

# 纳米颗粒对十四烷相变材料热物理性质的影响

蒋兰兰<sup>1</sup>, 柴炯炯<sup>1\*</sup>, 许金韬<sup>1</sup>, 张连科<sup>1</sup>, 王雷<sup>2</sup>, 王小书<sup>2</sup>

(1. 大连理工大学海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 大连 116024;

2. 深圳职业技术大学城市生态与环境技术研究所材料与工程学院, 深圳 518055)

**摘要:**以十四烷作为基液, 纳米颗粒  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MgO}$  和多壁碳纳米管 (MWCNT) 为添加剂, 分别制备质量分数为 1%、2%、3%、4% 和 5% 的十四烷纳米复合相变材料, 并对其进行形貌结构表征和热物理性质研究。结果表明: 纳米颗粒的加入使相变温度变化不大, 潜热值降低了 0.66%~14.43%; 热导率明显提升, 并且随着纳米颗粒质量分数的增加而增加; 纳米复合相变材料在 50 °C 以上才会出现分解, 高于应用范围; 与纯十四烷相比, 纳米复合相变材料的相变时间明显缩短。最佳纳米颗粒为 MWCNT, 最佳质量分数 3%, 热导率 0.189 7 W/(m·K), 潜热值 199.7 J/g, 可作为一种潜在的相变蓄冷材料。

**关键词:** 十四烷; 纳米复合材料; 纳米颗粒; 热导率; 热能储存

中图分类号: TK02; TB34

文献标志码: A

文章编号: 1000-5463(2024)01-0053-10

## Effect of Nanoparticles on Thermophysical Properties of Tetradecane Phase Change Materials

JIANG Lanlan<sup>1</sup>, CHAI Jiongiong<sup>1\*</sup>, XU Jintao<sup>1</sup>, ZHANG Lianke<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>2</sup>, WANG Xiaoshu<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. School of Materials and Environmental Engineering, Institute of Urban Ecology and Environment Technology, Shenzhen Polytechnic University, Shenzhen 518055, China)

**Abstract:** Tetradecane nanocomposite phase change materials with mass fractions of 1%, 2%, 3%, 4%, and 5% were prepared using tetradecane as a base fluid, and nanoparticles  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{MgO}$ , and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) as additives, respectively. The morphology structure characterization and thermophysical properties were studied. The results showed that the addition of nanoparticles caused little change in the phase change temperature, and the latent heat values were reduced by 0.66% to 14.43%; thermal conductivity was significantly enhanced and increased with the increase in the mass fraction of nanoparticles; decomposition of the nanocomposite phase change materials occurred above 50 °C, which was higher than the range of application; phase change time of the nanocomposite phase change materials was significantly shortened compared with that of pure tetradecane. The optimal nanoparticle was MWCNT with an optimal mass fraction of 3%, a thermal conductivity of 0.189 7 W/(m·K), and a latent heat value of 199.7 J/g, which can be used as a potential phase-change cooling storage material.

**Keywords:** tetradecane; nanocomposites; nanoparticles; thermal conductivity; thermal energy storage

近年来, 由于人口增长和能源消耗的不断增长, 能源危机和环境问题变得日益严重, 如何减少对化石燃料的依赖, 提高能源利用效率, 受到了社会的极大关注。热能储存<sup>[1]</sup>可以解决能源供需时空不匹

配的矛盾, 是缓解电力峰谷负荷不平衡<sup>[2]</sup>的有效途径。热能储存分为潜热储能<sup>[3]</sup>和显热储能。与显热储能相比, 潜热储能利用相变材料进行储能。相变材料<sup>[4]</sup>具有较高的储能密度, 且能量储存和释放

收稿日期: 2023-12-16

《华南师范大学学报(自然科学版)》网址: <http://journal-n.senu.edu.cn>

基金项目: 国家自然科学基金项目(52176057); 辽宁省优秀青年基金项目(2022YQ-12); 大连市青年科技之星项目(2021RQ069); 深圳市科技计划项目(JCYJ20220818095605012)

\* 通信作者: 柴炯炯, Email: Jiongiongchai@163.com

过程近似等温,因此是一种极具吸引力的热能储存技术,已被广泛应用于冷链物流<sup>[5]</sup>、建筑节能、冷库空调<sup>[6-7]</sup>等领域。

相变材料分为有机相变材料<sup>[8]</sup>和无机相变材料<sup>[9-10]</sup>。有机相变材料主要由脂肪酸、脂肪醇、烷烃类等物质组成,具有潜热值高、无腐蚀性、几乎没有相分离等优点。然而,有机相变材料较低的热导率<sup>[11-12]</sup>降低了储能速率,限制了储能系统效率的提升。为了克服这一问题,有研究提出多种不同的导热改善技术<sup>[13-14]</sup>,如纳入翅片管和铝板、引入高导热金属泡沫结构<sup>[15]</sup>、添加高导热性能的纳米颗粒<sup>[16]</sup>等。由于纳米颗粒较小的尺寸以及优异的性能,在相变材料中添加纳米颗粒被认为是一种最有效的热能储存应用方法。

研究人员从不同角度研究了纳米颗粒对相变材料热物理性质的影响。MUTHOKA 等<sup>[17]</sup>利用不同质量分数的 MgO 和多壁碳纳米管(MWCNT)制备了氯化钡脱水-水基纳米流体,研究了过冷度、热导率和稳定性。结果表明:在相同质量分数下,MWCNT 和 MgO 纳米流体的热导率分别提高了 6% 和 17%。SHARMA 等<sup>[18]</sup>研究了固体纳米 TiO<sub>2</sub>对相变材料棕榈酸的影响,当纳米颗粒质量分数为 0.5%、1%、3% 和 5% 时,棕榈酸的热导率分别增加 12.7%、20.6%、46.6% 和 80.0%,经过 1 500 次融/冻循环实验后仍表现出良好的热可靠性。PRAKASH 等<sup>[19]</sup>开发纳米流体相变材料(n-PCM),使用 3 种金属氧化物纳米颗粒 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CuO 和 TiO<sub>2</sub>进行高效储能,与基液流体水相比,n-PCM 的热导率提高了 29.48%。WU 等<sup>[20]</sup>采用石墨烯纳米片和碳纳米管提升石蜡的导热性,2 种纳米颗粒的质量分数为 5% 时对石蜡热导率提升效果最明显,复合相变材料的热导率增加最多,热导率分别为 0.266 W/(m·K) 和 0.250 W/(m·K)。WANG 等<sup>[21]</sup>制备了一种新型 Cu-H<sub>2</sub>O 纳米流体相变蓄冷材料,通过对纳米相变材料热物理性质和相变蓄冷特性的测试,得出 Cu-H<sub>2</sub>O 纳米流体的过冷度明显低于纯水相变材料,并且随着纳米颗粒的质量分数的增加,Cu-H<sub>2</sub>O 纳米流体的冻结时间明显低于纯水。添加质量分数为 0.1% 的 Cu 纳米颗粒可以使过冷度降低 20.5%,总冻结时间缩短 19.2%。BASKAR 等<sup>[22]</sup>将纳米 SiO<sub>2</sub>作为纳米增强剂,对月桂酸/棕榈酸共晶相变材料进行改性研究,测得纳米复合相变材料相变温度为 36 °C,潜热值为 187 J/g,添加质量分数 5% 的 SiO<sub>2</sub>的复合相变材料热导率提高了 54%。WU 等<sup>[23]</sup>采用质量分数为

23% 的 MgCl<sub>2</sub>共晶溶液作为相变材料制备纳米复合相变材料(NFPCM),MWCNT 起到增强导热的作用并作为成核剂以降低过冷度。含质量分数为 1% 的 MWCNT 的 NFPCM 相变温度为 -34.54 °C,潜热值为 146.9 J/g,热导率为 0.534 4 W/(m·K),NFPCM 的过冷度降至 1.82 °C,比原共晶溶液的过冷度降低了 89%。NFPCM 表现出优异的热物理性质,在冷链物流等领域具有实际应用价值和广阔的发展前景。

本文为解决十四烷(tetradecane)热导率低的问题,通过超声波分散法将十四烷与纳米颗粒复合,制备了不同质量分数的纳米复合相变材料,并对其进行热物理性质和相变蓄冷特性研究。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

十四烷(C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>)用作相变材料。十二烷基苯磺酸钠(C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NaO<sub>3</sub>S,SDBS)用作表面活性剂。金属纳米颗粒 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(直径:30 nm)、MgO(直径:50 nm)和 CuO(直径:40 nm)。上述材料购自上海麦克林生化科技有限公司。无机纳米颗粒 MWCNT 购自上海阿拉丁生化科技有限公司,内径为 3~5 nm,外径为 8~15 nm,比表面积为 250 m<sup>2</sup>/g。所有试剂均按原样使用,无需进一步纯化。实验用水采用实验室自制二次蒸馏水。

### 1.2 纳米复合相变材料的制备

采用超声波分散法制备纳米复合相变材料。第一步:在十四烷中加入一定量的 SDBS,并在 40 °C 下搅拌 30 min。第二步:在上述混合物中分别加入纳米颗粒,即 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CuO 和 MWCNT,其质量分数分别为 1%、2%、3%、4% 和 5%,其中 SDBS 与纳米颗粒的比例为 1:1。为确保纳米颗粒、表面活性剂和十四烷混合均匀,首先在 40 °C 下用磁力搅拌器搅拌 60 min,然后用频率为 60 kHz 的超声波处理纳米复合相变材料 2 h。最后将纳米复合相变材料冷却至室温。制备的纳米复合相变材料如图 1 所示,由图 4 可以看出,纳米复合相变材料的颜色与纳米颗粒的颜色有关,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MgO 纳米颗粒呈现白色,CuO 和 MWCNT 纳米颗粒呈现黑色,随着纳米颗粒质量分数的增加,制备的纳米复合相变材料颜色逐渐变深。为了验证纳米复合相变材料的稳定性,在室温下放置 24 h 后,用目测法观察制备纳米复合相变材料。如图 1 所示,可以观察到试管底部无沉淀,表明制备的纳米复合相变材料具有良好的稳定性。

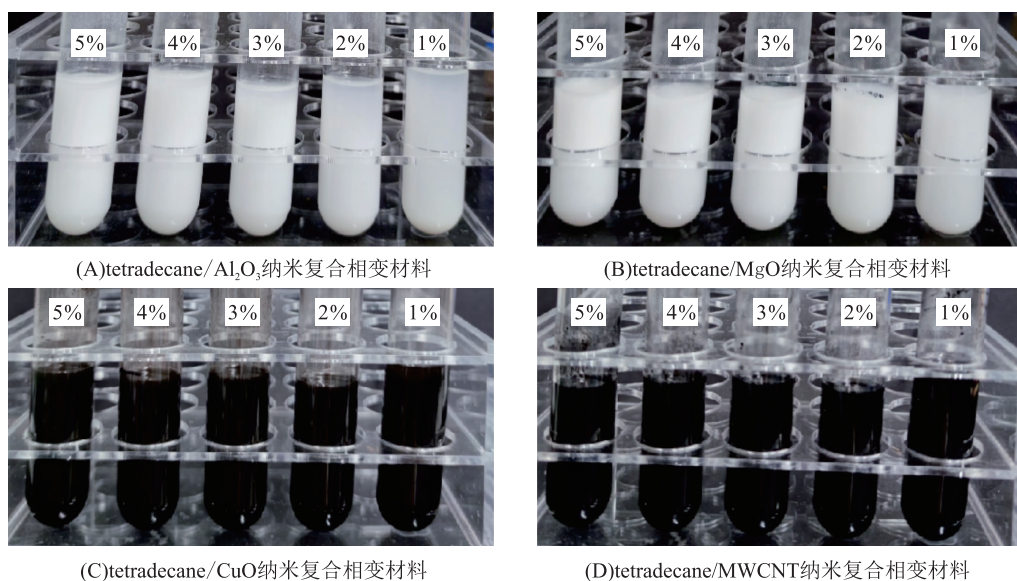


图 1 制备的纳米复合相变材料样品

Figure 1 The prepared nanocomposite phase change material samples

### 1.3 测试方法

**1.3.1 结构表征** 采用扫描电子显微镜(SEM, NOVA Nano SEM 450)观察纳米颗粒形貌。傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR, EQUINOX55)用于检测纯十四烷以及十四烷纳米复合相变材料的主要特征峰,探究纳米颗粒对纯十四烷化学结构的影响。FT-IR 测试条件:波数范围为  $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ ,分辨率为  $4\text{ cm}^{-1}$ 。

**1.3.2 热物理性质测试** 差示扫描量热仪(DSC, NETZSCH Q2000, 德国)的温度精度为  $\pm 0.1\text{ }^\circ\text{C}$ ,量热精度为  $\pm 0.05\%$ ,用于测试相变材料的相变温度和相变潜热。DSC 的温度设定为  $-25 \sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ ,升降温速率  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。氮气作为保护气体,流量  $50\text{ mL}/\text{min}$ 。在测量前,使用铜或者锌作为参考材料对仪器进行校准。用精密电子分析天平称取约  $5 \sim 10\text{ mg}$  样品,将样品放入铝制坩埚中,密封后放入差示扫描量热仪进行测量。为了消除热历史和减少实验误差,每个样品重复测量 2 次。

使用热重分析仪(TGA, TA Instruments Q500, 美国)对相变材料进行热重分析,称量精度为  $\pm 10\text{ }\mu\text{g}$ 。热重分析实验温度设置为  $30 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率为  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。氮气用作保护气体,流量为  $100\text{ mL}/\text{min}$ 。TGA 通常以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的加热速率进行升温。由于较低的加热速率会延长实验时间,因此本研究选择了大多数文献中使用的加热速率。

**1.3.3 热导率测试** 热导率(Thermal Conductivity, TC)是影响潜热释放和储存速度的重要参数。

TPS2500s 热导率分析仪(Hot Disk AB, 美国)可以用于估算相变材料的热导率。TPS2500s 主要利用瞬态热源原理来测试液体、固体(膏体和粉末)的热导率。为了验证仪器的正确性,使用 TPS2500s 测得  $25\text{ }^\circ\text{C}$  时去离子水的热导率为  $0.604\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,与理论值  $0.60\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  相比,误差在 1% 以内,因此仪器的准确性比较高。纳米复合相变材料的热导率测量在  $25\text{ }^\circ\text{C}$  的环境温度下进行,选择 7577 探头作为测量探头。在测量前将 TPS2500s 预热  $30\text{ min}$ ,然后在样品槽中加入待测样品,同时将探头插入待测样品,继续添加样品直到样品完全覆盖探头。最后将样品槽和探头放在一个黑色的封闭容器中,以防止室内空气对流的影响。为了减少实验误差,每次测量间隔为  $20\text{ min}$ ,3 次测量取平均值即可测得样品的热导率。

**1.3.4 冷却曲线测试** 搭建低温恒温水浴装置对纳米复合相变材料的相变蓄冷特性进行研究。实验装置如图 2 所示,它主要由水浴槽、冷却/加热循环器、数据采集器、温度传感器(Pt100)和数据记录器组成。首先,用电子天平称取  $20\text{ g}$  待测样品放入试管中,并用硅胶塞将试管密封。然后将 Pt100 通过硅胶塞插入试管,使其顶部没入样品,同时避免 Pt100 接触试管底部和试管壁。水浴槽中液体采用乙二醇作为载冷剂进行降温,低温恒温水浴装置设置为  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ,每  $1\text{ s}$  记录 1 次样品的温度,绘制冷却曲线。

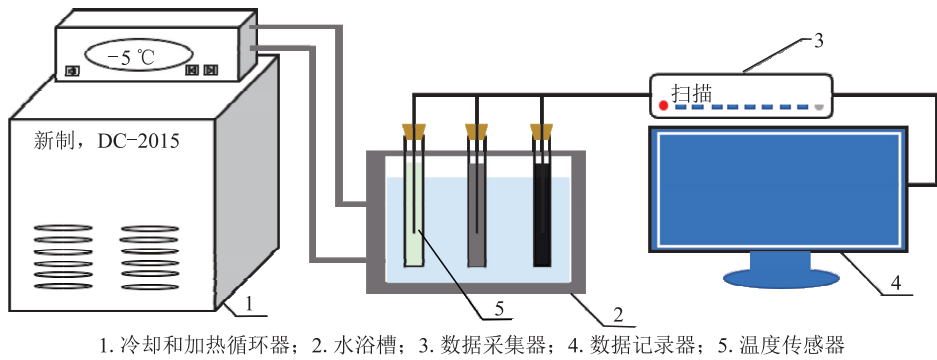


图 2 低温恒温水浴装置

Figure 2 Low-temperature thermostatic water bath device

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳米颗粒的形貌

纳米颗粒的粒径和形状在提高十四烷的导热性方面起着重要作用,因为它们能够提供足够大的比表面积。图 3 显示了 4 种纳米颗粒放大 30 万倍后

的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。金属纳米颗粒呈现近似球形,且粒度分布均匀。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{CuO}$  纳米颗粒的平均粒径分别为 25 ~ 35、45 ~ 55、35 ~ 50 nm。无机纳米颗粒 MWCNT 表现为细长的线条状,比表面积较大。无论是球形还是线条状的纳米颗粒都为相变材料在换热过程中提供了足够大的热交换面积,可加快相变材料的熔化和凝固速率。

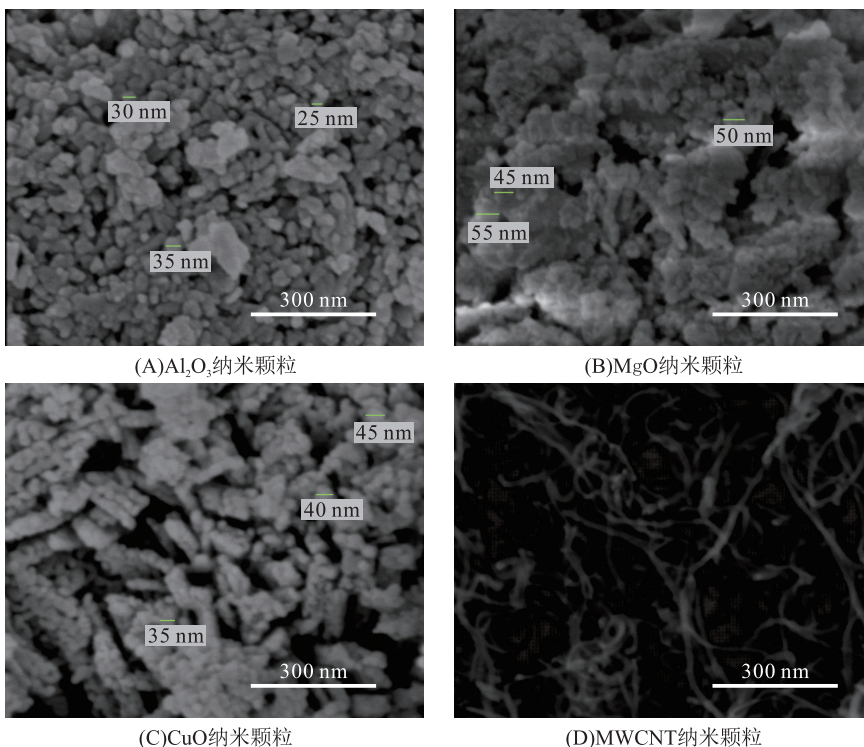


图 3 纳米颗粒的 SEM 图

Figure 3 SEM images of nanoparticles

### 2.2 纳米复合相变材料的 DSC 分析

纯十四烷、不同质量分数的纳米复合相变材料的 DSC 结果如图 4 所示。一般来说,完整的 DSC 图像中有 2 条曲线:一条是放热曲线,代表冷却凝固过程;另一条是吸热曲线,代表加热熔化过程。通常,

我们将熔化曲线中热流最大斜率与基线的交点温度定义为相变温度,将熔化过程中吸收的热量定义为相变潜热。由图 4 可以看出,与纯十四烷的 DSC 曲线相比,纳米复合相变材料的 DSC 曲线出现了不同程度的偏移以及峰面积大小的变化。这是因为纳米

颗粒的加入在一定程度上改变了相变材料的热物理性质。

表 1~4 列出了从 DSC 熔化曲线中获得的十四

烷、不同质量分数的纳米复合相变材料的热性能数据。这些数据主要包括起始熔化温度、峰值温度、最终熔化温度、相变温度和相变潜热等。

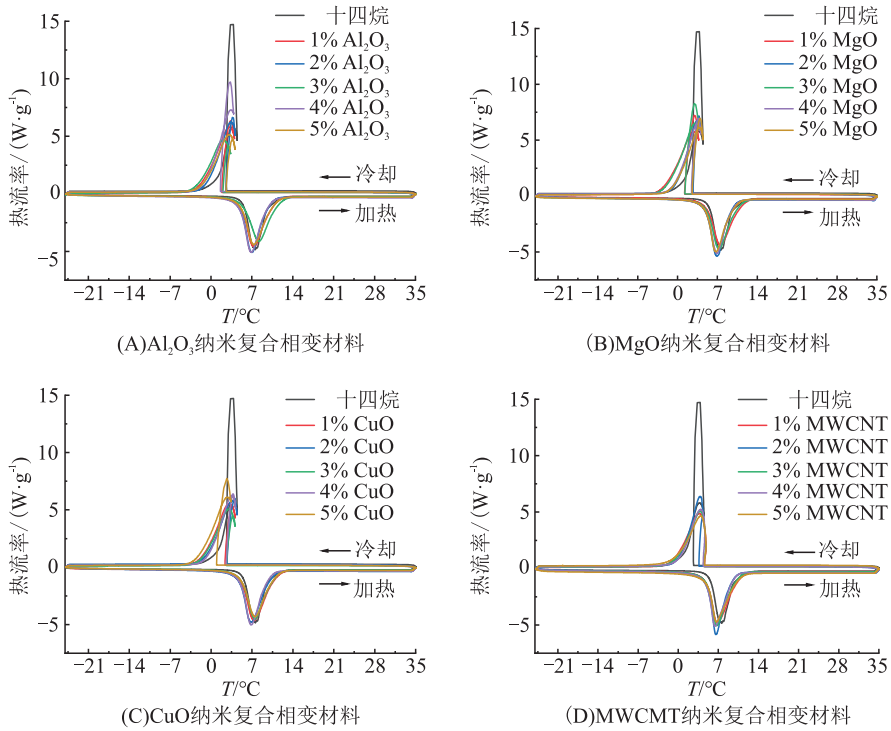


图 4 纳米复合相变材料的 DSC 曲线

Figure 4 DSC curves of nanocomposite phase change materials

表 1 十四烷、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米复合相变材料的热性能

Table 1 Thermal properties of tetradecane and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite PCMs

样品	熔化过程				
	起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰值温度/ $^{\circ}\text{C}$	最终温度/ $^{\circ}\text{C}$	相变温度/ $^{\circ}\text{C}$	相变潜热/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
tetradecane	2.63	7.57	14.8	5.59	210.6
tetradecane+1% $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.63	7.38	13.98	5.03	208.7
tetradecane+2% $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.86	6.98	12.61	4.95	199.8
tetradecane+3% $\text{Al}_2\text{O}_3$	1.19	8.13	13.76	5.31	196.4
tetradecane+4% $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.33	6.92	13.14	4.96	194.0
tetradecane+5% $\text{Al}_2\text{O}_3$	1.34	7.30	13.16	5.10	193.0

表 2 十四烷、 $\text{MgO}$  纳米复合相变材料的热性能

Table 2 Thermal properties of tetradecane and  $\text{MgO}$  nanocomposite PCMs

样品	熔化过程				
	起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰值温度/ $^{\circ}\text{C}$	最终温度/ $^{\circ}\text{C}$	相变温度/ $^{\circ}\text{C}$	相变潜热/ $(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
tetradecane	2.63	7.57	14.80	5.59	210.6
tetradecane+1% $\text{MgO}$	1.70	7.52	13.33	5.09	203.5
tetradecane+2% $\text{MgO}$	1.44	6.91	11.97	4.95	198.6
tetradecane+3% $\text{MgO}$	1.10	7.25	12.71	5.04	197.0
tetradecane+4% $\text{MgO}$	1.07	6.87	12.61	4.94	195.1
tetradecane+5% $\text{MgO}$	1.43	6.73	12.44	4.99	194.8

表3 十四烷、CuO 纳米复合相变材料的热性能

Table 3 Thermal properties of tetradecane and CuO nanocomposite PCMs

样品	熔化过程				
	起始温度/°C	峰值温度/°C	最终温度/°C	相变温度/°C	相变潜热/(J·g <sup>-1</sup> )
tetradecane	2.63	7.57	14.80	5.59	210.6
tetradecane+1%CuO	1.57	7.39	13.12	5.06	209.2
tetradecane+2%CuO	1.60	6.64	12.70	4.86	201.8
tetradecane+3%CuO	1.73	7.52	13.33	5.10	198.6
tetradecane+4%CuO	1.66	6.81	13.11	4.89	193.6
tetradecane+5%CuO	1.73	7.56	13.12	5.08	185.5

表4 十四烷、MWCNT 纳米复合相变材料的热性能

Table 4 Thermal properties of tetradecane and MWCNT nanocomposite PCMs

样品	熔化过程				
	起始温度/°C	峰值温度/°C	最终温度/°C	相变温度/°C	相变潜热/(J·g <sup>-1</sup> )
tetradecane	2.63	7.57	14.80	5.59	210.6
tetradecane+1%MWCNT	1.90	6.88	12.63	5.00	204.8
tetradecane+2%MWCNT	1.28	6.59	12.71	5.08	201.7
tetradecane+3%MWCNT	1.25	6.73	12.58	5.07	199.7
tetradecane+4%MWCNT	0.70	6.42	12.08	5.00	186.8
tetradecane+5%MWCNT	1.65	6.66	12.62	5.12	180.2

由表1~表4可知,十四烷的起始熔化温度、峰值温度、最终熔化温度和相变温度分别为2.63、7.57、14.80、5.59 °C,相变潜热为210.6 J/g。与十四烷相比,纳米复合相变材料的相变潜热随其质量分数的增加而降低。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO、CuO 和 MWCNT 四种纳米复合相变材料均在质量分数为5%时,相变潜热变化最大,分别降低了8.36%、7.50%、11.92%和14.43%,相变温度分别为5.10、4.99、5.08、5.12 °C。由于相变潜热是单位质量相变材料储存或释放能量的量度。因此,相变潜热随着纳米颗粒质量分数的增加而降低。此外,随着纳米颗粒质量分数的增加,相变温度呈现不规则的变化,这可能与数据浮动有关,并且样品质量也会对相变温度产生轻微影响。整体来看,与十四烷相比,纳米复合相变材料的起始熔化温度、峰值温度、最终熔化温度和相变温度出现不同程度的降低。这是因为纳米颗粒具有更高的导热性,加速了相变材料的熔化过程,使熔化过程提前完成。

### 2.3 纳米复合相变材料的 TGA 和 FT-IR 分析

图5为十四烷、纳米复合相变材料的红外光谱。在波数2926 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归属于-CH<sub>2</sub>的不对称

伸缩振动;2853 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归属于-CH<sub>2</sub>的对称伸缩振动;1465 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归属于-CH<sub>2</sub>的弯曲振动;1378 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归属于-CH<sub>3</sub>的对称弯曲振动;720 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰归属于-CH<sub>2</sub>的摇摆振动。纳米复合相变材料的特征吸收峰与纯十四烷的特征吸收峰一致,添加到十四烷中的纳米颗粒没有形成任何新的官能团。这说明纳米颗粒和十四烷是以物理方式结合在一起的,没有发生化学反应。因此,制备的纳米复合相变材料具有维持原有结构和性质的能力。

纳米复合相变材料与十四烷的热重分析结果如图6A~D所示。纳米复合相变材料和十四烷只有1个分解过程。十四烷的起始分解温度为70.5 °C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米复合相变材料的起始分解温度为62.38~71.00 °C, CuO 纳米复合相变材料的起始分解温度为61.40~68.86 °C, MgO 纳米复合相变材料的起始分解温度为67.40~71.22 °C, MWCNT 纳米复合相变材料的起始分解温度为57.90~74.40 °C。纳米复合相变材料的分解温度均高于50 °C,满足相变储能所需5~35 °C的应用温度范围。因此,制备的纳米复合相变材料具有优异的热稳定性。

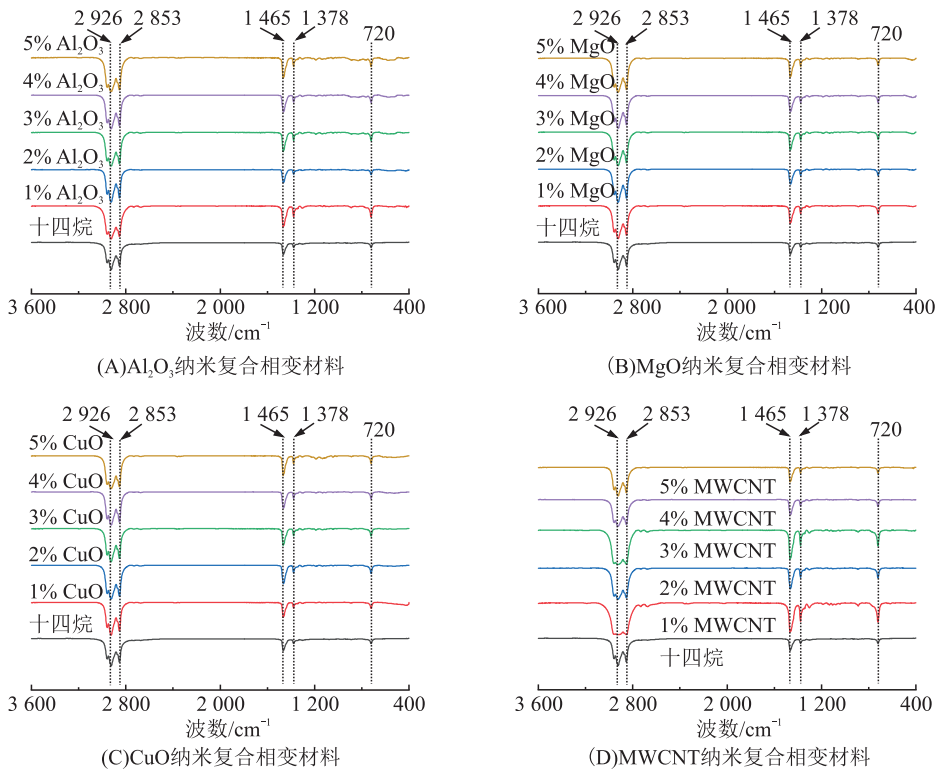


图 5 纳米复合相变材料的 FT-IR 谱

Figure 5 FT-IR spectra of nanocomposite phase change materials

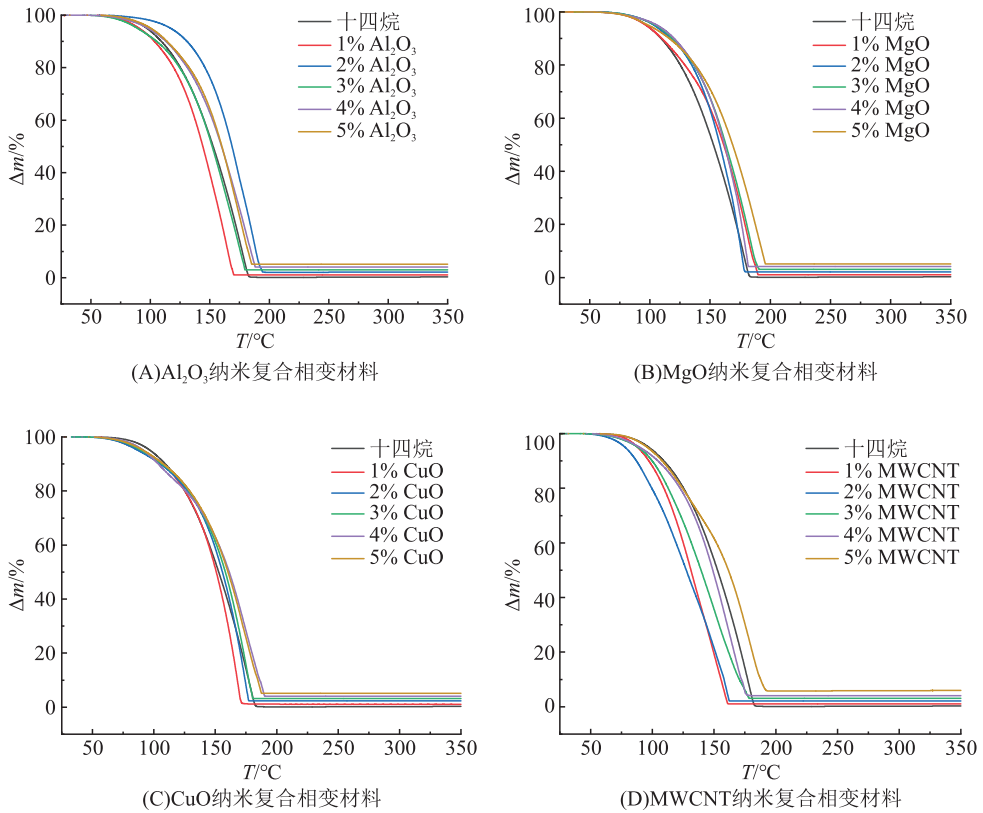


图 6 纳米复合相变材料的 TGA 曲线

Figure 6 TGA curves of nanocomposite phase change materials

## 2.4 纳米复合材料的热导率分析

热导率是相变材料的一个重要热物理性质参数,因为它会影响潜热储存和释放速率。十四烷、不同质量分数的纳米复合相变材料的热导率如图7所示。十四烷的热导率为 $0.1439\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。与十四烷相比,纳米复合相变材料的热导率得到了不同程度的提升,并且热导率随纳米颗粒质量分数的增加而增加。结果表明:纳米颗粒的加入大幅提高了十四烷的导热性能,这与金属纳米颗粒 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CuO}$ 和无机纳米颗粒MWCNT自身具有较强的导热能力有关。

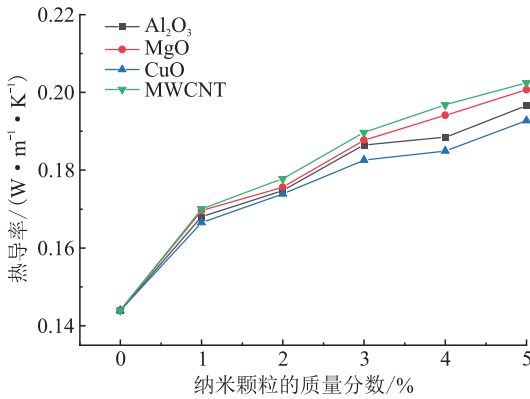


图7 纳米复合相变材料的热导率

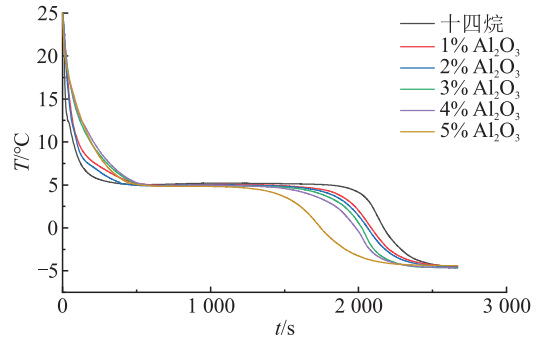
Figure 7 TC of nanocomposite phase change materials

4种纳米颗粒( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CuO}$ 和MWCNT)对增强热导率的影响具有一定的规律性。MWCNT的导热性增强效果最好,其次是 $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CuO}$ ,这是由于MWCNT属于碳基纳米颗粒,具有较高的热导率,常温下热导率在 $3000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 左右,远大于其他纳米金属氧化物颗粒的热导率,MWCNT添加到相变材料中,其较大的比表面结构改善了相变材料内部的热传导和热对流,进而导致热导率明显增加。4种纳米复合相变材料在质量分数为5%时的热导率都达到了最大值,分别为 $0.1927$ 、 $0.1966$ 、 $0.2007$ 、 $0.2025\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。还可以观察到,MWCNT纳米复合相变材料热导率的增长速度呈先增大后减小的趋势。当MWCNT的质量分数为3%时,增长速度最大(6.69%),热导率增加了31.83%。从经济性的角度分析,最佳的纳米颗粒是MWCNT,最佳质量分数为3%,热导率为 $0.1897\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

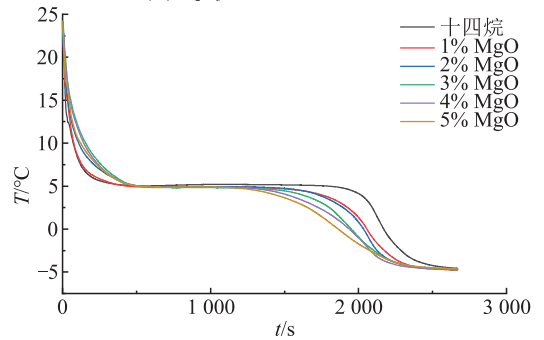
## 2.5 纳米复合相变材料的冷却曲线分析

纳米复合相变材料和十四烷的冷却曲线如图8所示。冷却曲线揭示了相变材料的降温凝固过程。前500s内相变材料的温度急剧下降,进行显热释放。完全释放显热后,温度保持不变,继续释放潜热。当相变材料完全凝固,温度又会急剧下降,直到

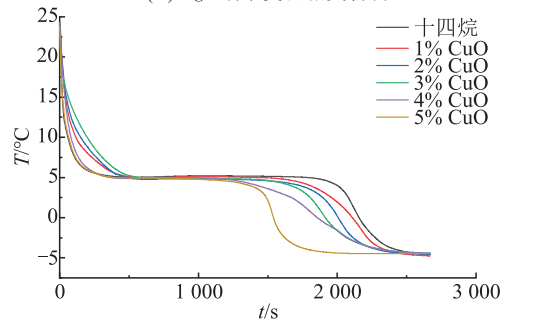
与外界温度接近。与十四烷相比,纳米颗粒的加入大幅缩短了纳米复合相变材料的相变时间。随着纳米颗粒质量分数的增加,相变时间也随之缩短。十四烷的相变时间为 $1404\text{ s}$ ,而质量分数为5%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CuO}$ 和MWCNT纳米复合相变材料的相变时间分别为 $758$ 、 $674$ 、 $839$ 、 $472\text{ s}$ ,分别缩短了46.01%、51.99%、40.24%和66.38%。



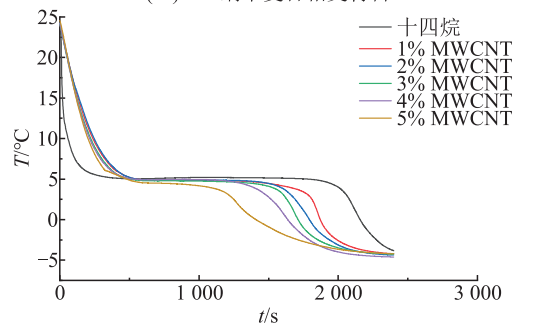
(A) $\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米复合相变材料



(B) $\text{MgO}$ 纳米复合相变材料



(C) $\text{CuO}$ 纳米复合相变材料



(D)MWCNT纳米复合相变材料

图8 纳米复合相变材料的冷却曲线

Figure 8 Cooling curves of nanocomposite phase change materials

对于性能优异的 MWCNT 纳米复合相变材料,当其质量分数为 3% 时,相变时间缩短了 48.65%,为 721 s。一方面纳米颗粒可以为相变材料提供更多的成核位点,加速其凝固。另一方面,纳米颗粒本身具有较高的导热性以及较大的比表面积,可以增强相变材料内部的热交换。因此,加入纳米颗粒可缩短相变时间。

### 3 结论

以十四烷作为基液,使用超声波分散法制备不同质量分数的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CuO}$  和 MWCNT 纳米复合相变材料,并对其热物理性质和相变蓄冷特性进行探究。研究结果为纳米复合相变材料的开发提供一定的参考。

(1) 纳米颗粒与十四烷之间未发生化学反应。纳米复合相变材料在 50 °C 以上才开始分解,高于应用范围;纳米颗粒的加入导致纳米复合相变材料的相变温度和相变潜热略有降低,相变潜热随着纳米颗粒质量分数的增加而减少。

(2) 纳米复合相变材料的相变时间相比十四烷明显缩短,相变时间随质量分数的增加而缩短。

(3) 纳米颗粒显著提升了十四烷的热导率,热导率随着纳米颗粒质量分数的增加而增加。在提高热导率方面,MWCNT 的效果最好,其次是  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{CuO}$ 。

(4) 最佳纳米颗粒为 MWCNT,最佳质量分数为 3%,热导率为  $0.1897 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,增加了 31.83%,相变温度为 5.07 °C,相变潜热为 199.7 J/g。该材料可被应用于冷链物流等领域。

#### 参考文献:

[1] ARIDI R, YEHYA A. Review on the sustainability of phase-change materials used in buildings [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 100237/1-20.

[2] 骆强, 曲芳, 姚志鹏, 等. 典型航空电缆的热解动力学研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2021, 53(5): 30-36.

LUO Q, QU F, YAO Z P, et al. Research on pyrolysis kinetics of typical aviation cable[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2021, 53(5): 30-36.

[3] ZHANG N, YUAN Y P, DU Y X, et al. Preparation and

properties of palmitic-stearic acid eutectic mixture/expanded graphite composite as phase change material for energy storage[J]. *Energy*, 2014, 78: 950-956.

- [4] 张冷, 董媛媛, 刘忠兵. 相变墙体柔性用能预冷策略优化与敏感性分析[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2023, 55(2): 34-40.
- ZHANG L, DONG Y Y, LIU Z B. Optimization of precooling strategy and sensitivity analysis of energy flexibility of the phase change wall[J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2023, 55(2): 34-40.
- [5] LI S F, LIU Z H, WANG X J. A comprehensive review on positive cold energy storage technologies and applications in air conditioning with phase change materials[J]. *Applied Energy*, 2019, 255: 113667/1-33.
- [6] MENG B B, ZHANG X L, HUA W S, et al. Development and application of phase change material in fresh e-commerce cold chain logistics: a review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 1454-1469.
- [7] ZHAO Y, ZHANG X L, XU X F, et al. Development of composite phase change cold storage material and its application in vaccine cold storage equipment[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 30: 101455/1-12.
- [8] HU L, HAO W, JIANG R, et al. Preparation and thermal properties of modified binary paraffin-Hexadecylamine shaped composite phase-change energy storage materials [J]. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 2023, 36(7): 2718-2736.
- [9] LIN N Z, LI C C, ZHANG D Y, et al. Emerging phase change cold storage materials derived from sodium sulfate decahydrate[J]. *Energy*, 2022, 245: 123294/1-9.
- [10] LI C C, LI M, LI Y X. Tailored calcium chloride hexahydrate as a composite phase change material for cold storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 56: 105798/1-14.
- [11] HAN L, ZHANG X, JI J, et al. Research progress on the influence of nano-additives on phase change materials [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 1538-1555.
- [12] LIU Y, LIU W J, ZHANG S H, et al. Preparation and characterization of new nano-particle mixed as thermal storage material[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 163: 114386/1-6.
- [13] MUZHANJE A T, HASSAN M A, OOKAWARA S, et al. An overview of the preparation and characteristics of phase change materials with nanomaterials[J]. *Journal of*

- Energy Storage, 2022, 51: 104353/1-22.
- [14] SUN Z, CHEN Z, LIU M. Preparation, thermal properties and charging/discharging characteristics of sodium acetate/stearic acid/octadecyl alcohol composite as phase change materials [J]. Applied Thermal Engineering, 2022, 206: 118143/1-12.
- [15] 唐彪, 蒋洪伟, 郭媛媛, 等. 基于相变操控的电润湿显示油墨填充与封装工艺研究[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2016, 48(1): 42-46.  
TANG B, JIANG H W, GUO Y, et al. A novel oil-filling and coupling method based on phase manipulation for electrofluidic displays[J]. Journal of South China Normal University (Natural Science Edition), 2016, 48(1): 42-46.
- [16] TANG A, CHEN W, SHAO X, et al. Experimental investigation of aluminum nitride/carbon fiber-modified composite phase change materials for battery thermal management[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46(9): 12737-12757.
- [17] MUTHOKA M J, ZHANG X L, XU X F. Experimental investigation on supercooling, thermal conductivity and stability of nanofluid based composite phase change material [J]. Journal of Energy Storage, 2018, 17: 47-55.
- [18] SHARMA R K, GANESAN P, TYAGI V V, et al. Thermal properties and heat storage analysis of palmitic acid-TiO<sub>2</sub> composite as nano-enhanced organic phase change material (NEOPCM) [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 99: 1254-1262.
- [19] PRAKASH R, MUTHARAYAPPA M, GURUVANNA M K, et al. Energy storage and milk chilling performance of metal oxide nanofluids [J]. Food and Bioproducts Processing, 2023, 140: 46-59.
- [20] WU X H, GAO M T, WANG K, et al. Experimental study of the thermal properties of a homogeneous dispersion system of a paraffin-based composite phase change materials [J]. Journal of Energy Storage, 2021, 36: 102398/1-6.
- [21] WANG X J, LI X F, XU Y H, et al. Thermal energy storage characteristics of Cu-H<sub>2</sub>O nanofluids [J]. Energy, 2014, 78: 212-217.
- [22] BASKAR I, CHELLAPANDIAN M, JEYASUBRAMANIAN K. LA-PA eutectic/nano-SiO<sub>2</sub> composite phase change material for thermal energy storage application in buildings [J]. Construction and Building Materials, 2022, 338: 127663/1-8.
- [23] WU T, XIE N, NIU J, et al. Preparation of a low-temperature nanofluid phase change material: MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O eutectic salt solution system with multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) [J]. International Journal of Refrigeration, 2020, 113: 136-144.
- 【责任编辑:谭春林 责任校对:谭春林 英文审校:曾姝倩, 邓乾霞】