

文章编号:0253 – 4339(2017) 05 – 0041 – 05
doi:10. 3969/j. issn. 0253 – 4339. 2017. 05. 041

癸酸/辛酸-纳米复合相变材料的热物性实验研究

陈裕丰 章学来 丁锦宏 陈文朴 任迎蕾

(上海海事大学蓄冷技术研究所 上海 201306)

摘 要 针对脂肪酸有机物癸酸/辛酸(质量比 30:70)复合相变材料存在导热系数低的缺点,本文分别按不同比例添加 10~30 nm 的纳米铜粉、纳米氧化铝和纳米氧化铁制备出癸酸/辛酸纳米复合相变材料。结果表明:添加了质量分数为 0.1%~0.4% 的纳米材料后,复合相变材料具有良好的热稳定性,未出现沉淀现象;导热系数与原基液相比有大幅度提高,依次提高 5.1%~6.5%、4.0%~12.4%、6.7%~17.5%,相变温度点波动范围小($\pm 0.39\text{ }^{\circ}\text{C}$),相变潜热变化不大,提高幅度为 2.2%~5.5%,因此选择加入适当适量的纳米材料可改善原相变材料的热物性。

关键词 复合相变材料;热物性;纳米材料

中图分类号:TB34;TK02 **文献标识码**:A

Experimental Research on Thermophysical Properties of Capric/Caprylic Acid Nanocomposite Phase Change Material

Chen Yufeng Zhang Xuelai Ding Jinhong Chen Wenpu Ren Yinglei

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

Abstract To increase the thermal conductivity of organic fatty phase change materials (PCMs), different mass fractions of nanoparticles with high thermal conductivity, including 10-30 nm copper powder, alumina, and iron oxide, were individually added to composite PCMs of capric/caprylic acid (with a 30:70 mass ratio). The experimental results show that the composite PCMs exhibit good thermal stability and zero precipitation after the addition of nanoparticles at a mass fraction of 0.1%-0.4%. Compared with the original material, the thermal conductivity is greatly improved by 5.1%-6.5%, 4.0%-12.4%, 6.7%-17.5%, for the copper powder, alumina, and iron oxide, respectively. The fluctuation range of the phase change temperature is small ($\pm 0.39\text{ }^{\circ}\text{C}$). The phase change latent heat varies little and the increase range is 2.2%-5.5%. Therefore, the selection of appropriate amounts of nanomaterials can improve the thermal properties of the original PCMs, which may have wide potential application.

Keywords composite phase change materials; thermal properties; nanomaterials

相变储能技术是提高能源利用效率和保护环境的重要技术。相变储能材料通过相变吸收和释放能量,达到能量供需平衡的目的,可以解决能量供需在时间和空间上的不匹配问题,因此广泛应用于太阳能储能系统、建筑节能、工业余热回收、空调系统及冷藏运输中^[1-5]。

有机相变材料具有不易出现过冷和相分离现象、腐蚀性小、性能较稳定、成本低等优点,但是其导热系数小、密度低、单位体积的储能能力低^[6-7]。

目前,国内外对有机相变蓄能材料的研究有很大进展^[8-10],胡孝才等^[11]研究了十二醇/辛酸二元体系,发现当质量比为 40.6:59.4 时,在 2℃ 恒温水浴

蓄冷中,凝固温度为 7℃,具有约 2.5℃ 的过冷度,经 DSC 测试其相变潜热为 178.6 J/g。章学来等^[12]研制了一种质量比为 21:79 的月桂酸/正辛酸复合相变材料,相变温度为 7℃,相变潜热为 130.8 kJ/kg。章学来等^[13]研制了月桂酸/癸酸/十四醇/十二烷复合相变储能材料(质量比为 27.1:28.5:29.6:14.8),实验研究表明体系复合相变储能材料相变温度为 5.13℃,相变潜热为 154 J/g,在循环 600 次,体系不分层,具有较好的稳定性。但还存在对多元有机复合蓄冷材料的选择方法不够系统、备选材料种类涉及尚不全面、缺乏一定的理论指导、材料比例不精确等问题。

本课题组陈文朴等^[14]实验研制了癸酸/辛酸低

温复合相变材料,研究发现质量比为 30:70 复合相变材料的相变温度为 1.5℃,相变潜热为 120.6 J/g,多次实验循环后有较强的稳定性,在蓄冷系统尤其是冷藏运输系统中有着很大的应用潜力,但导热系数为 0.274 W/(m·K)。针对有机材料导热系数低这一共性,国内外专家发现添加纳米材料可以有效增加导热性能^[15-18]。为了提高癸酸/辛酸复合相变材料(质量比 30:70)的导热系数,本文综合国内外专家文献以及该体系物性参数,添加 0.1%~0.8% 的纳米材料制备纳米复合相变材料,并对研究热物性。

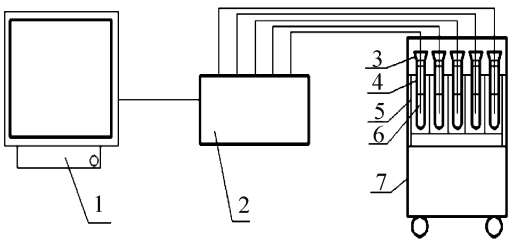
1 材料的配制与装置

1.1 实验材料

配制质量比为 30:70 的癸酸/辛酸低共熔混合物为基材,添加的纳米材料包括:10~30 nm 的纳米铜粉、纳米氧化铝、纳米氧化铁。用电子天平配制多组质量比为 30:70 的癸酸/辛酸低共熔混合物于 100 mL 烧杯中,分别称取一定质量比例的纳米材料(纳米铜粉、纳米氧化铝、纳米氧化铁),依次加入已配制好的癸酸/辛酸低共熔混合物中,经超声波震荡后制得纳米复合相变材料,同时为了防止分层,添加质量分数 1% 司班 60 作为分散剂。

1.2 实验装置

相变材料步冷曲线测试装置如图 1 所示。该装置主要由低温恒温槽、Pt 热电阻、数据采集仪和电脑组成。材料温度用 Pt 热电阻(精度为 ±0.01℃)测量,并由测温模块采集,送至电脑由组态王数据采集软件进行记录,记录时间间隔为 10 s,实验材料由电子分析天平(精度为 0.1 mg)称量。



1 计算机;2 数据采集模块;3 试管塞;4 试管;
5 试管架;6 热电阻;7 低温恒温槽。

图 1 相变材料的相变温度测试装置

Fig. 1 Testing apparatus of PCMs phase-transition temperature

2 材料的性能测试

2.1 纳米铜粉添加剂

将配制好的 8 组纳米铜复合相变材料静置 24 h

后,发现 0.1%、0.2%、0.3%、0.4% 质量分数的纳米铜复合材料均没有出现沉淀,0.5% 和 0.6% 质量分数的纳米铜复合材料出现少量沉淀,0.7% 和 0.8% 质量分数的溶液出现较多沉淀,因此选取 0.1%、0.2%、0.3%、0.4% 质量分数的纳米铜复合材料进行进一步性能研究。

2.1.1 步冷曲线测试

将上述 4 组纳米铜复合相变材料放入低温恒温槽中,设置恒温槽温度为 -15℃,用安捷伦记录数据,当材料温度降低至 -15℃ 时,停止记录数据并导出,材料的温度随时间变化的步冷曲线如图 2 所示。

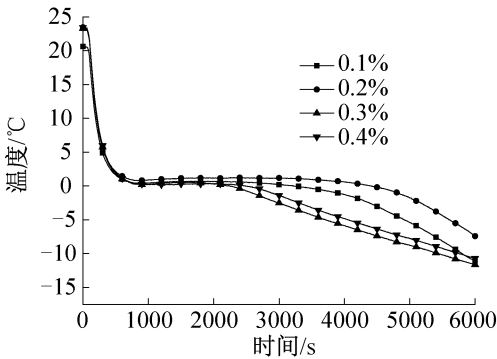


图 2 不同质量分数的纳米铜复合材料步冷曲线

Fig. 2 Step cooling curve of nano copper composite materials with different mass fraction

由图 2 可知,上述 4 组材料的相变温度均没有出现明显的变化,但是相变过程时间发生了明显变化。其中质量分数为 0.2% 的纳米铜复合材料的相变过程时间最长,共持续 4 000 s;0.1% 质量分数的材料的相变过程共持续了 3 000 s;0.3% 和 0.4% 质量分数的材料的相变过程时间相对较短,持续了 2 000 s。相变材料的平台时间随纳米铜质量分数的增加呈现出先增加后降低再增加的趋势,其中质量分数为 0.2% 的纳米铜复合材料的相变时间最长。

2.1.2 DSC 及导热系数测试

采用德国 Netzsch 公司生产的 200F3 型差示扫描量热仪(DSC)对上述 4 组材料进行相变温度和相变潜热测试,采用瑞典 Hot Disk 热常数分析仪进行导热系数测试,测试结果如表 1 所示。

由表 1 可知,纳米铜复合材料的相变潜热随纳米铜质量分数的增加先增加后减少,相变温度随纳米铜质量分数的增加逐渐降低。与原基液相比,0.1%、0.2%、0.3% 质量分数的纳米铜复合材料的相变潜热提高了 3.6%、2.5%、2.2%,相变温度下降;0.4% 质量分数的材料的相变潜热与基液相比基本没有发生变化,相变温度下降了 0.30℃。综上所述:纳米铜复

合相变材料的相变潜热均高于基液,原因可能是由于加入的分散剂自身显热或潜热增加了材料整体的相变潜热,但随着纳米铜质量分数的增加,相变潜热的增加幅度逐渐减少。添加纳米铜及分散剂后材料的相变温度均低于基液的相变温度,并且呈现依次降低的趋势,这说明纳米铜的加入降低了原基液分子的低共熔温度。

表 1 纳米铜复合相变材料 DSC 及 Hot Disk 测试

Tab.1 DSC and Disk Hot test of nano copper composite phase change materials

纳米铜质量 分数/%	相变潜热/ (J/g)	相变温 度/℃	导热系数/ (W/(m·K))
0	120.6	1.500	0.274
0.1	124.9	1.492	0.288
0.2	123.6	1.355	0.290
0.3	123.3	1.222	0.291
0.4	120.8	1.196	0.292

4 组材料的导热系数相比原基材均得到了不同程度的提高,并且随着纳米铜质量分数的增加而增大,添加纳米铜之后的复合材料导热系数增幅在 5.1%~6.5% 之间,而且溶解性良好,没有明显的沉淀现象。

2.2 纳米氧化铝添加剂

将配制好的 8 组纳米氧化铝复合相变材料静置 24 h 后,发现 8 组复合相变材料均没有出现沉淀,因此选取上述 8 组质量分数为 0.1%~0.8% 的纳米氧化铝复合材料进行进一步性能研究。

2.2.1 步冷曲线测试

图 3 所示为 8 组添加不同质量分数的纳米氧化铝和分散剂的步冷曲线。由图 3 可知,纳米氧化铝复合材料的步冷曲线趋势发生了不同程度的变化,其中 0.1%、0.3%、0.7% 三组材料的相变过程最接近,在 500 s 处开始发生相变过程,相变温度为 1.5℃,其相变过程较好,相变时间持续了 1 900 s;质量分数为 0.2% 和 0.4% 的材料的相变温度为 1.5℃,没有发生变化,但是其相变过程时间明显缩短了许多,相变时间持续了 1 100 s;质量分数为 0.5% 和 0.8% 的材料的相变过程时间最长,共持续了 2 750 s,相变温度仍然维持在 1.5℃;0.6% 质量分数的蓄冷材料的相变温度有所下降仅有 0.44℃,相变过程时间也最短,只有 750 s。

2.2.2 DSC 及导热系数测试

由于 8 组复合材料具有良好的分散性,且实验有

限,因此本实验只选取了具有代表性的 0.1%、0.4%、0.8% 这三组材料进行 DSC 测试,而导热系数则进行全部测试,测试结果如表 2 所示。

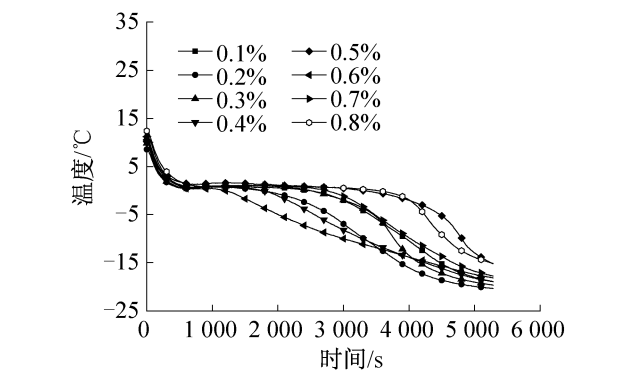


图 3 不同质量分数的纳米氧化铝复合材料步冷曲线
Fig.3 Step cooling curve of nano alumina composites with different mass fraction

表 2 纳米氧化铝复合相变材料 DSC 及 Hot Disk 测试

Tab.2 DSC and Disk Hot test of nano alumina composite phase change materials

纳米氧化铝 质量分数/%	相变潜热/ (J/g)	相变温 度/℃	导热系数/ (W/(m·K))
0	120.6	1.500	0.274
0.1	125.8	1.554	0.285
0.2	—	—	0.296
0.3	—	—	0.303
0.4	122.4	1.621	0.309
0.5	—	—	0.316
0.6	—	—	0.316
0.7	—	—	0.317
0.8	118.5	1.526	0.320

由表 2 可知,3 组复合相变材料的相变潜热呈现依次降低的规律,而且质量分数为 0.1%、0.4% 的纳米氧化铝复合材料的相变潜热高于原基液,而当纳米氧化铝的质量分数为 0.8%,结果与纳米铜实验结果相似,可认为同样的原因,受到司班 60 的影响。3 组纳米氧化铝复合材料的相变潜热和相变温度呈现先增大后减小的规律,但是变化非常小,基本可以忽略不计。

添加了纳米氧化铝后,材料的导热系数均高于原基液的导热系数,并且随着纳米氧化铝质量分数的增加,纳米氧化铝复合相变材料的导热系数不断增加,但是在纳米氧化铝质量分数大于 0.5% 以后,导热系数的增速开始减缓,故纳米氧化铝最佳量控制质量分

数约为 0.4%, 复合相变材料的导热系数增幅值 12.4%。

2.3 纳米氧化铁添加剂

将配制好的 8 组纳米氧化铁复合相变材料静置 24 h 后,发现只有 0.1%、0.2%、0.3% 质量分数的纳米氧化铁复合材料没有出现沉淀,0.5%~0.8% 质量分数的溶液都出现了明显的沉淀现象,因此选取 0.1%、0.2%、0.3% 质量分数的纳米氧化铁复合材料进行进一步性能研究。

2.3.1 步冷曲线测试

图 4 所示为 3 组添加不同质量分数的纳米氧化铁的步冷曲线图。由图 4 可知,3 组纳米氧化铁复合材料的相变温度和相变过程时间变化均很小,相变温度均为 1.5℃。从相变温度和相变过程时间两个方面而言,这 3 组材料均保持了良好的稳定性。

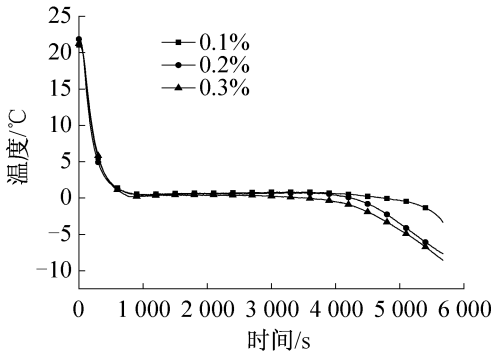


图 4 不同质量分数的纳米氧化铁复合材料步冷曲线
Fig.4 Step cooling curve of nano scale iron oxide composite materials with different mass fraction

2.3.2 DSC 测试及导热系数测试

上述 3 组材料的 DSC 及 Hot Disk 测试结果如表 3 所示。

表 3 纳米氧化铁复合相变材料 DSC 及 Hot Disk 测试
Tab.3 DSC and Disk Hot test of nano scale iron oxide composite phase change materials

纳米氧化铁 质量分数/%	相变潜热/ (J/g)	相变温 度/℃	导热系数/ (W/(m·K))
0	120.6	1.500	0.274
0.1	121.5	1.890	0.292
0.2	118.4	1.586	0.300
0.3	127.2	1.464	0.322

由表 3 可知,3 组纳米氧化铁复合材料的相变潜热和相变温度均发生了小幅度的变化,其中质量分数为 0.1% 和 0.2% 的溶液相变潜热与原基液相比变化

很小,质量分数为 0.3% 的溶液相变潜热较基液增加了 5.5%;0.1% 质量分数溶液的相变温度与原基液相比增加了 0.39℃,0.2% 和 0.3% 质量分数的溶液的相变温度与原基液相比变化很小,可以忽略不计。

3 组不同质量分数的纳米氧化铁复合材料的导热系数相比于原基液均得到了提高,分别提高了 6.7%、9.2%、17.5%,原因在于材料中纳米氧化铁的分散性良好。

3 结论

本文针对复合有机相变材料导热系数低作为研究对象,添加不同种类及不同质量分数的纳米材料(纳米铜、纳米氧化铝和纳米氧化铁),并在分散剂司班 60 的辅助作用下,测试了各组纳米复合相变材料的综合热性能变化。结果表明:添加上述 3 纳米材料和分散剂后,0.1%~0.4% 氧化铜及氧化铁的质量分数具有较好的稳定性,未分层沉淀;导热系数较原有机溶液相比均有不同程度的提高,且随着纳米材料质量分数的增加而增大。但质量分数高于 0.5% 出现沉淀现象,效果不稳定,虽然导热系数随着纳米材料质量分数的添加,导热系数有所增大,但效果不明显。综上所述:加入少量适当的纳米材料与分散剂上改善了相变材料的热物性,因此具有一定的应用价值。

本文受上海市科委(16040501600)和上海海事大学创新基金(YXR2016094)项目资助。(The project was supported by the Project of Shanghai Science and Technology Committee (No. 16040501600) and Innovation Fund of Shanghai Maritime University (No. YXR2016094).)

参考文献

[1] 章学来,丁锦宏,罗孝学,等. 纳米二氧化钛-赤藻糖醇储能体系实验研究[J]. 制冷学报, 2016, 37(1):70-76. (ZHANG Xuelai, DING Jinhong, LUO Xiaoxue, et al. Experimental research on nanotitanium-erythritol energy storage system[J]. Journal of Refrigeration, 2016, 37(1):70-76.)

[2] PARAMESHWARAN R, KALAISELVAM S, HARIKRISHNAN S, et al. Sustainable thermal energy storage technologies for buildings: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(5):2394-2433.

[3] 陈杨华,李钰,郭文帅,等. 石蜡基碳纳米管复合相变蓄冷材料的热性能研究[J]. 制冷学报, 2014, 35(5):110-113. (CHEN Yanghua, LI Yu, GUO Wenshuai, et al. Thermophysical properties of cool storage of paraffin-based composite phase change materials filled with carbonnanotubes [J]. Journal of Refrigeration, 2014, 35(5): 110-

- 113.)
- [4] 何钦波, 童明伟, 刘玉东. 低温相变蓄冷纳米流体成核过冷度的实验研究[J]. 制冷学报, 2007, 28(4): 33-36. (HE Qinbo, TONG Mingwei, LIU Yudong. Experimental study on super-cooling degree of nonolluids for cryogenic cool storage[J]. Journal of Refrigeration, 2007, 28(4): 33-36.)
- [5] ZHOU D, ZHAO C Y, TIAN Y. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications[J]. Applied Energy, 2012, 92(4): 593-605.
- [6] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009. (ZHANG Renyuan. Phase change material and phase change energy storage technology[M]. Beijing: Science Press, 2009.)
- [7] 唐娟. 新型低温相变蓄冷材料的热物性及应用研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007. (TANG Juan. Study on thermophysical properties and application of new low temperature phase change cold storage materials [D]. Chongqing: Chongqing University, 2007.)
- [8] 方贵银, 徐锡斌, 李辉. 空调蓄冷材料热性能实验研究[J]. 制冷学报, 2004, 25(2): 25-29. (FANG Guiyin, XU Xibin, LI Hui. Investigation on thermal properties of a cool storage material for air conditioning[J]. Journal of Refrigeration, 2004, 25(2): 25-29.)
- [9] ROXAS-DIMAANO M N, WATANABE T. The capric and lauric acid mixture with chemical additives as latent heat storage materials for cooling application [J]. Energy, 2002, 27(9): 869-888.
- [10] TUNÇBILEK K, SARI A, TARHAN S, et al. Lauric and palmitic acids eutectic mixture as latent heat storage material for low temperature heating applications [J]. Energy, 2005, 30(5): 677-692.
- [11] 胡孝才, 吴会军, 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): 60-63. (HU Xiaocai, WU Huijun, ZHOU Xiaoqing. Crystallizing characteristic of binary mixtures of dodecanol/caprylic acid for phase change cool storage[J]. Journal of Guangzhou University (Natural Science Edition), 2011, 10(2): 60-63.)
- [12] 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): 10-13. (ZHANG Xuelai, YANG Yang. Preparation acid and cycling performance of lauric acid-caprylic as cool storage phase change material[J]. Chemical Engineering, 2013, 41(11): 10-13.)
- [13] 章学来, 徐蔚雯, 刘田田, 等. 月桂酸-癸酸/十四醇-十二烷复合相变储能材料的制备与性能研究[J]. 制冷学报, 2016, 37(1): 60-64. (ZHANG Xuelai, XU Weiwen, LIU Tiantian, et al. Preparation and properties lauric acid-decanoic /tetradecyl alcohol-dodecane composite as PCMs for thermal energy storage [J]. Journal of Refrigeration, 2016, 37(1): 60-64.)
- [14] 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. (CHEN Wenpu, ZHANG Xuelai, DING Jinhong, et al. preparation and cycling performance of capric acid-caprylic acid as cold storage phase change material[J]. Journal of Refrigeration, 2016, 37(3): 12-16.)
- [15] 武卫东, 唐恒博, 苗朋柯, 等. 空调用纳米有机复合相变蓄冷材料制备与热物性[J]. 化工学报, 2015, 66(3): 1208-1214. (WU Weidong, TANG Hengbo, MIAO Pengke, et al. Preparation and thermal properties of nano-organic composite phase change materials for cool storage in air-conditioning[J]. CIESC Journal, 2015, 66(3): 1208-1214.)
- [16] 杨硕, 汪南, 吴淑英, 等. 纳米铝粉/石蜡复合相变储能材料的性能研究[J]. 材料导报, 2009, 23(12): 20-22. (YANG Shuo, WANG Nan, WU Shuying, et al. Study on performance of nano-aluminum/paraffin wax composite phase change materials [J]. Materials Review, 2009, 23(12): 20-22.)
- [17] HWANG Y J, AHN Y C, SHIN H S, et al. Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of nanofluids[J]. Current Applied Physics, 2006, 6(6): 1068-1071.
- [18] PATEL H E, DAS S K, SUNDARARAJAN T, et al. Thermal conductivities of naked and monolayer protected metal nanoparticle based nanofluids; Manifestation of anomalous enhancement and chemical effects [J]. Applied Physics Letters, 2003, 83(14): 2931-2933.

通信作者简介

章学来,男,教授,上海海事大学蓄冷技术研究所,13127992577, E-mail: Xlzhang@shmtu.edu.cn。研究方向:蓄冷蓄热技术、工程传热。

About the corresponding author

Zhang Xuelai, male, professor, Institute of Cold Storage Technology, Shanghai Maritime University, + 86 13127992577, E-mail: Xlzhang@shmtu.edu.cn. Research fields: thermal storage technology, heat transfer for engineering.