进而明晰反应机理。本文从 ZrO₂ 和 Ni 晶胞开始建立 Ni-YSZ 原子模型，分析 H₂ 在 Ni 表面的不同吸附态并对比不同位点的解离吸附能，基于稳定吸附位点，开展两种不同反应机理对应基元反应路径的过渡态搜索，计算得到反应能垒，确定 RDS，对比明晰反应机理，为深入理解 HOR 反应提供更为全面的依据。

1 计算模型建立

1.1 计算方法

本文所有的计算均基于 DFT，使用 Vienna *Ab initio* Simulation Package（VASP）代

码程序包^[19,20]进行周期性边界条件计算。应用投影缀加平面波(projector augmented wave, PAW)方法处理周期性系统中的离子-电子相互作用, 使用具有 Perdew Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函的广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA)^[21]来描述交换关联相互作用, 由于 Ni 具有磁性, 打开自旋极化进行计算。平面波展开的截止能量在晶胞优化时设置为 600 eV, 在表面结构优化时设置为 400 eV。采用 $2 \times 1 \times 1$ 的 Gamma 中心 Monkhorst-Pack 类型均匀 K 点网格进行布里渊区 (Brillouin Zone, BZ) 的抽样积分。采用共轭梯度 (conjugate gradient, CG) 算法进行原子结构的优化, 结构弛豫的能量收敛标准为电子自洽能量小于 1×10^{-5} eV, 原子间 Hellmann-Feynman 力的阈值设置为 0.03 eV/Å。爬升图像轻推弹性带 (climbing-image nudged elastic band, CI-NEB) 方法以及 Dimer 方法用于过渡态 (transition state, TS) 搜索和反应能垒计算。过渡态计算时平面波截断能与表面弛豫时保持一致, 均为 400 eV, 能量收敛标准设置为 1×10^{-7} eV, 原子间力的收敛标准设置为 0.05 eV/Å。

1.2 YSZ 原子模型建立

研究 H₂ 等燃料气体在 SOFC 阳极氧化反应的重点即关注 TPB 区发生的电化学反应。首先建立 Ni-YSZ 阳极微观结构的原子模型, 并使用 VASP 程序进行结构优化, 最终得到适用于 H₂/Ni-YSZ 体系的 Ni-YSZ 阳极 TPB 模型。

钇稳定的氧化锆 (YSZ) 模型是通过向 ZrO₂ 晶胞掺杂 Y 原子而实现的。掺杂 Y₂O₃ 使得 ZrO₂ 在室温到其熔点的温度范围内均保持立方稳定结构。因此搭建原子模型时首先建立立方相 ZrO₂ 晶胞, c-ZrO₂ 属于面心立方 (Face Center Cubic, FCC) 结构, 空间群为 FM-3M。结构弛豫后其晶格参数为 $a = b = c = 5.13$ Å。选取能量较低的 (111) 晶面作为暴露表面^[22], 切面后得到 ZrO₂(111) 平板模型, 如图 1 所示, 此时共包含 36 个原子。氧化锆基电解质材料离子电导率最大值是掺杂量的函数^[23], YSZ 在钇掺杂浓度 7-9%mol 时达到最大电导率^[24]。根据式所示缺陷反应, 替代两个锆原子并为了维持晶体电中性相应地构造一个氧空位^[25], 即可得到钇掺杂浓度为 9.1%mol 的 YSZ(111) 平板模型, 该模型为此浓度下 YSZ 模型的最小重复单元, 仅包含一个 Y₂O₃ 分子^[26]。

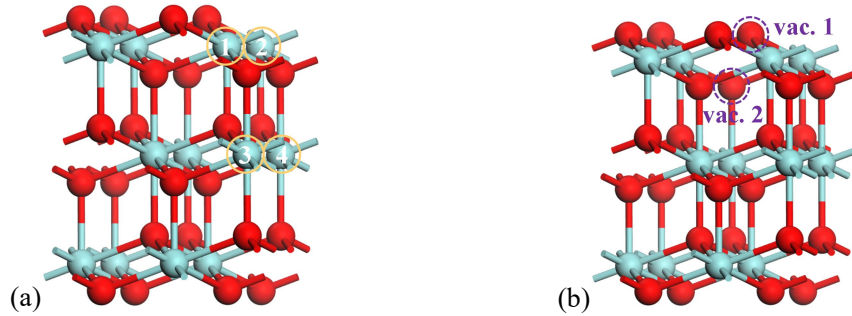
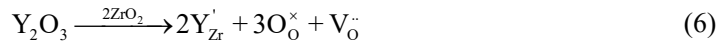


图 1 钇掺杂位置 (a) 和氧空位位置 (b) 示意图 (青色-Zr, 红色-O)

该模型包含三个 O-Zr-O 三层结构, 在后续的计算中, 固定最底部的三层原子以模拟体相, 因此钇原子的掺杂位置可以在上面两个三层结构中。如图 1 (a) 所示, 选取四个不同位置的锆原子, 分别记为 1、2、3 和 4, 计算了三种掺杂位置的能量, 相应的能量

值如表 1 所示。比较可得当两个掺杂钇原子分别位于第一个三层和第二个三层结构时能量最低，相较于均在第一个三层结构或第二个三层结构时能量分别低 6.3215 kcal/mol 和 4.9712 kcal/mol，这表明钇原子掺杂位置对体系能量影响较小，和 Shishkin 和 Ziegler^[26]所得到的结果一致。如图 1 (b)所示，选取两个不同位置构建氧空位，记为 vac. 1 和 vac. 2。计算得到的能量值如表 2 所示，结果表明，氧空位在不同位置时，体系的能量仅相差 0.0224 kcal/mol，这说明氧空位的位置几乎对 YSZ 体系能量没有影响。

表 1 不同钇原子掺杂位置时 YSZ 体系能量

钇原子 1 位置	钇原子 2 位置	能量 (eV)	能量 (kcal/mol)
1	4	-328.2018	-7568.3341
1	2	-327.9277	-7562.0126
3	4	-327.9862	-7563.3629

表 2 不同氧空位位置时 YSZ 体系能量

氧空位位置	能量 (eV)	能量 (kcal/mol)
vac. 1	-328.2028	-7568.3565
vac. 2	-328.2018	-7568.3341

综合以上计算结果，最终选定 2 和 4 作为钇原子掺杂位置，在第二个氧原子层构建氧空位。将上述模型扩胞，得到与 Shishkin 和 Ziegler^[27]所使用的模型一致的包含 70 个原子的 YSZ(111)平板模型，水平方向晶格尺寸为 $12.56 \times 7.25 \text{ \AA}$ 。如图 2 所示，其中绿色球代表掺杂的钇原子，紫色球代表构建氧空位时去除的氧原子。可以看到，该模型包含了两个 Y_2O_3 分子单元，相应的包含两个氧空位。

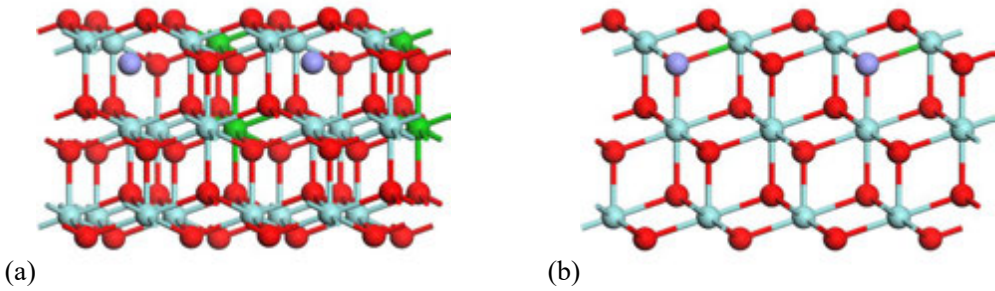


图 2 YSZ(111)模型示意图（青色-Zr，绿色-Y，红色-O，紫色-O 空位）（a）整体图；（b）正视图

1.3 Ni 团簇模型建立

基于 Ni 晶胞构建 Ni 团簇，金属 Ni 也属于 FCC 堆积结构，空间群同样为 FM-3M，经过结构优化后的 Ni 晶胞晶格参数为 $a = b = c = 3.51 \text{ \AA}$ 。对于金属 Ni，会暴露多个晶面，例如(100)、(010)、(001)等，一般来说，Ni 以低能(111)晶面为主要暴露面，因此在表面科学中常研究该晶面上的催化行为，并指导实际催化应用。将优化后的 Ni 晶胞切(111)面，得到如图 3 (a)所示的 Ni(111)平板模型，切去其中一半，即可得到如图 3 (b)所示的 Ni_{18} 团簇模型，此模型和 Shishkin 等人^[27]采用的 Ni 团簇模型一致，此时 Ni_{18} 团簇以低能(111)表面和不太稳定的(100)表面暴露于气相。

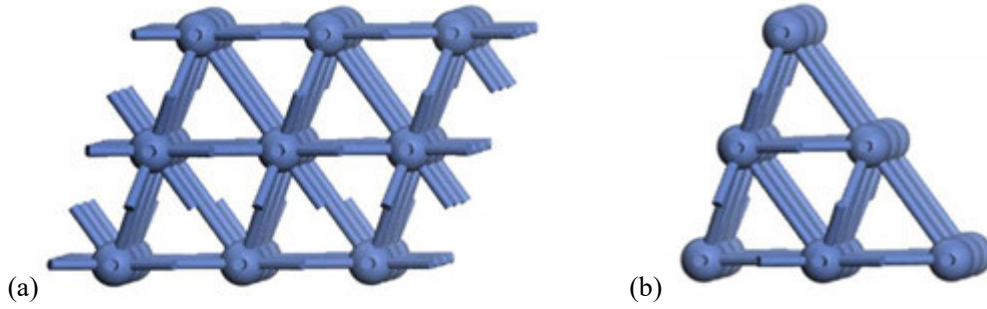


图 3 Ni(111)平板模型以及 Ni₁₈ 团簇模型（蓝色-Ni）

1.4 Ni-YSZ 原子模型建立

将构建的 Ni₁₈ 团簇置于 YSZ(111)平板模型上,为了消除 z 方向的周期性原子间相互作用的影响,建立了高度为 15 Å 的真空层。比较了两种不同的 Ni₁₈ 团簇负载方向,对两种结构进行弛豫,比较负载团簇吸附能。吸附过程中由于团簇或者分子与表面相互作用导致体系整体能量下降,这部分能量被称作吸附能。计算公式如式所示。

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Ni}_{18}+\text{YSZ}} - E_{\text{Ni}_{18}} - E_{\text{YSZ}} \quad (7)$$

式中 E_{ads} 代表吸附能, E_{ads} 是正值代表吸附过程是吸热的,负值代表吸附过程是放热的。 E_{ads} 一般为负值,吸附能越负则吸附越强,反之则越弱; $E_{\text{Ni}_{18}+\text{YSZ}}$ 代表 Ni₁₈ 团簇负载在 YSZ 平板模型上的总能量; $E_{\text{Ni}_{18}}$ 代表气相 Ni₁₈ 团簇的能量^[28],将其置于 15 Å × 15 Å × 15 Å 的立方晶胞盒子中优化计算得到稳定状态的能量; E_{YSZ} 代表 YSZ 平板模型的能量。

分析结果发现 Ni 团簇以两种不同的方向负载时,吸附能相差 0.1409 eV (−4.4998 eV 和 −4.3589 eV),选取吸附能较低的体系作为 Ni-YSZ 平板模型,如图 4 (a)所示。结构优化后发现 Ni 团簇的(100)面原子位置发生变化,重新排列为(111)面,此时 Ni 团簇面向气相的两个表面都是低能(111)面。最底层的一个 Ni 原子(图 4a 中用黄色圆圈标注)向上移动,两个(111)表面分别有一个 Ni 原子向远离表面的方向发生了一定的移动。在结构优化以及后续基于此 TPB 模型研究燃料气体氧化反应时,模型底部的 O-Zr-O 三层原子(即图 4a 红色方框中的原子)保持固定以模拟体相,其余原子放开模拟表面反应。

2 结果与分析

2.1 不同吸附位点 H₂ 吸附能比较

H₂ 在 SOFC 阳极的反应过程包括气体的吸附活化以及后续的氧化反应等,研究反应机理时首先需要对反应物在催化剂表面的吸附情况进行考察,通过计算比较不同吸附位点的吸附能确定最佳吸附位点。

2.1.1 吸附位点

Ni 属于 FCC 结构,其表面包含三类不同的吸附位点,分别为顶位(atop 位)、桥位(bridge 位)和中空位(hollow 位),其中中空位又可以分为 fcc (face centered cubic) 位和 hcp (hexagonal close-packed) 位两种。而对于前述建立的 Ni-YSZ 模型中的 Ni 团簇,由于其中(100)面发生重构转换为(111)面,因此并没有严格意义上的 fcc 吸附位点。此模型中 Ni 表面不同的吸附位点如图 4 (c)所示,其中将第四类吸附位点记为 hol 位。

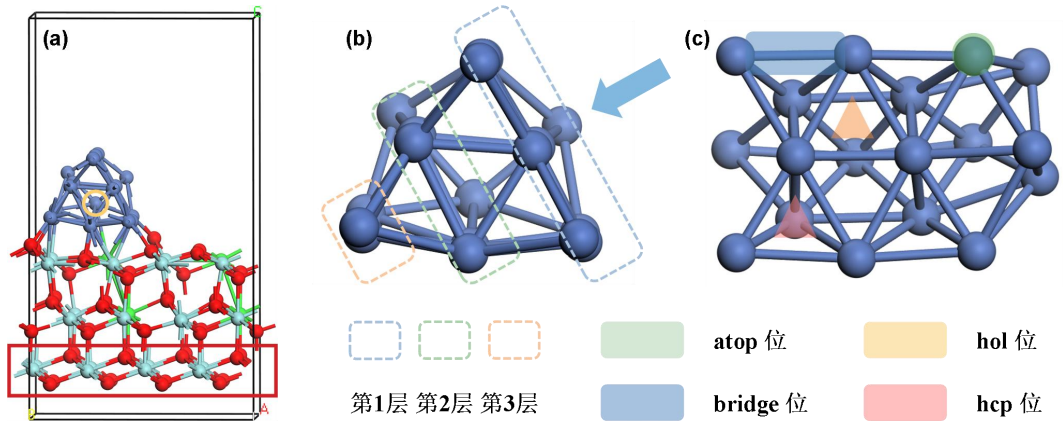


图 4 (a) Ni-YSZ 模型（红色方框中为固定原子层）（蓝色-Ni，青色-Zr，绿色-Y，红色-O）

(b) Ni₁₈ 团簇模型 (c) Ni 团簇表面吸附位点示意图（蓝色箭头代表侧视图视角）

2. 1. 2 吸附态比较

气体分子吸附能定义如下：

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{H}_2/\text{Ni-YSZ}} - E_{\text{H}_2} - E_{\text{Ni-YSZ}} \quad (8)$$

式中 $E_{\text{H}_2+\text{Ni-YSZ}}$ 代表 H₂ 燃料气体分子吸附在 Ni-YSZ 平板模型表面的总能量； E_{H_2} 代表燃料气体分子在气相时的能量； $E_{\text{Ni-YSZ}}$ 代表 Ni-YSZ 平板模型的能量，其余参数同式中所列含义。

H₂ 首先在阳极发生吸附活化，由于 YSZ 为纯离子导体，因此不考虑 H₂ 在 YSZ 表面的吸附活化，仅针对 H₂ 在 Ni 金属表面的吸附活化进行研究。H₂ 在 Ni 表面可能发生物理吸附和解离化学吸附，即以 H₂ 分子或两个解离 H 原子吸附，对应的吸附能分别为 -0.0744 eV 和 -1.1016 eV。计算 H₂ 从物理吸附态到解离化学吸附态之间的反应过渡态，得到反应能垒仅为 0.0095 eV，证明 H₂ 极易从分子吸附态发生解离^[29]，最终两个 H 原子在 Ni 表面呈化学吸附态。因此在后续分析中，直接考虑 H₂ 的吸附活化为解离化学吸附。

2. 1. 3 解离吸附能

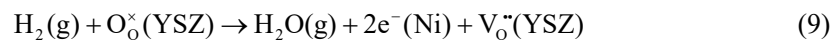
关于 H₂ 分子在不同位点解离吸附时吸附能的大小，考虑到等效位点，共计算了五种不同情况，如表 3 所示，当两个 H 原子吸附在两个不同的 hcp 位点时，吸附能最低，为 -1.1016 eV。

表 3 H₂ 吸附在 Ni-YSZ 平板模型 Ni 团簇表面不同位点时的吸附能

吸附位点	H ₂ /Ni-YSZ 体系能量 (eV)	吸附能 (eV)
均位于 atop 位	-746.6625	-0.3968
均位于 bridge 位	-747.3505	-1.0847
均位于 hcp 位	-747.3673	-1.1016
均位于 hol 位	-747.1634	-0.8977
分别位于 hcp 位和 hol 位	-747.1764	-0.9107

2. 2 电化学反应机理分析

H₂ 在 Ni-YSZ 阳极 TPB 区氧化反应总反应式用 Kröger-Vink 符号可表示为：



式中 $V_o^{\bullet}(\text{YSZ})$ 代表 YSZ 中晶格氧 O_o^{\bullet} 参与反应变为生成物 H_2O 从而离开 YSZ 并伴随两个电子的转移形成的氧空位。

基于 DFT，利用 VASP 计算得到的能量均为 0 K 下忽略零点振动能的能量值。而实际的气相吸附反应以及表面催化反应等，都是在一定的反应条件下进行。通过自由能校正可以引入反应温度、压力等外界因素对反应的影响，使得所研究结构和真实实验情况更为接近。为方便计算，本文选择接近 SOFC 真实反应温度的 1000 K，使用 VASPKIT^[30] 进行温度校正，校正后基元反应的活化能垒 (ΔG_{TS}) 和反应能 (ΔG) 定义为：

$$\Delta G_{TS} = G_{TS} - G_{IS} \quad (10)$$

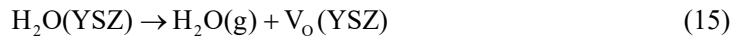
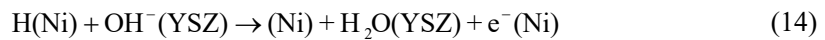
$$\Delta G = G_{FS} - G_{IS} \quad (11)$$

式中 G_{IS} 、 G_{TS} 和 G_{FS} 分别代表自由能校正后的基元反应的初态、过渡态和末态的能量，其中引入反应温度为 1000 K。

本文考虑了 H_2 在 Ni-YSZ 阳极氧化反应的两种主流反应路径，分别是氢溢出 (H spillover) 和氧溢出 (O spillover)。

2.2.1 氢溢出

氢溢出反应路径可以概括为解离吸附在 Ni 表面的两个 H 连续溢出到 YSZ 表面，与界面 O 或表面 O 发生氧化反应最终生成 H_2O 。图 5 (a) 中描绘了整个反应路径的示意图，其中以经过自由能校正的气相 H_2 分子能量加上 Ni-YSZ 平板模型的能量 (记为 IS, initial state) 为能量零点。气相 H_2 分子首先在 Ni 团簇表面发生解离化学吸附，变为两个 $H(\text{Ni})$ ，从而形成模型 IM1-1 (IM 代表中间物种, intermediate species)，自由能校正后吸附能为 -0.2015 eV ；其中一个吸附 H 原子首先溢出到 YSZ 表面，需要克服 1.5772 eV 的反应能垒变为吸附在 YSZ 表面的 $OH^-(\text{YSZ})$ 物种，记为 $OH^-(\text{YSZ})$ ，对应状态为 IM1-2；紧接着第二个吸附在 Ni 表面的 H 原子溢出，克服 2.1660 eV 的反应能垒与 $OH^-(\text{YSZ})$ 反应生成 $H_2O(\text{YSZ})$ ，对应 IM1-3；最后 $H_2O(\text{YSZ})$ 从 YSZ 表面脱附形成气相 H_2O ，对应 FS (气相 H_2O 加 Ni-YSZ-O)，经过自由能校正后的脱附能为 -0.9406 eV ，整体反应步骤用以下反应式描述：



2.2.2 氧溢出

氧溢出反应路径可以概括为界面 O 溢出到 Ni 团簇，而后与 Ni 上的两个 H 连续发生反应生成吸附在 Ni 表面的 H_2O 并发生脱附。图 5 (b) 描绘了整个反应路径的示意图，同样以 IS 模型为能量零点。气态 H_2 分子首先在 Ni 表面发生解离吸附，变为两个 $H(\text{Ni})$ ，对应状态 IM2-1，校正吸附能同样为 -0.2015 eV ； $O^{2-}(\text{YSZ})$ 从 YSZ 表面溢出到 Ni 表面，需要克服 2.6392 eV 的反应能垒变为 $O(\text{Ni})$ 物种，对应 IM2-2；之后 $O(\text{Ni})$ 再克服 0.9430 eV 的反应能垒和 $H(\text{Ni})$ 结合生成吸附态的 $OH(\text{Ni})$ 物种，对应状态 IM2-3； $OH(\text{Ni})$ 再克服 0.4168 eV 的反应能垒和另一个 $H(\text{Ni})$ 结合生成吸附态的 $H_2O(\text{Ni})$ 物种，对应状态 IM2-4；最后吸附态的 $H_2O(\text{Ni})$ 物种在 Ni 表面发生脱附变为气态 H_2O ，即 FS，校正后脱附能为

-0.5767 eV。相应反应步骤方程式描述如下：

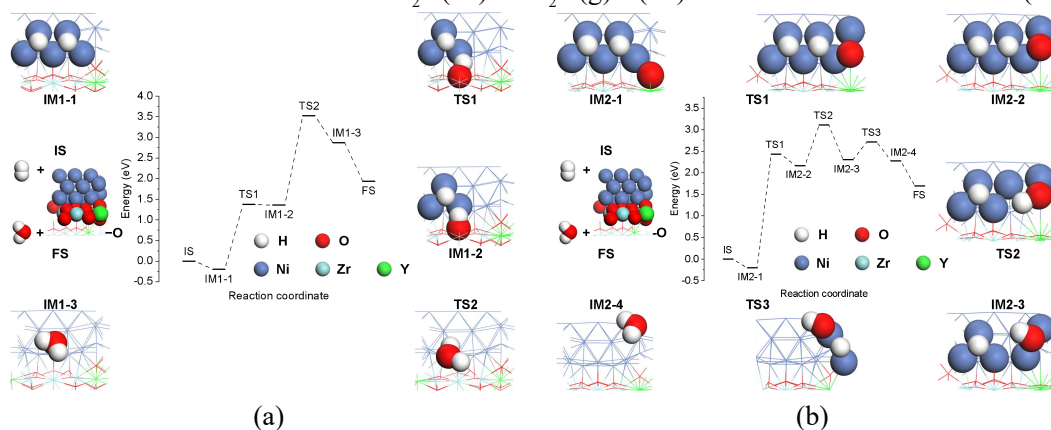
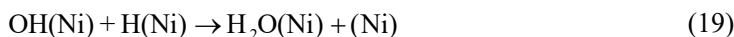
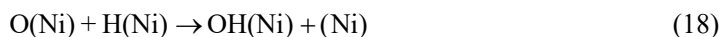
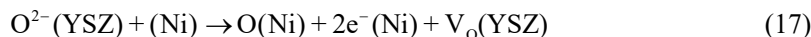


图 5 $\text{H}_2/\text{Ni-YSZ}$ 体系 H_2 氧化反应路径势能面图 (a) H 溢出 (b) O 溢出

3 结论

本文基于密度泛函理论，通过理论计算建立了 Ni-YSZ 模型并研究了 Ni-YSZ 阳极 H_2 燃料电化学氧化反应机理及反应路径。详细介绍了 YSZ、Ni 团簇以及 Ni-YSZ 模型的建立方法，确定了 Y 掺杂位点、O 空位构建位点以及 Ni 团簇负载方向，成功构建并通过结构弛豫得到与实际 Y 掺杂浓度较为接近的 Ni-YSZ 阳极模型。在此基础上，比较了 H_2 物理吸附与化学解离吸附，并对 Ni 表面不同吸附位点 H_2 解离吸附能的大小。计算了 H_2 在阳极氧化反应的两种不同反应机理对应的反应路径。通过搜索过渡态得到基元反应能垒及相应的限速步骤。本文一定程度上阐明了纯 H_2 燃料在 SOFC 经典阳极材料上的氧化反应机理。得出以下结论：

(1) 确定 Y 掺杂位点为最外侧 O-Zr-O 三层结构和次外侧三层结构各掺杂等量 Y 原子；氧空位在最外侧三层结构的两个氧层之间能量差别极小，对体系能量影响不大；Ni 团簇两种不同的负载方向对 Ni 和 YSZ 间吸附能影响较小；

(2) H_2 在 Ni 表面由分子物理吸附变为解离化学吸附的能垒极小，可以认为 H_2 在 Ni-YSZ 体系直接发生解离化学吸附；当两个解离 H 分别吸附在 Ni 表面两个不同的 hcp 位时，吸附能最小，此构型在能量上最为稳定；

(3) 完整地研究了 $\text{H}_2/\text{Ni-YSZ}$ 体系 H_2 氧化反应两种反应机理，得出基元反应路径及相应的反应能垒，分析每种反应机理的限速步骤，阐明了 H 溢出在能量上更有利于发生，在 H_2 氧化反应中占主导地位，O 溢出不易发生。

本文的理论计算结果详细描述了从原始晶胞建立 Ni-YSZ 阳极原子模型，指出可以忽略解离化学吸附的过渡态能垒，得出了 H_2 稳定吸附构型。阐明了 H_2 氧化基元反应路径限速步骤及占主导地位的反应机理。有助于后续分子/原子尺度理论计算，有利于深

入理解 H₂ 燃料电化学反应机理, 对 SOFC 阳极反应优化及材料设计具有重要借鉴意义。

参考文献

- [1] 彭苏萍. 中国氢能源与燃料电池发展战略及未来展望[J]. 中国工业和信息化, 2023(4): 36-41.
- [2] 胡亮, 杨志宾, 熊星宇, 等. 我国固体氧化物燃料电池产业发展战略研究[J]. 中国工程科学, 2022, 24(3): 118-126.
- [3] 陈力, 张琪斐, 王丽君, 等. 质子传导型固体氧化物燃料电池材料及电化学性能研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(11): 3217-3231.
- [4] YAO T, HOU N, GAN J, et al. Enhanced activity and stability of Sr₂FeMo_{0.65}Ni_{0.35}O_{6-δ} anode for solid oxide fuel cells with Na doping[J]. J. Power Sources, 2019, 425: 103-109.
- [5] HANNA J, LEE W Y, SHI Y, et al. Fundamentals of electro- and thermochemistry in the anode of solid-oxide fuel cells with hydrocarbon and syngas fuels[J]. Prog. Energy Combust. Sci., 2014, 40: 74-111.
- [6] DE BOER B. SOFC Anode: hydrogen oxidation at porous nickel and nickel/yttria-stabilised zirconia cermet electrodes.[D]. Enschede: University of Twente, 1998.
- [7] ZHU H, KEE R J, JANARDHANAN V M, et al. Modeling elementary heterogeneous chemistry and electrochemistry in solid-oxide fuel cells[J]. J. Electrochem. Soc., 2005, 152(12): A2427-A2440.
- [8] LEE W Y, WEE D, GHONIEM A F. An improved one-dimensional membrane-electrode assembly model to predict the performance of solid oxide fuel cell including the limiting current density[J]. J. Power Sources, 2009, 186(2): 417-427.
- [9] GOODWIN D G, ZHU H, COLCLASURE A M, et al. Modeling electrochemical oxidation of hydrogen on Ni-YSZ pattern anodes[J]. J. Electrochem. Soc., 2009, 156(9): B1004-B1021.
- [10] LIU S, ISHIMOTO T, KOYAMA M. First-principles study of oxygen coverage effect on hydrogen oxidation on Ni(111) surface[J]. Appl. Surf. Sci., 2015, 333: 86-91.
- [11] MIZUSAKI J, TAGAWA H, SAITO T, et al. Preparation of nickel pattern electrodes on YSZ and their electrochemical properties in H₂-H₂O atmospheres[J]. J. Electrochem. Soc., 1994, 141(8): 2129-2134.
- [12] BIEBERLE A, GAUCKLER L J. State-space modeling of the anodic SOFC system Ni, H₂-H₂O|YSZ[J]. Solid State Ion., 2002, 146(1-2): 23-41.
- [13] LIU S, ISHIMOTO T, MONDER D S, et al. First-principles study of oxygen transfer and hydrogen oxidation processes at the Ni-YSZ-Gas triple phase boundaries in a solid oxide fuel cell anode[J]. J. Phys. Chem. C, 2015, 119(49): 27603-27608.
- [14] BESSLER W G, WARNATZ J, GOODWIN D G. The influence of equilibrium potential on the hydrogen oxidation kinetics of SOFC anodes[J]. Solid State Ion., 2007, 177(39): 3371-3383.
- [15] LIU S S, SAHA L C, ISKANDAROV A, et al. Atomic structure observations and reaction dynamics simulations on triple phase boundaries in solid-oxide fuel cells[J]. Commun. Chem., 2019, 2(1): 1-9.
- [16] MI S, BAO C, LV X. ReaxFF reactive molecular dynamics study on electrochemistry of H₂/CO hybrid fuel in Ni/YSZ anode[J]. Fuel, 2023, 332: 125989.

- [17] LIU D, ZHU H, YUAN S, et al. Understanding the oxygen-vacancy-related catalytic cycle for H₂ oxidation on ceria-based SOFC anode and the promotion effect of lanthanide doping from theoretical perspectives[J]. Appl. Surf. Sci., 2022, 576: 151803.
- [18] HOU N, GAN J, YAN Q, et al. Improved electrochemical oxidation kinetics of La_{0.5}Ba_{0.5}FeO_{3-δ} anode for solid oxide fuel cells with fluorine doping[J]. J. Power Sources, 2022, 521: 230932.
- [19] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Comput. Mater. Sci., 1996, 6(1): 15-50.
- [20] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys. Rev. B, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [21] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Phys. Rev. Lett., 1996, 77(18): 3865-3868.
- [22] BALLABIO G, BERNASCONI M, PIETRUCCHI F, et al. *Ab initio* study of yttria-stabilized cubic zirconia surfaces[J]. Phys. Rev. B, 2004, 70(7): 075417.
- [23] BADWAL S. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity[J]. Solid State Ion., 1992, 52(1-3): 23-32.
- [24] MARROCHELLI D, MADDEN P A, NORBERG S T, et al. Structural disorder in doped zirconias, part II: Vacancy ordering effects and the conductivity maximum.[J]. Chem. Mater., 2011, 23(6): 1365-1373.
- [25] PARKES M A, TOMPSETT D A, D'AVEZAC M, et al. The atomistic structure of yttria stabilised zirconia at 6.7 mol%: an ab initio study[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18(45): 31277-31285.
- [26] SHISHKIN M, ZIEGLER T. The oxidation of H₂ and CH₄ on an oxygen-enriched yttria-stabilized zirconia surface: A theoretical study based on density functional theory[J]. J. Phys. Chem. C, 2008, 112(49): 19662-19669.
- [27] SHISHKIN M, ZIEGLER T. Oxidation of H₂, CH₄, and CO molecules at the interface between nickel and yttria-stabilized zirconia: A theoretical study based on DFT[J]. J. Phys. Chem. C, 2009, 113(52): 21667-21678.
- [28] ZUO X, JIN W, FENG A, et al. Size-dependent atomic and electronic structures of small-sized Ni_n (*n* = 2–10) clusters supported on the anatase TiO₂(101) surface: A density functional theory study[J]. J. Phys. Chem. C, 2022, 126(47): 20163-20173.
- [29] FOILES S M, BASKES M I, MELIUS C F, et al. Calculation of hydrogen dissociation pathways on nickel using the embedded atom method[J]. J. Common Met., 1987, 130: 465-473.
- [30] WANG V, XU N, LIU J C, et al. VASPKIT: A user-friendly interface facilitating high-throughput computing and analysis using VASP code[J]. Comput. Phys. Commun., 2021, 267: 108033.

锂枝晶生长的三维多物理场耦合相场模型

齐国庆 刘训良* 豆瑞锋 温治 周文宁

(北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083)

(Tel: 010-62332730, Email: liuxl@me.ustb.edu.cn)

摘 要: 锂金属由于其高能量密度和低氧化还原电位, 是未来锂离子电池技术中理想的负极材料。然而, 锂负极的枝晶生长会刺穿隔膜使电池正负极短接导致电池失效。为了加深对锂枝晶生长机制的理解以便寻找更好的抑制方法, 本文建立了锂枝晶生长的三维多物理场耦合的非线性相场模型, 基于 Comsol 软件求解器模拟了不同类型的枝晶生长过程, 实现了三维结构的树枝状、苔藓状和针状等不同锂枝晶形貌的仿真, 为深入理解锂枝晶生长机制提供了一种三维数值模拟方法。

关键词: 锂电池; 锂枝晶; 三维相场; 形貌仿真

0 引言

随着我国在消费电子、航空航天、电动汽车和国防安全等领域的快速发展, 人们对电池的长续航能力、高安全性等有着越来越高的要求^[1]。然而, 电池充放电过程中, 锂枝晶生长产生死锂、刺破隔膜引发短路以及导致电池产气的问题一直制约着电池的发展^[2-4]。因此, 研究锂枝晶的生长机理并寻找有关抑制方法对锂电池的进一步发展具有重要意义。

相场模拟方法由于其可以大大缩减计算量且方便耦合各种物理场, 在枝晶生长的研究中占有越来越重要的地位。随着计算方法的改进与计算能力的提高, 枝晶相场模拟正在经历由一维到多维的转变。自从 Chen 等^[5]于 2015 年首次模拟出二维形貌的锂枝晶以来, 目前大部分研究仍停留在二维结构上探究多因素的影响^[6-9]。然而, Bistri 等人^[10]指出仅从二维结构模拟锂枝晶生长是不够的, 大规模的三维计算虽然计算成本高昂, 但应该实现以便对枝晶生长的三维实验现象有深入理解。最近, Jang 等^[11]与 Yang 等^[12]进一步丰富了电压、电流密度对三维锂枝晶的影响理论。目前, Mu 等^[13]与 Arguello 等^[14]分别基于开源软件 AMReX 与 MOOSE 模拟了多核心生长的三维锂枝晶与树枝状三维锂枝晶。总体来看, 锂枝晶三维建模研究仍处于起步阶段, 相关文献较少, 涉及到模拟方法的介绍比较简略。

¹本文建立了锂枝晶生长的三维非线性相场模型, 并通过调控各项异性参数以及无量纲化的方法将锂枝晶的形貌由二维扩展到三维, 并得到苔藓状、针状等三维锂枝晶形貌。本文工作为使用相场模型模拟三维锂枝晶提供了一种可行的方法。

1 数学模型

1.1 相场模型

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52076012)。

作者简介: 齐国庆(1997—), 男, 硕士, 主要从事锂电池研究。**通信作者:** 刘训良, 教授, liuxl@me.ustb.edu.cn

本文提出的模型是基于 Chen^[5]与 Yan^[15]的二维锂枝晶非线性相场模型并进行了改进。相场方法的建立一般基于自由能减小原理或熵增原理，这里采用基于自由能减小原理的相场方法。引入相场变量 $\xi(x, y, z, t)$ ，表征某时刻系统中各点的物理状态： $\xi=1$ 代表固相的锂枝晶， $\xi=0$ 代表液相的电解液， $0<\xi<1$ 的区域代表固-液相界面。在固-液相界面上相场变量连续地从 1 变化到 0，这样避免了直接跟踪固-液相界面。模型假设如下：（1）电解质是二元稀溶液；（2）电极表面的电子供应充足；（3）电极相是金属锂，忽略固体电解质界面（SEI）的存在。

系统中的吉布斯自由能可以表示为：

$$G = \int_V \left[f_{\text{ch}}(c) + \rho_e \phi + \frac{1}{2} \nabla c \cdot K_n \nabla c \right] dV \quad (1)$$

式中， $c = \{c_a, c_+, c_-\}$ 分别代表 Li 原子， Li^+ ， PF_6^- 的浓度； ρ_e 和 ϕ 分别是电荷密度和静电势，它们的乘积表示静电能量密度； K_n 是梯度能量系数； V 是任意体积。将浓度无量纲化

$\left\{ C_a = \frac{c_a}{c_s}, C_+ = \frac{c_+}{c_0}, C_- = \frac{c_-}{c_0} \right\}$ ，这里 c_s 是 Li 金属的位密度， c_0 是 Li 阳离子的体积浓度。

上式中的第一项 $f_{\text{ch}}(c)$ 与化学势有关，可以表示为^[5,15]：

$$f_{\text{ch}} = W_\xi \xi^2 (1 - \xi)^2 + c_0 RT (C_+ \ln C_+ + C_- \ln C_-) + \sum_i c_i \mu_i^\circ \quad (5)$$

式中，双势阱函数 $h(\xi) = W_\xi \xi^2 (1 - \xi)^2$ 用于表征固液之间转变的能量势垒； R 是摩尔气体常数； μ_i° 是物质 i 的参考化学势。

电化学反应速率 v_e 由 Butler-Volmer 方程可以写成下式^[5]：

$$v_e = -k_0 a_+^{1-\beta} a_{\text{Li}}^\beta \left\{ \exp \left[\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\beta nF\eta}{RT} \right] \right\} \quad (6)$$

式中： k_0 是反应速率常数； n 是反应处交换电子的个数，这里取 1； β 是不对称因子； F 是法拉第常数，为 96485 C/mol； R 是气体常数，为 8.314 J/(kg·K)； T 是温度，这里取为 300K；过电位 η 定义为激活过电位 η_a 和浓度过电位 η_c 的总和：

$$\eta = \eta_a + \eta_c \quad (7a)$$

$$\eta = \frac{1}{nF} \sum_i \frac{\delta G}{\delta c_i} \quad (7b)$$

$$\eta = \Delta\phi - \Delta\phi^{eq} \quad (7c)$$

$$\eta = \Delta\phi - E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Li}^+} a^-}{a_{\text{Li}}} \quad (7d)$$

在模型中考虑电化学反应，相场模型可写为：

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -k_0 C_+^{1-\beta} a_{\text{Li}}^\beta \left\{ \exp\left[\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-\beta nF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (8)$$

相场的时间演变被认为与界面自由能成线性比例，并与热力学驱动力相关的电极反应呈指数比例，相场可以写为：

$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = -L_\sigma \left(g'(\xi) - \nabla \cdot (K_n \nabla \xi) \right) - L_\eta h'(\xi) \left\{ \exp\left[\frac{(1-\beta)nF\eta}{RT}\right] - C_+ \exp\left[\frac{-\beta nF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (9)$$

式中： L_σ 是界面迁移率； L_η 是反应常数； $h'(\xi)$ 是插值函数 $h(\xi) = \xi^3(10 - 15\xi + \xi^2)$ 的一阶导数，以此让电化学反应仅在固/液界面处发生， K_n 是梯度能系数。更为详细的相场方程推导可以在参考文献^[5]找到。

三维情况下的各向异性通过修改梯度系数进行调节^[16]：

$$K_n = \begin{pmatrix} k^2 & -kk' & -kk' \\ kk' & k^2 & -kk' \\ kk' & kk' & k^2 \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$k = k_0 [1 + \delta \cos(\omega\theta)] \quad (11)$$

式中 k_0 是前置系数，与表面能有关， δ 各向异性强度； ω 是各向异性模数；

在三维模型中，将 θ 定义为界面的单位外法线方向 $\vec{n} = \frac{(\xi_x, \xi_y, \xi_z)}{\sqrt{\xi_x^2 + \xi_y^2 + \xi_z^2}}$ 与 xoy 面的夹角，

$$\text{即 } \theta = \arctan\left(\frac{|\xi_z|}{\sqrt{\xi_x^2 + \xi_y^2}}\right)。$$

在这个电沉积系统中，电解液主要由锂盐 LiPF_6 和有机溶剂组成，只考虑 Li^+ 在电解液中的迁移，迁移的驱动力为浓度梯度和电势差，其通量可以表示为^[5,15]：

$$J_i = -M_i c_i \nabla \mu_i = -D_i \left(\nabla c_i + c_i \nabla \frac{F\phi}{RT} \right) \quad (12)$$

模型中忽略锂原子与阴离子(PF_6^-)的扩散，进一步可得到：

$$\frac{\partial C_+}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_{\text{eff}} \nabla C_+ + \frac{D_{\text{eff}} C_+}{RT} nF \nabla \phi \right] - \frac{c_s}{c_0} \frac{\partial \xi}{\partial t} \quad (13)$$

式中 D_{eff} 是有效扩散系数； c_s 是锂摩尔密度； c_0 是电解液体积浓度。

方程右边最后一项代表由于电极表面存在电化学反应而造成的 Li^+ 的产生或消耗速率，

有效扩散系数可以由插值函数表述：

$$D_{\text{eff}} = D_s h(\xi) + D_l (1 - h(\xi)) \quad (14)$$

式中 D_s 是 Li^+ 在电极中的扩散系数； D_l 是 Li^+ 在电解液中的扩散系数。

假设该系统为电中性，由泊松方程描述电荷守恒，添加一个源项来表示由于电化学反应而消耗或产生的电荷^[5,15]：

$$\nabla \cdot \sigma_{\text{eff}} \nabla \phi(r, t) = J_R \quad (15)$$

式中 σ_{eff} 是有效电导率；源项为 $J_R = zFc_s \frac{\partial \xi}{\partial t}$ ，仅在系统偏离其平衡状态时，在电极-电解质界面处产生。

类似于有效扩散系数，有效电导率表述为：

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma_s h(\xi) + \sigma_l (1 - h(\xi)) \quad (16)$$

式中 σ_s 是电极的导电率； σ_l 是电解液的导电率。

1.2 数值计算方法

使用 Comsol Multiphysics 6.0 中的 PDE 模块，对三维锂枝晶相场方程组进行有限元求解。为保证运算速度，计算域取为 $200 \times 200 \times 350 \mu\text{m}^3$ 的立方体，在底部中心处设置初始形核点，相场序参量取值为 1，浓度为 0，电压为 -0.1V；顶部的相场序参量取值为 0，浓度为 1，电压为 0；四周设置为周期性边界条件；内部区域相场序参量初始值为 0，浓度初始值为 1，电场初始值为 0。使用处理器为 Intel® Xeon® Processor E3-1230 v2 的台式电脑，模拟枝晶生长至 160s 的程序计算时间约为 100 分钟。模型中采用的主要参数值如表 1 所示。

表 1 枝晶模拟参数及其无量纲数值

参数	数值	无量纲化数值
势垒高度 W (J/m ³)	3.75×10^{-6}	0.25
梯度能系数 k (J/m)	1.5×10^{-5}	0.01
迁移率 L_σ (m ³ /(J · s))	2.5×10^{-6}	2000
反应速率常数 L_η (1/s)	1.0	4000
电极扩散系数 D_s (m ² /s)	7.5×10^{-13}	0.3
电解液扩散系数 D_l (m ² /s)	7.5×10^{-10}	300
电极电导率 σ_s (S/m)	1.0×10^7	10^9
电解液电导率 σ_l (S/m)	1.0	100
对称因子 α	0.5	0.5
对称因子 β	0.5	0.5
各向异性模数 ω	4	4

时间步长 Δt (s)	0.2	5×10^{-5}
模型尺寸 $l \times b \times h$ (μm^3)	$200 \times 200 \times 350$	$2 \times 2 \times 3.5$

2 结果与讨论

根据目前的液态电池锂枝晶实验研究，可以将锂枝晶的形貌分为三种类型：树枝状^[17]、苔藓状^[18]和针状^[19]。在模拟过程中，苔藓状与针状锂枝晶分别是在树枝状的基础上通过加入噪声和限制锂离子的传输实现其模拟的。本文主要进行了单个枝晶生长的三维模拟，现实中多枝晶的生长可通过布置多个形核点或加入噪声实现其模拟。

2.1 树枝状锂枝晶的三维模拟

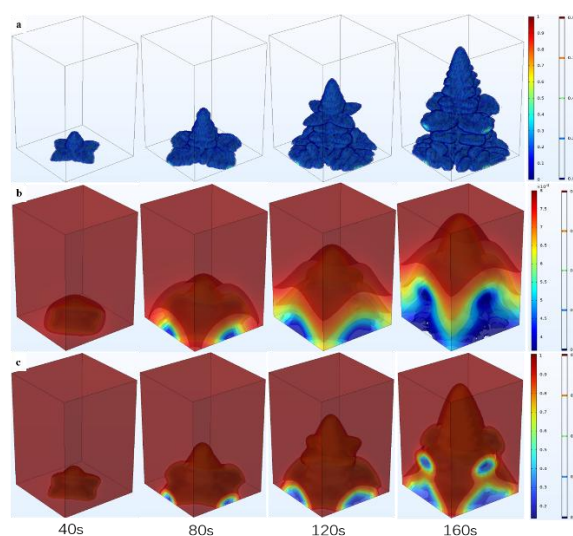


图 1.不同时间树枝状锂枝晶相场(a)、电势场(b)、浓度场(c)分布情况。

图 1 显示了 3-D 树枝状锂枝晶的生长过程与相应物理场的变化。在相场结果中，为了使枝晶形貌更加清晰，选择显示 $\xi > 0.05$ 的区域以去除电解质。锂枝晶在起初设置的核点上逐渐沉积，随着时间的推移，枝晶形貌逐渐向树枝状逼近。40s 时生长出类似花瓣的锂枝晶，此时枝晶外表面相对平整光滑，中心的主枝与周围侧枝的长度相近。进一步观察可以看出 Li^+ 在 Z 轴方向沉积较多，侧枝高度上沉积的 Li^+ 高于周围的沉积量。80s 时主枝与侧枝进一步生长，并出现了轻微褶皱，与侧枝相比主枝上更为明显，这些褶皱预示了二次枝晶的生长。此时主枝略高于侧枝。120s 时主枝与侧枝上的二次枝晶已经形核并逐渐生长，主枝上的二次枝晶相对侧枝更具生长优势，侧枝上的二次枝晶主要在高度方向上生长。这一时刻主枝的生长优势已经得到了体现。160s 时主枝进一步生长，其上的二次枝晶加厚并在高度方向上形成新的突起。侧枝轮廓更加清晰，但生长较为缓慢。

为了深入理解上述现象的内在机理，进一步分析了锂枝晶形成过程中的电势场与浓度场，如图 1 中 b、c 所示。由于主要在高度方向存在电势梯度，锂枝晶的生长更易在该方向沉积，Li 在初始形核点沉积之后，进一步影响了溶液中 Li^+ 的浓度分布，由于主枝尖端附近 Li^+ 充裕，浓度梯度大，周围 Li^+ 更易在主枝尖端上沉积，而侧枝周围 Li^+ 浓度及其梯度都较小，进一步导致侧枝上的二次枝晶生长缓慢，上述情况随时间进一步加剧。有研究指出电压的升高能加速锂枝晶的生长^[20]，该现象归因于电势梯度增加后 Li^+ 在 Z 轴方向的沉积作用增强。而温度的升高会使锂枝晶生长减慢并使其形貌变得光滑^[8,15]，这是因为温度升高增强了 Li^+ 的扩散能力进而使 Li^+ 的浓度分布更为均匀。

为了进一步验证模型的正确性，将 160s 时枝晶各物理场的截面图、二维树枝状锂枝晶与实验观测的树枝状^[17]锂枝晶放在一起比较分析，如图 2、3 所示。

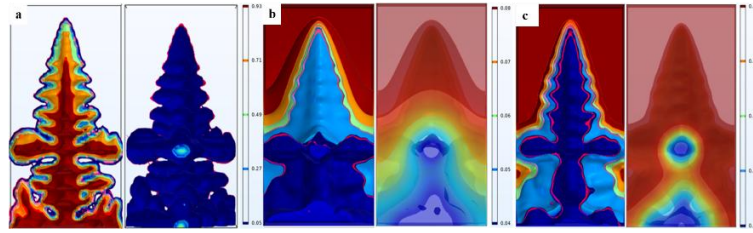


图 2 160s 时以 $y=0$ 截面截取锂枝晶相场 (a)、电势场 (b)、浓度场 (c) 的截面图

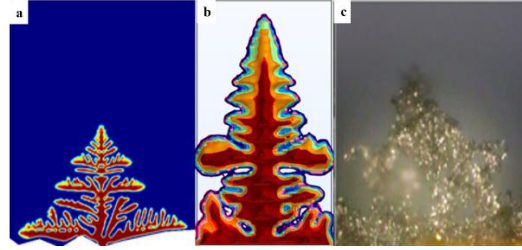


图 3 (a) 二维树枝状锂枝晶生长形貌 (b) 160s 三维树枝状锂枝晶截面图 (c) 实验观测出锂枝晶形貌^[17]

图 2 显示了 160s 时锂枝晶相场、电势场、浓度场的截面，可以发现与文献^[5,6,9]报道的二维物理场相吻合。图 3a 为程序在二维简化的情况下运算出的树枝状锂枝晶，可以发现与图 3b 截面形貌相一致。图 3c 为实验过程中观测的树枝状锂枝晶，与图 3a、3b 比较可以看出模型预测结果与实验结果相吻合。

2.2 苔藓状与针状锂枝晶三维模拟

除树枝状锂枝晶之外，实验中还观测到苔藓状锂枝晶和针状锂枝晶^[18,19]。本文在树枝状锂枝晶模拟基础上加入噪声项 $f_{ns} = h'(\xi)\chi\psi^{[6]}$ ，可以实现苔藓状锂枝晶的模拟，如图 4 所示。

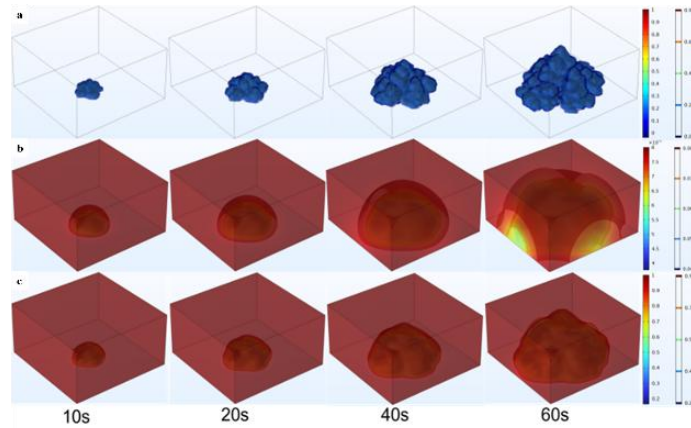


图 4.不同时间苔藓状锂枝晶相场(a)、电势场(b)、浓度场(c)分布情况。(由于苔藓状枝晶在 x, y 轴方向生长较快，计算域设置为 $4 \times 4 \times 2$ 的几何体)

从图 4 中可以看出，相较于树枝状锂枝晶，苔藓状产生大量细小的分支，致使枝晶整体孔隙率增加。对于生长速度，可以看出在 xoy 平面方向上苔藓状锂枝晶生长较快。此结果与文献^[18]中的实验观测一致。

限制锂枝晶在侧枝的生长，只保留 Z 轴方向的 Li^+ 扩散，可得到针状锂枝晶的形貌^[6]。针状锂枝晶的生长过程和相应物理场的变化如图 5 所示。

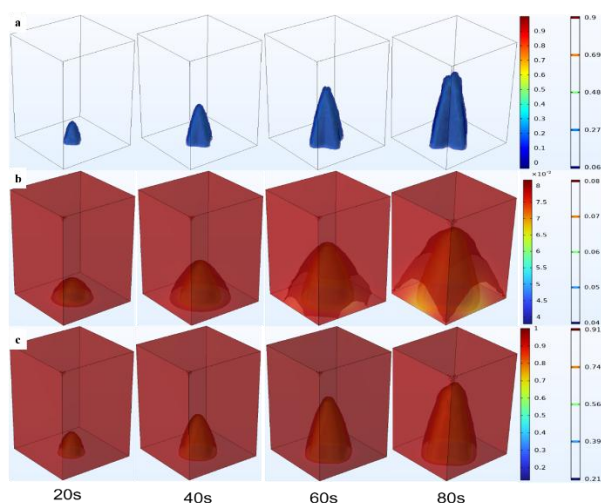


图 5.不同时间针状锂枝晶相场(a)、电势场(b)、浓度场(c)分布情况。

由图 5 可以看出，在 80s 时针状锂枝晶以达到树枝状枝晶的高度，与树枝状、苔藓状枝晶相比，针状枝晶在 Z 轴方向上的生长速度最快，更易导致刺穿隔膜使电池失效。此结果与文献^[19]中的实验观测一致。

3 结论

本文开发了一个多物理场耦合的非线性相场模型，通过调节各项异性将锂枝晶的形貌模拟扩展到三维。使用 Comsol 软件在合理的时间内模拟出三维锂枝晶的形貌。然后，利用此模型模拟了三维结构下树枝状、苔藓状、针状的枝晶形貌，得到了相场、电势场与浓度场的分布情况。通过三维结构的模拟，发现枝晶的生长主要取决于电压与锂离子扩散作用的综合作用，三维树枝状结构枝晶底部锂离子沉积较快，使周围枝晶发生融合，主枝表面褶皱突起较多，二次枝晶上会继续产生新的枝晶形核点，以此将导致三维结构孔隙率的持续增加。本研究为应用相场方法模拟电沉积过程中三维锂枝晶的生长提供了一种可行的方法。

参考文献

- [1] KRAUSKOPF T, RICHTER F H, ZEIER W G, etc. Physicochemical Concepts of the Lithium Metal Anode in Solid-State Batteries[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7745-7794. DOI:10.1021/acs.chemrev.0c00431.
- [2] HU J, CHEN K, LI C. Nanostructured Li-Rich Fluoride Coated by Ionic Liquid as High Ion-Conductivity Solid Electrolyte Additive to Suppress Dendrite Growth at Li Metal Anode[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(40): 34322-34331. DOI:10.1021/acsami.8b12579.
- [3] WU H, WU Q, CHU F, etc. Sericin protein as a conformal protective layer to enable air-endurable Li metal anodes and high-rate Li-S batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 419: 72-81. DOI:10.1016/j.jpowsour.2019.02.033.
- [4] LI M, WANG C, CHEN Z, etc. New Concepts in Electrolytes[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(14): 6783-6819. DOI:10.1021/acs.chemrev.9b00531.
- [5] CHEN L, ZHANG H W, LIANG L Y, etc. Modulation of dendritic patterns during electrodeposition: A nonlinear phase-field model[J]. Journal of Power Sources, 2015, 300: 376-385. DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.09.055.

- [6] YURKIV V, FOROOZAN T, RAMASUBRAMANIAN A, etc. Phase-field modeling of solid electrolyte interface (SEI) influence on Li dendritic behavior[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 265: 609-619. DOI:10.1016/j.electacta.2018.01.212.
- [7] HONG Z, VISWANATHAN V. Phase-Field Simulations of Lithium Dendrite Growth with Open-Source Software[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(7): 1737-1743. DOI:10.1021/acsenenergylett.8b01009.
- [8] HONG Z, VISWANATHAN V. Prospect of Thermal Shock Induced Healing of Lithium Dendrite[J]. *ACS Energy Letters*, 2019, 4(5): 1012-1019. DOI:10.1021/acsenenergylett.9b00433.
- [9] MU W, LIU X, WEN Z, etc. Numerical simulation of the factors affecting the growth of lithium dendrites[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 26: 100921. DOI:10.1016/j.est.2019.100921.
- [10] BISTRI D, AFSHAR A, DI LEO C V. Modeling the chemo-mechanical behavior of all-solid-state batteries: a review.[J]. *Meccanica*, 2021, 56(6): 1523-1554. DOI:10.1007/s11012-020-01209-y.
- [11] JANG I, YETHIRAJ A. Effect of diffusion constant on the morphology of dendrite growth in lithium metal batteries[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2021, 154(23): 234705. DOI:10.1063/5.0050694.
- [12] LIU Y, XU X, SADD M, etc. Insight into the Critical Role of Exchange Current Density on Electrodeposition Behavior of Lithium Metal[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(5): 2003301. DOI:10.1002/advs.202003301.
- [13] MU Z, GUO Z, LIN Y H. Simulation of 3-D lithium dendritic evolution under multiple electrochemical states: A parallel phase field approach[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 30: 52-58. DOI:10.1016/j.ensm.2020.04.011.
- [14] ARGUELLO M E, LABANDA N A, CALO V M, etc. Dendrite formation in rechargeable lithium-metal batteries: Phase-field modeling using open-source finite element library[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 53: 104892. DOI:10.1016/j.est.2022.104892.
- [15] YAN H H, BIE Y H, CUI X Y, etc. A computational investigation of thermal effect on lithium dendrite growth[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 161: 193-204. DOI:10.1016/j.enconman.2018.02.002.
- [16] ACHARYA R, SHARON J A, STAROSELKY A. Prediction of microstructure in laser powder bed fusion process[J]. *Acta Materialia*, 2017, 124: 360-371. DOI:10.1016/j.actamat.2016.11.018.
- [17] PARK M S, MA S B, LEE D J, etc. A Highly Reversible Lithium Metal Anode[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 3815. DOI:10.1038/srep03815.
- [18] STEIGER J, KRAMER D, MÖNIG R. Microscopic observations of the formation, growth and shrinkage of lithium moss during electrodeposition and dissolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 136: 529-536. DOI:10.1016/j.electacta.2014.05.120.
- [19] STEIGER J, KRAMER D, MÖNIG R. Mechanisms of dendritic growth investigated by in situ light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 261: 112-119. DOI:10.1016/j.jpowsour.2014.03.029.
- [20] MONROE C, NEWMAN J. Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems: A Propagation Model for Liquid Electrolytes under Galvanostatic Conditions[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(10): A1377. DOI:10.1149/1.1606686.

储能电池组不同热管理性能比对分析

王彤¹, 张艳森², 张伟阔¹, 王光培¹, 方疆³, 汤效平^{1*}, 孔文俊^{2*}

(1. 华电电力科学研究院有限公司, 杭州 310030;

2. 北京航空航天大学宇航学院, 北京 102206;

3. 华电新疆发电有限公司新能源分公司, 乌鲁木齐 830063)

(1. Tel: 13717937646, Email: xiaoping-tang@chder.com;

2. Tel: 13520142089, Email: wjkong@buaa.edu.cn)

摘要: 本文建立了储能磷酸铁锂电池热管理数学模型, 在风冷和液冷不同热管理形式下, 对比探究了模组的流道结构、冷却剂条件等参数对电池产热特性的影响规律。结果表明, 在风冷系统中采用合适的流道结构并在模组底部增设导风板和换热翅片, 可以有效提高冷却效率, 改善温度分布均匀性。在液冷系统中采用合适的冷板流道结构可有效降低局部高温。对于这两种热管理系统, 减小冷却剂温度, 均可降低电池温升, 但会增大电芯间温差; 增大冷却剂流量, 可同时降低电池温升和电芯间温差。液冷热管理系统的均温特性优于风冷, 而对于电池的最大温升, 两种热管理形式相当, 都可以达到小于10℃的技术水平。

关键词: 储能电池热管理; 风冷; 液冷; 性能分析

0 前言

为了实现“双碳”目标, 需要大力发展和使用新能源和可再生能源, 大幅度提高非化石能源占比, 减少碳排放^[1-3]。储能技术是解决新能源和可再生能源大规模应用的有力手段^[4,5]。锂离子电池因其效率高、循环稳定性好、能量密度高的优点, 在电化学储能领域有良好的应用前景^[6-8]。锂离子电池在工作过程中会产生热量, 如果这些热量不能及时散除, 会导致电池温度升高, 危及储能锂电池的安全运行, 因此热管理系统是电池正常运行的保障, 保障电池在合适的温度范围内安全工作。

热管理系统主要采取三种方式对电池进行温度控制^[9-18]: 空气冷却、液体冷却和相变材料冷却。目前空冷和液冷在储能锂电池热管理系统中的应用较为广泛。

空冷热管理方面, Fan 等^[9]采用计算流体动力学(CFD)软件研究了锂离子电池间距和空气流量对电池组冷却效率的影响。Mahamud 等^[10]采用 CFD 软件对圆柱形锂离子电池进行了模拟计算, 发现相较于单向流动冷却, 往复流动冷却使电池系统温差降低了约4℃。Yu 等^[11]提出了一种双流道的电池系统空气冷却方式。时天禄等^[12]通过模拟计算发现, 进风速度一定时, 随电池间距增大, 平均温度越低, 温差均匀性更好。从冷却效果看, 叉排排布结构最好。

液冷热管理方面, 刘霏霏等^[13]探究了 18650 型锂离子电池模组的液冷散热效果, 发

现散热效果不会随着流速的增加而无限提升，相邻流道采用不同流向可以促进散热。王明悦等^[14]通过优化“S”形液冷管的角度和增加冷却液流量，可使模组在高温工况下能够使电池工作在最佳温度范围 20~35℃之内，同时满足电池组内温差小于 10℃的要求。Basu 等^[15]提出了在流体一侧焊接冷却翅片的方式强化冷却。李睿等^[16]提出了一种双向并联流道的液冷板布局结构。

通过上述文献调研可发现，现有的研究一般是分别针对空冷热管理和液冷热管理系统开展研究，没有针对某一特定电池模组，对风冷和液冷热管理系统开展对比研究。基于此，本文目的是建立储能磷酸铁锂电池热管理数学模型，采用数值模拟方法对比研究风冷和液冷不同热管理形式下的储能锂电池模组的热性能，探究风冷热管理系统的流道结构、导风板流道布局和进风条件，及液冷热管理系统冷板流道布局和冷却剂初始条件等参数对电池产热特性的影响规律，对比分析风冷和液冷热管理系统中电池的温升和温差特性。

1 热模型建立

1.1 产热模型

根据 Bernardi 均匀产热理论^[19]，把电池当作一种产热均匀的整体，其内部导热系数各向异性。锂离子电池在充放电过程中的产热量主要由欧姆热、极化热、反应热和副反应热组成，副反应热相对较小且不稳定，通常忽略不计。电池产热速率 q 可按以下公式计算：

$$q = \frac{I}{V} \left[(E_{OCV} - U) - T \frac{dE_{OCV}}{dT} \right]$$

式中： I 为锂离子电池充放电电流，A； V 为锂电池体积， m^3 ； E_{OCV} 为锂电池的开路电势，V； U 为锂电池端电压，V； $(E_{OCV} - U)$ 为过电势； T 为电池的热力学温度，K； dE_{OCV}/dT 为电压温度系数(熵变系数)； q 为产热速率， W/m^3 。

1.2 传热模型

电池充放电过程包括热传导和热对流两个过程。锂离子电池内部的热传导方程可以由傅里叶定律得到：

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T) + q$$

式中： ρ 为电池的密度， kg/m^3 ； C_P 为电池的比热容， $J/(kg \cdot K)$ ； λ_s 为电池的导热系数， $W/(m \cdot K)$ ； q 为电池的产热速率， W/m^3 。

锂离子电池表面与冷却工质的对流换热控制方程组由质量守恒、能量守恒、动量守恒方程组成，分别为：

质量守恒方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0$$

动量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \mu \nabla^2 \vec{v}$$

能量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho C_p T) + \nabla \cdot (\rho C_p \vec{v} T) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T)$$

式中： ρ 为工质密度， kg/m^3 ； t 为时间， s ； \vec{v} 为工质速度矢量， m/s ； P 为工质压力， Pa ； μ 为动力粘度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ； C_p 为比热容， $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ； T 为工质温度， K ； λ 为工质导热系数， $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

2 锂电池储能系统热仿真

2.1 模型参数和边界条件

2.1.1 风冷式储能模组

本文对 280Ah 磷酸铁锂电池模组进行建模仿真。模组结构如图 1 所示，对于本型号电池，由于充电过程的产热率高于放电过程^[20]，因此本文着重探究充电过程中电芯的温度特性，电芯相关参数如表 1 所示。三维模型如图 2 所示，空气入口为压力入口，空气出口为风扇，风扇无流动静压为 92.5Pa，风扇的参数与本文实验中模组的实际风机参数一致，模组的外壁面为空气接触面，换热系数取 $4.7\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ，外部温度为 25°C ，计算域初始温度和空气入口温度均为 25°C 。



图 1 模组结构

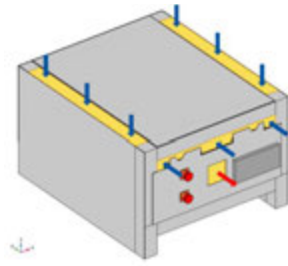


图 2 三维模型示意图

表 1 电芯相关参数

参数名称	参数数值
标称容量	280 Ah
标准充放电倍率	0.5 C
宽度	174 mm
深度	72 mm
高度	204 mm
宽度方向导热系数	0.923 W/(m·K)
深度方向导热系数	0.911 W/(m·K)
高度方向导热系数	19.375 W/(m·K)
比热容	1020 J/(kg·K)
密度	2124.65 kg/m ³

2.1.2 液冷式储能模组

液冷式模型如图 3 所示，模组的外壁面为空气接触面，换热系数取 $4.7\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ ，外部温度为 20°C ，计算域初始温度和冷却液入口温度均为 20°C ，表 2 为冷却液相关参数，冷却液质量流量为 0.026kg/s ，边界条件与风冷式冷却的保持一致，以便于进行对比。

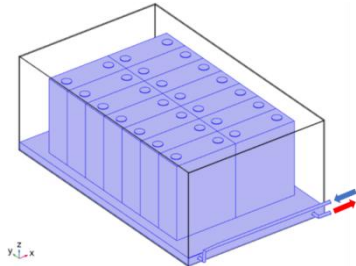


图 3 液冷式模型示意图

表 2 冷却液相关参数

参数名称	参数数值
组成	乙二醇：水=1：1（质量比）
密度	1066.3 kg/m^3
比热容	$3338\text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$
导热系数	$0.391\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$

2.2 网格无关性验证

计算采用非结构网格，并进行局部网格加密处理。电芯温度随网格数的变化趋势如图 4 所示，从计算结果可以看出，在综合考虑计算准确性和计算量后，选择风冷电池模组模型的计算网格数为 221 万，如图 5 所示。电芯温度随网格数的变化趋势如图 6 所示，选择液冷电池模组模型的网格数为 122 万，如图 7 所示。

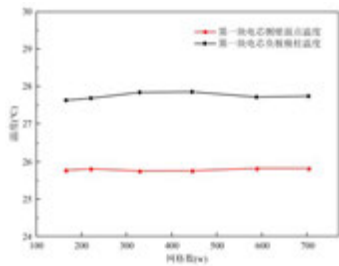


图 4 电芯温度随网格数的变化趋势



图 5 网格数 221 万的风冷模组网格模型

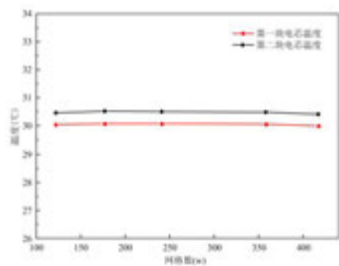


图 6 电芯温度随网格数的变化趋势

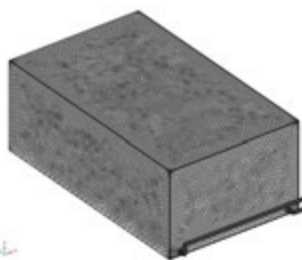


图 7 网格数 122 万的液冷模组网格模型

3 实验

3.1 实验装置

为了验证数值模拟结果的准确性，建立电池模组的充放电实验系统，如图 8 所示。实验系统由储能变流器、数据采集系统、电池模组、温度信号采集线和电压信号采集线等组成。由于本文研究对象为单模组，因此只对一个模组进行充放电的实验。电芯表面温度测点如图 9 所示，共 42 个测点，分别对各个电芯的侧壁面和极柱的温度进行测量。其中温度采集模块的型号为 DAM-TC16，精度 0.1°C ，采用 K 型热电偶。

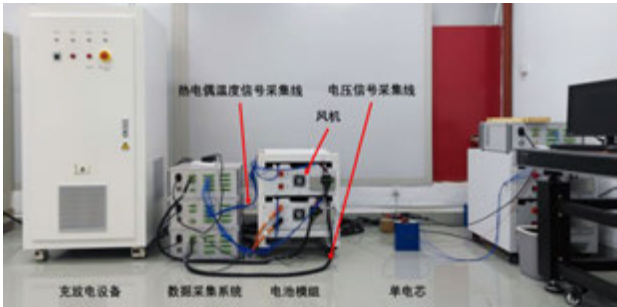


图 8 电池模组的实验台



图 9 电芯表面温度测点

3.2 实验流程

进行充放电实验的温度记录前，首先对电池进行活化，然后进行 0.5C 倍率的充放电实验。整个充放电步骤如下：

(1) 以 0.25C 倍率恒流充电，至总电压升至 51.1V ，以 51.1V 恒压充电，直至电流降为 0.05C ，结束充电，静置 2h 。以 0.25C 倍率恒流放电，至总电压降为 35V ，结束放电，静置 2h 。该步骤重复进行三次，电池模组的活化过程结束。

(2) 打开模组内风机，以 0.5C 倍率恒流充电，至总电压升至 51.1V ，以 51.1V 恒压充电，直至电流降为 0.05C ，结束充电，静置 3h 进行降温，待电池最高温降至 25°C 后，以 0.5C 倍率恒流放电，至总电压降为 35V ，结束放电，静置 3h 。该步骤重复进行三次，最终温度结果取三次实验的平均值，电池模组的充放电实验结束。

4 结果与讨论

4.1 模型验证

对模组的温度特性进行了模拟计算和实验验证，图 10 为充电结束时电芯各测点的实验与仿真温度值对比，最大误差为 1.6°C ，均方根误差为 0.87°C 。从图 10 可看出，电芯温度分布趋势的计算值与实验值吻合良好，说明本文采用的数值计算模型和采用的相关物性参数是合理的。

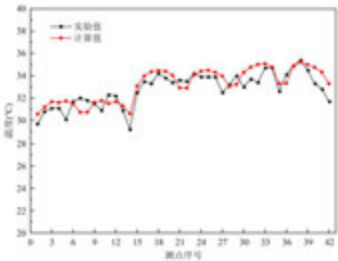


图 10 充电结束时，电芯各测点的实验与仿真温度值对比

4.2 风冷式模组结果讨论

4.2.1 模组的温度特性

在 0.5C 充电倍率的条件下，对模组进行了模拟计算。在初始温度 20℃ 的条件下，充电过程中电池各个温度的变化趋势如图 11 所示，可看出，随着充电过程的进行，电池整体温度升高，同时电芯之间的温差也逐渐增大，充电结束时电池的最高温度、平均温度、最低温度分别为 31.9℃、29.4℃、23.8℃，电芯间温差为 2.1℃。

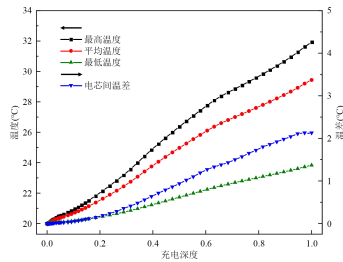


图 11 充电过程中电池的温度趋势

充电结束时，电池的温度场和空气的速度场、模组横截面的温度分布如图 12、13 所示，可看出，中间部分的电芯温度较高，最前排和最后排的电芯温度较低，分析是由于中间部分电芯的前后面均相邻有电芯，存在电芯间互相加热的情况，而最前、后排电芯只有一面相邻有电芯，因此在冷却过程中，中间部分电芯的升温高于最前、后排电芯。

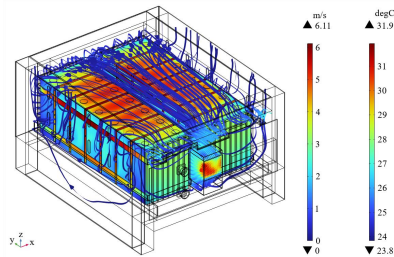


图 12 充电结束时，电池的温度场和空气的速度场

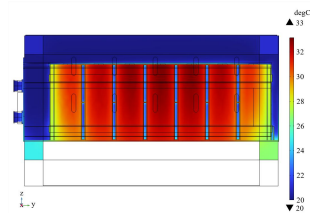


图 13 充电结束时，模组横截面的温度分布

4.2.2 模组结构的影响

(1) 口琴管结构

探究了不同口琴管结构对模组温度特性的影响，口琴管位置及不同结构的口琴管如图 14、15 所示，不同口琴管结构的效果对比如图 16 所示，可看出，口琴管②的结构可使得充电结束时电池的各个温度最小，换热面积更大，换热效果更好，因此选择口琴管②来进行后续的结构优化计算。

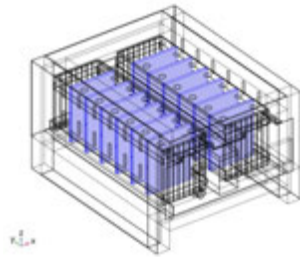


图 14 口琴管位置

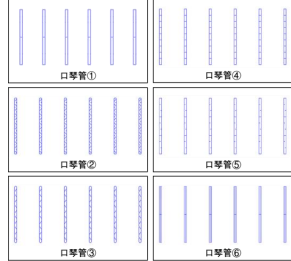


图 15 不同口琴管的结构

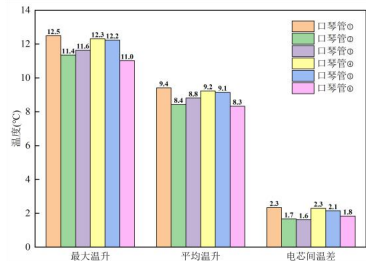


图 16 不同口琴管结构的效果对比

(2) 导风板和换热翅片

在口琴管结构②的基础上，为了增大换热面积，提高模组的冷却效率，在电芯底部加入两块导风板，同时在模组底壁面下加入一组换热翅片，如图 17、18 所示，其中导风板和换热翅片与周围结构的连接处加入导热结构胶，以保证热量的正常传导。对比效果如图 19 所示，可看出该优化结构可以有效降低电池的整体温度和电芯间温差，因此选择增设导风板和换热翅片作为优化后的结构。

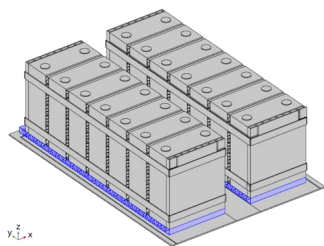


图 17 导风板位置

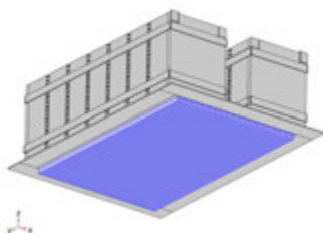


图 18 换热翅片位置

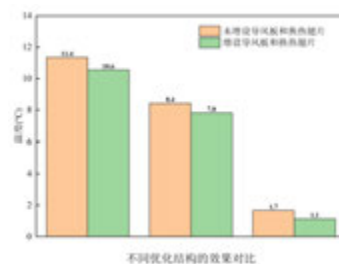


图 19 不同优化结构的效果对比

4.2.3 进风温度和进风量的影响

基于 4.2.2 中优化后的模组结构，本部分探究了进风温度和进风量对模组温度特性的影响。充电结束时，电池各个温度的变化曲线如图 20、21 所示，可看出，随着进风温度的降低，电池整体温升呈降低趋势，电芯间温差呈升高趋势，随着进风量的增大，电池整体温升和电芯间温差均呈降低趋势。

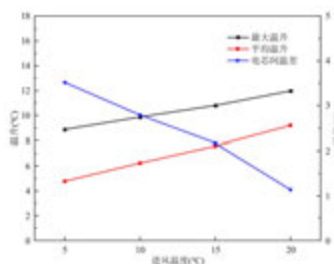


图 20 进风温度的影响

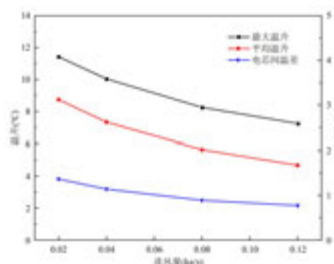


图 21 进风量的影响

4.3 液冷式模组结果讨论

4.3.1 冷板流道结构的影响

液冷条件下，探究了不同冷板流道结构对模组温度特性的影响。冷板①的流道结构如图 22 所示，该冷板流动方式为单向流动，充电结束时，冷板和电池表面的温度分布如图 23、24 所示，可看出，随着冷却液流动，冷板右侧温度高于左侧，电芯间温差为 1.4°C，同时电池底部与冷板接触的部分，左侧温度明显低于右侧，温度分布不均。

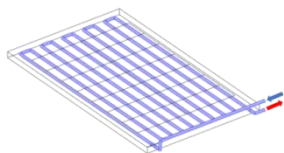


图 22 冷板①流道结构

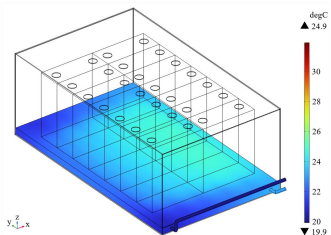


图 23 冷板①的温度分布

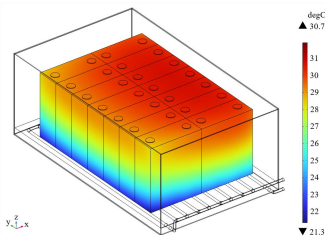


图 24 电池表面的温度分布

冷板②的流道结构如图 25 所示，该冷板流动方式为盘旋流动，充电结束时，冷板和电池表面的温度分布如图 26、27 所示，可看出，随着冷却液流动，冷板中心部分温度较高，电芯间温差为 0.7°C ，同时电池底部与冷板接触的部分，中间部分温度高于周围，温度分布较为不均。

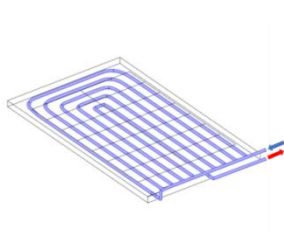


图 25 冷板②流道结构

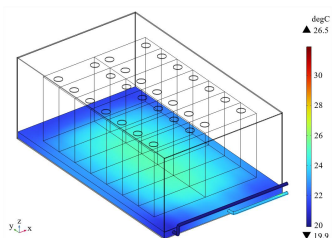


图 26 冷板②的温度分布

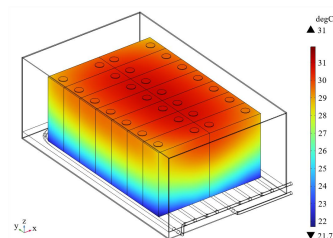


图 27 电池表面的温度分布

冷板③的流道结构如图 28 所示，该冷板流动方式为反向盘旋流动，充电结束时，冷板和电池表面的温度分布如图 29、30 所示，可看出，随着冷却液流动，冷板中间温度略低于外侧，电芯间温差为 0.5°C ，同时电池底部与冷板接触的部分，左右两侧温度稍微高于中间部分，温度分布效果良好。

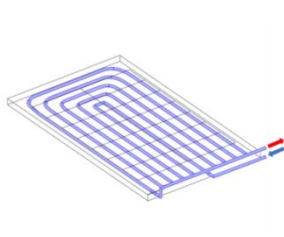


图 28 冷板③流道结构

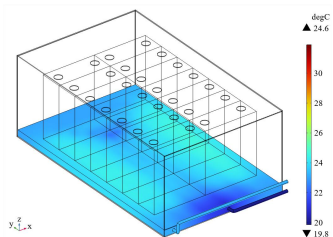


图 29 冷板③的温度分布

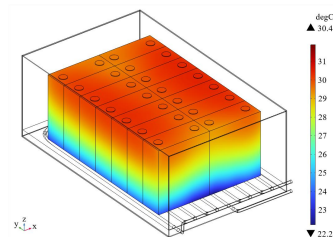


图 30 电池表面的温度分布

冷板④的流道结构如图 31 所示，该冷板流动方式为双向流动，充电结束时，冷板和电池表面的温度分布如图 32、33 所示，可看出，随着冷却液流动，冷板温度分布较为均匀，电芯间温差为 0.6°C ，同时电池底部与冷板接触的部分，左右两侧温度稍微低于中间部分，温度分布效果良好。

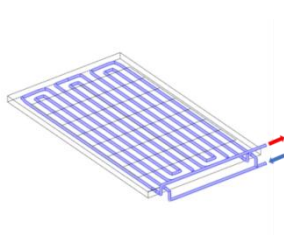


图 31 冷板④流道结构

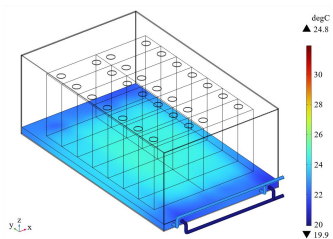


图 32 冷板④的温度分布

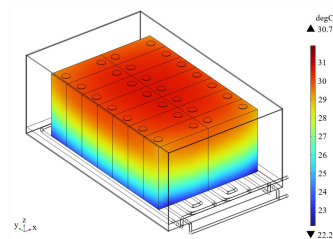


图 33 电池表面的温度分布

不同冷却方式的效果对比如图 34 所示，可看出，相较于未优化的风冷式模组的冷却，液冷的平均温度更低，冷却效率更高。但相较于优化后的风冷式模组，液冷的平均温度和冷却效率与其接近。相较于优化后或未优化的风冷，液冷的温差均更低。对于液冷热管理系统，采用反向盘旋冷板流道和交错布局冷板流道可以有效降低电池高温区。

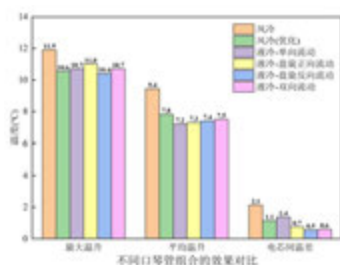


图 34 不同冷却方式的效果对比

4.3.2 冷却液温度和冷却液流量的影响

基于反向盘旋冷板流道的模组结构，本部分探究了冷却液温度和冷却液流量对模组温度特性的影响。充电结束时，电池各个温度的变化曲线如图 35、36 所示，可看出，随着冷却液温度的降低，电池整体温升呈降低趋势，电芯间温差呈升高趋势，随着冷却液流量的增大，电池整体温升和电芯间温差均呈降低趋势。

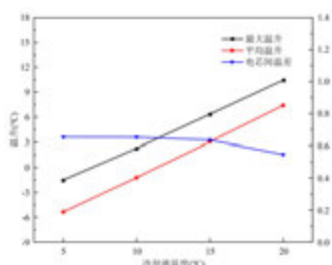


图 35 冷却液温度的影响

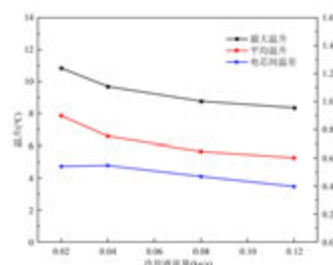


图 36 冷却液流量的影响

5 结论

本文建立了储能磷酸铁锂电池热管理数学模型，采用数值模拟方法对比研究了风冷和液冷不同热管理形式下的储能锂电池模组热管理性能，获得了不同冷却形式下模组的温度特性。获得如下结论：

1. 在风冷热管理系统中，采用合适的口琴管结构，并在模组底部增设导风板和换热翅片，可使原有模组的最大温升从 11.9℃降为 10.6℃，平均温升从 9.4℃降为 7.8℃，电芯间温差从 2.1℃降为 1.1℃，有效提高冷却效率，改善温度分布均匀性。
2. 在液冷热管理系统中，采用反向盘旋冷板流道可使电芯间温差从 1.4℃降为 0.5℃，有效降低电池的局部高温。
3. 对于风冷和液冷热管理系统，减小冷却工质温度，均可降低电池温升，但会增大电芯间温差；增大冷却工质流量，可同时降低电池温升和电芯间温差。
4. 通过对比分析表明，液冷电芯间温差小于 3℃，其均温特性优于风冷。而对于电池的最大温升，两种热管理形式相当，都可以达到小于 10℃的技术水平。风冷具有简单、成本低和安全性高等优点，但由于空气的低比热，散热能力有限，温度均匀性较差，因此适用于小规模储能系统和自然散热条件较好的环境。液冷技术由于冷却液的高比热，冷却效果较好，同时具有温度均匀性高的优点，但设备成本较高，需考虑安全性因素，因此液冷适用于大规模储能系统、高温环境或高功率应用场景。在应用中，需要根据实际需求和条件，选择适合的热管理方法来确保电池的安全和性能。

参考文献

- [1] 王智慧. 新能源产业引领经济绿色低碳发展[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(04): 1306-1307
- [2] 王勋. “双碳”目标下新型电力系统发展路径[J]. 电力与能源, 2023, 44(01): 7-9
- [3] 张珍珍, 吕清泉, 张健美. “双碳”目标下分布式光伏发电技术的研究进展及展望[J]. 太阳能, 2023, 345(01): 17-21
- [4] 陈永翀, 冯彩梅, 刘勇. 双碳背景下中国储新比的发展趋势[J]. 能源, 2021, 151(08): 41-45
- [5] 王蕾. 科学发展储能, 助力实现“双碳”目标[J]. 中国发展观察, 2021, 269(17): 54-57
- [6] 石博文, 李明哲, 叶季蕾. 锂离子电池储能热管理技术应用现状分析[J]. 电源技术, 2023, 47(05): 562-569
- [7] 钟国彬, 王羽平, 王超, 等. 大容量锂离子电池储能系统的热管理技术现状分析[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(02): 203-210
- [8] Yudhistira R, Khatiwada D, Sanchez F. A comparative life cycle assessment of lithium-ion and lead-acid batteries for grid energy storage[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 358: 131999
- [9] Fan L, Khodadadi J M, Pesaran A A. A parametric study on thermal management of an air-cooled lithium-ion battery module for plug-in hybrid electric vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2013, 238: 301-312
- [10] Mahamud R, Park C. Reciprocating air flow for Li-ion battery thermal management to improve temperature uniformity[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 5685-5696
- [11] Yu K, Xi Y, Cheng Y, et al. Thermal analysis and two-directional air flow thermal management for lithium-ion battery pack[J]. Journal of Power Sources, 2014, 270: 193-200
- [12] 时天禄, 安周建, 刘在伦. 基于风冷散热的锂电池热管理数值模拟研究[J]. 电源技术, 2021, 45(07): 885-889
- [13] 刘霏霏, 李坚强, 潘登辉, 等. 18650 型锂离子电池模组的液冷散热效果[J]. 电池, 2023, 53(01): 33-37
- [14] 王明悦, 林家源, 刘新华, 等. 基于蛇形通道的电池组液冷方案设计与优化[J]. 北京航空航天大学学报, 2022, 48(01): 166-173
- [15] Basu S, Hariharan K S, Kolake S M, et al. Coupled electrochemical thermal modelling of a novel Li-ion battery pack thermal management system[J]. Applied Energy, 2016, 181: 1-13
- [16] 李睿, 王铁. 基于双向并联流道液冷板的电池热仿真与优化[J]. 车辆与动力技术, 2023(02): 14-19
- [17] Rao Z, Wang Q, Huang C. Investigation of the thermal performance of phase change material/mini-channel coupled battery thermal management system[J]. Applied Energy, 2016, 164: 659-69.
- [18] 杨寒雪, 张冠华, 赵长颖, 等. 基于复合相变材料的锂电池热管理系统研究进展[J]. 能源科技, 2023, 21(01): 56-61
- [19] Bernardi D, Pawlikowski E, Newman J. A General Energy Balance for Battery Systems[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(1): 5-12
- [20] 孔文俊, 张艳森, 汤效平, 等. 大容量储能锂电池电芯产热特性研究[J]. 发电技术, 2022, 43(05): 801-809

PEMFC 中流道转弯处圆角简化为直角的数值分析

张卓, 陶文铨*

(西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 能源与动力工程学院, 陕西西安, 710049)

(Tel: 13389224988, Email: wqtao@mail.xjtu.edu.cn)

摘要: 质子交换膜燃料电池内部包含复杂的流动、传热、传质和电化学反应过程。基于 CFD 方法建立的三维两相多物理场仿真模型成为综合考虑气、水、热、电传输的重要研究工具。本文对大面积 PEMFC 中阴阳极流道转弯处采用圆角或直角结构下, 分别开展数值分析。对比仿真得到的极化曲线、压降和关键物理量分布特征的差异。研究表明, 在 0.2 A/cm^2 的电流密度下, 采用直角的流场板阴阳极压降分别增加了 8% 和 22%。膜电极内物理量分布的趋势不变, 但直角流场板中靠近阴极出口一侧的膜含水量更高, 且电流密度的分布变化, 与阴极侧反应物分布变化一致。总的来看, 圆角简化为直角后, 对 PEMFC 输出性能即极化曲线几乎无影响。本研究可为今后 PEMFC 多物理场数值分析中模型简化问题提供参考和指导。

关键词: 质子交换膜燃料电池、圆角简化、极化曲线、压降、电流密度

0 前言

作为氢能利用的重要形式和载体, 质子交换膜燃料电池 (Proton exchange membrane fuel cell, PEMFC) 技术近年来蓬勃发展^[1]。PEMFC 作为一种发电装置, 其燃料为氢气, 氧化剂为空气或纯氧 (一般为廉价的空气)。工作时, 其通过电化学反应将燃料中的化学能直接转变为电能, 具有能量转换效率高、零排放、无噪声等优点^[2]。考虑了“气-水-热-电”传输现象的 PEMFC 三维两相计算流体动力学 (CFD) 模型是研究 PEMFC 内部多尺度复杂两相流动传热、传质反应现象的重要工具^[3]。在三维两相 PEMFC 模型中, 流场板上复杂的流道布置, 是决定计算耗时、影响计算结果最为关键的部分。本文拟针对某款商用大面积流场板流道转弯处圆角、直角简化开展讨论。

1 研究现状

根据流道或通道布置是否可简单由二维平面表征, 当前文献中常见流场板可分为二维、三维两大类。三维流场板如泡沫金属、含阻流块型、三维细网、三维波浪型等流场板, 由于加工成本高, 存在压降大或排水性能差等缺点, 目前仍未得到大规模推广。典型的二维流场板包括平行流场、蛇形流场、插指流场和点状流场^[4]。二维流场板由于加工简单, 是目前主要采用的设计形式, 应用广泛。

不同于实验室研究, 商用大面积流场板中, 考虑进出口布置、泵功损耗、排水性能、

基金项目: 国家自然科学基金重点基金 (No.51836005) 及创新群体基金资助 (No.51721004)。

流体分布均匀性等，其流道分布不能简单地设置为单一的形式。如图 1 所示，阴阳极反应气体在流场板平面内沿流动方向可划分为分配区、主流区和汇合区。这样大面积的复杂流道布置中，不可避免的会引入许多 90° 甚至 180° 流道转弯部位。当前已有诸多学者针对商用流场板开展过 CFD 仿真。Chen 等人^[5]研究了 7 种关键参数对活化面积 53.3 cm^2 、三流道蛇形流场板 PEMFC 中内部反应物气体浓度分布的影响。Cheng 等人^[6]研究了湿度对活化面积 80 cm^2 的 PEMFC 内部的反应物、水含量分布均匀性的影响。Zhang 等人^[7]研究了商用的活化面积 100 cm^2 的 PEMFC。研究了操作压力和冷却水流动方向的影响。可以看到，上述计算域活化面积较真实大功率 PEMFC 中流场板有效面积仍较小，均对结构做了一定程度的简化。在大面积流场板（超 300 cm^2 ）中，存在了大量局部流道转弯结构，它们对数值分析中前处理影响显著，直接决定了网格数量和质量。采用直角转弯方案能够便于结构化网格的划分，同时减小网格量。但这种简化对结果造成的影响多大，目前尚缺乏对比分析。

本文针对一款有效反应面积 350.6 cm^2 的商用流场板，在流道转弯处采用圆角、直角结构下，分别开展数值分析。并在三流道典型单元上，对比其对极化曲线的影响。

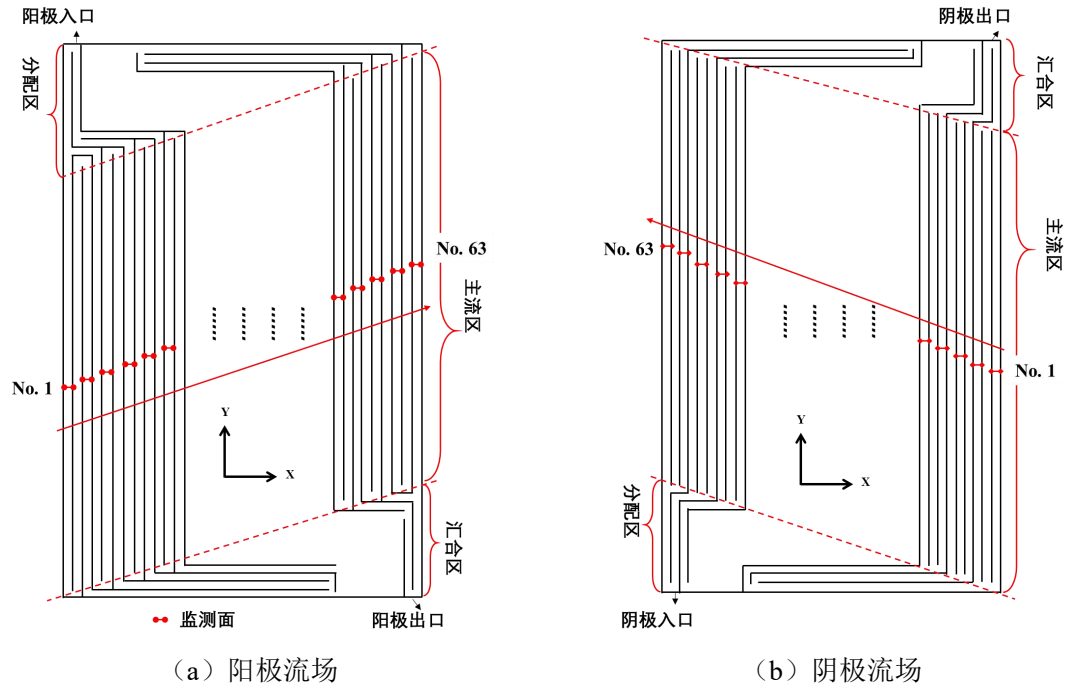


图 1 阴阳极流场布置

2 模型介绍

2.1 几何模型

阴阳极主流区分别采用了平行和蛇形流道，如图 1 可见。这里值得指出，阳极流量小，采用蛇形流场板能增大压降从而促进排水；而阴极空气本身流量较大，采用平行流道便可满足排水能力需求，同时减小泵功。将阴阳极的圆角转弯，均简化为直角，如图 2 所示。

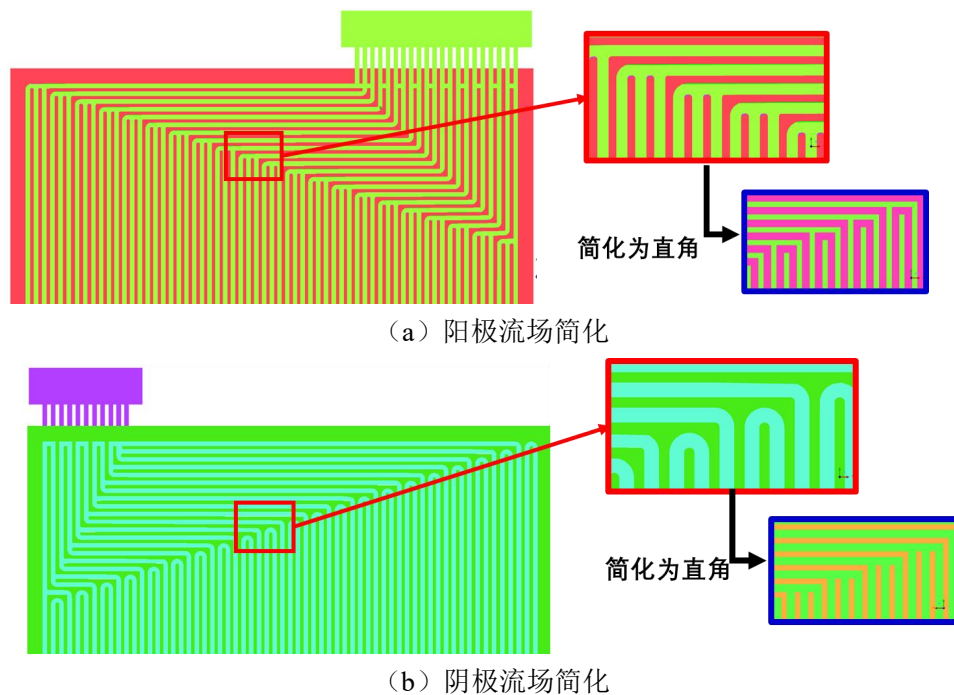


图2 圆角简化为直角展示

2.2 物理模型及边界条件

本文建立了三维两相输运模型来研究气体、液态水、电子和质子的传输。模型包含质量守恒、动量守恒、组分守恒、能量守恒、质子电荷守恒、电子电荷守恒、液态水守恒和膜态水守恒共 12 个控制方程，如表 1 所列。关键参数取值、边界条件和计算设置可参见文献^[8]。根据在典型单元计算域上网格无关性验证所确定的单元尺寸^[9]，厚度方向气体扩散层 (Gas diffusion layer, GDL) /微孔层 (Micro porous layer, MPL)/催化层 (Catalyst layer, CL) /质子交换膜 (Membrane, MEM) 分别选取 10/7/7/8 层网格。最终，直角和圆角对应的的总网格数目分别为 5300 万和 4800 万。

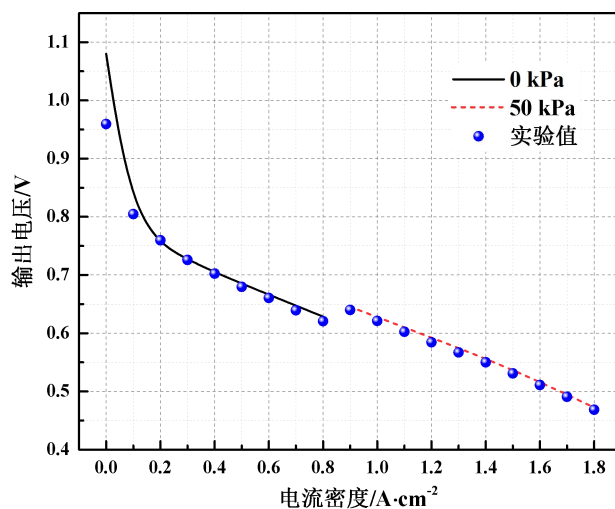


图3 模型验证

表 1 三维两相 PEMFC 模型控制方程

求解域	求解物理量	控制方程
GCs, GDLs, MPLs, CLs	气体密度 ρ_g	$\nabla \cdot (\rho_g \mathbf{u}_g) = S_m$
GCs, GDLs, MPLs, CLs	气体混合物速度 \mathbf{u}_g	$\nabla \cdot \left(\frac{\rho_g \mathbf{u}_g \mathbf{u}_g}{\varepsilon^2 (1-s_{lq})^2} \right) = -\nabla p_g + \mu_g \nabla \cdot \left(\nabla \left(\frac{\mathbf{u}_g}{\varepsilon (1-s_{lq})} \right) + \nabla \left(\frac{\mathbf{r}_T \mathbf{u}_g}{\varepsilon (1-s_{lq})} \right) \right) - \frac{2}{3} \mu_g \nabla \cdot \left(\nabla \cdot \left(\frac{\mathbf{r}_T \mathbf{u}_g}{\varepsilon (1-s_{lq})} \right) \right) + S_u$
GCs, GDLs, MPLs, CLs	组分质量分数 Y_i	$\nabla \cdot (\rho_g \mathbf{u}_g Y_i) = \nabla \cdot (\rho_g D_i^{\text{eff}} \nabla Y_i) + S_i$
BPs, GDLs, MPLs, CLs	电子势 ϕ_{ele}	$0 = \nabla \cdot (\kappa_{\text{dc}}^{\text{eff}} \nabla \phi_{\text{dc}}) + S_{\text{dc}}$
MEM, CLs	离子势 ϕ_{ion}	$0 = \nabla \cdot (\kappa_{\text{ion}}^{\text{eff}} \nabla \phi_{\text{ion}}) + S_{\text{ion}}$
GDLs, MPLs, CLs	液态水饱和度 s_{lq}	$\nabla \cdot \left(\rho_l \frac{\mu_g}{\mu_l} \frac{K_l}{K_g} \mathbf{u}_g \right) = \nabla \cdot (\rho_l D_{lq} \nabla s_{lq}) + S_{s_{lq}}$
MEM, CLs	膜态水含量 λ_{mw}	$\nabla \cdot \left(\frac{n_d}{F} \nabla I_{\text{ion}} \right) = \frac{\rho_{\text{mem}}}{EW} \nabla \cdot (D_{\text{mw}}^{\text{eff}} \nabla \lambda_{\text{mw}}) + S_{\text{mw}}$
整个计算区域	温度 T	$\nabla \cdot (\rho C_p \mathbf{u}^T) = \nabla \cdot (k^{\text{eff}} \nabla T) + S_T$

图 3 中是在直角流场板上，仿真得到的极化曲线与实验结果的对比。两种操作压力下，二者均吻合良好，验证了模型的准确性。

3 结果讨论

3.1 大面积流场板对比

受大面积流场板计算资源的限制，考虑气体流量较小时上述模型易收敛，本文选取 0.2 A/cm^2 为圆角简化直角的对比测试工况。尽管如此，本文得到的定性结论仍适用于大电流密度下。

由图 4 可知，直角布置时会显著增加流阻，采用直角流场板将使得阴阳极流场压降分别提高 8% 和 20%。阳极因为采用蛇形流道，存在更多的 180° 流道转弯，因此压降增加幅度较高。本文数值分析中，控制二者出口压力相同，因此，压降的增大同时也意味着内部气体压力的提高。PEMFC 电化学反应主要受到阴极侧氧气还原反应的限制，而阳极敏感性较低，以下便从阴极侧出发分析关键物理量的变化。

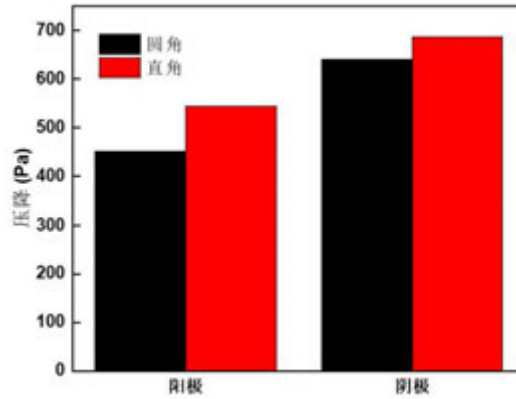
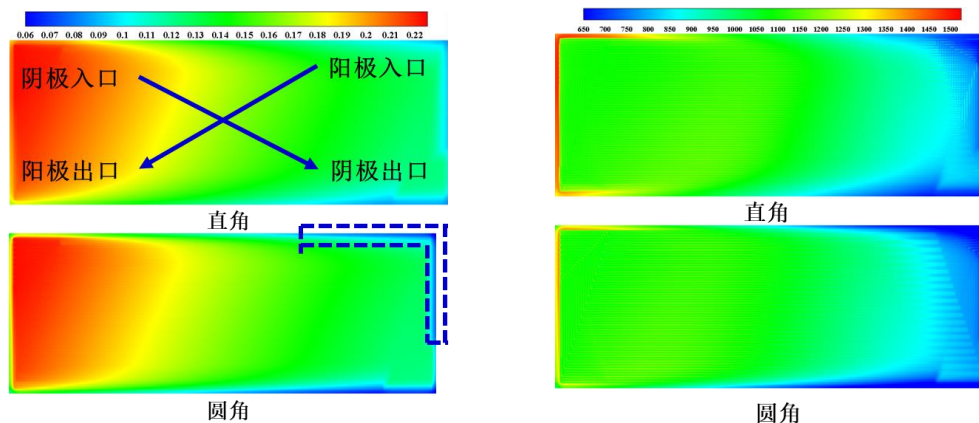


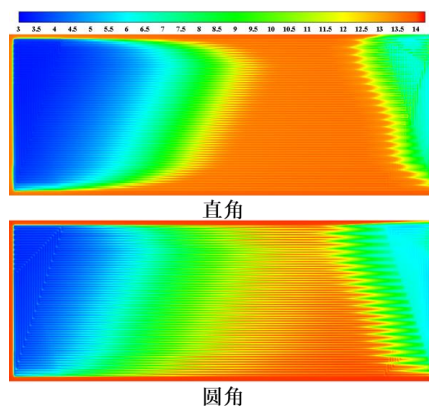
图 4 圆角直角压降对比

图 5 (a) 中由阴极催化层内的 O_2 质量分数对比，可以看出采用直角时，进入催化层内的 O_2 要多。尤其是在边缘四周（蓝色虚线所示），可以明显观察到。这是由于采用直角后，气流转弯处扰动较大，气体更容易从流道进入多孔电极。且直角流场板中，流体压力增大，迫使气体进入多孔介质中。相应地，直角流场板对应的电流密度也随着反应物浓度的增大而提高，如图 5 (b) 中所示。云图中除四个角落区域，内部尤其在阴极出口一侧也可观察到，直角时高于圆角。



(a) 阴极催化层内的 O_2 质量分数

(b) 质子交换膜内电流密度



(c) 质子交换膜水含量

图 5 圆角直角性能对比

图 5 (c) 为质子交换膜中的水含量对比。可以看到直角流场板结构下，膜内主流区靠近阴极出口（即图中右侧）水含量高。采用直角时水的排出变差，但有利于膜的润湿。

总的来看，图 5 (a) - (c) 显示的膜电极内物理量直角或圆角下分布特征趋势一致，差异变化较小。无论直角还是圆角，均呈现如下规律：反应物分布方面，阴极侧氧气质量分数入口附近较高，随着反应消耗，逐渐降低；电流密度分布方面，受水含量和 O_2 浓度的综合影响，阴极出口侧偏低；膜水含量方面，主流区即中间位置水含量高于分配区。

3.2 三流道典型单元对比

为对比圆角简化为直角对电池输出性能即极化曲线的影响，建立图 6 所示的三流道典型单元即小面积电池进行计算。该典型单元取自商用流场板的主流区，流道长度取 264mm，计算域边侧取对称边界，进出口延长段为 10mm，有效反应面积均为 13.59cm^2 。

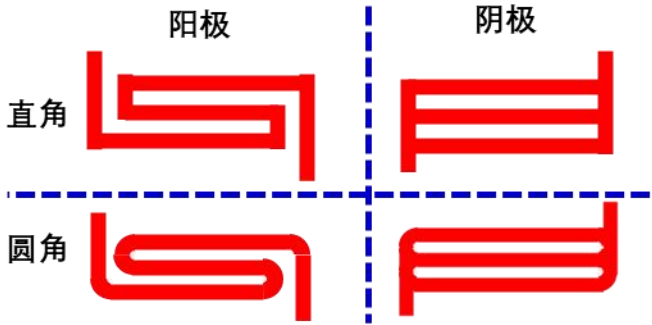


图 6 三流道典型单元流道示意图

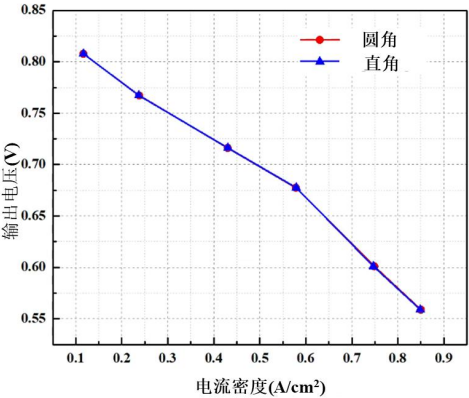


图 7 三流道典型单元极化曲线

图 7 中典型单元下极化曲线显示，圆角和直角输出性能几乎相同。即将流道转弯处简化为直角，对 PEMFC 输出性能的影响可以忽略。因此，在进行大尺度 PEMFC 的多物理场 CFD 分析时，可考虑对流道内的圆角转弯进行化简。

4 结 论

本文对一款商用电堆的大面积流场板开展 CFD 仿真分析，对比研究了流道内圆角简化为直角对结果的影响规律。研究得到的主要结论如下：

- （1）直接会显著增加流阻。对本文所选流场板，在 $0.2\text{ A}/\text{cm}^2$ 的电流密度下，采用直角的流场板阴阳极压降分别增加了 8%和 22%；
- （2）圆角简化为直角后，膜电极内物理量分布的趋势不变，变化较小，反应物、电流密度、膜态水空间分布特征相似；
- （3）典型单元上，圆角简化为直角后，对 PEMFC 输出性能即极化曲线几乎无影响。

这些结论对开展大面积流场板的数值分析具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] Zhang Z, He P, Dai Y-J, et al. Study of the mechanical behavior of paper-type GDL in PEMFC based on microstructure morphology[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45 (53): 29379-29394.
- [2] Liu X, Bai M, Zhou Z, et al. Three-dimensional multi-phase numerical study for the effect of coolant flow field designs on water and thermal management for the large-scale PEMFCs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48 (61): 23681-23705.
- [3] Zhang G, Jiao K. Multi-phase models for water and thermal management of proton exchange membrane fuel cell: A review[J]. Journal of Power Sources, 2018, 391: 120-133.
- [4] 赵强, 郭航, 叶芳, 等. 质子交换膜燃料电池流场板研究进展[J]. 化工学报, 2020, 71 (05): 1943-1963.
- [5] Chen H, Liu B, Zhang T, et al. Influencing sensitivities of critical operating parameters on PEMFC output performance and gas distribution quality under different electrical load conditions[J]. Applied Energy, 2019, 255: 113849.
- [6] Cheng Z, Luo L, Huang B, et al. Effect of humidification on distribution and uniformity of reactants and water content in PEMFC[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46 (52): 26560-26574.
- [7] Zhang G, Xie X, Xie B, et al. Large-scale multi-phase simulation of proton exchange membrane fuel cell[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 130: 555-563.
- [8] Zhang Z, Wang Q-Y, Bai F, et al. Performance simulation and key parameters in-plane distribution analysis of a commercial-size PEMFC[J]. Energy, 2023, 263: 125897.
- [9] Zhang Z, Bai F, He P, Li Z-X, Tao W-Q. A novel cathode flow field for PEMFC and its performance analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48 (63): 24459-24480

一种带有传质单元均分及强制生成的质量交换网络优化方法

付寅瑞, 崔国民, 马秀宝, 金广林

(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海市动力工程多相流动与传热重点实验室, 上海 200093)

(Tel:17513219730, Email:mitudexiaogou1998@163.com)

摘要: 算法优化中期, 存在部分传质单元位于流股的首端和末端、流股上传质单元之间相邻, 以及传质单元在流股上处于聚集状态的现象, 使得某些区域不易生成传质单元, 致使结构多样性的严重缺失, 限制了更多优质网络结构的产生。本文从传质单元匹配连接过程出发, 探究其变化过程中对寻优进程的影响, 并提出单元均分及强制生成优化方法, 有效地促进传质单元之间的相互竞争, 使得优化中后期质量交换网络结构的更新和变异具有更加宽广的空间。

关键词: 质量交换网络; 强制进化随机游走算法; 单元均分; 强制生成

0 前言

十四五规划和 2035 年远景目标提出降低单位 GDP 能源消耗, 这就要求工厂在进行生产运行的过程中要最大限度地利用资源, 使各种物料和能源得到合理的分配, 并保证污染物的排放量降低^[1]。质量交换网络 (mass exchanger network, MEN) 优化理论的发展对建设资源节约型企业, 实现清洁生产具有重要的指导意义^[2]。

自 El-Halwagi 和 Manousiouthakis^[3]在 1989 年提出质量交换网络的问题以来, 众多学者通过对模型和算法进行改进以得到年综合费用更低的质量交换网络结构。近年来依靠计算机技术与算法的迅速发展, 对于 MENS 的研究逐渐集中于数学规划法。薛东峰^[4]使用超结构数学模型, 分析了现有模拟退火算法 (SA) 结构上的缺点, 将遗传算法嵌入到模拟退火算法中, 提升了算法的性能及计算效率, 形成了自适应模拟退火遗传算法。刘琳琳^[5]在质量交换网络问题中, 针对质量交换器理论塔板数进行优化, 结合分级超结构模型 (非凸且解空间大), 并且采用了遗传模拟退火算法进行全局优化, 可以有效快速地获得目标解。Tao, S^[6]将一种改进的混合离散粒子群算法用于解决混合整数非线性的质量网络问题, 基于二进制编码方法, 将离散变量和 0-1 变量相结合, 处理了传质单元个数这一离散变量, 使用较短的优化时间得到了低的年综合费用。马秀宝等^[7]针对现有质量交换网络优化方法的不足, 将 RWCE 算法^[8]和节点非结构模型^[9]应用于质量交换网络的优化过程中, 随机减小或增大质量交换器的传质量, 流股分流比及外部贫流股流量, 实现了整型变量和连续变量的同步优化, 取得了较大的成功。在优化进程中部分传质单元位于流股上的首端和末端, 流股上传质单元之间相邻, 以及传质单元在流股上处于聚集状态的问题, 使得结构多样性出现严重缺失, 制约了算法的结构变异能力。

鉴于此, 通过分析结构中已存传质单元的位置对优化的影响, 本文将提出一种带有传质单元均分及强制生成的质量交换网络优化方法, 并使用 2 个不同规模的算例对其性能进行验证。

1 质量交换网络数学模型

质量交换网络问题以最小年综合费用 (TAC) 为优化目标。目标函数如式 (1) 所示。

$$\min f_{TAC}^M = \sum_{j=1}^{N_S} C_j^L \cdot L_j + \sum_{i=1}^{N_R} \sum_{nd_R=1}^{Nd_R} \sum_{nf_R=1}^{Nf_R} (C_{i,nd_R,nf_R}^N \cdot N_{i,nd_R,nf_R} + C_{i,nd_R,nf_R}^H \cdot H_{i,nd_R,nf_R}) \quad (1)$$

式中, f_{TAC}^M 为年综合费用; C^L 为单位贫流股费用; L 为贫流股流量; C^N 为单块塔板费用; N 为质量交换器塔板数; C^H 为单位等效塔板高度费用; H 为填料高度; j 为贫流体编号; i 、 nd_R 、 nf_R 为质量交换器位置。

2 传质单元位置对优化的影响分析

采用有分流节点非结构模型进行质量交换网络的优化, 模型中已有传质单元所在的节点位置势必会影响优化进程中新生传质单元的生成和进化, 缩小求解质量交换网络综合问题的搜索域。为有效增强算法的结构变异能力, 同时提升节点非结构模型的适应性, 需进一步分析已有传质单元的位置对后期优化进程所带来的影响, 以 R1S1 (两侧为第一条富流股和第一条贫流股) 为例来展开说明。

1) 已有传质单元位于流股的首端。在优化进程中, 当选取贫富流股首端上的节点, 进行传质单元的生成时, 该传质单元利于生存下来。由式 (2) ~ (4) 可知, 这是由于当传质单元在首端生成后, 相较于在其他位置上的传质单元, 在贫富流股上都获得了较大的传质浓度差, 使得该传质单元的对数平均浓度差也较为理想, 具有较强的驱动力。但传质单元在占据首端位置后, 后续的传质单元则无法继续在其前面进行生成, 难以实现对流股上优势位置的充分利用。已有传质单元位于流股首端的示意图如图 1 所示。

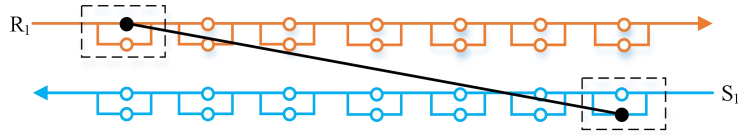


图 1 已有传质单元位于流股首端

Fig.1 The existing mass transfer units located at the head of the flow strand

$$\Delta y_1 = y_{i,i_1,i_2}^{\text{in}} - (m_{i,j} x_{j,j_1,j_2}^{\text{out}} + b_{i,j}) > 0 \quad (2)$$

$$\Delta y_2 = y_{i,i_1,i_2}^{\text{out}} - (m_{i,j} x_{j,j_1,j_2}^{\text{in}} + b_{i,j}) > 0 \quad (3)$$

$$\text{LMCD}_{i,i_1,i_2} = \frac{\ln(\Delta y_1 / \Delta y_2)}{(\Delta y_1 - \Delta y_2)} \quad (4)$$

式中 Δy_1 、 Δy_2 为左、右两侧浓度差; $y_{i,i_1,i_2}^{\text{in}}$ 、 $y_{i,i_1,i_2}^{\text{out}}$ 为传质单元在富流股端组分的进、出口浓度; $x_{j,j_1,j_2}^{\text{in}}$ 、 $x_{j,j_1,j_2}^{\text{out}}$ 为传质单元在贫流股端组分的进、出口浓度, $m_{i,j}$ 、 $b_{i,j}$ 为分传质平衡方程对应的斜率和截距, LMCD_{i,i_1,i_2} 为对数平均浓度差。

2) 已有传质单元位于流股的末端。过程贫流股都得到了充分地利用, 此时需要利用外加贫流股来完成网络的传质任务, 使得部分传质单元在流股的末端进行生成, 以达到有效利用外加贫流股的目的。若流股末端存在传质单元后, 新生传质单元则无法在其后面的节点上生成, 不利于传质单元更加高效地使用外加贫流股。已有传质单元位于流股末端的示意图如图 2 所示。

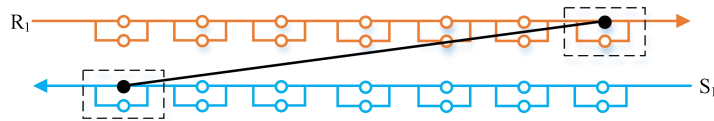


图 2 已有传质单元位于流股末端

Fig.2 The existing mass transfer units located at the end of the flow strand

3) 流股上存在相邻的传质单元。如图 3 中的传质单元, 2 个传质单元在富流股侧是处于相邻的状态, 在 2 个传质单元之间没有多余的空节点, 使得后续的传质单元无法在中间进行生成, 制约了更多优质网络结构出现的可能性, 对优化进程产生消极的影响。

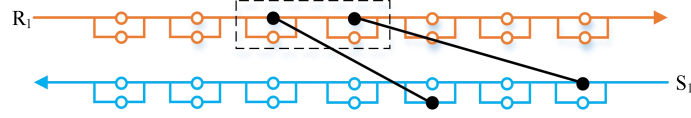


图 3 已有传质单元在流股上处于相邻状态

Fig.3 The existing mass transfer unit is in the adjacent state on the flow strand

4) 已有传质单元在流股上处于聚集状态。如图 4, 以 R_1 流股上的 3 个传质单元为例, 由于 3 个传质单元在 R_1 流股上的聚集, 使得中间区域和前面区域上分别都只有 1 个空节点, 在后面区域却存在 2 个空节点, 当进入生成新传质单元阶段时, 随机选取 R_1 流股上的空节点进行传质单元的生成, 此时新传质单元在 R_1 流股中间区域和前面区域生成的几率都仅有 25%, 但在后面区域生成的几率却高达 50%。这样会导致新传质单元不易在某些区域进行生成。

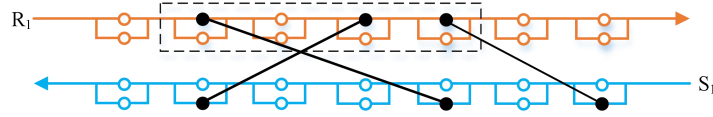


图 4 已有传质单元在流股上处于聚集状态

Fig.4 The mass transfer unit has been aggregated on the stream

3 传质单元均分的优化方法

由上述分析可知, 可以对传质单元的位置进行高效地调整, 从而提升算法的结构变异能力, 以获得更多优质的网络结构, 使得 TAC 具有进一步下降的空间。

3.1 单元均分方法的原理与基本操作

对网络结构中的传质单元进行均分处理, 使其在空间中处于一种均匀分布的状态, 具体的处理方式如下。

(1) 传质单元的标记阶段

判断贫、富流股的分流组中是否存在传质单元, 如存在传质单元, 则将该传质单元所在分流组的位置信息标记为 1; 否则将该传质单元所在分流组的位置信息标记为 0, 标记过程如式 (5) ~ (6) 所示。

$$FMR_{i,i_1} = \begin{cases} 1 & \text{if}(W_{i,i_1,i_2} > 0) \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (5)$$

$$FMS_{j,j_1} = \begin{cases} 1 & \text{if}(W_{j,j_1,j_2} > 0) \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (6)$$

式中, FMR_{i,i_1} 和 FMS_{j,j_1} 分别为示富、贫流股上标记的分流组。

(2) 分流组数目的统计阶段:

分流组数目的统计方式通过式 (7) ~ (8) 来实现。

$$FR_i = \begin{cases} FR_i + 1 & \text{if}(FMR_{i,i_1} > 0) \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (7)$$

$$FS_j = \begin{cases} FS_j + 1 & \text{if}(FMS_{j,j_1} > 0) \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (8)$$

式中， FR_i 为第 i 条富流股上存在传质单元的分流组总数， FS_j 为第 j 条贫流股上存在传质单元的分流组总数。

(3) 分配系数的生成阶段：

生成分配系数，具体贫、富流股分流组分配系数的生成方式如式 (9) ~ (10) 所示。

$$\begin{cases} mr_{i,i_1} = 11 & \text{if}(FR_i = 1) \\ mr_{i,i_1} = 7,14 & \text{else if}(FR_i = 2) \\ mr_{i,i_1} = 6,11,16 & \text{else if}(FR_i = 3) \\ \vdots & \end{cases} \quad (9)$$

$$\begin{cases} ms_{i,i_1} = 11 & \text{if}(FS_i = 1) \\ ms_{i,i_1} = 7,14 & \text{else if}(FS_i = 2) \\ ms_{i,i_1} = 6,11,16 & \text{else if}(FS_i = 3) \\ \vdots & \end{cases} \quad (10)$$

式中， mr_{i,i_1} 和 ms_{j,j_1} 分别为贫富流股上分流组的分配系数，即传质单元均匀分布后的分流组编号。

(4) 传质单元位置调整和信息更新阶段：

若分流组上存在传质单元，则对其位置进行调整，同时更新传质单元的传质负荷以及贫、富流股分支上的分流比，信息更新的过程如式 (11) ~ (13) 所式；若不存在传质单元，则重新选取分流组进行判断。

$$W_{i,mr_{i,i_1},i_2} = \begin{cases} W_{i,i_1,i_2} & \text{if}(W_{i,i_1,i_2} > 0) \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (11)$$

$$SPR_{i,mr_{i,i_1},i_2} = \begin{cases} SPR_{i,i_1,i_2} & \text{if}(SPR_{i,i_1,i_2} > 0) \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (12)$$

$$SPS_{j,mr_{j,j_1},j_2} = \begin{cases} SPS_{j,j_1,j_2} & \text{if}(SPS_{j,j_1,j_2} > 0) \\ 0 & \text{else} \end{cases} \quad (13)$$

式中， W_{i,mr_{i,i_1},i_2} 为分流组位置调整后传质单元的传质负荷， SPR_{i,mr_{i,i_1},i_2} 为分流组位置调整后富流股分支上的分流比， SPS_{j,mr_{j,j_1},j_2} 为分流组位置调整后贫流股分支上的分流比。

(5) 原有传质单元删除阶段：

当传质单元调整位置和信息更新后，将质量交换网络结构中原分流组中的传质单元进行删除，此时传质单元在网络结构中处于一种均匀分布的状态。

3.2 传质单元均分方法

以 R2S2 算例为例说明传质单元均分方法对传质单元位置进行调整的方式，采取传质单元均分方法前后的质量交换网络结构图分别如图 5 和图 6 中所示，传质单元均分前后的节点信息如表 1 所示。

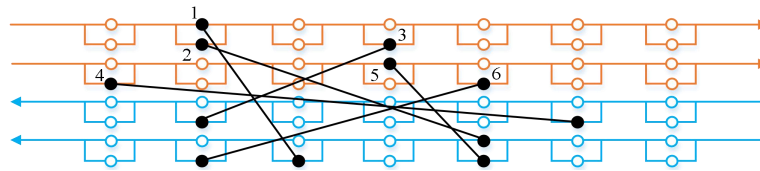


图 5 均分前的质量交换网络结构

Fig.5 Mass exchange network structure before equalization

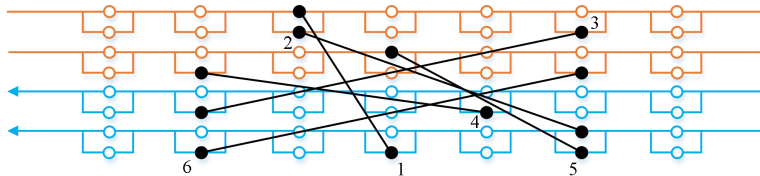


图 6 均分后的质量交换网络结构

Fig.6 The mass exchange network structure after equalization

表 1 均分前后的传质单元节点信息

Tab.1 The node information of the mass transfer unit was evenly divided

传质单元	均分前富贫流股上节点信息	均分后富贫流股上节点信息
1	(1,2,1)、(2,5,2)	(1,3,1)、(2,4,2)
2	(1,2,2)、(2,3,1)	(1,3,2)、(2,2,1)
3	(1,4,2)、(1,6,2)	(1,6,2)、(1,6,2)
4	(2,1,2)、(1,2,2)	(2,2,2)、(1,3,2)
5	(2,4,1)、(2,3,2)	(2,4,1)、(2,2,2)
6	(2,5,2)、(2,6,2)	(2,6,2)、(2,6,2)

由表 1 可知，在采取均分方法前，传质单元节点信息中的流股编号 i 和 j 、分流编号 i_2 和 j_2 都没有发生变化，传质单元位置的调整主要是通过节点信息中的分流组编号 i_1 和 j_1 的改变得以实现。

3.3 单元均分方法的影响分析

为深入探究传质单元均分方法的应用对质量交换网络优化进程的影响，将传质单元均分方法加入到 R5S3 算例^[10]的优化过程中，得到图 7 的采取传质单元均分方法后的质量交换网络结构。

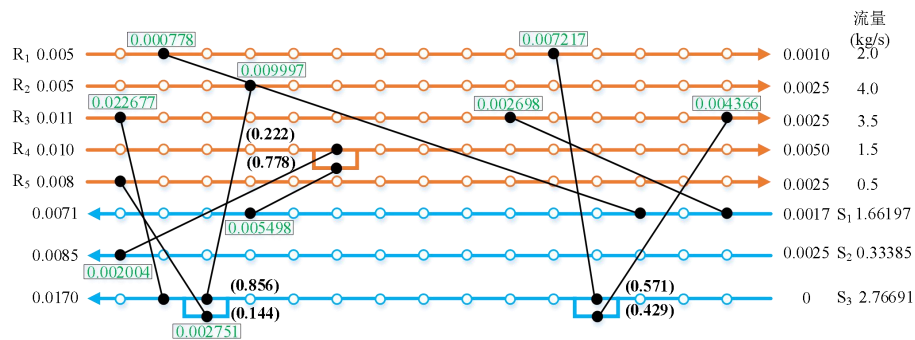


图 7 优化过程中的质量交换网络结构

Fig.7 The mass exchange network structure in the optimization process

由图 7 可知，部分传质单元占据了贫、富流股的首端和末端，如富流股 R_3 和贫流股 S_2 上的传质单元，同时传质单元在流股上相邻和聚集的情况也较为明显，如富流股 R_1 和 R_4 、贫流股 S_3 上的传质单元。

采用 R5S3 算例分析方法的有效性和影响优化进程的机理。设置 $IT_{IF}=5\times 10^5$, $IT_{QZ}=5\times 10^6$ 。迭代到 2×10^8 步时, 采取新方法的 TAC 变化曲线如图 10 所示:

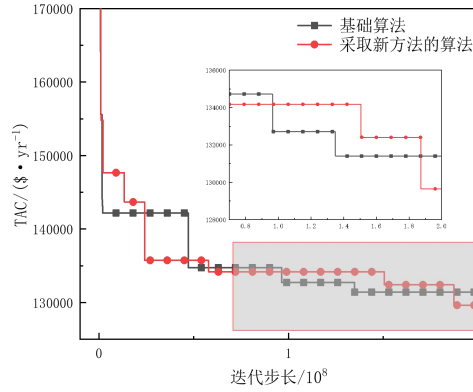


图 10 年度总费用变化曲线

Fig.10 TAC change curve

由图 10 可知, 当年度总费用下降至 $132,405\text{\$}\cdot\text{yr}^{-1}$ 时, 通过传质单元的强制生成, 有效地促进已有传质单元和新生传质单元之间的相互竞争, 使得优化中后期质量交换网络结构的更新和变异具有更加宽广的空间, 最终出现了全新的网络结构, 年度总费用具有显著的下降空间。上述的分析表明, 当有分流质量交换网络综合进程进入到后期, 此时年度总费用长期保持稳定, 若仅采取传质单元均分的方法已无法有效地促进网络结构的变异和更新。传质单元强制生成方法的加入, 能进一步促进均分后网络结构的进化, 增强算法的结构变异能力, 在原有的网络结构上生成新传质单元, 虽然实时的年度总费用急剧增加, 但使可以跳出局部最优解。

5 性能分析

5.1 R5S3 算例

算例 1 为 R5S3 算例, 分别取应用传质单元均分方法的周期 $IT_{IF}=1\times 10^5, 2\times 10^5, 3\times 10^5, \dots, 8\times 10^5$; 进行传质单元强制生成的周期 $IT_{QZ}=1\times 10^6, 2\times 10^6, 3\times 10^6, \dots, 8\times 10^6$ 。再将 IT_{IF} 和 IT_{QZ} 之间进行相互组合, 根据不同 IT_{IF} 和 IT_{QZ} 取值时的年度总费用, 探究各组参数对有分流质量交换网络优化的影响, 图 11 为其中典型的 3 种参数对应的 TAC 曲线。

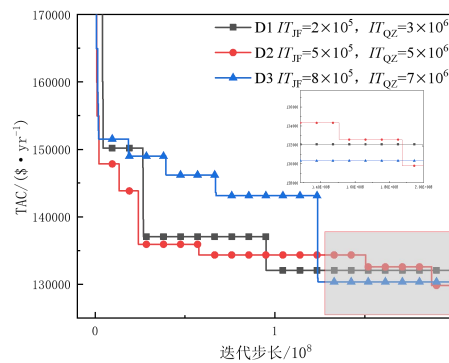


图 11 不同 IT_{IF} 和 IT_{QZ} 取值时年度总费用变化曲线

Fig.11 TAC change curve of different IT_{IF} and IT_{QZ}

图 11 中 D2 为 $IT_{IF}=5\times 10^5$ 、 $IT_{QZ}=5\times 10^6$ 时的 TAC 下降曲线, 质量交换网络优化进程前期通过有效的传质单元均分操作, 费用下降到一个比较理想的水平, 且在后期依然具有良好的结构进化和变异能力, 一直保持较好的下降趋势, 最终费用下降至 $129,808\text{\$}\cdot\text{yr}^{-1}$ 。D1 为 $IT_{IF}=2\times 10^5$ 、 $IT_{QZ}=3\times 10^6$ 时的 TAC 下降曲线, 前期费用能够有效地下降, 但由于频繁的采取传质单元均分操作, 反而使得优化效率大大下降, 且造成后期的结构进化能力不足, 最终费用下降到 $131,823\text{\$}\cdot\text{yr}^{-1}$ 。D3 为 $IT_{IF}=8\times 10^5$ 、 $IT_{QZ}=7\times 10^6$ 时的 TAC 下降曲线, 传质单元均分

操作的周期过大，部分结构没有得到有效的均分，无法为费用的下降提供持续的动力，使得前期费用下降相对较为缓慢，但通过传质单元的强制生成，形成已有传质单元和新生传质单元相互竞争的局面，在后期具有一定结构变异和更新的空间，整体表现依然不是很好，最终费用下降到 $130,344\$ \cdot \text{yr}^{-1}$ 。

综合来看， IT_{IF} 和 IT_{QZ} 的取值会影响整个优化进程，当 IT_{IF} 取值过小时，传质单元均分操作采取得过于频繁，会导致很多无效的传质单元均分过程，使得优化效率降低，对优化前期产生不利影响；当 IT_{IF} 取值过大时，在需要均分操作的时候，引导网络结构中进行传质单元的生成，进而增强算法的结构变异和更新能力，但网络结构没有进行高效的传质单元均分操作，对结构的影响力不足。 IT_{QZ} 取值过小时，对优化后期的结构破坏较大，造成结构波动严重，无法将优势结构有效地保留下来；当 IT_{QZ} 取值过大时，对原有结构的扰动性不强，很难打破固有的进化方向。

本文所得的网络结构如图 12 所示，优化过程的计算时间为 36,457 秒，文献结果和优化结果的对比如表 2 所示。

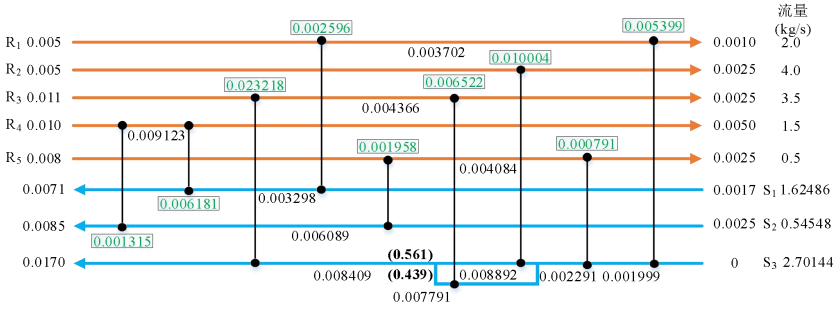


图 12 129,808\$·yr⁻¹ 对应的质量交换网络结构
Fig.12 Mass exchange network structure of 129,808\$·yr⁻¹
表 2 算例 1 优化结果对比

Tab.2 Comparison of optimization results in example 1

参考文献	操作费用/ (\$·yr ⁻¹)	投资费用/ (\$·yr ⁻¹)	No of units	TAC/ (\$·yr ⁻¹)
Ref[11]	85,203	48,797	8	134,000
Ref[12]	82,416	50,907	7	133,323
Ref[13]	81,301	48,599	9	129,900
本文	81,929	47,879	9	129,808

5.2 R2S2 算例

算例 2 为 El-Halwagi 等提出的从冲洗水流和含氨蚀刻溶液中除去铜的 MEN 综合问题^[14]，主要研究从含氨的蚀刻溶液 (R_1) 和洗涤水 (R_2) 中除去重金属组分铜，在除去铜的过程中，需要利用两条外加贫流股： S_1 是 LIX63（一种脂肪族 α -羟基肟）， S_2 是 P_1 （一种芳香族羟基肟）。

采取带有传质单元均分和强制生成的综合方法优化算例 2 最终所得的优化网络结构如图 13 所示， $TAC=48,763\$ \cdot \text{yr}^{-1}$ 。

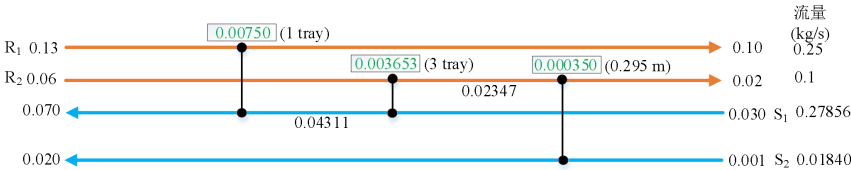


图 13 算例 2 的质量交换网络
Fig.13 The mass exchange network of example 2

算例 2 优化的计算时间为 2,756 秒, 所得质量网络结构的 TAC 为 48,763\$·yr⁻¹, 其中操作费用为 29,302\$·yr⁻¹, 投资费用为 19,461\$·yr⁻¹, 结果对比如表 3 所示。带有传质单元均分和强制生成的 RWCE 算法所得结果和文献最优结果流通股匹配连接以及质量交换器数目一样的质量交换网络结构, 但减少了 S₁ 的流量, 同时 R₂ 和 S₂ 匹配所形成填料塔的填料高度显著降低。

表 3 算例 2 优化结果数据
Tab.3 Optimization result data of example 2

Method	L1 /(kg·s ⁻¹)	L2 /(kg·s ⁻¹)	No of trays	Packed Height/m	No of units	TAC /(\$·yr ⁻¹)	% difference
Ref[15]	0.276	0.023	4	0.457	3	52,300	7.26
Ref[16]	0.279	0.0186	4	0.33	3	49,000	0.49
Ref[17]	0.281	0.0184	4	0.33	3	49,000	0.49
本文	0.27856	0.0184	4	0.295	3	48,763	0.00

6 结 论

算例的优化结果表明传质单元均分方法有效地提升了算法应用于有分流节点非结构模型的全局寻优性能, 在此基础上提出的单元均分及强制生成的优化方法能进一步促进均分后网络结构的进化, 增强算法的结构变异能力。但为获得更低的 TAC, 需要对传质单元均分周期和强制生成周期做出合适的调整, 两种参数都相对取值较大有利于新传质单元和已有传质单元之间的竞争。

参考文献

- [1] SHORT M, ISAFIADE A J. Thirty years of mass exchanger network synthesis – A systematic review [J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 304 : 127112.
- [2] 杨友麒. 质量交换网络[J]. 化工进展, 2007, (2) : 284–289.
YANG Youlin. Mass Exchanger Networks [J]. Chemical Industry And Engineering Progress, 2007, (2) : 284–289.
- [3] EL-HALWAGI M M, MANOUSIOUTHAKIS V. Synthesis of mass exchange networks [J]. AIChE Journal, 1989, 35(8) : 1233–1244.
- [4] 薛东峰. 废物最小化为目标的质量集成方法研究[D]. 大连理工大学, 2001.
XUE Dongfeng. Study On Mass Integration For Waste Minimization [D]. Dalian University Of Technology, 2001.
- [5] 刘琳琳, 都健, 陈理, 等. 单组分体系质量交换网络和换热网络同步综合[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2012, 52(03) : 314–319.
LIU Linlin, DU Jian, CHEN Li, et al. Simultaneous design of heat and mass exchanger networks for single component systems [J]. Tsinghua Univ(Sci&Tech), 2012, 52(03) : 314–319.
- [6] TAO S, JIANG M, LIU M, et al. A Mixed Discrete PSO Algorithm for Synthesis of Mass Exchange Network with Incompatible Multicomponent [J]. Chemical Engineering Transactions, 2017, 61 : 709–714.
- [7] 马秀宝, 盖照亮, 崔国民, 等. 基于强制进化随机游走算法的质量交换网络综合[J]. 计算物理, 2021 : 1–13.
MA Xiubao, GAI Zhaoliang, CUI Guomin, et al. Mass Exchanger Network Synthesis Based on Random Walk Algorithm with Compulsive Evolution [J]. Chinese Journal of Computational Physics, 2021 : 1–13.
- [8] XIAO Y, CUI G M. A novel Random Walk algorithm with Compulsive Evolution for heat exchanger network synthesis [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 115 : 1118–1127.
- [9] XU Y, CUI G m. Heat Exchanger Network Optimization Using Structural Perturbation Strategy [J]. Chinese

Journal of Computational Physics, 2020, 37(6) : 734.

- [10] ZHOU Z, CUI G, XIAO Y. A novel node-based non-structural model for mass exchanger network synthesis using a stochastic algorithm [J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 376 : 134227.
- [11] SZITKAI Z, FARKAS T, LELKES Z, et al. Fairly Linear Mixed Integer Nonlinear Programming Model for the Synthesis of Mass Exchange Networks [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(1) : 236–244.
- [12] ISAFIADE A J, FRASER D M. Interval based MINLP superstructure synthesis of mass exchange networks [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2008, 86(8) : 909–924.
- [13] AZEEZ O S, ISAFIADE A J, FRASER D M. Supply-based superstructure synthesis of heat and mass exchange networks [J]. Computers & Chemical Engineering, 2013, 56 : 184–201.
- [14] EL-HALWAGI. Automatic synthesis of mass-exchange networks with single-component targets [J]. Chemical Engineering Science, Pergamon, 1990, 45(9) : 2813–2831.
- [15] CHEN C-L, HUNG P-S. Simultaneous synthesis of mass exchange networks for waste minimization [J]. Computers & Chemical Engineering, 2005, 29(7) : 1561–1576.
- [16] Capital Cost Targets for the Optimum Synthesis of Mass Exchange Networks [J]. : 266.
- [17] HALLALE N, FRASER D M. Supertargeting for Mass Exchange Networks: Part II: Applications [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2000, 78(2) : 208–216.

碳化二钛/黑磷范德华异质结的热电性能

周要洪¹, 王海东^{1,*}

(¹清华大学 工程力学系 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

(Tel: 18810047577, Email: hdwang@tsinghua.edu.cn)

摘要: 我们通过垂直堆叠黑磷和碳化二钛构建出一种新型双层二维范德华异质结, 采用密度泛函与非平衡格林函数相结合的方法模拟计算了不同温度下黑磷、碳化二钛、碳化二钛/黑磷异质结的面向热电优值。结果表明, 室温下(300K), 碳化二钛/黑磷异质结的热电优值约是碳化二钛的 10^3 倍、黑磷的 10^4 倍。由于异质结构电子能带相互补偿、引入界面增强了声子-边界散射效应, 碳化二钛/黑磷异质结具有比黑磷、碳化二钛更高的电导和更小的声子热导。

关键词: 热电性能, 范德华异质结, 界面, 密度泛函, 非平衡格林函数。

0 前言

热电材料在制冷和热电转换发电方面具有很大的潜力^[1-3]。热电性能可由热电优值 $ZT=S^2\sigma T/k_{tot}$ 描述^[4,5], 其中 S 为塞贝克系数, σ 为电子导热系数, k_{tot} 为总导热系数, k_{tot} 为电子热导 k_e 与声子热导 k_{ph} 之和($k_{tot}=k_e+k_{ph}$), T 为温度。从热电优值表达式来看, 实现较高的 ZT 值需要同时具备优异的导电性和较差的导热性。目前, 已有一些研究提出了实现较高 ZT 值的方法, 比如通过调制掺杂浓度^[6]与能带结构^[7,8]等来提高电导和塞贝克系数, 以及通过引入界面散射和晶格缺陷来降低热导率^[9-11]。此外, 还有一些研究指出, 与块状材料相比, 低维材料在改善热电性能方面具有很大的优势^[12], 因为低维材料在费米能级附近的电子态密度变化较大, 塞贝克系数较高; 并且量子尺寸效应使得声子边界散射效应增强^[13], 从而会削弱热传导, 这体现出低维材料在提升热电优值方面具有极大的优势。在过去的几十年里, 有几类二维层状热电材料得到了广泛的研究, 例如石墨烯^[14]、黑磷(BP)^[15]、过渡金属碳化物和氮化物(MXenes)^[16]和过渡金属二硫族化合物(TMDs)^[17]等。据报道, 黑磷(BP)具有优异的电子、机械、光学和热性能^[18,19], 其带隙为 0.3-2.0 eV^[20]。未掺杂的 BP 在室温下塞贝克系数($498 \mu\text{V/K}$) 很高^[21], 但电导率很低(0.001 S/cm)。已有研究表明, 通过高浓度掺杂、提升温度可以提高电导率^[22]。

二维层状热电材料相邻层之间的相互作用通常用范德华力表征^[23], 范德华力允许不同材料可以在不受晶格匹配约束的情况下自由地集成组合, 这有利于构建出具有新功能的范德华异质结构(vdWHs)^[24]。近年来, 研究人员通过垂直堆叠不同的二维材料来调节载流子、声子、光子和激子的激发和输运过程, 促进了纳米功能器件的发展^[25]。此外,

在热电材料领域也报道了一些垂直范德华异质结构,例如,有研究证明二硫化钼/石墨烯范德华异质结因其层间隧穿效应增强导致该异质结构的热电性能要好于二硫化钼^[26]。近年来,石墨烯因其优异的电子输运性能被广泛研究,但其较高的导热系数使其 ZT 值难以实现进一步的提升^[27]。目前, MXenes 因其独特的金属、半导体特性而备受关注,它们也具有优异的电性能,但其导热性能并不突出^[28,29]。MXenes 是过渡金属碳氮化物的统称,其化学式为 $M_{n+1}X_nT_n$ ($n = 1, 2, 3$), 其中 M 主要为前几族的过渡金属(Ti, Hf, V, Cr, Mo, Sc 等), X 代表 C、N 元素, T 为表面官能团(F、O 或 OH)^[30]。MXenes 的零带隙特征限制了其在电子器件中的应用^[31], 但倘若能将这些材料与其他具有互补特性的材料堆叠在一起,或许能够实现取长补短。

在这项工作中,我们通过将未掺杂的单层 BP 和 Ti_2C (一种 MXene 材料)垂直堆叠,设计出一种新型的双层范德华异质结(Ti_2C/BP vdWHs)。采用密度泛函与非平衡格林函数相结合的方法计算了 BP、 Ti_2C 和 Ti_2C/BP vdWHs 在不同温度下的热电性能参数。结果表明,室温(300 K)下, Ti_2C/BP vdWHs 的 ZT 值明显超过 BP 和 Ti_2C , 分别是 Ti_2C 的 10^3 倍和 BP 的 10^4 倍左右。此外,我们基于密度泛函理论计算了电子、声子能带结构以及电子、声子态密度,分析了温度对本征激发和界面散射的影响,对热电性能参数的计算结果进行了解释。由于异质结中不同元素电子能带的相互补偿, Ti_2C/BP vdWHs 的电导率比 BP 和 Ti_2C 都高;由于 Ti_2C/BP 界面的引入,声子-边界散射效应增强, Ti_2C/BP vdWHs 的声子热导比 BP 和 Ti_2C 都低。这便导致了 Ti_2C/BP vdWHs 的热电优值得到了显著的提升,这为在低温下设计和制备具有较高 ZT 值的垂直范德华异质结构提供了新的思路。

1 计算方法

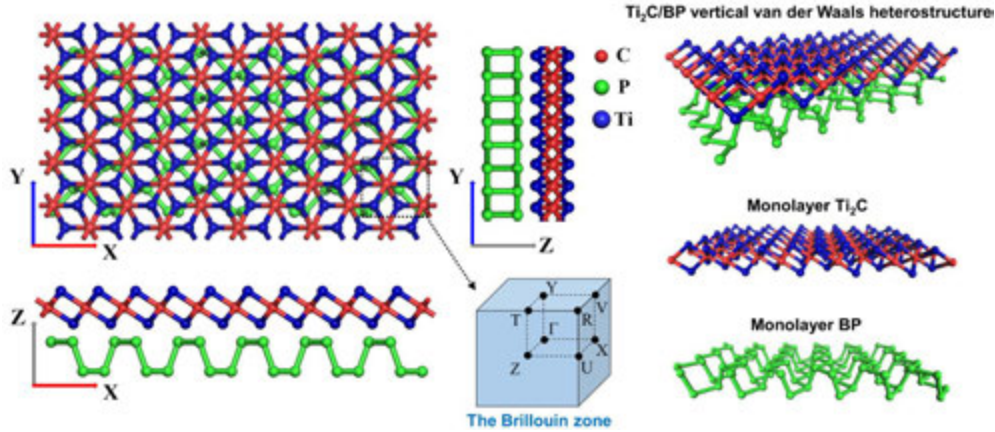


图 1 Ti_2C/BP 范德华异质结示意图

Fig. 1 Schematic of the Ti_2C/BP vertical van der Waals heterostructure (vdWH) from different views.

1.1 计算设置

图 1 为单层 Ti_2C 和单层扶手椅形 BP 通过垂直范德华堆叠形成的异质结构。我们选取 BP 的 $1 \times 1 \times 1$ 个晶胞、 Ti_2C 的 $1 \times 1 \times 1$ 个晶胞和 Ti_2C/BP 异质结的 $1 \times 1 \times 1$ 个晶胞,基于密度泛函理论(DFT)计算了电子、声子能带结构和电子、声子态密度。然后选取 BP 的 $5 \times 5 \times 1$ 个超级晶胞、 Ti_2C 的 $5 \times 5 \times 1$ 个超级晶胞和 Ti_2C/BP 异质结的 $5 \times 5 \times 1$ 个超

级晶胞，基于密度泛函与非平衡格林函数相结合的方法(DFT-NEGF)计算了 ZT 值。建模过程中，原子间最大作用力不超过 $0.01\text{eV}/\text{\AA}$ ，真空层在 z 方向的厚度大于 15\AA 。所有的模拟计算都基于 Quantum ATK 软件包^[32,33]。我们使用原子轨道的线性组合计算基组 (LCAO)^[35]，密度网格截止值为 75 Hartree。使用 hybrid GGA 泛函描述交换相关势，使用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) 混合泛函参数化^[35,36]，并采用递推法计算自能 (self-energy)。为了更好地描述弱范德华相互作用，采用了 Grimme 提出的 DFT-D2 经验校正方法^[37]。在计算能带结构和态密度时，所选结构的布里渊区如图 1 中下方所示，在 Monkhorst-Pack^[38]网格中，布里渊区的 k 点网格沿 x 、 y 、 z 方向设置为 $8 \times 8 \times 1$ 。在计算热电性能参数时，布里渊区的 k 点网格设置为 $150 \times 4 \times 4$ 。自洽迭代计算的能量收敛准则设置为 10^{-4}eV ，电子温度为 300 K。

1.2 密度泛函-非平衡格林函数方法

为了计算出热电优值 ZT，那么便需要先计算出电导 σ 、塞贝克系数 S 和电子热导 k_e 、声子热导 k_{ph} ，我们采用 DFT-NEGF 法^[39-43]，通过计算电子透射谱(T_e)可以得到电导 σ 、电子热导 k_e 和塞贝克系数 S ：

$$\sigma = -\frac{I}{T}\bigg|_{\Delta T=0} = -\frac{1}{V} \times \Delta\mu \frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T_e(E) \frac{\partial f}{\partial \mu} = q^2 L_0, \quad (1)$$

$$S = -\frac{V}{\Delta T}\bigg|_{I=0} = -\frac{1}{q} \times \frac{\frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T_e(E) \frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{2q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE T_e(E) \frac{\partial f}{\partial \mu}} = \frac{1}{qT} \times \frac{L_1}{L_0}, \quad (2)$$

$$k_e = -\frac{I_Q}{\Delta T}\bigg|_{I=0} = \frac{1}{T} \times \left(L_2 - \frac{L_1^2}{L_0} \right), \quad (3)$$

以上式子里的中间函数(洛伦兹函数 L_n)为：

$$L_n(\mu, T) = -\frac{2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} T_e(E) (E - \mu)^n \left(-\frac{\partial f(E, \mu, T)}{\partial E} \right) dE (n=1, 2, 3...), \quad (4)$$

其中， f 为电子能量 E 、化学势 μ 和温度 T 的费米-狄拉克分布函数； I 为电子电流， I_Q 为电子热电流， V 是材料左右电极之间的电势差， $q = -e$ 是电子所带电荷， h 是普朗克常数。

类似地，通过计算声子透射谱(T_{ph})，可以得到声子热导 k_{ph} ：

$$k_{ph} = -\frac{J}{\Delta T} = \frac{h}{4\pi^2 k_B T^2} \int_0^\infty \omega^2 T_{ph}(\omega) \frac{e^{\hbar\omega/k_B T}}{(e^{\hbar\omega/k_B T} - 1)^2} d\omega, \quad (5)$$

DFT-NEGF 方法最初应用于电子输运分析^[44]，后来也被用来处理声子输运^[45]。由于所计算的模型尺寸很小(小于电子、声子的平均自由程)，于是电子、声子输运过程可被视为弹道输运，采用 DFT-NEGF 方法可以给出精确的量子输运结果，而不需要任何近似^[39]。但是这种将电子、声子输运视为弹道输运的方法会忽略电子-声子散射和声子-声子

散射^[46]，然而，有研究表明在高温下，声子-声子散射效应对热导率的影响显得非常重要^[47]，因此，采用 DFT-NEGF 方法计算出的高温下的声子热导值会偏高。

2 计算结果

2.1 电性能

2.1.1 电子能带及态密度

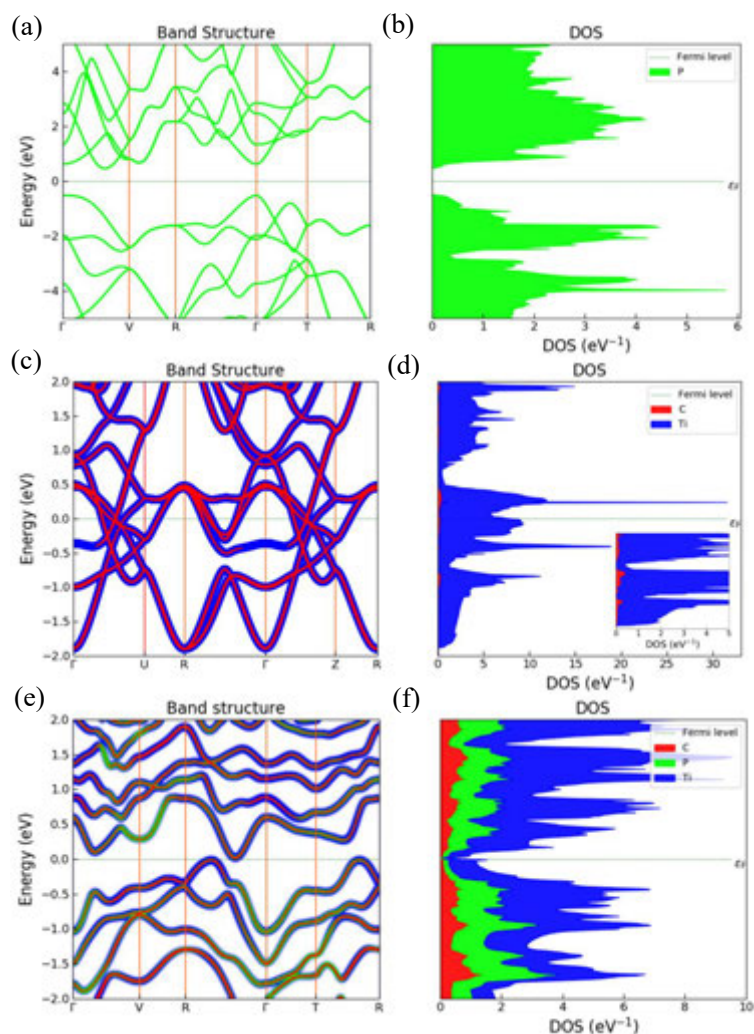


图 2 BP、Ti₂C、Ti₂C/BP vdWHs 的电子能带及态密度 (DOS: density of states)

Fig. 2 Projected electronic band structure of (a) monolayer BP, (c) monolayer Ti₂C and (e) Ti₂C/BP vdWHs. Projected electronic density of states of (b) monolayer BP, (d) monolayer Ti₂C and (f) Ti₂C/BP vdWHs. The zero of energy is set to the Fermi energy.

图 2 展示了通过 DFT 计算得到的 BP、Ti₂C 和 Ti₂C/BP vdWHs 的电子能带结构和电子态密度。如图 2(a)所示，BP 为直接带隙半导体，带隙为 1.0 eV，这与图 2(b)中显示 BP 在费米能级附近没有电子态相呼应，这意味着 BP 在室温下的导电性较差，但可以通

过掺杂、表面修饰等方法在费米能级附近引入额外的电子或空穴来提高电导率^[50,51]。图 2(c)则说明 Ti_2C 的带隙为零，这也意味着 Ti_2C 的电子输运能力优于 BP，并且以上计算结果与已有计算类研究符合较好^[48,49]。根据图 2(c)和图 2(d)所示的费米能级附近的投影能带分布和 Ti 的电子态密度分布来看， Ti_2C 表面的 Ti 原子对电子输运性质起着重要作用。从图 2(e)和图 2(f)可以看出， $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWH 的带隙与 Ti_2C 一样也为零，这说明该异质结构继承了 Ti_2C 良好的电子输运性质。此外，如图 2(e)所示，由于 P 的存在， $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的能带占据了比 Ti_2C 更多的能级；图 2(f)则体现出 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的电子态分布更为均匀，这预示着 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的电导会高于 Ti_2C ^[52]，这与后文中的电导计算结果相呼应。

2.1.2 电导与塞贝克系数

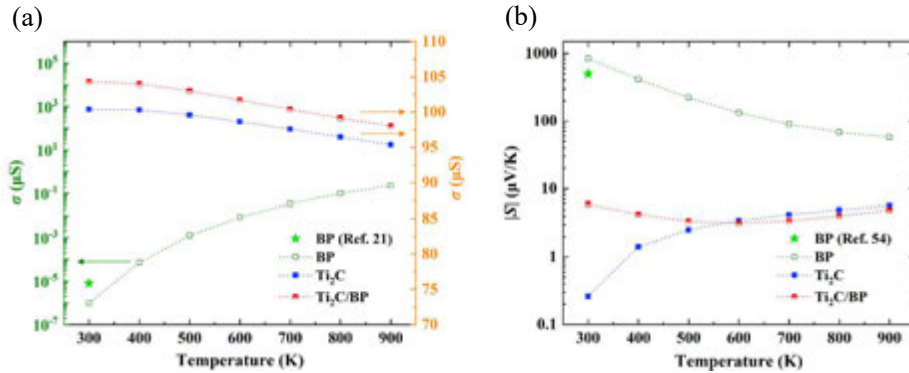


图 3 BP、 Ti_2C 、 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的电导与塞贝克系数

Fig. 3 Electron conductance and Seebeck coefficient of BP, Ti_2C and $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs at different temperatures.

(a) Electron conductance and (b) Seebeck coefficient.

如图 3(a)所示，在室温下，未掺杂的 BP 具有非常低的电导^[21,53,54]，这比 Ti_2C 的电导要低得多。这是因为在室温下，BP 具有更大的带隙，并且 BP 中的自由电子数远少于 Ti_2C ^[55]。此外，将计算数据与文献数据相对比，计算得到的电导略小于文献[21]中报道的实验结果，这是因为实验样品通常不是纯净的，往往含有一些杂质，然而正因这些杂质的存在，会导致其载流子浓度增加，从而使得所测的电导值偏高。对于 BP 而言，BP 的电导随着温度的升高而显著增加，这是因为温度的升高促进了本征激发^[56]，从而增加了载流子浓度，并导致电导增加。然而，电子-边界散射^[57]也会因温度的升高而增强，这会使本征激发导致的电导升高效应减弱。不过这一点与 Ti_2C 的电导对温度的依赖性不同， Ti_2C 的导电机制与金属的导电机制类似，即归因于自由电子的定向运动；温度的升高会加剧电子的热运动，从而增强电子-边界散射，导致电导有所降低。对于 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs，其电导对温度的依赖性与 Ti_2C 相似，但是在图中所示的全温度区间段，其电导比 Ti_2C 都要高一些。以上结果说明范德华异质结 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 比 BP 和 Ti_2C 的电子输运性能要好。

从图 3(b)可以看出，在室温下，BP 的 Seebeck 系数较大($843.4\mu\text{V/K}$)，而 Ti_2C 的塞贝克系数较小($0.26\mu\text{V/K}$)。这可以从图 2(a)和图 2(c)所示的电子能带结构来分析。能带越陡，意味着载流子能量对其动量的导数越大，这会使得载流子的有效质量(m^*)越小。对

于金属或简并半导体，塞贝克系数与有效质量的关系如下^[58]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3qh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (6)$$

上式中 n 为载流子浓度，其与电导成正比；从该式可以看出，在给定温度下，有效质量越小，电导越高，塞贝克系数就越小。并且从图 2(e)可以看出， $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的能带比 BP 的更陡，比 Ti_2C 的更缓；因此，异质结的塞贝克系数应低于 BP，高于 Ti_2C ，这与图 3(b)所示结果相呼应。

此外，BP 和 Ti_2C 的塞贝克系数随温度的变化趋势与电导随温度的变化趋势相反。然而， $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的塞贝克系数随温度的变化关系是非单调的，当温度在 300-600 K 之间时，其塞贝克系数随温度的变化类似于 BP；然而，在温度为 600K 以上时，则与 Ti_2C 相似。这表明，当塞贝克系数差异明显的两种材料堆叠形成新的范德华异质结构时，不能像单一材料那样可以简单地从其电导随温度的变化趋势来推断这种新结构的塞贝克系数随温度的变化趋势。

2.2 热性能

2.2.1 声子能带及态密度

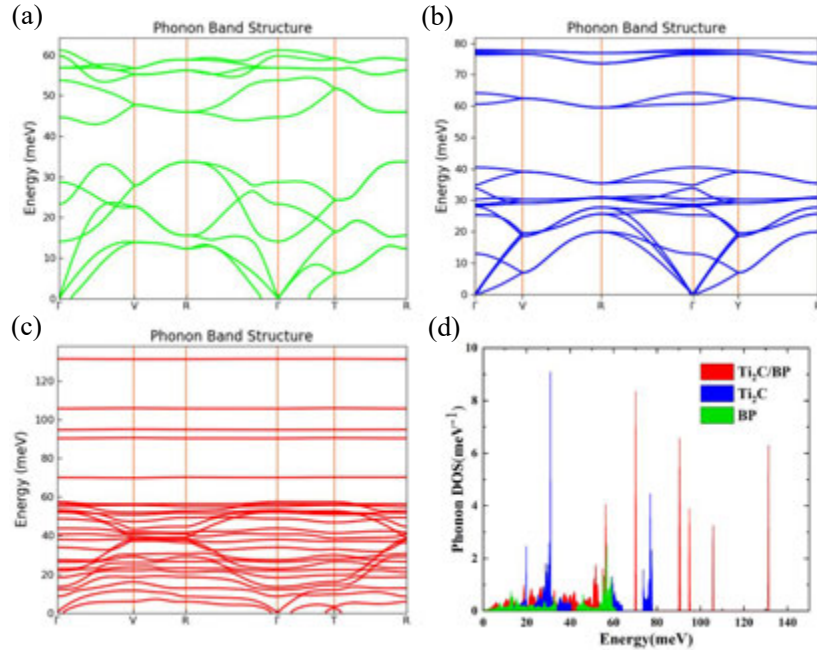


图 4 BP、 Ti_2C 、 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的声子能带及态密度

Fig. 4 Phonon band structure of (a) monolayer BP, (b) monolayer Ti_2C and (c) $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs. (d) Phonon density of states of BP, Ti_2C and $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs.

图 4 给出了 BP、 Ti_2C 、 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的声子色散关系。从图 4 中可以看出，这三种材料结构的声子能带不存在能量为负的虚拟带，这说明这些结构都是动态稳定的。从图 4(a)可以明显看出 BP 的声学分支(对应于低能量带)和光学分支(对应于高能量带)，

且其声学、光学分支的带隙为 15.9 meV，这比图 4(b)所示 Ti_2C 的带隙(20.2 meV)要小。这些数据也与已报道的计算结果相一致^[59,60]。此外，BP 的声子能带斜率变化更大，意味着其具有更高的声速。声速与声子热导的关系一般用下式表示^[61]：

$$k_{ph} = \frac{1}{3} C_v v_m l_m, \quad (7)$$

上式中 C_v 为单位体积比热， v_m 为声速， l_m 为平均自由程。相比于 Ti_2C ，BP 因其具有更高的声速而拥有更高的声子热导，如图 5(e)所示。对于 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs，由于其所含原子种类更多，因此其声子能带能覆盖到更多的能级，从而使得声学、光学分支间的带隙更小，但 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的光学分支非常窄，甚至只有一个带。值得注意的是，从图 4(c)中可以看出， $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的声子能带非常平坦，甚至在一些布里渊区高对称点之间趋于直线，这预示着异质结构的导热性能较差。从图 4(d)声子态密度按能级的分布来看， $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的最高振动能量(131.33 meV)高于 BP (61.16 meV)和 Ti_2C (77.83 meV)，这说明该异质结构通过 BP 和 Ti_2C 的堆叠提供了更多样化的声子振动模式，这会增强声子-边界和表面散射效应^[62,63]。使得 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的声子热导比 BP 和 Ti_2C 都要低，这在图 5(e)中也得到了验证。

2.2.2 声子热导、电子热导及总热导

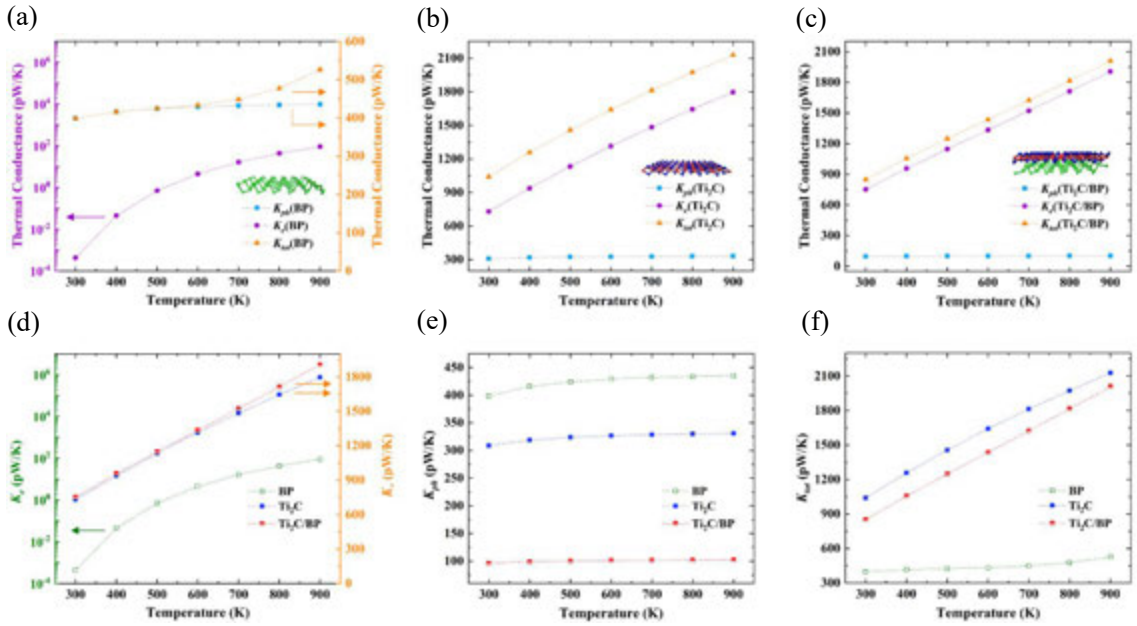


图 5 BP、 Ti_2C 、 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的声子、电子、总热导

Fig. 5 In-plane thermal conductance (k_{ph} , k_e and k_{tot}) of (a) monolayer BP, (b) monolayer Ti_2C and (c) $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs at different temperatures. (d) Electron thermal conductance (k_e) of BP, Ti_2C and $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs at different temperatures. (e) Phonon thermal conductance (k_{ph}) of BP, Ti_2C and $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs at different temperatures. (f) Total thermal conductance (k_{tot}) of BP, Ti_2C and $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs at different temperatures.

固体中的热传导可以归因于电子和声子的传递^[64]，在金属中，电子是主要的热能载体，而在半导体中，声子则是大部分热能的主要载体。从图 5(a)和图 5(b)可以看出，BP

的总热导主要由声子贡献，而 Ti_2C 的总热导主要由电子贡献。此外，从图 5(a)可以看出，BP 的声子热导对温度的升高并不敏感(DFT-NEGF 方法忽略了声子-声子散射)，这与 Ti_2C 和 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的声子热导对温度的依赖关系是一致的。然而，由于温度对本征激发的促进，电子热导则随着温度的升高而显著增加。随着电子-边界散射的增强，由本征激发导致的电子热导增加效应减弱，这一点与图 3(a)所示 BP 的电导对温度的依赖关系类似。根据 Wiedemann-Franz 定律^[65]，电子热导 k_e 与电导 σ 的关系可表示为：

$$k_e = \sigma L T, \quad (8)$$

其中 L 是洛伦兹比率。从图 3(a)可以看出，随着温度的升高， Ti_2C 和 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的电导略有降低，但基本不变；因此， Ti_2C 和 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的电子热导与温度 T 成正比，如图 5(d)所示。此外，由于 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的电导高于 Ti_2C ，因此其电子热导更高，且随着温度的升高，差异更加明显。然而，由于 BP 和 Ti_2C 之间存在声子-界面散射效应， $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的声子热导比 BP 和 Ti_2C 都要小，如图 5(e)所示。值得一提的是，这种通过降低声子热导来增加 ZT 值的方法实际上是一种比较普遍的办法^[66,67]，而构建界面^[68]则是降低声子热导的方法之一。从图 5(c)可以看出，与 Ti_2C 类似， $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的热导也主要由电子贡献，虽然 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的电子热导率略高于 Ti_2C ，但前者的声子热导远低于后者，因此，如图 5(f)所示， $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的总导热系数仍低于 Ti_2C ，但高于 BP。另外，虽然 BP 的声子热导很高，但因其电子热导对总热导的贡献较小，所以 BP 的总热导最低。

2.3 功率因子与 ZT 值

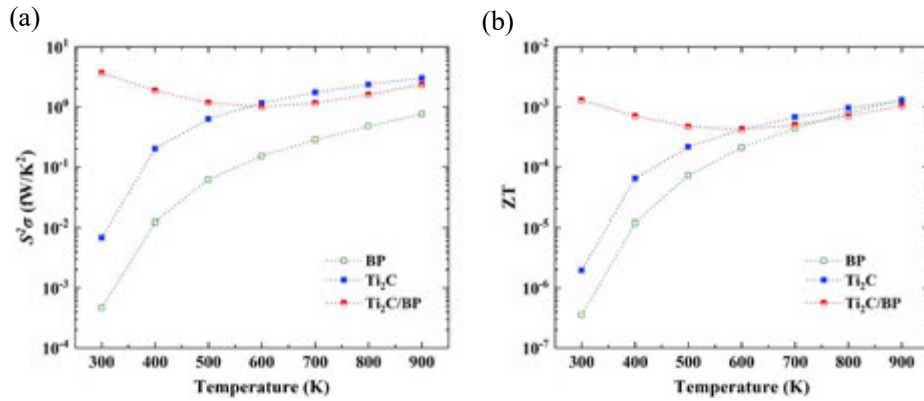


图 6 BP、 Ti_2C 、 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的功率因子($S^2\sigma$)与 ZT 值

Fig. 6 (a) Power factor ($S^2\sigma$) of BP, Ti_2C and $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs. (b) ZT value of BP, Ti_2C and $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs.

综合上述电、热性能的计算结果，可以进一步计算得到功率因子($S^2\sigma$)和 ZT 值。从图 6(a)可以看出，BP 的功率因子随着温度的升高而显著增大，这在很大程度上受其电导对温度依赖性的影响。 Ti_2C 的功率因子随温度的变化趋势与 BP 类似，然而，不同之处在于，它主要受其塞贝克系数对温度的依赖性的影响。但是， $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的功率因子随温度的变化趋势与 BP 和 Ti_2C 不同，其先减小后增大，是非单调的。这也与其塞贝克系数对温度的依赖性类似。BP、 Ti_2C 和 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的 ZT 值随温度的变化趋势与

其功率因子对温度的依赖性类似,这说明它们的总热导对 ZT 值的影响较小,也就是说,它们的 ZT 值对温度的依赖性主要受电性能的影响。更重要的是,室温(300 K)下, $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的 ZT 值和功率因子约是 Ti_2C 的 10^3 倍、BP 的 10^4 倍,这表明由 BP 和 Ti_2C 垂直堆叠形成的范德华异质结构在低温下的热电性能比单一的 BP 或单一的 Ti_2C 要好得多。综合分析 BP、 Ti_2C 在室温下的电导、塞贝克系数和总热导可知,虽然 BP 的电导很低(只有 $6.55 \times 10^{-7} \mu\text{S}$),但其塞贝克系数却很高($8.43 \times 10^2 \mu\text{V/K}$); Ti_2C 的电导($1.004 \times 10^2 \mu\text{S}$)较高,但塞贝克系数($2.6 \times 10^{-1} \mu\text{V/K}$)却较低。当将这两种材料垂直堆叠在一起时,所得到的双层异质结构比堆叠前的单一材料具有更好的导电性能。此外,两种材料堆叠产生的界面会引入额外的声子-界面散射效应,从而使异质结构的声子热导显著降低。综上,通过在提升导电性能的同时抑制导热性能, $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的 ZT 值在低温情况下得到了显著提高。

3 结 论

综上所述,我们通过垂直堆叠 BP 和 Ti_2C 构建出了一种新型双层范德华异质结($\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs),并采用 DFT-NEGF 方法研究了 BP、 Ti_2C 和 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 在不同温度下的热电性能。计算结果表明,室温下 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的 ZT 值大约是 Ti_2C 的 10^3 倍、BP 的 10^4 倍。此外,我们基于 DFT 计算了以上三种材料的电子、声子能带结构和电子、声子态密度,并结合本征激发和界面散射对温度的依赖性,分析并解释了热电性能参数的计算结果。由于异质结构电子能带相互补偿、引入界面增强了声子-边界散射效应, $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 具有比 BP、 Ti_2C 更高的电导和更小的声子热导,从而显著提升了异质结构 $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的热电优值。此外,当温度为 300-900K 时, $\text{Ti}_2\text{C}/\text{BP}$ vdWHs 的热电优值比 BP、 Ti_2C 更加稳定,这使得该异质结构不需要依赖高温便能获得较高的热电功率因子和热电优值。以上结果为设计具有优异热电性能的二维功能化纳米器件提供了新的思路。

参考文献

- [1] G. Snyder, E. Toberer, Structure change, layer sliding, and metallization in high-pressure MoS_2 , *Nat. Mater.*, 7 (2008) 105-114.
- [2] G. Tan, L.-D. Zhao, M.G. Kanatzidis, Rationally designing high-performance bulk thermoelectric materials, *Chemical reviews*, 116(19) (2016) 12123-12149.
- [3] Y. Xiao, L.-D. Zhao, Seeking new, highly effective thermoelectrics, *Science*, 367(6483) (2020) 1196-1197.
- [4] G.S. Nolas, J. Sharp, J. Goldsmid, *Thermoelectrics: basic principles and new materials developments*, Springer Science & Business Media, 2001.
- [5] W.X. Zhou, Y. Cheng, K.Q. Chen, G. Xie, T. Wang, G. Zhang, Thermal conductivity of amorphous materials, *Advanced Functional Materials*, 30(8) (2020) 1903829.
- [6] Y.-L. Pei, H. Wu, D. Wu, F. Zheng, J. He, High thermoelectric performance realized in a BiCuSeO system by improving carrier mobility through 3D modulation doping, *Journal of the American Chemical Society*, 136(39) (2014) 13902-13908.

- [7] J. Xin, Y. Tang, Y. Liu, X. Zhao, H. Pan, T. Zhu, Valleytronics in thermoelectric materials, *npj Quantum Materials*, 3(1) (2018) 9.
- [8] G. Tan, F. Shi, S. Hao, H. Chi, L.-D. Zhao, C. Uher, C. Wolverton, V.P. Dravid, M.G. Kanatzidis, Codoping in SnTe: enhancement of thermoelectric performance through synergy of resonance levels and band convergence, *Journal of the American Chemical Society*, 137(15) (2015) 5100-5112.
- [9] Z. Li, C. Xiao, H. Zhu, Y. Xie, Defect chemistry for thermoelectric materials, *Journal of the American Chemical Society*, 138(45) (2016) 14810-14819.
- [10] B. Jiang, Y. Yu, J. Cui, X. Liu, L. Xie, J. Liao, Q. Zhang, Y. Huang, S. Ning, B. Jia, High-entropy-stabilized chalcogenides with high thermoelectric performance, *Science*, 371(6531) (2021) 830-834.
- [11] X. Tang, Z. Li, W. Liu, Q. Zhang, C. Uher, A comprehensive review on Bi₂Te₃ - based thin films: thermoelectrics and beyond, *Interdisciplinary Materials*, 1(1) (2022) 88-115.
- [12] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, *Physical Review B*, 47(19) (1993) 12727.
- [13] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, *Physical review B*, 47(24) (1993) 16631.
- [14] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. Booth, V. Khotkevich, S. Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(30) (2005) 10451-10453.
- [15] L. Li, Y. Yu, G.J. Ye, Q. Ge, X. Ou, H. Wu, D. Feng, X.H. Chen, Y. Zhang, Black phosphorus field-effect transistors, *Nature nanotechnology*, 9(5) (2014) 372-377.
- [16] M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two - dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂, *Advanced materials*, 23(37) (2011) 4248-4253.
- [17] C. Nie, L. Yu, X. Wei, J. Shen, W. Lu, W. Chen, S. Feng, H. Shi, Ultrafast growth of large-area monolayer MoS₂ film via gold foil assistant CVD for a highly sensitive photodetector, *Nanotechnology*, 28(27) (2017) 275203.
- [18] J.-W. Jiang, H.S. Park, Negative poisson's ratio in single-layer black phosphorus, *Nature communications*, 5(1) (2014) 4727.
- [19] Y.-Y. Zhang, Q.-X. Pei, J.-W. Jiang, N. Wei, Y.-W. Zhang, Thermal conductivities of single-and multi-layer phosphorene: a molecular dynamics study, *Nanoscale*, 8(1) (2016) 483-491.
- [20] V. Tran, R. Soklaski, Y. Liang, L. Yang, Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus, *Physical Review B*, 89(23) (2014) 235319.
- [21] C.J. An, Y.H. Kang, C. Lee, S.Y. Cho, Preparation of Highly Stable Black Phosphorus by Gold Decoration for High-Performance Thermoelectric Generators, *Advanced Functional Materials*, 28(28) (2018).
- [22] A. Prakash, Y. Cai, G. Zhang, Y.W. Zhang, K.W. Ang, Black Phosphorus N - Type Field - Effect Transistor with Ultrahigh Electron Mobility via Aluminum Adatoms Doping, *Small*, 13(5) (2017) 1602909.

- [23] S.J. Liang, B. Cheng, X. Cui, F. Miao, Van der Waals heterostructures for high - performance device applications: challenges and opportunities, *Advanced Materials*, 32(27) (2020) 1903800.
- [24] Y. Liu, N.O. Weiss, X. Duan, H.-C. Cheng, Y. Huang, X. Duan, Van der Waals heterostructures and devices, *Nature Reviews Materials*, 1(9) (2016) 1-17.
- [25] L. Liu, T. Zhai, Wafer - scale vertical van der Waals heterostructures, *InfoMat*, 3(1) (2021) 3-21.
- [26] J. Oh, Y. Kim, S. Chung, H. Kim, J.G. Son, Fabrication of a MoS₂/Graphene Nanoribbon Heterojunction Network for Improved Thermoelectric Properties, *Advanced Materials Interfaces*, 6(23) (2019).
- [27] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano letters*, 8(3) (2008) 902-907.
- [28] Q. Tang, Z. Zhou, P. Shen, Are MXenes promising anode materials for Li ion batteries? Computational studies on electronic properties and Li storage capability of Ti₃C₂ and Ti₃C₂X₂ (X= F, OH) monolayer, *Journal of the American Chemical Society*, 134(40) (2012) 16909-16916.
- [29] Q. Hu, H. Wang, Q. Wu, X. Ye, A. Zhou, D. Sun, L. Wang, B. Liu, J. He, Two-dimensional Sc₂C: A reversible and high-capacity hydrogen storage material predicted by first-principles calculations, *International journal of hydrogen energy*, 39(20) (2014) 10606-10612.
- [30] M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle, V. Presser, J. Lu, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional transition metal carbides, *ACS nano*, 6(2) (2012) 1322-1331.
- [31] K. Hantanasirisakul, Y. Gogotsi, Electronic and optical properties of 2D transition metal carbides and nitrides (MXenes), *Advanced Materials*, 30(52) (2018) 1804779.
- [32] S. Smidstrup, T. Markussen, P. Vancraeyveld, J. Wellendorff, J. Schneider, T. Gunst, B. Verstichel, D. Stradi, P.A. Khomyakov, U.G. Vej-Hansen, M.E. Lee, S.T. Chill, F. Rasmussen, G. Penazzi, F. Corsetti, A. Ojanpera, K. Jensen, M.L.N. Palsgaard, U. Martinez, A. Blom, M. Brandbyge, K. Stokbro, QuantumATK: an integrated platform of electronic and atomic-scale modelling tools, *J Phys Condens Matter*, 32(1) (2020) 015901.
- [33] J. Soler, E. Artacho, J. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14 (2002).
- [34] M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, J. Taylor, K. Stokbro, Density-functional method for nonequilibrium electron transport, *Physical Review B*, 65(16) (2002).
- [35] S.V. Levchenko, X. Ren, J. Wieferink, R. Johanni, P. Rinke, V. Blum, M. Scheffler, Hybrid functionals for large periodic systems in an all-electron, numeric atom-centered basis framework, *Computer Physics Communications*, 192 (2015) 60-69.
- [36] J. Heyd, G. Scuseria, Hybrid Functional Based on a Screened Coulomb Potential, *J. Chem. Phys.*, 118 (2003).
- [37] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J Comput Chem*, 27(15) (2006) 1787-1799.
- [38] Y.-C. Chang, J.N. Schulman, Complex band structures of crystalline solids: An eigenvalue method, *Physical Review B*, 25(6) (1982) 3975-3986.
- [39] J.-W. Jiang, J.-S. Wang, B. Li, A nonequilibrium Green's function study of thermoelectric properties in

single-walled carbon nanotubes, *Journal of Applied Physics*, 109(1) (2011).

- [40] M. Long, A. Sidike, B. Zhang, J. Dong, G. Guo, H. Duan, Realization of High Thermoelectric Performance Of Black Phosphorus / Black Arsenic Hybrid Heterojunction Nanoscale Devices by Interface Engineering, *SSRN Electronic Journal*, (2023).
- [41] D.E. Petersen, H.H.B. Sørensen, P.C. Hansen, S. Skelboe, K. Stokbro, Block tridiagonal matrix inversion and fast transmission calculations, *Journal of Computational Physics*, 227(6) (2008) 3174-3190.
- [42] T. Markussen, A.-P. Jauho, M. Brandbyge, Electron and phonon transport in silicon nanowires: Atomistic approach to thermoelectric properties, *Physical Review B*, 79(3) (2009).
- [43] T. Markussen, A.P. Jauho, M. Brandbyge, Surface-decorated silicon nanowires: a route to high-ZT thermoelectrics, *Phys Rev Lett*, 103(5) (2009) 055502.
- [44] A. Ozpineci, S. Ciraci, Quantum effects of thermal conductance through atomic chains, *Physical Review B*, 63(12) (2001) 125415.
- [45] J.-S. Wang, N. Zeng, J. Wang, C.K. Gan, Nonequilibrium Green's function method for thermal transport in junctions, *Physical Review E*, 75(6) (2007) 061128.
- [46] D. Gunlycke, H. Lawler, C. White, Room-temperature ballistic transport in narrow graphene strips, *Physical Review B*, 75(8) (2007) 085418.
- [47] J.-S. Wang, J. Wang, J. Lü, Quantum thermal transport in nanostructures, *The European Physical Journal B*, 62 (2008) 381-404.
- [48] H. Liu, A. Neal, Z. Zhu, Z. Luo, X. Xu, D. Tomanek, P. Ye, Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility, *ACS nano*, 8 (2014).
- [49] A.N. Enyashin, A.L. Ivanovskii, Atomic structure, comparative stability and electronic properties of hydroxylated Ti₂C and Ti₃C₂ nanotubes, *Computational and Theoretical Chemistry*, 989 (2012) 27-32.
- [50] S. He, S. Lehmann, A. Bahrami, K. Nielsch, Current State - of - the - Art in the Interface/Surface Modification of Thermoelectric Materials, *Advanced Energy Materials*, 11(37) (2021).
- [51] Y. Zheng, Z. Hu, C. Han, R. Guo, D. Xiang, B. Lei, Y. Wang, J. He, M. Lai, W. Chen, Black phosphorus inverter devices enabled by in-situ aluminum surface modification, *Nano Research*, 12(3) (2018) 531-536.
- [52] J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder, Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States, *Science*, 321(5888) (2008) 554-557.
- [53] R.A. Doganov, E.C. O'Farrell, S.P. Koenig, Y. Yeo, A. Ziletti, A. Carvalho, D.K. Campbell, D.F. Coker, K. Watanabe, T. Taniguchi, A.H. Castro Neto, B. Ozyilmaz, Transport properties of pristine few-layer black phosphorus by van der Waals passivation in an inert atmosphere, *Nat Commun*, 6 (2015) 6647.
- [54] R. Fei, A. Faghaninia, R. Soklaski, J.-A. Yan, C. Lo, L. Yang, Enhanced thermoelectric efficiency via orthogonal electrical and thermal conductances in phosphorene, *Nano letters*, 14(11) (2014) 6393-6399.
- [55] C. Qiao, H. Wu, X. Xu, Z. Guan, W. Ou-Yang, Electrical Conductivity Enhancement and Electronic Applications of 2D Ti₃C₂T_x MXene Materials, *Advanced Materials Interfaces*, 8(24) (2021) 2100903.
- [56] Z. Du, T. Zhu, X. Zhao, Enhanced thermoelectric properties of Mg₂Si_{0.58}Sn_{0.42} compounds by Bi doping, *Materials Letters*, 66(1) (2012) 76-78.

- [57] G. Rana, R. Gupta, C. Bera, Theoretical study of phonon and electron transport in low band gap Janus MXene monolayer MoWCO₂ for thermoelectric application, *Applied Physics Letters*, 122(6) (2023).
- [58] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nature Materials*, 7(2) (2008) 105-114.
- [59] A. Srivastava, M. Khan, S. Gupta, R. Pandey, Unique electron transport in ultrathin black phosphorene: ab-initio study, *Applied Surface Science*, accepted (2015).
- [60] M. Faraji, A. Bafekry, M.M. Fadlallah, F. Molaei, N.N. Hieu, P. Qian, M. Ghergherehchi, D. Gogova, Surface modification of titanium carbide MXene monolayers (Ti(2)C and Ti(3)C(2)) via chalcogenide and halogenide atoms, *Phys Chem Chem Phys*, 23(28) (2021) 15319-15328.
- [61] D. Cahill, R. Pohl, Lattice Vibrations and Heat Transport in Crystals and Glasses, *Annual Review of Physical Chemistry*, 39 (2003) 93-121.
- [62] M. Nomura, Y. Kage, J. Nakagawa, T. Hori, J. Maire, J. Shiomi, R. Anufriev, D. Moser, O. Paul, Impeded thermal transport in Si multiscale hierarchical architectures with phononic crystal nanostructures, *Physical Review B*, 91(20) (2015).
- [63] W. Fon, K.C. Schwab, J.M. Worlock, M.L. Roukes, Phonon scattering mechanisms in suspended nanostructures from 4 to 40 K, *Physical Review B*, 66(4) (2002).
- [64] J. Ordóñez-Miranda, J.J. Alvarado-Gil, R. Yang, The effect of the electron-phonon coupling on the effective thermal conductivity of metal-nonmetal multilayers, *Journal of Applied Physics*, 109(9) (2011).
- [65] M. Jonson, G.D. Mahan, Mott's formula for the thermopower and the Wiedemann-Franz law, *Physical Review B*, 21(10) (1980) 4223-4229.
- [66] A. Paulson, N.A. Muhammed Sabeer, P.P. Pradyumnan, A synergetic approach of band gap engineering and reduced lattice thermal conductivity for the enhanced thermoelectric property in Dy ion doped ZnO, *Journal of Alloys and Compounds*, 786 (2019) 581-587.
- [67] L.D. Zhao, X. Zhang, H. Wu, G. Tan, Y. Pei, Y. Xiao, C. Chang, D. Wu, H. Chi, L. Zheng, S. Gong, C. Uher, J. He, M.G. Kanatzidis, Enhanced Thermoelectric Properties in the Counter-Doped SnTe System with Strained Endotaxial SrTe, *J Am Chem Soc*, 138(7) (2016) 2366-2373.
- [68] Q. Hu, W. Qiu, L. Chen, J. Chen, L. Yang, J. Tang, Realize High Thermoelectric Properties in n-Type Bi(2)Te(2.7)Se(0.3)/Y(2)O(3) Nanocomposites by Constructing Heterointerfaces, *ACS Appl Mater Interfaces*, 13(32) (2021) 38526-38533.

植被覆盖型地表瞬态温度模拟

杜慧冉¹, 赵军明¹, 刘畅², 范小礼²

(1.哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001

2.散射辐射全国重点实验室 北京 100854)

Tel.: 0451-86412138, Email: jmzhao@hit.edu.cn

摘要: 随着红外仿真成像的应用逐渐广泛, 对地表背景的红外辐射特性的研究受到越来越多的重视。土壤-植被地表作为自然界主要场景, 其表面温度的准确计算对地表红外辐射研究具有重要意义。本文对地表与环境之间的能量交换过程进行了分析, 将地表含水量及植被覆盖对地表温度产生的影响进行探究, 建立多层地表温度模型, 得到不同时刻及天气情况下地表温度变化情况。通过对比验证表明, 该求解模型对于模拟地表温度具有较好的准确性。在此基础上探究不同因素对地表表面温度的影响, 结果表明: 表面含水率及叶面指数的增加均会降低地表表面温度。该温度模型为地表背景的红外仿真提供一定的理论参考。

关键词: 土壤植被; 能量平衡; 温度模拟

0 引言

随着红外仿真技术^[1,2]的不断发展, 对民用、军事等领域都发挥着重要的作用。自然地表的温度变化反映出地表的红外辐射特性, 因此对地表背景温度建立准确的物理模型, 研究不同时刻、不同天气条件下的地表温度变得尤为重要, 其表面温度准确求解受到越来越多研究者的关注。

在对地表表面温度的求解方面, 部分研究者围绕干湿土壤表面的温度进行研究, 由于土壤表面含水会对土壤表面温度造成影响, 故针对含有水分的土壤温度变化情况开展研究。Qin等^[3]详细描述了一种土壤温度变化与土壤水分变化的数值近似方法, 模型中的土壤潜热热通量根据土壤温度变化和土壤水分运动确定, 利用地表温度及地表湿度变化在平衡过程中求解出潜热通量和地表表面温度。Alvens等^[4]提出了一种预测土壤表面温度和土壤蒸发量的建模方法, 基于土壤表面的热流方程, 研究了水势梯度、水蒸气增强因子和低水压系数变化带来的影响。赵海东等^[5]考虑了土壤湿度和积雪深度变化, 将土壤温度求解模型进一步改进, 使其更好的估算表层土壤温度。Bittelli等^[6]考虑了大气与土壤之间水和水蒸气的热输运条件, 建立了全耦合数值模型。除了土壤含水对土壤温度影响外, 部分研究者针对沥青路面含水对温度的影响进行研究。Jasson等^[7]基于一维传热模型建立了沥青与土壤表面温度模型, 阐明水汽在沥青-土壤输运关系。在地表有植物覆盖的情况下, Herb等^[8,9]研究了干燥和潮湿地表表面的表面传热过程, 建立了植被对表面传热影响模型, 开发了潮湿表面蒸发热通量方程, 模拟了裸土、森林等地表温度。Seyed等^[10]分析了秸秆覆盖层对土壤底层的影响, 开发和评估了土壤蒸发量对土壤温度的影响。宣益民等^[11]利用随机生成的天然地形及材质, 获得天然地形的温度成像。

综合国内外学者对地表温度求解进展看, 实际地表温度受到外界影响的因素^[12]较多, 地表表面温度不仅受到外界环境如太阳辐射、风速、空气湿度等因素影响, 还会受地表表面物

性参数的影响。但地表以下各层材料物性等其他因素也会对地表表面温度造成影响。故本文在对地表表面与环境之间的能量交换进行详尽分析的基础上，考虑风速、含水量等对大气与地表能量交换的影响，并将地表表面以下部分采取分层处理，对地表表面及植被覆盖地表表面温度模型进行建立，从而对地表表面温度进行较准确的模拟。

1 理论模型

1.1 地表表层能量交换分析

对地表表层与环境之间的能量交换进行分析，太阳发射出来的短波辐射以及大气发射的长波辐射均被地表表面吸收，并且地表自身也具有一定的温度向外辐射能量。此外，大气与地面温差的存在造成对流换热；空气湿度与地表含湿量的不同，引起大气与地表之间的潜热交换。地表之下存在的一定的温度梯度也将地表表面的热量通过导热传向地下恒温层。那么地表表面与环境之间的热交换过程可以用地表热平衡方程^[13]表示：

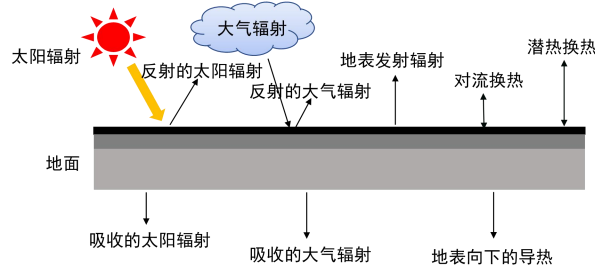


图 1 地表表层能量交换

那么地表表面与环境之间的热交换过程可以用地表热平衡方程^[13]表示：

$$E_s + E_c + M_g + H + EL + G = 0 \quad (1)$$

式中： E_s 表示地表吸收的太阳短波辐射； E_c 表示地表吸收的大气长波辐射； M_g 表示地表表面的自身发射辐射； H 表示显热换热； EL 表示潜热换热； G 表示地表表面向地下的导热。

大气辐射与气温与天空中的云量有密切关系，大气辐射的计算公式为^[8]

$$E_c = \varepsilon \sigma (CR + 0.67(1 - CR)e_a^{0.08})T_{a,K}^4 \quad (2)$$

式中： CR 为表示云量的无量纲参数，取值范围为 0~1， e_a 为湿空气蒸汽压， $T_{a,K}$ 为空气温度。

然而地表表面若含有水分，水分蒸发会引起热量散失，其主要影响因素为表面湿度，风速及表面温度。潜热换热的传热过程与对流换热过程相耦合，可由下式计算^[8]：

$$EL = \rho_a L_v (C_{fc} u_s + C_{nc} \Delta \theta_v^{0.33})(q_{sat} - q_a) \quad (3)$$

式中： ρ_a 为空气密度； L_v 为水的气化潜热； u_s 为风速； C_{fc} 和 C_{nc} 分别为强制对流和自然对流相关的系数； q_{sat} 为饱和比湿， q_a 为空气比湿； $\Delta \theta_v$ 为地表与气温的虚拟温度之差。

地表表面与空气之间存在温差而引起的自然对流，可计算为^[14]

$$H = \rho_a c_p (C_{fc} u_s + C_{nc} \Delta \theta_v^{0.33})(T_s - T_a) \quad (4)$$

式中： ρ_a 和 c_p 分别为空气的密度和比热， T_s 和 T_a 分别表示地表表面温度和大气温度。 C_{fc} 和 C_{nc} 分别为与强制对流和自然对流相关的系数。 $\Delta \theta_v$ 为地表温度与大气温度之差。

地表自身发射辐射热流密度计算方法为：

$$M_g = \varepsilon \sigma T_{s,K}^4 \quad (5)$$

对于物体表面上某一特定单元，热量平衡控制方程沿表面法向的热量传导表示为

$$\rho C \frac{\partial T(t, z)}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T(t, z)}{\partial z^2} \quad (6)$$

即根据能量平衡方程可进一步得到，并且规定地表吸收的能量为正值。

$$k \frac{\partial T(t, z)}{\partial z} = E_s + E_c + M_g + H + EL \quad (7)$$

式中：\$T\$ 为温度；\$t\$ 为时间；\$\rho\$ 为密度；\$z\$ 为土壤深度；\$C\$ 为比热容；\$k\$ 为导热系数。

根据大尺寸地表材质的传热特点，平行于地面两个方向上的温度梯度与沿地面法向方向的温度梯度相比较小。故可认为热交换主要沿着地面的法向方向，平行于两个地面方向的能量交换忽略不计。当地表深度达到一定深度时，地表可以看作是温度不发生变化，近似可以看作恒温，即可以作为下边界条件。

$$T|_{z=z_{\max}} = T_{\text{const}} \quad (8)$$

式中：\$z_{\max}\$ 为地表计算最深的深度，随地表种类的不同而变化；\$T_{\text{const}}\$ 为地表最深处温度，其取值随地表类型、季节的差异等而产生变化。

1.2 植被覆盖地表温度模型

而对于植物覆盖地表模型，植物叶面的蒸腾作用会代替地表的部分潜热交换，从而减小显热通量和潜热通量与环境之间的交换。此外，植物叶面接收到的太阳辐射对地表也会产生一定的遮挡。故在计算有植物覆盖地面的情况时，应引入植物叶面指数 \$\nu\$ 对地表表面温度的影响。植物叶面指数为植物的叶面面积占总占地面积的多少。

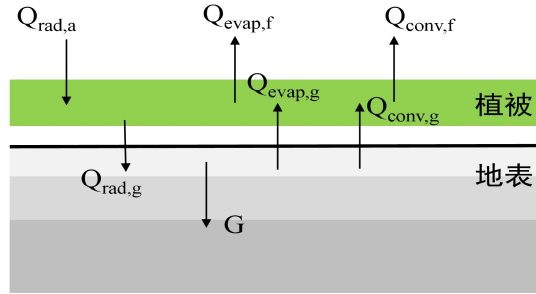


图 2 植被覆盖地表能量交换

为了更准确的表示植物覆盖对土地温度的影响，在裸露地表的计算温度模型的基础上，将植物覆盖地表的模型分为两部分，首先为大气辐射传递给植物冠层的一部分能量，其次为植物冠层和大气对地表传递的能量。对于大气辐射传递给植物冠层的能量来说^[8],

$$Q_{\text{rad},a} - Q_{\text{rad},g} - Q_{\text{evap},f} - Q_{\text{conv},f} = 0 \quad (9)$$

$$Q_{\text{rad},a} = (1 - \alpha_f) E_s + E_c - \epsilon_f \sigma T_{fk}^4 \quad (10)$$

$$Q_{\text{rad},g} = \epsilon_f \sigma T_{fk}^4 - \epsilon_g \sigma T_{sk}^4 \quad (11)$$

$$Q_{\text{conv},f} = \rho_a c_p (T_a - T_f) / r_a \quad (12)$$

式中：\$Q_{\text{rad},g}\$ 为植被和地面之间的辐射通量；\$Q_{\text{evap},f}\$ 和 \$Q_{\text{conv},f}\$ 为树冠蒸发和对流的热通量；\$\epsilon_f\$ 和 \$\epsilon_g\$ 为树冠和地面发射率；\$T_a\$ 和 \$T_s\$ 为植被所在空气和植被地面温度；\$\alpha_f\$ 为树冠层反照率；\$r_a\$ 为空气动力学阻力，与风速息息相关。

植被与大气之间的潜热交换是指植被地表蒸发消耗热量，植被表面的潜热换热为^[8]

$$Q_{\text{evap},f} = \rho_a L_v (q_{\text{sat}}(T_f) - q_a) / (r_a + r_s) \quad (13)$$

$$r_s = 200(R_{s,\max} / (R_s + 0.03R_{s,\max})) + (\theta_{wp} / \theta)^2 \quad (14)$$

式中：\$r_s\$ 为气孔阻力系数；\$R_{s,\max}\$ 为最大太阳辐射值；\$\theta_{wp}\$ 为饱和土壤湿度。

对于植物覆盖的地表的能量平衡方程具体的能量平衡方程式为^[8]

$$Q_{rad,g} - Q_{evap,g} - Q_{conv,g} - G = 0 \quad (15)$$

$$Q_{conv,g} = \rho_a c_p L_{AI} (C_{fc} u_s + C_{nc} \Delta \theta_v^{0.33}) (T_s - T_a) \quad (16)$$

$$Q_{evap,g} = \rho_a L_v f_s L_{AI} (C_{fc} u_s - C_{nc} \Delta \theta_v^{0.33}) (q_{sat}(T_s) - q_a) \quad (17)$$

式中： α_g 为地面反照率； L_{AI} 为植物叶面指数。

地表以下并不是简单的单层结构的存在，而是由多层种类结构叠加组成。故地表以下看作层层均匀介质，热量沿纵向方向在地表层与层之间进行传导。文献^[15]将上述地表的结构简化为如图 3 所示。采用多层介质模型对地表材质的离散，将地表沿垂直于表面方向离散为若干层。

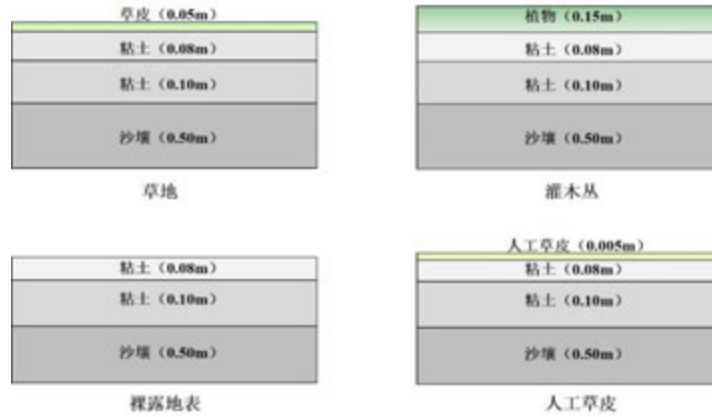


图 3 不同地表结构示意图

1.3 地表温度模型验证

为了证明地表模型的准确性，将裸露地表结构简化为如图 3 所示。根据文献^[16]实际测得裸露土地表面的物性参数及由图 4(a)所示天气情况计算。裸露地表材料物性为表面含水率 0.6，导热系数 1.7 W/m·K，发射率 0.97。得到温度数据与实测对比如图 4(b)。

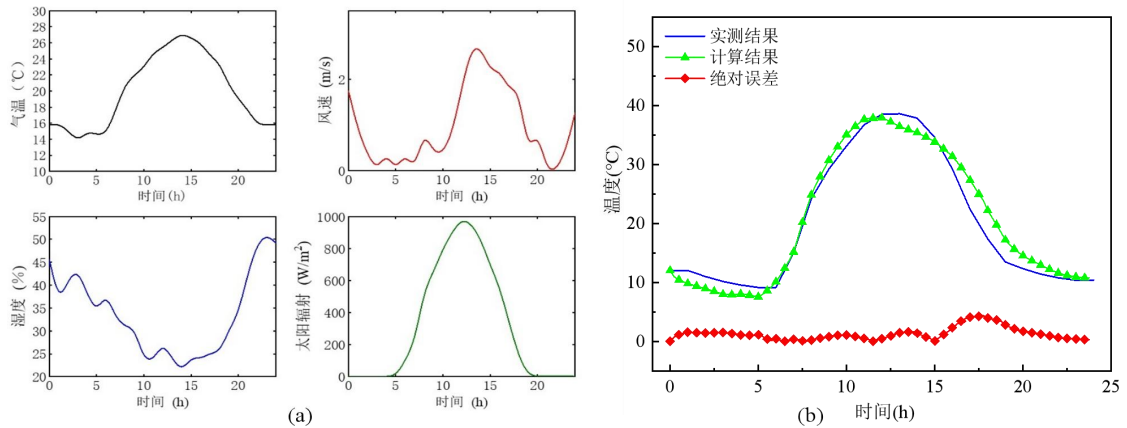


图 4 (a) 大气参数数据^[16] (b) 验证结果对比

由图 4(b)可以看出裸露地表表面温度计算结果吻合较好，裸露地面的最大绝对误差 4.2℃。在有植被覆盖的地表受到叶面的遮蔽，计算过程相对复杂。根据参考文献^[13]对实际大气参数测量以及有草地覆盖的土地表面温度测量，将结果与实际测量结果对比如下图 5 所示。

对于草地覆盖的地面，具有较强的个体差异性，不同长势的草地叶面指数和表面含水率

均不相同。得到测量数据与计算数据的对比图如图 5 所示,根据数据得最大绝对误差为2.9℃,计算结果与实测数据吻合较好。这也进一步证实了该模型对于模拟植被覆盖表面的地表具有较好的准确性。

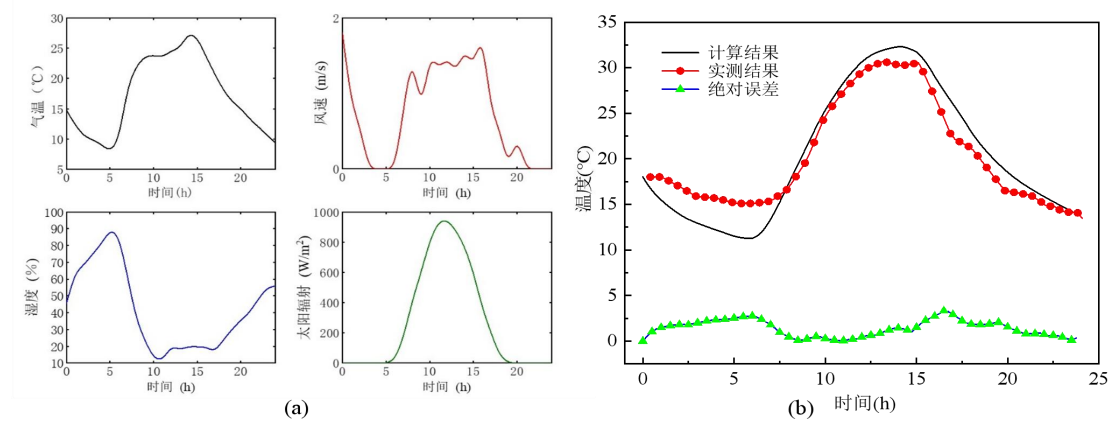


图 5 (a) 大气参数数据^[13] (b) 验证结果对比

2 结果与讨论

2.1 不同地表温度变化情况

在地表温度模型正确的基础上,为了后续对比方便,风速设置为 1 m/s,大气湿度设置为 55%。气温及其他参数设置如下图 6 所示。对于不同类型的地表物性参数如表 1 所示,从而在相同的天气情况下,得到不同类型的地表表面一天的温度变化情况。为了减小初始温度对地表表面温度产生的影响,在该天气情况下多次计算,得到温度计算结果如图 7 所示。

表 1 材料物性参数^[15]

	叶面指数	表面含水率	表面吸收率	表面发射率
草地	2.5	0.2	0.98	0.50
灌木丛	4.7	0.3	0.74	0.95
裸露地表	0.85	0	0.60	0.70
人工草皮	1	0	0.92	0.95

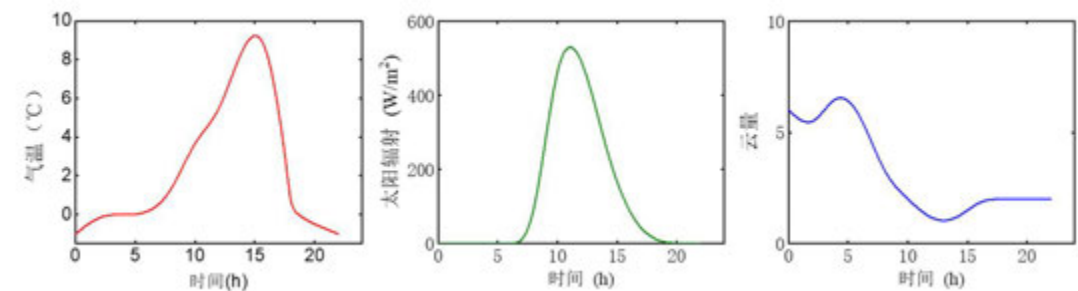


图 6 大气参数设置

由上述数据得到图 7 不同类型地表温度变化情况。由图 7 可以看出人工草皮在一天内的温差变化较大,灌木林的温差变化较小。一般来说地表植物在白天吸收太阳辐射温度升高,在夜间散热。通过数据可知人工草皮受太阳照射后升温较快并且夜间降温迅速,相比之下灌

木丛和草地一天内温差变化较小，白天虽受到太阳光照射，但由于植物叶面指数以及表面含水率的增加，植物的蒸腾作用大，与环境能量交换大，使得植物表面温度较低，在夜晚植物表面温度相较于裸露地表温度较低。灌木丛以及草地一天内的温差相对较小，与文献^[10]的结果一致。

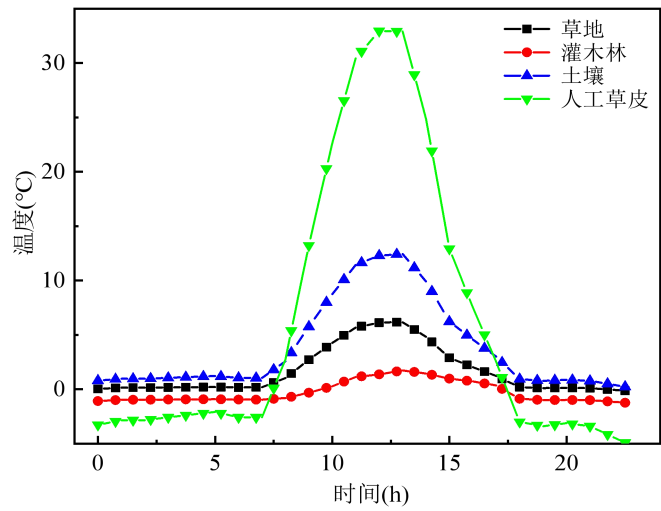


图 7 不同类型地表温度变化

2.2 表面含水率影响分析

表面含水率表示地表含水量的多少。在表面含水率分别为 0.3、0.5、0.7 的条件下，按照图 6 大气参数计算草地一天温度的变化情况。由图 8 数据可知，随着表面含水率的不断增大，草地表面的温度整体下降。由于表面含水量的增加，表面与空气的潜热交换不断增大。在地表比较湿润的条件下，地表水分蒸发，从而吸收较大能量，使得表面温度较低；而在地表比较干燥的条件下，地表水分蒸发的较少，从而潜热交换较少。

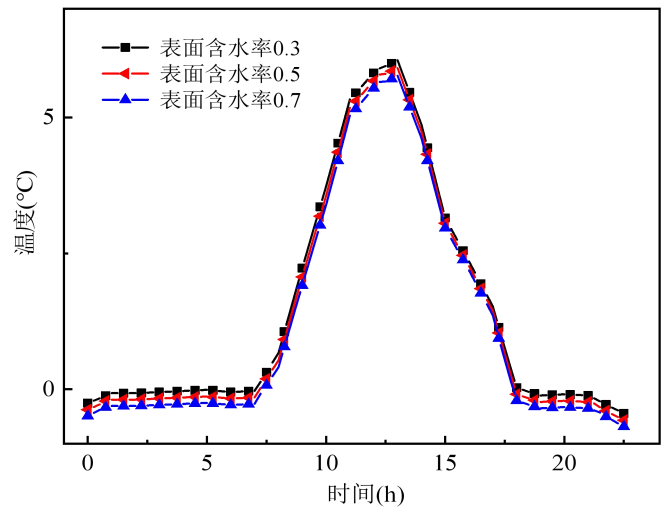


图 8 表面含水率对温度影响变化

2.3 叶面积指数影响分析

叶面积指数即一块地上植物叶片的总面积与总占地面积的比值。在地表为草地的条件下，分别设置叶面积指数为 2.5、2.0、1.5 计算草地一天温度的变化情况，可以得到如图 9 所示草

地表面温度变化情况

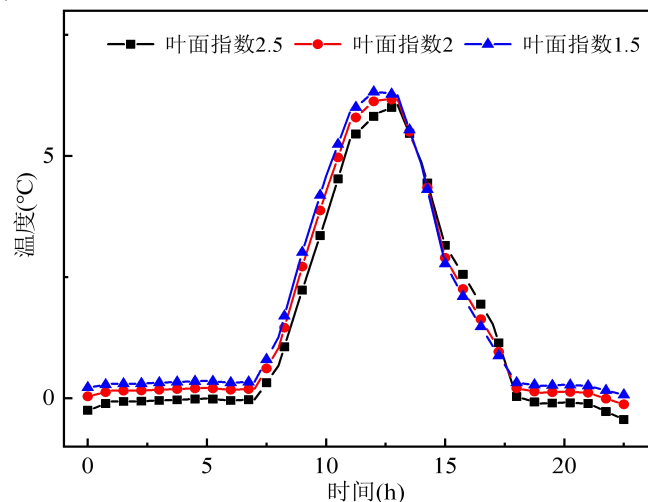


图 9 叶面指数对温度影响变化

由图 9 可以看出随着叶面指数的增大,草地一天的表面温度整体降低。由于叶面指数的增大,植物叶片面积所占的比值增大。而植物叶片面积与植物蒸腾作用息息相关,蒸腾作用是植物体内水分通过植株表面向大气中散失的过程。叶面指数越大,植物蒸腾作用越明显。此外叶面指数^[16]间接影响植物气孔阻力,气孔阻力越小,水气扩散越大,即蒸腾作用越大。植物蒸腾作用越大,从而植物与大气交换能量越多,导致植物表面温度整体下降。

3 结论

本文对地表表面与大气环境之间的能量交换过程进行了分析,对地表以下结构分层处理,得到了地表表面瞬态温度变化。在验证该温度模型准确的基础上,探究不同因素对地表表面温度的影响。结果表明:不同类型的地表温度变化趋势有所不同。一天内人工草皮的温差变化较大,白天升温较快并且夜间降温非常迅速,而灌木丛和草地受到植物叶面指数以及叶面含水率的影响,温差变化较小。表面含水量的增加,地表水分蒸发,从而吸收较大能量,使得表面温度较低。叶面指数越大,植物蒸腾作用越明显,从而植物与大气交换能量越多,导致植物表面温度整体下降。

参考文献

- [1] 江照意. 典型目标场景的红外成像仿真研究[D]. 浙江大学, 2007.
- [2] Qi Z, Liu H, Zhang S, et al. Sensitivity Analyses of Precipitable Water Vapor Retrieval from the Ground-Based Infrared Measurements in Clear Sky Conditions[J]. Journal of Applied Remote Sensing, 2019, 13(4): 044513-1-044513-14.
- [3] Qin Z, Berliner P, Karnieli A. Numerical Solution of a Complete Surface Energy Balance Model for Simulation of Heat Fluxes and Surface Temperature under Bare Soil Environment[J]. Applied Mathematics and Computation, 2002, 130(1): 171-200.
- [4] Alvens G, Jansson P E. Model for Evaporation, Moisture and Temperature of Bare Soil: Calibration and Sensitivity Analysis[J]. Agricultural & Forest Meteorology, 1997, 88(1-4): 47-56.
- [5] Zhao H, Sassenrath G F, Kirkham M B, et al. Daily Soil Temperature Modeling Improved by Integrating Observed Snow Cover and Estimated Soil Moisture in the USA Great Plains[J].

- Hydrology and Earth System Sciences, 2021, 25(8): 4357–4372.
- [6] Bittelli M, Ventura F, Campbell G, et al. Coupling of Heat, Water Vapor, and Liquid Water Fluxes to Compute Evaporation in Bare Soils[J]. Journal of Hydrology, 2008, 362(3/4): 191–205.
- [7] Jansson, Almkvist. Heat Balance of an Asphalt Surface: Observations and Physically-Based Simulations[J]. Meteorological Applications, 2006.
- [8] Herb W R, Janke B, Mohseni O, et al. Ground Surface Temperature Simulation for Different Land Covers[J]. Journal of Hydrology, 2008, 356(3/4): 327–343.
- [9] Herb W R, Janke B, Mohseni O, et al. Runoff Temperature Model for Paved Surfaces[J]. Journal of Hydrologic Engineering, 2009, 14(10): 1146–1155.
- [10] Seyed M M, Mohammad, Haruyuki, et al. Coupled Heat and Moisture Transfer and Evaporation in Mulched Soils[J]. Catena, 2017.
- [11] 韩玉阁, 宣益民. 天然地形的随机生成及其红外辐射特性研究[J]. 红外与毫米波学报, 2000, 19(2): 129–133.
- [12] Kang E, Cheng G, Song K, et al. Simulation of Energy and Water Balance in Soil-Vegetation-Atmosphere Transfer System in the Mountain Area of Heihe River Basin at Hexi Corridor of Northwest China[J]. Science in China Ser D, 2005, 48(4): 538–548.
- [13] 梁欢. 地面背景的红外辐射特性计算及红外景象生成[D]. 南京理工大学, 2009.
- [14] Li L, Maher K, Navarre-Sitchler A, et al. Expanding the Role of Reactive Transport Models in Critical Zone Processes[J]. Earth-Science Reviews, 2016, 165.
- [15] Yaghoobian N, Kleissl J, Krayenhoff E S. Modeling the Thermal Effects of Artificial Turf on the Urban Environment[J]. Journal of Applied Meteorology and Climatology, 2010, 49(3): 332–345.
- [16] 赵利民. 地表热红外辐射背景场建模与成像模拟研究[D]. 南京大学, 2011.

氢燃料电池梯度催化层结构优化研究

赵国睿, 轩梓灏, 方文振*, 陶文铨

(西安交通大学, 能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安, 710049)

(Tel: 15829026991 Email: fangwenzhen@xjtu.edu.cn)

摘要: 氢燃料电池的阴极催化层是电化学反应的场所, 决定了电池的性能。本文研究催化层沿厚度方向离聚物和铂载量梯度化分布对电池性能的影响。基于团聚体模型模拟催化层的反应输运过程, 采用 COMSOL 求解获得不同催化层结构参数下的极限电流密度 I_{\max} 与最大功率密度 P_{\max} 。采用神经网络模型获得‘结构-性能’的内在关联, 并与遗传算法相耦合, 对阴极催化层结构参数进行优化。结果表明: 采用梯度催化层能够显著提升催化层性能, 最优梯度分布为铂负载量和电解质体积分数从质子交换膜到气体扩散层逐渐减少。

关键词: 氢燃料电池, 阴极催化层, 神经网络, 遗传算法

0 前言

催化层进行梯度化设计是减缓铂颗粒衰退、提高电池性能和耐久性的有效方法之一。催化层中构建梯级结构的方式有很多, 包括离聚物含量、铂载量、铂颗粒粒径的梯度分布等^[1]。部分研究学者认为, 在靠近质子交换膜侧使用较高的离聚物含量, 以减小质子传导阻力; 而在气体扩散层可以采用较低的离聚物含量 (较高孔隙率), 以此来改善氧气的传质过程。因而催化层离聚物含量从质子交换膜向气体扩散层的递减梯度分布比均匀分布或递增梯度分布具有更优的输出性能^[2-4]。与离聚物含量的梯度设计不同, 催化层内铂载量如何梯度分布才能优化燃料电池输运性能尚未达成共识^[6-7]。

本文基于团聚体一维模型得到的两个控制方程, 分别在无梯度和有梯度的情况下, 使用 COMSOL 进行了求解, 得到不同结构参数组合下的 I_{\max} 与 P_{\max} , 构成数据集, 用来训练神经网络模型。在验证了神经网络模型的准确性后, 将其与遗传算法相耦合, 对质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 阴极催化层的结构参数进行优化。得到阴极催化层无梯度情况下的最优结构参数组合, 以及有梯度情况下的铂负载量和电解质体积分数的最优梯度分布。

1 催化层团聚体模型

1.1 控制方程

团聚体模型所得到的两个控制方程是本文求解的对象, 两个控制方程分别为:

$$\kappa^{\text{eff}} \frac{d^2 \eta}{dz^2} = -4F \left(\frac{1}{Ek_1 A_{\text{eff}}} + \frac{\delta_{\text{agg}}}{a_{\text{agg}} D_{\text{O}_2, \text{m}}} \frac{\delta_{\text{agg}} + r_{\text{agg}}}{r_{\text{agg}}} \right)^{-1} \frac{c_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2}} \quad (1)$$

$$D_{\text{O}_2}^{\text{eff}} \frac{d^2 c_{\text{O}_2}}{dz^2} = \left(\frac{1}{Ek_1 A_{\text{eff}}} + \frac{\delta_{\text{agg}}}{a_{\text{agg}} D_{\text{O}_2, \text{m}}} \frac{\delta_{\text{agg}} + r_{\text{agg}}}{r_{\text{agg}}} \right)^{-1} \frac{c_{\text{O}_2}}{K_{\text{O}_2}} \quad (2)$$

这里， κ^{eff} 是有效质子电导率， η 是活化过电势， E 是引入的内扩散有效因子，表示内扩散有影响时的反应速率和无影响时的反应速率的比值， k_l 是物质的反应速率系数， A_{eff} 为催化剂有效比表面积， r_{agg} 和 δ_{agg} 分别为团聚体半径和离聚体膜厚度， a_{agg} 为单位体积 CL 中团聚体的总外部面积， $D_{\text{O}_2, \text{m}}$ 为氧气在离聚体内的扩散系数，取^[8] $8.45 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ K_{O_2} 为氧气扩散的无量纲 Henry 常数，指一定温度下溶于电解质中的氧气量正比于与电解质处于平衡时的氧气分压的比例系数， c_{O_2} 是氧气浓度， $D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}$ 为 CL 内整体的有效氧气扩散系数。

为了消除模型中不同物理量的量纲对模型求解造成的影响，在求解模型的控制方程之前，需要对控制方程进行无量纲化。 z 方向的长度、氧气浓度 c_{O_2} 和过电势 η 是具有量纲的变量，故需要将其无量纲化。先取三个参考变量与其相对应，三个参考变量分别为：参考长度：L (m)；参考浓度 C_{in} (mol/m³)；参考过电势 U (V)。由此可对原控制方程进行无量纲转化，得到控制方程的无量纲形式：

$$\frac{d^2 \bar{\eta}}{d\bar{z}^2} = -\frac{LCK}{1+DS} \quad (3)$$

$$\frac{d^2 \bar{c}_{\text{O}_2}}{d\bar{z}^2} = \frac{LCD}{1+DS} \frac{1}{c_{\text{O}_2}} \quad (4)$$

得到无量纲控制方程后，就可以对其进行求解，其中 $LCK = Ek_1 A_{\text{eff}} \frac{L^2}{U} \frac{C_{\text{in}}}{K_{\text{O}_2}} \frac{4F}{\kappa^{\text{eff}} c_{\text{O}_2}}$ ，

$DS = Ek_1 A_{\text{eff}} \left(\frac{\delta_{\text{agg}}}{a_{\text{agg}} D_{\text{O}_2, \text{m}}} \frac{\delta_{\text{agg}} + r_{\text{agg}}}{r_{\text{agg}}} \right)$ ， $LCD = Ek_1 A_{\text{eff}} \frac{L^2}{K_{\text{O}_2}} \frac{1}{D_{\text{O}_2}^{\text{eff}}}$ 。边界条件无量纲化为： $z = 0$ 时，

$$\kappa^{\text{eff}} \frac{d\bar{\eta}}{d\bar{z}} = I \frac{L}{U}, \quad \frac{d\bar{c}_{\text{O}_2}}{d\bar{z}} = 0; \quad z = l_{\text{CL}} \text{ 时}, \quad \frac{d\bar{\eta}}{d\bar{z}} = 0, \quad c_{\text{O}_2} = c_{\text{O}_2, \text{in}}。$$

1.2 模型的验证

为了证明第二章得到的 PEMFC 阴极催化层团聚体模型的可靠性和合理性，需要对其进行验证。Jon.P 等^[5]经过实验得出了无梯度的燃料电池在 100% RH、80 °C、150 kPa 的工作条件下，不同铂负载量的 i-V 极化曲线。将模型输入在 COMSOL 中，并且设置与实验工况相同的条件参数，选择铂负载量为 0.003 kg/m² 的情况进行验证，验证结果如图 1 所示。

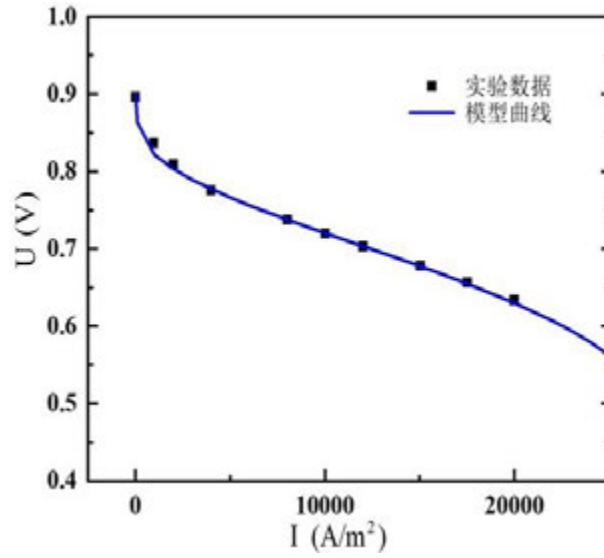


图 1 模型所对比的实验数据以及验证结果

Fig.1 The experimental data compared by the model and the validation results

图中模型计算结果与实验数据点之间的平均误差小于 5%，可以证明团聚体模型具有足够的准确性。

1.3 计算数据集

本文使用的神经网络模型需要一定量的数据集进行模型的训练，所以在本节的研究中，会选取部分参数的组合进行计算，作为训练神经网络所需要的数据集。本文的研究中，首先是在无梯度的情况下，主要改变铂负载量 m_{Pt} 、阴极催化层厚度 l_{CL} 、电解质体积分数 ω 三个参数。取三个参数在正常取值范围内的六个取值，共同排列组合成 216 组数据放进 COMSOL 中进行计算，每次计算每组数据时记录该结构参数的计算结果，得到对应的极限电流密度 I_{max} 与极限功率密度 P_{max} 。最终得到 216 组数据构成数据集，每组数据由 m_{Pt} 、 l_{CL} 、 ω 、 I_{max} 与 P_{max} 五个参数组成。其中三种参数的六个取值写在表 1 中。

表 1 无梯度时三种结构参数的取值

m_{Pt} (kg/m²)	l_{CL} (m)	ω
0.0005	3.00×10^{-6}	0.1
0.001	7.00×10^{-6}	0.2
0.002	1.00×10^{-5}	0.3
0.0025	1.50×10^{-5}	0.35
0.003	2.00×10^{-5}	0.4
0.004	3.00×10^{-5}	0.5

在有梯度情况下，选取了三组结构参数组合固定，在这三组的基础上对其铂负载量和电解质体积分数的最佳梯度进行了优化。为了加入梯度，将变动的参数改为梯度斜率 k_{Pt} 和 k_{lo} ，铂负载量和电解质体积分数的表达式变为式 5 和式 6。

$$m_{Pt} = m_{Pt0} - k_{Pt} \times (1 - x) \quad (5)$$

$$\omega = \omega_0 - k_{Io} \times x \quad (6)$$

在计算的时候，仍要注意计算的结构组合会遵从孔隙率约束以及离聚物膜厚度约束。在数据集的结构参数取值中，需要注意孔隙率和离聚物膜厚度的取值不能为负数。

$$1 - \frac{m_{Pt}}{l_{CL}} \left(\frac{1}{\rho_{Pt}} + \frac{1-f}{f \cdot \rho_C} \right) - \omega > 0 \quad (7)$$

$$r_{agg} \times \left(\left(\frac{(1 - \varepsilon_{CL})(1 - \varepsilon_{agg})}{\varepsilon_{Pt,C}} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) > 0 \quad (8)$$

其中， f 为 Pt/C 团聚体中 Pt 质量分数， ε_{CL} 为催化层孔隙率， ε_{agg} 为团聚体内电解质占总体积的比例(即二级孔隙占团聚体体积分数)， $\varepsilon_{Pt,C}$ 为团聚体中固体部分(碳载体与 Pt 颗粒)所占体积分数，即为催化剂颗粒的体积分数。

2 神经网络与遗传算法的搭建

本研究使用飞桨(Paddle)AI 在线编程平台进行程序的搭建。在无梯度的情况下，神经网络模型的程序输入维度为 3，输出维度为 2，两个隐藏节点均为 50 的隐藏层，使用 Tanh 函数作为激活函数，优化算法是 Adam，损失函数是均方误差函数。在有梯度的情况下输入维度变为 2，其余条件不变。遗传算法部分使用了 Python 的库 Geatpy，简化了代码，进行快速搭建。搭建完成后，分别在无梯度和有梯度两种情况下使用数据集对神经网络模型进行训练，并获得其训练过程中的损失函数以及验证的误差，得到较为准确的代理模型

3 PEMFC 阴极催化层结构优化结果

3.1 无梯度催化层优化结果

无梯度催化层的神经网络模型经过初始化种群数量为 100 个，进化 600 代的遗传算法优化，得到了无梯度情况下的最优结构参数组合，以及神经网络模型预测的该组合下的最优极限功率密度。在 $m_{Pt} = 0.00293 \text{ Kg/m}^2$ ， $l_{CL} = 4.78 \times 10^{-6} \text{ m}$ ， $\omega = 0.08$ 的结构参数组合下，最大 $P_{max} = 36384 \text{ W/m}^2$ 。

将该最优参数组合输入 COMSOL 中进行验证，得到 P_{max} 为 37828 W/m^2 ，和神经网络模型预测的结果相比较，预测结果的误差为 3.81%。证明神经网络模型在数据集之外预测效果依然可靠，同时也得出了在无梯度情况下的阴极催化层的最优参数组合。将最优参数情况下的极化曲线绘制在图 2。

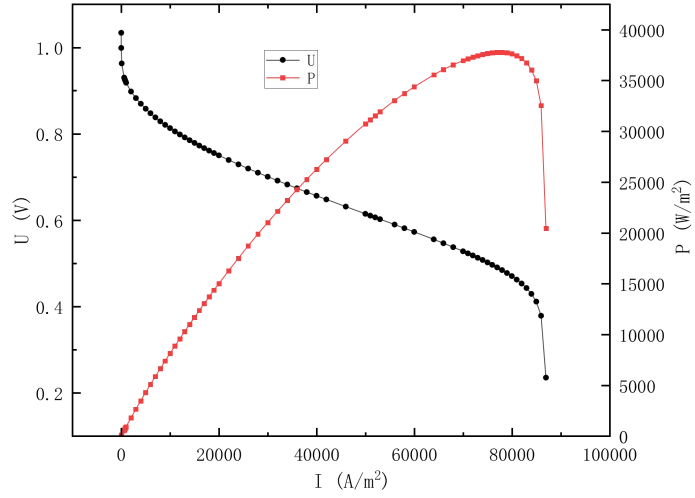


图2 无梯度最优解的极化曲线

Fig.2 The polarization curve of no-gradient optimal solution

3.2 梯度催化层优化结果

梯度催化层在无梯度的基础上进行，选取的三组结构参数如表 2，两种梯度的取值范围如表 3。

表 2 梯度催化层三种结构参数组合

Table2 Three structural parameter combinations of gradient catalytic layer

m_{Pt} (kg/m ²)	l_{CL} (m)	ω
0.0015	3×10^{-6}	0.1
0.00293	4.78×10^{-6}	0.1
0.003	10×10^{-6}	0.1

表 3 催化层梯度取值范围

Table3 The value range of the catalytic layer gradient

组别	k_{Pt} 取值范围	k_{Io} 取值范围
$l_{CL} = 3 \mu\text{m}$	[-0.019, 0.002]	[-0.059, 0.035]
$l_{CL} = 4.78 \mu\text{m}$	[-0.015, 0.003]	[-0.106, 0.019]
$l_{CL} = 10 \mu\text{m}$	[-0.100, 0.005]	[-0.174, 0.059]

与无梯度同样的方法，优化后得到的最优梯度。首先是 $3\mu\text{m}$ 组的最佳梯度，分别是 $k_{Pt} = -0.01875$ ， $k_{Io} = 0.034483$ ，在该最优梯度下的 $I_{\max} = 88000 \text{ A/m}^2$ ， $P_{\max} = 35857 \text{ W/m}^2$ ，同样参数的无梯度催化层性能参数为 $I_{\max} = 58000 \text{ A/m}^2$ ， $P_{\max} = 25816 \text{ W/m}^2$ ，相比于无梯度 I_{\max} 提高了 51.7%， P_{\max} 提高了 38.9%。无梯度与有梯度对比的极化曲线为图 3。

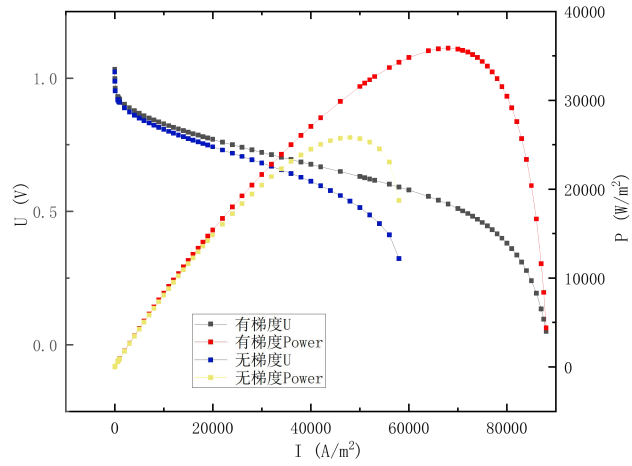


图3 催化层 3 μm 时无梯度与有梯度对比的极化曲线

Fig.3 Polarization curve with no gradient and gradient contrast at 3 μm of catalytic layer

4.78 μm 组的最佳梯度，分别是 $k_{Pt} = -0.01465$ ， $k_{Io} = 0.018182$ ，在该最优梯度下的 $I_{\max} = 83000 \text{ A/m}^2$ ， $P_{\max} = 33212 \text{ W/m}^2$ ，同样参数的无梯度催化层性能参数为 $I_{\max} = 78000 \text{ A/m}^2$ ， $P_{\max} = 30775 \text{ W/m}^2$ ，相比于无梯度 I_{\max} 提高了 6.4%， P_{\max} 提高了 7.9%。对比的极化曲线如图 4 所示。

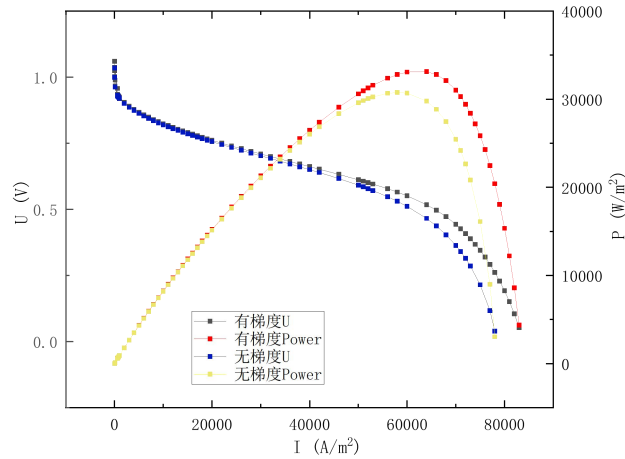


图4 催化层 4.78 μm 组时无梯度与有梯度对比的极化曲线

Fig.4 Polarization curve with no gradient and gradient contrast at 4.78 μm of catalytic layer

10 μm 组的最佳梯度，分别是 $k_{Pt} = -0.1$ ， $k_{Io} = 0.058824$ ，在该最优梯度下的 $I_{\max} = 81000 \text{ A/m}^2$ ， $P_{\max} = 34760 \text{ W/m}^2$ ，同样参数的无梯度催化层性能参数为 $I_{\max} = 50000 \text{ A/m}^2$ ， $P_{\max} = 17737 \text{ W/m}^2$ ，相比于无梯度 I_{\max} 提高了 62%， P_{\max} 提高了 96%。对比的极化曲线如图 5 所示。

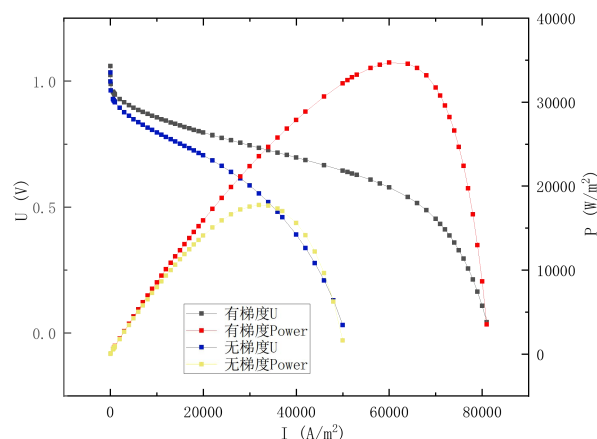


图 5 催化层 10 μm 组时无梯度与有梯度对比的极化曲线

Fig.5 Polarization curve with no gradient and gradient contrast at 5 μm of catalytic layer

4 结 论

本文通过神经网络和遗传算法相耦合的方法对燃料电池进行了优化，得到结论：

(1) 梯度催化层相比于无梯度催化层，提高了 I_{max} 和 P_{max} 。3 μm 组梯度催化层相比于无梯度， I_{max} 提高了 51.7%， P_{max} 提高了 38.9%；4.78 μm 组相比于无梯度， I_{max} 提高了 6.4%， P_{max} 提高了 7.9%；10 μm 组相比于无梯度， I_{max} 提高了 62%， P_{max} 提高了 96%。

(2) 铂负载量和电解质体积分数从质子交换膜到气体扩散层减少是最佳梯度分布。3 μm 组最优梯度是 $k_{\text{Pt}} = -0.01875$ ， $k_{\text{Io}} = 0.034483$ ；4.78 μm 组最优梯度是 $k_{\text{Pt}} = -0.01465$ ， $k_{\text{Io}} = 0.018182$ ；10 μm 组最优梯度是 $k_{\text{Pt}} = -0.1$ ， $k_{\text{Io}} = 0.058824$ 。

参考文献

- [1] 韩清, 向中华. 质子交换膜燃料电池阴极梯度催化层的数值模拟[J]. 化学反应工程与工艺, 2022, 38(05): 431-437+445.
Han Qing, Xiang Zhong-Hua. Numerical simulation of a Proton exchange membrane fuel cell cathode gradient catalyst layer [J]. Chemical reaction engineering and craft, 2022, 38(05): 431-437+445.
- [2] Wang Y, Liu T, Sun H, et al. Investigation of dry ionomer volume fraction in cathode catalyst layer under different relative humidities and nonuniform ionomer-gradient distributions for PEM fuel cells[J]. Electrochimica Acta, 2020, 353: 136491.
- [3] Wang Q, Eikerling M, Song D, et al. Functionally graded cathode catalyst layers for polymer electrolyte fuel cells[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(7): A950.
- [4] Kim K H, Kim H J, Lee K Y, et al. Effect of Nafion® gradient in dual catalyst layer on proton exchange membrane fuel cell performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(11): 2783-2789.
- [5] Owejan JP, Owejan JE, Gu W. Impact of platinum loading and catalyst layer structure on PEMFC performance[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2013; 160(8): 24-33.
- [6] Ye L, Gao Y, Zhu S, et al. A Pt content and pore structure gradient distributed catalyst layer to improve the PEMFC performance[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(10): 7241-7245.
- [7] Xing L, Shi W, Das P K, et al. Inhomogeneous distribution of platinum and ionomer in the porous cathode

to maximize the performance of a PEM fuel cell[J]. AICHE Journal, 2017, 63(11): 4895–4910.

- [8] A. Parthasarathy, S. Srinivasan, A.J. Appleby, et al. Temperature Dependence of the Electrode Kinetics of Oxygen Reduction at the Platinum/Nafion® Interface—A Microelectrode Investigation[J], Journal of The Electrochemical Society, 2019, 139(9).

微米级 SiO_2 对 PDMS 涂层浸润性影响研究

李思民, 程铭, 杨立新*

(微细尺度流动与相变传热北京市重点实验室, 北京交通大学机械与电子控制工程学院, 北京
100044)

(Tel: 13311181768, Email: lxyang1@bjtu.edu.cn)

摘要: 本文提出一种夹层旋涂的方法制备 PDMS- SiO_2 涂层, 基于 SEM 的涂层表面二维表征图片, 构造了表征 PDMS- SiO_2 表面微结构的参数化几何模型, 采用 VOF 方法仿真探究 SiO_2 颗粒大小、间距和浸没深度等形貌参数对 PDMS 涂层浸润性的影响。研究表明: 制备得到的 PDMS- SiO_2 涂层比纯 PDMS 涂层的疏水性有明显提升; 通过降低 SiO_2 的埋没深度、提高 SiO_2 颗粒的间距、提高微结构的本征接触角以及掺混粒径较小的 SiO_2 颗粒能够有效提高所制备的 PDMS- SiO_2 涂层的疏水性。

关键词: PDMS; SiO_2 ; SEM; 浸润性; VOF

0 前言

当前国内外科研工作者根据对浸润特性所进行的研究, 制备了种类繁多的具有不同功能材料表面, 用于储能^[1]、金属材料防护^[2]、防结冰^[3]、玻璃防雾^[4]、水下行进减阻^[5]、石油与海水分离^[6]等功能疏水材料表面的研制方兴未艾。

粗糙结构和低表面能物质是制备疏水表面的两个关键因素^[7]。聚二甲基硅氧烷(PDMS)因其优异的性能, 已被用于制造各种疏水表面。传统氟硅烷会污染环境且不易降解^[8], 而 PDMS 具备生物相容性且价格更低^[9]。Long 等^[10]利用 HCl 将 Al 板蚀刻后并利用沸水浸泡构建粗糙结构后在表面旋涂一层 PDMS 来制备疏水表面。宋月英等^[11]以四氢呋喃(THF)为溶剂, 在 PDMS 中混合纳米级 TiO_2 颗粒与凹凸棒黏土制备涂层, 采用浸涂的方法在玻璃表面制备疏水涂层。王陈向等^[12]利用十二烷基三甲氧基硅烷(DTMS)对纳米级 SiO_2 颗粒改性后, 以正己烷为溶剂与 PDMS 混合来制备疏水涂层。何强等^[13]通过一种简单的撒粉方法把基体打磨后, 在其表面覆盖一层聚二甲基硅氧烷(PDMS), 采用表面撒粉法将疏水的 SiO_2 均匀撒在未固化 PDMS 上, 固化后制得疏水涂层。

综上所述, 旋涂技术是一种获得均匀涂层的简单方法, 但蚀刻会破坏基材且操作过程较为复杂不具普适性; 一般制备涂层使用的有机挥发物会对自然环境和施工人员的健康产生损害; 撒粉的方法虽然简单但表面颗粒的容易脱落涂层的耐久性有待测试。因此本文结合上述方法的优缺点提出了一种夹层旋涂的方法。本方法制备涂层的过程没有使用额外的有机溶剂, 旋涂技术可以获得均匀层状, 夹层的方法让底层的 PDMS 相当于粘合剂使涂层更加牢固, 微米级 SiO_2 只用于提供粗糙结构无需改性, 外层 PDMS 在提供低表面能的同时使被 SiO_2 完全包埋不易脱落。

Wenzel 模型和 Cassie-Baxter 模型是用于描述表面浸润状态的经典假设模型, 但真

实情况下液体对表面的浸润状态是复杂的难以观察和直接描述^[14]。不同工艺制备的表面往往具备不同的形貌和理化特性，通过实验手段来研究表面的浸润性需要消耗大量的时间以及材料。随着计算机技术的发展，近年来数值仿真技术快速发展，已经有不少学者针对特定的几何构型或者植物表面展开了浸润特性数值模拟研究。Tian 等^[15]提出了一种基于多相多松弛时间格子玻尔兹曼方法（Lattice Boltzmann Method, LBM）的介观方法，研究了不同微米级方柱型微结构表面的浸润性。Hosseini 等^[16]采用分子动力学模拟(Molecular Dynamics method, MD)研究了纳米级柱状、锥形等不同形状微结构表面的浸润性。Liu 等^[17]采用计算流体力学方法(Computational Fluid Dynamics, CFD), 通过VOF 模型模拟了美人蕉叶片表面结构形状的浸润特性。LBM 与 MD 因其原理存在着计算量大、计算时间长、精度受限等缺点，而 CFD 方法更适合宏观尺度的计算。

本文采用一种夹层旋涂的方法制备疏水涂层，若采用纳米级 SiO₂ 颗粒可能会被完全覆盖导致无法产生较为明显的微结构，且采用 CFD 难以对纳米级结构进行仿真，故本文采用微米级 SiO₂ 颗粒制备涂层。利用 SEM 对涂层表面进行了二维表征，并根据所获得的微观形貌建立仿真模型，探究了不同几何参数和物理参数的微结构对浸润性的影响。

1 涂层的制备、表征与接触角测量

1.1 实验材料与实验仪器

PDMS 和固化剂（分析纯，美国 Dow Corning）；粒径 80 μm 的亲水 SiO₂ 颗粒（雨木新材料有限公司）；载玻片（广州市悟强实验器材有限公司）；KW-4A 型台式匀胶机（中国科学院微电子研究所）；JM-A3002 型电子天平（诸暨市超泽衡器设备有限公司）；DHG-9055A 型鼓风干燥箱（上海一恒科学仪器有限公司）；SL200KS 型光学法接触角/界面张力仪（美国科诺工业有限公司）；Eclipse-Ti 型倒置荧光显微镜（尼康株式会社）；SU8200 型高新场发射扫描电子显微镜（株式会社日立制作所）；80 筛网（九峰筛网厂）。

1.2 涂层制备方法

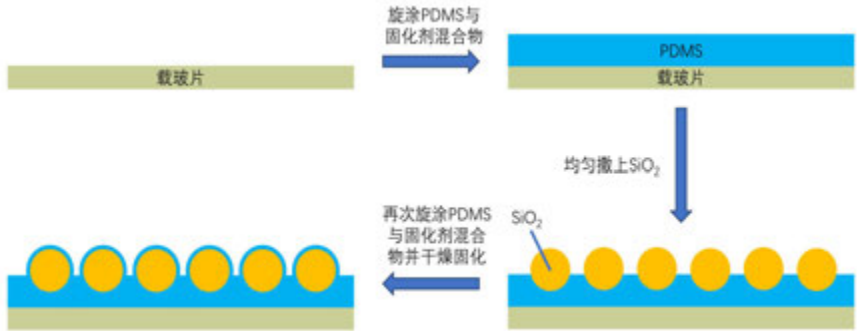


图1 PDMS-SiO₂涂层制备流程图

本文选取了颗粒直径为 80 μm 的 SiO₂ 颗粒来制备 PDMS-SiO₂ 涂层。根据材料自身特性，采用一种夹层旋涂的方法来制备涂层，该方法不需要使用其他的有机溶剂，是一种更加绿色环保的方法。实验过程中用到的载玻片利用分割台均切割成 25×25 mm² 大小并清洗干燥。然后将 PDMS 和固化剂按照质量比 10:1 倒入烧杯中，反复搅动使其混

合均匀，把混合均匀的试剂滴加在切割好的载玻片中心。利用台式匀胶机，以 2000 转每分钟旋涂 20 秒，在载玻片表面形成均匀的 PDMS 涂层后，使用筛网把 80 μm 的 SiO_2 颗粒均匀撒在具有 PDMS 涂层表面试样表面。在 SiO_2 颗粒中心滴加少量 PDMS，再利用台式匀胶机在 4000 转每分钟旋涂 20 秒，旋涂一层 PDMS，接着把样品置于鼓风干燥箱 2 h，温度 100 $^\circ\text{C}$ 固化。PDMS- SiO_2 涂层的制备流程图如图 1 所示。

1.3 扫描电子显微镜观察下的样品

使用 SEM 对所获得的涂层进行二维表征如图 2 所示。图 2 (a) 为单层的 PDMS 涂层可以看出其表面是非常光滑的，仅存在极小的不规则形状。图 2 (b) 是在图 2 (a) 的基础上均匀地撒上 80 μm 的 SiO_2 颗粒，可以观察到表层的颗粒会被部分埋没，埋没程度不一，均匀分布在涂层表面，且微结构为球形。图 2 (c) 是在图 2 (b) 的基础上再次旋涂 PDMS 涂层，由于再次旋涂的 PDMS 的转速更大，导致 SiO_2 颗粒表面被覆盖的同时颗粒间的间距也明细增大，但表面依旧存在有大量微结构。

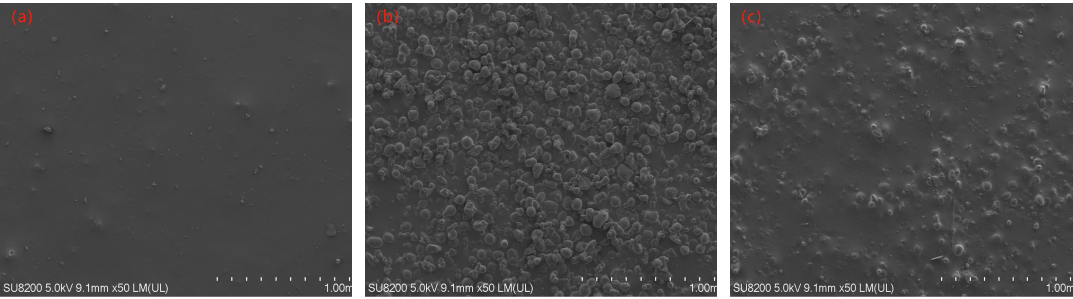
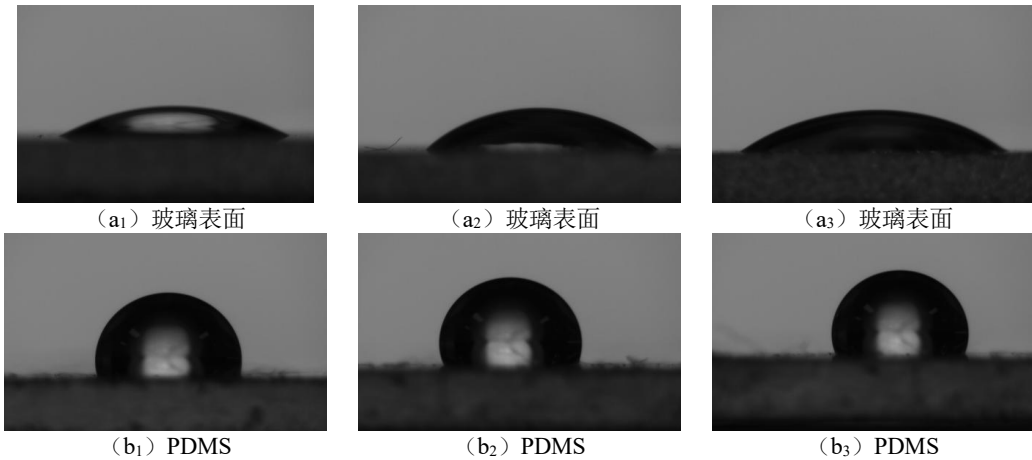


图 2 扫描电子显微镜观察下的样品

1.4 接触角测量结果

本研究使用光学接触角测量仪器来获得所制备样品的接触角的轮廓照片并使用 Image J 进行曲线拟合来测量接触角，测量结果如下图 3 所示。将测量后的结果填入表 1。从表 1 中我们可以看出，玻璃本身是亲水的，在旋涂 PDMS 后其疏水性明显加强，在表面涂上 PDMS 涂层能够提高表面疏水性，且其本征接触角为 109.4 $^\circ$ 。加入 80 μm 的 SiO_2 涂层所得的接触角明显高于纯 PDMS 涂层的接触角，说明加入 SiO_2 颗粒在表面产生的球微结构可以明显提高 PDMS 涂层的疏水性。



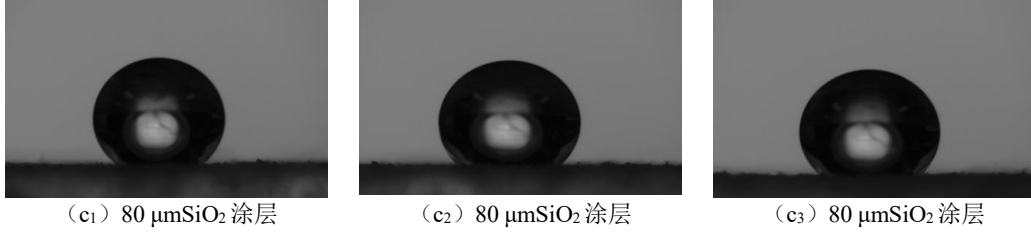


图 3 不同表面的接触角

表 1 接触角测量结果

样品编号	1	2	3	平均值
a	29.7°	42.2°	37.8°	36.56°
b	106.3°	114.1°	107.8°	109.4°
c	128.8°	132.8°	131.6°	131.1°

2 表面浸润特性模型建立

2.1 数值模型

为探究 SiO_2 对 PDMS 涂层的浸润特性影响，本研究采用 VOF 方法对 PDMS- SiO_2 涂层表面的浸润性进行了模拟研究。其控制方程如下：

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_V \alpha_i dV + \oint_A \alpha_i \mathbf{v} \cdot d\mathbf{a} = \int_V \left(S_{\alpha_i} - \frac{\alpha_i}{\rho_i} \frac{D\rho_i}{Dt} \right) dV - \int_V \frac{1}{\rho_i} \nabla \cdot (\alpha_i \rho_i \mathbf{v}_{d,i}) dV \quad (1)$$

式中 α_i 是相 i 的相体积分数； \mathbf{a} 是表面积矢量； \mathbf{v} 是混合（质量平均）速度； $\mathbf{v}_{d,i}$ 是扩散速度； S_{α_i} 是相 i 的用户自定义源项； $D\rho_i/Dt$ 是相密度 ρ_i 的材料或拉格朗日导数。

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\int_V \rho dV \right) + \oint_A \rho \mathbf{v} \cdot d\mathbf{a} = \int_V S dV \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \left(\int_V \rho \mathbf{v} dV \right) + \oint_A \rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} \cdot d\mathbf{a} = & - \oint_A p \mathbf{I} \cdot d\mathbf{a} + \oint_A \mathbf{T} \cdot d\mathbf{a} + \int_V \rho \mathbf{g} dV \\ & + \int_V \mathbf{f}_b dV - \sum_i \int_A \alpha_i \rho_i \mathbf{v}_{d,i} \otimes \mathbf{v}_{d,i} \cdot d\mathbf{a} + \int_V S_i^a dV \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho E dV + \oint_A \left[\rho H \mathbf{v} + \sum_i \alpha_i \rho_i H_i \mathbf{v}_{d,i} \right] \cdot d\mathbf{a} = & - \oint_A \mathbf{q}'' \cdot d\mathbf{a} \\ & + \oint_A \mathbf{T} \cdot \mathbf{v} d\mathbf{a} + \int_V \mathbf{f}_b \cdot \mathbf{v} dV + \int_V S_E dV \end{aligned} \quad (4)$$

其中 ρ 是密度； S 是用户指定的源项； p 是压力； \mathbf{I} 是单位张量； \mathbf{T} 是应力张量； \mathbf{f}_b 是体积力的矢量； S_i^a 是相动量源项； E 是总能量； H 是总焓； \mathbf{q}'' 是热通量矢量； S_E 是用户自定义能量源项。

2.2 参数化几何模型的建立

根据涂层表面表征可知，样品表面呈现为球状微结构。由于捕捉相界面和接触角分析的 VOF 模型是瞬态模拟，想要更加精细的模拟所需的网格将消耗大量人力资源与计算资源。液滴在疏水表面的浸润过程是一个三维的动态过程，但是三维的仿真计算会

带来大量的网格数量，和非常长的求解时间。已经有学者采取二维代替三维的方式来进行仿真并取得了比较精确的结果^[18, 19]。为了对几何模型和物理模型进行简化，需要在模拟过程中做出以下假设：微结构表面满足原子级平整；不考虑固体表面的弹性形变；PDMS 在底面表面涂覆均匀且接触角为定值。

二维模拟虽然具备简化模型，减少计算量等优势，但也存在着一些难以避免的问题。在进行液滴润湿状态的二维模拟时，一旦液滴将微结构上部封闭，因为微结构内的气体只能在 X-Y 二维平面的运动，无法实现三维模拟的与外界连通，在液面下部和微结构之间，形成密封的“气室”。本文参考朱毅^[19]的设置，进行几何建模时在底面进一步设计微型通道（如图 4），用于平衡解决气体被封闭的问题。微型通道的宽度为 $1\ \mu\text{m}$ 而壁面尺寸为 $4000\ \mu\text{m}$ ，可以忽略其产生的影响，并将微型通道处的边界条件设为壁面且接触角为 180° 。这是为了防止水无法进入微型通道，但是气体可以自由流通从而解决气体被封闭的问题。



图 4 微型通道的设置

2.3 边界条件与参数设置

根据所获得的二维形貌，提取微结构的球形特征建立的模型如下图 5 所示。为了与实验保持一致液滴的半径设置为 $900\ \mu\text{m}$ （即液滴体积为 $3\ \mu\text{L}$ ），之前测定的纯 PDMS 表面的接触角约为 110° ，为方便参数设置故将球状微结构表面和底面（Wall 1）与 PDMS 表面（Wall 2）都设置为壁面且本征接触角为 110° ，将微型通道处（Wall 3）的边界条件设为壁面且本征接触角为 180° 。在对称处设置为对称平面，其余设置为压力出口。空气密度为 $1.225\ \text{kg/m}^3$ ；空气动力粘度为 $1.85508 \times 10^{-5}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ ；水的密度为 $997.561\ \text{kg/m}^3$ ；水的动力粘度为 $8.8871 \times 10^{-4}\ \text{Pa}\cdot\text{s}$ ，重力为 $9.81\ \text{m/s}^2$ ；表面张力为 $0.072\ \text{N/m}$ 。

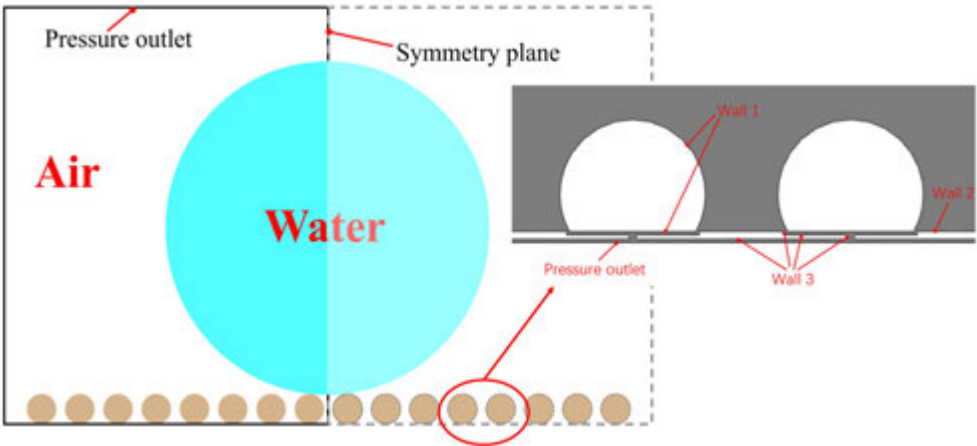


图 5 边界条件设置

2.4 模型验证

模型的准确性是进行下一步研究的基础为了对所建立的求解模型进行准确性验证, 选取了纯 PDMS 的光滑表面来进行实验结果与仿真结果的对比。可以从图 6 (a) 和 (b) 中可以看出仿真准确地计算液滴的形态, 且仿真的接触角结果与实验测得的接触角误差仅在 1° 以内, 可以采用此模型进行后续仿真。

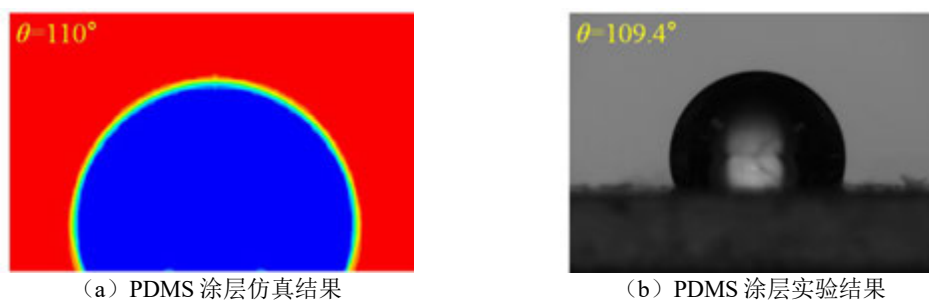


图 6 实验结果与仿真结果对比

3 涂层表面接触角的模拟结果分析

3.1 微结构参数设置

本研究的参数设置如下, 微结构颗粒半径 R ; 微结构间距 P 为两微结构球心之间的距离; 微结构表面本征接触角 A ; 浸没深度 D 为微结构被埋入 PDMS 的深度; θ 为表观接触角。为了方便描述将数据写为 $R_{20}P_{60}A_{110}D_5$, 即表示为微结构半径为 $20\ \mu\text{m}$, 间距为 $60\ \mu\text{m}$, 本征接触角为 110° , 浸没深度为 $5\ \mu\text{m}$ 的微结构参数设置。

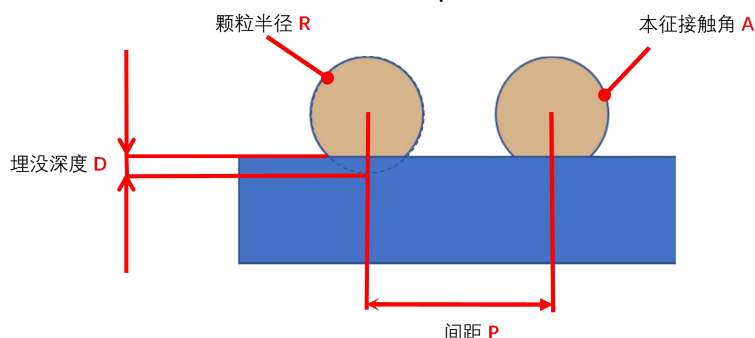


图 7 球形微结构参数设计

3.2 微结构几何参数和物理参数对表观接触角的影响

3.2.1 微结构埋没深度的影响

与方柱形微结构不同的是球形微结构并不能直接改变其高度, 其“高度”不仅受微结构半径所影响, 也会受到微结构被埋没深度的影响。图 8 分别给出了在平衡状态下在具有不同埋没深度的粗糙表面上具有相同体积的液滴的形态, 浸没深度 D 分别为 $70\ \mu\text{m}$ 、 $60\ \mu\text{m}$ 、 $40\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ 。

如 8 图所示, $D=70\ \mu\text{m}$ 时, 微结构绝大部分的都被埋没, 只有部分露出, 此时露出部分微结构完全被水滴浸没, 液滴呈现出 Wenzel 状态。随着埋没深度的减小, 当 $D=60\ \mu\text{m}$ 时, 部分微结构处于已经被液滴完全浸没的状态而部分微结构只有部分被液滴浸没, 即微结构的浸没程度不一。这是一种中间状态该状态介于 Wenzel 状态和 Cassie-

Baxter 状态，目前还没有对该状态进行具体描述模型。而当 $D=40\text{ }\mu\text{m}$ 时，即一半的微结构被埋没时，此时所有微结构都是部分被浸没的状态，液滴为过渡状态。这意味着液滴与表面的接触形式从 Wenzel 态完全转变为接近 Cassie-Baxter 状态的过渡状态。进一步减小埋没深度发现液滴仍然处于过渡状态，且由图 9 可以看出在从 $D=40\text{ }\mu\text{m}$ 到 $D=10\text{ }\mu\text{m}$ 之间此时的液滴形态几乎不再变化，表观接触角也不再继续增大，此时最大值约为 140° （如图 9）。

这说明想要增强涂层的疏水性可以考虑从减少 SiO_2 颗粒的埋没深度的角度考虑，一方面可以考虑增大 SiO_2 颗粒的粒径，另一方面可以考虑减少第二次旋涂 PDMS 的用量通过上述操作减少 SiO_2 颗粒的埋没深度。

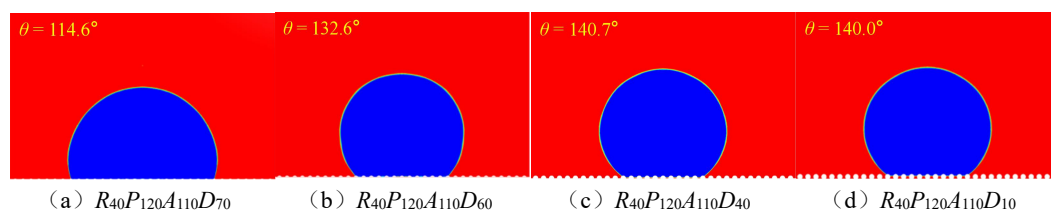


图 8 不同 D 的微结构模拟接触角

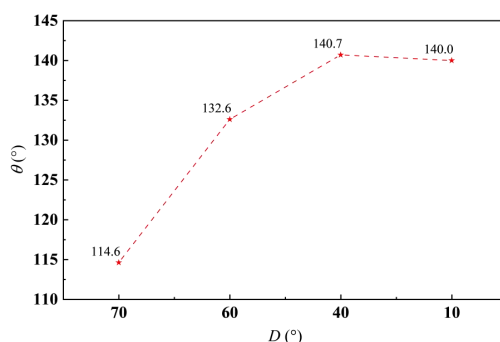


图 9 D 与 θ 的关系

3.2.2 微结构间距的影响

图 10 和图 11 分别为平衡状态下，微结构直径与间距的比值 $2R/P$ 分别为 1:1.1、1:1.5、1:2、1:2.5 时液滴在粗糙表面上的形态和接触角。这与控制方柱型微结构的柱宽与间距变化类似。由图 10 (a) 可知，当间距 P 为 $88\text{ }\mu\text{m}$ ，即 $2R/P$ 为 1.1 时，接触角为 135.5° ，粗糙表面的疏水性明显优于光滑的 PDMS 表面。随着微结构间距 P 从 $44\text{ }\mu\text{m}$ 增加到 $160\text{ }\mu\text{m}$ ，即随着 $2R/P$ 从 1:1.1 增加到 1:2，与液滴所接触的微结构数目明显减少，平衡态液滴的形貌逐渐由近似半圆形变为圆形，说明底部粗糙表面的疏水性明显改善且表观接触角大约为 150° 如图 10 (c)。但随着微结构间距进一步增加到 $200\text{ }\mu\text{m}$ 时，表观接触角仍在继续增加，液滴还是满足过渡状态。

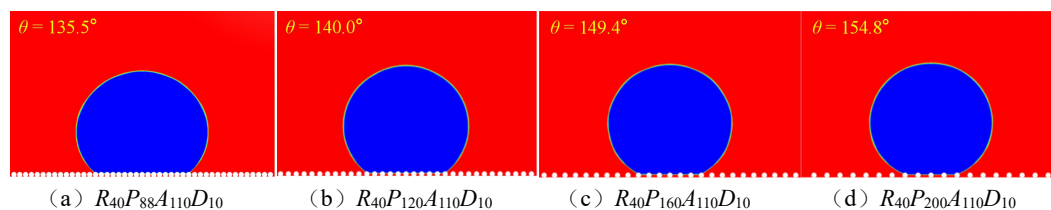


图 10 不同 P 的微结构模拟接触角

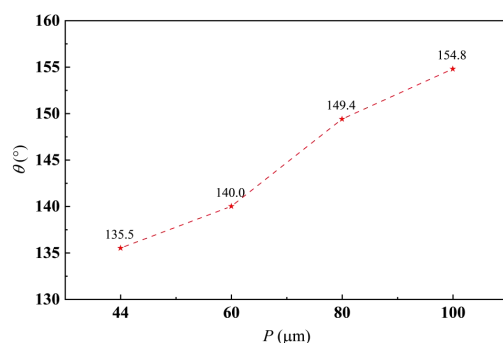


图 11 P 与 θ 的关系

与方柱型微结构不同，方柱型微结构在知道所有参数后即能通过计算得出比较精确的表观接触角，此处的球形微结构的浸没程度或者说液固接触面积所占的比例并不易确定，是一个变量。随着间距的增大，接触角虽然随之变大，但液滴往下坠的趋势也更加明显了。在间距增大的过程中，液滴所接触到的微结构数目在减少，但固—液接触面积所占的比例并不是按照相同的比例减少，随着间距的增大液滴底面由水平逐渐转变为圆弧状如图 12，可以预见的当微结构的间距继续增大到一定值时达到一个临界一个临界状态，不足以维持在 Cassie-Baxter 状态这时液体会完全浸没微结构，呈现为 Wenzel 状态。但这一临界间距或许很大，Connington 等^[18]研究了宽度和深度分别为 $10\ \mu\text{m}$ 和 $40\ \mu\text{m}$ 方柱型微结构，表面本征接触角同样为 110° ，当间距达到 $110\ \mu\text{m}$ 左右时，发生了从 Cassie-Baxter 状态到 Wenzel 状态的转变。此时的间距也宽度比也达到 11:1。

这意味着可以从适当地扩大 SiO_2 颗粒间距的角度来考虑实现增强涂层的疏水性，比如减少单位面积的 SiO_2 颗粒数目或者采用更加精细的手段来固定 SiO_2 颗粒位置等。

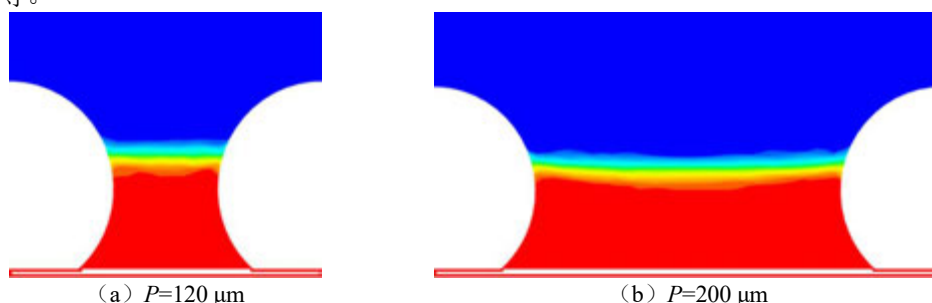


图 12 不同间距的下液面

3.2.3 微结构本征接触角的影响

在此部分中，只改变本征接触角其他参数的设置均相同。将 Wall 1 的本征接触角分别设置为 50° 、 70° 、 90° 和 110° 。从图 13 中可以看出，当本征接触角为 50° ，此时微结构的表面为亲水，微结构处于一种接近 Wenzel 状态的过渡状态。随着本征接触角为 70° 时，液滴在微结构表面呈现为过渡状态。图 14 更直观地显示，随着本征接触角继续增加，液滴的表观接触角也逐渐增加。当本征接触为 110° 时，表观接触角达到 149.4° ，非常接近超疏水，液滴的最终形貌越来越接近圆形，液滴底部与浸没微结构的深度也在逐渐减少，接触微结构的数目也在减少，说明粗糙表面的疏水性在不断增强。结果表明，微结构表面的本征疏水性越高，越容易通过合理结构化的微结构，在其表面上实现超疏水性。

所以想要提高涂层的疏水性应当有限考虑具备高本征接触角的材料，但这也需要综合考虑环保性、经济性、耐久性方面的问题。

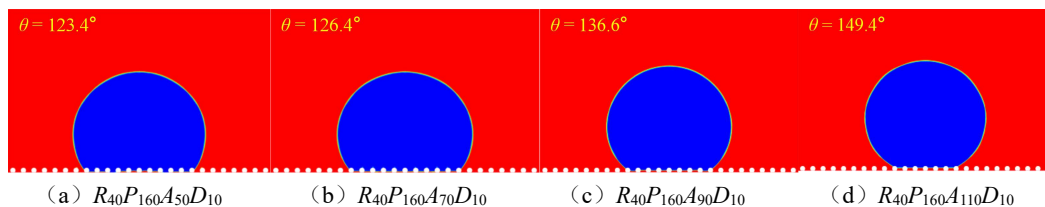


图 13 不同 A 的微结构模拟接触角

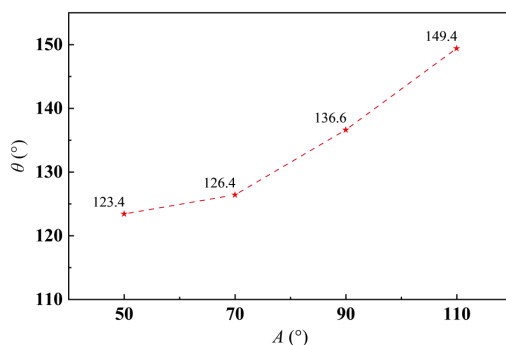


图 14 A 与 θ 的关系

3.2.4 微结构粒径的影响

在表观状态下，在具有不同微结构半径的粗糙表面上具有恒定体积的液滴的形态示于图 15 中，其中微结构半径 R 分别为 $10\ \mu\text{m}$ 、 $20\ \mu\text{m}$ 、 $30\ \mu\text{m}$ 、 $40\ \mu\text{m}$ ，微结构间距分别为 $22\ \mu\text{m}$ 、 $44\ \mu\text{m}$ 、 $66\ \mu\text{m}$ 、 $88\ \mu\text{m}$ ，同时也控制埋没深度为相同的比例。之所以这样设置是因为在模型建立时不能使两个相邻的微结构相切。所以这里控制了两相邻的微结构之间留有微结构直径 10% 的间距来控制 $2R:P$ 为定值 1:1.1 来模拟颗粒这间紧密相挨，这与控制方柱型微结构的柱宽与间距比相同类似。

由图 15 可知，此时因为微结构的“高度”是足够的，所以所有的液体与微结构的接触形式满足接近 Cassie-Baxter 状态的过渡状态，后续理论分析可以采用 Cassie-Baxter 的理论公式进行分析。随着微结构的半径增大，虽然液滴底部所覆盖的微结构数目逐渐减少，但是液滴形态几乎没有显著变化，所呈现出来的表观接触角也几乎是一致的如图 16。

当控制 $2R:P$ 为定值时，表观接触角几乎是一致的，根据 Cassie-Baxter 方程，说明此时的固液接触面积占总接触的面积的比例是不变的。结果表明，当粒径和间距的比值为定值时，液滴对这些微结构表面的浸没程度几乎一致，会呈现出大小相差不大的表观接触角，产生类似的疏水效果，这说明在一定程度上可以忽略 SiO_2 粒径大小的影响。

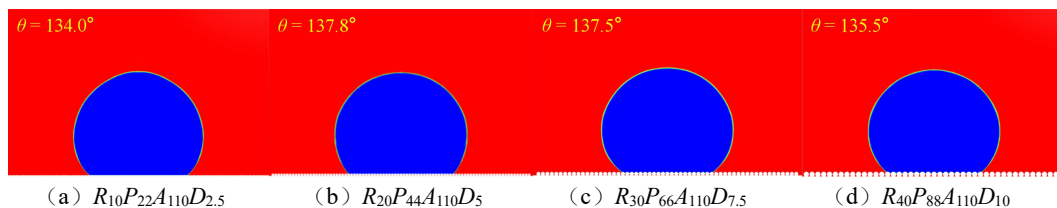


图 15 不同 R 的微结构模拟接触角

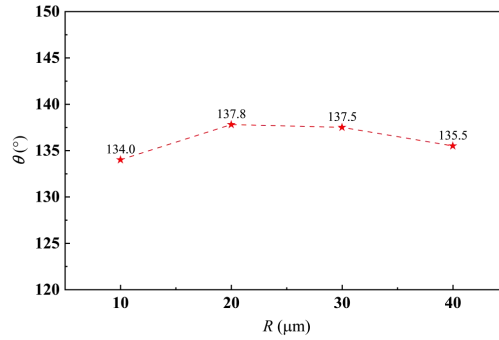


图 16 R 与 θ 的关系

3.3 复合结构产生的影响

目前已知的最低表面能的物质的本征接触角约为 120° 。由 Wenzel 方程可知表面的微小结构导致的粗糙度可以改变表面表观接触角，本征接触角相同时，疏水表面的粗糙度越大表面将越疏水，故在这里可以考虑复合微结构（如图 17）的影响。图 18（a）在图 18（b）的基础上，在 $R=40\ \mu\text{m}$ 的微结构表面添加了部分 $R=10\ \mu\text{m}$ 的微结构，从而构成复合结构。图 18 对比了复合结构和不同本征接触角条件下的微结构表观接触角，可以看出复合微结构的表面虽然本征接触角为 110° ，但是明显优于无微结构的表面，与本征接触角为 120° 微结构表面具有几乎相同的表观接触角相当，说明二者疏水性相当这意味着可以通过引入复合微结构可以改善表面的疏水效果。

从图 17 中可以看出，上层微结构完全被液滴浸没处于 Wenzel 状态，整体呈现为 Cassie-Baxter 状态，关于复合结构有公式（5）^[20]：

$$\cos \theta_{\text{FH}} = r_0 f_s \cos \theta_0 + f_s - 1 \quad (5)$$

其中 θ_{FH} 是复合状态的表观接触角（°）； r_0 是次级表面的粗糙度； θ_0 是次级表面的本征接触角（°）。

这说明在涂层制备过程中可以通过掺混不同的粒径的 SiO_2 来制备复合结构实现对涂层疏水性的增强。



图 17 复合结构放大图

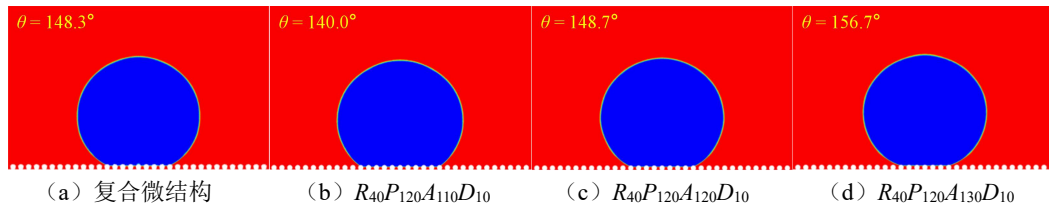


图 18 复合结构的和不同 A 的微结构模拟接触角

4 结 论

本文采用夹层旋涂的方法制备了 PDMS-SiO₂ 涂层, 并通过 SEM 对涂层表面进行表征。为进一步探究 SiO₂ 颗粒对 PDMS 涂层浸润特性的影响, 基于表征结果建立参数化几何模型, 分析了颗粒埋没深度、颗粒间距、颗粒粒径、颗粒表征接触角和复合结构等参数的影响。主要结论如下:

- (1) SiO₂ 颗粒在 PDMS 涂层表面形成球型微结构, 提高其表面疏水性;
- (2) 适当降低 SiO₂ 的埋没深度、在一定范围内提高 SiO₂ 颗粒的间距、提高球型微结构表面的本征接触角和在粒径较大的 SiO₂ 颗粒中掺混粒径较小的 SiO₂ 颗粒形成复合结构都能够有效提高 PDMS-SiO₂ 涂层的疏水性;
- (3) 粒径与间距比不变的条件下, 改变 SiO₂ 粒径, 对 PDMS-SiO₂ 涂层的疏水性几乎没有影响。

参考文献

- [1] Hartl H, Ekanayake M, O'Mullane A P, et al. Superhydrophobic Graphene-Like Nanocarbon Film Formation on Arbitrary Surfaces through MgO Nanoparticle Catalysis: Advanced Coatings for Energy Storage and Nanocomposites [J]. ACS Applied Nano Materials, 2022, 5(9): 13341-13348.
- [2] Xiang T, Han Y, Guo Z, et al. Fabrication of Inherent Anticorrosion Superhydrophobic Surfaces on Metals [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(4): 5598-5606.
- [3] Jiang G, Chen L, Zhang S, et al. Superhydrophobic SiC/CNTs Coatings with Photothermal Deicing and Passive Anti-Icing Properties [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(42): 36505-36511.
- [4] 高春雷, 郑咏梅. 仿生多微纳米梯度界面的液滴动态行为调控 [J]. 应用化学, 2022, 39(01): 110-130.
- [5] Zhao Y, Xu Z, Gong L, et al. Recoverable underwater superhydrophobicity from a fully wetted state via dynamic air spreading [J]. iScience, 2021, 24(12): 103427.
- [6] Chen H, Shen Y, He Z, et al. Facilely fabricating superhydrophobic coated-mesh materials for effective oil-water separation: Effect of mesh size towards various organic liquids [J]. Journal of Materials Science & Technology, 2020, 51: 151-160.
- [7] Raju A, Samanta D, Rajendrakumar K. A Review of Recent Advances in the Development of Superhydrophobicity over Various Substrate Surfaces Using Polymers [J]. ChemistrySelect, 2023, 8(17): e202204262.
- [8] 王晶. 几种环境友好型超疏水材料的研究 [D]; 兰州大学, 2021.
- [9] Ariati R, Sales F, Souza A, et al. Polydimethylsiloxane Composites Characterization and Its Applications: A Review [J]. Polymers, 2021, 13(23): 4258.
- [10] Long M, Peng S, Deng W, et al. Robust and thermal-healing superhydrophobic surfaces by spin-coating of polydimethylsiloxane [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 508: 18-27.
- [11] 张雪梅, 张雨斯, 都媛, 等. 硅藻土/TiO₂ 基超疏水涂层的制备及应用研究 [J]. 化工新型材料: 1-6.
- [12] 王陈向, 李旭生, 李翔, 等. 仿生自清洁涂层的制备及其油水分离性能 [J]. 液压与气动, 2022, 46(05): 138-145.
- [13] 何强, 王晓森, 宁梦遥. 硅橡胶超疏水涂层的撒粉法制备 [J]. 中国表面工程, 2023, 36(02): 146-

154+179.

- [14] 郑海坤, 张培成, 盛伟, 等. 微纳结构超疏水表面液滴动态润湿特性研究 [J]. 工程热物理学报, 2022, 43(05): 1393-1403.
- [15] Tian L, Qiu L. Modeling the Wettability of Microstructured Hydrophobic Surface Using Multiple-relaxation-time Lattice Boltzmann Method [J]. Journal of Bionic Engineering, 2022, 19(5): 1460-1471.
- [16] Hosseini S, Savaloni H, Gholipour Shahraki M. Influence of surface morphology and nano-structure on hydrophobicity: A molecular dynamics approach [J]. Applied Surface Science, 2019, 485: 536-546.
- [17] Liu C, Zhu L, Bu W, et al. Superhydrophobic surfaces: From nature to biomimetic through VOF simulation [J]. Micron: The international research and review journal for microscopy, 2018, 107: 94-100.
- [18] Connington K, Lee T. Lattice Boltzmann simulations of forced wetting transitions of drops on superhydrophobic surfaces [J]. J Comput Phys, 2013, 250(C): 601-615.
- [19] 朱毅, 吴晓敏, 褚福强. 微观结构尺度对液滴润湿状态的影响 [J]. 工程热物理学报, 2019, 40(11): 2632-2636.
- [20] 吴兵兵, 吴化平, 张征, 等. 微纳复合结构表面稳定润湿状态及转型过程的热力学分析 [J]. 物理学报, 2015, 64(17): 281-292.

三元氯化物熔盐深度势能分子动力学研究

董文浩, 田禾青, 周俊杰, 郭茶秀
(郑州大学, 郑州 450001)
(Email: tianhq@zzu.edu.cn)

摘要: NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 三元氯化物熔盐是下一代聚光太阳能发电潜在的传热储热材料。本文将第一性原理模拟结果作为数据集, 采用神经网络机器学习方法开发了三元氯化物熔盐相互作用势, 进行深度势分子动力学 (DPMD) 模拟, 预测了 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐在 773-1173 K 下的局域结构和热物理性质。结果表明, DPMD 模拟可以准确地计算三元氯化物熔盐的局域结构和热物性参数。阴离子 Cl⁻ 与阳离子的结合能力强弱为 Mg²⁺ > Ca²⁺ > Na⁺, 配位数随温度升高逐渐降低, 熔体结构逐渐松散无序。此外, 密度、比热容和热导率等热物性参数均与实验测量值符合良好。这些表明 DP 势可以通过对复杂原子间相互作用的恰当描述, 准确模拟熔盐的液相熔体结构和热物理性质。

关键词: 机器学习, 深度势, 分子动力学, 微观结构, 热物性

0 前言

带有储热系统的聚光太阳能热发电 (Concentrating Solar Power, CSP) 在过去的几十年中一直受到广泛关注^[1,2]。由于蒸汽压低、使用温度宽、黏度小、稳定性好等优点, 熔盐作为传蓄热介质已经成功应用于 CSP 中^[3,4]。美国国家能源局提出的第 3 代 CSP 路线图中, 将采用超临界 CO₂ 布雷顿循环系统代替现有的蒸汽朗肯循环系统进行发电^[5]。这项新技术要求传蓄热介质的工作温度为 520~720 °C, 而目前国内外普遍使用的是 Solar Salt 和 Hitec 熔盐^[6,7], 其工作温度较低, 无法满足使用需求。氯化物熔盐具有良好热稳定性, 是未来 CSP 电站的良好储能介质^[8]。为了给下一代 CSP 提供更多的基础数据, 本文将采用深度势分子动力学 (deep potential molecular dynamics, DPMD) 模拟系统研究 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐的局部结构和热输运性质。

田等^[9]将二元氯化物共晶熔盐 (52%NaCl-48%CaCl₂) 与商业化硝酸盐热物理性质和经济效益结果表明, 二元氯化物熔盐是一种很有前途的高温蓄热材料。魏等^[10]开发了一个新型 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 三元共晶氯盐, 比热容、密度和粘度等热物性数据表明其在高温太阳能热能存储领域具有重大应用潜力。杜等^[11]分析了 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 三元共晶熔盐的热稳定性, 结果表明三元盐在 650 °C 以下具有良好的稳定性。开展高温熔盐结构信息的实验研究比较困难, 高温、高腐蚀性和高毒性也容易造成实验数据的波动和误差。

随着计算机科学和经验势函数模型的发展, 高精度的第一性分子动力学 (AIMD) 模拟逐渐应用在熔盐微结构和热物性的模拟领域。Galamba 等^[12]使用 AIMD 方法研究了 BMHTF 刚性离子和绝热壳模型势分子动力学, 发现 AIMD 可以准确描述熔融 NaCl 结构

和动力学特征。梁等^[13]对熔融 MgCl_2 进行 AIMD 模拟, 结果表明, 熔体主要由 4、5 配位主导, 局部对称性更像八面体, AIMD 模拟给出了令人满意的结构和热输运特性。卜等^[14]对熔融 CaCl_2 的 AIMD 研究表明熔体中的六配位结构占主导地位, 网络结构中充满了扭曲的八面体。升温可以加速离子的运动, 但对熔融 CaCl_2 的局部结构没有明显影响。徐等^[15]对 NaCl-MgCl_2 二元熔盐的研究表明 Mg^{2+} 离子 5 配位结构占比最多, 随温度升高向 4 配位转变。荣等^[16,17]利用 AIMD 模拟研究了 NaCl-CaCl_2 和 $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ 两种熔盐, 结果表明随温度的升高, 熔盐离子的键合作用减弱, 离子对的距离增加, 导致体积膨胀和剪切变形抗力减弱, 离子扩散速度 $\text{Na}^+ > \text{Ca}^+ > \text{Mg}^+$ 。然而, 受到时间成本和系统尺度的限制, AIMD 并不能准确可靠地预测熔盐的热物理性质。

近年来, 机器学习 (Machine Learning, ML) 方法的出现^[18,19]克服了这一障碍。机器学习方法通过拟合量子力学计算构建势能面 (PES) 模型。在以往的研究中, 已经报道了一些类型的机器学习势, 包括 Behler-Parrinello 神经网络 (BPNN) 势^[20,21]、高斯近似势 (GAP) ^[22]、谱近邻分析势 (SNAP) ^[23]和深度势 (DP) ^[24,25]。梁等^[26,27]第一次将 DP 方法应用在熔盐模拟中, 并建立了 NaCl 和 MgCl_2 的深度势。结果表明, NaCl 、 MgCl 中阳离子的第一个配位层具有更多的八面体结构。密度, 自扩散系数, 剪切粘度和电导率等基本传递特性与实验数据吻合良好。徐等^[28]研究了 $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ (MN) 和 $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ (MK) 两种氯化物共晶熔盐。相比于单元盐, 熔融 MN 和 MK 的 Mg-Cl 、 Na-Cl 和 K-Cl 的配位数变得更高, 表明阳离子在熔融混合物中捕获 Cl 的能力得到提高。

本文采用 DPMD 方法研究了 $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ 三元氯化物熔盐的局部结构和热物理性质。分析了偏径向分布函数、配位数和角分布函数等结构参数, 同时预测了比热容和热导率等热物性参数, 揭示 $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ 熔盐结构参数对热物理性质的影响机理, 并将模拟结果与实验结果进行了对比, 验证了该方法的可靠性。

1 计算方法

1.1 数据集准备

训练神经网络势需要一个足够覆盖有限温度分子动力学模拟中可能出现的构型范围的数据集。数据集包含原子构型以及相关的力和能量, 可以从 AIMD 模拟中提取。在本研究 AIMD 模拟中, 使用量子力学-分子动力学模拟软件包 (Vienna Ab-initio Simulation Package, VASP) ^[29,30]进行计算。电子-离子相互作用采用投影缀加波 (PAW) ^[31,32]描述, 交换关联能采用 Perdew, Burke 和 Ernzerhof (PBE) ^[33]的广义梯度近似 (GGA), 并施加周期性边界条件以消除边界效应。

模拟对象为 53.44mol% NaCl -31.61mol% MgCl_2 -14.95mol% CaCl_2 三元氯化物共晶盐, 每个模拟晶胞包含 123 个原子 (27 个 Na 原子, 16 个 Mg 原子, 7 个 Ca 原子和 37 个 Cl 原子), Na (p6s1 19Sep2006)、 Mg (s2p0 13Apr2007)、 Ca (3s3p4s 06Sep2000) 和 Cl (s2p5 06Sep2000) 采用标准的 PAW-PBE 赝势。在 NVT 系综中的 5 个目标温度 (773 K、873 K、973 K、1073 K、1173 K) 下进行模拟, 根据实验密度调整模拟晶胞的晶格参数, 采用 DFT-D4^[34-36]方法对偶极子-偶极子色散相互作用进行修正。平面波基的截止能量设置为 450 eV, 采用 $1\times 1\times 1$ 的 K 点网格, 时间步长为 1 fs, 每个温度模拟运行 10 ps。为了更好的反映模型的丰富程度, 每个温度下建立 2 个初始模型。模拟共产生 50000 帧包

含单个原子总能量，力和维里的数据，其中 40000 帧数据用于 DP 模型训练，其余 10000 帧用于验证。

1.2 深度势能模型训练

在 DP 训练过程中，总能量是每个原子 i 的能量和。

$$E = \sum_i E_i \quad (1)$$

原子能 E_i 由原子 i 及其周围环境决定，截断半径为 r_c ，在 DPMD 模拟中，定义为：

$$E_i = N^\omega \left(D^i \left(R^i \right) \right) \quad (2)$$

式中， R_i 为记录原子 i 与其近邻之间相对位置的坐标矩阵，描述子 D^i 为特征矩阵，编码局部环境信息并使用嵌入网络保留对称特征， N^ω 为拟合网络。

首先将 R_i 转化为广义坐标矩阵 \tilde{R}^i 。

$$R^i = x_{ij}, y_{ij}, z_{ij} \rightarrow \tilde{R}^i = S(r_{ij}), \hat{x}_{ij}, \hat{y}_{ij}, \hat{z}_{ij} \quad (3)$$

$$\hat{x}_{ij} = \frac{S(r_{ij})x_{ij}}{r_{ij}} \quad \hat{y}_{ij} = \frac{S(r_{ij})y_{ij}}{r_{ij}} \quad \hat{z}_{ij} = \frac{S(r_{ij})z_{ij}}{r_{ij}} \quad (4)$$

$$S(r_{ij}) = \begin{cases} \frac{1}{r_{ij}}, & r_{ij} < r_{cs} \\ \frac{1}{r_{ij}} \left[\frac{1}{2} \cos\left(\pi \frac{r_{ij} - r_a}{r_{cs} - r_{is}}\right) + \frac{1}{2} \right], & r_{cs} < r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} < r_s \end{cases} \quad (5)$$

式中， \hat{x}_{ij} 、 \hat{y}_{ij} 、 \hat{z}_{ij} 为原子 i 的角度信息， $S(r_{ij})$ 为其径向信息； r_{ij} 表示原子 i 和原子 j 之间的相对位置； r_{cs} 为平滑截断参数。然后，将 $S(r_{ij})$ 映射到嵌入矩阵 g^1 和 g^2 。 D^i 的定义为：

$$D^i = (g^{i1})^T \tilde{R}^i (\tilde{R}^i)^T g^{i2} \quad (6)$$

描述符 D^i 在平移、旋转和变调的变换的情况下保持不变。基于深度神经网络的拟合网络将 D^i 映射到单原子能 E_i 。

通过最小化描述 DFT 模拟和 DP 预测在能量和力上的差异的损失函数 $L(p_e, p_f)$ 来优化嵌入和拟合网络。

$$L(p_e, p_f) = \frac{p_e}{N} |\Delta E|^2 + \frac{p_f}{3N} \sum_i |\Delta F_i|^2 \quad (7)$$

式中， p_e 和 p_f 为损失函数， ΔE 和 ΔF 分别为 DFT 与 DP 计算得到的能量和力的均方误差， N 为原子数。

使用 DeePMD-kit 软件包（2.2.1 版本）训练深度势能模型。训练参数设置如下：

- (1) 使用 se_2a 描述符。
- (2) 嵌入网络包含 3 层，每层节点数为[25、50、100]；
- (3) 所有元素的拟合网络包括 3 层，节点数设置为[240、240、240]；
- (4) 平滑截断参数(r_{cs})和截断半径(r_c)分别设置为 6.8 Å 和 7 Å；
- (5) 训练步数总共设置为 1000000 步，分为前 400000 和后 600000 步。
- (6) 前部分损失函数 P_ε^{start} 、 P_f^{start} 、 P_ε^{limit} 和 P_f^{limit} 的系数分别为 0.02、1000、1 和 1。
- (7) 后部分训练损失函数 P_ε^{start} 、 P_f^{start} 、 P_ε^{limit} 和 P_f^{limit} 中的系数分别为 1、1、1 和 1。

1.3 分子动力学模拟

深度势分子动力学模拟通过 DeePMD-kit 的 C++ 接口将训练好的 DP 模型与经典 MD 模拟相结合^[37]。DPMD 模拟在 LAMMPS 上进行^[38]，初始构型为 6164 个原子（1336 Na、790 Mg、374 Ca 和 3664 Cl）的模拟单元盒。首先，在 NPT 系综中进行 1ns 的 DPMD 模拟，用于计算密度与比热容。随后，在 NVT 系综中对每个温度进行 100 ps 的 DPMD 模拟，以计算局域结构信息。最后进行热导率、剪切黏度等输运性质的计算，模拟计算时间为 4 ns，盒子比例设置为 1:1:3^[39]。

1.4 静态结构分析

径向分布函数（Radial distribution function, RDF）可以看作是测量两个原子之间的相关性，可以定义为：

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{4\pi\rho_\beta r^2} \left[\frac{dN_{\alpha\beta}(r)}{dr} \right] \quad (8)$$

式中， ρ_β 是物质 β 的密度， $N_{\alpha\beta}(r)$ 是以 α 离子为中心的半径为 r 的球体中 β 粒子的平均数。

配位数（coordination number, CN）是通过截止半径 r_{min} 内的 RDF 进行数字积分来计算，可以定义为：

$$N_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_\beta \int_0^{r_{min}} g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr \quad (9)$$

式中， r_{min} 是 RDF 第一峰谷对应的半径。

角分布函数（angular distribution function, ADF）可以认为是三种粒子之间相互关联的函数，通过分析键角分布，可以得到三体相互作用和几何结构的信息。ADF 定义如下：

$$\theta_{ijk} = \left\langle \cos^{-1} \left(\frac{r_{ij}^2 + r_{ik}^2 - r_{jk}^2}{2r_{ij}r_{ik}} \right) \right\rangle \quad (10)$$

1.5 热输运性质分析

根据 NPT 系综中的平衡体积计算体系的密度，如式（11）所示。

$$\rho = \frac{NM}{V_E N_A} \quad (11)$$

式中， N 为原子数， M 为摩尔质量， V_E 为NPT系综的平衡体积， N_A 为阿伏伽德罗常数。

比热容（ C_p ）根据温度（ T ）对应的焓（ H ）的比值来推导，如式（12）所示。

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \approx \left(\frac{\Delta H}{\Delta T} \right)_p = \frac{\Delta H}{\Delta T \cdot \rho \cdot V} \quad (12)$$

热导率采用逆非平衡分子动力学（reversenon-equilibrium molecular dynamics, RNEMD）方法计算。将模拟体系沿 z 方向划分为20个块区域，通过在热区（第1块）和冷区（第 $N/2+1$ 块）交换原子的动量，使得热区的总动能高于冷区，从而在一段时间后形成稳定的温度梯度。然后导热系数可由傅里叶定律计算：

$$\lambda = - \frac{\sum_{transfers} \frac{m}{2} (v_h^2 - v_c^2)}{2tL_x L_y dT / dz} \quad (13)$$

式中，分子项为 t 时间内交换的总动能， L_x 、 L_y 分别为 x 、 y 方向的长度尺寸， m 为质量， v_h 与 v_c 分别表示冷、热源区域的原子速度， dT/dz 为温度梯度。

2 结果与讨论

2.1 机器学习势函数准确性验证

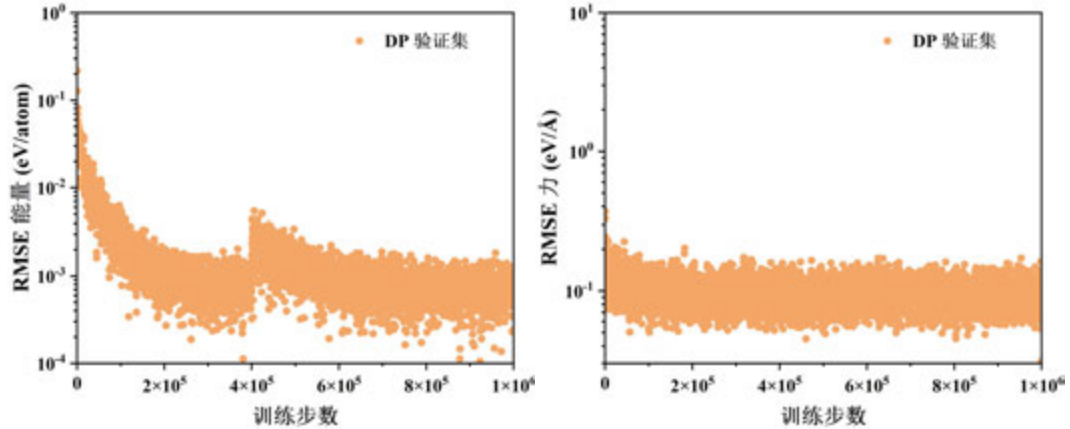


图1 NaCl-MgCl₂-CaCl₂熔盐在不同温度下能量、力的测试集损失函数

图1为不同温度下NaCl-MgCl₂-CaCl₂熔盐的测试集损失函数随训练步数的变化。可知，损失函数在训练初期下降较快，随后便逐渐趋于稳定，说明DP在训练初期表现不佳。随着损失函数被控制到小数点后两位，DP的精度得到了很大的提高，表明10⁶步训练已经达到所需精度。经过4×10⁵训练步骤后，损失函数与最后结果表现接近，表明DP不存在过拟合和欠拟合。系统的训练数据集和验证数据集的RMSE非常接近，表明在训练中没有出现过拟合。

为了进一步验证模型准确性，图 2 将 DP 预测的能量和力与 DFT 进行了比较。能量有非常好的线性度，力的线性度也较好。能量的 RMSE 小于 1×10^{-3} eV/atom，力的 RMSE 小于 1×10^{-1} eV/Å。因此，本研究中的 DP 可以达到与 DFT 相同的精度，可以用于精确探究 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐的局部结构和性质。

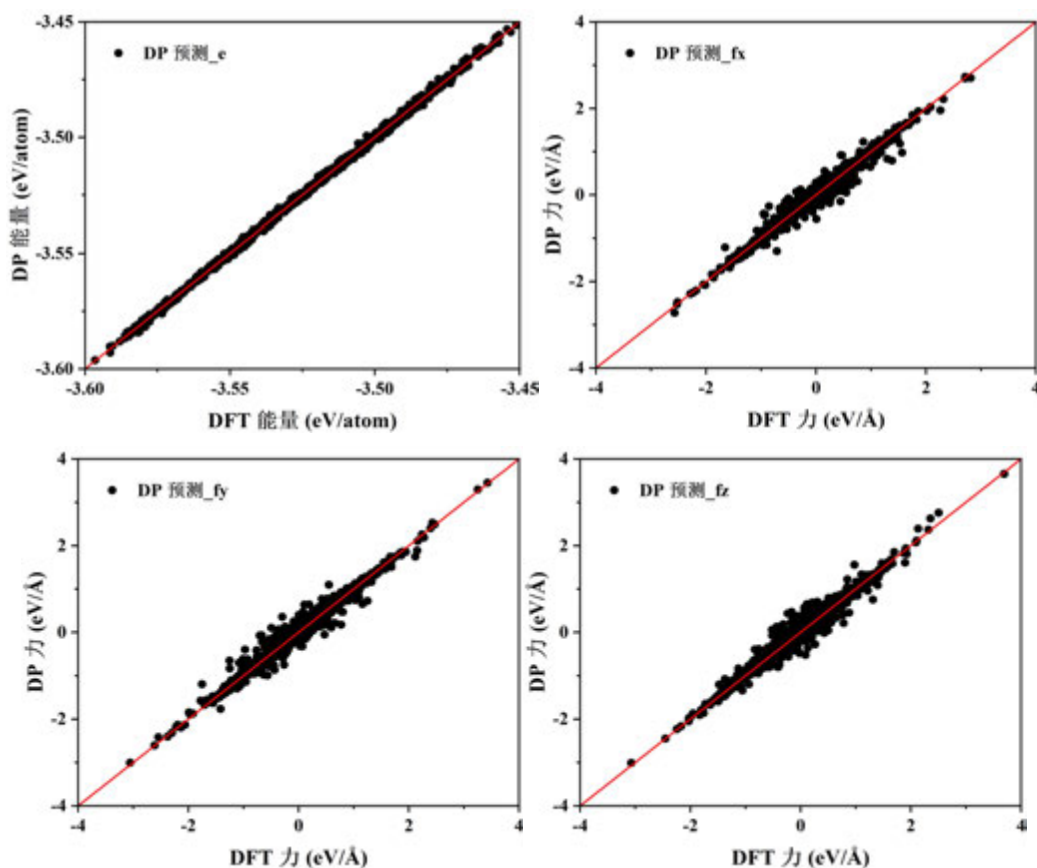


图 2 DP 和 DFT 预测的能量和力的相关性

2.2 微观结构分析

为了显示 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 液态熔盐局域结构的温度依赖性，图 3 绘制了 DPMD 模拟中不同温度下的 RDF 曲线。最大的可观测差异位于所有曲线的第一个峰值位置，其中阴阳离子对第一峰高度随温度的升高而减小，离子运动更加无序；峰位置随温度升高向左移动，说明吸引能力逐渐增强。阴阳离子对第一峰高度的大小为 Mg-Cl > Ca-Cl > Na-Cl。据此可知，阴离子 Cl⁻ 与阳离子的结合能力强弱为 Mg²⁺ > Ca²⁺ > Na⁺，Cl⁻ 在 Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 配位层中的排列比在 Na⁺ 配位壳中的排列更紧密、规则。阳阳离子对（Na-Mg 和 Mg-Mg）随温度升高峰略微右移，说明结构逐渐变得松散。而阴阴离子对（Cl-Cl）的位置基本保持不变。随着距离的增加，PRDF 波动变缓并接近于 1。可见，NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐熔体具有短程有序，长程无序的非晶体结构。更无序且熵更高的离子系统的数量远远超过有序的低熵状态，因此离子相互作用更有可能最终产生无序的状态。

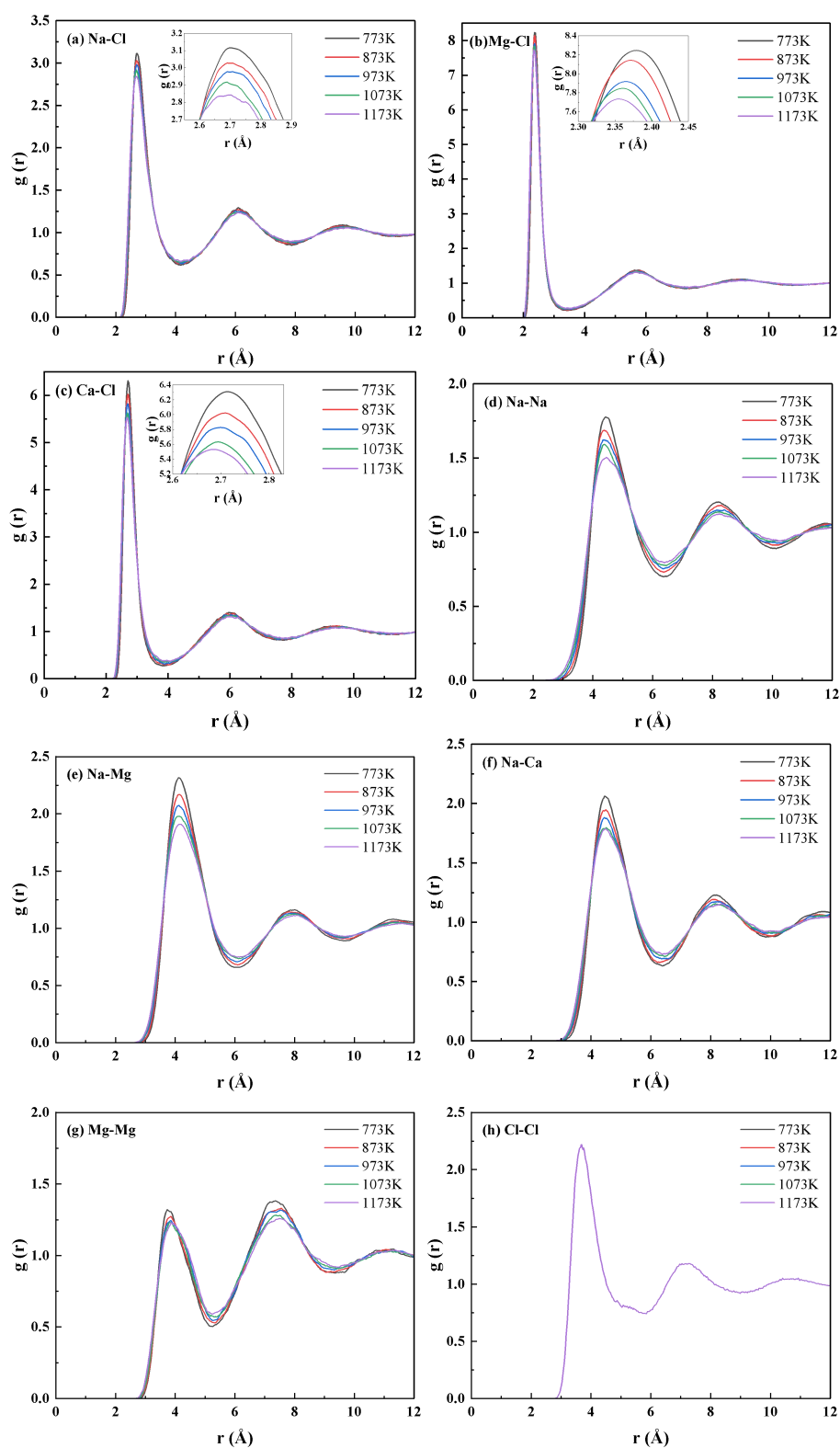


图3. $\text{NaCl-MgCl}_2\text{-CaCl}_2$ 熔盐径向分布函数随温度的变化

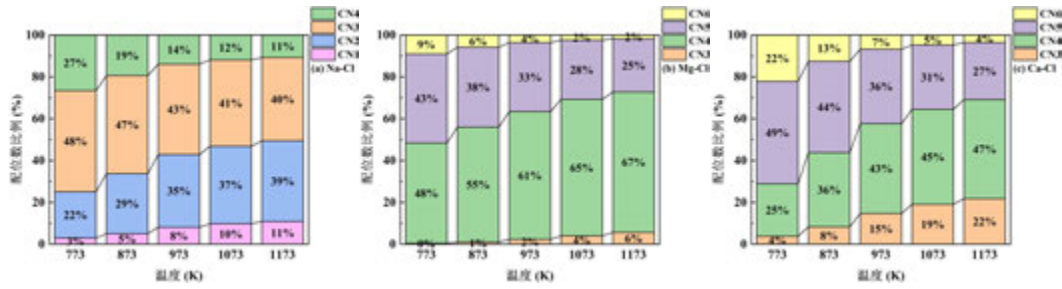


图 4 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐离子对的配位数随温度的变化

通过分析 DPMD 模拟轨迹，计算了阴阳离子对（Na-Cl、Mg-Cl 和 Ca-Cl）的配位数随温度的变化，如图 4 所示。Na-Cl 以 2、3、4 配位为主。随着温度升高，3、4 配位比例逐渐降低，1、2 配位比例逐渐增加，平均配位数减少，占比最大的 3 配位结构从 48% 减小到 40%；Mg-Cl 以 4、5 配位为主，随着温度升高，5、6 配位比例逐渐降低，3、4 配位比例逐渐增加，平均配位数减少，占比最大的 4 配位结构从 48% 增加到 67%；Ca-Cl 以 3、4、5 配位为主，随着温度升高，5、6 配位比例逐渐降低，3、4 配位比例逐渐增加，平均配位数减少，占比最大的 5 配位结构逐渐被 4 配位结构所取代。综上，Na-Cl、Mg-Cl 和 Ca-Cl 配位数都随温度升高存在减小趋势。

综合 PRDF 与 CN 分析，所有阴阳离子对 RDF 的第一个峰高度随温度的升高而降低，第一配位层中阳离子周围的 Cl 排列变得更加松散，高温下离子间作用力的减弱导致了低配位的形成。高温会使离子团运动加剧并变得松散，甚至分裂成更小的离子团，这与卜等^[40]研究结果相一致。

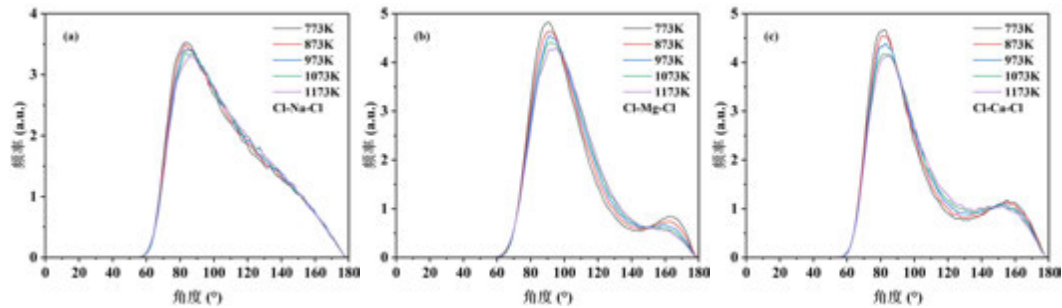


图 5 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐角分布函数随温度的变化

ADF 可以描述熔盐结构离子的三体关联。NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐的 ADF 如图 5 所示。随着温度升高，Cl-Na-Cl 峰值从 84° 右移至 86°。由于其配位降低，四面体网络逐渐断裂，转变为链状结构分散在熔盐中。Cl-Mg-Cl 有 2 个特征峰，高而尖锐的峰位于 80-105°，低而宽的峰位于 150-180°。随温度升高，高峰从 90° 移动至 93°，宽峰从 164° 逐渐左移并消失。同样，Cl-Ca-Cl 高峰位于 75-95°，从 81° 右移至 83°；宽峰位于 145-180°，从 164° 逐渐左移并趋于平缓。由于正八面体特征峰位于 90° 和 180°，可以推断 Mg²⁺ 与 Cl 结合能力更强，Mg²⁺ 和 Ca²⁺ 在熔盐中的第一配位层的几何结构为畸变的八面体，且随着温度升高，八面体结构变得更加畸变。

2.3 熔盐热物性分析

2.3.1 密度

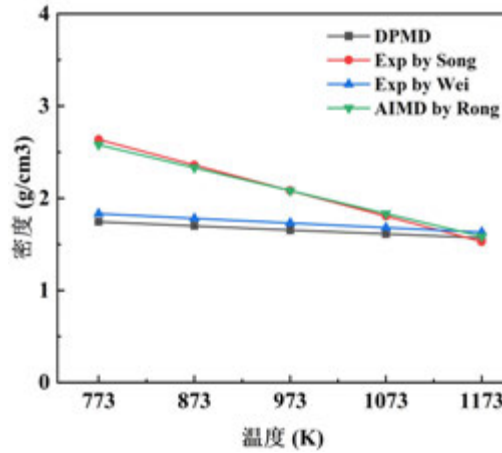


图6 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐密度随温度变化

通过对比 DPMD 模拟得到的密度与实验测量获得的密度，进一步验证 DP 模型在热物理性质预测方面的准确性。在 NPT 系综下进行共 1 ns 的 DPMD 模拟，通过对每个温度下 100 ps 的平衡密度取平均得到模拟密度。不同温度下的模拟密度与实验密度^[10,17,41]如图 6 所示。与魏等^[41] NaCl-MgCl₂-CaCl₂ (45.1-28.6-26.3, mol%) 体系实验测量的密度相比，计算得到的密度比实验值低 4.1 %。模拟值与实验值的变化趋势一致，密度均随温度升高而线性减小。同时，Janz^[42]认为 Ca²⁺含量提高时会增加混合熔盐的密度，而魏^[41]熔盐材料较本研究 Ca²⁺偏多，Na⁺偏少，所以模拟密度较魏实验值偏小符合实际情况。此外，密度与温度呈现负相关关系，说明随着温度的升高，离子间的相互作用减弱，离子间的距离增大，与 RDF 和配位数预测结果互相印证。为提高密度计算精度，可以采取在 DFT 中应用高精度杂化泛函、使用更多原子数的 DFT 模型、增加数据集数量等措施。

2.3.2 比热容

比热容是衡量熔盐储热能力的重要指标，优异的储热能力和传热性能对熔盐在 CSP 应用中尤为重要。在 NPT 系综中进行了 1 ns 的 DPMD 模拟，对不同温度下的焓值 (H) 数值平均，通过拟合 H - T 数据点计算焓值随温度的变化即可得到比热容，如图 7 所示。显然，NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐焓值从 773 K 线性增加到 1173 K。因此，进行线性拟合，得到焓与温度的线性关系，如式 (14) 所示，其中 $R^2 = 0.999$ 。

$$H = 2.153T - 23064.014 \quad (14)$$

表 1 为 DPMD 比热容预测值与实验值^[10,41]的对比结果。可以看出，DPMD 模拟得到的比热容与实验值吻合较好，介于两个实验值之间，最小误差仅为 2.0%。说明 DP 方法计算焓与比热容有很高的准确度。

表 1 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐比热容模拟值与实验值对比

研究方法	比热容/(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	误差
DPMD	1.066	-
Exp by Wei	1.045	2.0%
Exp by Song	1.190	-10.4%

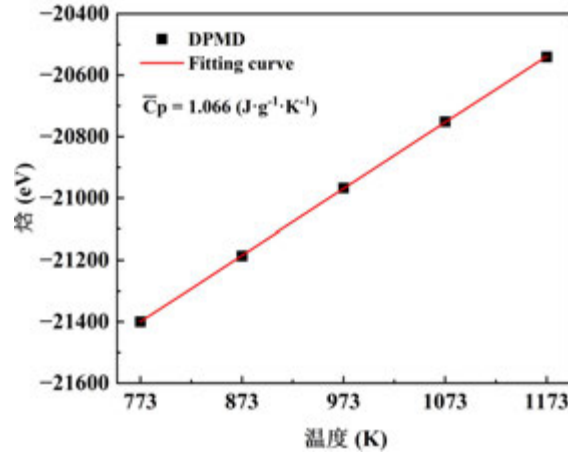


图 7 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐焓随温度变化

2.3.3 热导率

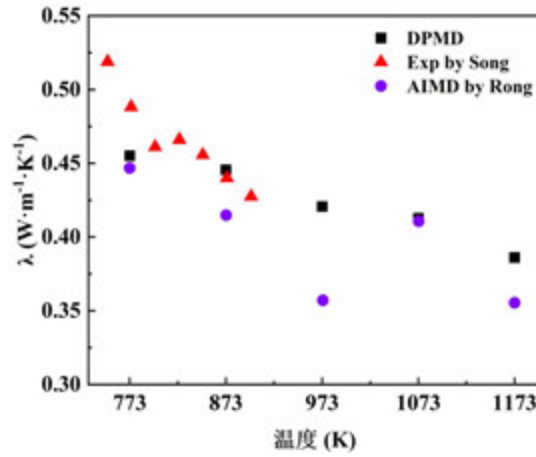


图 8 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐热导率随温度的变化

图 8 为 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 熔盐热导率随温度的变化。可知，DPMD 预测的热导率随温度升高有下降趋势，与实验^[10]测量及 AIMD^[17]模拟趋势相同。DPMD 由于原子数远多于 AIMD，且利用 RNEMD 方法制造稳定温度梯度并结合傅里叶定律，比 Green-Kubo 公式和 AIMD 公式近似推导热导率有着更高的精度^[43]，其最小误差仅为 1.26%。热导率随温度的变化规律符合碱金属氯化物盐热导率随温度呈负相关的规律。当温度升高时，由于结构的变化和声子散射增强，热导率会降低。

3 结 论

在 773-1073 K 温度范围内，本文利用深度势分子动力学对 NaCl-MgCl₂-CaCl₂ 三元氯化物熔盐的局部结构和热物理性质进行了预测。结果发现，Cl⁻与阳离子的结合能力为 Mg²⁺ > Ca²⁺ > Na⁺，Cl⁻在 Mg²⁺和 Ca²⁺第一配位层中的排列比在 Na⁺配位层中的排列更紧密，为扭曲的八面体结构。Na-Cl、Mg-Cl 和 Ca-Cl 配位数均随温度升高存在减小趋势，结构逐渐松散无序。DPMD 计算得到的密度随温度升高而线性降低，与实验值误差为

4.1%。DPMD 模拟得到的比热容与实验值吻合较好，介于两个实验值之间，最小误差仅为 2.0%。由于结构松散和声子散射增强，熔体热导率随温度升高而降低。DPMD 模拟突破了 AIMD 模拟尺寸和原子数量的限制，因此可以更加准确地预测熔盐的微结构和热物理性质。

参考文献

- [1] Liu M, Steven Tay N H, Bell S, et al. Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 53: 1411-1432.
- [2] Rabaia M K H, Abdelkareem M A, Sayed E T, et al. Environmental impacts of solar energy systems: A review[J]. Science of The Total Environment, 2021, 754: 141989.
- [3] Palacios A, Barreneche C, Navarro M E, et al. Thermal energy storage technologies for concentrated solar power – A review from a materials perspective[J]. Renewable Energy, 2020, 156: 1244-1265.
- [4] Roper R, Harkema M, Sabharwall P, et al. Molten salt for advanced energy applications: A review[J]. Annals of Nuclear Energy, 2022, 169: 108924.
- [5] Mehos M, Turchi C, Vidal J, et al. Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap: NREL/TP--5500-67464 [R]. National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), 2017.
- [6] Kearney D, Herrmann U, Nava P, et al. Assessment of a Molten Salt Heat Transfer Fluid in a Parabolic Trough Solar Field[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2003, 125(2): 170-176.
- [7] Herrmann U, Kelly B, Price H. Two-tank molten salt storage for parabolic trough solar power plants[J]. Energy, 2004, 29(5-6): 883-893.
- [8] He Y L, Qiu Y, Wang K, et al. Perspective of concentrating solar power[J]. Energy, 2020, 198: 117373.
- [9] Tian H, Wang W, Ding J, et al. Thermal performance and economic evaluation of NaCl-CaCl₂ eutectic salt for high-temperature thermal energy storage[J]. Energy, 2021, 227: 120412.
- [10] Wei X, Song M, Wang W, et al. Design and thermal properties of a novel ternary chloride eutectics for high-temperature solar energy storage[J]. Applied Energy, 2015, 156: 306-310.
- [11] Du L, Ding J, Tian H, et al. Thermal properties and thermal stability of the ternary eutectic salt NaCl-CaCl₂-MgCl₂ used in high-temperature thermal energy storage process[J]. Applied Energy, 2017, 204: 1225-1230.
- [12] Galamba N, Costa Cabral B J. First principles molecular dynamics of molten NaCl[J]. The Journal of Chemical Physics, 2007, 126(12): 124502.
- [13] Liang W, Wu J, Ni H, et al. First-principles molecular dynamics simulations on the local structure and thermo-kinetic properties of molten magnesium chloride[J]. Journal of

Molecular Liquids, 2020, 298: 112063.

- [14] Bu M, Liang W, Lu G, et al. Static and dynamic ionic structure of molten CaCl_2 via first-principles molecular dynamics simulations[J]. Ionics, 2021, 27(2): 771-779.
- [15] Xu T, Li X, Guo L, et al. Powerful predictability of FPMD simulations for the phase transition behavior of NaCl-MgCl_2 eutectic salt[J]. Solar Energy, 2020, 209: 568-575.
- [16] Rong Z, Pan G, Lu J, et al. Ab-initio molecular dynamics study on thermal property of NaCl-CaCl_2 molten salt for high-temperature heat transfer and storage[J]. Renewable Energy, 2021, 163: 579-588.
- [17] Rong Z, Ding J, Wang W, et al. Ab-initio molecular dynamics calculation on microstructures and thermophysical properties of $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-MgCl}_2$ for concentrating solar power[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2020, 216: 110696.
- [18] Deringer V L, Caro M A, Csányi G. Machine Learning Interatomic Potentials as Emerging Tools for Materials Science[J]. Advanced Materials, 2019, 31(46): 1902765.
- [19] Liang W, Lu G, Yu J. Machine-Learning-Driven Simulations on Microstructure and Thermophysical Properties of $\text{MgCl}_2\text{-KCl}$ Eutectic[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(3): 4034-4042.
- [20] Bender A. Evaluation guidelines for machine learning tools in the chemical sciences[J]. Nature Reviews Chemistry, 2022, 6(6): 428-442.
- [21] Behler J, Parrinello M. Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces[J]. Physical Review Letters, 2007, 98(14): 146401.
- [22] Bartók A P, Payne M C, Kondor R, et al. Gaussian Approximation Potentials: The Accuracy of Quantum Mechanics, without the Electrons[J]. Physical Review Letters, 2010, 104(13): 136403.
- [23] Trott C R, Hammond S D, Thompson A P. SNAP: Strong Scaling High Fidelity Molecular Dynamics Simulations on Leadership-Class Computing Platforms[M]//Kunkel J M, Ludwig T, Meuer H W. Supercomputing: Vol. 8488. Cham: Springer International Publishing, 2014: 19-34.
- [24] Zhang L, Han J, Wang H, et al. Deep Potential Molecular Dynamics: A Scalable Model with the Accuracy of Quantum Mechanics[J]. Physical Review Letters, 2018, 120(14): 143001.
- [25] Zhang L, Han J, Wang H, et al. End-to-end Symmetry Preserving Inter-atomic Potential Energy Model for Finite and Extended Systems[A]. arXiv, 2018.
- [26] Liang W, Lu G, Yu J. Molecular Dynamics Simulations of Molten Magnesium Chloride Using Machine-Learning-Based Deep Potential[J]. Advanced Theory and Simulations, 2020, 3(12): 2000180.
- [27] Liang W, Lu G, Yu J. Theoretical prediction on the local structure and transport properties of molten alkali chlorides by deep potentials[J]. Journal of Materials Science &

Technology, 2021, 75: 78-85.

- [28] Xu T, Li X, Wang Y, et al. Development of Deep Potentials of Molten $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ and MgCl_2KCl Salts Driven by Machine Learning[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023: acsami.2c19272.
- [29] Kresse G, Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Computational Materials Science, 1996, 6(1): 15-50.
- [30] Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Physical Review B, 1996, 54(16): 11169-11186.
- [31] Blöchl P E. Projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1994, 50(24): 17953-17979.
- [32] Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Physical Review B, 1999, 59(3): 1758-1775.
- [33] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.
- [34] Caldeweyher E, Bannwarth C, Grimme S. Extension of the D3 dispersion coefficient model[J]. The Journal of Chemical Physics, 2017, 147(3): 034112.
- [35] Caldeweyher E, Ehlert S, Hansen A, et al. A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction[J]. The Journal of Chemical Physics, 2019, 150(15): 154122.
- [36] Caldeweyher E, Mewes J M, Ehlert S, et al. Extension and evaluation of the D4 London-dispersion model for periodic systems[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22(16): 8499-8512.
- [37] Wang H, Zhang L, Han J, et al. DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics[J]. Computer Physics Communications, 2018, 228: 178-184.
- [38] LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales[J]. Computer Physics Communications, 2022, 271: 108171 .
- [39] 田禾青, 寇朝阳, 周俊杰, 等. LiCl-KCl 熔盐纳米流体结构和热物性的分子动力学模拟[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(03): 654-660.
- [40] Bu M, Liang W, Lu G. Molecular dynamics simulations on $\text{AlCl}_3\text{-LiCl}$ molten salt with deep learning potential[J]. Computational Materials Science, 2022, 210: 111494.
- [41] 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.
- [42] Janz G J, Allen C B, Bansal N P, et al. Physical properties data compilations relevant to energy storage. II. Molten salts: data on single and multi-component salt systems: NSRDS-NBS-61(Pt.2)[R]. Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, NY (USA). Cogswell Lab., 1979.

- [43] Liang W, Lu G, Yu J. Machine Learning Accelerates Molten Salt Simulations: Thermal Conductivity of $\text{MgCl}_2\text{-NaCl}$ Eutectic[J]. Advanced Theory and Simulations, 2022, 5(8): 2200206.