

膨胀石墨和碳纳米管涂层对相变材料性能的影响

赵新波¹, 屈治国¹, 张剑飞¹, 江智元²

(1. 西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室, 710049, 西安;

2. 西安交通大学化工学院, 710049, 西安)

摘要: 针对目前光热转换和储存复合相变材料制备较为复杂和成本高的问题,提出了一种低成本、易制备的添加涂层的方法。采用膨胀石墨和碳纳米管来改善石蜡/膨胀珍珠岩复合相变材料的储热性能以及光热转换性能,研究了不同太阳光强度下,碳纳米管和不同质量比的膨胀石墨对太阳能光热转换和储存性能的影响。太阳能光热转换实验结果表明:添加膨胀石墨可以提高纯石蜡和石蜡/膨胀珍珠岩的储热速率,与纯石蜡和石蜡/膨胀珍珠岩相比,添加膨胀石墨的复合相变材料的储热速率分别提高了2倍、0.63倍。添加碳纳米管涂层可有效提高太阳能光热转换性能,石蜡和石蜡/膨胀珍珠岩的光热转换效率分别提高了1.82倍、0.6倍。随着循环时间的增加,复合相变材料的光热转换性能有所下降,并逐渐保持稳定,最高温度稳定在65℃左右。大多数研究样品的光热转换效率在90%以下,所研究的光热转换效率能达到90.76%,这表明在复合相变材料表面添加碳纳米管以提高光热转换性能是一种既简单又有效的策略。

关键词: 膨胀石墨;相变材料;膨胀珍珠岩;碳纳米管;光热转换

中图分类号: TK124 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202506007 **文章编号:** 0253-987X(2025)06-0063-10

Effect of Expanded Graphite and Carbon Nanotubes Coating on Phase Change Materials Properties

ZHAO Xinbo¹, QU Zhiguo¹, ZHANG Jianfei¹, JIANG Zhiyuan²

(1. MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. School of Chemical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: A low-cost and user friendly method for adding coatings is proposed to address the current issue of relatively complex and costly preparation of composite phase change materials for photothermal conversion and storage. The expanded graphite and carbon nanotubes were used for improving the solar thermal conversion and storage performance of paraffin wax/expand perlite composite. The effect of different mass ratios of expanded graphite and carbon nanotubes on solar thermal conversion and storage at varying solar intensities was investigated. The results of the solar-thermal experiment indicated that the thermal energy storage rate of the pure paraffin wax and paraffin wax/expand perlite could be improved by adding expanded graphite. In comparison with pure paraffin wax and paraffin wax/expand perlite, the heat energy storage rate of composites with expanded graphite content was improved two times and 0.63 times, respectively.

收稿日期: 2024-11-28。 作者简介: 赵新波(1992—),男,博士生;屈治国(通信作者),男,教授,博士生导师。

基金

项目: 国家杰出青年科学基金资助项目(52025065)。

网络出版时间: 2025-02-20

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20250220.1355.002>

The addition of carbon nanotubes coating could effectively improve solar thermal performance. The photothermal conversion efficiencies for paraffin wax and paraffin wax/expand perlite were improved by a factor of 1.82 and 0.6, respectively. With the cycle time increasing, the photothermal converting property of the composite declined and maintained steady after a certain cycle. The steady maximum temperature was about 65 °C. The photothermal conversion efficiency of most of the studied samples was below 90%, and the photothermal conversion efficiency of this study could reach 90.76%. Therefore, the addition of carbon nanotubes to the surface of composite phase change materials has been demonstrated as a simple and effective strategy to improve the photothermal conversion performance.

Keywords: expanded graphite; phase change materials; expanded perlite; carbon nanotubes; photothermal conversion

利用太阳能是替代不可再生的化石燃料,以实现绿色发展的可行方法。然而,太阳能在收集和使用过程中的间歇性和不稳定性增加了太阳能利用的难度。热能存储(TES)技术可以解决太阳能在开发、转换和利用过程中的时间和数量之间的矛盾,提高能源利用率,优化能源结构^[1]。潜热系统(LHS)可通过相变材料(PCM)的固液相变来储存太阳能,具有热容量大、相变过程中体积变化小的优点^[2],应用领域十分广泛。

在传统的技术路径中,相变材料进行光热转换和热量储存分为两个步骤:在太阳能吸收材料中进行的光热转换过程,太阳能吸收材料将太阳辐射转化为热能;热能储存过程,发生在相变材料中。目前,大多数研究都集中在相变材料的储存特性上,纯相变材料在液态下容易泄漏且导热性差。因此,为提高纯相变材料的导热性能,加入了高导热材料以提高纯相变材料的导热系数^[3],并制备形态稳定的复合相变材料或通过微胶囊封装相变材料,以解决相变材料在储热过程中的泄漏问题^[4]。

研究人员开始开发光热转换和热量储存一体化材料,光热转换和储热过程在复合相变材料中同时进行。然而,纯相变材料对太阳辐射的吸收能力较弱,在收集太阳热能的过程中无法实现有效的光热转换和储能。提高纯相变材料光热转换效率的主要方法是优化基体材料,以开发具有更强太阳吸收能力的复合相变材料。少数研究人员使用 CdS^[5]、TiO₂^[6]、金属有机框架(MOF)来修饰微胶囊外壳,从而获得更好的吸收太阳能的效果。Pornea 等^[7]使用双 MOF 材料对二氧化硅封装的相变材料进行改性,研究发现,该材料的相变焓约为 124.15 J/g,从而实现了 96.20% 的太阳能-热能转换效率。

研究人员使用 MXene^[8]、碳纳米材料^[9]、

MOF^[10]和其他材料来优化基体材料。海绵泡沫经常被研究者用作支撑材料,Tao 等^[11]将还原氧化石墨烯(rGO)用于增强海绵泡沫材料,将海绵浸入 rGO 溶液中,离心以去除孔隙中多余的石墨烯,然后在真空烘箱中干燥,通过真空浸渍的方式获得了 rGO@海绵框架/石蜡形状稳定的复合相变材料,其太阳能-热能转换效率为 85%,潜热为 170.4 J/g。Xi 等^[12]制备了用于改善光热转换和储热性能的超级黑碳增强的三聚氰胺泡沫,首先在间苯二酚-甲醛溶液中加入三聚氰胺,通过冷冻干燥法获得所需的间苯二酚-甲醛气凝胶,然后在管式炉中对气凝胶进行碳化,最后通过真空浸渍得到碳增强的复合相变材料,该材料的光热转换效率可达 92.1%。此外,一些研究人员制备纤维素纳米纤维气凝胶^[13]、碳泡沫^[14]、石墨烯泡沫^[15]和纤维素基碳气凝胶^[16]作为合成光热转换复合相变材料的支撑基体材料。Sun 等^[17]通过冷冻干燥法制备了一种新型柔性石墨烯气凝胶,并获得了一种复合相变薄膜。Huo 等^[18]通过高温碳化和改性处理合成了一系列竹制多孔碳,并选择 1-十八醇作为相变材料,所制备的复合相变材料具有优异的太阳能吸收能力,其最大光热转换效率为 75.2%。Wang 等^[19]通过冷冻干燥和交联的方法合成了 MXene 气凝胶,合成的 MXene/聚乙二醇复合相变材料中聚乙二醇的含量高达 90% 以上,优化后的复合相变材料的太阳能利用效率达到 93.5%。

本文从降低成本和制备难度入手,在制备形态稳定型复合相变材料时,主要的基体材料是低成本的膨胀珍珠岩(EP),由于烷烃类相变材料在多次循环后表现出良好的相变潜热保持能力,且多次循环后性能稳定,所以使用石蜡(PW)作为相变材料,同时加入不同比例的膨胀石墨(EG)来提高复合相变

材料的整体热导率。使用定制的模具,通过热压法可以制备出各种尺寸和形状的复合相变材料。复合相变材料表面用具有高太阳吸收性的碳纳米管(CNTs)处理,以提高复合相变材料的光热转换性能。通过测试设备和实验对复合相变材料的热性能进行了表征,通过实验测试系统评估了复合相变材料的光热转换和储存性能。

1 复合相变材料的设计、制备和表征

1.1 材料设计与理论

复合相变材料能够有效实现光热转换的关键在于更好的吸收太阳能,而复合相变材料有效实现热能存储的关键在于更好的导热性能。基于提高复合相变材料表面太阳能吸收率和内部热导率的思路,本文提出使用碳纳米管作为太阳能吸收材料,在复合相变材料表面涂覆碳纳米管实现高效光热转换过程,使用膨胀石墨材料提高复合相变材料的内部热导率,提高复合相变材料的热能储存速率。为降低成本,使用膨胀珍珠岩作为基体材料,使用工业级石蜡作为相变材料。

碳纳米管涂层能有效吸收太阳能,将太阳辐射转化为热能,然后通过热扩散驱动热存储。光热转换过程发生在碳纳米管表面,包括电子-空穴对的产生和弛豫。碳纳米管受到太阳光照射时,受激电子通过电子-电子和电子-声子散射迅速热化,将太阳能转化为热能。随后,热能在相变材料熔化前以显热能的形式储存在复合相变材料中,在相变材料的熔化过程中主要以潜热能的形式储存,直到相变材料最终变成液态。在相变材料的熔化过程中,膨胀石墨会加速相变,从中传递的热量最多。由于膨胀珍珠岩、膨胀石墨和石蜡间的毛细力及其他力相互作用,复合相变材料可以保持稳定的形状。

1.2 制备 PW/EP/EG 和 C-PW/EP/EG 复合相变材料

PW/EP/EG 复合相变材料的制备过程主要包括两个步骤:常压浸渍,在大气环境中将石蜡融入膨胀珍珠岩和膨胀石墨的孔隙中;热过滤,在真空干燥箱中去除余的石蜡。为了减少成本,选择价格低廉的膨胀珍珠岩作为基体材料,选择少量膨胀石墨来提升复合相变材料的性能,所以膨胀石墨的质量占比不超过 5%,为了研究不同质量比的膨胀石墨对热导率和光热转换的影响,依次减少 2%,最终膨胀石墨的质量分数为 1%、3%和 5%。根据石蜡在膨胀珍珠岩和膨胀石墨中的最大负载率,可以得出在不同膨胀石墨质量比下石蜡和膨胀石墨的质量分

数。PW/EP/EG 复合相变材料的名称如表 1 所示,PW/EP 复合相变材料也采用了相同的制备方法,其中不含膨胀石墨材料。

表 1 石蜡和复合相变材料样品的名称
Table 1 Names of pure PW and composite PCMs

样品	$w_{PW}/\%$	$w_{EP}/\%$	$w_{EG}/\%$
PW	100.00	0	0
PW/EP	71.03	28.97	0
PW/EP/EG1	72.89	26.11	1
PW/EP/EG3	78.29	18.71	3
PW/EP/EG5	82.06	12.94	5
C-PW	100.00	0	0
C-PW/EP	71.03	28.97	0
C-PW/EP/EG1	72.89	26.11	1
C-PW/EP/EG3	78.29	18.71	3
C-PW/EP/EG5	82.06	12.94	5

C-PW/EP/EG 复合相变材料的制备过程包括两个步骤:在模具上压制 PW/EP/EG 复合相变材料,将复合相变材料模具制成特定的尺寸和形状,在一定温度下将 PW/EP/EG 复合相变材料压制成型;将水性碳纳米管滴入压制成型的复合相变材料的表面,并干燥固化水性碳纳米管。标记为 C-PW/EP/EG1、C-PW/EP/EG3 和 C-PW/EP/EG5,其中 C 代表相变复合材料有碳纳米管涂层。C-PW、C-PW/EP 也采用了相同的制备方法。

1.3 材料表征

1.3.1 表征设备

通过差示扫描量热仪测定了热性能,测试误差为 $\pm 0.05\%$ 。热导率通过激光导热仪获得,测试误差为 $\pm 3\%$ 。热重分析用于评估相变材料热稳定性,测试误差为 $\pm 0.1\%$ 。

1.3.2 复合相变材料的热物性

复合相变材料的热稳定性对相变材料的使用至关重要,决定了实际应用中的最高使用温度。热稳定性通过热重分析 TG 方法进行测试,石蜡、PW/EP 和 PW/EP/EG 复合相变材料的 TG 曲线如图 1 所示。随着温度 T 的升高,石蜡和复合相变材料的质量先是保持不变,然后下降,最后保持不变。这说明温度低于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,所有复合相变材料和石蜡的质量都没有变化,表明石蜡没有被分解。石蜡和复合相变材料在大约 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始分解,随着温度的升高,复合相变材料和石蜡的质量不断减少,直至所

有石蜡被分解,所有复合相变材料和石蜡都只有一个分解过程,石蜡的分解速率大于 PW/EP 和其他复合相变材料的分解速率。PW/EP、PW/EP/EG1、PW/EP/EG3 和 PW/EP/EG5 的石蜡负载量(质量分数)分别为 71.03%、72.89%、78.29% 和 82.06%,在 300℃ 时,纯石蜡完全分解,350~370℃ 时,复合相变材料中的石蜡完全分解,这表明复合相变材料更为稳定;温度低于 150℃ 时,纯石蜡和复合相变材料的质量均无明显下降,这表明样品在低于 150℃ 时有良好的热稳定性,而石蜡在 350℃ 以上温度时几乎不能存在,可知复合相变材料可在 150℃ 以下正常使用。

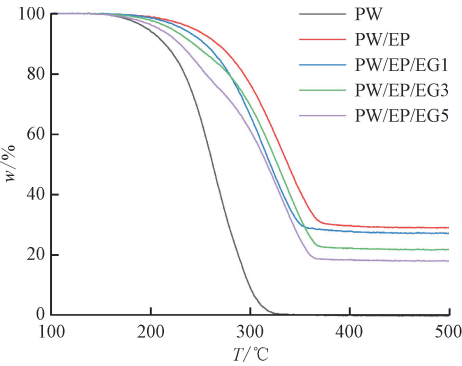


图 1 石蜡、PW/EP 和 PW/EP/EG 复合相变材料的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of PW, PW/EP, and PW/EP/EG composites

熔化潜热和熔化温度是相变材料的关键参数。为了精确获得相变温度和潜热,对纯石蜡和复合相变材料进行了测试,石蜡、PW/EP 和 PW/EP/EG 复合相变材料的温度 T 与热流 Φ 关系的曲线如图 2 所示。

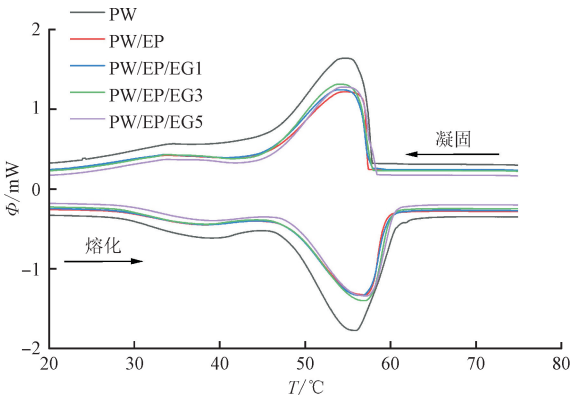


图 2 纯石蜡、PW/EP 和 PW/EP/EG 复合相变材料的温度随热流变化曲线

Fig. 2 Temperature vs. heat flow curves of pure PW, PW/EP, and PW/EP/EG composites

在熔化过程中,随着温度的升高,相变材料开始熔化并吸收热量,所有样品都在 55~60℃ 达到峰温。在凝固过程中,随着温度的降低,熔化的相变材料开始凝固并释放出热量,所有样品都在 55℃ 左右达到峰温。纯石蜡的曲线具有最高的峰值和峰面积,这表明纯石蜡具有最大的潜热值。其他复合相变材料在储热和放热过程中的峰值和峰面积相似,表明潜热值相似。与具有相似熔点的正二十三烷的潜热值($234\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)相比,石蜡潜热($203.3\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$)值下降 13%,由于本研究所使用的石蜡价格较低(10 元/kg),潜热下降幅度在可接受范围内。

一旦相变材料和基体材料混合,就会发生相互作用,包括氢键、表面张力、范德华力和毛细力,从而影响潜热值。为了深入了解复合相变材料的相变特性,分析了结晶度 F_c 、理论潜热 ΔH_t 和单位质量石蜡有效能量 E_e 3 个重要参数。纯石蜡的熔化潜热作为理论参考值, F_c 、 E_e 的计算公式^[20]为

$$F_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_p\beta} \times 100\% \tag{1}$$

$$E_e = \Delta H_p F_c \tag{2}$$

$$\Delta H_t = \Delta H_p\beta \tag{3}$$

式中: ΔH_p 、 ΔH_c 和 ΔH_t 分别为石蜡和复合相变材料的熔化潜热及其理论潜热值; β 为石蜡在复合相变材料中的负载率。

F_c 、 E_e 热物性质参数的详细数据和计算结果如表 2 所示,表中 T_m 为熔化温度, ΔH_m 为熔化潜热, T_f 为凝固温度, ΔH_f 为凝固潜热。

表 2 石蜡和复合相变材料的热性能参数

Table 2 Thermal properties parameters of PW and the composite PCMs

样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$F_c/\%$	$E_e/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PW	46.98	203.3		100	
PW/EP	47.19	137.3	144.40	95.08	193.29
PW/EP/EG1	47.13	143.5	148.19	96.84	196.87
PW/EP/EG3	47.17	153.2	159.16	96.26	195.69
PW/EP/EG5	47.43	159.6	166.83	95.67	194.49

从表 2 可以看出,复合相变材料的熔化温度和凝固温度与石蜡相似,熔化潜热值是热能储存设备工程应用中的一个重要参数,与其他复合相变材料相比,PW/EP/EG5 的潜热储能能力最强。这是因为增加了膨胀石墨的比例和降低了膨胀珍珠岩的比例,使得石蜡的占比更多。4 种复合相变材料的测量值均低于理论潜热值。PW/EP、PW/EP/EG1、

PW/EP/EG3 和 PW/EP/EG5 的测量值分别比理论值低了 4.9%、3.1%、3.7%和 4.3%。复合相变材料潜热损失的原因是膨胀珍珠岩和膨胀石墨的存在导致了 F_c 的降低,从而使得潜热值减少,但是复合相变材料的潜热测量值和理论值之间的差异很小。

从 F_c 、 E_c 可以看出,PW/EP 的结晶度低于其他复合相变材料,PW/EP/EG1 的结晶度最高,PW/EP 的 E_c 小于 PW/EP/EG 复合相变材料。这表明,添加膨胀石墨可以提高石蜡的结晶度,从而增加石蜡单位质量的有效能量。

1.3.3 复合相变材料的导热系数

导热系数是实际应用中需要考虑的一个因素,对储热速率有重要的影响。石蜡、PW/EP 和 PW/EP/EG 复合相变材料的导热系数 λ 如图 3 所示。

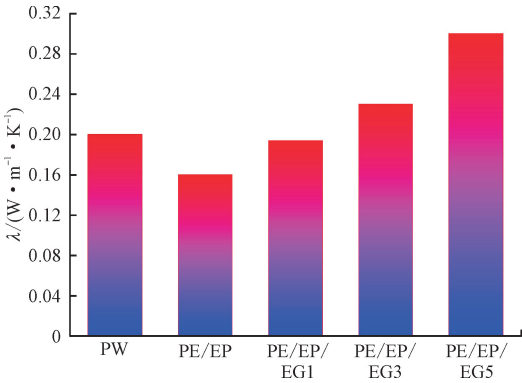


图 3 石蜡和复合相变材料的导热系数

Fig. 3 Thermal conductivities of PW and composites

纯石蜡的导热系数为 $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,PW/EP/EG5 的导热系数是纯石蜡的 1.5 倍,这是由于添加了膨胀石墨。导热系数随着膨胀石墨含量的增加而增加。在复合相变材料中,PW/EP/EG5 的导热系数最高,由于膨胀珍珠岩的导热系数最低,PW/EP 的导热系数低于纯石蜡。膨胀珍珠岩和膨胀石墨之间存在竞争关系,当添加膨胀珍珠岩时,相变复合材料的导热率会降低,而膨胀石墨则会提高相变复合材料的导热率。当膨胀石墨含量达到特定比例时,膨胀石墨对导热系数的积极影响可以抵消膨胀珍珠岩的负面影响。从图 3 可以看出,PW/EP/EG3 的导热系数比纯石蜡大,这表明,当膨胀石墨的质量分数为 3%时,膨胀石墨可以抵消膨胀珍珠岩对导热系数的负影响。

2 实 验

2.1 实验系统

本文建立了一套实验测试系统,用于研究纯石

蜡以及无碳纳米管涂层和有碳纳米管涂层的复合相变材料的光热转换和储存性能。实验测试系统包括太阳能模拟器(CEL-AAAS50)、热电偶和数据采集仪。样品的直径为 12 mm,高度为 10 mm,被放置在亚克力管内,亚克力管底部用铜箔密封,热电偶穿过亚克力板和相变复合材料,探头位于中心点(红点)与相变复合材料直接接触,线芯直径分别为 0.6、0.3 mm。打开太阳能模拟器后,开始太阳能热转换和储存过程,经过一段时间后,关闭太阳能模拟器,开始热能释放过程。

2.2 光热转换和储存的参数定义

在太阳光照下,光被复合相变材料的表面材料吸收,同时转化为热能,导致复合相变材料温度升高,相变材料熔化。复合相变材料的太阳能光热转换效率是通过储存的热能与接收的太阳能之间的比率来估算的,计算式^[15]如下

$$\eta = \frac{m\Delta H_m}{PA t} \tag{4}$$

式中: m 为复合相变材料的质量; P 为太阳光强度; A 为复合相变材料暴露在太阳辐射下的表面积; t 为复合相变材料从较低温度 T_l 到较高温度 T_h 的持续时间。

复合相变材料的储热量 Q_s ,包括复合相变材料的显热和潜热,复合相变材料的储热密度 q 由总储热量与复合相变材料质量之比估算得出,复合相变材料的储热速率 P_c 通过总储热量与时间的比值来判断,表达式如下

$$Q_s = m_s \int_{T_l}^{T_h} c_{p,s} dT + m_l \left(\int_{T_l}^{T_m} c_{p,l} dT + \Delta H + \int_{T_m}^{T_h} c_{p,l} dT \right) \tag{5}$$

$$q = \frac{Q_s}{m_s + m_l} \tag{6}$$

$$P_c = \frac{Q_s}{t} \tag{7}$$

式中: m_s 为复合相变材料中基体材料的质量; m_l 为复合相变材料中相变材料的质量; T_m 为熔化温度; $c_{p,s}$ 为基体材料固态时的比定压热容; $c_{p,l}$ 为石蜡液态时的比定压热容。假定石蜡的比热容在液态和固态下保持不变。

3 结果和讨论

3.1 太阳能光热能转换和储存

为了研究复合相变材料的光热转换和储存的性能,在不同的光照强度下测试了样品几何中心点的

温度变化,复合相变材料在 $1\,000$ 、 $1\,500\text{ W/m}^2$ 下的温度变化和温差曲线如图4所示。

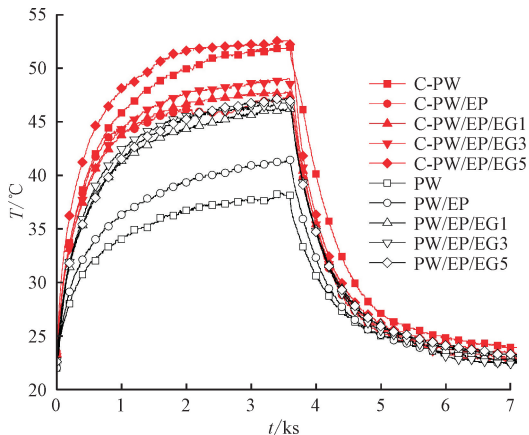
由图4(a)可知,在光照的初始阶段,纯石蜡和没有碳纳米管涂层的复合相变材料的温度都迅速升高。对于有碳纳米管涂层的纯石蜡和复合相变材料,光热转换过程发生在碳纳米管表面,碳纳米管受到太阳光辐射时,受激电子通过电子-电子和电子-声子散射迅速热化,将太阳能转化为热能。在最初的 700 s 内,样品的温度迅速升高,其中 C-PW/EP/EG5 的升温速度最快。所有样品都经历了一个完整的相变过程, C-PW/EP 达到熔化温度的时间最长 ($3\,060\text{ s}$), C-PW、C-PW/EP/EG1、C-PW/EP/EG3 和 C-PW/EP/EG5 分别用了 $1\,214$ 、 $2\,217$ 、 $1\,680$ 、 851 s 。C-PW、C-PW/EP、C-PW/EP/EG1、C-PW/EP/EG3 和 C-PW/EP/EG5 的最高温度分别为 51.9 、 47.2 、 47.6 、 49 、 $52.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。有碳纳米管涂层的石蜡的温度有了显著提高,其温度比 C-PW/EP、C-PW/EP/EG1、C-PW/EP/EG3 的温度升高更为明显。这是因为在相同的太阳吸收率下, C-PW 具有很强的自然对流效应,在相变材料的熔化过程中占据主导地位,从而抵消了低导热率的不利影响。在热量释放过程中,导热占据主导地位,因此在几乎相同的初始温度下, C-PW/EP/EG5 的温度降低速度比 C-PW 快。

由图4(b)可知,最大温差出现在石蜡中,约为 $14\text{ }^\circ\text{C}$,这表明碳纳米管在光热转换中发挥了重要作用。在有涂层和无涂层时, PW/EP 的最大温差约为 $8\text{ }^\circ\text{C}$,其次是 PW/EP/EG5 (约 $7\text{ }^\circ\text{C}$)、PW/EP/EG1 (约 $3\text{ }^\circ\text{C}$) 和 PW/EP/EG3 (约 $3\text{ }^\circ\text{C}$)。由于石蜡和 PW/EP 的太阳吸收率较低,因此光热转换性能改善幅度更大。对于含有膨胀石墨的复合相变材料,含 1% 、 3% 膨胀石墨的复合相变材料的光热转换和储存性能均有提高,膨胀石墨的加入使得复合相变材料内部有良好的导热通道,太阳能转换后的热能能够更快传导,含 5% 膨胀石墨的复合相变材料的光热转换和储存性能显著提高,表明添加膨胀石墨对光热转换和储存性能有积极影响。与纯石蜡和 PW/EP 相比,含有不同质量膨胀石墨的复合相变材料的最终温度更高,添加碳纳米管涂层可有效提高太阳能光热转换和储存性能。

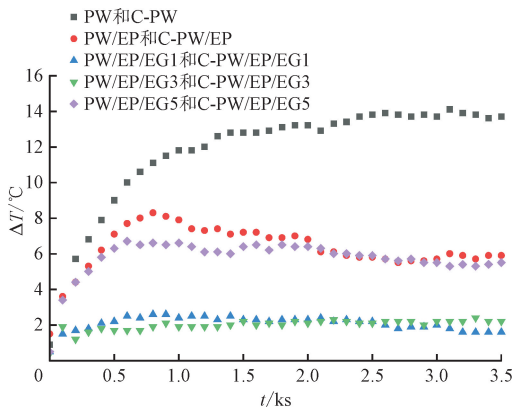
由图4(c)可知,在 $1\,500\text{ W/m}^2$ 下的光热转换和储存过程中,纯石蜡的温度低于其他复合相变材料,石蜡的最高温度 ($48.9\text{ }^\circ\text{C}$) 低于 PW/EP ($51.9\text{ }^\circ\text{C}$)、PW/EP/EG1 ($59.5\text{ }^\circ\text{C}$)、PW/EP/EG3 ($59.5\text{ }^\circ\text{C}$) 和

PW/EP/EG5 ($60.1\text{ }^\circ\text{C}$) 的最高温度。所有样品都经历了整个相变过程,在放热过程中, PW/EP/EG1、PW/EP/EG3 和 PW/EP/EG5 的曲线几乎相同。对于有碳纳米管涂层的纯石蜡和复合相变材料,在最初的 600 s ,样品的温度也迅速升高, C-PW/EP/EG5 的温度高于其他样品, C-PW、C-PW/EP/EG1 和 C-PW/EP/EG3 的曲线基本相同。C-PW/EP/EG1、C-PW/EP/EG3 和 C-PW/EP/EG5 的最高温度上升了约 $12\text{ }^\circ\text{C}$,比 C-PW 和 C-PW/EP 温度升高 ($7\text{ }^\circ\text{C}$) 更为显著,表明在较高的太阳辐射条件下,含有膨胀石墨的复合相变材料比纯石蜡和 PW/EP 的增益更大。在热量释放过程中,所有样品的温度都迅速下降,并在大约 500 s 时趋于一致。

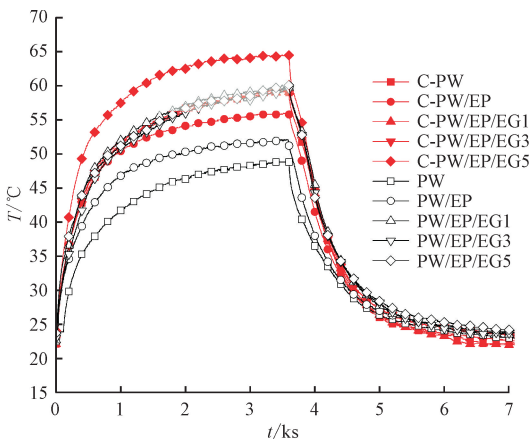
由图4(d)可知,石蜡的最大温差 ΔT 约为 $10\text{ }^\circ\text{C}$,有涂层和无涂层时, PW/EP/EG5 的最大温差约为 $7\text{ }^\circ\text{C}$,其次是 PW/EP (约 $4\text{ }^\circ\text{C}$)、PW/EP/EG3 (约 $1.5\text{ }^\circ\text{C}$) 和 PW/EP/EG1 (约 $0.5\text{ }^\circ\text{C}$)。由于石蜡和 PW/EP 较低的阳光吸收率,在增加碳纳米管涂层后,光热转换和储存性能有显著提高。结果表明,在较高的太阳辐射条件下,有、无碳纳米管涂层的 PW/EP/EG5 的最大温差没有明显下降,具有更好的光热转换和储存性能。



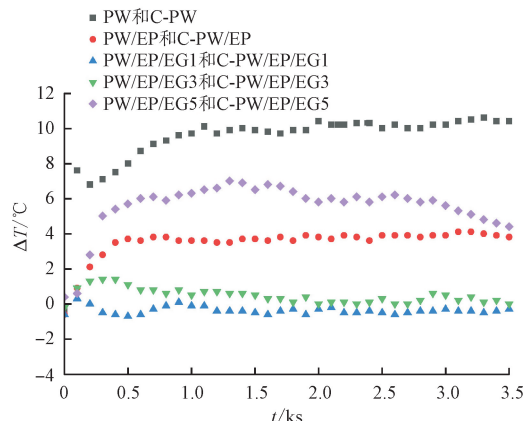
(a) 在 $1\,000\text{ W/m}^2$ 时的温度变化



(b) 在 $1\,000\text{ W/m}^2$ 时的温差变化



(c) 在 1 500 W/m² 时的温度变化



(d) 在 1 500 W/m² 时的温差变化

图 4 复合相变材料在 1 000、1 500 W/m² 时的温度变化和温差变化曲线

Fig. 4 Temperature change and temperature difference curves of composites at 1 000 W/m² and 1 500 W/m²

3.2 太阳能光热转换和储存的循环稳定性

选择 C-PW/EP/EG5 作为测试对象,测试其光热循环稳定性能。在 1 500 W/m² 条件下,C-PW/EP/EG5 在 10 次光热转换和储存循环过程中的温度变化曲线如图 5 所示。在每个循环中,光热转换、储存和热能释放过程持续 1 h,初始温度约为 26.5℃。在光热转换和储存过程的初始阶段,样品温度升高速度快,5 min 后,样品中心点的温度达到熔化温度。随后,温度上升速度减慢,从第 1 到最后 1 个循环的最高温度分别为 69.8、69.1、68.1、66.2、65.4、65.7、66.2、66.3、66.1、66.2℃。随着前循环次数的增加,从第 1 个循环到第 4 个循环的最高温度呈下降趋势,从第 4 个循环开始温度保持稳定,最高温度降低的原因是复合相变材料表面的平整度降低,出现小裂缝,从而对太阳能光热转换能力产生负面影响。结果表明,随着循环时间的增加,复合相变材

料的太阳能光热转换性能有轻微的下降,并逐渐保持稳定,最高温度稳定在大约 66℃。

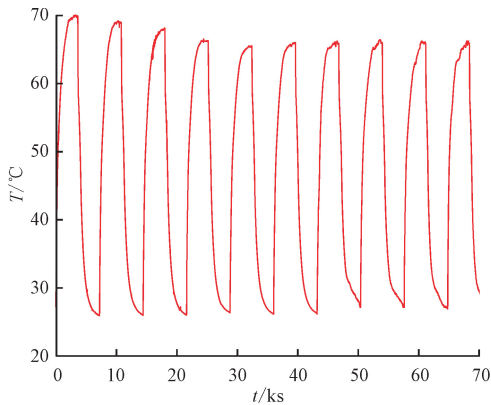


图 5 C-PW/EP/EG5 的温度循环变化曲线

Fig. 5 Temperature cycle change curve of C-PW/EP/EG5

3.3 太阳能光热转换效率

为了评估石蜡和复合相变材料的光热转换能力,计算了光热转换效率,有、无碳纳米管涂层的石蜡及复合相变材料的光热转换效率 η 如图 6 所示。无碳纳米管涂层时,纯石蜡、PW/EP 的光热转换效率低于复合相变材料,PW/EP/EG1、PW/EP/EG3 和 PW/EP/EG5 的光热转换效率相近,光热转换效率显著提高,与纯石蜡、PW/EP 相比,光热转换效率分别提高了 1.67 倍、0.6 倍以上。

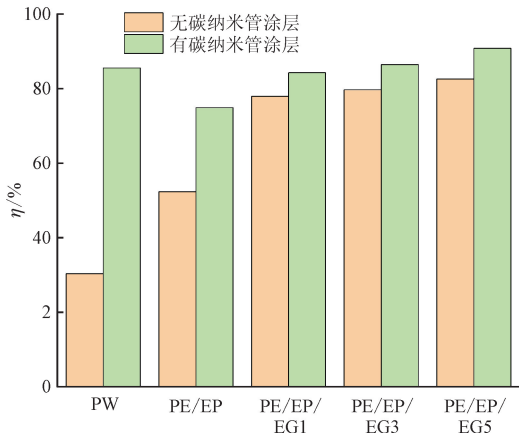


图 6 石蜡和复合相变材料的光热转换效率

Fig. 6 Photothermal conversion efficiency of PW and composites

加入碳纳米管涂层后,所有样品的光热转换效率都得到了提高,与纯石蜡、PW/EP 相比,C-PW、C-PW/EP 的光热转换效率分别提高了 1.82 倍和 0.6 倍,含有膨胀石墨复合相变材料的光热转换效率提高了 1.82 倍和 0.6 倍。与 PW/EP/EG1、PW/

EP/EG3 和 PW/EP/EG5 相比,C-PW/EP/EG1、C-PW/EP/EG3 和 C-PW/EP/EG5 的光热转换效率分别提高了 8.1%、8.5%和 10%。这是因为膨胀石墨可以替代碳纳米管在材料表面的作用,在其表面添加碳纳米管时,效果并不明显。C-PW/EP/EG5 的光热转换效率最高,达到 90.76%,表明膨胀石墨能有效提高纯石蜡、PW/EP 的太阳能光热转换效率,碳纳米管涂层能进一步提高复合相变材料的光热转换能力。因此,在复合相变材料的表面和内部添加碳材料是促进太阳能光热转换过程的一种有效、可行的方法。

表 3 对比了本文制备材料和其他复合相变材料的参数,使用石墨烯、石墨烯改性的泡沫、改性的泡沫镍、MXene 改性的纤维素气凝胶、金属有机框架等作为基体材料,价格相比膨胀珍珠岩要高很多。本研究只需要少量膨胀石墨和碳纳米管,综合成本依然很低,通过热压法可以大规模制备光热转换与储存相变复合材料。在不同的太阳热能强度下,太阳能转换效率大多在 80%~90%之间,本研究的光热转换效率能达到 90.76%,这表明在复合相变材料表面添加碳纳米管以提高光热转换性能,是一种既简单又有效的策略。

表 3 本文制备材料与其他复合相变材料参数的对比						
Table 3 Comparison of parameters of this study with other composite phase change materials						
复合相变材料	$\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	$T_m/^{\circ}C$	$P/(W \cdot m^{-2})$	$\eta/\%$	来源	
烯烃嵌段共聚物/石墨烯纳米颗粒/棕榈酸	145.52	61.75	2 500	86.21	文献[21]	
聚合十八烷基硅氧烷改性三聚氰胺泡沫/石墨烯/石蜡	130.61	48.00		79.36	文献[22]	
经硫磺处理的泡沫镍/酚降冰片烯基体层聚合物/石蜡	172.10	58.00	3 000	86.50	文献[23]	
Ti ₃ C ₂ T _x MXene 纳米片/纤维素纳米纤维混合气凝胶/赤藓糖醇	330.60	125.30	2 500	88.90	文献[24]	
硫化铜/聚乙烯吡咯烷酮/聚乙二醇	156.20	57.43		87.36	文献[25]	
金属有机框架衍生的掺钴和掺氮碳/聚乙二醇	120.00	57.00	1 000	90.70	文献[10]	
膨胀珍珠岩/膨胀石墨/碳纳米管/石蜡	153.00	47.43	1 500	90.76	本文	

3.4 太阳能光热储存特性

储热密度展示了材料在给定体积内的储热能力,储热速率代表热响应速度,储热速率越高,意味着相同时间内材料储存的热量越多。1 500 W/m² 时的储热

密度和储热速率的结果如图 7 所示。由于纯石蜡的潜热最高,因此储热密度也最高,PW/EP、PW/EP/EG1、PW/EP/EG3 和 PW/EP/EG5 的储热密度依次增加,这也是复合相变材料中石蜡含量依次增加的原因。

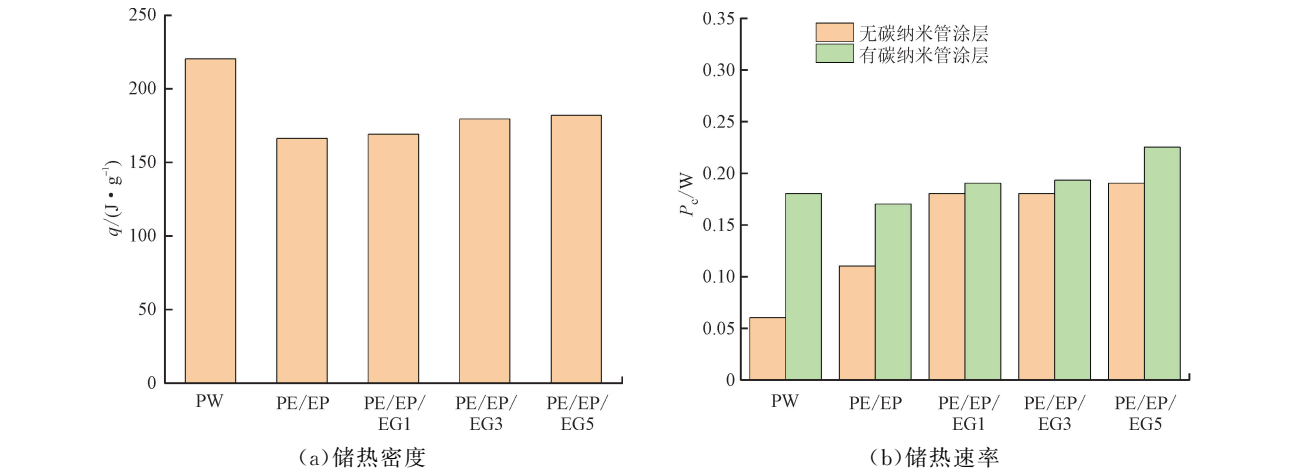


图 7 石蜡和复合相变材料的储热密度和储热速率

Fig. 7 Heat storage density and heat storage rate of PW and composites

材料表面的热输入和材料内部的热导率对储热速率有影响,纯石蜡、PW/EP 的导热系数和光热转换能力较低,因此储热速率较低。而含有膨胀石墨

的复合相变材料由于具有较高的导热系数和光热转换能力,因此具有较高的储热速率。与纯石蜡、PW/EP 相比,含有膨胀石墨复合相变材料的储热

速率分别提高了2倍和0.63倍。在样品中添加碳纳米管涂层后,纯石蜡、PW/EP的光热转换能力得到改善,储热速率分别提高了2倍和0.5倍,PW/EP/EG1和PW/EP/EG3的储热速率提高程度低于PW/EP/EG5。这是因为PW/EP/EG5的导热系数更高,与纯石蜡相比,C-PW/EP/EG5的储热速率提高了4倍。结果表明,在纯相变材料中加入其他基体材料,会降低储热密度,但是由于复合相变材料的导热系数较高,增加了储热速度。因此,为了满足实际应用的要求,有必要综合考虑储热密度和储热速率的影响,碳纳米管涂层可有效促进纯相变材料和复合相变材料的光热转换过程,并提高储热速率。

4 结 论

本文通过实验方法研究了含有不同质量比例的膨胀石墨对PW/EP复合相变材料储热和放热性能的强化作用,并且研究了在有无碳纳米管涂层时,纯石蜡和复合相变材料的太阳能光热转换以及储存性能。

PW/EP/EG5的潜热储存能力和导热性能最强,其熔化潜热为153 J/g,导热系数为 $0.3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。C-PW/EP/EG5的太阳能光热转换效率最高,达到90.76%,储热速率也最大,为0.28 W。与C-PW和C-PW/EP相比,C-PW/EP/EG1、C-PW/EP/EG3和C-PW/EP/EG5具有更好的光热转换和储热性能。随着循环时间的增加,复合相变材料的光热转换性能下降,并在多次循环后逐渐保持稳定,最高温度稳定在大约65℃。

膨胀石墨可以提高纯石蜡和PW/EP的太阳能光热转换效率,碳纳米管涂层也能进一步提高复合相变材料的光热转换能力。在复合相变材料的表面和内部添加碳材料对促进光热转换过程有积极作用,添加碳纳米管涂层后,PW/EP的性能提高最大,PW/EP/EG5的性能提高最小。无论是纯相变材料还是复合相变材料,碳纳米管都能有效促进太阳能光热转换和储存过程,且能提高储热速率。

参考文献:

[1] ZHANG Shengqi, PU Liang, MANCIN S, et al. Experimental study on heat transfer characteristics of metal foam/paraffin composite PCMs in large cavities: effects of material types and heating configurations [J]. *Applied Energy*, 2022, 325: 119790.

[2] 凌子夜,张正国,方晓明,等.不同复合相变材料用于电子器件控温性能的研究[J].*工程热物理学报*, 2015, 36(1): 147-150.
LING Ziyue, ZHANG Zhengguo, FANG Xiaoming, et al. Performances of a thermal management system using different phase change materials on a simulative electronic chip [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2015, 36(1): 147-150.

[3] 田东东,王会,刁永发,等.金属泡沫铜/石蜡复合相变材料融化传热特性的实验研究[J].*西安交通大学学报*, 2020, 54(3): 188-196.
TIAN Dongdong, WANG Hui, DIAO Yongfa, et al. Experimental study on the melting heat transfer characteristics of paraffin/copper foam composite [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2020, 54(3): 188-196.

[4] TANG Jia, YANG Mu, YU Fang, et al. 1-Octadecanol@hierarchical porous polymer composite as a novel shape-stability phase change material for latent heat thermal energy storage [J]. *Applied Energy*, 2017, 187: 514-522.

[5] LIU Huan, WANG Xiaodong, WU Dezhen. Tailoring of bifunctional microencapsulated phase change materials with CdS/SiO₂ double-layered shell for solar photocatalysis and solar thermal energy storage [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 134: 603-614.

[6] PORNEA A M, KIM H. Design and synthesis of SiO₂/TiO₂/PDA functionalized phase change microcapsules for efficient solar-driven energy storage [J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 232: 113801.

[7] PORNEA A M, KIM H. Synthesis of hybrid dual-MOF encapsulated phase-changing material for improved broadband light absorption and photothermal conversion enabling efficient solar energy storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 244: 111817.

[8] CAO Yan, ZENG Ziheng, HUANG Danyuan, et al. Multifunctional phase change composites based on biomass/MXene-derived hybrid scaffolds for excellent electromagnetic interference shielding and superior solar/electro-thermal energy storage [J]. *Nano Research*, 2022, 15(9): 8524-8535.

[9] MALEKI M, AHMADI P T, MOHAMMADI H, et al. Photo-thermal conversion structure by infiltration of paraffin in three dimensionally interconnected porous polystyrene-carbon nanotubes (PS-CNT) polyHIPE foam [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 191: 266-274.

- [10] TANG Zhaodi, GAO Yan, CHENG Piao, et al. Metal-organic framework derived magnetic phase change nanocage for fast-charging solar-thermal energy conversion [J]. *Nano Energy*, 2022, 99: 107383.
- [11] TAO Zhang, CHEN Xiao, YANG Mu, et al. Three-dimensional rGO @ sponge framework/paraffin wax composite shape-stabilized phase change materials for solar-thermal energy conversion and storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 215: 110600.
- [12] XI Shaobo, WANG Lingling, XIE Huaqing, et al. Solar-thermal energy conversion and storage of super black carbon reinforced melamine foam aerogel for shape-stable phase change composites [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47 (23): 12024-12035.
- [13] DU Xiaosheng, QIU Jinghong, DENG Sha, et al. Flame-retardant and form-stable phase change composites based on black phosphorus nanosheets/cellulose nanofiber aerogels with extremely high energy storage density and superior solar-thermal conversion efficiency [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(28): 14126-14134.
- [14] MALEKI M, KARIMIAN H, SHOKOUHIMEHR M, et al. Development of graphitic domains in carbon foams for high efficient electro/photo-to-thermal energy conversion phase change composites [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 469-481.
- [15] ZHANG Lianbin, LI Renyuan, TANG Bo, et al. Solar-thermal conversion and thermal energy storage of graphene foam-based composites [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(30): 14600-14607.
- [16] WU Guanzheng, BING Naici, LI Yifan, et al. Three-dimensional directional cellulose-based carbon aerogels composite phase change materials with enhanced broadband absorption for light-thermal-electric conversion [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 256: 115361.
- [17] SUN Keyan, DONG Hongsheng, KOU Yan, et al. Flexible graphene aerogel-based phase change film for solar-thermal energy conversion and storage in personal thermal management applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129637.
- [18] HUO Yingjie, YAN Ting, PAN Weiguo. Efficient solar thermal storage of foamy bamboo charcoal-based composite phase change materials [J]. *Solar Energy*, 2024, 268: 112269.
- [19] WANG Yan, WANG Fuqiang, SHI Changrui, et al. Monolithic MXene aerogels encapsulated phase change composites with superior photothermal conversion and storage capability [J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(10): 1661.
- [20] LI Chuanchang, XIE Baoshan, CHEN Jian. Graphene-decorated silica stabilized stearic acid as a thermal energy storage material [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(48): 30142-30151.
- [21] BING Naici, WU Guanzheng, YANG Jie, et al. Thermally induced flexible phase change composites with enhanced thermal conductivity for solar thermal conversion and storage [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 240: 111684.
- [22] CUI Wei, LI Xiangxuan, LI Xinyi, et al. Thermal performance of modified melamine foam/graphene/paraffin wax composite phase change materials for solar-thermal energy conversion and storage [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 367: 133031.
- [23] FAN Dongli, CAO Yufeng, LIU Jie, et al. Polynorbornene-based bottlebrush polymers confining phase change materials for ultra-stable latent heat storage derived from solar irradiation [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 236: 111547.
- [24] DU Xiaosheng, WANG Jiuaio, JIN Linzhao, et al. Dopamine-decorated $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/cellulose nanofiber aerogels supported Form-Stable phase change composites with superior solar-thermal conversion efficiency and extremely high thermal storage density [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(13): 15225-15234.
- [25] DONG Yanfang, LIU Hao, ZHANG Nan, et al. Photo-to-thermal conversion and energy storage of polyethylene glycol/copper sulfide composite PCMs [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 238: 111583.

(编辑 赵炜 陶晴)