

文章编号:1673-9981(2016)02-0100-06

碳包铝纳米颗粒/石蜡复合相变导热材料的 制备及其热学性能研究*

黄志锐, 张海燕, 陈易明, 王世楚, 徐树钿, 刘焱, 张志平, 徐雅文

广东工业大学材料与能源学院, 广东 广州 510006

摘要:采用直流碳弧法制备碳包铝纳米颗粒,并将其分散于石蜡(PW)基底中以制备碳包金属铝/石蜡复合相变材料.运用X射线衍射分析、扫描电子显微镜及透射电子显微镜等分析方法,研究碳包铝纳米粒子的微观形貌结构;利用差示扫描量热法及热失重分析方法,研究碳包金属铝纳米粒子和碳包铝/石蜡复合相变材料的热学特性、热稳定性以及热传导性能.结果表明:制备的金属铝纳米粒子呈现类球状核壳型结构,粒径范围在50~100 nm;相比纯石蜡,碳包铝/PW复合相变材料的分解温度提高至230℃,并且复合相变材料的相变特性无明显变化;碳包金属铝/PW复合相变材料的导热系数比纯石蜡增长了194.4%,提高到0.21 W/(m·K).

关键词:碳包铝纳米颗粒;碳包铝/石蜡复合相变材料;热学性能

中图分类号: TG113.22

文献标识码: A

相变储能材料是一种能在应用中储存能量的功能性材料,其能在相变过程中吸收或释放热量,可应用于热管理系统中以提高冷却效率及能源利用率^[1-3].石蜡是最常用的相变储能材料之一,其具有合适的相变温度范围、巨大的相变潜热量、无过冷现象及成本低廉的优点.然而,石蜡的导热性能较差,为提高石蜡的导热性能,科研人员研究出包括在石蜡中加入添加剂、在蓄热装置中加入肋片及在石蜡中加入骨架材料等多种方法^[4].近年来,将导热性能较好的纳米材料加入石蜡基底中制备复合相变材料的研究日益增多.Fan Liwu等人^[5]尝试将多种不同的碳纳米管、碳纳米纤维及石墨纳米微片加入石蜡基底中,制备出复合相变材料并对其导热性能进行了研究.结果表明,纳米材料的加入能提高相变材料的导热系数,但轻微降低了材料的相变焓.Li Min^[6]把纳米石墨分散到石蜡中并研究其对相变材料导热系数的影响,同样发现纳米石墨的加入能改善石蜡

的热传递和能量储存特性.

相比碳材料,金属具有更高的导热性能.金属铝的热导系数高达236 W/(m·k),是金属铁导热系数的3倍.同时金属铝也拥有较小的密度、良好的抗腐蚀和抗氧化特性及价格低廉等优点,这使铝粉成为改善相变材料导热性能的一种可选择性的材料^[7].虽然纳米铝粉更展现出较高的活性、大的比表面积及良好的导热性等优点,是一种性能优良的导热填料^[8-13].但是高活性的纳米铝粉极易在空气中氧化甚至自燃,如何有效地对其保护,成为限制其应用的主要问题.如果在纳米铝粉外层包覆碳,形成核壳型结构的碳包覆纳米颗粒,这样可同时拥有碳和纳米金属铝的优点,如优良的抗腐蚀性、抗氧化性及较轻的质量等.碳包覆铝纳米颗粒兼具了纳米铝粉的优良特点,也同时有效地保护了纳米铝粉的高活性,是一种极具潜力的功能性材料.尽管国内外研究

收稿日期:2015-12-10

* 基金项目:广东省科技计划项目(2013B051000077,2014B010106005,2015A050502047);广州市产学研协同创新重大专项资助课题(201508030018)

作者简介:黄志锐(1990-),男,广东肇庆人,硕士.

人员已用各种方法成功制备出碳包覆铝纳米颗粒^[14-18],但鲜有将碳包覆铝纳米颗粒用作复合相变导热材料并对其热学特性进行系统研究方面的报道。

本文采用直流碳弧法制备出碳包覆铝纳米颗粒,对其形貌、结构及热学性能进行表征及测试分析,并将碳包覆铝纳米颗粒和石蜡复合制备出碳包覆铝/PW 复合相变材料,并对该复合相变材料的热学特性及导热性能进行研究。

1 实验

1.1 原料及样品制备

采用碳弧法制备碳包覆铝纳米颗粒,其原材料为石墨粉(纯度为 99%,平均粒径约 100 μm)和铝粉(纯度为 99%,平均粒径约 200 μm)。直流碳弧法的反应电极是由石墨粉和铝粉制备而成。首先称量 8 g 石墨粉和 12 g 铝粉,并加入 250 mL 无水乙醇,将它们混合并超声搅拌 1 h,然后通过抽滤去除乙醇得到固体混合物,将固体混合物放入温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥两天,最后将所得粉体放入金相镶嵌机中加热压制 24 h,得到一个直径为 24 mm、高度为 50 mm 的圆柱型试样。该试样作为反应电极的阳极,纯石墨电极作为阴极,反应室抽真空并通入氩气直至气压达到 1 Pa。碳弧放电装置的工作电流为 120 A,工作电压为 25 V,反应电极与石墨电极的间距约为 3~5 mm。在电弧放电过程中生成的碳包覆铝纳米颗粒沉积在反应腔内壁上,待放电结束静置冷却 24 h 后收集沉积在内壁上的碳包覆铝纳米颗粒。

制备碳包覆铝/PW 复合相变材料的原材料为碳包覆铝纳米颗粒及熔点为 52 $^{\circ}\text{C}$ 的石蜡。首先称取一定质量的碳包覆铝纳米颗粒和固体石蜡按一定比例混合,然后将其置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中融化石蜡并加热搅拌 1 h,再将所得溶液置于 60 $^{\circ}\text{C}$ 水浴中超声分散 10 min,最后将所得溶液于室温下冷却得到固态样品。按上述方法分别制备了碳包覆铝质量分数为 0, 2%, 4%, 6%, 8% 和 10% 的六个样品。

1.2 性能测试及表征

通过多种方法对碳包覆铝纳米颗粒进行表征。通过 X 射线衍射(XRD; Rigaku Corporation, Japan)进行物相及晶体结构分析,使用扫描电子显微镜(SEM; S-4800, Hitachi, Japan)和透射电子显微镜(TEM; JEM-2100F, Jeol, Japan)研究碳包覆铝纳米

颗粒的微观形貌和结构。通过差示扫描量热法(DSC; Diamond DSC, Perkin Elmer, USA)和热重分析方法(TG; SDT 2960, TA Instruments, American)研究碳包覆铝纳米颗粒和碳包覆铝/PW 复合相变材料的热学特性。碳包覆铝/PW 复合相变材料的热导率 λ , 使用热导率测试仪(Netzsch Instruments N. A. LLC.)通过激光闪光法进行测量^[19]。

2 结果与讨论

2.1 碳包覆铝纳米颗粒的形貌结构分析

碳包覆铝纳米颗粒的 X 射线衍射谱如图 1 所示。从图 1 可见:在 2θ 角为 26.5 $^{\circ}$ 处的衍射峰对应 C(002)晶面;在 2θ 角为 38.5, 44.7, 65.1 和 78.2 $^{\circ}$ 处的 4 个衍射峰,分别对应铝的(111), (200), (220) 和 (311)晶面,表明铝晶体为面心立方晶体结构;碳包覆铝纳米颗粒的 X 射线衍射谱中并未发现 Al_2O_3 或其它杂峰,由此可知采用碳弧法制备的碳包覆铝纳米颗粒中铝的存在形式为单质铝,说明 Al 核得到纳米碳层的良好保护,并没有氧化生成 Al_2O_3 。

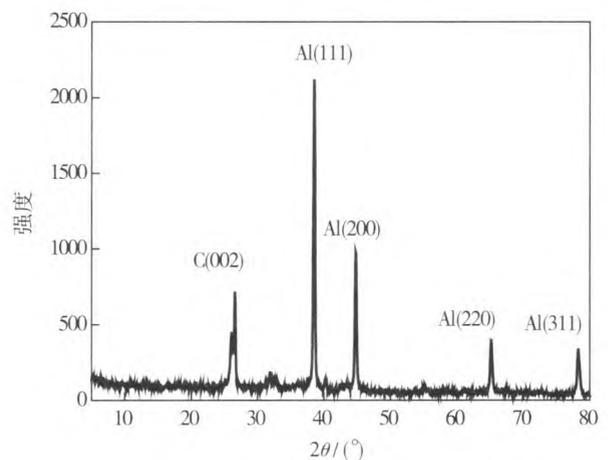


图 1 碳包覆铝纳米颗粒的 X 射线衍射谱

Fig. 1 XRD pattern of carbon coated aluminum nanoparticles

图 2 为碳包覆铝纳米颗粒的 SEM 和 TEM 照片。从图 2(a)可见,所制备的碳包覆铝纳米颗粒为球形,粒径约为 50~100 nm。从图 2(b)可见,碳包覆铝纳米颗粒为典型核壳型结构的球状颗粒,且纳米铝内核和碳外壳之间存在明显的分界,外壳的厚度约为 4 nm。

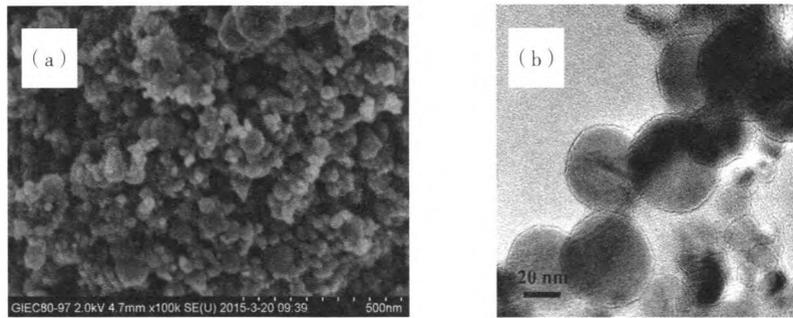


图2 碳包覆铝纳米颗粒的SEM和TEM照片

(a) SEM; (b) TEM

Fig. 2 SEM and TEM images of carbon coated aluminum nanoparticles

2.2 碳包覆铝纳米颗粒的热学特性分析

图3为碳包覆铝纳米颗粒的TG-DSC曲线。从图3中TG曲线可以看出,随着温度的升高,碳包覆铝发生了两次增重的过程。初始增重发生在 $400\sim 660\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Al的熔点)温度范围内,质量增加了20%。第二次增重开始于 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 并在约 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时结束,对应的增重量为初始状态的7%。同样,在DSC曲线中出现两个放热峰,分别对应TG曲线上的两次增重过程。从图3中DSC曲线可以看出,首次增重的放热峰更高,表明此过程中放出更大的热量,约为 3115 J/g 。而第二个放热峰放出的热量仅有 227 J/g ,远小于第一次增重放热量。根据TG-DSC曲线可分析得出,Al核心的氧化可以分为两步。第一步氧化过程对应TG-DSC曲线上的第一次放热增重,这是碳包覆铝纳米颗粒的纳米Al核表面快速剧烈氧化并在表面生成 Al_2O_3 外壳的过程。第二步氧化过程对应TG-DSC曲线上的第二次放热增重,当温度超过 $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,因为Al核的体积膨胀远大于外层的 Al_2O_3 外壳,因而使 Al_2O_3 外壳因压力而破裂,外层 Al_2O_3 保护膜的破裂导致Al核心的进一步氧化,由于 Al_2O_3 保护层的破裂和Al核心的氧化在同时进行,因此导致第二次较小的增重,第二次的氧化过程一直进行到新形成的 Al_2O_3 保护壳过于坚固而无法破裂才结束^[20-21]。从图3可见,碳包覆铝纳米颗粒的纳米Al核由于外部碳层的良好保护,在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上温度才会氧化,其具有良好的热稳定性。

2.3 碳包覆铝/PW复合相变材料的相变特性和相变潜热

图4为不同质量分数的碳包覆铝/PW复合相变材料的DSC曲线。从图4可以看出,不同质量分

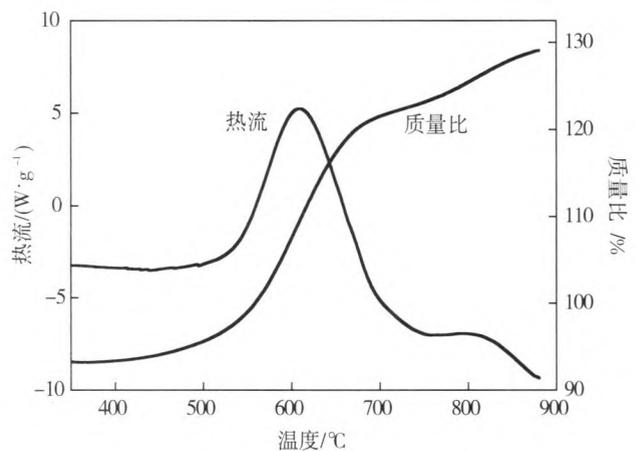


图3 碳包覆铝纳米颗粒的TG-DSC曲线

Fig. 3 TG and DSC curve of the carbon coated aluminum nanoparticles

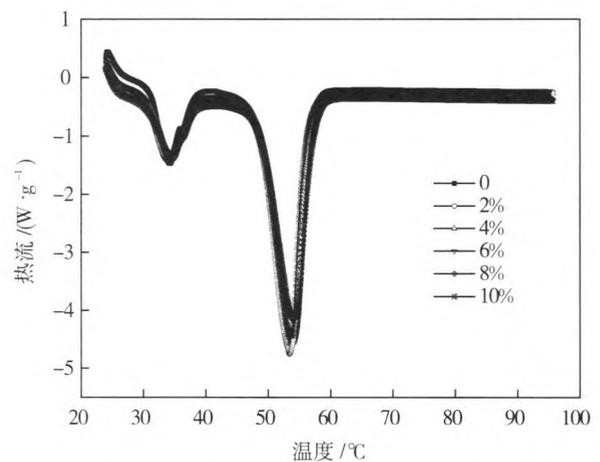


图4 不同质量分数的碳包覆铝/PW复合材料的DSC曲线

Fig. 4 DSC pattern of carbon coated aluminum/PW composites with different mass fraction

数的碳包覆铝/PW复合材料的DSC曲线都拥有两个吸热峰及相似的变化趋势。这两个吸热峰分别对

应相变材料的两次相变过程,较小的吸热峰(30~40℃)对应固-固相变过程,而较大的吸热峰(50~60℃)对应固-液相变过程.从图4还可见,碳包覆铝纳米颗粒的加入并没有改变相变材料的相变温度及相变特性.经计算,在加入碳包覆铝纳米颗粒后,碳包覆铝/PW复合材料相变潜热量略有减少.当碳包覆铝含量为2%时,碳包覆铝/PW复合材料相变潜热量比纯石蜡仅下降了2%,当碳包覆铝含量为4%~8%时,碳包覆铝/PW复合材料的相变潜热量略有下降,但下降幅度不超过8%,说明碳包覆铝纳米粒子对复合材料存储的相变潜热量的影响比较轻微.这是由于碳包覆铝纳米颗粒的加入,使得在相变材料中起相变储能作用的石蜡材料部分的减少,因此使得碳包覆铝/PW复合材料的总相变潜热量有轻微下降.

2.4 加入碳包覆铝对石蜡相变材料热稳定性的影响

图5为不同质量分数的碳包覆铝/PW复合材料的TG曲线.从图5可见,石蜡的热失重温度约为150℃,在加入碳包覆铝纳米颗粒后,碳包覆铝/PW复合材料的热分解温度为230℃,比原来提高了80℃.表明碳包覆铝纳米颗粒的加入,可有效地提高碳包覆铝/PW复合材料的热稳定性能.其原因是由于碳包覆铝的加入使复合材料整体的比热容上升,在吸收同样热量的情况下,碳包覆铝/PW复合材料的升温会比纯石蜡更低,从而使碳包覆铝/PW复合材料达到分解点的温度比纯石蜡更高^[22].

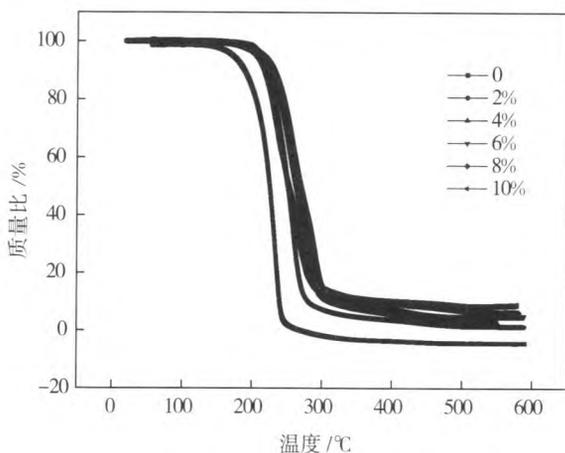


图5 不同质量分数的碳包覆铝/PW复合材料TG曲线

Fig.5 TG curves of carbon coated aluminum/PW composites with different mass fraction

2.5 加入碳包覆铝对石蜡相变材料热导率的影响

碳包覆铝/PW复合材料的热导率随碳包覆铝质量分数变化的关系如图6所示.从图6可见,随着碳包覆铝质量分数的增加,碳包覆铝/PW复合材料的热导率呈现先增加后下降的趋势.在碳包覆铝含量低于6%时,碳包覆铝/PW复合材料的热导率呈现上升趋势.当碳包覆铝含量为4%~6%时,热导率达到峰值并趋向稳定,热导率最大值约为0.21 W/(m·K),最大增幅可达194.4%,表明碳包覆铝填充量小于6%时,碳包覆铝/PW复合材料的热导率随碳包覆铝的含量增大而大幅提高.当碳包覆铝填充量超过6%时,碳包覆铝/PW复合材料的热导率逐渐下降,这主要由于加入高热导率和大比表面积的碳包覆铝纳米颗粒对在碳包覆铝/PW相变材料内部形成导热网络通路有利,使热量能在碳包覆铝纳米颗粒表面更有效地传播,从而提高整体复合材料的热导率.当碳包覆铝填充量增大到一定程度后,由于碳包覆铝纳米颗粒容易团聚,导致在相变材料中形成分布不均的碳包覆铝团块,从而增加了相变材料内部热阻,阻碍热量在碳包覆铝/PW相变材料中的传递,从而使材料的热导率降低.

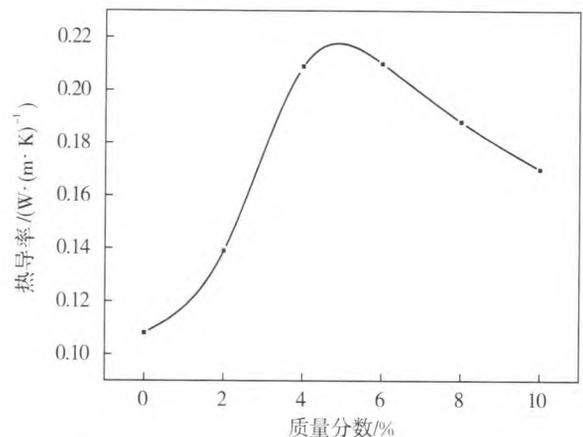


图6 不同质量分数碳包覆铝/PW复合材料的热导率变化曲线

Fig.6 Thermal conductivity curve of carbon coated aluminum/PW composites with different mass fraction

3 结论

采用直流碳弧法制备碳包覆铝纳米颗粒,再将碳包覆铝纳米颗粒作为导热填料与石蜡复合,制备

了不同质量分数的碳包覆铝/PW 复合相变材料,并运用多种分析方法对碳包覆铝纳米颗粒的热学特性及碳包覆铝/PW 复合相变材料的热学特性、热稳定性和导热性能进行了研究. 碳包覆铝纳米颗粒的加入,对碳包覆铝/PW 复合相变材料的潜热存储能力无显著影响. 碳包覆铝/PW 复合材料的热稳定因碳包覆铝的加入而得到大大地提升,热分解温度比纯石蜡提高了 80 °C,碳包覆铝/PW 复合材料的热导性能也得到显著的改善. 当碳包覆铝填充量为 6% 时,碳包覆铝/PW 复合相变材料的热导率可提升至 0.21 W/(m·K),相比纯石蜡增幅为原来的 194.4%.

参考文献:

- [1] JAVANI N, DINCER I, NATERER G F, et al. Exergy analysis and optimization of a thermal management system with phase change material for hybrid electric vehicles [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 64 (1-2): 471-482.
- [2] LIN Chunjing, XU Sichuan, CHANG Guofeng, et al. Experiment and simulation of a LiFePO₄ battery pack with a passive thermal management system using composite phase change material and graphite sheets [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 742-749.
- [3] KHATEEB S A, AMIRUDDIN S, FARID M, et al. Thermal management of Li-ion battery with phase change material for electric scooters: experimental validation [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 142(1-2): 345-353.
- [4] LING Ziyue, ZHANG Zhengguo, SHI Guoquan, et al. Review on thermal management systems using phase change materials for electronic components, Li-ion batteries and photovoltaic modules [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 31: 427-438.
- [5] FAN Liwu, FANG Xin, WANG Xiao, et al. Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials [J]. *Applied Energy*, 2013, 110: 163-172.
- [6] LI Min. A nano-graphite/paraffin phase change material with high thermal conductivity [J]. *Applied Energy*, 2013, 106: 25-30.
- [7] METTAWEE E S, ASSASSA G M R. Thermal conductivity enhancement in a latent heat storage system [J]. *Solar Energy*, 2007, 81(7): 839-845.
- [8] ANDRÉ B, COULET M V, ESPOSITO P H, et al. High-energy ball milling to enhance the reactivity of aluminum nanopowders [J]. *Materials Letters*, 2013, 110: 108-110.
- [9] LI Ying, SONG Wulin, XIE Changsheng, et al. Influence of humidity on the thermal behavior of aluminum nanopowders [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 97(1): 127-131.
- [10] JEURGENS L P H, SLOOF W G, TICHELAAR F D, et al. Structure and morphology of aluminium-oxide films formed by thermal oxidation of aluminium [J]. *Thin Solid Films*, 2002, 418(2): 89-101.
- [11] YANIK B, AĞUSTOS H, İPEK Y, et al. Synthesis and Characterization of aluminium nanoparticles by electric arc technique [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2013, 38(12): 3587-3592.
- [12] STACY S C, ZHANG X, PANTOYA M, et al. The effects of density on thermal conductivity and absorption coefficient for consolidated aluminum nanoparticles [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 73: 595-599.
- [13] 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*, 2009, 23(12): 20-22.
- [14] GUO Lianggui, SONG Wulin, XIE Changsheng, et al. Characterization and thermal properties of carbon-coated aluminum nanopowders prepared by laser-induction complex heating in methane [J]. *Materials Letters*, 2007, 61(14-15): 3211-3214.
- [15] PARK K, RAI A, ZACHARIAH M R. Characterizing the coating and size-resolved oxidative stability of carbon-coated aluminum nanoparticles by single-particle mass-spectrometry [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2006, 8(3-4): 455-464.
- [16] ALEXANDRE ERMOLINE M S E D. Production of carbon-coated aluminium nanopowders in pulsed microarc discharge [J]. *Nanotechnology*, 2002, 13: 638-643.
- [17] 郭连贵, 宋武林, 谢长生, 等. 核壳结构纳米铝粉热学行为 [J]. *推进技术*, 2012, 33(3): 478-482.
- [18] 陈进, 张海燕, 李丽萍, 等. 核壳型碳-铝复合纳米粒子的制备及其抗氧化性能研究 [J]. *南京大学学报: 自然科学版*, 2009(2): 297-303.
- [19] LIN Jin, ZHANG Haiyan, HONG Haoqun. A thermally conductive composite with a silica gel matrix and carbon encapsulated copper nanoparticles as filler [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2014, 43(7): 2759-2769.

- [20] LITRICO G, PROULX P, GOURIET J B, et al. Controlled oxidation of aluminum nanoparticles [J]. *Advanced Powder Technology*, 2015, 26(1): 1-7.
- [21] JEURGENS L P H, SLOOF W G, TICHELAAR F D, et al. Growth kinetics and mechanisms of aluminum-oxide films formed by thermal oxidation of aluminum [J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 92(3): 1649.
- [22] 林锦, 张海燕, 洪浩群, 等. 碳包铝纳米粒子填充硅橡胶制备散热复合材料 [J]. *复合材料学报*, 2011(4): 46-51.

Preparation and thermal properties of carbon coated aluminum/paraffin wax composite

HUANG Zhikun, ZHANG Haiyan, CHEN Yiming, WANG Shichu, XU Shutian, LIU Yan, ZHANG Zhiping, XU Yawen
Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract: In this paper, carbon coated aluminum nanoparticles were prepared by direct current discharge method. Carbon coated aluminum/paraffin wax phase-change composites were fabricated by dispersing the carbon-coated aluminum nanoparticles in the paraffin wax (PW) matrix. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM) analysis methods were employed to investigate the morphology and microstructure of carbon-coated aluminum nanoparticles. The thermal properties, thermal stability and thermal conductivity of carbon-coated aluminum nanoparticles and carbon-coated aluminum /PW composites were studied by DSC, TG and laser flash methods. The results show that the carbon-coated aluminum nanoparticles exhibit core-shell sphere structure, and the size of carbon-coated aluminum nanoparticles are 50-100 nm in diameter. Compared with pure paraffin, the onset decomposition temperature of carbon-coated aluminum /PW composite increases to 230°C, and the addition of carbon-coated aluminum causes less influence on phase change characteristic of carbon-coated aluminum /PW composite. Moreover, the thermal conductivity of carbon-coated aluminum/PW composite gains a significant enhancement about 194.4%.

Key words: carbon coated aluminum nanoparticles; carbon coated aluminum/paraffin wax phase-change composite; thermal properties