物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society

Institute of Physics, CAS

石墨烯气凝胶复合相变材料的热物性研究

李静　李绍伟　蔡迪　廖燕宁

The study of thermophysical properties of graphene aerogel composite phase change materials

Li Jing　Li Shao-Wei　Cai Di　Liao Yan-Ning

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 040503 (2021)　DOI: 10.7498/aps.70.20201499

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20201499

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

纳米石墨烯片–正十八烷复合相变材料制备及热物性研究

Preparation and thermophysical properties of graphene nanoplatelets–octadecane phase change composite materials

物理学报. 2019, 68(10): 100502　https://doi.org/10.7498/aps.68.20182068

退火温度调控多层折叠石墨烯力学性能的分子动力学模拟

Manipulations on mechanical properties of multilayer folded graphene by annealing temperature: a molecular dynamics simulation study

物理学报. 2020, 69(19): 196102　https://doi.org/10.7498/aps.69.20200836

聚酰亚胺/功能化石墨烯复合材料力学性能及玻璃化转变温度的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation on the glass transition temperature and mechanical properties of polyimide/functional graphene composites

物理学报. 2017, 66(22): 227101　https://doi.org/10.7498/aps.66.227101

石墨烯表面的特征水分子排布及其湿润透明特性的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of characteristic water molecular arrangement on graphene surface and wetting transparency of graphene

物理学报. 2019, 68(8): 086801　https://doi.org/10.7498/aps.68.20182307

氧化石墨烯褶皱行为与结构的分子模拟研究

Effect of functional groups on crumpling behavior and structure of graphene oxide

物理学报. 2020, 69(19): 193102　https://doi.org/10.7498/aps.69.20200651

纳米微结构表面与石墨烯薄膜的界面黏附特性研究

Interface adhesion property between graphene film and surface of nanometric microstructure

物理学报. 2018, 67(3): 030201　https://doi.org/10.7498/aps.67.20172153

石墨烯气凝胶复合相变材料的热物性研究*

李静 1)2)† 李绍伟 1)2) 蔡迪 1)2) 廖燕宁 1)2)

1) (重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

2) (重庆大学能源与动力工程学院, 重庆 400044)

(2020 年 9 月 9 日收到; 2020 年 10 月 7 日收到修改稿)

相变材料利用其相变潜热能力可吸收储存和释放利用热量, 同时在相变过程中其温度浮动小, 能够实现温度控制从而用于热管理. 但是其低热导率和易泄露问题严重制约了其性能. 石墨烯气凝胶因其丰富的多孔结构而具有较大的比表面积,可吸附相变材料解决其泄露问题, 同时石墨烯的高导热系数可提高相变材料的热导率. 这里选取正十八烷为相变材料, 制备了不同质量分数的石墨烯气凝胶复合相变材料. 测得石墨烯气凝胶含量为 13.99 wt% 的样品, 其导热系数比纯正十八烷高出 306.2%, 熔化潜热和凝固潜热分别下降了 13.8% 和 10.8%. 分子动力学模拟结果表明, 石墨烯气凝胶的引入会在一定程度上增强正十八烷分子的有序性和一致性, 即在同一温度下复合相变材料中的正十八烷分子比纯正十八烷分子拥有更集中分布的末端距和扭转角, 径向分布函数和自扩散系数都相对较低, 说明石墨烯材料的引入可以提升正十八烷的导热系数.

关键词: 石墨烯气凝胶, 正十八烷, 热物性, 分子动力学模拟

PACS: 05.70.–a, 05.70.Fh, 88.80.F– **DOI:** 10.7498/aps.70.20201499

1 引 言

在当前能源消耗环境和能源紧缺的挑战下, 相变材料 (phase change materials, PCMs) 能够通过相变潜热实现高效的热量储存和工业废热[1]、电子设备[2] 以及电池[3] 等的热管理, 从而提高能源利用效率. 有机固液相变材料拥有良好的物理化学性质和在自然界中的含量丰富等优点, 因此受到广泛关注和研究. 但是其低热导率造成的热量吸收储存效率低和相变之后的泄露等问题[4–6] 严重制约其广泛应用. 实际应用要求相变材料有更高的导热系数和良好的形状稳定性, 向相变材料中添加高导热材料, 如碳材料: 石墨烯纳米片、碳纳米管、石墨烯泡沫 (graphene foam, GF)、膨胀石墨 (expanded graphite, EG) 等[7–10]; 金属泡沫及金属氧化物[11]、氮化硼[12,13] 等, 制备复合相变材料 (composite phase change material, CPCM) 可显著提高相变材料的热导率, 而拥有多孔结构的石墨烯泡沫、膨胀石墨、石墨烯气凝胶 (graphene aerogel, GA)、金属泡沫等在提高热导率的同时, 又能吸附相变材料在其丰富的孔道内, 可作为支撑材料实现形状稳定[14]. 其中 GA 因密度低、比表面积大而广泛应用于油以及有机溶剂的吸附分离[8,15,16] 和作为支撑材料、导热增强填料与相变材料复合, 以改善相变材料在实际应用中的性能[17–19].

虽然以 GA 为支撑材料制备 CPCM 已有大量的研究, 但是为了追求更好的热导率和相变特性, 在还原自组装的基础上依然有很大的空间待研究如何得到更理想的石墨烯气凝胶复合相变材料. 例如 Mu 和 Li[5] 通过将月桂酸 (lauric acid, LA) 接枝在氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 表面, 再进

* 国家自然科学基金 (批准号: 51606017)、中国博士后科学基金 (批准号: 2017M612906) 和重庆市博士后科研项目 (批准号: Xm2016068) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lj202740@cqu.edu.cn

© 2021 中国物理学会 Chinese Physical Society

行还原自组装制备官能化的改性石墨烯气凝胶 LA-GA, 再真空浸渍月桂酸得到 LA-GA/LA, 不仅保留了气凝胶的多孔结构, 而且增强了气凝胶和相变材料月桂酸之间的界面热传递. LA-GA/LA 的热导率比 GA/LA 和单纯的 LA 分别提高 32.6% 和 352.1%; 且 100 次循环后保持良好的循环稳定性, 光热转化能力最高达 80.6%, 可用于太阳能热储能系统. 这种先改性后还原自组装的方法目前研究还较少, 在改性方法上有待进一步研究. Yan 等[20] 结合自组装和化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 方法, 先以镍为模板制备三维共价结合的 GF, 并将混石墨烯气凝胶 (hybrid graphene oxide, HGA) 封装到三维 GF 中得到优化的三维网络结构 GF/HGA(GH), 以石蜡 (paraffin wax, PW) 为相变基材真空浸渍得到的 CPCM, PW/GH 复合相变材料的导热系数最高达 1.82 W/(m·K), 与纯的 PW 和纯的 PW/GF 相比分别提高了 574% 和 98%, 相变焓从 164.5 J/g 降低到 145 J/g, 在 100 次热循环后, 形状稳定的复合 PCMs 仍具有良好的热可靠性和化学稳定性, 计算得到 CPCM 的光热转换和能量储存效率超过 90%, 可应用于太阳能光热转化储能. 在 GA 与基材界面处, 主要的界面结合和界面热阻方面也有学者研究, 例如 Li 等[21] 用乙二胺 (ethidene diamine, EDA) 还原 GO 后定向冷冻干燥得到部分还原的 GA, 进一步 1300 ℃ 高温退火除去剩余的含氧官能团, 与环氧基材混合得到复合材料, 测得其面内导热系数随着 GO 的还原程度的增大而增大, 在 1.11 vol% 的超低 GA 添加量、还原 24 h 时, 所得复合材料的热导率达到 2.69 W/(m·K), 与纯环氧树脂相比提高了 1070%; 还通过界面热阻分析发现, 降低石墨烯层之间的热阻是影响复合材料导热性的主要因素, 而不是石墨烯层与环氧基体之间的热阻. 除此之外, 最近有学者尝试以模板法为基础进行还原自组装, 再将模板碳化得到模板支撑的 GA, Liao 等[22] 以蜜胺泡沫 (melamine foam, MF) 为三维骨架模板吸收 GO 溶液, 并加入抗坏血酸还原自组装得到 MF 支撑的 MF/GA, 再通过进一步高温将其碳化, 最后真空浸渍聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG) 得到结构增强的形状稳定的复合相变材料. 其中 MF/GA 的添加量仅为 4.6 wt%, 三维骨架更多地包裹吸收 PEG, 避免了相变焓的大量减少, 且导热系数也提高到 1.32 W/(m·K), 相比纯 PEG, 增长了 312%; 由于 MF 的存在, 碳化后 MF/GA 骨架的机械强度达到 66.7 kPa; 在 50 次相变循环后相变焓基本不变, 具有良好的热稳定性.

大量研究已经表明 GA 可作为支撑材料和导热填料达到同时提高相变材料的热导率和形状稳定性的目的, 但是基本上都停留在实验阶段, 分子动力学模拟从微观角度出发探究复合相变材料热物性的报道还未多见, 因此本文分别通过实验和模拟探究了 GA 和正十八烷复合相变材料的热物性及稳定性, 在实验的基础上进一步从微观尺度理解 GA 在复合体系中的作用.

2 实验与模拟

2.1 实验材料及分析仪器

正十八烷 (n-octadecane), 分子式为 $C_{18}H_{38}$, 购自上海凛恩科技发展有限公司; 氧化石墨烯尺寸在 500 nm—50 μm 之间, 购自中国科学院成都有机化学有限公司; $NaHSO_3$ 为白色结晶粉末, 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司. DZF-6020AB 电热真空干燥箱, 北京中兴伟业世纪仪器有限公司; DHG-9078A 高温干燥烘箱, 无锡玛瑞特科技有限公司, SCIENTZ-10N 冷冻干燥机, 宁波新芝生物科技股份有限公司. SU8020 场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司; Nicolet iS50 傅立叶变换红外光谱仪 (FT-IR), 赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司; DSC404F3 差示扫描量热仪 (精确度: 温度误差 ± 0.03%; 灵敏度误差 ± 0.02%), Netzsch. Ltd; LFA457 激光导热仪 (精确度: 热扩散系数 ≤ ± 3%; 比热容 ≤ ±5%), Netzsch. Ltd; Mastersizer 200 激光粒度仪, 英国马尔文.

2.2 GA 的制备

采用冷冻干燥法制备石墨烯气凝胶. 将 10 mg 氧化石墨烯加入到 5 mL 的去离子水中, 超声分散 30 min 得到 2 mg/mLGO 水分散液, 再加入 30 mL 还原剂 $NaHSO_3$. 将混合的分散液在 95 ℃ 水浴加热的条件下反应 5 h, GO 被还原并自组装为水凝胶, 然后将其放在去离子水中透析 3 天, 目的是除去反应残留多余的无机化合物. 然后将石墨烯水凝胶样品进行预冷冻, 放入冷冻干燥机中冷冻干燥 48 h 将水分去除, 真空度 10 Pa. 干燥后的样品放入真空烘箱中, 高温 (500 ℃) 持续 5 h, 得到 GA.

2.3 GA/n-octadecane 复合相变材料的制备

采用真空浸渍法制备复合相变材料. 首先通过 50 ℃ 的水浴加热 30 min, 使 0.5 g 的正十八烷完全熔化, 之后将 GA 样品投入到盛有液相正十八烷的容器中, 再将其一同放入到真空干燥箱内, 真空环境下液相正十八烷被 GA 充分吸收, 冷却至室温, 得到基于石墨烯气凝胶的定形复合相变材料. GA 的质量分数分别为 4.82, 8.25, 10.35 和 13.99 wt%, 将四组样品分别记为 GA1, GA2, GA3 和 GA4.

2.4 GA/n-octadecane 复合相变材料的分子动力学模拟

在保证模型可行性的前提下, 为了最大限度地还原 GA 内部微孔道结构, 以及吸附正十八烷并在正十八烷外部形成导热骨架的特点, 着重模拟一个孔道. 建立超晶胞结构得到四个 39.20 Å × 38.87 Å 大小的单层石墨烯, 边缘通过氢原子饱和, 让这些石墨烯边缘两两靠近, 形成一个立方的孔道, 之后按照实际的密度在其中填充正十八烷分子. 所有模拟计算利用 Materials Studio 8.0 软件完成. 图 1 所示的模型中, GA 的质量分数为 54.2%, 该含量远高于实验制备的样品.

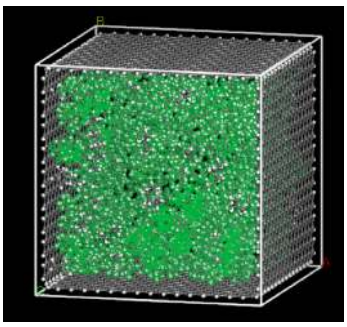


图 1 GA/n-octadecane 复合相变材料的初始模型

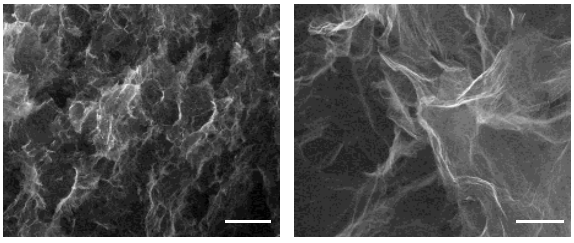
Fig. 1. Initial model of GA/n-octadecane composite phase change material.

采用共轭梯度法进行能力最小化, 使用 Minimization 进行了 50000 步处理. 之后进行退火, 在 Forcite 模块中的 Anneal, 设定温度由 280 K 升至 330 K, 又降温至 280 K, 经过 3 次循环, 循环过程的温度间隔为 5 K, 每 5 K 进行 10 ps 动力学计算, 一共 600 ps, 系综选择 NPT, 压力固定 0.0001 GPa, 温度控制和压力控制分别采用 Andersen[23] 和 Berendsen 等[24] 提出的方法, 力场为 COMPASS[25] 力场. 最后, 进行动力学平衡处理, 在 280 K 温度下进行 300 ps NPT 系综及 300 ps NVT 系综的动力学计算.

3 实验和模拟结果与讨论

3.1 形貌结构

GA 的切面 SEM 图像如图 2 所示. 通过图 2(a) 观察到气凝胶内部含有微米尺寸的大孔和纳米尺寸的介孔形成丰富的复合型空隙和孔道结构. 这些细小的空隙和孔道可以将相变材料容纳其中, 并且会对相变材料产生毛细作用, 从而阻止相变材料在相变过程中流失. 从图 2(b) 中可以看出 GA 是由超薄石墨烯片相互交织连接形成的, 孔径在几微米到几十微米, 形成的这些石墨烯片层具有丰富的褶皱. 同时, GA 本身凭借其高热导率, 在复合相变材料体系中充当了导热网络的角色.



(a) (b)

图 2 GA 的微观形貌结构 (a) GA (× 500, 100 μm); (b) GA (× 10000, 5 μm)

Fig. 2. The microstructure and morphology of GA: (a) GA4 (× 500); (b) GA4 (× 10000).

3.2 热稳定性测试

虽然 GA 的多孔结构可以提供强劲的吸附力, 将正十八烷吸附在其中, 但随着材料多次相变循环, 内部的正十八烷流失是难以避免的. 对于含有多孔结构填料的相变材料来说, 热稳定性是一项非常重要的评价指标. 为了证实制备的复合相变材料的良好性能, 对样品进行了热稳定性测试. 图 3 为正十八烷与 GA 复合相变材料的热失重曲线, 可以看到 CPCM 与正十八烷的变化趋势基本一致, 在 90 ℃ 之前, CPCM 与正十八烷都保持较好的热稳定性, 失重百分比不超过 2%. 当温度升高到超过 100 ℃, 样品质量开始快速下降, 直到 225 ℃ 左右, 质量几乎不再减少 (剩余物质为 GA). 不过 CPCM 的热失重曲线相比于正十八烷出现了略微的滞后, 这可能是由于 GA 内部的孔道结构在空间上阻止了部分正十八烷的挥发, 孔道结构提供的吸附力也减缓了挥发过程, 从结果上看, GA 使得相变材料的热稳定性有了一定程度的增强.

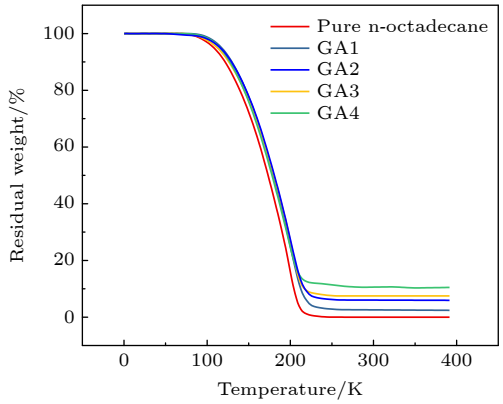


图 3 CPCM 和正十八烷的 TG 曲线

Fig. 3. The TG curves of CPCM and n-octadecane.

图 4 为 GA4 在不同温度下 (15 ℃, 45 ℃, 75 ℃) 的形态图. 正十八烷熔点为 28 ℃, 如图 4(a) 所示, 在 15 ℃ 下 CPCM 保持完好的固体状态; 如图 4(b) 所示, 当温度达到 45 ℃ 时, 正十八烷应该完全熔化, 但 CPCM 只能观察到表面的些许熔化; 图 4(c) 显示当温度达到 75 ℃ 时 CPCM 的边缘可以看到少许的液态正十八烷泄露, 但依然依附于 GA 的骨架, 这证明了 GA 对正十八烷良好的密封作用.

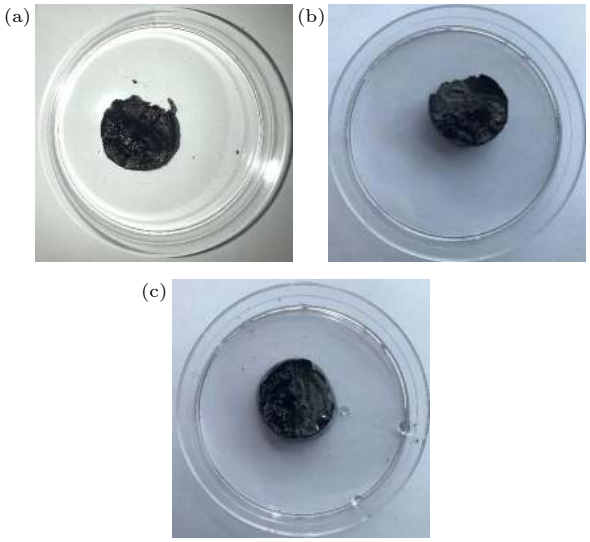


图 4 CPCM 在不同温度下的形态 (a)15 ℃; (b)45 ℃; (c)75 ℃

Fig. 4. Morphology of CPCM at different temperatures (a)15 ℃; (b)45 ℃; (c)75 ℃.

3.3 化学相容性

为了研究正十八烷和 GA 间的化学相容性, 分别对 GA、正十八烷以及两者复合的相变材料进行了红外光谱分析, 傅里叶变换红外光谱图 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 如图 5 所示.

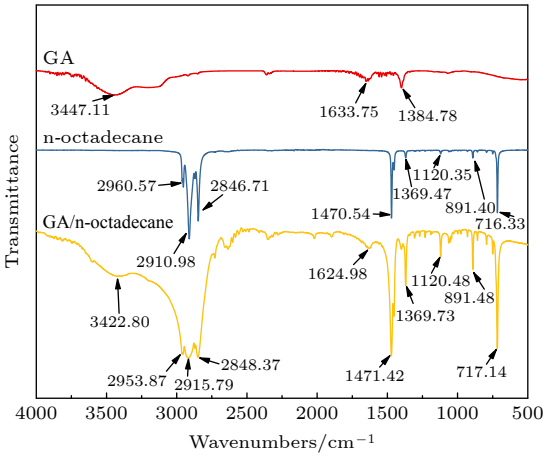


图 5 GA, 正十八烷及 CPCM 的 FTIR 光谱图

Fig. 5. FTIR spectra of GA, n-octadecane and CPCM.

图 5 中从上到下三条曲线分别为 GA, 正十八烷和 CPCM 的 FTIR 曲线. 对比 GA 与 CPCM 的图线可知, 3447.11 和 3422.80 cm^{-1} 处的吸收峰为-OH 基团的伸缩振动造成, 这可能是因为在测试前或过程中, GA 的微小孔道结构吸收了少量空气中的水分, 也有可能是还原过程进行得并不完全, 导致石墨烯表面或边缘仍存在少量的羟基. 1633.75 和 1624.98 cm^{-1} 处吸收峰均对应-C=C-共振吸附, 这是石墨烯环结构的特征峰. 1384.78 与 1369.42 cm^{-1} 处对应为 C-H 面内弯曲振动峰.

对比正十八烷与 CPCM 的 FTIR 曲线, 2960.57 和 2910.98 cm^{-1} 分别代表-CH_3 和-CH_2 的不对称伸缩振动吸收峰, 2846.71 和 2848.37 cm^{-1} 是-CH_2 的对称伸缩振动吸收峰, 在复合相变材料中也能找到 2953.86, 2915.79 和 2848.37 cm^{-1} 与它们对应. 1470.54 和 1471.42 cm^{-1} 处对应为-CH_2 基团中的 C-H 面内弯曲振动峰, 1120.35 和 1120.48 cm^{-1} 处对应的是-C-OH 中 C-O 的拉伸和形变. 891.40 与 891.48 cm^{-1} 为-C-C-伸缩振动峰. 716.33 和 717.14 cm^{-1} 处的吸收峰则代表-$(CH_2)_n$-长链 n 大于 4 时的面内摇摆振动峰.

经过对比可以发现, GA 和正十八烷所具有的吸收峰在 CPCM 中均能一一找到对应, 没有发生明显偏移, 并且没有出现新的吸收峰, 所以 GA 和正十八烷的复合没有发生化学变化.

3.4 相变特性

相变材料是利用其潜热进行能量储存的, 因此, 相变潜热是评价相变材料最重要的指标之一. 图 6 为 GA4 经过一个相变循环后得到的的 DSC

曲线. 比较两组图像, 正十八烷的峰值更高, 但两者的变化趋势以及图线形状一致, 这表明正十八烷与石墨烯气凝胶复合相变材料具有相同的相变行为.

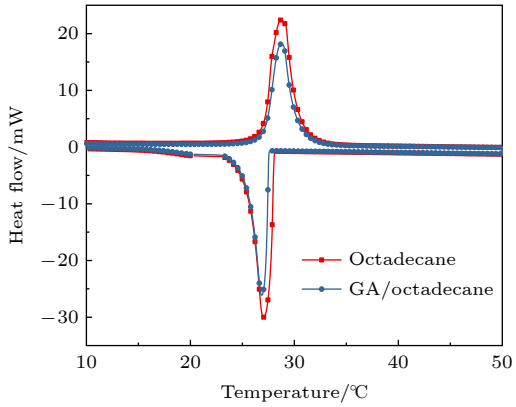


图 6 正十八烷及 GA4 的 DSC 曲线

Fig. 6. The DSC curves of n-octadecane and GA4.

表 1 和表 2 分别为计算得到的正十八烷和石墨烯气凝胶复合相变材料在熔化和凝固相变过程中的各项数据. 正十八烷在 28.6 ℃ 熔化, 在 26.9 ℃ 凝固, 其相应的相变潜热分别为 232.0 和 225.8 J/g, 与之相比, CPCM 的相变温度没有明显规律性变化, GA 含量最高的 GA4 熔化潜热和凝固潜热分别下降了 13.8% 和 10.8%. 可见 GA 与正十八烷复合导致正十八烷储热能力出现一定的下降. 相变潜热之所以出现下降, 是因为复合相变材料体系中加入了不发生相变的 GA, 单位质量的正十八烷比单位质量的石墨烯气凝胶正十八烷复合相变材料具有更多的参与相变的物质.

除了 GA 所占的质量分数, 一些固有性质也会对复合相变材料整体的相变潜热造成影响. GA 内部具有丰富的细微孔道, 充分吸附的正十八烷将会充满这些孔道, 导致相变过程中正十八烷的热膨胀效应受到一些限制, 另外, 孔道提供的吸附力也将减弱相变过程中正十八烷的流动性, 这些因素导致相变发生时, 正十八烷需要吸收更多的能量, 这些影响可能导致相变潜热的测量结果偏高. 多种因素共同的作用最终反应在潜热值的变化, 从本节结果来看, GA 会导致复合相变材料的储热能力下降, 但下降幅度处于可接受的范围之内.

表 1 正十八烷及其复合相变材料熔化过程的相变温度及相变焓

Table 1. Phase transition temperature and enthalpy of n-octadecane and CPCMs during melting process.

测试对象	起始温度 T_{ms}/℃	峰值 T_{mp}/℃	终止温度 T_{me}/℃	相变焓 H_m/J·g^{-1}
正十八烷	24.6	28.6	34.9	232.0
GA1	24.6	28.3	34.8	220.5
GA2	24.3	28.6	34.5	213.1
GA3	24.4	28.4	34.2	207.9
GA4	24.2	28.7	34.2	199.9

表 2 正十八烷及其复合相变材料凝固过程的相变温度及相变焓

Table 2. Phase transition temperature and enthalpy of n-octadecane and CPCMs during solidification process.

测试对象	起始温度 T_{ss}/℃	峰值 T_{sp}/℃	终止温度 T_{se}/℃	相变焓 H_s/J·g^{-1}
正十八烷	27.8	26.9	23.2	–225.8
GA1	27.6	27.3	24.1	–214.6
GA2	28.3	27.6	24.2	–206.6
GA3	27.9	27.2	24.4	–202.2
GA4	28.2	27.0	24.1	–201.4

3.5 导热系数

GA 的作用除了提供微孔道结构以吸附正十八烷, 防止相变材料泄露外, 还有可在相变材料体系内形成高导热的石墨烯骨架, 这有助于改善正十八烷内部的热阻, 加速热的传递, 这些石墨烯骨架作为导热通路可以大幅提升复合相变材料体系整体的导热能力.

通过激光闪光法测试了各组样品的比热容、热扩散系数, 测试温度为 20 ℃. 导热系数利用 (1) 式计算, 复合相变材料密度由 (2) 式计算, 结果如表 3 所列.

表 3 正十八烷及石墨烯气凝胶复合相变材料的导热系数及相关数据

Table 3. Thermal conductivity and relevant data of n-octadecane and CPCM.

测试对象	热扩散系数 α/mm^2·s^{-1}	密度 ρ_{com}/ g·cm^{-3}	比热容 c_p/ J·(g·K)$^{-1}$	导热系数 λ/ W·(m·K)$^{-1}$
正十八烷	0.137	0.777	1.658	0.177
GA1	0.331	0.782	1.871	0.484
GA2	0.349	0.780	1.878	0.511
GA3	0.374	0.787	1.910	0.562
GA4	0.461	0.789	1.977	0.719

$$\lambda = \alpha c_{\rm p} \rho_{\rm com}, \tag{1}$$

其中 α 为复合相变材料的热扩散系数, $c_{\rm p}$ 为复合相变材料的比热容, λ 为复合相变材料的导热系数, $\rho_{\rm com}$ 为复合体系的平均密度

$$\rho_{\rm com} = \frac{m_{\rm PCM} + m_{\rm G}}{\dfrac{m_{\rm PCM}}{\rho_{\rm PCM}} + \dfrac{m_{\rm G}}{\rho_{\rm G}}}, \tag{2}$$

其中 $m_{\rm PCM}$, $m_{\rm GO}$ 分别为正十八烷和石墨烯材料的质量, $\rho_{\rm com}$, $\rho_{\rm G}$ 分别为正十八烷和石墨烯材料的密度.

图 7 给出的是正十八烷和石墨烯气凝胶复合相变材料在 20 ℃ 下的导热系数. 纯正十八烷表现出较低的导热系数, 随着石墨烯气凝胶的引入, 石墨烯气凝胶复合相变材料的导热系数得到了大幅度提升, GA1 的导热系数提升至 0.484 W/(m·K), 导热系数提升了 173.4%, 随着样品中 GA 含量的增加, 复合相变材料的导热系数也随之增加, 当 GA 的质量分数达到 13.99% 时 (GA4), 复合相变材料的导热系数提升至 0.719 W/(m·K), 对比正十八烷实现了超过 300% 的提升. 样品中所含 GA 的质量分数越高, 则其内部的空间网状导热网络就越密集, 这就意味着复合相变材料的吸收、释放能量的效率越高.

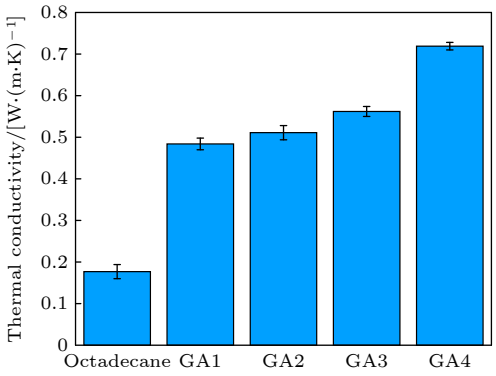


图 7 正十八烷与石墨烯气凝胶复合相变材料在 20 ℃ 时的导热系数

Fig. 7. Thermal conductivity of n-octadecane and CPCM at 20 ℃.

3.6 模拟结果分析

3.6.1 导热系数

利用 RNEMD 法计算石墨烯气凝胶相变材料的导热系数, 结果如图 8 所示, 图中插图是模拟纯正十八烷的热导率值, 从插图中可以看到, 当温度超过 300 K 时, 导热系数出现明显下降. 正十八烷的相变温度为 28 ℃ (301 K), 图中导热系数明显下降的区域可以认为是相变发生区域 (295 —305 K). 经计算, 固态和液态正十八烷的导热系数平均值分别为 0.222 和 0.198 W/(m·K), 与实验值 0.177 W/(m·K) 接近, 进而验证模型计算的可靠性.

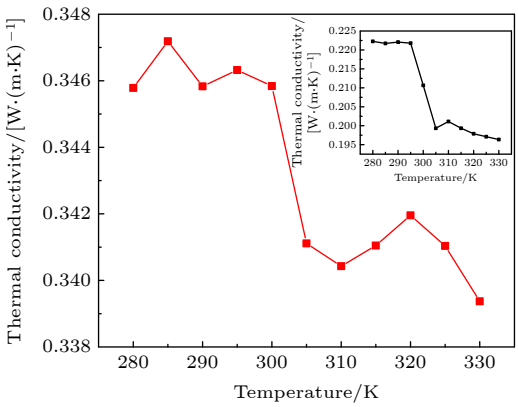


图 8 石墨烯气凝胶相变材料在不同温度下的导热系数

Fig. 8. Thermal conductivity of GA/n-octadecane PCM at different temperatures.

与计算得到的纯正十八烷的导热系数随温度的变化关系相对比, 石墨烯气凝胶相变材料的导热系数变化规律与之基本一致, 温度上升到 300 K 之后出现较大幅度的下降, 但是完全熔化的对应温度出现了延迟. 可以看到 GA/正十八烷的热导率的模拟值比未添加 GA 的模拟值略高, 与实验测得的值相差较大, 即石墨烯气凝胶复合相变材料模型中 GA 的质量分数是远高于实验样品的 (实验样品 GA4 质量分数为 13.99%), 可能是由于模型经过简化, 不具备 GA 实际含有的极其复杂的导热骨架结构, 所以模拟计算得到的导热系数还是远低于实验测量值.

3.6.2 微观结构模拟

图 9 为石墨烯气凝胶复合相变材料体系中正十八烷分子的末端距和扭转角分布随温度的变化曲线. 复合体系的末端距与扭转角随温度的变化规律与纯正十八烷体系基本一致, 不同的是石墨烯气凝胶相变材料体系具有更高的峰值, 代表石墨烯气凝胶相变材料体系中的正十八烷分子有序度更高, 这是由于石墨烯片组成的气凝胶结构包覆正十八烷, 限制其运动、弯曲或扭转的空间. 图 10 为石墨烯气凝胶复合相变材料体系中正十八烷分子随温度上升的径向分布函数曲线. 随温度升高, 正十八烷分子的径向分布函数逐渐降低, 趋势与纯正十八

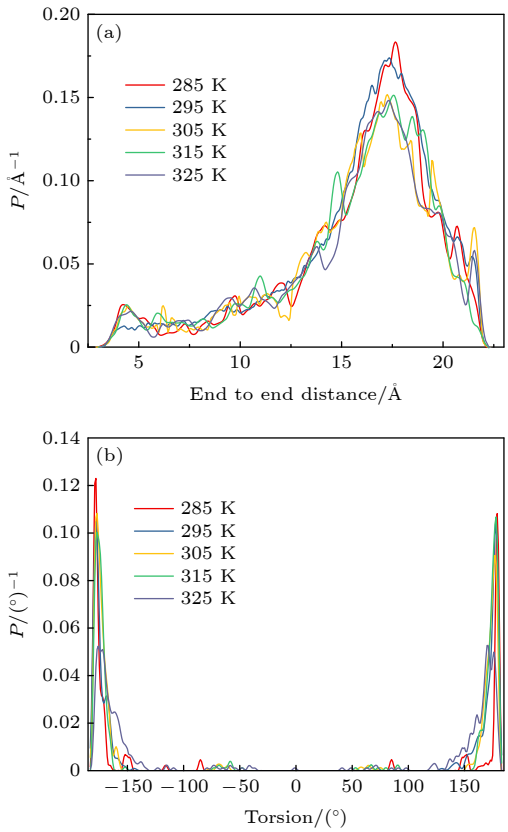


图 9 石墨烯气凝胶复合相变材料中正十八烷分子的末端距和扭转角分布曲线

Fig. 9. Distribution curve of end to end distance and torsion of n-octadecane molecules in CPCMs.

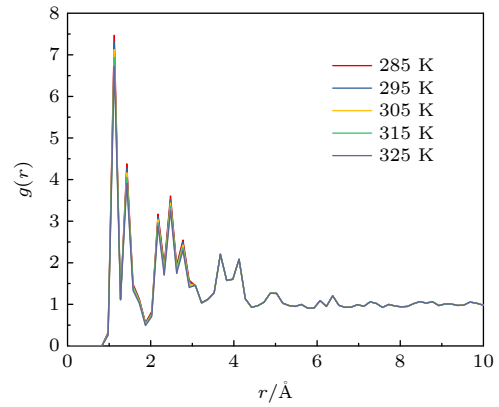


图 10 不同温度下 CPCM 体系的正十八烷分子的径向分布函数

Fig. 10. RDF of n-octadecane molecules in CPCMs at different temperatures.

烷体系的模拟结果一致. 另外, 与纯正十八烷相比, 图 10 显示的石墨烯气凝胶复合相变体系的径向分布函数值在小尺寸范围内 (5 Å以内) 整体更大, 这是由于正十八烷分子周围四个方向被 GA 包覆, 分布空间小于纯正十八烷体系, 导致这些正十八烷分子倾向于在较小的距离内更加集中. 结果表明, 随温度升高, 正十八烷分子依然会因热运动和流动性增强, 而降低有序度, 但是 GA 的引入较大提升了特定范围的正十八烷分子集中分布, 结果上导致有序度增加.

3.6.3 相变特性模拟

图 11 为石墨烯气凝胶复合相变材料体系中正十八烷分子的均方位移, 随着温度的升高, 均方位移数值逐渐增大, 这是因为分子的动能因温度升高而增大, 趋势与纯正十八烷一致, 但其值远小于纯正十八烷体系, 证明 GA 的包覆大大限制了正十八烷分子的运动空间. 图 12 为石墨烯气凝胶复合相变材料体系中正十八烷分子的自扩散系数, 相较于纯正十八烷的自扩散系数其值较低, 说明分子的流动性受 GA 影响而降低. 将这些散点拟合直线, 得到一个突变点, 即为相变温度 302.0 K.

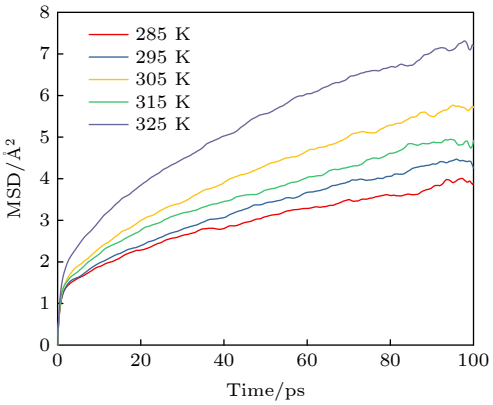


图 11 不同温度下石墨烯气凝胶复合相变体系中正十八烷分子的均方位移曲线

Fig. 11. MSD curve of n-octadecane molecules in CPCMs at different temperature.

图 13 为石墨烯气凝胶复合相变材料体系的比热容随温度的变化曲线. 比热容在 300—305 K 范围内发生突变, 即相变温度处于此范围内, 和前面提到的自扩散系数得到的结论一致. 值得注意的是, 293 K 下实验测得 GA4 比热容为 1.977 J/(g·K), 而使用本节的模型计算得到 293 K 下比热容为 3.473 J/(g·K), 模拟结果远大于实验测量值, 这可能包含两方面原因: 1)COMPASS 力场不能完全准确地模拟相变材料分子的相变行为; 2) 所用的模型中石墨烯气凝胶质量分数高达 54.2%, 导致体系的比热容极大地受到石墨烯影响, 这与实验测量的情形有所差异.

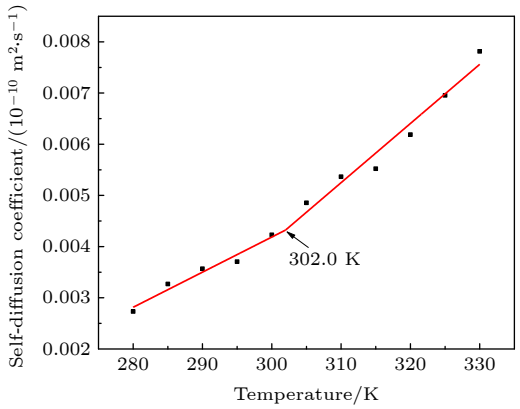


图 12 升温过程石墨烯气凝胶复合相变体系中正十八烷分子的自扩散系数

Fig. 12. Self-diffusion coefficients of n-octadecane molecules in CPCMs during heating.

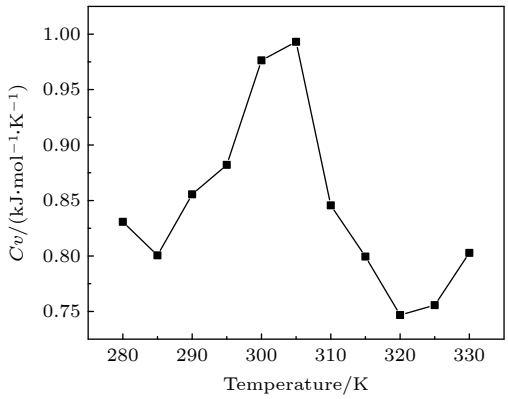


图 13 石墨烯气凝胶复合相变体系中正十八烷比热容随温度的变化曲线

Fig. 13. Specific heat capacity variation of n-octadecane molecules in CPCMs with temperature.

4 结 论

通过还原组装和真空浸渍法制得石墨烯气凝胶/正十八烷复合相变材料, 对其热物性进行实验研究并通过分子动力学模拟从微观角度分析其相变行为. 结果表明, GA 可以一定程度上提升复合相变材料的热稳定性, 但会导致相变潜热的减少. GA 的质量分数越大, 微孔道数量的增多导致其对相变材料的吸附能力越强. 实验测得 GA 含量为 13.99 wt% 的样品, 其导热系数比纯正十八烷高出 306.2%. 模拟结果表明 GA 的引入会在一定程度上增强正十八烷分子的有序性和一致性, 具体体现为, 在同一温度下复合相变材料中的正十八烷分子比纯正十八烷分子拥有更集中分布的末端距和扭转角, 径向分布函数和自扩散系数都相对较低, 说明石墨烯材料的引入可以提升正十八烷的导热系数.

参考文献

[1] Shon J, Kim H, Lee K 2014 *Appl. Eenergy* **113** 680
[2] Wu W, Zhang G, Ke X, Yang X, Wang Z, Liu C 2015 *Energy Convers. Manage.* **101** 278
[3] Ling Z, Wang F, Fang X, Gao X, Zhang Z 2015 *Appl. Eenergy* **148** 403
[4] Wu S, Li T, Tong Z, Chao J, Zhai T, Xu J, Yan T, Wu M, Xu Z, Bao H, Deng T, Wang R 2019 *Adv. Mater.* **31** 1905099
[5] Mu B, Li M 2019 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **191** 466
[6] Liu L, Zheng K, Yan Y, Cai Z, Lin S, Hu X 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **185** 487
[7] Xue F, Jin X Z, Xie X, Qi X D, Yang J H, Wang Y 2019 *Nanoscale* **11** 18691
[8] Kabiri S, Tran D N H, Altalhi T, Losic D 2014 *Carbon* **80** 523
[9] Sang L, Xu Y 2020 *J. Energy Storage* **31** 101611
[10] Ma C, Zhang Y, Chen X, Song X, Tang K 2020 *Materials* **13** 980
[11] Li C, Zhao X, Zhang B, Xie B, He Z, Chen J, He J 2020 *J. Therm. Sci.* **29** 492
[12] Xu X, Hu R, Chen M, Dong J, Xiao B, Wang Q, Wang H 2020 *Chem. Eng. J.* 397
[13] Zeng X, Sun J, Yao Y, Sun R, Xu J B, Wong C P 2017 *ACS Nano* **11** 5167
[14] Zhu X, Wang Q, Kang S, Li J, Jia X 2020 *Chem. Eng. J.* **395** 125112
[15] Sun H, Xu Z, Gao C 2013 *Adv. Mater.* **25** 2554
[16] Wang X, Nie S, Zhang P, Song L, Hu Y 2020 *Jmr&T.* **9** 667
[17] Yang J, Zhang E, Li X, Zhang Y, Qu J, Yu Z Z 2016 *Carbon* **98** 50
[18] Xu Y, Fleischer A S, Feng G 2017 *Carbon* **114** 334
[19] Wu H Y, Li S T, Shao Y W, Jin X Z, Qi X D, Yang J H, Zhou Z W, Wang Y 2020 *Chem. Eng. J.* **379** 122373
[20] Yan J, Qi G Q, Bao R Y, Yi K, Li M, Peng L, Cai Z, Yang M B, Wei D, Yang W 2018 *Energy Storage Mater.* **13** 88
[21] Li Y, Wei W, Wang Y, Kadhim N, Mei Y, Zhou Z 2019 *J. Mater. Chem. C* **7** 11783
[22] Liao H, Chen W, Liu Y, Wang Q 2020 *Compos. Sci. Technol.* **189** 108010
[23] Andersen H C 1980 *J. Chem. Phys.* **72** 2384
[24] Berendsen H J C, Postma J P M, Vangunsteren W F, Dinola A, Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
[25] Sun H 1998 *J. Phys. Chem. B* **102** 7338

The study of thermophysical properties of graphene aerogel composite phase change materials*

Li Jing [1)2)†] Li Shao-Wei [1)2)] Cai Di [1)2)] Liao Yan-Ning [1)2)]

1) (*Key Laboratory of Low-Grade Energy Utilization Technologies and Systems of Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing* 400044, *China*)

2) (*School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing* 400044, *China*)

(Received 9 September 2020; revised manuscript received 7 October 2020)

Abstract

Phase change materials can absorb, store and release heat with their latent heat capacity. Meanwhile, their temperature fluctuation during phase changing is small, so they can realize temperature control and be used for thermal management. But their low thermal conductivity and easy leakage problem seriously restrict their performance. Graphene aerogel have a large specific surface area because of its rich porous structure, and can absorb phase change materials to solve the leakage problem. Meanwhile, the high thermal conductivity of graphene can improve the thermal conductivity of phase change materials. At the same time, the black of graphene aerogel itself has good light absorption performance. Combined with phase change material, the resulting composite phase change material can make full use of the sunlight to achieve photo-thermal transformation and energy storage. Composite phase change material can release heat at night when there is no solar energy, making up for the intermittency of solar energy. Herein, graphene aerogel was prepared by reduction self-assembly and freeze-drying method, and composite phase change material was prepared by vacuum impregnation method. The graphene aerogel composite phase change materials with different mass fraction were prepared by using n-octadecane as phase change material. The thermal conductivity of the sample with 13.99 wt% graphene aerogel content was 306.2% higher than that of pure octadecane, and the latent heat of melting and solidification decreased by 13.8% and 10.8% respectively. Simultaneously, molecular dynamics simulation results show that the introduction of graphene aerogels will increase to a certain extent is octadecane molecular order and consistency, which in the same temperature of composite phase change materials are octadecane than pure octadecane molecules have more concentrated at the end of the distance and the torsion angle, radial distribution function and the diffusion coefficient is relatively low, that the introduction of graphene materials can promote positive octadecane coefficient of thermal conductivity.

Keywords: graphene aerogels, n-octadecane, thermophysical properties, molecular dynamics simulation

PACS: 05.70.–a, 05.70.Fh, 88.80.F– **DOI:** 10.7498/aps.70.20201499

* National Natural Science Foundation of China (Grant No.51606017), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2017M612906), and the Postdoctoral Project of Chongqing, China (Grant No. Xm2016068).

† Corresponding author. E-mail: lj202740@cqu.edu.cn