

交联碳纳米管定型 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 基相变储能材料制备及性能表征柳 馨¹, 铁 健², 汪长安^{1,3}, 铁生年¹

(1. 青海大学新能源光伏产业研究中心, 西宁 810016; 2. 青海师范大学物理与电子工程学院, 西宁 810016; 3. 清华大学材料科学与工程学院, 北京 100084)

摘 要: 针对于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变储能材料的过冷、相分层及易泄露等问题, 通过 Friedel-Crafts 烷基化和高温碳化的方法制备交联碳纳米管(CL-CNTs), 采用熔融法制备了交联碳纳米管定型 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 基相变材料并研究其性能。结果表明: 大多数交联的 CL-CNTs 呈现管状结构, 管状结构表面生长有少量碳球, 交联碳纳米管上具有羟基和苯环等基团, 成功制备出亲水性交联碳纳米管。分别添加质量分数为 1% 到 5% 的碳纳米管制备定型相变储能材料, 当样品质量分数达到 4% 时(标记为样品 PCMs-4), 样品呈现最佳定型状态。对样品 PCMs-0 和样品 PCMs-4 的导热系数和相变潜热进行了分析, 其中样品 PCMs-4 的导热系数显著提升, 在 20 °C 时导热系数最高值为 $1.008 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。芒硝相变储能材料相变循环 500 次后, 样品 PCMs-4 较之样品 PCMs-0 表现良好的循环热稳定性, PCMs-0 的相变循环前后的熔化焓损失率为 18%, 结晶焓损失率为 25%, 样品 PCMs-4 的相变循环前后的熔化焓损失率为 2%, 结晶焓损失率为 2.3%, 综合分析可知样品 PCMs-4 相变储能材料有效减少相分层现象, 提高芒硝相变材料的循环稳定性。

关键词: 交联碳纳米管; 定型相变储能材料; 芒硝相变储能材料; 共晶盐

中图分类号: TQ127.1+1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)01-0056-09

网络出版时间: 2023-12-04



相变储能材料(PCMs)作为一种储能介质, 可以有效提高太阳能、工业余热等不可再生能源的利用率, 已成为能源领域的研究热点, 而相变材料的定型封装技术直接影响其储能性能和使用寿命。相变储能是指相变材料在相变过程中吸收(或释放)能量。相变过程, 通常被认为是一个等温或近似等温的过程, 该过程伴随着一定的能量吸收或释放, 从而为相变材料的研究和广泛应用提供了理论依据。青海省作为盐湖资源大省, 芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)等众多无机水合盐相变材料有待开发, 芒硝作为一种无机水合物, 由于其潜热高、材料成本低、导热系数高等特点, 已成为研究人员关注的焦点。然而, 相变循环中的过冷、相分层和易泄漏等问题严重限制了其应用。课题组研究发现, 定型相变储能材料可以有效解决这些问题^[1]。

在相变材料的研究中, 相变材料的定型封装是关键技术, 通常采用的技术包括微胶囊法^[2-3], 制备基体法^[4], 多孔材料定型相变储能材料^[5], 添加纳米

材料定型储能材料^[6]等。相变微胶囊(MEPCM)是通过将 PCMs 作为核心部件的微胶囊相变储能材料。MEPCM 的有机壳材料主要是三聚氰胺-甲醛^[7]、尿素-甲醛树脂^[8]、聚尿素-聚氨酯^[9]等。无机壳材料如二氧化硅^[3]、二氧化钛^[10]、碳酸钙^[11]和氧化锌^[12]等材料。Zhang 等^[13]通过反胶束化和乳液聚合的新方法, 将十水硫酸钠微胶囊化在二氧化硅壳中。将四乙氧基硅烷和 3-氨基丙基-三乙氧基硅烷一起用作硅前驱体以形成二氧化硅壳, 该二氧化硅壳封装了十水硫酸钠作为相变材料用于热能存储。然而, MEPCM 的制备成本较高, 并且其对水合盐相变材料的适用性相对较差。

定型相变储能材料可以由泡沫金属和多孔基材料制备, 但芒硝对金属具有一定的腐蚀性^[14], 因此, 泡沫金属难以作为芒硝基复合相变储能材料的定型封装材料。多孔基材料主要有多孔聚合物、碳基三维多孔材料、多孔陶瓷等。Wang 等^[15]通过将有机 PCMs 真空灌注掺入生物质碳气凝胶和向日葵

收稿日期: 2023-05-03。 修订日期: 2023-10-18。

基金项目: 青海省自然科学基金项目(2021-ZJ-906)。

第一作者: 柳 馨(1993—), 女, 硕士, 讲师。

通信作者: 铁生年(1965—), 男, 教授。

Received date: 2023-05-03. Revised date: 2023-10-18.

First author: LIU Xin (1993—), female, Master, Lecturer.

E-mail: qhuliuxin@163.com

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

E-mail: tieshengnian@163.com

制备的碳气凝胶, 由于其大的孔隙率、高轻质和高比表面积, 有机 PCMs 可以自发地加载到生物质碳气凝胶中, 负载率为其质量的 1988% (质量分数)。获得的相变复合材料焓变显示从 $207.9 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 到 $271.0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的高相变焓。李阳等^[16]制造了具有分层多孔结构的聚乙烯醇气凝胶, 以获得新颖的防漏复合 PCMs, 其复合 PCMs 中的储热效率高达 95.6%, 从而保持了很高的储能密度。本工作在课题组前期研究基础上, 通过 Friedel-Crafts 烷基化反应及高温碳化反应生成了交联碳纳米管, 采用熔融插层法制备了交联碳纳米管芒硝基定型相变储能材料, 有效解决水合盐相变材料的过冷、相分层和易泄漏问题, 并对其性能进行分析和讨论。

1 实验

1.1 交联碳纳米管的制备

在 100 mL 烧杯中依次加入芘($1 \times 10^{-3} \text{ mol}$)、1,2-二氯乙烷(20 mL)和 FeCl_3 ($3 \times 10^{-3} \text{ mol}$)。溶解 FeCl_3 后, 加入甲缩醛($3 \times 10^{-3} \text{ mol}$), 室温磁力搅拌 5 h。反应结束后, 将溶液过滤, 并用甲醇、蒸馏水、二氯甲烷和丙酮交替冲洗得到的固体。将清洗后的固体材料用甲醇索氏提取 48 h, 然后在真空中干燥 7 h。

得到的黄色粉末在氮气气氛的管式炉中加热至 650°C 保温 4 h, 最后自动冷却至室温, 得到黑色粉末。反应过程及原理图如图 1 所示。

1.2 定型芒硝相变储能材料的制备

根据课题组前期研究^[1]制备了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (成都金山化工试剂厂生产, 分析纯)相变储能材料: 以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (天津市福晨化学试剂厂生产, 分析纯)为 9:1 的混合物, 加入质量分数 4.0% NaCl (天津市大茂化学试剂厂生产, 分析纯)、1.0% 硼砂(天津市大茂化学试剂厂生产, 分析纯)和 0.1% 六偏磷酸钠(天津市大茂化学试剂厂生产, 分析纯)制备芒硝相变储能材料, 然后将自制的 CL-CNTs 以 0%、1%、2%、3%、4%、5% 的质量分数分别加入芒硝基相变材料, 通过熔融插层法制备定型相变材料, 并将样品在熔融状态下超声处理 24 h, 然后用搅拌器搅拌 2 h, 最后分别标记为样品 PCMs-0、样品 PCMs-1、样品 PCMs-2、样品 PCMs-3、样品 PCMs-4、样品 PCMs-5。

1.3 性能表征

采用低真空扫描电子显微镜(SEM, 日本, JEOL LTD 日本电子, JSM-5610LV)和透射电子显微镜(TEM, 日本, JEOL LTD 日本电子, JEM-2100F)分

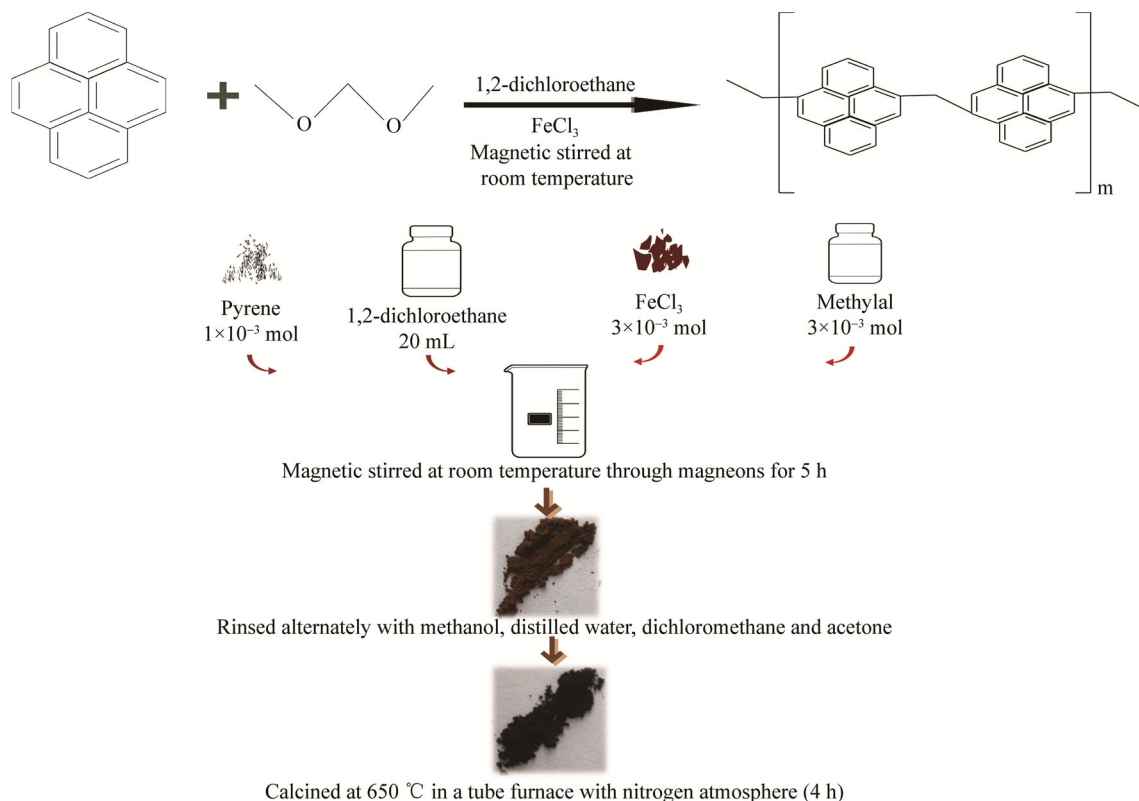


图 1 制备交联碳纳米管反应过程流程图

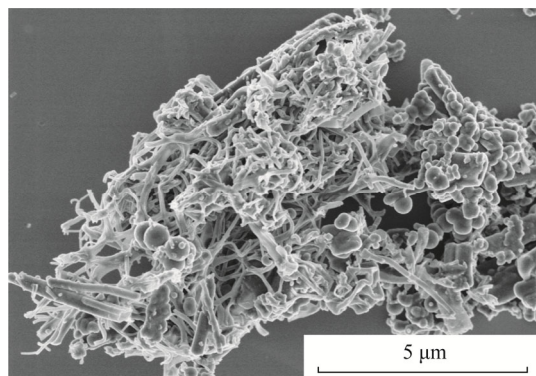
Fig. 1 Flow chart of the reaction process for preparing cross-linked carbon nanotubes

析 CL-CNTs 的形貌。用红外光谱仪(FTIR, 美国, 美国热电, Nicolet 6700)用于检测 CL-CNTs 的结构官能团。用热常数分析仪(TCA, 瑞典, HOT DISK, TPS 2200)测量相变材料的热导率。用差示扫描量热仪(DSC, 德国, 耐驰, STA449 F3-DSC200 F3)测定相变材料焓值, DSC 测试条件为: 在氮气气氛中, 升温速率为 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 温度从 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后下降到 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。采用同步热分析仪(TG, 德国, 耐驰, STA449 F3-STA449 F3), 测试条件: 室温至 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 氮气气氛, 分析样品的热稳定性。

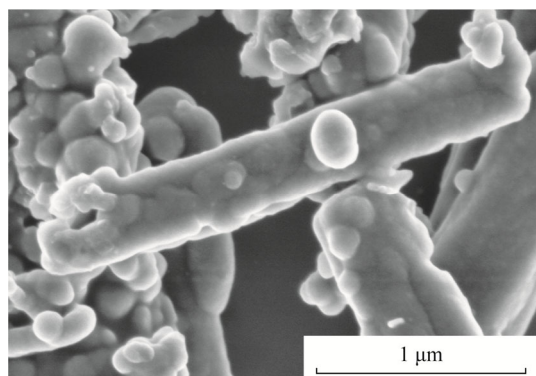
2 结果与讨论

2.1 CL-CNTs 微观结构分析

图 2 为交联碳纳米管的 SEM 照片。从图 2a 和图 2b 可见, 交联碳纳米管为较多的管状结构附着较少球状结构, 它们相互交联在一起。这是由于 Friedel-Crafts 烷基化反应生成了高分子材料粉末, 高分子材料在氮气气氛条件下高温加热脱水制得交联结构碳纳米管, 进一步观察发现碳纳米管表面并不光滑, 呈现凹凸不平的结构, 交联碳纳米管管长在 $2.5\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 管径为 100 nm 左右。



(a) SEM image of CL-CNTs

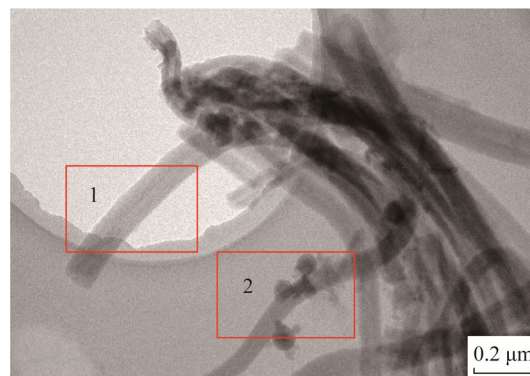


(b) Enlarged SEM image of CL-CNTs

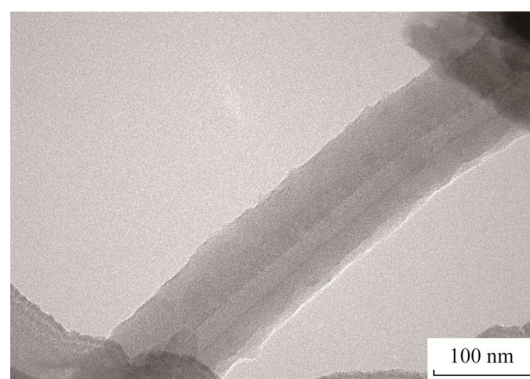
图 2 交联碳纳米管的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of cross-linked CNTs

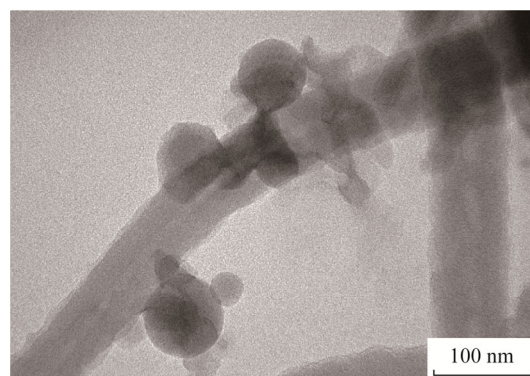
图 3 为交联碳纳米管的透射电镜(TEM)照片。由图 3a 和图 3b 可见, 碳纳米管同样呈现交联重叠的碳球和碳管形貌, 生成少部分碳球依附于基体碳管结构, 这与 SEM 结果一致。由图 3c 可见, 碳纳米管内部为空心结构, 且管径在 100 nm 左右, 管壁表面同样不光滑。通过电镜对照分析发现, 本实验成功制备出了 CL-CNTs。



(a) TEM image of CL-CNTs



(b) Enlarged TEM image of CL-CNTs-1 region



(c) Enlarged TEM image of CL-CNTs-2 region

图 3 交联碳纳米管的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of cross-linked CNTs

2.2 CL-CNTs 红外分析

图 4 为交联碳纳米管红外光谱。由图 4 可见, 交联碳纳米管在 $3\,443.44\text{ cm}^{-1}$ 有 —OH 基团的吸收峰, 在 $1\,628.91\text{ cm}^{-1}$, $1\,384.04\text{ cm}^{-1}$, $1\,113.77\text{ cm}^{-1}$

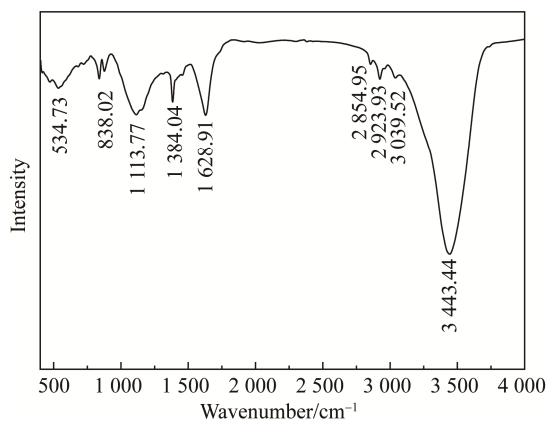


图 4 交联碳纳米管的红外光谱
Fig. 4 Infrared spectrum analysis

出现了苯环的吸收峰, 在 838.02 cm^{-1} 出现了苯环上孤立氢原子的弯曲振动的特征峰, 在 2923.93 cm^{-1} , 2854.95 cm^{-1} 出现了 $-\text{CH}$ 的吸收峰, 这是由于通过 Friedel-Crafts 烷基化反应, 并经过碳化后生成了表

层具有亲水基团的交联碳纳米管, 为下一步芒硝相变材料定型和相容性奠定了基础。

2.3 定型芒硝基相变储能材料定型状态分析

图 5 为不同含量 CL-CNTs 定型芒硝基相变储能材料光学照片。在 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热状态下, 通过熔融插层方法, 将样品在熔融状态下超声 24 h, 搅拌器搅拌 2 h, 取适量样品记录定型情况。由图 5 可见, 当交联碳纳米管质量分数低于 3% 时, 样品未呈现定型状态, 当样品质量分数超过 4% 时, 样品呈现定型状态, 定型状态良好。

图 6 为 4% 含量的定型芒硝基相变储能材料 SEM 照片。由图 6 可见, 交联碳纳米管的周围均包围着芒硝基复合相变储能材料的结晶颗粒, 交联碳纳米管与芒硝基复合相变储能材料复合分布均匀, 说明制备的交联碳纳米管有效定型和封装了芒硝基复合相变储能材料。

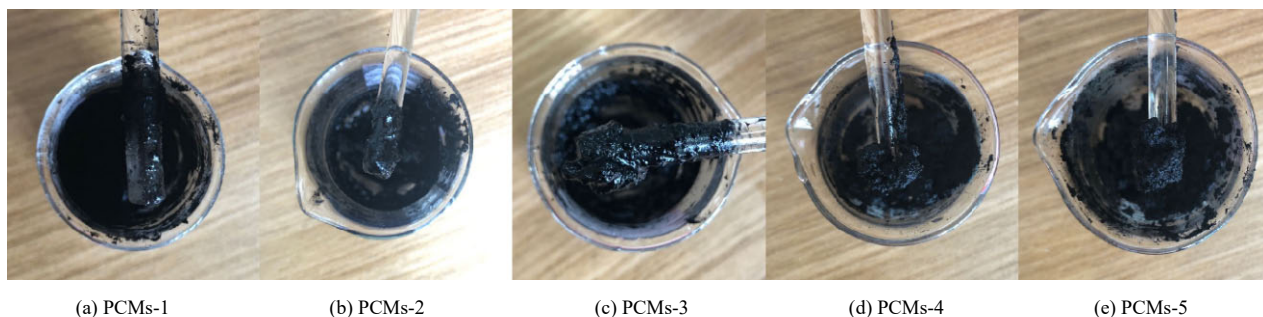


图 5 不同含量交联碳纳米管芒硝基相变材料照片
Fig. 5 Photos of different content of shaped CL-CNTs $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ based composite PCMs

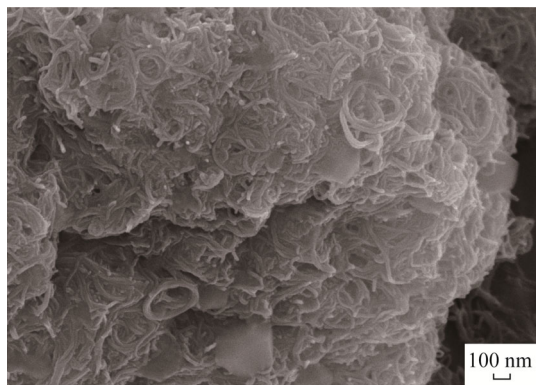


图 6 样品 PCMs-4 的 SEM 照片
Fig. 6 SEM image of PCMs-4 sample

交联碳纳米管存在独特的管状结构, 管状结构错综复杂交织排列在一起, 这为芒硝基相变储能材料提供了很好的结晶环境, 芒硝基相变储能材料可以依附在碳纳米管上进行结晶过程, 从而产生热量的吸收和释放。定型相变储能材料的制备有效减少

芒硝基相变储能材料的相分层现象。众所周知, 有效减少水合盐相变储能的方法之一就是“浅盘”容器法, 此方法就是把水合盐储能材料放入高度仅为几毫米的浅盘容器中, 由于容器很小, 固体沉积的可能性很小, 从而克服晶液分离。而交联碳纳米管的制备, 内部错综复杂交织的结构恰似一个个浅盘, 不仅能起到支撑结构的作用, 同时为芒硝基水合盐相变储能材料提供了良好的结晶空间, 减少无水芒硝固体颗粒的产生, 有利于无水芒硝固体颗粒与水的结合生成水合盐晶体, 有效减少相分层现象, 提高相变储能材料的结晶能力, 提高芒硝基水合盐相变储能材料的储能效率。

2.4 导热系数分析

相变材料在热能存储过程中最重要的参数就是热存储和释放速率, 这主要由相变储能材料的导热系数决定。图 7 为样品 PCMs-0 和样品 PCMs-4 相变储能材料从 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 到 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的导热系数变化图。从图 7

可见,样品 PCMs-4 的导热系数明显高于样品 PCMs-0 的导热系数。这主要是由于通过 Friedel-Crafts 烷基化反应后碳化得到的交联碳纳米管具有较高的导热系数,所以与单纯的芒硝基相变储能材料相比,样品 PCMs-4 导热系数较高。导热系数的提高的主要是克服热传导粒子之间的界面热阻的影响^[16]。碳纳米管的加入制备的定型相变储能材料具有更小的粒子间的界面,界面的热阻变小,使得整体的导热系数提高。交联碳纳米管在芒硝基相变储能材料中的分散性也影响其导热系数,交联碳纳米管均匀分散的加入,构成了导热网络结构,也同样促使导热系数提高,从而有效吸收和释放芒硝基相变储能材料的潜热。

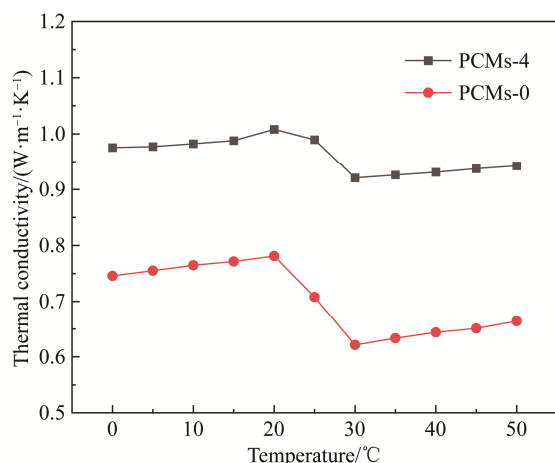


图7 导热系数随温度变化曲线
Fig. 7 Thermal conductivity curves with temperature

进一步分析导热系数数据时发现,在 0 °C 到 20 °C 的温度变化范围内,随着温度的升高样品 PCMs-0 与 PCMs-4 的导热系数逐渐升高。在 30 °C 到 50 °C 的温度变化范围内,同样导热系数随着温度的升高样品 PCMs-0 与 PCMs-4 的导热系数逐渐升高。

但在 30 °C 到 50 °C 的温度变化范围内到的样品 PCMs-0 与样品 PCMs-4 的导热系数都低于 0 °C 到 20 °C 的导热系数。在 0 °C 到 20 °C 的温度变化范围内,相变储能材料呈现固体结构,材料自身以晶格传热为主,随着温度的升高,导热系数升高。在 30 °C 到 50 °C 的温度变化范围,存在同样的规律,随着温度的升高,导热系数提高。然而,样品 PCMs-0 呈现液体状态,样品 PCMs-4 虽然为定型相变储能材料,但材料内部由于水合盐芒硝处于液体状态,离子之间的界面热阻减弱,致使导热系数降低。

但在 20 °C 到 30 °C 的温度变化范围内到的

PCMs-0 与 PCMs-4 的导热系数均下降,这是由于水合盐芒硝进行固液相变时吸收热量造成的。在 20 °C 时,相变储能材料的导热系数达到最大值,PCMs-4 达到 $1.008 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 30 °C 时导热系数最低,达到 $0.948 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 降低了 6%。主要原因是芒硝相变储能材料在这个温度范围发生了固液相转变,有吸热现象的存在导致导热系数降低。

2.5 DSC 分析

图 8 为样品 PCMs-0 和 PCMs-4 的相变循环 500 次前后的 DSC 曲线。表 1 为样品 PCMs-0 和样品 PCMs-4 的相变循环 500 次前后的热物理性能表。从图 8 和表 1 可以看出,在相变循环前,样品 PCMs-0 的相变温度为 25 °C,而样品 PCMs-4 的相变温度为 28.7 °C,相变温度增加了 3.7 °C,造成其相变温度增加的主要原因是融化芒硝基相变储能材料是水相的电解质溶液,当交联碳纳米管的加入时,电解质溶液会与交联碳纳米管表面的羟基的极性基团产生强烈的相互作用,这种相互作用的存在使得添加交联碳纳米管芒硝相变材料相变温度升高。同时也发现,样品 PCMs-0 在结晶时相变温度为 20.2 °C,样品 PCMs-4 在结晶时的相变温度为 20.5 °C,样品 PCMs-0 和样品 PCMs-4 芒硝相变材料结晶温度相差不大。

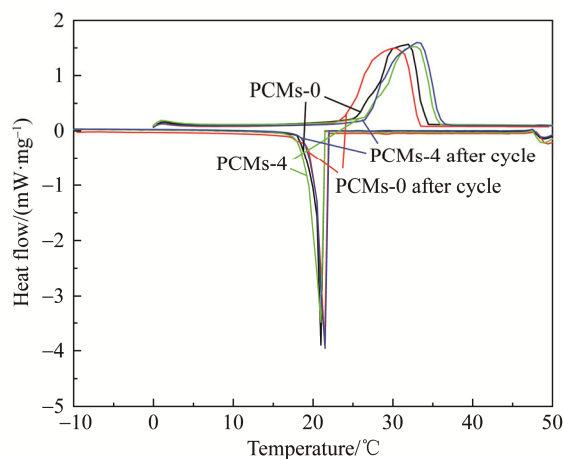


图8 样品的 DSC 曲线
Fig. 8 DSC analysis curves of the samples

从图 8 和表 1 可以看出,在芒硝复合相变材料相变循环前样品 PCMs-0 和样品 PCMs-4 的相变熔化焓分别为 233.2 J/g, 235.1 J/g, 相变结晶焓分别为 200.8 J/g, 210.1 J/g。相变结晶焓小于相变熔化焓,主要原因一方面是由于定型芒硝相变储能材料中有添加了辅助剂和交联碳纳米管吸收一定的热量,另一方面是定型相变储能材料表面的少部分材料在实

验过程中结晶水蒸发, 导致无法生成芒硝结晶水合物, 而相变结晶焓只有芒硝结晶生成水合盐放热供给。同样发现, 样品 PCMs-4 的相变结晶焓明显高

于样品 PCMs-0 的相变结晶焓, 说明定型相变储能材料的制备有效的降低相变储能材料的相分层现象, 利于形成有序晶型。

表 1 样品 PCMs 和样品 PCMs-4 的热物理性质
Table 1 Thermophysical properties of PCMs and PCMs-4 samples

Sample	Initial dissolution temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Termination dissolution temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Melting latent heat/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)	Initial solidification temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Termination solidification temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Solidification latent heat/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)
PCMs-0	25.0	33.3	233.2	20.2	19.2	200.8
PCMs-0 after cycle 500	23.0	32.9	190.8	19.9	18.7	150.5
PCMs-4	28.7	34.5	235.1	20.5	18.1	210.1
PCMs-4 after cycle 500	28.9	34.8	230.2	20.9	19.1	205.2

当芒硝相变材料循环 500 次后, 通过 DSC 曲线图分析定型芒硝基相变储能材料相变焓值的变化, 样品 PCMs-0 的相变循环后的熔化焓从 233.2 J/g 降低到 190.8 J/g, 熔化焓损失率为 18%, 相变结晶焓从 200.8 J/g 降低到 150.5 J/g, 结晶焓损失率为 25%, 说明随着相变循环次数的增加, 出现相分层现象, 相变潜热释放降低较大, 芒硝基水合盐相变材料逐渐失效。样品 PCMs-4 的相变循环后的熔化焓从 235.1 J/g 降低到 230.1 J/g, 熔化焓损失率为 2%, 相变结晶焓从 210.1 J/g 降低到 205.2 J/g, 结晶焓损失率为 2.3%, 说明随着相变循环次数的增加, 相变潜热降低幅度不大仍具有较高使用价值。综合分析可知样品 PCMs-4 添加交联碳纳米管制备定型芒硝基相变储能材料有效减少相分层现象, 提高芒硝相变材

料的循环稳定性, 提升了芒硝相变材料的使用寿命。

图 9 分别为相变循环后样品的热重曲线(图 9a)及热重微分曲线(图 9b), 由图 9 可见, 样品 PCMs-4 的失重曲线比样品 PCMs-0 结束的更晚一些, 失重达到平衡时的温度点在 101.6 $^{\circ}\text{C}$, 而样品 PCMs-0 的失重达到平衡时的温度点在 82.3 $^{\circ}\text{C}$ 。从另一个角度分析, 对 TG 曲线微分得到 DTG 曲线, 可以看到样品 PCMs-4 的最大失重率对应的温度点比 PCMs-0 的更高, 说明样品 PCMs-4 较 PCMs-0 更稳定。表 2 给出了多孔碳基相变储能材料性能对比值。由表 2 可知, 利用多孔基碳系制备水合盐定型相变储能材料的研究较少, 大多数用于封装有机相变储能材料, 从相变储能材料的性能比较看, 本研究制备的定型相变储能材料具有一定优势。

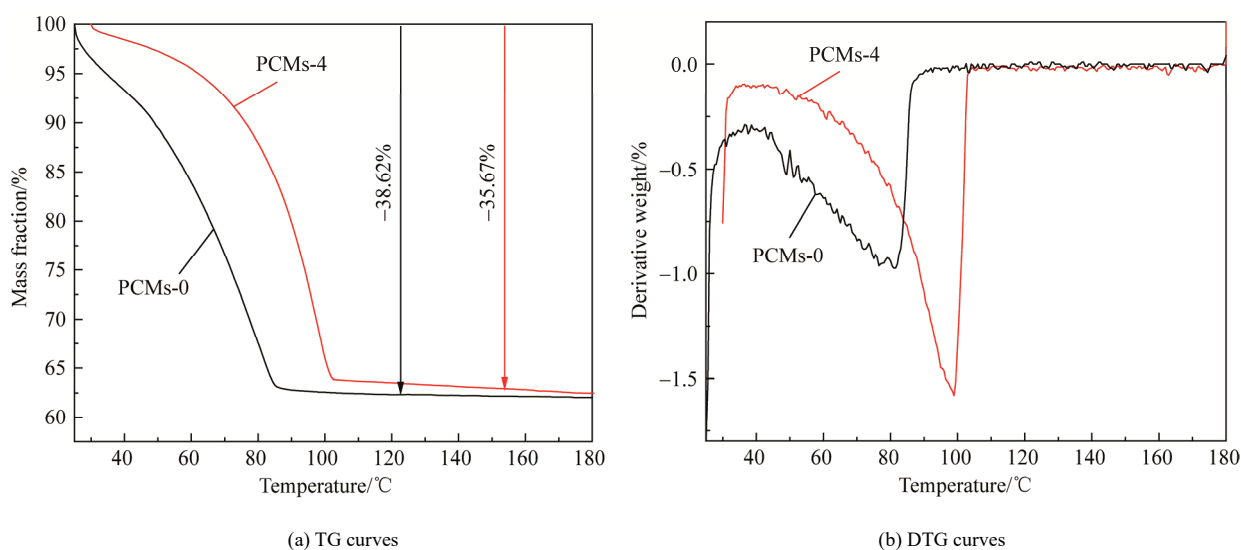


图 9 相变循环后样品的 TG 曲线, DTG 曲线
Fig. 9 TG and DTG curves of sample after phase transformation cycle

表 2 多孔碳基相变储能材料性能对比
Table 2 Relevant PCMs-based composites reported in the literature

Porous material	Phase change material	Phase transition temperature/ °C	Thermal conductivity of phase change materials/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Thermal conductivity of fixed phase change materials/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	Enthalpy of phase change crystallization/ (J·g ⁻¹)	Load rate (in mass)/%	Reference
Expanded graphite	Paraffin	61.89	0.36	1.49	206.24		[17]
Expanded graphite	CaCl ₂ ·6H ₂ O	11.54	0.45	2.62–3.28	123.10	56.37	[18]
Graphene aerogels	Octadecane	31.45	0.15	1.64	205.40		[19]
Graphene aerogels	Paraff	58.00	0.35	8.87	182.20	98.70	[20]
Graphene foam	Paraffin	56.50	0.27	2.28	160.90	95.20	[21]
Carbon-expanded vermiculite	Octadecane and hexadecane	21.20	0.30	0.37	208.00		[22]
Lignin-based porous carbon	Polyethylene glycol	54.00	0.33	0.52	89.70	75.00	[23]
Copper foam single nanorod modified porous carbon	Stearic acid	68.50		0.81	78.50	42.00	[24]
Crosslinked carbon nanotubes	Glauberite-based composite phase change energy storage material	28.70	0.78	1.01	210.10	96.00	This work

3 结论

1) 通过 Friedel-Crafts 烷基化反应并经过高温碳化后, 制备了交联碳纳米管, 交联碳纳米管大部分呈现管状结构, 少部分碳球依附碳纳米管生长。交联碳纳米管上具有羟基和苯环等基团, 成功制备出亲水性交联碳纳米管。

2) 分别添加质量分数为 1%、2%、3%、4%、5% 的碳纳米管, 通过熔融插层的方式制备芒硝基定型相变储能材料, 当样品质量分数超过 4% 时, 样品呈现定型状态, 定型状态良好。并通过扫描电镜观察, 样品 PCMs-4 相变储能材料的均匀混合, 芒硝基相变储能材料的结晶颗粒存在在碳纳米管周围, 说明成功制备交联碳纳米管芒硝基定型相变储能材料。

3) 通过分析样品 PCMs-0 和样品 PCMs-4 的导热系数, 样品 PCMs-4 的导热系数明显高于 PCMs-0 的导热系数, 且在 0 °C 到 20 °C 以及 30 °C 到 50 °C 的温度变化范围下, 随着温度升高, 导热系数增高, 在 20 °C, 导热系数呈现最高值, 在 20 °C 到 30 °C 的温度变化范围内到的样品 PCMs-0 与样品 PCMs-4 的导热系数均下降, 这是由于水合盐芒硝进行固液相变时吸收热量造成的。

4) 通过分析样品 PCMs-0 与样品 PCMs-4 相变循环 500 次前后的 DSC 数据, 样品 PCMs-4 较之样品 PCMs-0 表现良好的循环稳定性, 样品 PCMs-0 的相变循环前后的熔化焓损失率为 18%, 结晶焓损失率

为 25%, 说明随着相变循环次数的增加, 出现相分层现象, 相变潜热释放降低较大, 芒硝基水合盐相变材料逐渐失效。样品 PCMs-4 的相变循环前后的熔化焓损失率为 2%, 结晶焓损失率为 2.3%, 说明随着相变循环次数的增加, 相变潜热降低幅度不大仍具有较高使用价值。综合分析可知样品 PCMs-4 添加交联碳纳米管制备定型芒硝基相变储能材料有效减少相分层现象, 提高芒硝相变材料的循环稳定性。

参考文献:

- [1] TIE J, LIU X, TIE S N, et al. Packing and properties of composite phase change energy storage materials based on SiC nanowires and Na₂SO₄·10H₂O[J]. J Therm Anal Calorim, 2020, 139(2): 855–862.
- [2] YAN J H, HU D C, MA W S, et al. Preparation and characterization of soy polyols-based PU shell microencapsulated phase change materials for reliable thermal energy storage[J]. Int J Energy Res, 2022, 46(15): 23364–23376.
- [3] WANG B M, SHI M, YAO H, et al. Preparation and application of low-temperature binary eutectic lauric acid-stearic acid/SiO₂ phase change microcapsules[J]. Energy Build, 2023, 279: 112706.
- [4] ZHANG Y A, XIU J H, TANG B T, et al. Novel semi-interpenetrating network structural phase change composites with high phase change enthalpy[J]. AIChE J, 2018, 64(2): 688–696.
- [5] LIU K, YUAN Z F, ZHAO H X, et al. Properties and applications of shape-stabilized phase change energy storage materials based on porous material support—a review[J]. Mater Today Sustain, 2023, 21: 100336.
- [6] CHIBANI A, MEROUANI S, BENMOUSSA F, et al. A strategy for enhancing heat transfer in phase change material-based latent thermal energy storage unit via nano-oxides addition: A study applied to a shell-and-tube heat exchanger[J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(6): 100336.

- 106744.
- [7] ERZIN F, KONUKLU Y. Facile synthesis of resorcinol-melamine-formaldehyde microcapsules containing hexadecane for thermal energy storage[J]. *J Energy Storage*, 2021, 44: 103285.
 - [8] CHEN Z H, WANG J C, YU F, et al. Preparation and properties of graphene oxide-modified poly(melamine-formaldehyde) microcapsules containing phase change material *n*-dodecanol for thermal energy storage[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(21): 11624–11630.
 - [9] SU J F, WANG L X, REN L. Fabrication and thermal properties of microPCMs: Used melamine-formaldehyde resin as shell material[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101(3): 1522–1528.
 - [10] ZHAO K, GUO Z X, WANG J F, et al. Phase change *n*-Octadecane microencapsulated in titanium dioxide nanoparticle-doped polymer for photothermal conversion and photocatalysis[J]. *Sol Energy*, 2023, 254: 73–87.
 - [11] DIXIT P, PARVATE S, REDDY V J, et al. Effect of surfactants on encapsulation of hexadecane phase change material in calcium carbonate shell for thermal energy storage[J]. *J Energy Storage*, 2022, 55: 105491.
 - [12] NEAGOE C, TUDOR I A, CIOBOTA C F, et al. Demonstration of phase change thermal energy storage in zinc oxide microencapsulated sodium nitrate[J]. *Appl Sci*, 2021, 11(13): 6234.
 - [13] ZHANG Z S, LIAN Y D, XU X B, et al. Synthesis and characterization of microencapsulated sodium sulfate decahydrate as phase change energy storage materials[J]. *Appl Energy*, 2019, 255: 113830.
 - [14] 柳馨, 铁健, 铁生年. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 基复合相变储能材料对金属封装材料腐蚀性研究[J]. *人工晶体学报*, 2016, 45(4): 986–994.
LIU Xin, TIE Jian, TIE Shengnian. *J Synth Cryst*, 2016, 45(4): 986–994.
 - [15] WANG C J, LIANG W D, YANG Y Y, et al. Biomass carbon aerogels based shape-stable phase change composites with high light-to-thermal efficiency for energy storage[J]. *Renew Energy*, 2020, 153: 182–192.
 - [16] YANG L, YANG J, TANG L S, et al. Hierarchically porous PVA aerogel for leakage-proof phase change materials with superior energy storage capacity[J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(2): 2471–2479.
 - [17] LU B H, ZHANG Y X, SUN D, et al. Experimental investigation on thermal properties of paraffin/expanded graphite composite material for low temperature thermal energy storage[J]. *Renew Energy*, 2021, 178: 669–678.
 - [18] ZOU T, LIANG X H, WANG S F, et al. Effect of expanded graphite size on performances of modified $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ phase change material for cold energy storage[J]. *Microporous Mesoporous Mater*, 2020, 305: 110403.
 - [19] XIA Y P, CUI W W, ZHANG H Z, et al. Synthesis of three-dimensional graphene aerogel encapsulated *n*-octadecane for enhancing phase-change behavior and thermal conductivity[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(29): 15191–15199.
 - [20] MIN P, LIU J, LI X F, et al. Thermally conductive phase change composites featuring anisotropic graphene aerogels for real-time and fast-charging solar-thermal energy conversion[J]. *Adv Funct Materials*, 2018, 28(51): 1805365.
 - [21] QI G Q, YANG J, BAO R Y, et al. Hierarchical graphene foam-based phase change materials with enhanced thermal conductivity and shape stability for efficient solar-to-thermal energy conversion and storage[J]. *Nano Res*, 2017, 10(3): 802–813.
 - [22] WANG T, ZHAO S Y, LIU S, et al. Effect of porous carbon on thermal and physical properties of composite pure alkane/expanded vermiculite phase change energy storage materials[J]. *J Energy Storage*, 2022, 54: 105220.
 - [23] LI T Y, PAN H, XU L H, et al. Shape-stabilized phase change material with high phase change enthalpy made of PEG compounded with lignin-based carbon[J]. *Int J Biol Macromol*, 2022, 213: 134–144.
 - [24] WANG M, LI P, YU F Q. Hierarchical porous carbon foam-based phase change composite with enhanced loading capacity and thermal conductivity for efficient thermal energy storage[J]. *Renew Energy*, 2021, 172: 599–605.

Preparation and Performance Characterization of Cross-Linked Carbon Nanotubes Shaped $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Based Composite Phase Change Energy Storage Materials

LIU Xin¹, TIE Jian², WANG Chang-an^{1,3}, TIE Shengnian¹

(1. New Energy (Photovoltaic) Industry Research Center, Qinghai University, Xining 810016, China; 2. College of Physics and Electronic Information Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810016, China; 3. Tsinghua University, School of Materials Science and Engineering, Beijing 100084, China)

Extended Abstract

Introduction Mirabilite as a phase change energy storage material becomes a research hotspot because of its high latent heat, low material cost, and high thermal conductivity. However, the problems of supercooling, phase delamination, and easy leakage in the phase transition cycle seriously restrict its application. Some work indicate that stereotype-phase change materials can effectively solve these problems. In this paper, crosslinked carbon nanotubes (CL-CNTs) were prepared *via* the Friedel-Craft alkylation and high-temperature carbonization. The CL-CNTs shaped $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ based phase change materials were prepared *via* melting, and their properties were investigated.

Methods Pyrene (1×10^{-3} mol), 1, 2-dichloroethane (20 mL), and FeCl_3 (3×10^{-3} mol) were added into 100 mL beakers. After FeCl_3 was dissolved, methyl acetal (3×10^{-3} mol) was added and stirred magnetically at room temperature for 5 h. At the end of the reaction, the solution was filtered, and the solid obtained was alternately rinsed with methanol, distilled water, methylene chloride, and acetone. The cleaned solid material was extracted with methanol Soxhlet for 48 h and then dried in vacuum for 7 h. The yellow powder was

heated to 650 °C in a tube furnace with a nitrogen atmosphere for 4 h. Finally, it was cooled to room temperature and carbonized to obtain a black powder. 4.0% NaCl, 1.0% borax, and 0.1% sodium metaphosphate were added into a mixture of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (9:1) to prepare a phase change energy storage material of mirabilite. Afterwards, CL-CNTs were added into the phase change material with a mass fraction of 0, 1%, 2%, 3%, 4%, and 5%, respectively, and the phase change material was prepared by a melting intercalation method. These samples were ultrasonically treated for 24 h in the molten state and then stirred in a mixer for 2 h, which were labeled as PCMs-0, PCMs-1, PCMs-2, PCMs-3, PCMs-4, and PCMs-5, respectively.

Results and discussion Most CL-CNTs prepared show a tubular structure, and a few carbon spheres grow on the carbon nanotubes. Hydrophilic CL-CNTs were prepared with hydroxyl and benzene ring groups on the CL-CNTs. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ shaped phase change materials were prepared *via* melting intercalation at different mass fractions of carbon nanotubes (*i.e.*, 1%, 2%, 3%, 4%, and 5%). The samples at >4% CL-CNTs show a superior stereotyped state. According to the analysis by SEM, a uniform mixture of PCMs-4 phase change material and the crystalline particles of the mirabilite phase change material exist around the carbon nanotubes, indicating that CL-CNTs shaped $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ phase change material can be prepared. The thermal conductivity of PCMs-4 is greater than that of PCMs-0, and the thermal conductivity increases with the increase of temperature at 0–20 °C and at 30–50 °C. At 20 °C, the thermal conductivity has the maximum value. At 20–30 °C, the thermal conductivity of PCMs-0 and PCMs-4 decreases due to the heat absorption during the solid-liquid phase change of hydrated salt. Based on the DSC data of PCMs-0 and PCMs-4 before and after 500 phase transition cycles, PCMs-4 has better cyclic stability than PCMs-0. The enthalpy loss rate of melting and crystallization before and after phase transition cycles of PCMs-0 is 18% and 25%, respectively, indicating that a phase stratification occurs as phase transition cycle increases. The latent heat release of phase change decreases, and the $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -based hydrate salt gradually fails. The melting enthalpy loss rate of sample PCMs-4 before and after the phase transformation cycle is 2%, and the crystallization enthalpy loss rate is 2.3%, indicating that, the potential heat of phase transformation is not significantly reduced as the number of phase transformation cycle is increased. It is indicated that adding CL-CNTs to PCMs-4 can effectively reduce the phase stratification and improve the cycle stability of mirabilite phase change materials.

Conclusions The shaped $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ based phase change materials were prepared, thus effectively solving the problems of supercooling and phase stratification of materials. The sample PCMs-4 had a good shape. The thermal conductivity reached a maximum value of $1.008 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ at 20 °C. There was still a high melting latent heat of 230.1 J/g and solidification latent heat of 205.2 J/g after the phase transformation cycle, indicating that the latent heat of phase transformation was not reduced as the number of phase transformation cycle was increased.

Keywords cross-linked carbon nanotubes; shaped phase change energy storage materials; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ based composite phase change energy storage material; eutectic salt