

甘露糖醇相变储热材料的制备及传热性能

陈 琰¹, 王金书¹, 白金刚^{1,2}, 郭智文¹, 吕喜凤^{1*}

(1. 塔里木大学 化学化工学院, 新疆 阿拉尔 843300; 2. 新疆生产建设兵团兴新职业技术学院 能源与动力学院, 新疆 铁门关 841007)

摘要: 为提升中温相变储能材料 (PCM) 甘露糖醇 (Man) 的封装效果, 以氧化石墨烯 (GO) 为支撑骨架原位生长沸石咪唑酯骨架结构材料 (ZIF), 通过高温煅烧构筑了碳载体 (PC), 采用浸渍法对 Man 进行封装制备了复合相变材料 PC/Man。采用 SEM、XPS、N₂ 吸附-脱附、DSC 对 PC/Man 的形貌和性能进行了测试, 评价了其导热性和渗透性。采用 Fluent 软件模拟了管式换热器中储热材料的凝固过程, 探讨了温度和液相率与时间的关系。结果表明, PC 兼具微介孔和大孔的多级孔结构, 较大的比表面积 (249.7 m²/g)、孔体积 (0.15 cm³/g)、平均孔径 (约 14 nm) 对 Man 产生较强的吸附作用, 减少了 Man 的渗漏。PC/Man 加热至 180 °C 后, 30 min 内 PC/Man 的质量损失为 1.03%; PC/Man 的吸热焓达 185.3 J/g, 导热系数为 0.8306 W/(m·K), PC 形成的高导热通道实现了 Man 快速有效的热能释放。PC/Man 凝固换热周期为 40 min, 具有较高的放热效率和良好的热传导性, 能实现热量的快速交换。

关键词: 原位生长; 相变材料; 中温储热; 传热模拟; 甘露糖醇; 功能材料

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 12-2622-07

Preparation and heat transfer properties of mannitol phase change heat storage materials

CHEN Yan¹, WANG Jinshu¹, BAI Jingang^{1,2}, GUO Zhiwen¹, LYU Xifeng^{1*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Tarim University, Alar 843300, Xinjiang, China; 2. College of Energy and Power, Bingtuan Xingxin Vocational and Technical College, Tiemenguan 841007, Xinjiang, China)

Abstract: In order to improve the encapsulation effect of mannitol (Man) which is a medium temperature phase change energy storage material (PCM), carbon carrier (PC) was constructed by high temperature calcination with *in situ* growth of zeolite imidazolate framework (ZIF) on graphene oxide (GO) support skeleton, and then used for encapsulation of Man *via* impregnating method to synthesize a composite phase change material PC/Man. PC/Man obtained were characterized and analyzed by SEM, XPS, N₂ adsorption-desorption and DSC, followed by evaluation on its thermal conductivity and permeability. The solidification process of heat storage materials in tubular heat exchangers was simulated by Fluent software, with the relationship among temperature, liquid rate and time further discussed. The results revealed that PC exhibited a multistage pore structure with both mesopores and macropores, with a large specific surface area (249.7 m²/g), pore volume (0.15 cm³/g) and average pore size (about 14 nm) showing strong adsorption effect on Man, thus mitigating the leakage of Man. When heated to 180 °C, the PC/Man exhibited a mass loss within 30 min of 1.03%, a heat absorption enthalpy of 185.3 J/g, and a thermal conductivity of 0.8306 W/(m·K). The high thermal conductivity channel formed by PC enhanced the rapid and effective heat release of Man. The solidification heat transfer cycle of PC/Man was 40 min, showing high heat release efficiency and good thermal conductivity, which led to rapid heat exchange.

Key words: *in situ* growth; phase change materials; medium temperature heat storage; heat transfer simulation; mannitol; functional materials

收稿日期: 2023-10-30; 定用日期: 2023-12-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230920

基金项目: 大学生创新创业项目 (2023062); 有机无机复合材料国家重点实验室开放课题 (oic-202001011)

作者简介: 陈 琰 (2004—), 男, E-mail: 3275841395@qq.com. 联系人: 吕喜凤 (1987—), 女, 副教授, E-mail: lvning7431@163.com.

随着社会的发展, 全球能源短缺和能源的不恰当利用导致环境问题愈发严峻。太阳能是一种清洁能源, 但受地理位置差异、昼夜交替、四季变化等因素影响, 具有波动性和不连续性。利用可靠的储热方式可以大幅提高太阳能的利用率。目前, 主要的太阳能储热方式有显热储热、潜热储热、化学储热等。其中, 潜热储热又称为相变储热, 是一种以相变储能材料 (PCM) 为基础的储能技术。PCM 因相变过程体积微变、储热能力较高而受到重视^[1], 但存在容易泄漏、导热性低等问题, 制约了其发展进程^[2]。

良好的载体能够起到承载相变材料、增强其储热性能的作用^[3]。金属有机框架材料 (MOFs) 在相变储能领域具有广泛应用^[4-5]。MOFs 较大的比表面积对提高 PCM 的热性能起着关键作用。ATINAFU 等^[6]设计的一种沸石咪唑酯骨架结构材料 (ZIF) 与聚乙二醇复合的形状稳定复合材料表现出较高的相变焓 (159.8 J/g), ZIF 作为多孔支撑材料, 其三维和双层互穿结构为 PCM 提供了连续的传热路径。CHEN 等^[7]研究了 MOFs 的固有特征, 例如: 大比表面积和孔隙率、结构多样性和可调性, 分析了 MOFs 结构与 PCM 热性能之间的相关性。虽然 MOFs 的多孔结构能够有效提高储热性能, 但大量 MOFs 粉体积压导致的比表面积降低使其作为单一支撑材料用于储热存在一定的局限性。HU 等^[8]通过原位生长合成了膨胀石墨基 Ni-MOF 多孔结构, 将其分散在 $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 制备的复合相变材料的潜热为 166.6 J/g, 显著降低了水合盐的过冷度。ATINAFU 等^[9]通过两步法设计了使 HKUST-1 原位生长在石墨表面的复合储能材料, 具有高储能容量 (111.4 J/g), 并基本无泄漏。可见, 通过 MOFs 在基体表面的原位生长形成的支撑骨架能够提升 PCM 的储热性能。

传热效率决定着储放热过程的时间和能源的利用效率^[9-11]。实验研究虽能解释相变结果, 但无法描述详细的流动和传热特性, 数值模拟提供了有效的解决方案。WANG 等^[12]测试了石蜡及复合材料的热物理特性, 模拟分析了其相变过程。SUN 等^[13]提出了 Fluent 流体量 (VOF) 方法的相变模型, 通过一维 Stefan 问题和二维膜沸腾问题来验证相变模型的准确性。WEAVER 等^[14]将单温度模型应用于研究多孔介质中冰的熔化过程。QU 等^[15]对电池中石蜡/铜泡沫的固-液相变化进行了二维模拟。ZHU 等^[16]对嵌入在鳍状金属泡沫的 PCM 相变过程进行了模拟。QIN 等^[17]利用 MOFs 制备了微封装相变材料 (MPCM) 并进行了应用模拟, 发现 MOF-MPCM 可有效降低室内温度和水分变化, 并减少空调系统

的能源消耗。传热模拟研究对了解复合材料的热流性能提供了更好的依据^[18-19]。D-甘露糖醇 (Man) 是中温领域内具有高熔化焓的相变材料, 但其传热过程尚不十分明确, 模拟研究较少, 因此, 缺少系统的理论研究。

本文拟利用层状氧化石墨烯 (GO) 为支撑载体原位生长 ZIF, 经高温炭化形成均匀的多孔载体 PC, 通过负载 Man 制备中温相变材料 PC/Man。希望借助良好的 PC 骨架结构实现更高的 Man 负载率和封装效果, 并改善 PCM 易泄漏的现状, 同时 PC 高导热率也可以使 PCM 的存储能力实现快速有效的释放。通过实验与数值模拟相结合的方法, 模拟热释放过程, 验证其高效热传导性能, 以期 PC/Man 在中温储能领域的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

石墨粉、高锰酸钾, AR, 天津市大茂化学试剂厂; 盐酸 (质量分数约为 37%), 四川西陇化工有限公司; 甲醇、Man、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、浓硫酸 (质量分数 98%)、抗坏血酸、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), AR, 天津市永大化学试剂有限公司; 双氧水 (质量分数 30%), 天津博迪化工股份有限公司; 二甲基咪唑, 江苏振日化工有限公司; 无水乙醇, AR, 南京化学试剂股份有限公司。

K-Alpha X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; DRL-III 热导系数测试仪, 湘潭市仪器仪表有限公司; ASAP 2460 多站式全自动比表面积及孔隙分析仪, 美国麦克仪器公司; QUANTA250 场发射扫描电子显微镜, 美国 FEI 仪器公司; DSC 25 差示扫描量热仪 (DSC), 德国 AXS 公司。

1.2 复合相变材料的制备

1.2.1 GO 的制备

取浓硫酸 92 mL, 冷却至 0 °C, 保持在 <4 °C 下依次加入 2.10 g 硝酸钠、4.10 g 石墨粉和 13.10 g 高锰酸钾, 之后升温到 25 °C 搅拌 2 h, 体系变为深绿色, 继续搅拌反应 30 min, 直到体系呈暗金色。在 80 °C 下加入双氧水 (质量分数 30%), 直到反应系统无气泡, 停止反应。用质量分数 5% 的盐酸调节反应体系的 pH 至 7, 抽滤, 去离子水洗涤滤饼, 烘干, 得到产物 GO。

1.2.2 碳载体 PC 的构筑

将 2.00 g GO 加入到 60 mL DMF 中, 在超声下搅拌分散, 依次加入 2.50 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及 5.50 g 二甲基咪唑, 将混合均匀的混合物移至水热反应釜中, 140 °C 下反应 24 h。冷却至室温后, 过滤, 先后用 DMF、无水乙醇洗涤 3 次, 将得到的过滤物在

50 °C 下干燥 12 h, 得到 GO/ZIF 复合材料。将其在氩气氛下加热至 1000 °C, 保持 1 h, 获得碳载体 PC。

不加入 GO 的情况下, 重复上述步骤, 制备碳载体 ZIF-C。

1.2.3 相变材料的制备

将 PC 或 ZIF-C 与 Man 按质量比 1 : 4 在 180 °C、-0.10 MPa 条件下真空浸渍 2 h, 重复浸渍 3 次, 而后通过热过滤方法去除表面附着多余的 Man, 得到复合相变材料, 分别记为 PC/Man 或 ZIF-C/Man。再把 GO 或 ZIF-C 与 Man (按质量比 1 : 4) 进行真空浸渍得到 GO/Man 或 ZIF-C/Man。

1.3 表征方法和性能测试

利用 SEM 测试 GO/ZIF 和 PC/Man 的微观形貌。采用 XPS 测试 GO/ZIF 的化学组分。使用导热系数测试仪测试 Man、GO/Man、ZIF-C/Man 和 PC/Man 的导热系数。77 K 下, 利用多站式全自动比表面积及孔隙分析仪测试载体的 N₂ 吸附-脱附等温线。利用 DSC 测试样品的焓值, 升/降温速率为 5 °C/min, 测试范围 25~180 °C。将 PC/Man 与 Man 样品分别加热至 160、170、180 °C 观察其熔化和渗漏情况。采用导热系数测试仪对复合相变材料进行检测, 样品厚度 1.5 mm, 压力 100 kPa。把 PC/Man 相变材料的基本数据带入 Fluent 模型中进行传热模拟。

渗漏率测定: 将 PC/Man 与 Man 分别压成直径 1 cm、厚度为 0.2 cm 的圆片置于滤纸上, 将滤纸置于不同温度的烘箱加热 30 min 后, 按式 (1) 计算渗漏率:

$$\omega/\% = (m_0 - m_1)/m_0 \times 100 \quad (1)$$

式中: ω 为渗漏率, %; m_0 为复合相变材料初始质量, g; m_1 为加热后复合相变材料质量, g。

1.4 Fluent 建模和求解

使用 Ansys 2022 R1 版本, 在 Workbench 2022 R1 集合平台上进行模型设计求解。

1.4.1 模型构建

利用 Fluent 软件建立物理模型, 采用 Geometry 建立焓法模型研究相变材料的凝固放热。如图 1 所示, 换热器的水流通通道设为 9 条, 中间加有翅片, 管内通水, 管外为 PC/Man 复合相变材料。从流体力学、热力学、传质传热学等基本原理出发, 创建质量、能量、组分湍流等特性的守恒方程组。

为简化计算量, 将 9 管换热器模型简化为单管模型, 如图 2a 所示。分析相变材料凝固过程中单管外层 PC/Man 的温度变化和内管中水流温度变化, 模拟温度云图。分析 PC/Man 的液相率, 模拟液相率云图, 绘制液相率曲线。如图 2b 所示, 单管长度 1000 mm, 管外径 50 mm, 管内径 25 mm。假设相变材料填充均匀且相同, 设置建模钢板厚度为 1 mm。

计算区域采用四面体网格, 网格数为 308478 个, 节点为 283536 个, 然后进行网格无关性验证 (图 2c)。从图 2c 可以看出, 在不同网格数量下, 模拟得到的相变材料液相率 (β) 随时间变化差距较小, 3 种网格数下液相率最大误差 $\leq 2\%$, 即网格数对计算结果影响不大, 所以本次研究模型采用网格数 300000。

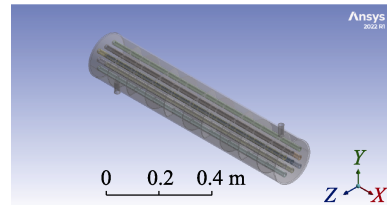


图 1 换热器模型

Fig. 1 Heat exchanger model

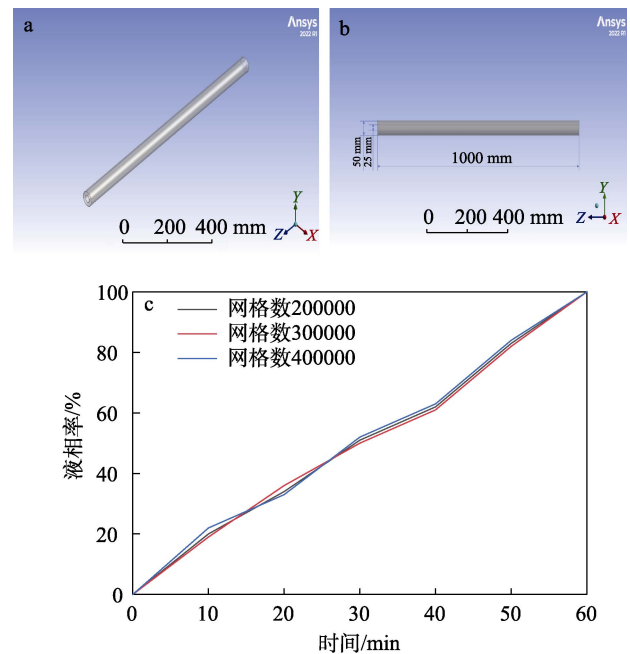


图 2 单管模型 (a)、单管尺寸 (b)、网格无关性验证 (c)
Fig. 2 Single-tube model (a), single-tube dimension (b), grid-independence verification (c)

1.4.2 求解模型设置

使用 Ansys 软件中的 Workbench 集合平台进行参数设置。打开多相流模型 Hotdisk 液体模块, 开启凝固模型, 单元区域条件划分为 4 部分 (外管固体、相变材料、流体域、内管), 17 个边界, 2 个相变材料面进出口边界, 11 个壁面边界, 4 个内部边界。选择标准初始化, 计算参考位置选择为整体, 参考系选择相对单元区域, 设置比耗散率为 3.9 s^{-1} , 相变材料的初始温度设置为 500 K, 换热管内水的温度设置为 300 K, 管与相变材料温差设为 200 K, 质量入口的质量流速 0.05 kg/s, 湍流强度 5%, 湍流黏度比为 10 : 1, Fluent 设置完毕如图 3 所示, 开始计算。

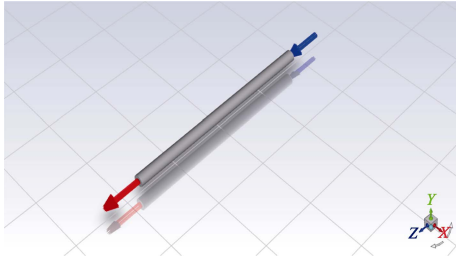


图 3 Fluent 求解模型
Fig. 3 Fluent solution model

在模拟过程中, 通过残差分析验证模拟的精确性。随着迭代的进行, 除去能量值外其他数值均降至 1×10^{-2} , 能量值几乎重合并 $< 1 \times 10^{-6}$, 符合 Fluent 的收敛先决条件, 残差值曲线随着迭代的进行, 线条趋于平缓, 可认为模拟结果收敛。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 SEM 分析

图 4 为 GO/ZIF 和 PC/Man 的 SEM 图。从图 4a 可以看出, ZIF 均匀生长在 GO 的表面上, GO 的层状多孔结构为 ZIF 的附着提供了生长位点, 有效地分散和支撑了 ZIF, ZIF 晶体紧密地附着在 GO 基质上, 避免了颗粒的团聚, 这种结构可以减少在使用过程中 ZIF 的损失, 同时为相变材料的浸渍提供了更多的空间。从图 4b 可以看出, PC 的孔内几乎完全浸渍了 Man, 并通过表面张力及毛细管力将其固定, 碳载体的多孔结构在糖醇内部形成互穿网络, 这种稳定的储能结构能极大抑制液相的渗漏, 提高储能效率。

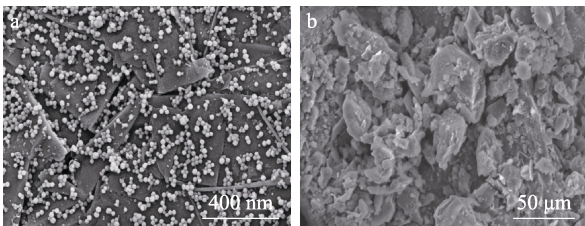


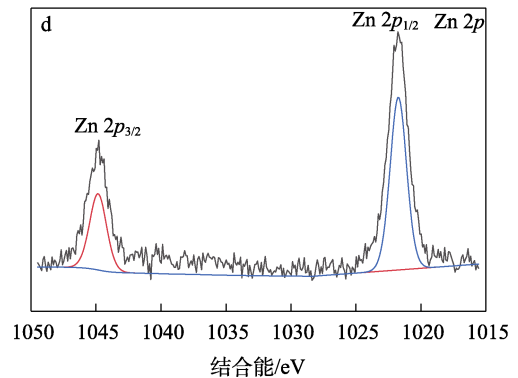
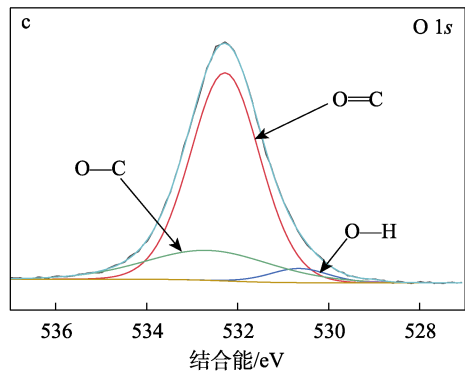
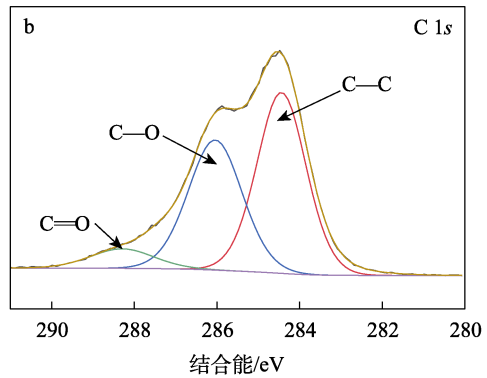
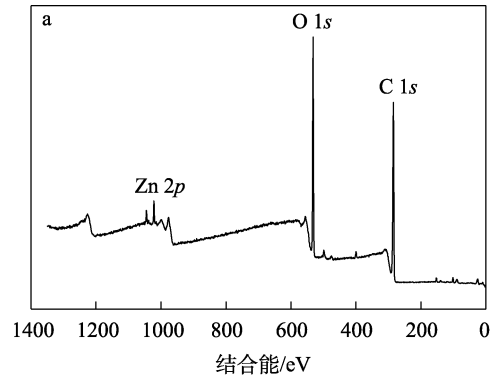
图 4 GO/ZIF (a)、PC/Man (b) 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of GO/ZIF (a) and PC/Man (b)

2.1.2 XPS 分析

图 5 为 GO/ZIF 的 XPS 谱图。

从图 5a 可以看出, GO/ZIF 出现 C 1s (286.3 eV)、O 1s (533.0 eV) 和 Zn 2p (1022.3 eV) 原子的特征信号; 在图 5b 的 C 1s 高分辨 XPS 谱图中, 分峰可以得到 284.1、286.1 和 288.3 eV 3 个峰, 分别为 C—C、C—O 和 C=O 键; 在图 5c 的 O 1s 高分辨 XPS 谱图中, 分峰得到 O—H (530.8 eV)、O=C (532.2

eV) 和 O—C (532.8 eV) 的特征峰; 在图 5d 的 Zn 2p 高分辨 XPS 谱图中, 1045.1、1022.1 eV 处出现峰, 说明 Zn 2p_{3/2}、Zn 2p_{1/2} 的存在, 证明了 ZIF 成功在 GO 表面原位生长。



a—XPS 全谱; b—C 1s 高分辨 XPS 谱图; c—O 1s 高分辨 XPS 谱图; d—Zn 2p 高分辨 XPS 谱图

图 5 GO/ZIF 的 XPS 谱图
Fig. 5 XPS spectra of GO/ZIF

2.2 性能测试

2.2.1 导热性分析

图 6 为 Man、GO/Man、ZIF-C/Man 和 PC/Man 的导热分析结果。

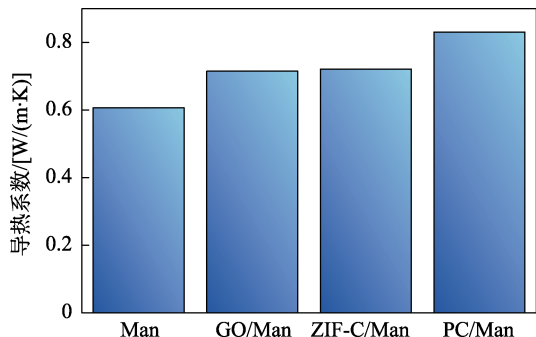


图 6 Man、GO/Man、ZIF-C/Man、PC/Man 的导热系数
Fig. 6 Thermal conductivity of Man, GO/Man, ZIF-C/Man, PC/Man

从图 6 可以看出，单一的 Man 的导热系数仅为 0.6069 W/(m·K)，而 GO/Man、ZIF-C/Man 和 PC/Man 的导热系数分别为 0.7150、0.7214 和 0.8306 W/(m·K)，比单一的 Man 均明显提高，尤其是 PC/Man 的导热系数较 Man 增加了 36.86%。这是因为，PC/Man 骨架作为一个稳定而有效的导热桥为内部的 Man 提供了一个低热阻路径，因而显著提高了复合材料的导热系数。

2.2.2 PC 比表面积分析

图 7 为 PC 的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。

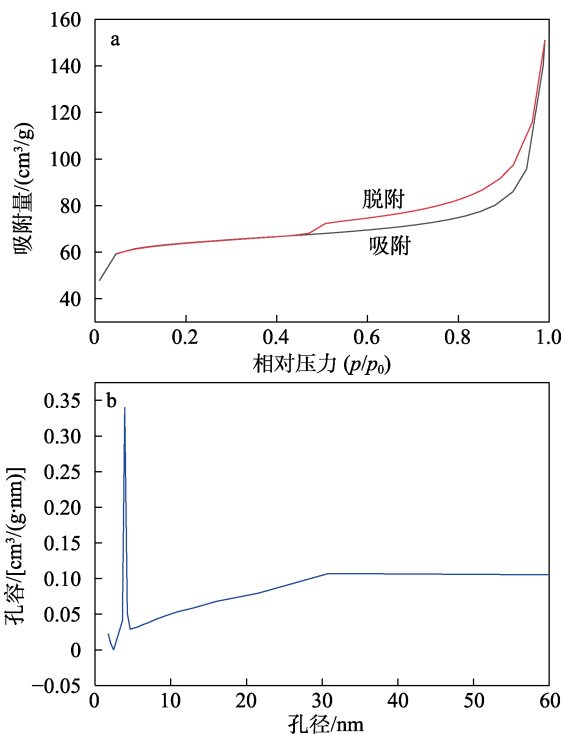


图 7 PC 的 N₂ 吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布 (b)
Fig. 7 N₂ adsorption-desorption curves (a) and pore size distribution curve of PC (b)

从图 7a 可以看出，PC 的 N₂ 吸附-脱附曲线为典型的 IV 型等温线，曲线中间段出现了吸附回滞环，说明吸附过程出现了毛细凝聚现象。根据 BET 和 BJH 模型，计算 PC 的比表面积 249.7 m²/g，孔体积 0.15 cm³/g。由图 7b 看出，平均孔径约为 14 nm，说明 PC 为兼具微介孔和大孔的多级孔结构，这种结构能够有效促进 Man 浸入载体孔隙内^[20]。大孔可以容纳更多的 Man。而微介孔结构的毛细管力能够对 Man 有较强的吸附作用，预计这种多孔结构对负载量的提高及渗漏率的降低具有正向作用。

2.2.3 DSC 分析

图 8 为 PC/Man、ZIF-C/Man、GO/Man、Man 的 DSC 测试结果。

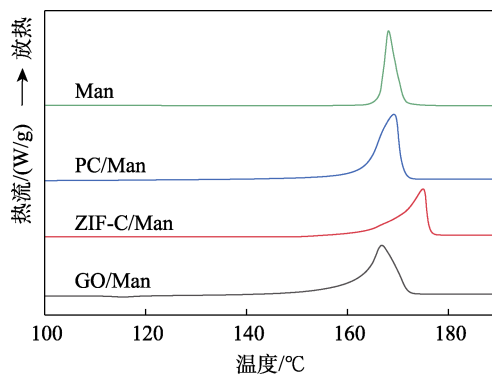


图 8 Man、GO/Man、ZIF-C/Man 及 PC/Man 的 DSC 曲线
Fig. 8 DSC curves of Man, GO/Man, ZIF-C/Man and PC/Man

从图 8 可以看出，Man 的吸热焓为 270.18 J/g。PC/Man 的吸热焓为 185.3 J/g，高于 GO/Man (173.66 J/g) 和 ZIF-C/Man (159.07 J/g)，说明 PC 的多级孔结构作为热桥，加快了热量在相变材料内部的传播，这种增强的热传导性能可以提高 Man 的热吸收速率，从而在相变过程中吸收更多的热量，这与导热系数提高的结果吻合，因此，PC 能够起到提高复合材料储热性能的作用。

表 1 为 PC/Man 与部分中温领域相变材料的数据对比。

表 1 PC/Man 与部分中温领域相变材料的数据
Table 1 Data of PC/Man and some phase change materials in the medium temperature domain

相变材料	ΔH_m /(J/g)	T_m /°C	参考文献
甘露糖醇@二氧化硅胶囊	147.4	142.1、156.6	[21]
D-山梨糖醇/D-甘露糖醇	172.8	96.8	[22]
D-山梨糖醇/肌醇	164.5	97.7	[23]
戊二酸/膨胀石墨	121.6	96.4	[24]
PC/Man	185.3	161.7	本文

由表 1 可知，与文献中的其他中温领域相变材料相比，本文制备的 PC/Man 的熔化焓 (ΔH_m) 和

峰值温度 (T_m) 更高。此外, PC/Man 还具有较高的导热系数 [0.8306 W/(m·K)], 能够有效地进行储热换热, 表明 PC 作为支撑骨架在储热领域具有良好的应用前景。

2.2.4 渗漏分析

图 9 为不同温度下 PC/Man 与 Man 的渗漏照片。

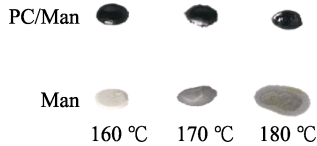


图 9 不同温度下 PC/Man 与 Man 的渗漏数码相机照片

Fig. 9 Digital photographs of leakage of PC/Man and Man at different temperatures

从图 9 可知, 在 160 °C 加热 30 min, PC/Man 与 Man 几乎无明显变化; 170 °C 加热下 Man 约有 90% 已经熔化, 而 PC/Man 只有 0.21% 的渗漏损失; 继续升温至 180 °C 维持 30 min 后, Man 已经完全熔化, PC/Man 出现微渗漏, 质量损失 1.03%, 说明 PC 对 Man 具有强吸附作用, 可有效减少渗漏的发生。

2.3 传热过程模拟结果

表 2 为 PC/Man 相变材料的基础数据, 将表 2 数据带入 Fluent 模型中进行传热模拟, 图 10 为 Fluent 软件导出的单管各处温度云图。

表 2 PC/Man 相变材料的相关热物性参数

Table 2 Relevant thermophysical parameters of PC/Man phase change material

密度/ (kg/m ³)	导热系数 /[W/(m·K)]	纯熔化 热/(J/kg)	固相线 温度/K	熔化 温度/K
1550	0.8306	185320	440.80	446.53

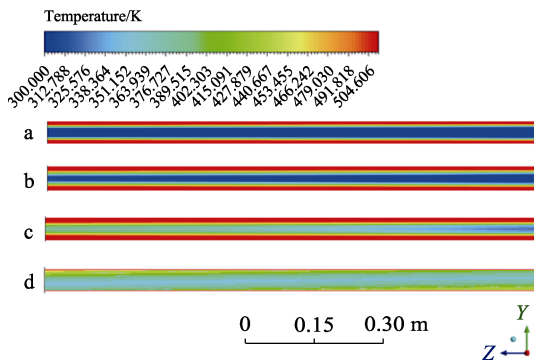


图 10 PC/Man 凝固过程换热器温度云图

Fig. 10 Heat exchanger temperature cloud for PC/Man solidification process

从图 10a 可以看出, 放热过程在巨大温差下, 内管外壁的温度首先降低。从图 10b 可以看出, 之后以内管为中心, 呈层状外扩进行相变放热, 冷流

体靠近管壁的温度迅速升高。从图 10c 可以看出, 8 min 时, 管内外的温度梯度为 60 K, 放热过程继续。从图 10d 可以看出, 20 min 时, PCM 与水体温度相同, 水温从 300 K 升至 360 K。换热器中相变材料存在纵向传热, 不同温度的水随时间的推移横向传热, 最后各部分流体温度趋于一致, 完成传热过程。可以看出, PC/Man 相变材料导热性高, 热释放效果十分显著。

图 11 为 PC/Man 温度和管内水温变化曲线。

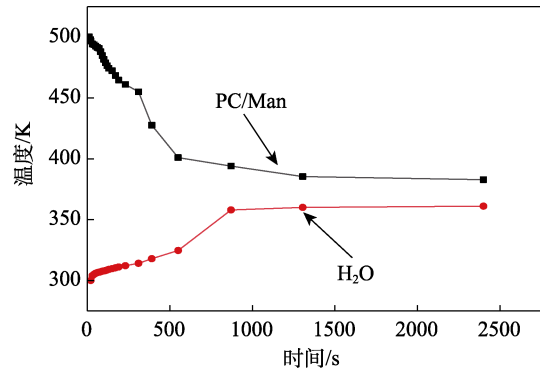
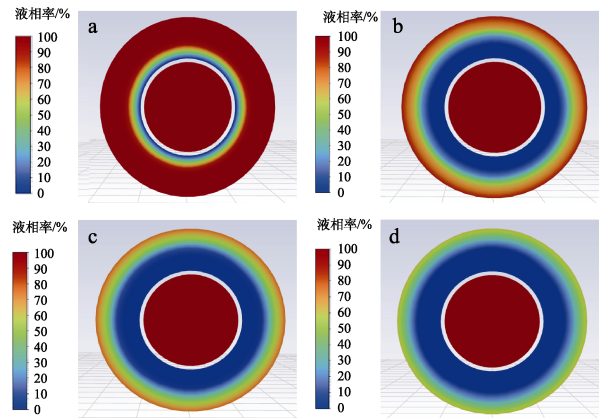


图 11 PC/Man 温度、管内水温变化曲线

Fig. 11 PC/Man temperature, water temperature change curves in the tube

从图 11 可以看出, PC/Man 受传热层级的影响, 靠近内管外壁的相变材料首先相变放热, 巨大的温差及较短的传热距离使得传热过程较为迅速。100~600 s 时间段内, PC/Man 温度降低最快, 对应的水体温度升高也最快; 600~1200 s 时间段内, 温度降低速率变缓, 这与相变材料逐层传热有关。当 PC/Man 的温度降至 360~380 K 时, 换热系统内温度不再变化。传热过程冷流体升温效果显著, 说明相变材料具有较强的传热能力。

图 12 为不同时间的 PC/Man 液相率云图。



a—60 s; b—600 s; c—1200 s; d—2400 s

图 12 不同时间的 PC/Man 液相率云图

Fig. 12 Cloud plots of PC/Man liquid phase rate at different times

从图 12 可以看出,相变材料以内管外壁为中心向外扩散凝固,与温度的变化趋势对应。600 s 时,60%的相变材料已凝固;1200 s 时,固相区约占 95%,液相率几乎不再改变,说明在保证换热效率的情况下,PC/Man 的放热周期为 1200 s。

图 13 为 PC/Man 的液相率随时间的变化图。

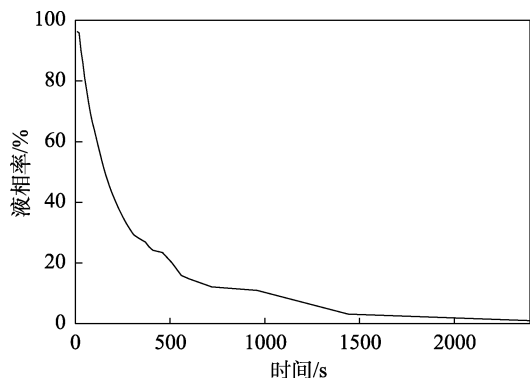


图 13 PC/Man 的液相率与凝固时间的关系

Fig. 13 Relationship between liquid phase rate of PC/Man and solidification time

从图 13 可以看出,初始状态下,管内 PC/Man 的液相率为 95.0%,随着放热进行,600 s 内液相率明显下降为 14.7%,2400 s 时液相率降为 0,说明全部凝固(即循环 1 次)所需时间仅 2400 s(40 min)。结果表明,PC/Man 能够实现热量的快速交换,与测定的高导热结果一致。

3 结论

通过 ZIF 在 GO 层间的原位生长构建了高度多孔和网络化的碳载体 PC,并采用浸渍方式负载 Man 制备了中温复合相变材料 PC/Man。

(1) PC 的比表面积达 $249.7 \text{ m}^2/\text{g}$, PC/Man 的吸热焓达 185.3 J/g , 导热系数为 $0.8306 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。PC 形成的高导热通道实现了 Man 快速有效的热能释放,在保证高焓值的同时减少了液相的渗漏,达到封装 Man 的目的。

(2) 利用 Fluent 传热模拟验证了相变材料的凝固过程,凝固换热周期为 40 min,具有较高的放热效率,能够实现热量的快速交换。

PC/Man 复合相变材料为开发具有高潜热密度、高能量释放效率、低渗漏率的糖醇基中温相变复合材料提供了一种可供参考的方法,在太阳能储能、建筑材料节能方面具有一定的应用前景。

参考文献:

[1] BARRENECHE C, NAVARRO M E, CABEZA L F, *et al.* New database to select phase change materials: Chemical nature, properties, and applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2015, 3: 18-24.

[2] LIU Z L (刘子路), ZHANG Y A (张宇昂), TANG B T (唐炳涛), *et al.* Properties of solid-liquid phase change materials based on copper nanoaggregates with enhanced thermal conductivity for storing thermal energy[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(12): 2409-2416.

[3] HE L J, MO S P, LIN P C, *et al.* D-mannitol@silica/graphene oxide nanoencapsulated phase change material with high phase change properties and thermal reliability[J]. *Applied Energy*, 2020, 268: 115020.

[4] HACK L, HSU C H, GORDON M P, *et al.* Sugar-alcohol@ZIF nanocomposites display suppressed phase-change temperatures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(45): 23795-23802.

[5] DING M L, FLAIG R W, JIANG H L, *et al.* Carbon capture and conversion using metal-organic frameworks and MOF-based materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48: 2783-2828.

[6] ATINAFU D G, CHANG S J, KIM K H, *et al.* A novel enhancement of shape/thermal stability and energy-storage capacity of phase change materials through the formation of composites with 3D porous (3,6)-connected metal-organic framework[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124430.

[7] CHEN X, GAO H Y, TANG Z D, *et al.* Metal-organic framework-based phase change materials for thermal energy storage[J]. *Cell Reports Physical Science*, 2020, 1(10): 100218.

[8] HU T, CHANG S Y, WU H Z, *et al.* Construction of high thermal conductivity MOFs composite phase change materials with reinforced light-to-thermal conversion[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2021, 232: 111339.

[9] ATINAFU D G, CHANG S J, BERARDI U, *et al.* Potential utility of HKUST-1-graphite nanocomposite to endow alkane with high thermal properties and low electrical resistivity[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123695.

[10] TRIGUI A, KARKRI M, KRUPA I. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage properties of LDPE/wax as a shape-stabilized composite phase change material[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 77: 586-596.

[11] LIN W Z (林文珠), LING Z Y (凌子夜), FANG X M (方晓明), *et al.* Research progress of heat transfer enhancement technology for phase change heat storage[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(9): 5166-5179.

[12] WANG C H, LIN T, LI N, *et al.* Heat transfer enhancement of phase change composite material: Copper foam/paraffin[J]. *Renewable Energy*, 2016, 96: 960-965.

[13] SUN D L, XU J L, WANG L. Development of a vapor-liquid phase change model for volume-of-fluid method in FLUENT[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2012, 39(8): 1101-1106.

[14] WEAVER J A, VISKANTA R. Melting of frozen, porous media contained in a horizontal or a vertical, cylindrical capsule[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1986, 29(12): 1943-1951.

[15] QU Z G, LI W Q, TAO W Q. Numerical model of the passive thermal management system for high-power lithium ion battery by using porous metal foam saturated with phase change material[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(8): 3904-3913.

[16] ZHU F, ZHANG C, GONG X L. Numerical analysis on the energy storage efficiency of phase change material embedded in finned metal foam with graded porosity[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 123: 256-265.

[17] QIN M H, FEAUGAS O, ZU K. Novel metal-organic framework (MOF) based phase change material composite and its impact on building energy consumption[J]. *Energy and Buildings*, 2022, 273: 112382.

[18] YAO Y P, WU H Y, LIU Z Y, *et al.* Pore-scale visualization and measurement of paraffin melting in high porosity open-cell copper foam[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2018, 123: 73-85.