

功能材料

铜纳米粒子导热增强固-液相变储能材料的性能

刘子路, 张宇昂, 唐炳涛*, 张淑芬

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 使用聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和聚乙二醇 (PEG) 作为钝化剂对铜纳米颗粒进行原位包覆制备了 PVP/PEG/Cu 复合纳米粒子 (CuNP), 将其作为导热增强剂引入到 PEG 中制备了 CuNP/PEG 固-液相变储能材料 (PCMs), 并通过 FTIR、XRD、DSC 以及 TGA 表征了 CuNP/PEG 固-液 PCMs 的结构及热性能。利用纳米粒子表面的 PVP 与 PEG 之间的氢键和空间位阻效应, 以及 PVP 对铜核的保护作用, 赋予了铜纳米粒子在 PCMs 中优异的分散稳定性。结果表明, CuNP 的引入能够显著提高复合相变储能材料的导热能力, 并能够作为晶核加速材料的结晶行为。当纳米粒子的质量分数为 5% 时, CuNP/PEG 固-液 PCMs 的相变焓为 157.0 J/g, 体系的储热速率、放热速率和结晶速率与纯 PEG 相比分别提高了 34.09%、31.45% 和 53.33%。

关键词: 铜纳米粒子; 相变材料; 导热增强; 高储能密度; 功能材料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 12-2409-08

Properties of solid-liquid phase change materials based on copper nanoaggregates with enhanced thermal conductivity for storing thermal energy

LIU Zilu, ZHANG Yuang, TANG Bingtao*, ZHANG Shufen

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: CuNP/PEG solid-liquid phase change materials (PCMs) were synthesized *via* introduction of thermal conductivity enhancer PVP/PEG/Cu composite nanoaggregates (CuNP), which was prepared by *in-situ* coating copper nanoparticles with passivators of polyvinyl pyrrolidone (PVP) and polyethylene glycol (PEG), into polyethylene glycol, and then characterized by FTIR, XRD, DSC and TGA for analyses of structural and thermal properties. Excellent dispersion stability of copper nanoparticles in PCMs were obtained because of the hydrogen bond and steric hindrance between PVP and PEG on the surface of the nanoparticles and the protective effect of PVP on copper core. The results showed that CuNP significantly improved the thermal conductivity of the PCMs and acted as crystal nucleus accelerating the crystallization behavior of the material. When the mass fraction of CuNP was 5%, the phase change enthalpy of the CuNP/PEG PCMs was 157.0 J/g. Moreover, in comparison to those of pure PEG, the heat accumulation rate, heat release rate, and crystallization rate were increased 34.09%, 31.45% and 53.33%, respectively.

Key words: copper nanoparticles; phase change materials; enhanced thermal conductivity; high energy density; functional materials

热能作为一种重要的能量供给方式, 是维持人类所有活动的基础保障, 对推动技术、工业、经济以及社会的发展具有至关重要的作用^[1-2]。从时间上来说, 热能的生产高峰是在白天而消耗高峰却是夜晚; 在空间上, 以中国为例, 热能在南方地区具有

庞大的生产量, 但是对热能需求更高的是北方。这种在时间和空间上不可调和的矛盾, 导致热能难以被充分利用。因此, 如何平衡热能生产与消耗之间巨大的差异具有重大的意义。

储热技术是一种能够有效提高热能管理效率、

收稿日期: 2022-04-12; 定用日期: 2022-06-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220341

基金项目: 国家自然科学基金 (22178050, 22108026)

作者简介: 刘子路 (1992—), 男, 博士生, E-mail:692076988@qq.com。联系人: 唐炳涛 (1976—), 男, 教授, E-mail: tangbt@dlut.edu.cn。

缓解能源供需矛盾的方法^[3-4]。目前,它已被广泛用于热能管理的实际应用中^[5-8]。相变储能材料(PCMs)是一种通过相变过程吸收外部显热,并以潜热形式存储和释放热能,从而保持温度恒定的有效储能介质^[9-10]。由于其在相变过程中具有储能密度高、温度偏移小等优点而被广泛应用^[11-13]。聚乙二醇(PEG)作为一种安全、稳定、生物友好的材料,因为价格低廉、结晶速度快以及相变焓值高而备受关注^[14]。但是,PEG也存在着导热能力较低的缺陷,这使得由其制备的PCMs能够吸收的热量远低于环境提供的总量,在热交换过程中造成大量的热能流失。因此,导热能力差是降低PCMs的能源利用率以及限制其应用的主要因素^[15-16]。近年来,研究人员提出通过添加小尺寸、高导热系数的导热增强剂^[17-22],利用添加物的微对流效应来提高PCMs的导热能力^[23-25]。这种方法操作简单而且提高效果十分显著。碳材料和金属材料均具有较高的导热系数,因此经常作为导热增强剂使用^[26-27]。研究表明,温度升高会加剧声子的相互作用和散射并降低声子的平均自由程,导致碳材料的导热系数增强率下降^[28]。而金属纳米颗粒依靠电子运动实现导热性能增强,且由于球形颗粒各向同性,使得导热系数增强效果几乎不受温度的影响^[29]。

铜(Cu)作为一种常见的金属,因为导热性能优异〔导热系数为401 W/(m·K)〕、制备方法简单、成本低廉而经常作为导热增强材料使用^[30]。将铜纳米粒子引入到PEG中,借助纳米颗粒带来的微对流效应能够显著提高PCMs的导热能力,减少材料在使用过程中的热能浪费问题,从而提高材料的热能利用率^[31-32]。此外,有机钝化剂壳层能够将铜核与氧气、酸、碱以及其他刺激性物质隔离,其强大的空间位阻可以保证铜纳米粒子在PEG发生物相转变后仍然能够稳定分散,从而提高固-液PCMs性能的稳定性。然而,铜纳米粒子同样被纳米材料的通病所困扰,其在极高的表面能级的作用下很容易发生团聚并沉淀,导致粒子的分散稳定性较差^[33]。此外,纳米铜在制备和使用过程中容易被氧化,使得导热系数降低。目前,研究人员报道了大量使用分散剂以及抗氧化剂来提高纳米铜稳定性的方法^[34-36]。MAJI等^[37]在体系中加入抗坏血酸和聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为抗氧化剂和稳定剂,以粒径为50 nm的纳米铜粉作为导热增强剂制备了Cu/乙二醇(EG)纳米流体。纳米铜可以在该体系内稳定地分散几天,当铜纳米颗粒的负载量为0.6% (以EG的体积为基准)时,Cu/EG纳米流体的导热系数与纯EG相比提高了5%。从实验结果来看,需要向体系内加入大量的抗氧化剂和分散剂才能维持铜纳米颗粒的稳定

性,然而,大量的助剂会明显降低材料的相变焓值并影响导热系数增强率。本课题组之前报道^[38]的PVP/PEG/Cu纳米粒子(CuNP)可以在无任何保护措施的情况下直接合成和使用,并且无需任何助剂即可稳定地分散在水中。当水中CuNP的质量浓度为0.010 kg/L时,流体的对流换热系数与纯水相比提高20.86%。因此,若将制备的CuNP引入到相变体系,则有望同时实现PCMs的高相变焓值、高导热能力以及高热稳定性。

本文将制备的CuNP作为导热增强剂引入到PEG中制备了CuNP/PEG固-液PCMs。利用CuNP表面的PVP与PEG之间的物理作用赋予CuNP高分散稳定性。此外,借助PVP对铜核的保护作用,使得CuNP在使用过程中避免被氧化,确保PCMs具有稳定的性能并提高了其导热能力,使得材料在相同时间内能够存储和释放更多的热量来提高能源的利用率。

1 实验部分

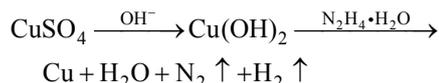
1.1 试剂与仪器

PVP-K30(简称为PVP)、无水硫酸铜(CuSO₄), AR, 天津光复精细化学化工研究所; PEG-10000(简称为PEG), AR, 天津大茂化学试剂厂; 氢氧化钠(NaOH), AR, 天大化学试剂厂; 水合肼(N₂H₄·H₂O, 质量分数80%), AR, 天津博迪化工股份有限公司; 实验全程使用自制去离子水, 所有试剂均未经过其他处理。

FTIR-430 傅里叶变换红外光谱仪, 日本 JASCO 公司; HP8453 紫外分光光度计, 美国 Agilent 科技有限公司; DSC 204 差示扫描量热仪、TG 209 热重分析仪, 德国 Netzsch 公司; SmartLab 9KW X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司; DT-1311 电子温度探头, 深圳利华仪器有限公司; SK-130RD 物质记录仪, 江苏省苏科仪表有限公司。

1.2 CuNP/PEG 复合固-液制备 PCMs

合成路线如下所示:



首先,将PVP 12 g (0.002 mol)和PEG 0.5 g (0.0005 mol)溶于80 °C的5 mL去离子水中,待充分溶解后使用2 mol/L的NaOH水溶液将体系pH调至13左右。随后将提前配制好的5 mL 1 mol/L CuSO₄溶液以0.5 mL/min的速度滴加到上述混合物中,经剧烈搅拌30 min后得到不稳定的Cu(OH)₂絮状物。再将还原剂水合肼(质量分数80%)以2 mL/min的速度滴入,并持续搅拌1 h使Cu²⁺还原为

单质铜, 待反应完成后迅速将混合液放置在冰水浴中。静置 12 h 后, 使用去离子水离心洗涤 3 次以去除未参与反应的反应物并降低包覆在铜核表面的钝化剂厚度, 随后对离心产物进行冷冻干燥 (-80°C 、48 h), 即可得到红色的 PVP/PEG/Cu 复合纳米粒子 CuNP。将 10 g (0.001 mol) PEG 升温至 70°C , 再称取不同质量的 CuNP 分散在融化的 PEG 中制备 CuNP($N\%$)/PEG 固-液 PCMs。其中, $N\%$ 为 CuNP 占固-液 PCMs 总质量的质量分数。对对照 PVP(5%)/PEG 的制备方法同上, 仅将 CuNP 替换为 PVP。

将 CuSO_4 、PVP 以及 PEG 溶解在去离子水中形成均匀稳定的溶液, 随后向体系内添加 NaOH, 使 CuSO_4 在碱性条件下转化为不稳定的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。理论上, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在水相体系中应该是絮状沉淀, 但是在该体系中, 由 PVP 和 PEG 组成的有机钝化剂会随着反应的进行逐渐包覆在 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 表面形成壳状保护层, 并提供强大的空间位阻效应, 使 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 能够分散在水中形成稳定的分散体系。最后, 加入还原剂水合肼使 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 在钝化剂壳层内被还原为单质铜并作为核存在, 还原反应中产生的 N_2 可以防止铜核在制备过程中被氧化。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 分析: 将 CuNP/PEG 固-液 PCMs 切成块状, 在 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内进行全反射模式傅里叶变换红外光谱分析。紫外吸光度测试: 将 CuNP/PEG 固-液 PCMs 加热至融化后取相同体积放入玻璃比色皿, 在 370 nm 波长下采用紫外分光光度计进行吸光度测试, 每个数据点测量 10 次并取平均值作为样品的吸光度。DSC 分析: 取适量的样品放在铝制坩埚内, 在 N_2 保护下以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度由 0°C 升至 80°C 。TGA 分析: 取适量的样品放在铝制坩埚内, 在 N_2 保护下由室温升至 800°C , 升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。XRD 测试: 称取相同质量的 CuNP/PEG 固-液 PCMs 粉末放入石英模具内, 利用 X 射线衍射仪在 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 范围内进行测试, 仪器使用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, Ni 滤波, 工作电压为 40 kV , 工作电流为 40 mA , 仪器使用 LynxEye192 位阵列探测器。升降温测试: 称取相同质量的样品在 70°C 水浴下加热至相变温度得到升温曲线, 随后将样品取出并在室温下自然冷却得到降温曲线, 样品的温度数据由电子温度探头测定, 并通过物质记录仪每隔 4 s 自动记录。热循环测试: 将 CuNP(5%)/PEG 由室温加热至 70°C 并维持 15 min, 随后将材料取出放置在室温下冷却 30 min, 每完成一次升降温测试为一次热循环, 分别对经过不同热循环次数的 CuNP(5%)/PEG 固-液 PCMs 取样并通过 DSC 得到样品的相变焓值。CuNP 表征: 关于 CuNP 的表征^[38]之前已经报道过, 在这

里不再赘述。

2 结果与讨论

2.1 CuNP/PEG 固-液 PCMs 的 FTIR 分析

通过 FTIR 曲线可以探究 CuNP 与 PEG 的掺杂方式, 分别对纯 PEG、CuNP、CuNP(1%)/PEG、CuNP(2%)/PEG、CuNP(3%)/PEG、CuNP(4%)/PEG 以及 CuNP(5%)/PEG 进行 FTIR 测试, 结果如图 1 所示。由图 1 可知, 纯 PEG 在 2890 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$)、 1467 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$) 和 1112 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) 处出现 3 个特征峰, CuNP 曲线在 1641 cm^{-1} 处出现了明显的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰。不同 CuNP 掺杂量的 CuNP/PEG 固-液 PCMs 曲线上特征峰的位置基本一致, 均在 2890 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$)、 1467 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-$)、 1112 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) 以及 1641 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) 处出现 4 个特征峰。通过比较各曲线可以发现, CuNP/PEG 固-液 PCMs 曲线中同时出现了 PEG 和 CuNP 的特征峰, 证明 CuNP 已经掺杂进了 PEG 内, 而除此之外并没有发现新的官能团特征峰, 说明 CuNP 在与 PEG 的掺杂过程中没有产生新的基团, 也就是说 CuNP 与 PEG 仅为物理混合。

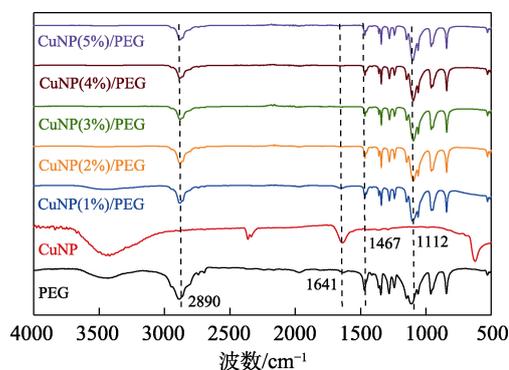


图 1 CuNP/PEG PCMs 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of CuNP/PEG PCMs

2.2 CuNP/PEG 固-液 PCMs 的分散稳定性

以纳米颗粒作为导热增强剂添加到其他体系内可以提高该体系的导热能力, 但是从研究结果来看, 纳米颗粒由于极高的表面活化能, 在体系内极易团聚成粒径更大的颗粒并沉降, 导致分散性以及分散稳定性不佳, 影响材料的导热性能以及使用寿命^[39-40]。对于固-液相变材料来说, 工作材料 (如 PEG、石蜡及无机水和盐等) 在相变温度以下时处于结晶状态, 此时, 添加的导热增强剂被紧紧包裹在工作材料链段之间, 因此无论放置多久导热增强剂也不会出现沉降。但当温度升高至相变温度时, 工作材料因为链段解冻而无法维持固体形态并逐渐融化为液体。软化后的工作材料链段对导热增强剂

的束缚作用也开始下降,若此时导热增强剂仍然能够维持稳定分散,则可以认为添加的导热增强剂在体系内有良好的分散稳定性,也说明导热增强剂与工作材料之间具有良好的相容性,这也是考察固-液 PCMs 是否具有稳定性的重要标准之一^[41-44]。本课题组^[38]之前的报道已经证明 CuNP 表面钝化剂所提供的空间位阻效应可以有效防止纳米粒子团聚,此外,PVP 与 PEG 之间的氢键也可以提高纳米粒子的分散稳定性。纯 PEG 在融化后成为无色透明状液体,而 CuNP/PEG 固-液 PCMs 由于 CuNP 的引入使得颜色变为鲜红色,若掺杂的 CuNP 发生团聚、沉降或氧化等变化,那么材料的吸光度会因为纳米粒子颜色的改变而发生变化。因此,样品的吸光度变化可以直观地反映 CuNP 在体系内的状态。CuNP/PEG 固-液 PCMs 的分散稳定性见图 2。

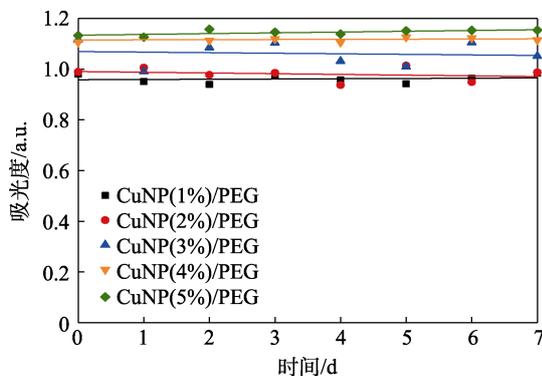


图 2 CuNP/PEG PCMs 的分散稳定性
Fig. 2 Dispersion stability of CuNP/PEG PCMs

如图 2 所示, CuNP/PEG 固-液 PCMs 的吸光度与体系内 CuNP 的掺杂量成正比,所有样品在放置 7 d 后,吸光度几乎与放置 0 d 的数据相同。结果说明,即使在 PEG 发生相态转变的情况下, CuNP 既没有团聚也没有被氧化,纳米粒子依然保持着稳定的性质,说明 CuNP/PEG 固-液 PCMs 能够克服纳米颗粒易氧化和团聚的缺点, CuNP 与 PEG 之间具有良好的相容性,赋予了纳米粒子优秀的分散稳定性。

2.3 CuNP/PEG 固-液 PCMs 的热性能

通过 XRD 分析可以考察 CuNP 的氧化情况以及 PEG 在体系内的结晶性,结果见图 3。结果显示, CuNP/PEG 固-液 PCMs 与 PEG 均在 $2\theta=19^\circ$ 和 23° 处出现了极强的 PEG 结晶衍射峰,而且衍射峰强度不受 CuNP 掺杂量变化的影响,说明 PEG 在体系内仍保持着良好的结晶性,也就是说, CuNP 与 PEG 之间的物理作用对 PEG 的结晶行为几乎没有影响。此外, CuNP/PEG 固-液 PCMs 曲线在 $2\theta=43.39^\circ$ 、 50.51° 及 74.23° 处发现了铜结晶衍射峰,该峰符合单质铜的面心立方体 (fcc) 结构特征峰,由此可以确

定, CuNP 中的铜核是以单质铜的形式存在。

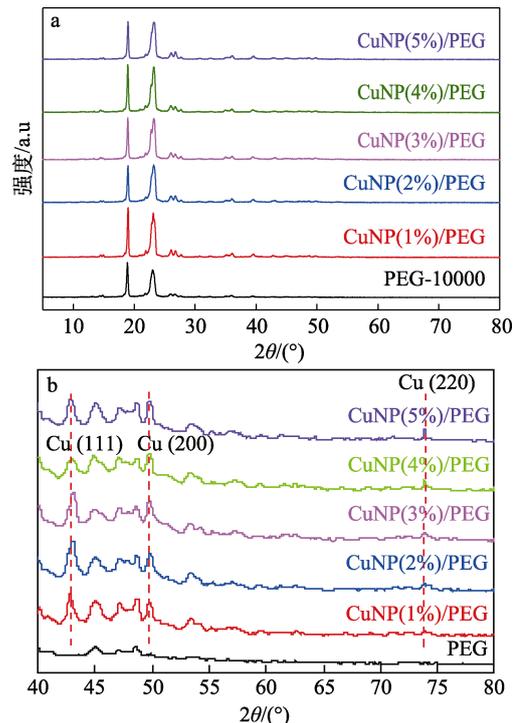


图 3 CuNP/PEG PCMs 的 XRD 全谱图 (a) 和局部放大图 (b)
Fig. 3 Total XRD patterns(a) and drawing of partial enlargement (b) of CuNP/PEG PCMs

PCMs 的相变焓值和热稳定性是评估材料性能的重要指标。材料的相变焓值可以通过 DSC 曲线获取,分别对 PEG、CuNP(1%)/PEG、CuNP(2%)/PEG、CuNP(3%)/PEG、CuNP(4%)/PEG 以及 CuNP(5%)/PEG 进行 DSC 测试,结果如图 4 及表 1 所示。

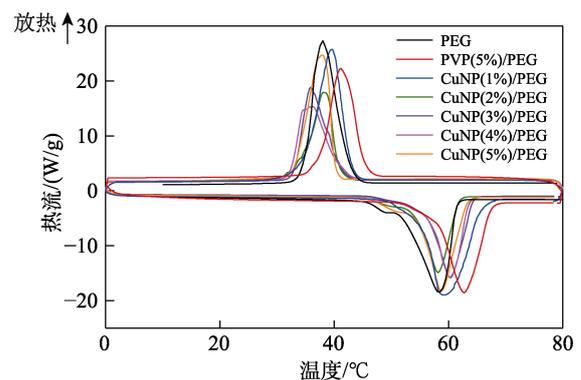


图 4 CuNP/PEG PCMs 的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curves of CuNP/PEG PCMs

由图 4 和表 1 可知, PEG、CuNP(1%)/PEG、CuNP(2%)/PEG、CuNP(3%)/PEG、CuNP(4%)/PEG 和 CuNP(5%)/PEG 的相变焓 (ΔH_m) 分别为 183.5、181.4、159.7、158.9、157.5 和 157.0 J/g, 相变温度 (T_m) 分别为 58.3、59.5、58.2、60.3、60.2 和 58.7 $^\circ\text{C}$ 。引入 CuNP 后几乎没有改变固-液 PCMs 的相变温

度, 说明 CuNP 的引入没有破坏 PEG 中较脆弱的醚键。然而, PEG 的结晶行为虽然没有被破坏, 但是体系的相变焓值在引入 CuNP 后出现下降, 并且相变焓值的下降程度与 CuNP 的掺杂量成正比。一般来说, 向相变体系内引入其他物质确实会降低材料的储能密度, 这主要是因为添加物不具备相变能力, 不但对体系相变焓值没有贡献而且还会降低相变材料的质量分数, 导致固-液 PCMs 的相变焓值下降。因此, 从能量的角度来说, 添加物相当于杂质^[45-46]。然而, 该体系的相变焓值低于理论值, 也就是说 CuNP 与 PEG 之间可能存在某种作用力影响了 PEG 的链段运动。CuNP 是由钝化剂壳层包覆多个铜核组成, 而铜核不存在化学基团, 因此并不具备影响 PEG 链段运动的条件。然而, 钝化剂中的 PVP 含有大量的 C=O, 因此很有可能与 PEG 内的醚键以及两端的羟基形成氢键。此外, PVP 链也有可能和 PEG 长链发生物理缠结从而限制 PEG 的链段运动。所以, PVP 与 PEG 之间的物理作用很可能是导致 CuNP/PEG 固-液 PCMs 相变焓值过度下降的主要原因。

表 1 CuNP/PEG PCMs 的相变温度及相变焓值

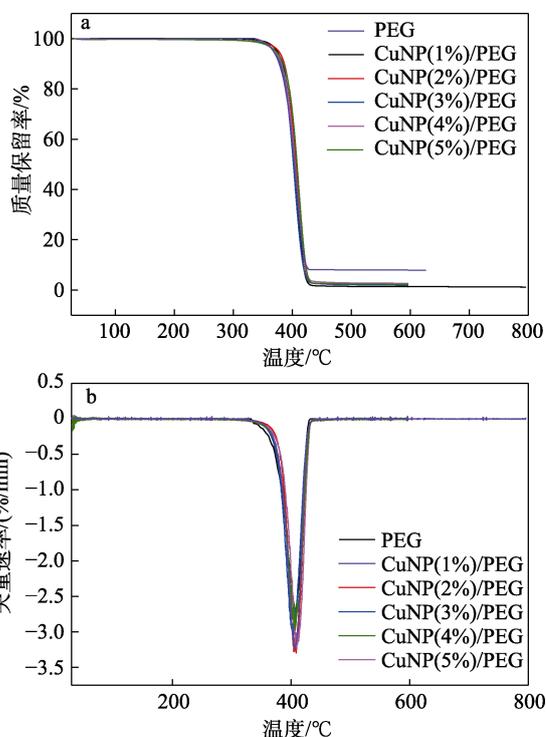
Table 1 Phase change temperatures and enthalpy values of CuNP/PEG PCMs

样品	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J/g})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$
PEG	38.0	180.9	58.3	183.5
CuNP(1%)/PEG	39.4	181.2	59.5	181.4
CuNP(2%)/PEG	38.2	155.6	58.2	159.7
CuNP(3%)/PEG	35.9	144.5	60.3	158.9
CuNP(4%)/PEG	36.4	139.8	60.2	157.5
CuNP(5%)/PEG	37.9	150.4	58.7	157.0
PVP(5%)/PEG	41.1	155.4	62.7	159.6

为了探究相变焓值下降是否是由 PVP 引起的, 将 CuNP 全部替换为 PVP 制备了对照样 PVP(5%)/PEG, 并对其进行 DSC 测试。结果显示, PVP(5%)/PEG 的相变温度为 62.7 °C, 与纯 PEG 相比变化不大, 而对照样品的相变焓值为 159.6 J/g, 与纯 PEG 相比下降了 13.0%。这个结果验证了之前的猜想, 即 PVP 与 PEG 之间的物理作用影响了 PEG 链段的运动。但是, 该作用力也提高了两者的相容性, 是 CuNP 能够稳定分散的重要保障。

通过 TGA 测定了 CuNP/PEG 固-液 PCMs 的热稳定性, 结果见图 5 和表 2。PEG 的初始失重温度为 368 °C, 而 CuNP(1%)/PEG、CuNP(2%)/PEG、CuNP(3%)/PEG、CuNP(4%)/PEG 和 CuNP(5%)/PEG 的初始失重温度分别为 370、370、372、374 以及 377 °C, 样品的剩余质量分数分别为 1.4%、2.1%、2.4%、2.6%和 2.8%。CuNP/PEG 固-液 PCMs 的 TGA

曲线中由于仅存在一个失重平台因此为一步过程, 而样品的最大失重速率出现在 406 °C, 说明 PEG 链段在此时迅速分解。此外, 样品的剩余质量分数随着 CuNP 掺杂量的提高变化并不明显, 这主要是由于 CuNP 的掺杂量较低, 并且纳米粒子中铜核的质量分数仅为 10%^[38], 因此 CuNP 的掺杂量对样品剩余质量分数的影响并不明显。体系的分解温度在引入 CuNP [CuNP(1%)/PEG、CuNP(2%)/PEG] 后与纯 PEG 相比提高了 2 °C, 但之后随 CuNP 掺杂量的升高没有明显变化。当 CuNP 的质量分数达到 5% 时, 材料的初始分解温度为 377 °C, 最大失重温度为 478 °C, 说明制备的 CuNP/PEG 固-液 PCMs 具有较高的相变焓值且在 370 °C 以下具有良好的热稳定性。



a—CuNP/PEG 固-液 PCMs 的 TGA 曲线; b—CuNP/PEG 固-液 PCMs 的 DTG 曲线

图 5 CuNP/PEG PCMs 的热稳定性

Fig. 5 Thermal stability of CuNP/PEG PCMs

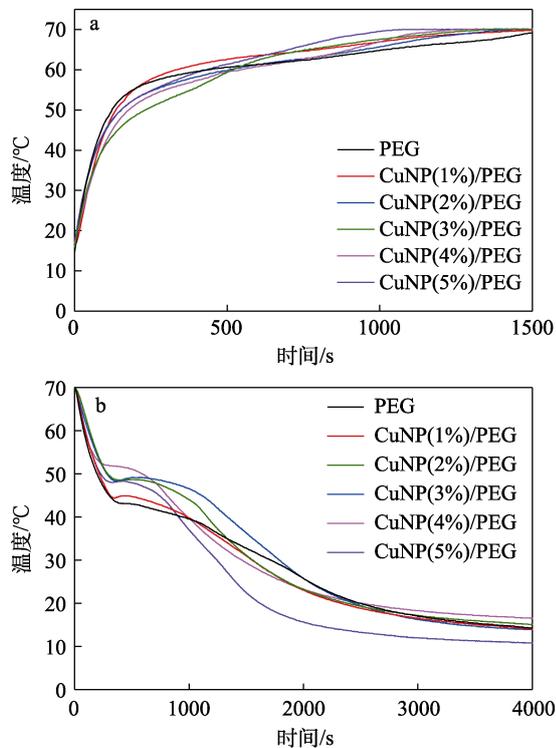
表 2 CuNP/PEG PCMs 的热稳定性

Table 2 Thermal stability of CuNP/PEG PCMs

样品	初始失重温度/°C	剩余质量分数/%
PEG	368	8.0
CuNP(1%)/PEG	370	1.4
CuNP(2%)/PEG	370	2.1
CuNP(3%)/PEG	372	2.4
CuNP(4%)/PEG	374	2.6
CuNP(5%)/PEG	377	2.8

2.4 CuNP/PEG 纳米复合固-液 PCMs 的升降温曲线

由于无机水合盐类物质存在容易过冷以及相分离的固有缺点, 因此目前经常使用的工作材料大多数为有机物, 并且为了保证材料的相变焓值, 工作材料的质量分数通常在 70% 以上^[6-11]。然而, 由于有机化合物自身的导热能力欠佳, 导致制备的 PCMs 同样存在导热能力较差的问题, 这使得 PCMs 无法及时传递热源提供的热量, 未被及时传递的热量会以散失的形式耗散, 导致材料的能源利用率偏低^[15-16,47-50]。提高材料的储放热速率, 可以使材料在相同时间内能够传递更多的热量, 减少耗散损失。通过记录样品在升降温时的温度变化并绘制升降温曲线可以更加直观地反映材料的储放热速率, CuNP/PEG 固-液 PCMs 的升降温曲线如图 6 所示, 升降温时间见表 3。



a—样品的升温曲线; b—样品的降温曲线
图 6 CuNP/PEG PCMs 的储放热速率

Fig. 6 Heat storage and release rates of CuNP/PEG PCMs

表 3 CuNP/PEG PCMs 的升降温速率

Table 3 Heating and cooling rates of CuNP/PEG PCMs

名称	25~70 °C 时间/s	相变 时间/s	70~25 °C 时间/s	结晶 时间/s
PEG	1584	608	2048	780
CuNP(1%)/PEG	1496	596	1944	760
CuNP(2%)/PEG	1416	542	1856	680
CuNP(3%)/PEG	1324	464	1748	544
CuNP(4%)/PEG	1228	344	1624	420
CuNP(5%)/PEG	1044	240	1404	364

根据图 6 和表 3 可知, PEG、CuNP(1%)/PEG、CuNP(2%)/PEG、CuNP(3%)/PEG、CuNP(4%)/PEG 和 CuNP(5%)/PEG 固-液 PCMs 在相同条件下由 25 °C 升至 70 °C 所需时间分别为 1584、1496、1416、1324、1228 和 1044 s。在室温下, 样品由 70 °C 冷却至 25 °C 所需时间分别为 2048、1944、1856、1748、1624 和 1404 s。从测试结果来看, 未掺杂 CuNP 的 PEG 升降温所需时间最长, 而 CuNP(1%)/PEG 与纯 PEG 相比, 材料的升降温时间分别缩短了 5.56% 和 5.08%, 并且缩短程度与 CuNP 掺杂量成正比。此外, 引入的 CuNP 也充当了晶核的作用, 使得 PEG 能够以更快的速度结晶。当 CuNP 在体系内的质量分数为 5% 时, CuNP/PEG 固-液 PCMs 的储热速率与纯 PEG 相比提高了 34.09%, 放热速率提高了 31.45%, PEG 的结晶速率提高了 53.33%。通过实验可以证明, CuNP 的引入能够显著提高 PCMs 的储放热速率, 使得材料能够在相同时间内存储或释放更多的热量, 提高热能的利用率。

2.5 CuNP/PEG 固-液 PCMs 的热循环稳定性

由于 PCMs 在实际使用过程中会频繁发生物相变化, 因此材料必须拥有一定的热循环稳定性来保证使用寿命。PEG 主要依靠链段上的醚键来完成链段运动, 若醚键发生断裂则会使整个 PCMs 的相变焓值下降甚至失去储能能力。然而, PEG 内的醚键极易受到其他物质的影响发生断裂, 因此, 引入物质应尽可能地降低对醚键的影响, 以延长使用寿命。为了考察 CuNP/PEG 固-液 PCMs 的热循环稳定性, 分别对经过不同热循环次数的 CuNP(5%)/PEG 固-液 PCMs 取样并进行 DSC 测试, 通过与未循环前样品进行比较来评估材料的使用寿命及热稳定性, 结果见图 7 及表 4。

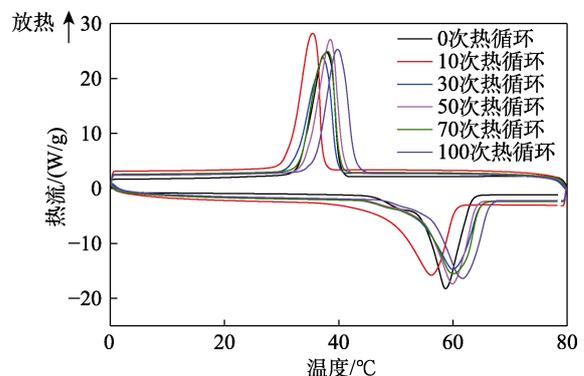


图 7 CuNP(5%)/PEG 固-液 PCMs 热循环后的 DSC 曲线
Fig. 7 DSC curves of CuNP(5%)/PEG PCMs after thermal cycles

如图 7 及表 4 所示, CuNP(5%)/PEG 固-液 PCMs 在经过 100 次热循环后, 相变焓值 (ΔH_m) 与初始样品相比没有明显变化。说明材料在经过 100 次热

循环后仍具有较高的相变焓值, 也证明体系中 PEG 链段内的醚键在经过多次热循环后未发生断裂, 掺杂的 CuNP 不会破坏工作材料的链段运动。

为了考察 CuNP 在热循环后的价态, 使用去离子水在 9500 r/min 下对经过不同热循环次数的样品进行离心洗涤, 每次离心 15 min, 洗涤操作全程使用去离子水, 待洗涤 10 次后, 将离心产物在 70 °C 下真空干燥 48 h 再对样品进行 XRD 测试, 结果见图 8。由图 8 可知, CuNP 在经过多次热循环后, 其 XRD 曲线上仍然可以观察到明显的单质铜衍射峰, 说明铜核在经过多次热循环后未被氧化, 钝化剂的保护作用使得 CuNP 在体系内具有优秀的稳定性。总体来说, CuNP/PEG 固-液 PCMs 热循环稳定性良好, 能够循环使用并具有较长的使用寿命和稳定的性能。

表 4 CuNP(5%)/PEG 固-液 PCMs 热循环前后对比
Table 4 Comparison of CuNP(5%)/PEG PCMs before and after thermal cycling

样品	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J/g})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J/g})$
热循环前	37.90	149.3	58.74	153.5
热循环 10 次	35.42	138.8	56.23	152.5
热循环 30 次	37.23	142.3	59.95	152.1
热循环 50 次	38.52	154.7	59.92	154.2
热循环 70 次	37.99	154.8	60.09	158.9
热循环 100 次	42.78	156.0	61.75	157.3

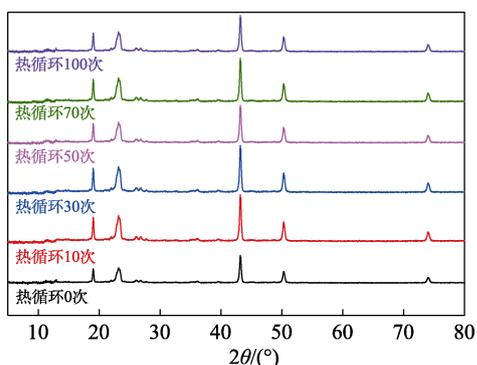


图 8 CuNP(5%)/PEG PCMs 经多次热循环后的 XRD 谱图
Fig. 8 XRD patterns of CuNP(5%)/PEG PCMs after multiple thermal cycles

3 结论

(1) 通过包覆在纳米粒子表面的 PVP 与工作材料 PEG 之间的物理作用提高两者的相容性, 使 CuNP 可以在 PEG 中稳定分散。PVP 强大的空间位阻效应保证 CuNP 即使在高温下也不会发生团聚和沉降, 而 PVP 对铜核的保护作用可以保证 CuNP 在使用过程中不被氧化, 使得材料具有稳定的性能、

良好的热循环稳定性和使用寿命, 极大程度地降低了材料的生产和维护成本

(2) CuNP 的引入没有破坏 PEG 的结晶行为, CuNP/PEG 固-液 PCMs 具有较高的储能密度 (157.0 J/g)。此外, 该材料在 370 °C 以下具有良好的热稳定性。

(3) 引入 CuNP 带来的微对流效应可以显著提高 CuNP/PEG 固-液 PCMs 的储放热速率和结晶速率, 而 CuNP 在体系内还充当了晶核的作用, 使 PEG 能够更快速地结晶。当纳米粒子在体系内的质量分数为 5% 时, 体系的储热速率和放热速率与纯 PEG 相比分别提高了 34.09% 和 31.45%, 结晶速率提高了 53.33%。该材料能够在相同时间内存储和释放更多的热量, 提高能源的利用率。

参考文献:

- [1] PARAMESHWARAN R, KALAISELVAM S, HARIKRISHNAN S, *et al.* Sustainable thermal energy storage technologies for buildings: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(5): 2394-2433.
- [2] ZHAO M Y (赵梦阳), ZHANG Y A (张宇昂), TANG B T (唐炳涛). Research process in polyurethane form-stable composite phase change materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(11): 2182-2192.
- [3] JOUHARA H, ŽABNIEŃSKA-GÓRA A, KHORDEHGAH N, *et al.* Latent thermal energy storage technologies and applications: A review[J]. *International Journal of Thermo-fluids*, 2020, 5/6: 100039.
- [4] LI C C, ZHANG B, LIU Q X. *n*-Eicosane/expanded graphite as composite phase change materials for electro-driven thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 29: 101339.
- [5] ZHANG Y A, UMAIR M M, JIN X, *et al.* An intelligent light-driven thermoelectric conversion system through the thermosensitive phase transition of vanadium dioxide[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(14): 8521-8526.
- [6] SAAFI K, DAOUAS N. Energy and cost efficiency of phase change materials integrated in building envelopes under Tunisia Mediterranean climate[J]. *Energy*, 2019, 187: 115987.
- [7] YU X, LI Z, LU Y, *et al.* Investigation of organic Rankine cycle integrated with double latent thermal energy storage for engine waste heat recovery[J]. *Energy*, 2019, 170: 1098-1112.
- [8] MARSKE F, SILVA J, WEHRSPHON R B, *et al.* Synthesis of monolithic shape-stabilized phase change materials with high mechanical stability via a porogen-assisted *in situ* sol-gel process[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(6): 3072-3083.
- [9] CHANDEL S S, AGARWAL T. Review of current state of research on energy storage, toxicity, health hazards and commercialization of phase changing materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67: 581-596.
- [10] YAN D M (鄢冬茂), CAI W R (蔡文蓉), YIN G Q (殷国强), *et al.* Preparation and properties of PEG/APS-SiO₂/O-CNTs phase change materials with enhanced thermal conductivity[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2021, 38(4): 729-735.
- [11] LIN Q, WANG S G, MA Z J, *et al.* Lattice Boltzmann simulation of flow and heat transfer evolution inside encapsulated phase change materials due to natural convection melting[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 189: 154-164.
- [12] LI W Q, ZHANG D, JING T T, *et al.* Nano-encapsulated phase change material slurry (nano-PCMS) saturated in metal foam: A new stable and efficient strategy for passive thermal management[J]. *Energy*, 2018, 165: 743-751.
- [13] ZHAO M Y (赵梦阳), ZHANG Y A (张宇昂), TANG B T (唐炳涛).

- Preparation and properties of thermal conductivity enhanced polyurethane based flexible and form-stable phase change materials [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(6):1155-1161, 1189.
- [14] ZHAO Y J, MIN X, HUANG Z H, *et al.* Honeycomb-like structured biological porous carbon encapsulating PEG: A shape-stable phase change material with enhanced thermal conductivity for thermal energy storage[J]. *Energy and Buildings*, 2018, 158: 1049-1062.
- [15] SUN X Q, CHU Y H, MO Y J, *et al.* Experimental investigations on the heat transfer of melting phase change material (PCM)[J]. *Energy Procedia*, 2018, 152: 186-191.
- [16] WANG W T, TANG B T, JU B Z, *et al.* Fe₃O₄-functionalized graphene nanosheet embedded phase change material composites: Efficient magnetic- and sunlight-driven energy conversion and storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(3): 958-968.
- [17] ZHANG X G, HUANG Z H, MA B, *et al.* Polyethylene glycol/Cu/SiO₂ form stable composite phase change materials: Preparation, characterization, and thermal conductivity enhancement [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(63): 58740-58748.
- [18] LIU C Q, CHEN C, YU W, *et al.* Thermal properties of a novel form-stable phase change thermal interface materials olefin block copolymer/paraffin filled with Al₂O₃[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2020, 152: 106293.
- [19] ZHANG Y A, WANG J S, QIU J J, *et al.* Ag-graphene/PEG composite phase change materials for enhancing solar-thermal energy conversion and storage capacity[J]. *Applied Energy*, 2019, 237: 83-90.
- [20] CHENG F, ZHANG X G, WEN R L, *et al.* Thermal conductivity enhancement of form-stable tetradecanol/expanded perlite composite phase change materials by adding Cu powder and carbon fiber for thermal energy storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 156: 653-659.
- [21] HAO Y P (郝玉鹏), LIU L (刘璐), ZHANG Y A (张宇昂), *et al.* Preparation and properties of electrically driven PEG/EG composite phase change materials[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2022, 39(3): 513-518.
- [22] LU X, ZHENG Y F, YANG J L, *et al.* Multifunctional paraffin wax/carbon nanotube sponge composites with simultaneous high-efficient thermal management and electromagnetic interference shielding efficiencies for electronic devices[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2020, 199: 108308.
- [23] BUONGIORNO J. Convective transport in nanofluids[J]. *Journal of Heat Transfer*, 2006, 128(3): 240-250.
- [24] AZIZIAN R, DOROODCHI E, MOGHTADERI B. Effect of nanoconvection caused by brownian motion on the enhancement of thermal conductivity in nanofluids[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 51(4): 1782-1789.
- [25] CHEBBI R. Thermal conductivity of nanofluids: Effect of Brownian motion of nanoparticles[J]. *AIChE Journal*, 2015, 61(7): 2368-2369.
- [26] REVERBERI A P, SALERNO M, LAUCIELLO S, *et al.* Synthesis of copper nanoparticles in ethylene glycol by chemical reduction with vanadium (+2) salts[J]. *Materials*, 2016, 9: 809.
- [27] CAO R R, WANG Y Z, CHEN S, *et al.* Multiresponsive shape-stabilized hexadecyl acrylate-grafted graphene as a phase change material with enhanced thermal and electrical conductivities[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, 11(9): 8982-8991.
- [28] HAN Z D, FINA A. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(7): 914-944.
- [29] YU W, XIE H Q, WANG X P. Enhanced thermal conductivity of liquid paraffin based nanofluids containing copper nanoparticles [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2011, 32(7): 948-951.
- [30] KUMAR A, THAKRE G D, ARYA P K, *et al.* Influence of operating parameters on the tribological performance of oleic acid-functionalized Cu nanofluids[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(13): 3527-3541.
- [31] EASTMAN J, CHOI S, LI S, *et al.* Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78: 718-720.
- [32] AZIZIAN R, DOROODCHI E, MOGHTADERI B. Effect of nanoconvection caused by brownian motion on the enhancement of thermal conductivity in nanofluids[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 51: 1782-1789.
- [33] GARG J, POUDEL B, CHIESA M, *et al.* Enhanced thermal conductivity and viscosity of copper nanoparticles in ethylene glycol nanofluid[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103(7): 074301.
- [34] CHOWDHURY P P, SHAIK A H, CHAKRABORTY J. Preparation of stable sub 10 nm copper nanopowders redispersible in polar and non-polar solvents[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 466: 189-196.
- [35] BHAGAT M, ANAND R, SHARMA P, *et al.* Review—Multifunctional copper nanoparticles: Synthesis and applications[J]. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, 10(6): 063011.
- [36] TOMOTOSHI D, KAWASAKI H. Surface and interface designs in copper-based conductive inks for printed/flexible electronics[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(9): 1689.
- [37] MAJI N C, KRISHNA H P, CHAKRABORTY J. Low-cost and high-throughput synthesis of copper nanopowder for nanofluid applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 353: 34-45.
- [38] LIU Z L, TANG B T, ZHANG S F. Properties of stable aqueous nanofluids composed of copper nanoaggregates for enhancing heat transfer[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(4): 1596-1605.
- [39] GARG J, POUDEL B, CHIESA M, *et al.* Enhanced thermal conductivity and viscosity of copper nanoparticles in ethylene glycol nanofluid[J]. *Journal of Applied Physics*, 2008, 103: 074301.
- [40] DIN M I, REHAN R. Synthesis, characterization, and applications of copper nanoparticles[J]. *Analytical Letters*, 2016, 50: 50-62.
- [41] CHATTERJEE S, MAJI N C, SHAIK A H, *et al.* Economical and high throughput synthesis of copper nanopowder using continuous stirred tank and tubular flow reactors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 304: 241-250.
- [42] PARVEEN F, SANNAKKI B, MANDKE M V, *et al.* Copper nanoparticles: Synthesis methods and its light harvesting performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 144: 371-382.
- [43] ZHENG W R, HU L S, LEE L, *et al.* Copper nanoparticles/polyaniline/graphene composite as a highly sensitive electrochemical glucose sensor[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2016, 781: 155-160.
- [44] CHOWDHURY P P, SHAIK A H, CHAKRABORTY J. Preparation of stable sub 10 nm copper nanopowders redispersible in polar and non-polar solvents[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015, 466: 189-196.
- [45] ATINAFU D, DONG W J, BERARDI U. Phase change materials stabilized by porous metal supramolecular gels: Gelation effect on loading capacity and thermal performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394: 124806.
- [46] CHENG F, ZHANG X G, WEN R L. Thermal conductivity enhancement of form-stable tetradecanol/expanded perlite composite phase change materials by adding Cu powder and carbon fiber for thermal energy storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 156: 653-659.
- [47] XIAO Y Y, BAI D Y, XIE Z P, *et al.* Flexible copper foam-based phase change materials with good stiffness-toughness balance, electro-to-thermal conversion ability and shape memory function for intelligent thermal management[J]. *Composite, Part A*, 2021, 146: 106420.
- [48] WU W H, HUANG X Y, LI K, *et al.* A functional form-stable phase change composite with high efficiency electro-to-thermal energy conversion[J]. *Applied Energy*, 2017, 190: 474-480.
- [49] SUN Q R, ZHANG N, ZHANG H Q, *et al.* Functional phase change composites with highly efficient electrical to thermal energy conversion[J]. *Renewable Energy*, 2020, 145: 2629-2636.
- [50] CHENG F, ZHANG X G, WEN R L, *et al.* Thermal conductivity enhancement of form-stable tetradecanol/expanded perlite composite phase change materials by adding Cu powder and carbon fiber for thermal energy storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 156: 653-659.