

改性天然石墨/熔盐复合材料的制备及性能分析

段春婷^{1,2} 刘均庆¹ 徐文强^{1*} 郑冬芳¹ 王秋实¹ 梁朋¹ 宋怀河^{2*}

(1.北京低碳清洁能源研究所,北京 102211;2.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘要 熔盐是太阳能热电系统中常用的传热和储热介质,为了提高熔盐的热导率,以改性天然石墨为导热填料,与硝酸熔盐(NaNO_3 -7%- NaNO_2 -40%- KNO_3 -53%)制备了熔盐复合材料,采用扫描电镜、差式扫描量热仪(DSC)、激光导热系数测量仪和红外热像仪等手段对复合材料进行表征。未改性的天然石墨与熔盐界面相容性差,在液态熔盐中易分层。改性处理改善了天然石墨与熔盐的界面相容性,改性石墨在液态熔盐中分散性好,经过多次固-液相变后依然可以稳定分散。DSC循环测试表明改性天然石墨/熔盐复合材料有很好的稳定性,熔化热、熔点和比热容都有所降低。改性天然石墨添加量为25%,可将熔盐导热系数由 $0.76\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 提高至 $11.26\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。结果表明改性天然石墨可以有效提高熔盐的热导率,进而提高传热和储热效率。但是添加改性石墨会降低比热容,因此应用时需要导热系数和比热容进行合理的优化选择。

关键词 太阳能,熔盐,复合材料,热传导

Preparation and characterization of modified natural graphite/molten salt composite

Duan Chunting^{1,2} Liu Junqing¹ Xu Wenqiang¹ Zheng Dongfang¹ Wang Qiushi¹
Liang Peng¹ Song Huaihe²

(1.National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy,Beijing 102211;2.College of Material Science and Engineering,Beijing University of Chemical Technology,Beijing 100029)

Abstract Molten salt is an ideal medium for heat transfer and storage in solar thermal power generation industry.In order to increase thermal conductivity of molten salt,modified natural graphite was used as a thermal conductive filler to prepare molten salt (NaNO_3 -7%- NaNO_2 -40%- KNO_3 -53%) composite. The modified natural graphite-molten salt composite was characterized by SEM, DSC, laser thermal conducting instrument and thermal infrared imager.Surface modification improved the interfacial compatibility of natural graphite and molten salt.Modified natural graphite dispersed better in molten salt than natural graphite.The composite had good thermal stability,but the melting enthalpy,melting point and specific heat capacity were lower than original salt.Adding 25g modified natural graphite to 100g molten salt,the thermal conductivity was increased from $0.76\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ to $11.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.The results indicated that modified natural graphite can effectively improve the thermal conductivity of molten salt.This method can improve heat transfer and heat storage efficiency in solar thermal power generation industry.The specific heat capacity of molten salt composite was reduced caused by the additive,so it was necessary to choose the optimized dosage in practical applications.

Key words solar energy,molten salt,composite,heat conduction

随着能源需求的增长以及环境压力的增大,太阳能作为一种清洁的可再生能源,在能源战略发展中占有越来越重要的地位^[1-3]。太阳能光热发电具有光电转化率高、连续发电、调峰发电和碳排放量低的优点,成为近年来新能源领域开发应用的热点^[4]。目前,太阳能热电站的传热和蓄热介质有蒸汽、导热油、熔融盐等。熔盐自上世纪80年代开始就在

太阳能热电系统中作为传热蓄热介质,目前国际上已经有多座采用熔盐作为传热蓄热介质的太阳能热电站^[5-8]。

熔融盐通常指无机盐的熔融体,由于其具有温域宽、沸点高、高温下蒸汽压低、热容量大和黏度低等优势,成为极具应用价值的传热和储热介质,在太阳能热电、余热回收和太阳能制氢等领域有广泛应

作者简介:段春婷(1987-),女,博士,主要研究方向为炭材料、储能材料和导热材料。

联系人:徐文强,高级工程师。

宋怀河,教授,主要研究方向为沥青、炭材料。

用。硝酸盐由于其优异的热物性在传热蓄热应用中较为常见^[7]。二元熔盐(NaNO_3 -40%- KNO_3 60%)和三元熔盐 HTS (NaNO_3 -7%- NaNO_2 -40%- KNO_3 -53%)被作为传热蓄热一体的介质在国外的太阳能发电站广泛使用。

传统的熔盐普遍存在导热系数低的问题,会造成换热效率低,低温冻结后再启动时间长。提高传热介质的导热系数,不仅可以缩短低温冻结启动时间,可以使单位面积所需换热管数目减少^[8],易于实现紧凑换热器的设计,节约换热器成本。为了克服硝酸盐作为传热蓄热介质时导热系数相对较低的问题,有研究向熔盐体系中添加功能化碳纳米管、功能化石墨烯、纳米氮化铝等导热物质^[9-14],这类纳米物质往往制备工艺复杂、成本较高。本研究以 HTS 熔盐为基体,改性天然石墨为导热填料,制备了不同比例的熔盐复合材料,采用扫描电子显微镜、差式扫描量热仪、激光导热系数测量仪和红外热像仪等手段研究了复合材料的形貌、相变熔、比热容、导热系数和升温速度等性能。

1 实验部分

1.1 材料

硝酸钠、硝酸钾、亚硝酸钠、硝酸,国药上海试剂公司,硝酸钠、硝酸钾和亚硝酸钠在 120℃ 烘箱中干燥 2h;天然石墨(NG),青岛百兴石墨有限公司,过 100 目筛。

1.2 实验方法

改性天然石墨(mNG)的制备:将天然石墨加入硝酸中,高温反应 5~10h。反应结束后冷却,过滤,用去离子水洗至中性,采用 0.1mol/L NaOH 溶液冲洗,其后再用去离子水洗至中性,转移至烘箱中烘干。

熔盐的配制:按照质量比 7:40:53 称量 NaNO_3 、 NaNO_2 和 KNO_3 ,混合均匀后加热至 200℃,熔融至均一液体后,冷却至室温,得到熔盐样品,放入干燥器中保存。

熔盐复合材料的制备:分别按照质量分数 5%、10%、15%、20%和 25%称量改性天然石墨与熔盐。将熔盐加热至 200℃,熔融至均一液体后,加入称量好的改性天然石墨,搅拌形成均一混合物,冷却至室温,得到不同配比的改性天然石墨/熔盐复合材料(mNG-HTS),依次标记为 mNG-HTS-5、mNG-HTS-10、mNG-HTS-15、mNG-HTS-20 和 mNG-HTS-25。

1.3 测试与表征

采用台式扫描电镜(SEM,Phenom Pro 型)观察材料形貌;采用扫描电镜(SEM,Nova Nano SEM450 型,美国 FEI 公司)的 EDS 能谱和 X 射线光电电子能谱仪(XPS,ThermoScientific ESCAL-AB250Xi 型)检测改性石墨表面氧元素的含量;采用差式扫描量热仪(DSC,Q2000 型,美国 TA Instruments 公司)分析熔盐及复合材料的熔点、相变潜热,比热容采用 DSC 三步法,在相同的升温速率分别测试空白基线、蓝宝石标样和样品;采用红外热像仪(T600 型,美国 FLIR 公司)跟踪熔盐和复合材料在相同热源下的升温情况;采用激光导热系数测量仪(LFA467 型,德国耐驰公司)测试熔盐及复合材料的热扩散系数,样品加工成 10mm×10mm×2mm 的尺寸,上下表面喷石墨涂层后测量。材料的热导率按式 1 计算:

$$\lambda = \alpha C_p \rho \quad (1)$$

式中, λ 为热导率, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,又称导热系数; α 为热扩散系数, mm^2/s ; C_p 为材料的比热容, $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$; ρ 为材料的密度, g/cm^3 。

2 结果与讨论

太阳能光热发电系统中熔盐传热蓄热的流程图见图 1。由图可知,熔盐作为高温热载体起着传热和蓄热的双重作用。吸热阶段,太阳能转化为热能进入吸热器,冷熔盐罐内的熔盐经熔盐泵输送到吸热器内升温,然后进入热熔盐罐实现蓄热。高温熔盐从热熔盐罐输送到发电系统中的蒸汽发生器,产生高温蒸汽进行发电。放热后的熔盐流回冷熔盐罐,实现循环利用。提高熔盐的导热系数可以在吸热放热的过程中具有更快速、更良好的传热效果,对换热器的设计、电站参数的提高都有极大的帮助。

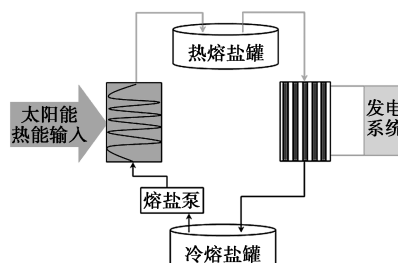


图 1 太阳能光热发电系统流程图

2.1 天然石墨改性处理对熔盐分散性的影响

导热添加剂在熔盐中能否稳定分散是影响导热系数的关键因素。熔盐是由阴阳离子组成的液体。石墨是由 sp^2 杂化的碳六元环组成的片层固体,为

非极性物质。熔盐熔融情况、天然石墨在熔盐中的分散情况和改性天然石墨在熔盐中的分散情况见图 2。由图可知,由于二者界面相容性较差,未改性的天然石墨在液体熔盐中的分散性较差,通过机械搅拌将天然石墨与液体熔盐混合均匀后,停止搅拌 3min,天然石墨和熔盐出现明显分层。石墨分散差的情况下熔盐的热导率不能得到有效改善,因此当冷熔盐罐遭遇低温发生熔盐冻结时,不能有效缩短解冻时间。另外,石墨聚集容易导致局部温度过热,引入安全隐患。经过硝酸热处理后,改性石墨可以在熔盐中稳定分散,经过多次固-液相变循环、静置 72h 均可以保持均匀分散不分层。

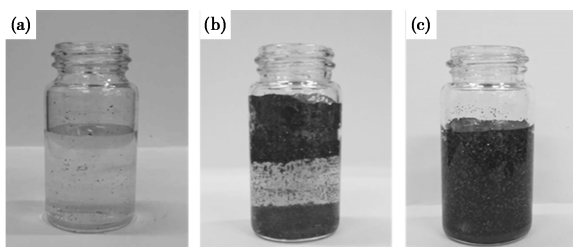


图 2 熔盐熔融情况(a)、天然石墨在熔盐中的分散情况(b)和改性天然石墨在熔盐中的分散情况(c)图

改性前后天然石墨的 SEM 和 EDS 能谱图见图 3。由图可知,天然石墨表面带有极少量的含氧基团,由于氧含量太低(约为 0.4%,wt,质量分数,下同),不能有效缓解石墨和熔盐的界面相容性问题,因此石墨和熔盐的界面结合力较差。还可以看到石墨与熔盐之间有较多缝隙。硝酸处理后,石墨表面的含氧量提高至 2.5%。为了进一步验证天然石墨改性前后表面氧元素发生了变化,采用 XPS 对改性前后的石墨表面进行了元素含量分析,结果表明改性前表面氧含量约为 0.6%,改性后表面氧含量约

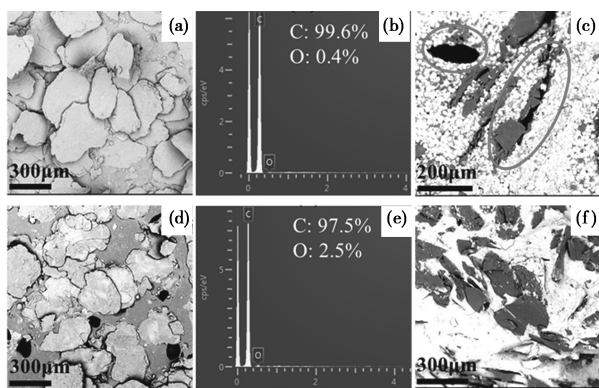


图 3 改性前后天然石墨的 SEM 图和 EDS 能谱图
[(a)天然石墨的表面 SEM 图;(b)天然石墨的 EDS 能谱图;
(c)天然石墨在熔盐中的 SEM 图;(d)改性石墨的表面 SEM 图;
(e)改性石墨的 EDS 能谱图;(f)改性石墨在熔盐中的 SEM 图]

为 2.1%。虽然这两种分析方法不能精确地对表面氧元素含量进行确定,但是测试结果均表明改性后石墨表面增加了氧元素。改性前天然石墨与熔盐的界面结合较差,复合材料内部容易产生孔洞缺陷,石墨与熔盐之间有缝隙。表面含氧基团的引入能够提高石墨表面的极性,改善石墨与熔盐的相容性。从图中还可以看出,改性后石墨在熔盐中分散均匀,石墨表面与熔盐之间缝隙极少,复合材料内部无孔洞缺陷。

2.2 mNG-HTS 的导热性能分析

导热系数是衡量材料导热性能最直接的指标。NG-HTS-5、mNG-HTS-10、mNG-HTS-15、mNG-HTS-20 和 mNG-HTS-25 在不同温度下的导热系数变化趋势见图 4。由图可知,HTS 熔盐在 25℃ 下的导热系数只有 0.76W/(m·K),而 NG-HTS-5 的导热系数可提高至 2.52W/(m·K),增大了约 2.3 倍。因此,导热系数随着改性石墨添加量的增加而增大,mNG-HTS-25 的导热系数增大到 11.26 W/(m·K),比 HTS 增大了约 12 倍。对于 5%~20% 的添加比例,mNG-HTS 的导热系数呈现类似线型的提升。与 mNG-HTS-20 相比,mNG-HTS-25 的导热系数则呈现出跳跃式增长,其原因可能是导热填料到达一定的添加量时,填料之间的间隔足够小,能够在 mNG-HTS 中形成有效的导热通路,从而使导热系数出现突升。

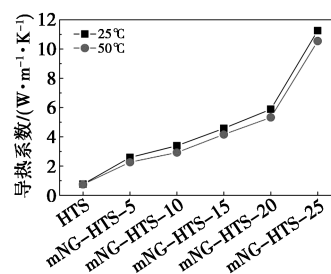


图 4 mNG-HTS-5、mNG-HTS-10、mNG-HTS-15、mNG-HTS-20 和 mNG-HTS-25 在不同温度下的导热系数变化趋势图

导热系数的提升意味着复合材料换热性能的增强。将尺寸相同的 HTS 熔盐和 mNG-HTS-10 块体竖直放在 100℃ 的热台上,仅底部接触热台。在初始温度落后 1℃ 的情况下,mNG-HTS-10 的温度在 10min 后比熔盐高出 11℃,较高的导热系数赋予了 mNG-HTS-10 较快的升温速度。当图 1 中的熔盐回路由于天气、设备等原因出现低温冻结时,高导热系数可以使熔盐解冻时间缩短,从而缩短系统的启动时间。传热介质导热系数提高还可以使单位面

积所需换热管数目减少,易于实现紧凑换热器的设计,降低工程建设成本。

2.3 改性石墨对熔盐比热容、相变焓的影响

HTS 熔盐在太阳能热电系统中是通过显热进行传热储热的。比热容是直接衡量传热储热介质吸热放热水平的重要指标。较高的比热容说明储热材料具有较高的能量密度,可以在同等体积下储存更多的热量,释放更多的热量。石墨类物质在室温的比热容介于 $0.7 \sim 0.8 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ 之间,HTS 熔盐在室温的比热容为 $1.17 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ 。将低比热容物质添加进熔盐,会有降低复合材料比热容的风险。mNG-HTS-25 在 25°C 时的比热容从 $1.17 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ 下降至 $1.09 \text{ J}/(\text{g} \cdot \text{K})$,降低了 6.8% , 50°C 下则降低了 5.8% 。虽然加入改性天然石墨能有效提升复合材料的导热系数,但是会不同程度的降低比热容。因此,在实际应用时要根据导热系数和比热容的需求进行合理的优化选择,例如 mNG-HTS-5 可以获得 $>2.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 的导热系数,比热容的降低幅度 $<2\%$ 。

由于改性石墨没有熔化过程,即熔化热为 0,所以复合材料的熔化热随着改性石墨添加量的增加而逐渐降低,结果见图 5。由图可知,熔化热相比于 HTS 熔盐, mNG-HTS-5、mNG-HTS-10、mNG-HTS-15、mNG-HTS-20 和 mNG-HTS-25 的熔化热降低范围在 $4.3\% \sim 11.2\%$ 之间。较低的熔化热说明单位质量的熔盐由固相转化为液相吸收的热量减

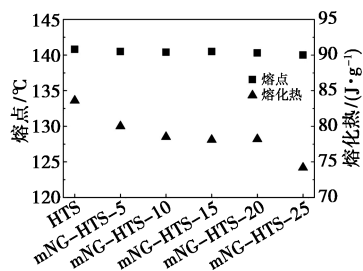


图 5 HTS、mNG-HTS-5、mNG-HTS-10、mNG-HTS-15、mNG-HTS-20 和 mNG-HTS-25 的热性能变化趋势图

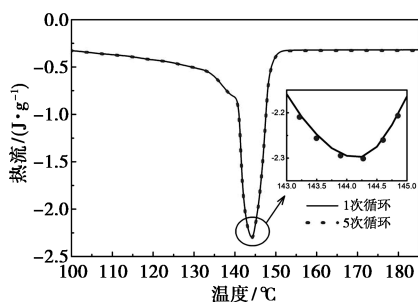


图 6 mNG-HTS-5 的 DSC 曲线图

小了,一旦熔盐冻结,较低的熔化热有助于实现快速熔融解冻。复合材料的熔点略有降低,但是变化幅度非常小,对传热储热系统的影响较小。对 mNG-HTS-5 进行 5 次升温-降温循环,结果见图 6,由图可知,循环 1 次和循环 5 次的 DSC 熔化曲线互相重叠,说明复合材料具有很好的热稳定性。

3 结论

为了提高熔盐的导热系数,以改性天然石墨为导热添加剂,制备了改性天然石墨-熔盐复合材料。与未改性石墨相比,改性处理增强了石墨与熔盐的界面相容性,改性天然石墨在熔盐中可以稳定分散。改性天然石墨添加量为 25% ,将熔盐导热系数由 $0.76 \text{ W}/\text{mK}$ 提高至 $11.26 \text{ W}/\text{mK}$,较高的导热系数有利于提高太阳能热电系统和熔盐储热系统的传热储热效率。改性石墨的加入能有效地提升复合材料的导热能力,但是会降低比热容,因此在实际应用时需要对导热系数和比热容进行合理的优化选择。

参考文献

- [1] 左远志,丁静,杨晓西.蓄热技术在聚焦式太阳能热发电系统中的应用现状[J].化工进展,2006,25(9):995-1001.
- [2] 张淦源,关欣,王殿华,等.太阳能光伏光热利用的研究进展[J].化工进展,2012,31(增刊):323-327.
- [3] 吴娟,龙新峰.太阳能热化学储能研究进展[J].化工进展,2014,33(12):3238-3245.
- [4] 杜凤丽,原郭丰,常春,等.太阳能热发电技术产业发展现状与展望[J].储能科学与技术,2013,6(2):551-564.
- [5] 汪琦,俞红啸,张慧芬.太阳能光热发电中熔盐蓄热储能循环系统的设计开发[J].化工装备技术,2014,35(1):11-14.
- [6] 李树林,孙泽,黄龙,等.太阳能热电站储能硝酸熔盐研究进展[J].山东化工,2016,45(16):42-46.
- [7] 程进辉.传蓄热熔盐的热物性研究[D].上海:中国科学院大学,2014.
- [8] 葛志伟,叶锋,Mathieu Lasfargues,等.中高温储热材料的研究现状与展望[J].储能科学与技术,2012,1(2):89-102.
- [9] 吴迪.基于太阳能热发电系统的纳米颗粒提升熔盐储热特性的研究[D].北京:华北电力大学,2013.
- [10] 何玉荣,胡彦伟,程琨,等.纳米复合二元硝酸熔盐材料的制备方法:CN201510044605[P].2015-01-29.
- [11] 刘义林,黄国波,项军伟.一种功能化石墨烯复合熔盐:CN201510559383.0[P].2015-09-01.
- [12] 刘义林,项军伟.一种熔盐/功能化碳纳米管复合材料及其制备方法:CN201510652566.7[P].2015-10-11.
- [13] 郑叶芳.一种纳米氮化铝改性熔盐及其制备方法:CN201510652955.X[P].2015-10-11.
- [14] 刘义林,黄国波,项军伟.一种功能化石墨烯复合熔盐及其制备方法:CN201610076520.X[P].2016-01-31.

收稿日期:2017-07-07