

碳烟纳米颗粒形成路径的反应分子动力学(ReaxFF MD)模拟

韩嵩 shan@ipe.ac.cn

中国科学院过程工程研究所 - 介尺度研究部

研究背景

碳烟形成的详细化学反应路径仍不清楚

- 碳烟的产生影响燃料燃烧效率，是大气污染物的主要成分
- 了解碳烟形成机理对提高燃烧性能和控制环境污染很有帮助
- 碳烟形成过程分为多个阶段：燃料热分解 --> 多环芳烃前驱体 --> 颗粒初始成核 --> 表面生长 --> 石墨化，分子结构和反应细节极其复杂
- 常规实验和计算手段难以得到碳烟形成过程的详细反应路径

ReaxFF MD模拟方法的优势

- 基于键级(Bond Order)大小判断成键断键，进而表示化学反应
- 反应势驱动，无需预先设定体系中所有可能的反应路径
- 体系规模较大(>1000 原子)，足以描述碳烟纳米颗粒的分子结构

课题组研发的大规模ReaxFF MD模拟工具优势

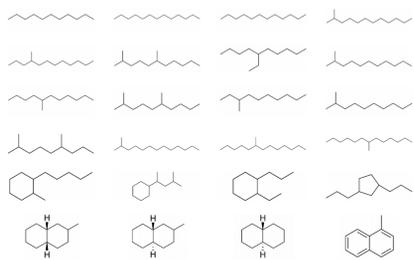
GMD-Reax

- ◆ 国际首个GPU加速的ReaxFF MD模拟程序
- ◆ 单GPU相对8核CPU达到约一个数量级的加速比，显著提升了ReaxFF MD模拟的计算性能和模型规模
- ◆ 已应用于>20,000 个原子复杂煤体系的快速热解模拟

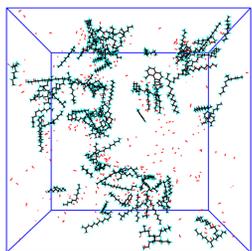
VARxMD

- ◆ 国际首个ReaxFF MD模拟结果化学反应自动分析与可视化工具
- ◆ 基于ReaxFF MD模拟轨迹文件，实现了反应路径自动生成
- ◆ 分子结构、反应位点的二维和三维可视化与检索功能
- ◆ 已用于复杂煤体系的热解反应分析

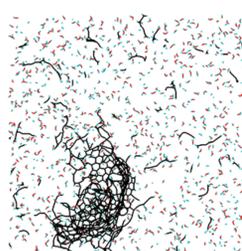
模拟方法



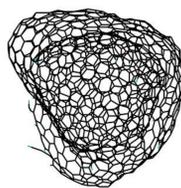
24组分
RP-1燃料
分子模型
构建



GMD-Reax
ReaxFF MD
模拟



纳米颗粒
继续演化



VARxMD
反应分析

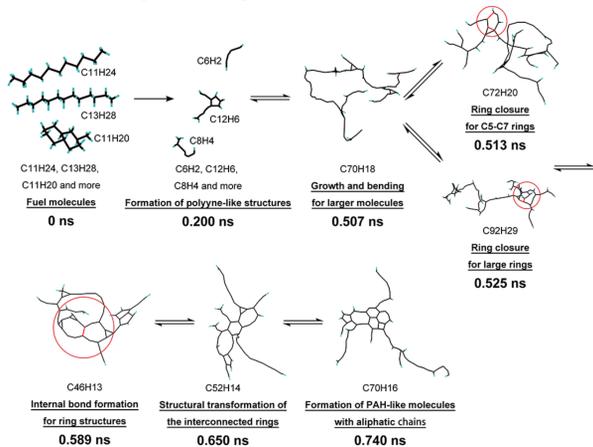
碳烟纳米
颗粒生成
的
化学反应
路径

模拟结果

碳烟纳米颗粒的形成和演化可分为三个阶段

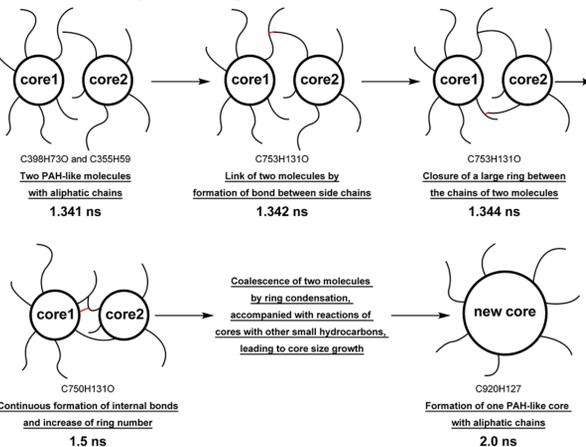
模拟条件：3000 K，密度0.1 g/cm³，化学计量比PHI=5，模拟共10 ns（对应机时43.6天）
考虑到ReaxFF MD的计算代价，高温高压模拟能帮助观察纳米颗粒的形成过程

第一阶段(0-1 ns)：环结构的形成和增长



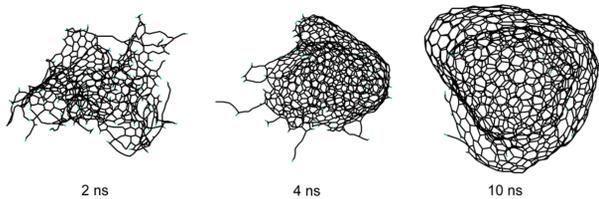
- 多环芳烃状分子结构形成的反应过程举例
- 形成长链分子 --> 闭环得到五六七元环/更大环
- 大环继续缩环 --> 环数增长

第二阶段(1-2 ns)：纳米颗粒的成核



- 碳烟纳米颗粒成核的反应过程示意图
- 两个多环芳烃状分子 --> 两分子侧链成键 --> 再成键得到大环 --> 不断缩环，使两个核合并

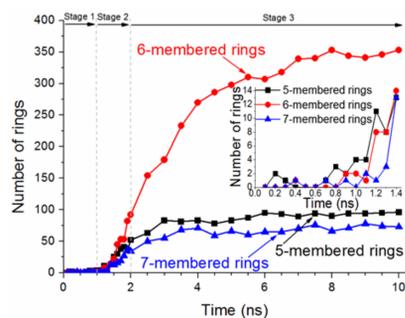
第三阶段(2-10 ns)：纳米颗粒的石墨化



石墨化过程颗粒分子结构的演化

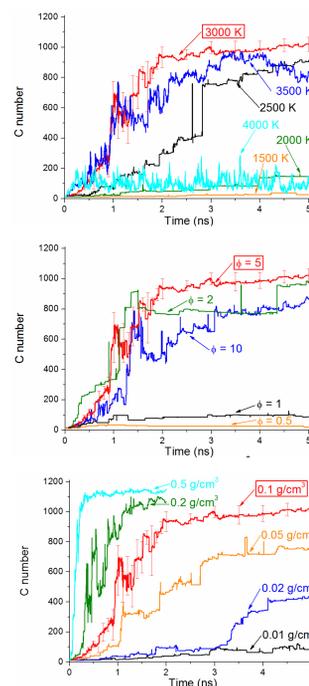
- 2 ns：形貌不太规则，多环芳烃结构多方向分布
- 4 ns：侧链更少，形貌更规则，三层洋葱壳状
- 10 ns：极少侧链，形貌相当规则，球状纳米颗粒

碳烟颗粒环结构演化



最大分子(碳烟纳米颗粒代表物)的五六七元环数目

燃烧条件对颗粒形成的影响



不同模拟温度(1500-4000 K)、化学计量比(0.5-10)、体系密度(0.01-0.5 g/cm³)对模拟体系中的最大分子(纳米颗粒代表物)的碳原子数的影响

研究结论

1. 基于分子结构演化可划分碳烟纳米颗粒形成的主要阶段：环结构形成和增长、颗粒成核、石墨化
2. 本模拟首次揭示了长链脂肪烃和多环芳烃状分子合并成碳烟纳米颗粒成核中的化学作用
3. 结合GPU加速计算和反应机理自动分析平台，ReaxFF MD模拟有助于观察碳烟形成的全景式反应路径

参考文献：S. Han, X. Li*, F. Nie, M. Zheng, X. Liu, L. Guo, Energy Fuels, 2017, 31, 8434-8444

致谢：本工作得到国家自然科学基金(91641102, 21373227 and 91434105)和多相复杂系统国家重点实验室自由探索项目基金(COM2015A004)资助