

碳纳米管含量对纳米复合材料相变特性的影响*

李新芳¹, 付文亭¹, 吴淑英², 朱冬生³

(1 中山火炬职业技术学院包装印刷系, 中山 528436; 2 湘潭大学机械工程学院, 湘潭 411105;

3 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

摘要 以多壁碳纳米管(CNTs)为填料,采用两步法制备了不同质量分数(0.1%~1.0%)的CNTs/石蜡复合相变材料,并对其相变特性进行了实验研究。研究表明,复合材料的相变温度几乎保持不变,但其相变潜热随碳纳米管含量的增加呈降低趋势,熔化时间和凝固时间随碳纳米管含量的增加逐渐缩短,在CNTs质量分数为1.0%时,复合相变潜热值下降了6.3%。熔化时间和凝固时间分别缩短了31.0%和25.5%。复合材料的固、液态导热系数随碳纳米管含量的增加而大幅度提高,在25℃,CNTs质量分数为0.5%时的复合相变材料的导热系数提高了13.2%,体现了良好的强化导热效果。此外,碳纳米管含量较小时,复合相变材料的粘度基本不受碳纳米管加入的影响。碳纳米管质量分数为0.5%和1.0%的复合相变材料的粘度比纯石蜡的粘度提高了1.0%和1.5%,说明碳纳米管含量是影响复合相变材料粘度的一个主要因素,进而影响复合材料的相变特性。

关键词 石蜡 碳纳米管 相变特性 导热系数 粘度

中图分类号:TK02

文献标识码:A

Effect of CNTs Content on Phase Change Characteristics of Nano-composite

LI Xinfang¹, FU Wenting¹, WU Shuying², ZHU Dongsheng³

(1 Department of Packaging & Printing, Zhongshan Torch Polytechnic, Zhongshan 528436; 2 School of Mechanical

Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105; 3 Guangzhou Institute of Energy Conversion,

Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640)

Abstract Using multi-walled carbon nanotubes (CNTs) as the enhanced thermal conductivity fillers, CNTs/paraffin composite phase change materials (PCMs) with various mass fractions (0.1%–1.0%) were prepared by a two-step method and the phase change characteristics were experimentally investigated. It was shown that the phase change temperatures of nano-composite were almost constant, and their latent heats shifted to lower values compared to those of pure paraffin, and their melting and solidification times almost decreased with increasing loading of the CNTs. For nanocomposite with 1.0wt%, the phase change latent was lowered by approximately 6.3% as compared to that of pure paraffin, and the phase change times with melting and solidification processes were shortened by 31.0% and 25.5% as compared to that of pure paraffin. The thermal conductivity of liquid and solid composite PCMs was shown to increase significantly with raising mass fraction. For composite PCMs with 0.5wt% at 25℃, the relative thermal conductivity enhancement was nearly 13.2%, which showed a favourable enhanced thermal conductivity results. The viscosity of composite PCMs was almost not affected by the addition of CNTs in the smaller content. When the content of CNTs increased from 0.5wt% to 1.0wt%, the viscosity of composite PCMs was increased from 1% to 1.5% as compared to that of pure paraffin. Obviously the CNTs content were greatly effected the viscosity of composite PCMs.

Key words paraffin, carbon nanotubes, phase change characteristics, thermal conductivity, viscosity

0 引言

能源已成为21世纪最重要的话题之一,随着化石能源的快速消耗和由此产生的环境污染问题的急剧增加,迫切需提高能源利用率并寻找可再生的清洁能源代替石化能源,

以实现社会经济的可持续发展。相变储能材料可解决能源供求在时间和空间上不匹配的问题,是提高能源利用率的有效途径^[1-3]。

有机相变材料具有潜热高、化学稳定性好、无过冷和相分离、价格低等优点,但其在导热性能方面的缺陷急需改善,

* 广东省科技计划项目(2016A010104002);广东省高等学校优秀青年教师培养计划项目(Yq2013197);国家自然科学基金(51206071)

李新芳:女,1979年生,博士,副教授,主要从事纳米相变材料的表面改性和强化传热研究及应用 E-mail:xtulxf@163.com

也是推广相变储能技术广泛应用所需要解决的关键问题^[4-6]。随着纳米材料和纳米技术的发展,研究人员开始添加微纳米级填料进行相变材料导热性能强化的尝试,如添加各种金属和金属氧化物纳米颗粒^[7-12]。由于碳纳米管(CNTs)具有较小的密度和较高的导热系数,成为制备强化传热材料的良好填料而引起了人们的注意^[13-18]。本研究以多壁碳纳米管(CNTs)为强化导热填料,分析讨论碳纳米管含量对复合材料的相变潜热、熔化和凝固时间、导热性能、粘度等相变特性的影响。

1 实验

1.1 原料与仪器

原料:选用的碳纳米管为多壁碳纳米管,由中国科学院成都有机化学有限公司提供,纯度大于95%(质量分数),直径为10~100 nm,长度为10~30 μm 。切片石蜡,熔点为56~58 $^{\circ}\text{C}$,由上海华申康复器材厂提供。

仪器:KQ2200DE 超声波清洗器,FA2004N 电子天平,HH-4 数显恒温水浴锅,Hotdisk 热物性分析测试仪,差示扫描量热仪,NDJ 旋转粘度计,Agilent 34970A 数据采集仪。

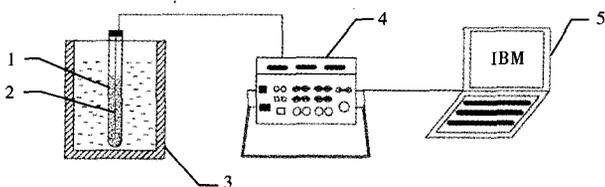
1.2 CNTs/石蜡复合相变材料的制备

采用两步法,称取一定质量的CNTs和固体石蜡,固体石蜡在70 $^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴中熔化,在磁力搅拌作用下将CNTs缓慢加入到熔化的石蜡中,磁力搅拌30 min;将所得悬浮液再进行2 h的超声振荡(工作频率为80 kHz,超声温度为70 $^{\circ}\text{C}$),然后浇入直径尺寸为25 mm的钢铁模具中,在室温下自然冷却4 h,完全凝固后完成制样。按上述方法制备了质量分数分别为0.0%、0.1%、0.2%、0.5%、0.8%和1.0%的6个试样。

1.3 测试与表征

采用Hotdisk热物性分析测试仪对CNTs/石蜡复合相变材料的导热系数进行测量,C7577云母探头,直径为2.001 mm,输出功率为0.02 W,测试时间为10 s,每个样品测试5次,每次测量间隔为30 min,取平均值。采用差示扫描量热仪(DSC,美国Ta Znatrument Inc公司)对CNTs/石蜡复合相变材料的相变温度和相变潜热进行测量,测试时的升、降温速率为5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度设定范围为25~75 $^{\circ}\text{C}$ 。采用NDJ旋转粘度计对CNTs/石蜡复合相变材料的粘度进行测量,其测试误差为0.5%。

图1所示为CNTs/石蜡复合材料相变蓄、放热的实验装置



1-试管,2-热电偶,3-恒温槽,4-Agilent 34970A数据采集仪,5-计算机

图1 CNTs/石蜡复合材料相变蓄、放热的实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus with melting and solidification processes

置图,主要由温度控制系统和数据采集系统组成。温度控制系统为HH-4数显恒温水浴锅,加热功率800 W,加热范围为室温到100 $^{\circ}\text{C}$,温度波动度为 ± 0.5 $^{\circ}\text{C}$ 。数据采集系统由T型热电偶和Agilent 34970A数据采集仪组成。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米管含量对复合相变材料相变特性的影响

选用粒径为10 nm的碳纳米管,测试了复合相变材料的相变温度和相变潜热随碳纳米管含量的变化关系,结果见表1。从表1可知,添加了碳纳米管后,复合相变材料的相变温度变化不大,对于0.1%~1.0%不同CNTs质量分数的复合材料而言,相变温度的差别仅在0.3 $^{\circ}\text{C}$ 左右,可以认为几乎不受碳纳米管含量的影响。但CNTs对材料的相变潜热值影响较明显,随着碳纳米管含量的增加,复合相变材料的相变潜热值逐渐减小,在质量分数为1%时,相变潜热值下降了6.3%。一方面,由于碳纳米管在整个相变过程中作为传热强化相,只起到导热增强的作用,对相变潜热并没有贡献,因此随其质量分数的提高,复合相变材料的总相变潜热必然会有所下降;另一方面,碳纳米管与石蜡复合后,有一部分液态或固态的材料包覆在碳纳米管表面,该膜层内液体和固体分子排列发生变化,其自由能状态也因此改变,表面自由能在体系能量中占很大比重,进而体系的热性质发生变化^[19]。

表1 复合相变材料的相变温度和相变潜热
Table 1 Phase change temperature and enthalpy of CNTs/paraffin composite

质量分数 %	熔化起点温度 $^{\circ}\text{C}$	熔化峰值温度 $^{\circ}\text{C}$	总相变焓 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
0.0	51.5	58.9	198.1
0.1	51.6	58.4	190.7
0.5	51.2	58.1	188.1
1.0	51.1	58.0	185.7

选用粒径为10 nm的碳纳米管,测试了不同含量的纳米复合相变材料温度随时间的变化关系,其结果见图2和图3。从图2可以看出,随碳纳米管含量的增加,相变材料熔化时间逐渐缩短。从30 $^{\circ}\text{C}$ 加热到68 $^{\circ}\text{C}$,0.1%、0.5%和1.0%(质量分数)的纳米复合相变材料相比纯石蜡,所用时间分别缩短了14.3%、23.8%和31.0%。这说明,在石蜡中加入碳纳米管后,随着碳纳米管含量的增加,其高导热系数、大比表面积、强扩散性能的特性逐渐体现出来,大大促进了石蜡熔化过程中的质量、能量和动量运输,因而有效加速了石蜡的熔化。从图2还可以看出,从30 $^{\circ}\text{C}$ 加热到52 $^{\circ}\text{C}$ 时,纳米复合相变材料的温度提高率大于纯石蜡,尤其是含0.5%和1.0%(质量分数)CNTs的纳米复合相变材料比纯石蜡提高较多,这说明此过程主要以导热传热为主。从52 $^{\circ}\text{C}$ 加热到相变温度59 $^{\circ}\text{C}$ 时,纳米复合相变材料的温度提高率和纯石蜡差不多,且温度升高非常缓慢,这说明此潜热储热过程主要以导热和自然对流传热为主。

同样从图3可以看出,随碳纳米管含量的增加,相变材料凝固时间明显缩短。从68 $^{\circ}\text{C}$ 冷却到30 $^{\circ}\text{C}$,含0.1%、

0.5%和1.0%质量分数CNTs的纳米复合相变材料相比纯石蜡,所用时间分别缩短了8.5%、19.2%和25.5%。一方面是由于碳纳米管的高导热系数和强扩散性能促进了石蜡凝固过程中的能量运输,从而有效加速了石蜡的凝固。另一方面,晶体的生长取决于传热,结晶时要放出大量的凝固热,该热量若不能及时带走,结晶就会受到阻碍。由于加入碳纳米管后形成的纳米复合相变材料具有比纯石蜡更大的导热系数,因此晶体的生长速度加快,凝固速率提高。

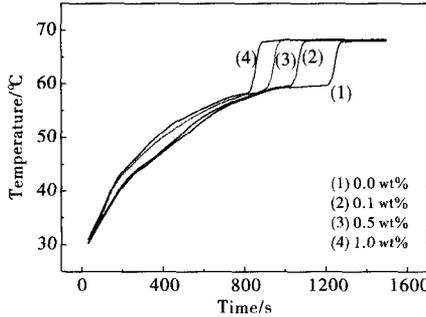


图2 复合相变材料蓄热过程温度随时间的变化
Fig. 2 Relation between temperature and time of melting processes for CNTs/paraffin composite

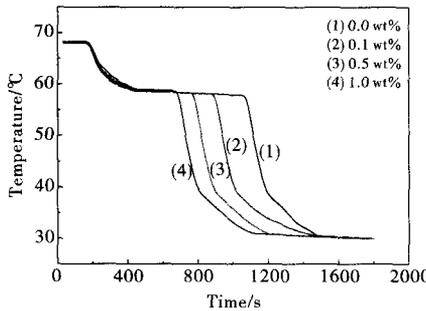


图3 复合相变材料放热过程温度随时间的变化
Fig. 3 Relation between temperature and time of solidification processes for CNTs/paraffin composite

2.2 碳纳米管含量对复合相变材料导热系数的影响

选用粒径为10 nm的碳纳米管,测试了复合相变材料的导热系数随碳纳米管含量的变化关系,以25℃纯石蜡的导热系数为基准,计算了复合相变材料的导热系数提高率,结果见图4。添加了碳纳米管后,复合相变材料的导热系数比纯石蜡大幅度提高。尤其是含量较低的情况下(0.1%~0.2%),复合相变材料的导热系数提高较快,随着碳纳米管含量的增加,复合相变材料的导热系数提高较慢。如25℃时,含质量分数0.1% CNTs的复合相变材料的导热系数提高了7.8%,含质量分数0.5% CNTs的复合相变材料的导热系数提高了13.2%,含质量分数1.0% CNTs的复合相变材料的导热系数提高了20%。这可能是由于制备复合相变材料时纳米颗粒团聚造成的。因此,从复合相变材料的分散稳定性和经济性考虑,碳纳米管的添加量应该有一个适宜的范围,添加量较低时,经济性相对较好。从图4还可以看出,复合相变材料导热系数的提高率几乎不受温度的影响,即对应于不同温度的曲线几乎是平行的。

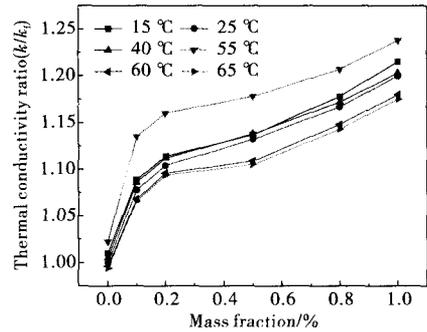


图4 复合材料导热系数随碳纳米管含量的变化
Fig. 4 Thermal conductivity of CNTs/paraffin composite as function of CNTs mass fraction

2.3 碳纳米管含量对复合相变材料粘度的影响

选用粒径为10 nm的碳纳米管,测试了复合相变材料的粘度随碳纳米管含量的变化关系,图5为复合相变材料粘度随碳纳米管含量变化的情况($T=58℃$ 和 $65℃$)。从实验结果可以看出,复合相变材料的粘度比纯石蜡大,这说明在石蜡中加入碳纳米管使得流体的粘度增加。同时还可以看出,碳纳米管含量是影响粘度的一个主要因素,粘度会随着碳纳米管含量的增加而增加。温度为58℃时,当碳纳米管含量较低时(0.1%),复合相变材料的粘度增大了0.2%,说明极低含量下,复合相变材料的粘度基本不受碳纳米管加入的影响。碳纳米管质量分数为0.5%和1.0%的复合相变材料的粘度比纯石蜡的粘度提高了1.0%和1.5%。其原因是复合相变材料流动时,为了克服内摩擦阻力需要消耗一定的能量,复合相变材料内存在的颗粒越多,消耗的能量越多,所以碳纳米管含量越大,复合相变材料的粘度也就越高,这表明碳纳米管含量是影响复合相变材料粘度的一个主要因素。

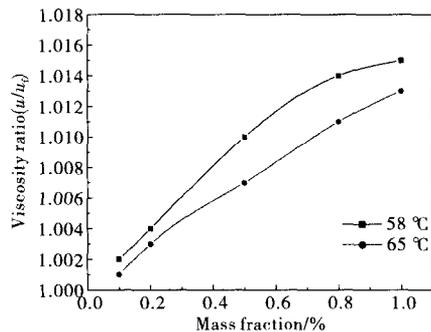


图5 复合材料粘度随碳纳米管含量的变化
Fig. 5 Viscosity of CNTs/paraffin composite as function of CNTs mass fraction

3 结论

(1)复合相变材料的相变温度几乎不受碳纳米管含量的影响,但对材料的相变潜热值影响较明显,随着碳纳米管含量的增加,复合相变材料的相变潜热值逐渐减小,复合相变材料熔化时间和凝固时间逐渐缩短,在CNTs质量分数为1%时,相变潜热值下降了6.3%。熔化时间和凝固时间分别缩短31.0%和25.5%。整个过程中主要以导热和对流传热

为主。

(2)复合相变材料的固、液态导热系数随碳纳米管含量的增加而大幅度增加。尤其是含量较低的情况下(0.1%~0.2%(质量分数)),复合相变材料的导热系数提高较高,随着碳纳米管含量的增加,复合相变材料的导热系数提高较低。25℃时CNTs质量分数为0.1%的复合相变材料的导热系数提高了7.8%,CNTs质量分数为0.5%的复合相变材料的导热系数提高了13.2%,CNTs质量分数为1.0%的复合相变材料的导热系数提高了20%。因此,从复合相变材料的分散稳定性和经济性考虑,碳纳米管的添加量应该有一个适宜的范围,添加量较低时,经济性相对较好。

(3)碳纳米管含量较小时,复合相变材料的粘度基本不受碳纳米管加入的影响。碳纳米管质量分数为0.5%和1.0%的复合相变材料的粘度比纯石蜡的粘度提高了1.0%和1.5%。这说明碳纳米管含量是影响复合相变材料粘度的一个主要因素,进而影响复合材料的相变特性。

参考文献

- Pielichowska K, Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage[J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 65: 67
- Fernandes D, Pitié F, Cáceres G, et al. Thermal energy storage: "How previous findings determine current research priorities"[J]. *Energy*, 2012, 39(1): 246
- 张贺磊, 方贤德, 赵颖杰. 相变储热材料及技术的研究进展[J]. *材料导报: 综述篇*, 2014, 28(7): 26
- Kaygusuz K, Sari A. High density polyethylene/paraffin composites as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. *Energy Sources Part A*, 2007, 29: 261
- Alkan C. Enthalpy of melting and solidification of sulfonated paraffins as phase change materials for thermal energy storage[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 451(1-2): 126
- Warzoha R J, Fleischer A S. Improved heat recovery from paraffin-based phase change materials due to the presence of percolating graphene networks[J]. *Int J Heat Mass Transfer*, 2014, 79: 314
- Wu S Y, Zhu D S, Zhang X R, et al. Preparation and melting/freezing characteristics of Cu/paraffin nanofluid as phase-change material (PCM)[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24: 1894
- Zeng J L, Cao Z, Yang D W, et al. Thermal conductivity enhancement of Ag nanowires on an organic phase change material[J]. *J Therm Anal Calorim*, 2010, 101(1): 385
- 张鸿声, 汪南, 朱冬生, 等. 纳米铜粉/石蜡复合相变储能材料的性能研究[J]. *材料导报*, 2011, 25(专辑 17): 173
- Ho C J, Gao J Y. Preparation and thermophysical properties of nanoparticle-in-paraffin emulsion as phase change material[J]. *Int Commun Heat Mass*, 2009, 36(5): 467
- Hong Y, Ding S J, Wu W, et al. Enhancing heat capacity of colloidal suspension using nanoscale encapsulated phase-change materials for heat transfer[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2(6): 1685
- 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: 研究篇*, 2009, 23(12): 20
- Zhang N, Yuan Y P, et al. Effect of carbon nanotubes on the thermal behavior of palmitic-stearic acid eutectic mixtures as phase change materials for energy storage[J]. *Solar Energy*, 2014, 110: 64
- Li M, Chen M R, Wu Z S. Enhancement in thermal property and mechanical property of phase change microcapsule with modified carbon nanotube[J]. *Appl Energy*, 2014, 127(15): 166
- Li M, Chen M R, Wu Z S, et al. Carbon nanotube grafted with polyalcohol and its influence on the thermal conductivity of phase change material[J]. *Energy Conversion Manag*, 2014, 83: 325
- Teng T P, Cheng C M, Cheng C P. Performance assessment of heat storage by phase change materials containing MWCNTs and graphite[J]. *Appl Thermal Eng*, 2013, 50(1): 637
- Cui Y, Liu C H, Yu X. The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials[J]. *Solar Energy Mater Solar Cell*, 2011, 95(4): 1208
- 王晓, 丁晴, 姚晓莉, 等. 石蜡基碳纳米管复合相变材料的热物性研究[J]. *热科学与技术*, 2013, 12(2): 124
- Cai Y, Wei Q, Huang F, et al. Preparation and properties studies of halogen-free flame retardant form-stable phase change materials based on paraffin/high density polyethylene composites[J]. *Appl Energy*, 2008, 85(8): 765
- hydrothermal synthesis of hollow vesicle-like MoS₂ microspheres[J]. *Mater Lett*, 2012, 66: 236
- Bezverkhyy I, Afanasiev P, Lacroix M. Aqueous preparation of highly dispersed molybdenum sulfide[J]. *Inorg Chem*, 2000, 39: 5416
- Bezverkhyy I, Afanasiev P, Geantet C, et al. Highly active (Co)-MoS₂/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts prepared in aqueous solution[J]. *J Catal*, 2001, 204: 495
- Bezverkhyy I, Afanasiev P, Lacroix M. Aqueous preparation of highly dispersed molybdenum sulfide[J]. *J Catal*, 2005, 230: 133
- Hongwei Liao, Yanfei Wang, Shuyuan Zhang, et al. A solution low-temperature route to MoS₂ fiber[J]. *Chem Mater*, 2001, 13: 6
- Giuseppe Bellussi, Giacomo Rispoli, Alberto Landoni, et al. Hydroconversion of heavy residues in slurry reactors: Developments and perspectives[J]. *J Catal*, 2013, 308: 189

(上接第 54 页)

- Claudia Altavilla, Maria Sarno, Paolo Ciambelli. A novel wet chemistry approach for the synthesis of hybrid 2D free-floating single or multilayer nanosheets of MS₂@oleylamine (M=Mo, W)[J]. *Chem Mater*, 2011, 23: 3879
- Afanasiev P, Xia G F, Berhault G, et al. Surfactant-assisted synthesis of highly dispersed molybdenum sulfide[J]. *Chem Mater*, 1999, 11: 3216
- Xiwen Wang, Zhian Zhang, Yaqiong Chen, et al. Morphology-controlled synthesis of MoS₂ nanostructures with different lithium storage properties[J]. *J Alloys Compd*, 2014, 600: 84
- Khadzhiev S N, Kadiev Kh M, Kadieva M Kh. Formation and properties of nanosized particles of heavy feedstock conversion catalysts dispersed in a hydrocarbon medium[J]. *Catal Ind*, 2014, 6: 312
- Ning Li, Yongming Chai, Yanpeng Li, et al. Ionic liquid assisted