



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109054758 A

(43)申请公布日 2018.12.21

(21)申请号 201810640957.0

(22)申请日 2018.06.21

(71)申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253号

(72)发明人 李孔斋 田孟爽 王华 张凌
陈艳鹏

(51)Int.Cl.

C09K 5/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,属于蓄热材料技术领域。本发明将铝粉加入氯化镍溶液中,依次滴加氟化氢溶液、氨水进行反应,然后高温焙烧即得核壳结构的Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料。本发明制备的Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料中的铝有较大的熔化热、高导热系数和低蒸发压力等优良性能;而NiO-Al₂O₃结合壳体使壳体结构致密且厚度增加,能够承受熔融状态铝的化学腐蚀,承受体积变化带来的压力,既能够提供较好的机械强度,又可增强传热性能。

1. 一种核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,其特征在于,具体步骤为:

(1) 分别将铝粉、 NiCl_2 、 NH_4F 加入到去离子水或超纯水中配制成铝粉浑浊液、 NiCl_2 溶液和 NH_4F 溶液;

(2) 将步骤(1)的铝粉浑浊液置于超声波中进行超声处理5~30min得到铝粉悬浊液;

(3) 将明胶加入到步骤(1)的 NiCl_2 溶液中,在温度为30~60℃条件下搅拌5~20min,然后再加入步骤(2)的铝粉悬浊液并在温度为30~60℃、搅拌条件下反应5~20min得到溶液A;

(4) 在温度为30~60℃、搅拌条件下,在步骤(3)的溶液A中逐滴滴加步骤(1)的 NH_4F 溶液并持续反应0.5~3h;再逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9~10并反应0.5~3h,静置处理1~12h,固液分离,再按照水-无水乙醇-水的顺序交替洗涤3~5次固体,固体在50~100℃条件下干燥;

(5) 将步骤(4)干燥后的固体匀速升温至温度为600~800℃并进行高温焙烧2~16h得到核壳结构的 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料。

2. 根据权利要求1所述核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中铝粉、 NiCl_2 、 NH_4F 的摩尔比为(5~20):(0.5~2):(1~3),铝粉浑浊液中铝粉的浓度为0.5~2mol/L, NiCl_2 溶液中 NiCl_2 的浓度为0.05~0.2mol/L, NH_4F 溶液中 NH_4F 的浓度为0.1~0.3mol/L。

3. 根据权利要求1所述核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中超声波功率为40~80W。

4. 根据权利要求1所述核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中明胶与 NiCl_2 溶液的固液比g:L为(5~20):1。

5. 根据权利要求1所述核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中 NH_4F 溶液逐滴滴加的速度为1~5滴/s,氨水逐滴滴加的速度为1~3滴/s。

6. 根据权利要求1所述核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,其特征在于:步骤(5)中匀速升温的速率为1~20℃/min。

7. 权利要求1~6任一项所述核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法所制备的 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料。

一种核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,属于蓄热材料技术领域。

背景技术

[0002] 高温蓄热是指在500~1000℃范围内,用蓄热材料对热能进行存储和释放。此项技术多用于太阳能、余热利用等方面,来解决太阳能发电和工业余热利用中的热能供需在时间和空间上存在的不匹配问题,以及因地区和气候等因素引起的能量不稳定性和不连续性问题。蓄热装置有利于电力调峰,满足智能电网储能的要求。

[0003] 现有的相变蓄热材料的导热率比较低、反应制备周期长、壳层材料无法承受相变体积变化而发生泄漏。

发明内容

[0004] 本发明针对现有技术的不足,提供一种核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,Al@NiO-Al₂O₃中内核Al的相变温度为660℃且具有较大的熔化热(约396.09J/g)、高导热系数、低蒸发压力和低储热成本, α -Al₂O₃表现出较高的储热性能和高温稳定性能,能够将相变材料Al封装,形成核壳结构Al@Al₂O₃;本发明制备的Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料中的铝有较大的熔化热、高导热系数和低蒸发压力等优良性能;而自然状态下,氧化铝虽然结构致密,但厚度很小,不能承受样品形变压力,铝颗粒表面镍的存在,能使氧化铝壳层厚度增加,NiO-Al₂O₃壳体使壳体结构更为致密,能够承受熔融状态铝的化学腐蚀,承受体积变化带来的压力,既能够提供较好的机械强度,又可增强传热性能。

[0005] 本发明将铝粉加入氯化镍溶液中,水浴加热搅拌,再滴加氟化氨溶液进行反应,通过滴加氨水沉淀氢氧化镍,然后高温焙烧得到核壳结构的Al@Al₂O₃-NiO高温相变蓄热材料;一种核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,具体步骤为:

(1) 分别将铝粉、NiCl₂、NH₄F加入到去离子水或超纯水中配制成铝粉浑浊液、NiCl₂溶液和NH₄F溶液;

(2) 将步骤(1)的铝粉浑浊液置于超声波中进行超声处理5~30min得到铝粉悬浊液;

(3) 将明胶加入到步骤(1)的NiCl₂溶液中,在温度为30~60℃条件下搅拌5~20min,然后再加入步骤(2)的铝粉悬浊液并在温度为30~60℃、搅拌条件下反应5~20min得到溶液A;

(4) 在温度为30~60℃、搅拌条件下,在步骤(3)的溶液A中逐滴滴加步骤(1)的NH₄F溶液并持续反应0.5~3h;再逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9~10并反应0.5~3h,静置处理1~12h,固液分离,再按照水-无水乙醇-水的顺序交替洗涤3~5次固体,固体在50~100℃条件下干燥;

(5) 将步骤(4)干燥后的固体匀速升温至温度为600~800℃并进行高温焙烧2~16h得到核壳结构的Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料;

所述步骤(1)中铝粉、NiCl₂、NH₄F的摩尔比为(5~20):(0.5~2):(1~3),铝粉浑浊液中铝

粉的浓度为 $0.5\sim 2\text{mol/L}$, NiCl_2 溶液中 NiCl_2 的浓度为 $0.05\sim 0.2\text{mol/L}$, NH_4F 溶液中 NH_4F 的浓度为 $0.1\sim 0.3\text{mol/L}$;

进一步地,所述步骤(2)中超声波功率为 $40\sim 80\text{W}$ 。

[0006] 进一步地,所述步骤(3)中明胶与 NiCl_2 溶液的固液比 $g:L$ 为 $(5\sim 20):1$;

进一步地,所述步骤(4)中 NH_4F 溶液逐滴滴加的速度为 $1\sim 5\text{滴/s}$,氨水逐滴滴加的速度为 $1\sim 3\text{滴/s}$;

进一步地,所述步骤(5)中匀速升温的速率为 $1\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0007] 本发明的另一目的是提供所述核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法所制备的 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料。

[0008] 本发明核壳结构的高温相变蓄热材料是以氧化铝和氧化镍为基层材料,球形金属铝作为核;在蓄热过程中内核的球形金属铝会吸收热量从固态变为液态,使得总体温度升高;当处于温度低的情况,铝会凝固,放出热量;期间,因为外层氧化铝和氧化镍结合壳体具有较高的强度,在较高温度下不会发生较大的形变,能够将固态或液态的金属铝严密地包裹在内,不会泄露。

[0009] 本发明的有益效果:

(1)现有技术中蓄热材料的使用温度不高于 300°C ,而本发明的核壳结构的高温相变蓄热材料使用温度高,可用于 $600\sim 1400^\circ\text{C}$ 的环境,更容易满足太阳能电厂的工业需求;

(2)本发明核壳结构的高温相变蓄热材料是由氧化铝和氧化镍相结合而实现包裹的,既耐高温又增强机械强度,同时,氧化铝和氧化镍壳层包裹内核球形金属铝,可增大换热面积和包裹的密封性;

(3)本发明核壳结构的高温相变蓄热材料中氧化铝和氧化镍结合使外壳体厚度增加,并且具有更稳定更优越的催化性能;

(4)本发明方法中采用氨水可使溶液中镍进行沉淀,提高铝颗粒表面镍含量,提高壳体的致密度和高温相变蓄热材料的催化性能;

(5)本发明方法的原料廉价易得、工艺流程简单、可实现大规模生产。

附图说明

[0010] 图1为实施例1制备的 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料的DSC吸放热特性图;

图2为实施例1制备的 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料的SEM图。

具体实施方式

[0011] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明,但本发明的保护范围并不限于所述内容。

[0012] 实施例1:一种核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,具体步骤为:

(1)分别将铝粉、 NiCl_2 、 NH_4F 加入到去离子水中配制成铝粉浑浊液、 NiCl_2 溶液和 NH_4F 溶液;其中铝粉、 NiCl_2 、 NH_4F 的摩尔比为 $15:1.6:2$,铝粉浑浊液中铝粉的浓度为 1.5mol/L , NiCl_2 溶液中 NiCl_2 的浓度为 0.16mol/L , NH_4F 溶液中 NH_4F 的浓度为 0.2mol/L ;

(2)将步骤(1)的铝粉浑浊液置于功率为 70W 的超声波中进行超声处理 10min 得到铝粉悬浊液;

(3) 将明胶加入到步骤(1)的NiCl₂溶液中,其中明胶与NiCl₂溶液的固液比g:L为10:1,在温度为40℃条件下搅拌20min,然后再加入步骤(2)的铝粉悬浊液并在温度为40℃、搅拌条件下反应20min得到溶液A;

(4) 在温度为40℃、搅拌条件下,在步骤(3)的溶液A中逐滴滴加步骤(1)的NH₄F溶液并持续反应0.5h,其中逐滴滴加的速度为1滴/s;再逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9并反应0.5h,静置处理2h,固液分离,再按照水-无水乙醇-水的顺序交替洗涤3次固体,固体置于温度为60℃条件下干燥18h;

(5) 将步骤(4)干燥后的固体匀速升温至温度为800℃并进行高温焙烧2h即得核壳结构的Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料,其中匀速升温的速率为10℃/min;

本实施例制备的 Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料的DSC吸放热特性图如图1所示,从图1可知,吸热主峰在660℃,放热主峰在627℃,即说明材料的吸放热集中于这两个温度;而Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料的熔化热和凝固热数值均很大,且熔化热和凝固热的差值很小,利于材料的能源转化,减少能耗;

本实施例制备的 Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料的SEM图如图2所示,从图2可知,Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料表面比较平整且致密,可见Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料的外壳包裹性好。

[0013] 实施例2:一种核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,具体步骤为:

(1) 分别将铝粉、NiCl₂、NH₄F加入到超纯水中配制成铝粉浑浊液、NiCl₂溶液和NH₄F溶液;其中铝粉、NiCl₂、NH₄F的摩尔比为5:0.5:1,铝粉浑浊液中铝粉的浓度为0.5mol/L,NiCl₂溶液中NiCl₂的浓度为0.05mol/L,NH₄F溶液中NH₄F的浓度为0.1mol/L;

(2) 将步骤(1)的铝粉浑浊液置于功率为40W的超声波中进行超声处理5min得到铝粉悬浊液;

(3) 将明胶加入到步骤(1)的NiCl₂溶液中,其中明胶与NiCl₂溶液的固液比g:L为5:1,在温度为30℃条件下搅拌5min,然后再加入步骤(2)的铝粉悬浊液并在温度为30℃、搅拌条件下反应5min得到溶液A;

(4) 在温度为30℃、搅拌条件下,在步骤(3)的溶液A中逐滴滴加步骤(1)的NH₄F溶液并持续反应0.5h,其中逐滴滴加的速度为1滴/s;再逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9并反应0.5h,静置处理1h,固液分离,再按照水-无水乙醇-水的顺序交替洗涤3次固体,固体置于温度为50℃条件下干燥;

(5) 将步骤(4)干燥后的固体匀速升温至温度为600℃并进行高温焙烧16h即得核壳结构的Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料,其中匀速升温的速率为1℃/min;

本实施例制备的 Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料的DSC吸放热特性图可知,吸热主峰在660℃,放热主峰在627℃,即说明材料的吸放热集中于这两个温度;而Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料的熔化热和凝固热数值均很大,且熔化热和凝固热的差值很小,利于材料的能源转化,减少能耗;

本实施例制备的 Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料的SEM图可知,Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料表面比较平整且致密,可见Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料的外壳包裹性好。

[0014] 实施例3:一种核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,具体步骤为:

(1) 分别将铝粉、NiCl₂、NH₄F加入到超纯水中配制成铝粉浑浊液、NiCl₂溶液和NH₄F溶

液;其中铝粉、 NiCl_2 、 NH_4F 的摩尔比为20:2:3,铝粉浑浊液中铝粉的浓度为 2mol/L , NiCl_2 溶液中 NiCl_2 的浓度为 0.2mol/L , NH_4F 溶液中 NH_4F 的浓度为 0.3mol/L ;

(2)将步骤(1)的铝粉浑浊液置于功率为80W的超声波中进行超声处理30min得到铝粉悬浊液;

(3)将明胶加入到步骤(1)的 NiCl_2 溶液中,其中明胶与 NiCl_2 溶液的固液比g:L为20:1,在温度为 60°C 条件下搅拌20min,然后再加入步骤(2)的铝粉悬浊液并在温度为 60°C 、搅拌条件下反应20min得到溶液A;

(4)在温度为 60°C 、搅拌条件下,在步骤(3)的溶液A中逐滴滴加步骤(1)的 NH_4F 溶液并持续反应3h,其中逐滴滴加的速度为5滴/s;再逐滴滴加氨水调节溶液pH值为10并反应3h,静置处理12h,固液分离,再按照水-无水乙醇-水的顺序交替洗涤5次固体,固体置于温度为 100°C 条件下干燥;

(5)将步骤(4)干燥后的固体匀速升温至温度为 800°C 并进行高温焙烧2h即得核壳结构的 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料,其中匀速升温的速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$;

本实施例制备的 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料的DSC吸放热特性图可知,吸热主峰在 660°C ,放热主峰在 627°C ,即说明材料的吸放热集中于这两个温度;而 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料的熔化热和凝固热数值均很大,且熔化热和凝固热的差值很小,利于材料的能源转化,减少能耗;

本实施例制备的 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料的SEM图可知, $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料表面比较平整且致密,可见 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料的外壳包裹性好。

[0015] 实施例4:一种核壳结构的高温相变蓄热材料的制备方法,具体步骤为:

(1)分别将铝粉、 NiCl_2 、 NH_4F 加入到去离子水中配制成铝粉浑浊液、 NiCl_2 溶液和 NH_4F 溶液;其中铝粉、 NiCl_2 、 NH_4F 的摩尔比为12:0.8:1.6,铝粉浑浊液中铝粉的浓度为 1.2mol/L , NiCl_2 溶液中 NiCl_2 的浓度为 0.08mol/L , NH_4F 溶液中 NH_4F 的浓度为 0.16mol/L ;

(2)将步骤(1)的铝粉浑浊液置于功率为70W的超声波中进行超声处理15min得到铝粉悬浊液;

(3)将明胶加入到步骤(1)的 NiCl_2 溶液中,其中明胶与 NiCl_2 溶液的固液比g:L为8:1,在温度为 50°C 条件下搅拌10min,然后再加入步骤(2)的铝粉悬浊液并在温度为 50°C 、搅拌条件下反应10min得到溶液A;

(4)在温度为 50°C 、搅拌条件下,在步骤(3)的溶液A中逐滴滴加步骤(1)的 NH_4F 溶液并持续反应2.0h,其中逐滴滴加的速度为4滴/s;再逐滴滴加氨水调节溶液pH值为9.5并反应2.0h,静置处理8h,固液分离,再按照水-无水乙醇-水的顺序交替洗涤4次固体,固体置于温度为 95°C 条件下干燥;

(5)将步骤(4)干燥后的固体匀速升温至温度为 750°C 并进行高温焙烧4h即得核壳结构的 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料,其中匀速升温的速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$;

本实施例制备的 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料的DSC吸放热特性图可知,吸热主峰在 660°C ,放热主峰在 627°C ,即说明材料的吸放热集中于这两个温度;而 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料的熔化热和凝固热数值均很大,且熔化热和凝固热的差值很小,利于材料的能源转化,减少能耗;

本实施例制备的 $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相变蓄热材料的SEM图可知, $\text{Al@NiO-Al}_2\text{O}_3$ 高温相

变蓄热材料表面比较平整且致密,可见Al@NiO-Al₂O₃高温相变蓄热材料的外壳包裹性好。

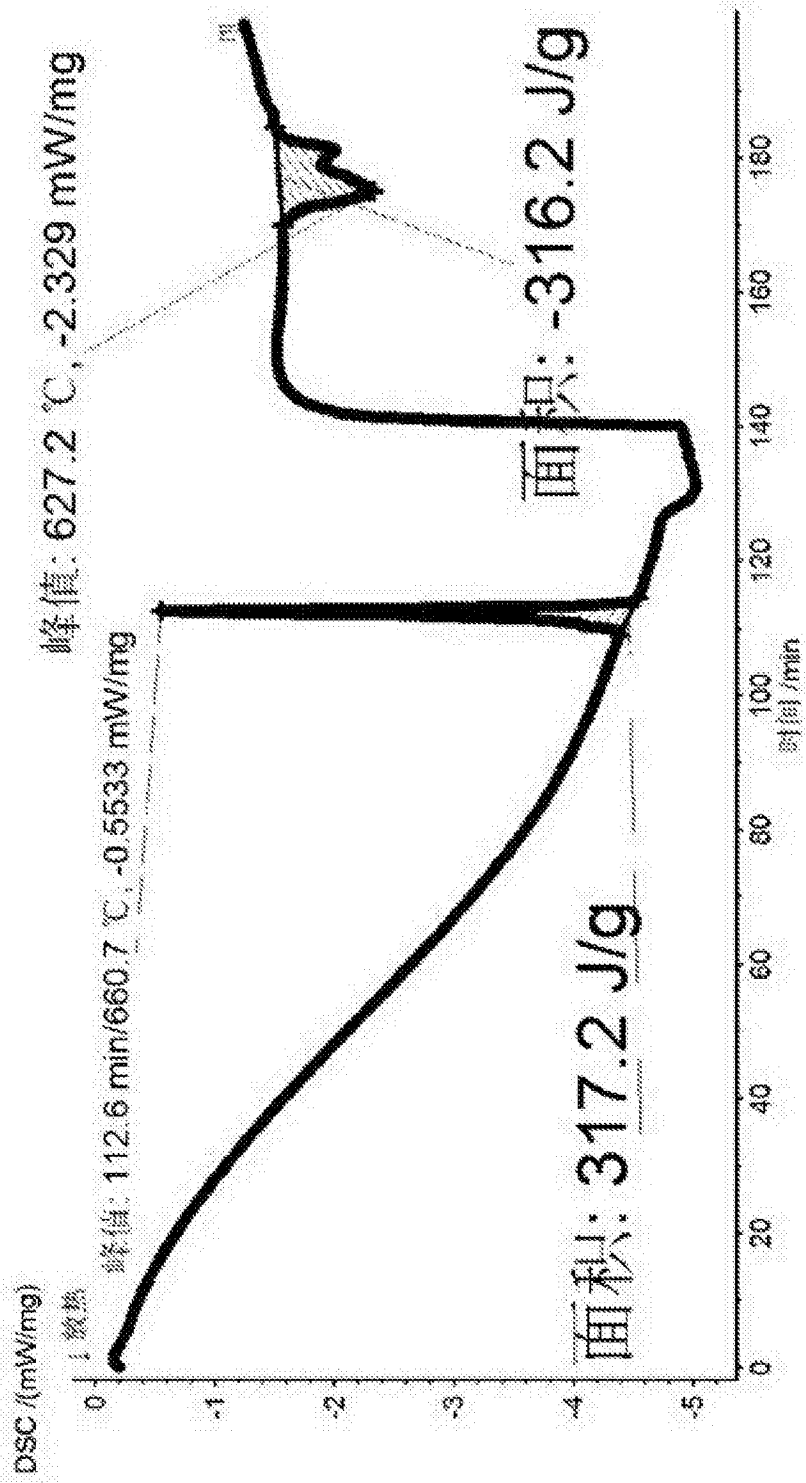


图1

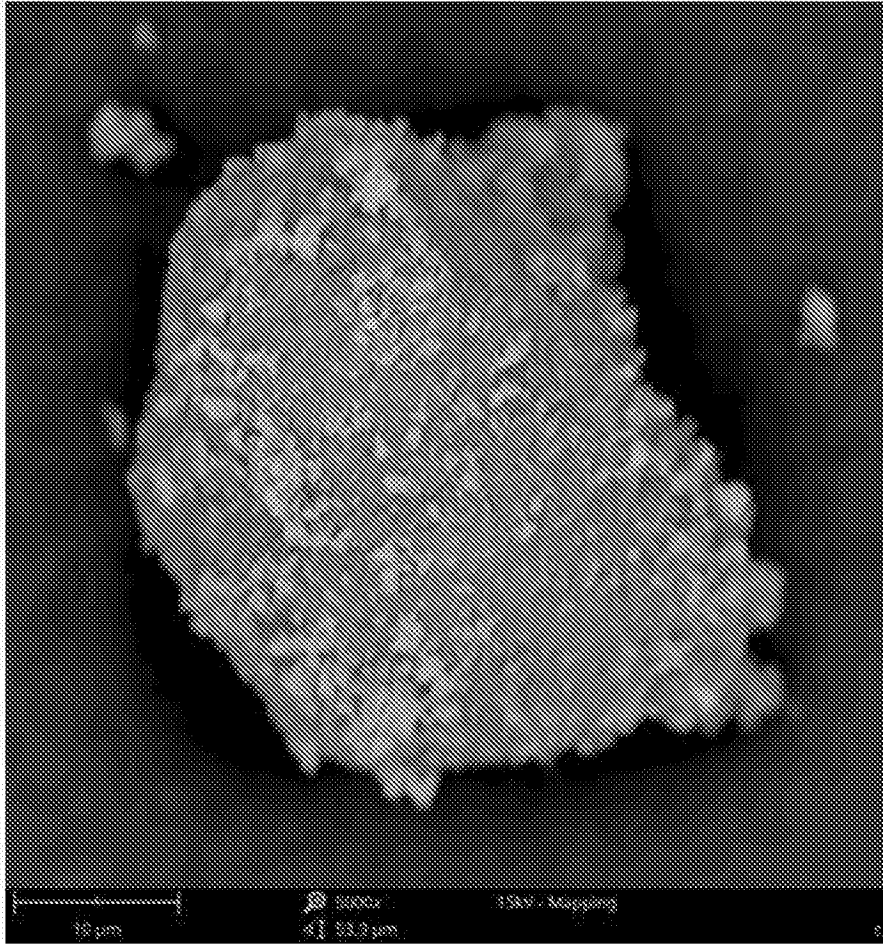


图2