

基于六水氯化钙的单相变材料热二极管的实验研究*

杨旭¹⁾²⁾ 李静^{1)2)†} 毛宇¹⁾²⁾ 陶可爱¹⁾²⁾ 孙宽¹⁾²⁾
陈珊珊¹⁾²⁾ 周永利¹⁾²⁾ 郑玉杰¹⁾²⁾

1) (重庆大学, 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

2) (重庆大学能源与动力工程学院, 重庆 400044)

(2023年10月23日收到; 2023年12月4日收到修改稿)

基于相反传热方向上相变程度不同引起的传热形式和系数差异设计的相变材料热二极管被认为是有潜力的热管理器件. 然而多种材料的使用或仅依靠数值模拟的研究使其结构复杂或理想化, 降低了其实际应用的可能性. 因此, 本文结合材料固液相变和自然对流过程的传热形式和传热系数变化, 提出了一个仅含有 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 单相变材料的简单热二极管结构, 并制备了相应的器件, 搭建了稳态热通量测试系统用于实验研究, 其测量结果与文献记载值相近, 具有良好的准确度, 实验研究了冷热端温差和正反传热方向对热二极管热整流效果的影响规律. 结果表明: 热二极管的热通量随冷热源温差的减小而降低, 正向和反向分别沿逆重力和重力方向时, 热整流比最高可达1.58, 最佳冷源温度范围为20—25 °C, 接近室温, 所提出的相变材料热二极管结构在建筑节能和热管理等方面具有一定的应用潜力.

关键词: 相变材料, 热二极管, 传热形式, 传热系数

PACS: 83.10.Tv, 44.10.+i, 44.25.+f, 81.05.U-

DOI: 10.7498/aps.73.20231686

1 引言

随着现代化、工业化的快速发展和化石燃料的燃烧, 数万亿吨二氧化碳被排放到大气中^[1,2], 温室效应的加剧使全球变暖成为迫在眉睫的问题^[3], 过高的环境温度将进一步增加建筑能耗^[4], 减短建筑寿命^[5,6], 进而提升室内温度影响锂离子电池^[7,8]等高热流密度的器件与设备, 甚至导致燃烧、爆炸、热失控^[9]等问题. 因此, 迫切需要良好的热管理措施从建筑保温或节能层面降低外界环境温度升高带来的影响.

相变材料 (phase change materials, PCMs) 具有高潜热、低能耗等优点, 在电子设备、电池和建

筑的蓄热及热管理领域得到了广泛的研究和应用^[10-12]. PCMs通过相变以潜热的形式吸收和储存热量, 其传热形式和导热系数、传热系数或发射率^[13]也随材料相变而变化, 如水^[14]、石蜡^[15]、二氧化钒^[16,17]等. 随着跨学科发展, 基于这些变化设计的相变材料热二极管 (phase change materials thermal diode, PCMTD) 逐渐受到关注, 它遵循热力学第二定律, 属于被动热整流器件. 与电子二极管类似, 热二极管具有控制热流的能力, 实现相反方向上的传热量不对称^[18]. 通常, PCMTD由传热能力随温度趋势变化不同或相反的两部分组成, 后者相比前者具有更好的热整流效果, 由正负温度趋势部分组成, 一部分的传热系数 K 随温度的升高而上升, 另一部分则相反. 研究一般通过冷热源

* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFB3803300)、国家自然科学基金 (批准号: 51606017)、重庆市青年人才支持计划 (批准号: CQYC2021059206)、中央高校基础科研业务费专项资金 (批准号: 2020CDJQY-A055) 和重庆市杰出青年基金 (批准号: cstc2021jcyj-jqX0015) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lj202740@cqu.edu.cn

的布置规定传热方向, 当 PCMTD 各部分温度恒定时, 稳态正向热通量 q_{for} 与反向热通量 q_{rev} 的比值定义为热整流比 γ , 如 (1) 式所示:

$$\gamma = \frac{q_{\text{for}}}{q_{\text{rev}}}, \quad (1)$$

$$q = -K \frac{dT}{dx}. \quad (2)$$

通常 $\gamma \geq 1$, q_{for} 与 q_{rev} 通过 (2) 式的稳态热通量公式计算, dT/dx 为温度梯度. 由此可知, 导热系数 K 作为影响热通量的自变量参数之一, PCMTD 在正反向传热模式下的整体导热系数差异越大, 热通量差异越大, 热整流比越高.

PCMs 可分为固-液、固-固、固-气和液-气相变类型, 固-液相变材料具有易获取、种类多样、相变前后体积变化小的优点, 受到最多关注, 但有两个主要缺点限制了它在相变热整流领域的应用, 相变前后传热系数差异较小和易泄漏^[19].

为增大材料相变前后传热系数的差异, 在设计 PCMTD 的结构时, 除利用材料的固液传热形式差异外, 常引入温度驱动、重力辅助的自然对流效应, 在一定的温差和空间尺度下, 同一种材料液态自然对流的等效传热系数可以高于液态无对流或固态的等效传热系数^[20]. 在所有相变材料中, 无机水合盐相变材料的固液相变过程往往伴随着金属离子与水分子之间离子键的断裂, 析出的水使其具有更好的流动性, 有利于增强自然对流作用, 如 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ^[21,22], $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[23], $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ^[24,25] 等.

外壳封装是应对 PCMTD 泄漏最广泛的策略, 常用材料包括聚甲基丙烯酸甲酯^[26], 塑料^[27] 等, 此外多孔材料也可以用作防泄漏载体. Chen 等^[28] 将二十烷和聚乙二醇 4000 浸渍到还原氧化石墨烯气凝胶的两端, 制备双相变热整流材料, 结果表明该材料的热整流比可达 1.23. Lyu 等^[29] 使用芳纶纳米纤维气凝胶膜 (OANF) 和致密化的芳纶纳米纤维气凝胶膜 (DANF) 分别吸附聚异丙基丙烯酰胺 (PNIPAM) 溶液和二十烷 (C20), 得到超柔性的 OANF-PNIPAM 和 DANF-C20 膜, 由两种膜组成的柔性热二极管拉伸强度可达到 7.2 MPa, 最大热整流比为 2.0.

根据使用的材料数量, PCMTD 可分为单相变材料热二极管 (simple-phase change materials thermal diode, S-PCMTD)、双相变材料热二极管

(dual-phase change materials thermal diode, D-PCMTD) 和多相变材料热二极管 (multi-phase change materials thermal diode, M-PCMTD). 关于 S-PCMTD, 大多数研究添加另一种相不变材料或基于水的蒸发和冷凝进行研究: Wong 等^[30] 设计制备了一个简单的水蒸气室热二极管, 并进行了实验和理论研究, 结果表明, 提高热侧温度可以显著提高热二极管的性能, 当水气体积比为 0.5 时, 最大热整流比为 1.43. 为获得 PCMTD 两部分之间的传热效果差异和更大的热整流效果, D-PCMTD 一直是最受关注的: Pallecchi 等^[27] 阐述了热二极管的原理和概念, 设计并制备了由 PNIPAM 相变材料和 PDMS 材料组成的热二极管, 验证了概念的真实性, 热二极管的热整流比可达 2. 目前对 M-PCMTD 的研究很少, Swoboda 等^[31] 提出了一种多层热二极管, 它由多层固固相变材料和相不变材料组成, 通过材料各部分的尺寸设计, 当冷源和热源分别为 300 K 和 500 K 时, 最大热整流比可以达到 2.36.

综上可得, 仅基于数值模拟的研究可得到较高的热整流比预测结果, 但缺乏实验验证其真实可行性; 多种相变材料的使用可适当提高热二极管的热整流比, 但增加了额外的封装和材料成本, 且使 PCMTD 结构复杂化. 因此, 有必要探索更简单通用的 S-PCMTD 结构. 本研究提出了一种基于材料相变过程中固、液和自然对流传热形式而设计的简单 S-PCMTD 结构, 仅采用 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 一种相变材料和碳化柚子皮多孔材料, 通过单次封装构建了两种相变后传热形式不同的部分, 并进行了实验研究. 结果表明, 本文提出并制备的 S-PCMTD 在冷源温度 20—25 °C 范围内能实现较好的热整流, 冷热源温度偏差为 40 °C 时, 正反向分别沿逆重力和重力方向时, 整流比可达 1.58.

2 S-PCMTD 结构设计

如图 1 所示, S-PCMTD 由相变材料 (下端部分) 和复合材料 (上端部分) 两部分组成, 相变前仅存在固态热传导. 加热相变后复合材料内受到孔隙限制的相变材料以液态形式传热, 多孔碳材料始终以固态形式传热; 相变材料区域相变为液态后以自然对流形式传热, 且随着相变的区域扩大, 自然对流效果越强.

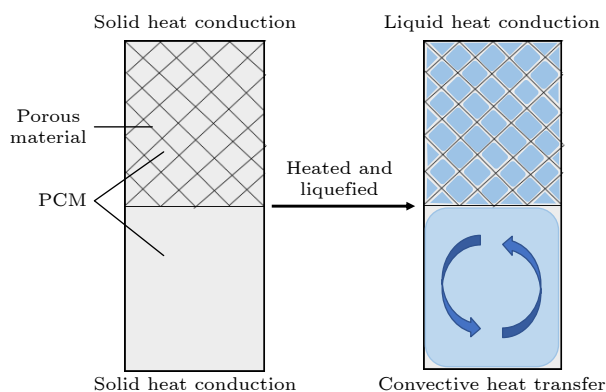


图 1 相变前后的 S-PCMTD 组成和传热形式

Fig. 1. S-PCMTD composition and heat transfer form before and after phase transition.

通常情况下, 由于同一种材料固态导热能力大于液态传热能力, 且一定情况下自然对流态传热能力大于固态导热能力, 则可将模型重新划分为传热系数和温度成正反比的两部分 (分别对应下端和上端)。理想状态下, 若热量由下至上传递, 下端为自然对流形式传热, 上端为固态形式导热; 热量由上至下传递时, 则上端为液态形式传热, 下端为固态形式导热。因此由下至上传递的热量将高于其相反方向, 但随着相变界面的移动, 在已相变部分传热形式的影响下, S-PCMTD 的热通量和热整流比会持续变化, 后续的实验结果证实了这一点。

3 实验部分

3.1 实验材料及分析测试仪器

六水氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98%), 白色晶体, 购自上海毕臣生化科技有限公司; 新鲜柚子购于超市, 剥离果肉与最外层黄皮得到柚子皮; 无水乙醇 ($\geq 99.7\%$) 购自成都市科隆化学品有限公司。DSC404 F3 差示扫描量热仪 (精确度: 温度误差 $\pm 0.03\%$; 灵敏度误差 $\pm 0.02\%$), Netzsch. Ltd; 两温区管式电阻炉, 洛阳西格马炉业股份有限公司; SCIENTZ-10N 冷冻干燥机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; DF-101S 集热式恒温 (水浴) 加热磁力搅拌器, 上海予申仪器有限公司; 板式加热器, 上海精学科学仪器有限公司, 使用前进行温度校准; 低温循环冷却器, 上海乔跃电子有限公司, 使用前进行温度校准; YET-640L 测温仪器 (K 型热电偶), 精度 $\pm(0.3\%|T|+0.4)^\circ\text{C}$, 江苏兴华苏玛电器仪表有限公司, 多个热电偶在每次测温前进行统一校准。

3.2 相变材料的选择

针对室温下的应用场景, 选择相变温度在 30°C 左右的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 其相变机理^[32]为材料温度高于相变温度后, 部分水分子与金属离子的离子键断裂生成四水氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 若温度进一步升高超过 45°C (四水氯化钙相变温度), $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 部分水分子会再次与离子键断裂生成二水氯化钙 ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 通常 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 均会溶解在析出的水中成为溶液; 其结晶过程为水分子与金属离子的离子键重新生成, 若此时离子周围水分子不足, 其以 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的形式结晶, 但无法从形貌上分辨三者。其自然对流的机理为: 由于重力的作用, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 颗粒还未能完全溶于水时发生局部沉淀, 颗粒的下落导致温度高于相变温度的水向上运动与上层材料接触, 从而传递热量。此后沉淀的 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 进一步吸热相变析出水分子直至完全溶于水形成溶液。

3.3 多孔材料的选择与制备

由于环保、低碳、低成本、机械强度高等优点, 选用碳化柚子皮 (carbonized pomelo peel, CPP) 作为多孔材料^[33]。

制备过程: 去除新鲜的柚子皮最表面的黄皮后, 在纯水中浸泡 5 h, -45°C 冷冻干燥 2 d, 之后放入管式电阻炉在 N_2 气氛中, 900°C 碳化 1 h, 得到 CPP。

3.4 CPP/ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 复合材料的制备

用无水乙醇浸泡洗涤 CPP 后, 60°C 完全干燥。向烧杯中加入过量的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 在 50°C 的水浴中密封搅拌加热, 熔化后向烧杯中加入 CPP, 50°C 、 -0.05 MPa 真空环境下浸渍 1 h, 得到复合材料 CPP/ $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

3.5 稳态热通量与传热系数测试系统的组成、结构

稳态热通量与传热系数测试系统由低温循环冷却器、板式加热器、绝热泡沫、不锈钢块、热电偶和样品组成, 结构如图 2(b) 所示。在测试过程中, 除绝热材料外的所有部件的接触面保持平整, 并用真空导热硅脂 (导热系数 $6.0\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) 连接, 以降低界面热阻的影响, 因此简化消除后续计算过程中的此项。

表 1 测试系统测量结果

Table 1. Results of the measurement system.

材料	厚度 h/mm	冷源温度 $T_c/^\circ\text{C}$	热源温度 $T_h/^\circ\text{C}$	样品两端温度		T1-T8温度梯度 均值 $\bar{T}/(^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1})$	计算热导率 $\bar{K}/(\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1})$	文献值 $\bar{K}/(\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1})$
				$T_{\text{high}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{low}}/^\circ\text{C}$			
$\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.01	15	30	17.7	26.8	35	0.74	0.77 ^[26]
PEG4000	0.055	40	50	43.1	46.1	6.67	0.20	0.2319 ^[34]

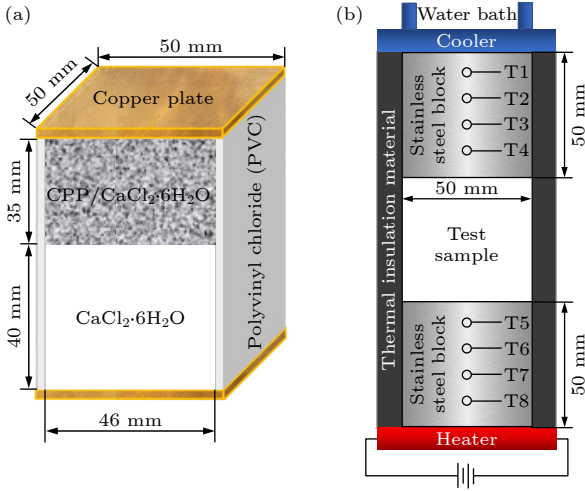


图 2 (a) S-PCMTD 的示意图; (b) 稳态测量系统的组成
Fig. 2. (a) Schematic diagram of S-PCMTD; (b) composition of the steady-state measurement system.

测试要求将样品制成横截面为 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm}$ 的长方体. 经过校准后, 将 8 个热电偶插入不锈钢块的 T1—T8 位置, 每两个相邻热电偶之间的距离为 10 mm . 测量开始前连接各部分, 设置加热器和冷却器的温度, 开始后观察每个热电偶数据的变化, 直至在一定温度附近波动时达到稳定状态, 记录此时每个热电偶的平均温度, 得到 T1—T4 和 T5—T8 每两个温度点之间的温度梯度并求平均值以减小误差, 然后代入 (2) 式计算样品和测试装置的总热通量, 不锈钢块的热导系数为 $16.3\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ($<100\text{ }^\circ\text{C}$, 数据来自制造商). 后文中测量误差的获得方式为: 根据一次性间接测量的误差计算公式 $\Delta_i = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \Delta_{x_i}$, 针对每个工况分别代入 (2) 式中包含的各项误差得出不同的误差范围, 误差来源有 3 个, 包括温度测量误差 ($\pm(0.3\%|T|+0.4)\text{ }^\circ\text{C}$), 每两个相邻测温点之间的距离误差 ($\pm 1\text{ mm}$), 不锈钢块的热导率的误差 (根据厂家数据可知 $0\text{—}100\text{ }^\circ\text{C}$ 其变化很小, 故忽略此项).

为验证测试系统测量结果真实性, 选取 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 PEG4000 作为样品, 测量并计算两个固态样品稳态时的热通量, 测量样品厚度和两

端温差, 基于 (2) 式计算两种材料的热导系数, 过程中测得的相关参数和计算结果如表 1 所示, 根据测量结果得出的各个热导系数与文献记载值相近, 具有较好的可信度.

3.6 S-PCMTD 的制备

S-PCMTD 由聚氯乙烯 (PVC) 方管 (边长 50 mm , 壁厚 2 mm) 和两块紫铜薄方板 (边长 50 mm , 厚 0.5 mm) 通过防水密封胶粘合封装而成, 如图 2(a). $\text{CPP}/\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 依次填充使其自由接触, 消除两者的界面热阻.

首先确定 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 部分的高度为 40 mm , 此高度允许自然对流发生^[15]. 利用所搭建的测试系统测得 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CPP}/\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相变前后的热导系数, 如表 2 所示. 对流态 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热导系数是热源为 $60\text{ }^\circ\text{C}$, 冷源为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时测得的等效热导系数, 即对流作用下的最大等效热导系数, 此时刚好 40 mm 高的 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 全部熔化发生自然对流.

表 2 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CPP}/\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的热物性性质
Table 2. Thermophysical properties of $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CPP}/\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

材料及其相态	等效热导系数 $K/(\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1})$
固态 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.74
自然对流态 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.10
相变前 $\text{CPP}/\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.02
相变后 $\text{CPP}/\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.61

对于 $\text{CPP}/\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 部分的高度, 存在理想的高度比公式^[35]:

$$\tilde{L}_{\text{id}} = \sqrt{\frac{\kappa_{A1} \kappa_{A2}}{\kappa_{B1} \kappa_{B2}}}, \quad (3)$$

式中, κ_{A1} , κ_{A2} , κ_{B1} , κ_{B2} 分别对应于表 3 中的 0.74 , 1.10 , 1.02 , $0.61\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$. $\tilde{L}_{\text{id}} \approx 1.14$, 则 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CPP}/\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 部分的最终高度分别为 40 mm 和 35 mm . 在此理想高度比下,

有一个最大热整流比预测公式^[35]:

$$Q_{\max} = \sqrt{(\kappa_{A2}/\kappa_{A1}) \cdot (\kappa_{B2}/\kappa_{B1})}. \quad (4)$$

计算得 $\gamma = Q_{\max} \approx 1.6$.

表3 CaCl₂·6H₂O 和 CPP/CaCl₂·6H₂O 的相变相关温度点

Table 3. Temperature points related to phase transitions of CaCl₂·6H₂O and CPP/CaCl₂·6H₂O.

材料	CaCl ₂ ·6H ₂ O 初始相变 温度 $T_{m1}/^{\circ}\text{C}$	CaCl ₂ ·6H ₂ O 相变峰值 温度 $T_{p1}/^{\circ}\text{C}$	CaCl ₂ ·4H ₂ O 相变峰值 温度 $T_{p2}/^{\circ}\text{C}$
CaCl ₂ ·6H ₂ O	25.2	27.6	45.13
CPP/CaCl ₂ ·6H ₂ O	24.0	29.9	44.83

考虑到材料熔化和结晶引起的热膨胀和收缩, CaCl₂·6H₂O 以液态形式填充, 在其凝固过程中热二极管沿垂直重力方向放置, 以确保结晶产生的真空间隙不会影响热量通过 CaCl₂·6H₂O 和 CPP/CaCl₂·6H₂O 的连续传递.

4 结果和讨论

4.1 CPP/CaCl₂·6H₂O 的泄漏测试

能实现形状稳定无泄漏的多孔材料是理想的相变材料载体. 将块状 CPP/CaCl₂·6H₂O 放置在滤纸上进行泄漏测试, 负载前后 CPP 与复合材料分别重 0.072 g 与 0.882 g(图 3(a)), 60 °C 加热 20 min 后如图 3(b) 所示, 复合材料仅表面湿润, 并无明显泄漏, 加热后将样品迅速转移到冷藏室中 -20 °C 冷冻 20 min, 使复合材料凝固后再进行加热, 至此完成一次热循环. 图 3(c) 所示为 10 次热循环后, CaCl₂·6H₂O 仅有少量泄漏, 此时复合材料重量为 0.828 g, 仅下降了 6%, 原因为复合材料表面的 CaCl₂·6H₂O 无机盐易吸收空气中的水分, 少部分 CaCl₂·6H₂O 随水溶液泄漏. 结果证明所制备的 CPP/CaCl₂·6H₂O 具有良好的防泄漏性.

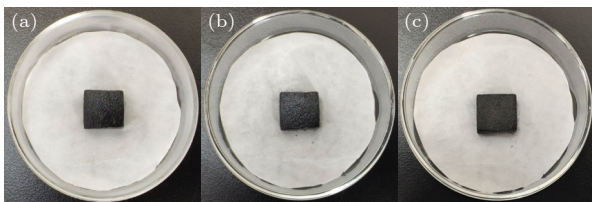


图3 CPP/CaCl₂·6H₂O 的泄漏测试图像 (a) 加热前; (b) 加热后; (c) 10 个热循环后

Fig. 3. Leakage test image of CPP/CaCl₂·6H₂O: (a) Before heating; (b) after heating; (c) after 10 cycles.

4.2 CaCl₂·6H₂O 与 CPP/CaCl₂·6H₂O 的相变热物性

DSC 吸热测试结果见图 4, 相关温度点见表 3. 二者初始相变温度在 25 °C 左右, CPP/CaCl₂·6H₂O 初始相变温度较低的原因可能是 CPP 孔隙的限制会抑制部分六水氯化钙的完全结晶, 从而在较小程度上降低熔化温度. 图 4(a), (b) 中第 1 个峰值温度在 30 °C 左右, 是 CaCl₂·6H₂O 的吸热焓峰, 随着温度的不断升高, 失去水分子的 CaCl₂·6H₂O 变成 CaCl₂·4H₂O, 其相变和峰值温度在 45 °C 附近^[32], 对应第 2 个峰.

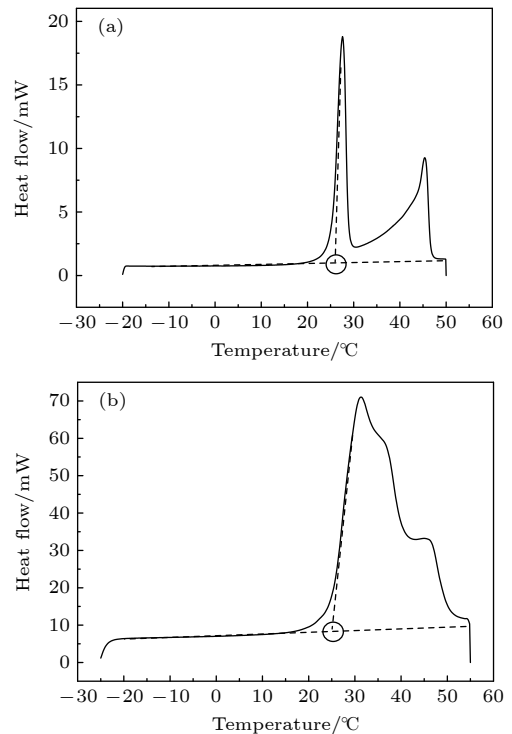


图4 (a) CaCl₂·6H₂O 和 (b) CPP/CaCl₂·6H₂O 的 DSC 曲线

Fig. 4. DSC curves of (a) CaCl₂·6H₂O and (b) CPP/CaCl₂·6H₂O.

4.3 S-PCMTD 热整流实验结果

据了解, 夏季室外建筑表面温度高达 50—70 °C, 则将热源温度保持为 60 °C, 以模拟暴露在太阳辐射下的高温表面, 冷源温度在 0—30 °C 之间变化 (小于等于相变温度), 寻找最佳热整流效果对应的冷源温度区间.

CaCl₂·6H₂O 相变材料与 CPP/CaCl₂·6H₂O 复合材料的初始相变温度差为 1.2 °C, 相对于整个相变温度区间较小, 讨论 S-PCMTD 中相变界面的移动时, 为简化分析过程, 提出以下假设: 1) 相变

材料与复合材料的相变温度相同; 2) 将固液共存的相变发生区域简化为更薄的相变界面; 3) 同一材料各部分在相同相态下的传热效果和热物理性能是均匀且相同的.

S-PCMTD 的工作原理和热整流效果受其传热方向的影响, 则从以下 3 种情况探讨温差对其正反方向热通量与热整流比的影响.

4.3.1 逆重力方向和重力方向

逆重力方向 (正向) 和重力方向 (反向) 通过交换冷热源位置实现. 图 5 显示了在正反向模式下冷源温度变化时 S-PCMTD 相变过程和传热模型. 正向模式下随着相变界面的运动, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 熔化后发生自然对流, 并以对流传热的形式沿逆重力方向传递热量, 存在某个临界状态如图 5 状态②所示, 即下端所有液态 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均参与自然对流, 此后上端复合相变材料逐渐相变并由固态导热转变为固液混合传热; 在反向模式下, 复合材料先相变, 由于自然对流由重力驱动的机理, 因此复合材料内相变后的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 只能以液态传递热量.

如图 6 所示, S-PCMTD 的正反向热通量随冷热源温差的减小而降低, 结合图 5 可知正向模式

中, 由于自然对流作用, S-PCMTD 的热通量更大, 当冷源温度高于 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 后正向热通量曲线斜率降低, 根据 (2) 式可知曲线斜率与热二极管等效导热系数成正比, 所以基于 Meng 等^[26] 的研究推测导热系数下降的原因可能为临界状态②之后复合材料相变带来的低热导率, 增加了热二极管热通量随温度变化的下降幅度; 在反向模式下, 由于复合材料和相变后的 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的低导热系数, 且无自然对流, 热通量始终低于正向热通量. S-PCMTD 正反向热整流比随冷源温度上升逐渐增加, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大值 1.58, 与前人预测公式结果 $\gamma = Q_{\max} \approx 1.6$ 相接近, $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时降为 1.56, 然后迅速降低.

4.3.2 逆重力方向

正反向通过反转 S-PCMTD 实现. 正向模式下的过程与图 5 中相同; 反向模式下, 相变界面从复合材料移动至另一端, 最后上部 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 逐渐熔化, 如图 7 所示.

如图 8 所示, S-PCMTD 正向热通量的变化已在 4.3.1 节中描述和分析; 反向模式下, 复合材料相变后的导热系数较低, 导致了与正向热通量的差异, 至⑨状态时 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的熔化部分较少,

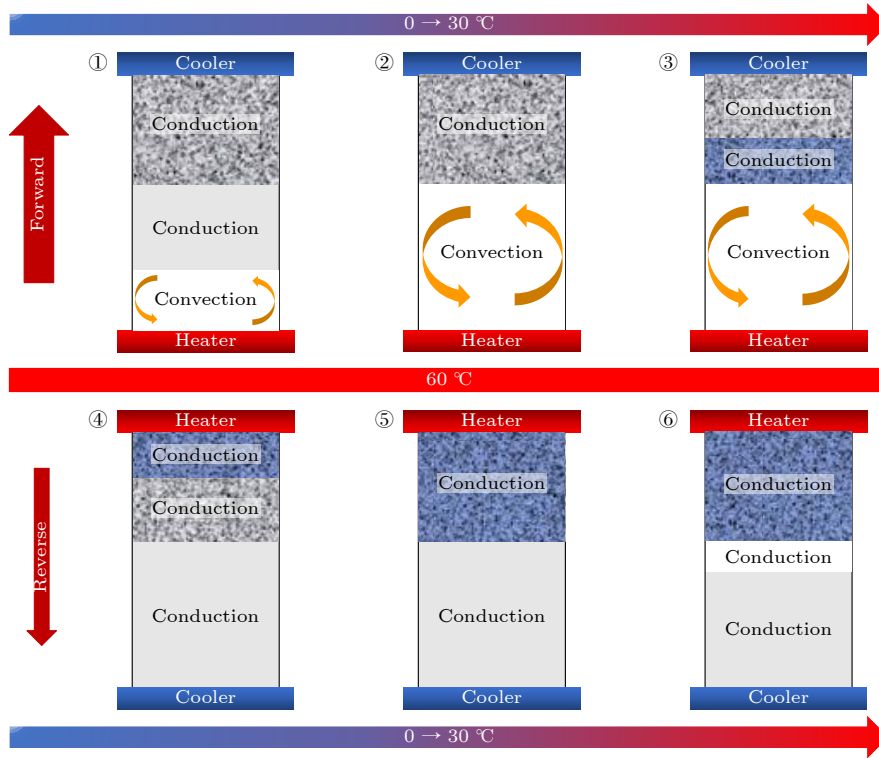


图 5 S-PCMTD 在逆重力方向 (正向) 和重力方向 (反向) 的相变和传热模型

Fig. 5. Phase transition and heat transfer model of S-PCMTD in the inverse of gravity direction (forward) and towards gravity direction (reverse).

不能产生较为明显的自然对流, 仅以液态热传导的形式传递热量. 热通量随冷热源温差的减小而降低, 曲线斜率无变化. S-PCMTD 热整流比随温度升高而逐渐增加, 在 20 °C 时达到最大值 1.36.

与图 6 中的反向热通量相比, 逆重力方向的反

向热通量整体更高, 原因可能是复合材料中的多孔碳骨架热扩散系数较高, 热量沿骨架向上传递, 导致上端部分 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相变发生小区域自然对流, 但仅限于小幅度提高反向的热通量, 且始终低于正向热通量.

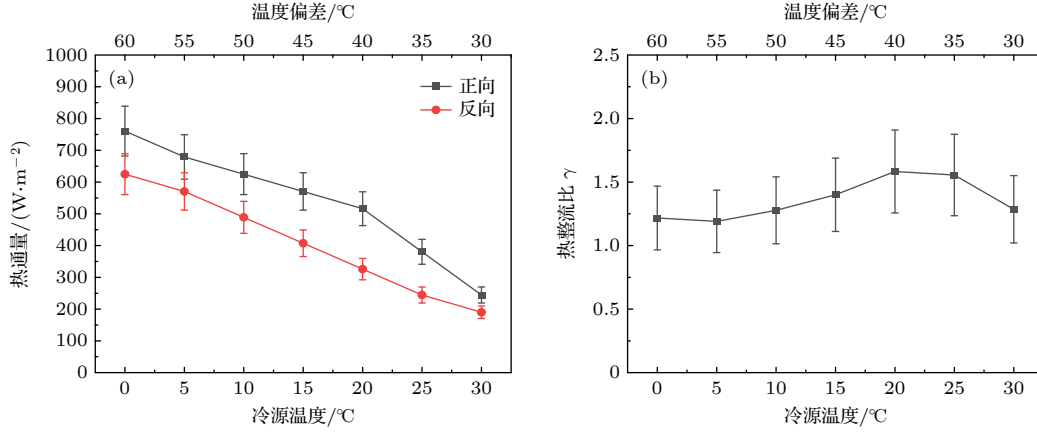


图 6 S-PCMTD 在逆重力方向(正向)和重力方向(反向)的热通量和热整流比

Fig. 6. Heat flux and thermal rectification ratio of S-PCMTD in the inverse of gravity direction (forward) and towards gravity direction (reverse).

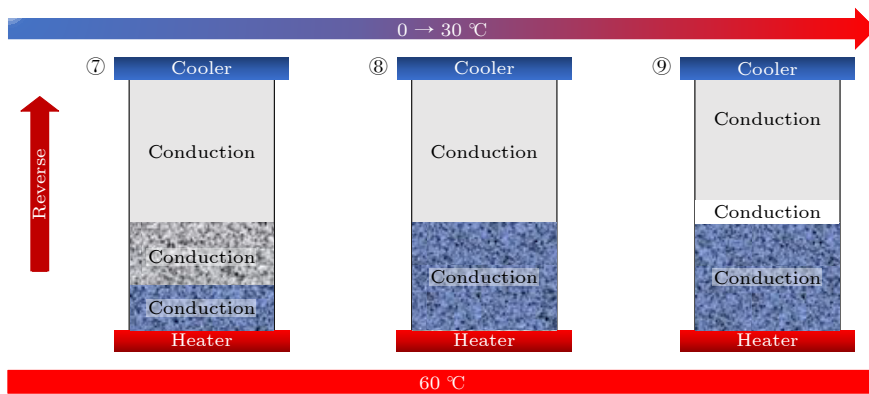


图 7 S-PCMTD 在逆重力方向(反向)的相变和传热模型

Fig. 7. Phase transition and heat transfer model of S-PCMTD in the inverse of gravity direction (reverse).

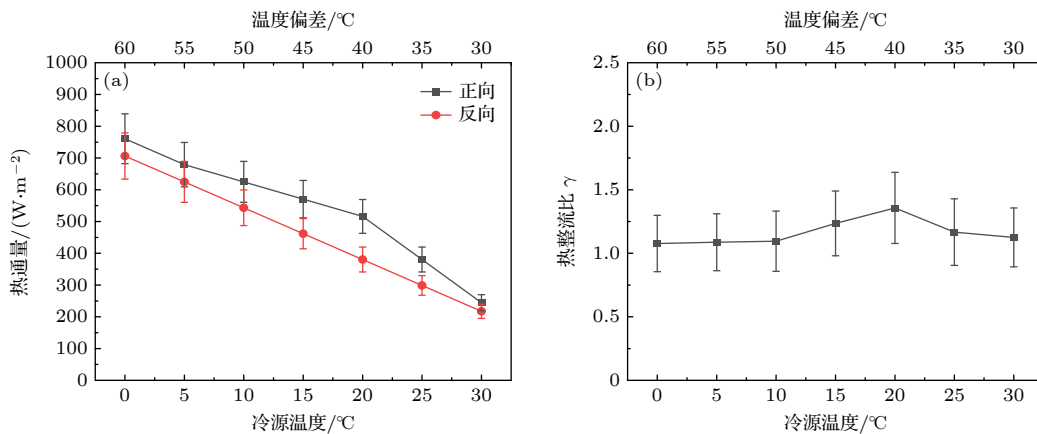


图 8 S-PCMTD 在逆重力方向的热通量和热整流比

Fig. 8. Heat flux and thermal rectification ratio of S-PCMTD in the inverse of gravity direction.

4.3.3 垂直重力方向

S-PCMTD 在垂直重力方向上的正反向相变过程如图 9 所示. 自然对流增强了传热并逐渐扩大了相变区域, 与上述情况不同, 此时 PCM 端相变界面变成不规则的表面 [36], 导致热二极管横截面上各处热通量不均匀, 此时测得的热通量为截面上的平均热通量.

如图 10 所示, 在自然对流的影响下 S-PCMTD

的正向热通量始终高于反向热通量; 在反向模式下, 相变后的复合材料的导热系数较低, 热通量随着温差的减小而进一步降低, 当冷源温度超过 25 °C 时, 反向热通量曲线斜率增大, 推测原因为左侧部分相变后开始发生小面积对流, 如图 9 状态⑥所示, 小幅增强了 S-PCMTD 的传热效果. 此传热方向下 S-PCMTD 热整流比始终很小, 最大值仅为 1.14, 因为与前两种情况相比, 垂直重力方向横截面的自然对流不均匀, 其对流强度和效果均较小.

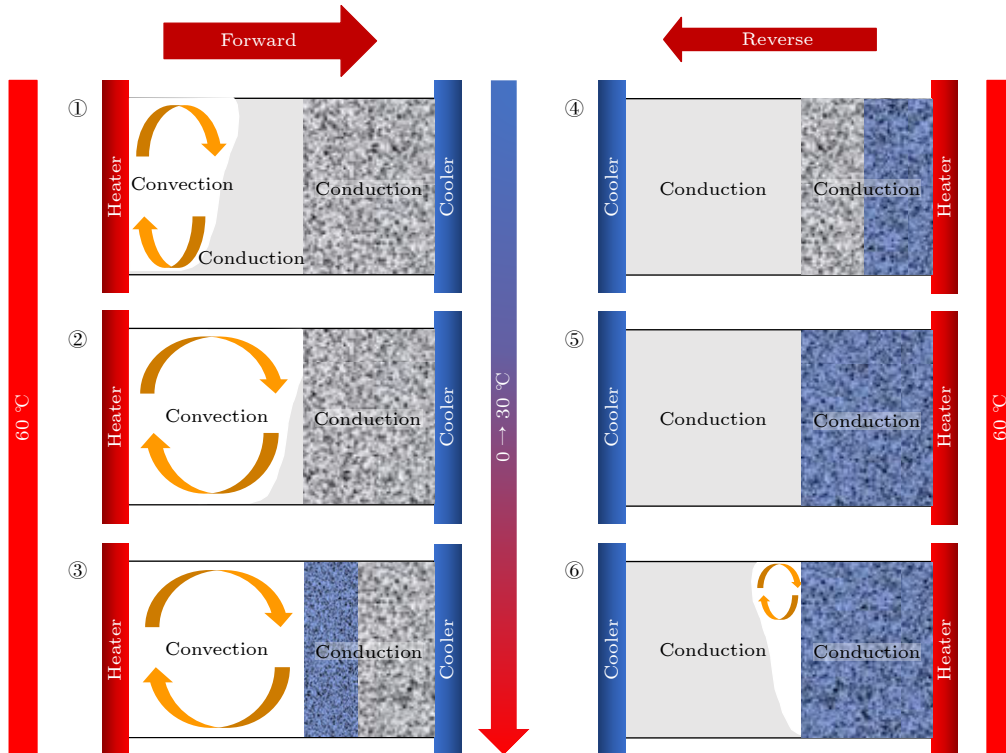


图 9 S-PCMTD 在垂直重力方向的相变与传热模型

Fig. 9. Phase transition and heat transfer model of S-PCMTD in the vertical gravity direction.

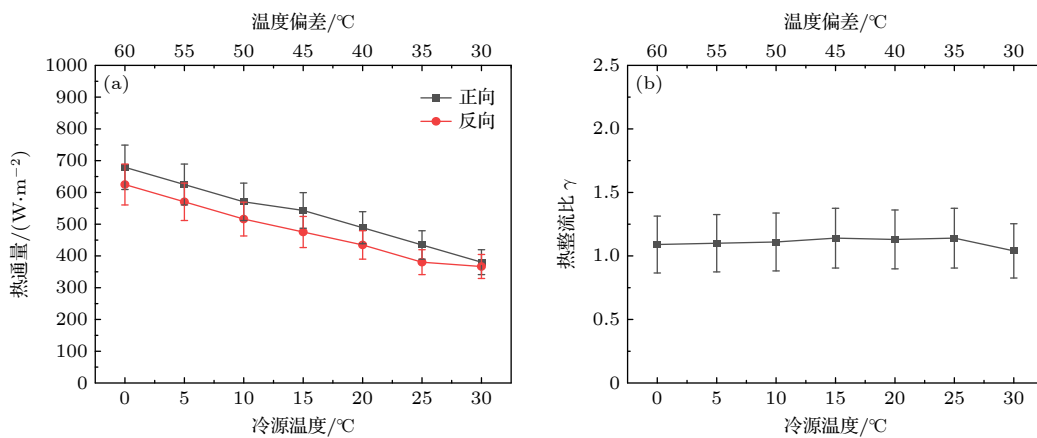


图 10 S-PCMTD 在垂直重力方向的热通量和热整流比

Fig. 10. Heat flux and thermal rectification ratio of S-PCMTD in the vertical gravity direction.

5 结 论

本文基于材料相变过程中物理状态引起的传热形式变化,提出一种包含多孔碳材料的单相变材料热二极管结构,依靠温度驱动材料相变实现被动热整流,无需额外能耗,在不同传热方向上分别借助自然对流传热与液态传热提高与降低热二极管的热通量.与其他研究相比,本文设计的相变热二极管结构简单、成本低廉,并对其他固液相变材料具有通用性,制备了相应装置进行实验,探究得到传热方向和冷热源温差对其热整流效果的影响规律,对不同工况下 S-PCMTD 的相变过程进行了假设传热模型分析;设计并搭建了稳态热通量测试系统用于本文的实验研究,测量结果与文献值相近,具有较高的可信度.结果表明,本文设计制备的 S-PCMTD 正反向热通量均随冷热源温差减小而降低,最佳热整流方向为正向沿逆重力方向、反向沿重力方向,在冷源温度为 20 °C 时,最高热整流比可达 1.58,验证了前人提出的经验公式,可在室温附近保持较好的热整流效果,后续工作可通过更换相变材料、进一步提升自然对流效果或优化结构得到热整流效果更好的相变热二极管装置.本研究进一步证实了相变材料除储热外还具有被动热管理和热控制的潜力,所研究的 S-PCMTD 可作为建筑控温材料层单元进行应用,为节能环保的双碳目标做出了新的思路贡献.

参考文献

- [1] Pehl M, Arvesen A, Humpenoeder F, Popp A, Hertwich E G, Luderer G 2017 *Nat. Energy* **2** 939
- [2] McGlade C, Ekins P 2015 *Nature* **517** 187
- [3] Lai M D, Yong X, Shi W J 2022 *Stud. Dialectics. Nat.* **38** 69 (in Chinese) [赖明东, 雍熙, 史文静, rhhz_volume 2022 rhhz_volume 自然辩证法研究 **38** 69]
- [4] Yang L, Yan H Y, Lam J C 2014 *Appl. Energy* **115** 164
- [5] Guan L 2023 *Ordnance Mater. Sci. Eng.* **46** 126 [关玲 2023 兵器材料科学与工程 **46** 126]
- [6] Zhu H, Wang J J 2023 *hydraul. Pneumatics Seals* **43** 55 [朱浩, 王晶晶 2023 液压气动与密封 **43** 55]
- [7] Zhang X H, Li Z, Luo L G, Fan Y L, Du Z Y 2022 *Energy* **238** 121652
- [8] Ma S, Jiang M D, Tao P, Song C Y, Wu J B, Wang J, Deng T, Shang W 2018 *Prog. Nat. Sci. Mater.* **28** 653
- [9] Tran M-K, Mevawalla A, Aziz A, Panchal S, Xie Y, Fowler M 2022 *Processes* **10** 6
- [10] Yuan K J, Shi J M, Aftab W, Qin M L, Usman A, Zhou F, Lv Y, Gao S, Zou R Q 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 8
- [11] Alva G, Lin Y X, Liu L K, Fang G Y 2017 *Energ. Buildings* **144** 276
- [12] Giro-Paloma J, Martinez M, Cabeza L F, Ines F A 2016 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **53** 1059
- [13] Ghanekar A, Ji J, Zheng Y 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 5
- [14] Traipattanakul B, Tso C Y, Chao C Y H 2019 *Int. J. Heat Mass Transf.* **135** 294
- [15] Meng Z N, Gulfam R, Zhang P, Ma F 2021 *Int. J. Therm. Sci.* **164** 9
- [16] Kasali S O, Ordonez-Miranda J, Joulain K. 2020 *Int. J. Therm. Sci.* **153** 106393
- [17] Ordonez-Miranda J, Hill J M, Joulain K, Ezzahri Y, Drevillon J 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 085102
- [18] Wehmeyer G, Yabuki T, Monachon C, Wu J Q, Dames C 2017 *Appl. Phys. Rev.* **4** 041304
- [19] Zhang N, Yuan Y P, Cao X L, Du Y X, Zhang Z L, Gui Y W 2018 *Adv. Eng. Mater.* **20** 1700753
- [20] Incropera F P, DeWitt D P, Bergman T L, Lavine A S 1996 *Fundamentals of Heat and Mass Transfer* (5th Ed.) (New York: Wiley) pp563-601
- [21] Tao W, Kong X F, Bao A Y, Fan C G, Zhang Y 2020 *Materials* **13** 22
- [22] Wang Y, Ge S X, Huang B J, Zheng Z 2019 *Mater. Chem. Phys.* **223** 723
- [23] Nagano K, Mochida T, Takeda S, Domanski R, Rebow M 2003 *Appl. Therm. Eng.* **23** 229
- [24] Cui W W, Zhang H Z, Xia Y P, Zou Y J, Xiang C L, Chuh L, Qiu S J, Xu F, Sun L X 2018 *J. Therm. Anal. Calorim.* **131** 57
- [25] Li G, Zhang B B, Li X, Zhou Y, Sun Q G, Yun Q 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. C.* **126** 51
- [26] Meng Z N, Gulfam R, Zhang P, Ma F 2020 *Int. J. Heat Mass Transf.* **147** 118915
- [27] Pallecchi E, Chen Z, Fernandes G E, Wan Y, Kim J H, Xu J 2015 *Mater. Horiz.* **2** 125
- [28] Chen R J, Cui Y L, Tian H, Yao R M, Liu Z P, Shu Y, Li C, Yang Y, Ren T L, Zhang G, Zou R Q 2015 *Sci. Rep.* **5** 8
- [29] Lyu J, Sheng Z Z, Xu Y Y, Liu C M, Zhang X T 2022 *Adv. Funct. Mater.* **32** 19
- [30] Wong M Y, Traipattanakul B, Tso C Y, Chao C Y H, Qiu H H 2019 *Int. J. Heat Mass Transf.* **138** 173
- [31] Swoboda T, Klinar K, Abbasi S, Brem G, Kitanovski A, Rojo M M 2021 *Iscience* **24** 8
- [32] Zhang X X, Zhou Y, Li X, Shen Y, Hi C X, Dong O Y, Ren X F, Zeng J B, Sun Y X, Wang S J, Yang X B 2018 *Energy Storage Sci. Technol.* **7** 40 [张新星, 周园, 李翔, 申月, 海春喜, 董欧阳, 任秀峰, 曾金波, 孙艳霞, 王石军, 杨小波 2018 储能科学与技术 **7** 40]
- [33] Li S W, Fu B B, Li J 2022 *Acta Materiae Compositae Sin.* **39** 2885 [李绍伟, 傅彬彬, 李静 2022 复合材料学报 **39** 2885]
- [34] Luo F B, He Y F, Cui W Q, Guo Y Y, Jin Y C, Li H Z, Huang B Q, Qian Q R 2022 *Acs Appl. Polym. Mater.* **4** 2160
- [35] Cottrill A L, Wang S, Liu A T, Wang W J, Strano M S 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 11
- [36] Moench S, Dittrich R 2022 *Energies* **15** 11

Experimental study of single-phase change material thermal diode based on calcium chloride hexahydrate*

Yang Xu¹⁾²⁾ Li Jing^{1)2)†} Mao Yu¹⁾²⁾ Tao Ke-Ai¹⁾²⁾ Sun Kuan¹⁾²⁾
Chen Shan-Shan¹⁾²⁾ Zhou Yong-Li¹⁾²⁾ Zheng Yu-Jie¹⁾²⁾

1) (*Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technology and System, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China*)

2) (*School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China*)

(Received 23 October 2023; revised manuscript received 4 December 2023)

Abstract

Phase change material thermal diodes designed on the basis of different heat transfer forms and coefficients caused by different phase transition degrees in opposite heat transfer directions are considered as potential thermal management devices. However, the use of a variety of materials or only relying on numerical simulation research makes its structure complex or idealized, which reduces the possibility of practical application. Therefore, in this work, a simple thermal diode structure containing only $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ single-phase variable material is proposed in combination with changes in heat transfer form and heat transfer coefficient in solid-liquid phase change and natural convection process. The corresponding device is prepared, and a steady-state heat flux test system is set up for experimental study, the measured results are close to those recorded in the literature with good accuracy. The influence of the temperature difference between hot end and cold end and the direction of positive heat transfer and negative heat transfer on the thermal rectification effect of the thermal diode are studied experimentally. The results show that the heat flux of the thermal diode decreases with the decrease of the difference in temperature between the cold source and hot source, and the thermal rectification ratio reaches to 1.58 when the forward and reverse along the antigravity direction and gravity direction, respectively. The optimal cold source temperature range is 20–25 °C, which is close to room temperature. The proposed phase change material thermal diode structure has a certain application potential in energy saving and thermal management of building.

Keywords: phase change material, thermal diode, heat transfer form, heat transfer coefficient

PACS: 83.10.Tv, 44.10.+i, 44.25.+f, 81.05.U–

DOI: [10.7498/aps.73.20231686](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231686)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFB3803300), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51606017), the Young Talents Support Program of Chongqing, China (Grant No. CQYC2021059206), the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 2020CDJQY-A055), and the Outstanding Youth Fund of Chongqing, China (Grant No. cstc2021jcyj-jqX0015).

† Corresponding author. E-mail: lj202740@cqu.edu.cn



基于六水氯化钙的单相变材料热二极管的实验研究

杨旭 李静 毛宇 陶可爱 孙宽 陈珊珊 周永利 郑玉杰

Experimental study of single-phase change material thermal diode based on calcium chloride hexahydrate

Yang Xu Li Jing Mao Yu Tao Ke-Ai Sun Kuan Chen Shan-Shan Zhou Yong-Li Zheng Yu-Jie

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 058301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231686

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231686>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

全固态磁制冷系统物理模型的研究进展

Research progress of physical model of full-solid-state magnetic refrigeration system

物理学报. 2019, 68(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191139>

相变材料与超表面复合结构太赫兹移相器

Terahertz phase shifter based on phase change material-metasurface composite structure

物理学报. 2021, 70(7): 074201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201495>

基于相变材料超表面的光学调控

Tunable metasurfaces based on phase-change materials

物理学报. 2020, 69(15): 154202 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200453>

基于光谱法的发光二极管稳态热阻测量方法

Steady-state thermal resistance measurement of light-emitting diodes based on spectroscopic method

物理学报. 2021, 70(9): 098501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201093>

纳米组装相变储热材料的热设计前沿

Thermal design frontiers of nano-assembled phase change materials for heat storage

物理学报. 2022, 71(1): 016501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211776>

半导体黄光发光二极管新材料新器件新设备

Semiconductor yellow light-emitting diodes

物理学报. 2019, 68(16): 168503 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191044>