

DOI: 10.19666/j.rlfed.202408209

CuO 和 CuCl₂ 添加剂对二元碳酸熔盐 热物性的影响

田禾青, 何 灿, 郭茶秀
(郑州大学机械与动力工程学院, 河南 郑州 450001)

[摘 要] 微纳颗粒掺杂是熔盐相变储热材料改性的重要方法。以 40Li₂CO₃-60Na₂CO₃ (质量分数) 二元碳酸熔盐为基体熔盐, CuO 和 CuCl₂ 作为添加剂, 利用高温熔融法分别制备了 CuO-Li₂CO₃-Na₂CO₃、CuCl₂-Li₂CO₃-Na₂CO₃ 和 CuO-CuCl₂-Li₂CO₃-Na₂CO₃ 3 种复合熔盐相变储热材料, 对其热物性进行了测试, 研究了添加剂对二元碳酸熔盐和复合熔盐相变储热材料的改性效果。结果表明: 添加质量分数 0.24%CuO 的 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 熔盐较基盐熔点下降 5.2 °C, 相变潜热下降 98.1 J/g, 固相和液相平均比热容分别下降 0.39 J/(g·°C) 和 0.77 J/(g·°C), 上限使用温度上升 4 °C; 添加质量分数 0.06%CuO 的 Li₂CO₃-Na₂CO₃-CuCl₂ 熔盐较基盐熔点上升 9.6 °C, 相变潜热下降 15 J/g, 固相和液相平均比热容分别上升 0.07 J/(g·°C) 和 0.12 J/(g·°C), 上限使用温度上升 17 °C; 2 种熔盐在添加 CuO 后导热性能均得到提高。

[关 键 词] 相变储热; 碳酸盐; CuO; 比热容; 热稳定性

[引用本文格式] 田禾青, 何灿, 郭茶秀. CuO 和 CuCl₂ 添加剂对二元碳酸熔盐热物性的影响[J]. 热力发电, 2025, 54(5): 73-81. TIAN Heqing, HE Can, GUO Chaxiu. Effects of CuO and CuCl₂ additives on thermophysical properties of binary carbonate molten salts[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(5): 73-81.

Effects of CuO and CuCl₂ additives on thermophysical properties of binary carbonate molten salts

TIAN Heqing, HE Can, GUO Chaxiu
(School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Micro-nano particle doping is an important method for the modification of molten salt thermal storage materials. By taking a binary carbonate molten salt mixture of 40Li₂CO₃-60Na₂CO₃ (mass fraction) as the base molten salt, CuO and CuCl₂ as the dopants, three composite molten salt phase change thermal storage materials, namely CuO-Li₂CO₃-Na₂CO₃, CuCl₂-Li₂CO₃-Na₂CO₃, and CuO-CuCl₂-Li₂CO₃-Na₂CO₃, were re prepared separately using a high-temperature melting method. Moreover, the thermal properties of these compounds were tested, and the effects of additives on the modification of binary carbonate molten salts and composite molten salt phase change thermal storage materials were investigated. The results show that, the melting point of the Li₂CO₃-Na₂CO₃ molten salt with 0.24% CuO addition decreased by 5.2 °C, the latent heat of phase change decreased by 98.1 J/g, the average specific heat capacity of the solid phase decreased by 0.39 J/(g·°C), and the average specific heat capacity of the liquid phase decreased by 0.77 J/(g·°C). The upper limit of the operating temperature increased by 4 °C. For the Li₂CO₃-Na₂CO₃-CuCl₂ molten salt with 0.06% CuO addition, the melting point increased by 9.6 °C, the latent heat of phase change decreased by 15 J/g, the average specific heat capacity of the solid phase increased by 0.07 J/(g·°C), and the average specific heat capacity of the liquid phase increased by 0.12 J/(g·°C). The upper limit of the operating temperature increased by 17 °C. Both molten salts exhibited

收稿日期: 2024-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(51906228); 河南省博士后项目(202103007)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (51906228); Henan Postdoctoral Research Project (202103007)

第一作者简介: 田禾青(1987), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为热能储存与转换技术, tianhq@zzu.edu.cn.

improved thermal conductivity performance after the addition of CuO.

Key words: phase change thermal storage; carbonate salt; CuO; specific heat capacity; thermal stability

储能技术是解决能源供需不匹配问题的重要途径, 储热技术作为其重要的组成部分在太阳能热利用、余热回收、建筑供暖等领域有广泛应用^[1-5]。尤其对于聚光式太阳能发电 (concentrated solar power, CSP), 储热技术可以有效地解决太阳能在时间和空间上供需不匹配的问题, 为发电系统提供调峰功能, 在提高能源利用率和环境保护方面具有重要的意义^[6-10]。其中, 熔盐是重要的中高温相变储热材料。熔盐是无机盐的熔融体, 具有较高的相变潜热和稳定性、较宽范围内的低蒸汽压、较低的黏度和成本等特性, 使其在 CSP 技术中具有良好的发展前景^[11-16]。在 CSP 技术中, 常用的熔盐储热介质包括硝酸熔盐、氯化物熔盐、氟化物熔盐和碳酸熔盐^[17]。由于具有比热容较高、热稳定性好、且腐蚀性小等一系列优势, 碳酸熔盐成为新一代 CSP 系统中的潜在储热材料。

为了满足新一代 CSP 技术对熔盐性能的需求, 需要进一步提高熔盐的热物性。目前熔盐热物性的改性方法之一为掺杂纳米颗粒形成熔盐基纳米流体^[18]。纳米颗粒常用材料为金属及金属氧化物、无机非金属 (如碳化物和氮化物) 和碳材料 (如石墨、石墨烯和碳纳米管) 等。研究表明, 纳米颗粒的添加量、粒径大小和分散度等因素均对熔盐的改性效果有显著影响^[19-21]。Wang 等人^[22]对 Hitec 盐掺杂了不同质量分数的纳米 TiO_2 颗粒, 并对复合储热材料的热物性进行了表征。研究发现, 掺杂纳米 TiO_2 颗粒后 Hitec 盐的性能得到了提升, 其中添加粒径 25 nm、质量分数 0.062 5% 的复合熔盐相比于原熔盐比热容和导热系数分别提高了 12% 和 15%。Zhang 等人^[23]利用两步水溶液法制备了 3 种粒径纳米 Al_2O_3 颗粒掺杂的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 复合熔盐材料, 并实验测量了其热物性。结果表明, 粒径 20 nm、掺杂质量分数 1% 的复合熔盐材料改性效果最好, 其固相和液相平均比热容分别提高了 18.5% 和 33%, 导热提高了 23.3%, 适合作为未来 CSP 系统中的储热材料。Yang 等人^[24]在三元碳酸熔盐 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 中掺杂质量分数 1%~5% 的纳米 ZnO 颗粒。研究表明, 添加质量分数 1.0%、粒径 30 nm ZnO 纳米颗粒的复合碳酸熔盐改性效果最好, 平均固态和液态比热容分别提高了 16.56% 和 21.61%。Yu 等人^[25]通过对二元硝酸熔盐 ($\text{NaNO}_3\text{-}$

KNO_3) / EG 复合相变材料掺杂不同质量分数的 SiO_2 纳米颗粒研究其热物性的变化。结果表明, 当添加质量分数 1% SiO_2 纳米颗粒, 熔盐材料的平均比热容、平均热扩散系数以及热导率达到最大值, 分别为 3.92 J/(g·K)、1.64 mm²/s 和 8.47 W/(m·K), 热物性有明显提升。Xiong 等人^[26]通过对 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 分别掺杂质量分数 1.0% 的 MgO 和 SiO_2 纳米颗粒, 发现改性后熔盐比热容相比基盐分别提升 27.5%~34.1% 和 11.0%~20.7%。Duan 等人^[27]为提高 HTS 熔盐导热系数, 添加不同质量分数的改性天然石墨, 发现添加质量分数 25% 改性天然石墨时熔盐导热系数由 0.76 W/(m·K) 提高至 11.26 W/(m·K), 但比热容会降低。

添加可溶性的添加剂也是熔盐改性的方法之一^[18], 其是指在基体熔盐中添加一种或者多种能溶于基体熔盐的其他种类物质, 从而形成复合熔盐来实现熔盐改性的效果。Wan 等人^[28]将 Na_2CO_3 作为添加剂加入至 Solar Salt 中测试改性效果, 结果表明, 添加质量分数 1% Na_2CO_3 就能使 Solar Salt 的工作温度范围扩大 20 °C, 稳定性提高 3.2%。Shen 等人^[29]在 $47\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\text{-53KNO}_3$ (质量分数, 下同) 熔盐中添加 2 种新型添加剂拓宽了其工作温度范围, 凝固点和分解温度分别达到 135.2 °C 和 639.1 °C。少量的添加剂就能显著改变熔盐的热物性, 某些添加剂还能与熔盐中的组分发生化学反应改变熔盐物质组成及熔体结构。

综上, 在熔盐储热材料中掺杂纳米颗粒或者添加可溶性添加剂可以有效改善熔盐的热物性, 但是目前对于同时掺杂纳米颗粒和添加剂的研究较少, 同时对掺杂后熔盐热物性的改性效果也不明确。鉴于此, 本研究以二元碳酸熔盐作为基体熔盐, CuO 纳米颗粒和 CuCl_2 添加剂作为改性材料, 利用高温熔融法制备了 CuO 和 CuCl_2 掺杂的复合碳酸熔盐储热材料, 分析了纳米颗粒和添加剂对熔盐热物性的改性效果, 为纳米颗粒和添加剂掺杂改性熔盐热物性的研究提供了理论基础与参考。

1 材料和方法

1.1 样品制备

1.1.1 实验材料

本文选择 $40\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-60Na}_2\text{CO}_3$ 二元共晶碳酸熔

盐作为基体熔盐储热材料, CuO 颗粒和 CuCl₂ 作为添加剂改善熔盐热物性。实验所用到的材料见表 1。

表 1 实验材料
Tab.1 Experimental materials

实验材料	纯度	生产厂家
碳酸锂 (Li ₂ CO ₃)	98.0%	国药集团化学试剂有限公司
碳酸钠 (Na ₂ CO ₃)	99.8%	国药集团化学试剂有限公司
氯化铜 (CuCl ₂)	98.0%	上海麦克林生化科技股份有限公司
氧化铜 (CuO)	99.9%	北京翠铂林有色金属技术开发中心有限公司

1.1.2 实验设备

实验中使用的设备为箱式电阻炉 (天津市泰斯特仪器有限公司 SRJX-8-13D)、井式电阻炉 (上海意丰电炉有限公司 YFFG70X195/10Q)、电动搅拌机 (上海垒固仪器有限公司 GZ120-S)、数据采集仪 (是德科技有限公司 34972A) 和电热鼓风干燥箱 (天津市泰斯特仪器有限公司 WGL-45B)。

1.1.3 样品制备

采用高温熔融法制备 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 二元碳酸熔盐。首先, 根据共晶成分比例准确称量 Li₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 2 种熔盐, 均匀混合后放入刚玉坩埚内; 然后, 将坩埚放入箱式电阻炉内加热熔化。初始温度设定为 50 °C, 以 5 °C/min 的加热速率升温至 800 °C, 在 800 °C 保温 2 h 待熔盐充分熔化, 再以 5 °C/min 的速率降温至 600 °C, 保温 0.5 h 确保完全形成低共熔点混合物。保温结束后, 取出熔盐倒入不锈钢托盘中自然冷却至室温。取出凝固后的熔盐研磨成粉末, 放入电热鼓风干燥箱内烘干备用。

同样采用高温熔融法制备 Li₂CO₃-Na₂CO₃-CuCl₂ 复合熔盐。首先, 将质量分数 97% 的 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 与质量分数 3% 的 CuCl₂ 均匀混合于刚玉坩埚内, 以 5 °C/min 的加热速率从室温升温至 750 °C; 然后, 按照前述保温流程操作确保熔盐完全融化, 保温结束后倒入不锈钢托盘中待其自然冷却; 最后, 将熔盐研磨成粉末并烘干备用。

称取 150 g 预制备的 Li₂CO₃-Na₂CO₃ (或 Li₂CO₃-Na₂CO₃-CuCl₂) 熔盐置入刚玉坩埚中, 然后放入井式炉内以 5 °C/min 的升温速率从 50 °C 加热至 750 °C 后保温。保温 1 h 使熔盐充分熔化后, 添加 CuO 至熔体中, 并以 100 r/min 的搅拌速度搅拌 5 h 使其均匀分散, 取出坩埚将复合熔盐倒入宽口径不锈钢盘冷却, 将凝固后的熔盐研磨成粉末, 即可得到 CuO-Li₂CO₃-Na₂CO₃ (或 CuO-Li₂CO₃-Na₂CO₃-CuCl₂) 复合熔盐材料。

1.2 实验方法

1.2.1 差式扫描量热法

通过差式扫描量热法测试得到样品的比热容、熔点及相变潜热等信息。具体的测试条件为将样品从室温以 10 °C/min 的升温速率先升温至 200 °C, 保温 0.5 h 去除吸附水后再继续以 10 °C/min 的升温速率升温至 800 °C。

1.2.2 热重分析

为了测量样品的上限使用温度, 利用 PerkinElmer 同步热分析仪 STA8000-Frontier 分析测量熔盐样品的质量损失曲线。整个测试过程在空气氛围中进行, 且样品使用带盖的氧化铝坩埚盛装。以 10 °C/min 的升温速率从室温升温至 200 °C, 保温 30 min 除去样品中水分, 接着继续以 10 °C/min 升温至 1 000 °C, 测试结束后得到样品质量随温度的变化曲线, 确定其上限使用温度。

1.2.3 吸热性能

在受到同一热源的加热过程中, 由于导热性能的不同, 添加不同微纳米颗粒的熔盐材料在同一部位的温度上升速度不同。通过测量加热过程中样品的温度随时间的变化曲线研究样品的导热性能。首先, 每次称取一定质量的熔盐样品至坩埚, 并放入井式电阻炉中; 然后, 启动数据采集仪, 将 3 根 K 型测温热电偶与数据采集仪连接, 再将 3 根热电偶插入粉末状熔盐堆心部, 启动数据采集仪并等待数据采集仪采集 5 min, 观察仪器测量温度确认其连接稳定并保证热电偶与熔盐之间达到热平衡。在本实验中用到的坩埚半径为 30 mm, 选取 3 根热电偶的位置分别放置在坩埚心部、距离心部 10 mm 处、距离心部 20 mm 处, 吸热性能测试装置如图 1 所示。

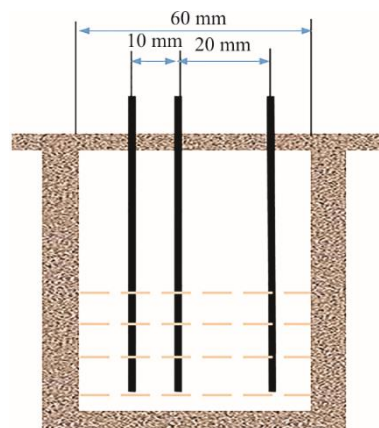


图 1 吸热性能测试装置示意
Fig.1 Schematic diagram of heat absorption performance test device

准备完成后打开电阻炉以 6.5 °C/min 的加热功率将熔盐升温至 750 °C，记录坩埚内熔盐在升温过程的温度变化。完成记录后，将热电偶取出冷却后清理干净，并将熔化后的熔盐倒入不锈钢盘中冷却后装袋回收。

2 结果与讨论

本文将掺杂质量分数 0、0.187% 和 0.240% CuO 的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 二元熔盐样品分别命名为 LN0、LN1 和 LN2，将添加质量分数 3.000% CuCl_2 的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 复合熔盐命名为 LNC0，将掺杂质量分数 0.060% CuO 的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-CuCl}_2$ 的复合熔盐命名为 LNC1，具体见表 2。

表 2 复合熔盐的成分 单位: w/%
Tab.2 The compositions of composite molten salts

名称	Li_2CO_3	Na_2CO_3	CuCl_2	CuO
LN0	40.000	60.000	0	0
LN1	40.000	60.000	0	0.187
LN2	40.000	60.000	0	0.240
LNC0	40.000	60.000	3.000	0
LNC1	40.000	60.000	3.000	0.060

2.1 熔点及相变潜热

二元碳酸熔盐和复合熔盐的 DSC 曲线如图 2a) 所示，熔点和相变潜热的变化如图 2b) 所示，熔点均为起始熔化温度。由图 2a) 可知，纯二元碳酸熔盐 LN0 的熔点为 507.7 °C，加入 CuO 后的二元碳酸熔盐熔点略微减小，其中 LN1 和 LN2 的熔点分别为 499.9 °C 和 502.4 °C，较纯盐分别下降了 7.8 °C 和 5.3 °C，可认为少量 CuO 掺杂对熔盐熔点没有影响。LN0、LN1 和 LN2 的相变潜热分别为 513.9、437.8、415.8 J/g，LN1 和 LN2 相较于 LN0 分别下降了 76.1、98.1 J/g，可能的原因是：CuO 的掺杂可能会破坏熔盐的晶格结构，使被破坏部位周围的原子更加活跃，原子会变得更加容易吸收热量和更容易熔化，使相变潜热减小；另一方面 CuO 的熔点为 1 446 °C，远高于熔盐的熔点，在研究温度条件下 CuO 占据了熔盐总体的份额但是没有发生熔化产生相变潜热。因此，CuO 的掺杂使复合熔盐材料的相变潜热降低，且掺杂量越大，复合熔盐的相变潜热越低。

在二元碳酸熔盐中加入质量分数 3% 的 CuCl_2 改性后，复合熔盐 LNC0 的熔点为 464.2 °C，熔点较原二元碳酸熔盐 LN0 降低了 43.5 °C，相变潜热降至 272.4 J/g。研究发现 CuCl_2 会在高温下与

Na_2CO_3 反应生成了 CuCO_3 与 NaCl ， NaCl 的熔点与相变潜热均比 Na_2CO_3 低，导致复合熔盐 LNC0 的熔点降低，潜热储热能力下降。

在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-CuCl}_2$ 复合熔盐中掺杂 CuO 后，复合熔盐 LNC1 的熔点为 473.8 °C，相变潜热为 257.4 J/g。相较于原二元碳酸熔盐 LN0，熔点降低了 33.9 °C，相变潜热降低了 256.5 J/g；相较于添加 CuCl_2 改性后的复合熔盐 LNC0，熔点升高了 9.6 °C，相变潜热下降了 15 J/g。

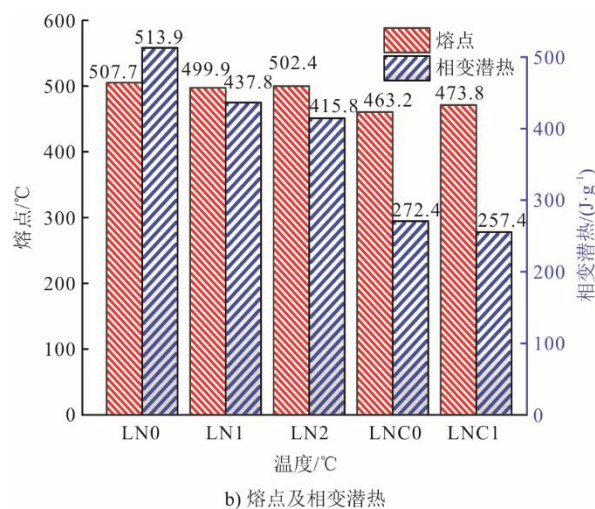
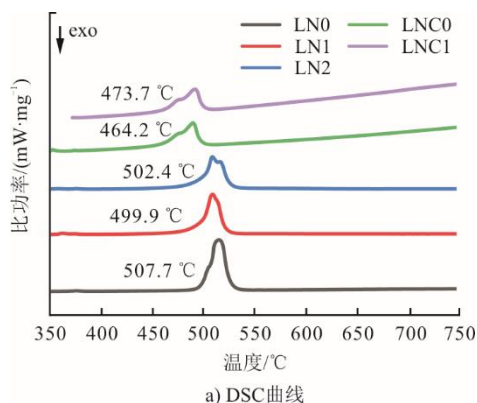


图 2 CuO 和 CuCl_2 改性后的 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 样品特性
Fig.2 Properties of the $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ samples modified with CuO and CuCl_2

2.2 比热容

图 3 为不同 CuO 添加量下二元碳酸熔盐的固相比热容和液相比热容随温度的变化情况。在固相区 (250~450 °C)，所有样品的比热容随着温度的升高而增大，且温度在 360~370 °C 区间时出现了突变，文献[30]表明 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 二元熔盐的主要共晶成分 LiNaCO_3 在 360 °C 时发生了从 β 相到 γ 相的固-固转变，物质结构的变化会对其比热容产生影响。通过计算可得，在 250~350 °C 温度区间，

LN0、LN1 和 LN2 的固相平均比热容分别为 1.87、1.70、1.48 J/(g·°C)，LN1 与 LN2 的平均固相比热容相比于 LN0 降低了 0.17、0.39 J/(g·°C)。在液相区 (575~750 °C)，LN0、LN1 和 LN2 的液相平均比热容分别为 2.43、2.22、1.66 J/(g·°C)，LN1 与 LN2 的平均液相比热容较 LN0 分别降低了 0.21、0.77 J/(g·°C)。可知，在研究的添加量范围内，二元碳酸熔盐的比热容随 CuO 添加量的增大而减小。金属氧化物颗粒的分散稳定性是制约熔盐纳米流体比热强化的关键因素，随 CuO 添加量的增大，CuO 在熔盐中发生了团聚，使其比表面积减小，且影响熔盐内半固态层的产生，因此降低了比热容。

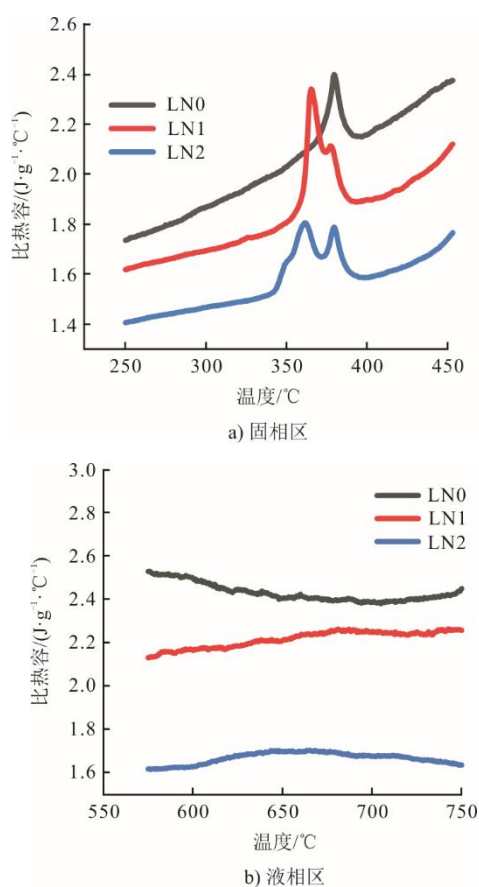


图3 不同 CuO 添加量下 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 的比热容
Fig.3 Specific heat capacity of Li₂CO₃-Na₂CO₃ with different amounts of CuO addition

图4 为添加 CuCl₂ 后 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 的比热容对比。在固相区 (250~350 °C)，LN0 和 LNC0 的固相平均比热容分别为 1.87、1.35 J/(g·°C)，添加 CuCl₂ 后平均固相比热容下降了 0.52 J/(g·°C)。在液相区 (575~750 °C)，LN0 和 LNC0 的液相平均比热容分别为 2.43、1.64 J/(g·°C)，添加 CuCl₂ 后平均液相比热容下降了 0.79 J/(g·°C)。添加剂 CuCl₂ 在高

温下与 Na₂CO₃ 反应生成 CuCO₃ 与 NaCl，在相同温度下 NaCl 的比热容比 Na₂CO₃ 低，因此添加 CuCl₂ 后使二元碳酸熔盐比热容减小。

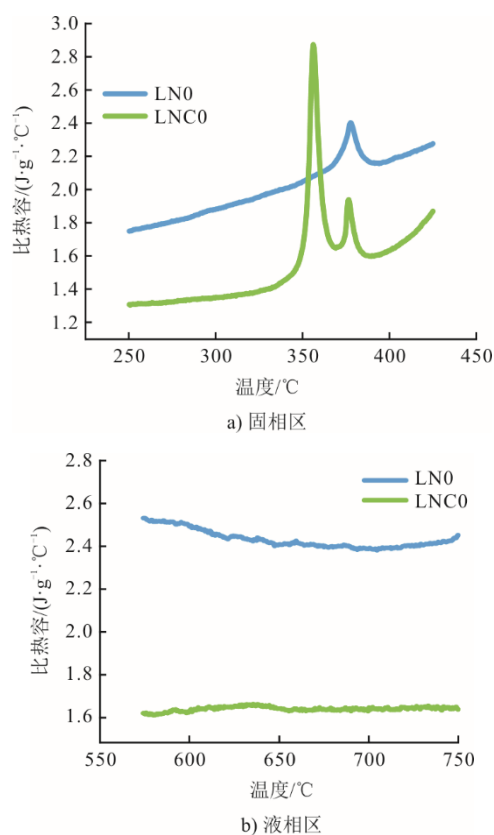


图4 添加 CuCl₂ 后 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 的比热容
Fig.4 Specific heat capacity of Li₂CO₃-Na₂CO₃ with CuCl₂ addition

图5 为不同 CuO 添加量下 Li₂CO₃-Na₂CO₃-CuCl₂ 复合熔盐材料的固相比热容和液相比热容随温度的变化情况。同样的，温度在 360~370 °C 区间时比热容出现了突变，原因同上分析。在 250~350 °C 温度区间，LNC0 和 LNC1 的固相平均比热容分别为 1.35、1.42 J/(g·°C)，LNC1 的固相比热容较 LNC0 上升了 0.07 J/(g·°C)。在液相区 (550~750 °C)，LNC0 和 LNC1 的液相平均比热容分别为 1.64、1.76 J/(g·°C)，LNC1 的平均液相比热容较 LNC0 上升了 0.12 J/(g·°C)。因此掺杂了 CuO 后复合熔盐整体的比热容增大了，原因与二元碳酸熔盐相反，认为 CuCl₂ 的添加有利于 CuO 的稳定分散，形成半固态层。

2.3 热稳定性

采用热重分析了 CuO-Li₂CO₃-Na₂CO₃ 复合熔盐及 CuO-Li₂CO₃-Na₂CO₃-CuCl₂ 复合熔盐的上限使用温度，规定样品质量损失 5% 时的温度即为样品的

上限使用温度。图6对比了添加CuCl₂和CuO前后复合熔盐的质量损失曲线。由图6可知,掺杂CuO后,二元碳酸熔盐的高温热稳定性和上限使用温度均得到了提高。在温度827℃前,LN2的质量损失比LN0的质量损失更快,在此之后LN2样品的热稳定性更好。当2个样品质量损失均达到5%时,LN0和LN2的温度分别为843.5、847.3℃。

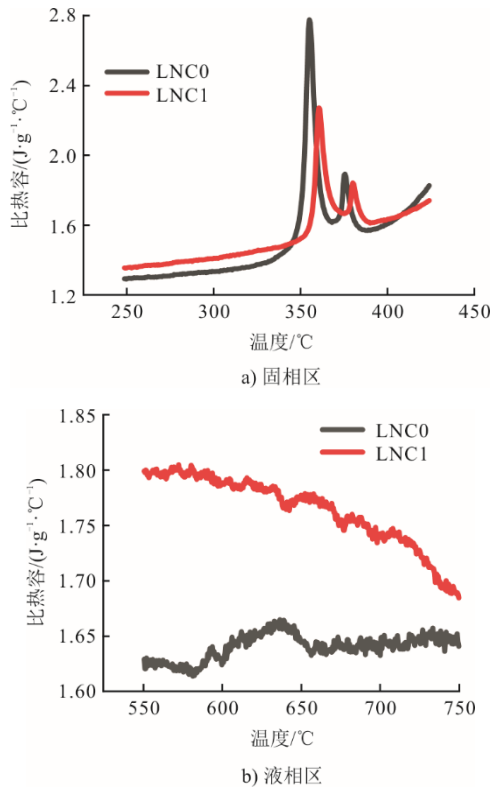


图5 不同CuO添加量下Li₂CO₃-Na₂CO₃-CuCl₂的比热容
Fig.5 Specific heat capacity of Li₂CO₃-Na₂CO₃-CuCl₂ with different amounts of CuO addition

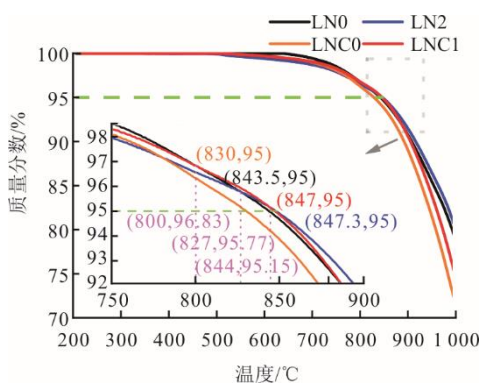


图6 不同CuO和CuCl₂添加量下复合熔盐的TG曲线
Fig.6 TG curves of composite molten salts with different CuO and CuCl₂ additions

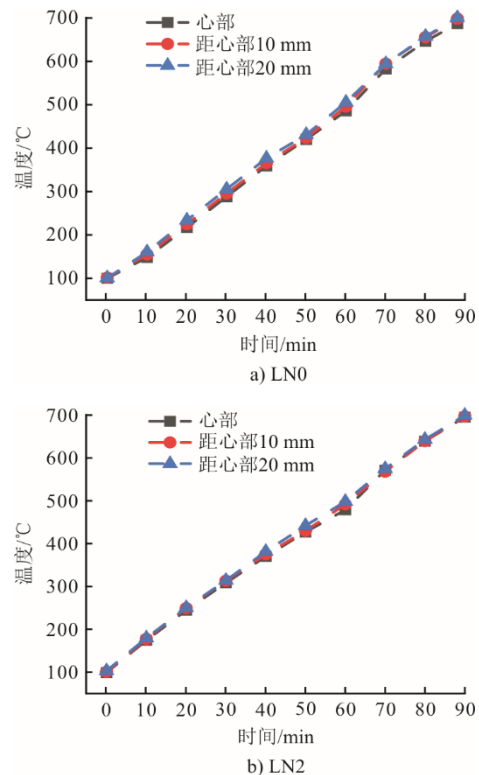
添加质量分数3%的CuCl₂后,二元碳酸熔盐的热稳定性和上限使用温度均降低。但LN0和LNC0

在温度500℃前依然能保持性能稳定,无质量变化。当温度为830℃时,LNC0质量损失达到5%。和原二元碳酸熔盐相比,LNC0的上限使用温度降低了13.5℃。

同时在Li₂CO₃-Na₂CO₃熔盐中掺杂CuO和CuCl₂后,形成的复合熔盐LNC1同样能在温度500℃前能保持稳定,质量没有改变。随着温度的升高,LNC1从温度520℃时开始发生失重现象,在其上限使用温度847℃时质量损失达到5%。可知,随着温度的升高,同温度下LNC1的质量损失低于LNC0,表明CuO的掺杂增强了LNC0的热稳定性;与原二元碳酸熔盐LN0相比,在温度800℃后,LNC1的质量损失量低于LN0,表明同时掺杂CuO和CuCl₂增强了原二元碳酸熔盐的高温热稳定性;与单纯掺杂CuO的LN2相比,在温度844℃前,LNC1的质量损失量低于LN2,表明CuO和CuCl₂的同时掺杂增强了其热稳定性。但在温度844℃后LNC1的热稳定性不如LN2。综上,可溶性添加剂CuCl₂的添加降低了熔盐的热稳定性和上限使用温度,而CuO的掺杂则可以提高二元碳酸熔盐的热稳定性。

2.4 吸热性能

通过恒定加热速率下不同位置处样品的吸热升温过程的温度变化评定样品的吸热性能,具体如图7所示。



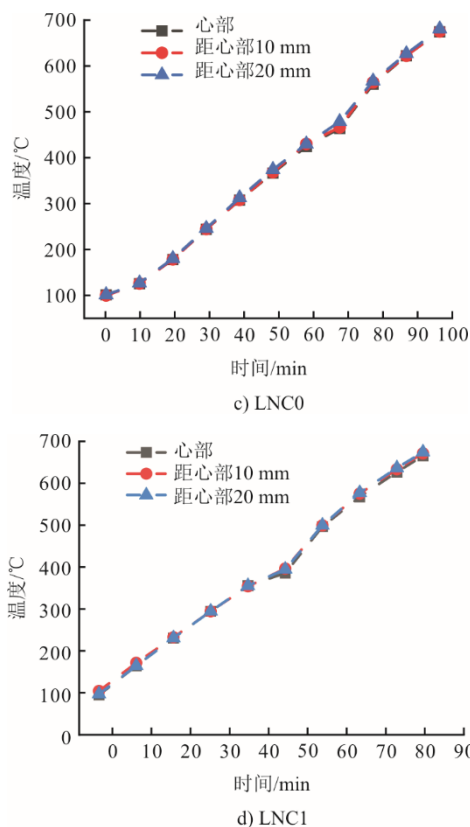


图7 样品吸热升温曲线

Fig.7 Heating curves of the sample during heat absorption

由图7可知,由于为周向环形加热,距离坩埚边缘越近,升温越早。其中,距心部20 mm (L20)、距心部10 mm (L10)、心部 (L0) 3个位置处在升温50 min后的温度见表3。

表3 样品在相同加热时间下的温度 单位: °C
Tab.3 Temperatures of the samples suffering the same heating time

材料	L0 处温度	L10 处温度/	L20 处温度/
LN0	420.21	423.74	431.26
LN2	429.77	432.76	444.79
LNC0	376.15	378.23	384.33
LNC1	400.44	411.97	410.02

由表3可知,升温50 min时, LN0 样品在 L20、L10 和 L0 3个位置处的温度分别为 431.26、423.74、420.21 °C, LN2 样品在这3个位置的温度分别为 444.79、432.76、429.77 °C, LNC0 样品在这3个位置的温度分别为 384.33、378.23、376.15 °C, LNC1 样品在这3个位置的温度分别为 410.02、411.97、400.44 °C。升温50 min后,不同位置处的温度遵循 LN2>LN0>LNC1>LNC0。在相同初始温度、升温速率与加热时间的条件下,温度变化越大代表热

量传递的速度就越快,吸热能力更强,间接反映4种材料导热性能的强弱: LN2>LN0>LNC1>LNC0。综上,掺杂CuO后,二元碳酸熔盐与复合碳酸熔盐的导热性能和吸热能力均得到了强化。但添加可溶性添加剂CuCl₂后,二元碳酸盐的导热性能和吸热性能反而减弱。

3 结 论

本文使用高温熔融法将CuO和CuCl₂分别掺杂在Li₂CO₃-Na₂CO₃二元碳酸熔盐中,制备了CuO-Li₂CO₃-Na₂CO₃、CuCl₂-Li₂CO₃-Na₂CO₃和CuO-CuCl₂-Li₂CO₃-Na₂CO₃复合碳酸熔盐。采用DSC法测试了二元碳酸熔盐和3种复合熔盐的熔点、相变潜热和比热容,利用TG法研究了其热稳定性和上限使用温度,运用步热实验分析了其吸热性能,主要研究结论如下。

1) 添加CuO后,二元碳酸熔盐的熔点几乎不变,但其相变潜热和比热容均随CuO添加量的增大而减小。添加CuCl₂后,二元碳酸熔盐的熔点、相变潜热和比热容均下降。CuO的掺杂几乎未改变CuCl₂-Li₂CO₃-Na₂CO₃复合熔盐的熔点,但其相变潜热随CuO的添加而减小,比热容随CuO的添加而增加。

2) CuO的掺杂增加了二元碳酸熔盐的热稳定性和上限使用温度,而CuCl₂的添加减少了二元碳酸盐的热稳定性和上限使用温度。添加质量分数3% CuCl₂后,二元碳酸盐的上限使用温度下降13.5 °C。添加质量分数0.24%和0.06% CuO后,二元碳酸熔盐和CuCl₂-Li₂CO₃-Na₂CO₃复合熔盐的上限使用温度分别上升4 °C和17 °C。

3) 掺杂CuO后,二元碳酸熔盐和CuCl₂-Li₂CO₃-Na₂CO₃复合熔盐的吸热性能均得到增强,但CuCl₂的添加使二元碳酸熔盐吸热性能减弱。以6.5 °C/min的速率升温50 min时, LNC1和LN2熔盐的心部温度较原熔盐分别增加了24.29 °C和9.56 °C,而LNC0熔盐的心部温度较LN0降低了44.06 °C。

[参 考 文 献]

- [1] 姜竹, 邹博杨, 丛琳, 等. 储热技术研究进展与展望[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(9): 2746-2771. JIANG Zhu, ZOU Boyang, CONG Lin, et al. Recent progress and outlook of thermal energy storage technologies[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(9): 2746-2771.
- [2] 汪翔, 陈海生, 徐玉杰, 等. 储热技术研究进展与趋势

- [J]. 科学通报, 2017, 62(15): 1602-1610.
WANG Xiang, CHEN Haisheng, XU Yujie, et al. Advances and prospects in thermal energy storage: a critical review[J]. Chinese Science Bulletin, 2017, 62(15): 1602-1610.
- [3] LI J Y, LONG Y, CAO X Y, et al. Recent advances and perspectives in solar photothermal conversion and storage systems: a review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2024, 325: 103118.
- [4] 冷光辉, 曹惠, 彭浩, 等. 储热材料研究现状及发展趋势[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(5): 1058-1075.
LENG Guanghui, CAO Hui, PENG Hao, et al. The new research progress of thermal energy storage materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(5): 1058-1075.
- [5] 刘涵, 曲明璐, 叶振东, 等. 钙镁二元盐复合材料的储热性能[J]. 化工进展, 2024, 43(4): 1764-1773.
LIU Han, QU Minglu, YE Zhendong, et al. Evaluation of the thermal energy storage performance of calcium-magnesium binary composite salt hydrates[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(4): 1764-1773.
- [6] 郑玉圆, 葛志伟, 韩翔宇, 等. 中高温钙基材料热化学储热的研究进展与展望[J]. 化工学报, 2023, 74(8): 3171-3192.
ZHENG Yuyuan, GE Zhiwei, HAN Xiangyu, et al. Progress and prospect of medium and high temperature thermochemical energy storage of calcium-based materials[J]. CIESC Journal, 2023, 74(8): 3171-3192.
- [7] 张钟平, 刘亨, 谢玉荣, 等. 熔盐储热技术的应用现状与研究进展[J]. 综合智慧能源, 2023, 45(9): 40-47.
ZHANG Zhongping, LIU Heng, XIE Yurong, et al. Application and research progress of molten salt heat storage technology[J]. Integrated Intelligent Energy, 2023, 45(9): 40-47.
- [8] ANGEL G F, JUDITH G, EDUARD O, et al. Mainstreaming commercial CSP systems: a technology review[J]. Renewable Energy, 2019, 140: 152-176.
- [9] 刘伟, 李振明, 刘铭扬, 等. 高温相变储热材料制备与应用研究进展[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(2): 398-430.
LIU Wei, LI Zhenming, LIU Mingyang, et al. Review of high-temperature phase change heat storage material preparation and applications[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(2): 398-430.
- [10] 成昊, 徐丽, 叶芬. 太阳能热发电用储热材料的研究进展[J]. 山东化工, 2019, 48(9): 116-117.
CHENG Hao, XU Li, YE Fen. Research progress of heat storage materials for solar thermal power generation[J]. Shandong Chemical Industry, 2019, 48(9): 116-117.
- [11] KUMAR R, THAKUR A K, GUPTA L R, et al. Advances in phase change materials and nanomaterials for applications in thermal energy storage[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2023, 31(5): 6649-6677.
- [12] 熊亚选, 钱向瑶, 李烁, 等. 制备方法对纳米熔盐储热性能及形成机理的影响[J]. 化工学报, 2021, 72(5): 2857-2868.
XIONG Yaxuan, QIAN Xiangyao, LI Shuo, et al. Effect of preparation methods on thermal energy storage performance and formation mechanism of molten salt nanofluids[J]. CIESC Journal, 2021, 72(5): 2857-2868.
- [13] 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.
WEI Xiaolan, XIE Pei, ZHANG Xuechuan, et al. Research on preparation and thermodynamic properties of chloride molten salt materials[J]. CIESC Journal, 2020, 71(5): 2423-2431.
- [14] LIU M, LI S Y, WU T, et al. Eddy-current tuned mass dampers for mitigation of wind-induced response of the noor iii solar tower: design, installation, and validation[J]. Journal of Structural Engineering, 2021, 147(12): 1-12.
- [15] 张飞峰. 青海共和塔式熔盐光热电站安全管理分析与探讨[J]. 科学技术创新, 2020(12): 180-181.
ZHANG Feifeng. Analysis and discussion on safety management of Gonghe tower molten salt concentrated solar power station in Qinghai province[J]. Scientific and Technological Innovation, 2020(12): 180-181.
- [16] 欧阳子区, 王宏帅, 吕清刚, 等. 煤粉锅炉发电机组深度调峰技术进展[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(22): 8772-8790.
OUYANG Ziqu, WANG Hongshuai, LYU Qinggang, et al. Research progress on deep peak shaving technology of pulverized coal-fired boiler power unit[J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(22): 8772-8790.
- [17] 仇秋玲, 张艳梅, 饶万. 光热发电用熔盐及储盐材料腐蚀行为研究进展[J]. 材料保护, 2024, 57(3): 157-165.
QIU Qiuling, ZHANG Yanmei, RAO Wan. Research progress on corrosion behavior of molten salt and molten salt storage materials for solar photothermal power generation[J]. Materials Protection, 2024, 57(3): 157-165.
- [18] 田禾青, 周俊杰, 郭茶秀. 熔盐储热材料比热容强化的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(2): 584-595.
TIAN Heqing, ZHOU Junjie, GUO Chaxiu. Research progress on specific heat capacity enhancement of molten salt thermal storage materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(2): 584-595.
- [19] 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 and Mass Transfer, 2011, 54(5/6): 1064-1070.
- [20] 陈虎, 吴玉庭, 鹿院卫, 等. 熔盐纳米流体的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(1): 48-55.
CHEN Hu, WU Yuting, LU Yuanwei, et al. A review on molten salt-based nanofluids: recent developments[J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(1): 48-55.
- [21] 李昭, 文卜, 陈豪志, 等. 高温熔融盐基纳米流体的研究现状及进展[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(6): 2168-2187.
LI Zhao, WEN Bu, CHEN Haozhi, et al. State-of-the-art review on high temperature molten salt based nanofluids[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(6): 2168-2187.
- [22] 王义豪, 许茜, 唐忠锋, 等. 纳米 TiO₂ 增强 NaNO₃-KNO₃-NaNO₂ 熔盐的中温储热特性[J]. 核技术, 2018, 41(6): 78-84.
WANG Yihao, XU Qian, TANG Zhongfeng, et al. Heat storage characteristics of NaNO₃-KNO₃-NaNO₂ ternary molten salt enhanced by nano-TiO₂ at medium temperature[J]. Nuclear Techniques, 2018, 41(6): 78-84.
- [23] ZHANG Z L, YUAN Y P, OUYANG L P, et al. Enhanced

- thermal properties of Li₂CO₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ nanofluids with nanoalumina for heat transfer in high-temperature CSP systems[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 128(3): 1783-1792.
- [24] YANG X M, JIANG W C, JI C, et al. Experimental study on heat storage and corrosion properties of ternary carbonate salt-based ZnO nanofluids for solar thermal energy storage[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(23): 13935-13947.
- [25] 于强, 鹿院卫, 张晓盼, 等. 纳米粒子对熔盐复合蓄热材料热物性的影响[J]. *化工学报*, 2019, 70(增刊 1): 217-225.
- YU Qiang, LU Yuanwei, ZHANG Xiaopan, et al. Effect of nanoparticles on thermal properties of molten salt composite heat storage materials[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(Suppl.1): 217-225.
- [26] 熊亚选, 王振宇, 徐鹏, 等. 添加纳米 MgO 和 SiO₂ 颗粒对二元碳酸盐 (Li₂CO₃-K₂CO₃) 比热容的影响[J]. *化工学报*, 2018, 69(12): 4959-4965.
- XIONG Yaxuan, WANG Zhenyu, XU Peng, et al. Effect of MgO and SiO₂ nanoparticles on specific heat capacity of binary carbonate eutectic[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(12): 4959-4965.
- [27] 段春婷, 刘均庆, 徐文强, 等. 改性天然石墨/熔盐复合材料的制备及性能分析[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(11): 80-83.
- DUAN Chunting, LIU Junqing, XU Wenqiang, et al. Preparation and characterization of modified natural graphite/molten salt composite[J]. *New Chemical Materials*, 2018, 46(11): 80-83.
- [28] 完志康, 安学会, 张鹏, 等. 熔盐添加剂对熔盐高温热稳定性的改性研究[J]. *核技术*, 2018, 41(8): 93-98.
- WAN Zhikang, AN Xuehui, ZHANG Peng, et al. The modification of high temperature thermal stability of molten salt by molten salt additives[J]. *Nuclear Techniques*, 2018, 41(8): 93-98.
- [29] 盛鹏, 徐丽, 赵广耀, 等. 新型混合硝酸熔盐的制备及热物性研究[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(1): 170-176.
- SHENG Peng, XU Li, ZHAO Guangyao, et al. Preparation and thermophysical properties of novel mixed nitrate molten salts[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(1): 170-176.
- [30] 李月锋, 张东. 高温相变材料 Li₂CO₃-Na₂CO₃ 循环热稳定性分析[J]. *储能科学与技术*, 2013, 2(4): 369-376.
- LI Yuefeng, ZHANG Dong. Thermal stability of Li₂CO₃-Na₂CO₃ based high-temperature phase change materials[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2013, 2(4): 369-376.

(责任编辑 邓玲惠)