

## 沉积 Ag 纳米层改善定型相变复合纤维膜的传热性能

柯惠珍, 李永贵

(闽江学院服装与艺术工程学院 福建省高校纺织服装工程研究中心 福建 福州 350108)

**摘要:**以癸酸(CA)、月桂酸(LA)和肉豆蔻酸(MA)为原料制备了新型的脂肪酸三元低共熔物(CA-LA-MA),并将其作为固-液相变材料,以沉积2h银(Ag)纳米颗粒的静电纺聚丙烯腈(PAN)纳米纤维膜为支撑材料,通过物理吸附法制备了新型的CA-LA-MA/PAN和CA-LA-MA/PAN/Ag定型相变复合纤维膜。研究了磁控溅射Ag纳米层对定型相变复合纤维传热性能的影响。结果表明,沉积Ag纳米层后定型相变复合纤维膜的储热和放热时间分别缩短了31%和25%。制备的CA-LA-MA/PAN/Ag定型相变复合纤维膜的融化温度和结晶温度分别为19.87℃和11.63℃,融化焓值和结晶焓值分别为123.1 kJ/kg和121.5 kJ/kg。

**关键词:**静电纺丝;复合相变纤维;脂肪酸三元低共熔物;磁控溅射;储热性能;传热改善

**中图分类号:** TQ340.649 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2017)04-0081-06

脂肪酸是一种有机固-液相变材料,也是一种大热惯量相变材料,具有如良好的热稳定性、化学稳定性、储热密度大、不易出现过冷现象和相分离、相变焓值高、无毒无腐蚀以及成本低等优异性能<sup>[1-2]</sup>。但由于脂肪酸的相变温度通常高于室温,使其应用受到了一定程度的限制。为了制备出相变温度在室温范围的储能材料,研究人员开发了脂肪酸共晶相变材料。由于固-液相变材料在实际应用中存在渗漏问题,因此,通常选取一些高分子(如:聚氧化乙烯<sup>[3]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯<sup>[4]</sup>、聚苯胺<sup>[5]</sup>和聚酰胺6<sup>[6]</sup>等)或无机材料(如:膨胀石墨<sup>[7]</sup>、硅藻土<sup>[8]</sup>、二氧化硅<sup>[9]</sup>等)作为支撑材料制备定型相变复合材料以解决其渗漏问题。此外,脂肪酸类有机相变材料通常导热系数小、热传导能力差,有机相变材料的导热系数通常在0.15~0.3 W/(m·K)之间,这限制了以相变材料为介质的储能系统吸热和放热效率的提升。因此,提高相变材料导热系数、强化相变材料传热能力,也成为拓展相变材料应用的关键。国内外已经报道的提高相变体系传热速率的方法有添加膨胀石墨、碳纳米管、碳纤维以及金属粉末等高导热系数的材料,或在封装壁加肋片、翅片结构等来增强整个储能系统的导热性能。

磁控溅射技术可以在低温条件下于聚合物材料表面构建功能性纳米结构薄膜,实现材料的功能化,是一

种重要的物理气相沉积技术。磁控溅射技术操作简单、沉积速率高、无化学污染,成本低且适用于工业化生产,其制备的纳米结构薄膜具有均匀致密、与基材结合力强和厚度可控等优点<sup>[10]</sup>。

据现有文献可知,采用磁控溅射技术在相变体系中沉积金属层来提高定型相变复合材料传热速率的研究还未被报道。此外,新型的CA-LA-MA脂肪酸三元低共熔物的储热性能也未被研究。因此,本文采用静电纺丝和磁控溅射相结合的方法制备了沉积Ag纳米颗粒层的PAN纳米纤维膜,并将其作为支撑材料。以新型的CA-LA-MA三元低共熔物为固-液相变材料。通过物理吸附法制备出新型的CA-LA-MA/PAN和CA-LA-MA/PAN/Ag定型相变复合纤维膜。采用EDX、SEM和DSC分别对定型相变复合纤维膜的表面化学元素、形貌结构和储热性能进行了测试分析。重点研究了磁控溅射Ag纳米颗粒对定型相变复合纤维膜的储热和放热时间的影响。

### 1 实验部分

#### 1.1 原料

聚丙烯腈(PAN):  $M_w = 50000 \sim 60000$ ,购自Aldrich公司;癸酸(CA, 98.5%)、月桂酸(LA, 98%)、肉豆蔻酸(MA, 98%)和N,N-二甲基甲酰胺

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2017.04.015

收稿日期: 2016-05-18

基金项目: 福建省省属高校专项资助项目(JK2014042);福建省科技计划项目(2015H0030)

通讯联系人: 柯惠珍,主要从事功能纺织材料研究, E-mail: kehuizhen2013@163.com

(DMF, 94.5% ~ 95%): 均购自国药集团化学试剂有限公司; 银(Ag)靶材: 4N,  $\Phi 50 \times 3.5$  mm 细磨, 购自合肥科晶材料技术有限公司。

## 1.2 固液相变材料的制备

根据先前报道的文献可知, 采用 Schrader 公式可以计算出脂肪酸二元低共熔物的共晶质量配比<sup>[11]</sup>。由于脂肪酸二元低共熔物具有稳定的相变温度和相变焓值, 可以将其视为一种新型的固-液相变材料。因此, 本文开拓思路采用 Schrader 公式计算了脂肪酸二元低共熔物与单一的脂肪酸的共晶质量比例。通过 DSC 测试分析确定了脂肪酸三元低共熔物的共晶质量比例为  $m(\text{CA}) / m(\text{LA}) / m(\text{MA}) = 66.35 / 20.62 / 13.03$ 。

将 CA、LA 和 MA 这 3 种单一的脂肪酸根据上述的共晶质量比例在 70 °C 的烘箱中进行熔融混合, 再将其放入 70 °C 的超声波发生仪的水浴中超声振动 2 min, 最后冷却得到 CA-LA-MA 脂肪酸三元低共熔物。

## 1.3 PAN 和 PAN/Ag 支撑材料的制备

首先, 将 PAN 溶解在 DMF 溶剂中, 配成 10% 的 PAN 溶液。静电纺丝过程中, 纺丝液的注射速率为 0.5 mL/h, 接收距离设置为 16 cm, 纺丝电压为 18 kV, 以覆盖着铝箔的滚筒为接收装置, 滚筒的转速为 100 r/min。然后, 采用磁控溅射技术在静电纺 PAN 纳米纤维膜两面分别沉积 Ag 纳米颗粒。采用高纯 Ag 靶材(99.999%), 设定射频电源为 90 W, 溅射压强为 0.5 Pa, 以 99.999% 氩气作为轰击气体。为了保证 Ag 纳米颗粒可以均匀地沉积到 PAN 纤维膜表面, 在磁控溅射过程中设定样品台的旋转速度为 100 r/min, 控制磁控溅射沉积的时间为 2 h, 沉积的 Ag 纳米层的厚度由磁控溅射装置中的 FTM2V 膜厚监控仪在线测量, 磁控溅射装置如先前本课题组报道的文献[12]。得到的静电纺 PAN 和 PAN/Ag 纤维膜分别作为支撑材料。

## 1.4 仪器设备与表征

**1.4.1 相变复合纤维膜表面化学元素分析(EDX):** 采用美国 FEI 公司的能量色散 X 射线光谱仪(EDX)对定型相变复合纤维膜的表面化学元素进行分析。

**1.4.2 AFM 分析:** 为了观察 Ag 纳米颗粒的尺寸, 采用广州本原科技有限公司的原子力显微镜(AFM, CSPM 5000)对磁控溅射前后静电纺 PAN 纳米纤维膜的表面形貌结构进行表征, 探针扫描模式为轻敲模式, 通过 AFM 软件对沉积金属的颗粒粒径大小进行分析。

**1.4.3 形貌结构表征:** 采用日本日立公司的扫描电子显微镜(SEM, Hitachi SU1510)对定型相变储能复合纤维

膜的形貌结构进行表征。

**1.4.4 DSC 分析:** 采用沃特世科技上海有限公司的差示扫描量热仪(DSC, Q200)测试 CA-LA-MA 脂肪酸三元低共熔物和定型相变储能复合纤维膜的相变温度和相变潜热, 扫描温度范围为 -20 ~ 80 °C, 扫描速率为 8 °C/min, 氮气流量为 50 mL/min。

**1.4.5 磁控溅射 Ag 纳米层对定型相变复合纤维膜的储热和放热时间的影响:** 采用本课题组先前文献报道的装置进行测试<sup>[13]</sup>。首先将约为 10 g 的定型相变储能复合纤维膜剪碎并装到测试的锥形瓶中, 然后将热电偶放置到样品的中间感应测试过程中样品温度的变化。在升温测试过程中, 将锥形瓶放到 40 °C 的恒温水浴中, 当升温测试结束后, 将样品立即转移到 -10 °C 的恒温冰箱中进行降温结晶测试。在熔化和结晶测试过程中温度随时间的变化数据通过数据记录器在计算机中自动记录下来。数据记录器测试精度为  $\pm 2$  °C/min, 每个样品测试 3 次求平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EDX 分析

为了证明磁控溅射过程中 Ag 纳米颗粒已经被成功地沉积到静电纺 PAN 纳米纤维膜上, 对磁控溅射前后 PAN 纳米纤维膜进行了 EDX 分析, 如图 1 所示。从 Fig. 1(a) 中可以观察到磁控溅射前静电纺 PAN 纳米纤维膜主要由 C、O 和 N 3 种元素组成。但是在磁控溅射后 PAN 纳米纤维膜表面原有的 C、O 和 N 元素特征峰的强度明显减弱, 且出现了很强的 Ag 元素的特征峰, 这个结果证明了在磁控溅射过程中 Ag 纳米颗粒已经被成功地沉积到 PAN 纳米纤维膜的表面。

### 2.2 AFM 和 SEM 分析

Fig. 2 所示为磁控溅射前后静电纺 PAN 纳米纤维的 AFM 图像。Fig. 2(a) 显示未处理的静电纺 PAN 纳米纤维呈表面光滑的形貌特征。Fig. 2(b) 显示磁控溅射处理后纤维表面出现了明显粗糙的 Ag 纳米簇, 通过 AFM 软件分析计算可知, 纤维表面沉积的 Ag 纳米颗粒的平均尺寸约为 45 nm。磁控溅射膜厚监控仪显示沉积的 Ag 纳米层的平均厚度约为 250 nm。

Fig. 3 所示为静电纺 PAN 纳米纤维、Ag 沉积后 PAN 纳米纤维、CA-LA-MA/PAN 和 CA-LA-MA/PAN/Ag 定型相变复合纳米纤维膜的 SEM 图像。如图 3(a) 所示, 静电纺 PAN 纳米纤维呈表面光滑的圆柱形结构, 纤维之间没有珠节, 平均纤维直径约为 130 nm。在静电纺丝过程中 PAN 纳米纤维逐渐收集并交织形成网络结构纤维膜, 具有高的孔隙率。磁控溅射后

PAN 纳米纤维表面变得粗糙, 外层出现了明显的 Ag 纳米层, 平均纤维直径增加到 622 nm。Fig. 3 (c) 和 (d) 显示在物理吸附过程中由于表面张力和毛细效应的作用 CA-LA-MA 三元低共熔物已经被成功地吸附到 PAN 和 PAN/Ag 纳米纤维膜的多孔网络结构中。值得注意的是 CA-LA-MA 三元低共熔物的融化温度约为 19 °C, 其在 SEM 拍摄环境(约 20 °C)下是液态,

但是从 SEM 图像中可以观察到 CA-LA-MA 三元低共熔物没有出现渗漏, 它很好地分布在静电纺 PAN 和 PAN/Ag 纳米纤维膜的空隙中, 形成了新型的 CA-LA-MA/PAN 和 CA-LA-MA/PAN/Ag 定型相变复合材料。SEM 图像结果也表明了金属沉积的静电纺纳米纤维膜可以作为新型的支撑材料用于定型相变复合材料的制备。

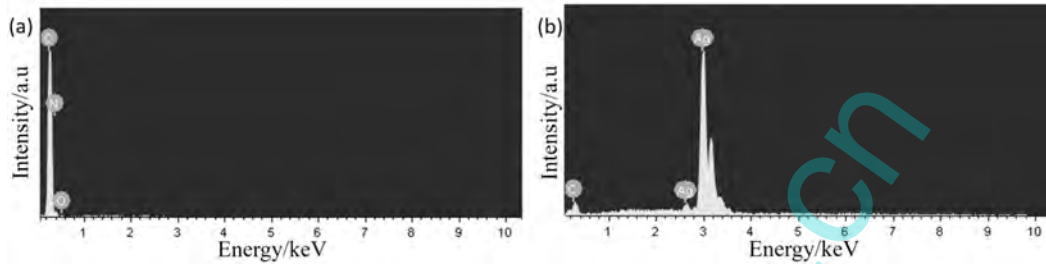


Fig. 1 EDX spectra of electrospun (a) uncoated and (b) Ag-coated PAN nanofibrous membranes

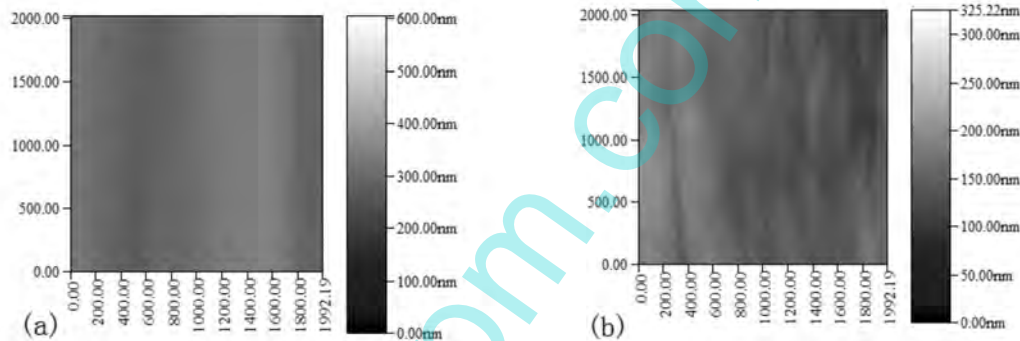


Fig. 2 AFM images of (a) Ag-uncoated and (b) Ag-coated PAN nanofibers

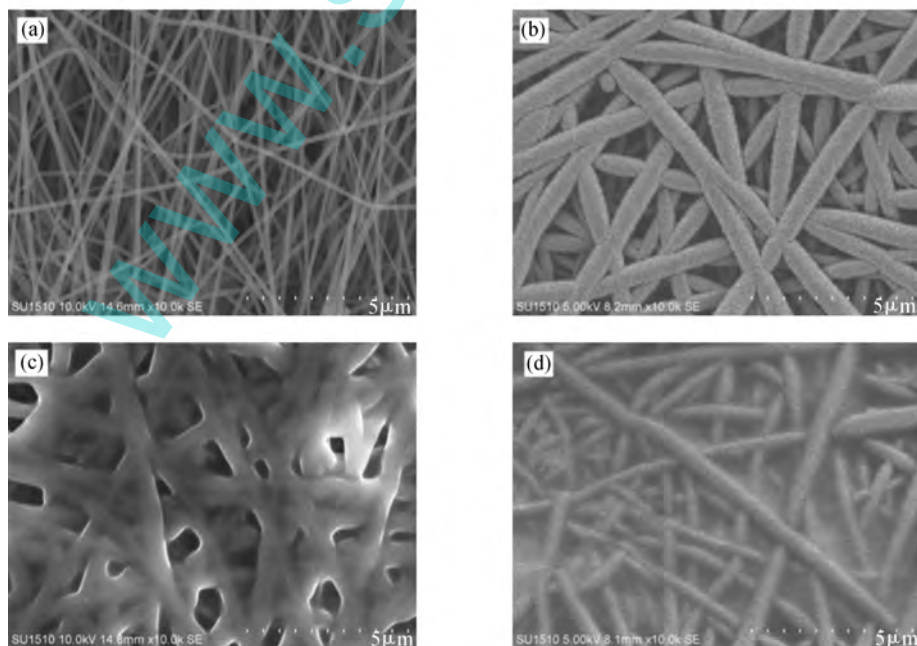


Fig. 3 SEM images of electrospun (a) PAN nanofibers, (b) Ag-coated PAN nanofibers, (c) CA-LA-MA/PAN and (d) CA-LA-MA/PAN/Ag form-stable phase change composite nanofibers membranes



### 2.3 DSC 分析

Fig. 4 所示为脂肪酸、脂肪酸二元和三元低共熔物的 DSC 曲线。样品的相变温度和相变焓值如 Tab. 1 所示。显然,脂肪酸三元低共熔物的相变温度明显低于脂肪酸二元低共熔物的相变温度,而脂肪酸二元低共熔物的相变温度低于单一脂肪酸的相变温度。也就是说,随着低共熔物中组分的增加,其相变温度逐渐降低。制备的脂肪酸三元低共熔物具有新的相变温度和相变焓值,可以作为一种新型的固-液相变材料用于热能储存。Fig. 5 所示为静电纺 PAN 纳米纤维膜和定型相变复合纤维膜的 DSC 曲线。其相应的热性能数据如熔化温度( $T_m$ )、结晶温度( $T_c$ )、熔化焓值( $\Delta H_m$ )和结晶焓值( $\Delta H_c$ )也被总结在 Tab. 1 中。Fig. 5 和 Tab. 1 的数据证明了脂肪酸三元低共熔物已经被成功地吸附到纳米纤维膜中。与纯的 CA-LA-MA 三元低共熔物相比较,CA-LA-MA/PAN 和 CA-LA-MA/PAN/Ag 定型相变复合纤维膜的相变温度没有明显变化,而相变焓值有少量的降低。同时 CA-LA-MA/PAN/Ag 定型相变复合纤维膜的相变焓值稍低于 CA-LA-MA/PAN 定型相变复合纤维膜的相变焓值,这是由于 Ag 纳米颗粒沉积后, PAN/Ag 纤维基体在整个复合纤维体系中的比例增加,同时由于纤维直径增大,纤维膜空隙的减小使吸附的脂肪酸三元低共熔物的量也有所减少,最终导致相变焓值的少量下降。

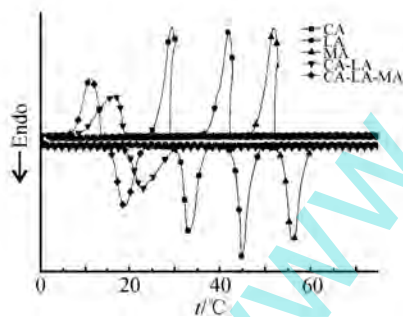


Fig. 4 DSC curves of fatty acids and fatty acid eutectics

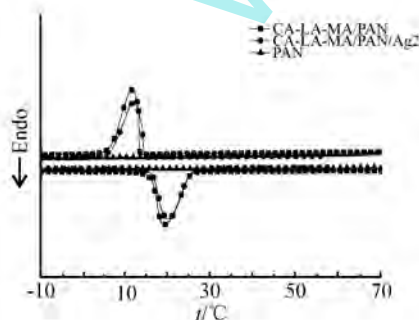


Fig. 5 DSC curves of electrospun PAN nanofibers membranes and form-stable phase change composite nanofibers membranes

Tab. 1 Thermal properties of fatty acids, fatty acid eutectics and form-stable phase change composite nanofibers membranes

Samples	$T_m$	$\Delta H_m$	$T_c$	$\Delta H_c$
	/°C	/(kJ·kg <sup>-1</sup> )	/°C	/(kJ·kg <sup>-1</sup> )
CA	32.71	166.7	29.25	163.1
LA	44.63	182.3	41.73	182.4
MA	56.06	187.3	51.94	184.9
CA-LA	22.70	127.2	16.43	125.2
CA-LA-MA	18.72	131.4	11.14	129.7
CA-LA-MA/PAN	19.11	127.6	11.33	125.9
CA-LA-MA/PAN/Ag	19.87	123.1	11.63	121.5

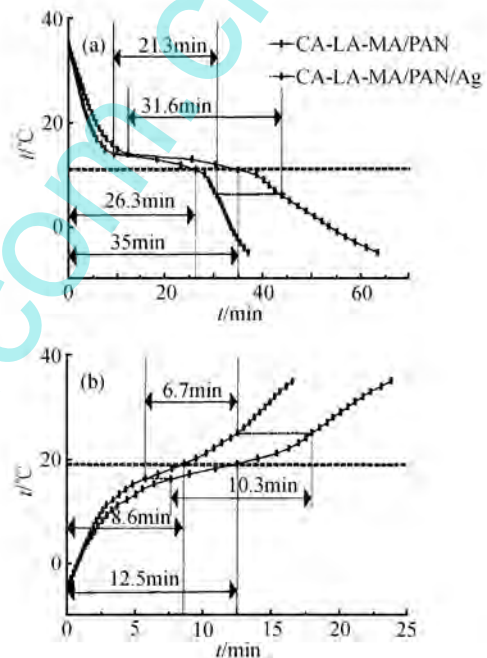


Fig. 6 Heat storage and release curves of form-stable phase change composite nanofiber membranes

(a): heat release; (b): heat storage

### 2.4 储热和放热时间分析

储热和放热速率也是评价定型相变复合材料性能的一项重要指标。众所周知,脂肪酸低共熔物与脂肪酸一样,也存在导热系数低的问题。本文测试了磁控溅射 Ag 纳米层对定型相变复合纤维体系的储热和放热时间的影响。Fig. 6 所示为 CA-LA-MA/PAN 和 CA-LA-MA/PAN/Ag 定型相变复合纤维膜在融化和结晶过程的温度和时间关系曲线。测试温度范围为  $-5 \sim 35$  °C。从 Fig. 6 可以清晰地观察到由于 Ag 纳米层的结合,CA-LA-MA/PAN/Ag 定型相变复合纤维膜的储热和放热时间明显缩短了 31% 和 25%。也就是说定型相变复合纤维膜的传热速率明显提高。这是因为将 Ag 纳米颗粒均匀沉积在 PAN 纳米纤维外层,在纤维

基体中形成了连续的热传导网络,使热流可以沿着复合相变体系快速地传递,从而缩短储热和放热时间。此外,在磁控溅射后 PAN 纳米纤维的纤维直径明显增加,导致纤维膜的孔径有所减小,因此吸附的 CA-LA-MA 脂肪酸三元低共熔物被分散到更小的空隙单元中,这也有利于传热速率的改善。

### 3 结论

(1) 以 CA、LA 和 MA 为原料成功制备了 CA-LA-MA 脂肪酸三元低共熔物,可作为新型的固-液相变材料。

(2) 采用静电纺丝、磁控溅射和物理吸附相结合的方法成功制备了新型的 CA-LA-MA/PAN 和 CA-LA-MA/PAN/Ag 定型相变复合纤维膜。

(3) DSC 分析表明制备的 CA-LA-MA/PAN/Ag 定型相变复合纤维膜的融化温度为 19.87 °C,融化焓值为 123.1 kJ/kg。

(4) 与 CA-LA-MA/PAN 定型相变复合纤维膜相比较,磁控溅射后定型相变复合纤维膜的储热和放热时间明显缩短了 31% 和 25%。磁控溅射技术可以作为一种新的方法用于改善定型相变复合纤维的传热性能。

### 参考文献:

- [1] Farid M M, Khudhair A M, Razack S A K, *et al.* A review on phase change energy storage: materials and applications [J]. *Energy Convers. Manage.*, 2004, 45: 1597-1615.
- [2] Sari A, Kaygusuz K. Some fatty acids used for latent heat storage: thermal stability and corrosion of metals with respect to thermal cycling [J]. *Renew. Energ.*, 2003, 28: 939-948.
- [3] Pieliowski K, Flejtuch K. Thermal properties of poly(ethylene oxide)/lauric acid blends: a SSA-DSC study [J]. *Thermochim. Acta*, 2006, 442: 18-24.
- [4] Alkan C, Sari A. Fatty acid/poly(methyl methacrylate) (PMMA)

- blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage [J]. *Sol. Energy*, 2008, 82: 118-124.
- [5] Zeng J L, Zheng S H, Yu S B, *et al.* Preparation and thermal properties of palmitic acid/polyaniline/exfoliated graphite nanoplatelets form-stable phase change materials [J]. *Appl. Energy*, 2014, 115: 603-609.
- [6] Cai Y B, Gao C T, Xu X L, *et al.* Electrospun ultrafine composite fibers consisting of lauric acid and polyamide 6 as form-stable phase change materials for storage and retrieval of solar thermal energy [J]. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, 103: 53-61.
- [7] Wang S P, Qin P, Fang X M, *et al.* A novel sebacic acid/expanded graphite composite phase change material for solar thermal medium-temperature applications [J]. *Sol. Energy*, 2014, 99: 283-290.
- [8] Li M, Kao H T, Wu Z S, *et al.* Study on preparation and thermal property of binary fatty acid and the binary fatty acids/diatomite composite phase change materials [J]. *Appl. Energy*, 2011, 88: 1606-1612.
- [9] Song S K, Dong L J, Qu Z Y, *et al.* Microencapsulated capric-stearic acid with silica shell as a novel phase change material for thermal energy storage [J]. *Appl. Therm. Eng.*, 2014, 70: 546-551.
- [10] Wei Q F, Wang Y Y, Wang X Q, *et al.* Surface nanostructure evolution of functionalized polypropylene fibers [J]. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 106: 1243-1247.
- [11] Ke H Z, Cai Y B, Wei Q F, *et al.* Electrospun ultrafine composite fibers of binary fatty acid eutectics and polyethylene terephthalate as innovative form-stable phase change materials for storage and retrieval of thermal energy [J]. *Int. J. Energ. Res.*, 2013, 37: 657-664.
- [12] Wei Q F, Huang F L, Hou D Y, *et al.* Surface functionalisation of polymer nanofibres by sputter coating of titanium dioxide [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252: 7874-7877.
- [13] Ke H Z, Pang Z Y, Xu Y F, *et al.* Graphene oxide improved thermal and mechanical properties of electrospun methyl stearate/polyacrylonitrile form-stable phase change composite nanofibers [J]. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2014, 117: 109-122.

## Heat Transfer Properties of Form-Stable Phase Change Composite Fibers Membranes Improved by Coated Ag Nanolayers

Huizhen Ke , Yonggui Li

( Fujian Engineering Research Center for Textile and Clothing , Faculty of Clothing and Design , Minjiang University , Fuzhou 350108 , Fujian)

**ABSTRACT:** A novel CA-LA-MA ternary fatty acid eutectic was firstly prepared using the three fatty acids such as capric acid ( CA ) , lauric acid ( LA ) , myristic acid ( MA ) , and then was selected as solid-liquid phase-change materials ( PCMs ) . The Ag-coated polyacrylonitrile ( PAN ) nanofibers membranes was selected as supporting materials to prepare the CA-LA-MA/PAN and CA-LA-MA/PAN/Ag form-stable phase change composite nanofibers membranes by physical adsorption method. The effect of coated Ag nanolayers on heat transfer rates of form-stable phase change composite nanofibers membranes was studied in this paper. The results suggest that the melting and freezing time are respectively reduced about 31% and 25% due to coating of the Ag nanoparticles. The melting and freezing temperatures of the CA-LA-MA/PAN/Ag form-stable phase change composite nanofibers membranes are 19.87 °C and 11.63 °C , respectively. And the melting and freezing enthalpies are 123.1 kJ/kg and 121.5 kJ/kg , respectively.

**Keywords:** electrospinning; composite phase change fibers; ternary fatty acid eutectic; magnetron sputter; thermal energy storage properties; heat transfer improvement

( 上接第 80 页。 continued from p. 80)

## Epithermal Aging Mechanism and Fatigue Properties of SBS Modified Asphalt

Min Wang<sup>1,2</sup> , Lu Li<sup>2</sup> , Naixing Liang<sup>1</sup> , Zengheng Hao<sup>2</sup>

( 1. School of Civil Engineering , Chongqing Jiaotong University , Chongqing 400074 , China;  
2. Chongqing Zhixiang Paving Technology Engineering Co. , Ltd , Chongqing 401336 , China)

**ABSTRACT:** To reveal the influence mechanism of different epithermal aging conditions on SBS modified asphalt , gel permeation chromatography ( GPC ) and Fourier transform infrared spectrum ( FT-IR ) were applied to trace changing of the molecular functional groups at different epithermal aging temperature and in atmosphere environment. FT-IR results of SBS modified asphalt show that , the height and area of carbonyl group peak after epithermal aging at 250 °C increase 17 and 7 times compared to those of 163 °C , respectively. The analysis of GPC results illustrate that , with increasing of the epithermal aging temperature , the average molecular weight of SBS modified asphalt decreases obviously , indicating that temperature affects the epithermal aging of SBS modified asphalt significantly. After studying the fatigue properties SBS modified asphalt ' s mixture composition structure , it's found that with increase of the epithermal ageing temperature , the asphalt cement hardens obviously. It is of great significance to take measures to lower the epithermal aging temperature of SBS modified asphalt or change traditional SBS modifier to novel modifier with high antioxidant ability , to prolong the life of SBS modified asphalt in bridge deck pavement.

**Keywords:** SBS modified asphalt; epithermal ageing; Fourier transform infrared spectrum; gel permeation chromatography; fatigue properties