

导热增强型纳米/微米复合相变蓄热材料的制备及性能研究

王俊霞¹ 王 军^{1,2*} 黄崇杏³ 卢立新^{1,2} 高 德⁴

(1.江南大学机械工程学院,无锡 214122;2.江苏省先进食品装备制造技术重点实验室,无锡 214122;
3.广西大学轻工与食品学院,南宁 530004;4.浙江大学宁波理工学院,宁波 315100)

摘 要 采用十八醇(OA)、硬脂酸(SA)、纳米氧化锌(纳米 ZnO)、微米铜(Cu)、膨胀石墨(EG)按 63.85:36.15:1.00:1.00:8.00 质量配合比混合制得 OA/SA/纳米 ZnO/Cu/EG 复合材料。采用扫描电子显微镜(SEM)、红外光谱(FT-IR)、差示扫描量热仪(DSC)、热重分析仪(TGA)及导热系数仪,表征其形貌、化学结构、热学性能和导热性能。结果表明,OA/SA/纳米 ZnO/Cu/EG 复合材料相变温度为 55.38℃,相变潜热为 195.4J/g,失重范围为 213.27~359.05℃,失重率为 91.8%,具有较好的热性能,经 300 次冷热循环后性能稳定。OA/SA/纳米 ZnO/Cu/EG 相变材料具有合适的相变温度,较高的潜热以及较低的成本,在储能系统尤其是保温容器中具有较大的应用潜力。

关键词 保温容器,复合相变材料,最低共熔点,导热性能

Preparation and property of nano/micro composite phase change heat storage material for enhancement of thermal conductivity

Wang Junxia¹ Wang Jun^{1,2} Huang Chongxing³ Lu Lixin^{1,2} Gao De⁴

(1.School of Mechanical Engineering,Jiangnan University,Wuxi 214122;
2.Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology,
Wuxi 214122;3.Light Industry and Food Engineering College,Guangxi University,
Nanning 530004;4.Ningbo Institute of Technology,Zhejiang University,Ningbo 315100)

Abstract The composites of octadecylAlcohol (OA), stearic acid (SA), nanometer zinc oxide(nano ZnO), micron copper and expanded graphite(EG) were prepared at the mass ratio of 63.85:36.15:1.00:1.00:8.00. The morphology,chemical structure,thermal properties and thermal conductivity of the composite phase change material were Characterized by scanning electron microscope (SEM), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), differential scanning calorimeter (DSC),thermogravimetry analysis (TGA) and thermal conductivity meter.The results shown that phase change temperature and latent heat of composites were 55.38℃ and 195.4J/g, respectively, the thermal decomposition temperature was 213.27~359.05℃, the thermal conductivity and heat storing and releasing efficiency were increased.After repeated 300 thermal cycles, the composite still shown good thermal stability. Hereby, the composite phase materials show large potential in thermal storage, especially in insulated container, because of suitable phase change temperature,high latent heat,good thermal stability and low cost.

Key words insulated container,composite phase change material,eutectic point,thermal conductivity

相变材料(phase change materials,PCMs)是指那些在相变时,储能密度高,性能稳定,相变温度适合和性价比优良,能够被用于相变储能技术的材料^[1-2]。1994 年,张寅平等^[3]首次提出将相变材料

应用于一种速冷后能保温的新颖容器中的设想,并建立了相关理论模型。随后,相变材料在保温/保冷包装中的应用得到广泛关注^[4-5]。有机相变材料中,近年来研究较多的是石蜡^[6]、脂肪酸^[7]和脂肪醇等,

基金项目:国家一流学科建设轻工技术与工程(LITE2018-29);国家自然科学基金(51205167);江苏省自然科学基金(BK20151128);江苏省 333 工程(BRA20131360)

作者简介:王俊霞(1992-),女,在读硕士研究生,主要研究方向为相变蓄热材料。

联系人:王军(1982-),男,博士,江南大学包装工程系教授,博士生导师,主要研究方向为包装动力学。

但因其导热性能较差,大量学者通过添加膨胀石墨^[8]、铝/多壁碳纳米管^[9]、不同粒径膨胀石墨^[10]和纳米铝/膨胀石墨^[11]等来提高导热系数。徐杰成等^[12]在三氧化二铝/线型低密度聚乙烯($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LLDPE}$)复合材料中加入铜(Cu)和石墨进一步提高导热率。由于纳米粒子的平均粒径较小、表面原子多、比表面积大以及表面能高,而被广泛用作高导热填料,但纳米粒子的成本较高,易团聚,而两种性质相同或不同的纳米/微米混杂粒子混杂填充,可有效避免单一纳米粒子的表面效应、体积效应和量子尺寸效应外,还具有复合协同多功能效应^[13],改善单一粒子表面性质和团聚问题,可形成较密集堆积,相互接触几率增大,可增大导热通路数目,从而产生协同效应,填充效果优于单一粒子^[14]。膨胀石墨疏松多孔的结构特性,使其具备较强的吸附力,纳米/微米混杂粒子随相变材料进入其网络孔隙内,进而可以抑制高导热填料的团聚和沉降问题,此外膨胀石墨与混杂粒子的高导热系数均可提高复合相变材料的导热性能^[15]。本研究以硬脂酸(SA)、十八醇(OA)为主储能剂,纳米氧化锌(纳米 ZnO)、微米 Cu 为高导热填料,膨胀石墨(EG)为多孔基质,采用熔融共混的方法制备了温度范围在 50~60℃ 的 EG 基高导热定形相变蓄热材料。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

纳米 ZnO(粒径 50nm),上海晶纯生化科技股份有限公司;EG($C \geq 99\%$,粒度 80 目,膨胀容积 425mL/g),青岛金日来石墨有限公司;OA、SA、微米铜(Cu,粒径 200 目),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9123A 型),上海精宏实验设备有限公司;微波炉(NAI-SYS-WBL 型),上海那艾精密仪器有限公司;数显智能控温磁力搅拌器(SZCL-2 型),巩义市予华仪器有限责任公司;数显恒温水浴锅(JH-S1 型),上海佳航仪器仪表有限公司;扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型),日本日立公司;傅里叶红外光谱仪(IS10 型),美国 Nicolet 公司;导热系数仪(KD2 Pro 型),美国 Decagon 公司;高低温交变试验箱(JY-K-80T 型),上海巨恰试验设备有限公司。

1.2 样品的制备

称取 EG,采用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9123A 型,上海精宏实验设备有限公司)100℃干燥

24h,然后采用微波炉(NAI-SYS-WBL 型,上海那艾精密仪器有限公司)功率为 800W 条件下辐射 15s,得膨胀体积为 425mL/g 的 EG。称取 OA 和 SA 按照 63.85:36.15(wt,质量分数,下同)两两混合后放入烧杯中,采用数显智能控温磁力搅拌器(SZCL-2 型,巩义市予华仪器有限责任公司)80℃,搅拌 30min,得到低共融复合相变蓄热材料。确定最佳配合比(见表 1)后,分别称取纳米 ZnO、Cu 的添加量各为 1%(wt,质量分数,下同)、2%、3%和 0%添加到相变材料中,采用数显恒温水浴锅(JH-S1 型,上海佳航仪器仪表有限公司)在 60℃水浴中超声振荡 15min,得到纳米复合相变蓄热材料。向上述制备的三组纳米复合相变蓄热材料中分别逐步添加 8%(wt,质量分数,下同)的膨胀石墨,玻璃棒搅拌均匀后,将上述复合相变材料采用电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9123A 型,上海精宏实验设备有限公司)80℃真空干燥箱 24h,即制得导热增强型纳米/微米复合相变蓄热材料——十八醇/硬脂酸/纳米氧化锌/微米铜/膨胀石墨(OA/SA/纳米 ZnO/Cu/EG)复合材料,根据表 1 的不同配方,分别制得不同配合比的 OA/SA/纳米 ZnO/Cu/EG 复合材料,分别记为样品 1 至样品 9。

表 1 OA/SA/纳米 ZnO/Cu/EG 复合材料的配方

样品 编号	SA 用量/%	OA 用量/%	EG 用量/%	纳米 ZnO 用量/%	纳米 Cu 用量/%
1	36.15	63.85	0	0	0
2	36.15	63.85	8	0	0
3	36.15	63.85	8	1	0
4	36.15	63.85	8	2	0
5	36.15	63.85	8	3	0
6	36.15	63.85	8	0	1
7	36.15	63.85	8	0	2
8	36.15	63.85	8	0	3
9	36.15	63.85	8	1	1

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM,S-4800 型,日本日立公司)对样品的表观形貌进行观察。采用傅里叶红外光谱仪(IS10 型,美国 Nicolet 公司)对样品进行红外分析。采用差示扫描量热仪(DSC,Q2000 型,美国 TA 仪器)对样品的相变温度和潜热进行测试,氮气保护,升降温速率 10℃/min,温度范围 30~70℃。采用导热系数仪(KD2 Pro 型,美国 Decagon 公司)测量样品的导热系数,将相同质量的

样品置于相同规格的量筒内,分别将热电偶的探头插进材料的中心部位,采用高低温交变试验箱(JY-K-80T型,上海巨恰试验设备有限公司),以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率,从 30°C 升温至 70°C ,保持30min;再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率,从 70°C 降温至 30°C ,保持30min,记录数据。采用热重分析仪(TGA, Q500型,补充企业名称)对样品的热稳定性进行测试,氮气保护,温度为 $40\sim 400^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。采用高低温交变试验箱(JY-K-80T型,上海巨恰试验设备有限公司)对样品进行热循环稳定性实验。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

样品9的SEM图见图1。从图可以看出,样品9表面较为平整,说明SA/OA成功填充进EG的孔状和片层结构内,且EG仍保持了原有的蠕虫状结构,部分团聚现象是由于纳米ZnO随相变材料进入了EG的空隙结构内,增大了导热粒子间接触的几率,有利于提高相变材料的导热性能。

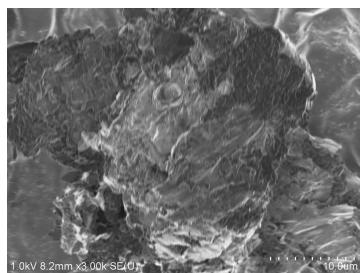


图1 样品9的SEM图

2.2 FT-IR 分析

OA、SA、样品1、样品2和样品9的FT-IR谱图见图2。从图可以看出,SA的谱线中, 927cm^{-1} 处的吸收峰是由羧酸的—OH面内和面外弯曲振动引起, 1467cm^{-1} 处的吸收峰是由甲基和亚甲基的面内和面外弯曲振动引起的, 1706cm^{-1} 处的吸收峰是由羧基中的C=O基团伸缩振动引起的,是脂肪酸类的典型吸收峰, 2861cm^{-1} 和 2924cm^{-1} 分别是由甲基和亚甲基的碳氢键的对称伸缩振动和非对称伸缩振动引起的^[16];OA的谱线中, 726cm^{-1} 处的吸收峰是由醇的亚甲基平面摇摆振动引起的, 1053cm^{-1} 处的吸收峰是由C—O基团伸缩振动引起的,是醇类的典型吸收峰^[17];样品1、样品2和样品9的谱线中羧基中的C=O基团伸缩振动引起的 1706cm^{-1} 处的吸收峰和 1053cm^{-1} 处由C—O基团伸缩振动引起的吸收峰,—OH基的吸收峰在 927cm^{-1} ,亚甲基的吸收峰在 726cm^{-1} 、 1464cm^{-1} 处和 $2861\sim$

2924cm^{-1} 处,说明OA和SA的分子结构没有发生变化,脂肪酸、脂肪醇和纳米/微米复合粒子之间只是简单的物理共混,并未发生化学反应。

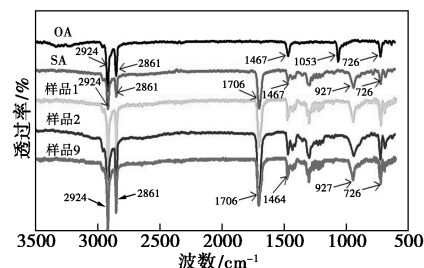


图2 OA、SA、样品1、样品2和样品9的FT-IR谱图

2.3 DSC 分析

在OA与SA在质量配合比为63.85:36.15, OA与SA完全共熔条件下,互相吸引的硬脂酸分子的羧基通过一分子的羟基氧与OA的羟基氢以氢键相连形成二缔合,此时相变温度最低,为 55.12°C ,潜热为 224.4J/g 。

样品9的DSC谱图见图3。由于样品9的高导热填料纳米ZnO和Cu的添加量分别为1%制得的,因此添加高导热填料纳米ZnO和Cu导致样品9(相变温度为 55.38°C ,相变潜热为 195.4J/g)的潜热损失率略有增加,其相变潜热比未添加高导热填料时(样品2,相变温度 54.89°C ,相变潜热 200.2J/g)只降低了2.4%,这是因EG孔隙内粒子的团聚使得相变材料分布不均匀造成的,由于添加高导热填料纳米ZnO和Cu能够改善纳米粒子的团聚问题,使得相变材料分布均匀^[18],因此适当添加高导热填料可以提高复合相变材料的导热性的同时,还应兼顾复合相变材料的蓄热能力。

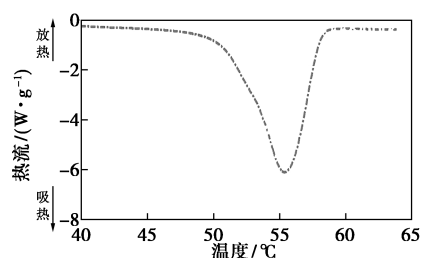


图3 样品9的DSC谱图

2.4 热稳定性分析

OA、SA、样品1、样品2和样品9的TGA谱图见图4。从图可以看出,OA在 201.34°C 开始分解, 258.31°C 条件下完全失重;SA在 223.20°C 开始分解, 277.24°C 条件下完全失重;样品1在 218.46°C 开始分解, 344.74°C 条件下完全失重,这是因为脂肪酸和脂肪醇在高温条件下氧化燃烧生成 CO_2 和水

蒸气,在 200℃以下则非常稳定,而在 350℃时,失重率几乎可达 100%,说明脂肪酸和脂肪醇类不适合高温蓄热,适合中低温蓄热^[19];样品 2 的失重区间是 229.31~385.5℃,失重率为 92.31%,比样品 1 的起始失重温度右移了 11℃,终止失重温度右移了 41℃,说明 EG 的吸附对复合材料起到了保护作用,提高相变材料的热稳定性;样品 9 的失重范围为 213.27~359.05℃,失重率为 91.8%,比样品 1 的终止失重温度右移了 14.31,说明纳米/微米粒子在一定程度上抑制了脂肪酸/脂肪醇的受热分解、挥发。

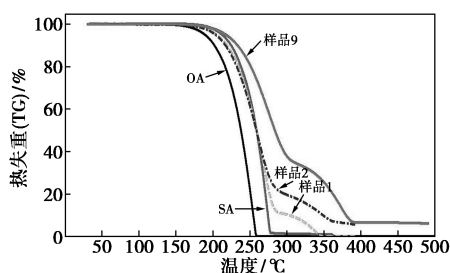


图4 OA、SA、样品1、样品2和样品9的TGA谱图

2.5 冷热循环稳定性分析

相变材料的冷热循环稳定性直接决定材料在循环使用过程的稳定性能。样品 9 冷热循环后的 DSC 谱图见图 5。从图可以看出,经过 300 次冷热循环后,样品 9 的相变温度变化在 0.3%~5.0%之间,说明冷热循环对相变材料的相变温度几乎没有影响,这是因纳米/微米粒子被稳定吸附在 EG 孔隙内,有效避免了纳米粒子的团聚问题,使得复合相变材料的热循环稳定性能良好^[20]。

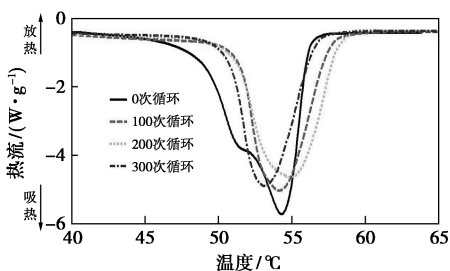


图5 样品9冷热循环后的DSC曲线图

2.6 导热性能分析

相变材料的升温曲线见图 6。从图可以看出,样品 7、样品 8 达到 65℃的时间为 1750s 左右,样品 6 达到 65℃的时间为 1800s,样品 9 达到 65℃的时间为 1500s,样品 9 比样品 6、样品 7、样品 8 达到 65℃所用的时间均有所减少,这是因为在制备样品时,添加了高导热填料纳米 ZnO 和 Cu,随着导热粒子添加量的增加,达到一定温度所需时间逐渐减少。

加入高导热填料的相变材料的导热性能比只添加 EG 复合材料的导热性能进一步提高,这是因为相变材料在 EG 的孔隙内存在微观对流,高导热填料的加入使孔隙内形成有效的导热通路,从而加快了热传导速率,同时纳米/微米粒子在液态相变材料中由于受到布朗力作用存在微运动,这种微运动加强了相变材料基液的微对流,从而提高了相变材料的蓄热速度^[14]。

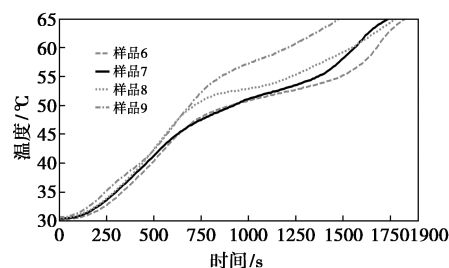


图6 相变材料的升温曲线图

3 结论

以 OA、SA、纳米 ZnO、Cu、EG,按 63.85:36.15:1.00:1.00:8.00 质量配合比混合,成功制得复合相变材料 OA/SA/纳米 ZnO/Cu/EG。制得的复合相变材料表面较为平整,具有孔状和片层结构,有利于提高复合相变材料的导热性能,相变温度 55.38℃,相变潜热为 195.4J/g,失重范围为 213.27~359.05℃,失重率为 91.8%,具有较好的热性能,经过 300 次冷热循环后,相变温度变化在 0.3%~5.0%之间,冷热循环对复合相变材料的相变温度几乎没有影响,达到 65℃的时间为 1500s,添加高导热填料纳米 ZnO 和 Cu 能够改善纳米粒子的团聚问题,使得复合相变材料分布均匀,提高了复合相变材料的导热性和蓄放热速率。

参考文献

- [1] 张仁元.相变材料与相变储能技术[M].北京:科学出版社,2009.
- [2] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.
- [3] 张寅平,孔祥冬,葛新石,等.一种速冷后能保温的新颖容器——传热分析[J].中国科学技术大学学报,1994,24(3):384-389.
- [4] 叶东,栾建凤,朱培元,等.相变保温材料在血液长途运输中的应用[J].中国输血杂志,2008,21(8):581-582.
- [5] 李毅,高海兴,付森.一种基于复合相变材料的保温杯套:中国,CN204743561U[P].2015-11-11.

(下转第 89 页)