

科学研究

硬脂酸填充碳纳米管相变胶囊材料的热性质研究

陈丹丹 陈志能 吴淑英*

(湘潭大学机械工程学院,湘潭 411105)

摘 要 采用真空浸渗法,成功地将硬脂酸填充到碳纳米管(CNTs)空管内,得到 CNTs/硬脂酸纳米相变胶囊材料。差示扫描量热分析表明,硬脂酸填充 CNTs 后,熔点下降了 2.85℃,硬脂酸在 CNTs 内的体积填充度为 31.9%。采用分子动力学方法深入研究硬脂酸在 CNTs 受限空间内的热性质。结果表明,在 CNTs 的纳米受限空间作用下,硬脂酸分子在 CNTs 内呈有序的环状分布,与 CNTs 的管壁距离保持在 0.37nm。与纯硬脂酸相比,CNTs/硬脂酸的熔点降低,自扩散系数增加,导热系数比空 CNTs 下降 32%~41%,为纯硬脂酸的 117~159 倍。

关键词 硬脂酸,碳纳米管,分子动力学,相变,导热系数

Thermal property of stearic acid confined in CNTs as nano-encapsulated PCMs

Chen Dandan Chen Zhineng Wu Shuying

(School of Mechanical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract With a vacuum infiltration method, stearic acid was successfully infiltrated into the inner space of carbon nanotubes (CNTs), resulting in nano-encapsulated phase change materials (PCMs). DSC results indicated that the melting temperature of stearic acid decreased by 2.85℃ and the filling degree of stearic acid inside the CNTs was 31.9%. To deep understand the interaction between stearic acid and CNTs, molecular dynamics (MD) method was performed. The results showed that the stearic acid molecules exhibited an orderly circular distribution near the inner wall of the CNTs and kept a distance at 0.37nm with the wall of CNTs in the effect of the nanoconfined environment. Compared with pure stearic acid, the melting temperature of PCMs decreased and the diffusion coefficient increased. The thermal conductivity of PCMs was 32%~41% lower than that of empty CNTs and 117~159 times higher than that of the stearic acid matrix.

Key words stearic acid, carbon nanotube, molecular dynamics, phase change, thermal conductivity

随着科技的进步,功能性强、集成度高的精密设备和计算机设备都在向小型轻量化发展,因此设备的温度控制和管理显得极为重要^[1-2]。近年来,结合新型的强化传热技术对电子设备进行有效的热管理受到广泛关注,具有储热能力的相变材料在此方面有巨大的应用潜力。有机相变材料如石蜡、硬脂酸,具有价格便宜、相变潜热高、过冷度低和热性能稳定等优点^[3],但导热系数低,因此应用受到极大限制。将有机相变材料与碳纳米管(CNTs)等具有高导热性能的材料进行复合或者封装,制备具有一定潜热值和高导热值的复合材料或胶囊相变材料^[4-5],可解

决电子设备在低温段的散热问题。

CNTs 为中空结构,导热系数高,被广泛用作导热增强添加剂和储能载体^[6-7],表面张力低于 200mN/m 的液体、聚合物以及石蜡等,均可填充到 CNTs 管内^[8-9]。Sinha 等^[10]将石蜡填充到 CNTs 管后分散到微电子设备的冷却液中,由于石蜡相变潜热的影响,微电子设备的工作温度明显降低。将各种类型的石蜡和石蜡混合物填充到 CNTs 管内,可得到相变温度可调的智能相变材料^[11]。Zhang 等^[12]研究了木糖醇填充到 CNTs 管后材料的传热问题,结果表明材料、CNTs 直径和结构都将影响胶

基金项目:国家自然科学基金(51206071);中国博士后科学基金资助项目(2013M542125);湖南省自然科学基金项目(2019JJ40284)

作者简介:陈丹丹(1991-),女,硕士研究生,主要从事新型储能材料研究工作。

联系人:吴淑英(1981-),女,副教授,硕士生导师,从事复合相变储热材料的制备及性能研究工作。

囊相变材料的传热能力。目前采用实验方法对相变材料与 CNTs 间的结合方式、相互作用以及材料在 CNTs 管内的分布、扩散性质等热性质进行研究仍存在较大难度,而分子动力学(MD)方法可以进行弥补^[13]。李新芳等^[14]采用 MD 方法模拟了石蜡的相变行为。Rao 等^[15]采用 MD 方法研究了正十八烷在胶囊结构内的扩散行为。Babaei 等^[16]用 MD 方法证实了将 CNTs 和石墨烯分散到石蜡中,将使石蜡液态分子的有序度以及石蜡的导热系数得到提高。Feng 等^[8]对月桂酸在 CNTs 内的结晶行为进行研究,发现月桂酸分子在 CNTs 管壁形成了一层液体分子层,液体分子层在 CNTs 中心发生结晶。Nie 等^[17]的研究表明受限作用会严重影响石蜡的分子结构分布和热性能。在 CNTs 管壁的受限作用下,正二十七烷的导热系数得到显著提高^[18]。以上研究表明,将相变材料填充到 CNTs 管将有效地提高材料的传热性能,并可避免相变材料融化时附着在换热器表面影响传热的问题。因此,有必要对 CNTs 管内填充类胶囊材料的热性能进行深入研究。本研究以电子设备热管理相变材料为背景,制备了填充硬脂酸的 CNTs/硬脂酸纳米胶囊相变材料,并对相变材料的相变温度、扩散系数及导热系数等热物性参数进行了 MD 模拟。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

硬脂酸(熔点 55~60℃),天津市大茂化学试剂厂;CNTs(外径 30~60nm,内径 20~50nm,长度 1~10 μ m),中国科学院成都有机化学有限公司;苯(纯度 99.5%),天津市富宇精细化工有限公司;无水乙醇(纯度 99.7%),天津市富宇精细化工有限公司。

差示扫描量热仪(DSC, Q10 型),美国 TA Instrument Inc 公司。

1.2 CNTs/硬脂酸纳米胶囊相变材料的制备

按文献^[17]介绍的方法对 CNTs 进行酸处理,然后称取一定质量 CNTs 放入球形瓶中,于 80℃ 油浴加热。用真空泵抽出球形瓶及 CNTs 内的空气,保持瓶内真空环境 10~20min。将按照质量比 1:4 配制的硬脂酸/苯溶液注入球形瓶,注入瞬间,溶剂大量蒸发回流,而硬脂酸会浸没 CNTs 并逐渐进入管内,维持 20min。经过滤干燥得到 CNTs/硬脂酸纳米胶囊相变材料。

2 MD 计算

在 Materials Studio 软件中将周期性(25, 25)

CNTs 单元用 Super cell 工具扩展,构建成直径为 3.39nm、长度为 6.149nm 的 CNTs 框架,在 CNTs 中放置 32 条硬脂酸分子。

MD 模拟在 LAMMPS 程序包下运行。以 20K 的间隔计算体系从 280K 升温到 360K 的热物性,升温过程在 NPT 系综下进行,物性参数计算在 NVT 系综下进行,边界条件为周期性边界。采用 TraPPE-UA 力场描述硬脂酸分子间的相互作用力,Morse 势和 Lennard-Jones 势分别描述 CNTs、硬脂酸和 CNTs 间的相互作用。根据平衡分子动力学(EMD)和非平衡分子动力学(NEMD)的特点^[19],除 CNTs 空管和 CNTs/硬脂酸的导热系数采用 NEMD 方法外,其余热物性均采用 EMD 方法计算。

3 结果与讨论

3.1 DSC 分析

采用差示扫描量热仪对相变材料进行测试,测试条件:升温速率为 5K/min,温度范围 25~75℃。图 1 为纯硬脂酸和 CNTs/硬脂酸的 DSC 曲线图。由图可知,硬脂酸填充到 CNTs 管内后,其熔点下降了 2.85℃,这是由 CNTs 的纳米尺度空间效应、CNTs 和硬脂酸之间的分子相互作用引起的。同时,相变材料的潜热值由 216.3J/g 下降到 55.94J/g。根据管内材料体积填充度的计算方法^[20],可得 CNTs 管内硬脂酸的分子个数为 32 个、体积填充度为 31.9%,说明实验过程中未实现 CNTs 空管的 100% 填充,CNTs 内的硬脂酸体积含量还有待进一步提高。Bazilevsky 等^[21]指出 Brownian 扩散和分

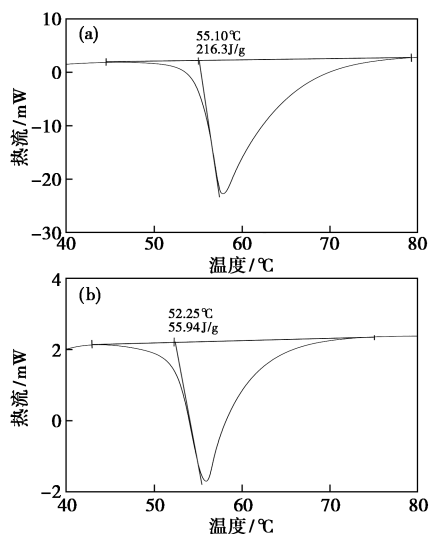


图 1 纯硬脂酸(a)和 CNTs/硬脂酸(b)的 DSC 曲线图

子间的相互作用力这两者间的竞争将影响材料在 CNTs 中的填充度。

3.2 微观结构分析

相变材料的结构对其热物性有重要影响,为揭示相变材料结构与热物性之间的关系以及硬脂酸与 CNTs 之间的相互作用情况,采用 MD 方法对自由态和受限状态的硬脂酸的结构(分别见图 2—3)进行了分析。通过分析可知,在达到平衡状态后,由于分子热运动,自由态和受限状态的硬脂酸在 280K 固态时的结构比 360K 液态时更有序^[15]。在 CNTs 受限空间内,硬脂酸的结构形态有别于自由态,其分子排列的有序度得到显著提高。同时,由于 CNTs 的受限作用和分子间的相互作用力^[22],硬脂酸分子并没有出现在 CNTs 的中心,而是有序地并排在管内壁附近,形成一层圆环。Jiang 等^[23]的研究也证明了由于 CNTs 的诱导作用,Fe 原子融化后可有序地排列在管内。

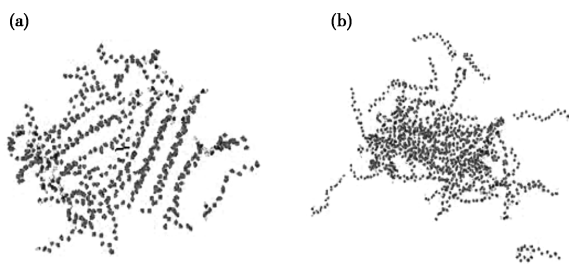


图2 自由态硬脂酸的结构

[(a)280K;(b)360K]

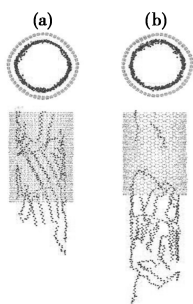


图3 受限状态硬脂酸的结构

[(a)280K;(b)360K]

3.3 径向分布函数

径向分布函数(RDF)通常被用来描述体系内原子的分布情况,也可用来解释 2 种材料之间的相互作用关系^[24]。RDF 曲线表示在体系中所包含的所有原子距离中心粒子时出现的概率大小,计算方法见式(1):

$$g(r) = \frac{1}{\rho 4\pi r^2} \times \frac{\sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^N \Delta N(r \rightarrow r + \delta r)}{NK} \quad (1)$$

式中, $g(r)$ 为径向分布函数,即 RDF; ρ 为总体密度, g/cm^3 ; N 为原子总数,个; K 为步长数,步; r 为距离, nm ; δr 为采样距离间隔, nm ; i, j 均表示粒子。

图4为 CNTs/硬脂酸升温过程中 C 原子相对 CNTs 中心轴的 RDF。由图可以看出,不同温度下的 RDF 曲线都具有 2 个峰,分别代表 CNTs 上的 C 原子和硬脂酸上的 C 原子出现概率最高的位置,其值分别为 0.795nm 和 0.425nm。由 RDF 的定义可知,2 个峰所在位置的差值代表硬脂酸所形成的分子环与 CNTs 内壁的距离,计算得到该值为 0.37nm,表明硬脂酸分子完全被 CNTs 对其作用的范德华力所束缚^[8],从而难以从 CNTs 中逃逸。

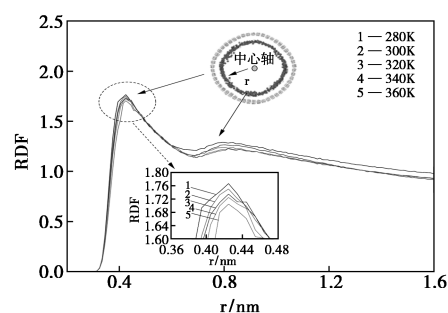


图4 CNTs/硬脂酸升温过程中 C 原子相对 CNTs 中心轴的 RDF

3.4 自扩散系数

扩散系数是表征材料传递、输送能力的一个重要参数,采用实验方法很难准确获得纳米受限空间内材料的扩散系数。在 MD 模拟中,体系内分子的扩散行为可用自扩散系数表示,其值可由爱因斯坦方程[见式(2)]求得^[25]:

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |r_i(t) - r_i(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

式中, D 为自扩散系数, m^2/s ; t 为模拟时间, s ; r_i 表示第 i 个粒子的位置矢量,角括号表示系统平均。

自扩散系数一般由均方位移(MSD)曲线的斜率 k_{MSD} 获得,两者之间关系为: $D = 1/6k_{\text{MSD}}$ 。图5为硬脂酸和 CNTs/硬脂酸升温过程的 MSD 曲线图。由图可以看出,纯硬脂酸和 CNTs/硬脂酸具有较好的稳定性,随着温度的升高,体系的 MSD 均呈增大趋势。

根据自扩散系数和 MSD 的关系,得到 CNTs/硬脂酸和纯硬脂酸自扩散系数随温度变化的关系曲线图(见图6)。一般情况下,自扩散系数为温度的单值函数,随温度的升高而增大。但在材料发生相

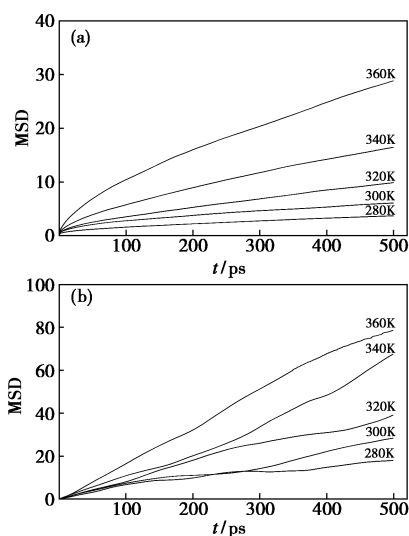


图 5 硬脂酸(a)和 CNTs/硬脂酸(b)升温过程的 MSD 曲线图

变时,自扩散系数变化较大^[25]。由图 6 可以看出,纯硬脂酸分子自扩散系数在自由态和受限态分别在 331.48K、328.28K 附近发生了较大变化,原因可能是材料发生了固液相变,这 2 个温度分别为 CNTs/硬脂酸和纯硬脂酸的熔化温度。CNTs/硬脂酸和纯硬脂酸的熔化温度均高于实验测定值,原因主要是实验过程中不可避免地存在杂质,会促进相变材料提前发生相变,但两者偏差在 1% 以内,说明 MD 方法对当前的体系是适用的。同时,硬脂酸在受限态的自扩散系数要高于自由态,如在温度 340K 时, CNTs/硬脂酸、纯硬脂酸的自扩散系数分别为 $1.08 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $2.61 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。说明在纳米受限空间内分子的运动能力得到增强,这对提高传热速率有利。于海青^[26]的研究表明,受限空间内水分子的自扩散系数远大于自由态。这主要是由 CNTs 的纳米尺寸效应与 CNTs 与硬脂酸分子间的相互作用力引起的。

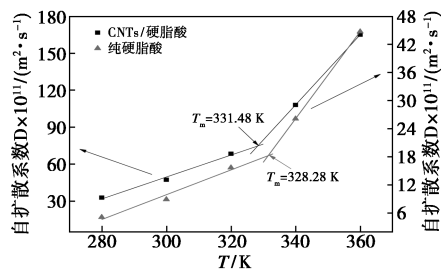


图 6 CNTs/硬脂酸和纯硬脂酸自扩散系数随温度变化的关系曲线图

3.5 导热系数

利用 EMD 方法计算材料的导热系数^[27],计算

方法见式(3):

$$k = \frac{V}{3K_B T^2 \int_0^{+\infty} \langle \vec{j}(0) \vec{j}(t) \rangle dt} \quad (3)$$

式中, k 为材料的导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; V 为体积, m^3 ; K_B 为 Boltzmann 常数, T 为温度, K ; $\vec{j}(t)$ 为热流; $\langle \vec{j}(0) \vec{j}(t) \rangle$ 为热流自相关函数(HCACF)。

基于 Fourier 方程,利用 NEMD 方法计算 CNTs 的轴向导热系数,计算方法见式(4):

$$q_z = -k_z \frac{dT}{dZ} \quad (4)$$

式中, k_z 为轴向导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; q_z 为轴向热流, W/m ; dT/dZ 为温度梯度, K/m 。计算过程中将 CNTs 两端固定,剩下部分平均分成 20 层。两端分别定义为热源和冷源,使其温度分别维持在高于或低于计算温度 10K。

升温过程中空 CNTs、纯硬脂酸和 CNTs/硬脂酸导热系数随温度变化的关系曲线图见图 7。由图可以看出,空 CNTs 的导热系数随温度升高而略有降低^[28]。由于固液相变导致体系的有序结构遭到破坏,纯硬脂酸的导热系数在升温后下降,研究结果与文献报道一致^[29]。受 CNTs 受限作用以及管内填充度低的影响, CNTs/硬脂酸的导热系数随温度变化波动不大,导热系数比空 CNTs 减少了 32%~41%,为纯硬脂酸导热系数的 117~159 倍,说明用硬脂酸填充 CNTs 管可显著提高导热能力。Thomas 等^[30]报道用水分子填充 CNTs 后,复合材料的导热系数比空 CNTs 下降了 20%~35%,但却是纯水导热系数的 300 倍,复合材料导热系数的降低主要由低频的声子散射引起。

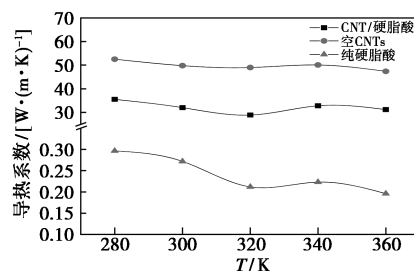


图 7 空 CNTs、纯硬脂酸和 CNTs/硬脂酸导热系数随温度变化的关系曲线图

3.6 声子态密度分析

为更好地理解 CNTs 内填充相变材料的导热机理,对空 CNTs、纯硬脂酸和 CNTs/硬脂酸的声子态密度(VDOS)进行分析^[31]。纯硬脂酸、空 CNTs 和 CNTs/硬脂酸的 VDOS 图见图 8。由图可知,纯硬脂酸的 VDOS 峰主要集中在 0~50THz

和 $110 \sim 115 \text{ THz}$, 与空 CNTs 的 VDOS 峰 $0 \sim 70 \text{ THz}$ 具有很好的重叠度, 同时由于硬脂酸分子的振动峰值从高频区向低频区移动, 使得 CNTs/硬脂酸导热系数高于纯硬脂酸而低于空 CNTs。

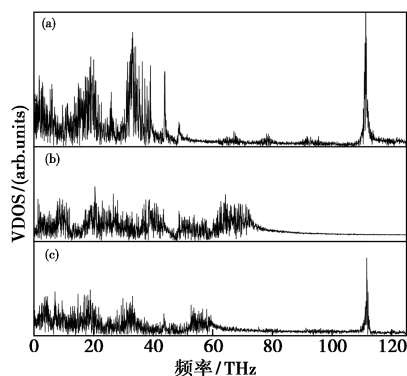


图8 纯硬脂酸、空 CNTs 和 CNTs/硬脂酸的 VDOS 图
[(a)纯硬脂酸;(b)空 CNTs;(c)CNTs/硬脂酸]

4 结论

采用真空浸渗法, 在 CNTs 管内填充硬脂酸制备了 CNTs/硬脂酸纳米胶囊相变材料, 硬脂酸在 CNTs 管内的体积填充度为 31.9% , 其熔点比自由态低, 与 MD 研究结果一致。在 CNTs 的纳米受限空间效应和 CNTs 与硬脂酸分子间作用力的共同作用下, 硬脂酸分子在管内形成一层距离 CNTs 管壁为 0.37 nm 的圆环, 管内自扩散系数大于自由态。与空 CNTs 相比, CNTs/硬脂酸的导热系数为纯硬脂酸的 $117 \sim 159$ 倍, 比空 CNTs 的导热系数下降 $32\% \sim 41\%$ 。研究结果对深入理解受限空间内相变材料的相变行为和拓展该材料在微电子设备冷却中的应用具有重要意义。

参考文献

- [1] Ali H M, Saieed A, Pao W, et al. Copper foam/PCMs based heat sinks: an experimental study for electronic cooling systems[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 127: 381-393.
- [2] 郭磊. 电子器件散热及冷却的发展现状研究[J]. 低温与超导, 2014, 42(2): 62-66.
- [3] 谢标. 复合相变材料储能及热控的理论和实验研究[D]. 北京: 中国科学技术大学, 2016.
- [4] 吴淑英, 童旋, 龚曙光, 等. 纳米石墨烯片/石蜡复合相变蓄热材料的热性质研究[J]. 化工新型材料, 2014, 42(7): 105-107.
- [5] Zou D Q, Liu X S, Zheng P J, et al. Thermal performance enhancement of composite phase change[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 120: 33-41.
- [6] Nudrat S, Archana Y, Hasan S S. A review study of advances

- in the science and technology of carbon nanotubes[J]. Research & Reviews: Journal of Physics, 2016, 5(3): 1-6.
- [7] 王奉超, 朱银波, 吴恒安. 纳米通道受限液体的结构和输运[J]. 中国科学: 物理学力学天文学, 2018, 48(9): 094609.
- [8] Feng Y H, Wei R Z, Huang Z, et al. Thermal properties of lauric acid filled in carbon nanotubes as shape-stabilized phase change materials[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20(11): 7772-7780.
- [9] Chakraborty S, Kumar H, Dasgupta C, et al. Confined water: structure, dynamics, and thermodynamics [J]. Accounts of Chemical Research, 2017, 50(9): 2139-2146.
- [10] Sinha R S, Sriram H, Yarin A L. Flow of suspensions of carbon nanotubes carrying phase change materials through microchannels and heat transfer enhancement [J]. Lab on a Chip, 2014, 14(3): 494-508.
- [11] Sinha R S, Sahu R P, Yarin A L. Nano-encapsulated smart tunable phase change materials[J]. Soft Matter, 2011, 7(19): 8823-8827.
- [12] Zhang H C, David C C M R, Smeulders M J, et al. Nanoscale heat transfer in carbon nanotubes-sugar alcohol composite as heat storage materials[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120: 21915-21924.
- [13] 饶中浩, 汪双凤, 张艳来, 等. 相变材料热物理性质的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2013, 62(5): 56601.
- [14] 李新芳, 吴淑英. 正二十六烷烃体系相变过程的分子动力学模拟研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(5): 158-160.
- [15] Rao Z H, Wang S F, Peng F F. Molecular dynamics simulations of nano-encapsulated and nanoparticle-enhanced thermal energy storage phase change materials[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 66: 575-584.
- [16] Babaei H, Keblinski P, Khodadadi J M. Thermal conductivity enhancement of paraffins by increasing the alignment of molecules through adding CNTs/graphene[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2013, 58(1/2): 209-216.
- [17] Nie C D, Tong X, Wu S Y, et al. Paraffin confined in carbon nanotubes as nano-encapsulated phase change materials: experimental and molecular dynamics studies [J]. RSC Advances, 2015, 5: 92812-92817.
- [18] Tong X, Wu S Y, Peng D Q, et al. Distribution and thermophysical properties of n-heptacosane molecules confined in carbon nanotube[J]. Phase Transitions, 2016, 89(3): 598-607.
- [19] 徐上. 高分子聚合物材料的导热性能及其微观构型优化的分子模拟研究[M]. 南京: 东南大学, 2018.
- [20] Borman V D, Belogorlov A A, Grekhov A M, et al. Multiplicity of metastable nonergodic states of a dispersed nonwetting liquid in a disordered nanoporous medium[J]. The European Physical Journal B, 2014, 87(10): 1-18.
- [21] Bazilevsky A V, Sun K, Yarin A L, et al. Selective intercalation of polymers in carbon nanotubes[J]. Langmuir, 2007, 23(14): 7451-7455.

(下转第 124 页)