

纳米碳/氢氧化锂复合材料的低温化学蓄热性能研究

杨希贤¹ 黄宏宇¹ 王智辉¹ 窪田光宏^{1,2} 何兆红¹ 小林敬幸^{1,2}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640;

2. 日本名古屋大学, 名古屋 4648603)

摘要 本文将氧化石墨烯 (GO)、羧基化多壁碳纳米管 (c-MWCNTs) 等纳米碳材料通过水热的方法与氢氧化锂进行反应, 得到碳基氢氧化锂化学蓄热复合材料。采用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、X 射线衍射分析仪 (XRD) 以及热重/同步差热分析仪 (TGA-DSC) 等表征手段获取了复合材料的表观形貌、负载组分、蓄热密度等关键热物性参数。研究表明纳米碳材料的复合使 LiOH 的单体水合速率大幅度提升, 与此同时蓄热密度有着不同程度地增大, 其中以 GO/LiOH 复合材料的化学蓄放热性能最为突出。除此之外, 材料整体的导热系数也由于 GO 的复合有着显著的提高。本研究拓展了碳材料在储能领域的应用范围, 针对纳米碳化学蓄热复合材料提供了理性的设计方法。

关键词 氢氧化锂; 氧化石墨烯; 复合材料; 化学蓄热; 纳米碳

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2016)12-2512-05

The Performance Investigation on Nano Carbon-Modified Lithium Hydroxide for Low-temperature Chemical Heat Storage

YANG Xi-Xian¹ HUANG Hong-Yu¹ WANG Zhi-Hui¹ MITSUHIRO Kubota^{1,2} HE Zhao-Hong¹
NORIYUKI Kobayashi^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Nagoya University, Nagoya 4648603, Japan)

Abstract LiOH·H₂O nanoparticles supported on grapheneoxide (GO) and carboxylic multi wall-carbon nano tubes (c-MWCNTs) were facilely synthesized by a hydrothermal process. The pivotal thermophysical property of nanocomposites was characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray powder diffraction (XRD) and thermogravimetry-differential thermal analysis (TGA-DSC). The as-prepared sample of LiOH/nano carbon exhibited higher rate of heat release than pure lithium hydroxide and showed a greatly enhanced thermal energy storage density, especially for LiOH/GO. In addition, the introduction of GO also improved the thermal conductivity of composites. The research expanded carbon materials' scope of application in the thermal storage field and proposed the new concept of designing rationally nano carbon-based composite materials for low-temperature chemical heat storage.

Key words lithium hydroxide; graphene oxide; composite materials; chemical heat storage;

0 前言

能量储存是解决能量供求在时间和空间匹配上矛盾的有效手段, 在能源危机及环境污染日益严重的今天, 发展这项提高能源利用效率和保护环境的应用技术愈发紧迫^[1,2]。与传统的潜热储能方式比较而言, 化学反应蓄热的能量储存密度有数量级的提升, 其化学反应过程不存在材料物理相变的问题, 而且此种储能体系通过催化剂或产物分离方法极易用于长期能量储存^[3]。化学蓄热材料作为化学储能技术的核心所在, 主要可以分为结晶水合物^[4,5]、金

属氢氧化物^[6,7]、金属氢化物^[8]、金属盐氨合物^[9,10]等等。相对于其它化学蓄热材料而言, 结晶水合物所具备的独特优势包括: 反应过程安全系数高, 简单的水合与水解可逆反应即可完成蓄热; 在低温蓄热方面的应用前景广阔, 反应温度通常低于 423 K。然而结晶水合物蓄热组分单体的水合反应速率普遍较慢^[11,12], 低下的放热效率严重制约了其工程应用。以 LiOH·H₂O 为例, 1460 kJ/kg 的储能密度相对于硫酸及硝酸盐类而言优势明显, 我们前期的研究表

收稿日期: 2016-05-20; 修订日期: 2016-11-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.51406209, No.51541609)

作者简介: 杨希贤 (1986-), 男, 副研究员, 博士, 主要从事化学蓄热材料研究。通信作者: 黄宏宇, 研究员, huanghy@ms.giec.ac.cn

明其同样存在单体水合反应速率过低的问题。通过多孔亲水材料与蓄热活性组分的复合, 不仅能提高蓄热组分比表面积来获得高的反应活性, 而且合适的载体所制备具有小尺寸和特定形态的结构对于传热效率的提高具有极为重要的意义。

多孔碳材料由于具备强亲水性、高比表面积、优异的热学以及机械性质而极为适合用作载体, 膨胀石墨^[13]和碳纤维^[14]所复合的化学蓄热材料已经在化学热泵和制冷体系中有所应用。碳纳米管与石墨烯是当今纳米科技领域炙手可热的新型材料, 可将碳材料作为载体的优势充分发挥。GO 以及 c-MWCNTs 在相变蓄热领域的应用已经成为研究热点, 纳米碳载体在调控相变温度^[15]、提高传热性质^[16]、优化热循环可靠性^[17]和化学稳定性^[18]方面都显示了重要作用。另一方面, 有学者^[19]研究发现拥有较小尺寸的蓄热组分晶体在吸附性能方面有显著提升。因此, 本文旨在完善碳基化学蓄热复合材料的制备方法, 基于碳材料的载体作用提升 LiOH 单体的放热反应速率, 重点考察亲水纳米碳对于复合材料化学蓄放热性能的影响。

1 实验部分

1.1 GO 水溶液的制备

GO 是用改进的 Hummers 法^[20], 由天然层状石墨 (325 目, Alfa Aesar) 为原料制备。首先, 称取 3 g 石墨, 加入含有 30 mL H_2SO_4 、10 g $K_2S_2O_8$ 和 10 g P_2O_5 的烧瓶中, 在 80°C 油浴中回流反应 4.5 h。反应物冷却至室温后, 加去离子水稀释、抽滤、烘干。得到的样品为预氧化的石墨, 加入 120 mL 浓 H_2SO_4 中, 并在低于 20°C 的冰水浴中缓慢加入 15 g $KMnO_4$ 。该混合物在 35°C 搅拌反应 2 h 后, 加入 250 mL 去离子水稀释, 继续搅拌 2 h。反应后加入 700 mL 去离子水, 再逐滴加入 30 mL H_2O_2 溶液 (30%), 加入 H_2O_2 溶液后, 溶液颜色变为亮黄色。产物通过静置, 倒出上清液, 再用 1 L H_2O/HCl 溶液 (10/1, v/v) 洗涤数次。接着把得到的氧化石墨用去离子水稀释, 重新分散为 8 g/L 的溶液, 透析一周使得产物的 pH 值呈中性。

将所得到的氧化石墨超声剥离 2 h, 得到最终产物 GO, GO 的浓度调为 1 mg/mL。透析袋的处理: 将透析袋剪成每段 30 cm (宽 77 cm)。称取 0.117 g EDTA 和 8 g 放置烧杯中, 加入 400 mL DI 水, 将水溶液煮沸, 保持 10 min; 将透析袋捞出, 用 DI 水内外洗涤各三遍。透析袋置于含有 0.117 g EDTA 的水溶液中, 再次煮沸煮 10 min, 同样的洗涤步骤后,

把透析袋存于 DI 水中备用。

1.2 c-MWCNTs 的制备

以液化石油气为碳源, 使用 Fe-Mo/ Al_2O_3 为催化剂在中温管式炉中化学气相沉积方法制备 MWCNTs, 具体步骤如下:

1) 将 Fe-Mo/ Al_2O_3 置于瓷舟中, 装入水平管式炉的石英管中, 以 50 mL/min 的流速通入氮气, 并加热管式炉到 550°C;

2) 改变流量为 N_2 : 25 mL/min, H_2 : 25 mL/min, 在 550°C 下还原催化剂 30 min;

3) 改变流量为 N_2 : 50 mL/min, 将管式炉升温至 700°C;

4) 改变流量为 N_2 : 50 mL/min, H_2 : 10 mL/min, 液化石油气: 20 mL/min, 在 700°C 下反应 130 min。

5) 改变流量为 N_2 : 50 mL/min, 冷却至 100°C 以下, 取出 MWCNTs 称重。

c-MWCNTs 的制备按以下方法进行: 将 1 g MWCNTs 加入圆底烧瓶, 然后加入 100 mL 9 mol/L 的硝酸, 在 140°C 下冷凝回流 2 h, 然后过滤、洗涤, 110°C 下干燥 12 h。

1.3 水热法制备 GO/LiOH 以及 c-MWCNTs/LiOH

将 42 mg $LiOH \cdot H_2O$ (300~400 μm , Aladdin, Ltd.) 加入到 40 mL 浓度为 2 mg/mL 的 GO 或者 c-MWCNTs 水溶液中, 充分搅拌后室温陈化 2 h。然后将所得溶液转入到 100 mL 内衬四氟乙烯反应釜中 105°C 保温 12 h, 自然冷却到室温。溶液冷冻干燥 24 h 后所得复合材料置于石英舟内, 在中温管式炉中用 Ar 气作为保护气氛, 于 150°C 下恒温处理 2 h。水解后的样品在同样的条件下冷却到 30°C, 然后以 2.55 kPa 分压的水蒸气与其进行 10 min 和 60 min 的水合反应。

1.4 分析表征及性能评价

采用日本电子光学公司的 JEM - 2010 型高分辨透射电子显微镜和德国 Zeiss 公司的 Merlin 场发射扫描电镜对样品进行观察分析, XRD 图谱的采集使用德国布鲁克公司 (Bruker) D8-advance X 射线衍射仪, 用于分析负载组分的晶体结构。采用日本日立公司 Z-5000 型原子吸收分光光谱仪对复合材料中金属含量进行定量分析。导热系数则是在 30°C 的条件下用闪光法进行测量 (LFA 447, Netzsch Instruments Inc)。蓄热性能评价是在德国 NETZSCH 公司生产的 STA 449C 型热重 - 差热分析仪上完成的, 其工作条件为: 在 N_2 气氛下, 以 5 K/min 的速率从 303 K 升温至 443 K。其中, 样品的使用量为 5~10 mg, N_2 流

速为 20 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 纳米碳/氢氧化锂复合材料的表征分析

从图 1(a) 的 XRD 谱可以清晰地看出, 样品的 X 射线粉末衍射 2θ 特征吸收峰为 $30.1(011)$ 、 $31.9(101)$ 、 $33.7(220)$ 、 $35.0(130)$ 以及 $37.0(-121)$ (JCPDS 25-0486), 证明了所合成的复合材料组分为 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 C。从 c-MWCNTs/ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 谱图分析中同样能够得到类似的结论 (图 1(b))。另外, 图 1(a) 的石墨峰 (002) 从 10.6° 位移到了 $23^\circ\sim 24^\circ$, 这是因为在水热法合成过程中, 部分 GO 结构发生了还原反应 [21], 而 c-MWCNTs 并不具备上述性质。

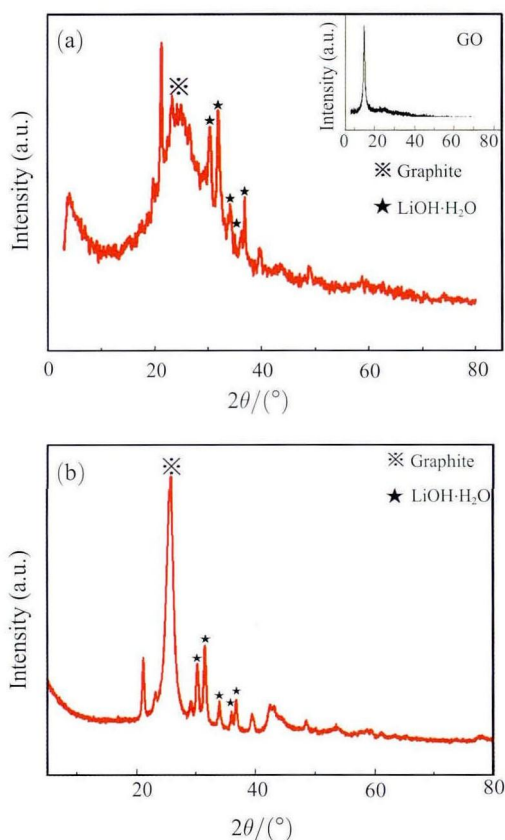


图 1 (a) $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 GO 以及 (b) c-MWCNTs/ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of (a) $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, GO and (b) c-MWCNTs/ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

由 SEM 照片 (图 2(a)、(d)) 可以看出, 本文制备出的 GO 拥有典型的石墨层规则结构, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的负载并没有造成石墨碳层表面明显的缺陷。与未负载的 GO 相比较而言 (图 2(b)), 可以清晰地观察到直径在 $5\sim 10\text{ nm}$ 的纳米级颗粒均匀地分布在 GO 表

面 (图 2(e))。与此同时, 原子吸收分光光谱仪的表征结果可得出 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在 GO 上的负载量为 27.9%。

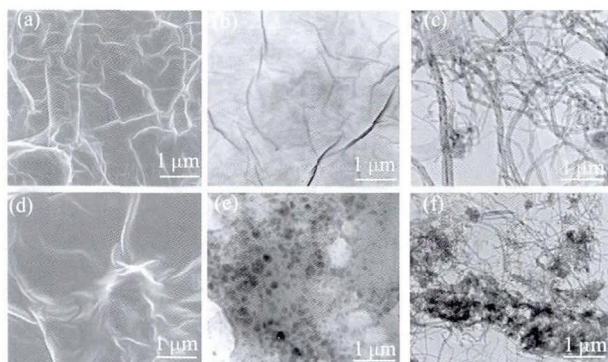


图 2 (a) GO, (d) $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 SEM 图像以及 (b) GO, (e) $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, (c) c-MWCNTs, (f) c-MWCNTs/ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的 TEM 图像

Fig. 2 SEM images of (a) GO and (d) $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$; TEM images of (b) GO, (e) $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, (c) c-MWCNTs and (f) c-MWCNTs/ $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

众所周知, 氧化石墨烯是一种平面结构材料, 二维碳层骨架之间拥有着非常强的共价键结合力。然而当 GO 与结晶水合物通过水热法形成复合材料的时候, 另外一种类似于氢键或者离子键的分子间结合力可能会存在于它们之间, 这是由于氧化石墨烯表面有羟基、羰基和羧基等官能基团 [20]。正是因为大量的含氧基团存在, 所以氧化石墨烯对于 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 来说是一种非常稳定的载体。另外, 对比图 2 中的 TEM 照片 (图 2(c)、(f)) 可以看出, 负载前后 c-MWCNTs 的整体形貌并未发生明显变化, 但是在相同放大倍数的情况下, 图 2(f) 的样品管壁上有大量的微米级结构。我们通过硝酸氧化的方法在 MWCNTs 表面引入含氧基团, 利用同样的作用方式使得 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 负载在 c-MWCNTs 表面。在低温化学蓄热领域, 成功使用功能化的纳米碳结构做结晶水合物活性组分的载体尚属首例。

2.2 纳米碳/氢氧化锂复合材料的化学蓄放热性能评价

本研究将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的低温化学蓄热性能进行了比较。首先, 如图 3(a) 所示, $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的蓄热密度大约为 1460 kJ/kg , 其水解吸热反应过程从 60°C 开始并结束于 98°C , 这意味着 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在低温高密度蓄热方面的应用前景非常广阔。然而对比其在水解吸热反应中的优异性能, LiOH 与 H_2O 的放热反应进程非常缓慢, 1 h 的转化率仅仅为 35% (图 3(b))。同时, LiOH 样品 1 h 水合反应后的储能密度降到了 511 kJ/kg 。这非常

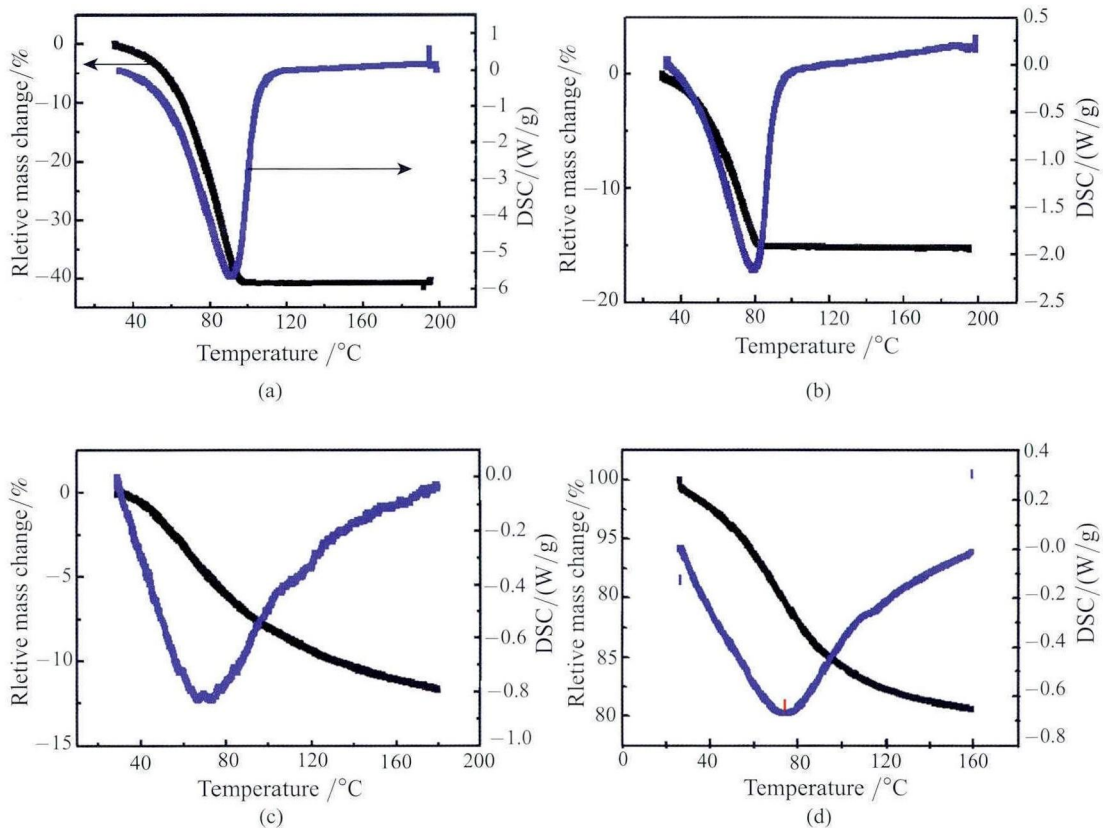


图 3 (a) $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, (b) 经过 1 h 水合反应后的 LiOH , (c) 经过 10 min 水合反应后的 GO/LiOH , (d) 经过 10 min 水合反应后的 $\text{c-MWCNTs}/\text{LiOH}$ 的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of as-synthesized samples: (a) pure $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$; (b) pure LiOH after 1 h hydration; (c) GO/LiOH after 10 min hydration and (d) $\text{c-MWCNTs}/\text{LiOH}$ after 10 min hydration

不利于 $\text{LiOH}+\text{H}_2\text{O}\leftrightarrow\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 循环蓄放热体系的发展应用。

图 3(c) 为 $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 复合材料 10 min 水合反应后的 TG-DSC 曲线, 在以活性组分含量为基准的情况下, 氧化石墨烯作为载体可以使得储能密度极大地提升到 1980 kJ/kg , 而 c-MWCNTs 在这方面的数据为 1253 kJ/kg (图 3(d)), 功能化的纳米碳载体确实极大地加快了 LiOH 的水合放热反应进程。一方面, GO 作为载体使得表面的纳米级活性组分颗粒与水分子的接触面积大幅度提高; 另一方面, 基于 GO 表面大量的亲水基团^[22], 其可以提供水分子与 LiOH 颗粒一个全新的反应界面。同样, 强亲水性的 c-MWCNTs 也可以充当水分子与 LiOH 颗粒反应过程中的枢纽, 然而由于其表面负载的颗粒只达到了微米级别, 所以 $\text{c-MWCNTs}/\text{LiOH}$ 在 10 min 水合反应后的储能密度相对较低。另外, 亲水的纳米碳载体拓展了 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的水解吸热反应温度范围, DSC 曲线上更广的峰宽区域证明了这一点 (图 3(c)、(d))。值得一提的是, $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

的导热系数相对于 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 单体提高了 27%, 而 c-MWCNTs 作为载体对于复合材料提升的幅度仅仅为 7%(图 4), 这可能是由于 c-MWCNTs 较高的无序度使得材料整体的导热性能受到影响。

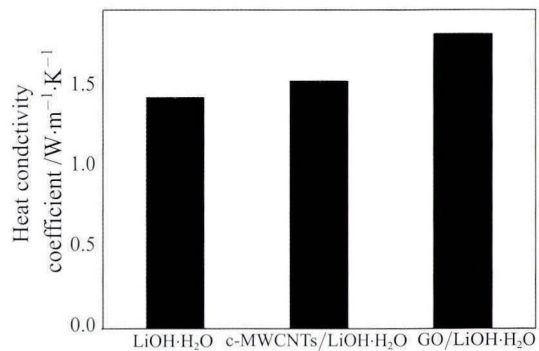


图 4 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{c-MWCNTs}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的导热系数

Fig. 4 Thermal conductivity of $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{c-MWCNTs}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$

3 结 论

本研究通过水热法合成的纳米碳/氢氧化锂复合材料在水合放热反应速率、能量储存密度以及导热系数等方面的评价上均优于 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 单体, 而 $\text{GO}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 纳米复合材料相对于 $\text{c-MWCNTs}/\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在低温化学蓄放热性能上的表现更为突出。目前, 该类碳基蓄热复合材料并没有形成最优的制备工艺, 可以通过进一步调控载体的亲水性以及负载颗粒的尺寸大小以达到更好的蓄放热性能。本研究简易和高效的制备路线为高储能密度的化学蓄热材料合成提供了良好的思路。

参 考 文 献

- [1] Gil A, Medrano M, Martorell I, et al. State of the Art on High Temperature Thermal Energy Storage for Power Generation. Part 1—Concepts, Materials and Modelization [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 31–55
- [2] Medrano M, Gil A, Martorell I, et al. State of the Art on High-Temperature Thermal Energy Storage for Power Generation. Part 2—Case Studies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 56–72
- [3] Pardo P, Deydier A, Anxionnaz-Minvielle Z, et al. A Review on High Temperature Thermochemical Heat Energy Storage [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 32(0): 591–610
- [4] Whiting G, Grondin D, Bennici S, et al. Heats of Water Sorption Studies on Zeolite- MgSO_4 Composites as Potential Thermochemical Heat Storage Materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2013, 112(112–119)
- [5] Ovoshchnikov D S, Glaznev I S, Aristov Y I. Water Sorption by the Calcium Chloride/silica Gel Composite: The Accelerating Effect of the Salt Solution Present in the Pores [J]. *Kinetics and Catalysis*, 2011, 52(4): 620–628
- [6] Schaube F, Kohzer A, Schütz J, et al. De- and Rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a Reactor With Direct Heat Transfer for Thermo-Chemical Heat Storage. Part a: Experimental Results [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, 91(5): 856–864
- [7] Schaube F, Utz I, Wörner A, et al. De- and Rehydration of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in a Reactor With Direct Heat Transfer for Thermo-Chemical Heat Storage. Part b: Validation of Model [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2013, 91(5): 865–873
- [8] Felderhoff M, Bogdanović B. High Temperature Metal Hydrides as Heat Storage Materials for Solar and Related Applications [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10(1): 325–344
- [9] Li T, Wang R, Kiplagat J K, et al. Performance Analysis of an Integrated Energy Storage and Energy Upgrade Thermochemical Solid-gas Sorption System for Seasonal Storage of Solar Thermal Energy [J]. *Energy*, 2013, 50(0): 454–467
- [10] Li T, Wang R, Kiplagat J K. A Target-Oriented Solid-gas Thermochemical Sorption Heat Transformer for Integrated Energy Storage and Energy Upgrade [J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(4): 1334–1347
- [11] Posern K, Kaps C. Calorimetric Studies of Thermochemical Heat Storage Materials Based on Mixtures of MgSO_4 and MgCl_2 [J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 502(1/2): 73–76
- [12] Tae Kim S, Ryu J, Kato Y. Reactivity Enhancement of Chemical Materials Used in Packed bed Reactor of Chemical Heat ump [J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2011, 53(7): 1027–1033
- [13] J H, S Z M, P T H. Synthetizing the Expanded Graphite Based $\text{CaXzZy}(\text{OH})_2(x+y)$: A Nanocomposite Solar Chemical Storage Material by Coprecipitation [J]. *Chin Sci Bull*, 2014, 59(267–272)
- [14] Zajaczkowski B, Królicki Z, Jeżowski. A New Type of Sorption Composite for Chemical Heat Pump and Refrigeration Systems [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30(11/12): 1455–1460
- [15] Wang C, Feng L, Yang H, et al. Graphene Oxide Stabilized Polyethylene Glycol for Heat Storage [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(38): 13233–13238
- [16] Mehrali M, Latibari S T, Mehrali M, et al. Preparation and properties of highly conductive palmitic acid/graphene oxide composites as thermal energy storage materials [J]. *Energy*, 2013, 58: 628–634
- [17] Qi G-Q, Liang C-L, Bao R-Y, et al. Polyethylene Glycol Based Shape-Stabilized Phase Change Material for Thermal Energy Storage With Ultra-low Content of Graphene Oxide [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 123: 171–177
- [18] Zhang Y, Zheng X, Wang H, et al. Encapsulated Phase Change Materials Stabilized by oxidized Graphene Oxide [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(15): 5304–5314
- [19] Lee J-H, Ogura H. Reaction Characteristics of Various Gypsum as Chemical Heat Pump Materials [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 50(2): 1557–1563
- [20] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films From Micron-sized Graphite Oxide Sheets and Polycations [J]. *Chemistry of Materials*, 1999, 11(3): 771–778
- [21] Park S, An J, Potts J R, et al. Hydrazine-Reduction of Graphite- and Graphene Oxide [J]. *Carbon*, 2011, 49(9): 3019–3023
- [22] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-Based Composite Materials [J]. *Nature*, 2006, 442(7100): 282–286