

新材料与新技术

正辛酸-癸酸/膨胀石墨低温复合相变材料的 制备及热物性研究

李玉洋¹ 章学来^{1*} Munyalo Jotham Muthoka¹ 徐笑锋¹ 刘 升²

(1.上海海事大学蓄冷技术研究所,上海 201306;2.北京市农林科学院蔬菜研究中心,北京 100097)

摘 要 针对有机相变材料导热率低的问题,以质量比 71:29 的正辛酸(OA)-癸酸(CA)为基液,通过添加膨胀石墨(EG)制备用于医药冷藏运输系统的复合相变材料。利用 EG 表面多孔结构的吸附性原理,制备出 EG 最佳质量分数为 8% 的 OA-CA/EG 低温复合相变材料。通过差示扫描量热仪测得 OA-CA/EG 的相变温度为 0.9℃,相变潜热为 112.7J/g。利用热常数分析仪测得 OA-CA 的热导率为 0.3231W/(m·K),OA-CA/EG 的热导率为 1.649W/(m·K),加入 EG 使得 OA-CA 的热导率提高了 4.1 倍。对 OA-CA/EG 进行 100 次蓄放冷循环实验,结果表明循环前后其相变温度、潜热值以及热导率均未发生明显变化。稳定的蓄放热性能使得 OA-CA/EG 在医药冷藏运输系统具有广阔的应用前景。

关键词 膨胀石墨,复合相变材料,热力学性质,稳定性

Preparation and thermophysical property of low temperature composite phase change material OA-CA/EG

Li Yuyang¹ Zhang Xuelai¹ Munyalo Jotham Muthoka¹ Xu Xiaofeng¹ Liu Sheng²

(1.Institute of Cool Storage Technology,Shanghai Maritime University,Shanghai 201306;
2.Vegetable Research Center of Beijing Academy of Agriculture and Forestry Sciences,
Beijing 100097)

Abstract In view of the low thermal conductivity of organic phase change materials,a mass ratio of 71:29 octanoic acid (OA) and cauric acid (CA) as a base fluid was developed by adding the expanded graphite (EG) to enhance the thermal conductivity,which can be used in refrigerated transport system for medicine.The OA-CA/EG low temperature composite phase change material with the optimal ratio of EG was 8wt% was prepared based on the adsorption principle of porous structure on EG surface.The transition temperature and the latent heat were measured by differential scanning calorimetry (DSC).The results showed that the phase transition temperature of the solution was 0.9℃ and the latent heat of phase change was 112.7J/g.The thermal conductivity of OA-CA/EG was 1.649W/(m·K) measured by hot disk thermal constant analyzer,which was 4.1 times higher than that of OA-CA,0.3231W/(m·K).The freeze-thaw cycle test of OA-CA/EG was carried out for 100 times and there was no significant change in the phase change temperature,latent heat value and thermal conductivity.Therefore,this material had great prospect in the practical application to medical refrigeration transportation system.

Key words expanded graphite,composite phase change material,thermodynamic property,stability

潜热热能存储系统是利用材料在发生相变时释放大量的相变潜热实现对能量的存储及利用。利用相变材料“移峰填谷”能够有效缓解电网的压力;利用相变材料的可移动性可以解决能源在空间应用受限的问题;利用相变材料吸收热量或者冷量,能够实

现能量的回收利用,这是目前缓解能源短缺的有效途径之一。目前,相变材料已广泛应用于建筑节能^[1-2]、太阳能蓄热^[3-4]、食品药品保冷^[5-6]等能量储存领域,因此高效相变材料的研制具有重要的意义。

有机相变材料具有过冷度小、无毒、腐蚀性小、

基金项目:上海市科委项目(16040501600)

作者简介:李玉洋(1993-),男,硕士研究生,主要研究方向为冷链物流。

联系人:章学来(1964-),博士,教授,博士生导师,从事蓄能技术研究工作。

热循环稳定性好等优点,是具有应用潜力的相变材料。Ying 等^[7]对月桂酸-十四烷二元复合相变材料进行了研究,研究表明该材料相变温度为 4.03℃,相变潜热为 207.05J/g。章学来等^[8]的研究表明,月桂酸-正辛酸二元复合相变材料的相变温度为 7.0℃,相变潜热为 130.8J/g。但是,有机相变材料的热导率普遍偏低。Zhang 等^[9]通过实验测得有机复合相变材料癩酸-棕榈酸-硬脂酸的热导率为 0.3407W/(m·K),Siahpush 等^[10]通过实验测得二十烷的热导率为 0.423W/(m·K)。为提高有机相变材料的热导率,学者进行了大量的研究。Zhang 等^[11]选用硅藻土、有机膨润土、膨胀石墨(EG)等 9 种高导热介质来提高相变材料的热导率,结果发现 EG 效果最好。袁艳平课题组^[12-16]研究了硬脂酸-棕榈酸、月桂酸-棕榈酸-硬脂酸、月桂酸-肉豆蔻酸-棕榈酸、癩酸-肉豆蔻酸-棕榈酸、月桂酸-肉豆蔻酸-硬脂酸等与 EG 制备的复合相变材料的导热性能,实验结果表明 EG 的加入使得复合材料的热导率明显提高。Sharma 等^[17]的研究表明,棕榈酸中添加质量分数 5% 的 TiO₂,材料导热系数提高了 80%。黄艳等^[18]的研究表明,添加质量分数 0.1% 的多壁碳纳米管(MWNTs),十二醇-癩酸热导率提高了 20.5%。李云涛等^[19]研究发现,添加质量分数 10% 的 EG,正癩酸-月桂酸-硬脂酸复合相变材料热导率提高了 8.8 倍。然而上述研究中均未涉及适用于医药冷藏运输的低温相变材料,而且没有研究循环实验后相变材料完整的蓄放冷特性。

理想的相变材料应具有以下特点^[20]:较高的相变潜热、适宜的相变温度;化学性质稳定、无毒、不爆炸、无腐蚀、溶解性小;较高的固化结晶速率;原料易得且价格便宜。本研究以正辛酸(OA)-癩酸(CA)为基液,通过与 EG 进行充分吸附复合,制备了用于医药冷藏运输系统的 OA-CA/EG 低温复合相变材料。EG 类似蠕虫状,其表面是微米尺度的网格结构,能够吸附 OA-CA,复合而成的相变材料 OA-CA/EG 通过 EG 的相互搭接来改善材料的传热方式。使用扫描电子显微镜、热常数分析仪、差示扫描量热仪、温度时间记录仪、低温恒温槽、高低温交变试验箱等研究了 OA-CA/EG 低温复合相变材料的热力学性能和循环稳定性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

OA、CA 均为分析纯,国药集团化学试剂有限

公司生产;EG(粒径 80 目,膨胀率为 250mL/g),青岛金涛石墨有限公司生产。

箱式电阻炉(SX2-4-10A 型),上海沪粤明科学仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM, KYKY-EM6000 型),北京中科科仪股份有限公司;离子溅射仪(SBC-12 型),北京中科科仪股份有限公司;差示扫描量热仪(DSC, 200F3 型,温度精度 0.1℃、热焓精度 0.1%),德国 Netzsch 公司;热常数分析仪(TPS2500s 型,精度 2%),瑞典 Hot Disk 公司;电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;低温恒温槽(DC-6515 型),上海衡平仪器仪表厂;T 型热电偶(精度 0.01℃),中国天猫锦江家居专营店;数显多头磁力恒温搅拌器(HJ-6A 型),金坛市城西崢嵘实验仪器厂;温度时间记录仪(34970A 型,记录时间间隔为 3s),美国 Agilent Technology 公司;电子分析天平(FA2004 型,精度 0.1mg),上海方瑞仪器有限公司;高低温交变试验箱(YSGJW-100C 型),上海毅硕实验仪器厂。

1.2 OA-CA 基液的制备

使用电子分析天平分别称取 OA 和 CA(两者质量比为 71:29),置于 100mL 烧杯中,放在数显多头磁力恒温搅拌器加热至 40℃,使用磁性粒子搅拌 30min 使 OA 与 CA 混合均匀。按照此方法分别制备质量为 58.2g、57.6g、57g、56.4g、55.8g、55.2g、54.6g、54g 的 OA-CA 混合溶液待用。

1.3 EG 的制备

EG 在膨胀之前表面光滑没有孔隙,使用 EG 之前需要进行膨胀处理。将箱式电阻炉升至 800℃,然后把盛有适量 EG 的钢杯放入其中,高温处理 10min,使 EG 完全膨胀。

1.4 OA-CA/EG 复合相变材料的制备

以质量比 71:29 的 OA-CA 作为基液,EG 为基体制备了 8 组 OA-CA/EG 复合相变材料,8 组材料中 EG 的质量分数分别为 3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%。OA-CA/EG 复合相变材料制备过程如下:称取 1.8g、2.4g、3g、3.6g、4.2g、4.8g、5.4g、6g 的 EG 分别加入到质量为 58.2g、57.6g、57g、56.4g、55.8g、55.2g、54.6g、54g 的 OA-CA 混合溶液中,每隔 30min 搅拌一次,搅拌 6 次使 EG 与 OA-CA 混合均匀、充分吸附,制成质量为 60g 的 OA-CA/EG 复合相变材料。从所制材料可以看出,随着 EG 质量分数的增加,OA-CA/EG 的体积也随之增加,呈类固状态。

1.5 OA-CA 与 EG 最佳配比实验

利用电子分析天平分别称取 0.3g EG 质量分数不同的 OA-CA/EG 复合相变材料样品置于滤纸表面,记录相变材料和滤纸的总质量。将所有样品放入 50℃电热鼓风干燥箱中干燥 60min。经过干燥处理后,取出样品,分别置于电子分析天平上称重,比较干燥前后样品之间的质量差,质量损失较小且趋于稳定时的比例即为 OA-CA 与 EG 的最佳配比。

1.6 蓄放冷对比实验

通过蓄放冷实验测试复合相变材料的性能,使用 2 台规格相同的低温恒温槽进行实验。其中 1 台低温恒温槽温度设置为 -15℃并保持恒定,另一台低温恒温槽温度设置为 25℃。把 OA-CA 混合溶液和 OA-CA/EG 复合相变材料各 60g 分别放入 -15℃的低温恒温槽中,用温度时间记录仪记录材料的温度随时间的变化情况。复合相变材料的起始温度为 34℃,待热电偶温度接近 -15℃完成相变时,迅速取出烧杯,立刻放入 25℃的低温恒温槽中放冷,得到复合相变材料的蓄放冷步冷曲线。

1.7 相变温度及相变潜热测试

采用 200F3 型差示扫描量热仪测试复合相变材料的相变温度和相变潜热。使用液氮对复合相变材料进行降温,氮气作为保护气和吹扫气,用钢作为参比物校准,升降温范围为 -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。

1.8 热导率的测量

采用 TPS2500s 型热常数分析仪测试复合相变材料的热导率。测试之前提前开启仪器,预热 30min。将 C5465 型探头插入 OA-CA 和 OA-CA/EG 中,并记录探头中心距离液面的垂直距离和烧杯壁的距离。为了减小测量误差,把探头及烧杯放入密闭容器中,避免室内空气对测试结果的影响。

1.9 循环稳定性测试

利用电子分析天平称取 EG 质量分数为 8%的 OA-CA/EG 复合相变材料 60g,置于烧杯中并用保鲜膜密封,放入高低温交变试验箱。设置高低温交变试验箱的温度范围为 -40~60℃,循环周期为 60min,循环次数为 100 次。自动循环 100 次后,取出部分相变材料用差示扫描量热仪测试熔化温度和相变潜热。另外取 0.3g OA-CA/EG(循环 100 次后)放入 50℃电热鼓风干燥箱中干燥 60min,用电子分析天平称重。将干燥处理的 OA-CA/EG 与未进行循环实验的 EG 质量分数为 8%的 OA-CA/EG

一起放入低温恒温槽中,测试蓄放冷步冷曲线,对比循环 100 次后复合相变材料性能的变化。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

图 1 为 EG 的 SEM 图。对比图 1(a)和图 1(b)可以看出,未经过膨胀处理的 EG 表面比较光滑,而经过高温膨胀处理的 EG 表面具有清晰的多孔网格结构,这就使得膨胀之后的 EG 能够较充分地吸附 OA-CA 混合溶液,从而提高相变材料的热导率和蓄放冷速率。

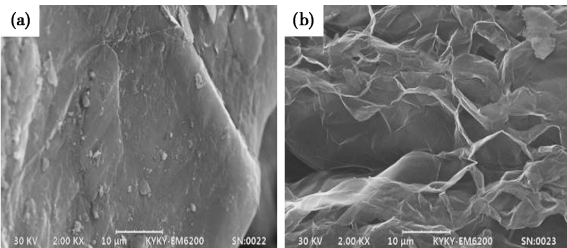


图 1 EG 的 SEM 图
[(a)未膨胀 EG;(b)膨胀的 EG]

2.2 质量损失率分析

通过电热鼓风干燥箱对 OA-CA/EG 复合相变材料进行处理,干燥前后其质量损失率变化情况如表 1 所示。从表可以看出:EG 质量分数为 3%、4%、5%、6%、7%的复合相变材料的质量损失率依次为 61.7%、51.8%、36.6%、31.4%和 14.7%。这是因为 EG 添加量不足,导致部分 OA-CA 不能被吸附,使得复合相关材料质量损失率较高;而 EG 质量分数为 8%、9%、10%的复合相变材料其质量损失率在 4.1%~4.3%之间,这 3 组相变材料的质量损失率几乎相等且稳定。实验结果表明,OA-CA 与 EG 质量比为 92:8 时,复合相变材料的吸附效果最好,因此后续实验均使用 EG 质量分数为 8%的 OA-CA/EG 复合相变材料。

表 1 干燥前后 OA-CA/EG 复合相变材料的质量损失率

w(EG)/%	干燥前相变材料质量/g	干燥后相变材料质量/g	质量损失/g	质量损失率/%
3	0.3	0.1149	0.1851	61.7
4	0.3	0.1447	0.1553	51.8
5	0.3	0.1902	0.1098	36.6
6	0.3	0.2059	0.0941	31.4
7	0.3	0.2558	0.0442	14.7
8	0.3	0.2871	0.0129	4.3
9	0.3	0.2876	0.0124	4.1
10	0.3	0.2873	0.0127	4.2

2.3 DSC 分析

相变材料的相变温度、热导率和相变潜热是影响其应用的 3 个重要因素,在合适的相变温度下,相变材料的热导率越大,其蓄放冷速率就越快;同样,相变材料的相变潜热越大,单位质量材料的储能密度就越大。图 2 为 OA-CA 的 DSC 曲线图,EG 质量分数为 8% 的 OA-CA/EG 复合相变材料 DSC 曲线图见图 3。对比图 2 和图 3 可以看出:加入 EG 之前 OA-CA 相变温度为 1.7°C ,而 OA-CA/EG 的相变温度为 0.9°C ,与 OA-CA 相比降低了 0.8°C ;OA-CA 相变潜热为 122.1J/g ,OA-CA/EG 的相变潜热为 112.7J/g ,相变潜热值减小了 9.4J/g ,相变潜热值下降了 7.7% 。加入 EG 后 OA-CA/EG 的相变潜热值之所以下降,是因为添加的质量分数 8% 的 EG 在复合相变材料中只起到一个骨架的作用,但不会发生相变,因此没有贡献其潜热值,故 8% 的 EG 添加比例与相变潜热值下降 7.7% 比较吻合。

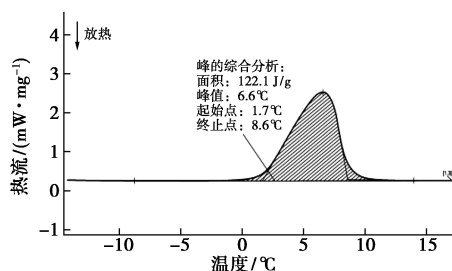


图 2 OA-CA 的 DSC 曲线图

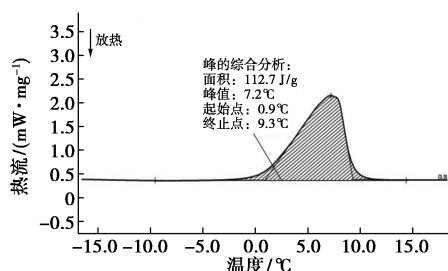


图 3 EG 质量分数为 8% 的 OA-CA/EG 复合相变材料 DSC 曲线图

2.4 热导率分析

热导率是影响相变材料使用性能的一个重要因素,较高的热导率能够加快材料的蓄放冷速率,提高材料的使用效率。OA-CA 和 OA-CA/EG 的蓄放冷步冷曲线图如图 4 所示。由图可以看出:在显热释放阶段,材料温度从 20°C 下降到 10°C ,OA-CA/EG 用时 1.10min ,OA-CA 用时 1.73min ,加入 EG 使得 OA-CA 的显热降温速率提高了 57.3% 。因为

加入 EG 后,OA-CA 中的 EG 能够相互搭接,形成完善的热量传导网格结构,因此改善了热量的传导方式。热量传递以热传导为主,传递速度快,使得 OA-CA 的热导率明显提高。在潜热释放阶段,材料温度从 2°C 降到 -1°C ,OA-CA 用时 67.17min ,OA-CA/EG 用时 9.03min ,加入 EG 使得 OA-CA 的潜热释放速率提高了 643.9% ;在熔化潜热吸收阶段,材料温度从 2°C 升高到 5°C ,OA-CA 用时 5.70min ,OA-CA/EG 用时 4.53min ,加入 EG 使得 OA-CA 的熔化速率提高了 25.8% 。加入 EG 后,由于其完善的多孔网格结构将 OA-CA 分割成若干小单元,因此增加了材料的接触面积,大幅度提高了材料的热导率及凝结成核速率。使用热常数分析仪测得 OA-CA/EG 热导率为 $1.649\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,与 OA-CA 的热导率 $0.3231\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 相比,EG 的加入使得 OA-CA 的热导率提高了 4.1 倍,实现了复合相变材料的快速蓄放冷,使复合相变材料能够更好地应用于医药冷藏运输系统。

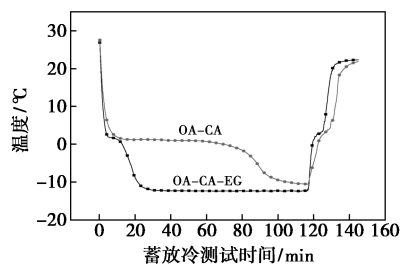


图 4 OA-CA 和 OA-CA/EG 的蓄放冷步冷曲线图

2.5 循环稳定性研究

循环稳定性也是衡量相变材料性能的一项重要指标。对 OA-CA/EG 进行 100 次循环蓄放冷实验,循环前后 OA-CA/EG 的 SEM 图如图 5 所示,由图看出,100 次循环蓄放冷实验后 OA-CA 在 EG 中均匀稳定的填充结构没有被破坏。

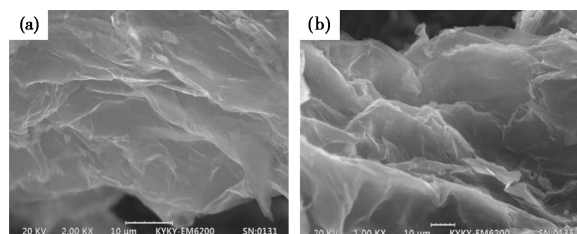


图 5 100 次循环蓄放冷实验前后 OA-CA/EG 的 SEM 图

[(a)循环前;(b)循环后]

循环蓄放冷 100 次后 OA-CA/EG 的 DSC 曲线图如图 6 所示,由图看出:循环蓄放冷 100 次后 OA-CA/EG 的相变潜热为 115.5J/g ,与循环之前的相

变潜热 112.7J/g(见图3)相比,相变潜热值增加 2.8J/g;循环后 OA-CA/EG 的相变温度为 1.0℃,比循环之前的相变温度 0.9℃升高了 0.1℃。由此可知,循环前后 OA-CA/EG 的相变潜热值和相变温度均未发生明显的变化。

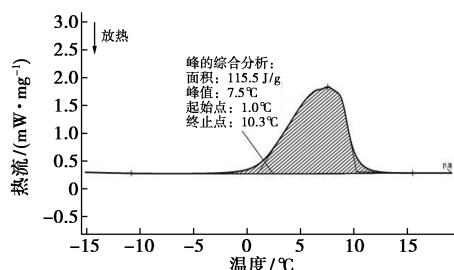


图6 循环蓄放冷100次后 OA-CA/EG 的DSC曲线图

循环100次前后 OA-CA/EG 的蓄放冷步冷曲线图如图7所示。由图看出:在显热释放阶段,材料温度从 20℃下降到 10℃,循环前 OA-CA/EG 用时 1.26min,循环100次后 OA-CA/EG 用时 1.43min,循环100次后 OA-CA/EG 的显热降温速率降低了 13.4%;在冷凝潜热释放阶段,材料温度从 2℃下降到 -1℃,循环前 OA-CA/EG 用时 9.24min,循环100次后用时 10.83min,循环100次后 OA-CA/EG 的冷凝潜热释放速率降低了 17.2%;在熔化潜热吸收阶段,材料温度从 2℃升高到 5℃,循环前 OA-CA/EG 用时 5.86min,循环100次后用时 6.64min,循环100次后 OA-CA/EG 的熔化潜热吸收速率降低了 13.3%。使用热常数分析仪测得循环100次后 OA-CA/EG 的热导率为 1.404W/(m·K),与循环之前 OA-CA/EG 的热导率 1.649W/(m·K)相比,热导率下降了 14.9%。

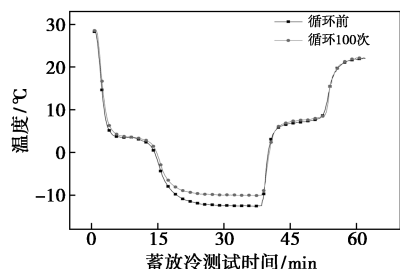


图7 循环100次前后 OA-CA/EG 的蓄放冷步冷曲线图

取 0.3g 循环100次后的 OA-CA/EG 放入电热鼓风干燥箱,干燥后称重,测得质量损失率为 6.2%,大于循环前质量损失率(4.1%~4.3%)(见表1)。之所以会出现循环100次后 OA-CA/EG 的显热、潜热变化速率以及热导率均小于循环之前,是因为少部分 OA-CA 从 EG 中溢出,导致 EG 相互搭

接的网格结构被脱附的 OA-CA 隔断,使得热量传递有所减慢。OA-CA/EG 循环100次之后,各项性能均未发生明显变化,说明循环稳定性良好。

3 结论

(1)制备了一种用于医药冷藏运输系统的新型低温复合相变材料 OA-CA/EG。通过电热鼓风干燥箱处理后,EG 质量分数为 8%的 OA-CA/EG 对 OA-CA 的吸附效果最佳,其相变温度为 0.9℃,相变潜热为 112.7J/g。

(2)通过热常数分析仪测得 OA-CA/EG 热导率为 1.649W/(m·K),相比 OA-CA 提高了 4.1倍;热导率分析表明加入 EG 使得 OA-CA 的显热降温速率提高了 57.3%,凝固潜热释放速率提高了 643.9%,熔化潜热吸收速率提高了 25.8%。EG 提高了 OA-CA 的热导率和成核速率。

(3)在高低温交变试验箱中循环蓄放冷100次后,OA-CA/EG 的相变温度、相变潜热以及热导率均未发生明显变化,证明该复合相变材料蓄放热性能稳定,稳定的蓄放热性能使得 OA-CA/EG 在实际应用中能够保持稳定的热力学性能。

参考文献

- [1] Gracia A D, Cabeza L F. Phase change materials and thermal energy storage for buildings[J]. *Energy & Buildings*, 2015, 103:414-419.
- [2] 董凯军,管海凤,刘劭博,等.棕榈酸甲酯/硬脂酸甲酯建筑节能相变材料[J]. *新能源进展*, 2017, 5(3):212-217.
- [3] Ma G, Liu S, Xie S, et al. Binary eutectic mixtures of stearic acid-*n*-butyramide/*n*-octanamide as phase change materials for low temperature solar heat storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 111:1052-1059.
- [4] Kahwaji S, Johnson M B, Kheirabad A C, et al. Fatty acids and related phase change materials for reliable thermal energy storage at moderate temperatures[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2017, 167:109-120.
- [5] Yan Q. Research on fresh produce food cold chain logistics tracking system based on RFID[J]. *Advance Journal of Food Science & Technology*, 2015, 7(3):191-194.
- [6] Murillo D C. Refrigerated container versus bulk: evidence from the banana cold chain[J]. *Maritime Policy & Management*, 2015, 42(3):228-245.
- [7] Ying T, Dang S U, Bai J. Organic phase change compound materials for non-freezing cold chain[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2017, 48(8):309-314.

(下转第48页)