

多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料制备及热性能调控*

贺晨波¹⁾ 汪子涵¹⁾ 唐桂华^{1)†} 孙晶晶²⁾ 孙陈诚²⁾
李俊宁²⁾ 王晓艳²⁾

1) (西安交通大学能源与动力工程学院, 热流科学与工程教育部重点实验室, 西安 710049)

2) (航天材料及工艺研究所, 先进功能复合材料技术重点实验室, 北京 100076)

(2024 年 12 月 16 日收到; 2025 年 2 月 1 日收到修改稿)

为满足航天器热管理材料对高导热和高储/释热性能的双重需求, 本文采用热压成型工艺制备了一种多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料, 以解决传统相变材料导热率低和液态泄漏的问题. 基于实验测试和有限元数值模拟, 系统研究了不同组分的含量与对比对相变复合材料热性能的影响机理, 揭示了材料内部多维导热网络的形成机制. 结果表明, 采用多维导热材料协同掺杂与多尺度鳞片石墨复合填充策略, 构建了兼具连通性和致密性的多维碳基导热网络, 其产生的协同导热增强效应显著提升了微胶囊相变复合材料的热导率 ($1.021 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), 同时保持了高储热性能 (81.540 J/g), 为航天器热管理材料的设计和应用提供了支撑.

关键词: 航天器热管理, 微胶囊相变复合材料, 多维碳基网络, 协同导热增强

PACS: 44.05.+e, 44.10.+i, 05.70.Fh, 81.20.-n

DOI: 10.7498/aps.74.20241731

CSTR: 32037.14.aps.74.20241731

1 引言

在空间引力波探测等高精度任务中, 航天器内部的微小温度波动会严重影响引力波的精确测量, 从而影响探测结果的可靠性^[1,2]. 石蜡作为传统的热管理相变材料, 具有高相变潜热和化学稳定性^[3], 通过固-液相态转变高效储存与释放热量, 有效维持航天器热环境的温度稳定. Wu 等^[4]提出了一种基于形状稳定相变材料的航天器热控制系统, 研究发现当航天器外部热通量发生剧烈变化时, 相变材料可有效防止热控制系统失效. 然而, 石蜡在实际应用中仍面临以下挑战: 1) 液态泄漏. 石蜡在高于其熔点的温度下易发生液态泄漏, 导致其储热能力和循环稳定性下降^[5]. 2) 低热导率. 石蜡的热导率

约为 $0.2 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[6], 限制了相变材料内部热量的高效传递, 难以及时消纳航天器内部的功耗波动.

针对相变材料易发生液态泄漏的问题, 目前研究主要集中于将相变材料包裹于聚合物中形成具有核壳结构的相变微胶囊 (phase change microcapsules, PCMC)^[7,8,9], 使石蜡的固-液相转变发生在微胶囊内部, 有效防止液态泄漏并提高循环稳定性. Wang 等^[10]采用界面水解-缩聚法制备了石蜡@甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅杂化壳相变微胶囊, 其储能效率超过 99.9%. Zhang 等^[11]采用溶胶-凝胶工艺结合硅烷偶联剂改性, 制备了核壳结构的石蜡@二氧化硅相变微胶囊, 潜热储存效率高达 99.9%, 泄漏率低至 1.24%.

然而, 相变微胶囊较高的界面热阻显著降低了石蜡在微胶囊内的熔化和凝固速率. 为此, 文献常

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2022YFC2204302) 和国家自然科学基金 (批准号: 52130604) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ghtang@mail.xjtu.edu.cn

采用两种策略: 1) 通过引入高导热添加剂与 PCMC 复合以提高材料的整体热导率; 2) 将 PCMC 嵌入高导热基体中, 以提升相变复合材料的热响应速率^[12,13]. 碳基导热增强材料具有高热导率、低密度、高比表面积及优异的化学稳定性等优点, 并且表现出多样化的形态与尺寸特征, 其中沥青基碳纤维 (pitch-based carbon fiber, PCF) 和鳞片石墨 (flake graphite, FG) 因其卓越的导热性能和独特的结构特点, 在导热增强领域备受关注^[14]. PCF 作为一维导热增强材料, 轴向热导率超过 900 W/(m·K), 并具备优异的机械强度, 可提升相变复合材料的热、力学性能^[15]. FG 具有二维层状结构, 其面内热导率超过 500 W/(m·K), 且比表面积较大 (约为 2 m²/g), 可与相变材料充分接触以提升相变复合材料的导热性能^[16]. Xia 等^[17]通过引入氧化石墨烯制备了具有三维层状结构的相变复合材料, 显著提高了相变复合材料的热导率, 达到 0.48 W/(m·K), 相变焓值达 158.2 J/g. Nomura 等^[18]通过热压法制备了赤藓糖醇@碳纤维相变复合材料. 热压法能够促进少量碳纤维在相变材料中形成高效导热网络, 从而显著提升相变复合材料的热导率.

尽管传统相变材料在液态泄漏和低热导率问题上已取得一定改善, 但现有研究仍集中于单一导热增强材料的应用. 单一形态导热增强材料构建的导热网络因致密性和连通性不足, 难以形成高效的热传导路径, 限制了相变复合材料热响应速率的提升^[19,20], 此外, 尚未明晰多维导热增强材料对相变复合材料的协同影响机理. 因此, 本文引入多维碳基导热增强材料 (FG 和 PCF), 采用热压成型工艺制备了一种兼具高热导率与高相变焓值的多维碳基增强微胶囊相变复合材料, 实验研究了 PCMC (零维)、PCF (一维) 及不同尺寸 FG (二维) 的含量与对比对相变复合材料热导率和相变焓值的影响规律, 并结合有限元模拟揭示了多维碳基导热网络的热传递机制, 为航天器热管理材料的优化设计提供支撑.

2 研究方法

2.1 实验材料

PCMC, 核芯材料为正十七烷, 外壳材料为聚甲基丙烯酸甲酯; PCMC 平均粒径为 5 μm, 合肥芯能相变新材料科技有限公司产品. FG, 直径分别为

10, 50 及 100 μm, 厚度为 2 μm, 密度为 2.26 g/cm³, 面内和厚度方向热导率分别为 523, 38 W/(m·K)^[21], 福斯曼科技 (北京) 有限公司. PCF, 直径为 10 μm, 长度为 25 mm, 密度为 2.23 g/cm³, 轴向和径向热导率分别为 960 和 10 W/(m·K)^[22], 福斯曼科技 (北京) 有限公司. 无水乙醇, 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司.

2.2 实验样品制备

本文采用热压成型工艺在特定温度和压力条件下促使各相材料实现界面结合与致密化, 以制备多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料, 图 1 为制备流程图, 具体制备步骤如下.

1) 配比称重. 共制备了 15 组样品, 各组分材料的质量分数详见表 1. 采用正交实验设计优化了 Sample 1—9 中不同尺寸 FG 的混合比例; Sample 10—12 作为样品 1—9 的对照组, 仅采用单一尺寸的 FG; Sample 13 和 14 作为 Sample 5 的对照组, PCMC 质量分数分别为 80% 和 90%; Sample 15 作为 Sample 5 的对照组, 仅包含 FG 和 PCMC, 未添加 PCF.

2) 搅拌分散. 将 PCMC 与 500 mL 无水乙醇混合, 采用机械搅拌法在 800—1000 rad/min 下高速搅拌 20 min, 形成均匀悬浮液. 然后缓慢加入 FG 和 PCF, 继续搅拌确保各组分材料均匀分散.

表 1 相变复合材料各组分材料的质量分数
Table 1. Mass fractions of each component in the phase change composites.

Sample	10 μm FG/%	50 μm FG/%	100 μm FG/%	PCMC/%	PCF/%
1	4.25	4.25	16.50	70.00	5.00
2	4.25	8.25	12.50	70.00	5.00
3	4.25	12.50	8.25	70.00	5.00
4	8.25	4.25	12.50	70.00	5.00
5	8.25	8.25	8.50	70.00	5.00
6	8.25	12.50	4.25	70.00	5.00
7	12.50	4.25	8.25	70.00	5.00
8	12.50	8.25	4.25	70.00	5.00
9	12.50	12.50	0.00	70.00	5.00
10	25.00	0.00	0.00	70.00	5.00
11	0.00	25.00	0.00	70.00	5.00
12	0.00	0.00	25.00	70.00	5.00
13	4.95	4.95	5.10	80.00	5.00
14	1.65	1.65	1.70	90.00	5.00
15	9.90	9.90	10.20	70.00	0.00

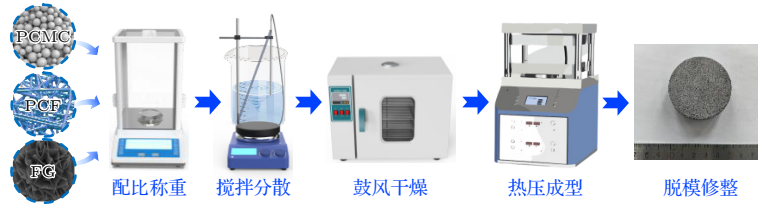


图 1 多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料制备流程图

Fig. 1. Flowchart of the preparation process for multidimensional carbon-based thermally enhanced microcapsule phase change composite.

3) 鼓风干燥. 将搅拌后的混合物转移至电热鼓风干燥箱, 在 80 °C 下干燥 12 h, 确保无水乙醇完全挥发并得到均匀粉体混合物. 干燥过程中, 定期轻震动样品以防止粉体团聚, 提高干燥效果.

4) 热压成型. 将干燥后的粉体混合物置于成型模具中, 采用热压机在 100 °C 和 20 MPa 的条件下热压成型并保持 6 h; 待温度缓慢降至室温后继续保持压力 4 h. 整个热压过程在氮气环境中进行, 以避免材料氧化.

5) 脱模修整. 脱模后得到密度为 1 g/m³, 尺寸为直径 5 cm×厚度 2 cm 的圆柱形样品, 随后对样品表面进行机械加工去除毛刺, 以满足性能测试要求.

2.3 性能测试

采用德国蔡司 Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM) 表征多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料的微观形貌, 样品通过导电胶固定在样品台上, 喷铂时间为 90 s, 测试电压为 3—15 kV. 基于瞬态平面热源法, 采用瑞典 HotDisk 公司 TPS2500S 型热常数分析仪测试样品的热导率, 测试过程使用 5465 型聚酰亚胺探头, 所测试相变复合材料样品均为直径 5 cm×厚度 2 cm 的圆柱形块体. 采用德国耐驰 3500 Sirius 型差示扫描量热仪 (DSC) 测试样品的相变潜热和相变温度, 温度范围为−20—100 °C, 升温/降温速率定为 5 °C/min, 氮气气氛. 采用上海精密仪器仪表有限公司 BPS-100CA 型恒温恒湿箱对样品进行冷热循环试验. 将样品从室温 (25 °C) 加热至 80 °C 并保温 10 min, 随后冷却至−10 °C 并保持 10 min, 最高循环次数为 100 次.

2.4 数值模型

采用随机顺序吸附法 (random sequential adsorption, RSA) 数值重构了相变复合材料的代

表性体积单元 (representative volume element, RVE) 模型, 如图 2 所示. 通过有限元法模拟了相变复合材料的热传导过程, 为简化数值模型, 进行以下假设: 1) FG 为规则的六边形结构; 2) PCMC 填充于多维碳基网络结构中, 界面之间完美结合; 3) PCMC 填充基体为均质材料. 具体步骤如下.

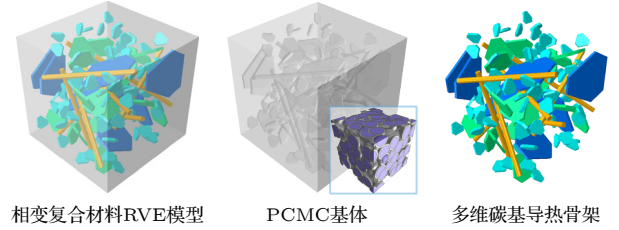


图 2 多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料 RVE 模型示意图

Fig. 2. Schematic diagram of the RVE model for multidimensional carbon-based thermally enhanced microcapsule phase change composite.

1) 采用 RSA 方法生成空间随机分布的 FG 和 PCF, 其结构参数见 2.1 节, 数值重构了多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料的 RVE 模型^[20].

2) 在 RVE 模型的前、后、左、右 4 个侧面施加温度周期性边界条件^[23], 通过多点约束方程确保边界节点的温度和热流密度连续, 具体表达式为

$$T^+ - T^- = T^*, \quad (1)$$

其中, T^+ 和 T^- 分别表示 RVE 模型法向量正向和负向的相对平行边界上周期节点集合的温度, T^* 为周期性温度修正量.

3) 在 RVE 模型的顶部和底部施加恒定温度边界条件, 顶部温度为 300 K (热端), 底部温度为 273 K (冷端), 以实现单向热传导.

4) 采用有限元法计算 RVE 模型中各积分点的热流密度, 基于数值均匀化理论求解 RVE 模型的平均热流密度, 具体表达式为^[23]

$$\langle q \rangle_i = \frac{1}{V_{\text{RVE}}} \sum_{I=1}^{n_{\text{int}}} q_i(x_I) \cdot \text{IVOL}(x_I), \quad (2)$$

其中, $\langle q \rangle_i$ 为 RVE 模型的体积平均热流密度, q_i 为模型中任意积分点的热流密度, IVOL 为积分点的体积, V_{RVE} 为 RVE 模型的总体积.

5) 根据 RVE 模型的平均热流密度和温度梯度, 利用傅里叶导热定律计算 RVE 模型的等效热导率.

6) 采用 Abaqus 有限元商业软件的 Automatic 方法对 RVE 模型进行离散化. 有限元计算中 RVE 模型尺寸为 2.5×10^{-4} m, 网格尺寸为 2×10^{-6} m, 网格单元类型为十节点二次传热四面体单元 DC3D10.

2.5 PCMC 填充基体的热导率计算

为了确定多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料 RVE 模型中均质基体的基本热物性参数, 采用 Maxwell-Eucken 模型和 Bruggeman 模型计算单个 PCMC 和 PCMC 填充基体的热导率.

PCMC 具有核壳结构, 其等效热导率可通过 Maxwell-Eucken 模型计算^[24,25]:

$$\lambda_{\text{eff}}^{\text{PCMC}} = \lambda_{\text{core}} \left[\frac{\lambda_{\text{shell}} + 2\lambda_{\text{core}} + 2f_{\text{core}}(\lambda_{\text{shell}} - \lambda_{\text{core}})}{\lambda_{\text{shell}} + 2\lambda_{\text{core}} - f_{\text{core}}(\lambda_{\text{shell}} - \lambda_{\text{core}})} \right], \quad (3)$$

其中, $\lambda_{\text{eff}}^{\text{PCMC}}$ 为 PCMC 的等效热导率; λ_{core} 为核芯 (正十七烷) 的本征热导率, 为 $0.197 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[6]; λ_{shell} 为外壳 (聚甲基丙烯酸甲酯) 的本征热导率, 值为 $0.21 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[26]; f_{core} 为核芯材料的体积分数, 计算公式为

$$f_{\text{core}} = \left(\frac{d_{\text{core}}}{d_{\text{total}}} \right)^3, \quad (4)$$

其中, d_{core} 为 PCMC 的核芯直径, 为 $4.5 \mu\text{m}$; d_{total}

为 PCMC 总粒径. 计算得到单个 PCMC 的等效热导率为 $0.198 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 在多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料 RVE 模型中, 均质基体被视为 PCMC 的密堆积结构, 当 PCMC 呈菱面体堆积时, 形成立方最密堆积结构, 其孔隙率计算公式为^[27]

$$\varphi = 1 - \left(\frac{2\pi}{6\sqrt{2}} \right), \quad (5)$$

其中, φ 为基体的孔隙率, 计算得到 $\varphi = 25.95\%$. 对于含有微孔的 PCMC 填充基体, 其等效热导率可采用 Bruggeman 模型计算^[27,28]:

$$\varphi \left(\frac{\lambda_{\text{air}} - \lambda_{\text{matrix}}}{\lambda_{\text{air}} + 2\lambda_{\text{matrix}}} \right) + (1 - \varphi) \left(\frac{\lambda_{\text{PCMC}} - \lambda_{\text{matrix}}}{\lambda_{\text{PCMC}} + 2\lambda_{\text{matrix}}} \right) = 0, \quad (6)$$

其中, λ_{matrix} 为基体的等效热导率, λ_{air} 为空气的热导率 (常温常压), 值为 $0.026 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; 通过数值迭代计算得到 PCMC 填充基体的等效热导率为 $0.156 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$.

3 结果与讨论

3.1 微观形貌

多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料 (Sample 5) 的微观形貌如图 3 所示. 从图 3(a) 可以看出, PCMC 呈现不规则的球形结构, 其聚甲基丙烯酸甲酯外壳完好无损, 展现出优异的包覆效果, 有效防止微胶囊破裂及相变材料泄漏. 在图 3(b), (c) 中, 二维层状 FG 与一维柱状 PCF 在热压成型过程中紧密堆积, 协同构建了多维碳基导热增强骨架. 此外, 零维球状 PCMC 均匀附着于 FG 和 PCF 的表面, 确保各组分间实现良好的界面结合与相容性, 有效降低了界面热阻, 形成了高效的多维导热网络.

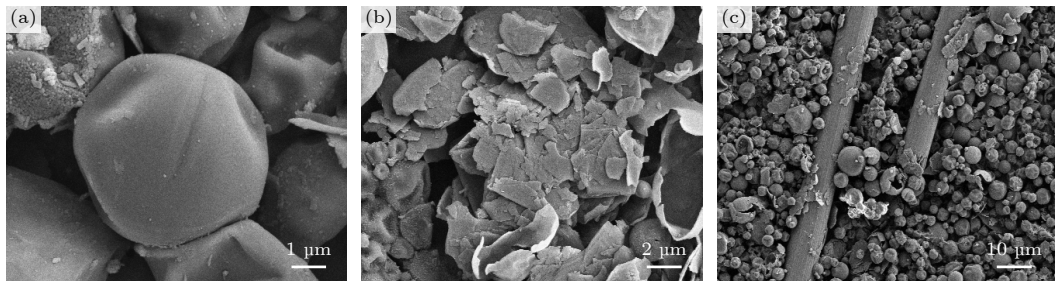


图 3 多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料的扫描电子显微镜图 (a) PCMC; (b) FG 骨架结构; (c) PCF 掺杂相变复合材料
Fig. 3. Scanning electron micrograph of multidimensional carbon-based thermally enhanced microcapsule phase change composite: (a) PCMC; (b) FG skeleton structure; (c) PCF-doped phase change composite.

3.2 PCMC 含量对相变复合材料热性能的影响

PCMC 质量分数分别为 70% (Sample 5), 80% (Sample 13) 及 90% (Sample 14) 的多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料的 DSC 曲线如图 4 所示. 结果表明, 3 组样品的相变峰形状基本一致, 均表现出多个相变峰, 分别对应 PCMC 中正十七烷的固-固相变过程 (单斜晶体转变为六方晶体) 和固-液相变过程. 同时, 3 组样品的相变温度基本保持不变, 吸热过程的相变温度为 14.9 °C 左右, 放热过程的相变温度为 21.1 °C 左右.

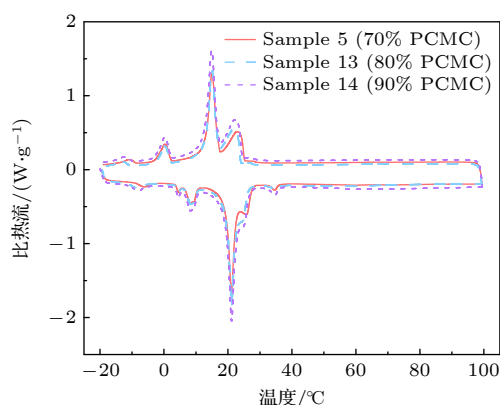


图 4 不同 PCMC 含量相变复合材料的 DSC 图
Fig. 4. DSC curves of phase change composites with different PCMC contents.

不同 PCMC 含量相变复合材料的热导率 (λ) 和相变焓值 (ΔH) 实验测试结果, 如图 5 所示. 结果表明, Sample 14 (90% PCMC) 的 ΔH 最高, 这表明, PCMC 中正十七烷提供了较高的相变潜热, 因此高含量的 PCMC 显著增强了相变复合材料的储热性能. 然而, Sample 14 的 λ 仅为 0.591 W/(m·K), 这是由于 PCMC 的 λ 较低, 高含量的 PCMC 使得相变复合材料内部的热量传递路径受阻, 无法实现热量高效传递. 相比之下, Sample 5 (70% PCMC) 的 λ 高达 0.887 W/(m·K), 这是由于随着 PCMC 含量的降低, FG 和 PCF 在基体中逐渐构成了多维碳基导热网络, 形成了高效导热通道, 显著提升了相变复合材料 λ , 缩短了相变材料在吸/放热过程中的热响应时间.

为了在热导率与相变焓值之间取得最佳平衡, 对不同 PCMC 含量的相变复合材料样品的热性能进行分析比较. 结果表明, Sample 5 (70% PCMC) 的 ΔH 为 81.282 J/g, 相比 Sample 14 (90% PCMC)

仅下降 20.6%, 而其 λ 则提升 50.1%, 表现出优异的热响应特性 (即高热导率与高储热性能). 因此, 选择 70% PCMC 作为最佳材料组分方案, 用于后续相变复合材料的实验制备.

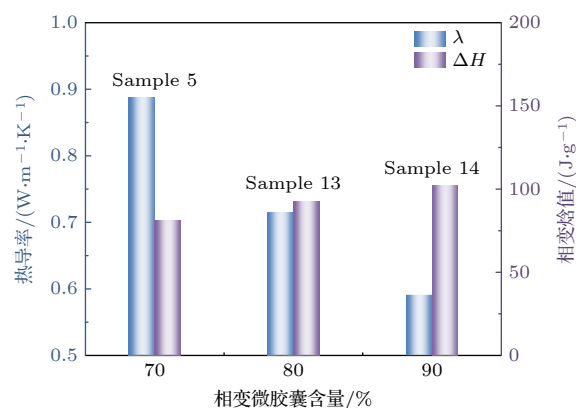


图 5 不同 PCMC 含量相变复合材料的热性能

Fig. 5. Thermal performance of phase change composites with different PCMC contents.

3.3 PCF 对相变复合材料热性能的影响

为了研究 PCF 对微胶囊相变复合材料热性能的影响, 对含 PCF 和未含 PCF 的多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料进行了 λ 和 ΔH 的实验测试, 如表 2 所示. 结果表明, Sample 5 (掺杂 5% PCF) 的 λ 显著高于 Sample 15 (未掺杂 PCF), 提升了 153.4%, 表明采用多维导热材料协同掺杂显著增强了相变复合材料的导热性能, 是构建高效导热网络的关键因素, 同时 Sample 5 的 ΔH (81.282 J/g) 与 Sample 15 (80.241 J/g) 基本一致, 表明引入 PCF 不影响相变微胶囊对储热性能的主导作用.

表 2 含 PCF 与未含 PCF 相变复合材料的热性能比较
Table 2. Comparison of thermal performance between PCF-containing and PCF-free phase change composites.

Sample	PCF/%	λ /(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔH /(J·g ⁻¹)
5	5	0.887	81.282
15	0	0.350	80.241

为进一步揭示 PCF 对相变复合材料热导率的增强机理, 分别构建了含 PCF 和未含 PCF 的多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料 RVE 模型, 基于有限元法进行热传导模拟分析. 图 6(a), (b) 为 RVE 模型的温度梯度分布. 图 6(c) 显示, PCF 在相变复合材料中形成了一维导热路径, 与 FG 提供的二维导热通道相互交织, 协同构建了多维碳基

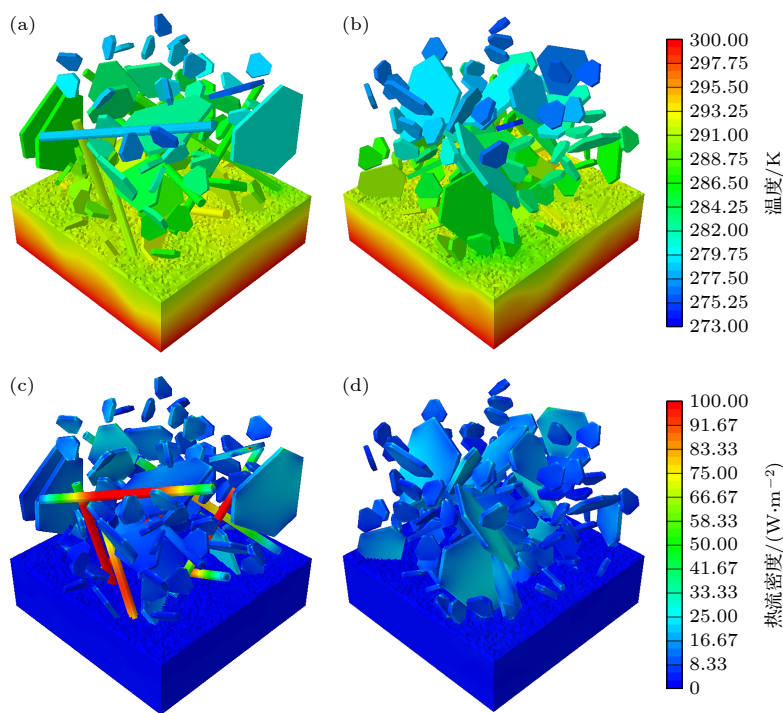


图6 多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料的热传导有限元分析 (a) 含 PCF 的 RVE 温度分布; (b) 不含 PCF 的 RVE 温度分布; (c) 含 PCF 的 RVE 热流密度分布; (d) 不含 PCF 的 RVE 热流密度分布

Fig. 6. Finite element analysis of thermal conductivity for multidimensional carbon-based thermally enhanced microcapsule phase change composites: (a) Temperature distribution of RVE with PCF; (b) temperature distribution of RVE without PCF; (c) heat flux distribution of RVE with PCF; (d) heat flux distribution of RVE without PCF.

导热增强网络. 同时 PCF 的一维结构填充于 FG 的层间空隙中, 增大了导热材料与 PCMC 基体的有效接触面积, 提高了相变复合材料内部热传递的连通性和稳定性. 相比之下, 图 6(d) 表明, 在未掺杂 PCF 的相变复合材料中, 导热路径主要依赖于 FG 形成的二维平面导热通道. 尽管由二维平面相互连接组成的三维导热网络能够实现热量传递, 但其导热路径不连续, 导致相变复合材料热响应速率显著降低. 因此, 采用多维导热材料协同构建了多维碳基导热网络骨架, 产生的协同导热增强效应显著缩短了热传递路径, 增强了相变复合材料的热响应性能, 为其在吸/放热过程中的热管理提供了有力保障.

3.4 不同尺度 FG 混合比例对相变复合材料热性能的影响

为研究不同尺度 FG(10, 50 及 100 μm) 对相变复合材料热性能的影响, 本文针对 Sample 1—9 中采用三因素三水平的正交实验设计, 将 3 种 FG 尺寸作为实验因素, 各因素设定低、中、高 3 个水平, 从而形成 9 组实验组合, 有助于全面揭示

FG 混合比例对多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料热性能的影响规律, 还可避免实验组合过于庞杂以提高数据分析效率. 作为对照, Sample 10—12 仅采用单一尺寸的 FG, 各样品中 FG 的具体配比如图 7 所示.

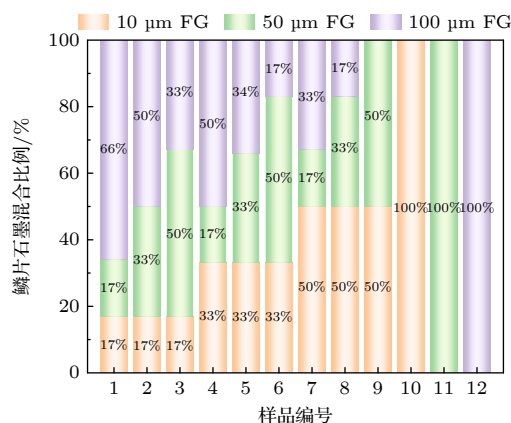


图7 Sample 1—12 中不同尺寸 FG 的混合比例

Fig. 7. Mixing ratios of FG with different sizes in Samples 1–12.

Sample 1—12 的 λ 和 ΔH 的实验测试结果见图 8. 结果表明 Sample 8 (含 50% 的 FG (10 μm), 33% 的 FG (50 μm)、17% 的 FG (100 μm)) 的 λ

达到最大值, 为 $1.021 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 显著高于仅含单一尺寸 FG 的样品 (Sample 10—12), 其 λ 值分别为 $0.923, 0.835$ 及 $0.672 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 且 Sample 1—12 的 ΔH 基本一致, Sample 8 的 ΔH 为 81.54 J/g . 这表明, 多尺寸 FG 复合填充显著提高了相变复合材料的导热性能, 而不影响其储热性能. 单一尺度 FG 构建的导热通道在连通性和致密性方面存在不足, 且不同尺度的 FG 在导热网络中发挥的作用不同, 具体而言: 1) 大尺度 FG ($100 \mu\text{m}$) 提供了长距离的面内导热通道, 能够高效传递热量, 但 FG 之间容易形成较大的空隙, 导致导热路径不连续; 2) 中尺度 FG ($50 \mu\text{m}$) 起到桥梁作用, 填充大尺寸 FG 之间的空隙, 增强导热网络的连续性; 3) 小尺度 FG ($10 \mu\text{m}$) 进一步填充大/中尺度 FG 间的微小空隙, 增大 FG 之间的接触面积, 提高导热网络的致密性. 因此, 多尺度 FG 的协同作用有助于构建高效的导热网络, 尤其增加小尺度 FG ($10 \mu\text{m}$) 在混合比例中的含量, 可显著提升相变复合材料的导热性能.

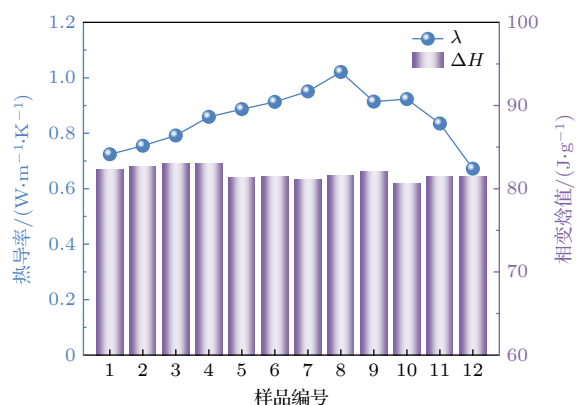


图 8 不同尺度 FG 混合比例的相变复合材料的热性能
Fig. 8. Thermal performance of phase change composites with different FG size ratios.

为深入揭示不同尺度 FG 混合比例对相变复合材料导热性能的影响, 以及材料内部 FG 间导热网络的形成机制, 本文构建了 3 种多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料的 RVE 模型, FG 的混合比例为: (a) 50% FG ($10 \mu\text{m}$)+25% FG ($50 \mu\text{m}$)+25% FG ($100 \mu\text{m}$); (b) 25% FG ($10 \mu\text{m}$)+50% FG ($50 \mu\text{m}$)+25% FG ($100 \mu\text{m}$); (c) 25% FG ($10 \mu\text{m}$)+25% FG ($50 \mu\text{m}$)+50% FG ($100 \mu\text{m}$). 利用有限元法进行热传导模拟分析, 不同 RVE 模型的热流密度分布与热导率计算结果见图 9. 研究结果表明, 当相变复合材料小尺度 FG 的占比高时, RVE 模型中导热路径更加连续, 热流密度分布更加均匀, 表明热量在导热网络中的传递效率更高, 如图 9(a) 所示. 这主要归因于小尺度 FG ($10 \mu\text{m}$) 有效填充了导热路径中的空隙, 并且增加了不同尺度 FG 之间的接触面积, RVE 模型的等效热导率为 $0.908 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 相比之下, 当相变复合材料中小尺度 FG 占比低时, RVE 模型中导热路径表现出非连续性, 热传导效率显著降低, 如图 9(b), (c) 所示, RVE 模型的等效热导率分别为 $0.791, 0.653 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. 因此, 多尺度 FG 的协同作用对构建高效导热网络至关重要, 尤其提高小尺度 FG 含量是提升相变复合材料导热性能的关键.

3.5 热循环稳定性

为研究多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料的热循环稳定性, 选取 Sample 5, Sample 8 及 Sample 10 三组样品进行冷热循环实验. 每次循环包括: 将样品加热至 80°C 并保温 10 min , 随后冷却至 -10°C 并保持 10 min , 设计最高循环次数为 100 次. 图 10 展示了 3 组样品在不同冷热循环次数下相变复合材料的形态与泄漏情况. 研究结果表明, 经过 100 次冷热循环后, 所有样品均保持完

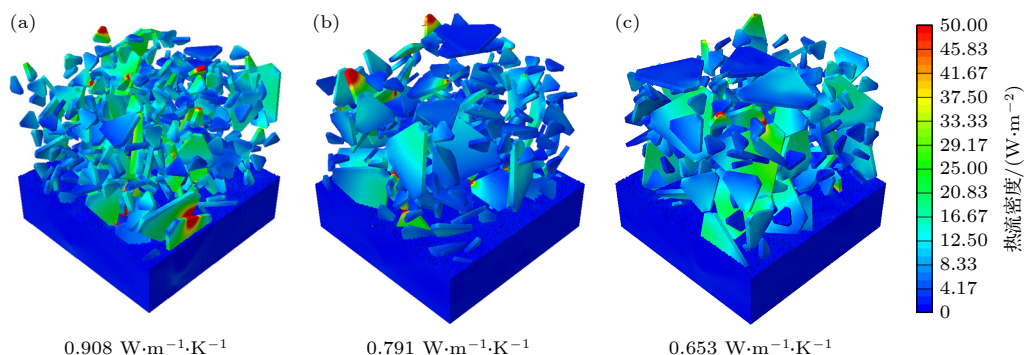


图 9 不同 FG 混合比例相变复合材料 RVE 模型的热流密度分布图

Fig. 9. Heat flux distribution of RVE models for phase change composites with different FG size ratios.

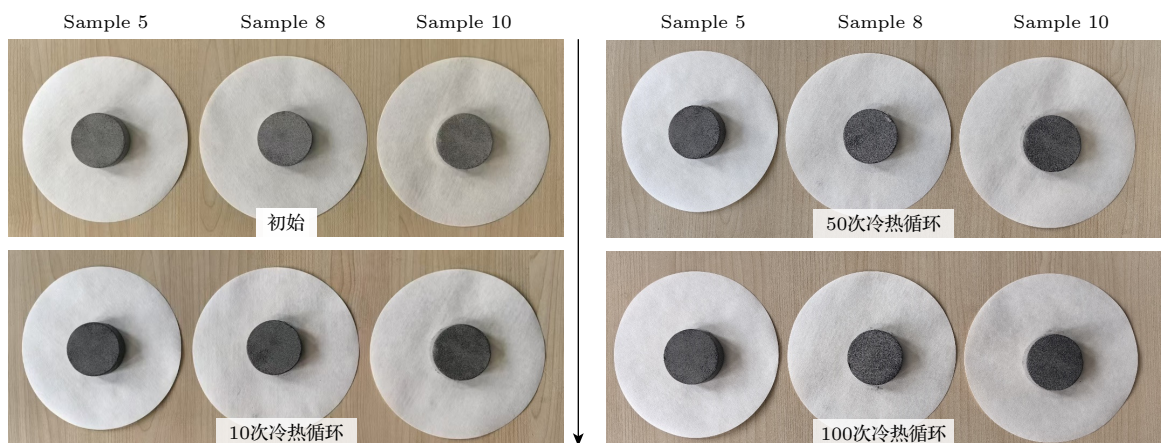


图 10 不同冷热循环次数下相变复合材料的形态与泄漏情况

Fig. 10. Morphology and leakage behavior of phase change composites under different thermal cyclings.

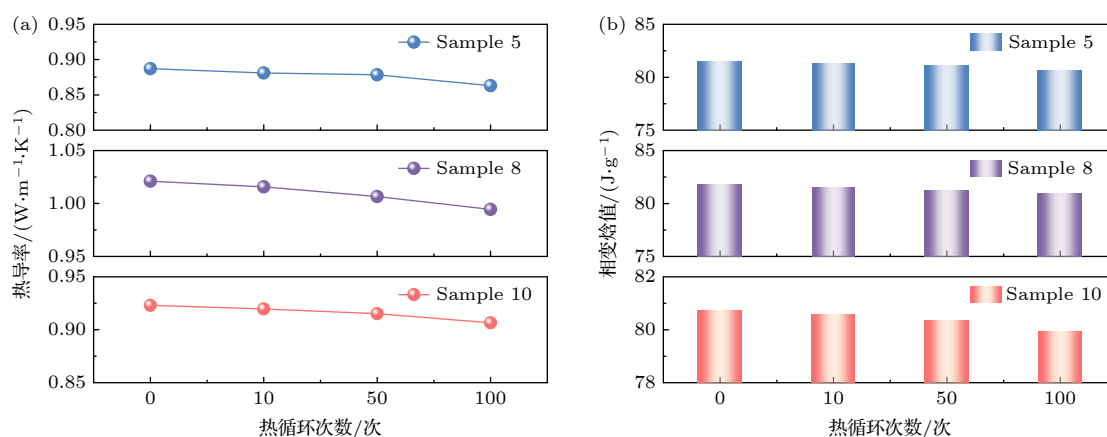


图 11 不同冷热循环次数下相变复合材料的热性能 (a) 热导率; (b) 相变焓值

Fig. 11. Thermal performance of phase change composites under different thermal cyclings: (a) Thermal conductivity; (b) phase change enthalpy.

整形貌, 未出现液体泄漏或明显变形, 表明引入 PCMC 有效防止了相变复合材料产生液态泄漏, 并提升其热循环稳定性. 为进一步研究热循环对多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料热性能的影响, 图 11 展示了不同冷热循环次数下相变复合材料 λ 和 ΔH 的实验测试结果. 研究表明, 随着冷热循环次数的增加, 3 组相变复合材料样品的 λ 和 ΔH 虽略有下降, 但变化幅度有限, 充分证明了所制备的多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料在冷热循环条件下具有优异的稳定性.

4 结 论

本文通过热压成型工艺制备了多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料, 结合实验测试和有限元数值模拟方法研究了材料组分对相变复合材料热

性能的影响规律, 揭示了其内部多维导热网络的形成机制, 得到以下主要结论.

1) PCMC 含量对复合材料热性能的平衡调控具有关键作用. 当 PCMC 含量为 70% 时, 成功构建了高效的多维碳基导热网络, 同时保持了较高的相变焓值 (81.282 J/g), 实现了多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料热导率与储热性能的最佳平衡.

2) 多维导热材料协同构建了碳基导热增强网络. PCF 的一维导热路径与 FG 的二维导热通道协同交织, 显著提升了相变复合材料的导热性能. 与未掺杂 PCF 的相变复合材料相比, 掺杂 PCF 的复合材料热导率提高了 153.4%, 且储热性能基本保持不变 (81.282 J/g). 因此, FG 与 PCF 的协同作用产生了导热增强效应, 缩短了热传递路径, 提升了相变复合材料的热响应性能, 为其在吸/放热过程中的热管理提供了有力支持.

3) 多尺度 FG 复合填充有效增强了导热网络的连通性和致密性. 通过合理组合不同尺度的 FG, 有效提升了多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料的导热性能. 其中, 大尺度 FG 提供长距离的导热路径; 中尺度 FG 填充较大空隙, 增强导热网络的连通性; 小尺度 FG 填充微小空隙, 提高导热网络的致密性. 通过优化不同尺度 FG 的混合比例 ($10\text{ }\mu\text{m}:50\text{ }\mu\text{m}:100\text{ }\mu\text{m} = 50\%:33\%:17\%$), 相变复合材料的热导率达到 $1.021\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 同时保持较高的相变焓值 81.540 J/g . 因此, 采用多尺度 FG 复合填充策略, 特别是提高小尺度 FG 的含量, 是构建高效导热网络的关键.

参考文献

- [1] Li X Z, Tang G H, Wang Z H, Feng J C, Zhang X F 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 184401 (in Chinese) [李心泽, 唐桂华, 汪子涵, 冯建朝, 张晓峰 2024 物理学报 **73** 184401]
- [2] Wang Z H, He C B, Hu Y, Tang G H 2024 *Sci. China Tech. Sci.* **67** 2387
- [3] Drissi S, Ling T C, Mo K H 2019 *Thermochim. Acta* **673** 198
- [4] Wu W F, Liu N, Cheng W L, Liu Y 2013 *Energy Convers. Manag.* **69** 174
- [5] Kong Q Q, Jia H, Xie L J, Tao Z C, Yang X, Liu D, Sun G H, Guo Q G, Lu C X, Chen C M 2021 *Compos. Part A* **145** 106391
- [6] Velez C, Ortiz de Zarate J M, Khayet M 2015 *Int. J. Therm. Sci.* **94** 139
- [7] Haddad Z, Buonomo B, Abu-Nada E, Manca O 2024 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **205** 114826
- [8] Chang Z, Wang K, Wu X H, Lei G, Wang Q, Liu H, Wang Y L, Zhang Q 2022 *J. Energy Storage* **46** 103840
- [9] Xu R, Xia X M, Wang W, Yu D 2020 *Colloids Surf. A* **591** 124519
- [10] Wang X T, Chen H X, Kuang D L, Huan X, Zeng Z Y, Qi C, Han S J, Li G Y 2024 *Compos. Sci. Technol.* **257** 110836
- [11] Zhang D F, Cai T Y, Li Y J, Li Y S, He F F, Chen Z G, Zhu L Q, He C D, Yang W B 2022 *ChemistrySelect* **7** e202202930
- [12] Wu X H, Gao M T, Wang K, Wang Q W, Cheng C X, Zhu Y J, Zhang F F, Zhang Q 2021 *J. Energy Storage* **36** 102398
- [13] Lu X T, Qian R D, Xu X Y, Liu M, Liu Y F, Zou D Q 2024 *Nano Energy* **124** 109520
- [14] Tong Y L, Tao Z C, Li Y F, Liu Z J, Jiang L F, Yin Y Z 2022 *Chinese Space Sci. Technol.* **42** 131 (in Chinese) [童叶龙, 陶则超, 李一凡, 刘占军, 江利锋, 殷亚州 2022 中国空间科学技术 **42** 131]
- [15] Dubey A K, Sun J, Choudhary T, Dash M, Rakshit D, Ansari M Z, Ramakrishna S, Liu Y, Nanda H S 2023 *Renew. Sustain. Energy Rev.* **182** 113421
- [16] Li S Y, Yan T, Pan W G 2024 *Cell Rep. Phys. Sci.* **5** 102046
- [17] Xia Y P, Zhang H Z, Huang P R, Huang C W, Xu F, Zou Y J, Chu H L, Yan E H, Sun L X 2019 *Chem. Eng. J.* **362** 909
- [18] Nomura T, Tabuchi K, Zhu C, Sheng N, Wang S, Akiyama T 2015 *Appl. Energy* **154** 678
- [19] Cheng P, Chen X, Gao H Y, Zhang X W, Tang Z D, Li A, Wang G 2021 *Nano Energy* **85** 105948
- [20] Yang M S, Li X Y, Chen W Q 2024 *Appl. Energy* **371** 123726
- [21] Prieto R, Molina J M, Narciso J, Louis E 2011 *Compos. Part A* **42** 1970
- [22] Zhang H M, Chao M J, Zhang H S, Tang A, Ren B, He X B 2014 *Appl. Therm. Eng.* **73** 739
- [23] Tian W L, Qi L H, Chao X J, Liang J H, Fu M W 2019 *Compos. Part B* **162** 1
- [24] Xu J Z, Gao B Z, Du H D, Kang F Y 2016 *Int. J. Therm. Sci.* **104** 348
- [25] Xu J Z, Gao B Z, Kang F Y 2016 *Appl. Therm. Eng.* **102** 972
- [26] Zha J W, Wang F, Wan B Q 2025 *Prog. Mater. Sci.* **148** 101362
- [27] Yan X W, Xie Y, Fang Q Z, Hu Y, Xin Q Q 2024 *Int. Commun. Heat Mass Transf.* **159** 108018
- [28] Cernuschi F, Kulczyk-Malecka J, Zhang X, Nozahic F, Estournès C, Sloof W G 2023 *J. Eur. Ceram. Soc.* **43** 6296

Preparation and thermal performance tuning of multidimensional carbon-based microcapsule phase change composites^{*}

HE Chenbo¹⁾ WANG Zihan¹⁾ TANG Guihua^{1)†} SUN Jingjing²⁾
 SUN Chencheng²⁾ LI Junning²⁾ WANG Xiaoyan²⁾

1) (*MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

2) (*Science and Technology on Advance Functional Composites Laboratory, Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China*)

(Received 16 December 2024; revised manuscript received 1 February 2025)

Abstract

In order to meet the requirements for both high thermal conductivity and large latent heat storage and release of thermal management materials for spacecraft, a multidimensional carbon-based, thermally enhanced microencapsulated phase change composite is prepared by using a hot-pressing technique in this work. This method solves the limitations of traditional phase change materials, which suffer from low thermal conductivity and a propensity for liquid leakage. The effects of different content values and ratios of microencapsulated phase change materials, flake graphite, and pitch-based carbon fibers on the composite's thermal properties, specifically thermal conductivity and latent heat are systematically investigated by integrating experimental assessments with finite element numerical simulations. Furthermore, the mechanism for forming an internal multidimensional heat conduction network is elucidated.

These results indicate that introducing multidimensional thermally conductive materials into the microencapsulated phase change system, can establish a continuous and dense multidimensional carbon-based conduction network through optimizing component composition and structure. Using the synergistic effects of these conductive materials and a multi-size flake graphite filling strategy, the overall thermal conductivity of the composite is significantly enhanced, reaching 1.021 W/(m·K), while maintaining a high latent heat of 81.540 J/g. These findings provide theoretical and practical guidance for optimizing and applying advanced thermal management materials to spacecraft.

Keywords: spacecraft thermal management, microcapsule phase change composite materials, multidimensional carbon-based network, synergistic thermal enhancement

PACS: 44.05.+e, 44.10.+i, 05.70.Fh, 81.20.-n

DOI: 10.7498/aps.74.20241731

CSTR: 32037.14.aps.74.20241731

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2022YFC2204302) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 52130604).

[†] Corresponding author. E-mail: gltang@mail.xjtu.edu.cn



多维碳基导热增强微胶囊相变复合材料制备及热性能调控

贺晨波 汪子涵 唐桂华 孙晶晶 孙陈诚 李俊宁 王晓艳

Preparation and thermal performance tuning of multidimensional carbon-based microcapsule phase change composites

HE Chenbo WANG Zihan TANG Guihua SUN Jingjing SUN Chencheng LI Junning WANG Xiaoyan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 074401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241731

CSTR: 32037.14.aps.74.20241731

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241731>

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

石墨烯基复合热界面材料导热性能研究进展

Research progress of thermal transport in graphene-based thermal interfacial composite materials

物理学报. 2022, 71(16): 166501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220306>

液冷微通道内相变微胶囊的壁面温升抑制特性数值模拟

Numerical simulation of inhibition characteristics of wall temperature rise of phase change microcapsule in liquid-cooled microchannel

物理学报. 2023, 72(10): 106501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222400>

溶胶-喷雾法制备多壁碳纳米管增强氧化铝基复合材料及性能研究

Preparation and properties of multi-walled carbon nanotube reinforced alumina composites by sol-spray method

物理学报. 2022, 71(1): 018801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211043>

石墨烯气凝胶复合相变材料的热物性研究

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

物理学报. 2021, 70(4): 040503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201499>

混杂复合材料等效热传导性能预测的小波-机器学习混合方法

Hybrid wavelet-based learning method of predicting effective thermal conductivities of hybrid composite materials

物理学报. 2021, 70(3): 030701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201085>

金属基复合材料原位反应相场模型

A phase-field model for *in-situ* reaction process of metal-matrix composite materials

物理学报. 2022, 71(9): 096401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211737>