

碳纳米管/石蜡相变复合材料 研究进展

Research progress in carbon nanotube/
paraffin phase change composites

戴远哲^{1,2}, 唐 波¹, 张振宇¹, 任首龙¹

(1 常州大学 石油工程学院, 江苏 常州 213016; 2 江苏省战略与
发展研究中心, 南京 210000)

DAI Yuan-zhe^{1,2}, TANG Bo¹, ZHANG Zhen-yu¹, REN Shou-long¹

(1 School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou
213016, Jiangsu, China; 2 Jiangsu Province Strategy and Development
Research Center, Nanjing 210000, China)

摘要: 石蜡系相变材料具有较高的潜热值和单位质量储能密度, 近年来引起了国内外学者的广泛关注与研究。作为中低温相变材料中重要的一类, 石蜡系是制备室温及低温环境下相变复合材料的首选, 但是导热率较低等缺陷阻碍了其进一步的工业化进程。碳纳米管具有独特的微观结构和优良的导热性能, 故被认为是有望显著改善石蜡系相变材料热性能不足的重要候选材料之一, 因此碳纳米管/石蜡相变复合材料的制备及性能研究成为热点问题。本文综述了近年来石蜡系相变材料与碳纳米管复合材料的研究现状, 针对其制备设计、微胶囊化及实际应用等方面的进展进行系统归纳和评论, 并对碳纳米管/石蜡相变复合材料所面临的挑战(制备工艺复杂、稳定性差、实际评估少等)及未来可能的研究重点(掺杂比、浸润性、经济性等)进行展望。

关键词: 有机相变材料; 石蜡; 碳纳米管; 微胶囊; 储能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2020.000515

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2021)12-0091-09

Abstract: Paraffin phase change composite material (PPCCM) has attracted increasing attention and research from scholars at home and abroad because of its excellent latent heat value and high energy storage density. As an important class of medium and low temperature phase change materials, PPCCM is the first choice to prepare room temperature and low-temperature composite phase change materials. However, the risk of low thermal conductivity and some defects are obstacles for the industrialization of PPCCM. Due to the unique structure of carbon nanotubes (CNTs) with complex coils and excellent thermal conductivity, CNTs is considered as one of the important candidate materials that are expected to improve the thermal performance of PPCCM significantly. Therefore, the combination of CNTs and paraffin has become a hot issue. In this review, according to the current research status of CNTs and PPCCM in the past few years, the preparation, microencapsulation and practical application were systematically summarized. The challenges (complex preparation process, poor stability, few actual evaluation, etc.) and possible research priorities (doping ratio, wettability, economy, etc.) were also discussed.

Key words: organic phase change material; paraffin; carbon nanotube; microcapsule; energy storage

近年来, 如何缓解化石能源应用对气候的影响已成为全球可持续发展的一个热点问题。自工业革命以来, 全球经济和人口不断增长, 能源需求程度加剧。因此, 开发环境友好的可再生能源(如太阳能、风能、水能和海洋能等)迫在眉睫。但是, 清洁能源具有间歇性,

因此需要通过高效的储能蓄热材料和设备来解决此问题。热能存储(thermal energy storage, TES)是一种高效的间歇性能源利用技术, 使用相变材料进行储能可以缩小热能需求和供应之间的差距, 缓解能源危机, 进一步提高能源效率。相变材料的设计和操作相对简

单,具有良好的节能、环保和经济性。其中,有机相变材料具有相变温度范围广、应用方便、稳定性高、无毒、腐蚀性弱、过冷度低及可重复利用等优点,成为理想的储能材料^[1-2],并被广泛应用于太阳能转换及存储、电子热管理、建筑节能、废热利用和峰值电蓄热系统等领域^[3-7]。

石蜡作为有机相变材料中被研究和应用最广泛的一类,其是一种重要的石油产品,也可以由煤进行合成。石蜡的化学通式为 C_nH_{2n+2} (烷烃混合物),在正常条件下, C_1 至 C_4 的烷烃为气态, C_5 至 C_{17} 的烷烃为液态,而 C_{18} 及以上的烷烃为固态^[8]。同时,烷烃的熔点随着碳原子数的增加而升高,因此可以将石蜡和烷烃按比例混合在一起得到熔点可调控的相变材料。此外,石蜡还具有较高的潜热值以及独特的热力学特性(如热化学稳定性高、熔融状态蒸汽压低、过冷度低等)^[8]。但是,石蜡作为相变材料存在两个主要缺陷:(1)导热率较低,只有约 $0.2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ^[9],延缓了其吸收和释放热量的速度;(2)石蜡在使用过程中易发生泄露,熔化后石蜡的体积将增加十分之一,该现象会引起基质的收缩和破裂^[10]。为解决上述问题,研究人员采用一些高导热填料及多孔载体与石蜡进行掺杂。但是,复合材料成分的复杂化会导致经济成本的升高,并且不同材料间的相容性也存在问题,因此寻找合适的改性物质成为石蜡相变材料工业化应用的关键问题。

作为一种一维材料,碳纳米管具有高导热系数($6600\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)^[11]和互联盘绕的独特结构,因此被认为是石蜡的一种优良载体,可以针对性地解决石蜡的两个主要缺陷。碳纳米管主要由呈六边形排列的碳原子构成,呈现为数层到数十层的同轴圆管,其结构

比其他碳的同素异形体更加灵活,单个碳纳米管之间可以通过制造互连的碳纳米管框架,形成柔性且形态稳定的宏观结构^[12-14]。此外,碳纳米管还具有许多适合相变领域应用的理想特性,如较高的机械强度、高电容量,高热稳定性和大区间的长径比^[15-19]。因此,碳纳米管与石蜡复合材料的相关研究逐渐成为热点问题之一。

本工作针对碳纳米管在相变材料领域应用的优势,围绕石蜡相变材料上述两点不足,阐述了碳纳米管/石蜡相变复合材料在制备设计、微胶囊化及实际应用等方面的改良研究,综述了近年来碳纳米管/石蜡复合材料的研究现状与相关进展,指出现阶段复合材料的不足及面临的挑战,并对复合材料未来可能的发展方向提出了建议与展望。

1 碳纳米管掺杂石蜡材料制备设计研究

由于碳纳米管具有互联盘绕的独特结构,因此将其与石蜡结合所制备的复合材料具有很强的可塑性。不同的制备条件和方法将决定体系的结构,并对其性能产生显著影响。在框架设计上,Zhu 等^[20]发现,与分散无序的碳纳米管(r-CNT)相比,排列整齐的碳纳米管(a-CNT)可以促进石蜡的有序排列,达到更佳的结晶效果,并基于此制备了一种由膨胀蛭石改性的新型碳纳米管,此结构有助于石蜡在碳纳米管内部形成更多的结晶点,加快体系的换热效率。测试结果表明,其对石蜡的负载量高达 93%(质量分数,下同),且潜热值也比理论值提升了 19.6%。碳纳米管和形状稳定的 PCM@a-CNT 纳米复合材料的制备示意图如图 1 所示。

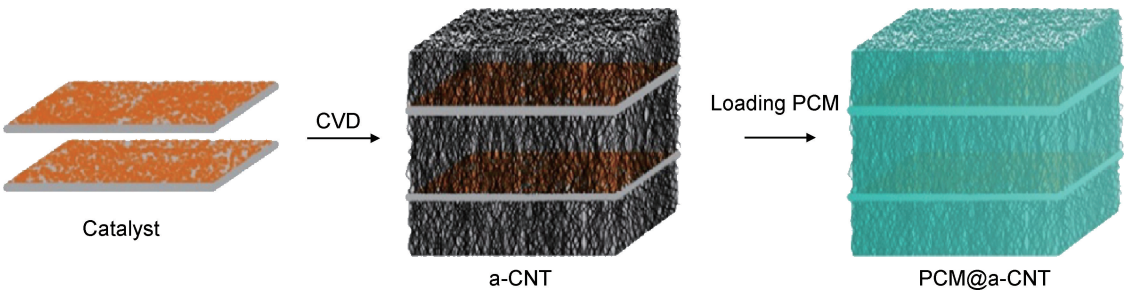


图 1 碳纳米管和形状稳定的 PCM@a-CNT 纳米复合材料的制备示意图^[20]

Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of a-CNT and shape-stabilized PCM@a-CNT nanocomposite^[20]

基于膨胀石墨独特的多孔框架结构,研究人员也尝试将其与碳纳米管共混来探究其与石蜡复合的可能性。任学明等^[21]对膨胀石墨/石蜡相变复合材料进行碳纳米管掺杂改性,制备了兼具高潜热值、高热导率与高循环稳定性的相变复合材料,并且通过理论计算确

定了碳纳米管的最优掺杂量。在此基础上,Qu 等^[22]先将膨胀石墨与多壁碳纳米管复合(EG-MWCNT)制得混合框架,继而与石蜡进行复合,进一步采用碳纤维替代碳纳米管(EG-CNF)并进行性能对比,研究发现 EG-MWCNT 具有相对较小的界面热阻,能更好地减

少声子散射,从而建立更有效的热传导途径,因此 EG-MWCNT 的协同作用要明显强于 EG-CNF(图 2)。

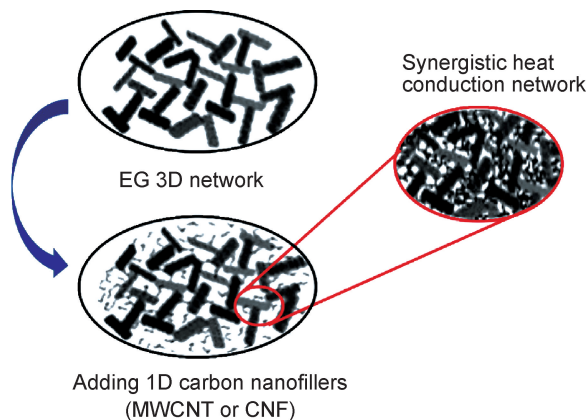


图 2 EG/CNT 协同热增强作用示意图^[22]

Fig. 2 Schematic diagram of synergistic thermal enhancement effect of EG/CNT^[22]

在制备工艺及方法上,Zhu 等^[23]采用高温管式炉制备了铜泡沫-碳纳米管相变复合材料框架,此结构不仅可以缩小泡沫骨架内部的低导热区域面积,而且可使碳纳米管分支间的连接更为牢固。与原来相比,此材料的导热系数增强了约 30 倍,更有助于相变体系热性能的提升。此外,Li 等^[24]通过液体插层法合成了由有机蒙脱土(OMMT)、石蜡、接枝多壁碳纳米管组成的相变复合材料。扫描电镜结果证实,石蜡与接枝多壁碳纳米管可均匀地分散于 OMMT 中,其导热性能也得到了增强。另一方面,高丽媛等^[25]对不同质量分数碳纳米管掺杂的石蜡相变复合材料设计了模拟平台蓄放热实验,以观察其熔融凝固过程中的内在机理。结果表明,其凝固强化效果随碳纳米管添加量的增加而增强,当掺杂量为 2.0% 时,凝固速率可以提升 16.3%。此理论研究有助于优化碳纳米管与石蜡的比例,为设计和调整制备方案提供参考。

此外,通过预处理也可以使体系内不同组分之间更好地协同工作,目前此手段也已被广泛应用于相变材料领域。Du 等^[26]创新性地先将纳米纤化纤维素(NFC)烷基化处理后与碳纳米管制备混合气凝胶,再进一步将石蜡浸渍其中制备相变复合材料。烷基化改性处理后的 NFC 和碳纳米管形成具有三维互连的多孔气凝胶结构,可充分支撑熔融的石蜡,在热性能得到提升的同时复合材料的光热转换效率也从 46.9% 提高到 83.4%,进一步拓宽了其应用领域。另一方面,Avid 等^[27]将多壁碳纳米管通过有机硅烷改性后(Si-MWCNT)与石蜡复合,有机硅烷改性后的碳纳米管在最大负载状态下的储能能力略有提高。通过相变循环

后的流变学评估发现,与未经预处理的碳纳米管/石蜡相变复合材料相比,采用改性碳纳米管制备的样品稳定性更高。研究证实,对碳纳米管进行合理的预处理可抑制石蜡的泄露,并赋予其个性化功能。

通过对碳纳米管/石蜡相变复合材料的框架设计、制备工艺及预处理等方面的改进,可以对体系构建起到更多有益效果。这是因为,经过优化后的载体内部通道能够形成更多的结晶位点,改善孔内部与分支之间的连通性,使系统的传热过程更加畅通。此外,相关研究表明^[20-21,23,27],石蜡的泄露率可被显著降低,虽然目前对其内部作用机理尚无定论,一般认为经过改性后的碳纳米管具有更强的毛细作用与分子作用力,吸附能力得到增强,从而降低石蜡的泄露率。另外,通过增加体系中碳纳米管的掺杂量,传热速率等热物性得到了明显的提高,但掺杂量达到某个峰点后热性能会呈现较大的回落。初步认为,是由于碳纳米管的质量分数过高导致团聚现象,反而堵塞了传热通道。其是否与制备工艺流程以及预处理方法有关还有待研究,如相变体系进行结构设计时,制备反应条件对于石蜡的整体性能是否有影响,经过预处理后助剂产生的副产物对于整体相变体系是否有污染等尚未被揭示。

2 碳纳米管掺杂石蜡微胶囊材料研究

石蜡微胶囊是一种由壳材料(主要成分为聚合物/无机涂料)及核材料(石蜡)组装形成的具有核-壳结构的微粒,其中外壳材料可以防止内部芯材在相态转变过程中的泄漏^[28-29],同时可以在相变过程中控制材料的体积变化^[30-32],因此外壳材料对微胶囊的性能有重要影响^[33-35]。

近年来,研究人员发现将碳纳米管作为石蜡微胶囊的壳体成分,不但可以抑制芯材的泄露,同时还可以提升体系的导热性能。Li 等^[36]将多壁碳纳米管通过 SiO₂ 表面涂覆改性(SiO₂@MWNTs)后作为微胶囊壳体包裹石蜡,并探究其对导热系数的影响。结果发现,随 SiO₂@MWNTs 直径及添加量的增加,相变体系的导热系数及耐高温限度提升越大。此外,温国清等^[37]利用微流控技术成功制备了以石蜡为芯层、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)改性多壁碳纳米管共混物为壳体的相变微胶囊。研究结果表明,此相变微胶囊具有优异的导热性能,并且力学性能也得到了加强,稳定性更佳。

在此基础上,研究人员将制备的微胶囊在不同工作环境中进行了针对性的测试。Cheng 等^[35]通过原位聚合技术制备了由碳纳米管为壳体的相变微胶囊,

壳中的碳纳米管通道加快了微胶囊的热传递效率。此外,通过 DSC 表征发现,此改性并不会影响相变芯材的潜热值和相变温度。进一步地,研究人员将带有 30% 含量微胶囊的电路板集成到房间模型的墙壁中,进行了模型室应用测试。与原始墙壁相比,室内温度波动变得更为平缓,此墙壁具有增强室内节能效果和热舒适度的能力。另一方面,李新芳等^[38]以石蜡和经硝酸预处理过的碳纳米管为原料,苯为溶剂,采用真空渗透法制备了碳纳米管/石蜡相变微胶囊,并设计了一个简易的热界面装置(内侧涂抹不同性质的二甲基硅油)对此种微胶囊的界面换热能力进行测试。结果表

明,将其作为二甲基硅油中的散热填充物提升了界面间的热反应速度和热稳定性,内外两侧温度差最高可达 3.8℃。在此基础上,Ma 等^[39]创新地将二氧化锡和碳纳米管复合作为壳体与石蜡共混制备相变微胶囊换热浆料,这种将微胶囊分散在水中形成浆液的方式不仅可以显著提升体系的比热容和导热率,而且在 40℃ 条件下可见光有效吸收效率高达 91.79%,展示了巨大的应用潜力。进一步地,Xu 等^[40]通过水热还原和原位沉积法,以 Cu,Cu₂O 混合碳纳米管为壳体与石蜡复合制备了一种相变微胶囊浆液,此传热流体具有较高的储热能力和优异的光热转换性能,其形成机理如图 3 所示。

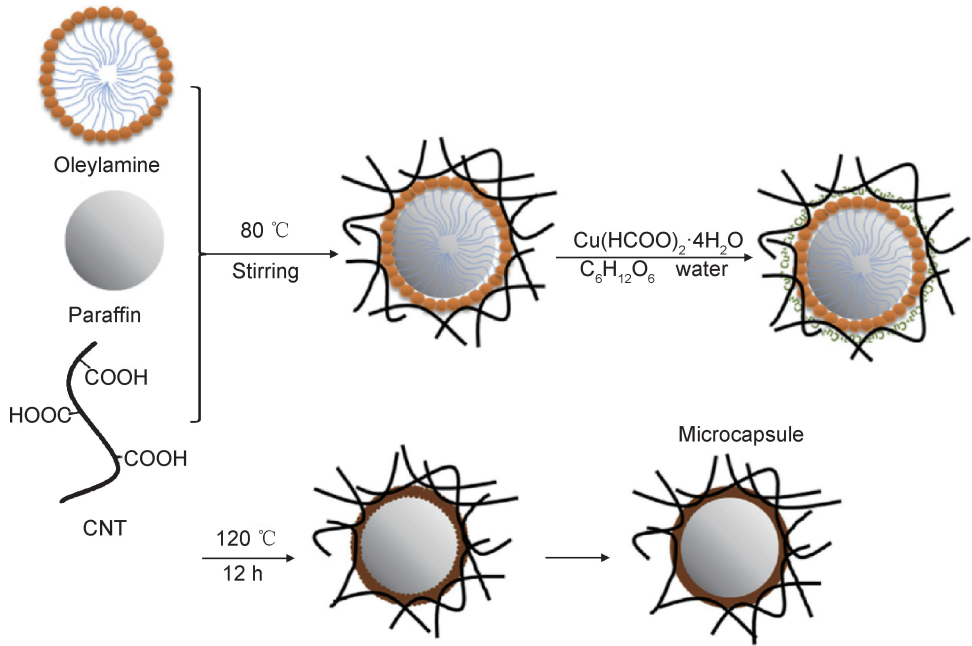


图 3 石蜡@Cu-Cu₂O/CNTs 微胶囊的形成机理^[40]

Fig. 3 Formation mechanism of paraffin@Cu-Cu₂O/CNTs microcapsules^[40]

另外,不直接以碳纳米管作为壁材成分,而将其作为壁材的改性剂也可实现一定的有益效果。李彦庆等^[41]以三聚氰胺-尿素-甲醛树脂为壳材,石蜡为相变芯材,多羟基超支化多壁碳纳米管和氨基卟啉为改性剂,通过原位-界面聚合法制备的相变微胶囊具有良好的热性能,同时对可见光还具有较强的吸收作用。周莉等^[42]以三聚氰胺-甲醛树脂作壳材,羟基改性的碳纳米管(MNCNTs-OH)为改性剂,采用原位聚合法制备了相变微胶囊,并系统研究了碳纳米管掺杂对微胶囊粒径分布、包覆率、机械强度、密封性的影响。结果表明,MNCNTs-OH 的掺杂能够显著降低微胶囊在离心处理过程中的破损率,改善微胶囊壁材的韧性与强度,提升相变微胶囊的密封性。

综上,微胶囊化作为相变材料应用于实际工业领域最有潜力的方式之一,被研究人员广泛关注。采用

碳纳米管作为石蜡相变微胶囊壳材的有效成分,实现抑制石蜡泄露的同时还可以很好地解决石蜡体系导热率低的问题。但是,上述复合相变材料仍存在一些问
题:(1)制备方法大多工艺复杂、耗时较长。制备时间过长会导致碳纳米管在体系中团聚,后期若使用分散剂辅助也难以从体系中去除,降低微胶囊性能,同时造成了污染,在工程应用中增加了体系的不确定性;(2)随着循环次数的增多,存在过冷失效的问题,目前此缺陷还没有有效的解决办法,是否可以参照部分无机相变材料选取合适的成核剂作为助剂来解决此问题还需进一步的探讨;(3)虽然通过掺杂碳纳米管能够有效提升石蜡微胶囊的导热性能,但体系的相变潜热与相变温度会随之降低,并且多次循环后的衰减程度加剧;(4)包覆率不高,推测与微胶囊中石蜡和碳纳米管芯囊比的设定有紧密关系,同时制备过程中辅助试剂(交联

剂、乳化剂等)的用量及搅拌速率等条件也会造成一定的影响。

3 碳纳米管掺杂石蜡材料应用领域研究

在国家政策导向与世界能源形势的影响下,加快发掘相变材料在建筑节能、电子元件、设备热管理等领域的应用迫在眉睫。在理论和实验研究的基础上,研究人员进一步针对碳纳米管/石蜡相变复合材料产品进行了设计及测试,并取得了一定的进展。

在建筑节能领域,Wu 等^[43]将不同质量分数的碳纳米管与石蜡复合制备相变材料,随着碳纳米管掺杂量的增加,相变复合材料的蓄冷相变温度及潜热值降低,而导热性能逐渐提升。进一步将此相变复合材料应用于立式开放式冷藏展示柜(vertical open refrigerated display cabinet, VORDC)的架子上进行实际应用测试。结果表明,在除霜期间填充相变复合材料的架子降低了 VORDC 的内部温度,并有效平缓了除霜期间的温度波动。吴学红等^[44]也在冷藏陈列柜的复合搁架中填充了石蜡/碳纳米管相变蓄冷材料,探究其热物性随温度和碳纳米管添加量变化之间的关联,为工业应用提供详细的参考数据。另一方面,在多孔载体方向,基于膨胀珍珠岩在节能领域的巨大应用潜力,Zhang 等^[45]通过真空浸渍法制备了石蜡-碳纳米管/膨胀珍珠岩相变复合材料。通过膨胀珍珠岩的负载使材料的储能性能得到显著改善,且具有良好的化学稳定性和热稳定性,其中导热率为原本基材的 4.82 倍。在此基础上,Karaipekli 等^[46]也做了类似的工作,并发现碳纳米管掺杂量约为 1% 时体系的热性能最佳。此类共混掺杂的相变复合材料有望应用于建筑节能领域中,如家用热水和供暖系统等,此外还可根据气候条件应用于建筑物的温度调节以及废热回收,因此具有广阔的应用前景与实际意义。

刘艳丽等^[47]将石蜡与碳纳米管复合之后掺入水泥浆体中,结果表明此复合泥浆的调温性能得到了显著改善,随着掺杂比例的提高,升温曲线和降温曲线趋于平缓,调温效果也得到了一定的优化。但是掺入相变复合材料会降低水泥的力学性能,当掺杂量超过 8% 时,力学性能会出现较大程度的衰减,因此如何设计最优配比还需进一步的研究。此外,Liu 等^[48]测试了含有不同质量分数碳纳米管的碳纳米管/石蜡相变复合材料的热性能,并通过数值模拟优化了搭载此相变复合材料面板翅片的几何参数,再进一步根据翅片内表面温度和热通量分别测试了装载优化和未优化相变面板复合墙体的热性能。结果表明,装

载优化相变复合材料面板的墙体储热和散热性能得到显著提升,所提出的二级优化方法已成功应用于建筑围护结构的热性能改善工程中,其构造方案如图 4 所示。

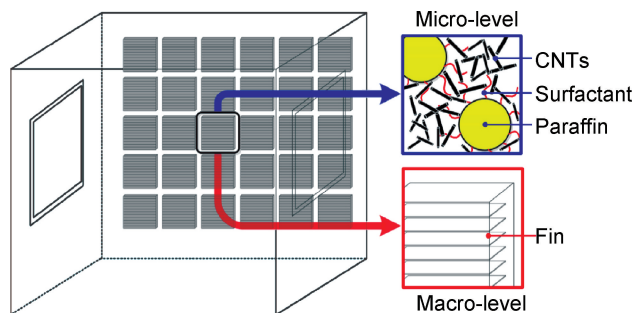


图 4 具有优化相变面板及两级优化相变面板复合墙体的构造^[48]

Fig. 4 Construction of the composite wall with optimized PCM panels and two-level optimization of PCM panel^[48]

除建筑节能领域外,碳纳米管/石蜡复合相关材料在热管理工程领域也取得一定的进展。Farzanehnia 等^[49]将多壁碳纳米管与石蜡复合,评估其在被动及主动工作模式下掺杂不同含量碳纳米管的相变复合材料对电子芯片组散热器热性能的影响。结果表明,此复合材料可提高组件的稳态温度,同时降低芯片组的运行温度,有效延长电子元件寿命。今后的研究可继续着眼于将其与主动冷却模块合理结合,利用其协同作用来进一步优化电子元件的散热性能。同期,Zou 等^[50]制备了应用于动力电池模块的多壁碳纳米管/石蜡相变复合材料,并设计相关对比实验以评估动力电池模块的传热性能。结果表明,其导热性能接近泡沫铜/石蜡相变复合材料,当增强区域变窄时,电池模块的温度分布更加均匀,说明此材料可改善动力电池模块的热管理性能。Zou 等^[51]制备了具有不同比例的石墨烯和多壁碳纳米管共混掺杂石蜡的相变复合材料。结果表明,多壁碳纳米管与石墨烯质量分数比为 3:7 时表现出最佳的协同强化传热效果,且与单一采用石墨烯或单/多壁碳纳米管修饰的复合材料相比,复合相变材料的导热系数得到了更进一步的提升。另外,该相变复合材料具有更高的温变速率,可以在更短时间内实现能量的储放,在锂离子动力电池的热管理中显示出巨大的潜力。徐斌等^[52]以油胺为分散稳定剂,在石蜡中热分解甲酸铜-碳纳米管复合物前驱体,制备纳米铜修饰的多壁碳纳米管/石蜡复合材料。结果表明,纳米铜原位沉积在碳纳米管外壁上,当纳米铜-多壁碳纳米管的添加量为 0.2% 时,复合材料具有最短的升温时间,体积膨胀率小,且多次加热后稳定性好,可作为热敏微驱动器的理想材料。此外,Chen

等^[53]创新性地将导电碳纳米管/聚合物膜的制备方法引入导电相变膜的制造中,通过预先超声处理表面活性剂制备了稳定的单壁碳纳米管分散体,在进一步置换溶剂后,石蜡可通过扩散作用均匀地渗入碳纳米管框架中,并且通过同步挥发制得柔性相变膜(phase change material films,PCMF)。PCMF 在储放热过程中表现出优良的导电性、柔韧性、热稳定性和可逆性,并且相变膜样品的导电率最高可达 3927.3 S/m。这种柔性电驱动薄膜在智能电子设备、红外隐身、可穿戴设备等领域具有广阔的应用前景。

根据现有相关文献汇总分析,碳纳米管/石蜡相

变复合材料已在相关领域(建筑节能、热管理工程等)进行了大量的试触,并已初步证实其在这些领域的应用潜力,但是局部的实验并不能证明其大规模应用的可行性,如在长期工况下模块化体系储能状态的变化规律,实际工程应用前期与后期维护成本的经济性等,因此在此阶段是否适用于现代工业应用仍然是个问题。另一方面,目前的研究很少提到关于此种复合材料与容器及外部设备材质之间的相容性。

根据以上研究,将部分石蜡/碳纳米管相变复合材料的相关热物性数据汇总于表 1。

表 1 部分石蜡/碳纳米管相变复合材料热物性数据汇总
Table 1 Summary of thermophysical data of some paraffin/carbon nanotube phase change composites

Latent enthalpy/ (J · g ⁻¹)	Phase transition temperature/℃	Thermal stability/℃	Thermal conductivity/ (W · m ⁻¹ · K ⁻¹)	Application field	Ref
191.56-218.56	28	—	—	—	[20]
107	60	—	3.49	—	[23]
47.7	21.5	—	0.301	—	[24]
250.9-252.9	68	200	0.583	—	[26]
236.3-239.0	43.7	—	0.189-0.261	—	[27]
144.39	27.5	—	4.106	—	[21]
112.25	28.97	165	—	Building energy-saving	[35]
100	26	164	0.296-0.383	—	[36]
101.9-104.9	30.5	153	—	—	[37]
86	61.4	200	0.77	Solar energy	[39]
81.31	61.17	295	—	—	[40]
107.06	47.87	—	—	—	[41]
128.2-151.5	—5	—	0.322-0.612	Building energy-saving	[43]
128.2	1.25-1.64	—	0.487-0.516	Building energy-saving	[44]
96	44	136	0.516	Building energy-saving	[45]
159	36	130	0.19-0.32	Heat recovery	[46]
72-104	19-28	125-165	0.604-0.672	Building energy-saving	[47]
137	23	—	0.1813-0.2125	Building energy-saving	[48]
224.8	46.6	—	5.1	Thermal management engineering	[50]
200	33	—	0.61-0.87	Thermal management engineering	[51]
134.21-163.80	42.93-48.70	—	—	Electronic component	[52]
211.9	36.5	200	—	Thermal management engineering	[53]

4 结束语

石蜡作为中低温相变材料中极具应用潜力的相变材料,具有较高的潜热值和宽泛的熔点区间,同时单位质量储能密度较大,是有望最先工业化的相变芯材之一。但是,其导热率和导致传热效率低,此外还存在相态变化过程中易泄露等问题。通过将碳纳米管与石蜡的复合在一定程度上能够缓解上述不足。未来,相变复合材料需要在以下 4 个方面进行更深入的研究:

(1)在石蜡与碳纳米管的研究中,对碳纳米管进行预处理及掺杂改性为主要研究方向。石蜡包含非极性

分子,而碳纳米管则为极性分子,如何最大程度地提升两种材料的浸润性还需进一步的研究。此外,制备过程中边界条件对体系的影响也有待更深层次的探索。

(2)从目前的研究结果来看,碳纳米管的掺杂会导致石蜡相变体系潜热值的降低,且相变温度点发生无序飘移。因此,寻找最优化的碳纳米管掺杂量以帮助相变体系达到最优效能,以及揭示碳纳米管掺杂量对复合物体系相变温度的影响机理还需更深层次的研究。

(3)与大多数相变材料一样,石蜡也具有对温度梯度不敏感的问题,影响其潜在的广泛应用,今后可考虑

将光吸收剂和碳纳米管共同修饰石蜡体系以解决这个问题。

(4)不同的工艺和条件制备的碳纳米管具有不同的尺寸与厚度,将其作为修饰物会对石蜡体系的储能性能和热稳定性产生一定的影响,但是目前相关研究还比较匮乏,需进一步的探讨。

参考文献

- [1] YE S B, ZHANG Q L, HU D D, et al. Core-shell-like structured graphene aerogel encapsulating paraffin: shape-stable phase change material for thermal energy storage[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 4018-4025.
- [2] YU D H, HE Z Z. Shape-remodeled macrocapsule of phase change materials for thermal energy storage and thermal management [J]. *Applied Energy*, 2019, 247: 503-516.
- [3] 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.
- [4] WANG W T, TANG B T, JU B Z, et al. Fe_3O_4 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.
- [5] ZHANG Y A, GURZADYAN G G, UMAIR MM, et al. Ultrafast and efficient photothermal conversion for sunlight-driven thermal-electric system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 344: 402-409.
- [6] ZOU D Q, MA X F, LIU X S, et al. Thermal performance enhancement of composite phase change materials (PCM) using graphene and carbon nanotubes as additives for the potential application in lithium-ion power battery[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 120: 33-41.
- [7] KONSTANTINIDOU C A, LANG W, PAPADOPOULOS A M. Multiobjective optimization of a building envelope with the use of phase change materials (PCMs) in Mediterranean climates[J]. *International Journal of Energy Research*, 2018, 42(9): 3030-3047.
- [8] SHARMA A, TYAGI V V, CHEN C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(2): 318-345.
- [9] FARID M M, KHUDHAIR A M, RAZACK S A K, et al. A review on phase change energy storage materials and applications [J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45(9/10): 1597-1615.
- [10] DRISSI S, LING T C, MO K H. Thermal efficiency and durability performances of paraffinic phase change materials with enhanced thermal conductivity-a review[J]. *Thermochimica Acta*, 2019, 673: 198-210.
- [11] BERBER S, KWON Y K, TOMANEK D. Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes[J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(20): 4613-4614.
- [12] TONG X, LI N Q, ZENG M, et al. Organic phase change materials confined in carbon-based materials for thermal properties enhancement: recent advancement and challenges[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 108: 398-422.
- [13] 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]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(29): 15191-15199.
- [14] MENG X, ZHANG H Z, SUN L X, et al. Preparation and thermal properties of fatty acids/CNTs composite as shape-stabilized phase change materials[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2013, 111: 377-384.
- [15] RAHMAN M M, HUSSEIN M A, ALAMRY K A, et al. Polyaniline/graphene/carbon nanotubes nanocomposites for sensing environmentally hazardous 4-aminophenol [J]. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2018, 15: 63-74.
- [16] YEE M J, MUBARAK N M, KHALID M, et al. Synthesis of polyvinyl alcohol (PVA) infiltrated MWCNTs buckypaper for strain sensing application[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 17295.
- [17] LIM J Y, MUBARAK N M, KHALID M, et al. Novel fabrication of functionalized graphene oxide *via* magnetite and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [J]. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2018, 16: 403-411.
- [18] SHARMA M, RAMAKRISHNAN S, REMANAN S, et al. Nano tin ferrous oxide decorated graphene oxide sheets for efficient arsenic (Ⅲ) removal[J]. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 2018, 13: 82-92.
- [19] 孙伟, 周国相. CNTs 泡沫相变复合材料: 纳米孔隙的构筑与相变材料的包裹[J]. *航空材料学报*, 2019, 39(4): 71-77.
- [20] SUN W, ZHOU G X. Composite of CNT foam and phase change material: nano pore structure and the packing of phase change material[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2019, 39(4): 71-77.
- [21] ZHU X, HAN L, LU Y F, et al. Geometry-induced thermal storage enhancement of shape-stabilized phase change materials based on oriented carbon nanotubes [J]. *Applied Energy*, 2019, 254: 113688.
- [22] 任学明, 沈鸿烈, 杨艳. 膨胀石墨/石蜡复合相变材料的碳纳米管掺杂改性研究[J]. *功能材料*, 2019, 50(6): 6008-6012.
- [23] REN X M, SHEN H L, YANG Y. Study on the preparation and characterization of CNTs modified expanded graphite/paraffin composite PCM[J]. *Journal of Functional Materials*, 2019, 50(6): 6008-6012.
- [24] QU Y, WANG S, ZHOU D, et al. Experimental study on thermal conductivity of paraffin-based shape-stabilized phase change material with hybrid carbon nano-additives[J]. *Renewable Energy*, 2020, 146: 2637-2645.
- [25] ZHU W, HU N X, WEI Q P, et al. Carbon nanotube-Cu foam hybrid reinforcements in composite phase change materials with enhanced thermal conductivity[J]. *Materials and Design*, 2019, 172: 107709.
- [26] LI M, GUO Q G, NUTT S. Carbon nanotube/paraffin/montmorillonite composite phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy*, 2017, 146: 1-7.
- [27] 高丽媛, 杨宾, 郝梦琳, 等. 碳纳米管/石蜡复合相变材料热性能

- 的实验研究[J]. 应用化工, 2019, 48(4): 752-754.
- GAO L Y, YANG B, HAO M L, et al. Experimental study on thermal properties of carbon nanotube/paraffin composite phase change materials [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(4): 752-754.
- [26] DU X S, QIU J H, 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 Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 5695-5703.
- [27] AVID A, JAFARI S H, KHONAKDAR A H, et al. Surface modification of MWCNT and its influence on properties of paraffin/MWCNT nanocomposites as phase change material[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(9): 48428.
- [28] FANG Y T, KUANG S Y, GAO X N, et al. Preparation and characterization of novel nanoencapsulated phase change materials[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(12): 3704-3707.
- [29] WANG Y, ZHANG Y, XIA T D, et al. Effects of fabricated technology on particle size distribution and thermal properties of stearic-eicosanoic acid/polymethylmethacrylate nanocapsules [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 120: 481-490.
- [30] CHEN C K, ZENG J W, SHEN B Y, et al. Experimental investigation on performance of intumescent coating for steel plate at elevated temperature[J]. Journal of Central South University, 2015, 22: 3151-3158.
- [31] CHEN C K, ZHU C X, LIU X Y, et al. Experimental investigation on the effect of asymmetrical sealing on tunnel fire behavior [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 92: 55-65.
- [32] QURESHI Z A, ALI H M, KHUSHNOOD S. Recent advances on thermal conductivity enhancement of phase change materials for energy storage system: a review[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2018, 127: 838-856.
- [33] BAYES-GARCIA L, VENTOLA L, CORDOBILLA R, et al. Phase change materials(PCM) microcapsules with different shell compositions: preparation, characterization and thermal stability [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94: 1235-1240.
- [34] KONUKLU Y, UNAL M, PAKSOY H O. Microencapsulation of caprylic acid with different wall materials as phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 120: 536-542.
- [35] CHENG J J, ZHOU Y, MA D, et al. Preparation and characterization of carbon nanotube microcapsule phase change materials for improving thermal comfort level of buildings[J]. Construction and Building Materials, 2020, 244: 118388.
- [36] LI M, CHEN Q W, YANG C Q. The effect of the geometry and content of the modified carbon nanotubes on the thermal properties of the composite phase-change materials[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 143(52): 103-112.
- [37] 温国清, 谢锐, 巨晓洁, 等. 多壁碳纳米管/聚乙烯醇缩丁醛复合相变纤维的制备与性能[J]. 化工进展, 2015, 34(10): 3688-3692.
- WEN G Q, XIE R, JU X J, et al. Preparation and properties of MWNT/polyvinyl butyral composite phase change fibers [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(10): 3688-3692.
- [38] 李新芳, 吴淑英. 石蜡填充碳纳米管复合材料的制备与界面传热性能研究[J]. 低温与超导, 2017, 45(2): 88-92.
- LI X F, WU S Y. Preparation and interface heat transfer properties of paraffin-filled carbon nanotube composite[J]. Cryogenics & Superconductivity, 2017, 45(2): 88-92.
- [39] MA X C, LIU H, CHEN C, et al. Synthesis of novel microencapsulated phase change material with SnO₂/CNTs shell for solar energy storage and photo-thermal conversion[J]. Materials Research Express, 2020, 7: 015513.
- [40] XU B, CHEN C H, ZHOU J, et al. Preparation of novel microencapsulated phase change material with Cu-Cu₂O/CNTs as the shell and their dispersed slurry for direct absorption solar collectors[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 200: 109980.
- [41] 李彦庆, 李怡蕙, 张丽燕, 等. 氨基卟啉和多壁碳纳米管改性三聚氰胺-尿素-甲醛树脂/石蜡微胶囊的制备[J]. 化工新型材料, 2018, 46(7): 89-92.
- LI Y Q, LI Y H, ZHANG L Y, et al. Preparation of MUF/paraffin microcapsule modified by amino porphyrin and carbon nanotube[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(7): 89-92.
- [42] 周莉, 李怡蕙, 刘国洪, 等. 碳纳米管对液体石蜡微胶囊性能影响的探究[J]. 应用化工, 2017, 46(10): 1988-1991.
- ZHOU L, LI Y H, LIU G H, et al. Study on the effect of carbon nanotubes on the performance of liquid paraffin microcapsules [J]. Applied Chemical Industry, 2017, 46(10): 1988-1991.
- [43] WU X H, WANG C X, WANG Y L, et al. Experimental study of thermo-physical properties and application of paraffin-carbon nanotubes composite phase change materials [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2019, 140: 671-677.
- [44] 吴学红, 王春熙, 高茂条, 等. 石蜡-碳纳米管复合材料的热物性研究[J]. 工程热物学报, 2017, 38(5): 1071-1076.
- WU X H, WANG C X, GAO M T, et al. Experimental study of thermo-physical properties of paraffin-carbon nanotubes composite materials[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2017, 38(5): 1071-1076.
- [45] ZHANG X G, WEN R L, HUANG Z H, et al. Enhancement of thermal conductivity by the introduction of carbon nanotubes as a filler in paraffin/expanded perlite form-stable phase-change materials[J]. Energy and Buildings, 2017, 149: 463-470.
- [46] KARAIPEKLI A, BICER A, SARI A, et al. Thermal characteristics of expanded perlite/paraffin composite phase change material with enhanced thermal conductivity using carbon nanotubes[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 134: 373-381.
- [47] 刘艳丽, 王利辉. 碳纳米管/石蜡复合相变材料的制备及对水泥净浆性能影响研究[J]. 新型建筑材料, 2018(3): 138-141.
- LIU Y L, WANG L H. Preparation of carbon nanotubes/paraffin composite phase change materials and its effect on performance of cement[J]. New Building Materials, 2018(3): 138-141.
- [48] LIU Y, WANG M Y, CUI H Z, et al. Micro-/macro-level optimi-

zation of phase change material panel in building envelope[J]. Energy,2020,195:116932.

[49] FARZANEHNIA A,KHATIBI M,SARDARABADI M. Experimental investigation of multiwall carbon nanotube/paraffin based heat sink for electronic device thermal management[J]. Energy Conversion and Management,2019,179:314-325.

[50] ZOU D Q,LIU X S,HE R J,et al. Preparation of a novel composite phase change material(PCM) and its locally enhanced heat transfer for power battery module[J]. Energy Conversion and Management,2019,180:1196-1202.

[51] ZOU D Q,MA X F,LIU X S,et al. Thermal performance enhancement of composite phase change materials (PCM) using graphene and carbon nanotubes as additives for the potential application in lithium-ion power battery[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer,2018,120:33-41.

[52] 徐斌,楼白杨,曹小海. 纳米铜修饰多壁碳纳米管/石蜡相变驱动复合材料的制备及热性能[J]. 复合材料学报,2015,32(2):6008-6012.

XU B,LOU B Y,CAO X H. Preparation and thermal properties of nano copper decorated multi-walled carbon nanotubes/paraffin composites for phase- change actuation[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2015,32(2):6008-6012.

[53] CHEN R J,HUANG X Y,DENG W B,et al. Facile preparation of flexible eicosane/SWCNTs phase change films *via* colloid aggregation for thermal energy storage [J]. Applied Energy, 2020,260:114320.

基金项目:国家自然科学基金(51506012);江苏省青蓝工程(SCZ1908200013);常州市科技支撑计划(CE20185043);江苏省研究生科研创新计划(SJ CX20_0983)

收稿日期:2020-06-07;**修订日期:**2021-02-18

通讯作者:唐波(1983—),男,副教授,博士,研究方向为纳米材料制备及应用过程中的热科学问题,联系地址:江苏省常州市武进区科教城机械石油楼(213016),E-mail:tangbo@cczu.edu.cn

(本文责编:王 晶)