

碳纳米管-无机盐复合成核剂对 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 体系储热性能的影响

卢笏漪^{1,2}, 侯峰^{1,2}, 徐贵钰³

(1. 天津大学, 天津 300072)

(2. 先进陶瓷与加工技术教育部重点实验室, 天津 300072)

(3. 青海民族大学, 青海 西宁 810007)

摘要: 以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为研究体系, 探讨在诱导结晶成核过程中同时引入羟基化碳纳米管(CNTs)和 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - SrCO_3 作为复合成核剂对体系储热性能的影响规律。结果表明, CNTs 单独作为成核剂, 可以使体系过冷度降低, 并且随着 CNTs 加入量的增加, 体系的过冷度逐渐减小; 当 CNTs 和 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - SrCO_3 作为复合成核剂同时引入时, 可以进一步降低体系的过冷度, 其中 CNTs、 SrCO_3 和 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入量分别为 0.25%、1% 和 3% (质量分数) 时, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 体系的过冷度最小(约为 0.6 °C)。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相变材料过冷度减小是因为复合成核剂使体系具有较好的导热性能和较高的相变潜热。

关键词: 碳纳米管; 复合成核剂; 相变材料; 过冷度

中图分类号: TQ129

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-277-05

相变储能材料为潜热能的高效利用提供了一种有效的方式, 可以广泛应用于能量储存领域^[1]。室温相变储能材料是指在 15 ~25 °C 区间内发生状态转变, 通过与环境进行热交换, 从而达到调节室温并实现节能目的建筑节能材料^[2]。无机相变材料, 例如水合盐, 具有很高的蓄热能力, 相对稳定的相变温度和不易燃的特性, 相对于有机相变材料, 比较适合应用于建筑材料领域^[3]。

我国青海盐湖地区镁盐储量极为丰富, 且品质较高, 但大量的镁盐因未找到合适的用途被公认为“镁害”^[4]。在众多镁盐中, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 具有高的熔化热 (171 kJ/kg), 已经作为相变储能材料被广泛研究, 但由于相变温度较高(118 °C), 实现其在室温下应用, 还必须与 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等材料组成复合体系^[5,6]。然而, 无机盐水合物应用在相变储能领域, 普遍存在过冷度大、导热性差和相分离等问题, 为此, 科研工作者对 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 体系开展了大量研究工作。刘栋等^[7]研究了 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 等 7 种成核剂, 以及 NaCl 和 MgCl_2 2 种工业杂质对 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 成核作用的影响, 结果表明锶盐成核效果最好, 可使体系过冷度降低至 3~4 °C; Pilar 等^[8]研究了

SrCO_3 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 对 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 过冷度的影响, 指出 SrCO_3 和 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 共存可完全消除过冷性。李卫萍等^[9]绘制了 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 多温截面图, 指出该体系相变材料在室温范围有很大的应用空间; 李刚等^[10,11]采用均匀实验设计法, 对 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合盐体系储能材料进行改性研究, 考察 3 种成核剂($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SrCO_3 、硼砂)和 3 种增稠剂(羟乙基纤维素、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸钠)对体系的过冷性质的影响, 分析结果表明 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 SrCO_3 和羟乙基纤维素共存能有效减小体系过冷度。

碳管具有高的导热系数, 将其应用于有机相变储能材料中, 具有较好的效果^[12,13], 但将其用于无机相变材料中的报道较少。本实验在 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 体系中引入羟基化碳管, 重点探讨碳管在相变材料结晶成核过程中的作用, 通过研究碳管- $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - SrCO_3 复合成核剂与体系的导热性能及相变潜热的关系, 揭示复合成核剂协同效应对体系过冷度的影响规律。

1 实验

收稿日期: 2017-07-12

基金项目: 国家自然科学基金 (51072130); 天津大学-青海民族大学自主创新基金 (2015XZC-0052)

作者简介: 卢笏漪, 女, 1993 年生, 硕士, 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072, E-mail: 2434722548@qq.com

将无水氯化钙、无水氯化镁溶于去离子水中，在 80 °C 条件下配制成近饱和溶液，然后趁热进行抽滤提纯，采用室温静置冷却结晶工艺，获得高纯度的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体，密封备用。

分别称取 22.5 和 7.5 g 的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体置于烧杯中，然后加入 0.5% 羟乙基纤维素作为增稠剂，加热至 80 °C 使混合物完全融化；在上述溶液中分别引入 0、0.05%、0.10%、0.15%、0.20% 和 0.25%（质量分数）的 CNTs，通过磁力搅拌 2 h 和超声分散 1 h，获得 A-0CNTs、A-5CNTs、A-10CNTs、A-15CNTs、A-20CNTs、A-25CNTs 6 组样品；再称取 0.9 g 的 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.3 g 的 SrCO_3 分别加入到以上体系中，混合均匀，制备 B-0CNTs、B-5CNTs、B-10CNTs、B-15CNTs、B-20CNTs 和 B-25CNTs 6 组样品。

实验采用 Rigaku D/Max 2500V/PC 型自动 X 射线衍射仪进行物相分析；采用 L 93-2 温度记录仪对相变体系的冷却曲线进行记录，其中温度变化每 5 s 记录 1 次；采用 Perkin Elmer 公司的 Diamond DSC 差示扫描量热仪，在 N_2 气氛下进行热力学分析，升温速率为 5 °C/min。

2 结果与讨论

2.1 原料的物相分析

实验提纯制得的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体样品的 XRD 图谱如图 1 所示。由图可以观察到获得晶体样品的衍射峰与 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No.26-1053) 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS No.25-0515) 标准 PDF 卡片中的峰值位置几乎全部符合，没有明显的杂峰出现，说明实验所用的无机水合物晶体具有较高的纯度。

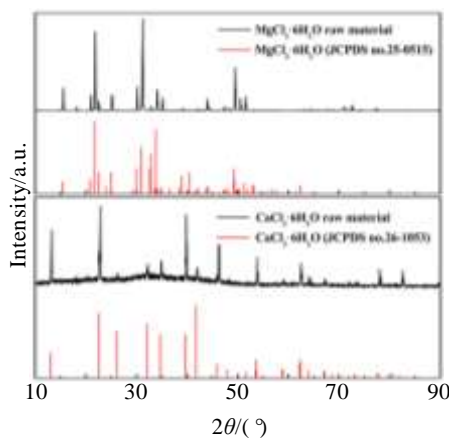


图 1 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal raw materials

2.2 相变材料的过冷度分析

图 2 为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 体系中引入不同质量分数羟基化碳管的冷却曲线。分析曲线形态可知，冷却过程大致可以分为 3 个阶段：第 1 阶段，迅速降温阶段，此阶段体系与环境发生热交换放出显热，温度降低；第 2 阶段，潜热放热阶段，即结晶凝固阶段，在此过程中可以看到相应的过冷度；第 3 阶段，缓慢降温阶段，温度主要由相变放热和热交换散热两方面共同决定。

如图 2 所示，在第 1 阶段降温过程中可以明显看出在 25 °C 左右，曲线的斜率出现 1 个较明显的拐点，这是因为体系导热率不高，整体温度分布不均，在降温过程中，靠近烧杯壁的部分温度较低，相变过程已经开始，并释放一定热量，从而抵消了部分由于热交换过程损失的热量，曲线上表现为斜率减小。

由冷却曲线可知，对于不加入任何成核剂的无机盐 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水合物体系，存在较大的过冷度（约 14.5 °C），与文献报道类似。但当加入 0.05%~0.25% 的 CNTs 后，体系的过冷度减小，分别对应于 15、14.5、13.6、9.4 和 9.1 °C，可以看出随着羟基化碳管质量分数的增加，相变材料过冷度呈逐渐减小趋势，说明羟基化碳管起到了成核剂的作用。通常，无机盐水合物相变材料在液相状态下，溶解于自身的结合水中，体系处于离子分散状态，碳纳米管表面羟基基团可以与相变材料中的离子相结合，有助于改善碳管与相变材料间的润湿性能。根据晶体非均匀成核理论，羟基化碳纳米管比表面积较大，为相变材料提供更大的非均匀成核界面和更多的成核点，可以促进体系发生非均匀成核，降低成核势垒，进而降低过冷度。

图 3 为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 体系中分别加入

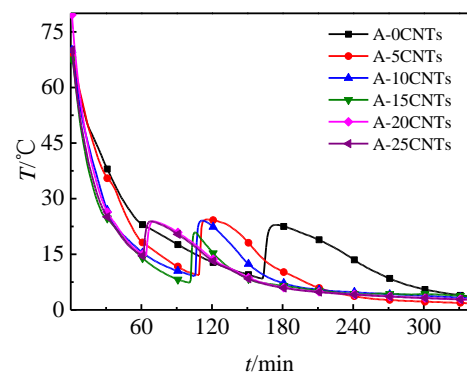


图 2 样品 A-0CNTs、A-5CNTs、A-10CNTs、A-15CNTs、A-20CNTs、A-25CNTs 的冷却曲线

Fig.2 Complete cooling curves of A-0CNTs, A-5 CNTs, A-10 CNTs, A-15CNTs, A-20 CNTs, A-25 CNTs samples

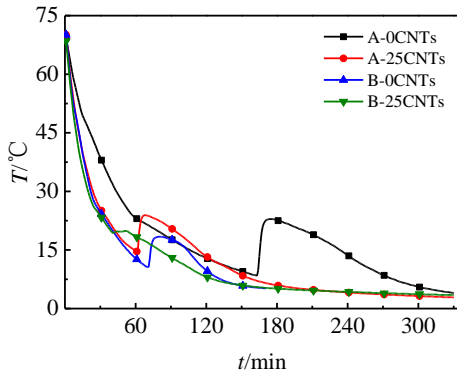


图3 样品 A-0CNTs、A-25CNTs、B-0CNTs、B-25CNTs 的冷却曲线

Fig.3 Complete cooling curves of A-0CNTs, A-25CNTs, B-0CNTs, B-25CNTs samples

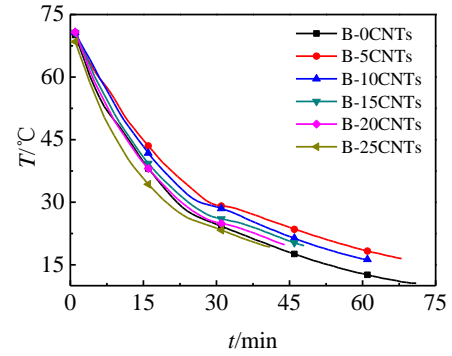


图4 B-0CNTs、B-5CNTs、B-10CNTs、B-15CNTs、B-20CNTs、B-25CNTs 部分冷却曲线

Fig.4 Partial cooling curves of B-0CNTs, B-5CNTs, B-10CNTs, B-15CNTs, B-20CNTs, B-25CNTs

CNTs、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{SrCO}_3$ 无机盐成核剂和 CNTs、 $-\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{SrCO}_3$ 复合成核剂的完整冷却曲线图。由图可见, 与没有添加成核剂的原始体系相比, 加入 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{SrCO}_3$ 成核剂时, 相变材料过冷度降低至 7.8°C , 说明加入的无机盐有利于诱导体系成核相变。根据“点阵匹配原理”, 锶盐与 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 体系的晶体结构和晶格参数接近, 使表面能降低, 对形核起到催化作用, 进而降低过冷度。

实验发现, 当向相变材料中同时引入无机盐和 0.25% CNTs 复合成核剂时, 体系过冷度明显减小, 仅为 0.6°C , 对过冷度的改善效果明显优于分别引入单一无机盐或 CNTs 成核剂, 表明无机盐与 CNTs 在体系中并非简单叠加作用于 CNTs, 而是两者之间产生协同效应, 共同促进相变材料成核, 降低了过冷度。

2.3 相变材料温度变化速率分析

图 4 为加入不同质量分数 CNTs 的相变材料在相变前的降温曲线。由图可知, 在初始温度和降温条件基本相同的情况下, 各组样品到达相变点的时间存在较大差异, 没有引入 CNTs 的样品需要 71 min, 而加入 0.25% CNTs 的样品仅需要 41 min, 两者相比缩短 42%。同时, 由图 4 还可以发现, B-0CNTs 样品的冷却曲线斜率要比 B-5CNTs, B-10CNTs, B-15CNTs, B-20CNTs 4 个样品大, 且曲线斜率随着碳管的加入量增多而增大, 但 B-0CNTs 样品比 B-25CNTs 样品小。

出现上述现象的原因可能是: 碳管虽具有较高导热能力, 但当碳管含量较少时, 分散在基体中的碳管相互之间搭接少, 热量主要在碳管与相变材料之间进行传递, 由于两者声子间的弱耦合, 导致热传递受阻; 同时碳管的引入又增加了液态相变材料的粘度, 降低

了自然对流效率, 从而使相变材料内部温度变化较未加入碳管时变缓; 但是随着碳管加入量的增多, 较大的长径比使其容易在相变材料中相互搭建形成空间网络结构, 此时热流在传递时可以通过碳管导热通道穿过低导热的相变基体, 从而减少流通时的热阻, 使材料温度改变速率变快, 提高了相变材料储热放热过程的能量利用效率。

2.4 相变材料的潜热分析

图 5 为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 体系中分别加入 CNTs、 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{SrCO}_3$ 无机盐成核剂和 CNTs、 $-\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{SrCO}_3$ 复合成核剂的 DSC 熔化曲线。没有加入任何成核剂的相变材料的相变潜热为 111.1 J/g , 只添加 0.25% CNTs 的相变潜热为 99.12 J/g , 说明碳管可以使体系的相变潜热降低, 这与碳管在体系内部形成网络结构, 增强导热性能有关。只添加无机盐的相变材料的相变潜热为 132.4 J/g , 而添加复合成核剂的相变潜热为 116.1 J/g , 说明在体系中加入无机盐作为成核剂可以显著提高体系的储热能力, 这是因为相变焓与结晶度有关, 无机盐的加入改善了体系的结晶性能, 从而提高了体系的相变焓。样品 A-0CNTs, A-25CNTs, B-0CNTs, B-25CNTs 的相变起始温度分别为 17.31 、 17.37 、 18.21 和 17.44°C , 相变温度分别为 24.63 、 24.79 、 24.36 和 25.31°C , 这说明加入成核剂对体系相变起始温度和相变温度影响不大。因此, 采用碳管-无机盐复合成核剂相比较不添加成核剂的材料, 有更强的储热能力。

2.5 相变材料循环性能分析

为了研究 B-25CNTs 体系的稳定性, 对其进行融化-凝固循环 50 次。图 6 即为循环 50 次后的 DSC 曲

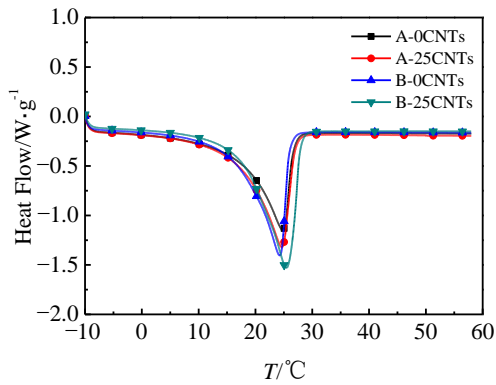


图 5 样品 A-0CNTs、A-25CNTs、B-0CNTs、B-25CNTs 的熔化曲线

Fig.5 DSC melting curves of A-0CNTs, A-25CNTs, B-0CNTs, B-25CNTs samples

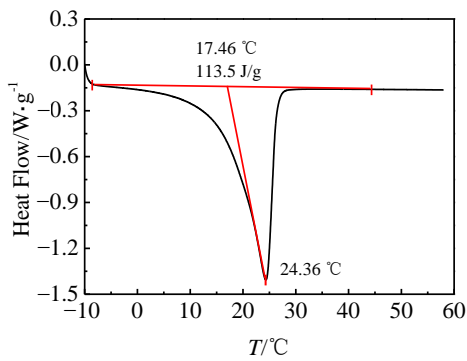


图 6 B-25CNTs 的 50 次熔化-凝固循环后 DSC 曲线

Fig.6 DSC curves of B-25CNTs after 50 melting-freezing cycles

线，通过曲线计算相变潜热为 113.5 J/g，比首次循环样品的相变潜热略有降低，相变起始温度与相变温度基本没有变化。因此说明，引入碳管-无机盐作为复合成核剂不仅能够降低体系的过冷度，而且体系具有较好的稳定性。

3 结 论

1) CNTs 可以作为 $MgCl_2 \cdot 6H_2O - CaCl_2 \cdot 6H_2O$ 相变材料的成核剂，降低体系过冷度，而且随着碳纳米管

加入量的增加，体系过冷度逐渐减小。

2) 碳管与无机盐之间具有协同促进相变材料成核效应，当 CNTs、 $SrCO_3$ 、 $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ 的引入量分别为 0.25%，1% 和 3% 时，体系过冷度仅为 0.6 °C。

3) 引入 0.25% 碳管-无机盐复合成核剂的相变材料的相变潜热为 116.1 J/g，具有较好的储热和循环性能。

参考文献 References

[1] Kinga Pieliowska, Krzysztof Pieliowski. *Progress in Materials Science*[J], 2014, 65: 67

[2] Shazim Ali Memon. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*[J], 2014, 31: 870

[3] Sukontasukkul Piti, Nontiyutirikul Nutchayakorn, Songpiriyakij Smith *et al. Materials and Structures*[J], 2016, 49: 4637

[4] Li Long(李 龙). *Guangdong Chemical Industry*(广东化工)[J], 2011, 38(09): 85

[5] Stephan Hählein, Andreas König-Haagen, Dieter Brüggemann. *Materials*[J], 2017, 10(4): 444

[6] Zhao Weihuan, Zheng Ying, Sabol Joseph C *et al. Renewable Energy*[J], 2013, 90: 988

[7] Liu Dong(刘 栋), Xu Yunlong(徐云龙). *Acta Energetica Sinica*(太阳能学报)[J], 2007, 28(07): 732

[8] Pilar Radim, Svoboda Ladislav, Honcova Pavla *et al. Thermochimica Acta*[J], 2012, 546: 81

[9] Li Weiping(李卫萍), Ruan Deshui(阮德水), Hu Qizhu(胡起柱) *et al. Journal of Central China Normal University, Natural Sciences*(华中师范大学学报, 自然科学版)[J], 1998, 32(1): 74

[10] Li Gang, Zhang Binbin, Li Xiang *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2014, 126(S1): 51

[11] Li Gang(李 刚), Sun Qingguo(孙庆国), Han Jilong(韩继龙). *Acta Energetica Sinica*(太阳能学报)[J], 2016, 37 (1): 147

[12] Wang Jifen, Xie Huaqing, Xin Zhong *et al. Solar Energy*[J], 2010, 84 (2): 339

[13] Cui Yanbin, Liu Caihong, Hu Shan *et al. Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2011, 95(1): 1208

Effect of Carbon Nanotube-Inorganic Salt Composite Nucleating Agents on Thermal Properties of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ System

Lu Pengyi^{1,2}, Hou Feng^{1,2}, Xu Guiyu³

(1. Tianjin University, Tianjin 300072, China)

(2. Key Laboratory of Advanced Ceramics and Mechanical Technology of Ministry of Education, Tianjin 300072, China)

(3. Qinghai Nationalities University, Qinghai 810007, China)

Abstract: Effects of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - SrCO_3 and hydroxylated carbon nanotubes (CNTs) as composite nucleating agents on the energy storage properties of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in the induced crystallization nucleation process were investigated. It is suggested that the addition of CNTs can reduce system supercooling degree (SSD), which decreases with the increase of CNTs. When the composite nucleating agents composed of $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - SrCO_3 and CNTs are introduced, SSD can be further reduced due to its good thermal conductivity and high phase change latent heat. When the proportions of CNTs, SrCO_3 and $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ are optimized to be 0.25 wt%, 1 wt% and 3 wt%, respectively, the SSD decreases to a minimum of 0.6 °C.

Key words: carbon nanotubes; composite-nucleating agent; phase change materials; supercooling degree

Corresponding author: Hou Feng, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, P. R. China, E-mail: houf@tju.edu.cn