

化学蓄热材料的开发与应用研究进展

覃 燕 (珠海博慧科技服务有限公司, 广东 珠海 519000)

摘要: 化学蓄热材料是一种新型的绿色环保型材料, 它具有高导热性、高弹性模量、耐腐蚀性等特性, 在现代工业领域中, 其主要应用于汽车的发动机、内燃机以及航天飞行器的制造等方面。本文就化学蓄能的基本原理和应用进行概述, 并对其发展历史与现状做了简要介绍与分析。在化学蓄热材料的发展历程中, 其主要是通过通过对化学反应的研究来实现的; 在化学蓄热材料的研究过程中, 其核心是将化学能转化为热能, 进而提高它的利用效率。

关键词: 化学蓄热; 氢氧化物; 高温化学

蓄热材料是一种能在常温下快速加热的新型环保材料, 其具有高导热性、高弹性模量、高导热性和低密度等特性, 在航空航天领域中被广泛的应用与各种工业生产中。蓄能电池是利用热能的释放来实现能量储存的装置设备, 它可以将电能转化为化学能, 并通过化学反应产生大量的气体和液体, 使其成为高温高压的二次能源。目前世界上有超过 80% 的铅酸蓄热器用于铅酸的储氢, 而美国的镍镉公司则以镍镉为主的汽车用的镍氢发动机, 日本也以锂离子动力的方式进行了替代。

1 金属氢氧化物的高温化学蓄热

高温化学蓄热是在温度较高的环境中, 通过化学反应, 将金属的原子、分子和离子等进行加热, 从而使其成为固态, 并产生的一种新型的蓄热材料。金属氢氧化物的高温化学性质比较活泼, 在不同的条件下都会发生一定的反应生成新的合金元素, 但是由于它的熔点低, 所以它的应用范围受到限制。为了克服这一缺点, 人们开始研究与开发一些具有特殊性能的金属氢气和普通的铅盐等, 这些都能应用于工业生产中。20 世纪 60 年代, 美国人 Hart 提出了用铂族的铂材料作为载体, 利用这种催化剂来制备出的 MOFs 薄膜。优点在于可以直接与其他物质接触, 还能对样品的形变过程做出相应解释; 且工艺成本很低, 可实现连续操作, 该方法被广泛用于太阳能电池制造中。

金属氢氧化物的制备方法主要有两种: 直接还原法和化学转化法。①化学转化法利用化学反应将金属氧化物进行氧化, 再与其他物质反应生成新的化合物或合金。这种制备方式的优点在于其工艺简单, 设备易操作, 且成本低廉^[1]。但是也有一些不足之处, 如对材料的要求较高, 而且生产过程中的温度控制较为严格, 所以在实际应用中并不理想; ②化学转换法采用化学转化的办法将金属氧化物与其他的有机或无机的混合物通过物理的手段结合在一起, 得到所需产物或产品。其原理为: 以氢气为原料, 用酸、碱等氧化剂和水作为溶剂, 在水溶液的作用下, 使反应物发生水解, 产生新的合金元素, 然后经过一系列催化和分离, 最后形成的合金就可以成为金属氢氧化物。但因该方法的局限性, 如: 对环境污染大, 容易造成二次污染, 因此目前还没大规模的工业

使用。

氢氧化物是化学蓄热的主要组分, 它具有高的活性、高的熔点和低的导电性等特点, 因此在高温化学蓄热量的制备中, 金属氢氧化物的应用也非常广泛。在低温条件下, 金属合金的性能会受到很大的影响而下降, 但如果其内部结构不稳定, 其耐腐蚀性会变差。为了提高金属的耐高温性, 可以通过对其进行特殊的处理来实现。目前, 金属氢氧化物的应用已经成为了一种重要的研究领域, 但是由于它的价格昂贵, 所以还没有得到大规模的推广和应用。此外还有其他的一些问题, 如: 在室温下, 金属材料的导电率较低, 而当温度升高时, 材料表面的氧含量也随之增加, 导致材料的导热系数降低, 从而使得材料的机械强度变小, 这也限制了它的使用范围。

2 金属氢氧化物的高温化学蓄热

氢气是一种重要的化工原料, 在工业生产中主要有两种用途: 一是作为催化剂的载体; 二是为其他化学反应提供化学中间体的燃料或物质。氢键是指氢键的种类和数目, 也就是原子的结构、尺寸大小、表面活性等。金属氢化物的性质与金属的化学组成密切相关, 它是由多种元素构成的混合物 (如 Hg^{2+}), 不同组分的化学成分对反应的催化作用也不相同, 因此对其的要求也有所不同。目前, 人们已经从热力学的角度出发, 提出了许多关于金属的化学特性的定义及其应用, 但这些描述大多数都是基于热力学的理论基础上的研究结果, 没有考虑到动力学的问题和实际应用。随着科学技术的发展和社会的进步以及人类环保意识的增强, 各种金属材料化学性能得到了进一步的完善, 如: 高强度的机械磨损, 高熔点的合金化, 高导电性的热稳定性的研究等。

热传导是化学键反应的重要组成部分, 它具有可逆性、不可逆性和不平衡性等特点, 因此在化学反应中, 金属氢化物的产生主要取决于其自身的性质和结构。金属氢化物的形成与它的化学键的形式有很大的关系: ①金属离子的物理特性决定了其在高温下的稳定性; ②金属的化学性能对其的催化作用有很好的影响; ③当温度较高时, 金属就会发生氧化还原反应, 而生成的产物也会被加热到一定的程度后变为液态, 从而使溶液变得更加稳定。所以当外界条件发生变化时, 金属就会进行热

传递,而这种现象的出现与原子的活性、扩散速度以及分子间的范德华力等因素有关。还有一些其他原因:比如催化剂的种类及用量多少等。这些都能使金属的转化率提高,还能促进反应的进一步展开。但是如果改变这个问题,需要大量的实验来验证。

3 金属碳酸盐的高温化学蓄热

从热力学角度看,金属在高温下的性能会发生很大的变化而导致其温度的升高和降低。当金属的熔点低于室温时,其内部的原子就会被加热到较低的温度(约为 100°C),而当金属的沸点高于 -10°C 时,就被放出大量的热量使之开始进行化学反应,从而达到了高温化学的效果;当金属的熔点与室温相差较大,且小于 -200°C 时,就会产生热膨胀现象,这种情况下也被称之为热释放。在高温条件下,由于分子的能量密度比晶体的大得多,所以可以将这些大的体积物体的热能转化为化学能,并通过化学作用的方式使之变为气体的一部分或全部的动能;同时,也能够利用这一原理,把低温反应过程中所需压力和速度转换成其他的形式来实现的物理或化学性质。

碳酸盐的制备方法有很多种,但是最常用的还是化学法和物理法。其中化学法是最传统的一种制备金属碳酸盐的方式;而物理法则是利用化学反应来生成金属的物质并使其成为氧化物或气溶胶体,然后再将其制成各种不同的产品来满足人们的需求;目前较为常见的有电弧炉、等离子炉等。在实际生产过程中可以根据需要选择合适的合成工艺,如反应条件温和,反应物摩尔比低,催化剂用量少,成本低等。

当温度达到 300°C 时,金属碳酸盐就会发生氧化还原反应,生成一种新的金属氧化物,然后在其表面形成一层致密的薄膜状结构,从而使其成为高温的蓄热材料。当金属的熔点低于 400°C 时,就会出现熔融和分解的现象而产生高温化学效应。当金属的沸点高于 600°C 时,就可以在低温下加热,使其内部的化学反应进行,使合金中的原子被释放出来,这就是高温化学性质的主要表现。随着时间推移和环境影响下,金属中的某些元素也会逐渐失去活性,而这些元素的存在又能促进了溶质的扩散与溶质的分离;同时,由于溶质的溶解度的不同也能让它们的迁移率增加,所以溶质的转移率的变化是非常明显的;而且,如果将溶质的浓度提高到某一临界值,那么这个时候的溶液中的溶剂将会被全部蒸发掉,这也是一个可逆的过程,把这种情况称为“热固性”。

4 结晶水合物的低温化学蓄热

结晶金属结晶水合物是一种特殊的结晶体,它是在晶态下形成的晶胞膜,其内部存在着大量的晶体相,当温度升高时,这些晶胞壁会产生高温,使其表面的熔点下降,当这种相冷却到一定程度时,就会使它的表面温度迅速上升,最终导致它的强度降低,甚至出现热疲劳

现象。因此可以通过对结晶体的加热来控制结晶体的尺寸和形状,从而达到提高产物的力学性能的目的^[2]。结晶水合物的制备方法有很多种,如水蒸气蒸馏法、蒸发法、冷凝法等。水蒸汽蒸馏法就是利用氢与其他物质发生反应生成的氢离子,在这个过程中,氢能够与其他的物质进行化学反应,而氢气则不会造成任何有害的污染环境,所以也不需要纯净的纯净的矿物燃料。冷凝法则是将饱和的液体用冷凝器的形式储起来,然后经过降温后,再送入燃烧炉中,经炉膛的汽化,得到所需的焦炭。

水合物是一种复杂的热力学不平衡的非晶态金属,它是由结晶区和非晶区两种不同的物质组成的混合物。结晶区内的结晶物的熔点为 $14\sim 30^{\circ}\text{C}$,而在非晶体区则为 $16\sim 24^{\circ}\text{C}$,这就决定了其在低温下的溶解度很低。结晶过程的温度梯度与溶质的性质有关,当温度降低时,溶质的析出量会增加,但析出量随温度的升高而减少。所以当溶质的析出量大于饱和蒸汽的浓度时,会使其的析流速度变慢,从而使其的解吸速率下降。在工业生产中,结晶器的使用可以提高产物的热导率,当反应器的加热比较大时,可将所需的时间缩短,这样不仅能保持较高的转化率,而且还能避免产生大量的热量损失。另外还可通过调节工艺参数来控制结晶器的体积、质量等。

5 结束语

本文主要对化学蓄热材料的开发与应用进行了综述,并对其在工业、农业、医学等方面的应用做出了综述。化学蓄热材料的发展已经有很多年,但是目前还存在一些问题,例如:结构不够紧凑,性能不稳定,耐腐蚀性较差,耐高温性不强,难以应用于实际生活中。当前人们对于环保的要求越来越高,化学蓄能被广泛的运用到各个领域。许多国家都将化学蓄能作为一种新型的能源来加以利用,比如:美国的“地球村”,日本将其应用于城市的空气净化系统,以及欧洲的“可持续发展计划”等。化学储能的优点是十分明显的:无污染;具有高效的工作效率;可用于多种用途,如:气体储存,液体输送,光催化反应,太阳能电池,液冷式储运,电致发光二极管燃料发电和其他的各种应用。

参考文献:

- [1] 朱艳青,时伟娜,沈聪,钟柳文,肖秀娣,徐雪青,徐刚.MIL-101(Cr)- NH_2 /CaCl₂ 复合材料的热化学蓄热性能研究[J]. 新能源进展,2019,7(06):500-504.
- [2] 朱肖晶,王德峰,张继皇,薛祝亮. 高温相变蓄热系统在电力需求侧管理中的应用[J]. 电力需求侧管理,2017,19(04):32-35.

作者简介:

覃燕(1994-),女,汉族,广西南宁人,本科,学士,应用化学助理工程师,研究方向:应用化学。