



中国热管理网

WWW.REGUANLI.COM



华南理工大学

South China University of Technology

# 博士学位论文

## 高性能微/纳米相变乳液的制备、特性 及其应用研究

作者姓名	王方娴
学科专业	能源化学工程
指导教师	方晓明 研究员
所在学院	化学与化工学院
论文提交日期	2019年4月9日

**Researches on preparation, characteristics and applications of high-performance micro/nano-sized phase change material emulsions**

A Dissertation Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy

**Candidate: Fangxian Wang**

**Supervisor: Prof. Xiaoming Fang**

South China University of Technology

Guangzhou, China

分类号：TK02

学校代号：10561

学号：201610103895

华南理工大学博士学位论文

# 高性能微/纳米相变乳液的制备、特性 及其应用研究

作者姓名：王方娴

指导教师姓名、职称：方晓明 研究员

申请学位级别：博士学位

学科专业名称：能源化学工程

研究方向：传热强化与过程节能

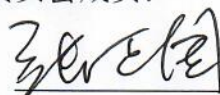
论文提交日期：2019年4月9日

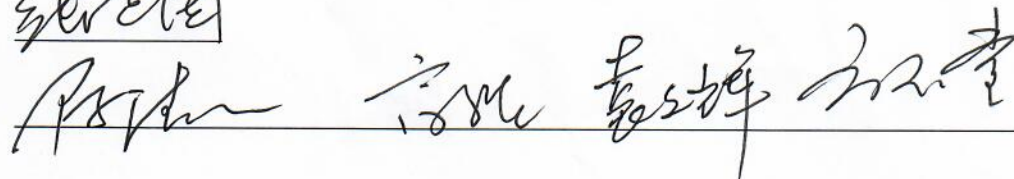
论文答辩日期：2019年6月2日

学位授予单位：华南理工大学

学位授予日期： 年 月 日

答辩委员会成员：

主席：

委员：

# 华南理工大学

## 学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写的成果作品。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：王方嫻

日期：2019年06月02日

## 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：研究生在校攻读学位期间论文工作的知识产权单位属华南理工大学。学校有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许学位论文被查阅（除在保密期内的保密论文外）；学校可以公布学位论文的全部或部分内 容，可以允许采用影印、缩印或其它复制手段保存、汇编学位论文。本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

本学位论文属于：

保密（校保密委员会审定 为涉密学位论文时间：\_\_\_年\_\_\_月\_\_\_日），于年\_\_\_月\_\_\_日解密后适用本授权书。

不保密，同意在校园网上发布，供校内师生和与学校有共享协议的单位浏览；同意将本人学位论文编入有关数据库进行检索，传播学位论文的全部或部分内 容。

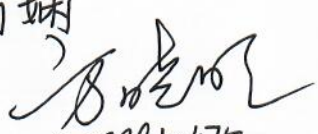
（请在以上相应方框内打“√”）

作者签名：王方嫻

指导教师签名：

作者联系电话：

联系地址(含邮编)：

  
15899950475

日期：2019.06.02

日期：2019.06.02

电子邮箱：cew.fangxian@mail.scut.edu.cn

## 摘 要

提高流体的比热容是实现强化传热的重要手段。将发生相变时能吸收或释放大量的潜热的相变材料引入到常规传热流体中是提升其比热容的有效途径。将有机相变材料在乳化剂作用下直接分散到水中所得的相变乳液具有比热容大、制备工艺简单和成本低等特点,是一种具有发展潜力的新型传热流体。对于常规的微米级相变乳液来说,稳定性差、过冷度大以及导热系数低是制约其实际应用的主要问题;而纳米乳液因液滴尺寸在纳米尺度范围内则具有稳定性好的特性,探索其应用性能则是推进其实用化进程的前提。本论文致力于研制稳定性好、过冷度小且导热系数高的高性能微米级相变乳液以及将纳米相变乳液用作锂离子电池液体冷却系统工作介质的性能研究,并取得了以下研究成果。

为了制备稳定性好且过冷度小的相变乳液,首次探索了由聚乙烯醇(PVA)和聚乙二醇(PEG-600)复配的复合高分子型乳化剂来制备石蜡/水微米级相变乳液。考察PVA和PEG-600的质量比、复合乳化剂与石蜡的质量比和均质乳化速率等工艺参数对20 wt%石蜡/水相变乳液的粒径分布、稳定性和黏度的影响。研究表明,适宜的乳化工工艺条件为:PVA和PEG-600的质量比为50:50、复合乳化剂和石蜡质量比为1:5以及均化速率为10000 rpm。所得相变乳液经冷热循环试验表明具有良好的分散稳定性。采用该复合高分子乳化剂制备的不同石蜡质量分数相变乳液都没有出现明显过冷。所得相变乳液的最大比热容是水的1.51-2.18倍。在相同蓄热量下,相变乳液消耗的泵功率比水小;当蓄热量为26 kW时,20 wt%相变乳液消耗的泵功率仅为水的33.2%。

针对新型的直接吸收式太阳能集热器,研制了稳定性好、过冷度小、导热系数高且具光热转化性能的纳米石墨粉改性相变乳液用作工作流体。具体地,将纳米石墨粉添加到上述研制含复合高分子型乳化剂的相变乳液中,考察了纳米石墨粉添加量以及石蜡质量分数等参数对所得改性相变乳液的相变温度、相变焓、过冷度、导热系数以及光热转化性能的影响,以实现性能优化。结果表明,纳米石墨粉改性相变乳液的导热系数和吸光度随纳米石墨粉质量分数的增加而增大,随石蜡质量分数的增加而逐渐降低;纳米石墨粉改性相变乳液的吸光度需与其导热系数相匹配,才能避免因样品中的水蒸发引起入射光强度的削弱;0.07 wt%纳米石墨粉改性的20 wt%相变乳液的光热转化性能最好,其蓄热量是水的1.64倍。研究发现,0.07 wt%纳米石墨粉改性的20 wt%相变乳液具有良

好的热可靠性和分散稳定性。

为了克服蓄冷相变乳液普遍存在的稳定性差、过冷度大且导热系数低等问题，提出了通过添加纳米石墨粉来同时解决上述问题的创新方案，制备了纳米石墨改性 OP10E/水相变乳液。考察了纳米石墨含量对所得蓄冷乳液的过冷度、导热系数、分散稳定性和热可靠性的影响。结果表明，纳米石墨粉质量分数为 2 wt% 时，纳米石墨粉改性相变乳液的过冷度从 9.9 °C 降至 0 °C，但相变焓几乎没有改变，导热系数比纯相变乳液提高了 88.9%，显示出纳米石墨粉在降低相变乳液过冷度并提升导热系数上的作用；存储 30 天和冷热循环 300 次后的测试表明，含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液具有良好的分散稳定性和热可靠性。

率先将纳米相变乳液用作锂离子电池液体冷却系统的新型工作介质，研究了其应用性能。具体地，采用超声乳化法制备了不同质量分数的 OP28E/水纳米相变乳液，考察了纳米相变乳液的质量分数对电池热管理系统的最大温升、最大温差以及压降等特性的影响，并运用数值模拟对相变乳液的流量进行了优化。研究表明，所得纳米相变乳液的平均粒径都小于 200 nm。10 wt% 和 20 wt% 纳米相变乳液的最大表观比热容分别是水的 2.3 倍和 4.7 倍。纳米相变乳液近似为牛顿流体，表观黏度均小于 5.11 mPa s，符合泵输送系统的要求。当冷却液流速为 200 mL min<sup>-1</sup> 和放电倍率为 2 C 时，以 10 wt% 纳米相变乳液作为冷却液的电池组的最高温度和最大温度分别比以水作为冷却液的电池组的低 1.1 °C 和 0.4 °C，而其总压降仅比水的高 1.6%。数值模拟结果表明，电池组的最高温度和最大温差随着流量的增加而减小，且 10 wt% 相变乳液的电池热管理性能比水的好。

**关键词：**相变乳液；过冷度；分散稳定性；导热系数；纳米相变乳液

## Abstract

Improving the specific heat capacity of fluids is an important way to enhance heat transfer. Dispersing organic phase change materials (PCM) which can absorb or release a large amount of latent heat during phase change into conventional heat transfer fluids (HTFs) is an effective way to improve their specific heat capacities. Phase change material emulsion (PCME) prepared by directly dispersing the PCM into water, has the advantages of larger specific heat capacity, simple preparation process and low cost. However, poor stability, large supercooling and low thermal conductivity are the main problems restricting the practical applications of micro-sized PCMEs. Moreover, nano-sized PCME has good stability due to its small droplet size, and explore its application performance is a prerequisite to promote the practical process. This paper aims at preparing high-performance micro-sized PCMEs with good stability, little supercooling and high thermal conductivity, together with investigating the thermal management performance of the lithium-ion battery liquid cooling system employing the nano-sized PCME as a novel working medium. The main results are as follows.

In order to obtain the PCMEs with good stability and little supercooling, a mixed polymeric emulsifier consisting of polyvinyl alcohol (PVA) and polyethylene glycol-600 (PEG-600) was first explored for preparing high-performance paraffin/water micro-sized PCMEs. After the effects of mass ratio of PVA to PEG-600, the mass ratio of the mixed emulsifier to the paraffin and the homogenization rate on the size distribution, viscosity and dispersion stability of the 20 wt% PCMEs were systematically investigated. The optimal emulsification conditions have been determined to be 50:50 for the mass ratio of PVA/PEG-600, 1:5 for the mass ratio of mixed emulsifier/paraffin and 10000 rpm for the homogenization rate. The separation rate of 20 wt% PCMEs was 13.1% after being experienced 50 heating-cooling cycles, indicating that the 20 wt% PCMEs had good dispersion stability. Furthermore, the as-prepared PCMEs containing different mass fractions of paraffin exhibit no supercooling and their maximum specific heat capacities are 1.51-2.18 times as high as that of water, but their thermal conductivities are lower than that of water.

Moreover, the pumping power consumption of the PCME shows a drastic reduction as compared to that of water at the same heat storage capacity. When the heat storage capacity is 26 kW, the power consumption of the 20 wt% PCME is only 33.2% of the water. The results demonstrate that the PCMEs show great potential for use as a novel HTF in thermal energy storage (TES) systems.

Aiming at obtaining graphite nanoplatelets (GNPs) decorated PCMEs with good stability, little supercooling, enhanced thermal conductivity and improved photo-thermal conversion performance for direct absorption solar collectors (DASCs), GNPs were dispersed into paraffin/water micro-sized PCMEs stabilized by the mixed polymeric emulsifier. The effects of the amount of GNPs and paraffin mass fraction on the phase change temperature, phase change enthalpy, supercooling, thermal conductivity as well as the photo-thermal conversion performance of GNPs decorated PCMEs were investigated systematically. The results show that the thermal conductivity and optical absorption of GNPs decorated PCMEs increase with the mass fraction of GNPs, but decrease with the increase of paraffin mass fraction. To avoid the evaporation of the water included in a PCME to weaken the incident light consequently, its optical absorption property should match with its thermal conductivity. The 0.07 wt% GNPs decorated 20 wt% PCME has the best photo-thermal conversion performance, and its relative heat storage capacity is 164% higher than that of water. Additionally, the 0.07 wt% GNPs decorated 20 wt% PCME exhibits good thermal stability and thermal reliability.

To overcome the problems of poor stability, large supercooling and low thermal conductivity of cold storage PCMEs, graphite nanoparticles decorated PCMEs were prepared by dispersing graphite nanoparticles into OP10E/water PCMEs. The effects of the amount of graphite nanoparticles on the supercooling, thermal conductivity, stability as well as thermal reliability of graphite nanoparticles decorated PCMEs were studied systematically. The results show that the degree of supercooling for the PCME decreases from 9.9 °C to almost 0 °C after the dispersion of the graphite nanoparticles at an optimal concentration of 2 wt%, and its enthalpy almost remains the same. The thermal conductivity of the PCME containing 2 wt% graphite nanoparticles increase by 88.9% compared with the pure PCME. It is indicated that

the graphite nanoparticles can eliminate the degree of supercooling and enhance thermal conductivity of the PCME without affecting its heat storage density. The PCME containing 2 wt% graphite nanoparticles has good dispersion stability and thermal reliability, since no obvious changes in these properties have been found for the PCME after being stored for 30 days or being experienced 300 heating-cooling cycles test.

The nano-sized PCME was first used as a novel working medium of the lithium-ion battery liquid cooling system, and its application performance was studied. Specifically, the nano-sized OP28E/water PCMEs containing different mass fraction of OP28E were prepared by an ultrasonic method. The effects of the mass fraction of the nano-sized PCMEs on the maximum temperature rise, maximum temperature difference and pressure drop of the battery thermal management system (BTMS) were investigated. Additionally, numerical simulation was carried out to optimize the flow rate of the nano-sized PCME. It is found that the as-prepared PCMEs have average particle sizes of less than 200 nm and good dispersion stability. The maximum apparent specific heat capacities the NPCMEs containing 10 wt% and 20 wt% OP28E are 2.3 times and 4.7 times as higher as that of water, respectively. The NPCMEs are Newtonian fluids, and their apparent viscosities are less than 5.11 mPa s, meeting the transportability requirements for pumping in practical applications. The maximum temperature and maximum temperature difference of the battery pack using 10 wt% NPCME as the coolant are 1.1 °C and 0.4 °C lower than that using water as coolant at the flow rate of 200 mL min<sup>-1</sup> and the discharge rate of 2 C. The total pressure drop of 10 wt% NPCME is just 1.6% higher than that of water. The numerical simulation results show that the maximum temperature and maximum temperature difference decrease with increasing flow rate, and the BTMS performance of 10 wt% nano-sized PCME is better than that of water.

**Keywords:** Phase change material emulsion; supercooling; dispersion stability; thermal conductivity; nano-sized phase change material emulsion

# 目 录

摘 要.....	I
Abstract .....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 前言 .....	1
1.2 相变材料与潜热型功能热流体.....	1
1.2.1 相变材料.....	1
1.2.2 潜热型功能热流体.....	2
1.3 微米级相变乳液存在的问题及其国内外研究现状.....	5
1.3.1 稳定性差.....	5
1.3.2 过冷度大.....	7
1.3.3 导热系数低.....	9
1.4 纳米相变乳液的国内外研究现状.....	11
1.4.1 纳米相变乳液的特性.....	11
1.4.2 纳米相变乳液的应用研究进展.....	12
1.5 本课题的提出、主要研究内容及创新之处.....	13
1.5.1 本课题的提出.....	13
1.5.2 主要研究内容.....	14
1.5.3 本论文创新之处.....	15
第二章 高稳定性、低过冷度石蜡/水微米级相变乳液的制备及其传热特性.....	17
2.1 引言 .....	17
2.2 实验部分 .....	18
2.2.1 实验原料.....	18
2.2.2 实验仪器.....	18
2.2.3 石蜡/水微米级相变乳液的制备工艺流程.....	19
2.2.4 石蜡/水微米级相变乳液的性能测试和表征.....	19
2.3 结果与讨论.....	20

2.3.1	优化制备石蜡/水微米级相变乳液的乳化工艺.....	20
2.3.2	石蜡/水微米级相变乳液的稳定性、热物性和流变特性.....	24
2.3.3	输送石蜡/水微米级相变乳液的泵功率.....	32
2.4	本章小结.....	35
第三章	纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的制备及其光热转化性能优化	36
3.1	引言.....	36
3.2	实验部分.....	37
3.2.1	实验原料.....	37
3.2.2	实验仪器.....	37
3.2.3	纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的制备工艺流程.....	38
3.2.4	纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的性能测试和表征.....	38
3.3	结果与讨论.....	41
3.3.1	纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的热特性和热物性.....	41
3.3.2	纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的光吸收特性.....	44
3.3.3	纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的光热转化性能.....	46
3.3.4	纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的热可靠性.....	50
3.4	本章小结.....	52
第四章	纳米石墨粉改性 OP10E/水微米级相变乳液的制备及其热特性.....	53
4.1	引言.....	53
4.2	实验部分.....	54
4.2.1	实验原料.....	54
4.2.2	实验仪器.....	54
4.2.3	制备工艺流程.....	55
4.3	结果与讨论.....	57
4.3.1	优化乳化剂的 HLB 值和浓度.....	57
4.3.2	纳米石墨粉改性 OP10E/水微米级相变乳液形貌和热物性.....	61
4.3.3	纳米石墨粉改性 OP10E/水微米级相变乳液蓄冷性能.....	64
4.3.4	纳米石墨粉改性 OP10E/水微米级相变乳液稳定性、热可靠性和黏度	66

4.4 本章小结 .....	69
第五章 OP28E/水纳米相变乳液的制备及其在动力电池热管理系统中的应用研究	70
5.1 引言 .....	70
5.2 实验部分 .....	71
5.2.1 实验原料 .....	71
5.2.2 实验仪器 .....	71
5.2.3 OP28E/水纳米相变乳液的制备工艺流程 .....	72
5.2.4 OP28E/水纳米相变乳液的性能测试和表征 .....	73
5.2.5 评估纳米相变乳液在电池热管理系统中的热管理性能 .....	74
5.3. 数值模拟 .....	75
5.3.1 控制方程 .....	75
5.3.2 网格独立性分析 .....	77
5.4 结果与讨论 .....	78
5.4.1 OP28E/水纳米相变乳液的热特性和热物性 .....	78
5.4.2 OP28E/水纳米相变乳液的热管理性能 .....	82
5.4.3 OP28E/水纳米相变乳液的热管理性能的数值模拟研究 .....	84
5.5 本章小结 .....	87
结论与展望 .....	89
主要结论 .....	89
展望 .....	91
参考文献 .....	93
攻读博士学位期间取得的研究成果 .....	103
致谢 .....	105

# 第一章 绪论

## 1.1 前言

能源是人类发展的重要物质基础。能源危机是关系到经济发展、社会稳定和国家安全的重大问题<sup>[1]</sup>。当前,缓解能源危机的主要途径包括:一是节能和提高能源利用效率;二是扩大使用包括太阳能和风能等在内的可再生能源<sup>[2]</sup>。相比于后者这种长期战略来说,前者则是当务之急,特别是对于我国这种人均能源资源较少的国家来说。

在目前的能源系统中,大部分的能源是以热能的形式使用,因此提高热能利用率则显得尤为重要。强化传热有助于提高热能利用效率,是节能的重要途径。增大传热面积和开发新型传热流体是实现强化传热的有效途径<sup>[3, 4]</sup>。尽管通过研制强化管以提高换热面积是实现强化传热的常用手段,但对于传热面积增大受限的特殊领域来说,这种强化传热手段的实施受到限制,因而研发高性能的传热流体是必然选择。

传热流体作为热能交换系统的工作介质,已广泛应用于空调蓄冷、工业余热/废热回收、太阳能热利用和热管理等领域<sup>[5-7]</sup>。然而,目前常用的传热流体如水、导热油等只是以显热形式传导热量,存在储热密度小的问题。显见,如果通过提升流体的比热容和导热系数来研制新型的高性能传热流体,则有望实现强化传热。

## 1.2 相变材料与潜热型功能热流体

### 1.2.1 相变材料

相变材料是指利用相变过程储存或释放热量的材料。相变材料在相变过程中温度恒定、潜热大和过程易控制,可以实现对热能供求关系的合理调控。按照材料相变的形式,可以分为固-气相变材料、液-气相变材料、固-固相变材料和固-液相变材料<sup>[8]</sup>。其中,固-气相变材料和液-气相变材料发生相变时体积变化较大,不适合大规模应用。固-固相变材料是利用材料的晶型结构变化或固体结构有序-无序的转变来储存或释放热量。固-固相变材料在相变时其结构转变程度较小,因而相变潜热小<sup>[9, 10]</sup>。固-液相变材料的相变温度范围宽,相变潜热大,在实际应用中具有广阔的前景。

按照固-液相变材料的化学组成, 将其分为无机相变材料、有机相变材料和共晶相变材料<sup>[11]</sup>。无机相变材料主要包括熔融盐类<sup>[12, 13]</sup>、结晶水合盐类<sup>[14-17]</sup>、金属<sup>[18]</sup>或合金类<sup>[19, 20]</sup>等, 其中, 结晶水合盐类无机相变材料, 如  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>[21, 22]</sup>、 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>[23-25]</sup> 和  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ <sup>[26]</sup>等, 因具有相变温度适中、储热密度大、导热系数高、不易燃和价格低廉等优点而备受关注。然而, 这类材料容易出现“过冷”和“相分离”现象, 且腐蚀性大, 严重限制了其实际应用<sup>[27]</sup>。

有机物相变材料主要包括高级脂肪烃<sup>[28-30]</sup>、脂肪酸<sup>[31, 32]</sup>、醇类<sup>[33, 34]</sup>、酯类<sup>[35]</sup>、芳香烃类<sup>[36]</sup>和 高分子聚合物类<sup>[37, 38]</sup>等。一般地, 有机物相变材料熔点随着分子式中碳原子数目的增加而增加, 因此有机相变材料的熔化温度范围较宽; 此外, 有机类相变材料不易出现过冷和相分离现象, 且腐蚀性小, 热稳定好, 因此在工业领域得到了广泛应用<sup>[39]</sup>。然而, 有机相变材料的导热系数低、热响应性差且具有可燃性<sup>[40]</sup>。已有研究表明, 在有机相变材料添加高导热材料可以有效地改善其导热性能<sup>[41-43]</sup>。

共晶相变材料<sup>[44, 45]</sup>是由有机相变材料和无机相变材料按照一定的比例混合形成的具有固定熔点的混合物, 因此它们具有相变潜热高、熔化温度范围较窄和无相变分离等优点。

综上所述, 固-液相变材料具有相变温度范围宽、相变潜热大等优点, 但是固-液相变材料在温度低于其熔化温度时为固态, 只适合静态储热和保温, 不适合在动态传热领域中应用。

### 1.2.2 潜热型功能热流体

潜热型功能热流体<sup>[46, 47]</sup>是一种将相变材料添加到传统的工作流体中形成固-液两相悬浮液。潜热型功能热流体利用相变材料的相变潜热来提升流体的比热容, 从而获得具有较高储热容量的传热流体。比热容大的潜热型功能热流体可在无法提升换热面积的情况下, 提高换热量, 从而达到强化传热的目的<sup>[48]</sup>。因此, 在相同储热量条件下, 使用潜热型功能热流体作为传热流体所需的泵功率比传统传热流体如水、盐水和乙二醇等的小<sup>[49, 50]</sup>。一般地, 潜热型功能热流体可以分为冰浆、水合物浆体、相变微胶囊浆液和相变乳液四种<sup>[47]</sup>。

冰浆是一种含有小冰粒（粒径为 0.1-2 mm）和载流体的均匀混合液，其中载流体可以是水或具有低凝固温度的水溶液，如氯化钠溶液、乙醇、乙二醇和丙二醇等。冰浆制备的主要原理是将水溶液冷却后，通过机械刮削等外部干扰产生微小的冰浆颗粒。冰浆具有较高的储热密度以及优异的传热和冷却性能，在食品冷藏、空调蓄冷和工业冷却等领域具有广泛的应用<sup>[51, 52]</sup>。然而，冰浆的熔点为 0 °C，且过冷度为 4-6 °C，降低了空调系统的制冷机的蒸发温度<sup>[53]</sup>。此外，冰浆因含有冰粒使其流动和传热过程比较复杂。刘圣春等人<sup>[54]</sup>通过实验和基于 Euler-Euler 模型的数值模拟研究了冰浆在水平直管、90°弯管和 T 型管中的流动压降特性。Mi 等人<sup>[55]</sup>通过实验研究了冰浆在板式换热器中的流动和传热性能，他们发现，相同流量下冰浆的压降是水的 1.25-1.6 倍；冰粒质量分数从 0 wt% 增加到 5 wt%，其冷却负荷增加约 18.5-32.6%。Bellas 等人<sup>[56]</sup>和 Kauffeld 等人<sup>[52]</sup>对冰浆的性能及其应用进行了全面地总结：冰浆具有传热面积大和操作方便等优点，但是冰浆的制备效率低、制备温度远低于室温且工作温度较为单一，因此冰浆蓄冷系统的制冷系数比一般的空调系统有所下降；树状的粒子纵横比大且流动性差，因此容易堵塞管道；将冰粒制备成规则的球形可以提高冰浆的流动性，但制备成本会大幅度增加。

水合物浆体通常是在一定温度和压力下由水分子（主体）和气体或液体分子（客体）结晶形成的<sup>[57]</sup>，其中部分季铵盐水合物如四丁基溴化铵（TBAB）可以在常温常压下制备得到。TBAB 水合物浆体的外观像冰浆，是一种白色的固-液悬浮液。在 5-12 °C，TBAB 水合物浆液的蓄冷密度是水的 2-4 倍，因此使用 TBAB 水合物浆体作为蓄冷流体可以有效地减少泵功率<sup>[58, 59]</sup>。Hidemasa 等人<sup>[60]</sup>将 TBAB 溶解在水中，制备得到水合物颗粒大小为 10-100 μm 的水合物浆体，并将其作为蓄冷流体应用于空调系统。结果表明，使用 TBAB 水合物浆体后空调系统的泵功率和年度运行成本比卤水系统的分别减少了 36% 和 42%；此外，使用水合物浆体还可以减小冷却储罐的体积及管道的管径，从而减少设备成本。马志伟<sup>[61]</sup>研究了 TBAB 水合物浆体在板式换热器和套管换热器内融化时的流动换热特性，发现粘结在换热壁面上水合物浆体不仅会增大流动压降，还导致换热器的换热系数降低了 85%。

通过微胶囊技术将固态或液态的相变材料封装在成膜材料内，形成直径在 1-300 μm 之间的微小粒子即为相变微胶囊。将包裹在相变微胶囊内部的相变材料称为芯材，外层的成膜材料称为壳材。Yang 等人<sup>[62]</sup>分别以丙烯腈-苯乙烯共聚物（AS）、丙烯腈-苯乙烯

-丁二烯共聚物 (ABS) 和聚碳酸酯 (PC) 作为壳材, 正十四烷为芯材, 通过相分离法制备了含不同壳材的正十四烷相变微胶囊, 他们发现用 AS 作为壳材的相变微胶囊封装率最高 (84.5%), 相变焓为  $142.3 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。Yuan 等人<sup>[63]</sup>通过原位缩聚水解正硅酸乙酯的方法制备了以  $\text{SiO}_2$  为壳材和石蜡作为芯材的相变微胶囊, 并用氧化石墨烯 (GO) 对相变微胶囊进行表面修饰得到了相变温度为  $49.7 \text{ }^\circ\text{C}$ , 相变焓为  $89.7 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$  的石蜡@ $\text{SiO}_2/\text{GO}$  相变微胶囊。将相变微胶囊分散到载流体中得到的稳定悬浮液称为相变微胶囊浆液。与传统传热流体相比, 相变微胶囊浆液具有增强的比热容, 因而受到了研究者的青睐。Delgado 等人<sup>[64]</sup>研究了 14%、20% 和 30% 相变微胶囊浆液的传热性能, 发现三种浓度的相变微胶囊浆液的对流传热系数都比水的大, 其中 20% 相变微胶囊浆液的对流传热系数最大。Liu 等人<sup>[65]</sup>采用纳米石墨粉修饰三聚氰胺-甲醛树脂, 然后用修饰后的三聚氰胺-甲醛树脂包裹石蜡得到纳米石墨粉改性相变微胶囊, 再把纳米石墨粉改性相变微胶囊加入到离子液体 [BMIM]BF<sub>4</sub> 中得到纳米石墨粉改性相变微胶囊浆液, 发现含 10% 纳米石墨粉改性相变微胶囊浆液的光热转化效率比离子液体高, 且其蓄热量比离子液体提升了 60%。上述研究表明, 相变微胶囊浆液的储能密度大、传热性能比离子液体好, 但是相变微胶囊制备工艺复杂、成本高, 且相变微胶囊浆液的壁材通常为高分子材料, 传热阻力大。

相变乳液是由两种不互溶的液体和乳化剂组成, 其中相变材料是在乳化剂的作用下以液滴的形式分散在连续相中。Huang 等人<sup>[66, 67]</sup>分别将质量分数为 15-75 wt% 的 RT10、2.5 wt% 乳化剂、2.5 wt% 成核剂和余量水混合, 通过高压均质乳化机以 25000 rpm 的转速搅拌 10 min, 制备得到平均粒径为 3-5  $\mu\text{m}$  的 RT10/水相变乳液。他们发现, 在温度为 5-11  $^\circ\text{C}$  区间内, 30 wt% RT10/水相变乳液的总热容量是水的两倍。Sivapalan 等人<sup>[68]</sup>以 P-123 为乳化剂, 通过超声乳化法制备了石蜡/水相变乳液, 发现 10 wt% 石蜡/水相变乳液的单位体积储热量最大, 其单位体积储热量比水提高了 23%。此外, Chen 等人<sup>[69]</sup>采用 D 相乳化法制备相变材料质量分数分别为 10-40 wt% 的十六烷和十八烷纳米相变乳液, 发现尽管在相同质量流量下纳米相变乳液的压降大于水, 但是在特定的储热容量下纳米相变乳液的泵功率远小于水。上述结果表明, 相变乳液的制备工艺简单、成本低以及单位体积储热容量大, 在热能存储系统中具有良好的应用前景。

综上所述，虽然冰浆、水合物浆体和相变微胶囊浆液具有较大的储热密度，但它们的制备成本较高<sup>[59, 70]</sup>。水合物晶体易粘结在传热管壁面，导致传热性能大幅度下降；其次，相变微胶囊的壁材通常为高分子材料，其传热热阻较大；再者，将相变微胶囊浆液作为传热流体，还存在胶囊壁破裂以及胶囊堵塞管道等风险。相比之下，相变乳液不仅具有制备工艺简单、成本低的优势，而且乳化剂层热阻可忽略不计，更具实际应用潜力<sup>[71, 72]</sup>。

### 1.3 微米级相变乳液存在的问题及其国内外研究现状

#### 1.3.1 稳定性差

普通相变乳液的液滴尺寸在微米级，液滴有自动聚结的趋势，因而不属于热力学稳定体系<sup>[73]</sup>。但是，作为储能和传热介质，相变乳液在长期储存和机械传输过程中需要有较好的稳定性。已有研究表明，相变乳液的不稳定性机制主要五种，包括上浮或沉淀、絮凝、聚结、奥氏熟化和相反转<sup>[74]</sup>，如图 1-1 所示。此外，相变乳液的分离速率可由公式 (1-1) 和公式 (1-2) 计算得到。

在稀乳液 ( $\phi < 0.1$ ) 中，液滴受到水动力和重力作用，根据 Stokes' 定律计算液滴上浮或沉降速率<sup>[74]</sup>。

$$v_0 = \frac{2 \Delta \rho g R^2}{9 \eta_0} \quad (1-1)$$

其中， $g$  为重力加速度， $R$  为液滴的平均半径， $\Delta \rho$  为两相的密度差， $\eta_0$  为连续相的黏度， $v_0$  为 Stokes' 速率。

对于高浓度的乳液，一系列的水动力相互作用会减小液滴上浮或沉降速率，因此液体的上浮或沉降速率可以采用如下半经验公式估算<sup>[75]</sup>：

$$v = v_{stokes} \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^k \phi_c \quad (1-2)$$

其中， $\phi$  是分散相的体积分数， $\phi_c$  是分散粒子的临界体积， $k$  是玻尔兹曼常数。

通过上述公式可知，要想提高相变乳液的稳定性，需从减小液滴尺寸、增加连续相的黏度和分散相的体积等措施来实现。然而，Tadros 等人<sup>[76]</sup>指出虽然增加黏度有助于提高乳液的长期稳定性，但是增加黏度会显著增加乳液在管内的流动阻力。

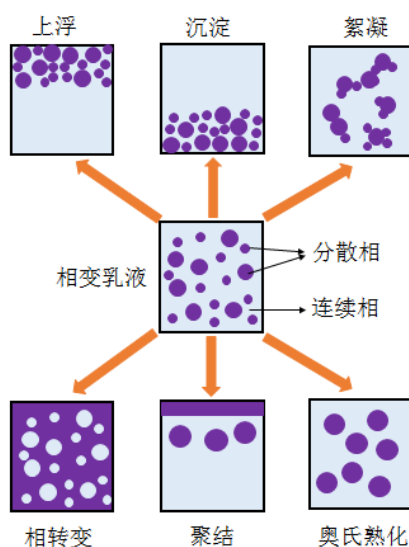


图 1-1 相变乳液的不稳定性机制

Fig. 1-1 Schematic of the instability process in PCMEs

提高相变乳液的稳定性主要从筛选乳化剂种类、优化乳化剂与相变材料的质量比以及选择适宜的乳化速率等方面着手<sup>[77-81]</sup>。其中，乳化剂的种类和用量对相变乳液的稳定性至关重要，因为吸附在液滴表面的乳化剂不仅可以降低界面张力，而且其形成的吸附层还能有效防止液滴合并；此外，乳化剂还对调节相变乳液的黏度有重要作用。目前，常用的乳化剂主要包括十二烷基硫酸钠等离子型<sup>[77, 81]</sup>以及司盘和吐温等非离子型乳化剂<sup>[77-80]</sup>。Vilasau 等人<sup>[81]</sup>发现提高十二烷基硫酸钠等离子乳化剂的离子度、增加乳化剂的浓度和增大均质乳化压力有助于提高相变乳液的稳定性；加入氯化钠或氯化钙电解质后，相变乳液粒子表面的电荷被屏蔽，因此相变乳液的稳定性随着电解质浓度的增加而降低。Zhang 等人<sup>[78, 80]</sup>采用高压均质乳化法制备了一系列相变乳液，考察乳化剂种类、含量和均质乳化速率对二十八烷/水相变乳液的粒径和稳定性影响。前人对乳化剂的研究表明，随着复合乳化剂浓度的增加，所得相变乳液的粒径逐渐减小，黏度逐渐增大，稳定性也有所增加；适当的乳化剂亲水-亲油平衡（HLB）值和链长有助于乳化剂在液滴周围形成紧密的吸附层<sup>[82-84]</sup>，从而提高相变乳液的稳定性；增大乳化速率，相变乳液的粒径减小，稳定性逐渐提高。

此外，Golemanov 等人<sup>[77]</sup>的研究表明，采用高分子乳化剂聚乙烯醇（PVA）制备的相变乳液的稳定性略高于采用  $\alpha$ -烯烴磺酸盐作为乳化剂制备的相变乳液，但采用单一乳化剂制备的相变乳液的热稳定性差。C árdenas-Valera 等人<sup>[85]</sup>将甲基丙烯酸甲酯（PMMA）-聚乙二醇（PEG）接枝共聚物作为乳化剂，考察 PMMA 与 PEG 质量比以及接枝共聚物

的质量分数对乳液的稳定性的影响。结果表明，乳液的稳定性随着接枝共聚物中 PEG 质量比和接枝共聚物的质量分数的增加而提高。

综上所述，微米级相变乳液属于热力学不稳定体系，液滴具有自动聚结的趋势。选择合适的乳化剂、优化乳化剂与相变材料的质量比以及选择适宜的乳化速率可以有效地提高微米级相变乳液的稳定性。然而，目前常用的乳化剂主要为十二烷基硫酸钠等离子型以及司盘和吐温等非离子型乳化剂，对具有较长的碳链的高分子乳化剂研究较少。

### 1.3.2 过冷度大

过冷是指液体或气体在低于其凝固点的温度时不凝固成固体。过冷度 ( $\Delta T$ ) 是材料的理论结晶温度与实际结晶温度的差值。其中， $\Delta T \leq 0$ ，说明材料没有过冷，而  $\Delta T > 0$  则说明材料存在过冷度。虽然有机相变材料（如石蜡类）本身是不存在过冷问题的，而当其被乳化分散在水中而以液滴形式存在后，液滴在凝固或结晶过程存在较明显的过冷<sup>[86]</sup>。这是因为当晶核浓度一定时，随着液滴尺寸的减小，越来越多的液滴因为缺乏晶核而无法成核结晶，因此粒径较小的相变乳液具有更大的过冷度<sup>[87, 88]</sup>。由于过冷会降低相变材料在工作温度范围内的传热效率，削弱了其储热性能，因此降低相变乳液的过冷度是推进相变乳液实际应用的关键<sup>[27]</sup>。

相变乳液的过冷主要是由于相变乳液被分散成细小液滴后存在结晶困难而造成的。根据结晶理论可知，结晶包括成核过程和晶核生长两个过程，其中形成稳定的晶核是结晶过程的关键<sup>[89]</sup>。相变乳液的成核过程包括异质成核和同质成核两种。只有当材料的化学成分和结构完全相同时才发生同质成核，但这种现象是很少见，因为相变乳液中不可避免的杂质会引起材料局部发生异质成核。相变乳液发生相变时伴随着体积的变化，而新相和旧相之间的体积自由能 ( $G_v$ ) 的差值 ( $\Delta G_v$ ) 是温度的函数，具体见公式 (1-3)<sup>[90]</sup>：

$$\Delta G_v = \frac{-\Delta H_m \Delta T}{T_m} \quad (1-3)$$

式中， $\Delta H_m$  是相变过程释放或吸收的相变潜热。如果结晶时  $\Delta G_v < 0$ ，那么  $\Delta T$  必须为正数，因此过冷度的大小对结晶过程至关重要。

成核过程中，晶核的形成伴随着系统总吉布斯自由能 ( $G$ ) 的变化。新相和旧相之间的吉布斯自由能的变化值  $\Delta G$  是聚集半径  $r$  和特定温度的函数<sup>[66, 91]</sup>。

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (1-4)$$

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_v} \quad (1-5)$$

其中,  $\sigma$  是表面能,  $\Delta G_v$  在特定温度下是一个常数。  $r^*$  为临界聚集半径 (图 1-2),  $\Delta G^*$  代表粒子克服初始宏观成核时所需的能量势垒。为了使液滴内形成稳定的晶核,  $r$  必须大于  $r^*$ 。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(\Delta H_m \Delta T)^2} \quad (1-6)$$

由公式 (1-6) 可以看出, 克服能量壁垒可以减小过冷度。

典型的晶体结构学理论认为同质成核是一个随机概率事件, 单位体积内过冷液成核的概率  $I(T)$  如公式 (1-7) 所示:

$$I(t) = C \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{KT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Q_a}{KT}\right) \quad (1-7)$$

其中,  $K$  为玻尔兹曼常数,  $C$  是一个常数项,  $T$  为过冷液的温度,  $Q_a$  是原子扩散活化能。对于单位体积  $V$ , 单位时间内的成核概率  $J(T) = VI(T)$ 。因此, 减小体积会降低成核的概率, 所以小体积会导致较大的过冷度。

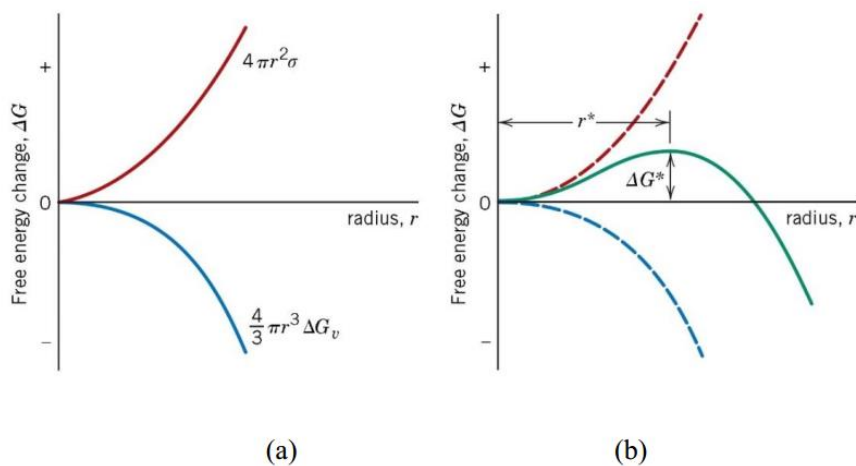


图 1-2 吉布斯自由能的变化值  $\Delta G$  随粒子半径  $r$  的变化: 体积和表面自由能对总自由能的影响 (a);  $\Delta G$ 、临界自由能  $\Delta G^*$  和临界半径  $r^*$  随半径  $r$  的变化 (b) <sup>[90]</sup>

Fig. 1-2 The change in Gibbs free energy  $\Delta G$  as a function of radius  $r$ : the effect of volume and surface free energy on total free energy (a); The variation  $\Delta G$ , critical free energy  $\Delta G^*$  and critical radius  $r^*$  with radius  $r$  <sup>[90]</sup>

目前, 降低相变乳液过冷度的研究备受关注, 主要途径有: 选用合适的乳化剂<sup>[77, 87, 92, 93]</sup>以及添加高熔点的石蜡<sup>[92, 94]</sup>或纳米材料<sup>[78, 80, 95]</sup>等措施。Günther 等人<sup>[87]</sup>发现采用十

二烷基硫酸钠作为乳化剂制备的相变乳液的过冷度为 12 °C，而使用吐温 40 作为乳化剂制得的相变乳液的过冷度为 7.6 °C。Golemanov 等人<sup>[77]</sup>系统地研究了采用吐温 60、含不同碳原子数的 Brij 乳化剂、 $\alpha$ -烯烴磺酸盐和十二烷基硫酸钠等作为稳定剂的相变乳液的过冷度，发现具有长碳链的乳化剂能有效地降低过冷度，但所制备的相变乳液的过冷度仍然大于 4 °C。Hagelstein 等人<sup>[93]</sup>系统研究了乳化剂的种类对所得的十八烷/水相变乳液的过冷度的影响，发现用 Triton X100 乳化的相变乳液过冷度高达 12 °C；用吐温 60 和司盘 60 复配乳化剂稳定的相变乳液的过冷度为 10 °C；用 PVA 稳定的相变乳液过冷度仅为 2 °C，且所得相变乳液的过冷度与液滴尺寸无关。Huang 等人<sup>[94]</sup>使用凝固峰值温度为 50 °C 的石蜡作为相变乳液的成核剂，成功地减小了相变乳液的过冷度。Lu 等人<sup>[92]</sup>发现使用具有长碳链的助乳化剂(十六醇)或高熔点的石蜡作为成核剂，可以有效减小相变乳液的过冷度。香港理工大学牛建磊课题组<sup>[78, 80]</sup>将疏水性气相二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 纳米粒子加入二十八烷/水相变乳液中，有效地降低了相变乳液的过冷度。然而，相变乳液仍然存在多个凝固峰，且加入 0.5 wt% SiO<sub>2</sub> 后相变乳液的相变焓降低了 20% 以上<sup>[78]</sup>；他们<sup>[95]</sup>还将改性后的多壁碳纳米管 (MWCNTs) 分散到十六烷/水相变乳液中，发现相变乳液的过冷度随着 MWCNTs 质量分数的增加而减小，添加 0.4 wt % 的 MWCNTs 的相变乳液的过冷度从 18.1 °C 降低 3.4 °C。

综上所述，相变乳液因其细小液滴难以成核结晶而存在较大的过冷度，选用合适的乳化剂、以及在相变乳液中添加高熔点的石蜡、SiO<sub>2</sub> 纳米粒子或改性 MWCNTs 已被证明是降低相变乳液过冷度的有效途径。

### 1.3.3 导热系数低

相变乳液由于是将低导热系数的有机相变乳液乳化到水中而得到的新型流体，因此存在导热系数小于水的问题。导热系数可以通过 Maxwell 关系式来估计<sup>[96]</sup>：

$$\lambda_{PCMEs} = \lambda_l \frac{2\lambda_l + \lambda_p + 2\varphi(\lambda_p - \lambda_l)}{2\lambda_l + \lambda_p - \varphi(\lambda_p - \lambda_l)} \quad (1-8)$$

其中  $\lambda_{PCMEs}$ 、 $\lambda_l$  和  $\lambda_p$  分别表示相变乳液、载流体和分散相的导热系数； $\varphi$  是相变乳液中分散相的体积分数。

前人对相变乳液导热系数的影响因素进行了研究。Shao 等人<sup>[73]</sup>将 25 wt% 的 RT10 分散在水中制得相变乳液，并测试了相变乳液的导热系数；相变乳液的导热系数为 0.403

$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , 是 RT10 的导热系数的 2 倍左右。Lu 等人<sup>[92]</sup>发现相变乳液的导热系数与水的质量分数成正相关; 其中, 20 wt% RT6/水相变乳液的导热系数最高, 但其仍小于  $0.550 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ 。上述结果表明, 虽然相变乳液可以通过与水对流来改善热传递, 但其导热系数仍然比较低。此外, 相变乳液的组成成分、质量分数和测试温度也会影响相变乳液的导热系数<sup>[69, 92]</sup>。Chen 等人<sup>[69]</sup>通过 D 相乳化法分别制备了相变材料质量分数分别为 10、20 和 30 wt% 的十六烷/水相变乳液和十八烷/水相变乳液, 考察了温度对相变乳液的导热系数的影响。结果显示: 当温度低于相变材料的相变温度时, 两种相变乳液的表观导热系数都随着温度的升高而缓慢地增大, 但当温度高于熔化温度时, 相变乳液的表观导热系数快速地降低, 因为升高温度使相变乳液中的相变材料由导热系数较高的固态熔化成导热系数较低的液态; 另外, 相同温度下, 相变乳液的导热系数与相变材料的质量分数成负相关。

为了提升相变乳液导热系数, 毛凌波等人<sup>[97]</sup>将高导热系数的纳米铜分散到水中配制成稳定的水基纳米流体, 然后在搅拌条件下将水基纳米流体与石蜡/水相变乳液混合, 得到纳米铜改性石蜡/水相变乳液, 研究了纳米铜粒子对其导热系数等的影响。结果表明, 当纳米铜粒子的添加量为 0.05 wt% 时, 纳米铜改性石蜡/水相变乳液的导热系数比纯相变乳液提高了 161.92%, 说明添加高导热系数的纳米材料能显著地提高相变乳液的导热系数。

上述关于微米级相变乳液的研究表明: 选择合适的乳化剂种类和浓度、以及制备工艺有助于提高相变乳液的稳定性。增加黏度可以提高乳液的长期稳定性, 但要保持在合理的范围内。选择合适的乳化剂、添加高熔点的相变材料和纳米粒子可以有效地减小相变乳液的过冷度。添加纳米金属粒子可以大幅提高其导热系数, 但是纳米金属粒子的密度比相变乳液的大, 所以分散在相变乳液中的纳米金属粒子容易团聚和沉降。总体而言, 微米相变乳液的研究存在以下问题: 一方面, 上述研究所选用的乳化剂大多是常规的离子型乳化剂和非离子型乳化剂, 但采用这类乳化剂所制备的相变乳液都存在一定程度的过冷; 高分子乳化剂因具有较长的碳链, 不仅可以改善界面膜力学性能和提高分散相与连续相之间亲和力, 而且还可以作为成核剂加速晶体生长, 但目前采用高分子乳化剂制备相变乳液的研究很少; 另一方面, 目前仅香港理工大学牛建磊课题组采用高导热系数的

MWCNTs 作为相变乳液的成核剂，成功减小了相变乳液的过冷度。然而，添加纳米粒子对相变乳液的分散稳定性、导热系数以及流动性的影响规律尚不明确。

## 1.4 纳米相变乳液的国内外研究现状

### 1.4.1 纳米相变乳液的特性

纳米相变乳液的粒径分布为 20-500 nm, 呈乳白色、透明或半透明状<sup>[98]</sup>。根据 Stokes' 可知降低相变乳液的液滴的半径是提高相变乳液稳定性的有效途径<sup>[74]</sup>。与微米级相变乳液相比，纳米乳液则因其液滴尺寸小而受重力影响弱，布朗运动可以防止液滴的上浮或下沉，因而具有更好的分散稳定性<sup>[99]</sup>。因此，近年来，纳米相变乳液的研究开始引起人们的关注<sup>[100, 101]</sup>。Schalbart 等人<sup>[102]</sup>采用低能乳化法制备了液滴尺寸在 200-250 nm 的十四烷相变乳液，其显示出超过 6 个月的分散稳定性，且黏度只有水的 2-4 倍，但乳液的过冷度明显大于十四烷的过冷度。随后，他们又将相变材料含量的考察范围从低于 20% 提升到 50%；研究表明，如果相变材料的含量低于 30%，纳米相变乳液的黏度尚在合理范围内，但如果高于此含量，则其黏度会呈指数上升<sup>[103]</sup>。Jadhav 等人<sup>[104]</sup>用改性十二烷基硫酸钠作为乳化剂，通过高能的超声乳化法与相转变组分法相结合，制备了相变峰值温度在 63.8 °C 的 20 vol.% 石蜡/水纳米乳液，并通过 Zeta 电位表征纳米相变乳液的稳定性。纳米相变乳液的 Zeta 电位随改性十二烷基硫酸钠的增加基本保持不变，随着超声功率的增加先减小再增大；通过超声法制备的纳米相变乳液的稳定性比采用相转变组分法制备的纳米相变乳液的稳定性好。结果表明，制备方法和超声功率都会影响纳米相变乳液的稳定性。

作为传热流体，纳米相变乳液的流变特性、黏度以及输送相变乳液所消耗的泵功率也备受关注。Zhang 等人<sup>[105]</sup>通过超声制备了平均粒径小于 210 nm 的十八烷/水纳米相变乳液，考察了温度对纳米相变乳液的黏度的影响，他们发现温度对纳米相变乳液的黏度有显著的影响。十八烷质量分数分别为 10、20 和 30 wt% 纳米相变乳液的黏度随着温度的升高而降低，40 wt% 相变乳液的黏度随着温度的升高反而增加，这可能是因为升高温度时粒子的表面积与体积的比值增大，导致粒子之间的表面相互作用增强。Morimoto 等人<sup>[106]</sup>通过 D 相乳化法分别制备了一系列十六烷/水纳米相变乳液和十八烷/水纳米相变乳液，并研究了纳米相变乳液的热物性、流变特性和泵功率。结果显示：

10-30 wt%的纳米相变乳液可以近似看作牛顿流体,而 40 wt%纳米相变乳液表现为假塑性流体;10-25 wt%的纳米相变乳液的泵功率低于水,而 30 wt%纳米相变乳液的泵功率快速上升。结果表明,与降低流量相比,减小黏度在降低泵功率方面的效果更显著。Chen 等人<sup>[69]</sup>通过理论计算发现在相同质量流量下纳米相变乳液的压降大于水,但是在一定的储热量下纳米相变乳液的泵功率远小于水,证明纳米相变乳液在热能存储系统具有良好的应用前景。

总之,纳米相变乳液具有良好的分散稳定性;其比热容高于水,具备热能储存能力;控制相变材料的质量分数在适宜的范围内,纳米相变乳液的黏度与水相比并不会升高太多,显示出可输送性

#### 1.4.2 纳米相变乳液的应用研究进展

纳米相变乳液因具有比热容大且稳定性好等优点而激发了研究者的研究兴趣,他们深入而系统地研究了纳米相变乳液在层流<sup>[107-109]</sup>和湍流<sup>[109-111]</sup>状态下的管内对流传热性能。Ma 等人<sup>[107]</sup>研究了纳米相变乳液在微型管中的流动和传热性能。结果表明,在相同雷诺数下纳米相变乳液的传热性能优于水的;其局部对流传热系数随流量增大而增大,随加热功率的增大而减小。Morimoto 等人<sup>[108]</sup>通过实验和模拟相结合的方式研究了相变乳液在层流状态下的强制对流传热性能。他们发现当相变材料质量分数大于 10 wt%时,相变乳液的实验结果与数值计算结果基本吻合,表明 10 wt%的相变乳液在相变区间内吸收大量热的同时可能还存在混合对流增强效应。Mikkola 等人<sup>[109]</sup>通过超声乳化法制备了石蜡质量分数分别为 5、7 和 10 wt%以及平均粒径小于 203 nm 的相变乳液,考察纳米相变乳液和水在雷诺数为 700-11000 条件下的对流传热特性。结果表明,相同雷诺数条件下,相变乳液的努塞尔数均大于水的(包括层流区和湍流区),且相变乳液的努塞尔数随着相变材料质量分数的增加而增大。这与已报道的纳米流体、纳米乳液和相变潜热功能热流体都有相似的规律<sup>[112-115]</sup>。Saarinen 等人<sup>[110]</sup>发现含有 1、2、3 和 5 vol.%的正癸烷/水相变乳液的实际传热效率低于基液。Morimoto 等人<sup>[111]</sup>系统地研究了壁面热流密度、雷诺数和相变材料的质量分数对相变乳液传热性能的影响。结果表明,相变乳液的最大努塞尔数是单相传热流体的 2 倍;对流传热系数随壁面热流密度的减小或相变材料质量分数的增大而增大,但与雷诺数无关。

上述关于纳米相变乳液的研究表明：纳米相变乳液具有良好的分散稳定性和增强的比热容；控制相变材料的质量分数在适宜的范围内，纳米相变乳液的黏度与水相比并不会升高太多，显示出可输送性；相同雷诺数条件下，纳米相变乳液在管内的对流传热系数大于水的，显示其良好的传热性能。然而，目前仅研究了纳米相变乳液在恒热流密度下的传热性能。对于电池液体热管理系统，电池组产生的热流密度是放电时间的函数，因此用于电池液体热管理系统冷却工质的纳米相变乳液的传热特性与上述报道的有所不同，需要对其传热特性进行系统地研究。然而，目前尚未有将纳米相变乳液用作锂离子电池热管理系统的冷却工质的研究报道。

## 1.5 本课题的提出、主要研究内容及创新之处

### 1.5.1 本课题的提出

研制比热容大且导热系数高的新型传热流体是实现强化传热的重要手段。相变乳液是通过乳化剂将有机相变材料乳化在水中而得的一类新型传热流体，具有比热容大、制备工艺简单且成本低等优势，极具发展应用潜力。然而，常规相变乳液因液滴尺寸处于微米级，并不属于热力学稳定体系；再者，尽管有机相变材料不存在过冷，但将其分散成细小液滴后所得的相变乳液则存在较大的过冷度；另外，与水相比，相变乳液因是将有机相变材料进行乳化而得，所以存在导热系数低于水的不足。因此，要想将相变乳液推向实用化，必须解决其存在的稳定性差、过冷度大以及导热系数低等缺点，研制高性能的相变乳液。近年来备受关注的纳米相变乳液则因液滴尺寸处于纳米级而属于热力学稳定体系，极具实际应用前景。开展纳米相变乳液在不同领域的应用性能研究，是其走向实用化的前提。

乳化剂在相变乳液的制备中起着关键作用，相变乳液的稳定性与所用乳化剂的种类和用量密切相关。与常用的十二烷基硫酸钠、吐温和司盘等乳化剂相比，PVA 等高分子型乳化剂因具有较长的碳链，不仅可以改善界面膜力学性能和提高分散相与连续相之间亲和力，而且还可以作为成核剂加速晶体生长。为了制备分散稳定性好且过冷度小的高性能相变乳液，本论文率先将 PVA 和聚乙二醇 600 (PEG-600) 进行复配，探索采用这类新型复合高分子乳化剂制备石蜡/水相变乳液。随后，通过在上述相变乳液中添加具有优异吸光和导热特性的纳米石墨粉，考察相变乳液的相变焓以及纳米石墨粉添加量对纳

米石墨粉改性相变乳液光热转化性能的影响, 研制兼具优良的集热、储热和传热三种特性于一体的新型纳米石墨粉改性相变乳液。

将相变温度较低的石蜡等有机相变材料乳化到水中所得的相变乳液是具有发展潜力的新型蓄冷介质, 在空调蓄冷等领域具有潜在应用。为了克服蓄冷相变乳液普遍存在的稳定性差、过冷度大且导热系数低等问题, 本论文提出了通过添加纳米石墨粉来同时解决上述问题的创新方案, 制备了稳定性好、过冷度小且导热系数得到提升的新型纳米石墨改性 OP10E/水相变乳液。

纳米相变乳液具有比热容大且稳定性好的特点, 在诸多领域具有实际应用前景。本论文率先将纳米相变乳液引入锂离子电池热管理系统, 选用相变温度为 28 °C 的 OP28E 为相变材料, 采用高能乳化法制备 OP28E 质量分率不同的纳米相变乳液; 将其用作液体冷却系统的工作介质, 考察这些纳米相变乳液在锂离子电池液体冷却系统中的热管理性能; 通过实验与模拟相结合, 对相变乳液的质量分数、流速等参数进行系统的优化, 为其在液体热管理系统中的实际应用提供依据。

## 1.5.2 主要研究内容

(1) 采用 PVA 和 PEG-600 作为乳化剂, 相变温度为 62-64 °C 石蜡作为相变材料, 制备了石蜡/水相变乳液, 探索 PVA 和 PEG-600 质量比、复合乳化剂和石蜡质量比以及均质乳化速率对相变乳液的粒子尺寸、黏度和稳定性的影响规律; 测试石蜡/水相变乳液的相变温度、相变焓和比热容, 考察相变乳液质量分数对其相变温度、相变焓和比热容的影响; 测试相变乳液的导热系数和黏度, 揭示相变乳液的质量分数和温度对相变乳液的导热系数和黏度的影响规律; 通过理论计算综合评估了相同蓄热量下, 使用相变乳液和水作为传热流体时所需的泵功率。

(2) 将石墨纳米粒子添加到石蜡/水相变乳液中, 制备了纳米石墨粉改性相变乳液, 测试了纳米石墨粉改性相变乳液的相变温度、相变焓、比热容、导热系数和吸光度, 考察相变乳液质量分数和纳米石墨粉质量分数对纳米石墨粉改性相变乳液的相变温度、相变焓、比热容、导热系数和吸光度的影响; 通过闷晒实验考察纳米石墨粉改性相变乳液在一定入射光强度下的温升速率, 评估纳米石墨粉改性相变乳液的光热转化性能, 探索纳米石墨粉改性相变乳液的光热转化机制, 从而揭示纳米石墨粉改性相变乳液的相变焓

以及纳米石墨粉添加量对纳米石墨粉改性相变乳液光热转化效率的影响规律，掌握调控纳米石墨粉改性相变乳液的集热、储热和光热转化性能的手段，获得光热转化性能得到优化了的纳米石墨粉改性相变乳液。

(3) 选用相变温度为 8-10 °C 的 OP10E 作为相变材料，在复合乳化剂吐温 80 和司盘 80 的作用下将 OP10E 乳化到水中，制备了 OP10E/水相变乳液。通过响应曲面法优化乳化工艺，探索复合乳化剂的配比和质量分数对相变乳液的粒子尺寸和分散稳定性的影响规律，制备高稳定性的 OP10E/水相变乳液；在稳定的相变乳液中添加不同质量分数的纳米石墨粉，测试纳米石墨粉改性相变乳液的相变温度和相变焓，揭示纳米石墨粉的含量对相变温度和相变焓的影响规律；测试相变乳液的导热系数，考察纳米石墨粉的含量对相变乳液的导热系数的影响；搭建步冷曲线测试装置，测试纳米石墨粉改性相变乳液的蓄冷特性；分析相变乳液的分散稳定性和热可靠性。

(4) 选用相变温度为 28 °C 的 OP28E 作为相变材料，采用超声乳化法制备了两种浓度的 OP28E/水纳米相变乳液；评估纳米相变乳液的粒径分布和分散稳定性，测试纳米相变乳液的相变焓、比热容和导热系数等热物性，考察相变乳液的质量分数和温度对其热物性的影响；研究纳米相变乳液的流变特性和黏度，探索纳米相变乳液的质量分数和温度对其流变特性和黏度的影响规律；将纳米相变乳液作为锂离子电池热管理系统的新冷却工质，考察纳米相变乳液的质量分数对电池热管理系统的最大温升、最大温差以及压降等特性的影响；通过数值模拟研究纳米相变乳液的流速对锂离子电池热管理系统性能的影响。

### 1.5.3 本论文创新之处

(1) 将 PVA 与 PEG-600 进行复配来获得新型复合高分子乳化剂，用其乳化熔化温度为 52 °C 的石蜡，制备出了分散稳定性好且过冷度小的石蜡/水相变乳液，其消耗的泵功率在相同蓄热量下比水的小。

(2) 为了提高集热流体的比热容、导热系数和吸光特性，提出将纳米石墨粉和石蜡引入水中研制纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的创新方案，揭示纳米石墨粉含量和石蜡质量分数对纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的光热转化性能的影响机制，获得了具有优异光热转化性能的纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液。

(3) 提出将比热容大且稳定性好的纳米相变乳液引入锂离子电池液体冷却系统中用作工作介质的创新策略, 采用实验研究和数值模拟相结合的方法, 考察了 OP28E 质量分率对电池热管理系统的最大温升、最大温差以及压降等特性的影响, 并揭示了与水相比以 10 wt% 纳米相变乳液作为冷却工质时电池组的最大温升更低且温度一致性更好。

## 第二章 高稳定性、低过冷度石蜡/水微米级相变乳液的制备及其传热特性

### 2.1 引言

稳定性和过冷度是限制相变乳液实际应用的两大瓶颈问题。选择合适的乳化剂种类和浓度对制备稳定的相变乳液至关重要<sup>[78]</sup>。已有研究表明, 添加纳米材料<sup>[80, 95, 116]</sup>、高熔点的石蜡<sup>[92, 117]</sup>和适宜的乳化剂<sup>[77, 87]</sup>作为相变乳液的成核剂是减少其过冷度的有效方法<sup>[86]</sup>。其中, 采用合适的乳化剂作为相变乳液的成核剂时, 不需要加入其它添加剂, 且乳化剂紧密地包覆着相变乳液粒子, 在提高相变乳液稳定性的同时减小其过冷度, 因而被认为是一种更有效的方法。Günther 等人<sup>[87]</sup>发现乳化剂种类对相变乳液过冷度有显著的影响; 使用十二烷基硫酸钠作为乳化剂制备的相变乳液的过冷度为 12 °C, 采用吐温 40 作为乳化剂的相变乳液的过冷度为 7.6 °C。Golemanov 等人<sup>[77]</sup>系统地研究了采用吐温 60、含不同碳原子数的 Brij 乳化剂以及  $\alpha$ -烯烴磺酸盐等作为稳定剂的相变乳液的过冷度, 发现具有长碳链的乳化剂能有效地降低过冷度, 但所制备的相变乳液的过冷度仍然大于 4 °C。显然, 探索新型乳化剂对于制备高稳定性和低过冷度的相变乳液仍是十分必要的。

高分子乳化剂, 包括 PVA、木质素磺酸盐羧、甲基纤维素和环氧乙烷/环氧丙烷共聚物等, 已广泛应用于采油、药物输送系统和塑料制品等领域<sup>[118-120]</sup>。据报道, 吸附在油水界面上的高分子乳化剂可以改善界面膜力学性能和提高分散相与连续相之间亲和力<sup>[75, 121]</sup>。此外, 聚合物可以作为等规聚丙烯的成核剂, 加速晶体生长<sup>[122]</sup>。基于上述研究, 可以推断高分子乳化剂适用于制备稳定性好和过冷度小的相变乳液。然而, 目前采用高分子乳化剂制备相变乳液的研究很少。

本章拟采用 PVA 和 PEG-600 作为乳化剂, 用其乳化熔化温度为 52 °C 的石蜡, 制备石蜡/水相变乳液。首先, 系统地研究 PVA 与 PEG-600 的质量比、复合乳化剂与石蜡的质量比和均质乳化速率等对所制备的相变乳液的粒径分布、稳定性和黏度的影响。其次, 在最优制备工艺参数下, 制备了不同质量分数石蜡/水相变乳液, 研究不同石蜡质量分数的相变乳液的稳定性、过冷度和相变焓等热物性、流变特性以及黏度。最后, 通过理论计算综合评估了相同蓄热量下, 使用相变乳液和水作为传热流体时所需的泵功率。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 实验原料

本章中采用的实验药品信息如表 2-1 所示：

表 2-1 实验药品明细表

Table 2-1 Details of the raw materials and chemical reagents

原料	规格	生产商
石蜡	60-64 °C，工业级	上海华永石蜡有限公司
PVA AH-26	分子量 110000，分析纯	国药集团化学试剂有限公司
PEG-600	分子量 600，化学纯	上海化学试剂研究所有限公司

### 2.2.2 实验仪器

本章中采用的仪器设备如表 2-2 所示：

表 2-2 实验仪器明细表

Table 2-2 Details of experimental apparatus

仪器名称	型号	生产商
高速分散均质机	FJ200-SH	上海标本模型厂
智能磁力搅拌加热锅	ZNCL-G	郑州科华仪器设备有限公司
油浴控温系统	HAAKE phoenix II	Thermal Electron 公司
数码摄像机	EOS70D	佳能公司
偏光显微镜	DM 2500 P	德国莱卡公司
扫描电镜	S-3700N	日本日立公司
流变仪	HAAKE MARS III	赛默飞世尔科技有限公司
马尔文激光粒度仪	Mastersizer 2000	英国马尔文仪器有限公司
Hot Disk 热导率测试仪	TPS 2500 S	瑞典 Hot Disk 有限公司
差示扫描量热仪 (DSC)	Q 20	美国 TA 仪器公司

### 2.2.3 石蜡/水微米级相变乳液的制备工艺流程

将石蜡、复合乳化剂 PVA 和 PEG-600 分别加入水中，加热至 80 °C，通过高速分散均质机搅拌 5 min 即得到石蜡/水相变乳液。为了获得粒径小、流动性好和分散稳定性良好的相变乳液，系统地研究了 PVA 和 PEG-600 质量比、复合乳化剂和石蜡质量比以及均质乳化速率对 20 wt% 相变乳液的粒径分布、黏度和分散稳定性的影响。具体实验方案如下：（1）为了研究 PVA 和 PEG-600 质量比的影响，我们在复合乳化剂和石蜡质量比为 1:5、均质乳化速率为 10000 rpm 以及 PVA 和 PEG-600 质量比分别为 30:70、40:60、50:50、60:40 和 70:30 条件下制备 5 个 20 wt% 相变乳液样品；（2）为了探索复合乳化剂和石蜡质量比的影响规律，在 PVA 和 PEG-600 质量比为 50:50、均质乳化速率为 10000 rpm 以及复合乳化剂和石蜡质量比分别 1:10、3:20、1:5、1:4 和 3:10 条件下制备了 5 个 20 wt% 的相变乳液样品；（3）在 PVA 和 PEG-600 质量比为 50:50、复合乳化剂和石蜡质量比为 1:5 以及均质乳化速率分别为 6000、8000、10000、12000 和 14000 rpm 条件下制备了一系列相变乳液，考察均质乳化速率对 20 wt% 相变乳液的粒径分布、黏度和分散稳定性的影响。

另外，在 PVA 与 PEG-600 质量比为 50:50、复合乳化剂与石蜡质量比为 1:5 以及均质乳化速率为 10000 rpm 的最佳乳化工艺参数下，分别制备了石蜡质量分数为 10 wt%、15 wt%、20 wt%、25 wt% 和 30 wt% 的相变乳液。

### 2.2.4 石蜡/水微米级相变乳液的性能测试和表征

采用放大倍数为 500 倍的 DM 2500 P 型偏光显微镜和 S-3700N 型扫描电镜来观察相变乳液的形貌和微观结构。采用马尔文激光粒度仪（Mastersizer 2000，英国）测量样品的粒径分布，仪器的测量范围为 0.01-2000  $\mu\text{m}$ ，测量误差小于  $\pm 1\%$ 。首先将一定量的蒸馏水加入样品分散池中，在 2500 rpm 条件下逐滴加入样品，为了防止多次散射效应，稀释后样品的浓度控制在 0.05 vol.% 左右。

采用流变仪来测试相变乳液的流变特性和黏度，仪器型号：HAAKE MARS III。具体步骤：首先校准仪器，然后将 3 mL 左右的样品滴加到圆柱形样品池中，对样品池进行水浴控温，当样品温度为 25 °C 时开始测试，记录剪切速率从  $1 \text{ s}^{-1}$  升高至  $100 \text{ s}^{-1}$  时样

品相应的剪切应力和黏度。另外，在剪切速率为  $100 \text{ s}^{-1}$  时，以  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  的升温速率从  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  升高至  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ ，观察样品的黏度随温度的变化情况。

采用 HAAKE phoenix II 型油浴控温系统对相变乳液进行冷热循环测试，评估相变乳液的分散稳定性。首先将样品置于测试瓶中，然后对样品进行程序控温：（1）以  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  的升温速率从  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  升高至  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ，恒温  $30 \text{ min}$ ；（2）以  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  的降温速率从  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  降低至  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ，再恒温  $30 \text{ min}$ ；（3）将程序（1）和（2）重复 50 次。同时利用佳能 EOS70D 型数码相机记录 50 次冷热循环后相变乳液的分层情况。最后，将分离的水的体积 ( $V_w$ ) 除以样品的总体积 ( $V_w + V_{\text{PCME}}$ )，所得商的百分数即为相变乳液的分离率。

采用差示扫描量热仪 (DSC) 测试相变乳液的相变温度、相变焓和比热容，仪器型号：Q20。称取 5-10 mg 的样品置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中，在  $50 \text{ mL min}^{-1}$  的  $\text{N}_2$  气氛下，分别以  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  和  $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  进行程序升降温，记录其热流量随温度的变化曲线。

采用 Hot Disk 热导率测试仪（型号：TPS 2500 S）测量相变乳液的表观导热系数。具体测试步骤如下：首先将相变乳液倒入样品槽中，然后将样品槽置于智能磁力搅拌加热锅中进行油浴控温，再将 7577 型探头插入样品中，待样品恒温  $20 \text{ min}$  后测量该温度下样品的导热系数。样品的测量温度范围为  $30\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ ，每个温度下测量 3 次，取平均值，相对误差小于  $\pm 3\%$ 。

## 2.3 结果与讨论

### 2.3.1 优化制备石蜡/水微米级相变乳液的乳化工艺

#### 2.3.1.1 乳化剂 PVA 和 PEG-600 质量比

复合高分子乳化剂和石蜡的质量比为 1:5、均质速率为  $10000 \text{ rpm}$  时，不同 PVA 和 PEG-600 质量比条件下所制备的  $20 \text{ wt}\%$  相变乳液的平均粒径和偏光显微镜图，如图 2-1 (a) 所示。随着 PVA 和 PEG-600 的质量比的增加，石蜡/水相变乳液的粒径逐渐减小，表明吸附在油/水界面上的高分子量的 PVA 通过静电排斥作用能够有效地防止相变乳液粒子之间发生聚集，从而达到减小石蜡/水相变乳液粒子平均粒径目的<sup>[82]</sup>。具体地，PVA 和 PEG-600 质量比为 30:70 时，所制备的石蜡/水相变乳液的平均粒径最大，为  $17.5 \text{ }\mu\text{m}$ ；而 PVA 和 PEG-600 质量比为 70:30 时，所制备的石蜡/水相变乳液的平均粒径最小，为

3.60  $\mu\text{m}$ 。从偏光显微镜图可以看出，分散在水中的石蜡粒子呈类球形，且平均粒径越小，粒径分布越均匀，进一步说明了 PVA 的乳化效果优于 PEG-600。

图 2-1 (b) 是剪切速率为  $100\text{ s}^{-1}$  时，20 wt% 石蜡/水相变乳液的表观黏度随温度的变化图。从图中可以看出，当温度从  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  增加到  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  时，PVA 和 PEG-600 质量比为 50:50 时所制备得到的相变乳液的表观黏度从  $0.0342\text{ Pa s}$  逐渐减低为  $0.0138\text{ Pa s}$ 。这是因为随着温度升高，石蜡逐渐从固态熔化为液态，而液态石蜡的黏度远小于固态石蜡的黏度。当温度进一步升高，所有样品的表观黏度在  $68\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右都出现了陡增，当温度高于  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$  时表观黏度又逐渐降低。出现这种现象的原因可能是由于相变乳液粒子之间强烈的相互作用形成的网络结构所致，且这种网络结构是可逆的<sup>[123]</sup>。值得注意的是，当 PVA 和 PEG-600 质量比从 30:70 增加到 70:30 时，石蜡/水相变乳液的表观黏度显著地增加。

图 2-1 (c) 是 50 次冷热循环后石蜡/水相变乳液的分离率和实物图。从图中可以看出，当 PVA 和 PEG-600 质量比从 30:70 增加到 40:70 时，石蜡/水相变乳液的分离率显著地降低，然后随着乳化剂的质量比进一步增加到 70:30，其分离率略微降低。结果表明，减小相变乳液粒子的粒径和提高其黏度可以显著地提高相变乳液的稳定性，这与 Stokes' 方程<sup>[74]</sup>和半经验公式<sup>[75]</sup>的结论一致。尽管高黏度有利于提高相变乳液的稳定性，但它不符合实际应用中泵输送系统要求。因此，综合考虑石蜡/水相变乳液的粒径、黏度和稳定性，我们最终选择 PVA 和 PEG-600 质量比为 50:50 作为乳化剂的最佳配比，以此进一步优化复合乳化剂和石蜡质量比以及均质乳化速率。

### 2.3.1.2 复合乳化剂和石蜡质量比

PVA 和 PEG-600 质量比为 50:50、均质速率为 10000 rpm 时，不同复合乳化剂和石蜡质量比条件下所制备的 20 wt% 相变乳液的平均粒径和偏光显微镜图，如图 2-2 (a) 所示。当复合乳化剂和石蜡质量比从 1:10 增加到 3:10，石蜡/水相变乳液粒子的平均粒径从  $21.9\text{ }\mu\text{m}$  逐渐减小到  $4.92\text{ }\mu\text{m}$ 。结果表明，复合乳化剂的浓度对相变乳液粒子的平均粒径有显著的影响。此外，如图 2-2 (a) 所示，随着复合乳化剂和石蜡质量比的增加，相变乳液粒子的尺寸分布更加均匀。这是因为随着相变乳液粒子的粒径减小，相变乳液粒子的总界面面积增加，因此制备平均粒径小的相变乳液需要使用更多的复合乳化剂。

图 2-2 (b) 是剪切速率为  $100 \text{ s}^{-1}$  时, 不同复合乳化剂和石蜡质量比条件下所制备的 20 wt% 相变乳液的表观黏度随温度的变化图。温度测试范围为  $25\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 升温速率  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 。当复合乳化剂和石蜡质量比从 1:10 增加到 1:5 时, 相变乳液的表观黏度逐渐地增加; 当复合乳化剂的浓度进一步增加时, 相变乳液的表观黏度急剧地增加。这是因为过量的复合乳化剂会溶解在水中, 从而导致相变乳液的表观黏度急剧地增加。另外, 相变乳液的表观黏度随着温度的升高而逐渐降低, 这主要是因为随着温度的升高石蜡粒子逐渐从固态熔化为液态, 而固态石蜡的黏度远高于液态石蜡的黏度。

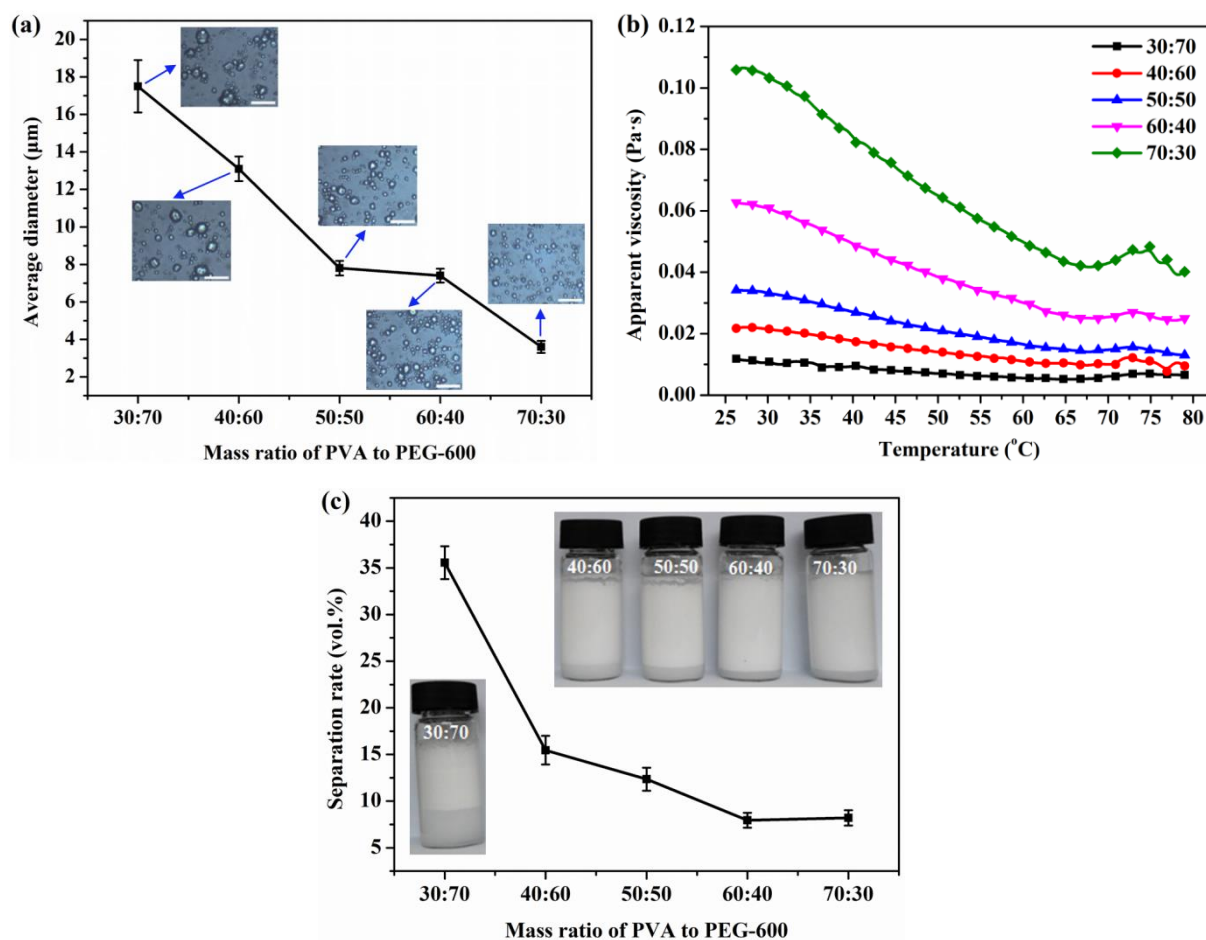


图 2-1 不同 PVA 和 PEG-600 质量比下, 所制备的 20 wt% 相变乳液的性能: 平均粒径(插图是样品的偏光显微镜图, 比例尺为  $20 \mu\text{m}$ ) (a), 剪切速率为  $100 \text{ s}^{-1}$  时, 表观黏度随温度的变化图 (b), 和冷热循环 50 次后相变乳液的分离率 (插图是样品实物图) (c)

Fig. 2-1 Characteristics of the 20 wt% PCMEs prepared at different mass ratios of PVA to PEG-600: average diameters (the inserts show the micrographs at  $500\times$ , scale bar:  $20 \mu\text{m}$ ) (a), apparent viscosities versus temperature at a shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  (b), and the separation rates after 50 heating-cooling cycles (the inserts are their photographs) (c)

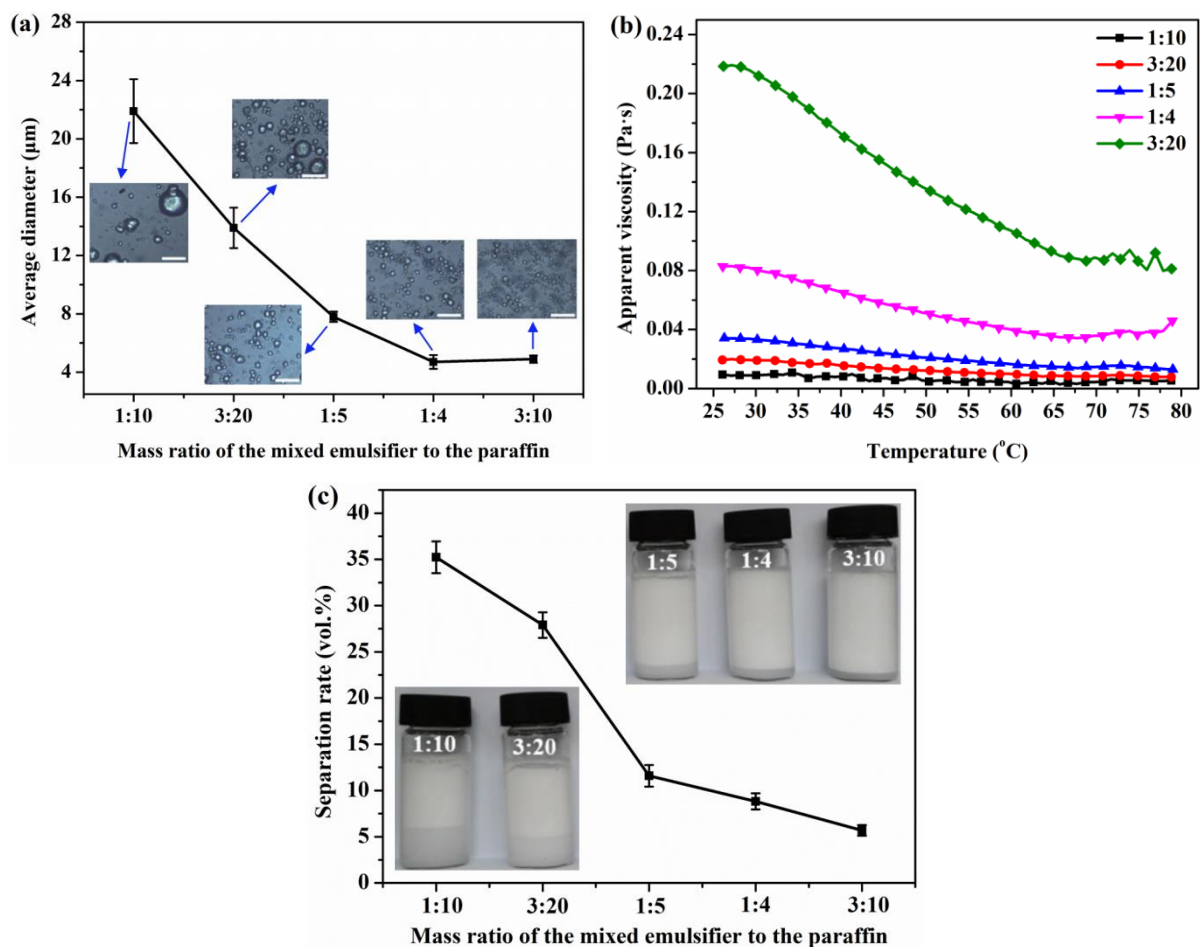


图 2-2 不同复合乳化剂和石蜡质量比下，所制备的 20 wt% 相变乳液的性能：平均粒径（插图是样品的偏光显微镜图，比例尺为 20  $\mu\text{m}$ ）(a)，剪切速率为 100  $\text{s}^{-1}$  时，表观黏度随温度的变化图(b)，和冷热循环 50 次后相变乳液的分离率(插图是样品实物图)(c)

Fig. 2-2 Characteristics of the 20 wt% PCMEs prepared at different mass ratios of the mixed emulsifier to the paraffin: average diameters (the inserts show the micrographs at 500 $\times$ , scale bar: 20  $\mu\text{m}$ ) (a), apparent viscosities versus temperature at a shear rate of 100  $\text{s}^{-1}$  (b), and the separation rates after 50 heating-cooling cycles (the inserts are their photographs) (c)

为了研究石蜡/水相变乳液的稳定性，通过实验考察了 50 次冷热循环对相变乳液分离率的影响。图 2-2 (c) 是 50 次冷热循环后石蜡/水相变乳液的分离率和样品实物图。从图中可以看出，复合乳化剂和石蜡质量比从 1:10 增加到 3:10 时，石蜡/水相变乳液的分离率从 32.5% 快速地减小为 5.74%，表明石蜡/水相变乳液的稳定性显著地提高。综上所述，良好热稳定性的相变乳液具有平均粒径小、尺寸分布均匀和黏度较大等特点，但是较大的黏度会显著提高泵的输送能耗。因此，复合乳化剂的浓度应控制在合理的范围内，在本章中复合乳化剂和石蜡的质量比应选择为 1:5 左右。

### 2.3.1.3 均质乳化速率

在 PVA 和 PEG-600 质量比为 50:50、复合乳化剂和石蜡质量比为 1:5 以及均质乳化速率分别为 6000、8000、10000、12000 和 14000 rpm 条件下制备了 5 个石蜡/水相变乳液样品，考察均质乳化速率对石蜡/水相变乳液的粒径、黏度和稳定性的影响。如图 2-3 (a) 所示，随着均质乳化速率的增加，相变乳液粒子的平均粒径从 29.9  $\mu\text{m}$  快速地减小到 4.18  $\mu\text{m}$ ，且粒子尺寸分布越来越均匀，这与偏光显微镜图的结果相吻合。结果表明，增加均质乳化速率能够有效地减小相变乳液的粒径。

图 2-3 (b) 是剪切速率为 100  $\text{s}^{-1}$  时，不同均质乳化速率条件下所制备的 20 wt% 石蜡/水相变乳液的表观黏度随温度的变化图。温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ ，均质乳化速率从 6000 rpm 增加到 10000 rpm 时，相变乳液的表观黏度从 0.0301 Pa s 增加到 0.0342 Pa s，但继续增加均质乳化速率会显著地增加其表观黏度，表明减小相变乳液的粒径会导致其表观黏度增加<sup>[124]</sup>。另外，当均质乳化速率大于 10000 rpm 时，相变乳液粒子在温度为 68-77  $^{\circ}\text{C}$  会形成较强的交联网络状结构，导致其表观黏度在 68-77  $^{\circ}\text{C}$  区间内显著地增加。但相变乳液粒子之间的相互作用几何是可逆的，因为当温度低高于 77  $^{\circ}\text{C}$ ，相变乳液的表观黏度又快速地降低。

图 2-3 (c) 是 50 次冷热循环后石蜡/水相变乳液的分离率和样品实物图。从图中可以看出所有的相变乳液为乳白色且出现明显的分层。这是因为分散相和连续相之间存在密度差，导致相变乳液粒子逐渐上浮。随着均质乳化速率的，相变乳液的分离率从 46.1% 减小到 13.0%；均质乳化速率为 10000 rpm 时所制备的相变乳液的分离率最小；但当均质乳化速率继续增加，其分离率却呈现相反的趋势。根据 Stokes' 定律<sup>[74]</sup>，相变乳液的分离速率分别与液滴半径的平方，连续相黏度的倒数成正比。本研究中均质乳化速率为 10000 rpm 时，石蜡/水相变乳液的粒径较小、稳定较好和黏度小于 0.0342 Pa s，符合泵输送要求，因此均质乳化速率应控制在 10000 rpm 左右。

## 2.3.2 石蜡/水微米级相变乳液的稳定性、热物性和流变特性

### 2.3.2.1 粒径分布和稳定性

为了简化实验，在 PVA 与 PEG-600 的质量比为 50:50、复合乳化剂与石蜡的质量比为 1:5 和均质乳化速率为 10000 rpm 条件下，制备了石蜡质量分数为 10-30 wt% 的石蜡/

水相变乳液。如图 2-4 所示，相变乳液的粒径分布曲线有两个峰值，且其粒径分布范围为 0.1-60  $\mu\text{m}$ ，表明相变乳液粒子大小不均匀。石蜡质量分数为 10 wt%、15 wt%、20 wt%、25 wt% 和 30 wt% 时，5 种相变乳液的平均粒径分别为 9.47  $\mu\text{m}$ 、10.7  $\mu\text{m}$ 、7.83  $\mu\text{m}$ 、6.51  $\mu\text{m}$  和 3.49  $\mu\text{m}$ 。结果表明，相变乳液粒子的尺寸随着石蜡质量分数的增加而减小。

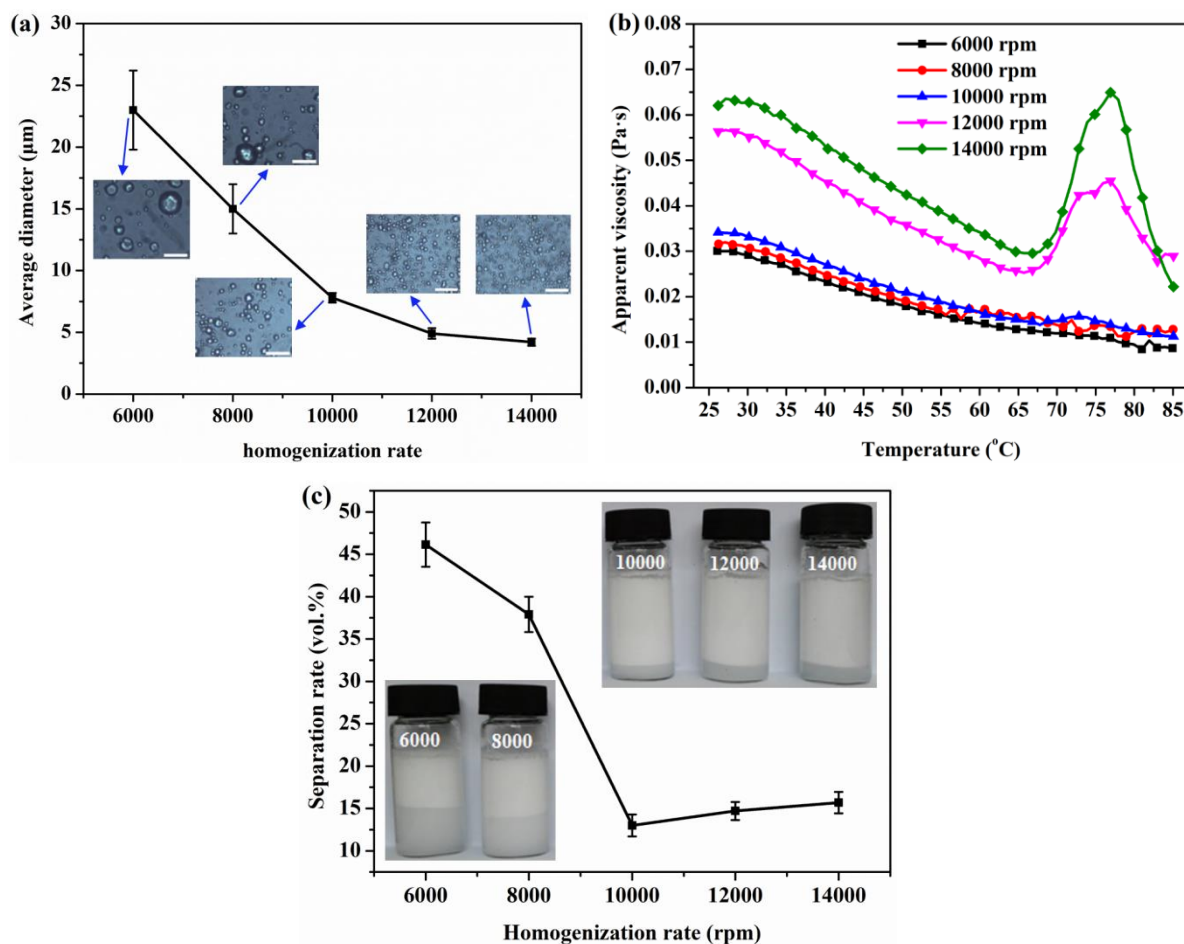


图 2-3 不同均质乳化速率条件下，所制备的 20 wt% 相变乳液的性能：平均粒径（插图是样品的偏光显微镜图，比例尺为 20  $\mu\text{m}$ ）(a)，剪切速率为 100  $\text{s}^{-1}$  时，表观黏度随温度的变化图 (b)，和冷热循环 50 次后相变乳液的分离率（插图是样品实物图）(c)

Fig. 2-3 Characteristics of the 20 wt% PCMEs prepared at different homogenization rates: average diameters (the inserts show the micrographs at 500 $\times$ , scale bar: 20  $\mu\text{m}$ ) (a), apparent viscosities versus temperature at a shear rate of 100  $\text{s}^{-1}$  (b), and the separation rates after 50 heating-cooling cycles (the inserts are their photographs) (c)

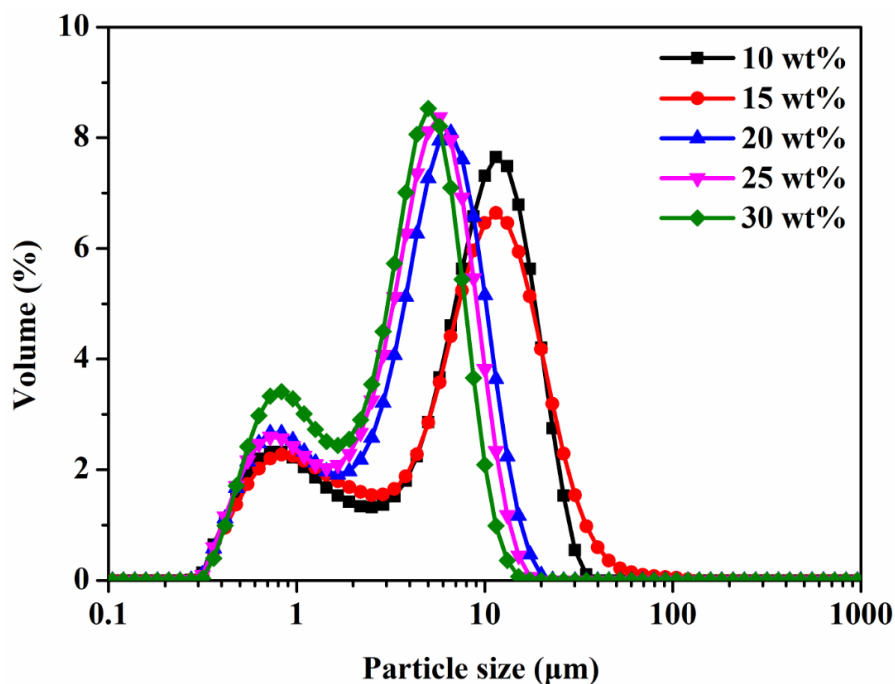


图 2-4 不同石蜡质量分数下，相变乳液的粒径分布图

Fig. 2-4 Particle size distribution of the PCMEs with different mass fractions of the paraffin

图 2-5 是不同石蜡质量分数的相变乳液的 SEM 图。从图 2-5 (a) 可以看出，10 wt% 相变乳液中大部分粒子的粒径为 2-10  $\mu\text{m}$  左右，这与其粒径分布图结果相吻合。另外，10 wt% 相变乳液的粒子表面比较粗糙，这可能是因为复合乳化剂的量不足。15 wt% 相变乳液的粒子尺寸也较大且表面较粗糙，如图 2-5 (b) 所示。由图 2-5 (c-d) 可知，相变乳液的粒径随石蜡质量分数的增加而减小，且粒子表面更光滑。

冷热循环 50 次后，不同石蜡质量分数的相变乳液的稳定性和实物图如图 2-6 所示。结果显示：当石蜡质量分数从 10 wt% 增加到 20 wt% 时，相变乳液的分离率从 67.7% 快速地下降至 14.7%；当石蜡质量分数为 30 wt% 时，相变乳液的分离率为 6.04%，表明增加石蜡质量分数可以显著地提高相变乳液的稳定性，这与评估相变乳液稳定性的半经验公式相吻合<sup>[75]</sup>。

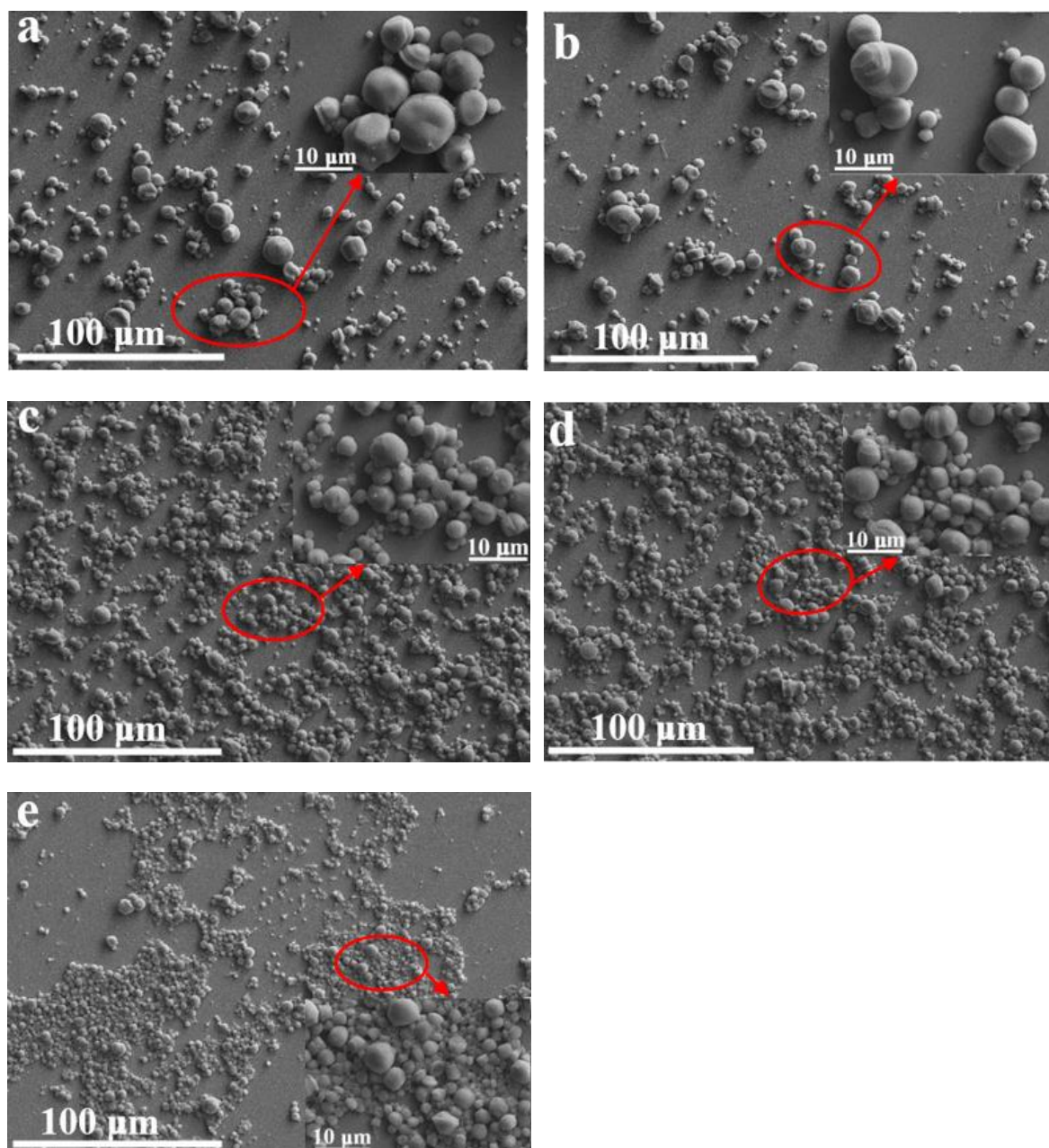


图 2-5 稀释 50 倍后，不同质量分数的相变乳液的 SEM 图：10 wt% (a)，15 wt% (b)，20 wt% (c)，25 wt% (d) 和 30 wt% (e) (插图是相应红色区域的高分辨率的 SEM 图)

Fig. 2-5 SEM images of the PCMEs with different mass fractions of the paraffin after 1:50 dilution: 10 wt% (a), 15 wt% (b), 20 wt% (c), 25 wt% (d) and 30 wt% (e) (the corresponding insert shows a high-resolution SEM image of the selected area, denoted by a red circle)

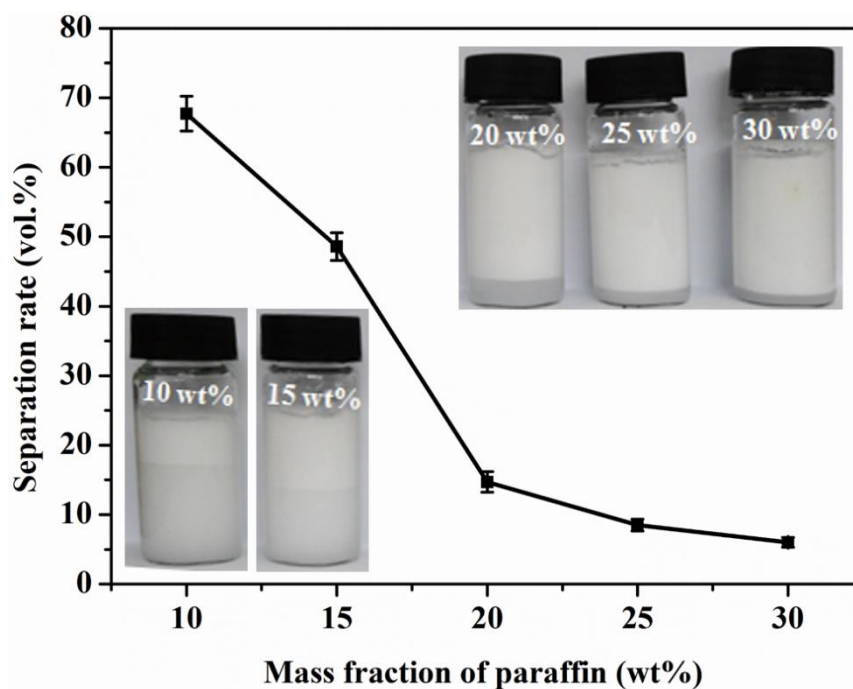


图 2-6 不同质量分数的相变乳液冷热循环 50 次后的分离率（插图是样品的实物图）

Fig. 2-6 The separation rates of the PCMEs with different mass fractions of the paraffin after 50 heating-cooling cycles (the inserts are the photographs of the PCMEs after 50 heating-cooling cycles)

### 2.3.2.2 热物性

图 2-7 是石蜡和不同质量分数的相变乳液的 DSC 曲线，它们的热物理特性包括熔化温度 ( $T_m$ )、熔化焓 ( $\Delta H_m$ )、凝固温度 ( $T_f$ )、凝固焓 ( $\Delta H_f$ ) 和密度 ( $\rho$ )，如表 2-3 所示。结果显示：石蜡的熔化温度和凝固温度分别为  $51.9\text{ }^\circ\text{C}$  和  $59.5\text{ }^\circ\text{C}$ ，熔化焓和凝固焓分别为  $211.8\text{ J g}^{-1}$  和  $200.5\text{ J g}^{-1}$ 。从图 2-7 (a) 和图 2-7 (b) 可以看出，所有的相变乳液具有与石蜡相似的相变温度范围。具体地，10 wt% 相变乳液的熔化温度和凝固温度分别为  $52.3\text{ }^\circ\text{C}$  和  $58.0\text{ }^\circ\text{C}$ ；15 wt% 相变乳液的熔化温度和凝固温度分别为  $52.2\text{ }^\circ\text{C}$  和  $58.3\text{ }^\circ\text{C}$ ；20 wt% 相变乳液的熔化温度和凝固温度分别为  $51.8\text{ }^\circ\text{C}$  和  $58.2\text{ }^\circ\text{C}$ ；25 wt% 相变乳液的熔化温度和凝固温度分别为  $51.7\text{ }^\circ\text{C}$  和  $58.0\text{ }^\circ\text{C}$ ；30 wt% 相变乳液的熔化温度和凝固温度分别为  $51.3\text{ }^\circ\text{C}$  和  $58.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。上述结果表明，将石蜡分散到水中形成相变乳液对其相变温度基本没有影响。值得注意的是，所有样品的凝固温度都高于其相应的熔化温度，说明石蜡和含不同石蜡质量分数的相变乳液都没有过冷度。结果表明，具有长碳链的高分子乳化剂不仅可以作为乳化剂，还可以作为相变乳液的成核剂，从而有效地相变乳液的过冷度。

10 wt%相变乳液的熔化焓和凝固焓分别为  $21.4 \text{ J g}^{-1}$  和  $20.8 \text{ J g}^{-1}$ ；15 wt%相变乳液的熔化焓和凝固焓分别为  $32.7 \text{ J g}^{-1}$  和  $32.1 \text{ J g}^{-1}$ ；20 wt%相变乳液的熔化焓和凝固焓分别为  $42.1 \text{ J g}^{-1}$  和  $40.9 \text{ J g}^{-1}$ ；25 wt%相变乳液的熔化焓和凝固焓分别为  $54.1 \text{ J g}^{-1}$  和  $52.7 \text{ J g}^{-1}$ ；30 wt%相变乳液的熔化焓和凝固焓分别为  $65.3 \text{ J g}^{-1}$  和  $64.9 \text{ J g}^{-1}$ ；上述结果表明实验测得的相变焓与理论相变焓具有良好的一致性。

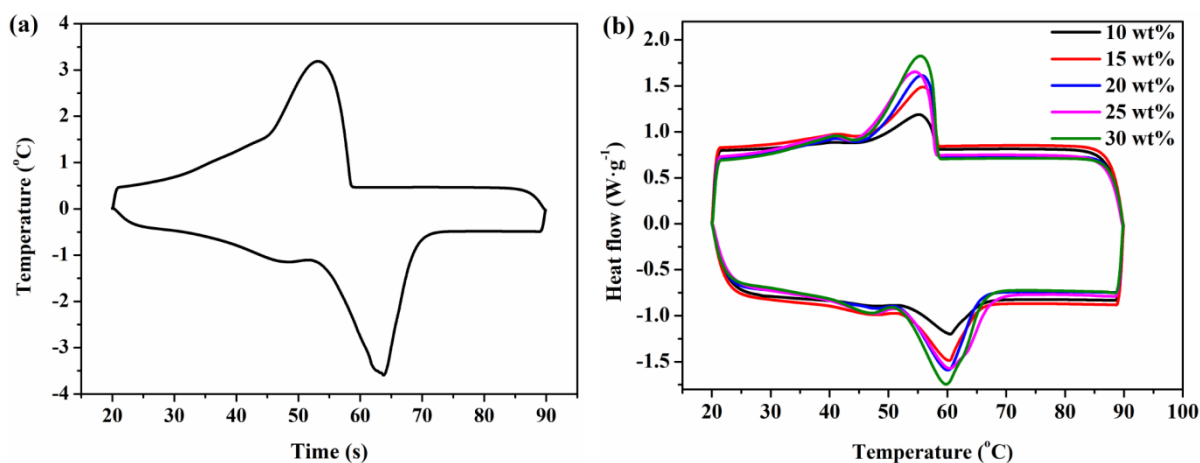


图 2-7 DSC 曲线：石蜡 (a)，不同质量分数的相变乳液 (b)

Fig. 2-7 DSC curves of the paraffin (a) and the PCMEs with different mass fractions of the paraffin (b)

表 2-3 石蜡和含不同石蜡质量分数的相变乳液的热特性

Table 2-3 Thermophysical properties of the paraffin and the PCMEs

石蜡质量分数 (wt%)	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_m$ ( $\text{J g}^{-1}$ )	$\Delta H_f$ ( $\text{J g}^{-1}$ )	$\rho$ (液态) ( $\text{kg m}^{-3}$ )
10	52.3	58.0	21.4	20.8	973.9
15	52.2	58.3	32.7	32.1	961.9
20	51.8	58.2	42.1	40.9	949.8
25	51.7	58.0	54.1	52.7	938.3
30	51.3	58.3	65.3	64.9	925.7
100	51.9	59.5	211.8	200.5	780

不同质量分数的相变乳液的表观比热容结果如图 2-8 所示。结果显示：相变乳液的表观比热容曲线有两个峰值，这是因为相变乳液中的石蜡粒子发生了固-固相转变和固-液相转变。当温度从  $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$  升高至  $48 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，相变乳液的表观比热容逐渐升高；当温度从  $48 \text{ }^{\circ}\text{C}$

升高至 52 °C，相变乳液的表观比热容逐渐下降；当温度继续升高时，相变乳液的表观比热容先快速升高再降低。石蜡质量分数为 10 wt%、20 wt% 和 30 wt% 的相变乳液的最大表观比热容分别为 6.31 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、7.96 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 和 9.10 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>，分别是水的比热容的 1.51 倍、1.90 倍和 2.18 倍。结果表明，相变乳液的表观比热容随着石蜡质量分数的增加而增大，因此在水中添加石蜡可以显著地提高其在高品位热源区的蓄热量。

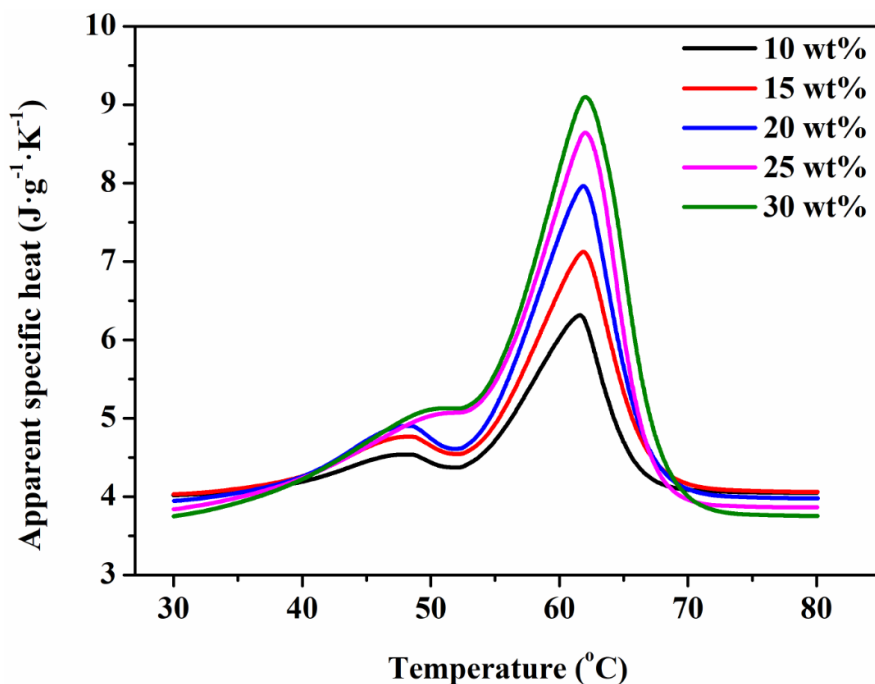


图 2-8 不同质量分数的相变乳液的表观比热容

Fig 2-8 Apparent specific heat of the PCMEs with different mass fractions of paraffin

图 2-9 是不同质量分数的相变乳液的表观导热系数随温度的变化图。当温度低于相变乳液的相变温度时，相变乳液的表观导热系数随着温度的升高略微增大，然后在熔化温度附近快速地增大。另一方面，在 60-70 °C 时，相变乳液中石蜡粒子由表观导热系数较高的固态逐渐转变为表观导热系数较低的液态，因此相变乳液的表观导热系数急剧下降。具体地，当温度从 30 °C 增大到 60 °C，20 wt% 的相变乳液的表观导热系数从 0.486 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 增大至 0.613 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>，然后在 10 °C 左右的温度范围内从 0.613 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 迅速减小至 0.485 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>。这是因为相变乳液发生相变时吸收大量的热量而其温度几乎保持不变，所以在相变温度区间内相变乳液的表观导热系数可能被高估了。另外，由于石蜡的导热系数远低于水的导热系数，所以相变乳液的表观导热系数随着石蜡质量分数的增加而逐渐降低。

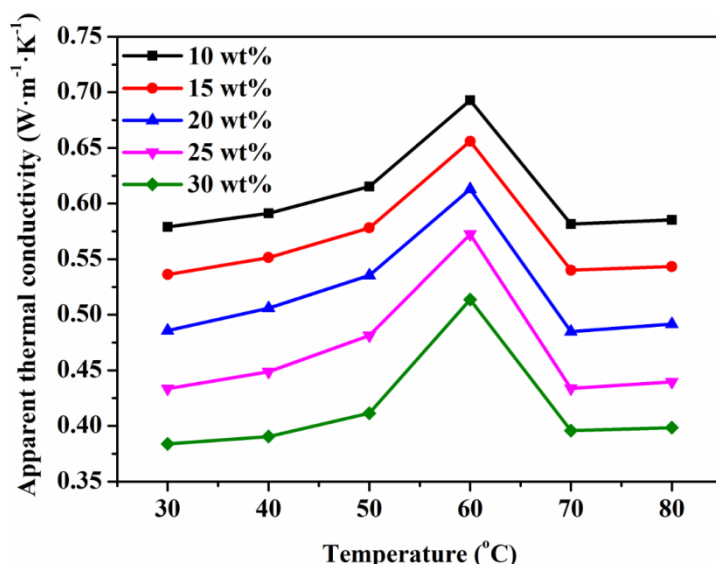


图 2-9 不同质量分数的相变乳液的表观导热系数随温度的变化图

Fig. 2-9 Temperature-dependent apparent thermal conductivities of the PCMEs with different mass fractions of the paraffin in solid and liquid state

### 2.3.2.3 流变特性和黏度

30 °C时, 不同质量分数的相变乳液的剪切应力随剪切速率速率的增加而增大, 具体见图 2-10 (a)。通过幂律定律<sup>[125]</sup>对剪切应力随剪切速率的变化曲线进行拟合, 得到相应样品的无量纲流动行为指数  $n$  和流体稠度系数  $K$ 。

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (2-1)$$

式中,  $\tau$  是剪切应力,  $\dot{\gamma}$  是剪切速率。从图 2-10 (b) 可以看出, 所有样品的无量纲流动行为指数  $n$  均小于 1, 表明相变乳液具有假塑性流体特性。此外, 当石蜡的质量分数从 10 wt% 增加至 25 wt%, 流体稠度系数  $K$  略有增加, 而当石蜡的质量分数大于 25 wt% 时, 流体稠度系数  $K$  急剧增加, 说明相变乳液的黏度显著地增加。

图 2-11 是剪切应力为 100 s<sup>-1</sup> 时, 不同质量分数的相变乳液的表观黏度随温度的变化。从图中可以看出, 温度对相变乳液的表观黏度影响非常显著。当温度从 25 °C 升高至 68 °C, 相变乳液的表观黏度逐渐地降低; 但当温度高于 68 °C, 相变乳液的表观黏度突然增加, 这可能与粒子尺寸发生变化或粒子之间形成较强的瞬态网络结构有关。当温度高于 77 °C, 相变乳液的表观黏度又逐渐地降低, 说明粒子之间的相互作用是可逆。当温度从 25 °C 升高至 80 °C, 10 wt% 相变乳液的表观黏度从 0.00493 Pa s 降低至 0.00208

Pa s, 30 wt%相变乳液的表观黏度从 0.184 Pa s 降低至 0.0562 Pa s; 表明相变乳液的表观黏度随着石蜡质量分数的增加和增大。

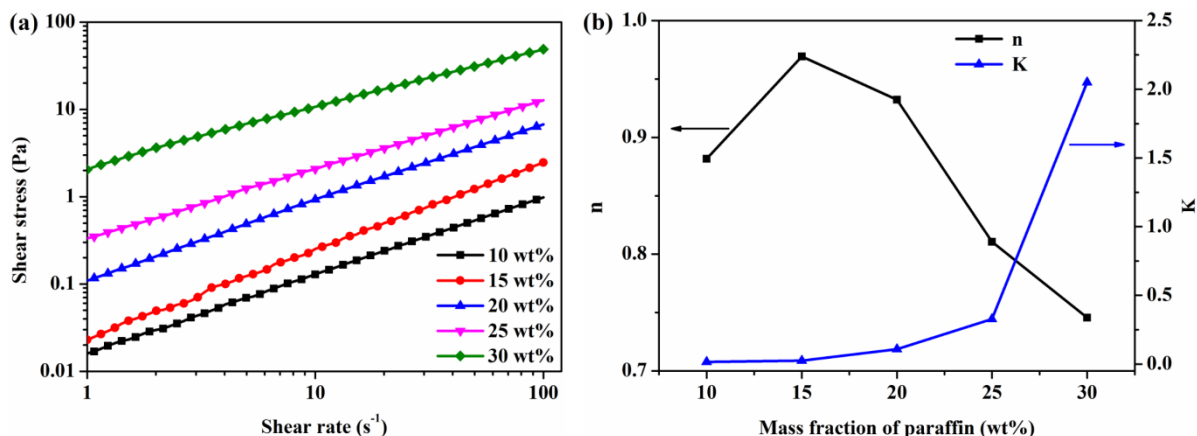


图 2-10 30 °C, 不同质量分数的相变乳液的剪切应力随剪切速率的变化 (a),  $n$  值和  $K$  值变化图 (b)

Fig. 2-10 Shear stress versus shear rate (a) and variations of  $n$  and  $K$  (b) for the PCMEs with different mass fractions of paraffin at 30 °C

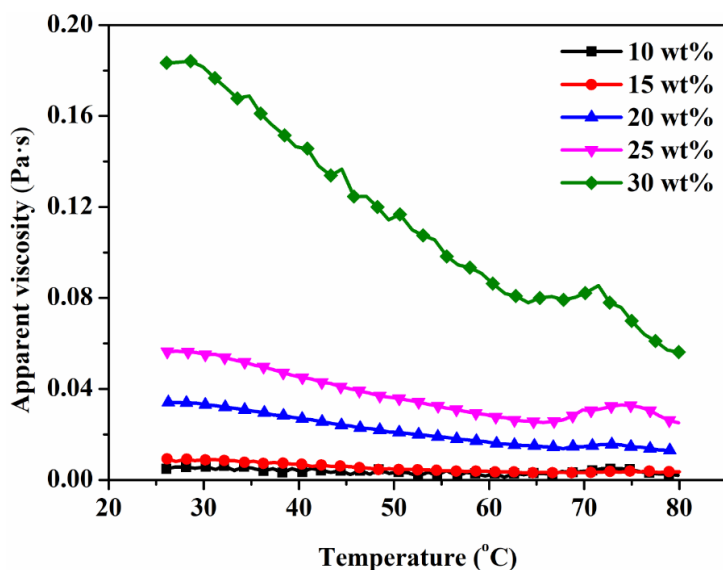


图 2-11 剪切速率为  $100 s^{-1}$  时, 不同质量分数的相变乳液的表观黏度随温度的变化

Fig. 2-11 Apparent viscosity versus temperature of the PCMEs with different mass fractions of paraffin at shear rate of  $100 s^{-1}$

### 2.3.3 输送石蜡/水微米级相变乳液的泵功率

#### 2.3.3.1 泵功率消耗的评价方法

在实际应用中，输送传热流体时泵消耗的能量占总能量的比重较大，特别是输送高黏度流体。因此，本研究通过理论计算综合评估了相同蓄热量下使用相变乳液和水作为传热流体时所需的泵功率。

通过公式（2-2）和公式（2-3）分别计算水和相变乳液的体积流量：

$$q_w = \frac{Q}{\rho_w c_{p,w} \Delta T} \quad (2-2)$$

$$q_{PCME} = \frac{Q}{\rho_{PCME} \int c_{p,PCME}(T) dT} \quad (2-3)$$

式中， $Q$  是蓄热量， $q_w$  和  $q_{PCME}$  分别是水和相变乳液的体积流量， $\rho_w$  和  $\rho_{PCME}$  分别是水和相变乳液的密度。本研究中， $\rho_w$  和  $c_{p,w}$  分别为  $998 \text{ kg m}^{-3}$  和  $4.18 \text{ kJ kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。 $\rho_{PCME}$  和  $c_{p,PCME}$  如表 2-3 和图 2-8 所示。 $\Delta T$  是传热流体的进出口温差，假设为  $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在本研究中，传热流体的进口和出口温度分别假设为  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ，这与相变乳液的相变温度范围一致。

水和相变乳液的质量流量用公式（2-4）计算：

$$m = \rho q = \rho A v \quad (2-4)$$

式中， $A$  是换热管的截面积， $v$  是传热流体的流速。

采用公式（2-5）计算雷诺数，具体如下：

$$Re_{MR} = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (2-5)$$

式中， $\mu$  是传热流体的黏度， $d$  是管子的直径，取  $10.0 \text{ mm}$ 。其中，水的黏度为  $0.000469 \text{ Pa s}$ 。

层流区间内（ $Re_{MR} \leq 2000$ ），幂律流体的范宁摩擦系数通过公式（2-6）计算；湍流区间内（ $Re_{MR} > 2000$ ），幂律流体的范宁摩擦系数可以通过 Dodge-Metzner 半经验公式来估算。

$$f = \frac{16}{Re_{MR}} \quad (2-6)$$

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = \frac{4.0}{n^{0.75}} \log \left( Re_{MR} f^{\frac{2-n}{2}} \right) - \frac{0.4}{n^{1.2}} \quad (2-7)$$

式中， $f$  是范宁摩擦系数， $Re_{MR}$  是雷诺数， $n$  是无量纲流动特性指标。

因此，压降和泵功率可以由下面的公式进行计算<sup>[126]</sup>。

$$\Delta P = \frac{2fL\rho v^2}{d} \quad (2-8)$$

$$P_p = \frac{q\Delta P}{\eta_p} \quad (2-9)$$

式中,  $\Delta P$ 是压降,  $P_p$ 是泵功率,  $L$ 是管子的长度,  $\eta_p$ 是泵效率。在本研究中,  $L = 1.0 \text{ m}$ ,  $\eta_p = 0.8$ 。

### 2.3.3.2 泵功率消耗

图 2-12(a)是不同质量分数的相变乳液的压降随质量流量的变化图。我们采用  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  时相变乳液的黏度来估算压降。在给定蓄热量下, 水的雷诺为 4330-129922, 表明水处于完全湍流的状态。当质量流量分别高于  $0.0521 \text{ kg s}^{-1}$  和  $0.0570 \text{ kg s}^{-1}$  时, 10 wt% 和 15 wt% 相变乳液从层流转变湍流; 而当石蜡质量分数高于 15 wt%, 相变乳液在给定蓄热量下一直处于层流状态, 因为它们的雷诺数小于 2000。如图 2-12 (a) 所示, 增加质量流量, 10-25 wt% 相变乳液的压降缓慢地增加, 而 30 wt% 相变乳急剧地增加。此外, 因为相变乳液的黏度大于水的黏度, 所以相同质量流量下相变乳液的压降远大于水的压降。相对泵功率随储热量的变化如图 2-12 (b) 所示。结果显示: 蓄热量小于 26 kW 时, 15 wt% 相变乳液的泵功率最小; 蓄热量为 10 kW 时, 15 wt% 相变乳液的泵功率仅为水的 42.1%。20 wt% 相变乳液的相对泵功率随着蓄热量的增加而降低, 当蓄热量大于 26 kW 时, 20 wt% 相变乳液消耗的泵功率最小。然而, 30 wt% 相变乳液的泵功率均大于水的泵功率, 这是因为 30 wt% 相变乳液的黏度远高于水的黏度, 而高黏度导致较大的压降和泵功率。

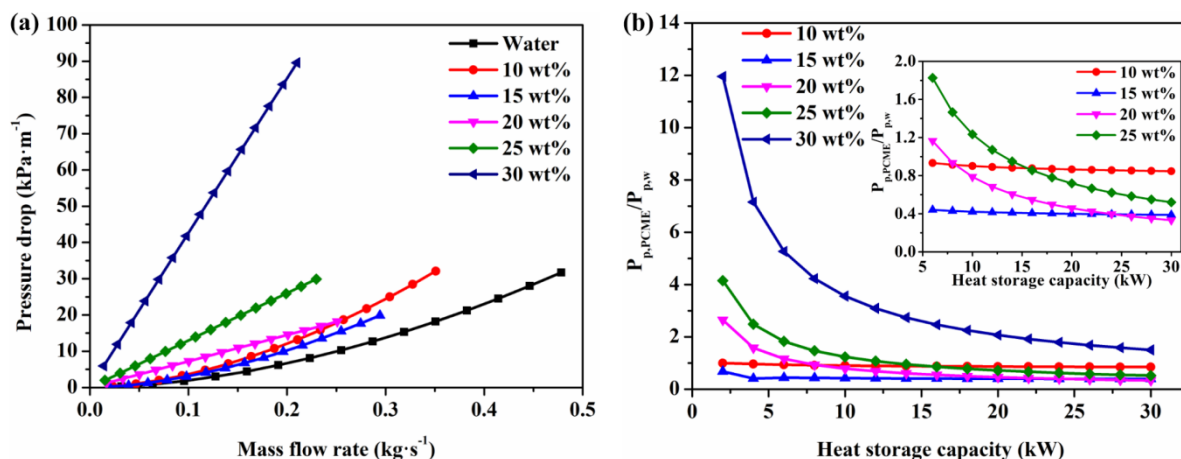


图 2-12 不同质量分数的相变乳液的压降随质量流量的变化图 (a) 和相对泵功率随蓄热量的变化图 (b) (插图是图 2-12 (b) 的局部放大图)

Fig. 2-12 Pressure drop versus mass flow rate (a), pumping power ratio versus heat storage capacity (b) for the PCMEs with different mass fractions of paraffin at a temperature difference of  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  (the insert is a partial enlarged diagram of Fig. 2-12 (b))

## 2.4 本章小结

本章系统地优化了相变乳液的制备工艺，考察了 PVA 和 PEG-600 质量比、复合高分子乳化剂和石蜡质量比以及均质乳化速率对 20 wt%相变乳液的稳定性、粒子尺寸和流动性的影响。测试了不同工艺条件下所制备的相变乳液的粒径分布、黏度和分离率，考察了粒子尺寸、黏度和稳定性之间的相互影响规律。在 PVA 和 PEG-600 的质量比为 50:50、复合高分子乳化剂和石蜡质量比为 1:5 以及均质乳化速率为 10000 rpm 条件下，制备了石蜡质量分数为 10-30 wt%的一系列相变乳液，测试了不同石蜡质量分数的相变乳液的粒径分布和稳定性，考察石蜡质量分数对相变乳液的粒径和稳定性的影响；测试了不同石蜡质量分数的相变乳液的相变焓、比热容和导热系数等热物性，考察石蜡质量分数和温度对相变乳液的相变焓、比热容和导热系数的影响；测试了不同石蜡质量分数的相变乳液的流变特性和黏度，考察石蜡质量分数对相变乳液的  $n$  值、 $K$  值和黏度的影响；最后通过理论计算综合评估了相同蓄热量下，使用相变乳液和水作为传热流体时所需的泵功率。结果分析与讨论得到如下结论：

(1) PVA 和 PEG-600 的质量比为 50:50、复合高分子乳化剂和石蜡质量比为 1:5 以及均化速率为 10000 rpm 时，所制备的 20 wt%相变乳液的平均粒径为 7.83  $\mu\text{m}$ ，流动性好，冷热循环 50 次后的分离率为 13.1%，热稳定性良好。

(2) PVA 和 PEG-600 复合高分子乳化剂不仅是相变乳液的稳定剂，还是其成核剂，所制备的 20 wt%相变乳液的熔化温度和凝固温度分别为 51.8  $^{\circ}\text{C}$  和 58.2  $^{\circ}\text{C}$ ，表明相变乳液几乎没有过冷度；相变乳液的相变焓和表观比热容都随着石蜡质量分数的增加而增加，在相变区间内，10-30 wt%相变乳液的最大表观比热容是水的 1.51-2.18 倍；相变乳液的表观导热系数随着石蜡质量分数的增加而逐渐地减低。

(3) 相变乳液是假塑性流体；相变乳液的表观黏度随石蜡质量分数的增加而增加，温度对相变乳液的表观黏度影响非常显著。当温度从 25  $^{\circ}\text{C}$  升高至 80  $^{\circ}\text{C}$ ，10 wt%相变乳液的表观黏度从 0.00493 Pa s 降低至 0.00208 Pa s，30 wt%相变乳液的表观黏度从 0.184 Pa s 降低至 0.0562 Pa s。

(4) 蓄热量小于 26 kW 时，15 wt%相变乳液的泵功率最小；当蓄热量大于 26 kW 时，20 wt%相变乳液消耗的泵功率最小，仅为水的 33.2%，表明相变乳液有望成为一种新型的传热工质。

## 第三章 纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的制备及其光热转化性能优化

### 3.1 引言

太阳能集热器作为太阳能热利用系统中的重要组成部分，其性能好坏直接影响到太阳能热利用系统的效率。20 世纪 70 年代，Minardi 等人<sup>[127]</sup>首次提出了直接吸收式太阳能集热器的概念。直接吸收式太阳能集热器是通过其内部的集热流体直接吸收并转化太阳能为热能，省去了传统的太阳能集热器表面吸收热量再将热量传递到内部工作流体的过程，因此直接吸收式集热器的热量损失更小，集热效率更高<sup>[128]</sup>。直接吸收式太阳能集热器的性能很大程度上取决于集热流体的光学吸收性能和热物理特性<sup>[129-131]</sup>。

纳米流体是指将粒径小于 100 nm 的纳米材料分散到水、乙二醇和油等基液中制备得到的稳定悬浮液<sup>[132]</sup>。研究表明，将纳米金属<sup>[133-135]</sup>和金属氧化物<sup>[136-139]</sup>，以及碳纳米材料<sup>[140-143]</sup>分散到基液中得到的纳米流体具有增强的光吸收特性和导热系数。其中，碳纳米材料因具较深的颜色和高的热导系数而成为最合适的纳米添加剂。此外，纳米流体因碳纳米材料的加入而具有高于其基液的对流传热特性<sup>[144, 145]</sup>和光热转化性能<sup>[6, 135]</sup>。然而，由于纳米流体的储能密度有限，因此需要大体积的容器来实现所需的储能容量。显而易见，迫切需要开发兼具高储能密度和优良光热转化性能的新型集热流体，进一步提升直接吸收式太阳能集热器的集热效率。

本人在硕士期间<sup>[146]</sup>率先将纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液作为直接吸收式太阳能集热器中的工作流体；研究发现，当含 0.1 wt% 的纳米石墨粉/水纳米流体的温度从 30 °C 升高至 75 °C 时，基于 0.1 wt% 的纳米石墨粉/水纳米流体的直接吸收式集热器的集热效率从 99.8% 减小到 63.0%，而基于 0.1 wt% 纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的直接吸收式集热器的集热效率在 80 °C 仍高达 86.8%。上述结果表明，具有良好的光热转化性能的纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液有潜力成为一种新型的集热流体。为了揭示纳米石墨粉和石蜡对纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的光热转化性能的影响机制，本研究制备了 11 个含有不同质量分数的纳米石墨粉和石蜡的纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液；测试样品的热物性、光学吸收特性和温升曲线，阐明纳米石墨粉和石蜡的质量分数对其热物性、光学吸收特性和光热转化性能的影响规律；获得具有最高光热转化性能和蓄热容量

的纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液，并评估了其热可靠性。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验原料

本章中采用的实验药品信息如表 3-1 所示：

表 3-1 实验药品明细表

Table 3-1 Details of the raw materials and chemical reagents

原料	规格	生产商
石蜡	60-64 °C，工业级	上海华永石蜡有限公司
PVA AH-26	分子量 110000，分析纯	国药集团化学试剂有限公司
PEG-600	分子量 600，化学纯	上海化学试剂研究所有限公司
纳米石墨粉	片径~400 nm	南京先丰纳米材料科技有限公司

### 3.2.2 实验仪器

本章中采用的仪器设备如表 3-2 所示：

表 3-2 实验仪器明细表

Table 3-2 Details of experimental apparatus

仪器名称	型号	生产商
高速分散均质机	FJ200-SH	上海标本模型厂
智能磁力搅拌加热锅	ZNCL-G	郑州科华仪器设备有限公司
油浴控温系统	HAAKE phoenix II	Thermal Electron 公司
DSC	Q 20	美国 TA 仪器公司
Hot Disk 热导率测试仪	TPS 2500 S	瑞典 Hot Disk 有限公司
密度计	OC-300JH	海洋仪器材料有限公司
流变仪	HAAKE MARS III	赛默飞世尔科技有限公司
UV-vis 分光光度计	U 3010	日本立公司
	UV-2050	日本岛津公司

表 3-2 实验仪器明细表（续）

仪器名称	型号	生产商
冷冻干燥机	Scientz-10ND	宁波科达生物科技有限公司
数码摄像机	EOS70D	佳能公司
光源系统	SOLAREEDGE 700	北京泊菲莱科技有限公司
辐照计	ST-80C	北京师范大学光电仪器厂
红外热成像仪	Ti9	美国福禄克公司
安捷伦数据采集仪	34970 A	美国安捷伦科技有限公司
扫描电镜	Zeiss Merlin Compact	德国蔡司公司

### 3.2.3 纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的制备工艺流程

通过均质乳化法制备了石蜡质量分数分别为 15 wt%、20 wt% 和 25 wt% 的微米级相变乳液。20 wt% 相变乳液的制备流程如下：称取 20 g 石蜡、2.4 g 复合高分子乳化剂和 45.6 g 去离子水置于烧杯中，然后采用智能磁力搅拌加热锅将样品加热到 80 °C，在恒温条件下通过高速分散均质乳化机搅拌 5 min 即得到了 20 wt% 石蜡/水微米级相变乳液。其中，复合高分子乳化剂 PVA 与 PEG-600 质量比为 50:50、复合高分子乳化剂与石蜡质量比为 1:5 以及均质乳化速率为 10000 rpm。

为了制备纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液，分别在 3 个样品中添加了不同质量分数的纳米石墨粉，其中纳米石墨粉的质量分数分别为 0.04 wt%、0.07 wt% 和 0.10 wt%。另外，为了进一步优化纳米石墨粉改性的 20 wt% 微米级相变乳液的光热转化性能，采用相同的方法制备了纳米石墨粉质量分数分别为 0.055 wt% 和 0.085 wt% 的 20 wt% 相变乳液。所制得的 11 个纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液样品分别命名为 15%-0.04%、15%-0.07%、15%-0.10%、20%-0.04%、20%-0.055%、20%-0.07%、20%-0.085%、20%-0.10%、25%-0.04%、25%-0.07% 和 25%-0.10%。

### 3.2.4 纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的性能测试和表征

#### 3.2.4.1 热物性测试

采用 DSC 测试纳米石墨粉改性相变乳液的相变温度、相变焓和比热容, 仪器型号: Q20。称取 5-10 mg 的样品置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中, 在  $50 \text{ mL min}^{-1}$  的  $\text{N}_2$  气氛下, 分别以  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  进行程序升降温, 测试温度范围为  $20\text{-}95 \text{ }^\circ\text{C}$ , 记录其热流量随温度的变化曲线。

采用 Hot Disk 热导率测试仪测试水和纳米石墨粉改性相变乳液的表观导热系数。测试步骤: 首先将纳米石墨粉改性相变乳液倒入样品槽中, 然后将样品槽置于智能磁力搅拌加热锅中进行油浴控温, 再将 7577 型探头插入样品中, 待样品恒温 20 min 后再测量该温度下样品的导热系数。样品的测量温度范围为  $20\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 每个温度下测量 3 次, 取平均值, 相对误差小于  $\pm 3\%$ 。

采用密度计 (OC-300JH) 测量水和纳米石墨粉改性相变乳液的表观导热系数。样品的测量温度范围为  $20\text{-}80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 每个温度下测量 3 次, 取平均值。

采用 HAAKE MARS III 型流变仪测试水和纳米石墨粉改性相变乳液的流变特性和黏度。具体步骤: 首先校准仪器, 然后将 3 mL 的样品滴加到样品池中, 在剪切速率为  $100 \text{ s}^{-1}$  时, 以  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  的升温速率从  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  升高至  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 记录相应温度下样品黏度。

采用 HAAKE phoenix II 型油浴控温系统对纳米石墨粉改性相变乳液进行冷热循环测试, 评估其的分散稳定性。首先将置于测试瓶中的样品加热至  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , 再恒温 30 min; 再将样品冷却至  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , 恒温 30 min; 最后将上述过程重复 100 次。采用扫描电镜来观察纳米石墨粉和 100 次冷热循环前后纳米石墨粉改性相变乳液的形貌和微观结构。同时通过 DSC 测定 100 次冷热循环前后纳米石墨粉改性相变乳液的相变温度和相变焓。

由于纳米石墨粉改性相变乳液中的相变粒子吸收、散射和反射可见光, 使其在可见光范围内完全不透光, 因此采用常规测试液体吸光度的方法无法准确的测量纳米石墨粉改性相变乳液的吸光度。为了获得纳米石墨粉改性相变乳液的吸光度, 首先用冷冻干燥机来干燥纳米石墨粉改性相变乳液样品, 然后通过固体紫外-可见分光光度计测试固体样品的吸光度, 仪器型号: U 3010。测量的波长为  $400\text{-}800 \text{ nm}$ , 间隔为  $2 \text{ nm}$ 。此外, 采用型号为 UV-2050 的紫外-可见分光光度计测试含不同纳米石墨粉质量分数的水的吸光度, 测量的波长为  $400\text{-}800 \text{ nm}$ , 比色皿厚度为  $10 \text{ mm}$ 。

#### 3.2.4.2 光热转化性能测试

图 3-1 是评估纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的光热转化性能的测试装置示意图。实验装置由数据采集系统和光热转化系统两部分组成。其中, 数据采集系统主要包括 1

台计算机、3 根 K 型热电偶和 1 台安捷伦数据采集仪；光热转化系统由太阳模拟器、石英烧杯和泡沫绝缘材料组成。采用 ST-80C 型辐射计测量太阳模拟器的平均辐射热通量，测量精度小于  $\pm 4\%$ 。测试前，将一定量的样品放入石英烧杯中，同时采用 3 根 K 型热电偶和红外热成像仪监测不同位置处样品的温度。

此外，纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的蓄热量计算公式如下<sup>[147]</sup>。纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的蓄热量包括储存在样品中的显热和石蜡粒子由固态转变为液态时所释放的潜热。

沿样品高度方向对其温度进行积分得到显热蓄热量  $Q_{sensible}$ ，具体见式 (3-1)。

$$Q_{sensible} = \int C_p(y)[T(y) - T_0]\rho(y)A_c dy \quad (3-1)$$

式中， $y$  是沿光照方向的样品高度， $T(y)$  是沿  $y$  方向的温度分布函数， $T_0$  是初始温度， $A_c$  是石英烧杯的横截面积。另外，因为样品的温度沿  $y$  方向分布不均匀，所以样品的表观比热容  $C_p(y)$  和密度  $\rho(y)$  是  $y$  的函数。在本章中，太阳模拟器的平均辐照强度为  $3050 \text{ W m}^{-2}$ ，样品总高度为  $2.0 \text{ cm}$ ，石英烧杯的横截面积为  $24.6 \text{ cm}^2$ 。

如公式 (3-2) 所示，潜热蓄热量  $Q_{latent}$  由石蜡粒子处于液态的样品质量乘以其熔化焓来估计。

$$Q_{latent} = m_{liquid}\Delta H_m = \rho A_c(y_1 - y_0)\Delta H_m \quad (3-2)$$

式中， $(y_1 - y_0)$  代表样品的熔化高度； $\rho$  是纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液中的石蜡粒子呈液态时样品的密度， $\Delta H_m$  是纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的熔化焓。

因此，样品的总蓄热量的计算公式如下：

$$Q_{total} = Q_{sensible} + Q_{latent} \quad (3-3)$$

另外，以水的蓄热量作为参考值，纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的相对蓄热量 ( $\eta_r$ ) 的计算公式见式 (3-4)。

$$\eta_r = \frac{Q_{total,i}}{Q_{total,w}} \times 100\% \quad (3-4)$$

式中， $Q_{total,w}$  和  $Q_{total,i}$  分别是水和纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的蓄热量。

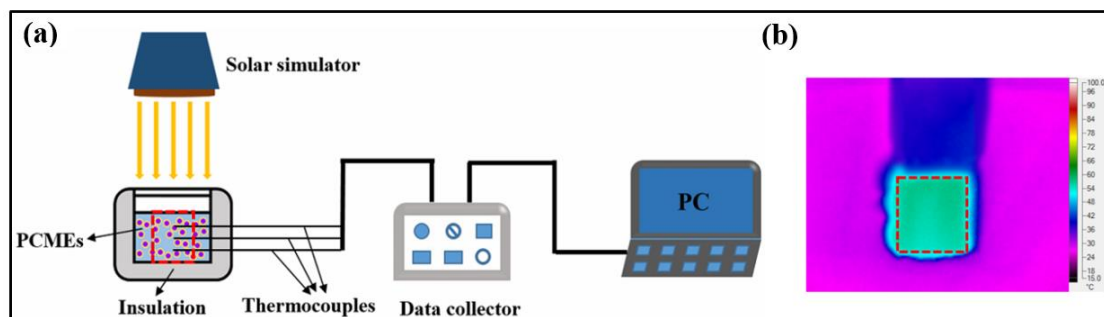


图 3-1 光热转化性能的测试装置示意图 (a)，其中采用红外热成像仪测试矩形区域内的温度分布；光照时间为 1800 s 时，水的红外热成像图 (b)

Fig. 3-1 Experimental setup for evaluating the photo-thermal conversion performance, in which the red rectangle region was measured by the IR imager (a); an IR image of water after being irradiated for 1800 s, in which the red line represents the boundary (b)

### 3.3 结果与讨论

#### 3.3.1 纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的热特性和热物性

通过实验测量了水和 11 个纳米石墨粉改性微米级相变乳液的热特性，包括相变温度和相变焓，以及他们的热物理性质，包括导热系数、表观比热容、密度和黏度，结果如表 3-3 所示。

一方面，纳米石墨粉质量分数对样品的热特性和热物理性质的影响如图 3-2 和表 3-3 所示。以含不同纳米石墨质量分数的 20 wt% 相变乳液为例，结果显示：含 0.04 wt%、0.055 wt%、0.07 wt%、0.085 wt% 和 0.10 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的熔化温度和熔化焓分别为 52.0 °C 和 43.9 J g<sup>-1</sup>、51.7 °C 和 43.4 J g<sup>-1</sup>、51.9 °C 和 43.0 J g<sup>-1</sup>、51.8 °C 和 42.9 J g<sup>-1</sup> 以及 51.9 °C 和 42.7 J g<sup>-1</sup>，结果表明增加纳米石墨粉的质量分数对纳米石墨粉改性相变乳液的熔化温度几乎没有影响，但其熔化焓随着纳米石墨粉的质量分数的增加而略为降低。另外，30 °C 时，含 0.04 wt%、0.055 wt%、0.07 wt%、0.085 wt% 和 0.10 wt% 纳米石墨粉的 20 wt% 相变乳液的表观比热容和导热系数分别为 3.81 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 和 0.49 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、3.79 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 和 0.50 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、3.77 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 和 0.51 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、3.75 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 和 0.51 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 以及 3.73 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 和 0.53 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>。结果表明，随着纳米石墨粉质量分数的增加，纳米石墨粉改性相变乳液的表观比热容略有下降，而导热系数随着纳米石墨粉质量分数的增

加而增加；这是因为纳米石墨粉的表现比热容比相变乳液小，但其导热系数远高于 20 wt% 的相变乳液。对于纳米石墨粉改性的 15 wt% 和 25 wt% 相变乳液，纳米石墨粉的质量分数对其热特性和热物理性能的影响与上述结果具有相似的趋势。

另一方面，图 3-2 和表 3-3 也揭示了石蜡的质量分数对样品的热特性和热物理性质的影响规律。以 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的相变乳液为例，结果显示：石蜡质量分数分别为 15 wt%、20 wt% 和 25 wt% 的相变乳液的熔化温度和熔化焓分别为 51.8 °C 和 30.5 J g<sup>-1</sup>、51.9 °C 和 43.0 J g<sup>-1</sup> 以及 51.8 °C 和 52.9 J g<sup>-1</sup>，结果表明石蜡质量分数对纳米石墨粉改性相变乳液的熔化温度几乎没有影响，但其熔化焓与石蜡质量分数成正比。如图 3-2 (b) 所示，当温度低于 30 °C（或高于 70 °C）时，不同石蜡质量分数的相变乳液的表现比热容基本保持不变，然后在相变区域内表现出正弦函数的特性。另外，30 °C 时，石蜡质量分数分别为 15 wt%、20 wt% 和 25 wt% 的 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的相变乳液的表现比热容和导热系数分别为 3.87 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 和 0.56 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>、3.77 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 和 0.51 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 以及 3.61 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 和 0.48 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>。结果表明，纳米石墨粉改性相变乳液的表现比热容和导热系数随着石蜡质量分数的增加而减小。原因主要是相变乳液的总质量为 60 g，增加石蜡质量分数会导致水的质量分数降低，而石蜡的表现比热容和导热系数都比水小。

图 3-2 (c) 是水和 0.07 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的密度随温度的变化图。从图可以看出，0.07 wt% 纳米石墨粉改性的相变乳液的密度随测试温度的升高而缓慢减小。此外，在相变温度范围内，相变乳液中的石蜡粒子从密度较高的固态逐渐转变为密度较低的液态，因此在 50-60 °C 范围内相变乳液的密度急剧地降低。此外，由于石蜡的密度低于水，所以相变乳液的密度与石蜡质量分数成反比。具体地，30 °C 时，石蜡质量分数分别为 15 wt%、20 wt% 和 25 wt% 的 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的相变乳液的密度分别为 988 kg m<sup>-3</sup>、982 kg m<sup>-3</sup> 和 976 kg m<sup>-3</sup>。对于 0.04 wt% 和 0.10 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液，石蜡质量分数对其热特性和热物理性能的影响与上述结果具有相同的影响规律。

剪切应力为 100 s<sup>-1</sup> 时，水和 0.07 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的表现黏度随温度的变化见图 3-2 (d)。结果显示：温度从 25 °C 升高至 65 °C 时，0.07 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的表现黏度随着温度的升高而降低，然后进一步升高温度时，相变乳液的表现黏度突然增加，这可能与液滴尺寸的变化，以及液滴之间形成了较强的瞬态网络结构有

关。值得注意的是，液滴之间的相互作用几乎是可逆的，因为当温度高于 69 °C 时，表观黏度又逐渐降低。此外，在相同温度下，0.07 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的表观黏度随着石蜡质量分数的增加而显著地增加。

上述结果表明，纳米石墨粉改性相变乳液的热特性和热物理性能随纳米石墨粉和石蜡的质量分数的变化而变化，这将会影响其光热转化性能。

表 3-3 水和 11 个纳米石墨粉改性相变乳液样品的热物性表

Table 3-3 Thermal characteristics and thermophysical properties of water and the eleven GNPs decorated PCMEs

样品	石蜡质 量分数 (wt%)	纳米石墨粉 质量分数 (wt%)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	$C_p$ (J g <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )		$\kappa$ (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\rho$ (kg m <sup>-3</sup> )	
					30 °C	80 °C		30 °C	80 °C
					水	0	0.00	0.00	335
15%-0.04%	15	0.04	51.9	31.7	3.91	3.95	0.55	987	957
15%-0.07%	15	0.07	51.8	30.5	3.87	3.91	0.56	988	958
15%-0.10%	15	0.10	51.8	30.0	3.83	3.85	0.57	988	959
20%-0.04%	20	0.04	52.0	43.9	3.81	3.82	0.49	981	948
20%-0.055%	20	0.055	51.7	43.4	3.79	3.80	0.50	981	948
20%-0.07%	20	0.07	51.9	43.0	3.77	3.75	0.51	982	949
20%-0.085%	20	0.085	51.8	42.9	3.75	3.72	0.51	982	949
20%-0.10%	20	0.10	51.9	42.7	3.73	3.70	0.53	982	949
25%-0.04%	25	0.04	51.8	53.0	3.66	3.68	0.46	976	938
25%-0.07%	25	0.07	51.8	52.9	3.61	3.62	0.48	976	939
25%-0.10%	25	0.10	51.8	52.7	3.57	3.57	0.49	977	940

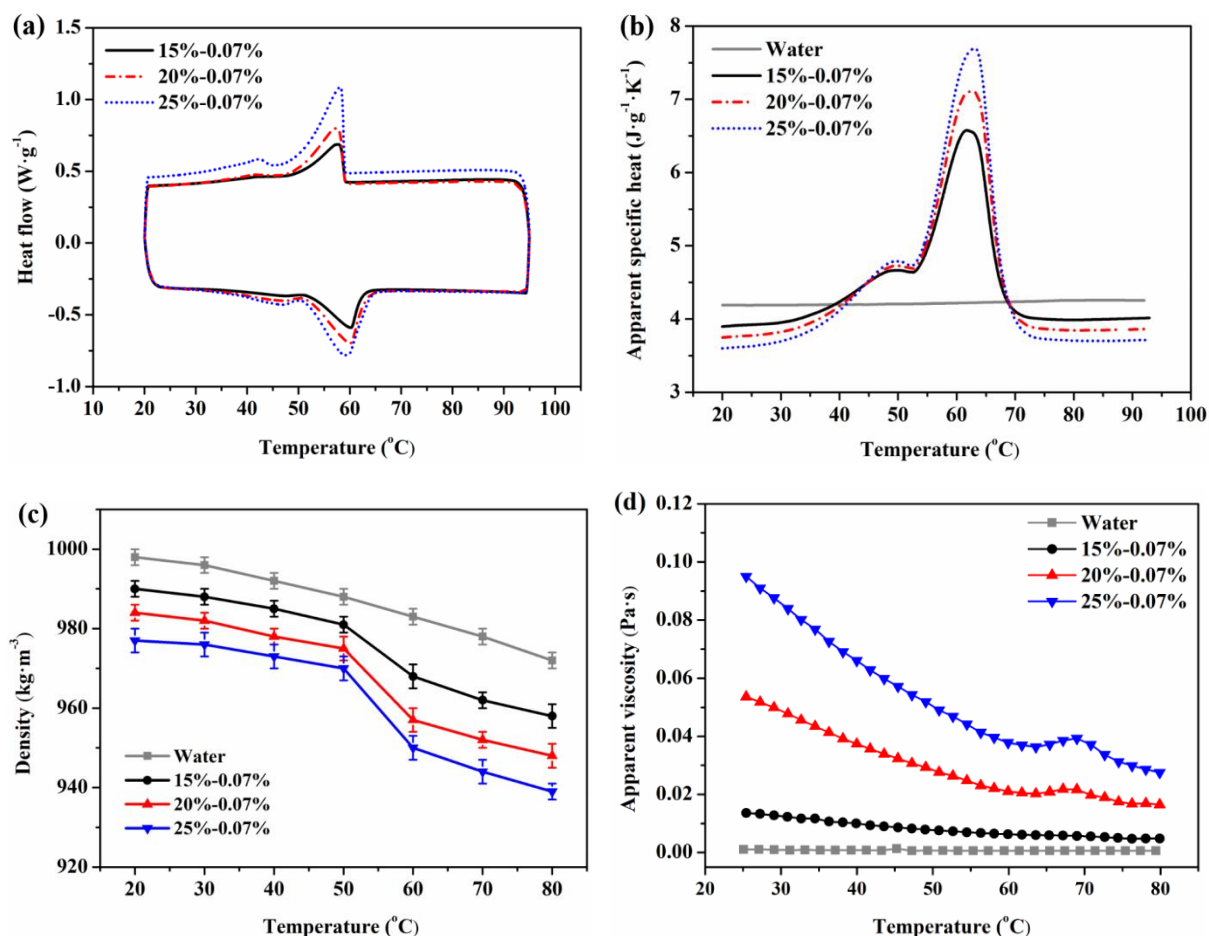


图 3-2 水和含 0.07 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的热物性：DSC 曲线 (a)，表观比热容 (b)，密度随温度的变化图 (c) 和剪切速率为 100 s<sup>-1</sup>，表观黏度随温度的变化图 (d)

Fig. 3-2 Thermophysical properties of water and the 0.07 wt% GNPs decorated PCMEs: DSC curves (a), apparent specific heat (b), temperature-dependent densities (c) and apparent viscosities versus temperature at a shear rate of 100 s<sup>-1</sup> (d)

### 3.3.2 纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的光吸收特性

图 3-3 是纳米石墨粉改性相变乳液样品的实物图和吸收光谱图。相同的石蜡质量分数下，纳米石墨粉改性相变乳液的颜色随着纳米石墨粉质量分数的增加而逐渐加深。然而，在相同的纳米石墨粉质量分数下，纳米石墨粉改性相变乳液的颜色随着石蜡质量分数的增加变浅。为了阐明纳米石墨粉改性相变乳液的光吸收特性，测量了冷冻干燥后样品的吸收光谱。从图 3-3 (b) 可以看出，纳米石墨粉改性相变乳液的吸收光谱覆盖了可见光区域，表明它们具有良好的吸光性能。此外，纳米石墨粉和石蜡质量分数对样品的吸收度有显著的影响。

一方面,相同石蜡的质量分数下,纳米石墨粉改性相变乳液的吸光度随纳米石墨粉质量分数的增加而增大。具体地,对于石蜡质量分数为 15 wt%的相变乳液,与 0.04 wt% 纳米石墨粉改性的相变乳液相比,0.07 wt%纳米石墨粉改性的相变乳液在 400-800 nm 的平均吸光度提升了 21.0%,而 0.10%纳米石墨粉改性的相变乳液的平均吸光度增加了 49.9%。另外,与 0.04 wt%纳米石墨粉改性的 20 wt%相变乳液相比,含 0.055 wt%、0.07 wt%、0.085 wt%和 0.10 wt%纳米石墨粉的 20 wt%相变乳液的吸光度分别提高了 6.5%、19.5%、32.5%和 43.2%。而与 0.04 wt%纳米石墨粉改性的 25 wt%相变乳液相比,含 0.07 wt%和 0.10 wt%纳米石墨粉的 25 wt%相变乳液的吸光度分别提高了 18.0%和 34.8%。上述结果可以看出,当纳米石墨粉质量分数从 0.04 wt%增加到 0.07 wt%和 0.10 wt%时,15 wt%相变乳液的吸光度分别提高了 21.0%和 49.9%,20 wt%相变乳液的吸光度分别提高了 19.5%和 43.2%,25 wt%相变乳液的吸光度增强率分别为 18.0%和 34.8%。结果表明,纳米石墨粉改性相变乳液的吸光度随纳米石墨粉质量分数的增加而增大,随石蜡质量分数的增加而减小,因为黑色的纳米石墨粉具有优异的吸光性能,而微米级的白色石蜡粒子散射或反射可见光。

另一方面,相同纳米石墨粉质量分数下,纳米石墨粉改性相变乳液的吸光度随石蜡质量分数的增加而逐渐降低。以 0.07 wt%纳米石墨粉改性相变乳液为例:20 wt%和 25 wt%相变乳液的吸光度比 15 wt%相变乳液的吸光度分别降低了 11.6%和 29.6%。此外,含 0.04 wt%和 0.10 wt%纳米石墨粉的相变乳液的吸光度也具有相似的规律。

纳米石墨粉质量分数对吸光度特性的影响与石蜡质量分数的影响相反,因此,0.10 wt%纳米石墨粉改性的 25 wt%相变乳液的吸光度与 0.04 wt%纳米石墨粉改性的 15 wt%相变乳液的吸光度非常接近。此外,0.10 wt%纳米石墨粉改性的 15 wt%相变乳液的吸光度最大,而 0.04 wt%纳米石墨粉改性的 25 wt%相变乳液的吸光度最小。纳米石墨粉改性相变乳液的吸光度随纳米石墨粉和石蜡质量分数的变化将影响其光热转化特性。

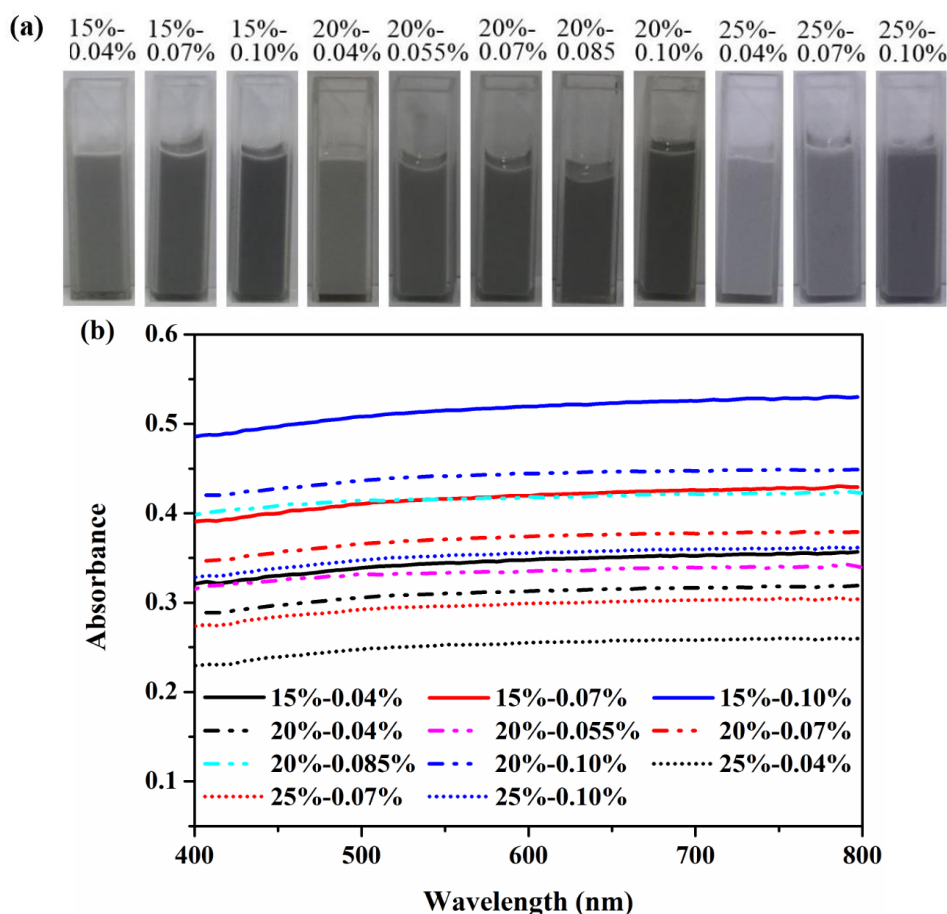


图 3-3 纳米石墨粉改性相变乳液的图片 (a) 和吸收光谱图 (b)

Fig. 3-3 The photographs (a) and the optical absorption spectra (b) of the GNPs decorated PCMEs

### 3.3.3 纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的光热转化性能

水和 11 个纳米石墨粉改性相变乳液样品的中心位置的温度随时间的变化如图 3-4 所示。结果显示：水和纳米石墨粉改性相变乳液的温度随着辐照时间的增加呈线性上升；所有纳米石墨粉改性相变乳液样品的升温速率和最终温度都明显高于水，说明纳米石墨粉改性相变乳液的光热转化性能比水的好。具体地，相同的辐照时间下，含 0.04 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的温度低于含 0.07 wt% 和 0.10 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的温度；纳米石墨粉质量分数从 0.04 wt% 增加至 0.055 wt% 和 0.07 wt% 时，纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的温升速率和最终温度显著地增加，但纳米石墨粉质量分数由 0.07 wt% 进一步提高到 0.085 wt% 和 0.10 wt%，纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的温升速率和最终温度逐渐地降低。结果表明，纳米石墨粉质量分数对纳米石墨粉改性相变乳液的光热

转化性能具有重要的影响。此外,石蜡质量分数为 15 wt% 时,0.07 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的温升速率和最终温度明显比 0.10 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的高。当石蜡质量分数从 15 wt% 增加到 20 wt% 和 25 wt% 时,0.07 wt% 和 0.10 wt% 纳米石墨粉改性的相变乳液的温升速率和温度的差异逐渐地缩小,说明纳米石墨粉和石蜡之间存在相互作用。在所有相变乳液中,0.04 wt% 纳米石墨粉改性的 25 wt% 相变乳液因光吸收特性最差而导致其温度最低。有趣的是,0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 15 wt% 相变乳液和 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的最终温度最高,但两个样品的吸光度都不是最高的,如图 3-3 (b) 所示。结果表明,除了光吸收特性外,还有其他因素会影响纳米石墨粉改性相变乳液光热转化性能。

为了阐明影响光热转化性能的所有因素,采用红外热成像仪测量了辐照时间为 1800 s 时的样品温度,红外热成像图和相应的温度分布图分别见图 3-4 (b) 和图 3-4 (c)。与几乎恒温的水不同,所有纳米石墨粉改性相变乳液的样品的温度沿高度方向逐渐降低,说明纳米石墨粉改性相变乳液的内部温度分布不均匀。此外,从图 3-4 (c) 可以看出,纳米石墨粉改性相变乳液的温度分布随着纳米石墨粉和石蜡质量分数的变化而变化。其中,纳米石墨粉质量分数为 0.07 wt% 时,25 wt% 相变乳液的顶部温度最高且底部温度最低,表明其温度分布最不均匀。原因主要是 25 wt% 相变乳液的导热系数最低,见表 3-3,而传热速率随导热系数降低而减小,顶部样品吸收太阳能产生的热量无法及时传递到底部样品,从而导致样品的表面温度高,底部温度低。含 0.04 wt%、0.055 wt%、0.085 wt% 和 0.10 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的温度分布也有相同的规律。结果表明,导热系数是纳米石墨粉改性相变乳液温度分布的重要因素。另一方面,当石蜡质量分数为 15 wt% 时,0.07 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的最终温度高于 0.10 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的最终温度,且它们的最终温度都比 0.04 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的温度高。纳米石墨粉改性的 20 wt% 和 25 wt% 相变乳液也有类似的趋势。值得注意的是,0.10 wt% 纳米石墨粉改性的 15 wt% 相变乳液的光吸收性能最好,但其最终温度低于 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 15 wt% 相变乳液。两种相变乳液的光热转化性能存在差异的原因如下。从图 3-3 和表 3-3 可以看出,0.10 wt% 纳米石墨粉改性 15 wt% 相变乳液的吸光度比 0.07 wt% 纳米石墨粉改性 15 wt% 相变乳液的提高了 23.7%,但它们的导热系数非常接近。开始辐照时,0.10 wt% 纳米石墨粉改性 15 wt% 相变乳液因具有较好的光吸收性能使其升温

速率高于 0.07 wt% 纳米石墨粉改性 15 wt% 相变乳液。如图 3-4 (a) 所示, 辐照时间小于 250 s, 0.10 wt% 纳米石墨粉改性 15 wt% 相变乳液的温度高于 0.07 wt% 纳米石墨粉改性 15 wt% 相变乳液, 因此 0.10 wt% 纳米石墨粉改性 15 wt% 相变乳液吸收并转化了更多热量, 特别是在样品表面。然而, 所产生的热量无法及时地传递到样品的底部, 导致样品表面的水受热蒸发并在石英盖子背面凝结成水滴, 进而削弱了入射光的强度。因此, 随着辐照时间的延长, 0.10 wt% 纳米石墨粉改性 15 wt% 相变乳液的温升速率反而比 0.07 wt% 纳米石墨粉改性 15 wt% 相变乳液的温升速率小。当辐照时间大于 750 s, 0.10 wt% 纳米石墨粉改性 15 wt% 相变乳液的温度明显低于相同辐照时间下 0.07 wt% 纳米石墨粉改性 15 wt% 相变乳液的温度。上述结果表明, 纳米石墨粉改性相变乳液的吸光度要与其导热系数相匹配, 从而避免纳米石墨粉改性相变乳液中的水蒸发。另外, 虽然 0.10 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的吸光度比 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 15 wt% 相变乳液的低, 但是 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 15 wt% 相变乳液的最终温度与 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的最终温度非常接近, 且 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液因其导热系数较低而具有更高的表面温度。

采用式 (3-1)、式 (3-2) 和式 (3-3) 计算了水和纳米石墨粉改性相变乳液的蓄热量, 评估了它们的光热转化性能。如图 3-2 所示, 当温度低于纳米石墨粉改性相变乳液的相变温度, 其表观比热容和密度随温度的最大变化率分别小于 1.5% 和 0.7%; 当温度高于纳米石墨粉改性相变乳液的相变温度, 其表观比热容和密度随温度的最大变化率分别小于 0.7% 和 1.2%。结果表明, 当温度不在纳米石墨粉改性相变乳液的相变温度范围内时, 其表观比热容和密度基本不随温度的变化而变化。因此, 为了简化计算, 将 30 °C 时测得纳米石墨粉改性相变乳液的表观比热容和密度作为石蜡粒子处于固态时的样品的表观比热容和密度; 将 80 °C 时测得的纳米石墨粉改性相变乳液的表观比热容和密度作为石蜡粒子处于液态时的样品的表观比热容和密度。如图 3-5 所示, 所有纳米石墨粉改性相变乳液的蓄热量都随着辐照时间的增加而增大, 且都比水的蓄热量大。另外, 随着辐照时间的延长, 纳米石墨粉改性相变乳液的蓄热量与水的蓄热量之间的差异进一步扩大, 表明纳米石墨粉改性相变乳液具有良好的太阳能转化和存储能力。其中, 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的蓄热能力最大。

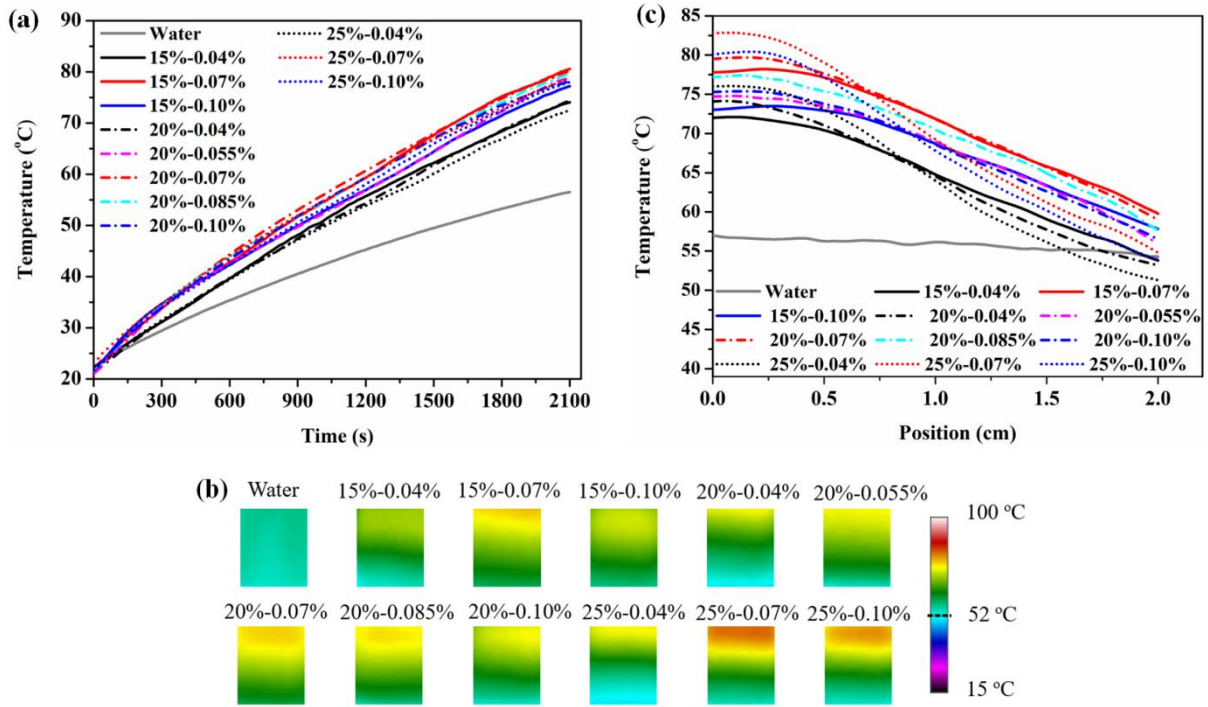


图 3-4 水和纳米石墨粉改性相变乳液的温度随辐照时间的变化 (a)，光照时间为 1800 s 时，水和纳米石墨粉改性相变乳液的红外热成像图 (b) 和温度分布曲线 (c)

Fig. 3-4 Variation in temperature with irradiation time (a), IR images (b) and temperature distribution profiles (c) of the GNPs decorated PCMEs after irradiation for 1800 s, together with those of water

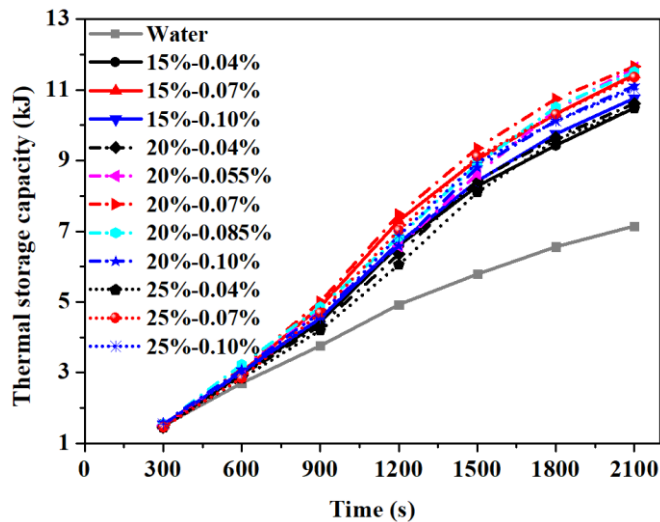


图 3-5 水和纳米石墨粉改性相变乳液的蓄热量随光照时间的变化图

Fig. 3-5 Variation in thermal storage capacity of water and the GNPs decorated PCMEs with irradiation time

以水的蓄热量作为参考，辐照时间为 1800 s 时，纳米石墨粉改性相变乳液的相对蓄热量如图 3-6 所示。在 5 个不同纳米石墨粉质量分数的改性的 20 wt% 相变乳液中，0.04 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的蓄热量最小，0.07 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液的蓄热量最大。另外，纳米石墨粉改性的 15 wt% 和 25 wt% 相变乳液的蓄热量随纳米石墨粉质量分数的变化也具有相同的趋势。此外，纳米石墨粉质量分数为 0.07 wt% 时，15 wt%、20 wt% 和 25 wt% 相变乳液的相对蓄热量分别为 157.4%、163.7% 和 158.0%，表明 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液具有最高的相对蓄热量能力。

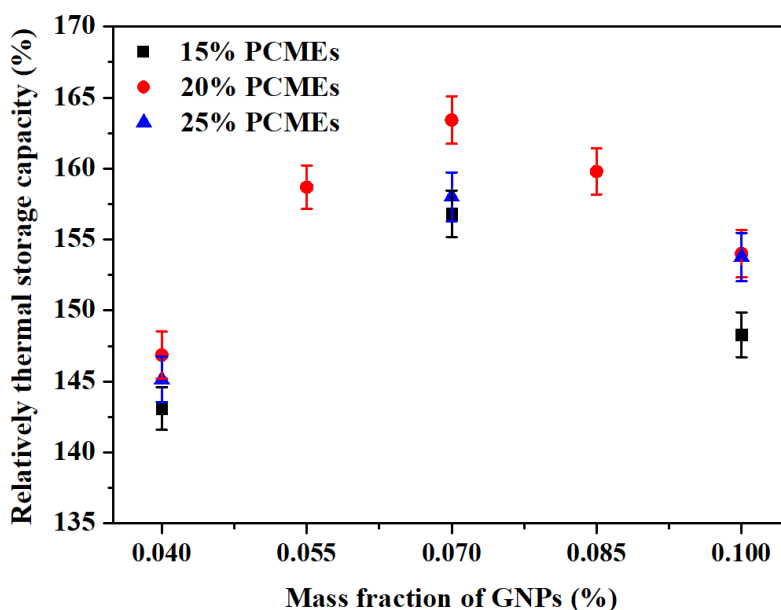


图 3-6 光照时间为 1800 s 时，纳米石墨粉改性相变乳液的相对蓄热量

Fig. 3-6 Relatively thermal storage capacity of the GNPs decorated PCMEs after irradiation for 1800 s

### 3.3.4 纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的热可靠性

图 3-7 是 100 次冷热循环前后 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液和纳米石墨粉的扫描电镜图。从图 3-7 (a) 可以看出，纳米石墨粉呈片状，片径为 1-4  $\mu\text{m}$ ，平均厚度为 40 nm。0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液中的粒子呈类球形，粒径为 2-8  $\mu\text{m}$ ；此外，纳米石墨粉是在乳化剂作用下直接分散在水中，而不是封装在相变乳液粒子内部，具体见图 3-7 (b)。另外，100 次冷热循环后，0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液粒子没有发生明显的团聚，说明 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液具有良好的热稳定性。

图 3-8 是 100 次冷热循环前后 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的 DSC 图。0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的凝固温度高于其凝固温度，说明该相变乳液没有过冷度。另外，100 次冷热循环前后，0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的熔化焓分别为  $43.0 \text{ J g}^{-1}$  和  $42.9 \text{ J g}^{-1}$ ，熔化焓的减小量小于 0.2%，证明 0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液具有良好的热可靠性。

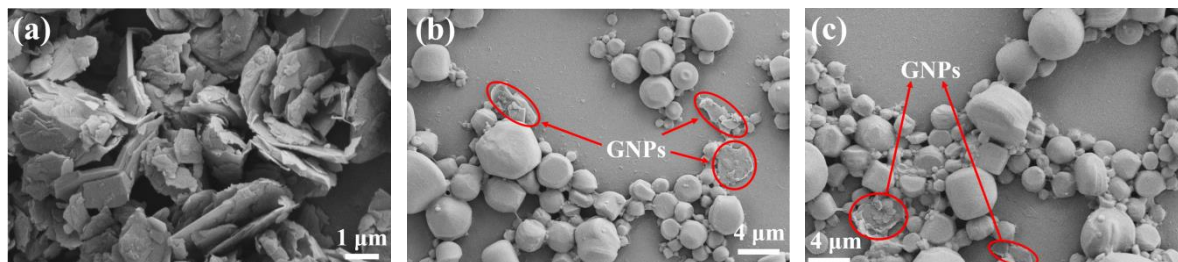


图 3-7 SEM 图：纳米石墨粉 (a)，0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液 (b)，100 次冷热循环后，含 0.07 wt% 纳米石墨粉的 20 wt% 相变乳液 (c) (红圈标注的是分散在相变乳液的纳米石墨粉)

Fig. 3-7 SEM images of GNPs (a), 20 wt% PCME containing 0.07 wt% GNPs before (b) and after (c) 100 heating-cooling cycles (the GNPs in the 20 wt% PCME containing 0.07 wt% GNPs was marked with a red circle)

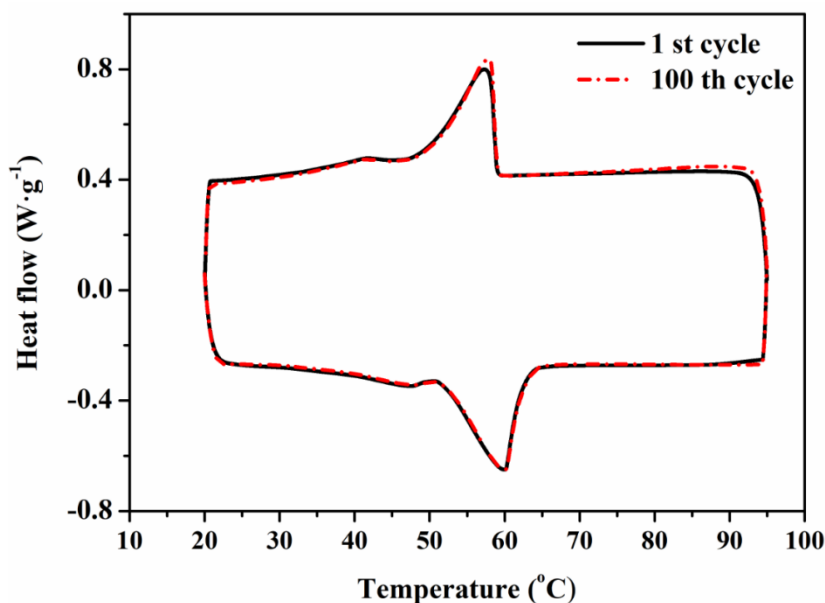


图 3-8 冷热循环 100 次前后，0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的 DSC 曲线

Fig. 3-8 DSC curves of 20 wt% PCME containing 0.07 wt% GNPs before and after experiencing 100 heating-cooling cycles

### 3.4 本章小结

本章制备了 11 个含有不同质量分数的纳米石墨粉和石蜡的纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液样品,测试了样品的相变焓、比热容、导热系数、黏度和密度,考察纳米石墨粉含量、石蜡质量分数和测试温度对纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的相变焓、比热容、导热系数和密度的影响;测试了纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的吸光度,阐明了纳米石墨粉和石蜡的质量分数对其吸光度的影响规律;将纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液作为直接吸收式集热器的集热流体,系统地研究了纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液光热转化性能的影响,揭示了影响光热转化性能的主要因素;最后评估了纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液的热可靠性。通过结果分析与讨论得到如下结论:

(1) 纳米石墨粉改性相变乳液的熔化焓和比热容与石蜡质量分数成正比;导热系数和吸光度随纳米石墨粉质量分数的增加而增大,随石蜡质量分数的增加而逐渐降低;表观黏度随着石蜡质量分数的增加而增大,随着温度的升高而逐渐降低。

(2) 0.04 wt% 纳米石墨粉改性相变乳液因导热系数最低和吸光性能最差,使其光热转化性能低于纳米石墨粉含量较高的相变乳液;纳米石墨粉改性相变乳液的吸光度要与其导热系数相匹配,才能避免样品中的水蒸发引起入射光强度的削弱;辐照时间为 1800 s 时,0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的光热转化性能最好,其蓄热量是水的 1.64 倍。

(3) 100 次冷热循环后,0.07 wt% 纳米石墨粉改性的 20 wt% 相变乳液的粒子没有发生明显的团聚,冷热循环前后的熔化焓分别为  $43.0 \text{ J g}^{-1}$  和  $42.9 \text{ J g}^{-1}$ ,熔化焓的减小量小于 0.2%,具有良好的热稳定性和热可靠性。

(4) 纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液具有储能密度大、导热系数高、黏度较小、光热转化性能优异和热可靠性好等优点,有望成为一种新型集热流体。

## 第四章 纳米石墨粉改性 OP10E/水微米级相变乳液的制备及其热特性

### 4.1 引言

蓄冷技术已被广泛应用于空调蓄冷、建筑节能和食品等领域<sup>[148-150]</sup>。蓄冷系统的效率高低主要取决于蓄冷介质的性能<sup>[150]</sup>。目前,常用的蓄冷介质有水、冰、水合盐和共晶盐等。然而,水的蓄冷密度较低,冰的相变温度与空调系统的制冷机的蒸发温度不匹配<sup>[53]</sup>,限制了其应用。水合盐和共晶盐存在稳定性差和过冷度大等缺点,从而降低了其蓄冷性能<sup>[151]</sup>。显然,迫切地需要开发一种相变温度合适和蓄冷密度大的新型蓄冷介质。

相变乳液具有制备工艺简单,相变温度合适和蓄冷密度大等优点,有望成为蓄冷系统的新型蓄冷介质。然而,相变乳液存在过冷度大且导热系数较低的问题。为了降低过冷度,Zhang 等人<sup>[95]</sup>将高导热系数的改性 MWCNTs 作为相变乳液的成核剂,成功将正十六烷/水相变乳液的过冷度从 18.1 °C 降低 3.4 °C。毛凌波等人<sup>[97]</sup>发现添加少量纳米铜粒子能显著提高相变乳液的导热性能,含 0.05 wt% 纳米铜的石蜡/水相变乳液的导热系数比纯相变乳液提高了 161.92%。上述研究表明,高导热系数的纳米材料确实可以降低相变乳液的过冷度并提高其导热性能,但同时考察纳米材料对相变乳液过冷度和导热系数的影响的研究较少。据报道,纳米石墨粉很容易分散到各种体系中<sup>[152-154]</sup>,并具有良好的分散稳定性<sup>[155]</sup>。然而,目前还没有关于纳米石墨粉对相变乳液过冷度和导热系数影响的研究报道。

本章为了获得一种兼具过冷度小、导热系数高和稳定性好的新型相变乳液,首先,采用响应曲面法优化复合乳化剂吐温 80 和司盘 80 的 HLB 值和浓度,制备了稳定的 OP10E/水微米级相变乳液;其次,将不同质量分数的纳米石墨粉添加到稳定的 30 wt% OP10E/水相变乳液中,制备了一系列纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液,探索纳米石墨粉的用量对所得相变乳液的分散稳定性、导热系数和黏度等热物性以及相变温度、相变焓和过冷度等储热特性的影响规律;再者,搭建步冷曲线测试装置并测试其的步冷曲线,考察纳米石墨粉对相变乳液的蓄冷性能的影响;最后,评估了纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液的长期分散稳定性和热可靠性。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 实验原料

本章中采用的实验原料信息如表 4-1 所示：

表 4-1 实验原料明细表

Table 4-1 Details of the raw materials and chemical reagents

原料	规格	生产商
OP10E	8-10 °C，工业级	杭州鲁尔能源科技有限公司
吐温 80	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司
司盘 80	分析纯	天津市富辰化学试剂有限公司
碳纳米材料分散剂	90%	南京先丰纳米材料科技有限公司
纳米石墨粉	<30 nm，99.8%	南京先丰纳米材料科技有限公司

### 4.2.2 实验仪器

本章中采用的仪器设备如表 4-2 所示：

表 4-2 实验仪器明细表

Table 4-2 Details of experimental apparatus

仪器名称	型号	生产商
高速分散均质机	FJ200-SH	上海标本模型厂
油浴控温系统	HAAKE phoenix II	Thermal Electron 公司
数码摄像机	EOS70D	佳能公司
偏光显微镜	DM 2500 P	德国莱卡公司
透射电镜	JEM-2100F	日本电子株式会社
流变仪	HAAKE MARS 40/60	赛默飞世尔科技有限公司
马尔文激光粒度仪	Mastersizer 2000	英国马尔文仪器有限公司
Hot Disk 热导率测试仪	TPS 2500 S	瑞典 Hot Disk 有限公司
DSC	Q 20	美国 TA 仪器公司
安捷伦数据采集仪	34970 A	美国安捷伦科技有限公司

### 4.2.3 制备工艺流程

#### 4.2.3.1 高稳定性的 OP10E/水相变乳液的制备

在吐温 80 和司盘 80 复合乳化剂作用下, 将 18 g OP10E 加入水中, 常温下通过高速分散均质机以 8000 rpm 的转速搅拌 3 min, 即得到 60 g OP10E 质量分数为 30 wt% 的 OP10E/水相变乳液。复合乳化剂的 HLB 值的计算公式如下:

$$HLB_{mix} = \sum \chi_i HLB_i \quad (4-1)$$

式中,  $\chi$  表示复合乳化剂中各组分的质量分数。另外, 吐温 80 和司盘 80 的 HLB 值分别为 15 和 4.3。

采用响应曲面法, 系统地研究乳化剂的 HLB 值和浓度对相变乳液的粒径分布和分散稳定性的影响。如表 4-3 所示, 通过调整吐温 80 和司盘 80 的含量, 使 HLB 值 ( $X_1$ ) 分别为 5、7、9、11 和 13, 乳化剂浓度 ( $X_2$ ) 分别控制为 3、4、5、6 和 7 wt%。然后, 采用 Design Expert 8.0.6 软件设计了 14 组实验, 具体实验条件如表 4-4 所示, 并对测试结果进行方差分析, 得到粒径小且稳定性优异的相变乳液的制备工艺。

#### 4.2.3.2 纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液的制备

在上述稳定的 OP10E/水相变乳液中添加纳米石墨粉, 制备了一系列纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液。制备工艺流程如下: 乳化剂的 HLB 值和浓度分别为 8.9 和 5 wt%、碳纳米材料分散剂为 0.01 wt% 条件下, 将 18 g OP10E 添加到含不同纳米石墨粉质量分数的水中, 常温下通过高速分散均质机以 8000 rpm 的转速搅拌 3 min, 制备得到纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液。其中, 纳米石墨粉的质量分数分别为 0.25、0.5、1.0、2.0 和 4.0 wt%。

表 4-3 中心复合设计中水平因子的设置

Table 4-3 Set up levels of variables in the central composite design

独立变量	水平因子				
	-2	-1	0	+1	+2
$X_1$ HLB 值	5	7	9	11	13
$X_2$ 乳化剂质量分数 (wt%)	3	4	5	6	7

#### 4.2.4.1 热物性测试

采用马尔文激光粒度仪测量样品的粒径分布，仪器型号为 Mastersizer 2000。首先在 2500 rpm 条件下，将样品逐滴加入含有一定量的蒸馏水的分散池中；为了防止多次散射效应，稀释后样品的浓度控制在 0.05 vol.% 左右。仪器的测量范围为 0.01-2000  $\mu\text{m}$ ，测量误差小于  $\pm 1\%$ 。

采用佳能 EOS70D 型数码相机记录存储 30 天后样品的照片，用于评估其分散稳定性。然后将分离的水的体积 ( $V_w$ ) 除以试管内样品的总体积 ( $V_w + V_{PCME}$ )，所得商的百分数即为相变乳液的分离率。

采用 JEM-2100F 透射电镜观察纳米石墨粉的形貌和微观结构。测试前，先将纳米石墨粉和无水乙醇混合并超声分散 30 min，然后将超声后的纳米石墨粉悬浮液滴加到碳支撑铜网上，待铜网上的无水乙醇挥发后进行测试。采用放大倍数为 500 倍的 DM 2500 P 型偏光显微镜观察纳米石墨粉改性相变乳液的形貌。测试步骤如下：首先采用蒸馏水将纳米石墨粉改性相变乳液稀释 100 倍，然后将稀释后的样品滴加到载破片上，再把载破片放在偏光显微镜的载物台，最后使用准焦螺旋调节焦距，观察样品的形貌。

采用差示扫描量热仪 (DSC) 进行测定相变乳液的相变温度和相变焓，仪器型号：Q20。测试步骤如下：首先称取 5-10 mg 的样品置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中，然后在  $50 \text{ mL min}^{-1}$  的  $\text{N}_2$  气氛下，以  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  进行程序升降温，温度测试范围为  $-10$ - $15 \text{ }^\circ\text{C}$ ，最后记录热流量随温度的变化曲线。

采用 Hot Disk 热导率测试仪 (型号：TPS 2500 S) 测量相变乳液的表观导热系数，仪器相对误差小于  $\pm 3\%$ 。测试步骤如下：首先将相变乳液倒入样品槽中，然后将 7577 型探头插入样品中，待样品静置 5 min 后测量样品的导热系数。每个样品测量 3 次，取其平均值。

采用 HAAKE phoenix II 型油浴控温系统对相变乳液进行冷热循环测试，评估相变乳液的分散稳定性和热可靠性。首先将样品置于测试瓶中，然后对样品进行程序控温：

(1) 以  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  的升温速率从  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$  升高至  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ，恒温 5 min；(2) 以  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  的降温速率从  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  降低至  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ ，再恒温 5 min；(3) 将程序 (1) 和 (2) 重复 300 次。最后，采用马尔文粒度仪和 DSC 表征冷热循环 300 次后样品的粒径分布和热物性。

采用流变仪来测试相变乳液的流变特性和黏度，仪器型号：HAAKE MARS 40/60。

测试步骤：首先校准仪器，然后将 3 mL 左右的样品滴加到圆柱形样品池中，对样品池进行水浴控温，当样品温度为 25 °C 时开始测试，记录剪切速率从 1 s<sup>-1</sup> 升高至 1000 s<sup>-1</sup> 时样品的黏度。另外，剪切速率为 100 s<sup>-1</sup> 时，以 2 °C min<sup>-1</sup> 的升温速率从 5 °C 升高至 25 °C，观察样品的黏度随温度的变化情况。

#### 4.2.4.2 蓄冷性能测试

图 4-1 为相变乳液的步冷曲线的测试装置示意图。测试步骤如下：将相同质量的不含纳米石墨粉的相变乳液和含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液分别放置在 2 个试管中，然后将两个装有样品的试管放置于 HAAKE phoenix II 型油浴循环箱中，浴循环箱的温度保持在 1 °C。将 3 根精度为 ±0.2 °C 的 K 型热电偶分别放置在两根试管和油浴循环箱中，通过安捷伦数据采集仪（34970A）记录样品温度随时间的变化。

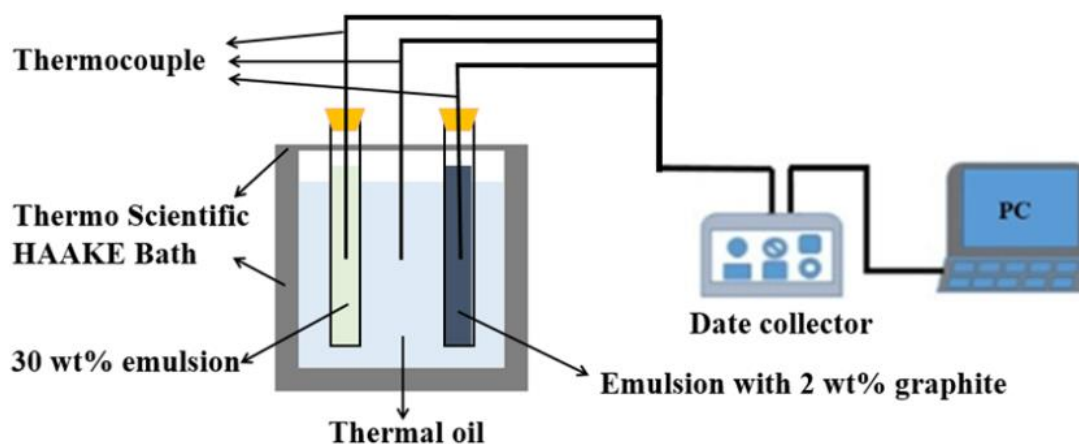


图 4-1 相变乳液的步冷曲线测试装置的示意图

Fig. 4-1 Schematic diagram of an experimental apparatus for testing cooling curves of PCMEs

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 优化乳化剂的 HLB 值和浓度

为了制备粒径小和稳定性好的 OP10E/水相变乳液，采用中心复合设计系统地优化了乳化剂的 HLB 值和浓度。根据表 4-4 中的乳化条件，制备了 14 个相变乳液样品。测试了样品的粒径分布和分散稳定性，考察乳化剂的 HLB 值和浓度对其的粒径和分散稳定性的影响。图 4-2 是 14 个 OP10E/水相变乳液样品存储 30 天后的照片。由于吐温 80

和司盘 80 分别为棕色和黄色，因此可以很容易地区分每个样品中水和相变乳液之间的分界线，具体见图 4-2。根据表 4-4 中样品的平均粒径和分离率，采用 Design Expert 8.0.6 建立并分析数学模型，结果如表 4-5 所示。线性模型和 2 因素交互模型的  $p$  值大于 0.05， $R^2$  小于 5%，表明线性模型和 2 因素交互模型不能用于描述独立变量和响应值之间的关系。二次模型的  $p$  值小于 0.05，平均粒径和分离率的  $R^2$  分别为 85.37% 和 77.12%，且调整后  $Y_1$  和  $Y_2$  的  $R^2$  分别为 74.92% 和 60.77%，表明二次模型可以较好地描述独立变量和响应值之间的关系。

表 4-4 中心复合设计中 OP10E/水相变乳液的乳化条件及实验结果

Table 4-4 Emulsifying conditions and experimental results for OP10E/water PCMEs using central composite design

编号	水平变量		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )		分离率 (%)	
	$X_1$	$X_2$	$Y_1$	$Y_2$		
1	0	0	3.555		0	
2	-1	+1	7.421		37.6	
3	0	0	3.476		0	
4	-1	-1	8.445		44	
5	+1	-1	6.246		52	
6	+1	+1	4.405		52	
7	0	0	3.519		0	
8	0	0	3.506		0	
9	0	-2	3.941		0	
10	0	0	3.429		0	
11	+2	0	9.295		54	
12	0	0	3.310		0	
13	0	+2	3.320		0	
14	-2	0	8.771		42	

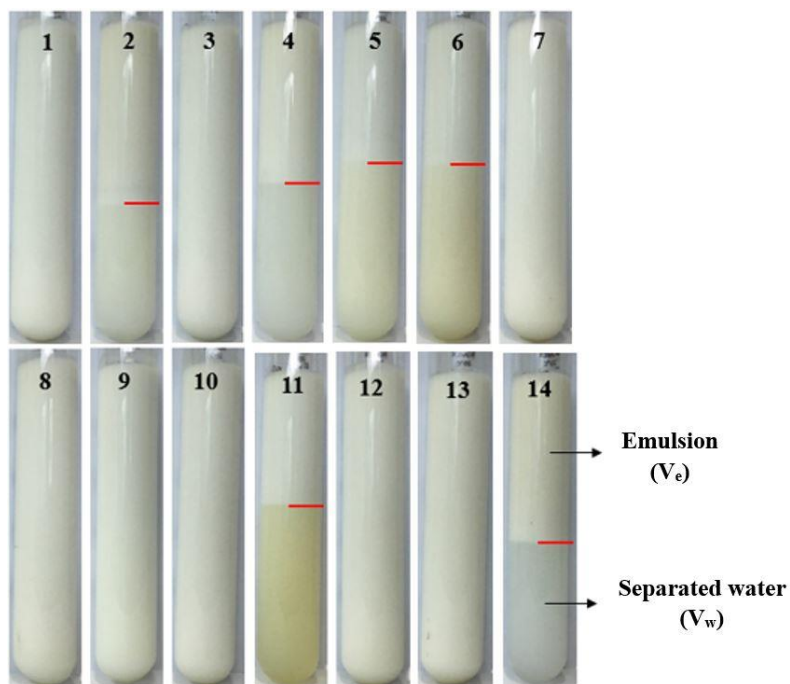


图 4-2 14 个 OP10E/水相变乳液样品存储 30 天后的照片

Fig. 4-2 Photographs of fourteen PCME samples, prepared under the emulsifying conditions according to Table 2-2, after being stored for 30 days

表 4-5 序变模型平方和、失拟测试和模型结果统计

Table 4-5 Results of sequential model sum of squares, lack of fit tests and model summary statistics

目录	序变模型 p 值	失拟测试 p 值	R <sup>2</sup>	调整 R <sup>2</sup>
<b>Y<sub>1</sub></b>				
线性模型	0.8203	<0.0001	0.0389	-0.1534
2 因素交互模型	0.8844	<0.0001	0.0412	-0.2784
二次模型	0.0014	<0.0001	0.8537	0.7492
<b>Y<sub>2</sub></b>				
线性模型	0.8793	<0.0001	0.0254	-0.1695
2 因素交互模型	0.9112	<0.0001	0.0268	-0.2976
二次模型	0.0063	<0.0001	0.7712	0.6077

响应曲面二次模型的方差分析结果如表 4-6 所示。结果显示：平均粒径模型的 F 和

p 值分别为 8.17 和 0.0078,因此出现较大 F 值的可能性只有 0.78%,表明模型结果显著;分离率模型的 F 和 p 值分别为 4.72 和 0.0332,预测值的误差较小,也证明该模型结果显著。从上述结果可以看出,两个模型的 p 值都小于 0.05,说明两个模型都显著<sup>[156]</sup>。此外,乳化剂的 HLB 值对相变乳液的平均粒径和分离率都有显著地影响。基于上述模型结果,采用水平因子代码对乳化剂的 HLB 值和浓度与相变乳液的平均粒径和分离率之间的关系进行拟合,具体见公式(4-2)和公式(4-3)。

$$Y_1 = 3.66 - 0.69X_1 - 0.65X_2 - 0.82X_1X_2 + 6.28X_1^2 + 0.83X_2^2 \quad (4-2)$$

$$Y_2 = 3.93 - 7.73X_1 - 10.7X_2 + 6.40X_1X_2 + 61.76X_1^2 + 13.76X_2^2 \quad (4-3)$$

式中,  $Y_1$ 和  $Y_2$  分别是 OP10E/水相变乳液的平均粒径和分离率的预测值。

表 4-6 响应曲面二次模型的方差分析

Table 4-6 Analysis of variance for response surface quadratic model

目录	$Y_1$			$Y_2$		
	平方和	F 值	p 值	平方和	F 值	p 值
$X_1$	1.45	0.99	0.3530	179.41	0.76	0.4116
$X_2$	1.27	0.87	0.3821	3.41	0.015	0.9075
$X_1X_2$	0.17	0.11	0.7454	10.24	0.044	0.8407
$X_1^2$	55.11	37.68	0.0005	5322.28	22.61	0.0021
$X_2^2$	0.97	0.66	0.4431	264.19	1.12	0.3246
模型	59.75	8.17	0.0078	5552.39	4.72	0.0332

保持中心水平变量不变,改变其他变量,由公式(4-2)和公式(4-3)计算得到了相变乳液的平均粒径和分离率随乳化剂的 HLB 值和浓度变化的 3D 曲面图。如图 4-3(a)所示,HLB 值对相变乳液的平均粒径有显著的影响。当 HLB 值变化范围为 5-9 时,相变乳液的平均粒径随着 HLB 值的增加而明显减小;当 HLB 值大于 9 时,平均粒径随着 HLB 值的增加而显著增大。如表 4-4 所示,HLB 值为 9,乳化剂浓度从 3 wt% 增加到 7 wt% 时,平均粒径从 3.941  $\mu\text{m}$  略微降低到 3.320  $\mu\text{m}$ ,表明乳化剂的浓度对相变乳液的平均粒径影响不大。如图 4-3(b)所示,分离率随乳化剂的 HLB 值和浓度的变化与平均粒径的变化趋势相似。但是,当 HLB 值大于 11 时,预测的分离率远大于实验测得的分离率,说明该模型不适用于预测高 HLB 值条件下制备的相变乳液的分离率。

乳化剂的 HLB 值对所得相变乳液平均粒径的影响机理如下。复合乳化剂由 HLB 值为 15 的亲水性乳化剂吐温 80 和 HLB 值为 4.3 的亲油性乳化剂司盘 80 组成，通过调整两种乳化剂的质量比调节复合乳化剂的 HLB 值。在 OP10E 和水混合体系中添加乳化剂可以降低 OP10E 和水之间的界面张力，同时吐温 80 和司盘 80 在油/水界面上定向自组装形成界面膜，使相变乳液粒子不会因为空间排斥作用而发生团聚<sup>[82-84]</sup>。由于相变乳状液的界面随着液滴直径的减小而增大，因此制备小粒径的相变乳液需要更多的乳化剂。由 Stokes' 公式定律可知，减小粒子尺寸有利于提高相变乳液的分散稳定性<sup>[74]</sup>。一般地，HLB 值为 8-10 的乳化剂适合于制备稳定的油/水乳液。如果 HLB 太大或太小，相应的乳化剂将完全溶解在水或油相中，导致水和油的界面处缺少乳化剂。因此，当 HLB 值小于 7 或大于 11 时，相变乳液的平均粒径和分离率迅速地增加。

由上述数学模型的优化结果可知，乳化剂的 HLB 值和浓度分别为 8.9 和 5 wt% 时，所制备的相变乳液的平均粒径最小、分散稳定性最好。此外，模型的拟合度高达 95.6%，证明模型是有效的。因此，下面将采用优化的乳化条件制备纳米石墨粉改性相变乳液。

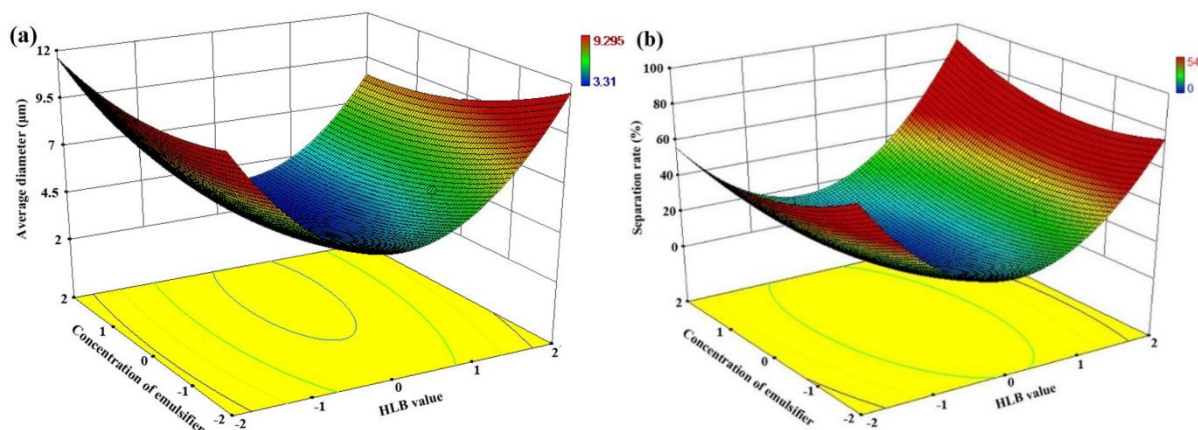


图 4-3 3D 曲面：复合乳化剂的 HLB 值 ( $X_1$ ) 和浓度 ( $X_2$ ) 对相变乳液的平均粒径 ( $Y_1$ ) 的影响 (a) 和分离率 ( $Y_2$ ) 的影响 (b)

Fig. 4-3 3D surfaces: effects of HLB value ( $X_1$ ) and concentration ( $X_2$ ) of the mixed emulsifier on average diameter ( $Y_1$ ) (a); effects of HLB value ( $X_1$ ) and concentration ( $X_2$ ) of the mixed emulsifier on separation rate ( $Y_2$ ) (b) of PCMEs

#### 4.3.2 纳米石墨粉改性 OP10E/水微米级相变乳液形貌和热物性

HLB 值为 8.9 和乳化剂质量分数为 5 wt% 时，制备了一系列含不同质量分数纳米石墨粉的 OP10E/水微米级相变乳液。图 4-4 (a) 是纳米石墨粉的透射电镜图。纳米石墨

粉为球形纳米颗粒，平均粒径约为 20-30 nm。含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的偏光显微镜照片如图 4-4 (b) 所示，OP10E 以球形液滴的形式分散在水中，粒径分布较窄。由于石墨粉的粒径尺寸为纳米级的，在放大倍数为 500 倍下，无法观察到样品中纳米石墨粉粒子。此外，当纳米石墨粉质量分数从 0、0.25、0.5、1.0 和 2.0 wt% 增加到 4.0 wt% 时，相变乳液的颜色逐渐由白色变黑色，具体见图 4-4 (c)。

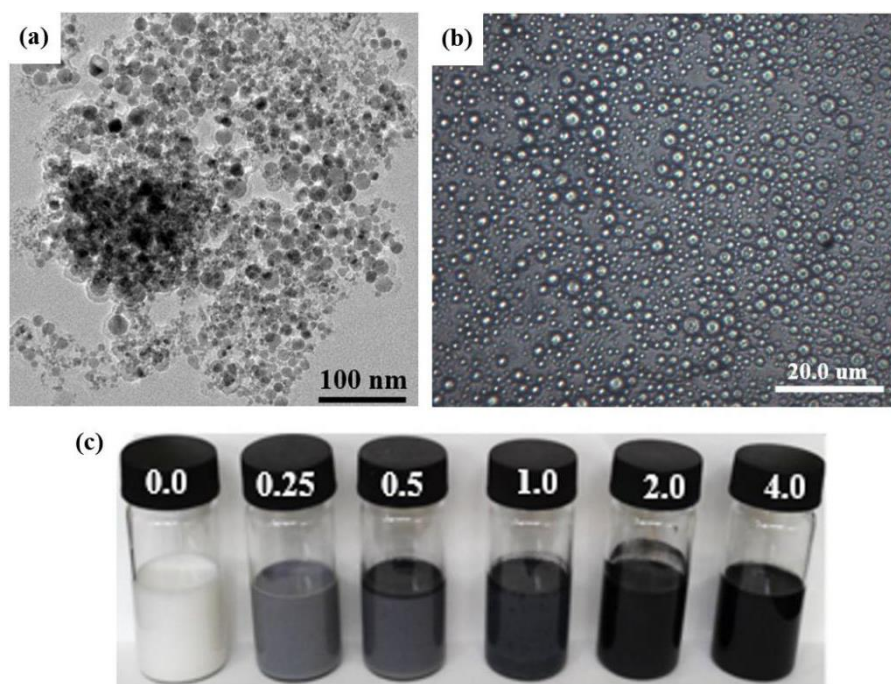


图 4-4 纳米石墨粉的 TEM 图 (a)，25 °C 时，含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液稀释 100 倍后的偏光显微镜图 (500×) (b)，含不同质量分数纳米石墨粉的相变乳液的照片 (c)

Fig. 4-4 TEM of graphite nanoparticles (a), micrograph of the PCME containing 2 wt% graphite nanoparticles after 1:100 dilution at 25 °C (500×) (b), and photographs of the PCMEs with different mass fractions of graphite nanoparticles (c)

图 4-5 是不同纳米石墨粉质量分数下，纳米石墨粉改性相变乳液的 DSC 曲线，它们的热物性包括熔化温度、熔化焓、凝固温度和凝固焓，如表 4-7 所示。将样品的熔化温度与凝固温度之间的差值定义为过冷度。结果显示：所有样品的熔化温度基本保持不变，而其凝固温度随着纳米石墨粉质量分数的变化而变化。不含纳米石墨粉的 30 wt% 相变乳液的 DSC 曲线上有两个凝固峰，第一个凝固峰的凝固温度为 -1.1 °C，另一个凝固峰的凝固温度为 2.8 °C，表明第一个和第二个凝固峰过冷度分别为 9.9 °C 和 6.0 °C。纳米石墨粉质量分数为 0.25 wt% 时，所得相变乳液的凝固曲线与不含纳米石墨粉的相变乳液的凝固曲线相似，也含有两个凝固峰，凝固温度分别为 -1.0 °C 和 2.8 °C。当纳米石墨粉

质量分数增加到 0.5 wt% 时，凝固曲线中出现了第三个凝固峰，其凝固温度为 8.9 °C，而凝固温度分别为 -1.0 °C 和 2.8 °C 的两个凝固峰几乎消失。纳米石墨粉质量分数进一步增加到 2.0 wt% 时，所得相变乳液的凝固曲线中只出现了凝固温度为 9.1 °C 的第三凝固峰，而其熔化温度为 8.9 °C，表明含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液几乎没有过冷。含 4 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的凝固峰与含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的凝固峰相同，说明含 4 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的过冷度很小。上述结果表明，纳米石墨粉质量分数等于或大于 2 wt% 时，在 30 wt% OP10E/水相变乳液中添加纳米石墨粉可以完全消除其过冷现象。此外，如表 4-7 所示，纳米石墨粉改性相变乳液的相变潜热随纳米石墨粉质量分数的增加无明显变化，表明添加纳米石墨粉可以有效的改善 OP10E/水相变乳液的过冷度，但对其相变潜热几乎没有影响。

表 4-7 不同纳米石墨粉质量分数下，纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液的热物性

Table 4-7 Thermal characteristics of OP10E/water PCMEs containing different mass fractions of graphite nanoparticles measured at a scanning rate of 2 °C min<sup>-1</sup>

纳米石墨粉质量分数 (wt%)	$\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> )	$\Delta H_f$ (J g <sup>-1</sup> )	$T_m$ (°C)	$T_f$ (°C)	$\Delta T$ (°C)
0	47.4	47.4	8.8	1st: -1.1	9.9
				2nd: 2.8	6.0
0.25	47.7	48.2	8.7	1st: -1.0	9.7
		3rd: 12.5		2nd: 2.8	5.9
				3rd: 9.0	-0.3
0.5	48.1	48.4	8.9	8.9	0
		3rd: 31.3		3rd: 8.9	
1.0	48.0	48.5	8.9	9.0	-0.1
		3rd: 36.4		3rd: 9.0	
2.0	47.9	47.9	8.9	9.1	-0.2
4.0	47.4	47.7	9.0	9.1	-0.1

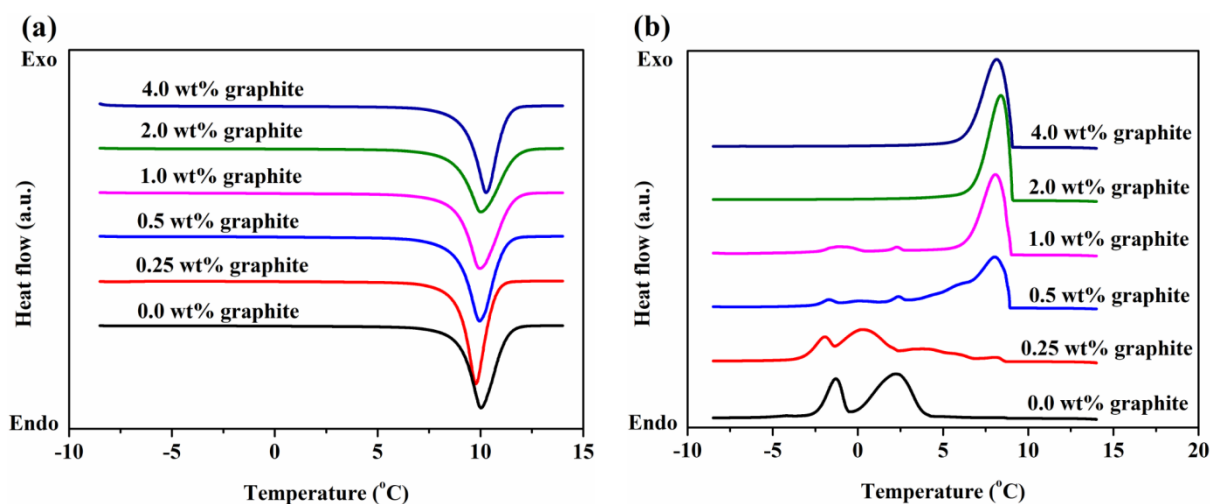


图 4-5 不同纳米石墨粉质量分数下，纳米石墨粉改性相变乳液的 DSC 曲线：熔化曲线 (a) 和凝固曲线 (b)

Fig. 4-5 DSC curves of the graphite nanoparticle-dispersed PCMEs with different mass fractions of graphite nanoparticles: melting curves (a), freezing curves (b)

不同纳米石墨粉质量分数下，纳米石墨粉改性相变乳液的表观导热系数如图 4-6 所示。不含纳米石墨粉的相变乳液的导热系数为  $0.306 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。当纳米石墨粉质量分数从 0、0.25、0.5、1.0 和 2.0 wt% 增加到 4.0 wt% 时，纳米石墨粉改性相变乳液的导热系数从 0.306、0.369、0.433、0.497 和  $0.578 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  增加到  $0.648 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 。此外，2.0 wt% 的纳米石墨粉改性相变乳液的导热系数相比纯相变乳液提高了 88.9%，4.0 wt% 的纳米石墨粉改性相变乳液的导热系数相比纯相变乳液提高了 111.8%，表明在 OP10E/水相变乳液中分散高导热系数的纳米石墨粉可以显著提高其导热系数。

### 4.3.3 纳米石墨粉改性 OP10E/水微米级相变乳液蓄冷性能

搭建步冷曲线测试装置，评估 2 wt% 纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液的蓄冷性能。图 4-7 是不含和含 2 wt% 纳米石墨粉的 30 wt% OP10E/水相变乳液的步冷曲线图。含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的温度从  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  迅速降低到  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  左右保持了一段时间，最后再降至  $1.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的温度平台出现在  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$  左右，非常接近其熔点（表 4-7），表明含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液完全没有过冷度，这与 DSC 测试结果一致。然而，不含纳米石墨粉的相变乳液的温度首先从  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  快速地降低到  $6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后在从  $6 \text{ }^{\circ}\text{C}$  逐渐减小到  $1.4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。结果表明，不含纳米石墨粉的相变乳液没有

固定的凝固温度，这也与 DSC 测试结果一致。另外，含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的温度从 20 °C 降低到 1.4 °C 仅用了 496 s，其冷却速率是不含纳米石墨粉的相变乳液的 1.6 倍，原因是含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的导热系数明显高于不含纳米石墨粉的相变乳液（图 4-6）。上述结果表明，与不含纳米石墨粉的相变乳液相比，含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液具有更好的蓄冷性能。

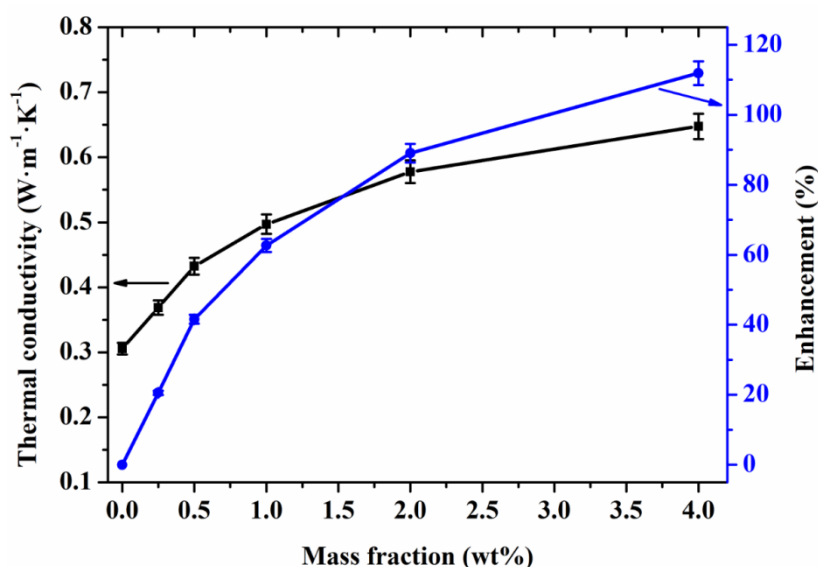


图 4-6 不同纳米石墨粉质量分数下，纳米石墨粉改性相变乳液的表观导热系数

Fig. 4-6 Apparent thermal conductivity of graphite nanoparticle-dispersed phase change PCMEs with different mass fractions of graphite nanoparticles

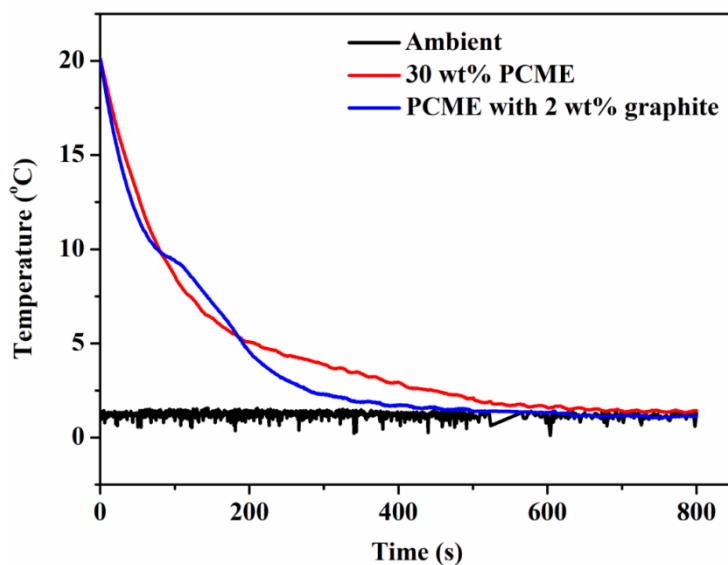


图 4-7 相变乳液的步冷曲线

Fig. 4-7 Cooling curves of the PCMEs without and with 2 wt% graphite nanoparticles

#### 4.3.4 纳米石墨粉改性 OP10E/水微米级相变乳液稳定性、热可靠性和黏度

通过马尔文粒度仪, DSC 和流变仪分别测量了新制备的、常温下存储 30 天和冷热循环 300 次后的含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的粒径分布、热物性和黏度, 考察纳米石墨粉改性相变乳液的分散稳定性、热可靠性、流动特性以及黏度。

分别选取 3 个样品瓶中顶部、中部和底部的样品, 测试了样品的粒径, 考察其粒径随取样位置的变化。图 4-8 是含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的粒径分布图和样品的实物图, 发现 3 个样品的粒径分布没有明显差异。存储 30 天后, 含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的顶部、中部和底部的平均粒径分别为 3.72  $\mu\text{m}$ 、3.61  $\mu\text{m}$  和 3.57  $\mu\text{m}$ , 表明样品的平均粒径从底部到顶部增加了 0.15  $\mu\text{m}$ 。原因是油的密度低于水的密度, 所以粒径较大的油滴更倾向于漂浮在顶部, 因此存储 30 天后, 顶部样品的平均粒径略有增加。300 次冷热循环后, 样品顶部、中部和底部的平均粒径分别为 3.65  $\mu\text{m}$ 、3.61  $\mu\text{m}$  和 3.61  $\mu\text{m}$ , 3 个位置的样品平均粒径的变化非常小。结果表明, 300 次冷热循环试验对含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的平均粒径影响较小, 进一步证实了纳米石墨粉改性相变乳液具有良好的分散稳定性。此外, 从图 4-8 中 3 个样品的照片可以看出, 与新制备的样品相比, 其他两个样品中的纳米石墨粉因其密度大于相变乳液的密度而发生了部分沉降, 特别是冷热循环 300 次后的样品。然而, 纳米石墨粉改性相变乳液在实际应用中作为传热介质, 泵输送和流动可以有效地防止液滴聚集和纳米石墨粉沉降。

图 4-9 是含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的 DSC 曲线。新制备的、存储 30 天和冷热循环 300 次后的含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的熔化温度和凝固温度分别为 8.9 和 9.1  $^{\circ}\text{C}$ 、9.4 和 9.3  $^{\circ}\text{C}$  以及 9.2 和 9.2  $^{\circ}\text{C}$ , 表明新制备的、存储 30 天和冷热循环 300 次后的含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液都几乎没有过冷度。新制备的、存储 30 天和冷热循环 300 次后的含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的熔化焓和凝固焓分别为 47.9 和 47.9  $\text{J g}^{-1}$ 、51.9 和 47.4  $\text{J g}^{-1}$  以及 49.8 和 48.9  $\text{J g}^{-1}$ , 表明含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液具有良好的热可靠性。

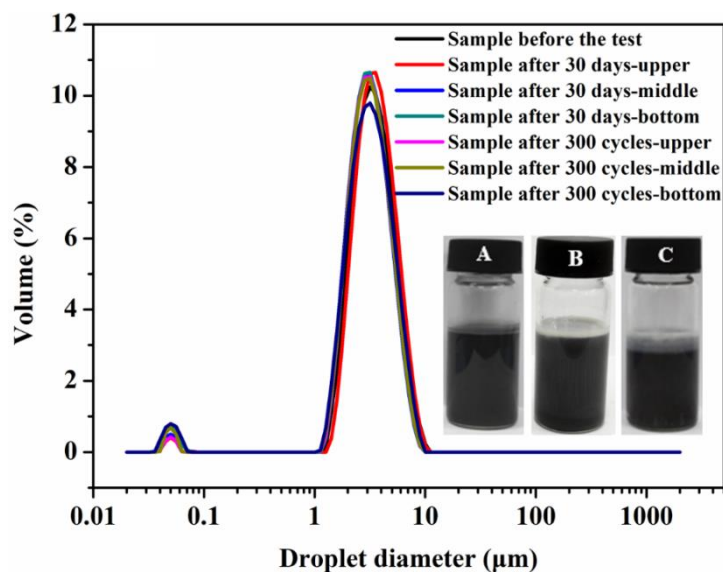


图 4-8 含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的粒径分布图和样品的实物图：新制备的样品 (A)，存储 30 天 (B) 和冷热循环 300 次 (C)

Fig. 4-8 The size distribution of the 2 wt% graphite nanoparticle-dispersed PCME under different conditions: as-prepared (A), after being stored for 30 days (B) and after experiencing 300 heating-cooling cycles (C)

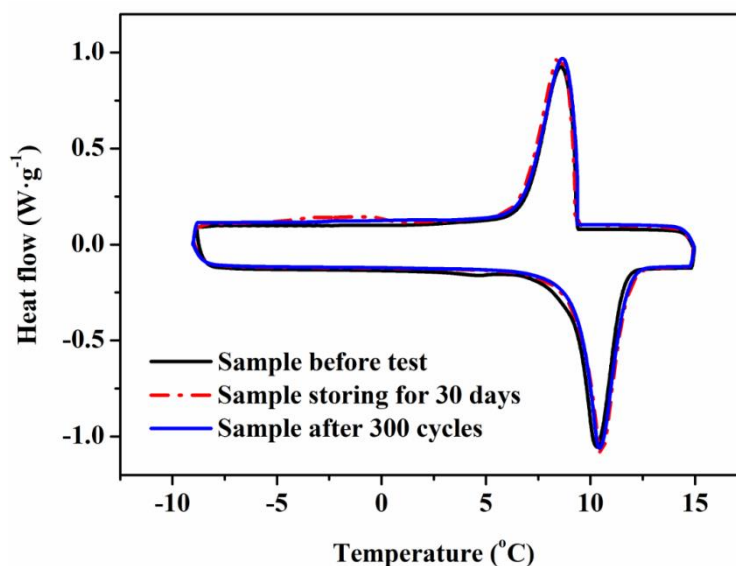


图 4-9 含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的 DSC 曲线

Fig. 4-9 The DSC curves of the 2 wt% graphite nanoparticle-dispersed PCME under different conditions

25 °C 时，含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的黏度随剪切速率的变化见图 4-10 (a)。结果显示：3 个样品的表观黏度都随着剪切速率增大而逐渐减小，属于非牛顿流体；相

同剪切速率下, 300 次冷热循环后的样品表观黏度略高于存储 30 天后的样品黏度, 且上述两个样品的表观黏度都高于新制样品的表观黏度; 与新制样品相比, 存储 30 天和 300 次冷热循环后的样品表观黏度最大增加量小于 3.0 mPa s, 证明含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液具有良好的黏度稳定性。此外, 3 个样品的表观黏度均低于 11.5 mPa s, 表明含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的黏度满足实际应用中泵输送系统的要求。另外, 剪切速率为  $100 \text{ s}^{-1}$  时, 测量了 5-25  $^{\circ}\text{C}$  时样品的表观黏度, 考察样品的表观黏度随温度的变化。测试过程中, 每个样品以  $2 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  的降温速率从 25  $^{\circ}\text{C}$  冷却至 5  $^{\circ}\text{C}$ 。从图 4-10 (b) 可以看出, 3 个样品的表观黏度都随着温度的减小而增大。温度从 25  $^{\circ}\text{C}$  降低到至 5  $^{\circ}\text{C}$  时, 新制样品的表观黏度从 5.46 mPa s 逐渐增加到 10.0 mPa s, 其他两个样品的表观黏度具有相同的变化趋势。这是因为降低温度, 纳米石墨粉改性相变乳液中的 OP10E 粒子由液态凝固成固态, 而固态的 OP10E 的表观黏度大于液态 OP10E 的表观黏度, 所以纳米石墨粉改性相变乳液的表观黏度随着温度的降低。另外, 3 个样品的黏度均低于 11.5 mPa s, 进一步证明含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的黏度满足实际应用中泵输送系统的要求。

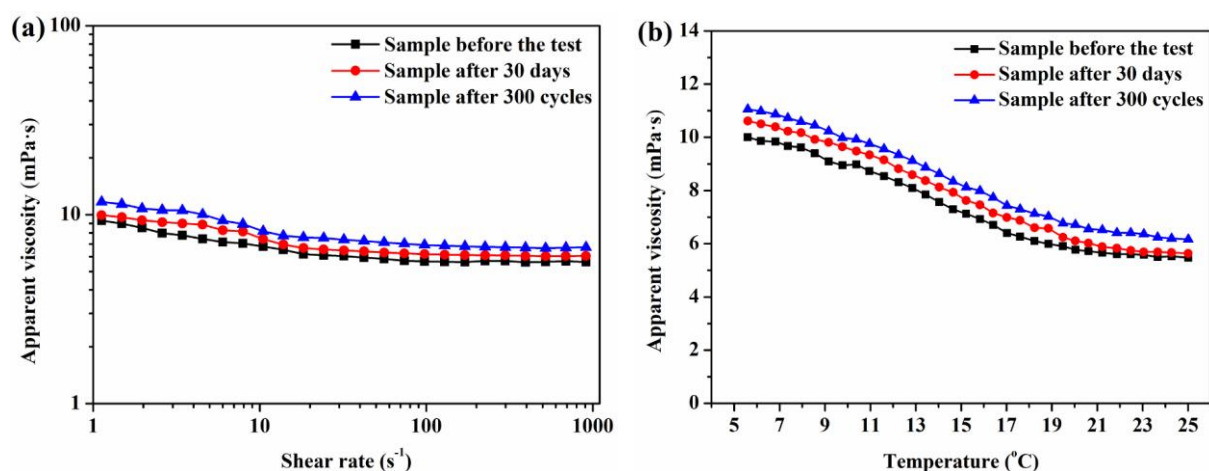


图 4-10 含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液: 表观黏度随剪切速率的变化图 (a) 和黏度随温度的变化图 (b)

Fig. 4-10 The apparent viscosity versus shear rate at 25  $^{\circ}\text{C}$  (a) and the apparent viscosity versus temperature at a shear rate of  $100 \text{ s}^{-1}$  (b) of the 2 wt% graphite nanoparticles-dispersed PCME

## 4.4 本章小结

本章采用响应曲面法优化乳化剂的 HLB 值和浓度, 制备了粒径小、稳定性好的 OP10E/水微米级相变乳液; 在高稳定性的 OP10E/水相变乳液中添加不同质量分数的纳米石墨粉, 制备了一系列纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液, 探索纳米石墨粉的含量对纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液的分散稳定性、导热系数和黏度等热物性以及相变温度、相变焓和过冷度等储热特性的影响规律; 搭建步冷曲线测试装置并测试相变乳液的步冷曲线, 考察纳米石墨粉对相变乳液的蓄冷性能的影响; 最后, 评估了纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液的长期分散稳定性和热可靠性。通过结果分析与讨论主要得到如下结论:

(1) 乳化剂吐温 80 和司盘 80 的质量分数和 HLB 值分别为 5 wt% 和 8.9 时, 所制备的 30 wt% OP10E/水相变乳液的平均粒径最小且分散稳定性最好。

(2) 纳米石墨粉质量分数大于 2 wt% 时, 添加纳米石墨粉可以完全消除 OP10E/水相变乳液的过冷现象; 含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的熔化温度和凝固温度分别为 8.9 和 9.1 °C, 熔化焓和凝固焓分别为 47.9 和 47.9 J g<sup>-1</sup>, 接近于不含纳米石墨粉的相变乳液的相变温度和相变焓。

(3) 纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液的导热系数相比不含纳米石墨粉的 OP10E/水相变乳液有明显提高。含 2.0 wt% 和 4.0 wt% 的纳米石墨粉改性相变乳液的导热系数分别比纯相变乳液提高了 88.9% 和 111.8%, 并提升纳米石墨粉改性相变乳液的蓄冷性能。

(4) 存储 30 天和冷热循环 300 次后, 含 2 wt% 纳米石墨粉的 OP10E/水相变乳液的粒径和相变焓变化量很小, 表明含 2 wt% 纳米石墨粉的 OP10E/水相变乳液具有良好的长期分散稳定性和热可靠性; 含 2 wt% 纳米石墨粉的 OP10E/水相变乳液的表观黏度小于 11.5 mPa s, 满足实际应用中泵输送系统的要求。

## 第五章 OP28E/水纳米相变乳液的制备及其在动力电池热管理系统中的应用研究

### 5.1 引言

锂离子电池具有能量密度高和循环性能好等优点，是电动汽车等产业的主要动力源之一<sup>[157, 158]</sup>。有效的热管理对锂离子电池安全工作至关重要<sup>[159-162]</sup>。根据电池热管理所使用的冷却工质，可以将电池热管理分为4大类：液体热管理<sup>[5, 163, 164]</sup>、空气热管理<sup>[165-167]</sup>、相变材料热管理<sup>[168-173]</sup>和热管热管理<sup>[174, 175]</sup>。其中，液体热管理系统具有形状适应性好，对流换热系数高等优点而备受研究者的关注。目前，液体热管理常用的传热流体水、乙二醇水溶液和导热油等<sup>[176-178]</sup>都是以显热形式传导热量，储热密度低。因此，迫切需要开发具有高储热密度的新型传热流体。

纳米相变乳液的粒径小，通常为20-500 nm<sup>[98]</sup>，是热力学稳定体系，因而具有更好的分散稳定性<sup>[80, 102, 104, 179]</sup>，因此近年来引起了人们的广泛关注<sup>[100, 101]</sup>。研究表明，相同储热容量时，纳米相变乳液因其相变潜热大和黏度适宜等而具有比水更小的理论泵功率<sup>[69, 106]</sup>；另外，实验和数值模拟结果表明相同雷诺数下纳米相变乳液的传热性能优于水<sup>[45, 109]</sup>。这些优异的性能使纳米相变乳液具有巨大的应用潜力。同时，值得注意的是，上述研究都是在恒定热流密度条件下进行的<sup>[45, 108, 109, 111]</sup>。对于电池液体热管理系统，电池组产生的热流密度是放电时间的函数，因此用于电池液体热管理系统冷却工质的纳米相变乳液的传热特性与前人报道的有所不同，需要对其传热特性进行系统地研究。然而，目前尚未有将纳米相变乳液用作锂离子电池热管理系统的冷却工质的研究报道。

本章以OP28E为相变材料，采用超声乳化法制备了两种浓度的OP28E/水纳米相变乳液；评估了纳米相变乳液的粒径分布和分散稳定性，测试其相变焓、比热容和导热系数等热物性，考察了纳米相变乳液的浓度和测试温度对其热物性的影响；研究了纳米相变乳液的流变特性和黏度；然后，搭建锂离子电池液体热管理系统，率先将纳米相变乳液作为液体热管理系统的冷却工质，考察了纳米相变乳液的浓度对电池组的最大温度（ $T_{\max}$ ）和最大温差（ $\Delta T_{\max}$ ）以及热管理系统的压降等特性的影响；此外，采用等效电阻模型来模拟锂离子电池的发热速率，并采用Ansys Fluent 16.0商业软件进行数值模拟，研究了不同冷却工质的流量对锂离子电池热管理系统性能的影响。

## 5.2 实验部分

### 5.2.1 实验原料

本章中采用的实验原料信息如表 5-1 所示：

表 5-1 实验原料明细表

Table 5-1 Details of the raw materials and chemical reagents

原料	规格	生产商
OP28E	28 °C，工业级	杭州鲁尔能源科技有限公司
十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)	化学纯	永华化学科技（江苏）有限公司

### 5.2.2 实验仪器

本章中采用的仪器设备如表 5-2 所示：

表 5-2 实验仪器明细表

Table 5-2 Details of experimental apparatus

仪器名称	型号	生产商
超声波细胞粉碎机	Scientz-II D	宁波新芝生物科技股份有限公司
磁力搅拌器	RCT basic	德国 IKA 集团
数码摄像机	EOS70D	佳能公司
流变仪	HAAKE MARS III	赛默飞世尔科技有限公司
马尔文粒度仪	Nano-ZS90	英国马尔文仪器有限公司
Hot Disk 热导率测试仪	TPS 2500 S	瑞典 Hot Disk 有限公司
测试探头	7577	瑞典 Hot Disk 有限公司
DSC	Q 20	美国 TA 仪器公司
密度计	OC-300JH	香港海洋仪器与材料公司
蓝电电池测试系统	CT2001D	武汉市蓝电电子有限公司
Liitokala 充电器	lii-500	深圳市鑫盛力电源有限公司

表 5-2 实验仪器明细表（续）

仪器名称	型号	生产商
数据采集器	34970A	美国安捷伦科技有限公司
水泵	JR-9428	余姚市金瑞机电科技有限公司
玻璃转子流量计	LZB-6WB (F)	兴化市祥锦流量仪表厂
压力变送器	S-15-24	默克电气有限公司
电池点焊机	709AD	佛山市美利德电子有限公司
数字多用表	MAS803L	深圳市科赛尔电子有限公司

### 5.2.3 OP28E/水纳米相变乳液的制备工艺流程

本章采用超声乳化法制备 OP28E 质量分数分别为 10 wt% 和 20 wt% 的纳米相变乳液。20 wt% 纳米相变乳液的具体制备工艺流程如下：称取 6 g 十二烷基苯磺酸钠（SDBS）加入 114 g 的去离子水，在 50 °C 恒温水浴下，以 300 rpm 的搅拌速率磁力搅拌 30 min，得到 SDBS 水溶液；同时将 OP28E 相变材料恒温水浴加热到 50 °C，使其完全熔化成液态相变材料；再将液态 OP28E 加入到 SDBS 水溶液中（SDBS 与 OP28E 的质量比为 1:5），在功率 760 W 条件下超声 10 min，即得到 20 wt% OP28E/水相变乳液。

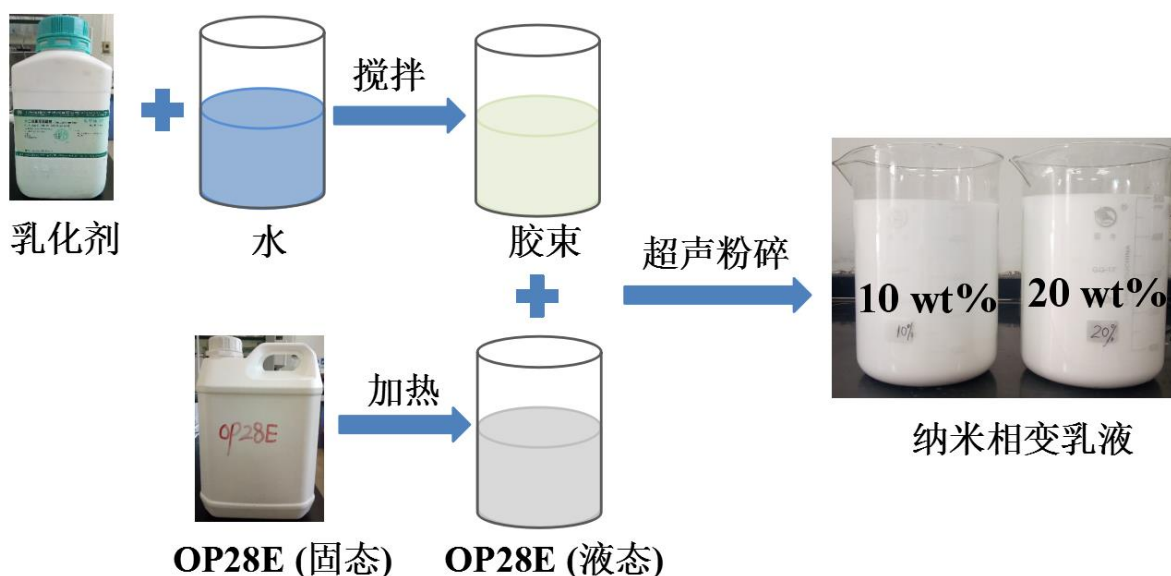


图 5-1 纳米相变乳液的制备流程示意图

Fig. 5-1 Schematic diagram for preparing NPCME

### 5.2.4 OP28E/水纳米相变乳液的性能测试和表征

采用马尔文粒度仪 (Nano-ZS90, 英国) 测量 OP28E/水纳米相变乳液的粒径, 仪器的测量范围为 0.01-10000 nm, 测量误差小于  $\pm 1\%$ 。具体测试步骤如下: 首先加入一定量的蒸馏水将样品稀释 1000 倍, 再将稀释后的样品滴加到石英比色皿中, 最后把装有样品的石英比色皿放入马尔文粒度仪中测试样品的粒径。样品的测量温度为 25  $^{\circ}\text{C}$ , 每个样品测试 3 次。

采用佳能 EOS70D 型数码相机记录常温下放置 2 个月后的纳米相变乳液的分层情况。将分离的水的体积 ( $V_w$ ) 除以测试瓶中样品的总体积 ( $V_w + V_{PCME}$ ), 所得商的百分数即为纳米相变乳液的分离率。

纳米相变乳液的相变温度, 相变焓和表观比热容由 DSC 来测定, 仪器型号: Q20。称取 5-10 mg 的样品置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚中, 在  $50 \text{ mL min}^{-1}$  的  $\text{N}_2$  气氛下, 以  $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  的升降温速率进行程序升降温, 记录其热流量随温度的变化曲线。为了保证测试样品完全熔化和凝固, 测量纳米相变乳液的相变温度和相变焓时的温度范围为 0-40  $^{\circ}\text{C}$ , 测量其表观比热容时的温度范围为 15-50  $^{\circ}\text{C}$ 。

采用 Hot Disk 热导率测试仪 (型号: TPS 2500 S) 测量纳米相变乳液的表观导热系数。具体测试步骤如下: 首先将纳米相变乳液倒入样品槽中, 然后将样品槽置于智能磁力搅拌加热锅中进行油浴控温, 再将 7577 型探头插入样品中, 待样品恒温 20 min 后测量该温度下样品的导热系数。样品的测量温度范围为 20-50  $^{\circ}\text{C}$ , 每个温度下测量 3 次, 取平均值, 相对误差小于  $\pm 3\%$ 。

采用密度计 (OC-300JH) 测量纳米相变乳液的表观导热系数。样品的测量温度范围为 20-50  $^{\circ}\text{C}$ , 每个温度下测量 3 次, 取平均值。

采用流变仪来测量纳米相变乳液的流变特性和黏度, 仪器型号: HAAKE MARS III。具体步骤: 首先校准仪器, 然后将 3 mL 左右的样品滴加到圆柱形样品池中, 对样品池进行水浴控温, 当样品温度为 25  $^{\circ}\text{C}$  时开始测试, 记录剪切速率从  $1 \text{ s}^{-1}$  升高至  $600 \text{ s}^{-1}$  时样品相应的剪切应力和黏度。另外, 在剪切速率为  $100 \text{ s}^{-1}$  时, 以  $5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  的升温速率从 10  $^{\circ}\text{C}$  升高至 60  $^{\circ}\text{C}$ , 记录相应温度下样品的黏度。

## 5.2.5 评估纳米相变乳液在电池热管理系统中的热管理性能

### 5.2.5.1 锂离子电池组液体热管理系统

如图 5-2 (a) 所示, 20 个容量为 2.6 Ah 的 18650 型锂离子电池 (ICR18650-26J), 通过 5 串 4 并 (5S4P) 的方式焊接组成电池组, 电池组的总容量为 10.4 Ah。相邻串联的电池之间中心距为 22.6 mm, 相邻并联的电池之间中心距为 25.0 mm。因为电池组具有对称性, 所以仅采用 10 根 K 型热电偶监测电池的温度变化, 测量误差为  $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。此外, 热电偶固定在距离电池上部电极 25 mm 的电池表面上。

锂离子电池组的液体热管理系统包括 1 个散热器、1 个低温恒温槽 (DC-2006)、1 个水泵、1 个玻璃转子流量计、1 个压力变送器和多根绝热管道。其中, 厚度为 6 mm 的铝合金散热器内含有 3 根液冷管, 长度和内径分别为 117 mm 和 4 mm, 具体见图 5-2 (b)。为了降低散热器与电池之间的热阻, 在散热器和电池接触的表面涂上导热系数为  $8\text{ W m}^{-1}\text{ K}^{-1}$  的导热硅脂。

### 5.2.5.2 电池热管理系统性能评价

搭建了电池热管理系统, 评估了水、10 wt% 和 20 wt% 纳米相变乳液的热管理性能, 所采用的实验装置图如图 5-2 所示。为了保证纳米相变乳液完全凝固, 首先采用低温恒温槽将纳米相变乳液降低至  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 恒温 1 小时, 然后升高温度使纳米相变乳液的温度控制为  $27 \pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。通过水泵将冷却工质泵送到散热器内的冷却管中, 升温后的冷却工质再回流到低温恒温槽。通过玻璃转子流量计控制冷却工质的总流量为  $200\text{ mL min}^{-1}$ , 所以每根冷却管内冷却工质的流量为总流量的三分之一。此外, 两个相邻冷却管中冷却工质的流动方向相反。采用压力变送器记录入口管和出口管之间的压力降。

基于装有不同冷却工质的液体冷却系统散热后的电池组的最大温度和最大温差, 对每种冷却工质的电池热管理性能进行评估。采用武汉蓝电电池测试系统 (CT2001D) 对电池组进行充放电, 电流和电压测量的精确度均小于  $\pm 0.1\%$ 。电池组通过相同的充电程序进行充电, 然后以不同的放电倍率放电。具体的充放电程序如下: 电池组首先在恒电流模式下以 0.5 C 的充电倍率进行充电; 当有一个电池的电压等于 (或大于) 4.25 V 时, 将恒电流模式切换为恒电压模式; 当每个电池的充电电流降低至 50 mA 时, 结束充电; 最后, 充满电的电池组分别以 0.5 C、1 C、1.5 C 和 2 C 的恒定倍率进行放电, 当有一个电池的电压等于 (或小于) 2.75 V 时, 结束放电。

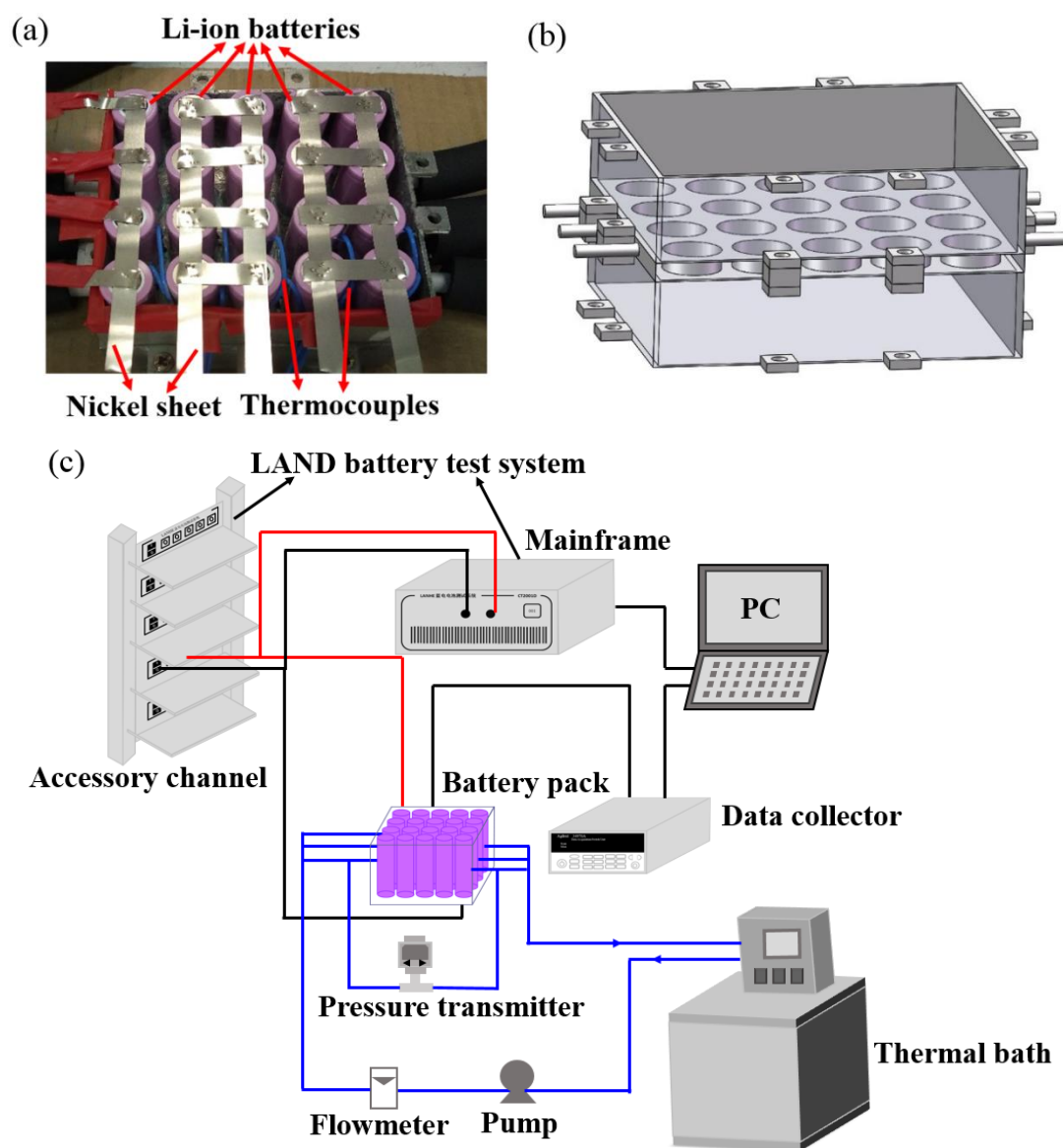


图 5-2 实验装置图：5S4P 锂离子电池组 (a)，散热器 (b) 和实验流程示意图 (c)

Fig. 5-2 Experimental apparatus: photo of a 5S4P Li-ion battery pack (a), a heat sink (b) and experiment system flow diagram (c)

### 5.3. 数值模拟

#### 5.3.1 控制方程

实验只能通过测量电池的局部温度来评估电池热管理系统的性能，无法直观地观察沿电池轴向、径向和电池内部的温度分布。此外，当实验变量较多时，实验工作量加大，导致研究周期长和成本高昂。数值模拟是一种通过建立数学模型来定量分析特定科学问题的方法。与实验相比，数值模拟计算不仅可以直观地观察电池轴向、径向和电池内部

的温度分布，还可以快速地评估不同变量和参数下电池热管理系统的性能，从而达到大幅节省研究时间和成本的目的。

对电池内部的产热过程进行求解时，主要有两种模拟方法：（1）电化学模型，利用第一性原理追踪电化学反应的进展，并计算电池内部的产热量；（2）等效电阻模型，主要研究电池的热行为。等效电阻模型考虑了电池物理性能的均匀性，并通过测量电池的电流和电压特性来计算电池的发热率。与电化学模型相比，等效电阻模型计算成本较低，因此本章采用等效电阻模型来模拟电池内部的产热过程。

等效电阻模型中电池内部的产热( $Q_{gen}$ )约等于可逆熵热( $Q_r$ )与不可逆焦耳热( $Q_{irr}$ )之和，具体如式(5-1)所示：

$$Q_{gen} = Q_r + Q_{irr} = \frac{I}{nF} T \Delta S + I(U - E) \quad (5-1)$$

$$\Delta S = nF \frac{\partial E}{\partial T} \quad (5-2)$$

式中， $\Delta S$ 为熵变， $n$ 为半电化学反应的电子数， $f$ 为法拉第常数(96485.3 C mol<sup>-1</sup>)， $T$ 为局部温度。 $I$ 是电池的电流， $U$ 和 $E$ 分别是电池的工作电压和平衡电压。其中，平衡电压 $E$ 根据电池在0.05 C倍率充放电率时的实验结果进行拟合，具体见式(5-3)和(5-4)。

充电过程：

$$E = -28.67 \times DOD^6 + 73.96 \times DOD^5 - 73.96 \times DOD^4 + 35.05 \times DOD^3 - 6.9 \times DOD^2 - 0.5 \times DOD + 4.23 \quad (5-3)$$

放电过程：

$$E = -5.50 \times DOD^4 + 8.65 \times DOD^3 - 3.69 \times DOD^2 - 0.45 \times DOD + 4.12 \quad (5-4)$$

式中， $\rho_b$ 为电池密度， $c_{p,b}$ 为电池比热容， $k_b$ 为电池导热系数， $V_b$ 为电池体积， $\dot{q}$ 为电池单位体积的产热速率， $t$ 是时间。

冷却工质的能量守恒方程如下：

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_c c_{p,c} T_c) + \nabla \cdot (\rho_c c_{p,c} \vec{v} T_c) = \nabla \cdot (k_c \nabla T_c) \quad (5-5)$$

其中， $\rho_c$ 、 $c_{p,c}$ 、 $T_c$ 、 $k_c$ 和 $\vec{v}$ 分别为冷却工质的密度、比热容、温度、导热系数和速度矢量。本章分别选用水和10 wt%纳米相变乳液作为冷却工质。

冷却工质的连续性方程和动量守恒方程如下：

$$\frac{\partial \rho_c}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_c \vec{v}) = 0 \quad (5-6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_c \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho_c \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P_c \quad (5-7)$$

式中， $P_c$ 是冷却工质的静态压力。

初始状态：

$$t = 0 \quad (5-8)$$

$$T(x, y, z) = T_0 \quad (5-9)$$

其中 $T_0$ 是起始温度，与环境温度一致。

### 5.3.2 网格独立性分析

本章采用网格划分软件 Meshing，选择非结构化网格划分方法对电池组、散热器和冷却工质进行网格划分，如图 5-3 (a) 所示。采用有限体积法，利用 Ansys Fluent 16.0 对控制方程、初始条件和边界条件进行离散。为了保证模型的准确性，以数值模拟计算得到的电池组的最高温度和最大温差作为判定标准，对网格进行独立性分析。从图 5-3 (b) 可以看出，当网格数从 3348418 增加到 4339996 时，最高温度和最大温差变化量均小于 1.0%。综合考虑计算精度和计算时间，最终采用网格数量为 3348418 的模型进行数值模拟。另外，能量守恒方程和连续守恒方程的收敛准则分别为  $10^{-6}$  和  $10^{-3}$ 。每个模拟都是在一个瞬态模式下进行的，最小时间步长为 10 s。

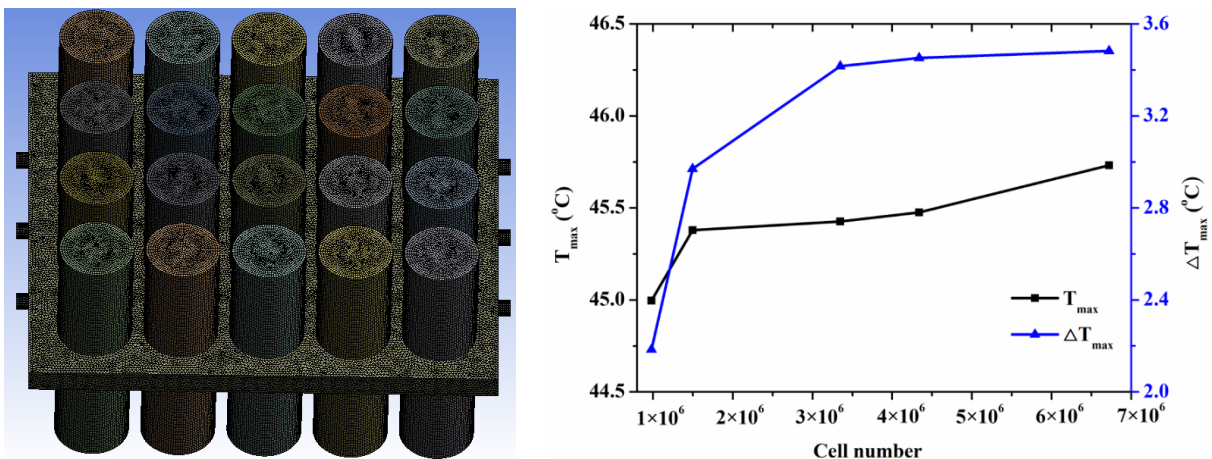


图 5-3 电池组和散热器的数值计算网格划分示意图 (a) 和网格独立性分析 (b)

Fig. 5-3 The mesh generation of the battery pack and heat sink (a) and results of different grid systems (b)

## 5.4 结果与讨论

### 5.4.1 OP28E/水纳米相变乳液的热特性和热物性

#### 5.4.1.1 OP28E/水纳米相变乳液的粒径和稳定性

图 5-4 (a) 是纳米相变乳液的粒径分布图。样品的液滴尺寸分布曲线呈单峰，近似符合对数正态分布函数。10 wt% 纳米相变乳液的平均粒径和多分散指数分别为 180.9 nm 和 0.116；20 wt% 纳米相变乳液的平均粒径和多分散指数 191.4 nm 和 0.160。结果表明，纳米相变乳液的平均粒径和多分散指数随 OP28E 质量分数的增加而略为增加。图 5-4(b) 是常温下贮存 2 个月后的样品照片，其中红线是纳米相变乳液与水的分界线。从图中可以看出，样品的分离率小于 1%，说明纳米相变乳液具有优异的稳定性。

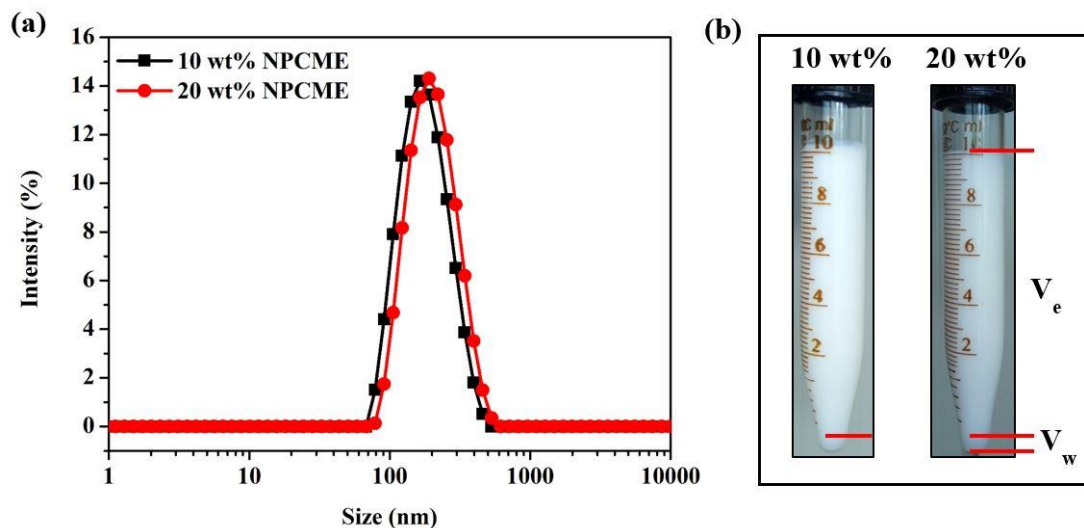


图 5-4 纳米相变乳液的粒径分布图 (a) 和存储 2 个月后纳米相变乳液的实物图 (b)

Fig. 5-4 The droplet size distributions of the NPCMEs (a) and the photographs of the as-prepared NPCMEs after being stored for 2 months (b)

#### 5.4.1.2 OP28E/水纳米相变乳液的热物性

图 5-5 (a) 是不同质量分数的 OP28E/水的纳米相变乳液的 DSC 曲线，它们的热物性包括熔化温度、熔化焓、凝固温度和凝固焓，具体如表 5-3 所示。结果显示：OP28E 相变材料的熔化温度和凝固温度分别为 25.9 °C 和 26.2 °C，熔化焓和凝固焓分别为 216.0 J g<sup>-1</sup> 和 214.5 J g<sup>-1</sup>。10 wt% 纳米相变乳液的熔化温度和凝固温度分别为 26.3 °C 和 12.9 °C；20 wt% 纳米相变乳液的熔化温度和凝固温度分别为 26.2 °C 和 13.0 °C。从上述结果可以

看出, 纳米相变乳液的凝固温度明显低于其熔化温度, 说明在 SDBS 乳化剂的作用下将 OP28E 分散到水中形成纳米相变乳液对其凝固温度有较大的影响。因为纳米相变乳液的粒径较小, 粒子内部无法形成稳定的晶核, 所以纳米相变乳液的凝固温度远低于其熔化温度。10 wt% 和 20 wt% 纳米相变乳液的过冷度分别为 13.4 °C 和 13.2 °C。另外, 10 wt% 相变乳液的熔化焓和凝固焓分别为 21.6 J g<sup>-1</sup> 和 20.4 J g<sup>-1</sup>; 20 wt% 相变乳液的熔化焓和凝固焓分别为 44.1 J g<sup>-1</sup> 和 43.8 J g<sup>-1</sup>, 结果表明实验测得的相变焓与理论相变焓具有良好的一致性。

不同质量分数的纳米相变乳液的表观比热容结果如图 5-5 (b) 所示。结果显示: 纳米相变乳液的表观比热容在相变区间显著地增加, 其强度取决于 OP28E 的质量分数。此外, OP28E 质量分数为 10 wt% 和 20 wt% 的纳米相变乳液的最大表观比热容分别为 9.69 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 和 19.43 J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, 分别是水的比热容的 2.32 倍和 4.65 倍。结果表明, 纳米相变乳液的表观比热容随着 OP28E 质量分数的增加而增大, 因此在水中添加 OP28E 可以在一定的操作温度范围内有效地提高传热流体的储热密度。

图 5-5 (c) 是水和不同质量分数的纳米相变乳液的表观导热系数随温度的变化图。结果表明, 当温度从 20 °C 升高到 50 °C 时, 水的表观导热系数从 0.598 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 提高到 0.645 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>。然而, 纳米相变乳液的表观导热系数随温度的变化趋势与水的不同。当温度低于纳米相变乳液的相变温度时, 纳米相变乳液的表观导热系数随着温度的升高略微增大, 随后在熔化温度附近快速地增大。另外, 在 35-40 °C 时, 纳米相变乳液中 OP28E 粒子由表观导热系数较高的固态逐渐转变为表观导热系数较低的液态, 因此纳米相变乳液的表观导热系数快速地降低。具体地, 当温度从 25 °C 增大到 35 °C 时, 10 wt% 纳米相变乳液的表观导热系数从 0.595 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 增大至 0.649 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, 然后在 5 °C 左右的温度范围内从 0.649 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 迅速减小至 0.612 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>; 当温度从 25 °C 增大到 35 °C 时, 20 wt% 纳米相变乳液的表观导热系数从 0.533 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 增大至 0.600 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, 当温度从 35 °C 增大到 40 °C 时, 纳米相变乳液的表观导热系数迅速地从 0.600 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> 降低至 0.550 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>。这是因为纳米相变乳液在发生相变时吸收大量的热量, 但其温度几乎保持不变, 所以在相变温度区间内纳米相变乳液的表观导热系数可能被高估了。另外, 由于 OP28E 的导热系数远低于水的导热系数, 所以纳米相变乳液的表观导热系数随着 OP28E 质量分数的增加而逐渐减小。

图 5-5 (d) 是水和纳米相变乳液的密度随温度的变化图。从图中可以看出，水和纳米相变乳液的密度随着温度的升高而逐渐地降低，这是因为升高温度使分子的热运动加剧，样品的体积增大。此外，在 25 °C 时，水的密度为  $997 \text{ kg m}^{-3}$ ，10 wt% 纳米相变乳液的密度为  $976 \text{ kg m}^{-3}$ ，20 wt% 纳米相变乳液的密度为  $955 \text{ kg m}^{-3}$ 。因为 OP28E 的密度于水的密度，所以纳米相变乳液的密度与 OP28E 质量分数成反比。

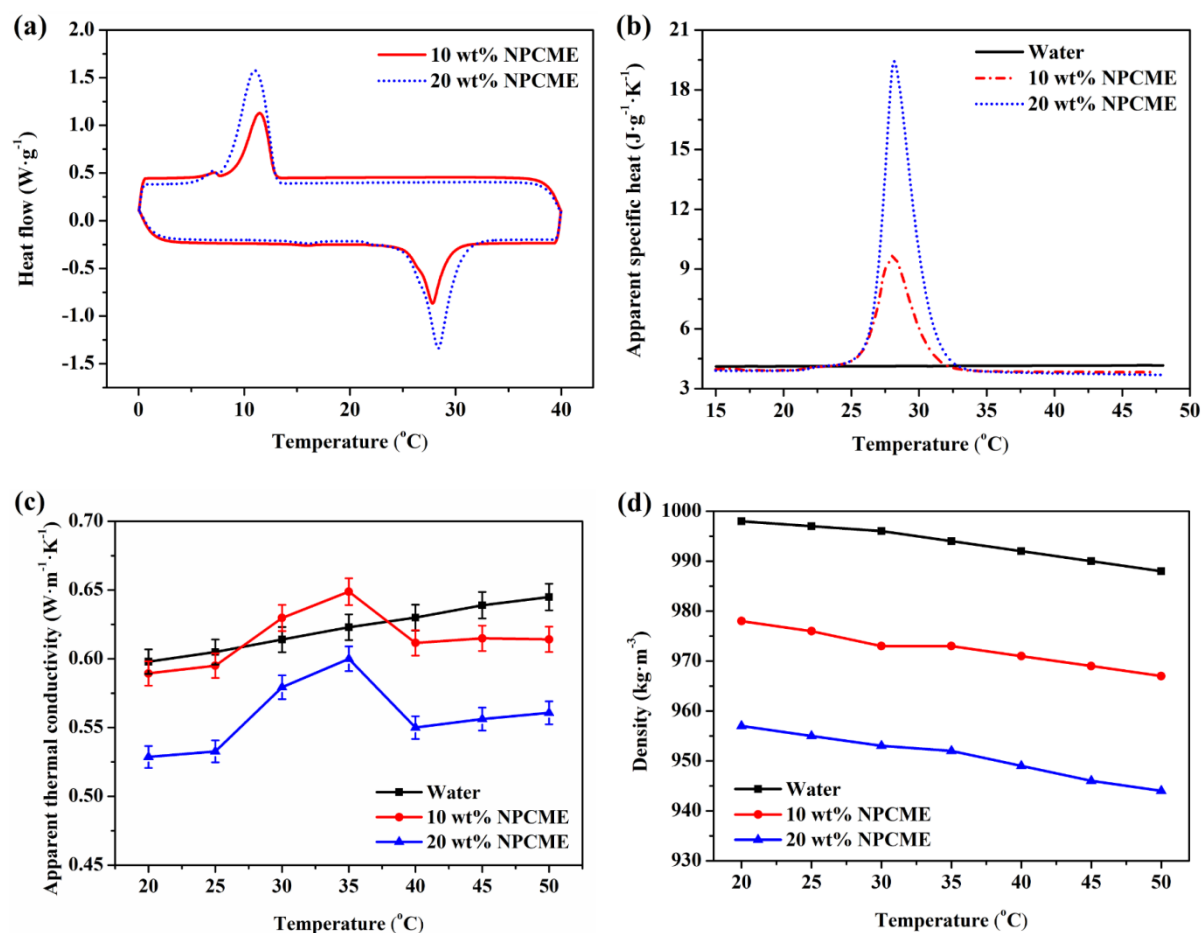


图 5-5 水和不同质量分数的纳米相变乳液的热物性：DSC 图 (a)，表观比热容 (b)，导热系数随温度的变化图 (c) 和密度随温度的变化图 (d)

Fig. 5-5 Thermophysical properties of water and the NPCMEs containing different mass fraction of the OP28E: DSC curves (a), apparent specific heat (b), apparent thermal conductivity versus temperature (c) and temperature-dependent density (d)

表 5-3 OP28E 和纳米相变乳液的热物性表

Table 5-3 Thermal characteristics of the pure OP28E and NPCMEs

样品	$T_m$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$T_f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Delta H_m$ ( $\text{J g}^{-1}$ )	$\Delta H_f$ ( $\text{J g}^{-1}$ )
10 wt% NPCME	26.2	12.9	13.4	21.6	20.4
20 wt% NPCME	26.2	13.0	13.2	44.1	43.8
OP28E	25.9	26.2	-0.3	216.0	214.5

## 5.4.1.3 OP28E/水纳米相变乳液的流变特性和表观黏度

水和纳米相变乳液的剪切应力随剪切速率的变化如图 5-6 (a) 所示。通过幂律定律对剪切应力随剪切速率的变化曲线进行拟合, 得到水和纳米相变乳液的无量纲流动行为指数  $n$  和流体稠度系数  $K$ , 具体见表 5-4。所有样品的无量纲流动行为指数都约等于 1, 证明水和纳米相变乳液是牛顿流体。此外, 稠度系数随着 OP28E 质量分数的增大而增大, 表明纳米相变乳液的黏度随着 OP28E 质量分数的增大而增大。

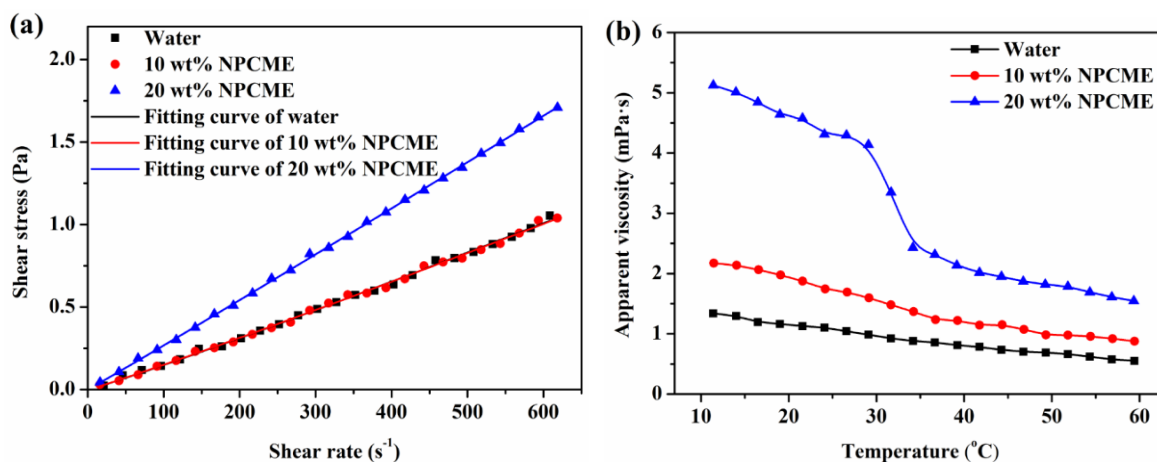


图 5-6 水和纳米相变乳液的流变特性和表观黏度: 25  $^{\circ}\text{C}$  时, 剪切应力随剪切速率的变化 (a); 剪切速率为 100  $\text{s}^{-1}$  时, 表观黏度随温度的变化 (b)

Fig. 5-6 Rheological behavior and viscosity of water and the NPCMEs: variation of the shear stress with the shear rate at 25  $^{\circ}\text{C}$  (a); the apparent viscosity versus temperature at a shear rate of 100  $\text{s}^{-1}$  (b)

图 5-6 (b) 是剪切应力为 100  $\text{s}^{-1}$  时, 水和纳米相变乳液的表观黏度随温度的变化。从图中可以看出, 温度对样品的表观黏度影响较大, 尤其对 20 wt% 纳米相变乳液的表观黏度影响最显著。当温度从 10  $^{\circ}\text{C}$  升高至 60  $^{\circ}\text{C}$ , 水的表观黏度从 1.36 mPa s 逐渐降低

至 0.614 mPa s, 10 wt% 纳米相变乳液的表观黏度从 2.21 mPa s 降低至 0.879 mPa s, 20 wt% 纳米相变乳液的表观黏度从 5.11 mPa s 快速降低至 0.879 mPa s。结果表明, OP28E 的质量分数越大, 纳米相变乳液的表观黏度随温度变化越明显, 在其相变温度区间内尤为显著。此外, 纳米相变乳液的表观黏度随着温度的升高而降低, 随 OP28E 质量分数的增加而增大。

表 5-4 水和纳米相变乳液的  $n$  值、 $K$  值和表观黏度

Table 5-4 The  $n$ ,  $K$  and viscosity of water and the NPCMEs

样品	$n$	$K$	表观黏度 (mPa s)	
			25 °C	35 °C
水	1.07	0.00109	1.06	0.884
10 wt% NPCME	1.06	0.00115	1.71	1.32
20 wt% NPCME	1.02	0.00247	4.31	2.38

#### 5.4.2 OP28E/水纳米相变乳液的热管理性能

为了研究冷却工质对锂离子电池热管理性能的影响, 分别采用 10 wt% 纳米相变乳液和 20 wt% 纳米相变乳液和水作为冷却工质, 考察放电倍率分别为 0.5 C、1.0 C、1.5 C 和 2.0 C 时冷却工质中相变材料的含量对电池组的最高温度和最大温差的影响规律。其中, 冷却工质的初始温度和流速分别为  $27 \pm 0.2$  °C 和  $200 \text{ mL min}^{-1}$ 。

图 5-7 (a) 是电池组的最高温度随放电倍率的变化图。结果显示: 电池组的最高温度随放电倍率的增加而升高。此外, 2 C 放电倍率下, 水作为冷却工质时电池组的最高温度为 46.6 °C, 10 wt% 纳米相变乳液作为冷却工质时电池组的最高温度为 45.5 °C 和 20 wt% 纳米相变乳液作为冷却工质时电池组的最高温度为 44.6 °C。结果表明, 电池组的最高温度随着 OP28E 质量分数的增加逐渐地减小。这是因为 OP28E 粒子具有较大的储能密度, 有助于快速地移除电池产生的热量, 所以增加纳米相变乳液中 OP28E 的质量分数, 可以有效地降低电池组的最高温度, 提升电池热管理系统的性能。

不同冷却工质和放电倍率下, 电池组的最大温差图如图 5-7 (b) 所示。从图中可以看出, 电池组的最大温差随放电倍率的增加而增大, 随 OP28E 质量分数的增加而减小, 且当放电倍率较高 ( $>1.0 \text{ C}$ ) 时效果更加显著。在 2 C 放电倍率下, 水作为冷

却工质时电池组的最大温差为  $3.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $10\text{ wt}\%$  纳米相变乳液作为冷却工质时电池组的最大温差为  $3.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $20\text{ wt}\%$  纳米相变乳液作为冷却工质时电池组的最大温差为  $2.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。主要原因是冷却工质的温度沿流动方向逐渐升高，冷却工质与电池之间的温差减小，从而降低了其对下游电池的冷却效果。然而，如图 5-5 (b) 所示，具有较大表观比热容的  $20\text{ wt}\%$  纳米相变乳液可以吸收大量电池组产生的热量，强化电池热管理系统的散热能力，提升电池组的温度一致性，因此采用  $20\text{ wt}\%$  纳米相变乳液作为电池组的冷却工质时电池组的温差最小。

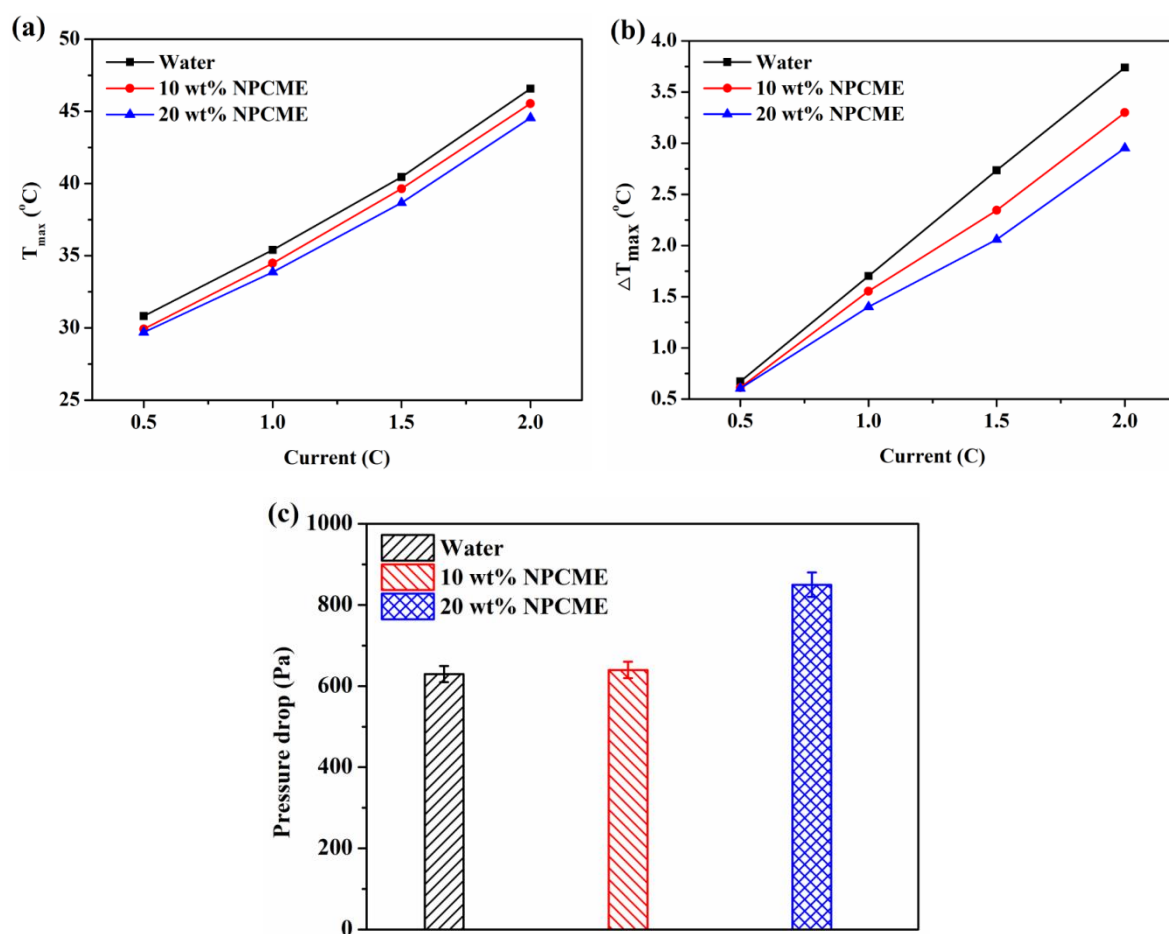


图 5-7 不同冷却工质和放电倍率下，电池组的最高温度 (a)，最大温差 (b) 和 3 根冷却管内的总压降 (c)

Fig. 5-7 Comparison of the maximum temperatures (a), the maximum temperature differences (b) of the battery pack, and the total pressure drop of the three coolant tubes (c) with different coolants and discharge rates, at a flow rate of  $200\text{ mL min}^{-1}$

由于摩擦阻力作用，冷却管进出口冷却工质具有压差，而压差与输送冷却工质所消耗的泵功率成正比，因此我们测量了冷却工质流速  $200\text{ mL min}^{-1}$  时 3 根冷却管进出

口的总压降。图 5-7 (c) 是采用水、10 wt% 纳米相变乳液和 20 wt% 纳米相变乳液作为冷却工质时, 3 根冷却管内的总压降。结果显示: 10 wt% 纳米相变乳液总压降比水的总压升高 1.6%, 而 20 wt% 纳米相变乳液的总压降是水的 1.4 倍。原因主要是冷却工质的表观黏度随 OP28E 质量分数的增大而显著增大。

综上所述, 在评估电池热管理系统的性能时, 不仅要考虑电池组的最高温度和最大温差, 还要考虑液冷系统的压降, 因为压降与泵功率成正比。

### 5.4.3 OP28E/水纳米相变乳液的热管理性能的数值模拟研究

#### 5.4.3.1 模型的准确性验证

将模拟结果与实验数据进行比较, 验证数值模型的准确性。图 5-8 (a) 是使用水作为电池组冷却工质时, 电池组的最高温度和最大温差的数值模拟结果和实验结果对比图。从图中可以看出, 当放电时间小于 960 s 时, 数值模拟得到的电池的温度小于实验值, 这是因为我们在模拟研究中忽略了电池与散热器之间的热阻; 但当放电时间大于 960 s 时, 模拟得到的电池的温度反而高于实验值, 这可能是由于模拟过程中电池表面的对流传热系数设为恒定, 但实际的对流传热系数是受电池表面的温度影响的, 电池表面温度越高, 对流传热系数越大。另外, 数值模拟计算的电池组最高温度和实验测得的电池组最高温度之间的最大误差小于 10.0%, 说明数值模拟结果与实验结果吻合较好。此外, 模拟所得电池组的最大温差比实验测得电池组的最大温差小, 这是因为模拟时我们假设电池初始温度是相等的, 而实验过程中电池的初始温度会有差异; 但是放电末期, 数值模拟计算的电池的最大温差与实验值的最大温差之间的差值仅为 0.17 °C, 所以后期研究中我们只对比放电末期时电池组的最大温差。图 5-8 (b) 是使用 10 wt% 纳米相变乳液作为电池组冷却工质时, 数值模拟得到的电池组最高温度和最大温差与实验结果的对比图。数值模拟和实验得到的电池组的最高温度和最大温差随时间的变化与使用水作为冷却工质时具有相同的趋势。数值模拟计算的电池组最高温度和实验测得的电池组最高温度之间的最大误差小于 6.0%, 说明数值模拟结果与实验结果吻合较好。放电时间为 1800 s 时, 数值模拟计算的电池组的最大温差仅比实验测得的电池组的最大温差高 0.12 °C。上述结果表明, 两个数值传热模型都是可靠的。因此, 我们采用这两个数值传热模型来考察冷却工质的流量对电池热管理系统的性能的影响。

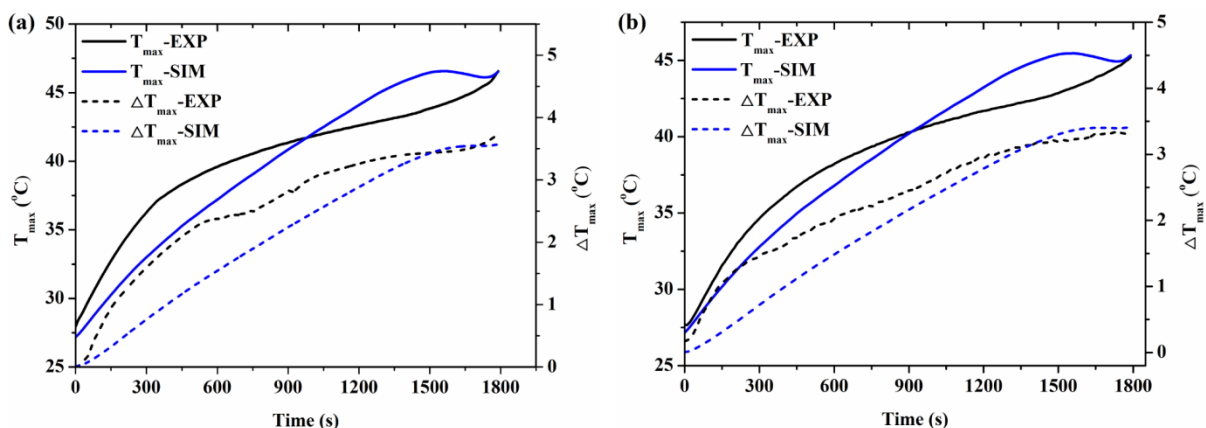


图 5-8 冷却工质流量为  $200 \text{ mL min}^{-1}$ ，冷却工质分别为水 (a) 和 10 wt% 纳米相变乳液 (b) 时，数值模拟结果和实验结果对比图

Fig. 5-8 Comparison between computed temperature from numerical model and the experimental data at a flow rate of  $200 \text{ mL min}^{-1}$ , using different coolant: water (a); 10 wt% NPCME (b)

#### 5.4.3.2 冷却工质流量的影响

采用已验证的数值模型，考察了电池组的最高温度和最大温差随冷却工质流量的变化。2 C 放电倍率下，电池组的最高温度随冷却工质流量的变化如图 5-9 所示。结果显示：当放电时间小于 200 s 时，冷却工质的流量对电池组的最高温度几乎没有影响；当放电时间大于 200 s，电池组的最高温度随流量的增加而降低。另外，最高温度曲线之间的间隙随着放电时间的延长而逐渐增大，随着流量的增加而减小。具体地，使用水作为冷却工质，水的流量分别为 50、200、350 和  $500 \text{ mL min}^{-1}$  时，电池组的最高温度分别为 50.9、46.5、45.3 和  $44.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ；使用 10 wt% 纳米相变乳液作为冷却工质，纳米相变乳液的流量分别为 50、200、350 和  $500 \text{ mL min}^{-1}$  时，电池组的最高温度分别为 48.7、45.3、44.3 和  $43.7 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。结果表明，电池组的最高温度随着冷却工质流量的增加而降低。这是因为增加流量有助于提高对流传热系数，冷却工质可以吸收并移走更多电池组产生的热量，所以电池组的最高温度随着流量的增加而降低。此外，具有较高储能密度的 10 wt% 纳米相变乳液能够更有效地移走电池组产生的热量，因此采用 10 wt% 纳米相变乳液作为冷却工质的电池组最高温度低于以水为冷却工质的电池组的最高温度。

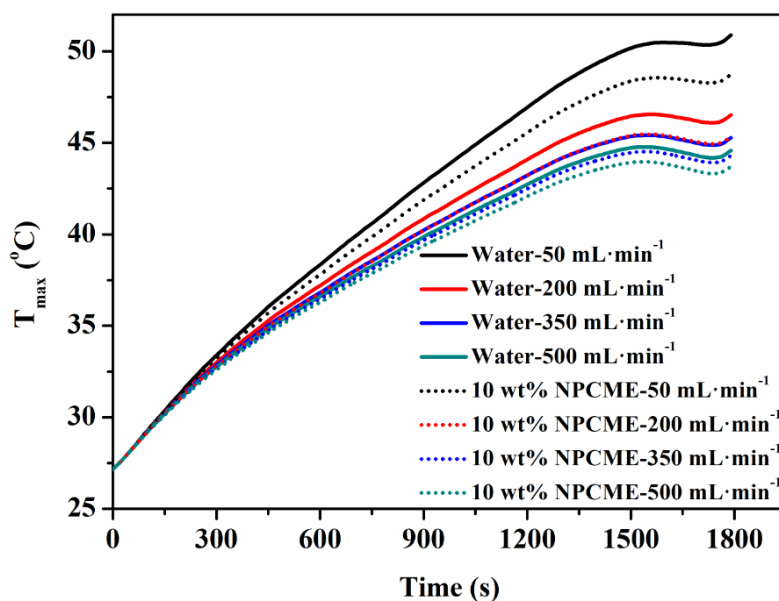


图 5-9 冷却工质的流量对电池组的最高温度的影响

Fig. 5-9 Effect of flow rate on the evolution of the maximum temperature

另外，通过数值模拟研究了 2 C 倍率放电倍率下冷却工质的流量对电池组的最大温差和冷却液的最大温升的影响。图 5-10 (a) 是电池组的最大温差随流量的变化图。从图中可以看出，使用水作为冷却工质，水的流量分别为 50、200、350 和 500 mL min<sup>-1</sup> 时，电池组的最大温差分别为 3.7、3.6、3.4 和 3.3 °C；10 wt% 纳米相变乳液的流量分别为 50、200、350 和 500 mL min<sup>-1</sup> 时，电池组的最大温差分别为 3.5、3.4、3.2 和 3.0 °C。结果表明，电池组的最大温差随流量的增大而减小；相同流量下，以 10 wt% 纳米相变乳液为冷却工质的电池组的最大温差低于以水为冷却工质的电池组的最大温差。原因解释如下：一方面，如图 5-10 (b) 所示，冷却工质的最大温升随流量的增加而显著降低，从而导致电池组最大温差的减小。另一方面，如图 5-10 (b) 所示，10 wt% 具有较高的储能密度，吸收电池产生的热量后其温度升高幅度比水小，因此使用 10 wt% 纳米相变乳液为冷却工质的电池组的最大温差较低。

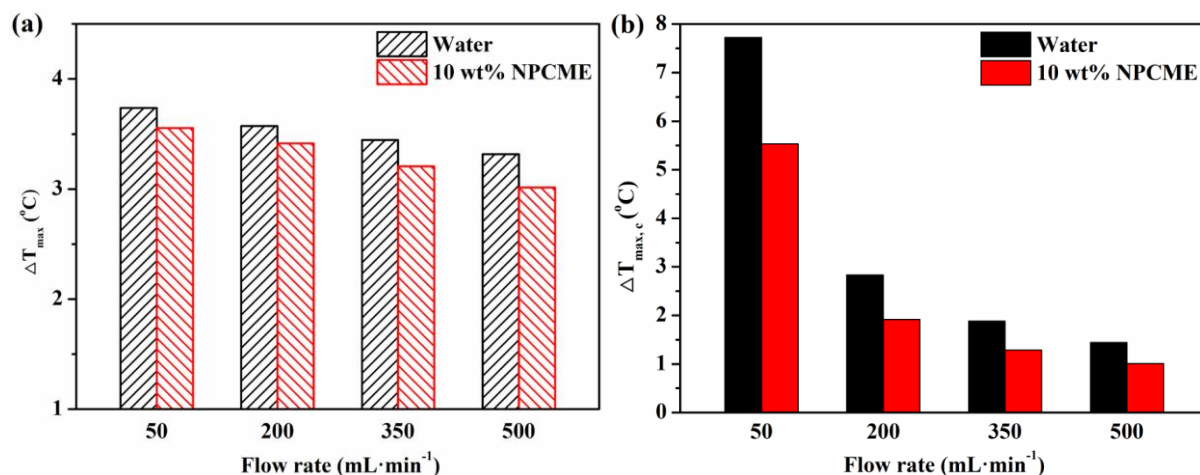


图 5-10 2 C 放电倍率时，电池组的最大温差 (a) 和冷却工质的最大温升 (b) 随冷却工质流量的变化

Fig. 5-10 The variation in the maximum temperature differences of the battery pack (a) and the maximum temperature rise of coolants (b) with flow rate, at discharge rate of 2 C

## 5.5 本章小结

本章选用 SDBS 为乳化剂，OP28E 为相变材料，采用超声粉碎法制备了 OP28E 质量分数分别为 10 wt% 和 20 wt% 的纳米相变乳液，评估了 OP28E 质量分数对纳米相变乳液的粒径和稳定性的影响；考察 OP28E 质量分数和测试温度对纳米相变乳液的相变焓、比热容、导热系数和密度的影响；测试了纳米相变乳液的流变特性和表观黏度，探索 OP28E 质量分数和测试温度对其流变特性和表观黏度的影响规律；然后，分别将水和纳米相变乳液作为锂离子电池热管理系统的冷却工质，考察水和纳米相变乳液对电池热管理系统的最大温升、最大温差以及压降等特性的影响；同时，采用数值模拟研究了纳米相变乳液的流量对锂离子电池热管理系统性能的影响。主要结论如下：

(1) SDBS 与 OP28E 质量比为 1:5 时，采用超声乳化法制备的纳米相变乳液的平均粒径小于 200 nm，贮存 2 个月后样品的分离率小于 1%，分散稳定性优异。

(2) 纳米相变乳液的相变焓和表观比热容都随着 OP28E 质量分数的增加而增加，在相变区间内，10 wt% 和 20 wt% 纳米相变乳液的最大表观比热容分别是水的 2.3 倍和 4.7 倍；然而，纳米相变乳液的导热系数和密度随着 OP28E 质量分数的增加而减小；纳米相变乳液近似为牛顿流体，且其表观黏度随着 OP28E 质量分数的增加而增大，随着温度的升高而减小。

(3) 2 C 倍率放电时, 以 10 wt% 纳米相变乳液作为冷却工质时, 电池组的最高温度为 45.5 °C, 最大温差小于 3.3 °C, 最高温度和最大温差分别比以水的减小了 1.1 °C 和 0.4 °C, 其总压降仅比水的总压升高 1.6%; 电池组的最高温度和最大温差随着纳米相变乳液中 OP28E 质量分数的增加而减小。

(4) 数值模拟计算结果与实验结果吻合较好, 验证了模型的准确性; 数值模拟结果表明, 电池组的最高温度和最大温差随着流量的增加而减小; 与水作为冷却工质相比, 以 10 wt% 纳米相变乳液作为冷却工质的电池组的温度更低且温度一致性更好。

## 结论与展望

### 主要结论

本论文致力于研制稳定性好、过冷度小且导热系数高的高性能微米级相变乳液以及将纳米相变乳液用作锂离子电池液体冷却系统工作介质的性能研究。基于此研究目的，开展了以下研究。首先，为了提高相变乳液的稳定性和降低其过冷度，采用 PVA 和 PEG-600 复合高分子乳化剂，系统地研究了 PVA 和 PEG-600 的质量比、复合高分子乳化剂和石蜡的质量比以及均质乳化速率对石蜡/水微米级相变乳液的粒径、黏度以及分散稳定性的影响；测试了石蜡/水相变乳液的相变温度、相变焓、比热容和导热系数等热物性；考察了其流变特性和黏度；通过理论计算综合评估了相同蓄热量下使用相变乳液和水作为传热流体时所需的泵功率。其次，为了进一步提升相变乳液的光热转化性能，在上述含有高分子乳化剂的相变乳液中引入具有高导热系数和优异吸光性能的纳米石墨粉，制备了一系列纳米石墨粉改性微米级相变乳液，通过闷晒实验考察纳米石墨粉改性相变乳液的集热性能，揭示相变乳液的相变焓以及纳米石墨粉添加量对纳米石墨粉改性相变乳液光热转化效率的影响规律，获得光热转化性能得到优化了的纳米石墨粉改性相变乳液。再者，在低温相变乳液中添加纳米石墨粉，考察纳米石墨的含量对所得蓄冷相变乳液的过冷度、导热系数、分散稳定性和热可靠性的影响。最后，率先将高稳定性的纳米相变乳液用作锂离子电池液体冷却系统的新型冷却工质，考察了纳米相变乳液的质量分数对电池热管理系统的最大温升、最大温差以及压降等特性的影响；通过实验和数值模拟相结合的方法研究了纳米相变乳液的流量对锂离子电池热管理系统性能的影响。主要结论如下：

(1) 采用 PVA 和 PEG-600 复合高分子乳化剂，系统地研究了 PVA 和 PEG-600 的质量比、复合高分子乳化剂和石蜡的质量比以及均质乳化速率对所得石蜡/水微米级相变乳液的粒径、黏度以及分散稳定性的影响。结果表明，复合高分子乳化剂中 PVA 和 PEG-600 质量比为 50:50、复合乳化剂和石蜡质量比为 1:5 以及均质乳化速率为 10000 rpm 时，制备的 20 wt% 微米级相变乳液的粒径较小、流动性好且冷热循环 50 次后的分离率为 13.1%，热稳定性良好。所制备的相变乳液没有明显过冷，表明 PVA 和 PEG-600 复合高分子乳化剂不仅是相变乳液的分散剂，还可以作为相变乳液的成核剂，减小其过冷

度。相变乳液的相变焓和表观比热容都随着石蜡质量分数的增加而增加,在相变区间内,10-30 wt%相变乳液的最大表观比热容是水的 1.51-2.18 倍。相变乳液是假塑性流体,其表观黏度随着石蜡质量分数的增加而增大。当蓄热量大于 26 kW 时,20 wt%相变乳液消耗的泵功率最小,仅为水的 33.2%。以上结果表明,稳定性较好、流动好、无过冷和蓄热密度大的相变乳液有望成为一种新型的传热流体。

(2) 为了系统地研究纳米石墨粉改性石蜡/水微米级相变乳液的性能,制备了 11 个含有不同质量分数的纳米石墨粉和石蜡的纳米石墨粉改性石蜡/水相变乳液。纳米石墨粉改性相变乳液的热特性和热物性随着纳米石墨粉和石蜡质量分数的变化而不同。纳米石墨粉改性相变乳液的熔化焓和比热容与石蜡质量分数成正比。纳米石墨粉改性相变乳液的导热系数和吸光度随纳米石墨粉质量分数的增加而增大,随石蜡质量分数的增加而逐渐降低。黏度随着石蜡质量分数的增加而增大,随着温度的升高而逐渐减小。通过闷晒实验优化了含不同质量分数的纳米石墨粉和石蜡的相变乳液的光热转化性能。结果表明,0.04 wt%纳米石墨粉改性相变乳液因导热系数最低且吸光性能最差,使其光热转化性能低于纳米石墨粉含量较高的相变乳液。纳米石墨粉改性相变乳液的吸光度要与其导热系数相匹配,才能避免因样品中的水蒸发引起入射光强度的削弱。0.07 wt%纳米石墨粉改性的 20 wt%相变乳液的光热转化性能最好,其蓄热量是水的 1.64 倍。100 次冷热循环后,0.07 wt%纳米石墨粉改性的 20 wt%相变乳液的粒子没有发生明显的团聚,具有良好的热稳定性;0.07 wt%纳米石墨粉改性的 20 wt%相变乳液的熔化焓分别为  $43.0 \text{ J g}^{-1}$  和  $42.9 \text{ J g}^{-1}$ , 熔化焓的减小量小于 0.2%,具有良好的热可靠性。上述结果表明,储能密度大、导热系数高、光热转化性能优异和热可靠性好的纳米石墨粉改性相变乳液有望成为一种新型集热流体。

(3) 采用响应曲面法优化乳化剂的 HLB 值和浓度,制备了粒径小且稳定性好的相变温度约为  $9.0 \text{ }^{\circ}\text{C}$  的 OP10E/水微米级相变乳液。与乳化剂浓度相比,其 HLB 值对所得相变乳液的粒径分布和分散稳定性的影响更加显著。乳化剂的 HLB 值和浓度分别为 8.9 和 5 wt%时,所制备的相变乳液的平均粒径最小且分散稳定性最好。在乳化剂的 HLB 值和浓度分别为 8.9 和 5 wt%条件下,制备了一系列纳米石墨粉改性 30 wt% OP10E/水相变乳液。含 2 wt%纳米石墨粉的相变乳液的熔化温度和凝固温度分别为  $8.9 \text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $9.1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , 熔化焓和凝固焓分别为  $47.9 \text{ J g}^{-1}$  和  $47.9 \text{ J g}^{-1}$ , 接近于不含纳米石墨粉的相变乳液的相变

温度和相变焓，添加纳米石墨粉可以完全消除 OP10E/水相变乳液的过冷现象且对其相变焓几乎没有影响。含 2.0 wt% 和 4.0 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的导热系数分别比纯相变乳液提高了 88.9% 和 111.8%。存储 30 天和冷热循环 300 次后，含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的粒径、相变温度和相变焓与新制备样品的粒径、相变温度和相变焓非常接近，表明含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液具有良好的分散稳定性和热可靠性。含 2 wt% 纳米石墨粉的相变乳液的表观黏度小于 11.5 mPa s，满足实际应用中泵输送系统的要求。以上结果表明纳米石墨粉改性 OP10E/水相变乳液作为空调蓄冷系统的蓄冷工质有较好的应用前景。

(4) 采用超声乳化法成功制备了平均粒径小于 200 nm，稳定性优异的 OP28E/水纳米相变乳液。10 wt% 和 20 wt% 纳米相变乳液的相变焓分别为  $21.6 \text{ J g}^{-1}$  和  $44.1 \text{ J g}^{-1}$ ，最大表观比热容分别是水的 2.3 倍和 4.7 倍。另外，纳米相变乳液的导热系数和密度随着 OP28E 质量分数的增加而减小。纳米相变乳液近似为牛顿流体，且其表观黏度随着 OP28E 质量分数的增加而增大，随着温度的升高而减小。纳米相变乳液的表观黏度小于 5.11 mPa s，符合泵输送系统的要求。将水和纳米相变乳液作为锂离子电池液体热管理系统的冷却工质，发现 5S4P 电池组的最高温度和最大温差随着放电倍率的增加而增加，随着 OP28E 质量分数的增加而减小。2 C 倍率放电时，以 10 wt% 纳米相变乳液作为冷却工质时电池组的最高温度为  $45.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ，最大温差小于  $3.3 \text{ }^\circ\text{C}$ ，比以水作为冷却工质的电池组的最高温度和最大温差分别减小了  $1.1 \text{ }^\circ\text{C}$  和  $0.4 \text{ }^\circ\text{C}$ ，其总压降仅比水的总压升高 1.6%。数值模拟计算结果与实验结果吻合较好，验证了模型的准确性；数值模拟结果表明，电池组的最高温度和最大温差随着流量的增加而减小；与水作为冷却工质相比，以 10 wt% 纳米相变乳液作为冷却工质的电池组的温度更低且温度一致性更好。

## 展望

相变乳液具有比热容大、流动性好、制备工艺简单和成本低等优点，在直接吸收式集热器、空调蓄冷系统和电池热管理系统中有良好的应用前景。本文通过实验系统地研究了微米级相变乳液的分散稳定性以及过冷度、导热系数等热物性，提出采用 PVA 和 PEG-600 复配的高分子乳化剂提高微米级相变乳液稳定性和降低过冷度的创新方法；其次，将纳米石墨粒子分散到相变乳液中来同时解决过冷度大且导热系数低的问题，分别

研制出了高性能的集热相变乳液和蓄冷相变乳液；最后，采用实验和模拟相结合的方式研究了纳米相变乳液作为锂离子电池液体冷却系统的冷却工质的热管理性能，初步验证了其可行性。但将相变乳液推广到直接吸收式集热器、空调蓄冷系统和电池热管理系统还需要更全面的研究工作：

(1) 开发出稳定性好、过冷度小的纳米相变乳液。相比与微米级相变乳液，纳米相变乳液的液滴粒径更小、稳定更优异，但纳米相变乳液的过冷度更大，因此需要探索新型的成核剂以消除纳米相变乳液的过冷度。

(2) 全面评估相变乳液在实际应用和复杂操作条件下的综合性能。目前大部分研究都仅报道了相变乳液在静态条件下的分散稳定性和热可靠性，但这些结果不适用于实际工程应用，因此必须考察其在可加热的管内长期流动的综合性能，包括长期的稳定性、热物性和流变特性等。

(3) 开发出稳定性好、过冷度小、吸光性好和导热系数高的碳纳米材料改性纳米相变乳液，构建集热、传热和储热于一体的传热模型，探索碳纳米材料改性纳米相变乳液的光热转化机制，对直接吸收式集热器进行优化设计，开发出基于碳纳米材料改性纳米相变乳液的高性能直接吸收式集热器。

(4) 采用实验和模拟相结合的方式系统地研究纳米相变乳液的相变温度、导热系数和比热容等热物性对电池热管理系统性能的影响；优化液体冷却系统的结构，增加冷却工质与电池之间的传热面，进一步提升电池热管理系统的性能。

## 参考文献

- [1] 江泽民。对中国能源问题的思考[J]。中国石油和化工经济分析, 2008, 30 (6): 4-16。
- [2] 中华人民共和国国务院。国家中长期科学和技术发展规划纲要(上)[J]。中国集成电路, 2006, 15 (3): 1-17。
- [3] Zhang J., Zhu X., Mondejar M.E., et al. A review of heat transfer enhancement techniques in plate heat exchangers[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 101: 305-328.
- [4] Sajid M.U., Ali H.M. Recent advances in application of nanofluids in heat transfer devices: A critical review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 103: 556-592.
- [5] Rao Z., Qian Z., Kuang Y., et al. Thermal performance of liquid cooling based thermal management system for cylindrical lithium-ion battery module with variable contact surface[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 123: 1514-1522.
- [6] Liu J., Ye Z., Zhang L., et al. A combined numerical and experimental study on graphene/ionic liquid nanofluid based direct absorption solar collector[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 136: 177-186.
- [7] Erdemir D., Atesoglu H., Altuntop N. Experimental investigation on enhancement of thermal performance with obstacle placing in the horizontal hot water tank used in solar domestic hot water system[J]. *Renewable Energy*, 2019, 138: 187-197.
- [8] Abhat A. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials[J]. *Solar energy*, 1983, 30(4): 313-332.
- [9] Li X., Hegyesi N., Zhang Y., et al. Poly(lactic acid)/lignin blends prepared with the Pickering emulsion template method[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 110: 378-384.
- [10] Espinoza-Acosta J.L., Torres-Chávez P.I., Olmedo-Martínez J.L., et al. Lignin in storage and renewable energy applications: A review[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(5): 1422-1438.
- [11] Jagemont J., Omar N., Van den Bossche P., et al. Phase-change materials (PCM) for automotive applications: A review[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 132: 308-320.
- [12] Liu J., Wang Q., Ling Z., et al. A novel process for preparing molten salt/expanded graphite composite phase change blocks with good uniformity and small volume expansion[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 169: 280-286.
- [13] Liu J., Xie M., Ling Z., et al. Novel MgCl<sub>2</sub>-KCl/expanded graphite/graphite paper composite phase change blocks with high thermal conductivity and large latent heat[J]. *Solar Energy*, 2018, 159: 226-233.
- [14] 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): 1597-1615.
- [15] Trausel F., de Jong A.-J., Cuypers R. A review on the properties of salt hydrates for thermochemical storage[J]. *Energy Procedia*, 2014, 48: 447-452.
- [16] Donkers P.A.J., Söğütöglu L.C., Huinink H.P., et al. A review of salt hydrates for seasonal heat storage in domestic applications[J]. *Applied Energy*, 2017, 199: 45-68.
- [17] 苑坤杰, 张正国, 方晓明, 等。水合无机盐及其复合相变储热材料的研究进展[J]。化工进展, 2016, 35 (6): 1820-1826。
- [18] Tao Y., You Y., He Y. Lattice Boltzmann simulation on phase change heat transfer in metal foams/paraffin composite phase change material[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 93: 476-485.
- [19] Huang Z., Xie N., Zheng X., et al. Experimental and numerical study on thermal performance of Wood's alloy/expanded graphite composite phase change material for temperature control of electronic devices[J].

International Journal of Thermal Sciences, 2019, 135: 375-385.

[20] Zhao L., Xing Y., Wang Z., et al. The passive thermal management system for electronic device using low-melting-point alloy as phase change material[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 125: 317-327.

[21] Fu L., Wang Q., Ye R., et al. A calcium chloride hexahydrate/expanded perlite composite with good heat storage and insulation properties for building energy conservation[J]. Renewable Energy, 2017, 114: 733-743.

[22] Yuan K., Zhou Y., Sun W., et al. A polymer-coated calcium chloride hexahydrate/expanded graphite composite phase change material with enhanced thermal reliability and good applicability[J]. Composites Science and Technology, 2018, 156: 78-86.

[23] Zhao L., Xing Y., Liu X., et al. Thermal performance of sodium acetate trihydrate based composite phase change material for thermal energy storage[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 143: 172-181.

[24] Liu C., Hu P., Xu Z., et al. Experimental investigation on thermal properties of sodium acetate trihydrate based phase change materials for thermal energy storage[J]. Thermochemica Acta, 2019, 674: 28-35.

[25] Mao J., Dong X., Hou P., et al. Preparation research of novel composite phase change materials based on sodium acetate trihydrate[J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 118: 817-825.

[26] Zhang J., Wang S.S., Zhang S.D., et al. In situ synthesis and phase change properties of  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}@\text{SiO}_2$  solid nanobowls toward smart heat storage[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(41): 20061-20066.

[27] Oró E., de Gracia A., Castell A., et al. Review on phase change materials (PCMs) for cold thermal energy storage applications[J]. Applied Energy, 2012, 99: 513-533.

[28] Zhang Q., Wang H., Ling Z., et al. RT100/expand graphite composite phase change material with excellent structure stability, photo-thermal performance and good thermal reliability[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 140: 158-166.

[29] Chen L., Zou R., Xia W., et al. Electro- and photodriven phase change composites based on wax-infiltrated carbon nanotube sponges[J]. ACS Nano, 2012, 6(12): 10884-10892.

[30] Li J., Lu W., Zeng Y., et al. Simultaneous enhancement of latent heat and thermal conductivity of docosane-based phase change material in the presence of spongy graphene[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 128: 48-51.

[31] Alkan C., Sari A. Fatty acid/poly (methyl methacrylate)(PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage[J]. Solar energy, 2008, 82(2): 118-124.

[32] Wang S., Qin P., Fang X., et al. A novel sebacic acid/expanded graphite composite phase change material for solar thermal medium-temperature applications[J]. Solar Energy, 2014, 99: 283-290.

[33] Aydın A.A., Okutan H. High-chain fatty acid esters of myristyl alcohol with even carbon number: Novel organic phase change materials for thermal energy storage—1[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(10): 2752-2762.

[34] Lv P., Ding M., Liu C., et al. Experimental investigation on thermal properties and thermal performance enhancement of octadecanol/expanded perlite form stable phase change materials for efficient thermal energy storage[J]. Renewable Energy, 2019, 131: 911-922.

[35] Parameshwaran R., Jayavel R., Kalaiselvam S. Study on thermal properties of organic ester phase-change material embedded with silver nanoparticles[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 114(2): 845-858.

[36] Cabeza L.F., Castell A., Barreneche C., et al. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(3): 1675-1695.

[37] Mondal S. Phase change materials for smart textiles—An overview[J]. Applied Thermal Engineering, 2008,

28(11): 1536-1550.

[38] Yang J., Qi G.-Q., Liu Y., et al. Hybrid graphene aerogels/phase change material composites: Thermal conductivity, shape-stabilization and light-to-thermal energy storage[J]. *Carbon*, 2016, 100: 693-702.

[39] Su W., Darkwa J., Kokogiannakis G. Review of solid-liquid phase change materials and their encapsulation technologies[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 48: 373-391.

[40] Waqas A., Ud Din Z. Phase change material (PCM) storage for free cooling of buildings—A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 18: 607-625.

[41] Liu L., Su D., Tang Y., et al. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 62: 305-317.

[42] Fan L., Khodadadi J.M. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(1): 24-46.

[43] 张正国, 王学泽, 方晓明. 石蜡/膨胀石墨复合相变材料的结构与热性能[J]. *华南理工大学学报*, 2006, 34 (3): 1-5.

[44] Ling Z., Liu J., Wang Q., et al.  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  eutectic/ $\text{SiO}_2$  composite phase change material with improved thermal reliability and enhanced thermal conductivity[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 172: 195-201.

[45] Nazir H., Batool M., Ali M., et al. Fatty acids based eutectic phase change system for thermal energy storage applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 142: 466-475.

[46] Inaba H. New challenge in advanced thermal energy transportation using functionally thermal fluids[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2000, 39(9): 991-1003.

[47] Youssef Z., Delahaye A., Huang L., et al. State of the art on phase change material slurries[J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 65: 120-132.

[48] Wang F., Lin W., Ling Z., et al. A comprehensive review on phase change material emulsions: Fabrication, characteristics, and heat transfer performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 191: 218-234.

[49] Mehling H., Cabeza L.F., Heat and cold storage with PCM[M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag: 2008.

[50] Pollerberg C., Däsch C. Phase changing slurries in cooling and cold supply networks[A], In 10th International Symposium on District Heating and Cooling[C], 2006.

[51] Leiper A.N., Hammond E.C., Ash D.G., et al. Energy conservation in ice slurry applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 51(1): 1255-1262.

[52] Kauffeld M., Wang M.J., Goldstein V., et al. Ice slurry applications[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2010, 33(8): 1491-1505.

[53] Zhai X.Q., Wang X.L., Wang T., et al. A review on phase change cold storage in air-conditioning system: Materials and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2013, 22: 108-120.

[54] 刘圣春, 宋明, 代宝民, 等. 管道内冰浆流动压降特性模拟和实验研究[J]. *制冷学报*, 2018, 39 (2): 61-67.

[55] Mi S., Cai L., Ma K., et al. Investigation on flow and heat transfer characteristics of ice slurry without additives in a plate heat exchanger[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 127: 11-20.

[56] Bellas I., Tassou S.A. Present and future applications of ice slurries[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2005, 28(1): 115-121.

[57] Fowler D.L., Loebenstein W.V., Pall D.B., et al. Some unusual hydrates of quaternary ammonium salts[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62(5): 1140-1142.

[58] Zhang P., Ma Z.W., Wang R.Z. An overview of phase change material slurries: MPCS and CHS[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(2): 598-614.

- [59] Zhang P., Ma Z.W. An overview of fundamental studies and applications of phase change material slurries to secondary loop refrigeration and air conditioning systems[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(7): 5021-5058.
- [60] Ogoshi H., Takao S. Air-conditioning system using clathrate hydrate slurry[J]. *Jfe Technical Report*, 2004, 3(3): 1-5.
- [61] 马志伟. 水合物浆体流动相变和蓄冷特性研究[D]. 上海交通大学, 2012。
- [62] Yang R., Zhang Y., Wang X., et al. Preparation of n-tetradecane-containing microcapsules with different shell materials by phase separation method[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(10): 1817-1822.
- [63] Yuan K., Wang H., Liu J., et al. Novel slurry containing graphene oxide-grafted microencapsulated phase change material with enhanced thermo-physical properties and photo-thermal performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 143: 29-37.
- [64] Delgado M., Lázaro A., Peñalosa C., et al. Experimental analysis of the influence of microcapsule mass fraction on the thermal and rheological behavior of a PCM slurry[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 63(1): 11-22.
- [65] Liu J., Chen L., Fang X., et al. Preparation of graphite nanoparticles-modified phase change microcapsules and their dispersed slurry for direct absorption solar collectors[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 159: 159-166.
- [66] Huang L., Petermann M., Doetsch C. Evaluation of paraffin/water emulsion as a phase change slurry for cooling applications[J]. *Energy*, 2009, 34(9): 1145-1155.
- [67] Huang L., Noeres P., Petermann M., et al. Experimental study on heat capacity of paraffin/water phase change emulsion[J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(6): 1264-1269.
- [68] Sivapalan B., Neelesh Chandran M., Manikandan S., et al. Paraffin wax–water nanoemulsion: A superior thermal energy storage medium providing higher rate of thermal energy storage per unit heat exchanger volume than water and paraffin wax[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 162: 109-117.
- [69] Chen J., Zhang P. Preparation and characterization of nano-sized phase change emulsions as thermal energy storage and transport media[J]. *Applied Energy*, 2017, 190: 868-879.
- [70] Ma Z.W., Zhang P. Influence of crystal layer on the flow and heat transfer characteristics during TBAB CHS generation in a double-tube heat exchanger[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2013, 68: 173-180.
- [71] Delgado M., Lázaro A., Mazo J., et al. Experimental analysis of a low cost phase change material emulsion for its use as thermal storage system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 106: 201-212.
- [72] Zou D., Feng Z., Xiao R., et al. Preparation and flow characteristic of a novel phase change fluid for latent heat transfer[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2010, 94(12): 2292-2297.
- [73] Shao J., Darkwa J., Kokogiannakis G. Development of a novel phase change material emulsion for cooling systems[J]. *Renewable Energy*, 2016, 87: 509-516.
- [74] Tadros T.F., *Applied surfactants: principles and applications*[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [75] Wang J., Yang X., *Emulsification and microemulsion technology*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [76] Tadros T. Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004, 108-109: 227-258.
- [77] Golemanov K., Tcholakova S., Denkov N.D., et al. Selection of surfactants for stable paraffin-in-water dispersions, undergoing solid–liquid transition of the dispersed particles[J]. *Langmuir*, 2006, 22(8): 3560-3569.

- [78] Zhang X., Wu J.-y., Niu J. PCM-in-water emulsion for solar thermal applications: The effects of emulsifiers and emulsification conditions on thermal performance, stability and rheology characteristics[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 147: 211-224.
- [79] Vladisavljević G.T., Schubert H. Influence of process parameters on droplet size distribution in SPG membrane emulsification and stability of prepared emulsion droplets[J]. *Journal of Membrane Science*, 2003, 225(1-2): 15-23.
- [80] Zhang X., Niu J., Wu J.-Y. Development and characterization of novel and stable silicon nanoparticles-embedded PCM-in-water emulsions for thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2019, 238: 1407-1416.
- [81] Vilasau J., Solans C., Gómez M.J., et al. Stability of oil-in-water paraffin emulsions prepared in a mixed ionic/nonionic surfactant system[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 389(1-3): 222-229.
- [82] Boyd J., Parkinson C., Sherman P. Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1972, 41(2): 359-370.
- [83] Baek S., Min J., Lee J.W. Equilibria of cyclopentane hydrates with varying HLB numbers of sorbitan monoesters in water-in-oil emulsions[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2016, 413: 41-47.
- [84] Al-Sabagh A.M. The relevance HLB of surfactants on the stability of asphalt emulsion[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 204(1-3): 73-83.
- [85] Cárdenas-Valera A.E., Bailey A.I. Graft copolymers as stabilizers for oil-in-water emulsions Part 2: Preparation of the emulsions and the factors affecting their stability[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, 97(1): 1-12.
- [86] Delgado M., Lázaro A., Mazo J., et al. Review on phase change material emulsions and microencapsulated phase change material slurries: Materials, heat transfer studies and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(1): 253-273.
- [87] Günther E., Schmid T., Mehling H., et al. Subcooling in hexadecane emulsions[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2010, 33(8): 1605-1611.
- [88] Günther E., Huang L., Mehling H., et al. Subcooling in PCM emulsions – Part 2: Interpretation in terms of nucleation theory[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 522(1-2): 199-204.
- [89] Sangwal K. In additives and crystallization processes[M]. John Wiley & Sons, Ltd, 2007: 21-63.
- [90] Callister W.D., Rethwisch D.G., *Materials science and engineering: An introduction*, 7th edition[M]. John Wiley & Sons Inc, 1993.
- [91] Mullin J.W., *Crystallization*, 4th edition [M]. Butterworth-Heinemann, 2001.
- [92] Lu W., Tassou S.A. Experimental study of the thermal characteristics of phase change slurries for active cooling[J]. *Applied Energy*, 2012, 91(1): 366-374.
- [93] Hagelstein G., Gschwander S. Reduction of supercooling in paraffin phase change slurry by polyvinyl alcohol[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2017, 84: 67-75.
- [94] Huang L., Günther E., Doetsch C., et al. Subcooling in PCM emulsions—Part 1: Experimental[J]. *Thermochimica Acta*, 2010, 509(1-2): 93-99.
- [95] Zhang X., Niu J., Zhang S., et al. PCM in water emulsions: Supercooling reduction effects of nano-additives, viscosity effects of surfactants and stability[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2015, 17(2): 181-188.
- [96] Ma Z.W., Zhang P. Modeling the heat transfer characteristics of flow melting of phase change material slurries in the circular tubes[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 64: 874-881.

- [97] 毛凌波, 梁志彬, 林敬堂, 等。纳米粒子与石蜡乳液复合多相功能热流体的制备与性能[J]。新能源进展, 2013, (3): 257-262。
- [98] Pey C.M., Maestro A., Solé I., et al. Optimization of nano-emulsions prepared by low-energy emulsification methods at constant temperature using a factorial design study[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 288(1-3): 144-150.
- [99] Mason T.G., Wilking J.N., Meleson K., et al. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, 18(41): 635-666.
- [100] Li C., Mei Z., Liu Q., et al. Formation and properties of paraffin wax submicron emulsions prepared by the emulsion inversion point method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2010, 356(1-3): 71-77.
- [101] Puupponen S., Seppälä A., Vartia O., et al. Preparation of paraffin and fatty acid phase changing nanoemulsions for heat transfer[J]. *Thermochimica Acta*, 2015, 601: 33-38.
- [102] Schalbart P., Kawaji M., Fumoto K. Formation of tetradecane nanoemulsion by low-energy emulsification methods[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2010, 33(8): 1612-1624.
- [103] Schalbart P., Kawaji M. Comparison of paraffin nanoemulsions prepared by low-energy emulsification method for latent heat storage[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2013, 67: 113-119.
- [104] Jadhav A.J., Holkar C.R., Karekar S.E., et al. Ultrasound assisted manufacturing of paraffin wax nanoemulsions: process optimization[J]. *Ultrason Sonochem*, 2015, 23: 201-207.
- [105] Zhang G.H., Zhao C.Y. Synthesis and characterization of a narrow size distribution nano phase change material emulsion for thermal energy storage[J]. *Solar Energy*, 2017, 147: 406-413.
- [106] Morimoto T., Togashi K., Kumano H., et al. Thermophysical properties of phase change emulsions prepared by D-phase emulsification[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 122: 215-222.
- [107] Ma F., Chen J., Zhang P. Experimental study of the hydraulic and thermal performances of nano-sized phase change emulsion in horizontal mini-tubes[J]. *Energy*, 2018, 149: 944-953.
- [108] Morimoto T., Kumano H. Flow and heat transfer characteristics of phase change emulsions in a circular tube: Part 1. Laminar flow[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 117: 887-895.
- [109] Mikkola V., Puupponen S., Saari K., et al. Thermal properties and convective heat transfer of phase changing paraffin nanofluids[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2017, 117: 163-171.
- [110] Saarinen S., Puupponen S., Meriläinen A., et al. Turbulent heat transfer characteristics in a circular tube and thermal properties of n-decane-in-water nanoemulsion fluids and micelles-in-water fluids[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 81: 246-251.
- [111] Morimoto T., Kumano H. Flow and heat transfer characteristics of phase change emulsions in a circular tube: Part 2. Turbulent flow[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 117: 903-911.
- [112] Yamagishi Y., Takeuchi H., Pyatenko A.T., et al. Characteristics of microencapsulated PCM slurry as a heat - transfer fluid[J]. *Aiche Journal*, 1999, 45(4): 696-707.
- [113] Sarkar J. A critical review on convective heat transfer correlations of nanofluids[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(6): 3271-3277.
- [114] Wu Z., Wang L., Sundén B. Pressure drop and convective heat transfer of water and nanofluids in a double-pipe helical heat exchanger[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 60(1): 266-274.
- [115] Saarinen S., Puupponen S., Meriläinen A., et al. Turbulent heat transfer characteristics in a circular tube and thermal properties of n-decane-in-water nanoemulsion fluids and micelles-in-water fluids[J]. *International Journal of Heat & Mass Transfer*, 2015, 81(81): 246-251.
- [116] Zhang S., Wu J.-Y., Tse C.-T., et al. Effective dispersion of multi-wall carbon nano-tubes in hexadecane

- through physiochemical modification and decrease of supercooling[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2012, 96: 124-130.
- [117] Huang L., Doetsch C., Pollerberg C. Low temperature paraffin phase change emulsions[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2010, 33(8): 1583-1589.
- [118] Kumar S., Mandal A. Rheological properties and performance evaluation of synthesized anionic polymeric surfactant for its application in enhanced oil recovery[J]. *Polymer*, 2017, 120: 30-42.
- [119] Pal N., Babu K., Mandal A. Surface tension, dynamic light scattering and rheological studies of a new polymeric surfactant for application in enhanced oil recovery[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2016, 146: 591-600.
- [120] Cagel M., Tesan F.C., Bernabeu E., et al. Polymeric mixed micelles as nanomedicines: Achievements and perspectives[J]. *Eur J Pharm Biopharm*, 2017, 113: 211-228.
- [121] Allouche J., Tyrode E., Sadtler V., et al. Single- and two-step emulsification to prepare a persistent multiple emulsion with a surfactant-polymer mixture[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(17): 3982-3988.
- [122] Sun J., Li Q., Yao X.-J., et al. A nematic liquid crystalline polymer as highly active novel  $\beta$ -nucleating agent for isotactic polypropylene[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(11): 4032-4040.
- [123] Royon L., Perrot P., Guiffant G., et al. Physical properties and thermorheological behaviour of a dispersion having cold latent heat-storage material[J]. *Energy Conversion and Management*, 1998, 39(15): 1529-1535.
- [124] Fischer L.J., von Arx S., Wechsler U., et al. Phase change dispersion properties, modeling apparent heat capacity[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2017, 74: 238-251.
- [125] Ma Z.W., Zhang P., Wang R.Z., et al. Forced flow and convective melting heat transfer of clathrate hydrate slurry in tubes[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2010, 53(19-20): 3745-3757.
- [126] Zhang P., Ma Z.W., Bai Z.Y., et al. Rheological and energy transport characteristics of a phase change material slurry[J]. *Energy*, 2016, 106: 63-72.
- [127] Minardi J.E., Chuang H.N. Performance of a black liquid flat-plate solar collector[J]. *Solar Energy*, 1975, 17: 179-183.
- [128] Tyagi H., Phelan P., Prasher R. Predicted efficiency of a low-temperature nanofluid-based direct absorption solar collector[J]. *Journal of solar energy engineering*, 2009, 131(4): 041004.
- [129] Chen M., He Y., Zhu J., et al. Investigating the collector efficiency of silver nanofluids based direct absorption solar collectors[J]. *Applied Energy*, 2016, 181: 65-74.
- [130] Chen L., Xu C., Liu J., et al. Optical absorption property and photo-thermal conversion performance of graphene oxide/water nanofluids with excellent dispersion stability[J]. *Solar Energy*, 2017, 148: 17-24.
- [131] Liu J., Xu C., Chen L., et al. Preparation and photo-thermal conversion performance of modified graphene/ionic liquid nanofluids with excellent dispersion stability[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 170: 219-232.
- [132] SU S.C. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles, developments and applications of non-Newtonian flows[J]. *ASME FED*, 1995, 231: 99-106.
- [133] Otanicar T.P., Phelan P.E., Golden J.S. Optical properties of liquids for direct absorption solar thermal energy systems[J]. *Solar Energy*, 2009, 83(7): 969-977.
- [134] Taylor R.A., Phelan P.E., Otanicar T.P., et al Applicability of nanofluids in concentrated solar energy harvesting[A], In *ASME 2010 4th International Conference on Energy Sustainability*[C], 2010; 825-832.
- [135] Otanicar T.P., Phelan P.E., Prasher R.S., et al. Nanofluid-based direct absorption solar collector[J].

Journal of Renewable and Sustainable Energy, 2010, 2(3): 033102.

- [136] Gupta H.K., Agrawal G.D., Mathur J. An experimental investigation of a low temperature Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O nanofluid based direct absorption solar collector[J]. Solar Energy, 2015, 118: 390-396.
- [137] Karami M., Akhavan-Bahabadi M.A., Delfani S., et al. Experimental investigation of CuO nanofluid-based direct absorption solar collector for residential applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 52: 793-801.
- [138] Menbari A., Alemrajabi A.A., Rezaei A. Heat transfer analysis and the effect of CuO/water nanofluid on direct absorption concentrating solar collector[J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 104: 176-183.
- [139] Bhalla V., Khullar V., Tyagi H. Experimental investigation of photo-thermal analysis of blended nanoparticles (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) for direct absorption solar thermal collector[J]. Renewable Energy, 2018, 123: 616-626.
- [140] Hordy N., Rabilloud D., Meunier J.-L., et al. High temperature and long-term stability of carbon nanotube nanofluids for direct absorption solar thermal collectors[J]. Solar Energy, 2014, 105: 82-90.
- [141] Chen L., Liu J., Fang X., et al. Reduced graphene oxide dispersed nanofluids with improved photo-thermal conversion performance for direct absorption solar collectors[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 163: 125-133.
- [142] Mercatelli L., Sani E., Giannini A., et al. Carbon nanohorn-based nanofluids: characterization of the spectral scattering albedo[J]. Nanoscale research letters, 2012, 7(1): 1-5.
- [143] Gorji T.B., Ranjbar A., Mirzababaei S. Optical properties of carboxyl functionalized carbon nanotube aqueous nanofluids as direct solar thermal energy absorbers[J]. Solar Energy, 2015, 119: 332-342.
- [144] Diao Y.H., Li C.Z., Zhang J., et al. Experimental investigation of MWCNT-water nanofluids flow and convective heat transfer characteristics in multiport minichannels with smooth/micro-fin surface[J]. Powder Technology, 2017, 305: 206-216.
- [145] Sadeghinezhad E., Togun H., Mehrali M., et al. An experimental and numerical investigation of heat transfer enhancement for graphene nanoplatelets nanofluids in turbulent flow conditions[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2015, 81: 41-51.
- [146] Wang F., Liu J., Fang X., et al. Graphite nanoparticles-dispersed paraffin/water emulsion with enhanced thermal-physical property and photo-thermal performance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 147: 101-107.
- [147] Wang Z., Tong Z., Ye Q., et al. Dynamic tuning of optical absorbers for accelerated solar-thermal energy storage[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1478.
- [148] Alizadeh M., Sadrameli S.M. Development of free cooling based ventilation technology for buildings: Thermal energy storage (TES) unit, performance enhancement techniques and design considerations - A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 58: 619-645.
- [149] Mosaffa A.H., Garousi Farshi L. Exergoeconomic and environmental analyses of an air conditioning system using thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2016, 162: 515-526.
- [150] Li G., Hwang Y.H., Radermacher R. Review of cold storage materials for air conditioning application[J]. International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid, 2012, 35(8): 2053-2077.
- [151] Kenisarin M., Mahkamov K. Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 145: 255-286.
- [152] Narimissa E., Gupta R., Bhaskaran M., et al. Influence of nano-graphite platelet concentration on onset of crystalline degradation in polylactide composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(5): 829-832.
- [153] Johansen J.B., Dannemand M., Kong W., et al. Thermal conductivity enhancement of sodium acetate

- trihydrate by adding graphite powder and the effect on stability of supercooling[J]. *Energy Procedia*, 2015, 70: 249-256.
- [154] Zhu L., Xu G., Song Q., et al. Highly sensitive determination of dopamine by a turn-on fluorescent biosensor based on aptamer labeled carbon dots and nano-graphite[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 231: 506-512.
- [155] Liu J., Chen L., Fang X., et al. Preparation of graphite nanoparticles-modified phase change microcapsules and their dispersed slurry for direct absorption solar collectors[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2017, 159: 159-166.
- [156] Yingling B., Li C., Honglin W., et al. Multi-objective optimization of bioethanol production during cold enzyme starch hydrolysis in very high gravity cassava mash[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(17): 8077-8084.
- [157] Fotouhi A., Auger D.J., Propp K., et al. A review on electric vehicle battery modelling: From lithium-ion toward lithium-sulphur[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 56: 1008-1021.
- [158] Abada S., Marlair G., Lecocq A., et al. Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 306: 178-192.
- [159] An K., Barai P., Smith K., et al. Probing the thermal implications in mechanical degradation of lithium-ion battery electrodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161(6): 1058-1070.
- [160] Ianniciello L., Biwole P.H., Achard P. Electric vehicles batteries thermal management systems employing phase change materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 383-403.
- [161] Feng X., Ouyang M., Liu X., et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 246-267.
- [162] Wang Q., Ping P., Zhao X., et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 210-224.
- [163] Malik M., Dincer I., Rosen M.A., et al. Thermal and electrical performance evaluations of series connected Li-ion batteries in a pack with liquid cooling[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 129: 472-481.
- [164] Zhao C., Cao W., Dong T., et al. Thermal behavior study of discharging/charging cylindrical lithium-ion battery module cooled by channeled liquid flow[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 120: 751-762.
- [165] Wang T., Tseng K.J., Zhao J., et al. Thermal investigation of lithium-ion battery module with different cell arrangement structures and forced air-cooling strategies[J]. *Applied Energy*, 2014, 134: 229-238.
- [166] Saw L.H., Ye Y., Tay A.A.O., et al. Computational fluid dynamic and thermal analysis of Lithium-ion battery pack with air cooling[J]. *Applied Energy*, 2016, 177: 783-792.
- [167] Chen K., Song M., Wei W., et al. Structure optimization of parallel air-cooled battery thermal management system with U-type flow for cooling efficiency improvement[J]. *Energy*, 2018, 145: 603-613.
- [168] Yan J., Li K., Chen H., et al. Experimental study on the application of phase change material in the dynamic cycling of battery pack system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 128: 12-19.
- [169] 温小燕, 凌子夜, 方晓明, 等. RT28/气相二氧化硅复合相变材料的制备及对锂离子电池的保温性能研究[J]. *高校化学工程学报*, 2016, 30 (5): 1178-1183.
- [170] Lazrak A., Fourmigué J.-F., Robin J.-F. An innovative practical battery thermal management system based on phase change materials: Numerical and experimental investigations[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 128: 20-32.
- [171] Wang X., Xie Y., Day R., et al. Performance analysis of a novel thermal management system with composite phase change material for a lithium-ion battery pack[J]. *Energy*, 2018, 156: 154-168.
- [172] Ling Z., Wen X., Zhang Z., et al. Thermal management performance of phase change materials with

different thermal conductivities for Li-ion battery packs operated at low temperatures[J]. *Energy*, 2018, 144: 977-983.

[173] 凌子液。基于膨胀石墨基复合相变材料的动力电池热管理系统性能研究[D]。2016。

[174] Putra N., Ariantara B., Pamungkas R.A. Experimental investigation on performance of lithium-ion battery thermal management system using flat plate loop heat pipe for electric vehicle application[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 99: 784-789.

[175] Zou H., Wang W., Zhang G., et al. Experimental investigation on an integrated thermal management system with heat pipe heat exchanger for electric vehicle[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 118: 88-95.

[176] Chen D., Jiang J., Kim G.-H., et al. Comparison of different cooling methods for lithium ion battery cells[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 94: 846-854.

[177] Xia G., Cao L., Bi G. A review on battery thermal management in electric vehicle application[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 367: 90-105.

[178] Deng Y., Feng C., E J., et al. Effects of different coolants and cooling strategies on the cooling performance of the power lithium ion battery system: A review[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 142: 10-29.

[179] Charon J., Blanco S., Cornet J.-F., et al. Monte carlo implementation of Schiff's approximation for estimating radiative properties of homogeneous, simple-shaped and optically soft particles: Application to photosynthetic micro-organisms[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2016, 172: 3-23.

## 攻读博士学位期间取得的研究成果

一、已发表（包括已接受待发表）的论文，以及已投稿、或已成文打算投稿、或拟成文投稿的论文情况（只填写与学位论文内容相关的部分）：

序号	作者(全体作者,按顺序排列)	题目	发表或投稿刊物名称、级别	发表的卷期、年月、页码	相当于学位论文的哪一部分(章、节)	被索引收录情况
1	Wang FX, Lin WZ, Ling ZY, Fang XM	A comprehensive review on phase change material emulsions: Fabrication, characteristics, and heat transfer performance	Solar Energy Materials and Solar Cells (JCR 1区, IF=5.018)	Volume 191, March 2019, Pages:218-234	第一章	SCI检索
2	Wang FX, Fang XM, Zhang ZG	Preparation of phase change material emulsions with good stability and little supercooling by using a mixed polymeric emulsifier for thermal energy storage	Solar Energy Materials and Solar Cells (JCR 1区, IF=5.018)	Volume 176, March 2018, Pages: 381-390	第二章	SCI检索
3	Wang FX, Ling ZY, Fang XM, Zhang ZG	Optimization on the photo-thermal conversion performance of graphite nanoplatelets decorated phase change material emulsions	Solar Energy Materials and Solar Cells (JCR 1区, IF=5.018)	Volume 186, November 2018, Pages: 340-348	第三章	SCI检索
4	Wang FX, Zhang C, Liu J, Fang XM, Zhang ZG	Highly stable graphite nanoparticle-dispersed phase change emulsions with little supercooling and high thermal conductivity for cold energy storage	Applied Energy (JCR 1区, IF=7.900)	Volume 188, February 2017, Pages: 97-106	第四章	SCI检索
5	Wang FX, Fang XM, Ling ZY, Zhang ZG	Experimental and simulative investigations on phase change material nano-emulsions used as a novel kind of coolant in a liquid cooling thermal management system for a lithium-ion battery pack			第五章	已投稿

6	Wang FX, Liu J, Fang XM, Zhang ZG	Graphite nanoparticles -dispersed paraffin/water emulsion with enhanced thermal-physical property and photo-thermal performance	Solar Energy Materials and Solar Cells (JCR 1 区, IF=5.018)	Volume 147, April 2016, Pages: 101-107		SCI 检索
7	Ling ZY, Wang FX, Fang XM, Gao XN, Zhang ZG	A hybrid thermal management system for lithium ion batteries combining phase change materials with forced-air cooling	Applied Energy (JCR 1 区, IF=7.900)	Volume 148, June 2015, Pages: 403-409		SCI 检索

注：在“发表的卷期、年月、页码”栏：

- 1 如果论文已发表，请填写发表的卷期、年月、页码；
- 2 如果论文已被接受，填写将要发表的卷期、年月；
- 3 以上都不是，请据实填写“已投稿”，“拟投稿”。不够请另加页。

二、与学位内容相关的其它成果（包括专利、著作、获奖项目等）

1. 2017 年春季华南理工大学优秀博士学位创新基金二等资助
2. 2018 年秋季华南理工大学优秀博士学位创新基金一等资助
3. 发明专利：张正国，王方嫻，凌子夜，方晓明。一种相变乳液传热工质及其制备方法和电池热管理系统。专利申请号：201910031656.2
4. 实用新型专利：张正国，王方嫻，凌子夜，方晓明。一种应用相变乳液传热工质的电池热管理系统。专利申请号：201920057385.3

## 致谢

衷心感谢我的导师方晓明研究员和张正国教授这五年来对我的悉心指导，两位老师从选题、实验细节、数据处理和论文撰写等方面给予我很多帮助。两位老师渊博的学识、敏锐的洞察力、严谨细致和实事求是的科研态度、敬业的精神和宽于待人的处世态度对我学术生涯产生了深远的影响。

感谢高学农老师、方玉堂老师、袁文辉老师、徐涛老师和陈清林老师对本论文的研究提出的宝贵意见。

感谢课题组的各位同学在学习和生活上给予我的关心和帮助。特别感谢凌子夜师兄和刘鉴师兄对我的科研工作、生活上的关心和指导。感谢林文珠和何振斌在数值模拟方面提供的帮助，感谢曹嘉豪师弟在我搭建实验装置时提供的帮助。感谢同门好友李泽浩、叶荣达、温小燕、郭雅容、陈雷雷、王会春和苑坤杰等在学习和生活上对我的关心和支持。

感谢我的父母、姐姐们和弟弟对我学习和生活上的全力支持。感谢我的丈夫江杰云先生对我的理解、鼓励和全力支持。您们永远是我坚强的后盾！

本论文是在国家自然科学基金 (No. 21276088, No. U1407132)、广东省应用型科技研发专项 (No. 2016B020243008) 和广东省自然科学基金 (No. 2014A030312009) 的资助下完成的，特此感谢。

王方嫻

2019年4月

### 3. 答辩委员会对论文的评语

(主要内容包括：1.对论文的综合评价；2.对论文主要工作和创造性成果的简要介绍；3.对作者掌握基础理论、专业知识程度、独立从事科研工作能力以及在答辩中表现的评价；4.存在的不足之处和建议；5.答辩委员会结论意见等)

该论文以相变乳液这种新型传热流体为研究对象，针对微米级相变乳液存在的稳定性差、过冷度大以及导热系数低等问题，从探索新型高分子乳化剂、添加碳纳米材料以及降低液滴尺寸来制备纳米相变乳液等方面着手，研制了多种高性能相变乳液。选题具有明确的科学意义、研究价值以及实际应用前景。

论文率先探索了一种新型的复合高分子乳化剂，用其乳化熔化温度为 52 ℃ 的石蜡，制备出了分散稳定性好且过冷度小的石蜡相变乳液，其消耗的泵功率在相同蓄热量下比水的小。其次，制备了两种相变温度不同的石墨纳米粒子改性相变乳液，发现石墨纳米粒子的添加不仅降低了低相变温度乳液的过冷度并提升了其导热系数，而且还赋予高相变温度乳液优异的光热转化性能，使其在太阳能热利用领域具应用前景；最后，提出将比热容大且稳定性好的纳米相变乳液引入锂离子电池液体冷却系统中用作工作介质的创新策略，采用实验研究和数值模拟相结合的方法揭示了与水相比以 10 wt% 纳米相变乳液作为冷却工质时电池组的最大温升更低且温度一致性更好。研究成果推进了相变乳液的研究进程。

该论文文献资料收集齐全，研究思路具创新性，分析表征充分，结论合理。论文撰写层次分明、逻辑性强、语言流畅，表明作者具有扎实的专业基础知识和实验技能，具备了独立从事科研工作的能力。


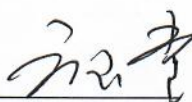
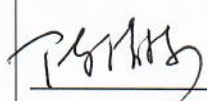
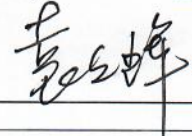

作者在答辩过程中语言表达流利，回答问题准确，条理清晰。经答辩委员会讨论，认为该论文已经达到博士学位论文水平，一致同意通过博士学位论文答辩，建议授予王方娴工学博士学位。

论文答辩日期：2019 年 6 月 2 日 答辩委员会委员 5 人

表决票数：同意毕业及授予学位 (5) 票；  
同意毕业，但不同意授予学位 (0) 票；  
不同意毕业 (0) 票

表决结果 (打“√”)：通过 (√)；不通过 ( )

决议：同意授予博士学位 (√) 不同意授予博士学位 ( )

答辩委员会成员签名	 (主席) 
	  
答辩秘书签名	