

脂肪酸碳纳米管蓄能复合材料的制备及热物性研究

陈杨华¹ 徐珩¹ 杨皓月² 刘媛¹

(1.南昌大学机电工程学院,南昌 330031;2.大金技术开发研究院,上海 201108)

摘要 研究了一种脂肪酸碳纳米管蓄能复合材料,能更广泛地应用于各类蓄能空调系统中。基于脂肪酸复合材料制备的理论基础,计算得出理论配合比,再经过反复实验得出最佳配合比,最后添加少量的碳纳米管以增强其导热性,在碳纳米管用量为 0.8%(wt,质量分数)条件下,制得的脂肪酸碳纳米管蓄能材料的固态导热系数为 0.293W/(m·℃),液态导热系数为 0.581W/(m·℃),分别比脂肪酸共晶体系提高 33%和 35%。

关键词 脂肪酸,碳纳米管,蓄能复合材料,蓄能空调,热物性

Preparation and thermal performance of fatty acid & carbon nanotube energy storage material

Chen Yanghua¹ Xu Heng¹ Yang Haoyue² Liu Yuan¹

(1.Mechanical Engineering School of Nanchang University,Nanchang 330031;

2.Daikin Technology Development Institute,Shanghai 201108)

Abstract A kind of energy storage material mixed by fatty acid & carbon nanotubes was researched,which can apply to many kinds of energy storage air-conditioning system.The match scale of theory was figured out based on the theory of preparation of composite material.The optimum match scale was got after repeated experiment and added a little quantity of carbon nanotubes to enhance the thermal conductivity.When the mass fraction of carbon nanotubes was 0.8wt%,the material had the solid thermal conductivity of 0.293W/(m·℃) and the liquid thermal conductivity of 0.581W/(m·℃),respectively 33% and 35% higher than the fatty acid eutectic system.

Key words fatty acid,carbon nanotube,energy storage composite material,energy storage air condition,thermal performance

随着经济的快速发展,能源问题逐渐被人们所重视。我国建筑能耗占社会终端能源总能耗的 30%左右,随着城市化水平的提高,建筑能耗所占比例将进一步增加^[1],其中,公共建筑中包括暖通能耗在内的暖通空调系统运行能耗,通常会占到建筑能耗的 60%,降低这部分能耗是建筑节能的关键所在,也是暖通空调从业者必须持续面临的挑战^[2]。

蓄能技术是当下流行的一种空调节能技术,其“移峰填谷”技术能起到很好的电力调峰作用,利用蓄能技术有以下优点:(1)能有效提高用电负荷利用率;(2)降低配电容量及制冷设备容量;(3)降低空调系统的运行费用;(4)延长空调的使用寿命;(5)提高空调系统的可靠性;(6)提高系统的能效比。

蓄能材料是蓄能技术中非常重要的一环,因此得到一种热物性更好、适用范围更广的蓄能材料成为研究的热点。本研究制得一种新型的脂肪酸碳纳米管蓄能复合材料,并探究了该材料的性能。

1 实验部分

1.1 原料

癩酸(CA)、月桂酸(LA)、肉豆蔻酸(MA)、聚酰胺(PA),国药集团化学试剂有限公司;碳纳米管(纯度>99%,压实密度 0.2g/cm³,直径 80~100nm,平均长度 10μm),南昌威斯克纳米有限公司。

1.2 脂肪酸碳纳米管蓄能复合材料的制备

单一脂肪酸相变材料由于熔点偏高、热物性较

基金项目:江西省科技支撑计划项目(20112BBE50031)

作者简介:陈杨华(1963-),女,教授,主要研究方向为制冷与空调系统节能。

联系人:徐珩(1993-),男,硕士,主要研究方向为蓄能空调系统。

差而限制了其在蓄能空调领域中的应用,由于脂肪酸的低共熔性,可以根据不同的质量配合比,得到低熔点的脂肪酸混合体系,从而拓宽脂肪酸类蓄能相变材料的应用范围,使其不仅可应用于常规的蓄能空调系统,也可用于高温冷源的温湿度独立控制的空调系统。脂肪酸复合材料既改善了单一脂肪酸热物性的问题,又拓宽了材料的使用范围。

采用3种纯物质脂肪酸混合相熔的方式,利用低共熔性制备熔点为15~17℃的蓄能材料。

1.2.1 脂肪酸共晶系低共熔的理论配合比

二元脂肪酸类低共熔混合物的共熔点计算见式(1)^[3]。

$$T_m = \left(\frac{1}{T_i} - \frac{R \ln X_i}{H_i} \right)^{-1}, i = 1, 2 \quad (1)$$

式中, T_m 为混合物的熔点,℃; T_i 为第 i 种物质的熔点,℃; X_i 为第 i 种物质的摩尔分数, mol%; H_i 为第 i 种物质的融化潜热, J/mol; R 为气体常数, $R = 8.315 \text{ J}/(\text{mol} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

若为三元共晶系,可先混合其中两种,再将混合物与第三种混合得出三元共晶系熔点。对于由 N 种晶元组成的共晶系,也可照此方法进行叠加计算。

低共熔热的计算公式见式(2)。

$$H_m = T_m \sum \left[\frac{X_i H_i}{T_i} + X_i (C_{pli} - C_{psi}) \ln \frac{T_m}{T_i} \right] \quad (2)$$

式中, H_m 为共晶体系的低共熔热, J/mol; C_{pli} 为第 i 种物质液态状态下的定压比热, J/(kg·℃); C_{psi} 为第 i 种物质在固体时具有的定压比热, J/(kg·℃)。

当物质的分子量比较大的时候,可以忽略显热项的影响,采用式(3)进行计算。

$$H_m = T_m \sum_{i=1}^n \frac{T_m}{T_i} \quad (3)$$

1.2.2 脂肪酸三元复合材料的实验最佳配合比

CA 与 MA 的理论质量配合比为 79.1:20.9,经过试配研究,最接近共熔点的质量配合比为 79.8:20.2; LA 与二元混合物的理论质量配合比为 29.1:70.9,实验后得到最佳质量配合比为 23.2:76.8。根据 CA 与 MA、LA 与二元混合物的最佳质量配合比制得脂肪酸三元复合材料。制得的液态脂肪酸三元混合物为透明液体,熔点在 16℃左右。

1.2.3 脂肪酸碳纳米管蓄能材料的制备

由于脂肪酸的导热性较差,在制得的脂肪酸三元复合材料中加入少量的碳纳米管,碳纳米管具有较高的导热系数,能有效提高复合材料的导热率^[4]。

称取碳纳米管用量分别为 0.2% (wt, 质量分数,下同)、0.5%、0.8%,分别采用微型全方位行星

式球磨机(F-P400E型,湖南氟卡斯实验仪器有限公司)对碳纳米管进行球磨,来减少碳纳米管颗粒尺寸,使之便于分散^[5],转速为 100r/min,4h 后采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800型,日本日立公司)检查球磨处理结果。球磨处理后,筛选出分散较好的颗粒,采用真空干燥箱(DZF-6210型,上海一恒科技有限公司)进行干燥处理。采用超声仪(SB2200-T型,上海奥特赛恩斯仪器公司)超声再乳化搅拌的方法将干燥处理后的碳纳米管和制得脂肪酸三元复合材料进行配制,即制得脂肪酸碳纳米管蓄能材料。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管分散性影响因素分析

分别从超声处理、分散剂浓度及碳纳米管用量三个方面对碳纳米管分散性影响因素进行了相关的研究,得出以下结论:(1)超声过程中的外加能量对碳纳米管具有打断作用,可以大幅度提升碳纳米管在复合物基体中的分散性;(2)分散剂浓度会影响复合基体中碳纳米管的分散情况,浓度过高或过低都不利于分散;(3)本研究的分散方法对碳纳米管复合材料有比较好的效果。

2.2 脂肪酸碳纳米管蓄能材料的相变性能分析

相变温度以及相变潜热是判断物质是否可以作为优良相变材料最主要的标准,低的相态变化温度、高的相态变化产热量是相变蓄冷材料的理想指标。

不同碳纳米管用量下,脂肪酸碳纳米管蓄能材料的 DSC 曲线见图 1。从图 1(a)可以看出,碳纳米管用量为 0.5% (wt, 质量分数,下同)条件下,脂肪酸碳纳米管蓄能材料,在吸热阶段,初始熔化温度为 14.4℃,熔化峰值温度为 17.3℃;在放热阶段,起始凝固点温度为 15.7℃,凝固峰值温度为 13.7℃,相变焓值为 152J/g。从图 1(b)可以看出,碳纳米管用量为 0.8%条件下,脂肪酸碳纳米管蓄能材料,在吸热阶段,初始熔化温度为 14.3℃,熔化峰值温度为 16.5℃;在放热阶段,起始凝固温度为 14.0℃,凝固峰值温度为 13.0℃;相变焓值为 154J/g;随着碳纳米管用量的增加,脂肪酸碳纳米管蓄能材料相变温度呈逐步降低态势,相变焓值略有变化,但差别不大。总体而言,加入少量碳纳米管,对相变温度和相变焓的影响较小。这是因为碳纳米管的添加,引起了小尺寸效应^[6-7],脂肪酸碳纳米管蓄能材料的潜热变化并不十分明显,这是因为碳纳米管的高导热性使得整个体系的导热系数增大,材料内部在发生凝固或熔化现象时传热均匀,使得相变过程更加充分,

故而整体的相变潜热受到影响较小。

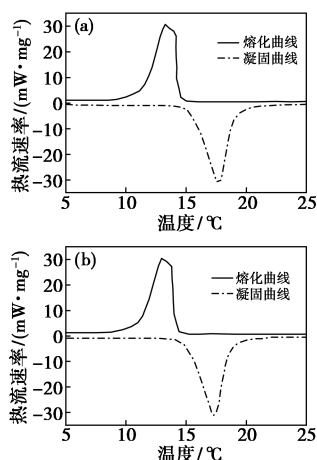


图 1 0.5%(a)和 0.8%(b)碳纳米管用量下脂肪酸碳纳米管蓄能材料的 DSC 曲线图

2.3 碳纳米管用量对材料导热系数的影响

碳纳米管用量对脂肪酸碳纳米管蓄能材料导热系数的影响见图 2。从图可以看出,碳纳米管用量为 0.5% 条件下,脂肪酸碳纳米管蓄能材料的固态导热系数为 $0.275 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$,液态导热系数为 $0.559 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$,比脂肪酸共晶体系在固态时的导热系数为 $0.220 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$,液态时导热系数为 $0.430 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$,分别提高 25%、30%;在碳纳米管用量为 0.8% 条件下,脂肪酸碳纳米管蓄能材料的固态导热系数为 $0.293 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$,液态导热系数为 $0.581 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$,分别比脂肪酸共晶体系提高 33%、35%。可以看出,在碳纳米管用量为 0.1%~0.5% 条件下,脂肪酸碳纳米管蓄能材料的导热系数显著提高,而在碳纳米管用量大于 0.5% 之后,则导热系数增速缓慢。

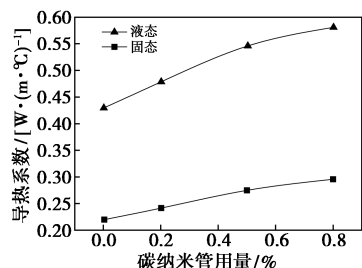


图 2 碳纳米管用量对脂肪酸碳纳米管蓄能材料导热系数的影响

总体而言,碳纳米管的添加,对增大脂肪酸碳纳米管蓄能材料的热导系数有积极的影响,原因归结为以下 3 点:(1)因为碳纳米管颗粒与液体物质可以在布朗运动下形成性质稳定的纳米流体,颗粒的不规则运动以及相互撞击增强了物质内部的热交

换^[8-9];(2)碳纳米管与材料之间的微对流现象带来了基体内部能量迁徙^[10],这是强化内部传热的重要作用因素;(3)体系中多了高导热系数的碳纳米管,使得脂肪酸分子之间的内部构造发现改变,进一步加剧了混合体系内部的换热。

3 结论

经过对碳纳米管用量的研究分析,发现少量的碳纳米管添加,对制得的脂肪酸碳纳米管蓄能材料的相变温度和相变热焓的影响极小,但对导热系数的提高较显著,这对克服纯相变蓄能材料导热性差的缺陷极为有利,大大提高了蓄能过程中的换热效率,对缩短蓄、放能时间,提高设备储能效率创造了条件。在碳纳米管用量为 0.8% 条件下,制得的脂肪酸碳纳米管蓄能材料的固态导热系数为 $0.293 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$,液态导热系数为 $0.581 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$,分别比脂肪酸共晶体系提高 33%、35%。具有较好的性能,可以作为一种性能良好的蓄能材料使用。

参考文献

- [1] 李明财,郭军,史珺,等.利用采暖/制冷度日分析建筑能耗变化的适用性评估[J].气候变化研究进展,2013,9(1):43-48.
- [2] 伍小亭.暖通空调系统节能设计思考[J].暖通空调,2012,42(7):1-11.
- [3] 刘程,袁艳平,张楠,等.脂肪酸三元低共熔混合物相变温度和潜热的理论预测[J].材料导报,2014,28(1):165-168.
- [4] 李钰.石蜡基复合相变材料的研究及在热系统中的应用[D].南昌:南昌大学,2015.
- [5] 黄民富,魏嘉麒,曾效舒,等.球磨分散工艺对碳纳米管分散的影响[J].材料导报,2013,27(22):35-38.
- [6] 朱天舒,李明.纳米材料等离子体的尺寸与维度效应[J].吉林师范大学学报(自然科学版),2015,36(2):32-35.
- [7] 李敏,王绍凯,顾轶卓,等.碳纳米管有序增强体及其复合材料研究进展[J].航空学报,2014,35(10):2699-2721.
- [8] 李艳.相变储能材料热性能研究[D].济南:山东轻工业学院,2012.
- [9] Nurettin Sahiner, Selin Sagbas, Nahit Aktas. Preparation of macro-, micro- and nano-sized poly (tannic acid) particles with controllable degradability and multiple biomedical uses [J]. Polymer Degradation and Stability, 2016, 129 (10): 96-105.
- [10] 郑文娟.石蜡/铜纳米粒子复合相变材料储热性能的研究[D].青岛:青岛科技大学,2012.

收稿日期:2017-03-23

修稿日期:2018-05-01