

二维手风琴状棕榈酸/MXene 复合相变材料的制备及性能

孟良晨^{1,2}, 闫霆^{1,2*}, 王凯^{1,2}, 汤鑫^{1,2}, 潘卫国^{1,2*}

(1. 上海电力大学 能源与机械工程学院, 上海 200090; 2. 机械工业清洁发电环保技术重点实验室, 上海 200090)

摘要: 以二维过渡金属碳化物、氮化物和/或碳氮化物 (MXene) 为支撑骨架, 以棕榈酸 (PA) 为相变材料, 通过熔融共混法制备 MXene 复合材料 (PA/MXene), 并对不同 MXene 质量分数的 PA/MXene 进行了结构表征和热性能分析。结果表明, 与纯 PA 相比, MXene 质量分数为 20% 的 PA/MXene (记为 PA/MXene-20%) 吸光范围从 200.0~263.2 nm 拓展到 200.0~679.3 nm, 热分解温度提高了 13%, 导热能力可增加 200.0%, 光热转换效率达到 84.5%, 可实现太阳能光热转换、热能储存的一体化应用。

关键词: 热能储存; 相变材料; 棕榈酸; 热储存特性; 光热转换; 功能材料

中图分类号: TK124; TB332 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 06-1264-08

Preparation and properties of two-dimensional accordion-like palmitic acid/MXene composite phase change materials

MENG Liangchen^{1,2}, YAN Ting^{1,2*}, WANG Kai^{1,2}, TANG Xin^{1,2}, PAN Weiguo^{1,2*}

(1. College of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai 200090, China; 2. Key Laboratory of Clean Power Generation and Environmental Protection Technology in Mechanical Industry, Shanghai 200090, China)

Abstract: MXene composites (PA/MXene) was prepared by melt blending method with two-dimensional transition metal carbide, nitride and/or carbon nitride (MXene) as support skeleton and palmitic acid (PA) as phase change material. The structure and thermal properties of PA/MXene with different MXene mass fractions were then analyzed. The results showed that compared with those of pure PA, the light absorption range of the PA/MXene with MXene mass fraction of 20% (denoted as PA/MXene-20%) was increased from 200.0~263.2 nm to 200.0~679.3 nm, the degradation temperature was increased by 13%, the thermal conductivity was increased to 200.0%, and the photothermal conversion efficiency reached 84.5%. PA/MXene-20% could realize integrated application of solar photothermal conversion and thermal energy storage.

Key words: thermal energy storage; phase change materials; palmitic acid; thermal storage properties; photothermal conversion; functional materials

随着化石燃料的枯竭和能源供需差距的扩大, 如何充分利用可再生能源 (如太阳能) 和热能储存是当前研究重点。潜热储能又称为相变储热, 通过利用物质的相变过程来吸收和释放热量, 从而实现热能储存^[1]。相变材料 (PCM) 被广泛用于智能建

筑材料^[2]、电池热管理^[3]、太阳能热利用^[4-8]和工业余热回收等领域^[9-10]。与无机 PCM 相比, 有机 PCM 因其无腐蚀性和较小的过冷度而得到人们的广泛关注^[11-13]。然而, 纯有机 PCM 存在导热能力差和封装性能差的缺点。较差的封装性能易使 PCM 在相变过

收稿日期: 2022-09-28; 定用日期: 2022-12-07; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220886

基金项目: 上海市科委科技攻关项目 (18DZ1202502, 21DZ1207203)

作者简介: 孟良晨 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: meng0617LC@163.com。联系人: 闫霆 (1981—), 男, 讲师, E-mail: yt81725@126.com; 潘卫国 (1967—), 男, 教授, E-mail: pweiguo@163.com。

程中产生泄漏, 导致材料的循环稳定性和释热能力大幅降低; 相对较低的热导率使 PCM 充放热时间较长, 释热功率较小, 因而限制了有机 PCM 的应用^[14-15]。为了克服上述纯有机 PCM 的缺点, 人们相继开发出微胶囊^[16-17]、电纺^[18]和溶胶-凝胶技术。近年来, 人们对复合相变储热材料进行了广泛研究, 通过添加支撑材料, 如膨胀石墨^[19-21]、碳纤维^[22]、碳纳米管^[23-24]、膨胀蛭石^[25]、膨胀珍珠岩^[26-27]、硅藻土^[28-29]、金属泡沫^[30]等以提高 PCM 的热性能使其能适用于更多的应用场合。有些支撑材料既具有较高的热导率, 又能改善相变材料热导率低的固有缺陷。

为了改善 PCM 光吸收能力差、光热转换效率低的问题, 学者们进行了大量研究。MISHRA 等^[31]将碳黑纳米颗粒 (CBNPs) 与月桂酸混合得到新型 PCM。入射辐射在 CBNPs 微型团簇间多次散射, 导致入射辐射的吸光效率增加。LI 等^[32]将氧化石墨烯 (GO) 与聚乙二醇 (PEG) 混合, 制备了一种复合 PCM。其可将可见光转化为热能, 光热转换效率达到 0.75。WANG 等^[33]以 PEG 和 SiO₂ 为 PCM, 以 Fe₃O₄ 和石墨烯为光热转换材料, 制备了一种多功能的纳米复合材料。该材料在交变磁场和太阳辐射下具有较高的光热转换效率, 在太阳能驱动的能源管理领域具有广阔的应用前景。最近, 二维过渡金属碳化物、氮化物和/或碳氮化物 (MXene) 由于其非凡的组成多样性、金属导电性和可调谐的特性^[34-35]而引起了人们的大量关注。MXene 的化学通式为 M_{n+1}X_nT_x, 其中 M 代表早期过渡金属, 如 Ti、Sc 和 Nb, X 代表 C 和/或 N, T_x 表示 MXene 表面的功能团, 如—OH 和—O。由于 MXene 具有出色的光热转换效率和非凡的导热性能, 可用于电磁^[36]、传感^[37]、膜^[38]、光催化^[39]和环境等各领域^[40]。

MXene 纳米片具有很高的光热转换效率, 在太阳能储存领域有很大的应用空间。此外, MXene 的层状结构能够使 PCM 与其紧密填充结合, 为 PCM 吸放热过程提供了足够的空间, 大幅降低了 PCM 泄漏的可能。棕榈酸 (PA) 是有机 PCM 之一, 在低温热能储存系统中有许多应用^[5,41]。它在熔化和凝固过程中作为一种介质储存或释放热能, 并与 MXene 有良好的相容性。本文拟制备一种 PA/MXene 复合 PCM, 并用于太阳能光热转换和热能储存系统, 测定了 PA/MXene 的微观结构、热导率、储热性能、熔化和凝固焓以及光热转换性能, 以期为后续复合 PCM 的开发提供有益的借鉴和参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氟化锂 (LiF)、盐酸 (质量分数 37%)、钛碳化

铝 (Ti₃AlC₂) 和棕榈酸 (PA), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

DSC/TGA2-1600F 型差示扫描量热仪 (DSC), 瑞士 Mettler 公司; STA2500 型热重分析仪 (TGA)、D9-Focus 型 X 射线衍射仪 (XRD), 德国 Bruker 公司; TPS2500S 型 Hot disk 热常数分析仪, 上海凯戈纳斯仪器商贸有限公司; Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜 (SEM), 日本日立高新技术公司; Nicolet6700 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国热电仪器有限公司; UV-3600 型紫外-可见漫反射光谱仪 (UV-Vis DRS), 日本岛津公司; 34972A 型安捷伦数据采集仪, 北京东方中科集成框架股份有限公司。

1.2 复合材料的制备

1.2.1 MXene (Ti₃C₂) 纳米片的制备

参考文献[42]制备 Ti₃C₂ 纳米片。首先, 将 2 g LiF 粉末加入到 40 mL 浓度为 6 mol/L 的盐酸溶液中并搅拌 2 h。随后, 将 1 g Ti₃AlC₂ 粉末加入上述溶液中并在 50 °C 下搅拌 24 h, 将反应液在 8000 r/min 下离心处理 5 min, 所得黑色固体用去离子水多次洗涤, 直至 pH=7。所得悬浮液为单层 Ti₃C₂, 底部黑色固体沉淀为多层 Ti₃C₂。将悬浮液与底部黑色固体沉淀分离后, 将所得黑色固体在 Ar 中超声处理 1 h, 使 Ti₃C₂ 从多层转化为单层后, 继续用去离子水洗涤, 将悬浮液在 8000 r/min 下离心处理 5 min, 以去除多层 Ti₃C₂ 和 Ti₃AlC₂ 杂质。最后, 将单层 Ti₃C₂ 悬浮液在 80 °C 下真空干燥 24 h, 得到 Ti₃C₂ 纳米片。

1.2.2 PA/MXene 的制备

通过熔融共混法制备 PA/MXene 复合 PCM。首先, 将 PA 在 80 °C 的水浴中融化; 然后, 将不同质量 MXene (质量分数分别为 2%、11%和 20%, 以 PA-MXene 复合材料总质量为基准) 在搅拌下加入到熔融的 PA 中, 混合均匀后得到 PA/MXene 复合 PCM, 标记为 PA/MXene-x (x=2%、11%和 20%)。PA/MXene 复合材料的制备过程示意图见图 1。

1.3 表征与性能测定

通过 SEM 观察材料的表面形态, 加速电压为 5 kV。用红外光谱仪测定材料的 FTIR 谱图, 使用 KBr 压片法。用 XRD 对 Ti₃C₂ 的晶体结构进行分析, 在 5°~70°内以 4(°)/min 的步进扫描。用 DSC (温度精度: ±0.01 °C, 焓值精度: ±0.1%) 测定样品在 10~80 °C 内的热能储存性能, 以 5 °C/min 的速率进行加热和冷却。在 N₂ 气氛下, 用 TGA 记录纯 PA 和 PA/MXene 复合材料的质量损失, 测试温度范围为 0~700 °C, 加热速率为 5 °C/min。用热常数分析仪对材料的热导率进行测试。用 UV-Vis DRS 测定材料的光学特性, 分辨率为 0.4 nm, 波长范围为 200~800 nm。

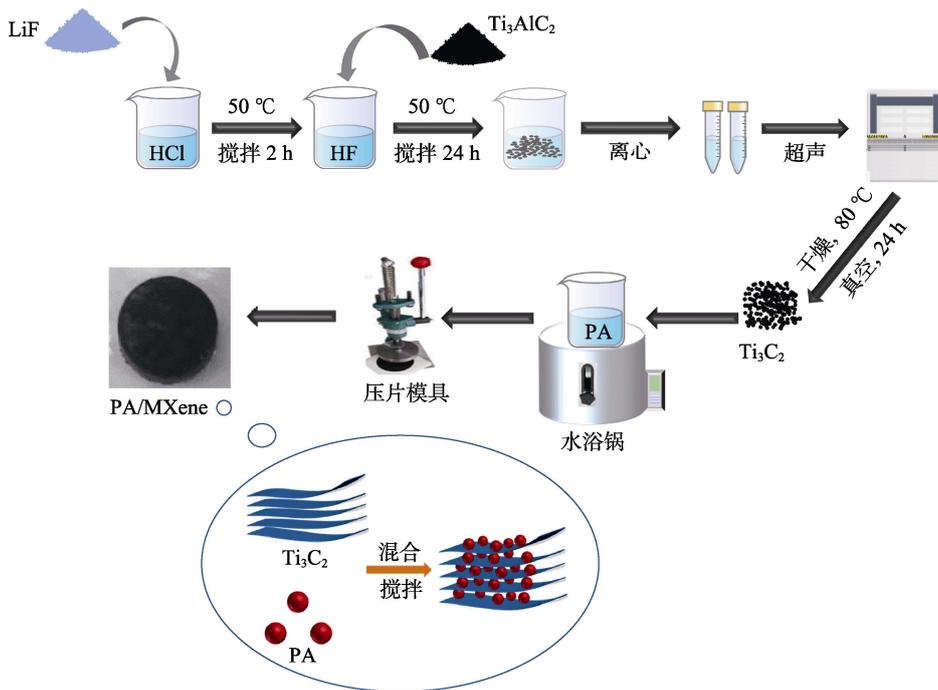


图 1 PA/MXene 的制备过程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of PA/MXene

2 结果与讨论

2.1 PA/MXene 的物相结构

图 2 为纯 PA、MXene 和 PA/MXene-11% 复合材料的 XRD 图谱。从图 2 可以看出，PA 在 $2\theta=7.38^\circ$ 、 12.59° 、 24.17° 和 30.09° 有 4 个宽峰，分别对应于 (320)、(511)、(12.2.1) 和 (12.8.0) 晶面衍射峰。MXene 在 $2\theta=8.95^\circ$ 、 18.15° 和 27.43° 处有 3 个宽峰，分别对应于 (002)、(004) 和 (008) 平面。此外，从 PA/MXene 的衍射峰可以看出，MXene 与 PA 相重叠，且没有产生新峰，这说明 PA 和 MXene 之间没有发生化学反应，MXene 和 PA 是通过物理作用复合的。

图 3 为 MXene、PA 和 PA/MXene-11% 的 FTIR 谱图。PA 在 2917 和 2847 cm^{-1} 处出现了一对吸收峰，对应于 $-\text{CH}_2$ 基团的对称拉伸振动；在 1702 cm^{-1} 处吸收峰对应于 $\text{C}=\text{O}$ 键的拉伸振动； 1472 cm^{-1} 处吸收峰对应于 CH_2 的变形振动； 1295 和 941 cm^{-1} 处吸收峰对应于 $-\text{OH}$ 官能团的面内弯曲振动和面外弯曲振动。 1624 和 657 cm^{-1} 处吸收峰分别对应于 $-\text{C}-\text{O}$ 和 $-\text{Ti}-\text{O}$ 的拉伸振动，这是 MXene 的典型吸收峰。此外，PA 和 MXene 的所有特征吸收峰也都在光谱中被观察到，且没有新峰出现。这一结果表明，MXene 和 PA 之间只有物理结合，这与前面 XRD 图谱的分析结果一致。PA 和 MXene 具有很高的化学相容性，PA 则均匀分散在 MXene 的层状结构中。

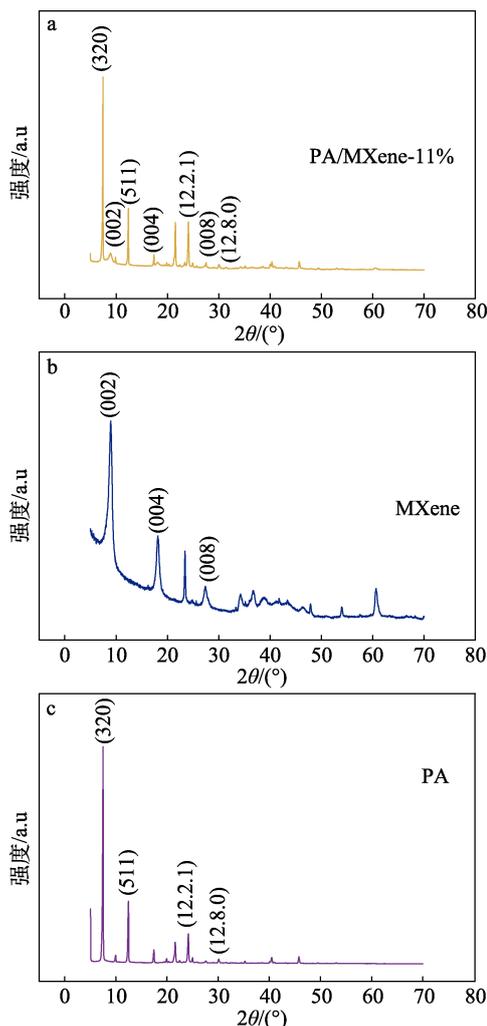


图 2 MXene、纯 PA 和 PA/MXene-11% 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of MXene, pure PA and PA/MXene-11%

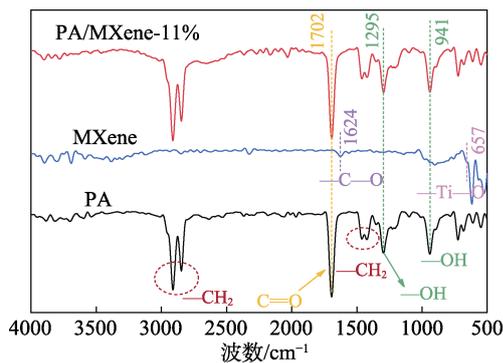


图 3 MXene、纯 PA 和 PA/MXene-11% 的 FTIR 谱图
Fig. 3 FTIR spectra of MXene, pure PA and PA/MXene-11%

2.2 PA/MXene 的形貌表征

图 4 是 MXene 和 PA/MXene-11% 的 SEM 图。如图 4a 所示, 在刻蚀过程中含氟均质酸溶液的持续扩散将 Ti_3AlC_2 转变为具有多层形状的 MXene, 即“手风琴形”块状颗粒, 颗粒大小在 1~10 μm 。PA 的高润湿能力, MXene 的分层结构, 以及两者之间的毛细管和表面张力可使 PA 在复合材料中分布良好, 与 MXene 紧密结合, MXene 的层状结构对 PCM 能起到良好的密封作用, 可以有效地抑制 PCM 发生固-液相变时发生泄漏的风险。

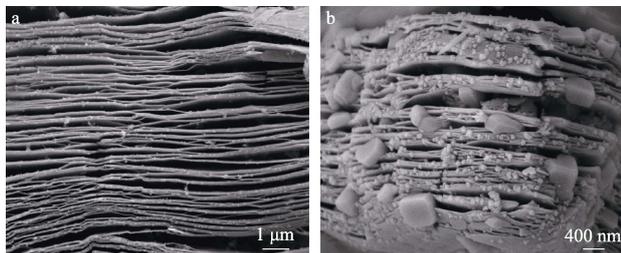


图 4 MXene (a) 和 PA/MXene-11% (b) 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of MXene (a) and PA/MXene-11% (b)

如图 4b 所示, MXene 的松散手风琴式结构有利于扩大其表面积, 提高吸收能力。由于强表面张力、松散的手风琴式结构、强氢键和高毛细管吸附能力, MXene 纳米片之间充满了大量的 PA。此外, MXene 粉末的手风琴式结构确保了良好的封装效果, 抑制了 PA 的泄漏。

2.3 PA/MXene 的储热性能

图 5 和表 1 是 PA/MXene 复合材料的 DSC 曲线及其相变温度和相变潜热的数据。

如图 5 所示, 所有材料在加热时出现 1 个吸热峰, 冷却时出现 1 个放热峰 (图中标注数据为 PA)。由于 PA 的熔融将热能储存起来, 熔融温度 (T_m) 出现在 55~60 $^{\circ}C$ 间。如表 1 所示, PA、PA/MXene-2%、PA/MXene-11% 和 PA/MXene-20% 的熔融温度分别为 59.17、56.06、55.72 和 55.46 $^{\circ}C$,

凝固温度分别为 59.70、56.81、57.16 和 57.58 $^{\circ}C$ 。PA/MXene-2%、PA/MXene-11% 和 PA/MXene-20% 的熔融温度比 PA 的熔融温度略小, 这是由于 MXene 良好的导热性能加速了 PA 的熔化。

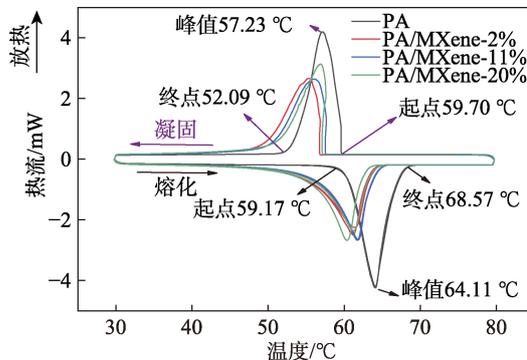


图 5 纯 PA 和 PA/MXene 的 DSC 曲线
Fig. 5 DSC curves of pure PA and PA/MXene

表 1 PA 和 PA/MXene 的热能储存特性

Table 1 Thermal energy storage properties of PA and PA/MXene

样品	熔化		凝固	
	$T_m/^{\circ}C$	$\Delta H_m/(J/g)$	$T_f/^{\circ}C$	$\Delta H_f/(J/g)$
PA	59.17	194.5	59.70	198.1
PA/MXene-2%	56.06	155.7	56.81	156.2
PA/MXene-11%	55.72	152.1	57.16	156.5
PA/MXene-20%	55.46	147.0	57.58	154.5

如表 1 所示, PA、PA/MXene-2%、PA/MXene-11% 和 PA/MXene-20% 的熔化潜热 (ΔH_m) 分别为 194.5、155.7、152.1 和 147.0 J/g。对于 PA、PA/MXene-2%、PA/MXene-11% 和 PA/MXene-20%, 其凝固潜热 (ΔH_f) 分别为 198.1、156.2、156.5 和 154.5 J/g。由于 MXene 在熔化和凝固时不吸收和释放热量, 复合材料中 PA 含量决定了材料的潜热储存能力。因此, 复合材料的储热性能只与 PA 有关, 随着 MXene 质量分数的增加, 复合材料中 PA 的质量分数随之降低, 潜热逐渐降低。复合 PCM 具有合适的相变温度和较强的储热性能, 是一种优良的低温相变材料。

2.4 PA/MXene 的热稳定性

在评估用于热能储存或热调节的 PCM 时, 热稳定性是至关重要的参数之一。图 6a 和 b 分别为纯 PA 和 PA/MXene 的 TGA 和 DTG 曲线。表 2 中总结了所有样品的起始和最高分解温度。可以看出, 热失重共有 1 个阶段, 由于 PA 的分解, 每个样品在 152 $^{\circ}C$ 以上开始失重, 最高分解温度在 248 $^{\circ}C$ 以上, 对应于 PA 的分解。PA/MXene 样品也表现出单步失重的行为, 而 PA/MXene-20% 的最高分解温度

则明显提高至 280 °C，相比纯 PA 上升了 13%。

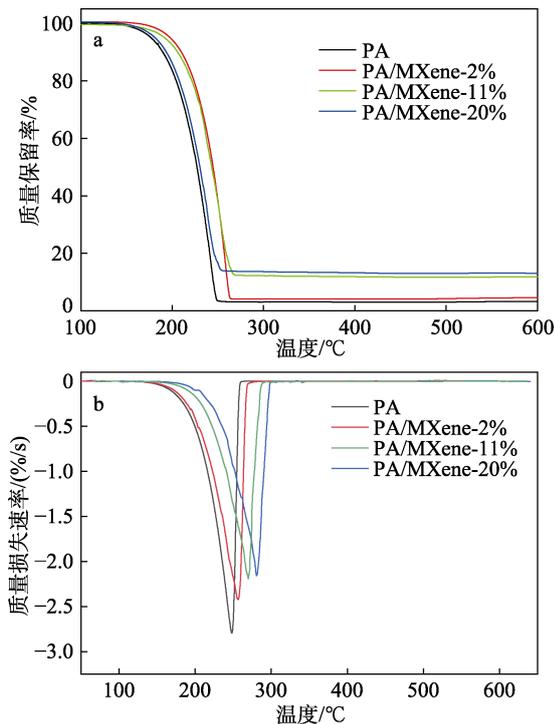


图 6 PA 和 PA/MXene 的 TGA (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 6 TGA (a) and DTG (b) curves of PA and PA/MXene

随着 MXene 质量分数的增加，热分解温度逐渐提高，这表明致密的 MXene 保护了内部的 PA，使其在加热过程中能够在正常沸点下扩散，从而提高了复合材料的热分解温度。因此，在加热过程中，PA 需从 MXene 层中突破，才能开始蒸发。图 6b 也证实上述观点，MXene 质量分数越高，发生最高分解时温度越高。当 MXene 层较厚时，复合 PCM 的热稳定性更好。

表 2 PA 和 PA/MXene 的热分解温度

Table 2 Decomposition temperatures of PA and PA/MXene

样品	起始分解温度/°C	最高分解温度/°C
PA	152	248
PA/MXene-2%	163	251
PA/MXene-11%	170	269
PA/MXene-20%	174	280

2.5 PA/MXene 的形貌稳定性

PCM 的形貌稳定性是影响其应用前景的重要因素之一。优异的形貌稳定性可以大幅缓解 PCM 在吸热/放热过程中出现的泄漏问题。将样品放置在器皿中，用烘箱加热到 70 °C 并保持 15 和 30 min，并用相机拍照，结果如图 7 所示。从图 7 可以看出，室温 (20 °C) 下，PA 呈白色不透明状，而复合材料则由于含有 MXene 而呈黑色。加热到 70 °C 后，PA 逐渐融化成透明无色的液体，而复合材料仍保

持原有形状，只有轻微泄漏。此外，随着 MXene 质量分数的增加，复合材料的泄漏程度随之降低。显然，MXene 的加入增强了材料的形貌稳定性。这可能是 PA 被毛细管力吸收，并被官能团的弱氢键锚定，起到了强力支撑的作用^[43-44]。



图 7 纯 PA (a)、PA/MXene-2% (b)、PA/MXene-11% (c) 和 PA/MXene-20% (d) 形貌稳定性照片
Fig. 7 Photos of shape stability of pure PA (a), PA/MXene-2% (b), PA/MXene-11% (c) and PA/MXene-20% (d)

2.6 PA/MXene 的导热性能

有机 PCM 具有低腐蚀性，没有过冷和相分离，是首选的 PCM。基于其优良的性能，如果能通过改性提高其导热性能，即可拓展其在储能和热调节方面的实际应用。图 8 为纯 PA 和不同 MXene 质量分数的 PA/MXene 材料的导热性能。从图 8 可以看出，PA/MXene-2%、PA/MXene-11% 和 PA/MXene-20% 的热导率分别为 0.26、0.33 和 0.48 W/(m·K)，与纯 PA 的 0.16 W/(m·K) 相比，分别增加了 62.5%、106.3% 和 200.0%。显然，加入 MXene 作为支撑材料后，复合材料的导热性能得到了极大的改善。在 PA/MXene 纳米复合材料中，由于 MXene 纳米片的高比表面积和可忽略的厚度，有助于在 PCM 矩阵中形成一个渗透传导网络，因而有利于提高其热导率。

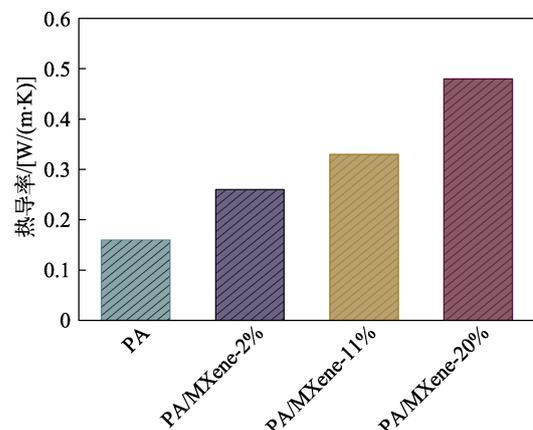


图 8 不同材料的导热性能
Fig. 8 Thermal conductivity of different samples

2.7 PA/MXene 的循环稳定性

PCM 的循环稳定性决定其应用价值。对 PA/MXene 复合相变材料进行 50 次充放热循环, 并在第 20、30、40、50 次分别测定其热导率, 结果见图 9。从图 9 可以看出, 经过多次循环后, 材料的热导率呈现小幅下降, 但降幅均不超过循环前样品热导率的 12%。当 MXene 质量分数为 20% 时, 材料热导率降幅最低, 仅为 4.2%。这可能是由于循环测试时, 部分 PCM 泄漏至 MXene 的手风琴状结构之外形成了界面热阻, 从而导致复合材料热导率略微下降。随着 MXene 质量分数的升高, 缓解了材料的泄漏现象, 减轻了热导率的下降。尽管复合材料导热性能会受循环次数的影响而降低, 但衰减并不严重。

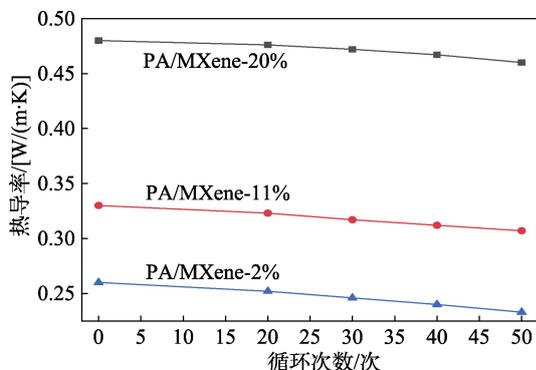


图 9 材料热导率随循环次数的变化曲线

Fig. 9 Variation curves of sample thermal conductivity with cycle times

图 10 是 PA/MXene 复合相变材料经过 50 次充放热循环后质量的变化曲线。显然, MXene 的质量分数会对材料的循环稳定性造成一定的影响。

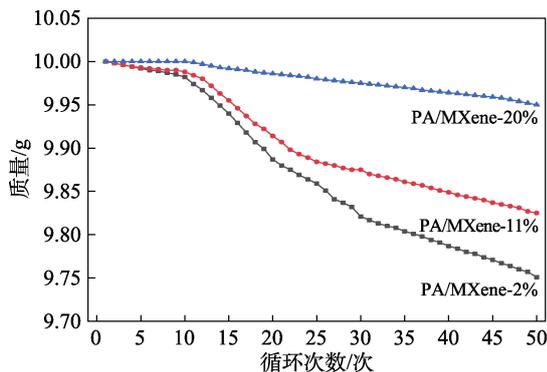


图 10 材料质量随循环次数的变化曲线

Fig. 10 Variation curves of sample mass with cycle times

由图 10 可见, 当 MXene 质量分数为 20% 时, 循环后的材料质量基本没有变化, 这说明该样品具有良好的循环稳定性, 几乎不存在泄漏现象。而随着 MXene 质量分数的降低, 材料质量有不同程度下降, 这说明经过循环, 材料出现了泄漏, 且复合 PCM 中 MXene 质量分数越低, 泄漏越严重。这是由于 PA

在由固态转化为液态时, 体积发生膨胀, 而 MXene 的手风琴层状结构给予了材料足够的相变空间, 随着 MXene 质量分数的降低, 其提供的空间也随之减少, 固-液相变转化为液态的 PA 由于没有足够的填充空间而被挤压出层状结构之外, 从而发生了泄漏。结果表明, MXene 的加入可改善复合材料的循环稳定性。

2.8 PA/MXene 的 UV-Vis DRS 分析

将丰富的太阳能转化为随时可用的能量是相变材料的一个重要应用, 这使得在白天阳光照射下储存多余的能量并在夜间使用成为可能。图 11 为纯 PA 和 MXene 质量分数为 2%、11% 和 20% 的 PA/MXene 的 UV-Vis DRS 谱图。其中, PA 的吸收范围较窄, 抑制了其光吸收效率, 仅为 200.0~263.2 nm, 而 MXene 的吸收范围为 200.0~670.5 nm。不难看出, MXene 的加入改变了材料的吸收波长, PA/MXene 的吸收边界从 263.2 nm (PA) 扩展到 679.3 nm (PA/MXene-20%), 这可能是因为 MXene 的加入提高了太阳能系统的效率。显然, 用 MXene 作为支撑材料对 PCM 进行改性后, 对分子间的动力学造成了影响, 复合材料继承了 MXene 的高光吸收效率, 而 PA 几乎不妨碍材料的光吸收。相变材料 PA 的 C-H 键与 MXene 纳米颗粒表面的原子之间的分子间相互作用可能会改善材料的光热转换性。所制备的具有较高吸光率的新型 PA/MXene 纳米复合材料可应用于太阳能系统, 并提高太阳能的利用效率。

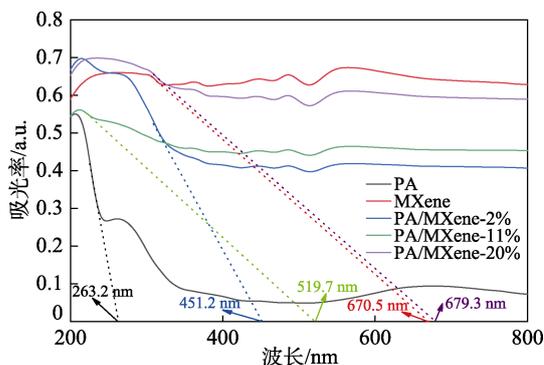


图 11 不同样品的 UV-Vis DRS 谱图

Fig. 11 UV-Vis DRS of different samples

2.9 PA/MXene 的光热转换效率

MXene 纳米片具有十分出色的光热转换能力。如图 12a 所示, 设置太阳能模拟器的强度为 300 MW/cm^2 , 将复合 PCM 样品置于模拟器中, 并将热电偶连接到数据记录器以测量 PCM 样品的温度。所测得的 PA、PA/MXene-2%、PA/MXene-11% 和 PA/MXene-20% 的时间-温度曲线见图 12b。

从图中可以看出, 在荧光灯的照射下, 含有 MXene 的复合 PCM 的升温速率要比纯 PA 快得多。

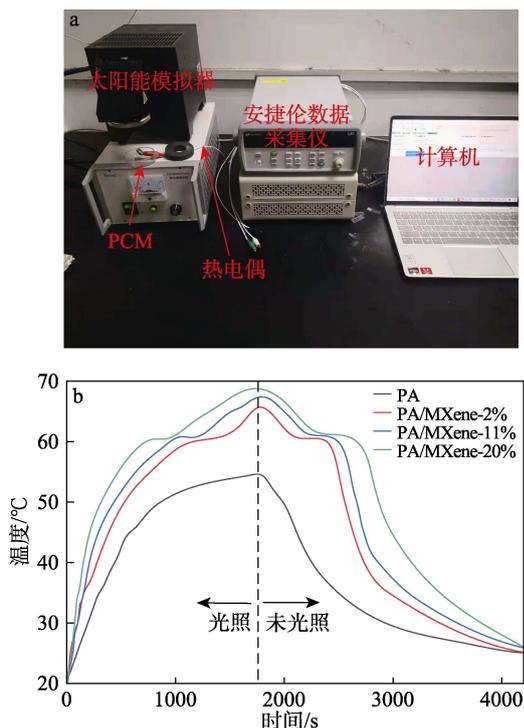


图 12 纯 PA 和 PA/MXene 的光热转换时间-温度曲线
Fig. 12 Photo-to-thermal conversion time-temperature curves of pure PA and PA/MXene

当荧光灯辐照时间达到 760 s 时，PA/MXene-20% 的温度达到 60 °C，并出现一个短暂的温度平台，材料温度停止上升；同样的，当辐照时间达到 1050 和 1280 s 时，PA/MXene-2% 和 PA/MXene-11% 也出现了温度平台。当 PA/MXene-2%、PA/MXene-11% 和 PA/MXene-20% 的辐照时间达到 1490、1220 和 920 s 时，复合材料的温度再次上升。不同样品在 60 °C 时均出现了温度平台，表明 PA/MXene 复合材料的相变温度约为 60 °C。在此温度下，太阳能可储存在 PA/MXene 中，并且不会发生温度上升。相变完成后，PA/MXene 复合材料继续升温至近 70 °C，在将光源撤离后，温度开始持续下降。在约 60 °C 时，再次出现温度平台，这是由于材料再次相变放热产生的。此后，温度降到环境温度。相反的，纯 PA 在光照条件下未能达到其相变温度，从曲线上可以看出，没有瞬时的温度平台。由于模拟太阳光中近红外光具有升温作用，纯 PA 的升温曲线随着光照时间的增长而缓慢增加。与复合材料相比，纯 PA 的升温速率要慢得多，最终未能达到其相变温度。随着室温和材料之间的温差越来越大，热交换趋于平衡，曲线也趋于平缓。移除光源后，样品温度迅速下降，直至室温。在加热和冷却过程中，两个温度平台的持续时间非常短，这是由于 MXene 在模拟太阳光照射下有效地吸收和捕捉了所有波段的光，并将光转化为热。由于

MXene 具有很高的导热性，可通过热传导迅速将热量传递到 PA 上。因此，复合材料的整体温度上升很快，比纯 PA 的温度高。

复合材料的储存和光热转换效率 (η) 的计算公式如下^[45-46]:

$$\eta / \% = \frac{m\Delta H}{PS \times (t_2 - t_1)} \times 100 \quad (1)$$

式中： m 为复合 PCM 的质量，kg； ΔH 为复合 PCM 的熔化焓，J/g； P 为辐照强度，MW/cm²； S 为辐照面积，cm²； t_2 和 t_1 分别为相变后和相变前的辐照时间，s。PA/MXene 复合 PCM 在 Xe 光照射下的储存和光热转换效率可以根据公式 (1) 计算，结果如表 3 所示。

表 3 样品的储存和光热转换效率
Table 3 Photothermal conversion energy storage efficiency of samples

样品	t_1/s	t_2/s	$\Delta t/s$	$\eta/\%$
PA	—	—	—	—
PA/MXene-2%	1280	1490	210	61.7
PA/MXene-11%	1050	1220	175	72.4
PA/MXene-20%	760	920	160	84.5

根据公式 (1) 算出，PA/MXene-2%、PA/MXene-11% 和 PA/MXene-20% 的 η 值分别为 61.7%、72.4% 和 84.5%。加入 MXene 作为吸收光和热的支撑材料后，PA/MXene 复合材料的储热性能和光热转换效率得到明显改善。这是由于 MXene 可以作为有效的光捕捉器和分子加热器，将太阳能转化为热能并将热量储存到复合 PCM 中。因此，PA/MXene 复合相变材料可以很好地利用可见光来实现太阳能的储存/释放功能。

3 结论

本文通过简单的熔融共混法制备了一种具有优异性能的二维手风琴状 PA/MXene 复合 PCM。MXene 具有良好的热稳定性，可以吸收所有波段的光，并具有良好的光热转换效率，被选为支撑材料。潜热大、腐蚀性低、相变温度合适的 PA 被用作 PCM。对 PA/MXene 复合 PCM 的光热转换和相变特性进行了剖析后，得出以下主要结论：

(1) 复合 PCM 中 PA 与 MXene 紧密结合，MXene 的层状结构为熔融 PA 提供了一个吸附面。在材料的复合过程中，PA 与 MXene 之间仅仅是单纯的物理吸附，晶体结构和化学性质不受影响。MXene 的加入增强了复合材料的形貌稳定性，大幅降低了 PA 的泄漏风险。

(2) MXene 的加入大大增加了复合 PCM 的热稳定性和热导率,对储热性能和相变温度的影响很小。当 MXene 质量分数为 20%时,复合材料的热导率为 0.48 W/(m·K),比纯 PA [0.16 W/(m·K)] 高 200.0%。PA/MXene 复合 PCM 表现出较高的相变焓值,范围为 154.5~156.5 J/g。MXene 质量分数的增加也提高了复合 PCM 的热导率。

(3) 与纯 PA 相比,复合 PCM 的光热性能和光吸收效率有明显提高。所制备的 PA/MXene 复合 PCM 的光热转换效率高达 84.5%,以期在提高太阳能开发利用中获得广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] HAJJAR A, MEHRYAN S A M, GHALAMBAZ M, *et al.* Time periodic natural convection heat transfer in a nano-encapsulated phase-change suspension[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2020, 166: 105243.
- [2] CUI Y, XIE J, LIU J, *et al.* A review on phase change material application in building[J]. *Advances in Mechanical Engineering*, 2017, 9(6): 1687814017700828.
- [3] LUO J, ZOU D, WANG Y, *et al.* Battery thermal management systems (BTMs) based on phase change material (PCM): A comprehensive review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 132741.
- [4] PRIETO C, LOPEZ-ROMAN A, MARTINEZ N, *et al.* Improvement of phase change materials (PCM) used for solar process heat applications[J]. *Molecules*, 2021, 26 (5): 1260.
- [5] WANG K, YAN T, ZHAO Y M, *et al.* Preparation and thermal properties of palmitic acid @ZnO/expanded graphite composite phase change material for heat storage[J]. *Energy*, 2022, 242: 122972.
- [6] HASHEM Z S M, MEHRYAN S A M, SHEREMET M, *et al.* Thermo-hydrodynamic and entropy generation analysis of a dilute aqueous suspension enhanced with nano-encapsulated phase change material[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2020, 178: 105609.
- [7] YANG R, LI D, SALAZAR S L, *et al.* Photothermal properties and photothermal conversion performance of nano- enhanced paraffin as a phase change thermal energy storage material[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 219: 110792.
- [8] KOUSKSOU T, BRUEL P, JAMIL A, *et al.* Energy storage: Applications and challenges[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2014, 120: 59-80.
- [9] AKRAM N, MOAZZAM U, ALI M, *et al.* Improved waste heat recovery through surface of kiln using phase change material[J]. *Thermal Science*, 2018, 22 (2): 1089-1098.
- [10] SELIMEFENDIGIL F, ÖZTOP H F. Impacts of using an elastic fin on the phase change process under magnetic field during hybrid nanoliquid convection through a PCM-packed bed system[J]. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2022, 216: 106958.
- [11] UMAIR M M, ZHANG Y, IQBAL K, *et al.* Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage—A review[J]. *Applied Energy*, 2019, 235: 846-873.
- [12] PIELICHOWSKA K, PIELICHOWSK K. Phase change materials for thermal energy storage[J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 65: 67-123.
- [13] SAFARI A, SAIDUR R, SULAIMAN F A, *et al.* A review on supercooling of phase change materials in thermal energy storage systems[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 70: 905-919.
- [14] WANG J, XIE H, XIN Z, *et al.* Enhancing thermal conductivity of palmitic acid based phase change materials with carbon nanotubes as fillers[J]. *Solar Energy*, 2010, 84 (2): 339-344.
- [15] WU S F, YAN T, KUAI Z H, *et al.* Thermal conductivity enhancement on phase change materials for thermal energy storage: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 25: 251-295.
- [16] SHI X, YAZDANI M R, AJDARY R, *et al.* Leakage-proof microencapsulation of phase change materials by emulsification with acetylated cellulose nanofibrils[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2021, 254: 117279.
- [17] YAN Y H (颜永毫), HAN Y (韩云), ZHANG Q G (张全国), *et al.* Patent analysis of microencapsulated phase change materials[J]. *Journal of Huanghe S & T College (黄河科技学院学报)*, 2022, 24(2): 79-82.
- [18] WAN Y, ZHOU P, LIU Y, *et al.* Novel wearable polyacrylonitrile/phase-change material sheath/core nano-fibers fabricated by coaxial electro-spinning[J]. *RSC Advances*, 2016, 6 (25): 21204-21209.
- [19] ZHANG H, GAO X, CHEN C, *et al.* A capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage[J]. *Composites, Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 87: 138-145.
- [20] CHENG F, WEN R, HUANG Z, *et al.* Preparation and analysis of lightweight wall material with expanded graphite (EG)/paraffin composites for solar energy storage[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 120: 107-114.
- [21] WANG K (王凯), YAN T (闫霆), KUAI Z H (蒯子涵), *et al.* Preparation and properties of stearyl alcohol/Co₃O₄/expanded graphite composite phase change material[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(9): 1808-1812.
- [22] TIAN B, YANG W, LUO L, *et al.* Synergistic enhancement of thermal conductivity for expanded graphite and carbon fiber in paraffin/EVA form-stable phase change materials[J]. *Solar Energy*, 2016, 127: 48-55.
- [23] DU X, QIU J, DENG S, *et al.* Alkylated nanofibrillated cellulose/carbon nanotubes aerogels supported form-stable phase change composites with improved *n*-alkanes loading capacity and thermal conductivity[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12 (5): 5695-5703.
- [24] 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.
- [25] WEI H T, XIE X Z, LI X Q, *et al.* Preparation and characterization of capric-myristic-stearic acid eutectic mixture/modified expanded vermiculite composite as a form-stable phase change material[J]. *Applied Energy*, 2016, 178: 616-623.
- [26] ZUO X, ZHAO X, LI J, *et al.* Enhanced thermal conductivity of form-stable composite phase-change materials with graphite hybridizing expanded perlite/paraffin[J]. *Solar Energy*, 2020, 209: 85-95.
- [27] SARI A, KARAIPEKLI A, ALKAN C. Preparation, characterization and thermal properties of lauric acid/expanded perlite as novel form-stable composite phase change material[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 155 (3): 899-904.
- [28] LI C, WANG M, CHEN Z, *et al.* Enhanced thermal conductivity and photo-to-thermal performance of diatomite-based composite phase change materials for thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 34: 102171.
- [29] WEN R L, ZHANG X G, HUANG Z H, *et al.* Preparation and thermal properties of fatty acid/diatomite form-stable composite phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 178: 273-279.
- [30] ZHANG P, MENG Z N, ZHU H, *et al.* Melting heat transfer characteristics of a composite phase change material fabricated by paraffin and metal foam[J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 1971-1983.
- [31] MISHRA A K, LAHIRI B B, PHILIP J. Carbon black nano particle loaded lauric acid-based form-stable phase change material with enhanced thermal conductivity and photo-thermal conversion for thermal energy storage[J]. *Energy*, 2020, 191: 116572.
- [32] LI M, WANG C, Preparation and characterization of GO/PEG photo-thermal conversion form-stable composite phase change materials[J]. *Renewable Energy*, 2019, 141: 1005-1012.