

新材料与新技术

纳米复合材料的制备及相变特性研究

李新芳¹ 赵素芬^{1*} 吴淑英² 付文亭¹

(1.中山火炬职业技术学院,中山 528436;2.湘潭大学机械工程学院,湘潭 411105)

摘 要 以 4 种不同类型的纳米碳材料(纳米石墨烯 GNP-B、纳米石墨烯 GNP-C、多壁碳纳米管 MWCNTs 和石墨化多壁碳纳米管 G-MWCNTs)为填料,采用两步法制备了不同质量分数(0.2%~3.0%)的纳米复合相变材料。扫描电镜分析表明纳米碳材料较好地被石蜡包覆,由于纳米碳材料具有不同的管状和层状结构,纳米复合材料表现出不同的比表面积。红外光谱分析(FT-IR)表明纳米碳材料与石蜡之间未发生化学反应,仅以物理方式彼此结合。差示扫描量热分析(DSC)表明,纳米碳材料的种类和浓度对纳米复合材料相变温度的影响很小,熔化和凝固过程中最大的相变温度差分别为 0.74℃和 1.11℃。但随碳纳米颗粒质量分数的增加,复合相变材料的相变潜热值逐渐减小。对于 4 种纳米复合材料,当质量分数为 3%时,4 种纳米复合材料(MWCNTs、G-MWCNTs、GNP-C 和 GNP-B)熔化过程的相变潜热相比纯石蜡分别降低了 7.3%、13%、12%和 12.8%,凝固过程的相变潜热相比纯石蜡分别降低了 11.2%、19.9%、17.8%和 11.4%。

关键词 石蜡,纳米碳材料,复合储能材料,相变特性

Synthesis and phase change characteristics of nano-composite

Li Xinfang¹ Zhao Sufen¹ Wu Shuying² Fu Wenting¹(1.Zhongshan Torch Polytechnic,Zhongshan 528436;
2.School of Mechanical Engineering,Xiangtan University,Xiangtan 411105)

Abstract Four types of nanocomposite PCMs were prepared by mixing paraffin with multi-wall carbon nanotubes(MWCNTs),graphitized MWCNTs and nanographenes with different layer numbers (GNP-B,GNP-C).The SEM images analysis showed that the carbon nanofillers were well coated with multiple layers of paraffin.Moreover,the surface of the composites showed different images due to the difference of tubular and flaky structures of the carbon nanofillers.The FT-IR spectrum proved that it was a physical interaction between paraffin and the carbon nanofillers and there was no chemical reaction in the infiltrating process.There was no clear relationship between the phase change temperature and the type and loading of the carbon nanofillers.It showed that phase change enthalpy of nanocomposite PCM decreased gradually with the increasing of the loading of carbon nanofillers.Among the four kinds of carbon nanofillers,at the highest loading of 3 mass% for MWCNTs,G-MWCNTs,GNP-C and GNPB,the melting enthalpies were lowered by 7.3%,13%,12% and 12.8% compared with pure paraffin for 196.2J/g,respectively.Similarly,the freezing enthalpies were lowered by 11.2%,19.9%,17.8% and 11.4%.

Key words paraffin,carbon nanofiller,heat storage composite material,phase transition characteristics

随着科技和经济飞速发展,人类社会需要消耗的能量快速增长,而煤、石油、天然气等自然资源会逐渐匮乏。面对如此严峻的形势,全世界的科学家

们都致力于研究新型的可再生能源以及被认为同样重要的能量储存技术^[1]。相变储能可解决能源供求在时间和空间上不匹配的问题,具有储能密度大、蓄

基金项目:广东省科技计划项目(2016A010104002);广东省普通高校特色创新项目(2017GKTSCX075);国家自然科学基金(51206071)

作者简介:李新芳(1979-),女,博士,副教授,主要研究方向为纳米相变材料的表面改性和强化传热研究及应用。

联系人:赵素芬(1978-),女,副教授,主要研究方向为纳米复合材料的表面改性和性能研究。

(放)热过程温度变化小、清洁和容易控制等优点^[2],是用于满足人们提高能源利用率的有效手段。

有机相变材料(PCM)具有潜热高、化学稳定性好、无过冷和相分离、价格低等优点,但其在传热性能方面的缺陷亟需改善,也是推广相变储能技术广泛应用所需解决的关键问题^[3-5]。近年来,由于纳米尺度的粒子在一些相变材料中可以形成稳定的悬浮液,同时具有优异的传热特性^[6-10],研究者对纳米复合相变材料的关注越来越多。Kumaresan 等^[8]将少量碳纳米管(CNTs)分散在石蜡中以增强其导热系数,结果表明随着 CNTs 添加量的增多导热系数也随之增加,当体积分数为 0.6% 时相变材料的凝固时间减少了 33.64%。Harish 等^[9]通过向相变材料月桂酸中混合体积分数为 1% 的石墨烯片使其导热系数增加了 230%。Fan 等^[10]为了提高石蜡基相变材料的导热系数,向其中添加各类高导热纳米材料,包括长短多壁碳纳米管(MWCNTs)、纳米碳纤维(CNFs)和石墨烯片(GNP),其中石墨烯片的效果最为显著,添加质量分数为 5% 的石墨烯片可以将其导热系数增加到 164%。

研究表明,在加入纳米颗粒之后,复合相变材料的导热性能和相变特性得到了明显提高。但由于不同文献中碳纳米颗粒物理特征的复杂性,其制备方法、尺寸、团聚形态有较大差异,造成所得结果之间有很大偏差。因此,本研究以 GNP-B、GNP-C、MWCNTs 和 G-MWCNTs 这 4 种不同类型的纳米碳材料为填料,采用两步法制备了不同质量分数的纳米复合相变材料,并探究了纳米复合材料的相变特性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

不同层数的纳米石墨烯(GNP-B 和 GNP-C)、多壁碳纳米管(MWCNTs)和石墨化多壁碳纳米管(G-MWCNTs)的供货商和技术参数见表 1;切片石蜡(熔点为 58~60℃),上海华申康复器材厂。

超声波清洗器(KQ2200DE 型),昆山市超声仪器有限公司;电子天平(FA2004N 型),上海精密科学仪器有限公司;数显恒温水浴锅(HH-4 型),国华电器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7500F 型),日本电子 JEOL 公司;傅式转换红外光谱分析仪(FT-IR, Nicolet 6700 型),日本岛津公司;差示扫描量热仪(DSC, DSC-Q10 型),美国 TA

表 1 GNP-B、GNP-C、MWCNTs 和 G-MWCNTs 的供货商和技术参数表

材料名称	供货商	尺寸	纯度/%
GNP-B	北京清大际光科技发展有限公司	$d: 100 \sim 200 \text{ nm};$ $h: 0.335 \text{ nm}; p: 3 \sim 5$	>99.0
GNP-C	中国科学院成都机化学有限公司	$d: 5 \sim 10 \mu \text{ m};$ $h: 4 \sim 20 \text{ nm}; p: < 30$	>99.5
MWCNTs	中国科学院成都有机化学有限公司	$l: > 50 \text{ nm};$ $d: 8 \sim 15 \text{ nm}$	>95.0
G-MWCNTs	中国科学院成都有机化学有限公司	$l: > 50 \text{ nm};$ $d: 10 \sim 20 \text{ nm}$	>99.9

注: d 、 h 、 p 和 l 分别为外径、厚度、层数和长度;纯度为质量分数。

仪器公司。

1.2 纳米复合相变材料的制备

采用两步法,称取一定质量的纳米碳材料(GNP-B、GNP-C、MWCNTs 和 G-MWCNTs)和固体石蜡,其中固体石蜡在 75℃ 恒温水浴中熔化,在磁力搅拌作用下将纳米碳材料缓慢加入到熔化的石蜡中,磁力搅拌 30min;将所得悬浮液再进行 2h 的超声震荡(工作频率为 80kHz,超声温度为 75℃),按上述方法制备了质量分数分别为 0.2%、0.5%、1.0%、2.0% 和 3.0% 的 5 个试样。以 GNP-B 为例,其质量分数为 0.2% 的试样记做 GNP-B-0.2/石蜡。其他试样以此类推。

1.3 实验方法

采用 SEM 进行样品表面形貌分析,加速电压为 30kV;采用 FT-IR 测试样品的红外光谱,范围为 4000~600 cm^{-1} ;采用 DSC 测试样品的热性能,在 25~75℃ 范围升温 and 降温,扫描速率为 5℃/min, N_2 保护。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 GNP-B-0.5/石蜡、GNP-C-0.5/石蜡、MWCNTs-0.5/石蜡 和 G-MWCNT-0.5/石蜡 的 SEM 图。由图可知,碳材料较好地 被多层石蜡包裹,这 将不利于纳米复合材料在热传输中形成渗透网络结构^[11],尤其是 MWCNTs 和 G-MWCNTs。而且,由于碳纳米材料具有不同的管状和层状结构,纳米复合材料表现出不同的比表面积。

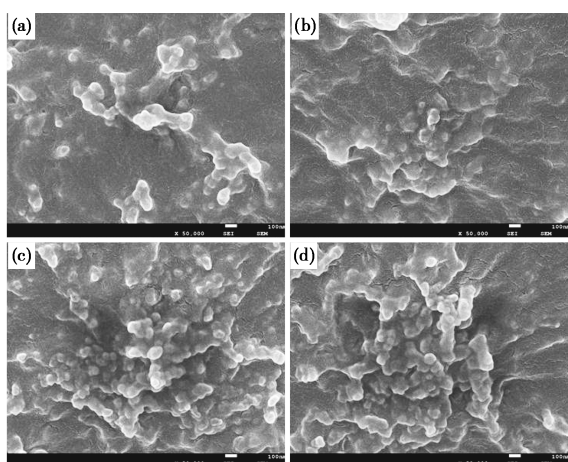


图 1 GNP-B-0.5/石蜡(a)、GNP-C-0.5/石蜡(b)、MWCNTs-0.5/石蜡(c)和 G-MWCNT-0.5/石蜡(d)的 SEM 图

2.2 FT-IR 分析

石蜡、GNP-B-0.5/石蜡、GNP-C-0.5/石蜡、MWCNTs-0.5/石蜡和 G-MWCNT-0.5/石蜡的 FT-IR 谱图见图 2。由图可见,有几个显著的吸收峰,其中 2915cm^{-1} 和 2845cm^{-1} 左右为 CH_3 和 CH_2 的对称与非对称伸缩振动峰, 1455cm^{-1} 左右为 CH_3 的不对称弯曲振动和 CH_2 的剪式弯曲振动峰, 719cm^{-1} 左右为 CH_2 面内摇摆振动吸收峰。由图还可见,5 条谱线的峰位基本吻合,复合材料中没有出现新基团的特征峰,这说明纳米碳材料与石蜡之间在复合过程中没有发生化学反应,仅以物理方式彼此结合^[12]。

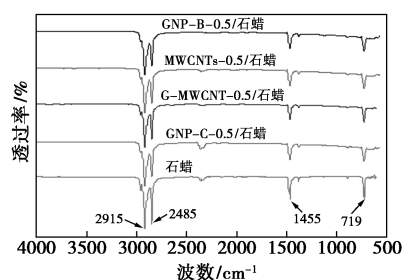


图 2 石蜡、GNP-B-0.5/石蜡、GNP-C-0.5/石蜡、MWCNTs-0.5/石蜡和 G-MWCNT-0.5/石蜡的 FT-IR 谱图

2.3 纳米复合材料的相变特性

纳米碳材料种类和浓度对复合材料相变温度和相变潜热的影响分别见图 3 和图 4。

从图 3 可见,纳米碳材料的种类和浓度对纳米复合材料相变温度的影响很小,熔化和凝固过程中最大的相变温度差分别为 0.74°C 和 1.11°C 。从图 4 可见,随着碳纳米颗粒质量分数的增加,复合相

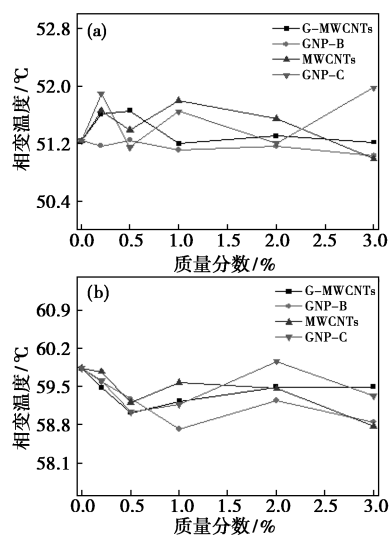


图 3 纳米碳材料种类和浓度对复合材料相变温度的影响

[(a)熔化;(b)凝固]

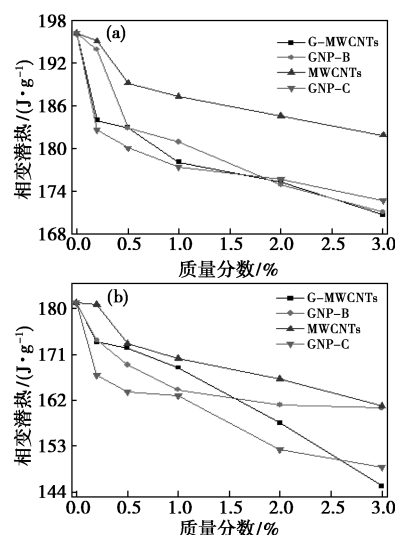


图 4 纳米碳材料种类和浓度对复合材料相变潜热的影响

[(a)熔化;(b)凝固]

变材料的相变潜热值逐渐减小^[13]。在 4 种纳米复合材料中,同一质量分数下 MWCNTs/石蜡的相变潜热最高。当 4 种纳米碳材料质量分数都为 3% 时,GNP-B、GNP-C、MWCNTs 和 G-MWCNTs 这 4 种纳米复合材料熔化过程的相变潜热相比纯石蜡分别降低了 12.8%、12%、7.3% 和 13%,凝固过程的相变潜热相比纯石蜡分别降低了 11.4%、17.8%、11.2% 和 19.9%。这是由于纳米碳颗粒作为导热强化相对相变潜热没有实质的贡献,因此随其质量分数的提高,复合相变材料的总相变潜热必然会有所下降;另一方面,纳米碳颗粒与石蜡复合后,有一

部分液态或固态的材料包覆在纳米碳颗粒表面,该膜层内液体和固体分子排列发生变化,其自由能状态也因之改变,表面自由能在体系能量中占很大比重,进而体系的热性质发生变化^[14-15]。

3 结语

以4种不同类型的纳米碳材料为导热增强相,比较研究了它们对石蜡储热性能的影响,所得结论如下:

(1)SEM分析表明纳米碳材料被石蜡较好地包覆,这将不利于纳米复合材料在热传输中形成渗透网络结构,尤其是MWCNTs和G-MWCNTs。而且,由于碳纳米材料具有不同的管状和层状结构,纳米复合材料表现出不同的比表面积。

(2)FT-IR分析表明石蜡和4种纳米复合相变材料的FT-IR谱线的峰位基本吻合,说明纳米碳材料与石蜡之间在复合过程中没有发生化学反应,仅以物理方式彼此结合。

(3)DSC分析表明,纳米碳材料的种类和浓度对纳米复合材料相变温度的影响很小,熔化和凝固过程中最大的相变温度差分别为0.74℃和1.11℃。但随碳纳米颗粒质量分数的增加,复合相变材料的相变潜热值逐渐减小。当质量分数都为3%时,GNP-B、GNP-C、MWCNTs和G-MWCNTs这4种纳米复合材料熔化过程的相变潜热相比纯石蜡分别降低了12.8%、12%、7.3%和13%,凝固过程的相变潜热相比纯石蜡分别降低了11.4%、17.8%、11.2%和19.9%。

参考文献

- [1] Sharma A, Tyagi V, Chen C, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2009, 13(2): 318-345.
- [2] Nomura T, Tsubota M, Oya T, et al. Heat storage in direct-contact heat exchanger with phase change material[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 50(1): 26-34.
- [3] Pintaldi S, Perfumo C, Sethuvenkatraman S, et al. A review of thermal energy storage technologies and control approaches for solar cooling[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 41: 975-995.
- [4] Kaygusuz K, Sari A. High density polyethylene/paraffin composites as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. *Energy Sources Part A*, 2007, 29: 261-270.
- [5] Alkan C. Enthalpy of melting and solidification of sulfonated paraffins as phase change materials for thermal energy storage[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 451(1-2): 126-130.
- [6] Wu S, Zhu D, Zhang X, et al. Preparation and melting/freezing characteristics of Cu/paraffin nanofluid as phase-change material (PCM)[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(3): 1894-1898.
- [7] Wu S Y, Wang H, Xiao S, et al. An investigation of melting/freezing characteristics of nanoparticle-enhanced phase change materials[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 110(3): 1127-1131.
- [8] Kumaresan V, Velraj R, Das S K. The effect of carbon nanotubes in enhancing the thermal transport properties of PCM during solidification[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2012, 48(8): 1345-1355.
- [9] Harish S, Orejon D, Takata Y, et al. Thermal conductivity enhancement of lauric acid phase change nanocomposite with graphene nanoplatelets[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 80: 205-211.
- [10] Fan L W, Fang X, Wang X, et al. Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials[J]. *Appl Energy*, 2013, 110: 163-172.
- [11] Warzoha R J, Weigand R M, Fleischer A S. Temperature-dependent thermal properties of a paraffin phase change material embedded with herringbone style graphite nanofibers[J]. *Appl Energy*, 2015, 137: 716-725.
- [12] Li J F, Lu W, Zeng Y B, et al. Simultaneous enhancement of latent heat and thermal conductivity of docosane-based phase change material in the presence of spongy grapheme[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2014, 128: 48-51.
- [13] Li M, Wu Z. Thermal properties of the graphite/n-docosane composite PCM[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2013, 111(1): 77-83.
- [14] Gao J W, Zheng R T, Ohtani H, et al. Experimental investigation of heat conduction mechanisms in nanofluids clue on clustering[J]. *Nano Lett*, 2009, 9(12): 4128-4132.
- [15] Fang X, Fan L W, Ding Q, et al. Increased thermal conductivity of eicosane-based composite phase change materials in the presence of graphene nanoplatelets[J]. *Energy Fuels*, 2013, 27: 4041-4047.

收稿日期: 2018-02-06