



## 基于相变材料热整流效应强化光热-热电发电性能研究

鞠佳昕<sup>1</sup>, 赵彦琦<sup>1,2</sup>, 丁玉龙<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013; <sup>2</sup>南京工业大学能源科学与工程学院, 江苏 南京 211816; <sup>3</sup>伯明翰大学化学工程学院, 英国 伯明翰 B15 2TT)

**摘要:** 我国太阳能资源十分丰富, 利用太阳能进行储热与发电已成为当下清洁能源领域的研究热点之一。本研究构建了由二十烷和聚乙二醇(PEG)组成的复合热二极管, 利用二者由于热物性差异产生的热整流效应, 实现并强化热能的单向传导。同时, 将该热整流材料与光热-热电发电装置相结合, 借助热整流效应增强装置的集热与保温能力, 使光热-热电发电系统在俘获外界相同热量的条件下, 扩大并长时间维持热电发电片两端的温差, 使得相同环境下温差发电片的发电效率与发电量得到明显提升。进一步地, 通过分析二十烷与PEG复合体系产生热整流效应的机理, 开展了不同尺寸比和温差条件下的数值模拟研究。结果表明, 在60℃温差条件下, 当二十烷与PEG的尺寸比为5:5时, 热整流系数最优为1.405。此外, 在相同尺寸比条件下进一步考察温差对热整流效应的影响, 发现当温差升至90℃时, 可实现最大热整流系数1.53。随后, 针对光热-热电发电装置的实际应用, 探究了其在稳态和非稳态加热环境下的发电效率。结果表明, 引入热整流材料在升温 and 降温过程中对装置内部二十烷起到保温作用, 从而提升光热-热电发电装置整体发电效率。稳态环境下添加复合热二极管的一组整体发电量提升20.79%, 发电效率最大提升约1.56倍; 在非稳态环境下, 内部二十烷储热平均温度最大提升18℃, 发电量提升12.5%, 发电效率最大提升约2.36倍。

**关键词:** 太阳能; 相变材料; 热整流; 热二极管; 光热-热电发电

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0049

中图分类号: TM 615; O 414.13

文献标志码: A 文章编号: 2095-4239 (2026) 04-1173-12

## Enhancing photothermal-thermoelectric power generation performance based on the thermal rectification effect of phase change materials

JU Jiaxin<sup>1</sup>, ZHAO Yanqi<sup>1,2</sup>, DING Yulong<sup>3</sup>

(<sup>1</sup>School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China; <sup>2</sup>School of Energy Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, Jiangsu, China; <sup>3</sup>School of Chemical Engineering, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, United Kingdom)

**Abstract:** Solar energy resources are abundant in China, and the utilization of solar energy for heat storage and power generation has become a major research focus in the field of clean energy. In this study, a composite thermal diode composed of eicosane and polyethylene glycol (PEG) was constructed. By exploiting the thermal rectification effect arising from differences in their thermophysical properties, enhanced unidirectional heat

收稿日期: 2026-01-19; 修改稿日期: 2026-02-12。

基金项目: 国家自然科学基金 (52206253, 52311530083)。

第一作者: 鞠佳昕 (2001—), 男, 硕士研究生, 从事热能存储技术研究, E-mail: 2222303108@stmail.ujs.edu.cn; 通信作者: 赵彦琦, 教授, 从事热能存储技术研究, E-mail: hazhaoyq@126.com。

引用本文: 鞠佳昕, 赵彦琦, 丁玉龙. 基于相变材料热整流效应强化光热-热电发电性能研究[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(4): 1173-1184.

**Citation:** JU Jiaxin, ZHAO Yanqi, DING Yulong. Enhancing photothermal-thermoelectric power generation performance based on the thermal rectification effect of phase change materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(4): 1173-1184.

transfer was achieved. This thermal rectification material was subsequently integrated into a photothermal-thermoelectric power generation device. Through the thermal rectification effect, both heat collection and thermal insulation performance were improved, thereby increasing the temperature difference across the thermoelectric modules under the same external heat input. As a result, the system is capable of capturing the same amount of external heat while maintaining and enlarging the temperature gradient between the hot and cold ends of the thermoelectric generator, leading to a significant improvement in power generation efficiency and output under identical environmental conditions. Furthermore, the mechanism of the thermal rectification effect in the eicosane-PEG composite system was analyzed, and numerical simulations were conducted under different size ratios and temperature difference conditions. The results indicate that under a temperature difference of  $60^{\circ}\text{C}$ , the optimal thermal rectification coefficient reached 1.405 when the size ratio of eicosane to PEG was 5:5. Under the same size ratio, the influence of temperature difference on the thermal rectification effect was further examined. When the temperature difference increased to  $90^{\circ}\text{C}$ , a maximum thermal rectification coefficient of 1.53 was achieved. For practical application of the photothermal-thermoelectric power generation device, its power generation performance was evaluated under both steady-state and unsteady-state heating conditions. Under steady-state conditions, the incorporation of the thermal rectification material not only provided effective thermal insulation for internal eicosane during heating and cooling but also enhanced the overall power generation performance of the device. In a steady-state environment, the group incorporating the composite thermal diode exhibited a 20.79% increase in total power generation, with a maximum improvement in power generation efficiency of approximately 1.56 times. Under unsteady-state conditions, the average temperature of the internal eicosane heat storage material increased by up to  $18^{\circ}\text{C}$ , resulting in a 12.5% increase in power generation and a maximum enhancement in power generation efficiency of approximately 2.36 times.

**Keywords:** solar energy; phase change materials; thermal rectification; thermal diodes; photothermal-thermoelectric power generation

能源是人类社会发展与生存进步的根本动力<sup>[1]</sup>。地球在不到两小时内接收到的太阳能足以满足全球年度能源需求<sup>[2]</sup>。数据显示, 2025年1—10月间, 我国新增发电装机容量 39784 万千瓦。其中水电 835 万千瓦, 火电 6508 万千瓦, 核电 153 万千瓦, 风电 7001 万千瓦, 太阳能发电 25287 万千瓦<sup>[3]</sup>, 但由于技术、经济 and 政策的限制使得太阳能资源未被完全利用。而在太阳能收集与利用过程中, 如何减少能源浪费并提高转换效率, 仍然是研究的重点之一。

热整流是控制热量流通、实现能源收集与发电效率提升的重要途径之一。热二极管是一种具有热整流效应的功能器件, 其核心特征为单向传热的非

线性特性。热整流系数作为衡量热量单向传导能力的关键参数, 其作用机制类似于电二极管对电流的单向导通, 电二极管调控电荷流动方向, 而热二极管则调控热流方向<sup>[4]</sup>。根据传热机制差异, 热二极管主要可分为 3 种类型, 分别是接触传热型<sup>[5]</sup>、辐射传热型<sup>[6-7]</sup>和相变传热型<sup>[8-10]</sup>, 其中利用相变材料本身热导率变化形成热整流属于接触传热型, 石蜡、水合盐、脂肪酸等传统材料均表现出显著的传热机制转变。Lyu 等人<sup>[11]</sup>、Carlomagno 等人<sup>[12]</sup>、Meng 等人<sup>[13]</sup>研究了二十烷、硅/锗以及六水氯化钙等接触传热型热二极管, 其中 Meng 等<sup>[13]</sup>利用六水氯化钙作为主要相变材料, 借助其相变前后热导率的巨大差异, 实现了目前相变材料热整流系数为

3.0的最高值。在光热发电研究中,大型储能光热发电系统已得到广泛的研究和应用,常见系统类型包括塔式、槽式、线性菲涅尔式及碟式<sup>[14]</sup>。例如,敦煌100兆瓦熔盐塔式光热电站<sup>[15]</sup>通过大量聚光镜追踪聚光,实现高效聚热并利用熔盐储能进行发电,但其投资成本巨大并且难以应用于小规模储能发电场景中。为解决小规模光热发电的能量存储与转换问题, Selvam等人<sup>[16]</sup>提出利用PCM提升热电厂(TEG)的发电效率,并且使用相变材料显著降低了热电发电机的热端和冷端温度,起到了冷却降温保护TEG的作用。Chargui等人<sup>[17]</sup>针对集成矩形菲涅尔透镜聚光器、集成PCM的热储罐和热TEG模块进行研究,热效率达到97%,TEG转化效率达到4.3%。Montero等人<sup>[18]</sup>对小型光热发电装置各层之间的界面热阻进行了分析,同时利用金属翅片提升了光热转化装置的储能效率。本研究将热整流材料与聚光-光热发电系统相结合,以提升系统发电效率与发电量为目标开展进一步的研究分析。

Cottrill等人<sup>[19]</sup>提出了热谐振器的概念。基于这一新概念,本研究利用相变材料捕获空气中的热能,通过相变潜热实现热能存储。当夜间环境温度下降时,存储的热能与外界形成温差,并通过热电发电片进行温差发电。该技术具有体积小、成本较低的优点,适用于多种小规模发电场景,但能量转换效率有限,限制了其实际应用。为提升系统性能,本研究将聚光与热谐振器结合,通过扩大热电器件冷热端温差以提升整体发电效率。进一步,将热整流材料与热谐振器耦合,利用热整流效应增强系统的集热与保温能力,日间通过扩大温差提升发电效率,夜间通过抑制储热部件热量损耗提升发电量。本研究选取了两种在接近室温条件下具有适宜相变温度且热导率-温度依赖性不同的相变材料——二十烷与PEG4000,主要原因是两种材料相变温度接近环境温度且热导率具有不同的温度依赖性,二十烷的热导率呈现负温度依赖性,而PEG4000的热导率随温度变化极小。两种材料在固液相态下均互不相溶,并可通过更换不同烷烃或分子量的PEG调节相变温度,为不同环境条件下热整流性能的进一步优化提供可能。基于上述特性,本研究选取这两种典型相变材料作为热二极管的测试体系,系统研究其热整流效应,并将该效应引入Cottrill等人<sup>[19]</sup>提出的热谐振器结构中。通过热

整流实现热谐振器内部保温特性的定向调控,增强其温度维持能力,进而提升系统的总发电量以及发电效率。

本研究提出利用热二极管的热整流效应,对聚光太阳能热电发电系统进行性能强化。通过引入具有定向热调控能力的热二极管材料,可增强光热-热电联合发电过程的能量传输与管理,从而提升系统整体发电效率。同时,针对传统光热发电技术存在的成本高、占地面积大、应用场景受限等问题,本研究设计了一种结构紧凑、适应性强的新型光热-热电集成发电装置。该装置在进一步提升发电效率后,有望在分布式发电、建筑能源系统等领域展现出良好的应用前景。

## 1 相变热整流材料分析及理论模型搭建

### 1.1 相变热整流材料选择及其热整流性能分析

本研究选取了热导率随温度变化特性不同的两种相变材料——二十烷与PEG,用于调节热二极管在不同传热方向上的等效热导率。热二极管的性能主要依赖于材料体系本身热导率的非对称温度依赖性,而非界面热阻效应。通过将相变材料与非相变材料复合,或采用热导率随温度变化特性不同的两种相变材料,均可实现热整流。在拥有双相变材料体系的热二极管中,当正向传热时,两种材料均处于高热导率状态,而反向传热时则均处于低热导率状态。基于此,本研究选用二十烷作为一端,其热导率随温度升高而显著下降,另一端选用PEG,其热导率随温度变化较小。同时,两种材料在液态下互不相溶,为构建热整流提供了基础。热整流效应的强弱可通过热通量进行量化表征。其中,热通量 $q(\text{W}/\text{m}^2)$ 由材料热导率 $\lambda[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ 与温度梯度 $\frac{dT}{dx}$ ( $\text{K}/\text{m}$ )共同决定。通过测量正向热通量 $q_1$ 与反向热通量 $q_2$ ,并依式(1)与式(2)计算热整流系数 $Q$ ,即可评估热整流效应的强弱。

$$Q = \frac{q_1}{q_2} \quad (1)$$

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

理论热整流系数最大值解析表达式如式(3)所示,用于评估由两种具有不同温度依赖热导率特性材料组成的热二极管的热整流比。结果表明,热整

流比主要取决于两种材料热导率随温度变化特性的差异。

$$Q_{\text{Max}} = \sqrt{\frac{K_{A2}K_{B1}}{K_{A1}K_{B2}}} \quad (3)$$

式中,  $K_{A1}$ 、 $K_{B1}$  分别表示 PEG 以及二十烷相变之前的热导率[W/(m·K)],  $K_{A2}$ 、 $K_{B2}$  分别表示相变之后的热导率[W/(m·K)]。并且将 PEG 端加热定义为正方向, 在二十烷一端加热定义为负方向,  $Q_{\text{Max}}$  代表热整流系数理论最大值。根据材料热物性参数(表 1), 利用表中相关数据通过式(3)可以推算出理论最大热整流系数  $Q_{\text{Max}}$  为 1.57。

表 1 PCM 热性能参数

参数	二十烷	PEG4000
固体密度/(kg/m <sup>3</sup> )	815	1200
液体密度/(kg/m <sup>3</sup> )	780	1150
相变温度/°C	38	58
固体热导率/[W/(m·K)]	0.411	0.220
液体热导率/[W/(m·K)]	0.160	0.212
相变潜热/(J/g)	244	177
固体比热容/[J/(g·K)]	2.0	2.1
液体比热容/[J/(g·K)]	2.2	2.3

## 1.2 相变热整流效应测试模型及光热-热电发电装置模型

本研究内容主要分为两部分。第一部分针对二十烷与 PEG 在常规加热条件下易发生泄漏的问题, 采用数值模拟的方法对其热整流效应进行稳态条件下的测试与分析。计算模型如图 1(a)所示, 由两个直径均为 2 cm 的圆柱组成, 总厚度为 15 mm。定义尺寸比为 PEG 与二十烷的厚度比例, 例如尺寸比为 5:5 表示两种材料各占总厚度的 50%。

第二部分, 光热-热电发电装置的具体模型如图 1(b)所示。内部储热单元为二十烷区域, 其尺寸为 100 mm×100 mm×100 mm, 装置外壁均采用厚度为 3 mm 的亚克力板材, 其相变温度较高, 可有效避免因材料熔化引起的泄漏问题。外层 PEG 区域环绕于二十烷外侧, 其宽度为 7 mm、高度为 100 mm。二十烷因具有较高的相变焓, 可作为主要储热材料, 同时由于其热导率在相变前后差异显著, 使其兼具热整流功能。在二十烷区域上方布置一块尺寸为 100 mm×100 mm 的铝制散热片, 用于快速响应外界温度变化, 从而与内部储热材料形成稳定温差。TEG 采用偲睿 TEG1-241-4.0-6 型, 尺

寸为 50 mm×50 mm×4 mm, 置于储热材料与散热片之间。TEG 通过胶合方式固定于散热片一侧, 另一侧则与二十烷直接接触。在模拟稳态及非稳态加热条件下装置的发电性能时, 设有热二极管的模型中外外部区域 A 与内部区域 B 分别为 PEG 和二十烷; 而无热二极管模型中区域 A 与 B 均为二十烷, 如图 1(c)所示。相关性能测试参数见表 2, 结果表明, 在可承受的温差范围内, 发电效率随温差变化, 整体输出功率与温差的平方基本呈线性关系。

表 2 TEG 发电测试数据

Table 2 Thermoelectric sheet power generation test data

温差变化/°C	电压/V	电流/A	功率/W
29	1.08	0.078	0.084
39.2	1.27	0.153	0.194
49.4	1.43	0.240	0.343
59.6	1.61	0.340	0.547
70	1.71	0.408	0.698
79	1.81	0.464	0.842
88.6	1.93	0.528	1.020

热整流在太阳能收集系统储能与保温、量子计算机及超导装置等隔热与低温维持场景中具有明确的应用需求。在传统储热与保温系统中引入热二极管, 可使系统在白天高效捕获并储存太阳能, 同时在夜间有效抑制热量的反向散失, 从而降低系统整体热损失。具体而言, 该装置在白天通过激活热传导路径以促进热量积累。此时, 热二极管内的二十烷因内部温度较低且尚未相变, 处于高热导率状态, 而 PEG 在相变前后热导率变化较小, 整体仍保持较高导热能力, 两者共同作用形成高效导热通道。夜间, 系统通过调控热二极管材料状态实现被动隔热。随着二十烷进入相变后的低热导率状态, 而 PEG 的热导率基本维持不变, 系统整体热导率显著降低, 从而有效抑制热量向外传递。这一机制可增大装置内部二十烷与外部环境之间的温差, 进而通过 TEG 实现电能输出, 如图 1(d)所示。

## 1.3 数值模型

本研究针对自主构建的光热-热电发电装置开展数值模拟研究。为分析装置内部温度场及热通量的变化特征, 采用计算流体动力学(computational fluid dynamics, CFD)进行仿真分析。基于 Fluent 软件, 对不同工况下材料的热整流特性和装置在稳态以及非稳态加热条件下的运行性能进行了系统研

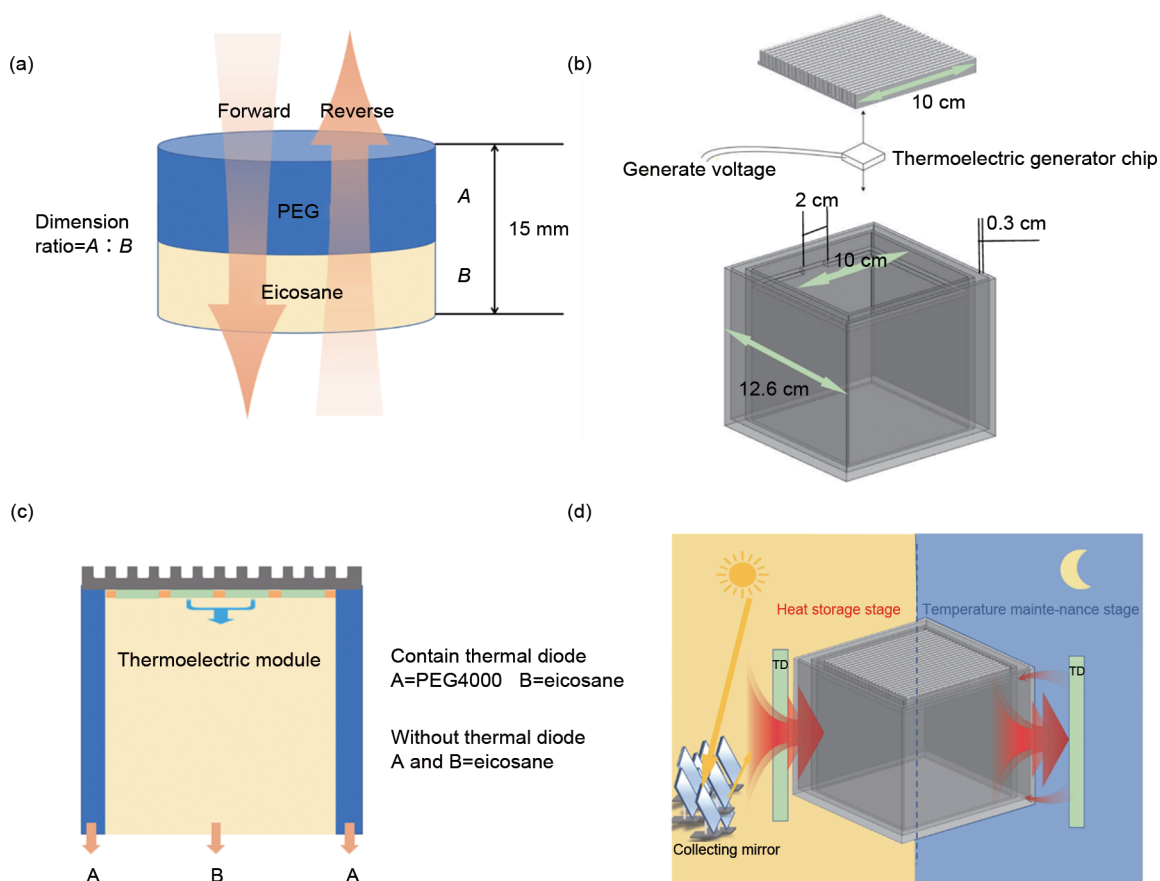


图 1 (a) 热整流效应测试模型及尺寸比示意图；(b) 光热-热电发电装置三维模型结构图；(c) 光热-热电发电装置二维示意图；(d) 热整流强化光热-热电发电装置原理图

Fig. 1 (a) Schematic diagram of the thermal rectification effect test model and size ratio; (b) three-dimensional structure diagram of the photothermal-thermoelectric power generation device; (c) two-dimensional schematic diagram of the photothermal-thermoelectric power generation device; (d) schematic diagram of the principle of the enhanced photothermal-thermoelectric power generation device with thermal rectification

究，具体设置如下。

控制方程采用基于压力的分离求解器进行求解，并通过能量方程与凝固-熔化模型模拟相变过程。压力-速度耦合选用 Coupled 算法，梯度项离散基于最小二乘法单元格式 (least squares cell based)。动量与能量方程均采用二阶迎风格式进行空间离散，时间项则通过二阶隐式格式进行瞬态离散。

为提升计算收敛性，各物理量的欠松弛因子设置如下：动量为 0.75，压力为 0.75，密度为 0.9，体积力为 0.9，液相分数更新为 0.8，能量为 0.8。相变材料在相变前后的物性参数分别设定，同时在光热-热电发电装置模型中开启重力模型，模拟由于材料相变前后密度变化产生的内部自然对流，环境温度  $T_{amb}$  设置为  $5^{\circ}\text{C}$ 。

在稳态模拟中，加热面设置为定热流边界；在非稳态模拟中，其热流由式(9)定义。非加热面设置与外界环境对流传热，对流换热系数取  $5 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ 。装置内部各区域之间的传热设置为耦合传热。顶部采用铝材，以快速响应外界温度变化。

此外，热整流效应测试模型的基本参数设置与光热-热电发电装置模型保持一致，两者区别仅在于：测试模型中，圆柱体顶部与底部分别设置为加热面与冷却面，四周为绝热边界条件。该配置旨在准确测量并分析系统内部热通量的变化规律。

由于光热-热电发电装置结构及材料组成较为复杂，为简化模拟并确保计算可行性，引入如下合理假设。①忽略其中 TEG 以及其余非 PCM 的部件影响；②忽略 PCM 本身的过冷现象。

相变材料在各阶段的蓄热过程可由如下控制方

程表示:

$$\begin{aligned} & \text{固相时}(T_{\text{amb}} < T_{\text{pcm}} < T_{\text{melt}}): \\ & Q_{\text{pcm}} = m_{\text{pcm}} C_s (T_{\text{pcm}} - T_{\text{amb}}) \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} & \text{固液混合时}(T_{\text{pcm}} = T_{\text{melt}}): \\ & Q_{\text{pcm}} = m_{\text{pcm}} [C_s (T_{\text{pcm}} - T_{\text{amb}}) + H] \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & \text{液相时}(T_{\text{pcm}} > T_{\text{melt}}): \\ & Q_{\text{pcm}} = m_{\text{pcm}} [C_s (T_{\text{pcm}} - T_{\text{amb}}) + H] + m_{\text{pcm}} C_l (T_{\text{pcm}} - T_{\text{amb}}) \end{aligned} \quad (6)$$

式中,  $Q_{\text{pcm}}$  是进入PCM的热通量( $\text{W}/\text{m}^2$ ),  $T_{\text{amb}}$  是环境温度( $^{\circ}\text{C}$ ),  $m_{\text{pcm}}$  是PCM的质量( $\text{kg}$ ),  $C$  是比热容( $\text{J}/(\text{kg}\cdot^{\circ}\text{C})$ ),  $T_{\text{pcm}}$  是PCM的温度( $^{\circ}\text{C}$ ),  $H$  是潜热容( $\text{J}/\text{kg}$ ),  $T_{\text{melt}}$  是PCM的熔化温度( $^{\circ}\text{C}$ )。

TEG发电功率由下式得出:

$$P_{\text{max}} = \frac{V_{\text{oc}}^2}{4R} \quad (7)$$

$$V_{\text{oc}} = N \cdot \alpha_{\text{pn}} \cdot \Delta T \quad (8)$$

$$P_{\text{max}} = \frac{(N \cdot \alpha_{\text{pn}} \cdot \Delta T)^2}{4R} \quad (9)$$

式中,  $V_{\text{oc}}$  为开路电压( $\text{V}$ ),  $N$  为热电偶(PN结)对数,  $\alpha_{\text{pn}}$  为塞贝克系数( $\text{V}/^{\circ}\text{C}$ ),  $\Delta T$  为有效温差( $^{\circ}\text{C}$ )。

TEG的热电发电效率 $\eta$ 由如下公式给出:

$$\eta = \frac{P_{\text{max}}}{Q_{\text{in}}} \times 100\% \quad (10)$$

式中,  $P_{\text{max}}$  是TEG输出的最大可用电功率( $\text{W}$ ),  $Q_{\text{in}}$  是从热源流入TEG热端的总热流量( $\text{W}$ )。其中模拟对象与对照组热电发电装置的 $Q_{\text{in}}$ 一致, 所以最终本研究所述的发电效率的提升与 $P_{\text{max}}$ 相关, 而模拟中 $P_{\text{max}}$ 主要与 $N$ 、 $\alpha_{\text{pn}}$ 、 $\Delta T$ 以及 $R$ 相关, 其中 $N$ 、 $\alpha_{\text{pn}}$ 为常数,  $R$ 的变化较小暂且忽略不计。所以本研究中的发电效率提升量 $\eta_i$ 主要与有效温差相关, 将其简化定义为式(11):

$$\eta_i = \frac{\Delta T_1^2 - \Delta T_2^2}{\Delta T_2^2} \times 100\% \quad (11)$$

式中,  $\Delta T_1$  是添加热二极管材料后TEG两端的有效温差( $^{\circ}\text{C}$ ),  $\Delta T_2$  是未添加热二极管材料TEG两端的有效温差( $^{\circ}\text{C}$ )。

#### 1.4 模型验证

为验证热整流效应测试模型的可靠性, 考虑到二十烷与PEG在直接测试中存在泄漏问题, 本研究选用膨胀蛭石复合二十烷以及通过一步法合成的PEG/聚氨酯/丙烯酸固-固相变材料作为测试对象, 并测定其相关物性参数用于仿真。验证实验在制冷端温度设定为 $5^{\circ}\text{C}$ 、加热端为 $65^{\circ}\text{C}$ , 四周保持隔热

的条件下进行。由于热整流系数需要在待测样品两端温度恒定、热通量稳定后取得, 并且由于实际实验时, 加热片以及冷却片的功率在加热到指定温度前并不完全恒定, 数据与模拟不能完全匹配, 所以实验数据与模拟结果均在体系达到热稳态后采集, 对比结果如图2(a)所示。结果显示, 实验与模拟温度之间的平均偏差约为1.7%。该偏差主要源于实际测试中难以实现完全理想的隔热条件, 导致部分热量散失, 使得实验温度略低于模拟值。尽管存在一定偏差, 但二者整体趋势吻合良好, 表明所建立的仿真模型具有较高的可靠性, 可用于后续热整流效应的分析与预测。

针对光热-热电发电装置的模型验证, 本小节通过搭建实验测试平台, 对前述设计的光热-热电发电装置进行降温过程测试。实验以 $60^{\circ}\text{C}$ 为初始温度, 在 $5^{\circ}\text{C}$ 环境温度的条件下, 监测装置内部二十烷的温度变化。结果如图2(b)所示, 整体温度首先快速下降至二十烷的相变温度, 随后进入相变阶段, 温度下降速率显著减缓; 当相变完成后, 温度下降速率再次加快, 直至最终趋近环境温度。实验测得的数据与数值模拟结果吻合良好, 进一步验证了仿真模型的可靠性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同尺寸比PCM的热整流效应分析

本小节针对不同尺寸配比的复合相变材料体系开展了热整流模拟研究。定义热量PEG端传向二十烷端为正向传导, 反之为逆向传导, 尺寸比以PEG与二十烷的体积比表示。模拟中, 二者均简化为直径2 cm的圆柱体, 考察的尺寸比分别为8:2、6:4、5:5、4:6与2:8。两端保持 $60^{\circ}\text{C}$ 的恒定温差, 冷端温度设定为 $5^{\circ}\text{C}$ 。尺寸比为8:2, 即二十烷仅占20%。在反向加热过程中, 二十烷在数分钟内完全熔化[图3(a)], 但由于其整体占比小, 整体热导率变化不明显, 因此该条件下热整流系数仅为1.2[图3(b)]。在尺寸比为6:4、5:5和4:6时, 尽管各体系中二十烷占比差异明显, 但计算表明, 实际发生相变的区域体积比例基本稳定在复合体系总体积的35%, 仅出现小幅波动。因此, 由相变引起的热导率差异所带来的热整流效应较为稳定, 且接近最大值, 对应热整流系数分别为1.39、1.405与1.395。当继续增加二十烷占比至尺

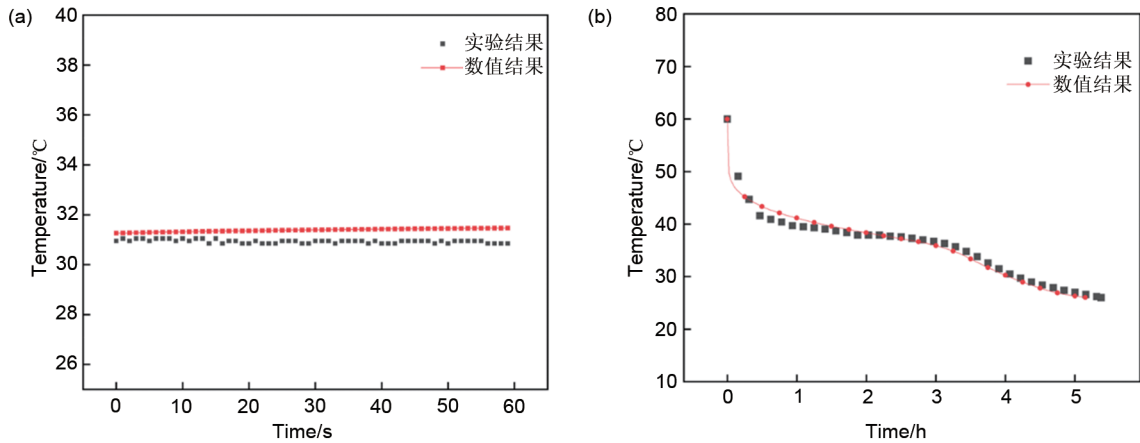


图 2 (a) 热整流效应测试数值结果与实验结果对比图; (b) 光热-热电发电装置数值结果与实验结果对比图  
 Fig. 2 (a) Comparison chart of test results of thermal rectification effect with experimental results; (b) comparison chart of numerical results of photothermal-thermoelectric power generation device with experimental results

寸比为 2 : 8 时, 其相变区域仍保持稳定。然而, 由于二十烷总体积已达 80%, 体系中存在较大比例未发生相变的区域, 该部分仍保持 0.411 的较高热导率, 导致整体热通量显著上升而差值未能进一步扩大, 使热整流系数下降至 1.259。综上, 在 60°C 温差条件下, 尺寸比为 5 : 5 时热整流效果最佳, 最大热整流系数可达 1.405。

2.2 不同温差下 PCM 热整流效应分析

在上述热整流模型的基础上, 本小节系统研究了不同温差条件下 PCM 所引起热整流效应差异。本节中所测试的热整流系数均在正反温度恒定且两种 PCM 尺寸相同的情况下测量, 所得的最大热整流系数也是特定情况下的最大值, 在后续的应用中无恒定冷源则热整流系数会随之变化。模型中冷却端温度统一设定为 5°C。由于材料本身热导率较低, 热整流材料整体的温度梯度较大, 这种情况下二十烷的完全相变温度区间为 35~95°C, 将加热端温度分别设定为 25°C、35°C、55°C、75°C、95°C 和 115°C, 以覆盖相变前、相变过程及完全熔化等典型状态, 从而全面揭示不同温差条件下热整流效应的变化规律。在计算过程中, 模型忽略热量损失, 因此正向热通量随加热端温度升高呈线性增长。如图 4(a)~(b) 所示, 当加热端温度为 25°C 和 35°C 时, 整体尚未达到二十烷的相变起始温度, 材料热物性保持稳定, 管道内正、反向热通量基本一致, 未出现热整流效应,

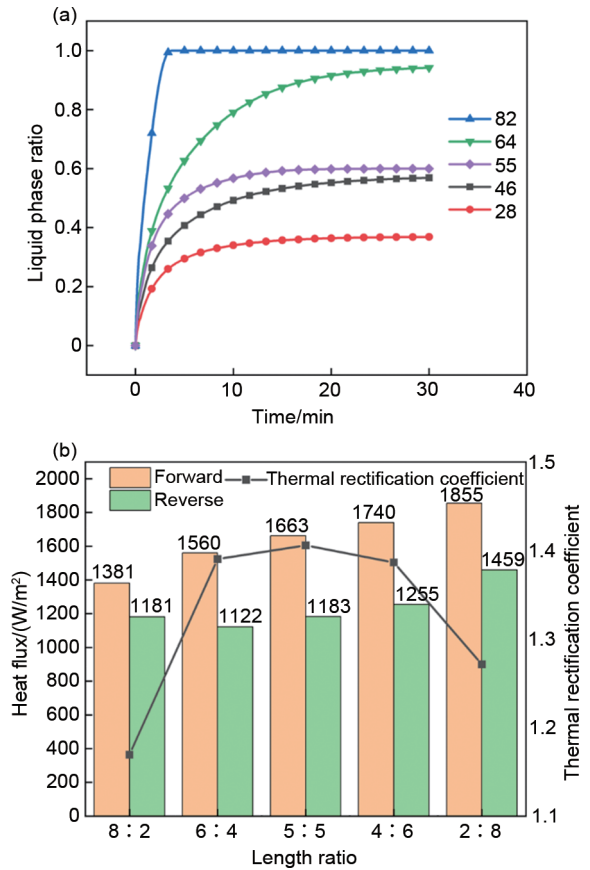


图 3 (a) 不同尺寸下反向加热时二十烷液相率对比图; (b) 不同尺寸比下正反热通量对比图以及热整流系数图  
 Fig. 3 (a) Comparison chart of liquid phase rates of twenty-element oil under reverse heating of different sizes; (b) comparison charts of forward and reverse heat fluxes and heat rectification coefficients at different sizes

对应的热整流系数始终维持在1。随着加热端温度进一步升高,当冷热端温差达到 $50^{\circ}\text{C}$ 时,二十烷开始相变,其热导率也开始由 $0.411\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 骤降至 $0.16\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,显著削弱了热量沿反向传递的能力,使反向热通量降低至 $1050\text{ W}/\text{m}^2$ ,正反向热通量差值从0增大至 $312\text{ W}/\text{m}^2$ ,从而产生明显的热整流效应,热整流系数由1提升至1.3。当加热端温度升至 $75^{\circ}\text{C}$ 时,二十烷仍处于相变区间内,相变区域进一步扩大。并由于材料热物性突变幅度减小,反向热通量不再迅速,而是呈现缓慢增长趋势,使得正、反向热通量差值继续扩大至 $689\text{ W}/\text{m}^2$ ,热整流系数相应提高至1.41。当温差进一步增大至 $90^{\circ}\text{C}$ 时,二十烷已基本完成相变并处于完全熔化状态,此时热导率相较于上一阶段变化有限,反向传热能力趋于稳定,而正向热通量仍随温差线性增加,从而使正、反向传热不对称性达到最大,热整流效应在该阶段达到峰值,对应的热整流系数提高至1.53。当体系温度进一步升高并完全离开二十烷的相变区间后,可以明显观察到热整流系数基本保持不变。这是由于相变过程结束后,材料的热导率趋于稳定,不再发生显著变化,正、反向传热过程中的热物性差异不再进一步放大。此时,尽管正向热通量仍随温差增大而线性增加,但反向传热能力同步提升,正反向热通量差值相较上一阶段呈协同增长趋势,未再出现明显拉大,故热整流效应进入平台阶段,热整流系数维持在相对稳定的水平。

### 2.3 稳态条件下光热-热电发电装置性能分析

本小节重点分析在稳态工况下,引入热二极管对光热-热电发电装置性能的影响。为此,建立数值模型,在环境温度为 $5^{\circ}\text{C}$ 的条件下,对正方体结构的4个侧面作为集热面分别施加 $30^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $90^{\circ}\text{C}$ 和 $120^{\circ}\text{C}$ 的均匀加热边界,并将底部设置为绝热边界,以研究热二极管对升温过程的影响。此外,将二十烷材料整体分别设置为 $30^{\circ}\text{C}$ 、 $60^{\circ}\text{C}$ 、 $90^{\circ}\text{C}$ 和 $120^{\circ}\text{C}$ ,以考察降温条件下热整流效应对系统发电性能的作用。

如图5(a)所示,系统整体在从 $30\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的加热过程中在温度达到相变开关温度后,内部二十烷平均温度要高于未添加热二极管的对照组,表明热二极管的引入并不会对系统整体升温产生负面影响。主要原因有两个,第一是热整流材料导热通路开启,此时传热速度较快,如若外层不是PEG而是二十烷

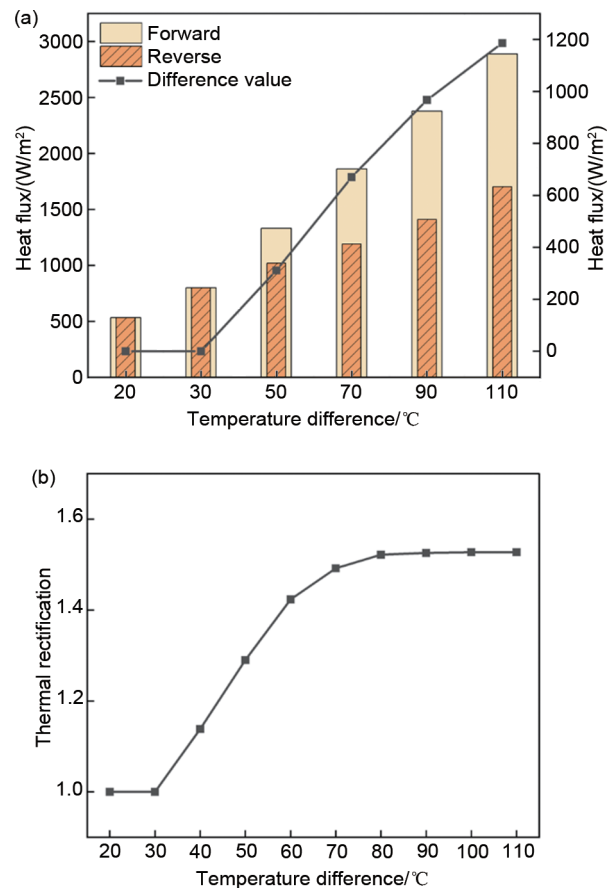


图4 (a) 不同温差下正反热通量及差值; (b) 不同温差下热整流系数

Fig. 4 (a) Positive and negative heat fluxes and their differences under different temperature differences; (b) thermal rectification coefficient under different temperature differences

材料则会导致最外层温度上升后,二十烷相变导致热导率急速下降阻碍内部升温;第二点主要是将外层一部分替换为PEG材料其焓值为 $177\text{ J}/\text{g}$ 略低于二十烷的 $244\text{ J}/\text{g}$ ,则相变时吸收热量更少,使得更多热进入内部,让内部温度上升速率更快,由于TEG放置位置在中心二十烷表面,所以二十烷的整体温度上升对于发电较为重要。在降温过程中,如图5(b)~(c)所示,当材料整体温度为 $30^{\circ}\text{C}$ 时,由于尚未达到PCM的相变温度,材料热物性基本保持稳定,模型内部未出现显著的热场演化,引入与未引入热二极管的降温曲线几乎重合。然而,由于模型与环境之间仍存在温差,系统依然能够产生微量的电能输出。随着内部温度升高至 $60^{\circ}\text{C}$ ,二十烷开始发生相变并逐渐完全熔化,其热导率随温度升高发生骤降,在体系内部形成动态高热阻层,有效

抑制热量向外界环境的回流，使内外边界之间能够维持更大的稳定温差，热二极管的单向传热特性得到充分发挥。在该工况下，总发电量提升达到峰值，达到了 20.79%，降温时两组之间温差最大提升约 6℃，添加热二极管一组内部温度为 16℃，未添加一组为 10℃。同一时间发电效率最高提升了约 1.56 倍，但由于此时整体温差较低，所以虽然在这一时间段发电效率提升较大但在总发电量的提升上并不够明显。随着内部温度由 60℃ 进一步升高至 90℃ 和 120℃，系统的绝对发电量虽然在持续增加，但相较于未引入热二极管的对照模型，其总发电量提升幅度分别下降至 17.62% 和 14.58%。这一现象主要源于二十烷相变诱导的热整流效应逐渐减弱。当温度升高至 90℃ 及以上时，二十烷已迅速完成相变并长期处于稳定的熔融状态，其热导率随温度变化趋于平缓，相变诱导的热阻调制能力显著减弱，原有的热调制“开关”逐步失效，使 PCM 由相变过程中形成的动态高热阻层转变为静态低热导层，此时，二十烷本质上仅表现为一种固定低热导率材料，而不再是能够随温度变化主动调节热流，从而导致热整流效应逐渐趋于饱和。此时，热二极管相对于对照组所能额外提供的温差增益受到明显限制，尽管系统整体温度继续升高，发电量仍有所增加，但单向传热结构对总发电量的提升作用呈现明显的递减特征。所以在储能温度达到相变点之后，热整流效应所发挥的作用较小，如若使用聚光比较大的聚光镜或其他俘获能源的量较高，则需要更换相变温度更高的材料，或者更改合适的装置尺寸以减少集热面、扩大内外热交换界面，从而实现效率的进一步提升。

### 2.4 非稳态条件下聚光太阳能热电发电性能分析

基于上述稳态工况条件，本小节进一步探讨在非稳态条件下引入热二极管对光热-热电发电装置性能的影响。与稳态工况不同，非稳态条件下的热源由聚光镜聚光产生，其加热过程参照太阳日照特性，采用 12 h 加热、12 h 冷却的工况，以简单模拟昼夜交替条件下系统的动态热响应特性。整体变化情况如图 6(a) 所示，环境温度设置为 5℃—20℃—5℃—0℃—5℃ 的周期性波动。在该条件下，聚光产生的热源温度均在 6 h 时达到峰值，由于温度的波动变化，较低的最高温度无法使得相变材料完全熔化，所以选择最高温为 50℃、100℃、150℃

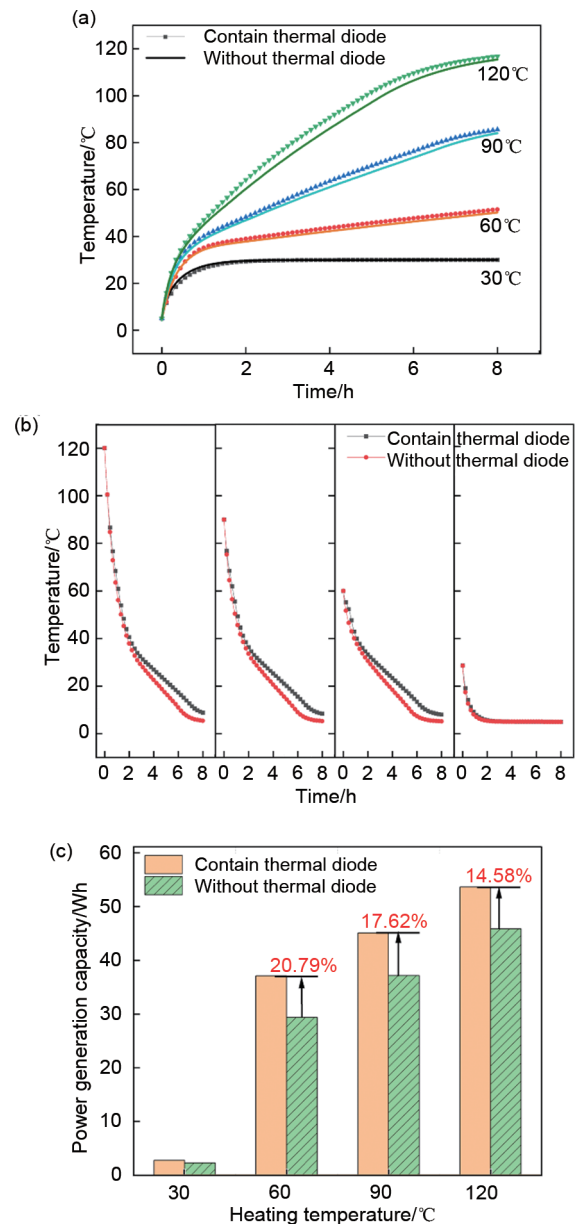


图 5 (a) 稳态工况下升温情况对比; (b) 稳态情况下降温情况对比; (c) 稳态情况下预测发电量对比

Fig. 5 (a) Comparison of temperature rise under steady-state conditions; (b) comparison of steady-state conditions and cooling situations; (c) comparison of predicted power generation in a steady state situation

和 200℃，分别对应工况进行模拟研究。

如图 6(b)~(c) 所示，不同工况下系统在加热阶段表现出明显差异。在工况 1 中，系统最高加热温度为 50℃，整体经历了二十烷的相变过程，温度曲线在相变阶段出现明显的平台期。此时，引入与未引入热二极管的加热曲线基本重合，二者差异不显著。这是由于两种结构中二十烷均处于相变区

间,其相变吸热行为主导了系统的升温过程,从而削弱了热二极管结构差异对加热响应的影响。当最高温度进一步升高至 $100^{\circ}\text{C}$ 、 $150^{\circ}\text{C}$ 和 $200^{\circ}\text{C}$ (工况2~4)时,引入热二极管的加热曲线整体高于未引入热二极管的对照组。这是由于热二极管结构中外侧二十烷被PEG替换,PEG在 $58^{\circ}\text{C}$ 才开始相变,且相变焓低于二十烷,同时其在相变完成后的热导率高于液态二十烷,使得外层传热能力增强,系统在加热阶段更易将外部热量传递至内部,从而表现出更快的温度累积和更高的瞬时温度。此外,可以观察到各工况下加热曲线达到峰值温度的时间均滞后于设定工况时间,表明系统在非稳态条件下存在一定的热响应滞后特性。而在降温阶段,热二极管对系统热响应和发电性能的影响同样明显。在工况1中,二十烷相变结束后,冷却初期引入热二极管的系统温度略高,但随时间推移逐渐与未引入系统趋于一致,直至降至环境温度。这是源于二十烷相变后热导率低于PEG,抑制了热量向外界的扩散,增强了保温能力,从而略微提升发电量。在工况2中,当系统冷却至约 $58^{\circ}\text{C}$ 时,热二极管触发PEG液-固相变并释放潜热,温度曲线出现短暂平台期,相比未引入热二极管明显延长了保温时间并扩大了温差,总发电量提升了12.5%,降温阶段内部平均温度两组之间最大差值为 $10^{\circ}\text{C}$ ,添加热二极管一组为 $22^{\circ}\text{C}$ ,未添加一组为 $12^{\circ}\text{C}$ ,同一时间发电效率最高提升2.36倍。但由于此时内部温度与环境温度差值较小,即使发电效率大幅提升,但对于整体发电量提升较小。当最高温度进一步升高至 $150^{\circ}\text{C}$ 和 $200^{\circ}\text{C}$ (工况3和工况4)时,降温阶段仍可观察到由PCM引起的延缓降温现象,但相较于工况2,PEG的放热平台期不再明显。这主要是由于初始温度较高、系统与环境之间的温差增大,冷却过程中放热速率加快,温度曲线整体下降更为迅速。尽管更大的温差使系统的绝对发电量继续增加,但相对于未引入热二极管的对照组,其总发电量提升幅度分别降至11.4%和9.6%。与稳态条件下相同,这是因为热二极管的热整流效应在高温下趋于饱和,因此相对效率下降。

### 3 结论

本研究主要针对二十烷以及聚乙二醇4000这两种热导率具有不同温度依赖性的材料进行了不同

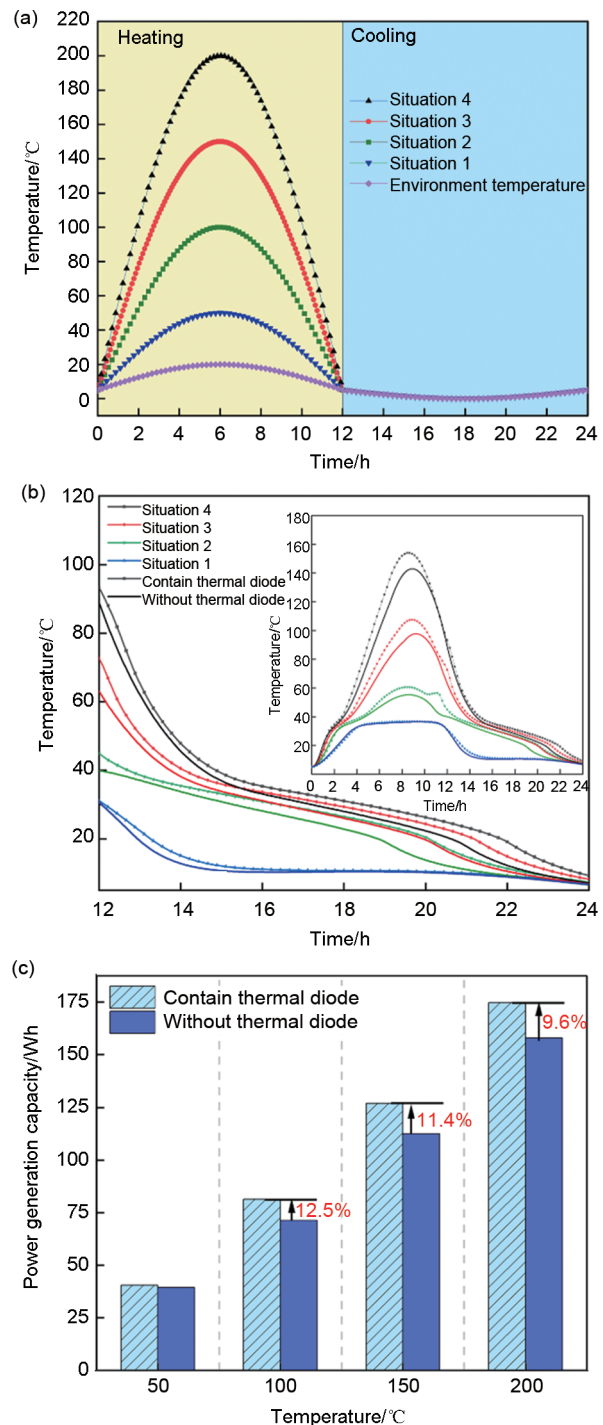


图6 (a) 非稳态不同工况示意; (b) 非稳态情况下二十烷温度对比; (c) 非稳态情况下预测发电量对比

Fig. 6 (a) Schematic of different non-steady-state operating conditions; (b) comparison of eicosane temperatures under non-steady-state conditions; (c) comparing predicted power generation under non-steady-state conditions

情况下的热整流效应模拟分析,同时,对光热-热发电装置进行了建模与实际搭建,并将热整流材

料应用于装置中。通过数值模拟,研究了在稳态以及非稳态加热条件下,热整流材料对装置发电效率的提升以及发电量的影响。基于上述研究,得出以下结论。

(1) 二十烷与聚乙二醇两种相变材料的热整流效应随尺寸变化显著。在60℃温差下,由于热整流效应的测试需要对材料进行一端加热一端冷却,从而使其产生温度梯度,所以使得材料在不同温度梯度下的熔化程度不同,而材料的熔化程度决定了材料的热导率,进而影响材料的热整流系数,经过模拟得出尺寸比在5:5时取得最大值,对应的热整流系数最大可达1.405。在固定尺寸比下,随着温差增大,使得热导率变化的主体材料二十烷相变区域进一步提高,从而使得正向传热与反向传热时的整体热导率变化更加显著,从而使得热整流系数升高,当温差增至90℃时,热整流系数达到最大值1.53,进一步增大温差不会提高热整流系数,这是由于温差足够大,二十烷已经完全熔化,想要在此温差下进一步提升热整流系数需要选择相变温度更为合适并且相变前后热导率差值较大的相变材料。

(2) 对光热-热电发电装置在稳态与非稳态加热条件下的性能进行了对比研究,并结合热电发电片的实测数据对发电量进行估算。结果表明,在稳态加热工况下,当加热温度达到60℃时,发电量提升最为显著,可达20.79%,并且在部分时间下发电效率提升了1.56倍;在非稳态加热条件下,情况更为接近热整流效应模拟的情况,在加热面温度最高为100℃工况时,二十烷实现了完全相变,从而使得发电量提升了12.5%,发电效率最大提升了约2.36倍。此外,虽然在特定时间段内,添加热二极管的发电效率大幅提升,但此提升主要体现在整体温度较低时,所以对整体发电量的提升有限,未来需要对如何在较高温度时扩大热整流效应进行进一步的深入研究。

(3) 本研究提出的基于相变热整流材料的光热-热电发电装置,不仅可通过多组热电片的串并联设计实现较高发电功率与夜间持续供电,更重要的是,其核心热整流原理可广泛拓展至电池热管理、建筑节能墙体等需要定向热控的领域。同时,本研究中的热整流材料体系具有良好的温度适应性,通过替换不同相变温度的材料(如高温石蜡、

赤藓糖醇、甘露醇及不同分子量聚乙二醇等),可在30~300℃以外的宽温区内实现可控的热整流效应,从而为不同温度场景下的热能定向管理提供了可扩展的材料解决方案。

## 参考文献

- [1] GEBREABE S T, BOGALE D, HAILU A, et al. Advances in solar energy technologies: A comprehensive review of photovoltaic, thermal, and hybrid systems for sustainable energy solutions[J]. *Next Research*, 2026, 3: 101176. DOI: 10.1016/j.nexres.2025.101176.
- [2] ROSLAN M F, RAMACHANDARAMURTHY V K, MANSOR M, et al. Techno-economic impact analysis for renewable energy-based hydrogen storage integrated grid electric vehicle charging stations in different potential locations of Malaysia[J]. *Energy Strategy Reviews*, 2024, 54: 101478. DOI: 10.1016/j.esr.2024.101478.
- [3] 丁怡婷. 全国累计发电装机容量同比增长17.3%[N]. 人民日报, 2025-11-26.
- [4] 邵常焜, 汤勇, 陈恭, 等. 热二极管及其热控功能结构制造的研究现状与发展趋势[J]. *机械工程学报*, 2024, 60(20): 271-288. SHAO C K, TANG Y, CHEN G, et al. Development status and perspective trend of thermal diodes and its thermal control functional structure manufacture[J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2024, 60(20): 271-288.
- [5] WONG M Y, TSO C Y, HO T C, et al. A review of state of the art thermal diodes and their potential applications[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 164: 120607. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120607.
- [6] WEN S Z, LIU X L, CHENG S, et al. Ultrahigh thermal rectification based on near-field thermal radiation between dissimilar nanoparticles[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2019, 234: 1-9. DOI: 10.1016/j.jqsrt.2019.05.026.
- [7] XU G D, SUN J, MAO H M, et al. Near-field radiative thermal rectification assisted by black phosphorus sheets[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2020, 149: 106179. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2019.106179.
- [8] TRAI PATTANAKUL B, TSO C Y, CHAO C Y H. A phase-change thermal diode using electrostatic-induced coalescing-jumping droplets[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2019, 135: 294-304. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.01.110.
- [9] WONG M Y, ZHU Y H, ZENG Y J, et al. Thermal rectification enhancement of coalescence-jumping phase transition thermal diodes using Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid nanofluids[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2022, 24(6): 2100958. DOI: 10.1002/adem.202100958.
- [10] DAMOULAKIS G, JAFARI GUKEH M, KOUKORAVAS T P, et al. High-performance planar thermal diode with wickless components [J]. *Journal of Electronic Packaging*, 2022, 144(3): 031004. DOI: 10.1115/1.4051467.

- [11] LYU J, SHENG Z Z, XU Y Y, et al. Nanoporous kevlar aerogel confined phase change fluids enable super-flexible thermal diodes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(19): 2200137. DOI:10.1002/adfm.202200137.
- [12] CARLOMAGNO I, CIMMELLI V A, JOU D. Enhanced thermal rectification in graded SicGe<sub>1-c</sub> alloys[J]. *Mechanics Research Communications*, 2020, 103: 103472. DOI: 10.1016/j.mechrescom.2020.103472.
- [13] MENG Z N, GULFAM R, ZHANG P, et al. Numerical and experimental study of the thermal rectification of a solid-liquid phase change thermal diode[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2020, 147: 118915. DOI:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.118915.
- [14] 康克佳. 光热发电:设备日趋完善 模式逐渐成熟[N]. *中国城市报*, 2024-09-23(6).
- [15] 任咪咪, 吴於人. “超级智能向日葵”: 敦煌 100 兆瓦熔盐塔式光热电站[J]. *科学画报*, 2025, 86(7): 22-23.
- REN M M, WU Y R. "Super intelligent sunflower": Dunhuang 100 MW molten salt tower photothermal power station[J]. *Science Pictorial*, 2025, 86(7): 22-23.
- [16] SELVAM C, MANIKANDAN S, KRISHNA N V, et al. Enhanced thermal performance of a thermoelectric generator with phase change materials[J]. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2020, 114: 104561. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2020.104561.
- [17] CHARGUI R, BECHIR N, MARZOUGUI M. High-performance solar energy conversion and storage system: Integration of Fresnel lens, phase change material, and thermoelectric generators[J]. *Solar Energy*, 2026, 303: 114172. DOI: 10.1016/j.solener.2025.114172.
- [18] MONTERO F J, LAMBA R, ORTEGA A, et al. A novel 24-h day-night operational solar thermoelectric generator using phase change materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 296: 126553. DOI:10.1016/j.jclepro.2021.126553.
- [19] COTTRILL A L, ZHANG G, LIU A T, et al. Persistent energy harvesting in the harsh desert environment using a thermal resonance device: Design, testing, and analysis[J]. *Applied Energy*, 2019, 235: 1514-1523. DOI:10.1016/j.apenergy.2018.11.045.