

纳米 SiC 改性 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐纳米相变流体 制备及其性能影响

孙增宝, 柳 馨, 铁生年

(青海大学, 新能源光伏产业研究中心, 西宁 810016)

摘 要: 为提升水合盐相变材料的性能, 以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐(EHS)作为基体材料, 采用 HF/HNO_3 刻蚀法制备亲水性纳米碳化硅(Nano-SiC), 并以 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和改性 Nano-SiC 作为复合添加剂制备复合纳米相变流体材料(Nano-SiC EHS PCMs)。结果表明: 改性后 Nano-SiC 在 EHS PCMs 中具有良好的分散稳定性, 同时 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 Nano-SiC 协同作用下使得 EHS PCMs 过冷度降低到 $0.3\text{ }^\circ\text{C}$, 无相分层现象。Nano-SiC EHS PCMs 在固液相变体系中热导率均有提升, 同时添加 0.2% (质量分数) Nano-SiC 后 EHS PCMs 储能时间缩短了 21.8% 。添加质量分数为 0.15% Nano-SiC 的 EHS PCMs 熔融焓和结晶焓分别为 267.3 J/g 和 231.4 J/g , 经过 $1\ 000$ 次冷热循环后焓值变化甚小, 该体系具有良好的循环稳定性。

关键词: 纳米碳化硅; 表面改性; 共晶盐; 纳米相变流体

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2644-09

网络出版时间: 2023-07-28



Preparation and Performance of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Eutectic Hydrated Salt Phase Change Nanofluids Modified by Nano-SiC

SUN Zengbao, LIU Xin, TIE Shengnian

(New Energy Photovoltaic Industry Research Institute, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: It is important to enhance their performance of supercooling and low thermal conductivity in hydrate salt phase change materials. A hydrophilic silicon carbide (nano-SiC) was prepared *via* treating SiC nanoparticles in HF/HNO_3 with $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ eutectic hydrated salt as basic materials, and the phase change nanofluids materials (nano-SiC EHS PCMs) with $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and nano-SiC were composited. The results show that the modified nano-SiC can be dispersed in EHS PCMs. The synergistic effect of $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and nano-SiC can reduce the supercooling degree to $0.3\text{ }^\circ\text{C}$ without the phase separation. The thermal conductivity of nano-SiC EHS PCMs enhances both in solid and liquid. The energy storage time of EHS PCMs with 0.2% (in mass) nano-SiC is decreased by 21.8% . The enthalpy of melting and crystallization of EHS PCMs with 0.15% nano-SiC is 267.3 J/g and 231.4 J/g , respectively. The enthalpy of nano-SiC EHS PCMs is stable after $1\ 000$ heating and cooling cycles, indicating that nano-SiC EHS PCMs have a great thermal cyclic stability.

Keywords: nano silicon carbide; surface modified; eutectic hydrated salt; phase change nanofluids

水合盐相变材料由于其具有较高的理论储热密度、较低的相变温度和便宜易得的优势得以被广泛研究^[1-2]。但考虑到纯水合盐相变材料固定的相变温度, 目前, 许多学者制备了共晶盐以改变水合盐相

变材料的相变温度^[3-4]。Rammelberg 等^[5]分别将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按比例进行混合, 测得 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合物循环稳定性较好, 反应动力特性较纯水合盐有所

收稿日期: 2023-03-29。 修订日期: 2023-04-10。

基金项目: 青海省自然基金项目(2021-ZJ-906); 材料复合新技术国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金项目(2020-KF-1)。

第一作者: 孙增宝(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 铁生年(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-03-29. Revised date: 2023-04-10.

First author: SUN Zengbao (1999—), male, Master candidate.

E-mail: Sun71589499@163.com

Correspondent author: TIE Shengnian (1965—) male, Ph.D., Professor.

E-mail: tieshengnian@163.com

增强。Ling 等^[6]制备了不同成分的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合物, 并研究了它们的相变特性, 以确定 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 在质量比例为 40%~50% 时可以形成共晶, 相变温度在 60 °C 左右, 相变焓在 112.45~127.85 J/g 范围内。除此之外, 导热效率差、过冷度大是抑制水合盐相变储能材料的应用的 2 个瓶颈问题^[7-8], 目前通过在水合盐相变材料中添加成核剂可以降低过冷度。Telkes 使用硼砂(四硼酸钠)作为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的成核剂, 过冷度降低到 2.1 °C, Liu 和 Chung 使用 1% 硼砂分别测试出 0 °C 和 1 °C 过冷度^[9]。但对于共晶盐体系相变材料, 复合成核剂效果可能优于单一成核剂, Liu^[10]在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐中添加 4.5% (质量分数) 纳米 Al_2O_3 和 1.0% 硼砂后, 过冷度由 7.8 °C 降低到 1.6 °C。Wang^[11]在 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐中添加 Nano- TiO_2 和 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 将其过冷度降低到 1.7 °C。基于二次成核机理, 分散于水合盐体系中的成核剂容易为晶体成核和生长提供优异的成核位点。而当颗粒尺寸减小到纳米级时, 水合盐分子在固体颗粒表面的吸附能力有所提高^[12]。因此, 纳米粒子可以被作为合适的成核剂以降低水合盐的过冷度。此外高导热性纳米粒子在改善相变材料的热性能方面具有很大潜力^[13-15], 如 Babapoor 等^[16]以石蜡作为相变基体材料, 使用 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 和 SiO_2 纳米颗粒作为导热增强剂掺杂进去, 将导热系数分别提高了 144%、144%、110% 和 110%。Yavari 等^[17]将纳米石墨烯掺杂到 PCM(1-十八烷醇)中以提高其复合导热系数提高了 2.5 倍。Sreethawong 等^[18]将纳米铜添加入六水合氯化钙中, 在添加质量分数为 0.17% 时, 就可使得六水氯化钙复合相变材料的导热系数提高了 160%。

碳化硅(SiC)颗粒化学性质稳定且具有较高的导热率、优异的耐腐蚀性能和抗氧化能力^[19]。当碳化硅尺度减小到纳米尺度后, 其具有更优异的导热性^[20]且具有大比表面积, 同时考虑到纳米颗粒的优异的成核能力和热增强能力, 将纳米碳化硅(Nano-SiC)与水合盐相变材料复合理论上可以改善水合盐相变材料的热性能, 经综合查阅资料发现, 由于纳米碳化硅颗粒在水合盐材料体系中容易团聚和沉降, 特别是芒硝复合水合盐相变材料中碳化硅纳米颗粒分散稳定性极差导致相关科学研究和应用受到限制。

本研究通过氢氟酸刻蚀方法制备亲水性纳米碳化硅, 以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 共晶水合盐(EHS)作为相变材料, 两步法制备出改性纳米碳化硅共晶盐纳米相变流体材料(Nano-SiC EHS PCMs), 它具有良好的稳定性且不会产生相分离。并探究添加不同质量分数 Nano-SiC 对 EHS PCMs 黏度、过冷度、储能过程的影响, 通过分析其潜热、循环稳定性和不同阶段导热率, 并对 Nano-SiC EHS PCMs 的储热性能分析研究。

1 实验

1.1 样品制备

以纳米碳化硅(Nano-SiC)为原料(大于 99.9%, 质量分数, 粒径 40 nm), 采用氢氟酸(HF, 大于 40%, 体积分数)和浓硝酸(HNO_3 , 大于 65%, 体积分数)刻蚀的方法制备亲水性纳米碳化硅。

取 1 g Nano-SiC 于聚四氟乙烯烧杯中, 向烧杯中加入 90 mL 无水乙醇和 10 mL 氢氟酸, 经超声处理 15 min 后用去离子水离心沉降 4 次, 然后在 70 °C 空气中干燥 8 h; 烘干后取出放入烧杯中加入 50 mL 混酸(HF 和 HNO_3 , 体积分数比为 3:1)在 95 °C 反应 1.5 h, 后去离子水离心洗涤 4 次, 70 °C 空气烘干干燥过夜即可得到亲水性碳化硅纳米颗粒(g-SiC)。

称取质量比为 2:8 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ / $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (EHS)在 50 °C 下熔化至澄清溶液, 将改性后的 Nano-SiC 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)加入到 EHS 中, 超声 30 min 使其使其均匀分散制得改性纳米碳化硅相变流体材料。Nano-SiC 改性 EHS PCMs 工艺流程见图 1 所示。

1.2 样品表征

采用 ZEISS Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜观察改性前后 Nano-SiC 形貌变化, 采用 Nicolet 6700 型 Fourier 红外光谱仪, 测试条件: 溴化钾压片, 4 000~1 000 cm^{-1} , 采用 D-max2500PC 型 X 射线衍射仪, 测试条件: 10°~80°, 8(°)/min, ESCALABX 型 X 射线光电子能谱仪分析 Nano-SiC 的表面结构和组成变化。采用 STA449F3-DSC200F3 型差示扫描量热仪, 测试条件: -10~60 °C, 5 °C/min, 分析 EHS 样品的相变焓。采用 STA449 F3-STA449 F3 型同步热分析仪, 测试条件: 室温约 150 °C, 升温速率 1 °C/min, 氮气气氛, 分析 EHS 样品的热稳定性。采用 TPS 2200 型 Hot Disk 热常数分析仪测定液相

(45 °C)和固相(15 °C)时样品的热导率,测试条件为:探头为 Kapton 5465,测试条件:固相:功率 100 mW,测试时间 20 s,液相:功率 80 mW,测试时间 40 s。采用精创公司 RC-4 型温度记录仪测定样品的升温 and 降温的实时温度。采用 Malvern 公司 Kinexus 高

级旋转流变仪测定样品的表观黏度,测试条件:温度 40 °C, 转速 20 s^{-1} ; 采用浙江托莫斯公司 TMS8035-R30 型高低温恒温槽对样品进行循环稳定性测试,循环条件:上限温度 45 °C, 升温 25 min; 下限温度 15 °C, 降温 35 min。

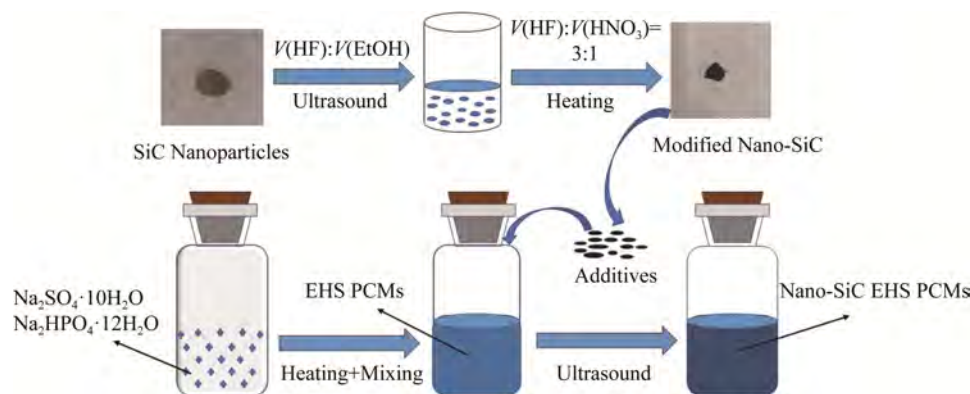


图 1 Nano-SiC EHS PCMs 的制备工艺流程

Fig. 1 Preparation flow schematic diagram of Nano-SiC EHS PCMs

2 结果与讨论

2.1 Nano-SiC 改性前后结构特性

图 2 为 Nano-SiC 改性前后的 SEM 照片。由图 2a 和图 2b 可见, Nano-SiC 呈现表面较为光滑颗粒状物质, 有明显团聚现象。由图 2c 和图 2d 可见, Nano-SiC 经表面改性处理后, g-SiC 表面粗糙, 形状不规则, 颗粒尺寸明显变小, 相比于改性前, Nano-SiC 颜色也有所加深, 说明经 HF/HNO₃ 刻蚀后的 g-SiC 不仅表面基团有所变化, 粒径变小, 而且其表面结构发生了变化。纳米碳化硅颗粒的表面改性处理有效降低颗粒表面吸附能, 降低颗粒之间团聚现象, 纳米碳化硅颗粒表层有亲水基团出现,

后续进一步验证。

图 3 的 XRD 谱上 35.68°、60.00°和 71.69°处的强峰分别对应于 3C—SiC(碳化硅立方晶格)的(111)、(220)和(311)晶面(JCPDS 29-1129)。约 33°处改性前后均出现 1 个弱峰对应于 6H—SiC(2/3 的立方结构和 1/3 的六方结构晶格)的特征峰, 是在合成纳米 SiC 过程中产生少量不同晶型 SiC 造成的。而以 23.02°为中心宽峰表明存在一些非晶相, 存在碳颗粒。由图 3 可见, 改性后纳米碳化硅颗粒的特征晶面依然存在, 晶体结构并未发生改变, 这证明此次改性仅是对 Nano-SiC 表面改性, 改性后 Nano-SiC 特征峰高度均减小, 这是由于经 HF 刻蚀后 Nano-SiC 粒径减小, 表面变得粗糙造成的。

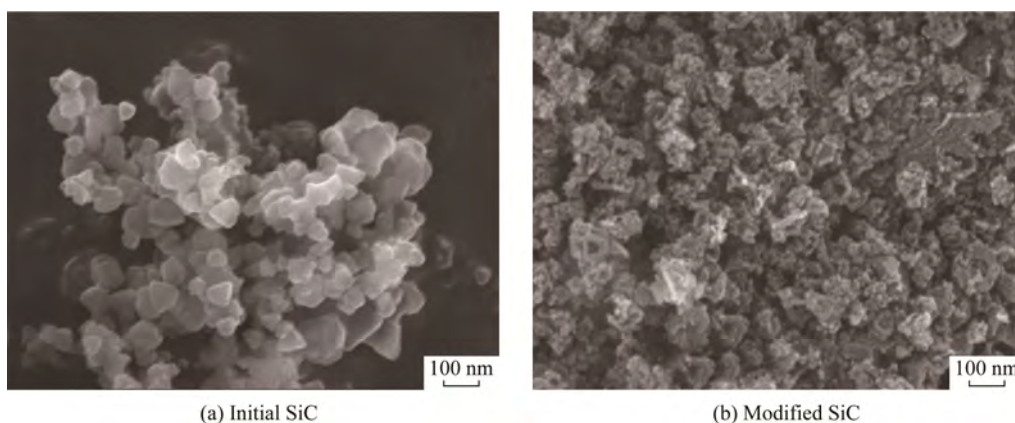


图 2 原始 SiC、改性后 g-SiC SEM 照片

Fig. 2 SEM images of initial SiC and modified g-SiC

图 4 为 Nano-SiC 的 FTIR 谱。由图 4 可见, $3\ 000\sim 3\ 700\text{ cm}^{-1}$ 处的宽而强峰是氢键—OH 基团的伸缩振动吸收峰, $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ 有明显的 C=O 的吸收峰, $1\ 540\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 630\text{ cm}^{-1}$ 处的 2 个峰为 SiC 不同晶格的特征吸收峰, $1\ 000\sim 1\ 250\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰明显变化, 这是由于改性后 SiC 表面结构形貌发生变化导致。经改性过的 SiC 仍具有 SiC 的特征峰, 说明此次改性仅是对 SiC 的表面结构, 仍保留了 SiC 主晶体结构。改性后 SiC 纳米粒子表面具有大量羰基、羧基、羟基基团, 这使得 SiC 纳米粒子团聚现象减缓, 使其与 EHS 相变材料具有更好的相容性。

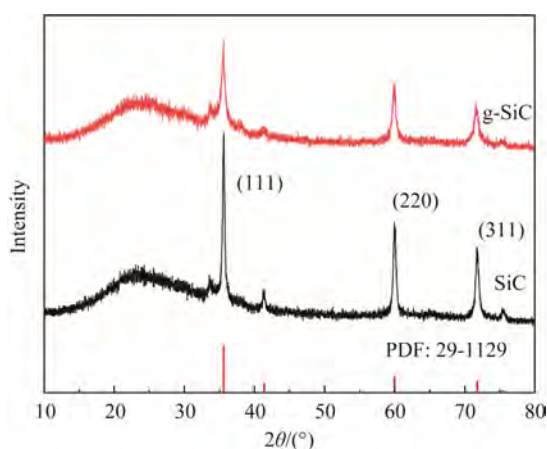


图 3 Nano-SiC XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of Nano-SiC

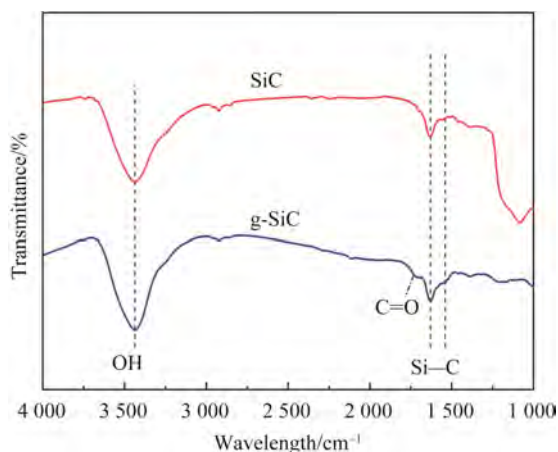


图 4 Nano-SiC 的 FTIR 谱
Fig. 4 FTIR spectra of Nano-SiC

图 5 为 Nano-SiC 改性前后的 XPS 谱。改性前 Nano-SiC 的主要元素组成为 C、Si、O, 改性后 g-SiC 的主要元素为 C、Si、O、F, 其中 F 元素的出现是由于 HF 的刻蚀纳米碳化硅颗粒后表面出现了新的含氟结构物质, 改性后 SiC 表面元素基团结

构发生了显著变化, 这就导致改性碳化硅颗粒粒径变小, 团聚减缓, 亲水性显著。

C 1s、O 1s、Si 2p 的 XPS 解卷积光谱如图 6 所示, 最初 Nano-SiC C 1s 解卷积峰为 284.8 eV (C—C)、 283.5 eV (SiC), O 1s 解卷积峰为 532.0 eV , 主要对应于 SiO_2 、Si 2p 的光谱解卷积为 100.8 eV 和 102.6 eV 处的峰, 分别对应于 SiC 和 SiO_2 。经 HF/ HNO_3 刻蚀过后, g-SiC XPS 光谱发生了显著变化, 其中 C 1s 光谱可解卷积为 283.9 eV (FWHM=1.07) 分别对应 SiC、C—C 和 C=O。碳氧双键与红外谱中的羧基对应一致。O 1s 光谱可以解卷积为 531.9 eV (FWHM=1.95) 和 533.4 eV (FWHM=1.92), 分别对应表面羟基和羧基。Si 2p 解卷积为 100.4 eV (FWHM=1.20)、 101.3 eV (FWHM=1.20)、 102 eV (FWHM=1.20), 分别对应 Si—C、Si—OH 和 Si—F。

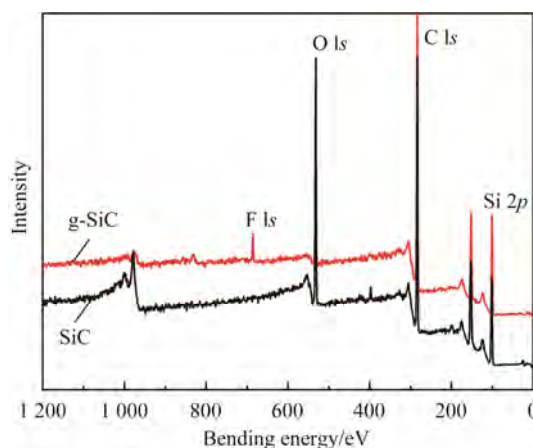
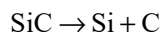


图 5 Nano-SiC 的 XPS 谱
Fig. 5 XPS spectra of Nano-SiC

根据 FTIR 与 XPS 谱综合分析, 碳化硅纳米颗粒表面改性过程描述如下, Nano-SiC 经 HF 刻蚀之后纳米碳化硅颗粒表面 SiO_2 氧化层消失, 取而代之的是表面形成羟基和羧基这些亲水性基团, 这是经表面改性后 Nano-SiC 与水合盐材料能良好相容的主要原因之一。表 1 为改性后 SiC 表面元素组成, 发现 C、Si 元素含量增大, O 元素含量降低, 这是由于在 HF/ HNO_3 刻蚀 SiC 过程中, 碳硅键发生断裂, 进而产生一些副反应如下:



导致少量氟硅化物停留在 SiC 颗粒的表面, 使得 C、Si 元素摩尔分数增大, 而 SiO_2 氧化层的去除使得 O 元素摩尔分数减小。这也进一步解释为何 SiC 颗粒表面存在含氟结构物质。

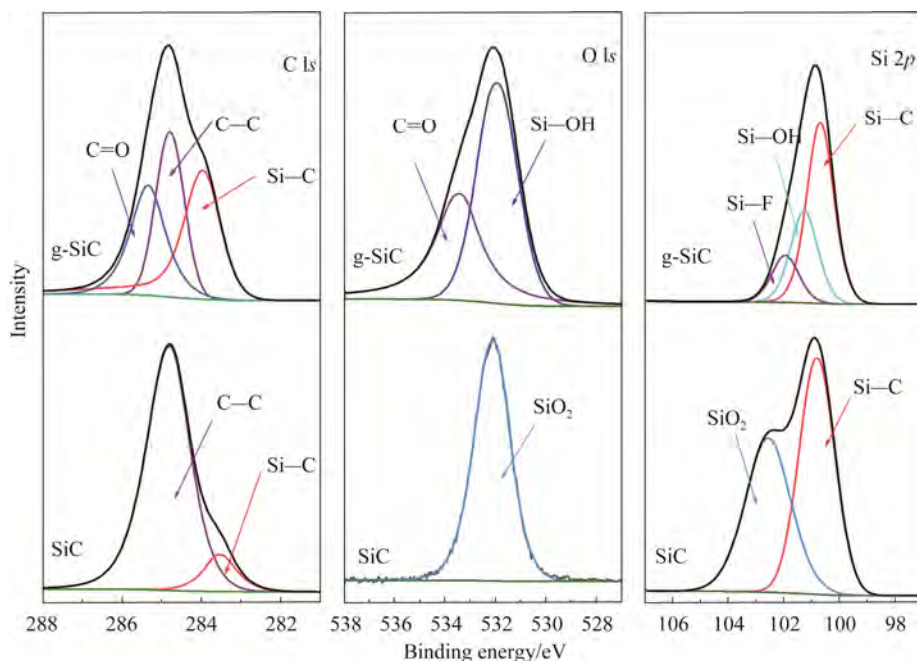


图6 XPS 解卷积谱

Fig. 6 Deconvolutions of XPS spectra

表1 XPS 中元素组成分析

Table 1 Elemental composition analysis from XPS Data

Sample	Mole fraction/%			
	C	O	Si	F
SiC	54.65	20.94	24.41	
g-SiC	60.64	8.24	27.86	3.26

2.2 Nano-SiC 共晶盐纳米相变流体材料分散性

图7显示了含有0.1% (质量分数) Nano-SiC 和 1.0% $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 EHS PCMs 放置 0、50 次和 200 次循环后的照片。通过目测观察发现 Nano-SiC 在共晶盐中分散均匀,同时在其循环 50 次和 200 次后看不到团聚和沉降。这主要归功于对改性纳米碳化硅颗粒的表面亲水基团和超声处理。表2为添加 1.0% $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和不同质量分数 Nano-SiC 的 EHS PCMs 流体的循环前后黏度。由表2可知,随着 SiC 颗粒添加量的增大,样品的黏度不断增大,但经过 50、200 次循环后,共晶盐相变纳米流体黏度有所波动但变化不大,这也进一步表明 Nano-SiC 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 在 EHS PCMs 中具有较好的分散稳定性。

2.3 Nano-SiC EHS PCMs 过冷度

图8为不同质量分数(0.05%、0.10%、0.15%、0.20%)Nano-SiC, 不同质量分数(0.5%、1.0%、2.0%) $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 以及 Nano-SiC 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 协同添加的 EHS 的过冷度集合。由图8可见, Nano-SiC 的添加有助于降低 EHS 的过冷度,同时随着 Nano-SiC 的添加量增加, EHS PCMs 的过冷度

先降低后升高,在添加质量分数达 0.15% 时,过冷度最低(1.4 °C),降低了约 77.8%。这是由于纳米颗粒提供了大量成核位点,但当 Nano-SiC 添加量为 0.20% 后,过冷度反而增大,其原因是由于纳米粒子含量过大,分子过度交联,热运动剧烈,致使晶核不易形成^[21]。另一方面,随着 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 添加量增加, EHS 过冷度不断降低,在添加量为 1.0% 时, EHS PCMs 过冷度降至 3.5 °C,而在添加量为 2.0% 时,过冷度为 3.1 °C,过冷度变化较小,此时再增加 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的添加量,其过冷度也不会再有明显降低了。为此选定 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的添加量为 1.0%,继续探究其与 Nano-SiC 复合成核剂对 EHS 过冷度的影响。(文后 EHS PCMs 均是代表添加 1.0% $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 相变材料)。

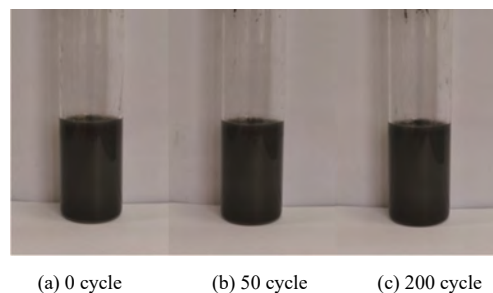
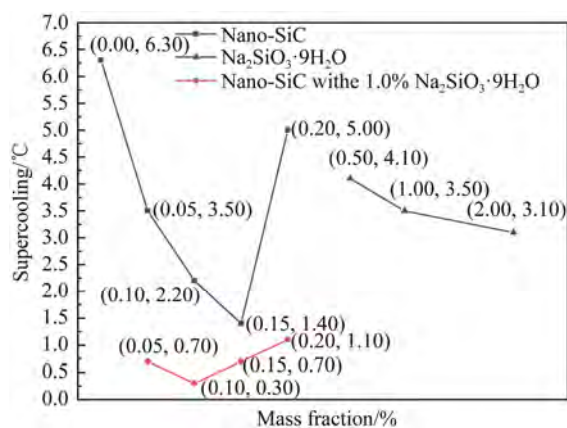
图7 添加 0.1% Nano-SiC 和 1.0% $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ EHS PCMs 数码照片Fig. 7 Digital photographs of EHS PCMs with 0.1% Nano-SiC and 1.0% $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

表 2 经 0、50 次和 100 次循环后 Nano-SiC EHS PCMs 的表观黏度

Table 2 Apparent viscosity of EHS PCMs with Nano-SiC after 0, 50 and 100 thermal cycles (mPa·s).

Sample	Apparent viscosity/(mPa·s)		
	0 cycle	50 cycles	200 cycles
EHS PCMs with 0.05% SiC	16.1	16.4	16.0
EHS PCMs with 0.10% SiC	17.7	17.3	17.2
EHS PCMs with 0.15% SiC	20.9	21.3	21.1
EHS PCMs with 0.20% SiC	22.8	22.9	20.5

图 8 显示在复合成核剂($1.0\% \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和不同质量分数 Nano-SiC)的共同作用下 EHS PCMs 的过冷度有了进一步的降低, 在 $0.1\% \text{Nano-SiC}$ 过冷度达到最低 0.3°C 。这说明对于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐相变材料, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 Nano-SiC 作为复合成核剂在降低 EHS PCMs 过冷度方面效果明显优于单一成核剂。这主要是因为 Nano-SiC 的高比表面积为 EHS 结晶过程提供了大量成核位点, 有助于促进 EHS 的结晶过程, 同时 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 促进了 EHS 的同向结晶, 根据二次成核机理, Nano-SiC 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为晶种添加有效的推动 EHS 结晶进程, 二者共同作用使得 EHS PCMs 的过冷度大幅度降低。

图 8 添加不同质量分数 Nano-SiC 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的 EHS 的过冷度数据Fig. 8 Data of supercooling degree of EHS with different mass fraction of Nano-SiC and $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

2.4 Nano-SiC EHS PCMs 固液相导热系数

图 9 为 EHS PCMs 分别在固相(15°C)和液相(45°C)时热导率, 其中液相时随着纳米颗粒添加, EHS PCMs 热导率稳步提高, 在添加量质量分数达

0.20% 时, EHS PCMs 液相热导率提高了 48.3% , 这主要是由于 Nano-SiC 分散在 EHS 纳米相变流体中, 减小了相变流体的空隙, 显著提高了 EHS 的导热性。而固相时 EHS PCMs 的导热率在 Nano-SiC 添加量质量分数为 0.05% 、 0.10% 时并没有显著提高, 这主要是由于晶体之间有更多的晶界, 这会产生较高的热阻, 少量的纳米粒子无法降低晶体之间的晶界热阻, 而随着纳米粒子添加量不断增多, 在晶体间存在越来越密集, 晶界壁垒被打破, 使得 EHS PCMs 热导率大幅度增加。在添加量达 0.20% 时, EHS 固相热导率提高了 51.3% 。

2.5 Nano-SiC EHS PCMs 储能效率

图 10 为添加不同质量分数 Nano-SiC 的 EHS PCM 的储能过程。由图 13 可见, EHS PCMs 储能分为 3 个阶段: 固-固加热阶段、固-液相变阶段、液-液加热阶段。随着 Nano-SiC 的添加量不断变化, 所有温度曲线趋势无较大变化, 但在不同阶段消耗的时间有较大变化。表 3 中记录了整个储能过程中不同阶段分别消耗的时间, 具有 $0.20\% \text{Nano-SiC}$ 添加量的 EHS PCMs 储能效率最高(总时间 $t=1431 \text{ s}$), 相比于纯 EHS 时间($t=1829 \text{ s}$)缩短约 21.8% 。表明 Nano-SiC 添加有助于缩短储能时间, 提高 EHS PCMs 储能效率。而具有 0.05% 和 $0.10\% \text{Nano-SiC}$ 的 EHS PCMs 的升温所耗费时间却有所增加。分析原因主要是在 EHS 储能过程中由恒温水槽以温度梯度作为推动力, 通过热传导的方式将热量传递给 EHS PCMs。而根据热扩散速率定义式:

$$\alpha = \frac{k}{\rho c} \quad (1)$$

式中: k 为热导率, 单位 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; ρ 为密度, 单位 kg/m^3 ; c 为比热容, 单位 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 。由于 Nano-SiC 质量占比非常小, 因此 ρ 可视为不变, 所以热扩散速率就与热导率和比热容的比值成正比。在 Nano-SiC 添加量为 0.05% 和 0.10% 时, 固相 EHS 的热导率变化较小, 由上述过冷度分析可知, 在 Nano-SiC 添加量为 0.05% 和 0.10% 时 EHS PCMs 结晶过程优于添加量为 0.15% 和 0.20% , 其产生的 EHS 晶体结构更加均匀、精细。同时更均匀、更精细和更致密的晶体结构会增加 EHS PCMs 的比热容^[11]。综合以上 2 个因素, 在 Nano-SiC 添加量为 0.05% 和 0.10% 时致使热扩散速率降低, 这是导致添加少量纳米粒子, 但 EHS PCMs 储能过程升温所耗费时间却有所增加的主要原因。

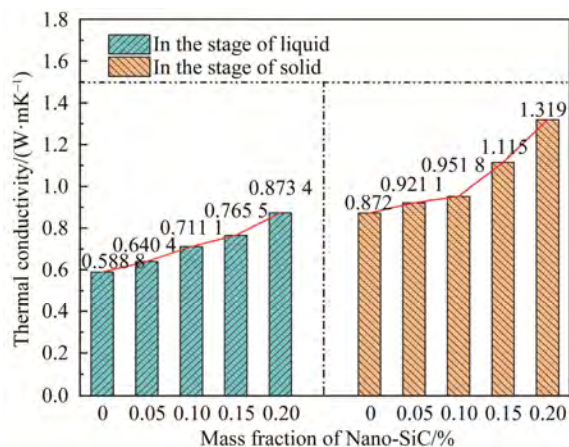


图9 Nano-SiC EHS PCMs 固液相热导率

Fig. 9 Thermal conductivity of Nano-SiC EHS PCMs in the stage of Solid and Liquid

2.6 Nano-SiC EHS PCMs 热性能

EHS 和 Nano-SiC EHS PCMs 的 TG 曲线如图 11 所示, 其中 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐的质量损失过程可以分为 3 个阶段。第 1 个阶段 (24~60 °C) 损失了约 30%, 这归因于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 全部结晶水损失且 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 部分结晶水损失, 随后 2 个阶段部分结晶水损失均是由于 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 部分结晶水损失。温度达 130 °C 后, TG 曲线变得稳定平缓, Nano-SiC EHS PCMs 的质量损失过程可分为 2 个阶段, 24~62 °C 大部分结晶水损失, 62~72 °C 少部分结晶水损失, 在 72 °C 后 TG 曲线趋于平稳。试验发现 Nano-SiC EHS PCMs 质量损失曲线明显比 EHS 失水结束要更早一些, 这主要归因于 Nano-SiC 提高了相变材料的传热效率, 使得原本 3 个阶段的失水过程减少为 2 个, 进一步说明 Nano-SiC 的添加提高 EHS PCMs 材料的传热速率, 有助于提高储能效率。此外, EHS 和 Nano-SiC EHS PCMs 总质量损失分别为 56.4% 和 56.7%, 与理论失水量 (59.5%) 较为接近。因此验证了 EHS 和 Nano-SiC EHS PCMs 中的结晶材料为质量比为 2:8 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合盐。

添加不同质量分数的 Nano-SiC (0、0.05%、0.10%、0.15%、0.20%) 的 EHS PCMs 如图 12 所示, 其中图 12a 和图 12b 为样品的 DSC 吸放热曲线, 由图 12 可见, 在未添加 Nano-SiC 时 EHS PCMs 的熔融温度和结晶温度分别为 35.8 °C 和 7.2 °C, 而在添加 0.2% Nano-SiC 后, 熔融温度和结晶温度变为 38.7 °C 和 15.6 °C, 整体变化趋势表明 Nano-SiC 添

加会使 EHS PCMs 的相变温度增加。另外, 观察吸热曲线明显有 2 个峰, 随 Nano-SiC 的添加可以明显发现, 峰形状正向归一化转变, 这主要归功于 Nano-SiC 的高比表面积添加大量成核位点, 促进 EHS PCMs 的同向熔融, 有助于改善相变材料储能进程。图 12b 显示 EHS PCMs 的结晶峰是单峰, 这表明 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合盐确实产生了共晶现象。添加 Nano-SiC 仅起到辅助结晶过程, 并不会参与 EHS PCMs 结晶本身。

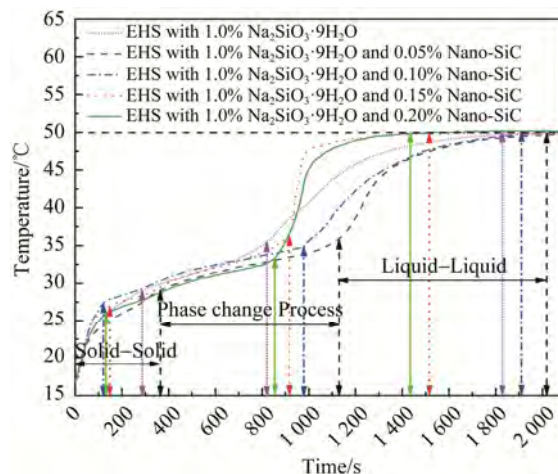


图 10 添加不同质量分数 Nano-SiC 的 EHS PCMs 的储能过程
Fig. 10 Energy storage process of EHS PCMs with different mass fraction of Nano-SiC

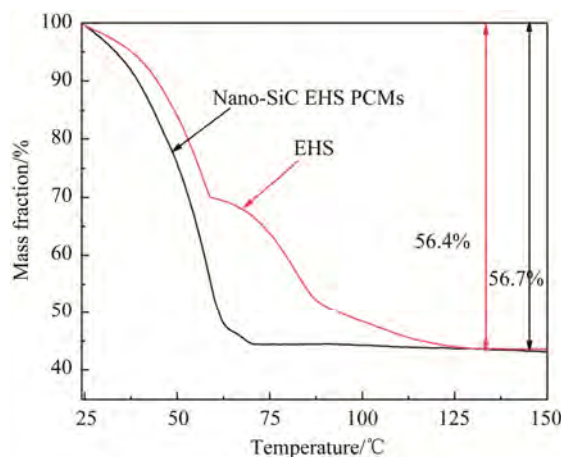


图 11 EHS 和 Nano-SiC EHS PCMs 的 TG 曲线
Fig. 11 TG curves of EHS and Nano-SiC EHS PCMs

DSC 详细参数如表 4 所示, 不同质量分数的 Nano-SiC (0、0.05%、0.10%、0.15%、0.20%) 的 EHS PCMs 熔融焓分别为 260.7、265.5、273、267.3、249.9 J/g。结晶焓分别为 225.9、226.9、227.3、231.4、229 J/g。试验发现在添加 Nano-SiC 后 EHS PCMs 熔融焓和结晶焓不仅没有降低, 甚至有所

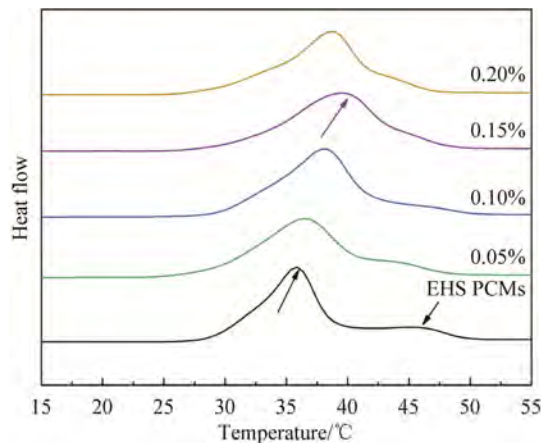
增加,这主要是由于 Nano-SiC 的添加一方面使得相变材料过冷度降低,更有利于形成有序晶型,另一方面是 Nano-SiC 提高相变材料热导率,有利于提高热量传递效率。此外, Nano-SiC EHS PCMs 的熔融焓与结晶焓值存在明显差值,这是由于 EHS PCMs 在结晶过程中热量释放不完全造成的^[22]。

选定添加质量分数为 0.15% Nano-SiC 的 EHS PCMs 进行循环稳定性测试,图 13 为其循环后的 DSC 曲线。由图 13 可见,循环前后的熔融温度基本不变,结晶温度略有升高。详细参数如表 4 所示,循环 1 000 次后熔融焓为 244.8 J/g,结晶焓为 208.6 J/g。冷热循环之前 Nano-SiC EHS PCMs 的熔融焓为 267.3 J/g,结晶焓为 231.4 J/g。对比之下,1 000 次循环后,熔融焓降低 0.84%,结晶焓降低 0.99%,

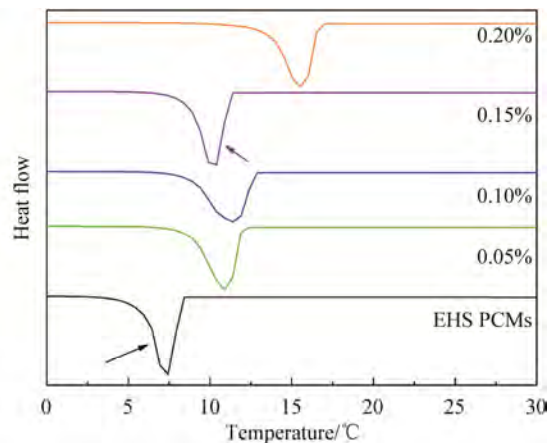
说明试验制备的纳米相变流体材料焓值的变化很小。因此 Nano-SiC EHS PCMs 具有良好的长期循环稳定性。

表 3 添加不同质量分数 Nano-SiC 的 EHS PCMs 的储能时间
Table 3 Thermal energy storing time of EHS PCMs with different mass fraction of Nano-SiC

Mass fraction of nanoparticles-SiC	Thermal energy storing time/s				
	0	0.05%	0.10%	0.15%	0.20%
Thermal energy storage time of solid-solid heating stage	287	117	364	148	132
Thermal energy storage time of phase change plateaus	533	858	765	769	723
Thermal energy storage time of liquid-liquid heating stage	1 009	935	889	599	576
Thermal energy storage time of total heating	1 829	1 910	2 018	1 516	1 431



(a) Endothermic curves of Nano-SiC EHS PCMs



(b) Exothermic curves of Nano-SiC EHS PCMs

图 12 添加不同质量分数 Nano-SiC EHS PCMs 的 DSC 曲线

Fig. 12 DSC curves of Nano-SiC EHS PCMs with different mass fraction of Nano-SiC

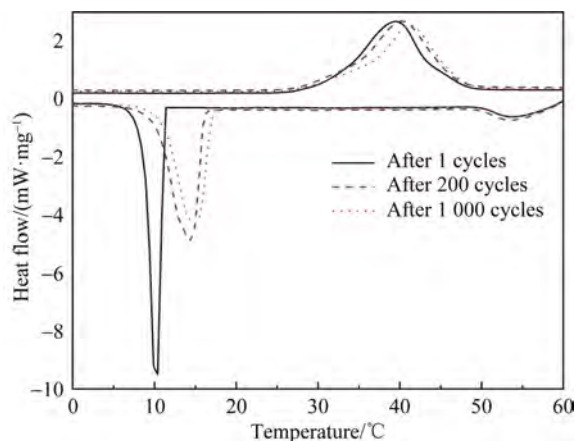


图 13 Nano-SiC EHS PCMs 循环后的 DSC 曲线

Fig. 13 DSC curves of Nano-SiC EHS PCMs after heating and cooling cycles

表 4 添加不同质量分数 Nano-SiC 的 EHS PCMs 的 DSC 结果

Table 4 DSC results of EHS PCMs with different mass fraction of Nano-SiC

Mass fraction/%	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
0	35.8	260.7	7.2	225.9
0.05	36.5	265.5	11.0	226.9
0.10	38.1	273	11.5	227.3
0.15	39.5	267.3	10.2	231.4
0.20	38.7	249.9	15.6	229.0
0.15 (200)	40.3	268.2	14.3	223.5
0.15 (1 000)	41.3	244.8	15	208.6

3 结论

1) 通过 HF 表面刻蚀的方式制备出含亲水性基团(羧基、羟基) Nano-SiC, 改性纳米碳化硅与 EHS PCMs 具有良好的相容稳定性, 成功制备出 Nano-SiC

EHS 纳米相变流体材料。

2) 添加 1.0%Na₂SiO₃·9H₂O 和 0.15% Nano-SiC 复合成核剂优于单一成核剂, Nano-SiC EHS PCMs 过冷度降到 0.3 °C, 无相分层现象。

3) EHS PCMs 的固液相导热系数主要受 Nano-SiC 添加量影响, 尤其是在固相时只有添加量到一定程度, 固相导热系数才会有显著改善, 在添加量达 0.20%时 EHS PCMs 固液相热导率分别提高了 48.3%和 51.3%。

4) 添加 Nano-SiC 有助于提高 EHS PCMs 的传热效率和储能效率, Nano-SiC EHS PCMs 在固液相变体系中热导率均有提升, 同时添 0.20%Nano-SiC 后 EHS PCMs 储能时间缩短了 21.8%。

5) 添加质量分数为 0.15% Nano-SiC 和 1.00% Na₂SiO₃·9H₂O 的 EHS PCMs 熔融焓和结晶焓为 267.3 J/g 和 231.4 J/g, 经过 1 000 次冷热循环后焓值变化很小, 适量 Nano-SiC 可提高 EHS PCMs 相变潜热值, 试验制备的纳米相变流体材料具有长期的循环稳定性。

参考文献:

- PIELICHOWSKA K, PIELICHOWSKI K. Phase change materials for thermal energy storage[J]. *Prog Mater Sci*, 2014, 65: 67–123.
- LI Y Z, KUMAR N, HIRSCHEY J, et al. Stable salt hydrate-based thermal energy storage materials[J]. *Compos Part B Eng*, 2022, 233: 109621.
- XIAO L G, ZHAO M Y. Modification and secondary packaging of Na₂SO₄·10H₂O[J]. *IOP Conf Ser: Earth Environ Sci*, 2017, 81: 012032.
- YU K Y, LIU Y S, YANG Y Z. Review on form-stable inorganic hydrated salt phase change materials: preparation, characterization and effect on the thermophysical properties[J]. *Appl Energy*, 2021, 292: 116845.
- RAMMELBERG H U, OSTERLAND T, PRIEHS B, et al. Thermochemical heat storage materials - performance of mixed salt hydrates[J]. *Sol Energy*, 2016, 136: 571–589.
- LING Z Y, LIU J W, WANG Q H, et al. MgCl₂·6H₂O-Mg(NO₃)₂·6H₂O eutectic/SiO₂ composite phase change material with improved thermal reliability and enhanced thermal conductivity[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2017, 172: 195–201.
- NISHAD S, KRUPA I. Phase change materials for thermal energy storage applications in greenhouses: a review[J]. *Sustain Energy Technol Assess*, 2022, 52: 102241.
- MOHAMED S A, AL-SULAIMAN F A, IBRAHIM N I, et al. A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 70: 1072–1089.
- GARCÍA-ROMERO A, DIARCE G, IBARRETXE J, et al. Influence of the experimental conditions on the subcooling of Glauber's salt when used as PCM[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2012, 102: 189–195.
- LIU Y S, YANG Y Z. Use of nano- α -Al₂O₃ to improve binary eutectic hydrated salt as phase change material[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2017, 160: 18–25.
- WANG F, ZHENG W K, GOU Y J, et al. Thermal behaviors of energy storage process of eutectic hydrated salt phase change materials modified by Nano-TiO₂[J]. *J Energy Storage*, 2022, 53: 105077.
- STARK J V, KLABUNDE K J. Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. adsorption of hydrogen halides, nitric oxide, and sulfur trioxide on magnesium oxide nanocrystals and compared with microcrystals[J]. *Chem Mater*, 1996, 8(8): 1913–1918.
- KUMAR N, HIRSCHEY J, LACLAIR T J, et al. Review of stability and thermal conductivity enhancements for salt hydrates[J]. *J Energy Storage*, 2019, 24: 100794.
- XIONG T, ZHENG L, SHAH K W. Nano-enhanced phase change materials (NePCMs): A review of numerical simulations[J]. *Appl Therm Eng*, 2020, 178: 115492.
- AMUDHALAPALLI G K, DEVANURI J K. Synthesis, characterization, thermophysical properties, stability and applications of nanoparticle enhanced phase change materials—A comprehensive review[J]. *Therm Sci Eng Prog*, 2022, 28: 101049.
- LACHHEB M, MUSTAPHA K, FETHI A, et al. Thermal properties measurement and heat storage analysis of paraffin/graphite composite phase change material[J]. *Compos Part B Eng*, 2014, 66: 518–525.
- YAVARI F, FARD H R, PASHAYI K, et al. Enhanced thermal conductivity in a nanostructured phase change composite due to low concentration graphene additives[J]. *J Phys Chem C*, 2011, 115(17): 8753–8758.
- SREETHAWONG T, SHAH K W, ZHANG S Y, et al. Optimized production of copper nanostructures with high yields for efficient use as thermal conductivity-enhancing PCM dopant[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(10): 3417–3423.
- WANG Y Y, DONG S, LI X T, et al. Synthesis, properties, and multifarious applications of SiC nanoparticles: a review[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(7): 8882–8913.
- XIE H, WANG J, XI T, et al. Thermal conductivity of suspensions containing nanosized SiC particles[J]. *Int J Thermophys*, 2002, 23(2): 571–580.
- ZHANG Y, ZHANG X L. Thermal properties of a new type of calcium chloride hexahydrate-magnesium chloride hexahydrate/expanded graphite composite phase change material and its application in photovoltaic heat dissipation[J]. *Sol Energy*, 2020, 204: 683–695.
- PAUL A, SHI L, BIELAWSKI C W. A eutectic mixture of galactitol and mannitol as a phase change material for latent heat storage[J]. *Energy Convers Manag*, 2015, 103: 139–146.