



# 高温熔体在碳材料表面润湿性研究进展

窦砚鹏<sup>1,2</sup>, 汪沛霖<sup>1,2</sup>, 李 鹏<sup>1,2</sup>, 杜开发<sup>1,2</sup>, 汪的华<sup>1,2</sup>

- (1. 武汉大学 资源与环境科学学院, 武汉 430072;
2. 武汉大学 湖北省资源与能源可持续利用技术示范型国际科技合作基地, 武汉 430072)

**摘 要:** 理解高温熔体(熔盐、液态金属及合金)在碳材料表面的润湿行为对发展高温能源储存与转换、材料铸造与加工、电解冶金、熔盐制备碳等技术十分关键, 而目前对这一主题的系统评述还很罕见。本文首先结合实际应用, 对常见典型碳材料/高温熔体固-液界面润湿性特点进行了梳理, 评述比较了目前常用的三种高温接触角测定方法, 随后重点对两类润湿机理进行了讨论: 固-液界面非反应的物理润湿和发生化学/电化学反应的反应润湿, 以期深化和拓展对于高温熔体在碳表面润湿性的认识, 为相关应用提供有关界面润湿的指导。

**关键词:** 高温熔体; 熔盐; 液态金属; 液态合金; 碳材料; 物理润湿; 反应润湿

**文章编号:** 1004-0609(2022)-01-0038-12

**中图分类号:** O647

**文献标志码:** A

**引文格式:** 窦砚鹏, 汪沛霖, 李 鹏, 等. 高温熔体在碳材料表面润湿性研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(1): 38-49. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37864

DOU Yan-peng, WANG Pei-lin, LI Peng, et al. Research advances of wettability of carbon material surface by high-temperature melts[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(1): 38-49. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-37864

碳材料具有出色的热稳定性、化学稳定性、高的导电性和导热性、较小的热膨胀系数以及较低的密度, 使得其在冶金、能源、材料等工业领域有着重要应用<sup>[1]</sup>, 包括金属(铝、镁、锂、稀土等)的熔盐电解冶炼技术阳极和电解槽内壁<sup>[2-4]</sup>、液态金属电池正极集流体<sup>[5]</sup>、金属铸造模具衬底材料<sup>[4, 6-7]</sup>和金属基复合材料的碳质增强体等<sup>[8-12]</sup>。碳材料(固)与高温熔体(液)界面的润湿性对上述应用性能影响很大。不仅如此, 近年来碳材料/熔盐的分散体系开始用于直接碳燃料电池(DCFC)负极燃料<sup>[13-15]</sup>和聚光太阳能蓄热技术媒质<sup>[16-21]</sup>, 了解碳材料与熔盐的润湿性对改善反应动力学或传热效率有着重要意义。然而, 到目前为止, 有关熔盐、液态金属及合金在碳固体表面上的润湿研究还比较缺乏<sup>[14, 22-23]</sup>。为此, 本文系统总结了高温熔体在碳材料表面润湿

性研究进展, 介绍了三类典型的碳材料/高温熔体固-液界面及其特征, 比较了常用的三类接触角测定方法, 重点分析讨论了两类高温固-液界面润湿机理, 以期理解、预测和实际应用碳材料/高温熔体界面润湿行为提供参考和指导。

## 1 典型碳材料/高温熔体固-液界面及其特征

### 1.1 碳材料用作电极形成的固-液界面

作为铝、镁等电解冶金的石墨电极<sup>[24-25]</sup>, 其与熔盐电解质形成的固-液界面存在外加极化电场或发生电化学反应, 界面润湿性受到电化学极化和电极反应的影响: 一方面, 极化使电极表面带有电荷, 由于静电相互作用, 使得熔盐中的异性离子发生电

**基金项目:** 国家重点研发计划资助项目(2018YFB0905600); 国际科技合作专项资助项目(2015DFA90750)

**收稿日期:** 2020-11-16; **修订日期:** 2021-07-21

**通信作者:** 汪的华, 教授, 博士; 电话: 027-68774216; E-mail: wangdh@whu.edu.cn

迁移, 富集到电极附近双电层的内核姆霍兹层处, 加强固-液界面间静电力, 从而增加润湿; 另一方面, 当极化电位较大时, 固-液界面发生碳消耗(如产生  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CF}_x$ )或不消耗(如产生  $\text{Cl}_2$ )的电化学反应, 固-液界面润湿性会随着反应产物的种类和电极表面状态改变而动态变化。STEPANOV<sup>[26]</sup>的研究表明, 随着极化电位由-1.0 V 变化到+1.0 V, LiCl、NaCl 在玻碳表面的接触角先增大后减小, KCl、CsCl 在玻碳表面的润接触角先增大后不变; LiCl 在玻碳表面的接触角随电位变化如图 1 所示。MEUNIER 等<sup>[25]</sup>报道了电解铝工业中由于石墨阳极极化的存在, 电极表面产生大量气体, 当氧化铝含量较低时, 气体难以从阳极脱离; 附着在阳极上的气体封锁电流通路、减小阳极有效面积, 导致阳极电流密度急剧增加和过电位的升高, 从而诱发 F<sup>-</sup>放电, 发生阳极效应, 如图 2 所示; 在石墨中掺杂碳酸盐可提高阳极与  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  的润湿性, 从而降低阳极效应。LAI 等<sup>[3]</sup>报道了在  $\text{CaCl}_2$  熔盐中电解还原  $\text{TiO}_2$  时, 在熔盐电解质中适量添加 KCl 可以增加电解质对阳极的润湿性, 从而降低槽压。

### 1.2 碳材料用作器壁衬底形成的固-液界面

作为工业电解槽<sup>[27]</sup>, 通常希望熔盐或液态金属与石墨间具有较差的润湿性, 接触角大于  $90^\circ$ 。此时, 固/液界面间仅存在范德华力相互作用, 借此可以阻止或减缓熔体向固相中渗透, 避免熔盐或液态金属与石墨衬底间因良好的润湿性而持续渗透, 导致液相损失加大和电解槽内壁寿命缩短。BAUMLI 等<sup>[22]</sup>研究比较了 NaCl、KCl、RbCl 和 CsCl 等四种熔盐对石墨和玻碳表面的润湿性, 发现其润湿性随着阳离子半径的增大而增加, 并且润湿性越强的熔盐, 在石墨衬底中的渗透深度越大。除此之外, 对金属熔炼采用的石墨模具衬底, 有时两相间会发生反应生成具有保护性的致密碳化物层, 例如 ISRAEL 等<sup>[7]</sup>研究了在惰性气氛中液态 Si 在不同孔隙结构的石墨中的渗透情况, 发现在固-液界面处 SiC 层的生成增强了液态 Si 对坩埚的润湿和渗透, 低孔隙率的石墨中 Si 的渗入率更低。

### 1.3 碳材料弥散于高温熔体的复合型固-液界面

作为直接碳燃料电池(DCFC)负极燃料的碳与

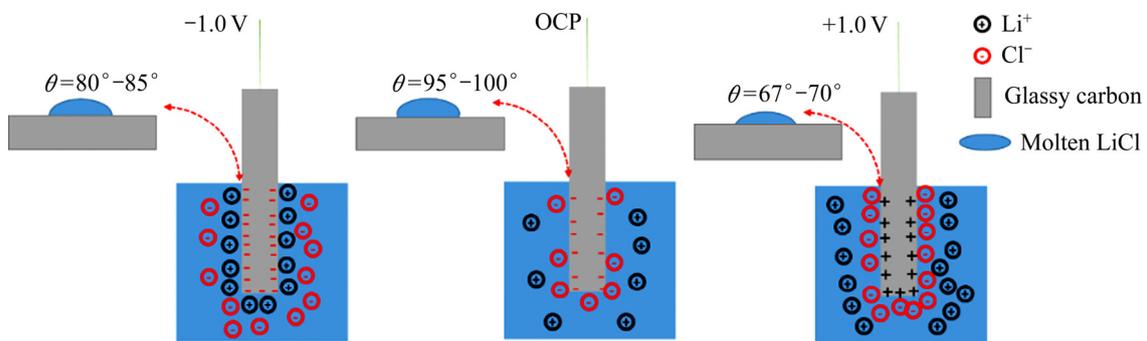


图 1 不同极化电位下 LiCl 在玻碳表面的接触角

Fig. 1 Wetting angle of LiCl on glass carbon with change of polarization potential

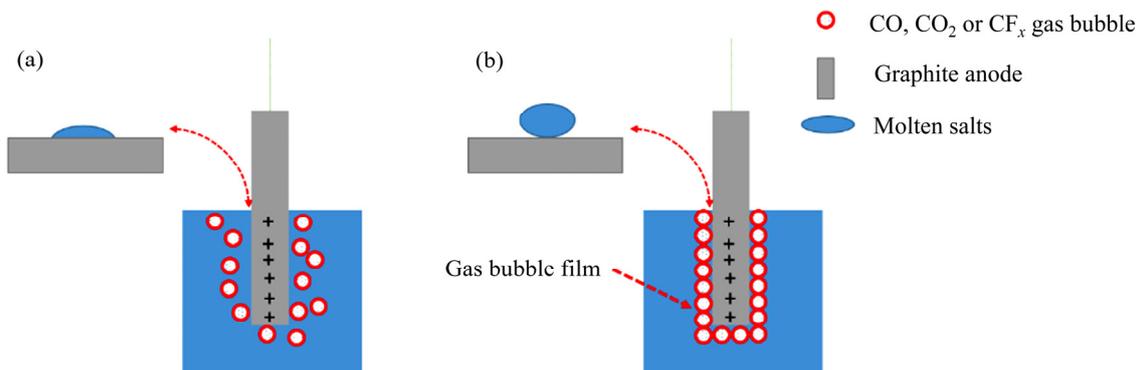


图 2 石墨作为熔盐电解阳极正常产气及在 Al 电解槽中发生阳极效应

Fig. 2 Normal gas evolution (a) for graphite anode in molten salt electrolysis and anode effect in Al production cell (b)

熔盐电解质固-液界面间的润湿制约着燃料电池的能量效率、功率密度和寿命<sup>[28]</sup>。PENG等<sup>[13]</sup>和CHEN等<sup>[14]</sup>研究了Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>对石墨的润湿行为,发现熔融碳酸盐对石墨的动态润湿过程是固-液界面发生化学/电化学反应产生的O<sup>2-</sup>对碳表面发生特性吸附<sup>[29]</sup>所驱动的。利用熔盐法碳化活化生物质制备高比表面积碳材料时,熔盐与生物质碳的润湿性强弱决定着熔盐在碳材料孔隙内部的渗透与活化程度。WANG等研究了利用Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>碳化活化咖啡豆<sup>[30]</sup>、冷杉木<sup>[31]</sup>、商业活性炭<sup>[32]</sup>和竹子<sup>[33]</sup>制备高性能超级电容器碳材料和氧还原催化剂碳材料,其活化机理表明,碳酸盐与碳材料的强润湿的反应固-液界面是制备发达孔隙碳材料的关键。

对于用作金属基复合材料增强体的碳材料,其与液态金属及合金间界面润湿性制约着复合材料的力学性能<sup>[34-38]</sup>。基于此,研究人员在制备Al合金及碳纤维复合材料时,在Al中加入微量的合金元素Ti、Si等,利用形成界面碳化物而提高固-液界面的润湿性。BAUMLI等<sup>[39]</sup>和JUHASZ等<sup>[8]</sup>分别研究了液态铝在玻碳和石墨上的润湿性,发现加入一定比例的K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>的氯化物盐作为助熔剂可以促进液态铝在碳表面铺展。WANG等<sup>[35]</sup>发现向Al中添加不同比例的Mg元素可以促进AlMg合金在石墨纤维编织物表面润湿,可用于指导Al合金基碳纤维复合材料加工。AlSi合金与碳材料的润湿性制约金属和陶瓷材料的焊接界面的融合和力学性能。CALDERON等<sup>[40]</sup>研究了在850℃和1000℃的真空环境中Al-25%Si和Al-40%Si两种合金在玻碳、热解碳和高取向的热解石墨上的润湿动力学;结果表明,合金中Si含量越高,AlSi合金与碳的润湿动力学越快。NiCr合金在航空航天工业中主要用于制备碳纤维增强的耐高温陶瓷基复合材料。作为重要的焊接填料,NiCr合金对于碳纤维的润湿性是这种复合材料加工工艺中的关键参数。LI等<sup>[41]</sup>以石墨为碳纤维的模型研究了NiCr合金在石墨表面的润湿性,结果表明,界面层Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>的生成是界面润湿性增强的关键。

## 2 高温润湿性测定常用方法

在一块固体的表面上滴上少许液体后,之前固

体和气体接触的部分固-气界面,被滴上液滴后产生的新的固-液界面所取代。这一过程称为润湿过程<sup>[42]</sup>。在固-液-气三相线处,气-液界面与固-液界面之间的夹角被称为接触角,又称为润湿角,用 $\theta$ 表示。 $\theta$ 既可以用于表征固-液界面稳定的物理润湿,又可以用于表征固-液界面发生化学反应的反应性润湿<sup>[43]</sup>。接触角 $\theta$ 与固-气界面张力 $\sigma_{SV}$ (N/m)、固-液界面张力 $\sigma_{SL}$ (N/m)和气-液界面张力 $\sigma_{LV}$ (N/m)之间满足杨氏方程(Young Equation)<sup>[44]</sup>,即

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} \quad (1)$$

室温下液体在材料表面接触角的测定技术比较成熟,有标准化的商品测量仪器。然而,高温熔体接触角的准确测定却困难得多,这主要是因为高温环境对装置密封、气氛的控制、视窗材料的耐热性和耐腐蚀性提出了很高的要求,至今仍缺少成熟的商用仪器。为了获得高温熔体润湿性的数据,研究人员对高温熔体接触角的测量装置和技术进行了有益的探索,迄今文献报道的高温熔体接触角测量方法主要有三种:座滴法(Sessile-drop method)、垂板法(Vertical-plate method)和称重法(Wilhelm balance method)。

座滴法<sup>[45-48]</sup>是最常用、最简单和最直观的接触角测量方法。测量步骤为:在一定的气氛和温度下,把一定质量预先熔化的液相物滴落到待测基底试片或将待熔化的固体小圆片置于基底试片上升温熔化,小液滴便会在基底试片上形成一定的半球形;采用高清摄像机拍摄图片,利用图形处理软件Image J中的Contact Angle模块、LB-ADSA模块<sup>[49]</sup>或Drop-Snake模块<sup>[50]</sup>来测量润湿 $\theta$ ,其原理示意图如图3(a)所示。但该方法误差相对较大(误差范围为2°~10°)<sup>[25, 51]</sup>,且不便于在施加电场极化场景固-液界面接触角的测量<sup>[40]</sup>。

垂板法<sup>[45]</sup>是一种可以方便用于测量存在电位极化或电化学反应时固-液界面接触角的方法。其测量的步骤是:利用金属丝集流体悬挂一根圆柱状或片状的固体,在一定的气氛和温度下浸入液相中一定深度,采用高清摄像机观察固-液两相形成的弯月面,在其高度稳定后,拍照测量其与水平液面之间的高度差 $h$ ,利用Neumann公式<sup>[52]</sup>即式(2)进行计算,其原理如图3(b)所示。

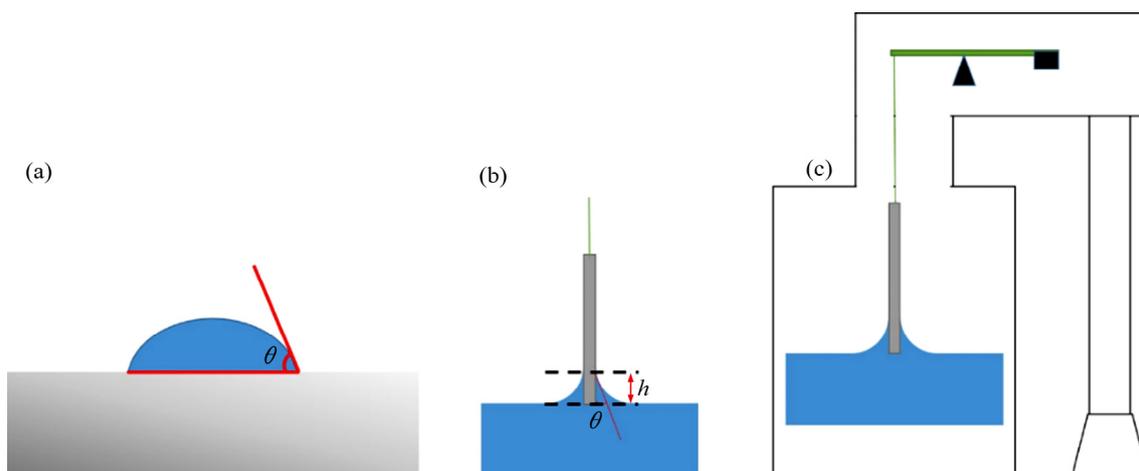


图 3 接触角测定方法原理

Fig. 3 Schematic diagrams of contact angle measuring methods: (a) Sessile drop method; (b) Vertical-plate method; (c)Wilhelm balance method

$$\sin \theta = 1 - \frac{\rho g h^2}{2\sigma_{LV}} \quad (2)$$

式中:  $\sigma_{LV}$  为液-气界面张力, N/m;  $\rho$  为液相的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $g$  为重力加速度,  $9.8 \text{ m}/\text{s}^2$ 。

称重法<sup>[26, 28]</sup>是一种与座滴法和垂板法相比精确度更高( $\pm 0.3^\circ$ )的接触角测量方法,其测量原理为:用一根细金属丝的一端悬挂一个待测的圆柱形或片状的试片,另一端与天平相连;在一定的温度和气氛下熔化液相,测定试片接触液相前后天平示数的变化,其原理示意图见图 3(c),按式(3)和(4)计算接触角。

$$\theta = \arccos \left[ \Delta m \left( \frac{P\sigma_{LV}}{g} \right)^{-1} \right] \quad (3)$$

$$\Delta m = m_2 - m_1 \quad (4)$$

式中:  $m_1$ 、 $m_2$  为试片接触液相前后天平的示数, kg;  $P$  为被液相润湿的固-液-气三相界线的周长, m;  $\sigma_{LV}$  为液-气界面张力, N/m;  $g$  为重力加速度,  $9.8 \text{ m}/\text{s}^2$ 。

在物理化学中定义为固-液界面黏附能,其为表征固-液界面热力学稳定的物理量,通常通过测量固-液界面接触角  $\theta$  和气-液界面张力  $\sigma_{LV}$ , 基于 Young-Dupre 公式<sup>[16, 35]</sup>即式 (5)计算。

$$W_a = \sigma_{LV}(1 + \cos \theta) \quad (5)$$

固-液界面之间仅存在较小的分子间作用力(范德华力)时,  $W_a$  较小,固-液界面倾向于稳定的物理润湿;而固-液界面间存在化学相互作用甚至生成化学键(共价键、离子键或金属键)时,  $W_a$  较大,固-液界面间倾向反应性润湿。

### 3 高温熔体在碳材料表面的润湿机理

#### 3.1 固-液界面物理润湿

当高温熔体与碳固体表面接触时,两相间不发生化学变化,界面化学成分和微观结构不会随时间发生改变,固-液界面之间仅有范德华力,液体在固体表面的这种润湿称为物理润湿。

碱金属氯化物熔盐在石墨或玻碳上的润湿即为物理润湿。BAUMLI 等<sup>[22]</sup>利用座滴法研究了 NaCl、KCl、RbCl 和 CsCl 在多晶石墨和玻碳上的润湿性;为了防止氯化物盐的挥发对接触角的影响,每种物质的接触角均是在超过熔点  $10\sim 20^\circ\text{C}$  熔化后立即停止加热并自然冷却,接触角测定的结果如表 1 所示。

研究表明,NaCl、KCl、RbCl 和 CsCl 四种氯化物熔盐对石墨均为物理润湿;四种氯化物熔盐在碳表面的接触角随着熔盐阳离子半径  $r_M$  的增大而减小。这是由于阳离子对阴离子的极化作用会影响阴离子与碳基底的范德华力,半径越大的阳离

表1 NaCl、KCl、RbCl和CsCl在石墨表面的接触角和黏附能<sup>[22]</sup>

Table 1 Contact angles and their corresponding work of adhesion value of NaCl, KCl, RbCl and CsCl on graphite surface<sup>[22]</sup>

Salt	$r_M/\text{pm}$	$T/^\circ\text{C}$	$\theta$ on graphite/ $^\circ$	$W_a/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
NaCl	98	810	113	69
KCl	133	780	78	120
RbCl	149	740	58	145
CsCl	165	645	31	171

子对阴离子的极化越小,阴离子与固体表面相互作用越强烈,黏附能  $W_a$  越大,润湿性越好,接触角越小(见表1)。STEPANOV<sup>[26]</sup>采用称量法测定了在电位极化作用下LiCl、NaCl、KCl和CsCl在玻碳表面的润湿性;研究表明,开路电位下,接触角随着阳离子的半径增大而逐渐减小,与文献<sup>[22]</sup>中的规律一致;但当对玻碳施加电位极化,并且电位从负电位逐渐向正电位变化时,LiCl和NaCl的接触角先增大后减小。这是由于在很大的负向电位下, $\text{Li}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 占据双电层内核姆霍兹层较多,固-液界面间为静电相互作用力,所以接触角较小;随着电位极化至开路电位,固-液界面双电层内核姆霍兹层中的 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 逐渐远离内层,固-液界面间的静电相互作用逐渐减小, $W_a$ 逐渐减小,所以接触角逐渐增大;随着电位逐渐往正向变大, $\text{Cl}^-$ 占据双电层内核姆霍兹层越来越多,固-液界面间的静电相互作用越来越强,固-液界面黏附能  $W_a$  越来越大,所以接触角越来越小。但对于KCl和CsCl来说,从较负电位极化至开路电位时,其接触角的变化规律和LiCl和NaCl是一致的;而当电位由开路电位继续正向极化时,其接触角不再变化。这是由于正向极化过程中, $\text{Cl}^-$ 逐渐占据双电层的内核姆霍兹层,随着电位的继续正移,由于 $\text{K}^+$ 和 $\text{Cs}^+$ 对 $\text{Cl}^-$ 的极化比 $\text{Li}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 离子对 $\text{Cl}^-$ 的极化要弱,所以 $\text{Cl}^-$ 会在强的正电位极化作用下穿越内核姆霍兹层到达玻碳表面放电,生成表面C-Cl化学键。因此,虽然电位继续增加,固-液界面间的静电作用力却没有继续增加,黏附能  $W_a$  不变,KCl和CsCl的接触角不变。

冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )熔体在石墨表面为物理润湿,在1000℃下高纯 $\text{N}_2$ 氛围下,接触角为135°,且长时间保持稳定。为了降低阳极过电位和加速阳极气

体的析出,需要提高其对石墨阳极的润湿性。MEUNIER等<sup>[25]</sup>通过向石墨中加入 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 改变冰晶石熔体对阳极的润湿性。研究表明,石墨阳极对纯冰晶石熔体的润湿性随着 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 含量升高而增强;当 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 含量由0升高到6%(质量分数)时,接触角由134°下降至23°。而当冰晶石熔体中含有10% $\text{Al}_2\text{O}_3$ 时,接触角由100°下降到48°。该文作者也研究了LiF、NaF、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、PbO和 $\text{PbCO}_3$ 对于润湿性的影响,发现碳酸盐的影响明显大于相应的氟化物和氧化物(见表2)。从以上实验结果推测,冰晶石熔体在石墨上为物理润湿,加入碳酸盐添加剂后改变了界面处的 $\text{O}^{2-}$ 含量;由于 $\text{O}^{2-}$ 对碳材料有较强的特性吸附作用,增大了界面黏附能  $W_a$ ,从而增强了 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ 与石墨表面的润湿性。

表2 含有氧化铝的冰晶石在含有碳酸盐或者氟化物盐的石墨表面的接触角<sup>[25]</sup>

Table 2 Contact angle values of cryolite containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on graphite involving carbonate and fluoride salts<sup>[25]</sup>

Dopant	Additive content/%	Contact angle of cryolite/ $^\circ$			
		[ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ]	[ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ]	[ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ]	[ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ]
		0%	2%	10%	5%
None	0	134	123	100	119
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	1	113	128→81	130	—
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	3	59	94	94	—
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	6	23	53	48	57
LiF	6	100	—	—	—
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	6	47	—	—	—
NaF	10	126	—	—	—
$\text{K}_2\text{CO}_3$	6	71	—	—	—

许多液态金属<sup>[53-54]</sup>与碳材料之间不存在化学键,如Pb、Sn、Bi、Sb、In、Ge、Ag、Ga和Cu。液态金属本体为金属键,碳本体为共价键,两者界面处既不带电也没有相互化合生成碳化物趋势,它们之间的相互作用也仅仅是范德华力<sup>[54]</sup>,黏附能  $W_a$  较小,为物理润湿。

DEZELLUS等<sup>[54]</sup>通过润湿实验测得了相同金属在两种不同的碳基底(准单晶石墨和玻碳)上的黏附能的比值,然后将其与通过仅有以色散力为主的范德华力模型理论推导的两种碳基底黏附能的比值(见表3)进行了对比,发现实验数值与理论数值具有一致性,说明液态Au与Cu对碳材料表面的润湿的黏附能符合物理润湿模型。

表 3 金和铜在玻碳和石墨表面的黏附能的实验值比值与理论模型计算值的对比<sup>[53]</sup>

Table 3 Comparison of experimental ratio of adhesion works with predictions of van der Waals interactions mode<sup>[53]</sup>

Element	$\frac{W_a(C_v)}{W_a(C_g)}$ (experimental)	$\frac{\rho(C_v)}{\rho(C_g)}$	$\sqrt{\frac{\sigma_{sv}^d(C_v)}{\sigma_{sv}^d(C_g)}}$
Au	0.57±0.1		
Cu	0.52±0.06	0.66-0.69	0.4-0.55

3.2 固-液界面发生化学/电化学反应的反应润湿

有些熔盐、液态金属或合金与碳材料之间存在较强的静电相互作用、特性吸附、或形成化学键以致生成新的界面层, 导致固-液界面黏附能  $W_a$  变大,

润湿性增强。熔融碳酸盐与石墨接触时, 在固-液界面发生化学反应和/或电化学反应生成 CO 和  $O^{2-}$ , 与此同时,  $O^{2-}$  在碳材料表面发生特性吸附, 故其界面润湿是一个反应诱发的动态润湿过程。PENG 等<sup>[13]</sup>和 CHEN 等<sup>[14]</sup>通过观察一定的温度和气氛下浸入  $Li_2CO_3-K_2CO_3$  熔盐中的石墨棒界面处弯月面高度的变化来衡量润湿程度, 同时测定了石墨的开路电位及其随界面润湿性的变化; 结果表明, 开路电位测量可以作为界面反应润湿的一个量度方法。其研究表明,  $Li_2CO_3-K_2CO_3$  在石墨表面的润湿是动态过程, 如图 4 和 5 所示, 随着时间的推移, 熔融碳酸盐在石墨棒表面爬升, 直至全部润湿; 而且铺展速度随着温度升高而加快, 这与两方面的因

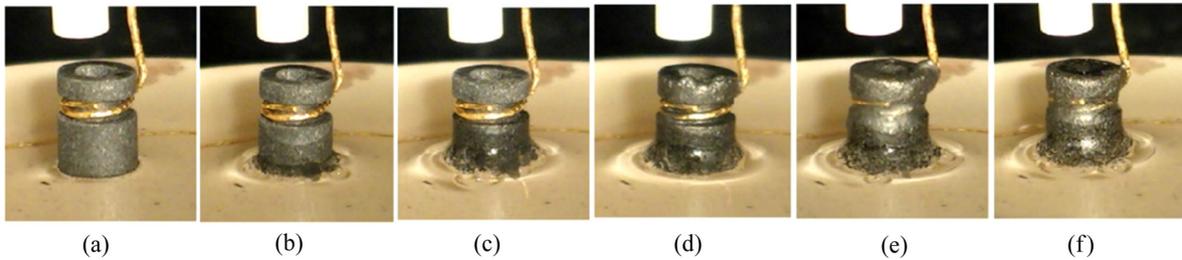


图 4 在 101.3 kPa 的  $CO_2$  中和 650 °C 下石墨刚刚接触碳酸盐的动态润湿<sup>[14]</sup>

Fig. 4 Wetting dynamics of carbon sample initially just touching surface of molten carbonate in  $CO_2$  with 101.3 kPa and at 650 °C<sup>[14]</sup>: (a)  $t=0$ ; (b)  $t=10$  min; (c)  $t=30$  min; (d)  $t=90$  min; (e)  $t=240$  min; (f)  $t=1440$  min

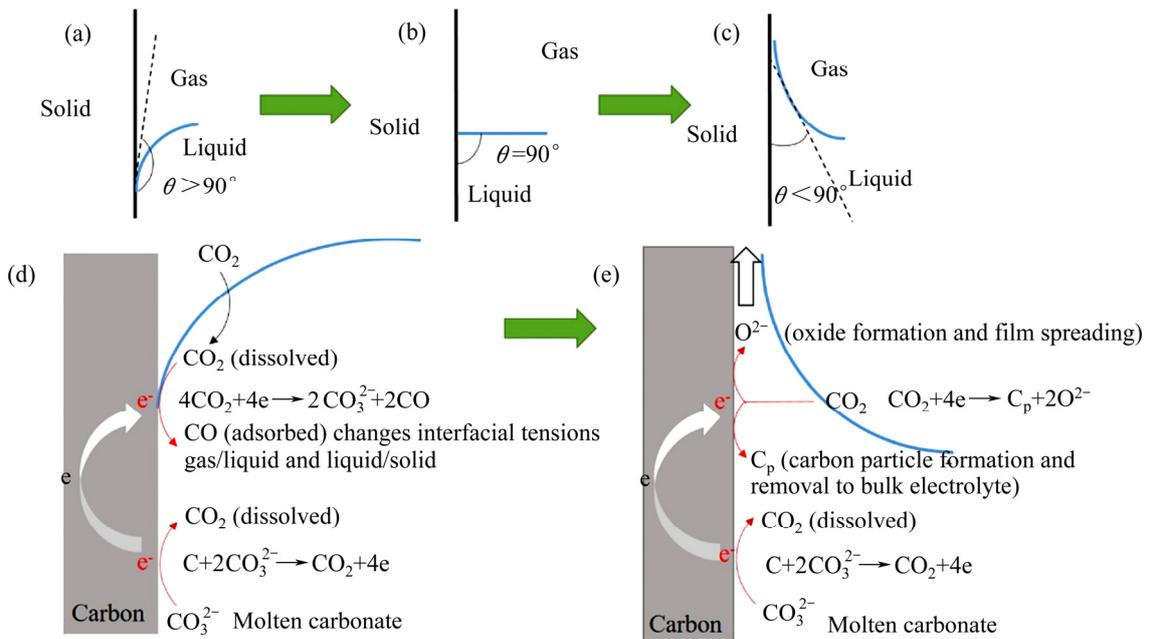
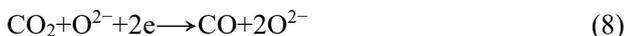


图 5 多孔石墨棒被熔融碳酸盐润湿的宏观机理图和微观机理图<sup>[14]</sup>

Fig. 5 Schematic diagrams of macroscopic wetting process of graphite rod by molten carbonates((a), (b), (c)) and microscopic mechanism of wetting process((d), (e))<sup>[14]</sup>

素有关：一方面，熔融碳酸盐与石墨表面在高温下发生如下反应(6)~(10)。



通过反应(6)~(10)产生的 CO 和  $\text{O}^{2-}$  会在固-液界面内核姆霍兹层处发生特性吸附，增大固-液界面黏附能，促进润湿。

另一方面，温度、气氛或者是熔盐碱度(通过添加碱土金属碳酸盐  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$  等都会增加熔盐中的  $\text{O}^{2-}$  浓度)等的改变都会影响碳酸盐在石墨表面的润湿性。

液态 Si 在石墨表面的铺展和在体相内部的渗入过程速率都会受到固-液-气三相界面处液态 Si 与 C 反应形成的 SiC 层的影响。图 6(a)和(b)所示为液态 Si 在多孔石墨表面铺展和渗入的原理图。从图 6 可以看出，液态 Si 在石墨表面铺展与生成 SiC 层同步进行，液态 Si 在石墨表面上的铺展速率随时间的变化可以通过  $U_{\text{spr}} = dR/dt$  表征。ISRAEL 等<sup>[7]</sup>发现液态 Si 在石墨上的铺展速率约等于  $8.7 \mu\text{m/s}$ ，比物理润湿的表面铺展速率要低 3~4 个数量级，达到平衡所需的时间要长 3~4 个数量级，表现为典型的化学反应控制的铺展和渗入<sup>[43]</sup>；并从 SiC 生成的局部热场变化、气氛的影响(液态 Si 在真空条件的挥发和凝结)(见图 7)、生成 SiC 层与 Si 和 C 基底摩尔体积的差异对基底产生的应力等角度对此进行了分析。

液态 Al 在石墨表面的润湿性是制备碳纤维增

强铝基复合材料的关键。在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  时 Al/C 界面上往往存在  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ，液态 Al 与石墨表面的接触角常在  $120^\circ \sim 160^\circ$  之间。高温、高真空可去除这一氧化层，Al 与 C 的直接接触生成  $\text{Al}_4\text{C}_3$  层，从而提高 Al 在石墨表面的润湿性，接触角可下降到  $50^\circ \sim 70^\circ$ ，但仍然偏高。BAUMLI 等<sup>[39]</sup>和 JUHASZ 等<sup>[8]</sup>研究了含有  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  的卤化物熔盐为助溶剂提高 Al 与 C 润湿性的方法，可使接触角接近  $0^\circ$ 。其润湿性增强机理如图 8 所示。由于 Al 还原  $\text{K}_2\text{TiF}_6$  并形成 AlTi 化合物，溶解于 Al 中的 Ti 在其含量达到临界值时与 C 形成 TiC，Al 与 TiC 间形成类金属键，导致固-液界面黏附能  $W_a$  变大。具有和 Ti 类似的易与 C 在高温下形成碳化物的金属(见表 4)包括 Hf、V、Nb、Ta 和 Mg<sup>[55]</sup>，都可以促进液态 Al 在石墨基底上的润湿。

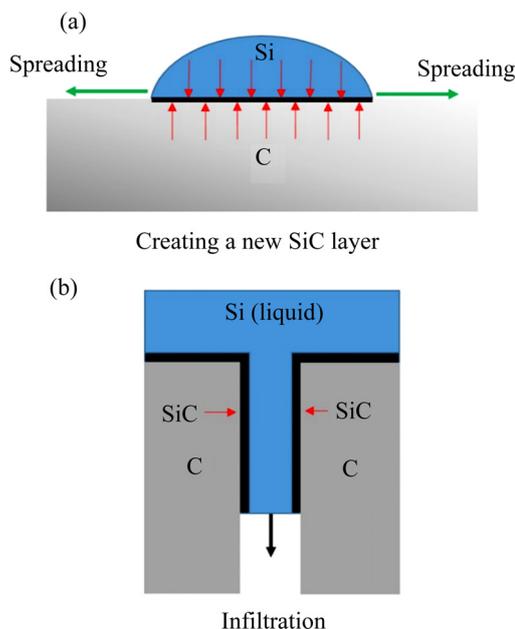


图 6 液态 Si 在多孔石墨上的铺展模型和渗透模型<sup>[7]</sup>

Fig. 6 Spreading(a) and infiltration(b) models of liquid Si on porous graphite<sup>[7]</sup>

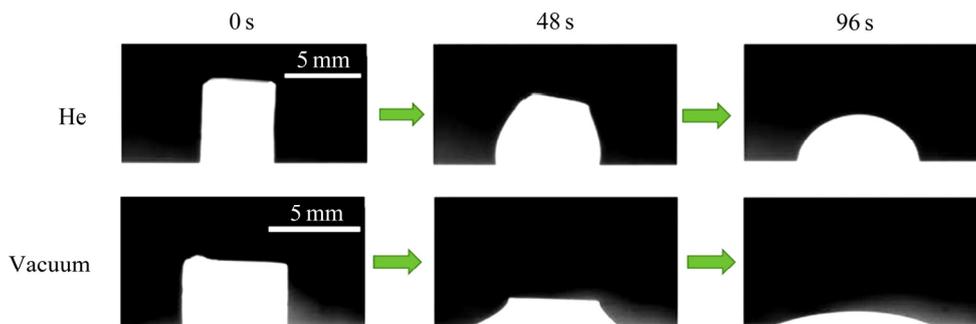


图 7  $1430 \text{ }^\circ\text{C}$  时液态 Si 分别在  $101.3 \text{ kPa}$  氦气和真空中石墨表面的铺展<sup>[7]</sup>

Fig. 7 Spreading of liquid Si on graphite at  $1430 \text{ }^\circ\text{C}$  in He atmosphere with  $101.3 \text{ kPa}$  and in vacuum, respectively<sup>[7]</sup>

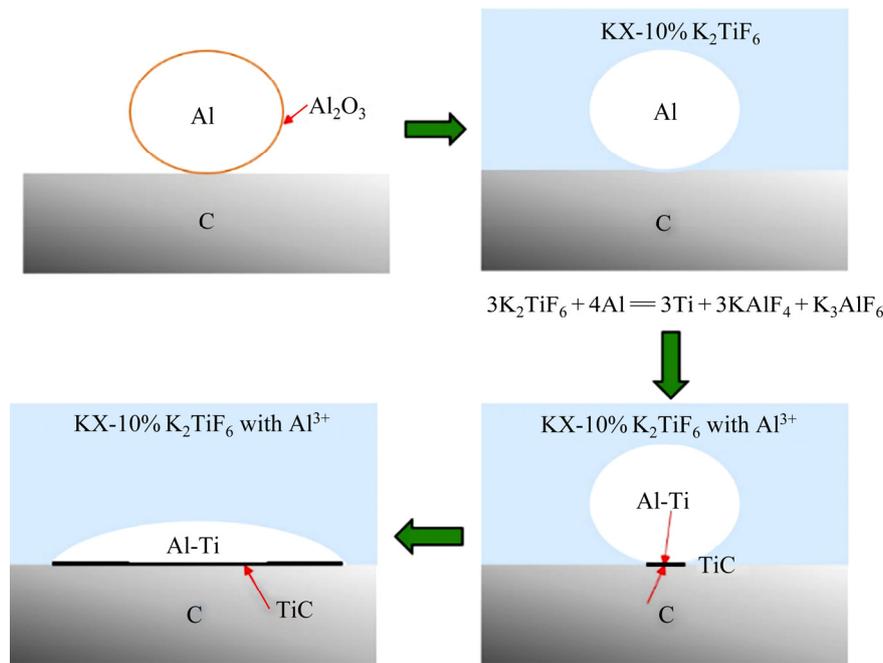


图 8 在含有 10%K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> 的卤化钾熔盐中液态 Al 在石墨表面的铺展机理<sup>[8, 39]</sup>

Fig. 8 Spreading mechanism of liquid Al on graphite in KX-10%K<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub> flux<sup>[8, 39]</sup>

表 4 一些金属与碳在 800 °C 和 1000 °C 下反应的标准摩尔吉布斯自由能

Table 4 Standard molar Gibbs free energy of reaction between some metals and carbon

Reaction	$\Delta G^\ominus(800\text{ }^\circ\text{C})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G^\ominus(1000\text{ }^\circ\text{C})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
$4\text{Al}+3\text{C}=\text{Al}_4\text{C}_3$	-162.547	-143.266
$\text{Ti}+\text{C}=\text{TiC}$	-172.557	-169.839
$\text{Si}+\text{C}=\text{SiC}$	-63.208	-61.582
$\text{Hf}+\text{C}=\text{HfC}$	-219.305	-218.733
$\text{V}+\text{C}=\text{VC}$	-90.366	-88.092
$\text{Nb}+\text{C}=\text{NbC}$	-134.345	-134.001
$\text{Ta}+\text{C}=\text{TaC}$	-140.758	-140.575
$2\text{Mg}+3\text{C}=\text{Mg}_2\text{C}_3$	-54.024	-51.512
$3\text{Cr}+2\text{C}=\text{Cr}_3\text{C}_2$	-98.274	-102.655

Data come from HSC 6.0 software

WANG 等<sup>[35]</sup>研究了不同 Mg 含量(3.2%、4.5%、6.5%、8.5%、10%、13%和 17%, 质量分数)的 AlMg 合金在石墨纤维编织物上的初始接触角和平衡接触角; 结果表明, Mg 元素比例越高, 润湿性越好, 初始接触角由 115°(Al-3.2%Mg)下降至 88.5°(Al-17%Mg), 平衡接触角则由 96.7°下降至 71°。这是因为 Mg 的加入可降低 AlMg 合金的表面

张力  $\sigma_{LV}$ , 增加 AlMg 合金与石墨纤维织物的黏附能。YOSHIDA 等<sup>[37]</sup>的研究表明, 在 916 °C、Ar+3% $\text{H}_2$ (体积分数)条件下, 液 Al 的表面张力为 1.0 N/m; 当添加 9.1%Mg(质量分数)时, AlMg 合金的表面张力降至 0.7 N/m。

因为高温下 C 在 Ni 中有一定的溶解<sup>[43, 56]</sup>, 二者接触时 C 会首先少量溶解进入液 Ni, 固-液界面为物理润湿; 而当 Ni 中含有一定的合金元素 Cr 时, Cr 会在固-液界面与碳反应生成碳化物层, 增强金属对石墨的润湿性。LI 等<sup>[41]</sup>研究表明, 由于在界面生成  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , NiCr 合金与  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  层之间形成金属键合, NiCr 合金与石墨界面的黏附能  $W_a$  增大, 促进了二者间的润湿。提高 Cr 含量、升高温度和延长保温时间都能增强 NiCr 合金在石墨表面的润湿性。VOITOVITCH 等<sup>[57]</sup>报道了 CuCr 合金在玻碳表面的润湿; 由于界面处生成  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  层, 接触角由 Cu 的 137°下降至 CuCr 合金的 40°, 其中 Cr 元素在液相中的扩散是控制步骤。

## 4 结论与展望

高温熔体(熔盐、液态金属及合金)在碳表面的润湿是在高温条件和特定气氛中固-液界面的一个

重要物理化学性质。本文对 40 多年的文献中关于该类固-液界面的研究进行了较系统的评述。结合具体的应用场景,首先介绍了常见的三类典型的固-液界面:碳材料用作电极形成的固-液界面、碳材料用作器壁衬底形成的固-液界面和弥散分布于高温熔体形成的固-液界面,讨论了测量高温界面润湿性的三种方法,指出外加极化的固-液界面适合用垂板法和称重法、无电位极化时一般采用座滴法来进行接触角的测量。不同类型的固-液界面润湿机理取决于固-液界面间的相互作用:固-液界面两相间仅为范德华力时,为物理润湿;当界面间发生化学/电化学反应时,界面间会生成新的物种或界面层,从而使界面间产生牢固的化学键增加两相间的黏附功,为反应性润湿,一般为动态过程。上述对润湿机理的认识可以用来指导某些实际应用,如改性石墨阳极以消除电解铝生产中的阳极效应,选择合适的器壁衬底材料减缓熔体渗透,调控碳材料增强金属基复合材料固-液界面以提高材料力学性能,选择合适的熔盐进行生物质碳化活化和制备分散性最佳的碳/熔盐相变储热蓄热复合材料。

受研究条件的制约,目前有关高温润湿性研究也还存在不少困难和问题:第一,把开路电位下的固-液界面润湿规律的认识简单地应用于带电位极化的润湿性判断所带来的偏差;第二,大多数的文献并没有在润湿性测定时关注固体表面状态,比如粗糙度的问题;第三,数据精度不高,文献报道的相同固-液界面的接触角数值存在较大差别;第四,对于固-液界面润湿机理的探究还不够深入。因此,有必要对影响高温润湿性产生的各种因素(表面粗糙度、温度、气氛等)进行详细研究,需要开发应用于界面性质研究的在线观察和原位分析表征技术,在此基础上,建立碳材料/高温熔体固-液界面润湿基础数据库,用以推动相关应用技术发展。

## REFERENCES

- [1] 稻垣道夫, 康飞宇. 碳材料科学与工程基础[M]. 北京: 清华大学出版社, 2014: 1-15.  
INAGAKI M, KANG Fei-yu. Materials science and engineering of carbon: Fundamentals[M]. Beijing: Tsinghua Press, 2014: 1-15.
- [2] 刘明, 朱毅, 刘国建, 等. 大型电解镁用石墨阳极生产工艺试验研究[J]. 炭素技术, 2019, 38(2): 62-64.  
LIU Ming, ZHU Yi, LIU Jian-guo, et al. Experimental study on the production process of graphite anode for large-scale magnesium electrolysis[J]. Carbon Techniques, 2019, 38(2): 62-64.
- [3] LAI Ping-sheng, MA Tong-xiang, HU Mei-long. Effect of wettability between molten salt with graphite anode on the electro-reduction of titanium dioxide[J]. The Minerals, Metals & Materials Society, 2019, 71(3): 1033-1040.
- [4] CHEN G Z, FRARY D J, FARTHING T W. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride[J]. Nature, 2000, 407: 361-364.
- [5] WANG Kang-li, JIANG Kai, CHUNG B, et al. Lithium-antimony-lead liquid metal battery for grid-level energy storage[J]. Nature, 2014, 514(7522): 348-350.
- [6] MOREL C F. Surface tensions of molten salts and contact angle measurements of molten salts on solids[R]. [S. l.]: [s. n.], 1970: 1-15. <http://aei.pitt.edu/91482/1/4482.pdf>.
- [7] ISRAEL R, VOYTOVYCH R, PROTSSENKO P, et al. Capillary interactions between molten silicon and porous graphite[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(8): 2210-2217.
- [8] JUHASZ K L, BAUMLI P, SYTCHEV J, et al. Wettability of graphite by liquid aluminum under molten potassium halide fluxes[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(21): 7679-7685.
- [9] 孟宪云, 张峻巍, 陈彦博, 等. 半固态复合熔铸过程中 SiC 与 2Al1 合金的润湿性[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 77-80.  
MENG Xian-yun, ZHANG Jun-wei, CHEN Yan-bo, et al. Wettability of SiC and 2Al1 alloy in semi-solid casting process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 77-80.
- [10] 袁秋红, 周国华, 廖林, 等. 不同纳米碳材料增强镁基复合材料的显微组织与力学性能[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(1): 30-41.  
YUAN Qiu-hong, ZHOU Guo-hua, LIAO Lin, et al. Microstructures and mechanical properties of Mg-based composites reinforced with different nano-carbon materials[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(1): 30-41.
- [11] 胡银生, 余欢, 徐志锋, 等. 增强纤维对连续纤维增强铝基复合材料界面和力学性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(10): 2245-2254.

- HU Yin-sheng, YU Huan, XU Zhi-feng, et al. Effect of reinforcing fiber on interface and mechanical properties of fiber reinforced aluminum matrix composites[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(10): 2245–2254.
- [12] 石川, 雷剑波, 周圣丰, 等. 连续纤维增强金属基复合材料研究进展及其激光熔覆[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(6): 30–40.
- SHI Chuan, LEI Jian-bo, ZHOU Sheng-feng, et al. Research progress on continuous fiber-reinforced metal matrix composites and their laser cladding[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(6): 30–40.
- [13] PENG Feng, LI Yue, NASH P, et al. Direct carbon fuel cells — Wetting behavior of graphitic carbon in molten carbonate[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(41): 18858–18871.
- [14] CHEN C C, MARUYAMA T, HSIEH P H, et al. Wetting behavior of carbon in molten carbonate[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(10): D597–D604.
- [15] JIANG Cai-rong, MA Jian-jun, CORRE G, et al. Challenges in developing direct carbon fuel cells[J]. *Chem Soc Rev*, 2017, 46(10): 2889–2912.
- [16] WU Z G, ZHAO C Y. Experimental investigations of porous materials in high temperature thermal energy storage systems[J]. *Solar Energy*, 2011, 85(7): 1371–1380.
- [17] JUN F K, HAMADA Y, MOROZUMI Y, et al. Effect of carbon-fiber brushes on conductive heat transfer in phase change materials[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2002, 45(24): 4781–4792.
- [18] PY X, OLIVES R, MAURAN S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2001, 44(14): 2727–2737.
- [19] ACEM Z, LOPEZ J, BARRIO E P D.  $\text{KNO}_3/\text{NaNO}_3$ -graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part I — Elaboration methods and thermal properties[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30(13): 1580–1585.
- [20] PINCEMIN S, PY X, OLIVES R, et al. Elaboration of conductive thermal storage composites made of phase change materials and graphite for solar plant[J]. *Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of the ASME*, 2008, 130(1): 011005–0110055.
- [21] 武延泽. 一维碳纳米材料掺杂 Solar salt 及其热物性研究[D]. 北京: 中国科学院青海盐湖研究所, 2019: 1–90.
- WU Yan-ze. Study on Solar salt doped with one-dimensional carbon nanomaterial and its thermophysical properties[D]. Beijing: Qinghai Institute of Salt Lakes Chinese Academy of Sciences, 2019: 1–90.
- [22] BAUMLI P, KAPTAY G. Wettability of carbon surfaces by pure molten alkali chlorides and their penetration into a porous graphite substrate[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 495(1/2): 192–196.
- [23] 王轶. Al 在单晶 SiC 和碳纳米管上的润湿性及界面结构[D]. 长春: 吉林大学, 2015: 3–20.
- WANG Yi. Wettability of SiC single crystal and carbon nanotubes by molten aluminum and their interfacial microstructures[D]. Changchun: Jilin University, 2015: 3–20.
- [24] 夏百元, 马志华, 李喜锋. 新版铝电解用石墨化阴极炭块标准解析[J]. *炭素技术*, 2021, 40(3): 68–70.
- XIA Bai-yuan, MA Zhi-hua, LI Xi-feng. Analysis of the new edition of graphitized cathode carbon block for aluminum electrolysis[J]. *Carbon Techniques*, 2021, 40(3): 68–70.
- [25] MEUNIER P, WELCH B, SKYLLAS-KAZACOS M, et al. Effect of dopants on wetting properties and electrochemical behaviour of graphite anodes in molten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -cryolite melts[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(6): 837–847.
- [26] STEPANOV V P. Wetting of a charged surface of glassy carbon by molten alkali-metal chlorides[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 92(3): 570–574.
- [27] 刘建华. 铝电解槽侧壁材料的研究现状[J]. *山西冶金*, 2021, 44(2): 83–86.
- LIU Jian-hua. Research status of side wall materials for aluminum reduction cell[J]. *Shanxi Metallurgy*, 2021, 44(2): 83–86.
- [28] PEELEN W H A, HEMMES K, KAMPING H, et al. The application of the Wilhelmy balance to the measurement of electrocapillary effects in molten carbonate[J]. *J Solid State Electrochem*, 1998, 2(5): 334–339.
- [29] CHEN C C, MARUYAMA T, HSIEH P H, et al. The reverse boudouard reaction in direct carbon fuel cells[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2010, 28(30): 227–239.
- [30] LU Bei-hu, ZHOU Jing, SONG Yu-qiao, et al. Molten-salt treatment of waste biomass for preparation of carbon with enhanced capacitive properties and electrocatalytic activity towards oxygen reduction[J]. *Faraday Discussions*, 2016,

- 190: 147–159.
- [31] LU Bei-hu, HU Liang-you, YIN Hua-yi, et al. One-step molten salt carbonization (MSC) of firwood biomass for capacitive carbon[J]. RSC Advances, 2016, 6(108): 106485–106490.
- [32] LU Bei-hu, XIAO Zuo-an, ZHU Hua, et al. Enhanced capacitive properties of commercial activated carbon by re-activation in molten carbonates[J]. Journal of Power Sources, 2015, 298: 74–82.
- [33] LU Bei-hu, HU Liang-you, YIN Hua-yi, et al. Preparation and application of capacitive carbon from bamboo shells by one step molten carbonates carbonization[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(41): 18713–18720.
- [34] ZHANG Dan, SHEN Ping, SHI Lai-xin, et al. Wetting of B<sub>4</sub>C, TiC and graphite substrates by molten Mg[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 130(1/2): 665–671.
- [35] WANG Cheng-chong, HUANG Ming-hao, ZHANG Qiu-hong, et al. Wettability and spreading dynamics analysis of Al-Mg alloys on 2D-Gr fabrics[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2020, 49(6): 1907–1914.
- [36] VOYTOVYCH R, BOUGIOURI V, CALDERON N R, et al. Reactive infiltration of porous graphite by NiSi alloys[J]. Acta Materialia, 2008, 56(10): 2237–2246.
- [37] YOSHIDA M, MATSUNAGA T, OGATA K, et al. Wettability of basal and prismatic plane of graphite by molten aluminum-magnesium alloy[M]//THERMEC 2006. Stafa: Trans Tech Publications Ltd., 2007: 877–882.
- [38] IP S W, SRIDHAR R, TOGURI J M, et al. Wettability of nickel coated graphite by aluminum[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 244(1): 31–38.
- [39] BAUMLI P, SYTCHEV J, KAPTAY G. Perfect wettability of carbon by liquid aluminum achieved by a multifunctional flux[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(19): 5177–5190.
- [40] CALDERON N R, VOYTOVYCH R, NARCISO J, et al. Wetting dynamics versus interfacial reactivity of AlSi alloys on carbon[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(8): 2150–2156.
- [41] LI Shu-jie, SONG Ming-jian, XIA Yun-ling, et al. Wettability of graphite/Ni plus Cr system[J]. Key Engineering Materials, 2008, 368/369/370/371/372: 1621–1624.
- [42] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 340–344.
- FU Xian-cai, SHEN Wen-xia, YAO Tian-yang, et al. Physical chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006: 340–344.
- [43] EUSTATHOPOULOS N, VOYTOVYCH R. The role of reactivity in wetting by liquid metals: A review[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(1): 425–437.
- [44] 汪希奎, 张友法, 余新泉. 仿生非均匀润湿性表面研究进展及应用现状[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 93–115.
- WANG Xi-kui, ZHANG You-fa, YU Xin-quan. Research progress and application status of biomimetic hybrid wetting surfaces[J]. Surface Technology, 2020, 49(12): 93–115.
- [45] SUSKI L, GODULA-JOPEK A, OBLĄKOWSKI J. Wetting of Ni and NiO by alternative molten carbonate fuel cell electrolytes I. Influence of gas atmosphere[J]. Journal of Electrochemical Society, 1999, 146(11): 4048–4055.
- [46] GAO Liang-juan, SELMAN J R, NASH P. Dynamic wetting of porous Ni substrate under MCFC conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(28): 15066–15077.
- [47] GAO Liang-juan, SELMAN J R, NASH P. Dynamic wetting of Ni-Al alloy under MCFC conditions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(13): 139001.
- [48] GAO Liang-juan, SELMAN J R, NASH P. Wetting of porous  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub> by molten carbonate[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(5): F324–F333.
- [49] STALDER A F, MELCHIOR T, MÜLLER M, et al. Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 364(1/2/3): 72–81.
- [50] STALDER A F, KULIK G, SAGE D, et al. A snake-based approach to accurate determination of both contact points and contact angles[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 286(1/2/3): 92–103.
- [51] GAO Liang-juan, SELMAN J R, NASH P. Dynamic wetting of dense Ni foil by molten carbonate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018, 550: 236–244.
- [52] MUGIKURA Y, SELMAN J R. Meniscus behavior of metals and oxides in molten carbonate under oxidant and reducing atmospheres II. Electrode reactions[J]. Electrochemistry and Industrial Physical Chemistry, 1996, 64(6): 491–496.(in Japanese)
- [53] MORTENSEN A, JIN I. Solidification processing of metal

- matrix composites[J]. *International Materials Reviews*, 1992, 37(1): 101–128.
- [54] DEZELLUS O, EUSTATHOPOULOS N. The role of van der Waals interactions on wetting and adhesion in metal/carbon systems[J]. *Scripta Materialia*, 1999, 40(11): 1283–1288.
- [55] CHOH T, KAMMEL R, OKI T. Wettability of graphite to liquid aluminum and the effect of alloying elements on it[J]. *International Journal of Materials Research*, 1987, 78(4): 286–290.
- [56] NAIDICH J V. The wettability of solids by liquid metals[M]//*Progress in Surface and Membrane Science*. Amsterdam: Elsevier, 1981: 353–484.
- [57] VOITOVITCH R, MORTENSEN A, HODAJ F, et al. Diffusion-limited reactive wetting study of spreading kinetics of Cu-Cr alloys on carbon substrates[J]. *Acta Materialia*, 1999, 47(4): 1117–1128.

## Research advances of wettability of carbon material surface by high-temperature melts

DOU Yan-peng<sup>1,2</sup>, WANG Pei-lin<sup>1,2</sup>, LI Peng<sup>1,2</sup>, DU Kai-fa<sup>1,2</sup>, WANG Di-hua<sup>1,2</sup>

(1. School of Resource and Environmental Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

2. Hubei International Science and Technological Cooperation Base of Sustainable Resource and Energy, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

**Abstract:** Well understanding of wetting behavior on carbon material surface by molten melts (molten melts, liquid metal or alloy) plays a critical role in developing high-temperature energy storage and transfer technique, material casting and processing, metal production by electrolysis in molten salts and carbon materials production by molten salts carbonization and activation. However, thus far, the systematic reviews focus on this subject are scarce. In this paper, typical wetting characteristics of carbon/molten melts solid-liquid surface were clarified and three currently used contact-angle-measuring methods were reviewed based on practical industrial applications. And then the wetting mechanisms of solid-liquid interface were emphatically discussed in the way of two kinds: non-reactive wetting and reactive wetting (chemical reactions or electrochemical reactions). We hope this review can broaden our understanding of nature of the wettability of carbon material surface by high-temperature melts and guide us to solve the practical industrial questions.

**Key words:** high-temperature melts; molten salt; liquid metal; liquid alloy; carbon material; physical wetting; reactive wetting

**Foundation item:** Project(2018YFB0905600) supported by the National Key Research and Development Program of China; Project(2015DFA90750) supported by the International Science and Technology Cooperation Program of China

**Received date:** 2020-11-16; **Accepted date:** 2021-07-21

**Corresponding author:** WANG Di-hua; Tel:+86-27-68774216; E-mail: wangdh@whu.edu.cn

(编辑 何学锋)