

石蜡/纳米多孔二氧化硅复合材料的结构与热响应

周祥发¹, 张世英¹, 赫荣安¹, 冯军宗², 冯 坚²

(1. 长沙学院, 湖南 长沙 410003)

(2. 国防科学技术大学 CFC 国防科技重点实验室, 湖南 长沙 410073)

摘要: 采用溶胶-凝胶工艺制备了纳米多孔二氧化硅基体并采用相变材料熔体浸渗法制备纳米相变复合材料, 利用场发射扫描电镜分析该复合材料的显微结构, 根据工程应用条件进行组合的热动力/热传输计算, 分析石蜡面积分数对温度调控的响应关系。结果表明, 石蜡的面积分数与组件的温度差呈现双曲函数关系, 即随着石蜡在多孔二氧化硅骨架中面积分数的增加, 抑制温度急剧变化的能力增强; 石蜡面积分数与总质量和厚度呈单调递减的关系。

关键词: 纳米复合材料; 热性能; 相变材料; 温度调控; 溶胶-凝胶法

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S2-223-05

相变材料 (phase change materials, PCM) 通过相变潜热能够存贮来自工作组件产生的热量并在需要时释放, 并在此过程中温度几乎保持不变的特性成为它在能效利用与温度调控管理方面的有效应用条件。现已用于诸多的热工程实例中, 如调温织物^[1]、绿色调温建筑^[2]、太阳能利用^[3,4]以及电子器件的热管理^[5]等。应用中要求相变材料需要有较高的熔化潜热、合适的相变应用温度等。基于这些要求, 石蜡由于具有相对较高的熔化潜热、合适的相变温度以及较高的化学稳定性等优点而成为进行温度调控的主要候选相变材料之一^[6]。但是, 这种通过固相-液相转变的有机相变材料在服役期间超过了其相变温度会出现液相渗漏现象, 因而技术上常采用多孔骨架作为支撑材料以保持相变材料不渗漏且保持定形结构^[7,8]。为保证 PCM 高的质量分数与高的热存贮密度, 具有高孔隙率、高比表面积等优异特点的无机多孔陶瓷成为相变材料支撑骨架的首选材料^[6,9]。溶胶-凝胶化学合成的二氧化硅气凝胶具有很低的密度 ($0.01\sim 0.02\text{ g/cm}^3$)^[10]、高孔隙率 ($>90\%$)^[11]以及高的比表面积 ($600\sim 1000\text{ m}^2/\text{g}$)^[12], 作为相变材料骨架支撑材料具有优异的结构与物理特性, 其相互连通的纳米尺度孔结构既保证了相变材料液相浸渗的充分性又避免了服役时相变材料液相的渗漏问题, 在工程热领域中得到了很好的应用。然而, 溶胶-凝胶化学工艺制备的单一二氧化硅气凝胶的脆性以及高温热辐射性质限制了其广泛地应用^[13], 利用增强纤维^[14]和填料^[15]可以分别改善气凝胶的机械强

度和高透明特性。纤维等增强的复合气凝胶也称为纳米多孔二氧化硅复合材料, 除了与单一气凝胶有相同的开放网络连通孔结构特点外, 具有相对较大的力学强度以及高温下更优异的热性能^[16,17], 因此, 在高绝热环境下的航空航天^[18]、油气管道传输^[19]以及节能建筑^[20]等热工程技术领域有着广泛的应用前景。

为了使相变材料在空间与地面精准地应用, 其工程热计算与设计愈来愈受到重视, 最典型的应用例子是航天飞机鼻锥部位的冷却与人造太空飞船再入大气层的热管理。研究人员作了在太空环境应用中有关 PCM 的工程热计算与设计的研究报道^[21], 研究表明, 相变材料的热存贮与释放要求其具有独特的热物理性能如相变温度符合工作温度设计条件、高的熔化潜热以及液相与固相两者的密度不能有较大差异等。支撑材料在热工程设计中主要考虑其结构和热性能。结构方面, 要求支撑材料能够防止相变材料液相渗漏并能承受静态和动态的载荷; 热性能方面, 要求支撑材料能够保证相变材料有最大的面积分数、紧密的复合结构而不降低复合材料的热性能。

目前的研究主要针对相变材料石蜡和其支持骨架纳米多孔二氧化硅, 测试石蜡/二氧化硅复合材料的热物理数据, 建立它们之间组合的热动力/热传输的关系, 探索在给定的最大能量和热流条件下, 石蜡的面积分数与组件温度差以及总质量、厚度之间的关系, 探索相变材料与多孔陶瓷复合的最佳配比, 为制备先进的相变陶瓷基复合材料以及热能有效利用奠定设计基础。

收稿日期: 2017-08-30

基金项目: 国家留学基金委 (CSC) (201408430049)

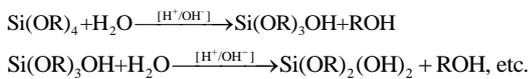
作者简介: 周祥发, 男, 1975 年生, 博士, 讲师, 长沙学院生物工程与环境科学系, 湖南 长沙 410003, 电话: 0731-87961731, E-mail: flucky-zhou@163.net

1 实验

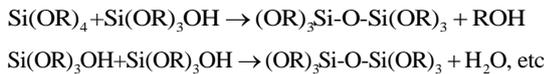
相变材料选择石蜡(C₂₀H₄₂) (由德国 Rubitherm Technologies GmbH Sperenberger 公司提供), 其热物性性能见表 1。采用 DSC (NETZSCH STA449C)测试其熔化温度和熔化潜热, 测试温度范围: 20~80 °C, 升温速率: 10 °C/min。

石蜡/纳米二氧化硅复合材料制备工艺见图 1。支撑材料的制备是以正硅酸乙酯(TEOS)为前驱体、通过两步溶胶-凝胶工艺, 并以共-前驱体在乙醇(EtOH)中稀释制备得到^[22]。水解和缩合反应分别在酸性-盐酸(HCl)和碱性-氨水(NH₄OH)条件的催化下进行, 其摩尔比为 1:2, 其水解和缩合反应如下。

水解反应:



缩合反应:



选用高纯石英纤维(SiO₂纯度> 99.95%)作为纳米二氧化硅气凝胶的增强基体。如图 1 所示, 将溶胶-凝胶混合物倒入增强纤维编织的预成型模具腔体内, 待凝胶老化 24 h 后, 在高压釜中于乙醇的临界温度(T=270 °C)和压力(7.5 MPa)之上进行超临界干燥, 得到纳米多孔二氧化硅陶瓷。然后, 将相变材料——石蜡加热到其熔化温度之上得到其熔体, 将前述的纳米多孔二氧化硅陶瓷浸入石蜡熔体之中, 通过二氧化硅陶瓷的纳米孔吸附石蜡熔体完全, 最终得到石蜡/纳米二氧化硅陶瓷基相变复合材料。

2 结果与讨论

2.1 组合热动力/热传输模型建立

石蜡/纳米二氧化硅复合材料的热控保护组件如图 2 所示。电气组件内部周期性热产生如图 3 所示。

表 1 石蜡和纳米多孔二氧化硅的热物理参数

Table 1 Thermo-physical properties of n-eicosane and silica nano-porous material

Properties	n-Eicosane, C ₂₀ H ₄₂	Silica porous material
Melting point/°C	36.7	-
Latent heat of fusion/×10 ⁻³ J kg ⁻¹	247	-
Specific heat/J kg ⁻¹ K ⁻¹	2210 (308 K)	549
Thermal conductivity/W m ⁻¹ K ⁻¹	0.15	0.37
Density/kg m ⁻³	856 (308 K)	280

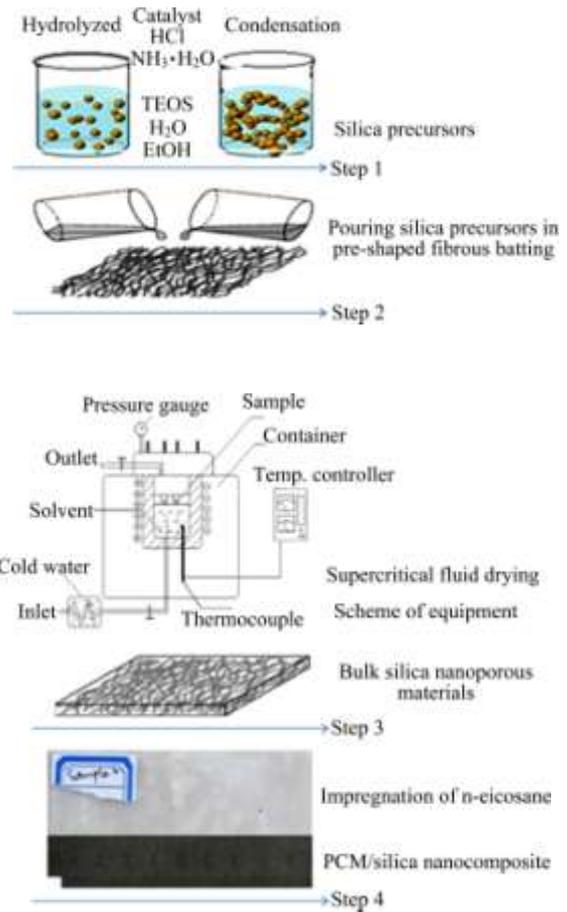


图 1 石蜡/纳米二氧化硅复合材料的制备过程

Fig.1 Experimental preparation process of n-eicosane/silica nano-composite

为建立石蜡/纳米二氧化硅复合材料组合的热动力/热传输关系, 设置下面 2 种假设: (1) 石蜡与纳米二氧化硅支撑材料接触紧密, 不计两者之间的热阻; (2) 忽略三维热传输影响。当组件温度超过最大操作温度时, 热量将通过支撑材料骨架低热阻途径传递到相变材料-石蜡, 骨架相对高的热传导系数增加了石蜡的热传导率即两者的等效热传导率, 增加的等效热传导系数能够显著降低温度梯度, 平衡来自组件产生的热流, 从而使组件保持可操作的温度范围。对于周期性热循环运行, 基于图 1 可建立如下热动力/热传输方程。

(1) 能量守恒方程

石蜡/二氧化硅复合材料最大能量存贮, E_{max} 由热平衡方程 (1) 决定:

$$E_{\max} = \rho_{\text{PCM}} \cdot A_{\text{PCM}} \cdot t \cdot h_f + [\rho_{\text{silica}} \cdot A_{\text{silica}} \cdot C_{p_{\text{silica}}} + \rho_{\text{PCM}} \cdot A_{\text{PCM}} \cdot C_{p_{\text{PCM}}}] \cdot \frac{t}{2} \cdot (T_{\text{comp,max}} - T_{\text{melt}}) \quad (1)$$

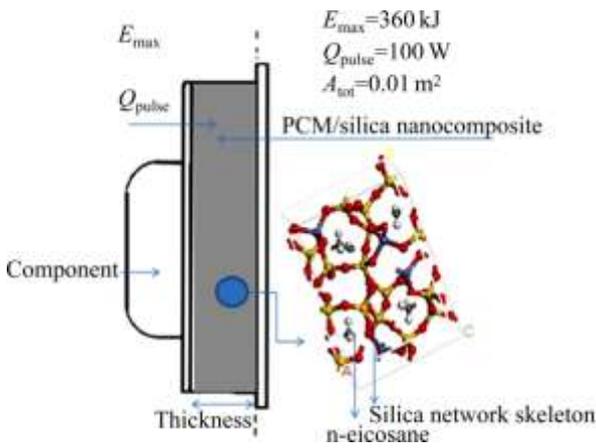


图 2 相变材料热控系统与相变材料/二氧化硅模型
Fig.2 PCM thermal control system and model of PCM/silica nano-composite

其中 ρ_{PCM} 、 C_{pPCM} 和 A_{PCM} 分别是相变材料的密度、比热容和面积分数； t 是纳米二氧化硅复合材料的厚度。 ρ_{silica} 、 A_{silica} 和 $C_{psilica}$ 分别是支撑材料多孔二氧化硅的密度、面积分数和比热容； $T_{compmax} - T_{melt}$ 是组件的温度梯度。热平衡方程中最大能量存储包含了液相 PCM 的熔化潜热存储和固相 PCM 与支撑材料多孔二氧化硅的显热存储之和。

(2) 质量守恒方程

石蜡质量与支撑材料纳米二氧化硅质量之和由方程 (2) 决定：

$$M_{tot} = (\rho_{PCM} \cdot A_{PCM} + \rho_{silica} \cdot A_{silica}) \cdot t \quad (2)$$

其中 M_{tot} 是两者的总质量，即复合材料的总质量。

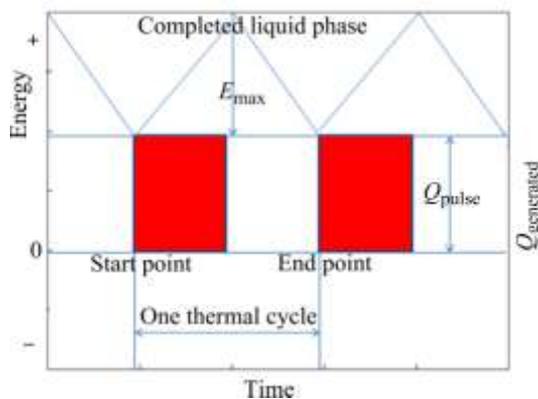


图 3 一次热循环组元产生热量与 PCM 存储的最大能量
Fig.3 Stored maximum energy from PCM and pulse power generated by the component during one thermal cycle

(3) 温度控制方程

总传导系数 K_{tot} 、总面积 A_{tot} 、厚度 t 以及温度差 $T_{compmax} - T_{melt}$ 由方程(3)决定：

$$Q_{pulse} = \frac{K_{tot} \cdot A_{tot} \cdot (T_{compmax} - T_{melt})}{t} \quad (3)$$

(4) 热导率与面积的关系

对于平行热传导总的等效传导关系由方程(4)决定：

$$K_{tot} \cdot A_{tot} = k_{PCM} \cdot A_{PCM} + k_{silica} \cdot A_{silica} \quad (4)$$

方程 (4) 忽略了三维传导和接触热阻的影响。总的面积是石蜡横截面与支撑材料纳米二氧化硅的横截面之和，见方程 (5)：

$$A_{tot} = A_{PCM} + A_{silica} \quad (5)$$

2.2 热物理性能

根据电子组件应用的最高/最低操作温度区间，相变材料选用石蜡，其热物理性能见表 1，相变温度为 36.7℃，接近机舱内工作温度值；熔化潜热和比热容分别是 247 kJ/kg 和 2.21 kJ/(kg K)，说明它具有高的热量存储密度；固相密度是 856 kg/m³，液相的体积仅减少约 5%，说明其固-液体积变化不大；固相液相热导率平均值为 0.15 W/(m K)。同时，相变材料石蜡与纳米二氧化硅陶瓷在整个工作期间相互保持各自独立的热物理性能，石蜡通过相变潜热吸收热量，纳米二氧化硅陶瓷骨架（热导率为 0.37 W/(m K)）提供较石蜡相对高的热传导系数，增加其热传输能力，并且纳米二氧化硅陶瓷骨架保证了相变材料液态条件下不渗漏。

2.3 微观结构

图 4 是纳米二氧化硅陶瓷与石蜡/纳米二氧化硅陶瓷基复合材料的微观结构。从图 4a 发现增强纤维均匀分布在纳米二氧化硅陶瓷多孔网络结构中，结合紧密；纳米多孔二氧化硅复合结构中存在较密集的纳米孔隙。从图 4b 发现这些较密集的孔隙被相变材料石蜡填充，形成了一个整体集成的石蜡/纳米二氧化硅复合结构。一方面，纳米多孔二氧化硅作为石蜡支撑骨架保持了相变材料的定型形状；另一方面，纳米多孔二氧化硅骨架较高的热导率提高了石蜡的热传导性能。根据这种微观复合结构，构成了如图 2 所示的相变材料热控系统。

2.4 热动力/热传输建模计算

图 2 描绘了相变材料—石蜡与纳米二氧化硅陶瓷构成的热控系统，本研究主要目的是根据组合的热动力/热传输关系建立相变材料所占复合材料的质量分数与厚度及温度差的函数关系，确定热循环过程中通过相变材料吸收/释放热而调控温度的能力，依背景应用设计相变材料石蜡与纳米二氧化硅陶瓷复合材料的结构与组分。

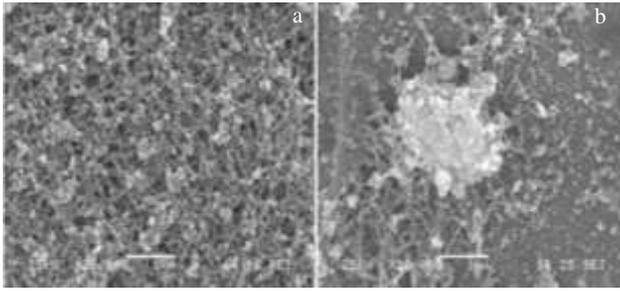


图 4 纳米二氧化硅与 n-石蜡/二氧化硅复合材料扫描电镜图片
Fig.4 FE-SEM images of the silica nano-material (a) and n-eicosane/silica nano-composite (b)

在实际应用热循环过程中，组件周期性地产生热量。假设石蜡与纳米二氧化硅陶瓷复合材料总存贮的热能 E_{max} 为 3.6×10^2 kJ，热流 Q_{pulse} 为 100 W，根据热动力/热传输组合方程(1)~(5)，通过 MATLAB 编制程序，得到 PCM 的面积分数 A_{PCM}/A_{tot} 与温度差 $T_{comp} - T_{melt}$ 、总质量 M_{tot} 以及厚度 t 之间的函数关系，将表 1 中 PCM 和纳米二氧化硅陶瓷热物理参数以及给定的 E_{max} 和 Q_{pulse} 数据输入程序中，分别得到 PCM 的面积分数 A_{PCM}/A_{tot} 与温度差 $T_{comp} - T_{melt}$ 的函数关系(图 5)，以及总质量和厚度的关系(图 6)。

图 5 表明 PCM 的面积分数 A_{PCM}/A_{tot} 与温度差 $T_{comp} - T_{melt}$ 呈现双曲线函数关系。由图 5 发现， $A_{PCM}/A_{tot}=0$ 代表固态二氧化硅陶瓷显热存储，温度差值很大，随着相变材料增加温度差急剧减少。在以前的实验研究中^[23]，当相变材料石蜡熔渗纳米二氧化硅陶瓷达到 75%(质量分数)时，石蜡完全填充多孔二氧化硅孔隙即相变材料填充量达到最大值 75%。因此，图 5 说明了 PCM 的面积分数 A_{PCM}/A_{tot} 超过 75% 时，温度差没有变化。在一次当班热循环过程中，当组件产生的热（温度）达到最大值时，相变材料石蜡从固态转变为液态，通过相变潜热吸收热量，保持温度恒定在相变温度附近；当组件产生的热（温度）为最小值，相变材料石蜡从液态转变为固态，通过相变潜热释放热量，同时保持温度恒定在相变温度附近。因此，相变材料在热循环过程中起到了“消峰填谷”的温度平衡功能。

图 6 表明 PCM 的面积分数 A_{PCM}/A_{tot} 与总质量及厚度呈现单调减小的函数关系。随着 PCM 面积分数的增加，复合材料的总质量和厚度（体积）相应减少。对于一个高效的热控制系统，总是希望质量和体积尽可能地减小。图 6 中当 $A_{PCM}/A_{tot}=0$ 时，代表了热控制系统中没有相变材料，同样的热环境条件其质量和

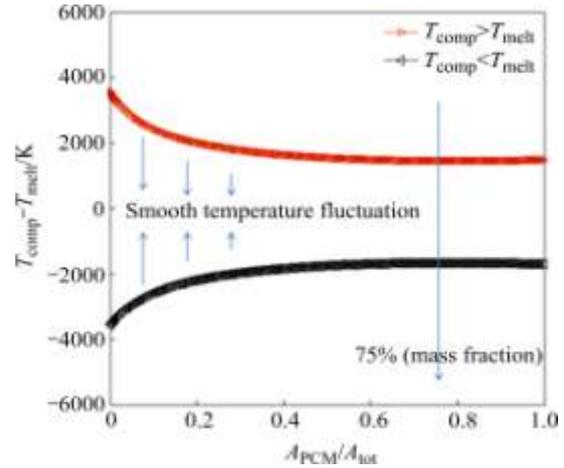


图 5 相变材料所占面积分数与温度差曲线关系
Fig.5 Relationship between the area percentage of PCM and the excursion of temperature

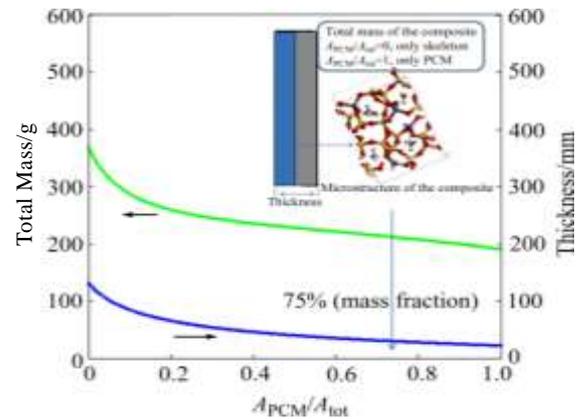


图 6 相变材料所占面积分数与总重量和厚度的曲线关系
Fig.6 Relationship between the area fraction of PCM and the total mass & thickness

体积相对较大，其温度差也是最大的。随着相变材料的引入，温度调控能力增强。理想条件下，即当 $A_{PCM}/A_{tot}=1.0$ 时，全部为 PCM，质量和厚度达到最小值，显然这种情况在实际系统中并不存在。前述提到 PCM 为 75% 时达到熔渗的最大值，此时的总质量和厚度在设计时是可成立的，即在给定热环境条件下通过石蜡与纳米二氧化硅组分的优化设计，可以实现同样厚度和质量条件下最好的调节控温效果。

3 结 论

1) 石蜡支撑骨架纳米多孔陶瓷具有开放的网络孔结构，由于石蜡与二氧化硅纳米骨架之间紧密的相互配合关系，该相变复合材料表现出良好的温度管理

与能量利用特性。

2) 在最大给定能量和热流条件下, 石蜡所占面积分数与调控温度差呈现双曲函数关系; 总重量、厚度与相变材料(石蜡)所占面积分数呈现单调减小关系。

3) 根据所得的函数关系, 在工程热应用设计过程中, 可以通过设计相变材料石蜡与纳米二氧化硅组分精准地达到热管理目的。

致谢: 项目感谢长沙学院 2011 能源与环境光催化协同创新中心的支持。

参考文献 References

- [1] Mondal S. *Appl Therm Eng*[J], 2008, 28(11-12): 1536
- [2] Su J C, Liu P S. *Energ Convers Manage*[J], 2006, 47(18-19): 3185
- [3] Meng Q H, Hu J L. *Sol Energ Mat Sol C*[J], 2008, 92(10): 1260
- [4] Stritih U. *Energ Buildings*[J], 2003, 35(11): 1097
- [5] Kandasamy R, Wang X Q, Mujumdar A S. *Appl Therm Eng*[J], 2008, 28(8-9): 1047
- [6] Wang W, Wang C Y, Li W *et al. Phys Chem Chem Phys*[J], 2013, 15(34): 14 390
- [7] Jiang Y, Ding EY, Li G K. *Polymer*[J], 2002, 43(1): 117
- [8] Jiang S C, Qiao C D, Tian S Z *et al. Polymer*[J], 2001, 42(13): 5755
- [9] Grandi S, Magistris A, Mustarelli P *et al. Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2006, 352(3): 273
- [10] Lu Bin(卢斌), Sun Junyan(孙俊艳), Wei Qiqing(魏琪青) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2013, 41(2):153
- [11] Wagh P B, Ingale S V, Gupta S C. *J Sol-Gel Sci Tech*[J], 2010, 55(1): 73
- [12] Reynolds J G, Coronado P R, Hrubesh L W. *Energy Sources*[J], 2001, 23(9): 831
- [13] Husing N, Schubert U. *Angew Chem Int Edit*[J], 1998, 37(1-2): 22
- [14] Zhang Z H, Shen J, Ni X Y *et al. J Macromol Sci A*[J], 2006, 43(11): 1663
- [15] Yang L I, Zhao J P, Li Y. *High-Performance Ceramics IV*[J], 2007, 336-338: 2104
- [16] Gao Qingfu(高庆福), Feng Jian(冯坚), Zhang Changrui(张长瑞) *et al. Journal of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2009, 37(1): 1
- [17] Bi C, Tang G H, Hu Z J *et al. Int J Heat Mass Tran*[J], 2014, 79: 126
- [18] Sabri F, Marchetta J G, Faysal K M R *et al. Advances in Materials Science and Engineering*[J], 2014, 2014: 1
- [19] Wiehn M, Levario T J, Staggs K *et al. Ind Eng Chem Res*[J], 2013, 52(51): 18 379
- [20] Reim M, Korner W, Manara J *et al. Sol Energy*[J], 2005, 79(2): 131
- [21] Pal D, Joshi Y K. *J Thermophys Heat Tr*[J], 1998, 12(2): 256
- [22] Lu Bin(卢斌), Hu Ke(胡科), Liu Qi(刘琪) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society(硅酸盐学报)*[J], 2013, 32(7): 1443
- [23] Zhou X F, Xiao H N, Feng J *et al. Chem Eng Res Des*[J], 2010, 88(8): 1013

Structure and Thermodynamic/Heat Transfer of n-Eicosane in Silica Nano-Porous Materials

Zhou Xiangfa¹, Zhang Shiyang¹, He Rongan¹, Feng Junzong², Feng Jian²

(1. Changsha University, Changsha 410003, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Ceramic Fibers & Composites, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: A sol-gel synthesis method to fabricate phase change nano-composites by impregnating silica nano-porous materials with n-eicosane was reported. Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) results show that the sol-gel synthesized silica has an open network structure as a host for shape stabilization of molten n-eicosane. A combined thermodynamic/heat transfer analysis was carried out to determine the total mass, thickness, and temperature excursion as functions of the area fraction of n-eicosane at given maximum energy and thermal flux. The derived hyperbolic relations show that increasing the n-eicosane area fraction results in a better thermal management in smoothing temperature fluctuation, lower total mass, and lower volume in the nano-composites.

Key words: nano-composite; thermal properties; phase change materials (PCM); temperature-controlled; sol-gel methods

Corresponding author: Zhou Xiangfa, Ph. D., Lecturer, College of Bio-engineering and Environmental Science, Changsha University, Changsha 410003, P. R. China, Tel: 0086-731-87961731, E-mail: flucky-zhou@163.net