成核剂对蓄冷材料 $CaCl_2$ 溶液过冷度的影响

闫嘉森[1],韩现英[1],李建刚[1*],党兆涵[1],何向明[2]
(1.北京石油化工学院新材料与化工学院,燃料清洁化及高效催化减排技术北京市重点实验室,北京 102617; 2.清华大学核能与新能源技术研究所,北京 100084)

摘要:以氯化锶、硝酸锶、硝酸铜、硝酸锂、硝酸钴和硝酸铝为成核剂,研究了几种成核剂分别对30%氯化钙溶液过冷度的影响。结果表明,分别添加适量硝酸铜、硝酸锂、硝酸钴、硝酸铝虽能降低30%氯化钙溶液的过冷度,但会降低其相变潜热;而添加1.5% $Sr(NO_3)_2$ 或1.0% $SrCl_2·6H_2O$ 成核剂,既能有效地去除30%氯化钙溶液的过冷度,又对其相变潜热基本无影响,是较理想的成核剂。考虑到硝酸盐是无机盐材料中具有防腐性能且相变潜热值和导热系数较高的材料,故选择1.5% $Sr(NO_3)_2$ 作成核剂。

关键词:相变蓄冷材料;氯化钙溶液;成核剂;过冷度
中图分类号:TB34 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2023)01-0215-04
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.01.038

Influence of nucleating agent on supercooling degree of cold storage material $CaCl_2$ solution

YAN Jia-sen[1], *HAN Xian-ying*[1], *LI Jian-gang*[1*], *DANG Zhao-han*[1], *HE Xiang-ming*[2]
(1.Beijing Key Laboratory of Fuels Cleaning and Advanced Catalytic Emission Reduction Technology, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China; 2.Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Taking $SrCl_2·6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2·3H_2O$, $LiNO_3$, $Co(NO_3)_2·6H_2O$ and $Al(NO_3)_3·9H_2O$ respectively as nucleating agent, their effects on the supercooling degree of 30% $CaCl_2$ aqueous solution are investigated. The results show that adding appropriate amounts of $Cu(NO_3)_2·3H_2O$, $LiNO_3$, $Co(NO_3)_2·6H_2O$ and $Al(NO_3)_3·9H_2O$ respectively can reduce the supercooling degree of 30% $CaCl_2$ aqueous solution, but simultaneously reduce its phase change latent heat. It is ideal to use 1.5% $Sr(NO_3)_2$ or 1.0% $SrCl_2·6H_2O$ as nucleating agent, which can effectively reduce the supercooling degree but has hardly impact on the phase change latent heat of 30% $CaCl_2$ aqueous solution. Since nitrate is a material with anticorrosive performance, higher phase change latent heat and higher thermal conductivity among inorganic salt materials, it is more appropriate to choose 1.5% $Sr(NO_3)_2$ as a nucleating agent for 30% $CaCl_2$ aqueous solution.

Key words: phase change cold storage materials; $CaCl_2$ aqueous solution; nucleating agent; supercooling degree

相变蓄冷材料在冷链环节中发挥着至关重要的作用,其质量的好坏关乎着食品保鲜的效果。另外,相变蓄冷材料在药物行业[1]、电力行业[2]、煤矿行业[3]等诸多领域发挥重要作用。现阶段相变蓄冷材料大致分为三类:无机相变蓄冷材料、有机相变蓄冷材料和共晶复合相变蓄冷材料[4]。其中无机相变蓄冷材料因具有低廉的价格、良好的潜热性能和热导性、较高的安全性等优点而备受关注。然而,无机相变蓄冷材料有一些缺点,如大多数无机盐溶液存在过冷度大、相分离严重、腐蚀性较强等问题[5]。针对无机相变蓄冷材料存在较大过冷度的情况,一般的处理方法是加入成核剂或用超声波去除过冷度[6-8]。如班超方等[7]将成核剂1.5% Na_2SO_4 加入到NaCl和 K_2SO_4 混合溶液中,使材料的过冷度由3.4℃降低到了0.5℃;Zhang等[8]将成核剂石墨氮化碳($g-C_3N_4$)加入到 $Mg(NO_3)_2$ 溶液中,将材料的过冷度由29.2℃降低到了1.9℃,去除过冷度效果良好。刘方方等[9]将成核剂硅藻土加入到苯甲酸钠水溶液中,得到了相变温度为-6~-4℃、过冷度为0℃的复合相变材料。蒋希芝等[10]将成核剂0.7 g石墨加入到磷酸氢二钠水溶液中,将材料的过冷度降低到了0℃,去除过冷度效果显著。

针对疫苗、血液、特殊冷冻食品等在运输、储存过程中需要超低温保存的情况,选取 $CaCl_2$ 水溶液

收稿日期:2022-01-26;**修回日期**:2022-10-31
作者简介:闫嘉森(1997-),男,硕士研究生,研究方向为相变材料的开发与研制,1053561088@qq.com;李建刚(1966-),男,博士,教授,研究方向为能源存储与转化,通讯联系人,lijiangang@bipt.edu.cn。

作主储能剂,以研制相变温度在-55℃左右的超低温相变蓄冷材料。$CaCl_2$ 含量不同,其相变温度与潜热也不同,但都存在过冷现象。添加氯化锶、硼砂等成核剂可有效降低其过冷度[11-13]。如章学来等[11]将成核剂硼砂加入到 5% $CaCl_2$ 溶液中,在孔隙率为 48.8%的多孔介质条件下,将材料的过冷度降低到了 0~2℃以内,且循环效果良好。纪珺等[12]将成核剂 8.15% $SrCl_2·6H_2O$ 加入到 45.76% $CaCl_2$ 溶液中,将材料的过冷度降低到了 0℃。笔者优选了 30% $CaCl_2$ 水溶液作为-55℃左右的超低温相变蓄冷材料,利用步冷曲线法和差式扫描量热法(DSC)研究了氯化锶、硝酸锶、硝酸铜、硝酸锂、硝酸钴、硝酸铝成核剂去除 30% $CaCl_2$ 水溶液过冷度的效果,并对其相变温度、相变潜热等物性参数进行了测定,优化所得成核剂显著降低了 $CaCl_2$ 水溶液的过冷度,且对其潜热性能影响甚微。

1 实验部分

1.1 实验装置图

步冷曲线测试系统流程如图 1 所示。

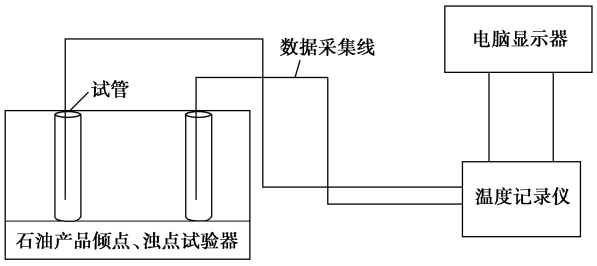


图 1 步冷曲线测试系统流程

1.2 实验药品与仪器

硝酸锶[$Sr(NO_3)_2$,AR,纯度>99.5%],天津市福晨化学试剂厂生产;氯化钙($CaCl_2$,AR,纯度>96%)、硝酸铜[$Cu(NO_3)_2·3H_2O$,AR,纯度>99%],天津市风船化学试剂科技有限公司生产;氯化锶($SrCl_2·6H_2O$,AR,纯度>99.5%),上海原叶生物科技有限公司生产;硝酸钴[$Co(NO_3)_2·6H_2O$,AR,纯度>99%]、硝酸锂($LiNO_3$,AR,纯度>99%)、硝酸铝[$Al(NO_3)_3·9H_2O$,AR,纯度>99%],北京伊诺凯科技有限公司生产。

石油产品倾点、浊点试验器(SYD-510D 型),上海昌吉地质仪器有限公司生产;差式热量扫描仪(DSC,Q2000 型),美国 TA 仪器生产;电子分析天平(LE84E/02),梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司生产;温度记录仪(L93-4 型),杭州路格科技有限公司生产;磁力搅拌器(DF-101S 型),巩义市予华仪器有限责任公司生产。

1.3 实验步骤与方法

1.3.1 主储能剂粗筛实验

配制 5 组质量分数相差较大的 $CaCl_2$ 溶液(10%、15%、20%、25%、30%),磁力搅拌均匀后置于低温恒温槽中进行冷冻凝固实验,利用温度记录仪记录温度变化情况,并绘制步冷曲线。

1.3.2 主储能剂精筛实验

根据主储能剂粗筛实验结果,再次配制 3 组质量分数相近的(28%、30%、32%)$CaCl_2$ 溶液,磁力搅拌均匀后进行 DSC 测试。

1.3.3 添加成核剂的冷冻-凝固实验

按照 0.5%、1%、1.5%的质量分数分别称取 $SrCl_2·6H_2O$、$Sr(NO_3)_2$、$Cu(NO_3)_2·3H_2O$、$LiNO_3$、$Co(NO_3)_2·6H_2O$、$Al(NO_3)_3·9H_2O$ 各 3 组,分别加入到 30% $CaCl_2$ 溶液中。磁力搅拌 30 min 后置于低温恒温槽中进行冷冻凝固实验,利用温度记录仪记录温度变化情况,并绘制步冷曲线。

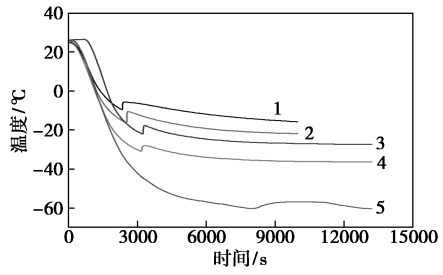
1.3.4 相变温度、潜热测量实验

利用 DSC 对所配溶液的相变温度和相变潜热进行测量。实验条件为:样品封存在铝坩埚内[14],质量区间为 5~11 mg,氮气保护下以 10℃/min 的升降温速率在-80~20℃温度范围内进行冷却-加热循环实验。

2 实验结果与讨论

2.1 主储能剂粗筛结果分析

所配 5 组质量分数相差较大 $CaCl_2$ 溶液(10%、15%、20%、25%、30%)的步冷曲线如图 2 所示。由图 2 可知,质量分数为 10%、15%、20%、25% $CaCl_2$ 溶液的相变温度分别为-5.1、-10.2、-17.6、-28.3℃,与目标温度(-55℃)相差较大;而 30% $CaCl_2$ 溶液的相变温度大致在-55℃左右,符合目标要求。

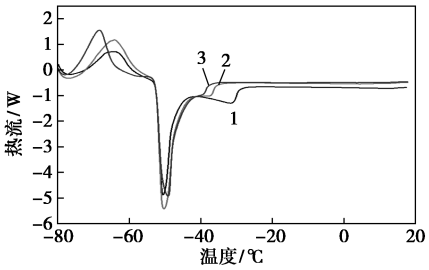


1—10%;2—15%;3—20%;4—25%;5—30%

图 2 不同质量分数 $CaCl_2$ 溶液的步冷曲线

2.2　主储能剂精筛结果分析

根据图 2 测试结果,配制 3 组质量分数相近的 $CaCl_2$ 溶液(28%、30%、32%)进行 DSC 测试,结果如图 3 所示。



1—28%;2—30%;3—32%

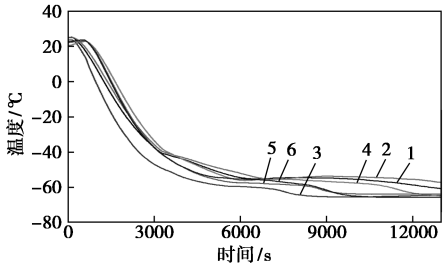
图 3　不同质量分数 $CaCl_2$ 溶液 DSC 曲线

由图 3 可知,质量分数为 28%、30%、32% $CaCl_2$ 溶液的相变温度分别为-52.8、-52.6、-52.9℃,三者相差很小,且都符合目标温度(-55℃)要求。为使其储能达到最佳,选取其中相变潜热最大的 30% $CaCl_2$ 溶液(相变潜热为 164.2 J/g)作为本实验的主储能剂。

2.3　成核剂对 30% $CaCl_2$ 溶液过冷度的影响

过冷是大自然和材料相变过程中存在的一种极为普遍的现象[14]。过冷状态是一种亚稳态,过冷度是实际凝固开始时的温度与从平衡相图得到的冰点温度的差值[15]。在传统的结晶理论中,过冷现象主要是由于成核性能差、生长速率低造成的[16]。但是大量的实验数据表明,过冷现象不仅跟上述因素有关,还与环境温度、接触面粗糙程度、熔体温度等因素有关[14]。30% $CaCl_2$ 溶液为共晶盐型相变蓄冷材料,其结晶过程包括诱发过程、晶体生长过程、晶体再生过程[17]。均匀成核对于过冷度的要求很大,而非均匀成核对于过冷度的要求很小[18-19],因此,普遍采用添加成核剂使相变材料由均匀成核转变为非均匀成核,从而降低相变蓄冷材料的过冷度[20]。由图 2 可知,30% $CaCl_2$ 溶液存在较大过冷现象,过冷度约 3.4℃。为此,考察了氯化锶、硝酸锶、硝酸铜、硝酸锂、硝酸钴作成核剂对 30%氯化钙溶液过冷度的影响。

氯化锶、硝酸锶分别按照 0.5%、1%、1.5%的质量分数配入到 30% $CaCl_2$ 溶液后的步冷曲线如图 4 所示。由图 4 可知,氯化锶、硝酸锶去除 $CaCl_2$ 溶液过冷度效果良好,其中添加 1.5% $Sr(NO_3)_2$、1.0% $SrCl_2\cdot6H_2O$ 和 1.5% $SrCl_2\cdot6H_2O$ 分别能将材料的过冷度降低为 0、0.1℃和 0.1℃,实验效果最为理想。



1—0.5% $Sr(NO_3)_2$;2—1.0% $Sr(NO_3)_2$;3—1.5% $Sr(NO_3)_2$;
4—0.5% $SrCl_2$;5—1.0% $SrCl_2$;6—1.5% $SrCl_2$

图 4　含氯化锶、硝酸锶成核剂的 $CaCl_2$ 溶液步冷曲线

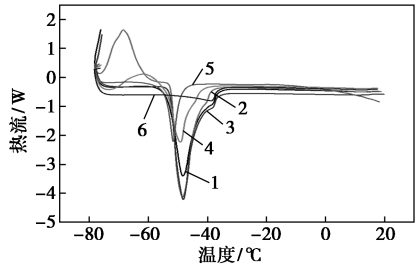
采用相同实验方法测试了硝酸铜、硝酸锂、硝酸钴、硝酸铝作为成核剂对 30%氯化钙溶液过冷度的影响,结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出,添加质量分数为 1.5% $LiNO_3$、0.5% $Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$ 以及 1.5% $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$ 作成核剂时,去除 $CaCl_2$ 溶液过冷度的效果较好,分别能将 $CaCl_2$ 溶液的过冷度降至 1.0、0.6℃和 0.2℃。

表 1　含硝酸铜、硝酸锂、硝酸钴、硝酸铝成核剂的 30% $CaCl_2$ 溶液过冷度　　℃

成核剂质量分数/%	0.5	1.0	1.5
$LiNO_3$	3.3	4.2	1.0
$Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$	0.6	1.4	2.9
$Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$	1.4	1.5	3.7
$Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$	5.6	1.2	0.2

2.4　成核剂对 30% $CaCl_2$ 溶液热物性的影响

根据上述实验结果,选择去除过冷度效果较好的成核剂 1.5% $Sr(NO_3)_2$、1.0% $SrCl_2\cdot6H_2O$、1.5% $SrCl_2\cdot6H_2O$、1.5% $LiNO_3$、0.5% $Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$ 以及 1.5% $Cu(NO_3)_2\cdot3H_2O$,考察成核剂对 30% $CaCl_2$ 溶液热物性的影响,结果如 5 所示。由图 5 可知,添加 $Sr(NO_3)_2$ 和 $SrCl_2\cdot6H_2O$ 后,30% $CaCl_2$ 溶



1—0.5% $Sr(NO_3)_2$;2—1.0% $Sr(NO_3)_2$;3—1.5% $Sr(NO_3)_2$;
4—0.5% $SrCl_2$;5—1.0% $SrCl_2$;6—1.5% $SrCl_2$

图 5　添加成核剂后 30% $CaCl_2$ 溶液 DSC 曲线

液的相变温度和相变潜热变化不大，分别为 -55℃和 160 J/g 左右；而添加 $LiNO_3$、$Co(NO_3)_2·6H_2O$ 和 $Cu(NO_3)_2·3H_2O$ 后，虽然 30% $CaCl_2$ 溶液的相变温度变化不大，但是潜热大幅度下降。综合上述结果分析，1.5% $Sr(NO_3)_2$、1.0% $SrCl_2·6H_2O$ 和 1.5% $SrCl_2·6H_2O$ 为 30% $CaCl_2$ 溶液理想的成核剂。考虑到硝酸盐是无机盐材料中具有防腐性能且相变潜热值和导热系数较高的材料[21]，选择 1.5% $Sr(NO_3)_2$ 作成核剂。

3 结语

30% $CaCl_2$ 溶液可以被用作主储能剂来配制 -55℃左右的超低温相变蓄冷材料，但存在较大过冷现象，过冷度约 3.4℃。添加一定质量分数的硝酸铜、硝酸锂、硝酸钴作成核剂，虽能降低 30% $CaCl_2$ 溶液的过冷度，但会降低其相变潜热；而添加 1.5% $Sr(NO_3)_2$、1.0% $SrCl_2·6H_2O$ 成核剂，分别能将 30% $CaCl_2$ 溶液的过冷度降低为 0、0.1℃，且对其相变潜热基本无影响，是较理想的成核剂。考虑到硝酸盐是无机盐材料中具有防腐性能且相变潜热值和导热系数较高的材料，选择 1.5% $Sr(NO_3)_2$ 作成核剂。

参考文献

[1] 王瑜，成峰.药品配送冷藏箱制冷技术现状及关键技术[J].科学技术与工程，2021，21(11)：4289-4299.

[2] 李正强，李海涛，何子兰，等.电力员工高温户外用制冷马甲[J].电气时代，2019，2：39-40.

[3] 姬长发，姬晨阳，王展荣，等.冷却服相变蓄冷填充材料特性实验研究[J].煤矿安全，2019，50(7)：21-25，30.

[4] 杨天润，孙锲，程林.相变蓄冷材料的研究进展[J].工程热物理学报，2018，39(3)：567-573.

[5] Shamseldin A M，Fahad A A，Nasiru I I，*et al*.A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems[J].Renewable and Sustainable Energy Reviews，2017，70：1072-1089.

[6] 章旭明，黄立维，潘利红，等.成核添加剂对低温相变蓄冷材料过冷度的影响研究[J].浙江工业大学学报，2007，35(5)：501-504.

[7] 班超方，卢立新，潘嘹.冷冻型复合相变蓄冷材料的制备与性能评价[J].化工新型材料，2019，47(5)：218-221，226.

[8] Zhang W B，Zhang Y X，Ling Z Y，*et al*. Micro infiltration of $Mg(NO_3)_2·6H_2O$ into g-C_3N_4 and macro encapsulation with commercial sealants：A two-step method to enhance the thermal stability of inorganic composite phase-change materials[J]. Applied Energy，2019，253：113540.

[9] 刘方方，刘欣伟，张紫恒，等.果蔬保鲜用相变蓄冷剂的研制及性能研究[J].河北科技大学学报，2018，39(6)：540-545.

[10] 蒋希芝，徐磊，柳军，等.农用低温相变蓄热材料磷酸氢二钠的制备与性能[J].江苏农业科学，2017，45(10)：199-201.

[11] 章学来，贾潇雅，田镇，等.多孔介质下硼砂对氯化钙溶液过冷影响的实验研究[C].上海市制冷学会 2017 年学术年会论文集，上海，上海市制冷学会，2017：347-352.

[12] 纪珺，曾涛，章学来，等.改良六水氯化钙相变材料的制备及性能[J].低温与超导，2017，45(10)：72-76.

[13] 郑钦月，章学来，贾潇雅，等.氯化钙/硼砂改性真空闪蒸制冰实验研究[J].化学工程，2019，47(3)：12-18.

[14] 戴君，卢立新，丘晓琳.冷冻产品用无机盐相变蓄冷材料的制备及性能研究[J].化工新型材料，2018，46(6)：231-234，238.

[15] 张正飞，秦紫依，王毅，等.相变材料的过冷现象及其抑制方法的研究进展[J].材料导报，2019，21：3613-3619.

[16] Hasan Z，Shamseldin A M，Saidur R，*et al*.Super-cooling of phase-change materials and the techniques used to mitigate the phenomenon[J].Applied Energy，2019，240：793-817.

[17] Yuan M D，Xu C，Wang T Y，*et al*.Super-cooling suppression and crystallization behavior of erythritol/expanded graphite as form-stable phase change material[J]. Chemical Engineering Journal，2020，20：127394.

[18] 张仁元.相变材料与相变储能技术[M].北京：科学出版社，2009：13-16.

[19] Strickland-Constable R F.Kinetics and Mechanisms of Crystalization[M].London：Academic Press，1968.

[20] 宫秀敏.相变理论基础及应用[M].武汉：武汉理工大学出版社，2004：20-30.

[21] 黄艳，章学来.冷链物流用复合蓄冷材料的研究[J].制冷技术，2016，36(2)：12-15.■

巴斯夫入选泰星能源高性能正极活性材料战略供应商

巴斯夫已通过其控股的合资企业巴斯夫户田电池材料有限责任公司(简称“巴斯夫户田”)向泰星能源解决方案有限公司(简称“泰星能源”)交付了首批镍钴锰(NCM)正极活性材料(CAM)。泰星能源是由丰田汽车公司和松下控股公司共同创立的合资企业。

针对泰星能源应用于电动汽车市场的创新电池解决方案，巴斯夫户田提供了一种新开发的高性能正极活性材料产品。目前，首批产品已在其小野田基地生产，该基地是全球具备最大正极材料煅烧产能的工厂之一。巴斯夫正在进一步推动此前宣布的小野田基地扩建项目。扩建项目计划于 2024 年下半年投入生产。扩产后，巴斯夫户田年产能将增加至可满足相当于 45 GWh 电池需求的正极活性材料供应。

巴斯夫与泰星能源已合作多年，结合泰星能源的行业专知和巴斯夫户田的制造专长，双方共同开发了这一量身定制的产品解决方案，以满足更大功率、更长生命周期和更高效率的要求。 (吕敏)