MA/SBR/CNT 定型复合相变材料的制备及其性能研究

滕祥升,张文昊,李 传*
(山东理工大学化学化工学院,山东 淄博 255022)

摘要:以肉豆蔻酸(MA)为储能基元材料、丁苯橡胶(SBR)为储能载体、碳纳米管(CNT)为导热增强材料,通过熔融共混法制备了 MA/SBR/CNT 低温复合定型相变材料。采用 SEM、FT-IR、XRD、DSC 等测试表征手段对复合相变材料的微观结构、物化稳定性和热性能进行了分析。结果表明,SBR 能很好地包裹 MA,维持复合材料结构稳定且保证液相材料相变过程中不发生泄漏。CNT 的加入可以有效地提高复合相变材料的热导率,当添加质量分数为 7% 的 CNT 时,复合相变材料热导率可达到 0.4 W/(m·K),其导热性能大大提高;在该添加比例下,复合材料熔化、凝固相变温度分别为 53.03℃、51.49℃,相变焓变分别为 156.53 kJ/kg、152.35 kJ/kg。

关键词:肉豆蔻酸;复合相变材料;储热;定型;导热增强
中图分类号:TU53 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2024)S1-0284-05
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.052

Preparation of MA/SBR/CNT shape-stabilized composite phase change materials and study on their properties

TENG Xiang-sheng, *ZHANG Wen-hao*, *LI Chuan**
(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255022, China)

Abstract: MA/SBR/CNT, a shape-stabilized composite phase change material, is prepared through melt blending method with myristic acid as energy storage element material, styrene butadiene rubber (SBR) as energy storage carrier, and carbon nanotubes as thermal conductive reinforcement material. The structure, morphology, physical and chemical stabilities, and thermal properties of the phase change material are analyzed by means of SEM, FT-IR, XRD, and DSC. Result shows that SBR can wrap myristic acid well, which maintains the stability of composite material structure and ensures there is no leakage during the phase transition process of liquid-phase materials. The addition of carbon nanotubes can effectively improve the thermal conductivity of composite phase change materials. Thermal conductivity of composite phase change materials reaches 0.4 W/(m·K) as the mass loading of carbon nanotubes is 7 wt.%. Under such a composition, the melting temperature and freezing phase change temperature of the composite materials are 53.03℃ and 51.49℃, and phase change enthalpies are 156.53 $kJ \cdot kg^{-1}$ and 152.35 $kJ \cdot kg^{-1}$, respectively.

Key words: myristic acid; composite phase change materials; heat storage; fixed shape; enhanced thermal conductivity

随着碳达峰、碳中和目标的确定,为实现可再生能源的广泛利用,解决可再生能源的瞬时性、不稳定性以及能源供需不匹配的问题,储热技术得到了广泛的发展。储热技术具有能量密度高、寿命长、利用方式多样、综合热利用效率高的特点[1],广泛应用于冷链运输、建筑节能、工业余热利用等方面。储热材料可在环境温度发生变化时通过吸收或放出热量,保持环境温度的稳定,达到节能、减碳的目的[2-4]。

储热方式主要分为显热储热和相变储热 2 种,其中相变储热具有储热容量大、相变过程温度近似恒定的优点[5-6]。目前最常见的是固-液相变材料,其中脂肪酸性能优异,具有热稳定性强、能量密度高、相变体积差异较小等特点,极具发展潜力,但单一脂肪酸也存在导热性能差、相变过程易发生泄漏等缺陷[7-9]。因此,必须选取合适的载体进行封装,常见的载体材料有硅材料[10]、膨胀珍珠岩[11]、硅藻土[12]以及具有多孔结构的纳米材料[13]等;同时还应添加高导热介质以提高材料导热性能,常见的导热物质主要包括金属颗粒、金属氧化物以及氧化石墨烯等[14-15]。王嘉伟等[16]以 4,4′-亚甲基双异氰酸酯(MDI)和聚乙二醇(PEG)为原材料制备了氧化石墨烯(GO)/聚氨酯复合相变材料,研究表明,当加入 GO 的质量分数为 1.7%时,热导率最高可以达到 1.02 W/(m·K),较未添加时热导率有了显著提

收稿日期:2024-02-07;**修回日期**:2024-06-12
作者简介:滕祥升(2004-),男,本科生,研究方向为相变储能材料,450454967@qq.com;李传(1988-),男,博士,教授,研究方向为热能存储和高效利用,通讯联系人,likaixuan0315@hotmail.com。

高。张晓光等[17]通过超声波辅助-物理共混法制备了纳米氧化铝导热增强的相变储能材料,实验结果表明,纳米氧化铝导热增强膨胀珍珠岩基复合相变储能材料的最大导热系数是膨胀珍珠岩基复合相变储能材料的 2.6 倍,材料导热效率大大提高。樊晓乔等[18]以 PEG 为有机相变成分,在利用溶胶-凝胶法制备 PEG/SiO_2 定型相变材料的同时,原位掺杂纳米 Fe_3O_4,得到了 Fe_3O_4/PEG/SiO_2 复合定型相变材料,实验结果表明,该材料具有较好的导热性能和优异磁热转换与热能存储功能。

目前,对于提高相变材料导热性的研究已有较多,但对于脂肪酸类相变材料的导热增强研究较少,同时对于 CNT 对相变材料导热性影响的研究也较少。因此,本文选取 MA 作为储能基元材料,SBR 作为储能载体,并添加 CNT 作为导热增强材料,采用熔融共混法制备 MA/SBR/CNT 低温复合定型相变材料。并采用 SEM、FT-IR、XRD、DSC 等表征手段对相变材料的微观结构、物化稳定性和热性能进行分析。

1　实验

1.1　实验原料

肉豆蔻酸(MA,分子量 228.3,熔点 53~55℃,纯度≥98.0%,由中国上海中云化学有限公司提供)、丁苯橡胶(SBR,分析纯)、碳纳米管(分析纯)。

1.2　实验设备

分析天平(FA2004),上海衡际科学仪器有限公司;恒温槽(DC-6515);差示扫描量热仪(DSC2500),美国 TA 公司;傅里叶红外光谱仪(Is50),赛默飞世尔科技有限公司;X 射线衍射仪(D8 Advance),德国 Bruker 公司;磁力搅拌器(HJ-4A),巩义市予华仪器有限公司;扫描电子显微镜(Quanta 450),美国 FEI 公司;导热系数测试仪(RB-HC-074),北京恒奥德仪器仪表公司;电热恒温鼓风干燥(DHG-9140A),上海精宏实验设备有限公司。

1.3　MA 与 SBR 最佳混合比例的测定

为保证定型复合材料具有良好的相变特性,必须首先确定储热基元材料 MA 与载体材料 SBR 的最佳混合比例。拟取 MA 质量分数分别为 82%、83%、84%、85%、86%、87%的样品进行实验。参照渗透质量百分比法[19-21],分别称取 0.5 g 不同质量配比的样品均匀分散到滤纸中央 30 mm 直径区域内,移至真空干燥箱内,在 50℃的条件下恒温加热 1 h,然后取下滤纸,称量热处理后材料的质量。通过材料热处理前后质量的差值除以式样的初始质量即可计算出样品的渗透质量百分比,以此来判断不同质量百分比的相变稳定性。

1.4　复合相变材料的制备

将 MA 和 SBR 按照最佳比例进行称取,先将 MA 放入烧杯中,并在 60℃水浴加热的条件下加热至熔化,再将 SBR 加入到熔化的 MA 中,然后加入 CNT 持续搅拌 2 h,直至 CNT、MA 均匀分散在 SBR 中,最后将 3 种物质混合物在常温下冷却凝固,即制得 MA/SBR/CNT 复合相变材料。

1.5　性能表征

导热系数测试:分别测试 CNT 含量不同的复合材料在同一温度下的热导率,并且在 20~80℃范围内测试不同材料在不同温度下的热导率。

SEM 微观结构形貌分析:采用扫描电子显微镜,对样品的微观形貌和形态进行分析。

XRD 晶体结构分析:采用 X 射线衍射仪对样品进行测试,分析样品是否存在化学反应。

FT-IR 官能团结构分析:通过傅里叶红外光谱仪,对各纯物质以及所制备的 MA/SBR/CNT 复合相变材料的化学组成及结构进行分析,通过光谱特征判断是否有新物质生成。

DSC 测试:通过差示扫描仪,在 0~70℃的温度范围内测量 CNT 含量不同的样品的相变温度、相变潜热。

2　结果与讨论

2.1　MA/SBR 复合相变材料最佳比例的测定

实验中不同质量配比的样品热处理前后的质量以及根据渗透质量百分比法计算得到的渗透百分比如表 1 所示。

表 1　渗透质量测试结果

肉豆蔻酸(MA)质量含量/%	样品质量/g		渗透百分比/%
	热处理前	热处理后	
82	0.5	0.4970	0.6
83	0.5	0.4970	0.6
84	0.5	0.4970	0.6
85	0.5	0.4940	1.2
86	0.5	0.4720	5.6
87	0.5	0.4285	14.3

通过表 1 中数据不难发现,MA 质量含量在 85%以下时渗透百分比较小,且随着 MA 质量含量

的增大,渗透百分比也随之增大,这说明,随着 MA 的含量增加,SBR 的包裹性逐渐减弱,材料的泄漏程度逐渐增加。根据文献,储热材料的含量与其储热容量呈正相关。因此,综合考虑材料的储热容量以及相变稳定性,确定 $m(\mathrm{MA}):m(\mathrm{SBR})=85:15$ 为最佳质量配比。后续实验均采用最佳质量配比的复合相变材料。

2.2　热导率分析

不同质量百分数的 CNT 对 MA/SBR 相变材料热导率的影响规律见图 1。由图 1 可见,随 CNT 质量百分数的增加,相变材料的导热系数会随之升高。由图中的拟合曲线可知,复合相变材料的热导率与 CNT 的含量几乎成线性关系。

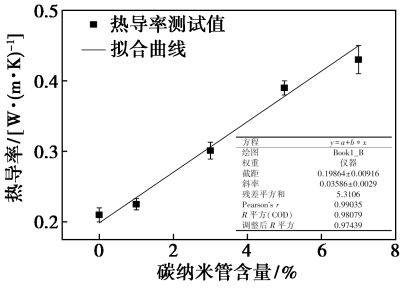
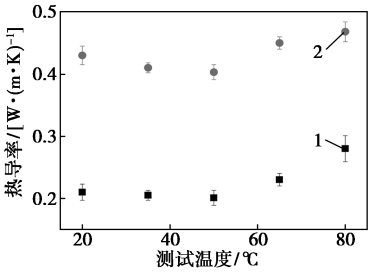


图 1　CNT 含量不同的相变材料的热导率图

不同温度下 CNT 含量为 7 wt%、0 wt%的 MA/SBR 复合相变材料的热导率变化见图 2。对比发现,在 20℃至 80℃的范围内,添加 CNT 的相变材料的导热率均高于未添加 CNT 的相变材料,且随着温度的上升,2 种材料的导热率都呈现出先下降后上升的趋势。这说明,CNT 仅起到热量传递的作用。导热率升高的主要原因为 CNT 具有超强的导热性,它均匀分布在材料之中,能很好地充当导热介质提高材料的导热率。



1—MA-SBR;2—MA-SBR-CNT(7%)

图 2　不同温度下相变材料的热导率图

2.3　SEM 微观结构形貌分析

未添加与添加 CNT 的相变材料 SEM 图见图 3、图 4。

由图 3 可以看出,SBR 呈网状结构,材料表面较

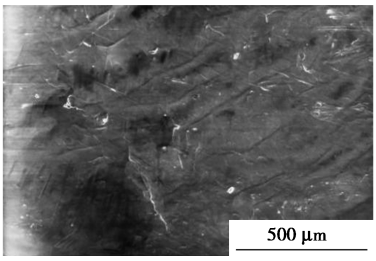


图 3　MA/SBR 的 SEM 图

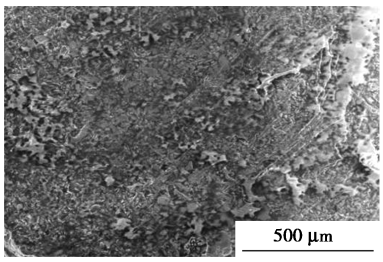
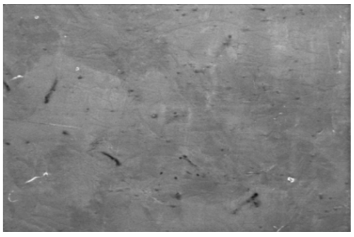


图 4　MA/SBR/CNT 的 SEM 图

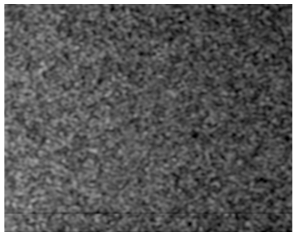
为平整光滑,没有裸露在表面的相变材料,这说明 SBR 能很好地包裹住 MA,能够防止相变过程中的泄漏。

由图 4 可以看出,添加了 CNT 的相变材料表面变得凹凸不平,这使得相变材料的表面积以及换热面积大大增加,这意味着添加 CNT 之后可以提高材料的换热效率以及换热性能。

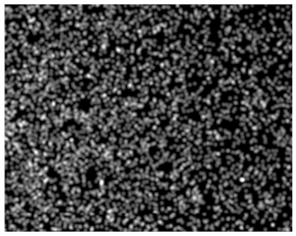
MA/SBR/CNT 的 SEM-EDS 图见图 5。



(a)材料表面形貌



(b)C 元素分布



(c)O 元素分布

图 5　MA/SBR/CNT 的 SEM-EDS 图

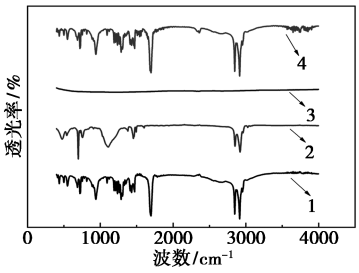
由图 5 可以看出,CNT 均匀分布在复合相变材料之中。在复合相变材料的相变过程中,未发现有形状的变化,这说明 CNT 在相变过程中依然均匀地混合在材料中,不会影响材料的相变。

根据以上结果不难看出,在相变过程中,CNT 能很好地增加材料的表面积从而提高材料的换热效

率;SBR 与 MA 以及 CNT 具有良好的相容性,SBR 的网状结构能很好地包裹住 MA 以及 CNT,并且 2 种材料均匀地分布在 SBR 之中,从而使得此种材料具有不易泄漏、换热效率高的优点。

2.4　红外光谱分析

图 6 为复合相变材料以及各纯物质的红外光谱图。由图 6 可以看出,复合相变材料包含了 MA 在 1 748 cm^{-1}处的 C═O 特征吸收峰、MA 和 SBR 在 2 945 cm^{-1}处的—CH_3 特征吸收峰以及在 2 877 cm^{-1}处的—CH_3 特征吸收峰,并且在复合相变材料中没有出现新的特征峰,说明复合相变材料的组成未发生变化。这表明,MA、SBR、CNT 三者之间仅是物理混合,没有发生化学反应。

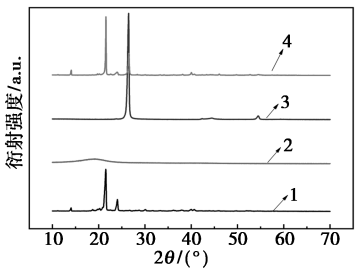


1—MA;2—SBR;3—CNT;4—MA-SBR-CNT

图 6　不同材料的 FT-IR 图

2.5　晶体结构分析

图 7 为 MA、SBR、CNT 和 MA/SBR/CNT 的 XRD 图。由图 7 不难看出,MA 存在 3 个衍射峰,可看作 MA 的特征衍射峰,衍射峰位置分别在 14.7°、22.1°以及 24.8°,表明 MA 具有较高的结晶度。SBR 无明显衍射峰,表明 SBR 为非晶体。CNT 在 26.3°有一个非常明显的衍射峰,可以看做 CNT 的特征衍射峰。MA/SBR/CNT 复合相变材料的衍射峰位于 14.7°、22.1°、24.8°以及 26.3°,其衍射峰的位置与各组成物质的特征衍射峰位置相同,这说明混合过程中各组成物质都保持了原有的晶体形状。因此,MA、SBR、CNT 在混合过程中未发生化学变化,同时未发生晶体畸变,均保持原有的晶体形状。



1—MA;2—SBR;3—CNT;4—MA-SBR-CNT

图 7　不同材料的 XRD 图

2.6　DSC 差热分析

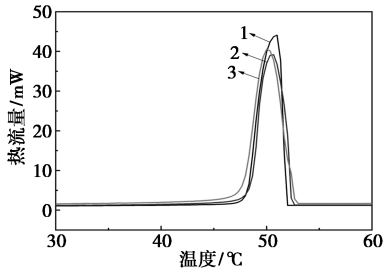
MA/SBR/CNT 相变复合材料的相变温度与相变潜热变化见表 2。

表 2　MA/SBR/CNT 相变复合材料的相变温度与相变潜热变化

样品	肉豆蔻酸含量/wt%	熔化相变温度/℃	熔化潜热/(kJ·kg^{-1})	凝固相变温度/℃	凝固潜热/(kJ·kg^{-1})
MA	100	54.15	198.39	52.91	193.01
MA-SBR-CNT(1)	84.1	53.85	166.12	52.45	162.01
MA-SBR-CNT(3)	82.5	53.32	162.67	52.39	159.02
MA-SBR-CNT(5)	80.9	53.18	159.45	51.66	155.79
MA-SBR-CNT(7)	79.4	53.03	156.53	51.49	152.35

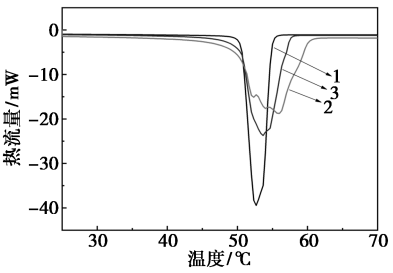
表 2 显示 CNT 的质量与材料的熔化、凝固相变温度呈反比,CNT 的质量越大,熔化、凝固相变温度越低,但差异较小。出现材料相变温度差异的原因是添加的 CNT 均匀地分布在相变材料中,极大地提高了材料的导热效率,加快了热量在材料内部的传递,从而导致了相变温度的降低,而复合材料中的相变物质始终是 MA,CNT 仅起到热量传递的作用,因此,随着 CNT 的增加相变温度仅有小幅度变化,相变材料的相变特性几乎与 MA 相同。

MA、MA/SBR 相变复合材料以及 CNT 质量分数为 7 wt%的 MA/SBR/CNT 复合相变材料熔化、凝固测试的 DSC 曲线见图 8、图 9。



1—MA;2—MA-SBR-CNT;3—MA-SBR

图 8　DSC 吸热融化测试结果



1—MA;2—MA-SBR-CNT;3—MA-SBR

图 9　DSC 放热凝固测试结果

从图 8 中可以看出,在吸热熔化时出现一个峰,这是材料在进行固-液相变所导致的。图 9 中各材料的 DSC 曲线与 MA 的曲线类似,这说明复合相变材料与 MA 的相变特性保持一致,在相变过程中未出现相分离以及过冷现象,保留了 MA 的优良特性。与纯 MA 相比 MA/SBR/CNT 复合相变材料的相变温度区间更大,更有利于在实际场景的应用。

3 总结

本文制备了以 MA 为基体相变材料、SBR 为骨架载体材料和 CNT 为导热增强介质的复合定型相变材料,并通过一系列表征手段对其微观结构和热物性进行测试分析,得出主要结论如下:

(1)通过渗透质量百分比法对比了不同混合比例的 MA/SBR 复合相变材料的包裹能力,经过对比发现,MA 的含量越小包裹性越好。综合考虑复合相变材料的储热能力,得出 MA/SBR 复合相变材料的最佳混合比例为 85∶15。

(2)通过 SEM 微观结构分析,MA 和 CNT 能够很均匀地分布在 SBR 的网状结构中,SBR 能很好地包裹住 MA 防止其在相变过程中发生泄漏,CNT 能均匀地混合在材料当中,起到导热增强的作用,并且不会影响到 SBR 的包裹性,还使得材料表面变得凹凸不平,增大了材料的换热面积。

(3)采用 XRD 和 FT-IR 两种方法分析了定型相变材料的物理化学稳定性。通过实验发现,定型相变材料的光谱图中未有特征峰的产生与消失,在 XRD 图中未有特征衍射峰的产生或消失。因此,MA/SBR/CNT 三者之间的结合是一个物理混合过程,并没有发生任何化学反应,物理化学性质稳定。

(4)定型相变材料的导热系数随着 CNT 含量的增加而增加,与未添加 CNT 的相变材料相比,添加 7 wt% CNT 的定型复合相变材料导热系数显著提高,相变温度和相变潜热几乎无变化,相变温度、相变潜热分别为 53.03℃、156.53 kJ/kg,凝固过程的相变温度、相变潜热分别为 51.49℃、152.35 kJ/kg。

参考文献

[1] 姜竹,邹博杨,丛琳,等.储热技术研究进展与展望[J].储能科学与技术,2022,11(9):2746-2771.

[2] 李昭,李宝让,陈豪志,等.相变储热技术研究进展[J].化工进展,2020,39(12):5066-5085.

[3] 林文珠,凌子夜,方晓明,等.相变储热的传热强化技术研究进展[J].化工进展,2021,40(9):5166-5179.

[4] 汪翔,陈海生,徐玉杰,等.储热技术研究进展与趋势[J].科学通报,2017,62(15):1602-1610.

[5] Tang Z,Gao H,Chen X,*et al*.Advanced multifunctional composite phase change materials based on photo-responsive materials[J].Nano Energy,2021,80(1):105454.

[6] 张岩岩,熊亚选,陈亚辉,等.相变填充床储热系统研究与应用进展[J].储能科学与技术,2023,12(12):3852-3872.

[7] 杜文清,费华,顾庆军,等.癸酸-石蜡二元低共熔复合相变材料的制备及性能研究[J].太阳能学报,2021,42(7):251-256.

[8] 顾庆军,费华,王林雅,等.脂肪酸相变储能材料热性能研究进展[J].化工进展,2019,38(6):2825-2834.

[9] 王博.以脂肪酸为基的复合相变材料制备与储热性能研究[D].昆明:昆明理工大学,2020.

[10] 袁子鸥,王峰,祁星朝,等.氯化钠-硫酸钠/硅基相变材料的热物性研究[J].无机盐工业,2023,55(10):114-120.

[11] 格桑尼玛,刘鹏,王雅静,等.膨胀珍珠岩基复合相变材料研究进展[J].化工新型材料,2023,51(12):15-19,26.

[12] 舒钊,钟珂,肖鑫,等.硅藻土基脂肪酸定型相变材料的制备与表征[J].硅酸盐学报,2022,50(6):1652-1660.

[13] Rana Z A M,Chen X,Waheed U R,*et al*.Big potential from silicon-based porous nanomaterials:In field of energy storage and sensors[J].Frontiers in Chemistry,2018,6:539.

[14] 白淼.泡沫金属强化相变储热材料传热特性研究[D].吉林:东北电力大学,2021.

[15] 王心怡.石蜡基纳米金属复合相变材料光热性能及其形状记忆特性研究[D].杭州:浙江农林大学,2023.

[16] 王嘉伟,吴子华,王元元,等.氧化石墨烯复合相变材料的制备及光热性能[J].工程热物理学报,2023,44(7):1891-1896.

[17] 张晓光.膨胀珍珠岩基复合相变储能材料的制备和性能优化研究[D].北京:中国地质大学,2020.

[18] 樊晓乔.聚乙二醇基复合定形相变材料的制备与性能研究[D].大连:大连理工大学,2020.

[19] 周东一,肖湘华,肖飚,等.脂肪类复合相变储能材料中脂肪酸最佳质量含量的确定方法[J].化工学报,2021,72(S1):560-566.

[20] 胡明玉,李东旭,吴琼,等.LA-SA 复合相变材料的制备与性能研究[J].现代化工,2023,43(9):97-103.

[21] Yang X J,Yuan Y P,Zhang N,*et al*.Preparation and properties of myristic-palmitic-stearic acid/expanded graphite composites as phase change materials for energy storage[J].Solar Energy,2014,99:259-266.■