

科学研究

低温复合相变材料正辛酸-癸酸的制备及性能分析

李玉洋 章学来* Jotham Muthoka Munyalo 王迎辉 周孙希

(上海海事大学蓄冷技术研究所,上海 201306)

摘 要 将正辛酸(OA)与癸酸(CA)按比例混合制备二元复合相变材料 OA-CA,用于相变温度 2~8℃ 的医药冷藏运输系统中。首先通过理论计算预测了二元混合物的共晶点,确定它的共晶点比例、相变温度及潜热值,然后围绕共晶点比例配制 6 种不同比例的混合物。结果表明:OA-CA 的过冷度为 0.4℃、共晶点质量比为 71:29、相变温度为 1.7℃、相变潜热为 122.1J/g、热导率为 0.3231W/(m·K)。对 OA-CA 低温复合相变材料进行 100 次循环蓄放冷实验,发现其相变温度、潜热值、热导率均未发生明显变化。

关键词 二元混合物,相变材料,热性能,循环,稳定性

Preparation and characterization of low temperature binary composite PCM *N*-caprylic acid and capric acid

Li Yuyang Zhang Xuelai Jotham Muthoka Munyalo Wang Yinghui Zhou Sunxi

(Institute of Cool Storage Technology, Shanghai Maritime University, Shanghai 201306)

Abstract The binary composite phase change material *N*-caprylic acid (OA) and Caprylic acid (CA) were mixed in proportion, for phase change temperature in 2~8℃ medical refrigerating transportation system. Firstly, the eutectic point of binary mixture was predicted by theoretical calculation, and the eutectic point ratio, phase change temperature and latent heat were determined. Then six kinds of different proportion of mixture around the eutectic point were made. The experimental results showed that the super-cooling degree of OA-CA was 0.4℃. At the eutectic point, the mass ratio was 71:29 and the phase transition temperature was 1.7℃. The latent heat of fusion was found to be 122.1J/g and the thermal conductivity was 0.3231W/(m·K). It was found that the phase change temperature, latent heat, thermal conductivity of OA-CA composite phase change material were not significantly changed after 100 cycles of cold storage experiment.

Key words binary mixture, phase change material, thermal property, recycling, stability

随着社会经济及科技的飞速发展^[1],能源的消耗量巨大。相变材料能够在相变温度区域内利用相变潜热蓄积或释放热能^[2],利用相变材料解决能源在时间和空间上不匹配的矛盾^[3],是目前缓解能源短缺的有效途径之一。有机相变材料由于具有腐蚀性小^[4]、过冷现象不明显、化学和热稳定性比较好,而有机相变材料中的脂肪酸具有无毒、相变过程中体积变化小、相变潜热大、易从动植物中提取、价格低廉等优点,吸引了国内外学者的广泛关注。Taguchi 等^[5]制备出十五烷甲基异丁烯酸微胶囊,相变温度 9.5℃,溶化潜热 97J/g。但是能满足低温储能应用要求的一元相变材料不多^[6],并且单一相

变物质成本较高,也难以同时满足冷链物流对潜热、相变温度等方面的要求。因此,人们开展了二元或多元相变体系的研究。章学来等^[7]研究了月桂酸-正辛酸二元复合相变材料,相变温度 7.0℃,潜热值 130.8J/g。袁艳平课题组^[8-16]研究了二元脂肪酸癸酸-棕榈酸、棕榈酸-硬脂酸、月桂酸-肉豆蔻酸和三元脂肪酸月桂酸-棕榈酸-硬脂酸、月桂酸-肉豆蔻酸-硬脂酸、癸酸-肉豆蔻酸-棕榈酸、月桂酸-棕榈酸-硬脂酸、月桂酸-肉豆蔻酸-棕榈酸的低共熔配比、相变温度、潜热值等因素的变化情况。

理想的相变材料应具有如下特点^[17]:具有较高的相变潜热、合适的相变温度;化学性质稳定、无毒、

基金项目:上海市科委项目(16040501600)

作者简介:李玉洋(1993-),男,硕士,主要研究方向为冷链物流。

联系人:章学来(1964-),男,教授,博士,博士研究生导师,主要从事蓄能技术研究。

不爆炸、无腐蚀、溶解性小;要有较高的固化结晶速率;各组分来源容易、价格便宜。本研究制备出一种相变温度为 1.7℃,可用于 2~8℃ 医药冷藏运输系统中的二元有机复合相变材料正辛酸-癸酸(OA-CA)。陈文朴等^[18]对 OA-CA 材料进行研究时发现 OA-CA 的比例间隔为 5%,精度太低。而且在研究共晶点比例时无任何依据,仅是通过大量的实验盲目尝试出来的。盲目繁多的实验会增加工作量,同时也会浪费材料。本研究首先通过理论计算,预测了 OA-CA 的共晶点比例、相变温度及相变潜热。然后通过安捷伦温度时间记录仪和低温恒温槽来确定共晶点比例,此比例的精度精确到 1%。通过差示量热仪实测 OA-CA 的相变温度和相变潜热。通过 Hot Disk 热常数分析仪、高低温交变实验箱等设备来测试 OA-CA 的热导率和循环稳定性,并且对比 100 次循环实验之后 OA-CA 的蓄放冷曲线。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正辛酸(OA)、癸酸(CA),均为分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司。

低温恒温槽;热电偶(精度 0.5℃);磁力搅拌器;安捷伦温度时间记录仪(记录时间间隔为 1s);电子分析天平(精度 0.1mg);Hot Disk 热常数分析仪(TPS2500s 型),瑞典 Hot Disk 公司,精度 2%;差示扫描量热仪(DSC,200F3 型),德国 Netzsch 公司,温度精度 0.1℃、热焓精度 0.1%;高低温交变实验箱。

1.2 OA-CA 体系共晶点比例、相变温度及其相变潜热的理论计算

低共熔点为两种溶液的液相线在共晶系相图上的交点,按式(1)^[19]计算。

$$T_m = [1/T_i - (R \ln X_i)/H_i]^{-1} (i = A, B) \quad (1)$$

式中, T_m 为混合物的熔点,K; T_i 为 A、B 两种物质的熔点,K; R 为气体常数,8.31J/(mol·K); X_i 分别为 A、B 两种物质在混合物中的质量分数,% ,且 $X_A + X_B = 1$; H_i 为 A、B 及混合物的熔解热,J/mol;A、B 分别代表两种物质。

混合物共晶系潜热值按式(2)计算^[20]。

$$H_m = T_m \sum_{i=1}^n \frac{X_i H_i}{T_i} (i = A, B) \quad (2)$$

式中, H_m 为共晶系潜热值,J/mol。

OA 的熔点、熔化潜热分别为 16℃、146.45J/g; CA 的熔点、熔化潜热分别为 31.6℃、152.6J/g。由

此可以计算出共晶点时 OA:CA=66:34(质量比,下同),熔点为 2.95℃,熔化潜热为 139.3J/g。

1.3 性能测试

1.3.1 OA-CA 溶液的相变温度测定实验

由理论计算出来的低共熔点可知,OA:CA=66:34,围绕理论质量比配制 OA-CA 混合溶液,并放入 100mL 烧杯中,每组质量 60g,分别用磁力搅拌器加热到 30℃并搅拌 5min,使其完全熔化、混合均匀。用低温恒温槽来测试各组溶液温度随时间的变化情况,各组溶液的起始温度为 36℃,低温恒温槽温度设定为-15℃并保持恒定。待热电偶温度接近-15℃时,取出烧杯,得到材料的放冷曲线。经过实际实验,最终筛选出 6 组 OA-CA 溶液,质量比分别为 73:27、72:28、71:29、70:30、69:31 和 68:32。相变材料的步冷曲线实验装置见图 1。

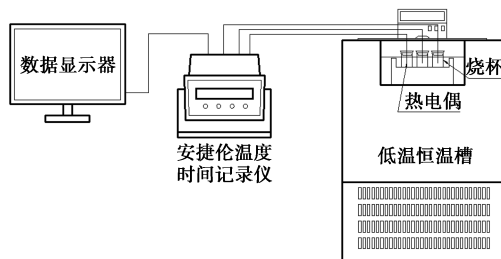


图 1 相变材料的步冷曲线实验装置图

1.3.2 材料相变潜热的测量

本实验采用 DSC 来测试相变材料的相变温度和相变潜热,采用液氮对相变材料进行降温,氮气作为保护气和吹扫气,用钢作为参比物校准,升降温区间为-20~30℃,吹扫气流速为 20mL/min,保护气流速为 60mL/min,升降温速率为 5K/min。

1.3.3 材料热导率的测量

材料的热导率对材料在实际应用中的蓄放热速率影响很大。为了测试材料的热导率,本实验采用热常数分析仪。测试时,提前开启机器,预热 30min 之后,测试质量比为 71:29 的 OA-CA 的热导率。其中,混合溶液的质量为 60g,烧杯规格为 100mL。

1.3.4 材料稳定性的测试

用电子分析天平称得质量比为 71:29 的 OA-CA 低温相变材料 60g 于不锈钢密闭容器中,放入高低温交变箱中。设置高低温交变箱的升降温温度段为-40~60℃,循环周期为 60min,循环次数为 100 次。高低温交变箱自动循环 100 次之后,取出部分材料用 DSC 测试其熔化温度和潜热值;用 Hot Disk 热常数分析仪测试其热导率;并用低温恒温槽测试循环前后 OA-CA 的蓄放热变化情况,对比循环 100 次对材料的影响。

2 结果与讨论

2.1 OA-CA 的相变温度分析

6 组 OA-CA 相变材料的步冷曲线见图 2。由图可知,随着 CA 所占比的增加,溶液的结晶温度先降低后升高,其中 OA:CA=71:29 的 OA-CA 相变材料的结晶点温度最低。即为混合溶液的低共熔点,与理论计算出来的 OA-CA 低共熔配比 66:34 存在偏差,理论计算可为准确的实验结果提供指导作用,存在略微的偏差属于正常现象。实验所采用的热电偶会有测温误差,误差主要由热电偶表面的污垢以及热电偶自身的导热热阻引起的,测量误差小于 0.5°C ,几乎不影响实验结果。因此,OA-CA 低共熔质量比为 71:29。

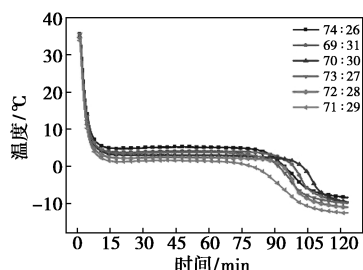


图2 6组OA-CA相变材料的步冷曲线图

OA-CA 相变材料(OA:CA=71:29)的完整蓄放热曲线见图 3。由图可知,材料的充冷过程在点 D 的左侧,放冷过程在点 D 的右侧。材料的凝固点在 A 点,温度为 1.6°C ,温度在 A 点之后有略微的上升,是因为材料有轻微的过冷度,过冷度为 A、B 两点的差值,为 0.4°C 。在 C 点材料的结晶过程已经完成,C—D 曲线段材料的温度依然下降,这段过程为材料的显热变化过程。D 点的右侧为材料的放冷过程,融化点在 E 点,温度为 2.0°C 。蓄冷和放冷的时间之和为 2.6h,蓄、放冷性能良好。

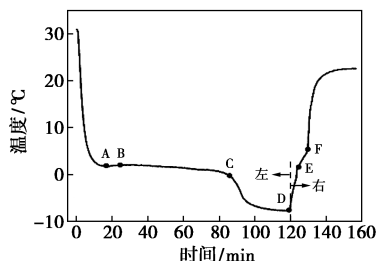


图3 OA-CA相变材料(OA:CA=71:29)的蓄放热曲线图

2.2 OA-CA 的潜热值分析

OA-CA 相变材料(OA:CA=71:29)的 DSC 曲线见图 4。由图可知,起始点 1.7°C 即为材料的熔化温度,实验结果与理论计算出来的材料熔化温度

2.95°C 相差了 1.25°C ,理论结果与实际实验结果之间的差值在合理范围之内。图中的面积 122.1J/g 即为溶液的相变潜热,相变潜热反映一种材料的蓄热密度,有机材料的相变潜热值相比于无机相变材料而言要小一点。但是相比于材料的显热值,同种材料潜热的蓄热密度要高出很多。因此,材料的高潜热蓄热密度可以承担更多的冷负荷,可以提供更多的冷量。

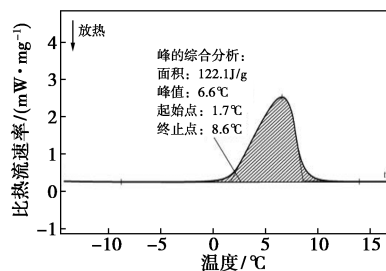


图4 OA-CA相变材料(OA:CA=71:29)的DSC曲线图

2.3 OA-CA 的热导率分析

热导率是影响相变材料使用的一个重要因素,较高的热导率能够加快材料的蓄、放热速率,提高材料使用的效率。使用 Hot Disk 热常数分析仪测得 OA-CA 溶液(OA:CA=71:29)的热导率为 $0.3231\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,加热功率(Heating Power)为 60mW ,平均时间(Mean Time)为 10s 。Hot Disk 热常数分析仪在测试液体的热导率时会受到周围环境温度以及探头热导率的影响,实验结果与实际会产生微小的偏差,误差 $<2\%$ 。材料显热与相变潜热的传热特性主要是由复合相变材料的热导率决定的。有机相变材料的热导率相比无机相变材料普遍偏低。之后本课题组会继续研究 OA-CA 的热导率,尝试通过添加一些添加剂的方式来提高其热导率,使其具有更加广阔的应用空间。

2.4 OA-CA 的循环稳定性分析

在实际应用中,相变材料如同蓄电池一样要实现循环的蓄放冷,因此,材料的蓄放冷循环稳定性是决定材料是否具有良好应用价值的一个关键因素。 $-40\sim 60^{\circ}\text{C}$, 100°C 的温差,OA-CA 相变材料(OA:CA=71:29)循环 100 次蓄放冷之后与未循环之前的蓄放冷曲线见图 5。由图可知,循环之后,OA-CA 的蓄冷时间为 3180s ,相比循环之前的 4020s 。100 次循环使其蓄冷时间减少了 840s ,缩短了材料的蓄冷相变平台;在材料的放冷段,循环之后 OA-CA 所用放冷时间为 250s ,循环之前用时 330s 。循环 100 次之后材料的放冷时间减小了 80s ,相比循环之前

材料放冷结束的更快。

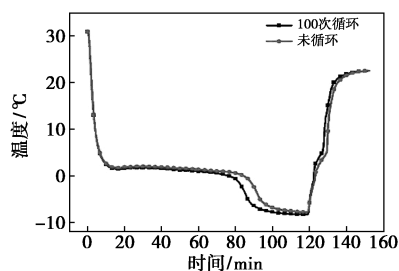


图 5 100 次循环前后 OA-CA 相变材料 (OA:CA=71:29) 的蓄放冷曲线图

100 次循环蓄放冷实验之后 OA-CA 相变材料 (OA:CA=71:29) 的 DSC 曲线见图 6。由图可知, 循环之后 OA-CA 相变材料的潜热值为 122.4J/g, 熔化温度为 1.7℃。相比循环之前 OA-CA 潜热值 122.1J/g, 相变温度 1.7℃, 循环 100 次之后 OA-CA 相变材料的相变温度和潜热值均未发生明显变化。经过 100 次循环蓄放冷实验之后, Hot Disk 热常数分析仪测得 OA-CA 相变材料的热导率为 0.3212W/(m·K), 相比循环之前的 0.3231W/(m·K) 几乎没有变化。因此, OA-CA 相变材料的循环稳定性较好。

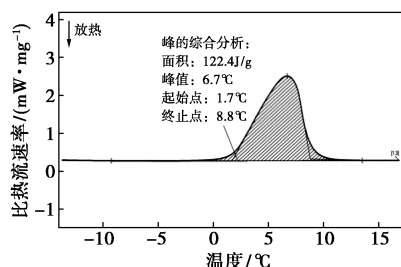


图 6 OA-CA 相变材料 (OA:CA=71:29) 循环 100 次的 DSC 曲线图

3 结论

(1) 通过理论预测和步冷曲线测试最终得出 OA-CA 的低共熔配比为 71:29, 0.4℃ 的过冷度。通过 Hot Disk 热常数分析仪测出其热导率为 0.3231W/(m·K), 随后本课题组将进一步深入研究 OA-CA 的热导率, 尝试添加不同添加剂来提高其热导率。

(2) 通过理论预测和 DSC 最终确定比例为 71:29 的 OA-CA 相变材料的相变潜热值为 122.1J/g, 相变温度为 1.7℃。1.7℃ 的相变温度适合 2~8℃ 医药冷藏运输系统的应用。

(3) 在高低温交变实验箱中循环蓄放冷 100 次后测得 OA-CA 的蓄放冷时间、相变温度、潜热值、热导率均未发生明显变化, 说明材料的循环稳定性

良好, 在实际应用中能够保证材料的热力学性能持续稳定。

参考文献

- [1] 黄雪, 崔英德, 尹国强, 等. 月桂酸-膨胀石墨复合相变材料的制备及性能[J]. 化工学报, 2015, 66(S1): 370-374.
- [2] 孙文鸽, 韩磊, 吴志根. 膨胀石墨/石蜡相变复合材料有效导热系数的数值计算[J]. 复合材料学报, 2015, 32(6): 1596-1601.
- [3] 吕学文, 考宏涛, 李敏. 膨胀石墨/石蜡复合相变材料相变过程的热分析[J]. 材料导报, 2011, 25(2): 131-134.
- [4] 黄艳, 章学来. 十二醇-癸酸纳米粒子复合相变材料传热性能[J]. 化工学报, 2016, 67(6): 2271-2276.
- [5] Taguchi Y, Yokoyama H, Kado H, et al. Preparation of PCM-microcapsules by using oil absorbable polymer particles[J]. Colloids Surf A: Phys Eng Aspects, 2007, 301(7): 5-41.
- [6] 于永生, 井强山, 孙雅倩. 低温相变储能材料研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(5): 896-900, 913.
- [7] 章学来, 杨阳. 月桂酸-正辛酸低温相变材料的制备和循环性能[J]. 化学工程, 2013, 41(11): 10-14.
- [8] 袁艳平, 白力, 牛犇. 脂肪酸二元低共熔混合物相变温度和潜热的理论预测[J]. 材料导报, 2010, 24(1): 111-113.
- [9] Zhang N, Yuan Y P, Yuan Y G, et al. Effect of carbon nanotubes on the thermal behavior of palmitic-stearic acid eutectic mixtures as phase change materials for energy storage[J]. Sol Energy, 2014, 110: 64-70.
- [10] Liu C, Yuan Y P, Zhang N, et al. A novel PCM of lauric-myristic-stearic acid/expanded graphite composite for thermal energy storage[J]. Mater Lett, 2014, 120: 43-46.
- [11] Yuan Y G, Yuan Y P, Zhang N. Preparation and thermal characterization of capric-myristic-palmitic acid/expanded graphite composite as phase change material for energy storage[J]. Mater Lett, 2014, 125: 154-157.
- [12] Zhang N, Yuan Y P, Yuan Y G. Lauric-palmitic-stearic acid/expanded perlite composite as form-stable phase change material: preparation and thermal properties[J]. Energy Buildings, 2014, 82: 505-511.
- [13] Yuan Y P, Zhang N, Tao W Q, et al. Fatty acids as phase change materials: a review[J]. Renew Sust Energ Rev, 2014, 29: 482-498.
- [14] Zhang N, Yuan Y P, Wang X, et al. Preparation and characterization of lauric-myristic-palmitic acid ternary eutectic mixtures/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 231: 214-219.
- [15] 袁艳平, 白力, 牛犇. 癸酸与棕榈酸低共熔混合物的制备与热特性分析[J]. 材料导报, 2010, 24(8): 113-115.
- [16] 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(2): 165-168.
- [17] 邹得球, 詹建, 李乐园, 等. 热水器用相变储热材料的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(1): 268-273.
- [18] 陈文朴, 章学来, 丁锦宏, 等. 癸酸-正辛酸低温相变材料的制备和循环性能[J]. 制冷学报, 2016, 37(3): 12-16.
- [19] 张寅平, 苏跃红, 葛新石. (准)共晶系相变材料熔点及融解热的理论预测[J]. 中国科学技术大学学报, 1995, 25(4): 475-476.
- [20] 胡孝才, 吴会君, 周孝清. 十二醇/辛酸二元混合工质相变蓄冷过程结晶特性[J]. 广州大学学报(自然科学版), 2011, 10(2): 60-62.

收稿日期: 2017-12-22