

轨道车辆空调储能材料的热物性研究

孙 化¹ 王宏宇² 王苏娜¹ 曾 骁¹

(1.中南大学能源科学与工程学院,长沙 410083;2.中车青岛四方车辆研究所有限公司,青岛 266031)

摘 要 根据轨道车辆空调储能的要求,选择固-固相变石蜡作为储能材料,但石蜡存在导热系数较低、传热性能差的缺点。为了提高石蜡的导热性,缩短相变时间,使之达到轨道车辆对放冷时间的要求,在固-固相变石蜡中分别添加质量分数 3%、5%、10% 的氧化钛纳米粒子和氧化铝纳米粒子制备了组成不同的复合相变材料。采用差示扫描量热仪和稳态导热系数测试仪研究了复合相变材料的相变性能和导热性能。结果表明:组成不同的复合相变材料的相变温度均在 19~21℃ 之间,满足轨道车辆空调储能的要求;添加纳米金属粒子在一定程度上可以提高相变材料的导热系数。

关键词 轨道车辆空调储能,固-固相变石蜡,复合相变材料

Thermal property of energy storage materials for air conditioner in rail vehicle

Sun Hua¹ Wang Hongyu² Wang Suna¹ Zeng Xiao¹

(1.School of Energy Science and Engineering,Central South University,Changsha 410083;

2.CRRC Sifang Institute Co.,Ltd.,Qingdao 266031)

Abstract According to the requirements of energy storage for rail vehicle air-conditioning systems,solid-solid phase change paraffin was selected as energy storage material.However,paraffin had the disadvantages of low thermal conductivity and poor heat transfer performance.In order to improve the thermal conductivity and shorten phase transition time to meet the requirement of cooling time for railway vehicles,titanium oxide nanoparticles and alumina nanoparticles with mass fractions of 3%,5% and 10% were added into paraffin to prepare different composite phase change materials.The phase change properties and thermal conductivity of the materials were studied by differential scanning calorimeter and steady-state thermal conductivity tester.The results shown that phase transition temperatures of the materials were between 19~21℃,which met the requirements of air conditioning and energy storage for rail vehicles.The thermal conductivity of the materials can be improved to some extent by adding metal nanoparticles.

Key words energy storage for rail vehicle air-conditioning system,solid-solid phase change paraffin,composite phase change material

高铁、动车、地铁等轨道交通工具的快速发展,满足了人们日益增长的出行需要,但轨道交通工具全封闭式车厢使乘客对车内乘坐环境的舒适度提出了更高的要求,也制约了人们在乘车时的舒适性,尤其是在空调机组无法正常制冷的情况下,如何使密封式车厢在一定时间内满足乘客对舒适度的最低要求,是摆在我们面前的最大问题。针对这种情况,通过蓄冷技术对密封式车厢进行温度调节,使车厢内的温度在一定时间内维持在人体可以接受的水平,提高人们乘车的舒适性。

相变储能材料的选取是轨道车辆空调储能技术

的关键。而目前的相变储能材料研究一般是针对建筑空调蓄冷的^[1-2],大多不适用于轨道车辆空调储能要求。轨道车辆空调储能对相变储能材料有以下要求:(1)热性能。要求相变蓄冷材料的相变温度和列车空调的送风温度保持一致,相变潜热、导热系数和比热容都要尽量大。(2)化学性能。要求有稳定的化学性能、经过反复相变过程,相变材料的化学性能都能保持不变(无化学分解和相分离),基本无过冷现象,无毒、无污染、不腐蚀、不爆炸。(3)物理性能方面要求材料具有较小的体积膨胀率和较大的密度。(4)经济性能方面要求价格低和容易购买^[3-4]。

基金项目:中车青岛四方车辆研究所有限公司科研发展基金资助项目(SRI2017042)

作者简介:孙化(1993-),女,硕士,研究方向为轨道车辆空调储能技术。

固-固相变石蜡与固-液相变石蜡相比拥有更多的优点,虽然固-固相变石蜡潜热小于固-液相变石蜡,但其固体状态不变,可忽略其体积变化,并且相变完成后没有液态避免了泄漏的发生,容器的制作和封装工艺更容易,因此固-固相变石蜡更符合轨道车辆运行稳定性的要求。石蜡类相变蓄冷材料具有稳定的物理化学性能,价格低且无毒和无腐蚀,可以反复融化、凝固,不会出现过冷现象。但是,热导率低是石蜡作为相变蓄冷材料的主要缺点,为了提高相变材料的导热率,缩短放冷时间,可以在相变材料中添加纳米金属颗粒、石墨、碳纳米管等高导热系数粒子^[5-8]。金属的导热系数高,能够强化相变材料的传热性能^[9-11],金属粉末尤其是纳米级金属粉末,能有效地与石蜡均匀混合,并填充石蜡间的空气间隙,减少石蜡微团间的传热热阻。

本研究以固-固相变石蜡为储能材料,通过添加氧化钛纳米粒子和氧化铝纳米粒子制备出复合相变材料并对其热物性参数进行了测试,筛选出满足轨道车辆空调蓄能要求的储能材料。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

固-固相变石蜡、氧化钛纳米粒子、氧化铝纳米粒子(纯度 99.99%,粒度 50nm)。

高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM 450 型),荷兰 FEI 公司;差示扫描量热仪(DSC, Diamond DSC 型),美国 PerkinElmer Instruments;稳态导热系数测试仪(DRH300 型),湘潭市仪器仪表有限公司。

1.2 复合相变材料的制备

分别称取 3g、5g、10g 的纳米金属粒子加入到 97g、95g、90g 的固-固相变石蜡粉末中,采用搅拌机搅拌 15min,制备出纳米金属粒子质量分数分别为 3%、5%、10%的复合相变材料样品,每个样品重 100g。复合相变材料样品的组成见表 1。

表 1 复合相变材料样品组成

样品编号	组成
1 [#]	纯石蜡
2 [#]	纯石蜡+3%氧化铝纳米粒子
3 [#]	纯石蜡+5%氧化铝纳米粒子
4 [#]	纯石蜡+10%氧化铝纳米粒子
5 [#]	纯石蜡+3%氧化钛纳米粒子
6 [#]	纯石蜡+5%氧化钛纳米粒子
7 [#]	纯石蜡+10%氧化钛纳米粒子

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

为了检测添加剂与材料主体部分混合的均匀性,利用扫描电子显微镜观察复合相变材料样品的微观形貌。图 1 为复合相变材料 3[#] 样品的 SEM 图。由图可知,添加剂与材料主体部分混合均匀,均匀度在 90% 以上,没有出现添加剂集中和沉淀的现象。

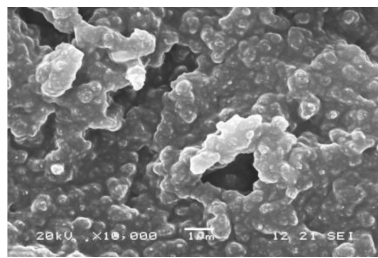


图 1 复合相变材料 3[#] 样品的 SEM 图

2.2 DSC 分析

图 2 为复合相变材料 1[#] 样品的 DSC 曲线图。由图可知,1[#] 样品的相变温度区间为 18.07 ~ 24.87℃,相变温度为 19.51℃,相变潜热为 146.67J/g。

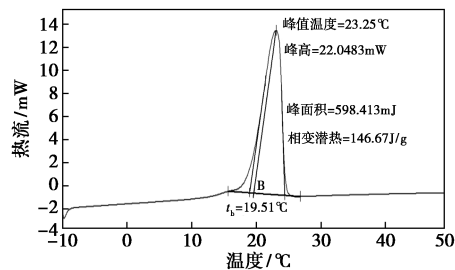


图 2 复合相变材料 1[#] 样品的 DSC 曲线图

从 DSC 曲线图中可以同时得到复合相变材料的相变温度和相变潜热。相变温度的确定方法为:作一条直线与图中吸收峰相切,再经过 DSC 曲线的顶点作一条直线与之前所做的直线平行,该直线与基线的交点 B(见图 2)所对应的温度就是材料的相变温度。DSC 曲线的吸热峰与相变前后基线的切线围成的面积就是材料的相变潜热^[4]。复合相变材料样品的相变温度和相变潜热测试值见表 2。

从表 2 可以看出,在固-固相变石蜡中添加少量纳米金属粒子后,复合相变材料样品的相变温度变化不大,均在 19~21℃ 之间,满足轨道车辆空调蓄冷的要求。氧化铝纳米粒子质量分数分别为 3%、5%、10%时,复合相变材料样品 2[#]—4[#] 的相变潜热比固-固相变石蜡(1[#] 样品)相对减少 7.23%、0.03%、15.90%;在氧化钛纳米粒子质量分数分别

表 2 复合相变材料样品的相变温度、相变潜热测试值

样品编号	相变潜热/(J·g ⁻¹)	相变温度区间/℃	相变温度/℃
1	146.67	18.07~24.87	19.51
2	136.06	17.73~24.80	19.24
3	146.62	19.09~25.15	20.43
4	123.35	17.39~24.09	19.17
5	141.66	17.79~24.11	19.29
6	138.06	17.84~24.11	19.31
7	134.00	17.78~23.88	19.51

为 3%、5%、10% 时,复合相变材料样品(5[#]—7[#])的相变潜热比固-固相变石蜡(1[#]样品)相对减少 3.42%、5.87%、8.64%。组成不同的复合相变材料其相变潜热相差较大,相变潜热随着纳米金属粒子添加量的增加依次减少,这是由于纳米金属粒子的增加使得石蜡粉末的质量分数变小,而纳米金属粒子不发生相变,不释放相变潜热,石蜡粉末的质量分数变小释放的潜热变小,导致复合相变材料的相变潜热降低。所以纳米金属粒子对固-固相变石蜡的相变温度几乎没有影响,但对复合相变材料相变潜热的影响相对比较明显。

2.3 复合相变材料的导热系数研究

采用稳态导热系数测试仪测试复合相变材料的导热系数,根据护热平板法对样品的导热系数进行测量,复合相变材料样品的导热系数测试值见表 3。复合相变材料导热系数与纳米金属粒子质量分数的关系曲线图见图 3。

表 3 复合相变材料样品的导热系数测试值

样品编号	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
导热系数/[W·(m ⁻¹ ·K ⁻¹)]	0.1711	0.2051	0.2078	0.2021
样品编号	5 [#]	6 [#]	7 [#]	
导热系数/[W·(m ⁻¹ ·K ⁻¹)]	0.1997	0.2059	0.2087	

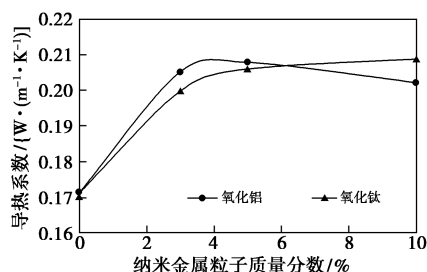


图 3 复合相变材料导热系数与纳米金属粒子质量分数的关系曲线图

结合表 3 和图 3 可知,复合相变材料的导热系数随着纳米金属粒子质量分数的增加而增大,但当纳米金属粒子质量分数超过一定范围时,复合相变材料的导热系数增幅变缓。氧化铝纳米粒子质量分

数分别为 3%、5%、10% 时,复合相变材料 2[#]—4[#]样品的导热系数比固-固相变石蜡(1[#]样品)相对增加 19.87%、21.45%、18.12%;氧化钛纳米粒子质量分数分别为 3%、5%、10% 时,复合相变材料 5[#]—7[#]样品的导热系数比固-固相变石蜡(1[#]样品)相对增加 16.72%、20.34%、21.98%;添加氧化铝纳米粒子和添加氧化钛纳米粒子的复合相变材料样品导热系数增加的程度基本相同。由图 3 可以看出:当纳米金属粒子质量分数为 3% 时,复合相变材料导热系数增加最为明显(增加 20%);纳米金属粒子质量分数超过 3% 时,复合相变材料导热系数增幅变缓;氧化铝纳米粒子质量分数为 10% 的复合相变材料 4[#]样品的导热系数[0.2021W/(m·K)]甚至小于氧化铝纳米粒子质量分数为 5% 的 3[#]样品的导热系数[0.2078W/(m·K)],说明纳米金属粒子并不是添加得越多越好。综合分析结果可知,添加纳米金属粒子,在一定程度上可以提高相变材料的导热系数。

产生上述现象的原因为:石蜡的导热系数远小于纳米金属粒子的导热系数,石蜡的内部结构和热物理参数因纳米金属粒子的添加而发生改变,导热系数得到增加;当纳米金属粒子含量超过某一范围时,会使复合相变材料的稳定性下降,纳米金属粒子在混合材料中的运动受到抑制,容易产生团聚和沉淀的现象,因此复合相变材料热导性能的提高受到限制。一般而言,随着纳米金属粒子质量分数的增加,复合相变材料相变潜热减小,导热系数增加。但是,添加质量分数 5% 的氧化铝纳米粒子后,呈现的特性不完全符合这一规律,因此有待深入研究。后续工作,如探索纳米粒子种类、粒度对相变蓄冷材料热物性的影响;采用既具有强化导热作用,又具有催化相变过程的催化材料,除了从导热方面缩短放冷时间,从催化角度缩短放冷时间也是今后需要深化的工作。

轨道车辆具有空间狭小以及人员密度大的特点,要求相变蓄冷材料储能密度高且能快速放冷,即要求蓄冷材料具备较高的相变潜热和导热系数。7 个样品中,复合相变材料 3[#]样品的相变潜热(146.62J/g)和导热系数(0.2078W/(m·K))最高,其综合热物性参数最佳,满足轨道车辆空调蓄冷的要求。

3 结论

(1)通过研究纳米金属粒子质量分数为 3%、5%、10% 的复合相变材料的热性能,发现随着纳米

(下转第 249 页)