

DOI: 10.3969/j.issn.2097-0706.2024.12.006

熔盐纳米流体比热容提升研究进展

Research progress on specific heat capacity improvement of molten salt nanofluids

刘亨¹, 于洋¹, 李明航¹, 梁猛¹, 闫霆², 赵大周³

LIU Heng¹, YU Yang¹, LI Minghang¹, LIANG Meng¹, YAN Ting², ZHAO Dazhou³

(1. 中国水利电力物资沈阳有限公司, 沈阳 110066; 2. 上海电力大学 能源与机械工程学院, 上海 201306;
3. 华电电力科学研究院有限公司, 杭州 310030)

(1. China National Water Resources & Electric Power Materials & Equipment Shenyang Company Limited, Shenyang 110066, China; 2. School of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 201306, China; 3. Huadian Electric Power Research Institute Company Limited, Hangzhou 310030, China)

摘要: 目前, 熔盐储热技术作为一种高效的能量存储解决方案, 不仅在太阳能热发电领域得到了广泛应用, 还在火电厂灵活性改造等多样化场景下应用。熔盐介质的储热性能是影响熔盐储热系统大规模商业化应用进程最关键的因素之一。纳米颗粒掺杂于熔盐体系并制备成熔盐纳米流体, 是提高熔盐储热性能极有前途的方式, 可以显著改善熔盐的热物理性能, 比如比热容、热导率和工作温度等。介绍了熔盐储热的应用背景, 阐明最新的熔盐热物性的强化机理, 并总结了基于分子动力学模拟对熔盐纳米流体热物性提升的机理研究。此外, 重点综述了具有代表性的纳米材料掺杂熔盐提升比热容方面最新的研究进展, 并对未来的研究方向和发展趋势提出展望。

关键词: 熔盐储热; 纳米材料; 比热容; 熔盐纳米流体; 分子动力学模拟

中图分类号: TK 02 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0706(2024)12-0045-10

Abstract: At present, as an efficient energy storage solution, molten salt heat storage technology has not only been widely used in the field of solar thermal power generation, but also in the flexibility modification of thermal power plants and other diversified scenarios. The heat storage performance of molten salt medium is one of the most critical factors that affect the progress of large-scale commercial application of molten salt heat storage systems. Doping nanoparticles into molten salt systems to prepare molten salt nanofluids is a highly promising method to enhance the heat storage performance of molten salt, significantly improving its thermal physical properties, such as specific heat capacity, thermal conductivity, and operating temperature. The application background of molten salt heat storage is introduced in detail, the latest mechanism for strengthening the thermal properties of molten salt is clarified, and the mechanism of improving thermal properties of molten salt nanofluids based on molecular dynamics simulation is summarized. In addition, a comprehensive review of recent advances in enhancing specific heat capacity of representative nanoparticle-doped molten salt is presented, and insights into future research directions and development trends are proposed.

Keywords: molten salt heat storage; nanomaterials; specific heat capacity; molten salt nanofluid; molecular dynamics simulation

0 引言

随着全球能源结构转型和可再生能源的快速发展, 储能技术成为解决能源供需波动、提高能源利用效率的关键技术之一^[1-2]。在众多储能技术中, 熔盐储热技术因具有大规模、长周期、稳定、安全、绿色等优点而受到广泛关注^[3-4]。熔盐储热的工作原理是以熔盐材料为储热媒介, 实现热能的储存和

释放。熔盐储热已广泛商业化应用于国内外的太阳能热发电, 近年来还被应用于火电机组的灵活性改造、清洁供热、工业余热回收利用等场景, 是构建新型电力系统非常有前途的能源技术之一^[5-7]。熔盐本身是一种极佳的储热介质, 其物理特性与传热特性非常适用于储热领域^[8], 然而, 熔盐储热系统在实际应用中仍面临着热损失大、储热效率不高等问题^[9]。熔盐储热技术的应用也面临着材料选择、高温下的热膨胀和热应力以及热物性参数优化等挑战^[10]。近年来, 纳米材料因其独特的物理和化学性

质,被广泛研究并应用于提升熔盐储热性能,展现出巨大的潜力和应用前景^[11-12]。

熔盐储热技术的关键取决于熔盐材料的热物性参数,如比热容、熔点和热导率等,直接影响熔盐储热技术的发展^[13-14]。熔盐的比热容是最重要的热物性参数之一,研究熔盐材料比热容的提升,对储热技术大规模、低成本、长寿命发展意义重大^[15-16]。将纳米材料掺杂到熔盐中,是目前提高熔盐比热容有效的方法之一。纳米材料由于其高比表面积和独特的纳米效应,能够有效改善熔盐的比热容^[17]。常用的纳米材料,如纳米金属氧化物、纳米碳材料和其他无机纳米材料作为添加剂掺杂到熔盐体系中,可以显著提升熔盐的比热容^[18]。许多学者的研究也表明,掺杂极少量纳米材料的熔盐,不仅比热容得到明显提升,而且在熔盐的腐蚀性、体积、成本等方面得到了不错的控制,是提升熔盐储热性能的极有前途的方法之一^[19-20]。本文介绍了熔盐储热的应用背景,阐明最新的熔盐纳米流体的强化机理,并总结了基于分子动力学模拟的熔盐纳米流体热物性提升机理研究现状。此外,综述了具有代表性的纳米材料在提升熔盐比热容方面的研究进展,对熔盐纳米流体比热容研究中所面临的挑战进行了分析,并对未来的研究方向和发展趋势进行展望。

1 熔盐材料及其比热容提升方法

1.1 熔盐的性质

熔盐定义为熔融状态下的无机盐及其混合物,一般由碱金属或者碱土金属与某些酸根离子形成的稳定化合物^[21-22]。熔盐材料在高温熔化状态下,一般具有低黏度、低蒸气压、良好的流动性能等优点^[23-24],并且多元混合熔盐的稳定工作温度区间能

满足不同场景下的需求^[25]。常见的熔盐包括硝酸盐、碳酸盐、盐酸盐、氟盐及其多元盐混合物等^[26]。在硝酸盐中,Hitec 盐(53%KNO₃+40%NaNO₂+7%NaNO₃)和 Solar Salt(太阳盐,60%NaNO₃+40%KNO₃)已被广泛应用于聚光太阳能发电站^[27]。碳酸盐一般具有较高的熔点(>350 °C),限制了其在工业领域的应用,并且需考虑高温下的稳定性。氟盐具有诸多优点,如较高热稳定性,能够在 800 °C 稳定工作,导热性能好、成本低廉等^[28-30]。主要缺点是其在高温状态下对管道及设备的高腐蚀性。与其他盐类相比,氟盐具有相对较高的比热容、导热性和热稳定性。单一成分氟盐的熔化温度很高,但通过使用二元或更复杂的盐混合物可以显著降低熔化温度至 300 °C。常见熔盐的性质见表 1^[29]。从表 1 可以看出,目前要实现熔盐储热的大规模多场景工业化应用,在稳定工作温度区间、比热容、热传导系数方面还需要进一步优化提升。因此提高熔盐的比热容是实现熔盐储热大规模应用的关键之一,这也成为近年来诸多科研工作者的研究热点^[31]。

1.2 熔盐比热容提升方法

目前熔盐的热物性提升主要通过向熔盐中加入可溶性添加剂或纳米颗粒实现。添加可溶性添加剂的方法是向基础熔盐中添加一种或几种能相容的其他熔盐,从而形成复合熔盐体系,达到比热容等性质提升的目的。而在熔盐或复合熔盐体系中掺杂纳米颗粒形成纳米流体是提高熔盐热物性的有效方法。纳米流体的概念 1995 年由 Choi 等^[32]提出,他们将金属纳米颗粒掺杂于基础溶液中,发现热导率获得了大幅提升。此后更多的研究人员投入到纳米流体的研究之中。常见的纳米材料有 SiO₂, Al₂O₃, CuO 和单壁碳纳米管(Single-walled

表 1 常见熔盐的性质^[29]

Table 1 Properties of common molten salts^[29]

熔盐成分	工作温度/°C	比热容/[J·(g·K) ⁻¹]	热传导系数/[kW·(m·K) ⁻¹]	密度/(kg·m ⁻³)
60%NaNO ₃ +40%KNO ₃	220~565	1.50	0.52	1 753
53%KNO ₃ +40%NaNO ₂ +7%NaNO ₃	142~535	1.40	0.35	1 723
15%NaNO ₃ +43%KNO ₃ +42%Ca(NO ₃) ₂	120~500	1.45	0.52	1 992
29%LiNO ₃ +18%NaNO ₃ +53%KNO ₃	120~540	1.64		1 780
62%Li ₂ CO ₃ +38%K ₂ CO ₃	400~900	1.60		1 967(577 °C)
34.52%K ₂ CO ₃ +32.12%Li ₂ CO ₃ +33.36%Na ₂ CO ₃	378~800	1.61	0.49	2 010(600 °C)
68.6%ZnCl ₂ +7.5%NaCl+23.9%KCl	204~850	0.81(300~600 °C)		2 000(600 °C)
68.2%MgCl ₂ +14%NaCl+17.8%KCl	380~800	1.00(500~800 °C)		
29%LiF+12%NaF+59%KF	454~1 600	1.89	0.92	2 020
3.2%NaF+96.8%NaBF ₄	3 845~700	1.51	0.63	1 750
32.5%KF+67.5%ZrF ₄	390~1 450	1.04	0.32	2 800
4%NaF+27%KF+69%ZrF ₄	385	1.09	0.36	2 920

Carbon Nanotubes, SWCNTs)、多壁碳纳米管(Multi-walled Carbon Nanotubes, MWCNTs)、石墨烯等。许多研究表明,在熔盐中添加极少量的这类纳米材料可以显著提高储热材料的热物性。近年来 Shin 等^[33]深入研究了熔盐纳米流体,发现在熔盐材料中添加低含量的纳米颗粒形成纳米流体,是针对性提高熔盐的热物理性质的有效方法。但是将纳米颗粒掺杂熔盐中,关键的是能够将纳米颗粒稳定均匀地悬浮于熔盐之中,如果发生纳米颗粒的团聚现象,将会明显降低熔盐的储热性能提升效果^[34-35]。

2 纳米颗粒掺杂熔盐提升比热容机理

目前纳米颗粒提升熔盐比热容的机理还不完全清楚,但有一些已被普遍接受的理论。主要的提升机理是纳米颗粒本身的比热容很低,但纳米颗粒与熔盐之间产生的耦合作用形成了特殊的微观结构,这些特殊微观结构对熔盐材料的比热容的提高具有重要的促进作用,如图 1 所示。Shin 等^[36]总结了 3 个纳米颗粒影响熔盐比热容的机理。机理 1 是纳米颗粒具有较高的表面能。纳米颗粒的表面原子相比于内部原子会有化学键断裂或缺失的现象,这使表面原子受约束力较小且受力不均匀,具有较低的频率和较高的振幅,如图 1 机理 1 所示,因此纳米颗粒具有较高的表面能。Zhang 等^[37]通过试验验证了这一机理的作用,研究了不同尺寸 Al_2O_3 纳米颗粒对太阳盐比热容的影响效果。结果表明,尺寸越大的 Al_2O_3 纳米颗粒的表面能越大,其提升熔盐的比热容效果越好。机理 2 是固态的纳米颗粒与液态的熔盐分子之间形成了固液界面,从而形成界面热阻,导致体系中可以储存更多的热量,如图 1 机理 2 所示。机理 3 是纳米颗粒将熔盐分子吸附并形成了具有较高储热能力的半固层。由于纳米颗粒的表面原子容易吸附熔盐分子,会形成类似于固态晶体结构的原子排列,从而形成半固态层。相比于基盐,纳米流体中形成的半固层具有更高的储热能力,有助于提升体系的比热容,如图 1 机理 3 所示。Adela 等^[38]通过分子动力学模拟及表征验证了半固态层的存在与作用。Shin 等^[39]还报道了纳米流体的分型结构理论,研究观察到不同的熔盐分子被纳米颗粒吸附成不同的半固态层。在相互的静电作用下,半固态层会产生分型结构,更有利于提升熔盐的比热容。Vaka 等^[40]根据相关科研人员的研究结果,总结提出了与之前 3 种机理不同的比热容增强机理,如图 1 机理 4 所示,将其称为基于离子交换的纳米粒子功能化。纳米粒子表面吸附熔盐中的硝酸根离子后,纳米颗粒内部的离子与其进行离子交

换,实现纳米粒子的表面功能化,从而增加了熔盐纳米流体的比热容。

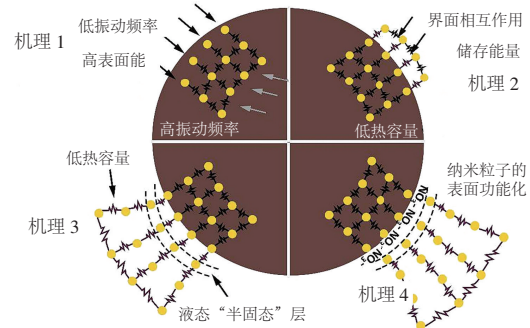


图 1 纳米颗粒影响熔盐比热容的 4 个机理^[40]

Fig. 1 Four mechanisms by which nanoparticles affect the specific heat capacity of molten salt^[40]

3 基于分子动力学模拟的研究进展

近年来,分子动力学模拟成为研究熔盐等流体热力学性能最受欢迎、最有效的工具之一,见表 2。分子动力学模拟可以用于测试假设,表征理论和试验,模拟试验中难以达到的情况以及估计不存在或不准确的数据^[41]。

表 2 基于分子动力学模拟的主要研究内容

Table 2 Representative molecular dynamics simulation studies on molten salt nanofluids

基盐	纳米粒子	模拟软件	研究的热物性
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$	SWCNT	LAMMPS	比热容
太阳盐	SiO_2	LAMMPS	比热容+热导率
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{MWCNTs}$	LAMMPS	比热容
太阳盐	SiO_2	LAMMPS	比热容
Hitec	MgO	PACKMOL	比热容+热导率
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$	SiO_2	MedeA3.1+ LAMMPS	比热容

基于分子动力学模拟,通过分析径向分布函数、离子数密度分布和振动态密度等参数,再结合试验数据或文献,能够清晰揭示纳米颗粒提升熔盐储热性能的微观机理。在熔盐纳米流体方面,近年来也进行了许多研究,尤其是通过试验与分子动力学模拟相结合的方式。Yuan 等^[42]基于双电层模型和分子动力学模拟,将 SWCNTs 掺杂到熔盐中,发现可明显提高熔盐的比热容。这主要归因于 SWCNTs 的高表面能和界面效应可以增加熔盐的热容量以及 SWCNTs 的结构可以提供更多的热能存储空间。Liu 等^[43]对含有 SiO_2 纳米颗粒的太阳盐热物理性质进行了分子动力学模拟,并通过均方位移、扩散系数、径向分布函数和系统的能量分布分析了热物理性质变化的微观机制。结果表明,添加 2.000% 的

纳米颗粒时,纳米流体比热容提高了 2.05%,提升的机理是纳米颗粒表面存在具有更多 K^+ 的压缩层。

Hu 等^[44]利用分子动力学模拟并结合试验研究 SiO_2 纳米颗粒掺杂太阳盐后比热容的变化。结果表明,当添加的 SiO_2 纳米颗粒质量分数为 1.000%,尺寸为 20 nm 时,比热容得到最佳提升,约为 26.70%。同时,模拟发现,当质量分数为 1.000% 时势能变化率达到最大值,与试验测量结果一致。

Cui 等^[45]通过分子动力学模拟与试验深入研究并验证了纳米颗粒提升熔盐比热容的机理。选择 Al_2O_3 , SiO_2 纳米颗粒和 MWCNTs 分别掺杂于三元碳酸盐 ($Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3$), 3 种熔盐纳米流体的模型如图 2 所示。结果表明,3 种纳米颗粒对固态和液态熔盐的比热容都有积极的影响。此外,在液态时比热容的增加取决于纳米颗粒周围的界面层,界面层越厚,熔盐比热容的增加越大。在固体纳米复合材料中也发现了界面层的促进作用。3 种纳米颗粒掺杂熔盐与纯熔盐的结构扫描电子显微镜 (Scanning Electron Microscope, SEM) 图像如图 3 所示。 Al_2O_3 , SiO_2 和 MWCNTs 纳米掺杂熔盐后,产生了明显的层状、针状和网状纳米结构。结构改变是固态纳米复合熔盐材料比热容增高的原因。

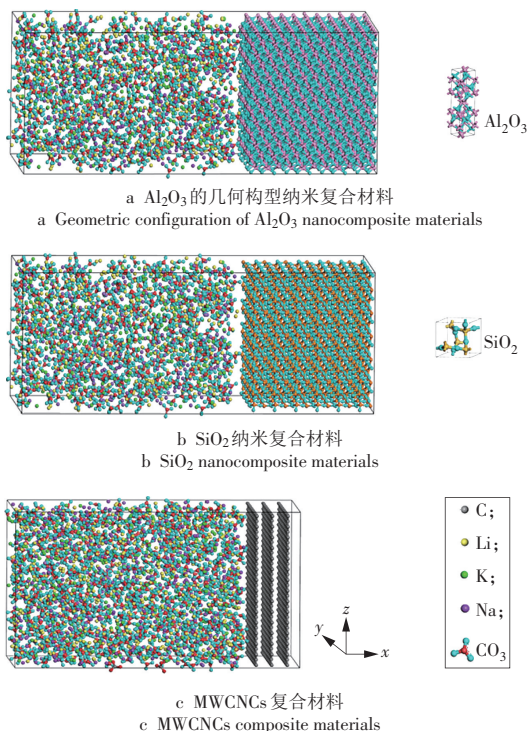


图 2 3 种熔盐纳米流体的模型^[45]

Fig. 2 Models of three types of molten salt nanofluids^[45]

Liang 等^[46]通过分子动力学模拟研究了 MgO 纳米颗粒掺杂 Hitec 盐以提升热物理性能,特别关注了多个纳米颗粒的选择性效应以及纳米颗粒分散状

态对系统热物理性质的影响,建立的模拟系统快照 (548 K) 如图 4 所示。 Na^+ 和 K^+ 分别用黄色和绿色标记。对于阴离子 NO_3^- 和 NO_2^- , N 和 O 原子用蓝色和红色表示。研究发现,增强纳米复合材料热物理性能的主要原因是纳米颗粒表面和熔盐离子之间的强库仑力相互作用,形成了具有有序微观结构的界面吸附层。随纳米颗粒掺杂质量分数的增加,传热和储存热量总体上呈增加趋势,而传质呈下降趋势。纳米流体的热导率和比热容分别提高了 14.80% 和 1.30%,而黏度增加到约 8.4 mPa·s。考虑黏度,纳米颗粒掺杂质量分数为 10.200% 时,纳米复合材料的热导率和比热容分别提高了 9.10% 和 1.00%。

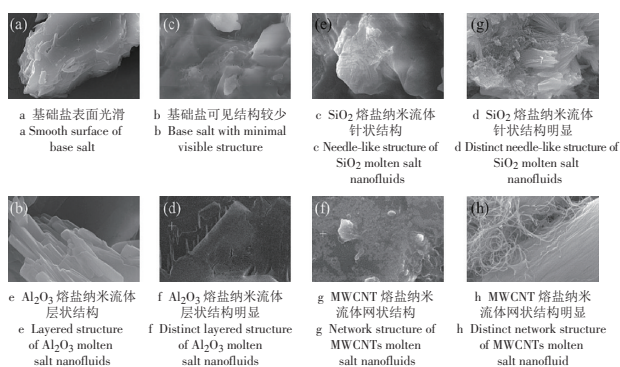


图 3 3 种纳米颗粒掺杂熔盐及基础熔盐结构 SEM 图像^[45]

Fig. 3 SEM images of the structure of three types of nanoparticle-doped molten salts and base molten salts^[45]

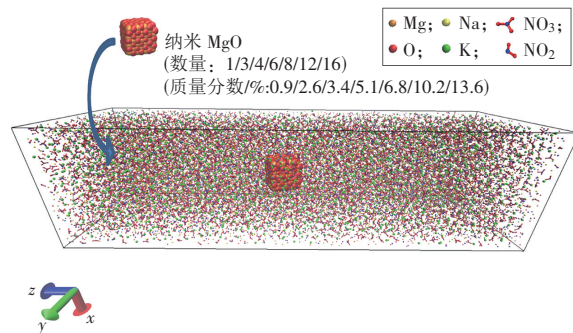
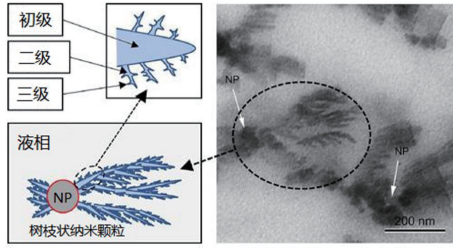


图 4 模拟系统的快照 (548 K)^[46]

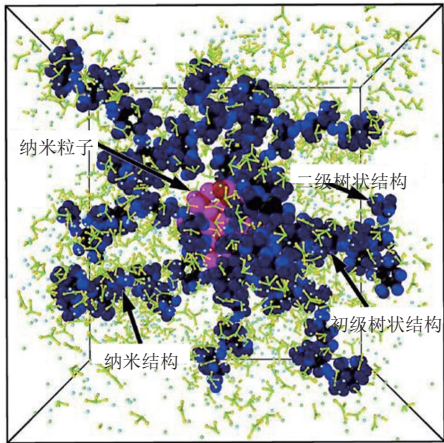
Fig. 4 Snapshot of the simulation system (548 K)^[46]

Shin 等^[47]发现熔盐共晶中的纳米颗粒可使熔盐分子形成树枝状纳米结构,并使用透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscope, TEM) 进行观察,如图 5a 所示。但目前还没有计算研究支持树枝状纳米结构可能提高熔盐纳米流体的比热容的理论。

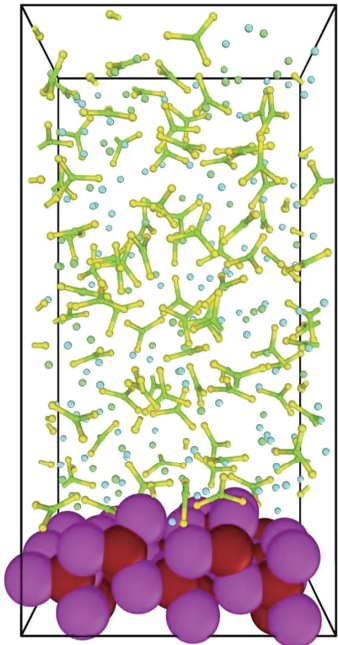
Abir 等^[48]使用分子动力学模拟研究掺杂有 SiO_2 纳米颗粒的 Li_2CO_3 和 K_2CO_3 的共晶混合物,制备了含有 6 600 个原子 (682 个 Li_2CO_3 分子和 418 个 K_2CO_3 分子) 的纯 $Li_2CO_3-K_2CO_3$ (物质的量比 62:38) 的模拟盒,如图 6a 所示。纯 $Li_2CO_3-K_2CO_3$ 的模拟盒与位于模拟盒中心的单个 SiO_2 纳米颗粒结合,形成 13 个 $Li_2CO_3-K_2CO_3$ 系统的模拟盒,如图 6b 所示。



a 树枝状纳米结构及 TEM 图像
a Schematic and TEM image of dendritic nanostructures



b 模拟完成后树枝状纳米结构的形成
b Formation of dendritic nanostructures after simulation



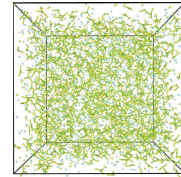
c 掺杂有大直径 SiO₂ 纳米颗粒的 Li₂CO₃-K₂CO₃ 模拟
c Simulation of Li₂CO₃-K₂CO₃ doped with large-diameter SiO₂ nanoparticles

图 5 树枝状纳米结构、TEM 图像及纳米 SiO₂ 掺杂 Li₂CO₃-K₂CO₃ 形成的树枝状纳米结构模拟^[47-48]

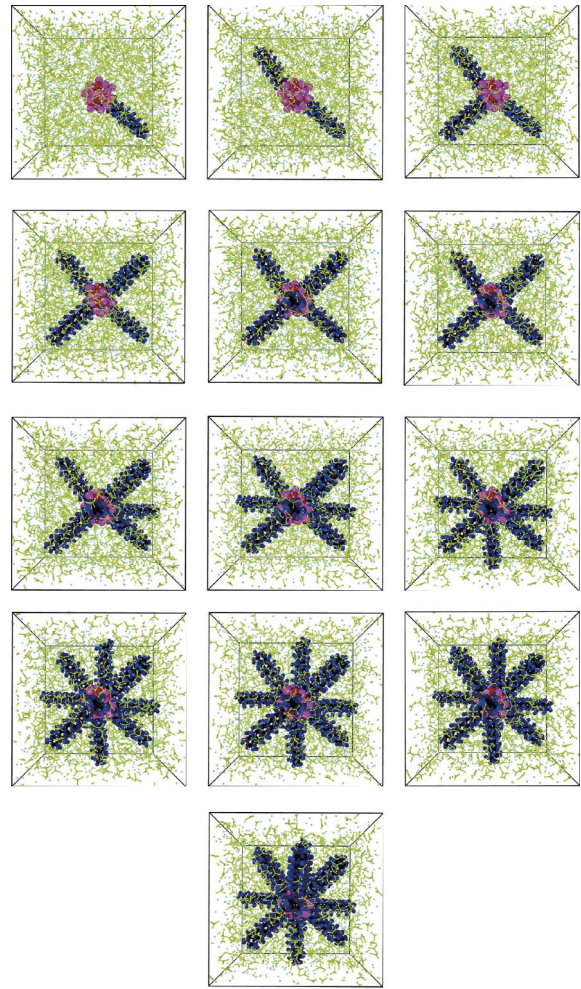
Fig. 5 Schematic, TEM image and simulation of dendritic nanostructures formed by nano-SiO₂ doped Li₂CO₃-K₂CO₃^[47-48]

Abir 等^[48]发现 SiO₂ 纳米颗粒被树枝状 Li₂CO₃ 纳米结构包围,仅含有纳米颗粒的纳米流体密度或比热容没有显著变化,而树枝状 Li₂CO₃ 纳米结构包围的 SiO₂ 纳米颗粒的存在提高了混合物的有效比热容,降低了混合物的密度。模拟完成后树枝状纳米

结构的形成如图 5b 所示,类似于通过 TEM 观察到的结构^[48]。图 5c 为掺杂有大直径纳米 SiO₂ 的 Li₂CO₃-K₂CO₃ 模拟图,其模拟的区域近似为平面。分析表明,产生的树枝状纳米结构及其比表面积的大大增加可能是熔融盐混合物比热容增加的主要原因。



a 纯 Li₂CO₃-K₂CO₃ 模拟盒
a Simulation boxes of pure Li₂CO₃-K₂CO₃



b 13 个 SiO₂-Li₂CO₃-K₂CO₃ 系统模拟盒
b Simulation boxes of 13 SiO₂-Li₂CO₃-K₂CO₃ system

图 6 制备的纯 Li₂CO₃-K₂CO₃ 和 13 个 SiO₂-Li₂CO₃-K₂CO₃ 系统的模拟盒^[48]

Fig. 6 Simulation boxes of prepared pure Li₂CO₃-K₂CO₃ and 13 simulation boxes of SiO₂-Li₂CO₃-K₂CO₃ systems^[48]

4 试验研究进展

4.1 无机氧化物纳米材料

无机氧化物纳米粒子是最常见的掺杂熔盐的纳米材料,如 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, CuO 等。Shin 等^[47]将

粒径为 2~20 nm 的 SiO₂ 纳米颗粒分散在 Li₂CO₃-K₂CO₃ 二元碳酸盐中制备成熔盐纳米流体,与纯熔盐相比纳米流体的比热容提高了 118.00%~124.00%。这些结果对高效储热发展、太阳能热发电成本降低有极大促进作用。Jeong 等^[49]研究了 SiO₂-KNO₃ 纳米流体固相与液相比热容的影响机理,在掺杂的纳米颗粒质量分数为 1% 时,纳米流体在固相和液相的比热容获得最佳提升,分别为 24.10% 和 28.10%。研究发现,固相比热容增大的原因是晶粒尺寸的减小;液相纳米流体比热容增强的原因是纳米颗粒附近形成的双电层。

最近,Jeong 等^[50]针对双电层对熔盐纳米流体比热容增强的影响进行了深入研究,如图 7—8 所示。

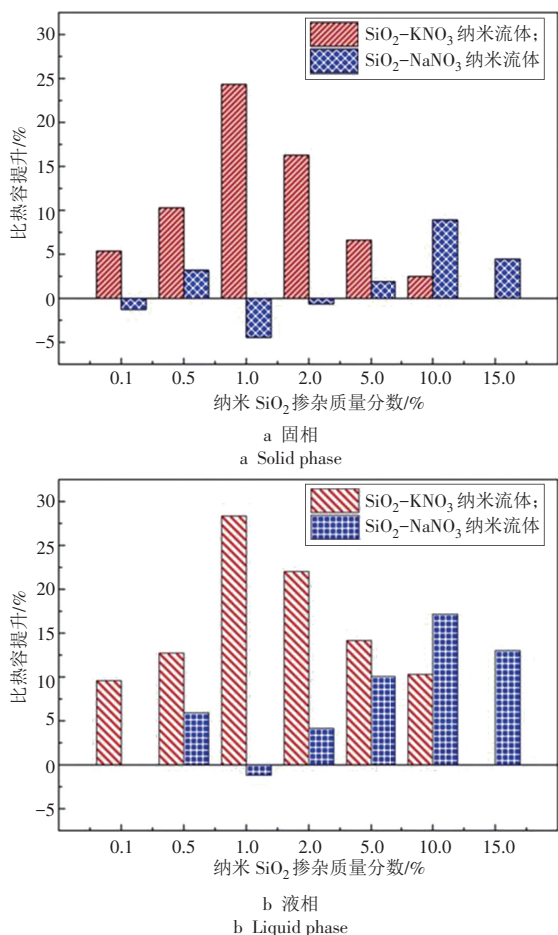


图 7 SiO₂与 KNO₃和 NaNO₃的纳米流体比热容增强对比^[50]

Fig. 7 Comparison of specific heat capacity enhancement of nanofluid of SiO₂ integrated with KNO₃ and NaNO₃^[50]

研究选择 SiO₂ 和石墨这 2 种不同的纳米颗粒分散在 NaNO₃, KNO₃ 和 NaNO₃-KNO₃ 混合物中,制备成纳米流体。液相时, SiO₂-NaNO₃ 纳米流体的比热容最佳增加到 17.20%, 而 SiO₂ 和二元盐纳米流体的比热容提升 -1.20%~8.20%。在石墨纳米流体中, KNO₃ 和 NaNO₃ 的比热容最高分别提高了 20.10% 和

7.10%; 在石墨与二元盐纳米流体中,比热容最佳增强 7.80%。通过双电层分析表明 SiO₂ 纳米粒子在纳米流体中具有比石墨更强的吸引力。此外,双电层相互作用力表明,邻近纳米颗粒的双电层中的势能决定了熔盐纳米流体比热容的增强效果。

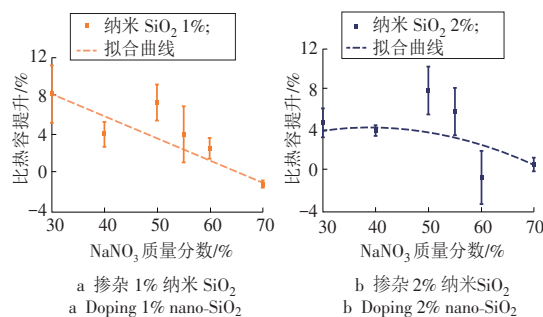


图 8 不同纳米 SiO₂ 质量分数掺杂时二元盐的比热容提升^[50]
Fig. 8 Specific heat capacity enhancement of binary salt at different concentrations of nano-SiO₂ doping^[50]

Ho 等^[34]在 2014 年研究了 Al₂O₃ 纳米颗粒提升 Hitec 盐的最佳掺杂质量分数,结果表明最佳的 Al₂O₃ 纳米颗粒掺杂质量分数为 0.063% 时,可以提升熔盐比热容 19.90%。2017 年 Ho 等^[51]在之前的基础上又报道了 Al₂O₃ 纳米颗粒掺杂质量分数为 0.063%,可以提升 Hitec 盐的努塞尔数 9.20%,再次说明了掺杂 Al₂O₃ 纳米粒子可以提升 Hitec 盐的传热性能。Krishna 等^[52]研究发现,将 Al₂O₃ 纳米颗粒 1.000% 含量掺杂 Ca(NO₃)₂-NaNO₃-KNO₃ 三元硝酸熔盐时,熔盐的熔点降低了 23%,并且随着 Al₂O₃ 掺杂量的增加,比焓也会增大。Nayfeh 等^[53]将 Al₂O₃ 纳米颗粒分散在 Li₂CO₃-K₂CO₃ 二元熔盐中,制备了纳米流体,发现制备的纳米流体比热容较基盐平均提高约为 21.00%,掺杂后的熔盐微观结构发生了明显变化,这可能与比热容的提高有关,如图 9 所示。

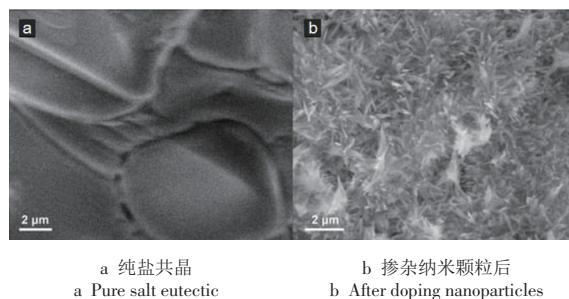


图 9 掺杂纳米颗粒前后熔盐的微观结构 SEM 图像对比^[53]
Fig. 9 SEM micrograph comparison of microstructure of molten salt before and after doping nanoparticles^[53]

4.2 碳基纳米材料

碳基纳米材料主要是 SWCNTs, MWCNTs 和石墨烯等。Tao 等^[54]分别将 SWCNTs, MWCNT 和石墨烯、富勒烯 C60 材料掺杂于 Li₂CO₃-K₂CO₃ 熔盐中,研

究了熔点、比热容、热导率等性质,发现不同碳基纳米材料有不同的微观结构,对熔盐热物理性能提升不同:添加石墨烯可获得最佳比热容提升效果;添加SWCNTs可获得最佳的导率提升效果;熔盐的熔点会随着碳基纳米材料的比表面积的增加而提高。

Kang等^[55]研究了不同质量分数MWCNTs掺杂LiF-LiCl-Li₂CO₃三元盐的热物理性质。结果表明,纳米流体的熔点变化不大,而掺杂不同质量分数的MWCNTs可使LiF-LiCl-Li₂CO₃的比热容和热导率明显提高,最佳的比热容和热导率提高效果分别为33.33%和13.43%。

Wei等^[56]选择粒径60 nm的MgO纳米颗粒,制备了太阳盐纳米流体。结果表明,在240~380 °C,纳米流体的黏度与密度并没有明显变化。最佳的效果是掺杂后熔盐的比热容和热导率分别提高了11.90%和62.10%。

4.3 其他纳米材料

Pramod等^[57]使用MoS₂和CuO纳米颗粒共同掺杂于KNO₃-Ca(NO₃)₂-LiNO₃熔盐,结果表明,MoS₂纳米颗粒的比热容提高了20.00%,导热系数提高18.00%左右。Liu等^[58]研究了在太阳盐中添加Si₃N₄,SiC,SiO₂纳米颗粒对比热容的影响,对比发现加入Si₃N₄,SiC纳米颗粒对熔盐比热容产生的效果要远低于SiO₂。

5 结论与展望

本文主要综述了近年来熔盐纳米流体比热容提升的研究进展,介绍了熔盐储热在当前的适用领域与未来的应用前景,阐述了各类熔盐材料的性质以及纳米颗粒提升熔盐材料比热容的作用机理,总结了具有代表性的熔盐纳米流体的比热容提升效果。目前多种类型的纳米材料掺杂于熔盐均有提升比热容的效果,在机理方面的研究也有了新的进展,但综合目前的试验结果,纳米材料种类诸多,掺杂于各类熔盐的质量分数也有所不同,最终的比热容提升效果也不同,并没有形成清晰统一的量化提升体系。基于分子动力学模拟,分析熔盐纳米流体的热物性提升机理是有效的研究途径,但目前的研究报道还没有清晰统一,还需要进行试验反复验证。未来还需进一步基于模拟和试验结合研究熔盐纳米流体的比热容提升机理,分析不同类型纳米材料对熔盐比热容的提升效果,同时考虑熔盐纳米流体黏度方面的变化,研制出具有高比热容、高热导率、高稳定性、低熔点、低腐蚀性、低成本等特点的理想熔盐纳米流体制备体系,降低太阳能热电站的运行成本,加快熔盐储热在多场景的应用进程。

参考文献:

- [1]薛福,马晓明,游焰军.储能技术类型及其应用发展综述[J].综合智慧能源,2023,45(9):48-58.
XUE Fu, MA Xiaoming, YOU Yanjun. Energy storage technologies and their applications and development [J]. Integrated Intelligent Energy, 2023, 45(9): 48-58.
- [2]赵鑫,钱本华,王睿,等.电化学储能参与电网安全稳定控制的研究综述[J].综合智慧能源,2023,45(1):58-66.
ZHAO Xin, QIAN Benhua, WANG Rui, et al. Review of researches on grid security and stability control with the participation of electrochemical energy storage [J]. Integrated Intelligent Energy, 2023, 45(1): 58-66.
- [3]何雅玲,严俊杰,杨卫卫,等.分布式能源系统中能量的高效存储[J].中国科学基金,2020,34(3):272-280.
HE Yaling, YAN Junjie, YANG Weiwei, et al. High efficient energy storage in distributed energy system [J]. Bulletin of National Natural Science Foundation of China, 2020, 34(3): 272-280.
- [4]ROPER R, HARKEMA M, SABHARWALL P, et al. Molten salt for advanced energy applications: A review [J]. Annals of Nuclear Energy, 2022, 169: 108924.
- [5]马汀山,王妍,吕凯,等.“双碳”目标下火电机组耦合储能的灵活性改造技术研究进展[J].中国电机工程学报,2022,42(S1):136-148.
MA Tingshan, WANG Yan, LYU Kai, et al. Research progress on flexibility transformation technology of coupled energy storage for thermal power units under the "dual-carbon" goal [J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42 (S1): 136-148.
- [6]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.
- [7]WANG B G, MA H, REN S J, et al. Effects of integration mode of the molten salt heat storage system and its hot storage temperature on the flexibility of a subcritical coal-fired power plant [J]. Journal of Energy Storage, 2023, 58: 106410.
- [8]HAN Y, ZHANG C C, WU Y T, et al. Investigation on thermal performance of quaternary nitrate-nitrite mixed salt and solar salt under thermal shock condition [J]. Renewable Energy, 2021, 175: 1041-1051.
- [9]左芳菲,韩伟,姚明宇.熔盐储能在新型电力系统中应用现状与发展趋势[J].热力发电,2023,52(2):1-9.
ZUO Fangfei, HAN Wei, YAO Mingyu. Application status and development trend of molten salt energy storage in novel

- power systems [J]. *Thermal Power Generation*, 2023, 52(2): 1-9.
- [10] 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. Progress of specific heat enhancement of molten salt thermal energy storage materials [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(2): 584-595.
- [11] 熊亚选, 张慧, 吴玉庭, 等. 纳米颗粒对二元硝酸盐表面张力和密度的影响[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(4): 1297-1304.
XIONG Yaxuan, ZHANG Hui, WU Yuting, et al. Effect of nanoparticles on surface tension and density of binary nitrate [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(4): 1297-1304.
- [12] ALI H M, REHMAN T U, ARICI M, et al. Advances in thermal energy storage: Fundamentals and applications [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2024, 100: 101109.
- [13] 吴玉庭, 明苏布道, 张灿灿, 等. 三元混合碳酸熔盐热物性实验研究[J]. *储能科学与技术*, 2021, 10(4): 1292-1296.
WU Yuting, MING Subudao, ZHANG Cancan, et al. Experimental research of the thermophysical properties of ternary mixed carbonate molten salts [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(4): 1292-1296.
- [14] WEI X L, YIN Y, QIN B, et al. Thermal conductivity improvement of liquid nitrate and carbonate salts doped with MgO particles [J]. *Energy Procedia*, 2017, 142: 407-412.
- [15] 张灿灿, 韩松涛, 吴玉庭, 等. 硝基熔盐纳米流体在扭曲扁管内流动与换热特性[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(11): 3641-3648.
ZHANG Cancan, HAN Songtao, WU Yuting, et al. Nitrate molten salt-based nanofluid flow and heat transfer characteristics in twisted tube [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(11): 3641-3648.
- [16] UEKI Y, FUJITA N, KAWAI M, et al. Thermal conductivity of molten salt-based nanofluid [J]. *AIP Advances*, 2017, 7(5): 055117.
- [17] CHEN H Z, CHEN Z N, YANG H, et al. A study on quaternary mixed fluoride salts as heat storage materials [J]. *Ceramics International*, 2021, 47(22): 32153-32159.
- [18] YE F, GE Z W, DING Y L, et al. Multi-walled carbon nanotubes added to $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ composites for thermal energy storage [J]. *Particuology*, 2014, 15: 56-60.
- [19] 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.
- [20] UEKI Y, FUJITA N, KAWAI M, et al. Molten salt thermal conductivity enhancement by mixing nanoparticles [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2018, 136: 1295-1299.
- [21] 熊亚选, 王慧慧, 宋超宇, 等. 纳米熔盐传热储热分布均匀性研究[J]. *中国科技论文*, 2022, 17(7): 823-830.
XIONG Yaxuan, WANG Huihui, SONG Chaoyu, et al. Homogeneity of heat transfer and thermal energy storage of molten salt nanofluids [J]. *China Sciencepaper*, 2022, 17(7): 823-830.
- [22] YADAV A, VERMA A, KUMAR A, et al. Recent advances on enhanced thermal conduction in phase change materials using carbon nanomaterials [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 43: 103173.
- [23] WANG W, WU Z, LI B X, et al. A review on molten-salt-based and ionic-liquid-based nanofluids for medium-to-high temperature heat transfer [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 136(3): 1037-1051.
- [24] ONG T C, SARVGHAD M, LIPPIATT K, et al. Review of the solubility, monitoring, and purification of impurities in molten salts for energy storage in concentrated solar power plants [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 131: 110006.
- [25] 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.
- [26] MOHAN G, VENKATARAMAN M B, COVENTRY J. Sensible energy storage options for concentrating solar power plants operating above 600 °C [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 107: 319-337.
- [27] CHEN C L, TRAN T, OLIVARES R, et al. Coupled experimental study and thermodynamic modeling of melting point and thermal stability of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ based salts [J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2014, 136(3): 031017.
- [28] SANG L X, CAI M, ZHAO Y B, et al. Mixed metal carbonates/hydroxides for concentrating solar power analyzed with DSC and XRD [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 140: 167-173.
- [29] ALJAERANI H A, SAMYKANO M, SAIDUR R, et al. Nanoparticles as molten salts thermophysical properties enhancer for concentrated solar power: A critical review [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 44: 103280.
- [30] 宋文兵, 鹿院卫, 陈晓彤, 等. 氯化盐/陶瓷定形复合相变

- 材料的制备和热物性研究[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(5): 1720–1728.
- SONG Wenbing, LU Yuanwei, CHEN Xiaotong, et al. The preparation and thermophysical properties of chloride/ceramic-shaped stabilized composite phase-change materials [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2021, 10(5): 1720–1728.
- [31] MUÑOZ-SÁNCHEZ B, NIETO-MAESTRE J, IPARRAGUIRRE-TORRES I, et al. Molten salt-based nanofluids as efficient heat transfer and storage materials at high temperatures. An overview of the literature [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 3924–3945.
- [32] CHOI S U S, EASTMAN J A. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles [J]. *ASME Fed*, 1995, 231: 99–105.
- [33] SHIN D, BANERJEE D. Enhanced specific heat of silica nanofluid [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2011, 133(2): 024501.
- [34] HO M X, PAN C. Optimal concentration of alumina nanoparticles in molten Hitec salt to maximize its specific heat capacity [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 70: 174–184.
- [35] 吴玉庭, 张璐迪, 马重芳, 等. 纳米 SiO₂ 在低熔点熔盐中的分散对其比热容的影响 [J]. *北京工业大学学报*, 2016, 42(8): 1259–1264.
- WU Yuting, ZHANG Ludi, MA Chongfang, et al. Effect of nanoparticles dispersion on enhancing the specific heat of the low melting point salt [J]. *Journal of Beijing University of Technology*, 2016, 42(8): 1259–1264.
- [36] 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.
- [37] ZHANG Y, LI J L, GAO L, et al. Nitrate based nanocomposite thermal storage materials: Understanding the enhancement of thermophysical properties in thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 216: 110727.
- [38] SVOBODOVA-SEDLACKOVA A, BARRENECHE C, ALONSO G, et al. Effect of nanoparticles in molten salts-MD simulations and experimental study [J]. *Renewable Energy*, 2020, 152: 208–216.
- [39] SHIN D, TIZNOBAIK H, BANERJEE D. Specific heat mechanism of molten salt nanofluids [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104: 121914.
- [40] VAKA M, KHALID M, PAUL J. A review of different models, mechanisms, theories and parameters in tuning the specific heat capacity of nano-phase change materials [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108678.
- [41] DU L C, DING J, WANG W L, et al. Molecular dynamics simulations on the binary eutectic system Na₂CO₃-K₂CO₃ [J]. *Energy Procedia*, 2017, 142: 3553–3559.
- [42] YUAN F, LI M J, QIU Y, et al. Specific heat capacity improvement of molten salt for solar energy applications using charged single-walled carbon nanotubes [J]. *Applied Energy*, 2019, 250: 1481–1490.
- [43] LIU J J, XIAO X. Molecular dynamics investigation of thermo-physical properties of molten salt with nanoparticles for solar energy application [J]. *Energy*, 2023, 282: 128732.
- [44] HU Y W, HE Y R, ZHANG Z D, et al. Enhanced heat capacity of binary nitrate eutectic salt-silica nanofluid for solar energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 192: 94–102.
- [45] CUI L, YU Q S, HUANG C, et al. Nanoadditives induced enhancement of thermal energy storage properties of molten salt: insights from experiments and molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108612.
- [46] LIANG F, WEI X L, LU J F, et al. Interplay between interfacial layer and nanoparticle dispersion in molten salt nanofluid: collective effects on thermophysical property enhancement revealed by molecular dynamics simulations [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 196: 123305.
- [47] SHIN D, BANERJEE D. Enhanced specific heat capacity of nanomaterials synthesized by dispersing silica nanoparticles in eutectic mixtures [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2013, 135(3): 032801.
- [48] ABIR F M, SHIN D. Molecular dynamics study on the impact of the development of dendritic nanostructures on the specific heat capacity of molten salt nanofluids [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 71: 107850.
- [49] JEONG S, JO B. Understanding mechanism of enhanced specific heat of single molten salt-based nanofluids: comparison with acid-modified salt [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 336: 116561.
- [50] JEONG S, JO B. Distinct behaviors of KNO₃ and NaNO₃ in specific heat enhancement of molten salt nanofluid [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 57: 106209.
- [51] HO M X, PAN C. Experimental investigation of heat transfer performance of molten HITEC salt flow with alumina nanoparticles [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2017, 107: 1094–1103.
- [52] KRISHNA Y, SAIDUR R, FAIZAL M, et al. Effect of Al₂O₃ dispersion on enthalpy and thermal stability of ternary nitrate eutectic salt [J]. *International Journal of Nanoelectronics and Materials*, 2020, 13: 75–84.

- [53] NAYFEH Y, RIZVI S M M, EL FAR B, et al. In situ synthesis of alumina nanoparticles in a binary carbonate salt eutectic for enhancing heat capacity [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(11): 2131.
- [54] TAO Y B, LIN C H, HE Y L. Preparation and thermal properties characterization of carbonate salt/carbon nanomaterial composite phase change material [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 97: 103–110.
- [55] KANG Z Y, XU J M, LIU H, et al. Thermophysical properties of LiF–LiCl–Li₂CO₃ eutectic mixture/multi-walled carbon nanotubes for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 241: 111744.
- [56] WEI X L, YIN Y, QIN B, et al. Preparation and enhanced thermal conductivity of molten salt nanofluids with nearly unaltered viscosity [J]. *Renewable Energy*, 2020, 145: 2435–2444.
- [57] 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.
- [58] LIU M, SEVERINO J, BRUNO F, et al. Experimental investigation of specific heat capacity improvement of a binary nitrate salt by addition of nanoparticles/microparticles [J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 22: 137–143.

(本文责编:王庆霞)

收稿日期:2024-09-27;修回日期:2024-10-21
上网日期:2024-11-28;附录网址:www.ienergy.cn

作者简介:

刘亨(1997),男,硕士,从事熔盐材料热物性提升方面的工作,1436016642@qq.com。

于洋(1990),男,经济师,从事电力物资采购管理工作。

闫霆(1981),男,讲师,博士,从事储热材料方面的研究。