



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106957636 B

(45)授权公告日 2020.10.23

(21)申请号 201610018248.X

审查员 赵雪纯

(22)申请日 2016.01.12

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106957636 A

(43)申请公布日 2017.07.18

(73)专利权人 中国科学院上海应用物理研究所

地址 201800 上海市嘉定区宝嘉公路2019号

(72)发明人 汪洋 赵素芳 程进辉 谢雷东

李明广 张鹏 唐忠锋 左勇

王坤 费泽杰

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 薛琦 张佑颖

(51)Int.Cl.

C09K 5/12(2006.01)

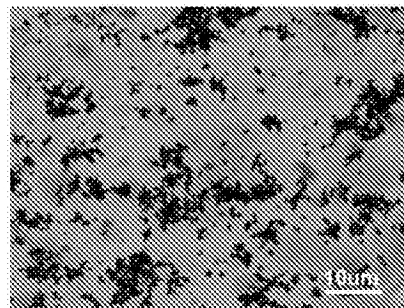
权利要求书3页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

熔盐基碳纳米流体及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种熔盐基碳纳米流体及其制备方法。熔盐基碳纳米流体A,其原料包括如下组分: $x\%$ 的纳米碳材料、 $y\%$ 熔盐和 $z\%$ 辅助剂;其中, $0 < x \leq 10$, $80 \leq y < 100$, $0 < z \leq 10$,百分比为相对于熔盐基碳纳米流体A原料总量的重量百分比;辅助剂为过渡金属和/或硅,过渡金属选自钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、铪、钽和钨中的一种或多种。本发明的制备方法简单;制得的熔盐基碳纳米流体分散性好,稳定性好,热力学性能提升明显,导热系数和比热容比原熔盐均有明显提升。



1. 一种熔盐基碳纳米流体A,其特征在于,其原料由如下组分组成: $x\%$ 的纳米碳材料、 $y\%$ 熔盐和 $z\%$ 辅助剂;其中, $0 < x \leq 10$, $80 \leq y < 100$, $1 \leq z \leq 10$,百分比为相对于熔盐基碳纳米流体A原料总量的重量百分比;所述熔盐基碳纳米流体A中各组分的含量之和为100%;

其中,所述辅助剂为过渡金属和/或硅,所述过渡金属选自钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、铅、铟和钨中的一种或多种。

2. 如权利要求1所述的熔盐基碳纳米流体A,其特征在于,所述 x 为 $0 < x < 1$;

和/或,所述 y 为 $96 \leq y \leq 98.9$;

和/或,所述 z 为 $1.1 \leq z \leq 4$ 。

3. 如权利要求1或2所述的熔盐基碳纳米流体A,其特征在于,所述纳米碳材料选自纳米碳粉、富勒烯、碳纳米管和石墨烯中的一种或多种;

和/或,所述辅助剂的形状为粉体;

和/或,所述辅助剂为硅;

和/或,所述过渡金属为选自钪、钛、铬、锰、钴、铜、锌和钇中的一种或多种;

和/或,所述熔盐选自碱金属熔盐、碱土金属熔盐和过渡金属氟酸盐中的一种或多种。

4. 如权利要求3所述的熔盐基碳纳米流体A,其特征在于,所述纳米碳材料选自富勒烯和/或石墨烯。

5. 如权利要求3所述的熔盐基碳纳米流体A,其特征在于,所述石墨烯选自还原石墨烯、氧化石墨烯和氟化石墨烯中的一种或多种。

6. 如权利要求3所述的熔盐基碳纳米流体A,其特征在于,所述碳纳米管的长度为40微米以下。

7. 如权利要求3所述的熔盐基碳纳米流体A,其特征在于,所述过渡金属氟酸盐选自氟钒酸钾、氟钼酸钠、氟钼酸钾、氟铌酸钾、氟钼酸钾、氟钨酸钾和氟钽酸钾中的一种或多种;

和/或,所述碱金属熔盐为碱金属氯化物、碱金属氟化物、碱金属硝酸盐、碱金属硫酸盐和碱金属碳酸盐中的一种或多种;所述碱金属氯化物为氯化锂、氯化钠、氯化钾和氯化铷中的一种或多种;所述碱金属氟化物为氟化锂、氟化钠、氟化钾和氟化铷中的一种或多种;所述碱金属硝酸盐为硝酸锂、硝酸钠、亚硝酸钠、硝酸钾和硝酸铷中的一种或多种;所述碱金属硫酸盐为硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾和硫酸铷中的一种或多种;所述碱金属碳酸盐为碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铷中的一种或多种;

和/或,所述碱土金属熔盐为碱土金属氯化物、碱土金属氟化物、碱土金属硝酸盐、碱土金属硫酸盐和碱土金属碳酸盐中的一种或多种;所述碱土金属氯化物为氯化镁、氯化钡、氯化钙和氯化铍中的一种或多种;所述碱土金属氟化物为氟化镁、氟化钡、氟化钙和氟化铍中的一种或多种;所述碱土金属硝酸盐为硝酸镁、硝酸钡、硝酸钙和硝酸铍中的一种或多种;所述碱土金属硫酸盐为硫酸镁、硫酸钡、硫酸钙和硫酸铍中的一种或多种;所述碱土金属碳酸盐为碳酸镁、碳酸钡、碳酸钙和碳酸铍中的一种或多种。

8. 如权利要求7所述的熔盐基碳纳米流体A,其特征在于,所述碱金属氯化物为氯化锂、氯化钾和氯化钠中的一种或多种;所述碱金属氟化物为氟化锂、氟化钠和氟化钾中的一种或多种;所述碱金属硝酸盐为亚硝酸钠、硝酸钠和硝酸钾中的一种或多种;所述碱金属碳酸盐为碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾中的一种或多种。

9. 一种如权利要求1~8中任一项所述的熔盐基碳纳米流体A的制备方法,其特征在于,

其包括下述步骤:在无氧气氛下,将纳米碳材料、熔盐和辅助剂的混合物,于温度 α ,保温0.1~200小时,即得熔盐基碳纳米流体A;

其中,当所述熔盐的熔点低于600℃时,所述 α 为600~1300℃;当所述熔盐的熔点在600℃以上时,所述 α 为所述熔盐的熔点~1300℃;所述纳米碳材料含量为x%,所述熔盐含量为y%,所述辅助剂含量为z%, $0 < x \leq 10$, $80 \leq y < 100$, $1 \leq z \leq 10$,百分比为相对于熔盐基碳纳米流体A原料总量的重量百分比;所述熔盐基碳纳米流体A中各组分的含量之和为100%;所述辅助剂为过渡金属和/或硅。

10. 如权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述无氧气氛为真空气氛、惰性气氛或氢气气氛;

和/或,升温至所述温度的升温速率为0.1~30℃/min;

和/或,所述保温的时间为10~200小时。

11. 如权利要求9所述的制备方法,其特征在于,升温至所述温度的升温速率为0.1~10℃/min;

和/或,所述保温的时间为10~100小时。

12. 如权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述保温的时间为40~100小时。

13. 如权利要求9所述的制备方法,其特征在于,将所述熔盐基碳纳米流体A进行过滤。

14. 如权利要求13所述的制备方法,其特征在于,所述过滤的操作按下述步骤进行:将所述熔盐基碳纳米流体A先冷却至室温后,再置于耐受温度高于所述熔盐熔融温度的材料上,升温至熔盐熔融状态,进行过滤即可。

15. 一种熔盐基碳纳米流体B的制备方法,其特征在于,其包括下述步骤:

(1) 制备如权利要求9~14中任一项所述的熔盐基碳纳米流体A;

(2) 从步骤(1)所述的熔盐基碳纳米流体A中分离得到改性纳米碳材料;

(3) 在无氧气氛下,熔融状态下的熔盐与步骤(2)所得的改性纳米碳材料混合,保温0.1~200小时,即得熔盐基碳纳米流体B;

其中,所述改性纳米碳材料含量为m%,所述熔盐含量为n%, $0 < m \leq 10$, $90 \leq n < 100$,百分比为相对于熔盐基碳纳米流体B原料总量的重量百分比。

16. 如权利要求15所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述分离的操作按下述步骤进行:在室温下,用溶剂洗去所述熔盐基纳米流体A中的熔盐,离心分离后,取沉淀物即可;其中,所述溶剂为能够溶解所述熔盐,同时不溶解所述熔盐基纳米流体A中的纳米碳材料和辅助剂的溶剂;

其中,当熔盐基纳米流体A中的熔盐溶于水时,所述溶剂为水;当熔盐基纳米流体A中的熔盐不溶于水时,所述溶剂为无机酸或无机酸性溶液;

和/或,步骤(3)中,所述无氧气氛为真空气氛、惰性气氛或氢气气氛;

和/或,步骤(3)中,所述保温的温度为300~800℃;

和/或,步骤(3)中,所述保温的时间为1~10小时;

和/或,步骤(3)中,升温至所述熔盐熔融状态的升温速率为0.1~30℃/min;

和/或,步骤(3)中,将所述熔盐基碳纳米流体B进行过滤,所述过滤的操作如权利要求14所述。

17. 如权利要求16所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,当熔盐基纳米流体A中的

熔盐不溶于水时,所述溶剂为硝酸和/或硫酸;

和/或,步骤(3)中,所述保温的温度为300~600℃;

和/或,步骤(3)中,所述的升温速率为0.1~10℃/min。

18.一种如权利要求15-17中任一项所述的制备方法制得的熔盐基纳米流体B。

熔盐基碳纳米流体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明具体涉及一种熔盐基碳纳米流体及其制备方法。

背景技术

[0002] 纳米流体是指把金属或非金属纳米粉体分散到水、醇、油等传统换热介质中,制备成均匀、稳定、高导热的新型换热介质,这是纳米技术应用于热能工程这一传统领域的创新性的研究。由于纳米颗粒的纳米效应的影响,如布朗运动、小尺寸效应、量子效应,及界面原子排列和键组态的无规则等特性的影响,纳米流体可显著提高流体的热传导,热对流与热辐射性能,强化传蓄热,使设备低阻高效紧凑。纳米流体在能源、化工、汽车、建筑、微电子、信息等领域具有巨大的潜在应用前景,从而成为材料、物理、化学、传热学等众领域的研究热点。

[0003] 熔盐具有高温稳定性好、高沸点、低蒸汽压和低粘度特性,可应用于核能、太阳能和电池等高温领域。熔盐的优势主要体现在工程方面和热力学性质方面。在热力学性质方面,熔盐的工作温度范围较宽,高温上限较高,使用压力较低,如常压即可。与蒸汽和水相比,熔盐对压力要求小,不需要设计压力容器;与导热油相比,不会燃烧,安全性较高,而且工作温度更高,更为重要的是熔盐的价格更为低廉,不容易氧化变质,且较为方便运输和更换;与液态金属相比,价格更加低廉,更易获得。若将纳米颗粒添加到熔盐中也可以进一步提升熔盐的热力学和工程性能,强化传蓄热,使设备高效紧凑。

[0004] 目前纳米流体的制备方法分两种:一步法和两步法。一步法是指纳米颗粒的制备过程和纳米颗粒在基液中的分散过程同时完成。两部法将制备好的纳米颗粒通过某种手段分散到基液中,制备和分散过程分两步进行。由于一步法制备工艺复杂,所需设备昂贵,不具备大批量生产的能力,所以现阶段主要采用两步法制备纳米流体。无论采用何种方法,一般均需加入分散剂,使纳米颗粒分散均匀,防止纳米粒子团聚,提高流体的稳定性。

[0005] 对于熔盐基纳米流体,如果采用一步法直接将熔盐加热至熔融态,然后将纳米颗粒加入熔融态熔盐中,或者纳米颗粒与熔盐混合后再熔融,所需的高温混合设备成本高且难以实现,体系中纳米颗粒容易分散不均匀,采用该方法制备熔盐基纳米流体的方法鲜有报道。目前,现有技术中对于熔盐基纳米流体的两步法制备方法如下:首先在水溶液中加入分散剂制备出纳米颗粒的悬浮液,接着将熔盐加入悬浮液中,或者将纳米颗粒熔盐一起加入水中,然后通过振荡等手段使其在溶液内均匀分散,再将样品蒸干,得到所需纳米颗粒-熔盐基纳米流体。该方法需要先制备含有水的悬浮液,然后水分需要蒸发,制备过程繁杂;而且由于分散剂在高温下会分解,失去分散效果,制得的终产品的热物性效果不明显,导热系数、稳定性等数据显有报道。由于受纳米碳材料表面张力和密度差的影响,碳材料与熔盐的相容性不好,碳材料难以分散到熔盐中,采用上述的两步法更加难以制得。即使制得,制得的终产品的热物性改善效果不明显,且导热系数、稳定性等数据显有报道。因此,开发一种制备方法简单、成本较低、容易实现的、纳米流体分散性好、稳定性高和热力学性能好的熔盐基碳纳米流体是亟待解决的问题。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题在于克服了现有技术中由于表面张力和密度差的影响,碳材料与熔盐的相容性不好,碳材料难以分散到熔盐中,以及采用两步法制备熔盐基碳纳米流体时,需先制备含有水的悬浮液,然后需再将水分蒸发,制备过程繁杂,而且制得的终产品稳定性差、热物性效果改善未知,并没有对导热、稳定性等数据进行测试的缺陷,提供了一种熔盐基碳纳米流体及其制备方法。本发明的制备方法简单;制得的熔盐基碳纳米流体分散性好,稳定性好,热力学性能提升明显,导热系数和比热容比原熔盐均有明显提升。

[0007] 本发明通过以下技术方案解决上述技术问题。

[0008] 本发明的发明人经过大量研究发现,对于熔盐基碳纳米流体的制备而言,如果将纳米碳材料直接加入熔盐混合或不混合熔融制备,由于纳米碳材料与熔盐的相容性差,纳米碳材料基本漂浮于熔盐上,不能得到分散良好、稳定的纳米流体。而且,制备的纳米流体长时间放置后,由于纳米碳材料颗粒容易自聚,导致纳米流体分散性不好。

[0009] 本发明提供了一种熔盐基碳纳米流体A,其原料包括如下组分: $x\%$ 的纳米碳材料、 $y\%$ 熔盐和 $z\%$ 辅助剂;其中, $0 < x \leq 10$, $80 \leq y < 100$, $0 < z \leq 10$,百分比为相对于熔盐基碳纳米流体A原料总量的重量百分比;

[0010] 其中,所述辅助剂为过渡金属和/或硅,所述过渡金属选自钪、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、钇、锆、铌、钼、钨和钨中的一种或多种。

[0011] 本发明中,所述 x 较佳地为 $0 < x < 1$ 。

[0012] 本发明中,所述 y 较佳地为 $96 \leq y \leq 98.9$ 。

[0013] 本发明中,所述 z 较佳地为 $1.1 \leq z \leq 4$ 。

[0014] 本发明中,所述纳米碳材料为材料领域常规的纳米碳材料,较佳地选自纳米碳粉、富勒烯、碳纳米管和石墨烯中的一种或多种,更佳地选自富勒烯和/或石墨烯。所述石墨烯为材料领域常规的石墨烯,较佳地选自还原石墨烯、氧化石墨烯和氟化石墨烯中的一种或多种。为保证纳米流体的稳定性和性能改善的效果,所述碳纳米管的长度较佳地为40微米以下。

[0015] 本发明中,所述辅助剂的形状为本领域常规,一般为块体或粉体,较佳地为粉体。

[0016] 本发明中,所述辅助剂较佳地为硅。

[0017] 本发明中,所述过渡金属为较佳地选自钪、钛、铬、锰、钴、铜、锌和钇中的一种或多种,更佳地选自铬。

[0018] 本发明中,所述熔盐为化学领域常规的熔盐,较佳地选自碱金属熔盐、碱土金属熔盐和过渡金属氟酸盐中的一种或多种。所述碱金属熔盐、所述碱土金属熔盐和所述过渡金属氟酸盐三者之间可按任意比例混合。

[0019] 其中,所述过渡金属氟酸盐较佳地选自氟钒酸钾、氟锆酸钠、氟锆酸钾、氟铌酸钾、氟钼酸钾、氟钨酸钾和氟钽酸钾中的一种或多种,更佳地为氟锆酸钠。

[0020] 其中,所述碱金属熔盐较佳地为碱金属氯化物、碱金属氟化物、碱金属硝酸盐、碱金属硫酸盐和碱金属碳酸盐中的一种或多种。所述碱金属氯化物较佳地为氯化锂、氯化钠、氯化钾和氯化铷中的一种或多种,更佳地为氯化锂、氯化钾和氯化钠中的一种或多种。所述碱金属氟化物较佳地为氟化锂、氟化钠、氟化钾和氟化铷中的一种或多种,更佳地为氟化

锂、氟化钠和氟化钾中的一种或多种。所述碱金属硝酸盐较佳地为硝酸锂、硝酸钠、亚硝酸钠、硝酸钾和硝酸铷中的一种或多种,更佳地为亚硝酸钠、硝酸钠和硝酸钾中的一种或多种。所述碱金属硫酸盐较佳地为硫酸锂、硫酸钠、硫酸钾和硫酸铷中的一种或多种,更佳地为硫酸钠。所述碱金属碳酸盐较佳地为碳酸锂、碳酸钠、碳酸钾和碳酸铷中的一种或多种,更佳地为碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾中的一种或多种。

[0021] 其中,所述碱土金属熔盐较佳地为碱土金属氯化物、碱土金属氟化物、碱土金属硝酸盐、碱土金属硫酸盐和碱土金属碳酸盐中的一种或多种。所述碱土金属氯化物较佳地为氯化镁、氯化钡、氯化钙和氯化铍中的一种或多种,更佳地为氯化钡。所述碱土金属氟化物较佳地为氟化镁、氟化钡、氟化钙和氟化铍中的一种或多种,更佳地为氟化铍。所述碱土金属硝酸盐较佳地为硝酸镁、硝酸钡、硝酸钙和硝酸铍中的一种或多种。所述碱土金属硫酸盐较佳地为硫酸镁、硫酸钡、硫酸钙和硫酸铍中的一种或多种。所述碱土金属碳酸盐较佳地为碳酸镁、碳酸钡、碳酸钙和碳酸铍中的一种或多种。

[0022] 本发明还提供了一种所述熔盐基碳纳米流体A的制备方法,其包括下述步骤:在无氧气氛下,将纳米碳材料、熔盐和辅助剂的混合物,于温度 α ,保温0.1~200小时,即得熔盐基碳纳米流体A;

[0023] 其中,当所述熔盐的熔点低于600℃时,所述 α 为600~1300℃;当所述熔盐的熔点在600℃以上时,所述 α 为所述熔盐的熔点~1300℃;所述纳米碳材料含量为x%,所述熔盐含量为y%,所述辅助剂含量为z%, $0 < x \leq 10$, $80 \leq y < 100$, $0 < z \leq 10$,百分比为相对于熔盐基碳纳米流体A原料总量的重量百分比;所述辅助剂为过渡金属和/或硅。

[0024] 本发明中,一般将所述混合物置于耐所述熔盐腐蚀且熔点高于所述熔盐的金属或无机材料的坩埚中进行保温。所述坩埚的材质根据所述熔盐的种类决定。所述混合物可以进行混合,也可以不进行混合。

[0025] 本发明中,所述无氧气氛较佳地为真空气氛、惰性气氛或氢气气氛,更佳地为真空气氛或惰性气氛。所述惰性气氛为本领域常规的惰性气氛,一般是指氩气气氛或氮气气氛。

[0026] 本发明中,升温至所述温度的升温速率为本领域常规,较佳地为0.1~30℃/min,更佳地为0.1~10℃/min。

[0027] 本发明中,所述保温的时间较佳地为10~200小时,更佳地为10~100小时,最佳地为40~100小时。

[0028] 本发明中,较佳地,将所述熔盐基碳纳米流体A进行过滤。所述过滤的操作较佳地按下述步骤进行:将所述熔盐基碳纳米流体A先冷却至室温后,再置于耐受温度高于所述熔盐熔融温度的材料上,升温至熔盐熔融状态,进行过滤即可。

[0029] 其中,所述耐受温度高于所述熔盐的熔点的过滤材料可按所用熔盐进行本领域常规选择,一般为耐受温度高于所述熔盐熔点的金属滤芯或无机材料滤芯。所述金属滤芯一般为铜网、镍滤芯或不锈钢烧结滤芯。所述无机材料滤芯一般为碳化硅滤芯。所述耐受温度高于所述熔盐的熔点的过滤材料的尺寸根据不同的辅助剂种类进行筛选。

[0030] 本发明还提供了一种熔盐基碳纳米流体B的制备方法,其包括下述步骤:

[0031] (1) 制备如前所述的熔盐基碳纳米流体A;

[0032] (2) 从步骤(1)所述的熔盐基碳纳米流体A中分离得到改性纳米碳材料;

[0033] (3) 在无氧气氛下,熔融状态下的熔盐与步骤(2)所得的改性纳米碳材料混合,保

温0.1~200小时,即得熔盐基碳纳米流体B;

[0034] 其中,所述改性纳米碳材料含量为m%,所述熔盐含量为n%, $0 < m \leq 10$, $90 \leq n < 100$,百分比为相对于熔盐基碳纳米流体B原料总量的重量百分比。

[0035] 本发明步骤(2)中,所述分离的操作为本领域常规,较佳地按下述步骤进行:在室温下,用溶剂洗去所述熔盐基纳米流体A中的熔盐,离心分离后,取沉淀物即可;其中,所述溶剂为能够溶解所述熔盐,同时不溶解所述熔盐基纳米流体A中的纳米碳材料和辅助剂的溶剂。

[0036] 其中,当熔盐基纳米流体A中的熔盐溶于水时,所述溶剂、为水。当熔盐基纳米流体A中的熔盐不溶于水时,所述溶剂为无机酸或无机酸性溶液,较佳地为硝酸和/或硫酸。

[0037] 本发明步骤(3)中,所述无氧气氛较佳地为真空气氛、惰性气氛或氢气气氛,更佳地为真空气氛或惰性气氛。所述惰性气氛为本领域常规的惰性气氛,一般是指氩气气氛或氮气气氛。

[0038] 本发明步骤(3)中,所述保温的温度一般为熔盐的熔点至沸点之间,较佳地为300~800℃,更佳地为300~600℃。

[0039] 本发明步骤(3)中,所述保温的时间较佳地为1~10小时。

[0040] 本发明步骤(3)中,升温至所述熔盐熔融状态的升温速率为本领域常规,较佳地为0.1~30℃/min,更佳地为0.1~10℃/min。

[0041] 本发明的步骤(3)中,一般在耐所述熔盐腐蚀且熔点高于所述熔盐的金属或无机材料的坩埚中进行混合。所述坩埚的材质根据所述熔盐的种类决定。

[0042] 本发明步骤(3)中,较佳地,将所述熔盐基碳纳米流体B进行过滤。所述过滤的操作较佳地按下述步骤进行:将所述熔盐基碳纳米流体B先冷却至室温后,再置于耐受温度高于所述熔盐的熔点的过滤材料上,升温至熔盐熔融状态,进行过滤即可。

[0043] 其中,所述耐受温度高于所述熔盐的熔点的过滤材料可按所用熔盐进行本领域常规选择,一般为耐受温度高于所述熔盐熔点的金属滤芯或无机材料滤芯。所述金属滤芯一般为铜网、镍滤芯或不锈钢烧结滤芯。所述无机材料滤芯一般为碳化硅滤芯。所述耐受温度高于所述熔盐的熔点的过滤材料的尺寸根据不同的辅助剂种类进行筛选。

[0044] 本发明还提供了一种由上述制备方法制得的熔盐基纳米流体B。

[0045] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0046] 本发明所用原料均市售可得。

[0047] 本发明的积极进步效果在于:

[0048] 本发明的制备方法简单;制得的熔盐基碳纳米流体A或熔盐基碳纳米流体B分散性好,稳定性好,热力学性能提升明显,导热系数和比热容比原熔盐均有明显提升。

附图说明

[0049] 图1为实施例1制得的熔盐基纳米流体的电镜图。

[0050] 图2为实施例1制得的熔盐基纳米流体的照片。

[0051] 图3为对比例1制得的熔盐基纳米流体的照片。

具体实施方式

[0052] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0053] 本发明所用原料均市售可得。

[0054] 实施例1

[0055] 氧化石墨烯-氟化物盐纳米流体的制备:

[0056] (1) 将氧化石墨烯置于镍坩埚内,将辅助剂金属铬粉与氟化物熔盐依次覆盖在镍坩埚内的氧化石墨烯上,氧化石墨烯、氟化物熔盐和金属铬粉用量分别为0.0002wt%、98.9998wt%和1wt%;氟化物熔盐中,氟化锂、氟化钠和氟化钾用量分别为30~40wt%、10~20wt%和50~60wt%;

[0057] (2) 在氩气气氛下,以30°C/min的升温速率加热至1200°C,保温10小时后,冷却至室温后,置于不锈钢烧结滤芯(40 μ m)上,升温至熔融态进行过滤,即得。

[0058] 图1为本实施例制得的熔盐基纳米流体的电镜图。图2为本实施例制得的熔盐基纳米流体的照片。由图1和图2可知,纳米碳材料与熔盐的相容性好,纳米碳材料均匀分散于熔盐中,能够形成稳定的纳米流体。

[0059] 该熔盐基碳纳米流体在700°C下保温100h后,导热系数和比热没有明显变化。由此说明本发明的熔盐基碳纳米流体稳定性好。

[0060] 实施例2

[0061] 纳米碳粉-氯化物熔盐纳米流体的制备:

[0062] (1) 将纳米碳粉置于玻璃碳坩埚内,将辅助剂金属铌粉与氯化物熔盐依次覆盖在玻璃碳坩埚内的纳米碳粉上,纳米碳粉、金属铌粉和氯化物熔盐分别为10wt%、4wt%和86wt%;其中,熔盐中,氯化锂和氯化钾用量分别为50~60wt%和40~50wt%;

[0063] (2) 在氢气气氛下,以1°C/min的升温速率加热至600°C,保温200小时后,冷却至室温后,置于碳化硅滤芯(40 μ m),升温至熔融态进行过滤,即得。

[0064] 该熔盐基碳纳米流体在700°C下保温100h后,导热系数和比热没有明显变化。由此说明本发明的熔盐基碳纳米流体稳定性好。

[0065] 实施例3

[0066] 纳米碳粉-硝酸盐熔盐纳米流体的制备:

[0067] (1) 按实施例1的方法制备纳米碳粉-氯化物盐纳米流体;

[0068] (2) 室温下,用水清洗步骤(1)制得的纳米碳粉-氟化物盐纳米流体,离心分离得改性纳米碳粉;

[0069] (3) 将改性纳米碳粉和硝酸盐熔盐加入不锈钢坩埚内,于真空气氛下,以0.1°C/min的升温速率加热至300°C,保温10小时后,冷却至室温后,即得。

[0070] 其中,改性纳米碳粉和硝酸盐熔盐的用量分别为10wt%和90wt%;硝酸盐熔盐中,亚硝酸钠、硝酸钠和硝酸钾的用量分别为30~45wt%、5~10wt%和50~60wt%。

[0071] 该熔盐基碳纳米流体在300°C下保温100h后,导热系数和比热没有明显变化。由此说明本发明的熔盐基碳纳米流体稳定性好。

[0072] 实施例4

[0073] C₆₀-碳酸盐熔盐纳米流体的制备:

[0074] (1) 将C₆₀置于石英坩埚内,将辅助剂钛粉与碳酸熔盐依次覆盖在石英坩埚内的C₆₀上,C₆₀、钛粉和氯化物熔盐的用量分别为3wt%、3wt%和94wt%;碳酸熔盐中,碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾的用量分别为30~40wt%、30~40wt%和30~40wt%;

[0075] (2) 在氩气气氛下,以10°C/min的升温速率加热至500°C,保温100小时后,冷却至室温后,即得。

[0076] 该熔盐基碳纳米流体在500°C下保温100h后,导热系数和比热没有明显变化。由此说明本发明的熔盐基碳纳米流体稳定性好。

[0077] 实施例5

[0078] 石墨烯-混合盐熔盐纳米流体的制备:

[0079] (1) 将石墨烯置于石英坩埚内,将辅助剂金属铬粉与混合熔盐依次覆盖在石英坩埚内的石墨烯上,石墨烯、金属铬粉和混合熔盐的用量分别为5wt%、5wt%和90wt%;混合熔盐中,氯化钠和硫酸钠的用量分别为20~50wt%和50~80wt%;

[0080] (2) 在氩气气氛下,以15°C/min的升温速率加热至800°C,保温40小时后,冷却至室温后,置于镍滤芯(40μm)上,升温至熔融态进行过滤,即得。

[0081] 该熔盐基碳纳米流体在700°C下保温100h后,导热系数和比热没有明显变化。由此说明本发明的熔盐基碳纳米流体稳定性好。

[0082] 实施例6

[0083] C₆₀-混合熔盐

[0084] (1) 将C₆₀置于镍坩埚内,将辅助剂金属硅粉与混合熔盐依次覆盖在镍坩埚内的C₆₀上,C₆₀、金属硅粉和混合熔盐的用量分别为2wt%、2wt%和96wt%;混合熔盐中,氯化钡、氯化钠和氟锆酸钾的用量分别为10~25wt%、35~45wt%和35~45wt%;

[0085] (2) 在氮气气氛下,以15°C/min的升温速率加热至1300°C,保温0.1小时后,冷却至室温后,置于铜网(40μm)上,升温至熔融态进行过滤,即得。

[0086] 该熔盐基碳纳米流体在700°C下保温100h后,导热系数和比热没有明显变化。由此说明本发明的熔盐基碳纳米流体稳定性好。

[0087] 实施例7

[0088] 碳纳米管(长度20μm)-氟化物盐纳米流体的制备:

[0089] (1) 按实施例1的方法制备碳纳米管-氟化物盐混合纳米流体;

[0090] (2) 用水清洗步骤(1)制得的碳纳米管-氟化物盐纳米流体,离心分离得改性碳纳米管;

[0091] (3) 将改性碳纳米管和氟化物熔盐加入镍坩埚内,于氩气气氛下,以0.1°C/min的升温速率加热至800°C,保温0.1小时后即得。

[0092] 其中,改性碳纳米管和氟化物熔盐用量分别为3wt%和97wt%;氟化物盐中,氟化锂和氟化铍的用量分别为30~45wt%和55~70wt%。

[0093] 该熔盐基碳纳米流体在700°C下保温100h后,导热系数和比热没有明显变化。由此说明本发明的熔盐基碳纳米流体稳定性好。

[0094] 对比例1

[0095] (1) 将氧化石墨烯置于石英坩埚内,将金属铬与氟化物熔盐覆盖在石英坩埚内的

氧化石墨烯上,氧化石墨烯和氟化物熔盐用量分别为0.0002wt%和99.9998wt%;氟化物熔盐中,氟化锂、氟化钠和氟化钾用量分别为30~40wt%、10~20wt%和50~60wt%;

[0096] (2) 在氩气气氛下,以30℃/min的升温速率加热至1200℃,保温10小时后,冷却至室温后,即得氧化石墨烯-氟化物盐纳米流体。

[0097] 本对比例制得的终产品其照片如图3所示,其与本发明的图1形成鲜明的对比。纳米碳材料与熔盐的相容性差,纳米碳材料基本漂浮于熔盐上,不能得到分散良好、稳定的纳米流体。

[0098] 对比例2

[0099] (1) 将氧化石墨烯置于石英坩埚内,将辅助剂金属铬粉与氟化物熔盐依次覆盖在石英坩埚内的氧化石墨烯上,氧化石墨烯、氟化物熔盐和金属铬粉用量分别为12wt%、80wt%和8wt%;氟化物熔盐中,氟化锂、氟化钠和氟化钾用量分别为30~40wt%、10~20wt%和50~60wt%;

[0100] (2) 在氩气气氛下,以30℃/min的升温速率加热至1200℃,保温10小时后,冷却至室温后,置于不锈钢烧结滤芯(40μm)上,升温至熔融态进行过滤,即得。

[0101] 经过滤后的熔盐颜色没有变化,熔盐中仅检测的ppm级的碳,这是由于纳米级碳材料加入过量发生团聚,大部分纳米级碳材料被过滤掉。未过滤的熔盐的导热系数有所提高,但由于纳米颗粒的团聚而纳米效应,明显低于预期值,比热容低于纯熔盐。

[0102] 效果实施例

[0103] 将上述实施例1~7中制得的熔盐基碳纳米流体进行导热系数和比热容的测试,其数据如表1所示。表1中导热系数根据经校准的高温液态导热测量方法测得,比热容根据ASTM相关标准测得。

[0104] 表1

类别 实施例	碳纳米材料 的种类	辅助 剂	导热系数 提高率%	比热容提 高率%
	实施例 1	氧化石墨烯	铬	20
实施例 2	纳米碳粉	铌	32	2
实施例 3	纳米碳粉	--	87	7
实施例 4	富勒烯	钛	73	4
实施例 5	石墨烯	铬	160	11
实施例 6	富勒烯	硅	54	8
实施例 7	碳纳米管	--	27	3

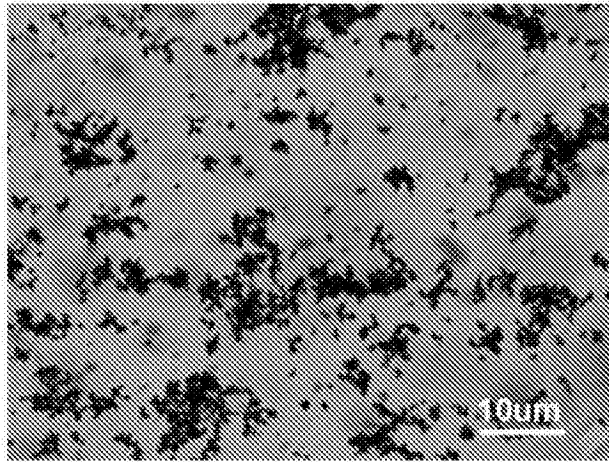


图1

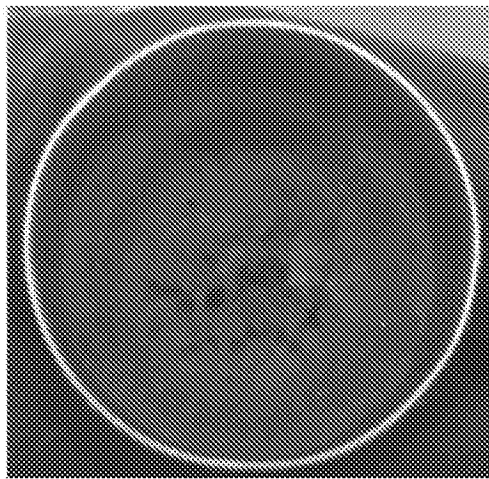


图2

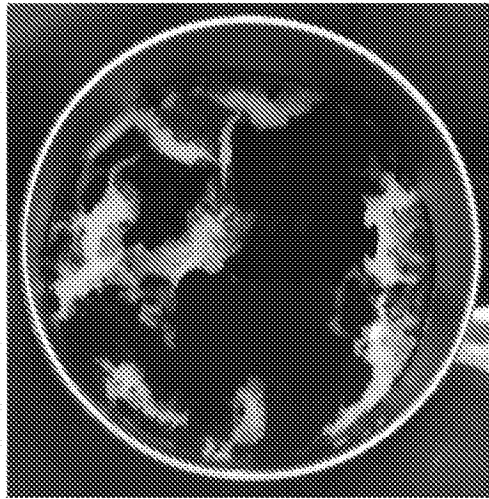


图3