

纳米材料改善硝酸熔盐传蓄热性能的研究进展

Research progress in improving heat transfer and heat storage performance of molten nitrate by nanomaterials

武延泽^{1,2,3}, 王 敏^{1,2}, 李锦丽^{1,2}, 赵有璟^{1,2}, 王怀有^{1,2}, 魏 明^{1,2}

(1 中国科学院青海盐湖研究所 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 西宁 810008; 2 青海省盐湖资源化学重点实验室, 西宁 810008; 3 中国科学院大学, 北京 100049)

WU Yan-ze^{1,2,3}, WANG Min^{1,2}, LI Jin-li^{1,2}, ZHAO You-jing^{1,2}, WANG Huai-you^{1,2}, WEI Ming^{1,2}

(1 Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China; 2 Key Laboratory of Salt Lake Resources Chemistry of Qinghai Province, Xining 810008, China; 3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

摘要: 聚光式太阳能热发电是解决能源和环境矛盾的理想途径, 传热蓄热技术是光热发电的重要环节, 在此需要解决的关键问题是传热蓄热介质。熔盐作为储蓄热介质具有明显优势。国内外运行的光热电站中大多使用二元硝酸熔盐 (Solar salt) 与三元硝酸熔盐 (Hitec), 但二者传蓄热性能均欠佳, 影响了太阳能的利用效率。纳米材料的独特空间结构, 使其具有优异的导热性能、良好的稳定性等, 将其作为添加剂引入到硝酸熔盐体系中, 有望改善材料的传热蓄热等热物性能, 进而提高太阳能光热利用的效率, 降低发电成本。本文综述了纳米金属粒子、纳米金属氧化物、纳米碳材料和其他无机纳米材料作为添加剂掺杂到硝酸熔盐体系中的相关研究, 论述了改性后熔盐热物性的变化并探讨了作用机理, 以期制备优异热性能的储能熔盐提供参考。未来的研究可重点关注热物性测试、传热机理、构效关系和工业化中试, 将具有优异的传蓄热性能的硝酸熔盐应用在太阳能光热发电领域, 在清洁能源开发利用方面发挥更重要的作用。

关键词: 太阳能; 传蓄热; 纳米材料; 熔盐; 热物性

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001380

中图分类号: O611.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)01-0010-09

Abstract: Concentrating solar power is the ideal way to solve the conflicts between energy and environment. Heat transfer and heat storage are the key links in solar thermal power generation, while molten salt is an excellent heat transfer and heat storage medium. Most of the solar thermal power stations operating at home and abroad use binary nitrates (solar salt) and ternary nitrates (Hitec). However, their low heat transfer and heat storage performance will affect the efficiency of solar energy utilization. The unique spatial structure of nanomaterials enables it to have excellent thermal conductivity and good stability. Introducing nanomaterials as additives into the nitrate molten salt system is expected to improve the thermal properties of the material such as heat transfer and heat storage, thereby improving the efficiency of solar thermal utilization and reducing the cost of power generation. In this paper, the related studies of nano metal particles, nano metal oxides, carbon nanomaterials, and other inorganic nanomaterials as doping additives in nitrate molten salt systems were reviewed. The changes in the thermal properties of molten salts after modification were discussed and the mechanism of action was explored, which can provide references for preparation of

energy storage molten salt with excellent thermal properties. In the future research, the measurement of thermophysical properties, mechanism of heat transfer, quantitative structure-activity relationship and industrial pilot will be focused on, so that nitrate molten salt with excellent heat transfer and heat storage performance can be applied in the field of solar thermal power generation, which will play a more important role in the development and utilization of clean energy.

Key words: solar energy; heat transfer and heat storage; nanomaterial; molten salt; thermophysical property

当今传统能源日益消耗,生态环境破坏严重,是人类生存与发展所面临的重大挑战。因此清洁能源的开发研究,成为全球能源发展的重点与趋势所向。太阳能热发电技术是指将太阳能聚集后,通过蓄热介质转化为热能,再将热能传送到发电系统进行发电,是一种绿色清洁的可再生能源发电技术,是未来解决能源问题最理想的途径之一^[1-2]。传热蓄热技术是光热发电的重要环节,在此需要解决的关键问题是传热蓄热介质。常见的传蓄热介质有水、水蒸气、导热油、液态金属等,但这些介质上限温度低、压力高、使用寿命短、价格昂贵,而熔盐作为传蓄热介质具有明显的优势,其使用温度范围宽、蒸汽压低、腐蚀性低、成本低^[3]。2015 年国家能源局 355 号文件规定申报的太阳能热发电示范工程必须采用熔盐作为蓄热介质。近年来利用熔盐进行光热发电取得较大进展, Solar salt (60% NaNO₃ + 40% KNO₃) 与 Hitec (53% KNO₃ + 40% NaNO₂ + 7% NaNO₃) 是当前光热电站中最普及的两种熔盐介质^[4-5],然而二者的导热性能较低,影响了太阳能的利用效率。因此,构建高导热性能的熔盐体系,提高光热发电的利用率,具有深远的意义与实用价值。

截至目前,组成熔盐的阳离子有 80 多种、阴离子有 30 多种,理论上存在 2400 多种的熔盐。碳酸盐^[6-7]易分解、黏度大,氯化盐^[8-9]和氟化盐^[10-11]腐蚀性强,硫酸盐^[12]熔点高,而硝酸熔盐^[13-17]具有价格低廉、黏度低、饱和蒸汽压低、腐蚀性弱、比热大、应用温度范围合理等优点,使其广泛应用于太阳能光热发电领域,然而其传热蓄热性能较差,一定程度上限制了对太阳能的利用效率,有待进一步改善。

自 1995 年纳米流体强化传热的技术^[18]被提出以后,国内外开展了众多相关研究。与传统材料相比,纳米材料具有常规宏观材料所不具备的纳米效应,如:表面效应、量子尺寸效应、量子隧道效应等^[19-20]。所以在传蓄热流体中添加纳米粒子,有望增强其传热蓄热性能。将纳米粒子引入熔盐体系,尤其是硝酸熔盐体系中,亦可改善其传热蓄热性能。作为硝酸熔盐添加剂的纳米材料大致可分为以下 4 类:纳米金属粒子、纳米金属氧化物、碳纳米材料和

其他无机纳米材料。本文综述了纳米材料改性硝酸熔盐的相关研究,论述了材料的合成方法及纳米材料对熔盐热物性的影响,以期对制备优异热性能的储能熔盐提供参考。

1 合成方法

1.1 高温混熔法

当掺杂少剂量的纳米粒子时,适合用高温混熔法^[21-23]进行制备。采用一步法直接将特定比例的无机盐和纳米粒子混合,置于马弗炉中使无机盐熔融,并在高温下持续恒温一段时间,再冷却、研磨粉碎,得到最终样品并用于分析。或者采用两步法先将无机盐加热到熔融态,形成均相熔盐,再将纳米粒子加入熔盐中,在高温下持续恒温一定时间,再冷却、研磨粉碎,得到最终样品并用于分析。若遇到团聚效应显著的纳米粒子,需在熔融恒温时使用搅拌装置进行分散。

该方法无需引入去离子水,制备过程相对简单,更适用于工程化大规模应用。缺点是不适用于所有纳米粒子,掺杂量不可过大,需要纳米粒子与熔盐之间有良好的相容性,并且需要高温设备,成本较高。

1.2 超声分散法

当掺杂大剂量的纳米粒子时,适合用超声分散法^[24-26]进行制备。首先按特定比例配备无机盐和纳米粒子的混合物,然后将去离子水加入盛有混合物的烧杯中,搅拌均匀。接着将溶液在超声震荡仪里超声处理一定时间,使团聚的纳米粒子良好分散。最后,在加热板上加热溶液一定时间,蒸发去离子水,用研钵将所得固体粉碎并用于分析。

该方法可引入大剂量的纳米粒子,适用于几乎所有纳米流体的制备。缺点是制备过程繁杂,需要引入大量的去离子水并蒸干,不适用于工程化大规模应用。

2 纳米金属及其氧化物

纳米金属粒子是指颗粒尺寸在 1~100 nm 之间

的金属材料,与其他纳米材料类似,具有独特的热学性能、电学性能、表面效应、小尺寸效应等,使其具有常规金属材料所不具备的优异的物化性质^[27-30]。而纳米金属氧化物制备技术日益成熟,易于对其进行不同结构

的调控,并且原料易得、制备成本低,易于大规模生产^[31-33]。如表 1 所示,将纳米金属和金属氧化物作为添加剂掺杂到储能材料中,可有效改善材料传热蓄热性能。

表 1 纳米金属和金属氧化物对传蓄热性能的改善

Table 1 Improvement of heat transfer and heat storage performance of metal particles and metal oxides

Sample	Metal particle or metal oxide	Doping amounts/%	Thermal conductivity/%	Specific heat/%	Reference
Octadecane	Al	2	60		[34]
Octadecane	Cu	2	47		[34]
Hitec	Ag	10	33		[35]
KNO ₃ +Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O+LiNO ₃	CuO	0.5	5.6		[36]
Solar salt	Au	—		More than doubled	[37]
Solar salt	Al ₂ O ₃	1		19.9	[38]
Li ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃	Al ₂ O ₃	1		32	[39]
Solar salt	Al ₂ O ₃	4.6		—31	[40]
NaNO ₃ ,KNO ₃ ,LiNO ₃ ,Ca(NO ₃) ₂	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , MgO	0.5-5		10-60	[41-42]

2.1 传热性能的改善

传热性能影响到介质传送热量的速率,高的传热性能可使水更快地转化为水蒸气,从而提高发电效率。周艳等^[34]考察了在正十八烷中掺杂纳米 Al 和纳米 Cu 颗粒,发现当纳米粒子的质量分数在 0.2%~1% 时,导热系数的提高最为明显,当纳米粒子的质量分数超过 1% 时,导热系数的增幅变缓,这是由于随纳米金属粒子的增多,在重力作用下出现团聚现象,纳米粒子分散不均匀,导致导热系数增幅变缓。他们还发现纳米 Al 粒子对导热性能的改善效果要优于纳米 Cu 粒子,由于纳米 Al 粒子的密度较小,比表面积更大,两相间的换热面积更大,从而具有更高的传热性能。

纳米金属粒子可以改善石蜡储能材料的热物性能,类似地将其也引入到硝酸盐储能材料中也有相应改善。Hossain 等^[35]在 Hitec 中分别掺杂浓度为 1%, 5%, 10% 的纳米 Ag 粒子,并综合测试了材料的热物性能。在 300℃ 下,掺杂纳米 Ag 粒子后的熔盐密度及黏度增加,且随掺杂量呈正比趋势;但导热系数提高,随掺杂量呈正比增加,当掺杂量为 10% 时,导热系数提高了 33%。用流体动力学计算软件进行模拟,在掺杂纳米粒子后,系统储能总量增加,从而提升了系统整体的效率。Madathil 等^[36]在三元硝酸盐(67%KNO₃+19%Ca(NO₃)₂·4H₂O+14%LiNO₃)中分别掺杂浓度为 0.5%, 1%, 2% 的纳米 CuO 粒子,掺杂量越小,其导热系数提升越大。在此体系中,越小的掺杂量,越有利于纳米粒子的均匀分散,团聚效应越小,因此越有利于传热性能的提高。

2.2 蓄热性能的改善

蓄热性能影响介质吸收热量的容量,越高的蓄热

性能可以吸收越高的太阳能,从而提高发电效率。吴迪^[37]在 Solar salt 中分别掺杂 5 nm 和 10 nm 的纳米 Au 颗粒,发现与空白样品相比,比热值均提高了一倍以上,其中掺杂 5 nm Au 颗粒的样品比热值提高更为明显,纳米颗粒体积越小,界面热阻越高,小尺寸效应越明显。Chieruzzi 等^[38]在 Solar salt 中分别掺杂 Al₂O₃, TiO₂, 通过表征分析发现,添加 1% 纳米粒子后,性能改善最好,使用温度范围更宽,比热大幅提高。Shin 等^[39]向二元碳酸熔盐(62% Li₂CO₃+38% K₂CO₃)中掺杂 1% 的纳米 Al₂O₃,发现其比热值提高 32%,其原因是共晶盐颗粒在纳米 Al₂O₃ 的存在下形成链状纳米结构,这种链状结构提高流体的储热性能,而非纳米 Al₂O₃ 颗粒本身所导致。但如图 1 所示, Lu 等^[40]向 Solar salt 中分别掺杂 13 nm 和 90 nm 两种不同粒径的纳米 Al₂O₃,比热值却均有降低,而且掺杂小粒径 Al₂O₃ 的样品比热值稍低于掺杂大粒径 Al₂O₃ 的样品,他们认为小粒径 Al₂O₃ 的纳米层效应不如大

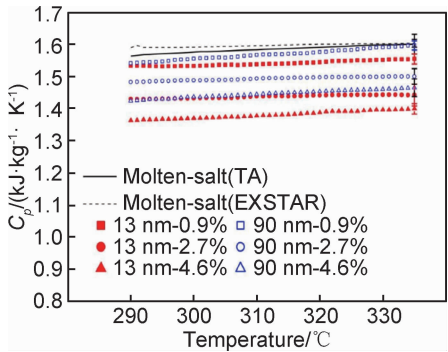


图 1 掺杂不同含量不同尺寸 Al₂O₃ 的 Solar salt 的比热^[40]
Fig. 1 Specific heat of solar salt doped by Al₂O₃ with different sizes and contents^[40]

粒径 Al_2O_3 ，并设计出计算模型，计算结果与实验值相吻合。

曾智勇^[43-45]分别向不同配比的二元硝酸盐($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$)、三元硝酸盐($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2$)、四元硝酸盐($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NaNO}_2 + \text{CsNO}_3$)中掺杂不同的纳米金属氧化物，如： ZnO ， Al_2O_3 ， TiO_2 ， MgO ，采用熔融后磁力搅拌并超声的方法制备，所得复合材料的熔点有所下降，相变潜热提高，使用温度范围扩宽，热稳定性良好，但其比热值与导热系数未见报道。吴玉庭等^[41-42]分别向不同配比的低熔点二元硝酸盐($\text{KNO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)和低熔点四元硝酸盐($\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{LiNO}_3 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)中掺杂纳米金属氧化物 Al_2O_3 ， TiO_2 ， MgO 的一种或多种，改性后的材料熔点与分解温度变化不大，但比热提高，黏度降低，并且降低了太阳能传蓄热系统的应用成本。

3 碳纳米材料

自 1985 年首次制得富勒烯^[46]、1991 年制得碳纳米

管^[47]、2004 年制得石墨烯^[48]以来，碳纳米材料领域迅猛发展。碳纳米材料独特的微观结构导致其具有机械稳定性好、密度低、高导热、高强度等特性^[49]。利用其优异的热学性能，使其与传统材料复合，能大幅提高传统材料的比热或导热系数，得到高储热或高导热性能的复合材料^[50-53]。硝酸钾、硝酸钠、Solar salt 在 400 ℃ 下的导热系数分别为 0.581, 0.480, 0.519 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[54]。而碳纳米材料由于独特的空间结构，具有优异的导热性能^[55-56]，如碳纳米管的导热系数在 3000 ~ 3500 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间，石墨烯在 4000 ~ 6600 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 之间^[57]。如表 2 所示，碳纳米材料的掺杂可明显改善硝酸熔盐的传蓄热性能。

3.1 传热性能的改善

Hajjar 等^[58]在去离子水中添加氧化石墨烯，通过超声分散法制得纳米流体，在 0.05% ~ 0.25% 添加量范围内，发现随着添加量的增加，纳米流体的导热系数也大幅提高。有研究者^[59-60]研究了石墨在 Solar salt 中的腐蚀行为，并通过 SEM, XRD 等方法进行了表征，发现石墨耐熔盐腐蚀性能良好，腐蚀中未引起化学

表 2 碳纳米材料对传蓄热性能的改善
Table 2 Improvement of heat transfer and heat storage performance of nano carbon materials

Sample	Carbon nanomaterial	Doping amount/%	Thermal conductivity/%	Specific heat/%	Reference
$\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3$	Graphite	15	2000		[61-62]
Solar salt	Graphite foam	2.5	10200		[63-64]
$\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3$	Functionalizing graphene	5	140.1		[65]
$\text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3$	Expanded graphite	30	890		[66]
$\text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3$	Expanded graphite	≈17	37.6		[67]
$\text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3$	Graphene	≈50	268.8		[67]
Solar salt	Carbon nanotubes	0.3	293		[68]
Solar salt	Graphene nanoplatelets	1		16.7	[69]
Hitec	Graphene nanoplatelets	1		7.5	[70]

变化，说明石墨与硝酸熔盐的相容性良好，可掺杂其中对硝酸盐进行改性。Acem 等^[61-62]将石墨掺入二元硝酸盐(50% $\text{NaNO}_3 + 50\% \text{KNO}_3$)中，发现材料的相变温度几乎不变，但热导率增加了约 20 倍。通过计算机模拟的应用模型，估算得知使用这种石墨/盐复合材料可以显著降低存储系统的投资成本。郭茶秀等^[63-64]通过熔融浸渍法，在 Solar salt 中掺杂石墨泡沫，并对其进行热物性测试，发现相变温度几乎不变，373 K 下导热系数提高了 102 倍，且热稳定性良好。并且用计算流体力学的方法研究了硝酸熔盐在石墨泡沫中的流动行为，发现流动阻力与孔隙率成反比关系。刘义林等^[65]使用熔融后超声分散的方法，在三元硝酸盐(60% $\text{KNO}_3 + 30\% \text{NaNO}_3 + 10\% \text{LiNO}_3$)中分别添加 3 种不同的功能化石墨烯，发现熔点降低、分解温度提

高，并且导热系数随添加量成正比关系提高，改善了材料的热性能，但同时黏度也增大。李月锋等^[66]利用水溶液法向二元硝酸盐(45% $\text{NaNO}_3 + 55\% \text{LiNO}_3$)中掺杂膨胀石墨，发现相变焓随膨胀石墨的增加而降低、导热系数随膨胀石墨的增加呈正比提高的趋势。通过 SEM 观察发现硝酸盐与膨胀石墨混合均匀，形成纳米微球的结构，而这种材料的制备工艺不涉及高温处理，是一种低成本、易操作的制备方法。张焘等^[67]也利用这种水溶液法分别向二元硝酸盐(45% $\text{NaNO}_3 + 55\% \text{LiNO}_3$)中添加膨胀石墨和石墨烯，导热系数分别提高了 37.6% 和 268.8%，然而硝酸盐与碳材料之间的相互作用机理尚不清楚。

如图 2 所示，本课题组^[68]利用高温熔融法向 Solar salt 中掺杂质量分数为 0.1% ~ 0.5% 的多壁碳

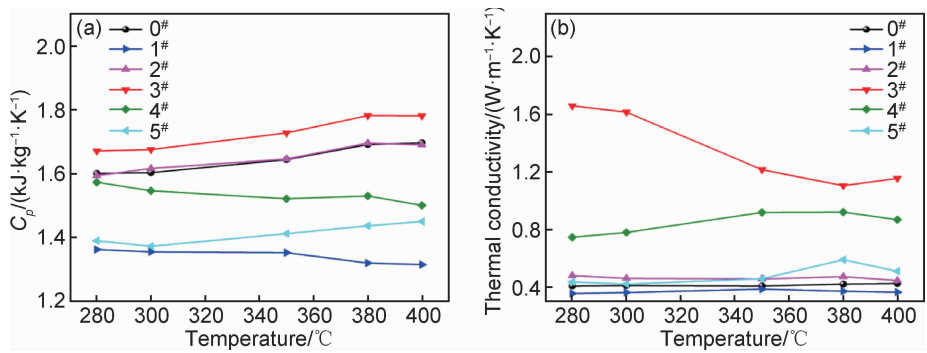


图 2 掺杂不同含量 MWCNTs 的 Solar salt 的比热(a)和导热系数(b)^[68]

Fig. 2 Specific heat(a) and thermal conductivity(b) of solar salt doped by MWCNTs with different doping contents^[68]

纳米管,发现经掺杂后 Solar salt 的熔点降低,分解温度提高,导热性能得到改善,当掺杂量为 0.3%时,导热系数提升了 293%。XPS,Raman,TEM 等微观表征显示,发现熔融 Solar salt 可使碳纳米管得到纯化,去除了碳纳米管上大量的杂质,猜测是由于熔盐离子与多壁碳纳米管之间存在某种纳米层边界效应,从而大幅提高了材料的传热性能。但微观的导热机理,有待进一步的研究。

3.2 蓄热性能的改善

Xie 等^[69-70]通过超声分散的方法,在 Solar salt 中掺杂石墨烯纳米片,发现石墨烯纳米片的掺杂量与比热的提高量不成正比,在 0.1%~2.5%的范围内,掺杂量为 1%时比热提高最多,达到 1.61 J · g⁻¹ · K⁻¹,提高了 16.7%,而掺杂量为 0.1%时,比热值反而下

降,原因尚不清楚。此课题组也在 Hitec 熔盐中掺杂石墨烯纳米片,发现当掺杂 1%的石墨烯纳米片时,比热可提高 7.5%,然而掺杂量与比热的提高也不成正比,并且传统的热平衡模型不适用于解释这种比热变化的现象。

4 其他无机纳米材料

除纳米金属、纳米金属氧化物和碳纳米材料之外,其他在熔盐改性中最为常见的无机纳米材料添加剂是 SiO₂,因其具有制备工艺成熟、粒径可调控、成本低等优势,将其作为添加剂改善熔盐热物性的研究最为常见。如表 3 所示,一些其他无机纳米材料也可明显改善熔盐材料的传蓄热性能。

表 3 其他无机纳米材料对传蓄热性能的改善

Table 3 Improvement of heat transfer and heat storage performance of other inorganic nanomaterials

Sample	Inorganic nanomaterial	Doping amount/%	Thermal conductivity/%	Specific heat/%	Reference
KNO ₃ +Ca(NO ₃) ₂ +LiNO ₃	MoS ₂	1	9.4		[36]
NaNO ₃ +KNO ₃ +NaNO ₂	AlN	0.1-15	Increased largely		[71]
KNO ₃ +Ca(NO ₃) ₂	SiO ₂	1	20	17.8	[44]
LiNO ₃ +NaNO ₃ +KNO ₃	SiO ₂	1		13	[72]
NaNO ₃ +KNO ₃ +Ca(NO ₃) ₂	SiO ₂	1		34.6	[73]
Solar salt	SiO ₂	1		27	[74]
Li ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃	SiO ₂	1		25	[75]
K ₂ CO ₃ +Li ₂ CO ₃ +Na ₂ CO ₃	SiO ₂	1		131.6	[76]

4.1 传热性能的改善

Madathil 等^[36]向三元硝酸盐(67%KNO₃+19%Ca(NO₃)₂·4H₂O+14%LiNO₃)中掺杂 MoS₂ 纳米颗粒,当掺杂浓度为 0.5%和 1%时,熔盐的热导率提高,当掺杂浓度为 2%时热导率反而降低。在合适的掺杂量下,MoS₂ 可以在很宽的温度范围内提高熔盐的导热性能,但其确切机制尚不清楚。吴玉庭等^[44]向

二元硝酸盐(53%KNO₃+47%Ca(NO₃)₂)中掺杂质量分数 1%的纳米 SiO₂ 粒子,导热系数可提高 20%以上。郑叶芳^[71]提出一种向不同配比的三元硝酸盐(NaNO₃+KNO₃+NaNO₂)掺杂纳米氮化铝的制备方法,纳米氮化铝在熔融态硝酸盐中悬浮性良好,无明显沉降,且材料的使用温度范围扩宽,热稳定性有所改善,导热性能可得到大幅度提高,当掺杂量为 15%时,

熔盐的热传导率可提升至 $4.007\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

4.2 蓄热性能的改善

Seo 等^[72]在三元硝酸盐 ($30\%\text{LiNO}_3 + 15\%\text{NaNO}_3 + 55\%\text{KNO}_3$) 中掺杂 $1\%\text{SiO}_2$ 纳米颗粒,发现其比热提高 13% ,并从 SEM 表征分析知掺杂纳米 SiO_2 的共晶盐形成纳米结构,这种纳米结构具有非常大的比表面积,显著放大了表面能量对比热的影响。Devaradjane 等^[73]分别向 Hitec XL 熔盐 ($49\%\text{NaNO}_3 + 30\%\text{KNO}_3 + 21\%\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) 中掺杂 10 nm 和 30 nm 的 SiO_2 纳米颗粒,发现比热均有提高,掺杂 10 nm SiO_2 的样品比掺杂 30 nm 的样品提高更多。然而,如图 3 所示,Dudda 等^[74]分别向 Solar salt 熔盐中掺杂 $5, 10, 30, 60\text{ nm}$ 4 种不同直径 SiO_2 纳米颗粒,却发现粒径越大,比热提高越多。Tiznobaik 等^[75]分别向二元碳酸熔盐 ($62\%\text{Li}_2\text{CO}_3 + 38\%\text{K}_2\text{CO}_3$) 中掺杂 $5, 10, 30, 60\text{ nm}$ 4 种不同直径 SiO_2 纳米颗粒,却发现无论掺杂的粒径如何,比热值几乎相同,均提高 25% 左右。桑丽霞等^[76]向三元碳酸熔盐 ($40\%\text{K}_2\text{CO}_3 + 40\%\text{Li}_2\text{CO}_3 + 20\%\text{Na}_2\text{CO}_3$) 中掺杂不同粒径的 SiO_2 纳米颗粒,发现粒径在 $5\sim 30\text{ nm}$ 之间时,掺杂 10 nm SiO_2 的样品比热提高最多,而掺杂 60 nm SiO_2 后,样品的比热值反而降低。Qiao 等^[77]对掺杂 SiO_2 纳米颗粒的 NaNO_3 熔盐进行了分子动力学模拟,指出纳米颗粒在液态熔盐的相邻区域中引起分层效应,纳米颗粒表面黏附着一层分子,分子间距的变化导致硝酸盐比热的大幅提高。

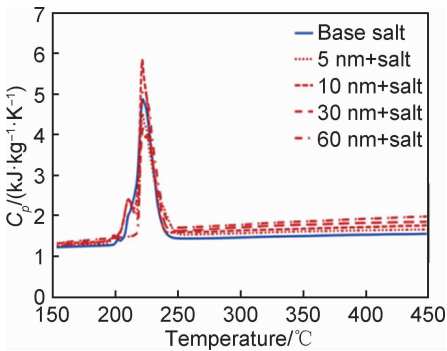


图 3 掺杂不同尺寸 SiO_2 的 Solar salt 的比热^[74]
Fig. 3 Specific heat of Solar salt doped by SiO_2 with different sizes^[74]

在类似体系中进行类似的实验,不同研究人员得出了不同甚至相反的实验结果,这说明了掺杂纳米颗粒提高熔盐比热的作用机制的复杂性,目前其具体机理尚不明确,可能与纳米颗粒的比表面积、布朗运动、分散性等有关。如图 4 所示,Shin 等^[78]提出了一种“半固层”的模型,认为在熔盐中纳米粒子的周围存在

一层半固层,这种半固层比常规流体有着更优异的热性能。纳米颗粒与熔盐间存在着何种相互作用,这是研究人员所需攻克的方向。

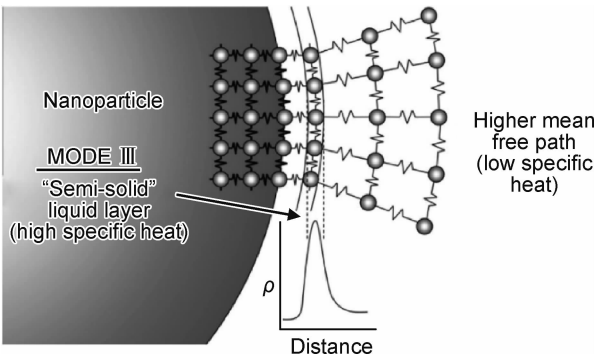


图 4 纳米粒子与熔盐液体之间存在的“半固层”^[78]
Fig. 4 Semi-solid layer between nanoparticles and molten salt liquid^[78]

5 结束语

虽然硝酸熔盐已被广泛应用于太阳能光热发电领域,但其传热蓄热性能欠佳,利用纳米材料独特的高导热性能,将其作为添加剂引入到硝酸熔盐体系中,可大幅改善硝酸熔盐的热性能。众多研究者向储能熔盐材料中引入纳米金属粒子、纳米金属氧化物、纳米碳材料等纳米粒子,所制备的复合材料熔点与分解温度变化不大,但比热或导热系数得到了大幅提高。本课题组向二元硝酸熔盐中添加纳米碳材料,大幅提高了材料的导热性能,且部分提高了使用温度范围。在 CSP 系统中,利用纳米材料对熔盐进行改性,可显著提高蓄热工质的能量密度和传热速率,有利于熔盐工质对太阳能的吸收和热量的传递,从而提高光热发电的效率,节约发电成本。

掺杂纳米材料改性的储能熔盐,可作为一种具有优异热性能的传热蓄热介质应用在太阳能光热发电领域,有希望大幅提高太阳能的利用效率。未来的研究工作应当重点关注以下 4 个方面:(1)熔盐材料由于其温度高、难测量的特点,一些重要热物性的测试方法仍在探索中,如黏度、表面张力、饱和蒸气压等,未来应进一步研究适用于高温液态测试的方法及设备;(2)液态的声子传热和纳米材料的传热机理至今尚不清楚,未来应重点探索熔盐与纳米材料间的作用机理,借助分子动力学模拟(MD)、计算流体力学(CFD)等手段构建固液两相的微观模型,解释传热过程的关键因素;(3)探究各种热物性之间的构效关系,构建相关热物性方程,扩展熔盐数据库;(4)筛选成本较低、性能优异的纳米材料进行中试及工业化生产,对传质、传热和传动

各环节的工艺参数进行优化,从而开展实际工业应用。

参考文献

- [1] 王志锋,原郭丰.分布式太阳能热发电技术与产业发展分析[J].中国科学院院刊,2016,31(2):182-190.
WANG Z F, YUAN G F. Analysis of distributed concentrating solar power technology and industry development[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2016, 31(2): 182-190.
- [2] 邱婷,苗晓亮,宋文佳,等.钙钛矿太阳能电池材料的研究进展[J].材料工程,2018,46(3):142-150.
QIU T, MIAO X L, SONG W J, et al. Research progress on materials for perovskites solar cells[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(3): 142-150.
- [3] 张宏韬,赵有璟,张萍,等.硝酸熔盐储热材料在太阳能利用中的研究进展[J].材料导报,2015,29(1):54-60.
ZHANG H T, ZHAO Y J, ZHANG P, et al. Research progress of molten nitrate salts with application to solar energy utilization[J]. Materials Review, 2015, 29(1): 54-60.
- [4] GAUNE-ESCARD M, HAARBERG G M. Molten salts chemistry and technology[M]. Trondheim: John Wiley & Sons, Ltd, 2011.
- [5] FLUECKIGER S M, YANG Z, GARIMELLA S V. Review of molten-salt thermocline tank modeling for solar thermal energy storage[J]. Heat Transfer Engineering, 2013, 34(10): 787-800.
- [6] SHIN B C, SANG D K, PARK W H. Ternary carbonate eutectic (lithium, sodium and potassium carbonates) for latent heat storage medium[J]. Solar Energy Materials, 1990, 21(1): 81-90.
- [7] ARAKI N, MATSUURA M, MAKINO A, et al. Measurement of thermophysical properties of molten salts: mixtures of alkaline carbonate Salts[J]. International Journal of Thermophysics, 1988, 9(6): 1071-1080.
- [8] 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(1): 306-310.
- [9] JR P D M, GOSWAMI D Y. Thermal energy storage using chloride salts and their eutectics[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 109: 889-900.
- [10] XING Y M, XU X, YUAN X G, et al. Numerical simulation of high-temperature phase change heat storage system[J]. Heat Transfer-Asian Research, 2002, 33(1): 32-41.
- [11] JACOBSON D L, PONNAPPAN R. Performance of a cylindrical phase-change thermal energy storage unit[J]. AIAA Journal, 1982, 21(5): 774-780.
- [12] SULEIMAN B M, GUSTAVSSON M, KARAWACKI E, et al. Thermal properties of lithium sulphate[J]. Journal of Physics D, 1997, 30(18): 2553.
- [13] 彭强,丁静,魏小兰,等.硝酸熔盐体系在能源利用中的研究进展[J].现代化工,2009,29(6):17-24.
PENG Q, DING J, WEI X L, et al. Research progress in application of molten nitrate salt in energy utilization[J]. Modern Chemical Industry, 2009, 29(6): 17-24.
- [14] STEINMANN W D, TAMME R. Latent heat storage for solar steam systems[J]. Journal of Solar Energy Engineering, 2008, 130: 011004-1-011004-5.
- [15] YANG Z, GARIMELLA S V. Thermal analysis of solar thermal energy storage in a molten-salt thermocline[J]. Solar Energy, 2010, 84(6): 974-985.
- [16] LIU M, STEVEN T N H, BELL S, et al. Review on concentrating solar power plants and new developments in high temperature thermal energy storage technologies[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 53: 1411-1432.
- [17] 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, 2002, 125(2): 293-299.
- [18] CHOI S U S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nano-particles[J]. Asme Fed, 1995, 231(1): 99-105.
- [19] 任冬梅,李宗宗,郝鹏鹏.碳纳米管化学[M].北京:化学工业出版社,2013.
REN D M, LI Z S, HAO P P. Chemistry of carbon nanotubes [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [20] 张中太,林元华,唐子龙,等.纳米材料及其技术的应用前景[J].材料工程,2000(3):42-48.
ZHANG Z T, LIN Y H, TANG Z L, et al. Nanometer materials & nanotechnology and their application prospect[J]. Journal of Materials Engineering, 2000(3): 42-48.
- [21] TIAN H Q, WANG W L, DING J, et al. Preparation of binary eutectic chloride/expanded graphite as high-temperature thermal energy storage materials[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2016, 149: 187-194.
- [22] 汪洋,赵素芳,程进辉,等.熔盐基碳纳米流体及其制备方法: CN106957636A[P]. 2017-07-18.
- [23] 李亚斌,吴燕.一种混合熔盐传热蓄热介质及其制备方法: CN105778870A[P]. 2016-11-09.
- [24] WU D, LIU S. Effects of multi-walled carbon nanotubes on enhancing the thermodynamics characteristic of alkali nitrate and chlorate salt for concentration solar plants[J]. Advanced Materials Research, 2013, 805/806: 63-69.
- [25] SHIN D, BANERJEE D. Enhanced thermal properties of SiO₂ nanocomposite for solar thermal energy storage applications[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 84: 898-902.
- [26] JO B, BANERJEE D. Enhanced specific heat capacity of molten salt-based nanomaterials: effects of nanoparticle dispersion and solvent material[J]. Acta Materialia, 2014, 75(9): 80-91.
- [27] 姚素薇,邹毅,张卫国.金纳米粒子的特性、制备及应用研究进展[J].化工进展,2007,26(3):310-314.
YAO S W, ZOU Y, ZHANG W G. Research progress of the properties, preparation and application of Au nanoparticles[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(3): 310-314.
- [28] 彭红,刘洋,张锦胜,等.银纳米粒子材料应用研究进展[J].化工进展,2017,36(7):2525-2532.
PENG H, LIU Y, ZHANG J S, et al. Progress in utilization of silver nanoparticle material[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(7): 2525-2532.
- [29] 翟秀静,张楠.纳米金属材料的研究进展[J].材料导报,1999

- (6):22-24.
- ZHAI X J, ZHANG N. Research development of nanometer metal materials[J]. Materials Review, 1999(6):22-24.
- [30] 张盛强,汪建义,王大辉,等. 纳米金属材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011(增刊1):5-9.
- ZHANG S Q, WANG J Y, WANG D H, et al. Recent progress on nano metallic materials[J]. Materials Review, 2011(Suppl 1):5-9.
- [31] 钟庆东,李永光,卓顺智,等. 纳米氧化物材料研究的现状及进展[J]. 上海电力学院学报, 2003, 19(1):1-7.
- ZHONG Q D, LI Y G, ZHUO S Z, et al. Development and status quo of nano-oxide research in the recent decade[J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2003, 19(1):1-7.
- [32] 贾向东. 纳米氧化物及其复合材料的制备与应用研究[D]. 南京: 南京大学, 2011.
- JIA X D. Synthesis and application of oxide nanoparticles and their composites[D]. Nanjing: Nanjing University, 2011.
- [33] 吴健. 金属氧化物微纳米结构的热力学研究[D]. 西安: 西北大学, 2011.
- WU J. Thermodynamics of metal oxide micro-nanostructures [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2011.
- [34] 周艳,张金辉,王艳,等. 纳米金属粒子强化正十八烷相变传热性能的实验研究[J]. 材料导报, 2013, 27(12):8-11.
- ZHOU Y, ZHANG J H, WANG Y, et al. Experimental research on performance of metal nano-particle enhancing octadecane phase-change heat transfer[J]. Materials Review, 2013, 27(12):8-11.
- [35] HOSSAIN N, AFRIN S, ORTEGA J D, et al. Numerical analysis of total energy storage of nanofluidized heat transfer fluid in thermocline thermal energy storage system[C]//8th International Conference on Energy Sustainability. USA: Boston, 2014.
- [36] MADATHIL P K, BALAGI N, SAHA P, et al. Preparation and characterization of molten salt based nanothermic fluids with enhanced thermal properties for solar thermal applications [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 109:901-905.
- [37] 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, 2014.
- WU D. Effects of nanoparticles on enhancing the thermodynamics characteristic of molten salt for solar thermal power system [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2014.
- [38] CHIERUZZI M, CERRITELLI G F, MILIOZZI A, et al. Effect of nanoparticles on heat capacity of nanofluids based on molten salts as PCM for thermal energy storage[J]. Nanoscale Research Letters, 2013, 8:448(1)-448(9).
- [39] SHIN D, BANERJEE D. Specific heat of nanofluids synthesized by dispersing alumina nanoparticles in alkali salt eutectic[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2014, 74(5):210-214.
- [40] LU M C, HUANG C H. Specific heat capacity of molten salt-based alumina nanofluid[J]. Nanoscale Research Letters, 2013, 8:292(1)-292(7).
- [41] 吴玉庭,李英,马重芳. 一种低熔点二元硝酸混合熔盐纳米流体: CN107033852A[P]. 2017-08-11.
- [42] 吴玉庭,张璐迪,马重芳,等. 一种低熔点纳米熔盐传热蓄热介质及制备方法: CN105222477A[P]. 2016-01-06.
- [43] 曾智勇. 二元硝酸纳米熔盐传热蓄热介质及其制备方法: CN103911121A[P]. 2014-07-09.
- [44] 曾智勇. 一种三元硝酸纳米熔盐传热蓄热介质及其制备方法与应用: CN103881662A[P]. 2014-06-25.
- [45] 曾智勇. 多元硝酸纳米熔盐传热蓄热介质及其制备方法与应用: CN103881663A[P]. 2014-06-25.
- [46] KROTO H W, HEATH J R, OBRIEN S C, et al. C₆₀: buckminsterfullerene[J]. Nature, 1985, 318(6042):162-163.
- [47] LIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348):56-58.
- [48] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696):666-669.
- [49] 张晴,黄其煜. 碳材料在染料敏化太阳能电池和钙钛矿太阳能电池对电极中的应用进展[J]. 材料工程, 2018, 46(5):56-63.
- ZHANG Q, HUANG Q Y. Novel progress on application of Carbon materials as counter electrode in dye-sensitized solar cells and perovskite solar cells[J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(5):56-63.
- [50] 高晓晴,郭全贵,刘朗,等. 高导热炭材料的研究进展[J]. 功能材料, 2006, 37(2):173-177.
- GAO X J, GUO Q G, LIU L, et al. The study progress on carbon materials with high thermal conductivity[J]. Functional Materials, 2006, 37(2):173-177.
- [51] HUANG X, YIN Z Y, WU S X, et al. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties, and applications [J]. Small, 2011, 7(14):1876-1902.
- [52] 陈壹华. 碳纳米材料制备方法及其应用特性[J]. 炭素技术, 2008, 27(6):28-32.
- CHEN Y H. Manufacturing methods and application characters of carbon nano-materials[J]. Carbon Techniques, 2008, 27(6):28-32.
- [53] 何鹏,耿慧远. 先进热管理材料研究进展[J]. 材料工程, 2018, 46(4):1-11.
- HE P, GENG H Y. Research Progress of Advanced Thermal Management Materials [J]. Journal of Materials Engineering, 2018, 46(4):1-11.
- [54] 赵倩,王俊勃,宋宇宽,等. 熔融盐高储热材料的研究进展[J]. 无机盐工业, 2014, 46(11):5-8.
- ZHAO Q, WANG J B, SONG Y K, et al. Research progress in high heat storage material of molten salt[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(11):5-8.
- [55] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W, et al. Superior thermal conductivity of single-layer graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3):902-907.
- [56] KIM P, SHI L, MAJUMDAR A, et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes[J]. Physical Review Letters, 2001, 87(21):215502(1)-215502(4).
- [57] 周春玉,曾亮,吉莉,等. 石墨烯及其复合材料导热性能的研究现状[J]. 材料开发与应用, 2010, 25(6):94-100.
- ZHOU C Y, ZENG L, JI L, et al. Research on the thermal con-

- ductivities of graphene and graphene based composite materials[J]. Development and Application of Materials, 2010, 25(6): 94-100.
- [58] HAJJAR Z, RASHIDI A M, GHOSATLOO A. Enhanced thermal conductivities of graphene oxide nanofluids[J]. International Communications in Heat & Mass Transfer, 2014, 57: 128-131.
- [59] 徐仰涛, 王万平, 夏天东, 等. 几种石墨在熔融 Solar Salt 中的热腐蚀行为[J]. 兰州理工大学学报, 2015, 41(2): 7-11.
- XU Y T, WANG W P, XIA T D, et al. Hot-corrosion behavior of several kinds of graphite in molten solar salt[J]. Journal of Lanzhou University of Technology, 2015, 41(2): 7-11.
- [60] 张桂兰, 党锡江. 细结构石墨在熔融 Solar salt 中的热腐蚀行为[J]. 炭素技术, 2015, 34(6): 46-49.
- ZHANG G L, DANG X J. Heat resistant corrosion of fine structure graphite in molten Solar salt[J]. Carbon Techniques, 2015, 34(6): 46-49.
- [61] ACEM Z, LOPEZ J, BARRIO E P D. $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part I —elaboration methods and thermal properties[J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(13): 1580-1585.
- [62] LOPEZ J, ACEM Z, BARRIO E P D. $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part II —phase transition properties[J]. Applied Thermal Engineering, 2010, 30(13): 1586-1593.
- [63] 郭茶秀, 胡高林, 罗志军. 石墨泡沫/共晶盐复合相变材料的制备及其热物性[J]. 新型炭材料, 2015, 30(3): 262-268.
- GUO C X, HU G L, LUO Z J. Preparation and thermal properties of graphite foam/eutectic salt composite as a phase change energy storage material[J]. New Carbon Materials, 2015, 30(3): 262-268.
- [64] 郭茶秀. 硝酸熔盐在石墨泡沫内的流动性能分析[J]. 新能源进展, 2017, 5(2): 117-121.
- GUO C X. Flow characteristics of molten salt in graphite foam[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2017, 5(2): 117-121.
- [65] 刘义林, 高原, 鲍建设, 等. 功能化石墨烯掺杂熔盐的制备及性能研究[J]. 无机盐工业, 2016, 48(7): 16-20.
- LIU Y L, GAO Y, BAO J S, et al. Studies on preparation and properties of functionalizing graphene doped molten salt composites[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(7): 16-20.
- [66] 李月锋, 张东. 水溶液法制备 $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3$ /石墨复合高温相变材料研究[J]. 功能材料, 2013, 44(10): 1451-1456.
- LI Y F, ZHANG D. Study on high-temperature phase change composites of $\text{NaNO}_3\text{-LiNO}_3$ /expanded graphite by saturated water solution method[J]. Functional Materials, 2013, 44(10): 1451-1456.
- [67] 张焘, 曾亮, 张东. 膨胀石墨、石墨烯改善无机盐相变材料热物性能[J]. 无机盐工业, 2010, 42(5): 24-26.
- ZHANG T, ZENG L, ZHANG D. Improvement of thermal properties of hybrid inorganic salt phase change materials by expanded graphite and graphene[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2010, 42(5): 24-26.
- [68] WU Y Z, LI J L, WANG M, et al. Solar salt doped by MWCNTs as a promising high thermal conductivity material for CSP[J]. RSC Advances, 2018, 8, 19251-19260.
- [69] XIE Q Z, ZHU Q Z, YAN L. Thermal storage properties of molten nitrate salt-based nanofluids with graphene nanoplatelets[J]. Nanoscale Research Letters, 2016, 11(1): 1-7.
- [70] 谢强志, 朱群志. 掺杂石墨烯纳米片对硝酸熔盐比热容的影响[J]. 上海电力学院学报, 2017, 33(3): 285-288.
- XIE Q Z, ZHU Q Z. Specific heat capacity of molten nitrate salt-based graphene nanoplatelets nanofluids[J]. Journal of Shanghai University of Electric Power, 2017, 33(3): 285-288.
- [71] 郑叶芳. 一种纳米氮化铝改性熔盐及其制备方法: CN105154029A [P]. 2015-12-16.
- [72] SEO J, SHIN D. Enhancement of specific heat of ternary nitrate ($\text{LiNO}_3\text{-NaNO}_3\text{-KNO}_3$) salt by doping with SiO_2 nanoparticles for solar thermal energy storage[J]. Micro & Nano Letters Iet, 2014, 9(11): 817-820.
- [73] DEVARADJANE R, SHIN D. Enhanced heat capacity of molten salt nano-materials for concentrated solar power application[C]// International Mechanical Engineering Congress and Exposition. USA: Houston, 2012.
- [74] DUDDA B, SHIN D. Effect of nanoparticle dispersion on specific heat capacity of a binary nitrate salt eutectic for concentrated solar power applications[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2013, 69(7): 37-42.
- [75] TIZNOBAIK H, SHIN D. Enhanced specific heat capacity of high-temperature molten salt-based nanofluids[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2013, 57(2): 542-548.
- [76] 桑丽霞, 刘太. 熔盐纳米流体比热容强化的研究[J]. 工程热物理学报, 2017(8): 1736-1742.
- SANG L X, LIU T. Study on the enhanced specific heat capacity of molten salt nanofluid[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2017(8): 1736-1742.
- [77] QIAO G, ALEXIADIS A, DING Y. Simulation study of anomalous thermal properties of molten nitrate salt[J]. Powder Technology, 2017, 314: 660-664.
- [78] SHIN D, BANERJEE D. Enhancement of specific heat capacity of high-temperature silica-nanofluids synthesized in alkali chloride salt eutectics for solar thermal-energy storage applications[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2011, 54(5/6): 1064-1070.

基金项目: 青海省重大科技专项计划项目(2014-GX-A1A-2); 青海省重大科技专项计划项目(2017-GX-A3)

收稿日期: 2018-11-27; 修订日期: 2019-04-19

通讯作者: 王敏(1966—), 女, 研究员, 主要从事盐湖资源综合利用及高温熔盐的制备与研究, 联系地址: 青海省西宁市城西区新宁路18号中科院盐湖研究所(810008), E-mail: marliy001@163.com; 李锦丽(1987—), 女, 助理研究员, 博士, 主要从事硝酸熔盐的制备和热物性研究, 联系地址: 青海省西宁市城西区新宁路18号中科院盐湖研究所(810008), E-mail: lijinli18@163.com

(本文责编: 高磊)