(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105733518 A
(43)申请公布日 2016.07.06

(21)申请号 201610186670.6

(22)申请日 2016.03.29

(71)申请人 中国科学院过程工程研究所
地址 100190 北京市海淀区中关村北二条1号

(72)发明人 黄云 叶锋 葛志伟 王彩霞 王家安

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
代理人 巩克栋 侯潇潇

(51)Int.Cl.
C09K 5/06(2006.01)
C09D 5/08(2006.01)

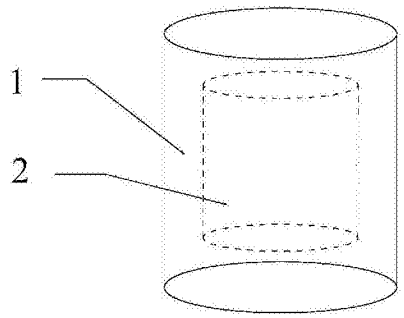
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一体式储能结构、制备方法和用途

(57)摘要

本发明涉及一种一体式储能结构，所述结构包括封装壳体，以及封装在所述封装壳体内部的相变储热材料。本发明提供的储能结构为有封装壳体和相变储热材料组成的一体式结构，既克服了单一储热材料储热效果差的问题，又克服了熔融盐储热材料难以储存，容易泄露、腐蚀的问题，充分发挥了复合材料的优势；且结构简单，确保储热系统的安全可靠性，导热性好。



CN 105733518 A

1.一种一体式储能结构，其特征在于，所述结构包括封装壳体，以及封装在所述封装壳体内部的相变储热材料。

2.如权利要求1所述的结构，其特征在于，所述封装壳体为分散有硅酸钠的石墨；

优选地，所述石墨中硅酸钠的分散量为1～10wt％；

优选地，所述硅酸钠的模数为0.9～1.3；

优选地，所述相变储热材料为二元熔融盐和载体的混合物；

优选地，所述二元熔融盐为碳酸钠、碳酸锂、碳酸钾、硝酸锂、硝酸钠、硝酸钡、硝酸锂、硝酸钾中的任意2种或2种以上的组合；优选碳酸钠和碳酸锂的组合、硝酸钠和硝酸钾的组合；

优选地，所述载体为氧化镁或二氧化硅；

优选地，所述相变储热材料为碳酸钠、碳酸锂和氧化镁的混合物，优选所述碳酸钠和碳酸锂的质量比为4:1～1:1，所述碳酸钠和碳酸锂的质量之和与氧化镁的质量比为1:2～4:1。

3.如权利要求1或2所述的结构，其特征在于，所述封装壳体的厚度为0.5～3cm；

优选地，所述相变储热材料的直径或边长是所述封装壳体的厚度的1～20倍。

4.一种如权利要求1～3之一所述的一体式储能结构的制备方法，其特征在于，所述方法包括如下步骤：

(1)配制固态的相变储热材料；

(2)配制固态的封装壳体材料；

(3)在模具底部平铺封装壳体材料，在模具内部竖直放入挡板，所述挡板距离侧壁有一定距离，且所述挡板和底部封装的壳体材料组成盛器；

(4)向步骤(3)所述盛器内部加入步骤(1)的相变储热材料，向步骤(3)所述盛器与模具侧壁之间的空间加入步骤(2)的封装壳体材料；之后抽出所述挡板，并在所述模具内相变储能材料的上方平铺封装壳体材料，用以封装所述相变储热材料；

(5)向模具内部加压，保压将相变储热材料和封装壳体材料压制成一体式结构，脱模后得到成型样品；

(6)将步骤(5)得到的成型样品烧结得到权利要求1所述的一体式储能结构。

5.如权利要求4所述的方法，其特征在于，步骤(5)所述保压的压力为5～30MPa；

优选地，所述保压时间为0.5min～10min。

6.如权利要求4或5所述的方法，其特征在于，步骤(1)所述相变储热材料为二元熔融盐和载体的混合物；

优选地，所述二元熔融盐为碳酸钠、碳酸锂、碳酸钾、硝酸锂、硝酸钠、硝酸钡、硝酸锂、硝酸钾中的任意2种或2种以上的组合；优选碳酸钠和碳酸锂的组合、硝酸钠和硝酸钾的组合；

优选地，所述载体为氧化镁或二氧化硅；

优选地，所述相变储热材料为碳酸钠、碳酸锂和氧化镁的混合物，优选所述碳酸钠和碳酸锂的质量比为4:1～1:1，所述碳酸钠和碳酸锂的质量之和与氧化镁的质量比为1:2～4:1；

优选地，所述配制固态的相变储热材料的方法为混合研磨，所述研磨过程为无溶剂研

磨。

7.如权利要求4～6之一所述的方法，其特征在于，步骤(2)所述的配制固态的封装壳体材料的过程为：向石墨中加入硅酸钠溶液；

优选地，所述硅酸钠溶液的模数为0.9～1.3；

优选地，所述石墨中加入的硅酸钠溶液的量为0.01～0.1g/g石墨。

8.如权利要求4～7之一所述的方法，其特征在于，步骤(3)所述模具为圆柱型或长方体型；

优选地，当模具为圆柱型时，所述挡板距离侧壁的距离为圆柱型底面直径的0.1～0.3；当模具为长方体型时，所述挡板距离侧壁的距离为长方体型相对应的两个侧壁距离的0.1～0.3；

优选地，步骤(3)所述模具底部平铺的封装壳体材料和步骤(4)所述在所述模具内相变储能材料的上方平铺封装壳体材料的厚度均各自独立地为所述挡板与侧壁距离的1.1～1.3倍。

9.一种如权利要求1～3之一所述的一体式储能结构的用途，其特征在于，所述一体式储能结构用于工业余热回收、太阳能光热利用、储热的大型弃风电利用、高温烟气回收、冷-热-电联用系统以及复合材料的合成领域。

一体式储能结构、制备方法和用途

技术领域

[0001] 本发明属于用化学化工方法生产耐高温储热材料腐蚀泄漏涂层的技术领域和能源材料科学领域，具体涉及到一种一体式储能结构、制备方法和用途，特别涉及一种高温复合相变储热材料与防腐涂层一体式封装的一体式储能结构、制备方法和用途。

背景技术

[0002] 提高能源转换和利用效率是我国实施可持续发展战略必须优先考虑的重大课题。在许多能源利用系统中存在着能量供应和需求不匹配的矛盾，造成能量利用不合理性和大量浪费。目前，工业上高温烟气和高温余热的排放量达57000m^3/h、温度900～1100℃。长期排放不仅浪费资源，也对大气环境造成了不可忽视的热污染。回收利用上述高温废热在解决环境热污染的同时，还可以将之转化为可利用的能源形式，具有重要的应用价值和社会效益。

[0003] 高温相变材料尤其是金属相变材料具有高熔点、储热密度高、吸/放热过程近似等温、过程易控制等优点，可满足回收高温烟气和高温余热的要求，是目前储热技术领域的研究热点。

[0004] 而无机盐在高温相变储热应用领域中具有极大的优势，所以目前高温储热相变材料以无机盐或合金为主要成分。但无机熔融盐在实际应用中的缺点也十分突出：熔融盐是一类十分重要的储热材料，具有使用温度较高、潜热大、储热密度高、过冷度小、成本低等优点，受到国内外广泛关注。但是熔融盐在高温时具有较强的腐蚀性能，对容器的防腐蚀性能要求很高，特别高温(500℃以上)熔融盐储热材料，如氯化盐基本上对所有的不锈钢都有腐蚀，严重制约着熔融盐储热材料规模化应用，使氯化盐的使用温度高、高相变热焓及低成本的优势难以充分发挥，氯盐对容器腐蚀性很强；氟盐固/液体积收缩很大、腐蚀强；硝酸盐熔解热较小、热导率低、使用中容易产生局部过热等。因此发展一体式储热材料与耐熔盐腐蚀的涂层，促进熔盐储热材料的规模化使用具有重要的意义。

[0005] 为了解决这个问题，本领域技术人员多采用陶瓷作为基体负载高温相变储热材料，将无机盐和陶瓷基体进行复合，但熔盐相变过程中，液相易泄漏，尤其在高温条件下无机盐具有较强的腐蚀性，对盛装的容器提出极为苛刻的要求。US 5567346公开了以硫酸钠、氯化铵、溴化钠以及硫酸铵为主要原料组成的储热材料，但是纯无机盐需要盛装容器体积庞大，对系统的保温性和安全性提出了更高的要求；US 5685151公开了用于太阳能储热材料，主要的成分是氯化钠，使用的存储盐的容器是特种不锈钢材料，价格极为昂贵，长期使用后，依然存在腐蚀。

[0006] 因此，本领域亟待开发一种高温相变储热材料，其能够解决现有的储热材料容易腐蚀封装体，容易泄露的缺陷，且制备工艺简单，成本较低。

发明内容

[0007] 针对现有技术纯无机熔融盐储热材料以及熔盐/陶瓷复合储热材料存在泄漏、腐

蚀的问题，本发明提供了一种一体式储能结构、制备方法和用途。所述一体式储能结构是高温复合储热材料及防腐蚀涂层一体式封装结构，且制备方法低成本、工艺简单。

[0008] 本发明解决其技术问题采用以下的技术方案：

[0009] 一种一体式储能结构，所述结构包括封装壳体，以及封装在所述封装壳体内部的相变储热材料。

[0010] 优选地，本发明所述封装壳体为分散有硅酸钠的石墨。

[0011] 优选地，所述石墨中硅酸钠的分散量为1～10wt％，例如1.2wt％、1.5wt％、1.8wt％、2.4wt％、2.8wt％、3.5wt％、4.2wt％、5.5wt％、5.7wt％、6.1wt％、6.6wt％、6.8wt％、7.2wt％、7.8wt％、8.4wt％、8.9wt％、9.4wt％等。

[0012] 优选地，所述硅酸钠的模数为0.9～1.3，例如1.0、1.1、1.2等。

[0013] 优选地，所述相变储热材料为二元熔融盐和载体的混合物。

[0014] 优选地，所述二元熔融盐为碳酸钠、碳酸锂、碳酸钾、硝酸锂、硝酸钠、硝酸钡、硝酸锂、硝酸钾中的任意2种或2种以上的组合；优选碳酸钠和碳酸锂的组合、硝酸钠和硝酸钾的组合。

[0015] 优选地，所述载体为氧化镁或二氧化硅。

[0016] 优选地，所述相变储热材料为碳酸钠、碳酸锂和氧化镁的混合物，优选所述碳酸钠和碳酸锂的质量比为4:1～1:1，例如3.5:1、3.2:1、3.0:1、2.7:1、2.3:1、1.8:1、1.6:1、1.3:1等，所述碳酸钠和碳酸锂的质量之和与氧化镁的质量比为1:2～4:1，例如3.5:1、3.2:1、3.0:1、2.7:1、2.3:1、1.8:1、1.6:1、1.3:1、1:1.2、1.2:1等。

[0017] 优选地，所述封装壳体的厚度为0.5～3cm；

[0018] 优选地，所述相变储热材料的直径或边长是所述封装壳体的厚度的1～20倍。

[0019] 所述相变储热材料如果是圆柱形，则其直径是封装壳体厚度的1～20倍；如果相变储热材料是长方体，则其边长是封装壳体厚度的1～20倍。

[0020] 本发明的目的之二是提供一种如目的之一所述的一体式储能结构的制备方法，所述方法包括如下步骤：

[0021] (1)配制固态的相变储热材料；

[0022] (2)配制固态的封装壳体材料；

[0023] (3)在模具底部平铺封装壳体材料，在模具内部竖直放入挡板，所述挡板距离侧壁有一定距离，且所述挡板和底部封装的壳体材料组成盛器；

[0024] (4)向步骤(3)所述盛器内部加入步骤(1)的相变储热材料，向步骤(3)所述盛器与模具侧壁之间的空间加入步骤(2)的封装壳体材料；之后抽出所述挡板，并在所述模具内相变储能材料的上方平铺封装壳体材料，用以封装所述相变储热材料；

[0025] (5)向模具内部加压，保压将相变储热材料和封装壳体材料压制成一体式结构，脱模后得到成型样品；

[0026] (6)将步骤(5)得到的成型样品烧结得到权利要求1所述的一体式储能结构。

[0027] 优选地，步骤(5)所述保压的压力为5～30MPa，例如6MPa、10MPa、13MPa、18MPa、22MPa、28MPa、28MPa等。

[0028] 优选地，所述保压时间为0.5min～10min，例如0.6min、1min、1.3min、1.8min、2.5min、2.9min、3.3min、4.2min、4.8min、5.6min、7.8min、9.5min等。

[0029] 优选地，步骤(1)所述相变储热材料为二元熔融盐和载体的混合物。

[0030] 优选地，所述二元熔融盐为碳酸钠、碳酸锂、碳酸钾、硝酸锂、硝酸钠、硝酸钡、硝酸锂、硝酸钾中的任意2种或2种以上的组合；优选碳酸钠和碳酸锂的组合、硝酸钠和硝酸钾的组合。

[0031] 优选地，所述载体为氧化镁或二氧化硅。

[0032] 优选地，所述相变储热材料为碳酸钠、碳酸锂和氧化镁的混合物，优选所述碳酸钠和碳酸锂的质量比为4:1～1:1，例如3.5:1、3.2:1、3.0:1、2.7:1、2.3:1、1.8:1、1.6:1、1.3:1等，所述碳酸钠和碳酸锂的质量之和与氧化镁的质量比为1:2～4:1，例如3.5:1、3.2:1、3.0:1、2.7:1、2.3:1、1.8:1、1.6:1、1.3:1、1:1.2、1.2:1等。

[0033] 优选地，所述配制固态的相变储热材料的方法为混合研磨，所述研磨过程为无溶剂研磨。

[0034] 优选地，步骤(2)所述的配制固态的封装壳体材料的过程为：向石墨中加入硅酸钠溶液。

[0035] 优选地，所述硅酸钠溶液的模数为0.9～1.3，例如1.0、1.1、1.2等。

[0036] 优选地，所述石墨中加入的硅酸钠溶液的量为0.01～0.1g/g石墨，例如每克石墨中加入硅酸钠溶液0.02g、硅酸钠溶液0.03g、硅酸钠溶液0.04g、硅酸钠溶液0.05g、硅酸钠溶液0.06g、硅酸钠溶液0.07g、硅酸钠溶液0.08g或硅酸钠溶液0.09g等。

[0037] 优选地，步骤(3)所述模具为圆柱型或长方体型。

[0038] 优选地，当模具为圆柱型时，所述挡板距离侧壁的距离为圆柱型底面直径的0.1～0.3；当模具为长方体型时，所述挡板距离侧壁的距离为长方体型相对应的两个侧壁距离的0.1～0.3。

[0039] 优选地，步骤(3)所述模具底部平铺的封装壳体材料和步骤(4)所述在所述模具内相变储能材料的上方平铺封装壳体材料的厚度均各自独立地为所述挡板与侧壁距离的1.1～1.3倍。

[0040] 本发明的目的之三是提供一种如目的之一所述的一体式储能结构的用途，所述一体式储能结构用于工业余热回收、太阳能光热利用、储热的大型弃风电利用、高温烟气回收、冷-热-电联用系统以及复合材料的合成领域。

[0041] 与现有技术相比，本发明具有如下有益效果：

[0042] (1)本发明提供的储能结构为有封装壳体和相变储热材料组成的一体式结构，既克服了单一储热材料储热效果差的问题，又克服了熔融盐储热材料难以储存，容易泄露、腐蚀的问题，充分发挥了复合材料的优势；且结构简单，确保储热系统的安全可靠性，导热性好，导热率在4.5W/(m·K)以上；

[0043] (2)本发明提供的储能结构的制备方法是将相变储热材料(熔融盐)和封装壳体经压块即直接封装，得到一体式储能结构，制备工艺简单，储热材料中包括储热、放热效率等在内的综合性能得到大幅度提高，同时解决了熔融盐的高腐蚀性能。

附图说明

[0044] 图1给出了实施例1制备得到的一体式储能结构的透视结构示意图；

[0045] 图2给出了实施例1制备得到的一体式储能结构的剖面结构示意图；

[0046] 其中，1-封装壳体，2-相变储热材料。

具体实施方式

[0047] 为便于理解本发明，本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

[0048] 实施例1：

[0049] (1)取6克碳酸钠、6克碳酸锂和18克氧化镁混合研磨均匀配制成30克无机盐/陶瓷基体混合物，称取该混合物20克，作为相变储热材料；

[0050] (2)取涂层原料石墨5克、0.5克0.9模数硅酸钠溶液进行配料，称取2g作为封装壳体材料；

[0051] (3)取一圆柱形模具直径为10cm，高5cm，将0.5g步骤(2)的封装壳体材料均匀平铺在模具底部，再放入尺寸小于模具的挡板，所述挡板距离模具侧壁0.5cm距离，所述挡板和底部封装的壳体材料组成盛器；

[0052] (4)向步骤(3)所述盛器内部加入20g步骤(1)的相变储热材料，向挡板与模具侧壁间加入1g步骤(2)的封装壳体材料；之后抽出挡板，再在模具内部，相变储能材料的上方平铺剩余的0.5g封装壳体材料，封装所述相变储热材料；

[0053] (5)在液压机上成型，压力为6MPa，保压时间10min，脱模得到成型样品；

[0054] (6)将步骤(5)的成型样品置入石墨坩埚，惰性气氛下进行烧结加热至550℃，保温1h后降至室温，得到一体式储能结构—耐腐蚀防泄漏$Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/石墨一体式封装储热材料。

[0055] 实施例1制备得到的一体式储能结构具有封装壳体1，以及封装在所述封装壳体1内部的相变储热材料2，所述壳体厚度为9cm，相变储热材料直径为4.5cm，高4cm。

[0056] 图1给出了实施例1制备得到的一体式储能结构的透视结构示意图；

[0057] 图2给出了实施例1制备得到的一体式储能结构的剖面结构示意图。

[0058] 采用激光导热仪(型号427，NETZSCH，Germany)方法测试实施例1得到的$Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/石墨一体式封装储热材料的导热率为4.5W/(m·K)。

[0059] 实施例2：

[0060] (1)取8克碳酸钠、2克碳酸锂和10克氧化镁混合研磨均匀配制成20克无机盐/陶瓷基体混合物，称取该混合物15克，作为相变储热材料；

[0061] (2)取涂层原料石墨10克、0.05克1.3模数硅酸钠溶液进行配料，称取5g，作为封装壳体材料；

[0062] (3)取一圆柱形模具直径为20cm，高10cm，将1.25g步骤(2)的封装壳体材料均匀平铺在模具底部，再放入尺寸小于模具的挡板，所述挡板距离模具侧壁1cm距离，所述挡板和底部封装的壳体材料组成盛器；

[0063] (4)向步骤(3)所述盛器内部加入15g步骤(1)的相变储热材料，向挡板与模具侧壁间加入2.5g步骤(2)的封装壳体材料；之后抽出挡板，再在模具内部，相变储能材料的上方平铺剩余的1.25g封装壳体材料，封装所述相变储热材料；

[0064] (5)在液压机上成型，压力为15MPa，保压时间2min，脱模得到成型样品；

[0065] (6)将步骤(5)的成型样品置入石墨坩埚，惰性气氛下进行烧结加热至650℃，保温

30min后降至室温，得到一体式储能结构—耐腐蚀防泄漏$Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/石墨一体式封装储热材料。

[0066] 与实施例1相同的测试方法，经测试，得到的$Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/石墨一体式封装储热材料的导热率为4.7W/(m·K)。

[0067] 实施例3：

[0068] (1)取20克碳酸钠、10克碳酸钠和7.5克氧化镁混合研磨均匀配制成37.5克无机盐/陶瓷基体混合物，称取该混合物14克，作为相变储热材料；

[0069] (2)取涂层原料石墨10克和0.1克1.1模数硅酸钠溶液进行配料，称取5g，作为封装壳体材料；

[0070] (3)取一圆柱形模具直径为10cm，高20cm，将0.5g步骤(2)的封装壳体材料均匀平铺在模具底部，再放入尺寸小于模具的挡板，所述挡板距离模具侧壁3cm距离，所述挡板和底部封装的壳体材料组成盛器；

[0071] (4)向步骤(3)所述盛器内部加入14g步骤(1)的相变储热材料，向挡板与模具侧壁间加入1g步骤(2)的封装壳体材料；之后抽出挡板，再在模具内部，相变储能材料的上方平铺剩余的0.5g封装壳体材料，封装所述相变储热材料；

[0072] (5)在液压机上成型，压力为30MPa，保压时间0.5min，脱模得到成型样品；

[0073] (6)将步骤(5)的成型样品置入石墨坩埚，惰性气氛下进行烧结加热至600℃，保温40min后降至室温，得到一体式储能结构—耐腐蚀防泄漏$Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/石墨一体式封装储热材料。

[0074] 与实施例1相同的测试方法，经测试，得到的$Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/石墨一体式封装储热材料的导热率为4.6W/(m·K)。

[0075] 对比例1

[0076] (1)取8克碳酸钠、2克碳酸锂和10克氧化镁混合研磨均匀配制成20克无机盐/陶瓷基体混合物，称取该混合物15克，作为相变储热材料；

[0077] (2)取一圆柱形模具直径为20cm，高10cm，向模具中加入15g步骤(1)的相变储热材料，在液压机上成型，压力为15MPa，保压时间2min，脱模得到成型样品；

[0078] (6)将步骤(5)的成型样品置入石墨坩埚，惰性气氛下进行烧结加热至650℃，保温30min后降至室温，得到储热材料。

[0079] 与实施例1相同的测试方法，经测试，得到的储热材料的导热率为0.93W/(m·K)。

[0080] 通过实施例1、实施例2和实施例3所制备的$Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/石墨一体式封装高温复合相变储热材料，与对比例制备的储热材料相比，$Na_2CO_3Li_2CO_3$-MgO/石墨导一体式封装高温复合相变储热材料导热率明显提高，即它具有更好的导热储热、传热性，同时防熔融盐泄漏。

[0081] 申请人声明，本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程，但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程，即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本发明的任何改进，对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

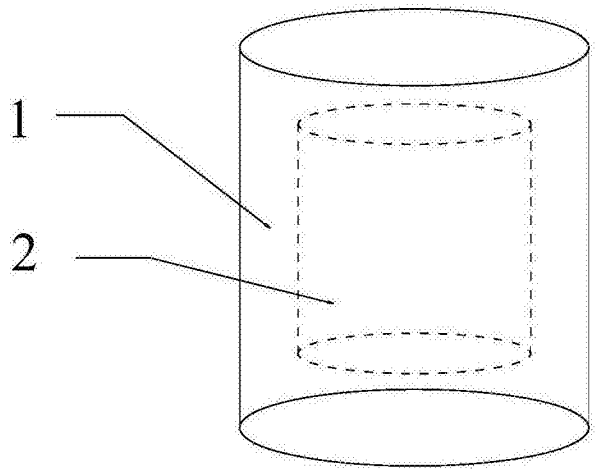


图1

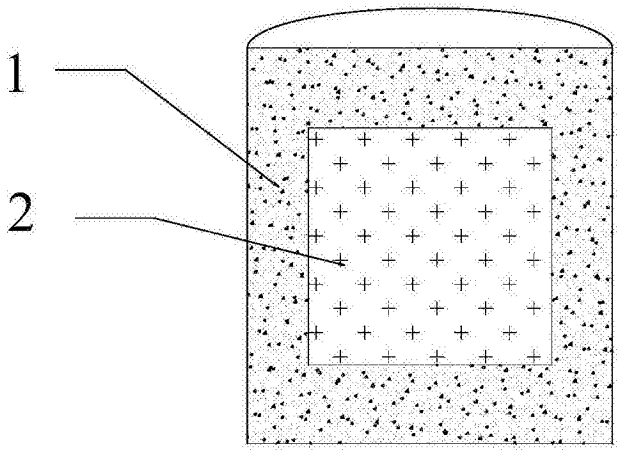


图2