

赤藻糖醇基相变材料过冷特性的研究

刘杰梅, 宋亚伟, 王 宁, 杨 宾*

(河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401)

摘要:对紫外光照射及不同纳米粒子(C、Cu、ZnO)对赤藻糖醇基相变材料的结晶过冷度、结晶进程以及过冷度不稳定性的影响进行了研究。结果表明,紫外光在改善赤藻糖醇过冷稳定性的同时可缓解结晶过冷度,过冷度最大可降低84.00%;当颗粒质量分数分别为0.05%、0.1%、0.2%以及0.3%时,添加石墨的纳米流体的结晶过冷度相对于同质量分数下添加铜(氧化锌)的纳米流体的结晶过冷度分别降低27.34%、27.16%、22.52%及12.90%(24.39%、19.91%、5.49%及1.22%)。C、Cu以及ZnO质量分数分别为0.1%、0.3%及0.2%时可以得到优质的纳米流体。

关键词:紫外光;纳米粒子;结晶过冷度;结晶

中图分类号:TK02

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)05-0148-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.033

Supercooling characteristics of erythritol-based phase change materials

LIU Jie-mei, SONG Ya-wei, WANG Ning, YANG Bin*

(School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract:The effects of ultraviolet irradiation and nanoparticles(C, Cu and ZnO) on the crystallization of erythritol-based phase change materials are studied. Results show that ultraviolet light can improve the supercooling stability of erythritol, and reduce the supercooling degree of crystallization by up to 84.00%. When the mass fractions of particles are 0.05%, 0.1%, 0.2% and 0.3%, respectively, the crystallization supercooling degrees of the nanofluids added with graphite particles decrease by 27.34%, 27.16%, 22.52% and 12.90%, respectively, compared with the decreases of 24.39%, 19.91%, 5.49% and 1.22% for those added with Cu (ZnO) particles; High quality nanofluids can be obtained when the addition amounts of C, Cu and ZnO are 0.1%, 0.3% and 0.2%, respectively.

Key words:ultraviolet light; nano particle; supercooling degree of crystallization; crystallization

赤藻糖醇($C_4H_{10}O_4$, ET)是一种代表性的中低温醇类物质,熔点为118.8℃,具有较高的潜热。因其储能密度大、无毒、无腐蚀且价格低廉,可用于中低温储热。然而ET具有较大的过冷度。Yuan等^[1]报道了纯ET的过冷度高达75℃,严重抑制了其储热和释热性能的发挥,在凝固阶段需要更低的冷源温度,同时由于潜热储存系统的控制温度发生变化导致能耗增加并伴随系统性能的降低^[2]。此外,赤藻糖醇的过冷度不稳定,严重影响储能设备的稳定性^[3]。

目前对过冷特性的研究大都集中于寻找缓解过冷度的方法,如添加纳米颗粒^[4-6],对于相变材料结晶过程的探究较少,因此,笔者研究了紫外光照射对赤藻糖醇过冷特性的影响。通过添加不同类别及质量分数的纳米颗粒,探究颗粒质量分数及类别对纳

米流体结晶过冷度的影响程度及过冷度不稳定性的改善情况。

1 实验

1.1 材料及设备

实验所用C、Cu和ZnO纳米颗粒购自北京德科岛金科技有限公司,其基本参数如表1所示。利用SEM分析了其微观结构,如图1所示。结果表明,Cu颗粒微观形状为球形,C和ZnO颗粒微观形状为片状。他们中的大多数在混合到基本流体之前都强

表1 纳米颗粒参数

材料名称	纯度/%	颜色	粒径/nm	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)
C	99.90	黑	35	180
Cu	99.90	紫褐	50	18
ZnO	99.90	白	30	95

收稿日期:2019-07-27;修回日期:2020-03-10

基金项目:河北省自然科学基金(E2019202089);大型公共建筑空调系统智慧运营管理关键技术研究(2018-K1-009);天津市重点研发计划(18YFHBZC00030)

作者简介:刘杰梅(1994-),女,硕士研究生,研究方向为可再生能源利用与建筑节能技术,13920962527@163.com;杨宾(1980-),男,博士,副教授,研究方向为建筑节能与可再生能源,通讯联系人, Yangbin0720@hebut.edu.cn。

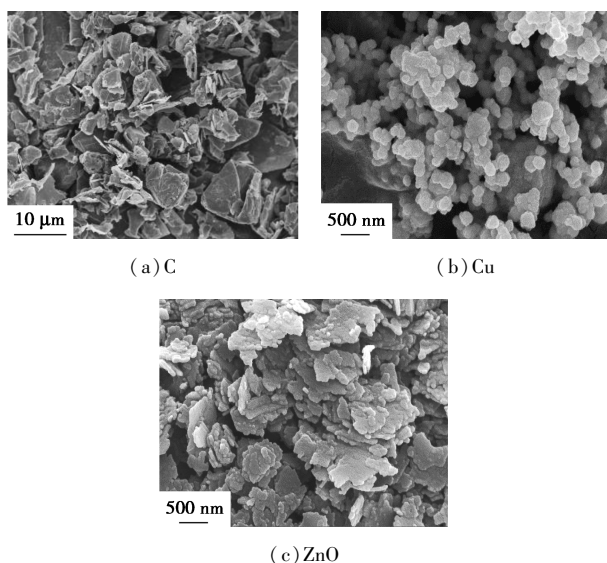


图1 纳米粒子扫描电镜图

烈地凝聚在一起。赤藻糖醇购自山东滨州三元生物有限公司,其相变温度为 118.8°C 。

实验所用设备包含自制搅拌器(搅拌速度为 600 r/min);SR20 恒温水浴(稳定性为 $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$);BSM220.4 电子天平(精度 0.0001 g ,最大量程 220 g);DC-0506-II 超级恒温槽(温度范围 $(-5 \pm 0.05) \sim (160 \pm 0.05)^{\circ}\text{C}$);34972A 数据采集仪(Agilent 34972A 型,采集时间 1 次/s ,数字精度 $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$);T 型热电偶(精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$);紫外线 UV 固化灯(365 nm);Phenom Pro 台式扫描电镜(分辨率优于 8 nm)。

1.2 纳米材料的制备

用电子天平称取一定量的赤藻糖醇倒入试管中,置于 150°C 的超级恒温槽中进行加热处理,待其完全融化并保持融化状态 20 min 后,加入相应质量分数的纳米颗粒,用自制搅拌器搅拌 10 min ,得到均匀混合的纳米流体。

1.3 步冷实验

步冷实验平台如图2所示。将制备好的相变材料放入预先设定好温度的恒温水浴中。步冷实验

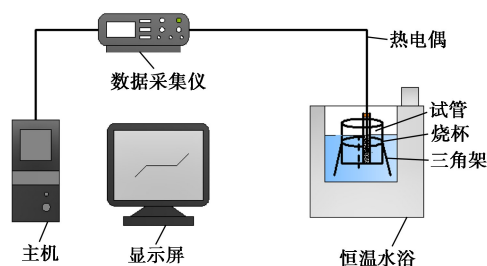


图2 步冷实验平台

中,通过放置在样品中央位置的热电偶获取温度数据,经数据采集装置收集数据并上传至计算机,绘制整个冷却阶段样品的温度-时间关系曲线。本实验的温度误差主要来源于热电偶与数据采集仪,因此,温度误差限于 0.1°C ^[7]。

2 结果与分析

2.1 赤藻糖醇过冷度测试

由于赤藻糖醇线性聚合物结构和官能团-羟基使其分子结构和分子间作用力情况复杂,在相态转变过程中可能会造成过冷现象的发生^[8]。要了解这些特性,有必要进行多次冷却测试。

冷却过程中赤藻糖醇的结晶过冷度如图3所示,其在50次冷却过程中结晶过冷度的稳定性如表2所示。从图3(其中 $SD\Delta T$ 指凝固温度 T_f 与成核温度 T_n 的差值)中可以看到,在50次的结晶过冷度测试过程中,赤藻糖醇的结晶过冷度范围为 $19.4 \sim 56.3^{\circ}\text{C}$,同时从表2的稳定性报告可知,50次测试数据的标准差为 8.4096 ,这意味着赤藻糖醇在实际应用中具有较低的热稳定性。为方便分析各因素对结晶过冷度的影响及改善情况,选取均值附近的一组冷却过程数据作为分析对象。赤藻糖醇步冷曲线如图4所示,其结晶过冷度达 34.5°C 。赤藻糖醇的

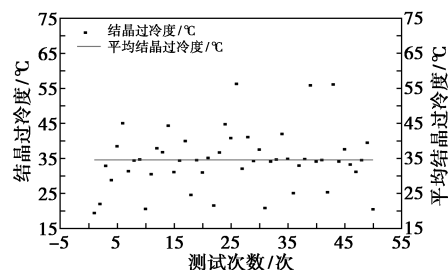


图3 冷却过程中赤藻糖醇的结晶过冷度

表2 赤藻糖醇在50次冷却过程中结晶过冷度的稳定性

数据	均值	标准差	最小值	最大值
结晶过冷度/ $^{\circ}\text{C}$	34.57	8.4096	19.4	56.3

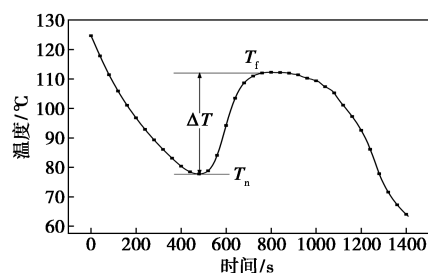


图4 赤藻糖醇步冷曲线

DSC 测试结果如图 5 所示,其中熔点为 118.8℃,融化潜热为 374.3 J/g,放热能力仅有 51.86%,不利于能源的高效利用。经 Hot Disk 2500S 导热系数仪测得赤藻糖醇导热系数为 0.763 5 W/(m·k)。

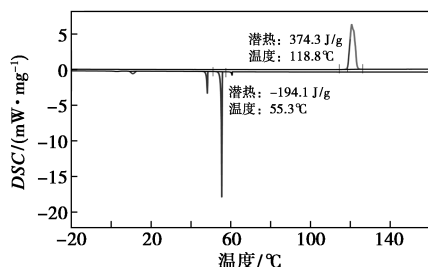
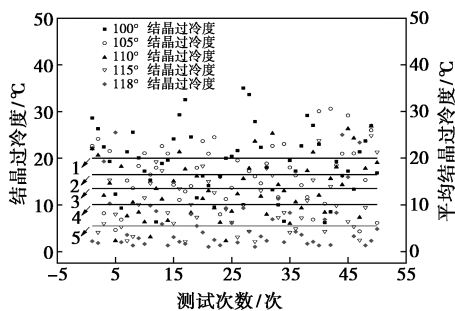


图 5 赤藻糖醇 DSC 测试图

2.2 紫外照射对赤藻糖醇过冷度的影响

冷却过程中,当温度降至一定值(118、115、110、105、100℃)时,开启紫外线 UV 固化灯,对样品进行紫外照射直至样品完成凝固。冷却过程中不同开始照射温度下赤藻糖醇的结晶过冷度如图 6 所示,不同开始照射温度下赤藻糖醇在 50 次冷却过程中结晶过冷度的稳定性如表 3 所示。从图 6 和表 3 可知,50 次测试数据的标准差分布在 6~7.13 之间,均低于 8.409 6,这意味着紫外照射可以有效改善赤藻糖醇的结晶过冷度稳定性,同时发现,测试结果的



1—100℃的平均结晶过冷度;2—105℃的平均结晶过冷度;
3—110℃的平均结晶过冷度;4—115℃的平均结晶过冷度;
5—118℃的平均结晶过冷度

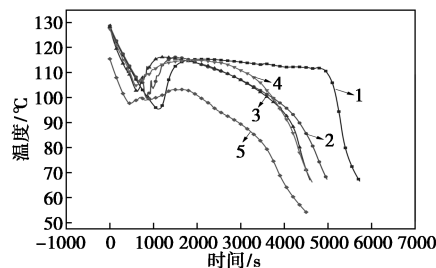
图 6 冷却过程中不同开始照射温度下赤藻糖醇的结晶过冷度

表 3 赤藻糖醇在 50 次冷却过程中结晶过冷度的稳定性

开始照射温度/℃	均值/℃	标准差
100	19.5537	7.1323
105	16.7978	6.5051
110	13.6772	6.3112
115	10.5488	6.1139
118	5.9621	6.1738

均值均低于 34.57℃,表明引入紫外线可以减缓过冷却。

紫外照射下赤藻糖醇的步冷曲线及结晶过冷度比率变化情况分别如图 7、图 8 所示。由图 7、图 8 中可以看出,开始照射温度分别为 100、105、110、115℃ 和 118℃ 时,赤藻糖醇的结晶过冷度相对于未进行紫外照射的赤藻糖醇的结晶过冷度分别降低 42.17%、52.27%、60.77%、70.79% 和 84.00%。表明随着开始照射温度的升高,照射时间增长,过冷度降低。样品吸收紫外光后,分子运动加快,由于长时间照射,样品将吸收更多的紫外光能量,加剧分子运动;同时发生摩擦而使体系温度升高,促使结晶速率加快。此外,紫外光的输入替代部分过冷度驱动样品发生相变,因此,外界输入能量越高,过冷度越低。



1—100℃;2—105℃;3—110℃;4—115℃;5—118℃

图 7 紫外照射下赤藻糖醇的步冷曲线

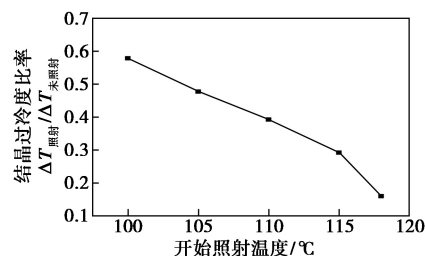


图 8 紫外照射下赤藻糖醇的结晶过冷度比率变化

紫外照射下赤藻糖醇的结晶情况如表 4 所示。结晶速率(定义为 SD 与结晶时间的比值,其中结晶时间为凝固时间与成核时间的差值)快,成核时间短,意味着相变进程的加快。从表 4 中可以看出,对体系进行紫外光照越早,成核越易发生。这是因为体系在外界因素干扰下获得足以驱动样品相变的能量,促使结晶提前发生。此外,随着开始照射温度的升高,结晶速率先加快后减慢,原因是紫外光的输入影响液相材料的浓度与晶体表面浓度,而二者之差决定晶体生长的快慢^[9]。由此可知,当开始照射温度为 110℃ 时,赤藻糖醇的结晶效果最佳。

表 4 紫外照射下赤藻糖醇的结晶情况

开始照射温度/℃	成核时间/s	凝固时间/s	结晶时间/s	成核温度/℃	凝固温度/℃	结晶过冷度/℃	结晶速率/(℃·s ⁻¹)
100	1110	2180	1070	95.4	115.4	20.0	0.01866
105	840	1490	650	99.7	116.2	16.5	0.0253
110	610	1210	600	102.6	116.1	13.5	0.0226
115	610	1870	1260	104.9	115.0	10.1	0.0080
118	450	1680	1230	97.7	103.2	5.5	0.0045
无照射	480	800	320	77.748	112.264	34.516	0.1079

相变温度和潜热通过 DSC 测量,结果如图 9 所示。由图 9 中可以看出,凝固潜热变为未经紫外照射的赤藻糖醇的 1.2 倍,放热能力有所提高,为 62.43%。同时,紫外光的引入对相变温度的影响微不足道。

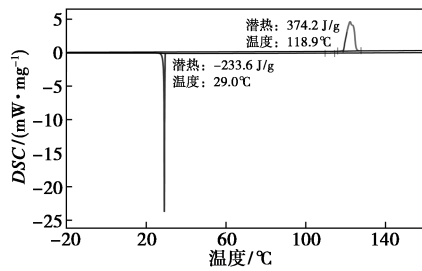
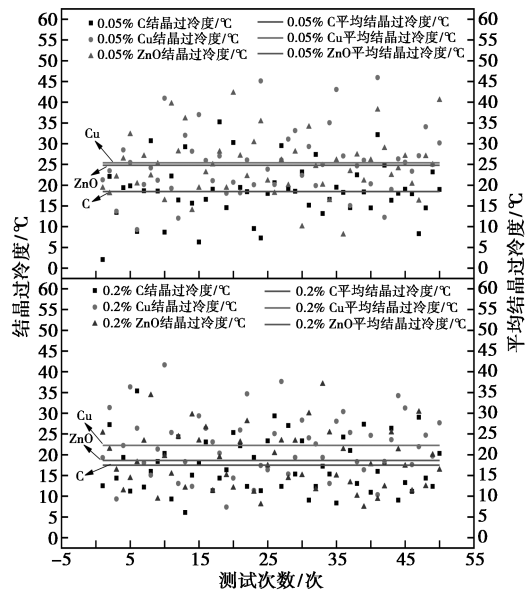


图 9 紫外照射下赤藻糖醇的 DSC 测试图 (开始照射温度为 118℃)

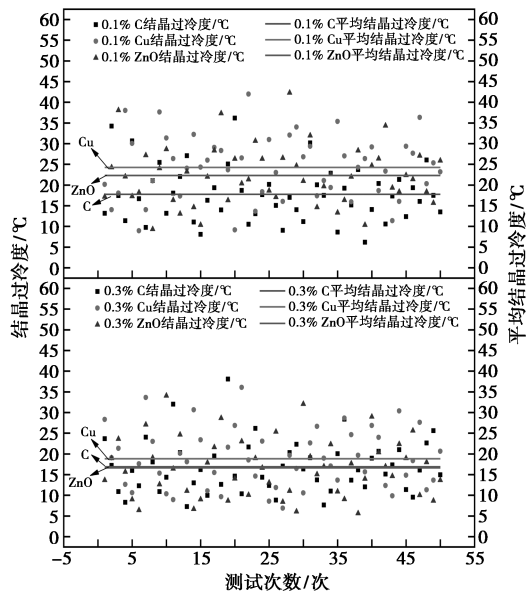
2.3 纳米粒子对赤藻糖醇基相变材料过冷度的影响

冷却过程中不同质量分数下不同颗粒类型的纳米流体的结晶过冷度如图 10 所示,各纳米流体在 50 次冷却过程中结晶过冷度的稳定性如表 5 所示。从图 10 及表 5 可知,50 次测试数据的标准差分布在 6~8 之间,均低于 8.409 6,这意味着添加 3 种纳米颗粒可以有效改善赤藻糖醇结晶过冷度的稳定性,同时,测试结果的均值均低于 34.57,表明通过引入纳米颗粒可以减缓过冷却。

不同颗粒类型下纳米流体的步冷曲线如图 11 所示,不同颗粒类型下纳米流体的结晶过冷度比率变化情况如图 12 所示。由图 11、图 12 可知,当颗粒质量分数分别为 0%、0.1%、0.2% 及 0.3% 时,添加石墨的纳米流体的结晶过冷度相对于同质量分数下添加铜的纳米流体的结晶过冷度分别降低 27.34%、27.16%、22.52% 及 12.90%;添加石墨的



(a)



(b)

图 10 冷却过程中不同质量分数下不同颗粒类型的纳米流体的结晶过冷度

表 5 各纳米流体在 50 次冷却过程中结晶过冷度的稳定性

纳米粒子	均值/℃	标准差	纳米粒子	均值/℃	标准差
0.05% C	18.4771	6.8201	0.2% C	17.4835	6.6064
0.05% Cu	25.3784	8.0191	0.2% Cu	22.2728	7.6625
0.05% ZnO	24.7743	7.2871	0.2% ZnO	18.6301	7.1072
0.1% C	17.7621	6.6852	0.3% C	16.8650	6.3594
0.1% Cu	24.2778	7.6861	0.3% Cu	18.8222	7.1346
0.1% ZnO	22.3113	7.1313	0.3% ZnO	16.6397	7.0781

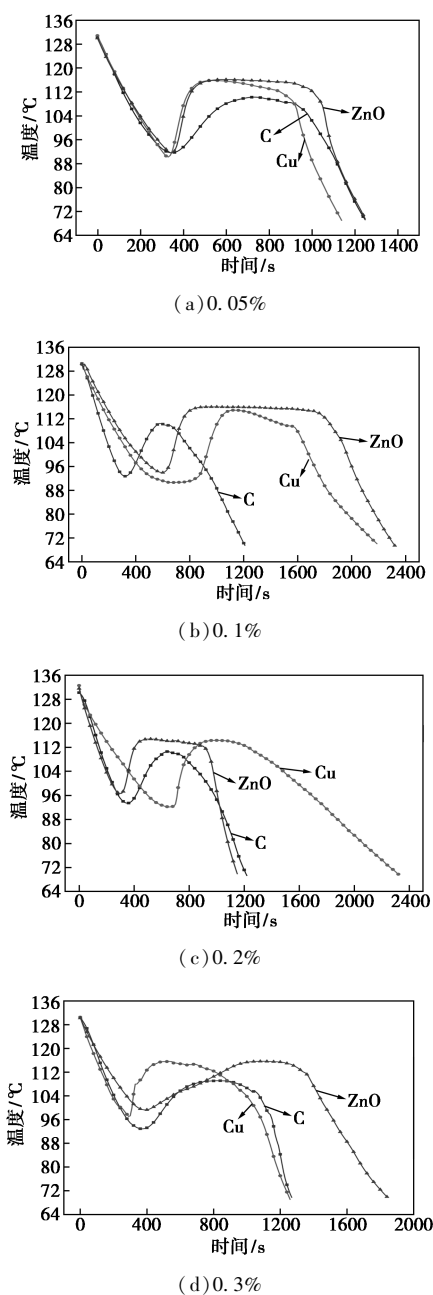


图 11 不同颗粒类型下纳米流体的步冷曲线

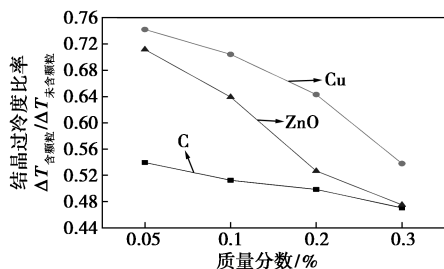


图 12 不同颗粒类型下纳米流体的结晶过冷度比率变化

纳米流体的结晶过冷度相对于同质量分数下添加氧化锌的纳米流体的结晶过冷度分别降低 24.39%、

19.91%、5.49%及 1.22%。表明添加石墨对于改善赤藻糖醇过冷度效果最明显,其次是氧化锌。此外,随着纳米颗粒质量分数的增大,结晶过冷度逐渐降低。这归因于纳米颗粒作为成核剂加入赤藻糖醇中,扮演晶核的角色,承担促进晶体生长的任务。加入成核剂后,成核密度增大,晶体尺寸减小,结晶速率增大。成核剂提供了一个表面,该表面减少了初级成核的自由能势垒,从而增加了成核密度^[10]。Song^[11]同样研究了不同质量分数的 EG 对复合材料热物理性质的影响,结果表明,由于质量分数(ME9、ME13、ME16)的增大,为相变材料提供了更多的附着点,促使晶核生长。

溶液饱和度、流体的性质及溶液搅拌情况均影响晶体生长的快慢^[9],但由于选择的材料及颗粒添加量的不同,对晶体生长速率起主要作用的因素将会有所变化。不同颗粒类型下纳米流体的结晶情况如表 6 所示。结晶速率快、成核时间短意味着相变进程的加快。从表 6 中可以看出,当颗粒质量分数分别为 0.05%、0.1%、0.2%及 0.3%时,分别添加 Cu、C、ZnO 及 Cu 的纳米流体的结晶效果最佳。此外,添加纳米颗粒可以有效提高相变进程并降低结晶过冷度。在添加 C、Cu 以及 ZnO 的情况下,结晶效果最佳的质量分数分别为 0.1%、0.05%及 0.05%。

表 6 不同颗粒类型下纳米流体的结晶情况

质量分数	颗粒种类	成核时间/s	凝固时间/s	结晶时间/s	成核温度/°C	凝固温度/°C	结晶过冷度/°C	结晶速率/(°C·s ⁻¹)
0.05%	C	350	730	380	91.7	110.3	18.6	0.0490
	Cu	330	540	210	90.3	115.9	25.6	0.1220
	ZnO	350	580	230	91.6	116.2	24.6	0.1068
0.1%	C	320	580	260	92.7	110.4	17.7	0.0680
	Cu	660	1130	470	90.6	114.9	24.3	0.0517
	ZnO	600	950	350	94.0	116.0	22.1	0.0630
0.2%	C	350	650	300	93.4	110.6	17.2	0.0574
	Cu	660	990	330	92.2	114.4	22.2	0.0673
	ZnO	300	510	210	96.6	114.8	18.2	0.0866
0.3%	C	370	840	470	92.9	109.1	16.2	0.0346
	Cu	290	530	240	97.1	115.6	18.6	0.0774
	ZnO	390	1090	700	99.3	115.7	16.4	0.0234
0.0%	—	480	800	320	77.7	112.3	34.5	0.1079

为了获得纳米颗粒的最佳质量分数,综合考虑

质量分数对结晶过冷度、成核时间以及结晶速率的影响。结果表明,C、Cu 以及 ZnO 的质量分数分别为 0.1%、0.3%及 0.2%时可以得到较为优质的纳米流体。

相变温度和潜热通过 DSC 进行测量,质量分数为 0.3%的石墨/赤藻糖醇纳米流体的 DSC 测试结果如图 13 所示。由图 13 中可以看出,添加 0.3%的颗粒之后,石墨/赤藻糖醇纳米流体的熔融潜热值变为赤藻糖醇的 80%,凝固潜热变为纯赤藻糖醇的 81%,放热能力较赤藻糖醇有大幅度提高,为 52.68%。同时,纳米颗粒的引入对相变温度的影响非常微不足道。

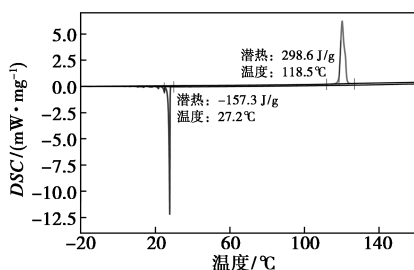


图 13 质量分数为 0.3%的石墨/赤藻糖醇纳米流体的 DSC 测试结果

Cui^[7]对纳米流体的过冷特性进行了相似的研究,结果发现,随着纳米铜质量分数的增加,复合材料过冷度先减小后逐渐增大,纳米铜的聚集和沉积会导致样品的热释放性能较差,抑制晶体成核,导致过冷效果增加。

3 结论

通过紫外光照射及纳米粒子对赤藻糖醇基相变材料的结晶过冷度、结晶进程以及过冷度不稳定性的影响进行研究,得出以下结论:

(1) 紫外照射可以有效改善赤藻糖醇结晶过冷度的稳定性,随着开始照射温度的升高,结晶过冷度降低,最大可降低 84.00%。

(2) 当颗粒质量分数分别为 0.05%、0.1%、0.2%以及 0.3%时,添加石墨的纳米流体的结晶过冷度相对于同质量分数下添加铜的纳米流体的结晶过冷

度分别降低 27.34%、27.16%、22.52%及 12.90%;添加石墨的纳米流体的结晶过冷度相对于同质量分数下氧化锌的纳米流体的结晶过冷度分别降低 24.39%、19.91%、5.49%及 1.22%。

(3) 随着纳米颗粒质量分数的增大,结晶过冷度逐渐降低。

参考文献

- [1] Yuan M, Ye F, Xu C. Supercooling study of erythritol/EG composite phase change materials [J]. Energy Procedia, 2019, 158: 4629-4634.
- [2] 莫友彬, 余慧群, 廖艳芳, 等. 石蜡相变储能材料的设计研究进展[J]. 现代化工, 2016, 36(8): 50-54.
- [3] Kakuichi H, Yamazaki M, Yabe M, et al. A study of erythritol as phase change material [C] // Proceedings of the 2nd workshop IEA annex 10. Sofia; International Energy Agency, 1998: 11-13.
- [4] 陈跃, 纪珺, 徐笑锋, 等. 十二水磷酸氢二钠纳米复合相变材料的过冷特性[J]. 化工进展, 2018, 37(7): 2734-2739.
- [5] Zhu Y, Qin Y, Liang S, et al. Graphene/SiO₂/n-octadecane nano-encapsulated phase change material with flower like morphology, high thermal conductivity, and suppressed supercooling [J]. Applied Energy, 2019, 250: 98-108.
- [6] He Q, Wang S, Tong M, et al. Experimental study on thermophysical properties of nanofluids as phase-change material (PCM) in low temperature cool storage [J]. Energy Conversion and Management, 2012, 64: 199-205.
- [7] Cui W, Yuan Y, Sun L, et al. Experimental studies on the supercooling and melting/freezing characteristics of nano-copper/sodium acetate trihydrate composite phase change materials [J]. Renewable Energy, 2016, 99: 1029-1037.
- [8] Wang W, Guo S, Li H, et al. Experimental study on the direct/indirect contact energy storage container in mobilized thermal energy system (M-TES) [J]. Applied Energy, 2014, 119: 181-189.
- [9] 祁敏佳. 微波强化水合碱式碳酸镁反应结晶过程研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [10] Venkataraj K P, Suresh S. Experimental study on the thermal storage performance and non-isothermal crystallization kinetics of pentaerythritol blended with low melting metal [J]. Thermochimica Acta, 2018, 662: 75-89.
- [11] Song Z, Deng Y, Li J, et al. Expanded graphite for thermal conductivity and reliability enhancement and supercooling decrease of MgCl₂·6H₂O phase change material [J]. Materials Research Bulletin, 2018, 102: 203-208. ■