

木基生物质碳化骨架负载聚乙二醇相变材料及表面修饰对蓄传热性能的强化*

朱祥宁 冯黛丽[†] 冯妍卉[‡] 林林 张欣欣

(北京科技大学能源与环境工程学院, 北京 100083)

(2022 年 12 月 31 日收到; 2023 年 2 月 2 日收到修改稿)

以相变芯材为核心的复合相变材料的潜热储存技术, 对解决可再生能源间歇性问题有着关键作用. 本研究以天然竹木为原材料, 使用高温碳化方法得到碳化竹木, 并使其分别吸附氧化石墨烯和还原氧化石墨烯, 最终与聚乙二醇 (PEG2000) 复合形成稳定的复合相变材料. 实验结果表明, 还原氧化石墨烯可以达到很好的包封率、热导率和光热转换效率提升效果. 碳化竹木/还原氧化石墨烯/聚乙二醇三元复合相变材料包封率高达 81.11%, 熔化潜热为 115.62 J/g, 凝固潜热为 104.39 J/g, 热导率大幅提升至 1.09 W/(m·K) (纯 PEG2000 的 3.7 倍), 光热转换效率大幅提高至 88.35% (纯 PEG2000 的 3.1 倍).

关键词: 生物质碳化, 相变材料, 热导率, 光热转换效率

PACS: 88.30.mj, 91.60.Hg, 91.60.Ki, 78.20.nb

DOI: 10.7498/aps.72.20222466

1 引言

热能储存 (thermal energy storage, TES) 技术可对热量进行“移峰填谷”, 为实现“碳达峰与碳中和”目标奠定基础, 不仅在传统的采暖和制冷领域发挥着不可替代的作用, 在解决可再生能源消纳、电力系统调节和多能互补等领域也扮演着越来越重要的角色^[1,2]. 利用相变材料 (phase change materials, PCMs) 固-液相转变过程中伴随大量热量吸收和释放的特点^[3,4], 可对口解决能源随机性、波动性引起的时间、空间供需失配问题. 与无机相变材料相比, 有机相变材料克服了相分离和过冷方面的问题^[5,6], 在缓解能源危机、提高能源利用率等方面受到了更多的关注.

有机相变材料聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG), 具有适宜的相变温度 (46—65 °C)、较高的

相变潜热 (145—175 J/g)、良好的化学和热稳定性、无相分离、生物降解性好和无毒性等优点, 是一种备受青睐的储热材料^[7,8]. 然而, 其极低的热导率严重限制了储释热速率, 此外, 熔化状态下的泄漏是阻碍相变材料实际应用的另一个挑战^[9,10]. 采用多孔骨架材料对相变材料进行封装, 实现固载体形的同时提升材料的热、力特性, 是解决上述问题的一种有效手段. 在各类多孔骨架中, 注意到多孔碳骨架材料的化学和热稳定性、高表面积、孔道丰富和高导热性的优势, 尝试采用典型的多孔碳骨架 (如石墨^[11]、膨胀石墨^[12]、氧化石墨烯^[13]、碳纳米球^[14]和碳纳米管^[15]) 制备复合相变材料, 在解决了泄漏问题的同时实现了热导率一定程度的提升.

然而, 这些多孔碳骨架制备工艺复杂、周期长且价格昂贵, 同时影响了聚乙二醇良好的生物降解性和无毒性. 近年来, 研究人员致力于发展低成本、可持续、环境友好的生物质碳材料. 如 Zhao 等^[16]

* 国家自然科学基金 (批准号: 52176054, 52236006) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: dlffeng@ustb.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn

通过高温碳化法制备了一种基于土豆和白萝卜的高导热生物质多孔碳材料. Zhang 等^[17]通过对废弃大米进行高温碳化制备了一种高孔隙率的生物质碳材料. Li 等^[18]证明了以新鲜冬瓜、西瓜和南瓜为原料, 通过水热碳化和后热解过程, 可以生产出轻质、高导热的碳气凝胶. 天然木材具有独特的各向异性三维结构和完美的天然通道, 价格低廉且来源丰富来源丰富来源丰富^[19,20], 由其直接碳化得到的碳化木材 (carbonized wood, CW) 是作为相变材料支撑骨架的理想材料.

为了进一步提升复合相变材料的导热和光热转换性能, 近年来, 一些研究人员开始对多孔骨架进行功能改性, 调节多孔骨架的表面性能和孔隙/结构特征, 从而调控多孔骨架与相变材料之间的相互作用, 有效提高封装能力、储释热特性、导热性能和光热转换效率. Shen 等^[21]发现沸石经过酸处理后孔径增大, 改性的沸石具有更好的微观结构 (更大的孔径、更高的比表面积和整体形态的改变), 其封装能力和潜热大大增大 (82.6 J/g 增至 125.2 J/g). Zhang 等^[22]发现 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 改性使高炉矿渣的多孔结构得到明显改善, 孔隙明显扩大并出现了巨大的不规则缝隙状孔隙, 使高炉渣对石蜡的吸附能力几乎增大了 1 倍, 进而提高了潜热. Zou 等^[23]用 TiO_2 对膨胀石墨 (expanded graphite, EG) 进行亲水改性, 使其具有更好的润湿性和更快的吸附速率, 在浸渍过程中具有更大的吸附能力, 与相变芯材之间的结合力更强, 有效防止了相变芯材泄漏. Xie 等^[24]采用 Al_2O_3 改善膨胀石墨的亲水性来制备复合相变材料, 在对芯材的相变温度影响不大的前提下, 由于浸渍过程中较快的吸附速率和较大的吸附能力, 复合相变材料的潜热提升为 161.8 J/g, 仅比理论值 (167.7 J/g) 低 5.9 J/g. Yang 等^[25]发现还原氧化石墨烯 (reduced graphene oxide, RGO) 改性三聚氰胺海绵的丰富网络骨架结构为石蜡实现相变前后的形状稳定提供了巨大的表面张力和毛细力, 复合相变材料表现出良好的光吸收性、高储热能力和优良的传热性能, 潜热达到 137 J/g, 光热转换效率高达 81%, 热导率比纯石蜡高 121%. Zhang 等^[26]采用氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 和还原氧化石墨烯对泡沫铜 (copper foam, CF) 进行表面改性, 改性的泡沫铜为石蜡的吸附提供了大量的活性位点, 这些活性位点稳定且不易泄漏, 复合相变材料的热导率相较于纯石蜡提高了 300%, 潜热为 111.53 J/g, 光热转换效率高达 86.68%.

本研究以天然竹木高温碳化得到的三维多孔碳材料为骨架, 与聚乙二醇相变材料进行熔融复合, 得到了一种低成本、低密度、高包封率和高热导率的碳化木基复合相变材料. 进一步采用纳米材料氧化石墨烯和还原氧化石墨烯来对碳化竹木进行表面修饰, 以吸附更多的亲水聚乙二醇, 提升碳化骨架对相变材料的包封率、进而提升储热密度, 同时显著提升热导率、光热转换效率, 最终得到高储热密度、高储释热速率、高光热转换能力的多孔定形复合相变材料.

2 实验材料与方案

2.1 实验材料和仪器

材料: 天然竹木 (记为 NBW)、聚乙二醇 (PEG2000, 熔点为 52—53 °C, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、氧化石墨烯分散液 (分散液为水, 浓度为 2 mg/mL, 面积为 0.2—4.0 μm , 层数为 1—5 层, 江苏先丰纳米材料科技有限公司)、抗坏血酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、去离子水 (实验室自制).

仪器: 高温管式炉、集热式恒温加热磁力搅拌器、真空干燥箱、电热鼓风干燥箱、扫描电子显微镜、同步热分析仪、红外光谱仪、X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、自动压汞仪、差示扫描量热仪、激光导热仪、力学测试系统、光热升温系统、红外热像仪.

2.2 实验方案

2.2.1 碳化竹木制备方案

天然竹木的碳化过程如图 1(a) 所示. 将天然竹木切成 1.0 cm \times 1.0 cm \times 0.5 cm 方块后放置在高温管式炉中进行预处理, 在空气条件下, 以 2 °C/min 的升温速率升至 260 °C, 保温 6 h 以除去竹木中游离的水分、油脂、木质素等成分. 将预处理后的样品放置在 N_2 气氛的高温管式炉中, 以 5 °C/min 的速度升温至 1000 °C, 保温 6 h 后冷却至室温, 得到保留天然生物结构的多孔碳材料, 将得到的碳化竹木命名为 CBW.

2.2.2 碳化竹木吸附氧化石墨烯和还原氧化石墨烯实验方案

碳化竹木吸附氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的过程如图 1(b) 所示. 向 80 mL 氧化石墨烯分散液中加入 800 mg 抗坏血酸, 在 90 °C 集热式恒温

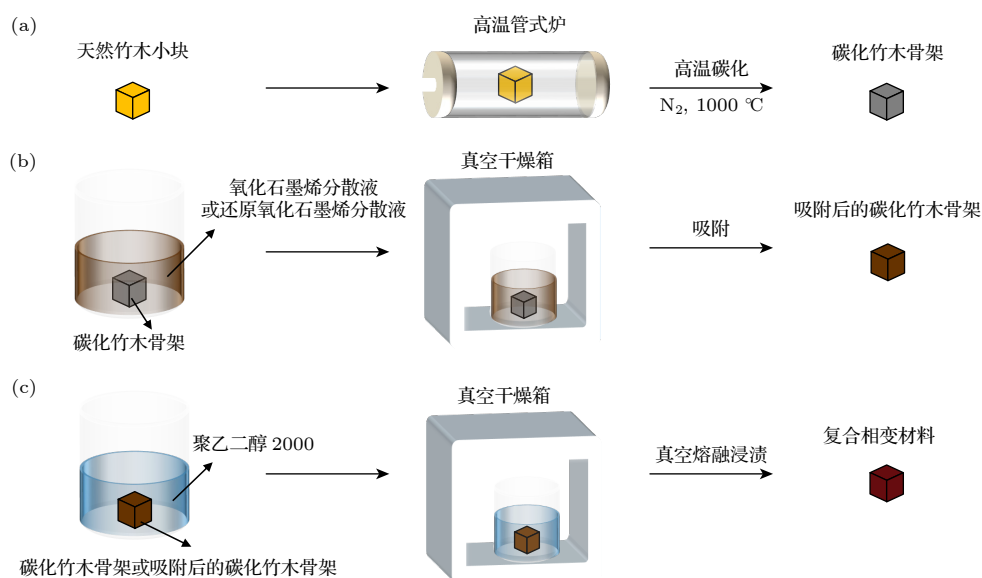


图 1 (a) 天然竹木的碳化过程; (b) 碳化竹木吸附氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的过程; (c) 碳化骨架和 PEG2000 复合过程
Fig. 1. (a) The carbonization process of natural bamboo wood; (b) the adsorption process of GO and RGO by carbonized wood; (c) the composite process of carbon skeleton and PEG2000.

加热磁力搅拌器内以 10 r/min 搅拌 1 h, 得到还原氧化石墨烯分散液备用. 将 CBW 分别加入到氧化石墨烯分散液和还原氧化石墨烯分散液中进行吸附改性 2 h^[27–29], 取出后, 用去离子水反复洗涤 3 次, 放入真空干燥箱中在 200 °C 温度下干燥 2 h. 将氧化石墨烯分散液和还原氧化石墨烯分散液中吸附改性的碳化竹木分别命名为 GOCBW 和 RGOCBW.

2.2.3 碳化骨架和 PEG2000 复合相变材料制备方案

碳化骨架和 PEG2000 复合过程如图 1(c) 所示. 将预先制备的 CBW, GOCBW 和 RGOCBW 碳骨架与足量的 PEG2000 放置在烧杯中, 确保碳骨架位于烧杯中心位置以保证均匀复合. 然后在 80 °C 的真空干燥箱中真空保温 5 h, 待真空干燥箱的温度降至室温后取出样品, 将样品放在滤纸上, 在温度为 80 °C 的鼓风干燥箱中去除碳骨架表面的多余 PEG2000, 期间不断更换滤纸, 直至滤纸上没有 PEG2000 浸渍的痕迹, 取出样品, 分别将以 CBW, GOCBW 和 RGOCBW 为骨架制得的复合相变材料命名为 PEG-CBW, PEG-GOCBW 和 PEG-RGOCBW.

3 结果与讨论

3.1 微观结构分析

NBW, CBW, GOCBW, RGOCBW, PEG-

CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW, PEG2000 的微观结构如图 2 所示. 图 2(a) 展示了天然竹木 NBW 的微观结构, 其具有天然孔隙. 图 2(b) 展示了高温碳化后的碳化竹木 CBW 的微观结构, 碳化竹木不仅很好地保留了天然竹木的孔隙结构, 而且孔隙更丰富、孔径更大, 具有阶梯孔分布. 这是因为天然竹木中的木质素和半纤维素填充在管状纤维素中, 经过高温碳化, 木质素和半纤维素几乎被完全去除, 通道状的纤维素壁被碳化成形状稳定的管状结构. 图 2(c) 和图 2(d) 分别为 GOCBW 和 RGOCBW 的微观结构, 可以看到, 在吸附后孔结构几乎没有发生变化, 这表明吸附过程是稳定的. 图 2(e) 表明 PEG2000 部分填充了碳骨架的孔隙, 然而 PEG-CBW 的小孔隙没有被填充, 这是因为碳化后小孔隙容易形成闭孔. 图 2(f), (g) 展示了复合相变材料 PEG-GOCBW 和 PEG-RGOCBW 的微观结构, 它们的孔隙比 PEG-CBW 的孔隙填充的更饱满, 这是因为 CBW 吸附 GO 和 RGO 时有一些闭孔会被打开.

3.2 孔径分布分析

根据 SEM 图像显示, NBW 经碳化后得到的 CBW 孔道明显增大, 详细的孔道结构参数使用压汞法进一步分析. NBW 和 CBW 的孔径分布如图 3(a) 所示, 相应的孔隙参数如表 1 所示. 可以看到, 天然竹木经高温碳化得到的碳化竹木, 孔径增大, 孔隙率、总孔容、总孔面积大幅增大. 较高的孔隙率和

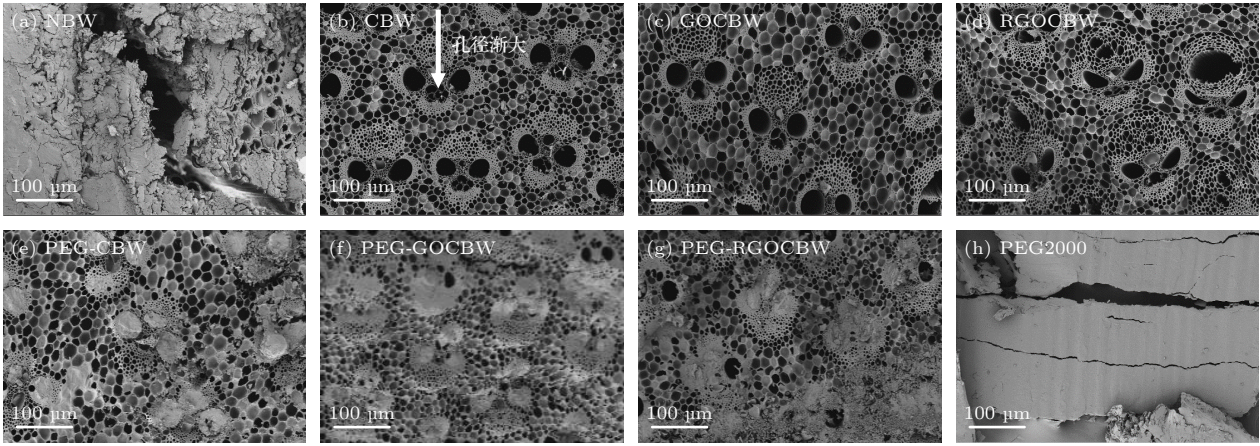


图 2 几种材料的横截面 SEM 图像

Fig. 2. SEM images of cross-section.

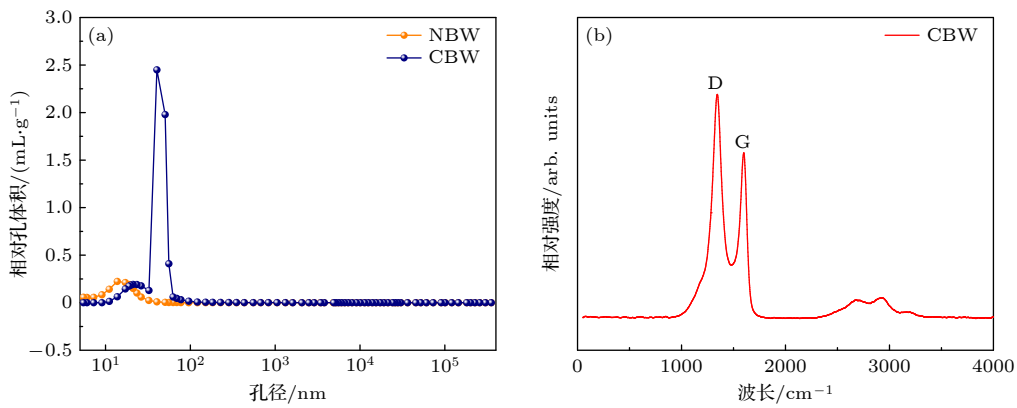


图 3 (a) NBW 和 CBW 的孔径分布; (b) CBW 的拉曼图谱

Fig. 3. (a) Pore size distribution of NBW and CBW; (b) Raman spectra of CBW.

较大的孔体积为 PEG2000 提供了较大的包封体积, 有利于提高复合相变材料的储热能力. 然而, 大孔的存在可能会影响碳化木材的包封能力和复合相变材料的导热性.

表 1 NBW 和 CBW 的孔隙参数

Table 1. Pore parameters of NBW and CBW.

样品	孔隙率/%	平均孔径 /nm	总孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	总孔面积/ (m ² ·g ⁻¹)
NBW	39.24	22.17	0.49	88.91
CBW	79.95	46.95	5.34	454.59

理论包封率可以通过 (1) 式计算:

$$\gamma = \nu\rho / (\nu\rho + 1), \quad (1)$$

式中, γ 是 PEG2000 在碳化骨架中的理论包封率 (质量百分比, %), ρ 是 PEG2000 的密度 (g/cm³), ν 是碳化骨架的总孔容 (cm³/g), $\nu\rho$ 是 PEG2000 在 1 g 碳化骨架中的理论包封质量, ($\nu\rho+1$) 是 1 g 复

合相变材料的理论总质量. PEG2000 的密度为 1.13 g/cm³, 经计算, PEG2000 在 CBW 中的理论包封率为 85.78%, 略高于实验结果, 主要是由于一些小气孔和封闭气孔的存在引起的不完全包封.

3.3 拉曼光谱分析

碳化后材料有可能出现石墨化转变^[16,17], 采用拉曼光谱定量确定石墨化程度. CBW 的拉曼光谱如图 3(b) 所示. CBW 在 1352 cm⁻¹ (D 峰) 和 1598 cm⁻¹ (G 峰) 处具有特征峰, D 峰代表由无序碳 A_{1g} 的对称振动引起的振动, 而 G 峰代表由理想石墨晶格 E_{2g} 的对称中心模式引起的伸缩振动, D 峰和 G 峰的强度比反映了碳原子的石墨化程度和缺陷. CBW 的 D 峰和 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 为 1.35, 这表明碳化木材具有较高的石墨化程度, CBW 的石墨化可以提高其导热性, 有利于提高复合相变材料的导热性.

3.4 傅里叶红外光谱分析

为了分析骨架和相变芯材之间物理、化学结合性,对 CBW, GOCBW, RGOCBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW 和 PEG2000 进行傅里叶红外 (FT-IR) 光谱测量,结果如图 4(a) 所示. CBW 的 FT-IR 光谱在波数 1630 cm^{-1} 和 3480 cm^{-1} 处有特征吸收峰,分别对应 C=O 键和—OH 官能团的伸缩振动. PEG2000 的 FT-IR 光谱在 2890 cm^{-1} , 1109 cm^{-1} 和 3452 cm^{-1} 的波数处有吸收峰,分别对应于—CH₂, C—O, —OH 的对称伸缩振动. PEG-CBW 包含 CBW 和 PEG2000 的所有特征峰,没有发现新的峰,说明碳化骨架与 PEG2000 之间没有化学相互作用,只有毛细力和表面张力等物理吸附作用. 在吸附 GO 和 RGO 后,将 GOCBW, RGOCBW 与 CBW 进行比较,PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW 与 PEG-CBW 进行比较,它们的吸收峰位置没有变化,但全光谱吸收峰强度显著增大,这是由于 GO 和 RGO 与碳化竹木结合后吸收能力提高所致,其中 RGO 的增强效果略高于 GO.

3.5 X 射线衍射分析

FT-IR 光谱分析表明,复合材料吸附与复合过程中仅存在物理变化,对于是否影响 PEG2000 的晶体结构,从而引起其相变行为和物性的改变,则需要采用 X 射线衍射 (XRD) 进行分析. CBW, GOCBW, RGOCBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW 和 PEG2000 的 XRD 图谱如图 4(b) 所示. CBW 的 XRD 图谱在 22° 和 44° 附近显示出弱而宽的特征峰,这主要是由无定形碳和部

分石墨化引起的. PEG2000 的特征峰出现在 19° 和 23° ,代表 PEG2000 结晶良好. PEG-CBW 的 XRD 图谱包含 CBW 和 PEG2000 的所有特征峰. 在吸附 GO 和 RGO 后,将 GOCBW, RGOCBW 与 CBW 进行比较,将 PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW 与 PEG-CBW 进行比较,它们的峰形没有显著变化. 这表明碳化骨架与 PEG2000 复合以及吸附 GO 和 RGO 不会破坏 PEG2000 的结晶过程,PEG2000 在碳化骨架内可以进行相变过程产生潜热.

3.6 热重分析

采用热重 (TG) 分析表征材料热稳定性, CBW, GOCBW, RGOCBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW 和 PEG2000 的热重曲线如图 5(a) 所示. CBW, GOCBW 和 RGOCBW 在 $0\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ 没有表现出明显的降解反应和失重,这表明作为复合相变材料的碳化骨架具有稳定的结构成分. PEG2000 在 $325\text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解,在 $435\text{ }^\circ\text{C}$ 几乎完全分解,PEG2000 的质量分数几乎降为 0. 因此,可以从 TG 曲线的差值计算 PEG2000 在复合相变材料中的实际包封率. PEG-CBW 的包封率为 52.66%, PEG-GOCBW 的包封率为 71.53%, PEG-RGOCBW 的包封率为 81.11%, PEG-RGOCBW 的包封率十分接近 (1) 式所计算的理论包封率. 复合相变材料具有较高的包封率是因为碳化后的竹木 (CBW) 具有更高的孔隙率和多级孔道结构 (表 1, 图 2(a)),小孔的强界面作用能促进了对 PEG2000 的吸附和束缚,大孔则提供了更大容积并降低了界面作用对结晶的负面影响,从而提升了骨架对芯材的

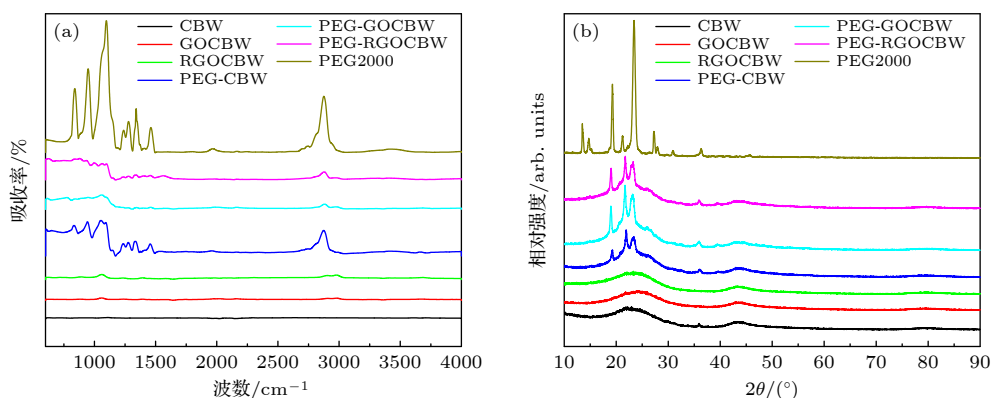


图 4 CBW, GOCBW, RGOCBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW 和 PEG2000 的 FT-IR 光谱 (a) 和 XRD 图谱 (b)
Fig. 4. (a) FT-IR spectroscopy and (b) XRD patterns of CBW, GOCBW, RGOCBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW, and PEG2000.

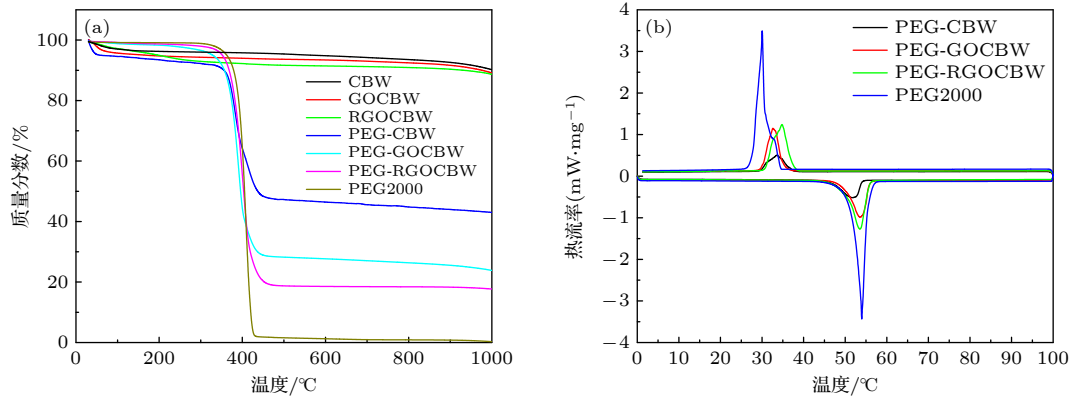


图 5 CBW, GOCBW, RGOCBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW 和 PEG2000 的 TG 曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b)

Fig. 5. TG curves (a) and DSC curves (b) of CBW, GOCBW, RGOCBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW.

包封率^[30]. 将 PEG-GOCBW 和 PEG-RGOCBW 与 PEG-CBW 进行比较, 在吸附 GO 和 RGO 后碳化骨架包封率更高, 因为 GO 和 RGO 改变了碳化骨架表面的极性, 使其具有更强的吸附能力, 且 RGO 的效果优于 GO.

3.7 差示扫描量热分析

从 TG 曲线中可以得到复合材料的包封率, 复合材料的相变潜热采用差示扫描量热仪 (DSC, TA DSC2500) 测量, 测量过程中所有样品均为块体, 质量为 10 mg. PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW 和 PEG2000 的 DSC 曲线如图 5(b) 所示, 相应的相变参数如表 2 所示. PEG2000 的熔化温度和冷凝温度分别为 52.47 °C 和 30.86 °C, 熔化和凝固潜热分别为 193.00 J/g 和 176.60 J/g, 这表明 PEG2000 具有良好的相变行为和较高的潜热. PEG-CBW 的熔化潜热 (44.56 J/g) 和凝固潜热 (37.13 J/g) 对应于它的包封率. 与 PEG-CBW 相比, PEG-GOCBW 的熔化潜热 (79.49 J/g) 和凝固潜热 (67.64 J/g) 以及 PEG-RGOCBW 的熔化潜热 (115.62 J/g) 和凝固潜热 (104.39 J/g) 更高, 对应

表 2 PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW 的相变参数

Table 2. Phase change parameters of PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW.

样品	T_m/T_f	$\Delta H_m/\Delta H_f$	$\gamma/\%$
PEG2000	52.47/30.86	193.00/176.60	—
PEG-CBW	46.86/36.76	44.56/37.13	52.66
PEG-GOCBW	50.14/35.00	79.49/67.64	71.53
PEG-RGOCBW	50.06/37.15	115.62/104.39	81.11

于吸附 GO 和 RGO 后包封率的提高, 复合相变材料较高的潜热意味着它们具有良好的储热能力.

3.8 导热性能分析

采用的激光导热仪 (耐驰 LFA 427) 测量 PEG2000、骨架及复合材料的热导率并进行对比. 由于样品是多孔材料, 热导率测量前将样品表面使用砂纸打磨平整, 并保证厚度一致 (≤ 3 mm), 以最大程度降低误差. 测试后得到的数据为热扩散率、比热容和密度, 根据 (2) 式计算得到热导率:

$$\lambda = \alpha \rho c_p, \quad (2)$$

式中, λ 是样品的热导率 ($\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$), α 是样品的热扩散率 (m^2/s), ρ 是样品的密度 (kg/m^3), c_p 是样品的比热容 ($\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$). 如图 6(a) 所示, 天然木材在自然界中是绝热体, 因此 NBW 的导热系数较低, 为 $0.22 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 高温碳化后得到的 CBW 热导率提高到 $0.63 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 一方面是碳材料本身的优势, 另一方面是碳化过程引起的石墨化结构也促进了热量的传递. PEG2000 的热导率为 $0.29 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 复合后 PEG-CBW 的热导率增加至 $0.92 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 其原因主要是复合相变材料中的 PEG2000 的填充, 在碳化竹木孔隙中, PEG2000 代替了原有的空气. 与 CBW 相比, GOCBW 和 RGOCBW 的热导率分别提高到 $0.89 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $0.93 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 这与 GO 和 RGO 本身的高导热率有关. PEG-GOCBW 和 PEG-RGOCBW 的热导率分别提高到 $1.08 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $1.09 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 表明复合过程不影响 GO 和 RGO 对复合相变材料的热导率增强. 石墨烯改性后, 附着在孔壁上, 在孔道内充当中间层作用. 石墨烯与 PEG 之间的界面热阻 ($0.708 \times$

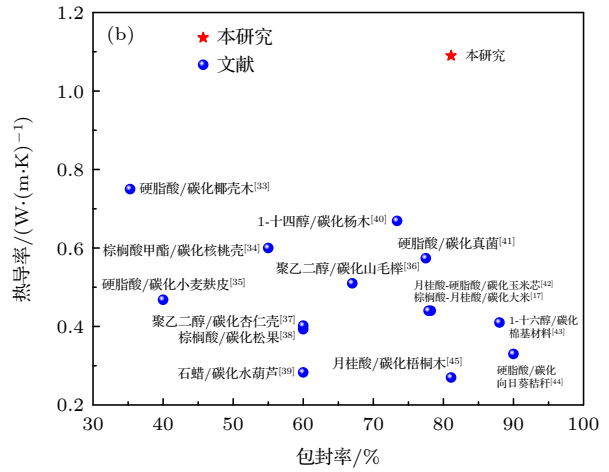
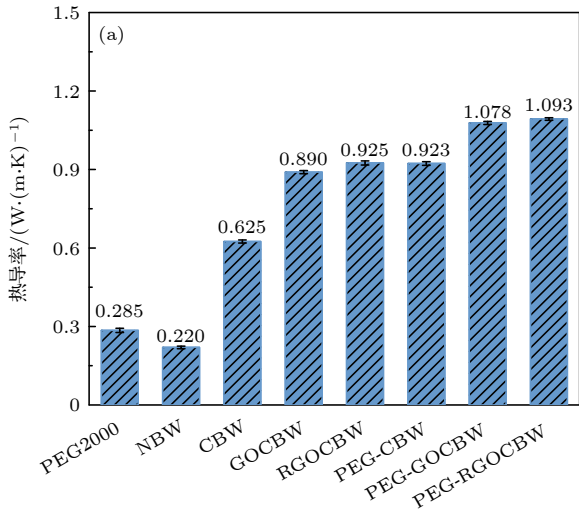


图 6 (a) NBW, CBW, GOCBW, RGOGBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOGBW 和 PEG2000 的热导率; (b) 生物质复合相变材料的封装率和热导率比较

Fig. 6. (a) Thermal conductivities of NBW, CBW, GOCBW, RGOGBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOGBW, and PEG2000; (b) comparison of encapsulation ratio and thermal conductivity of biomass composite phase change materials.

$10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$)^[31] 比碳骨架与 PEG 间的界面热阻 ($5.200 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} / \text{W}$)^[32] 降低 86.4%, 说明石墨烯在 PEG 与骨架材料之间架起了传热桥梁, 显著增强了传热效果, 最终使总体热导率提升. 本研究制备的生物质复合相变材料与近些年一些研究人员制备的生物质复合相变材料相比^[33–45], 具有较高的封装率和热导率 (图 6(b)).

3.9 抗压性能分析

CBW, GOCBW, RGOGBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW 和 PEG-RGOGBW 的压缩试验应力-应变曲线如图 7 所示. 其中整个应力-应变行为可分为 4 个阶段: 第 1 阶段 $o-a$ 为弹性阶段, 应力与应变成正比; 第 2 阶段 $b-c$ 为屈服阶段, 应力与应变之间的直线关系被破坏, 并出现屈服齿; 第 3 阶段 $c-d$ 为强化阶段, 越过屈服阶段后, 若使材料的应变增大, 则必须增大应力值, 强化阶段的最高点 (d 点) 所对应的应力称为强度极限 σ_d , 它表示材料所能承受的最大应力; 第 4 阶段 $d-e$ 为局部变形阶段, 当应力超过强度极限后, 材料发生断裂, 彻底被破坏. CBW, GOCBW, RGOGBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW 和 PEG-RGOGBW 的强度极限分别为 0.184, 0.219, 0.212, 0.201, 0.206 和 0.214 MPa, 表明碳化竹木系列材料具有一定的抗压能力. 在吸附 GO 和 RGO 以及与 PEG2000 复合后, 碳化竹木的强度极限略微增大, GOCBW 与 RGOGBW 的

强度极限增大来自于对 GO 和 RGO 的吸附, 片状的 GO 与 RGO 提供了一定的支撑能力; 与 PEG2000 复合后的复合材料 PEG-CBW, PEG-GOCBW 和 PEG-RGOGBW 的强度极限增大来自 PEG2000 对骨架孔道的填充, PEG2000 替代孔道中原有的空气后提供了一定程度的支撑能力.

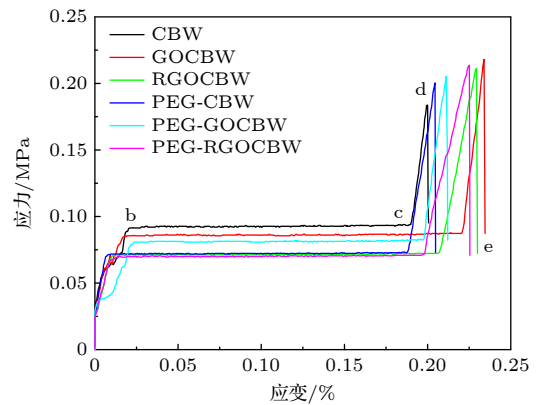


图 7 CBW, GOCBW, RGOGBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW 和 PEG-RGOGBW 的应力-应变曲线

Fig. 7. Stress-strain curves of CBW, GOCBW, RGOGBW, PEG-CBW, PEG-GOCBW, and PEG-RGOGBW.

3.10 光热转换性能分析

在太阳能模拟器的光照强度 ($1000 \text{ W} / \text{m}^2$) 下, 将热电偶紧贴在复合材料上以获得温升曲线, 使用红外热像仪记录加热时复合材料的瞬时温度反应. PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGOGBW 和

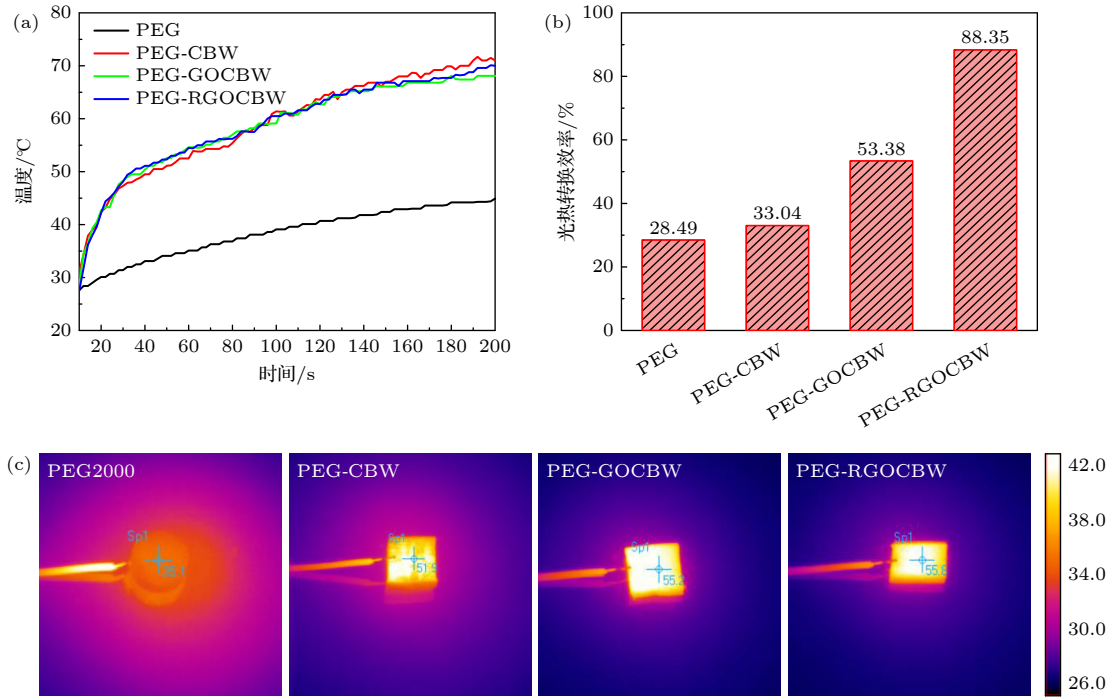


图 8 PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGO CBW 和 PEG2000 的温升曲线 (a), 光转换效率 (b) 和红外热成像图片 (c)

Fig. 8. Temperature rise curve (a), photothermal conversion efficiency (b), and infrared thermal images (c) of PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGO CBW, and PEG2000.

PEG2000 的温升曲线如图 8(a) 所示. 复合相变材料在光照下经历了 3 个过程: 固-固加热阶段、平衡相变阶段和固-液加热阶段. 在辐照 200 s 后, PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-RGO CBW 和 PEG2000 的温度分别为 71.04, 68.14, 70.02 和 44.89 °C. 使用红外热像仪记录了 PEG2000, PEG-CBW, PEG-GOCBW 和 PEG-RGO CBW 在加热时的瞬时温度反应, 如图 8(c) 所示. 在 40 s 时, PEG-RGO CBW 的颜色比其他 3 种样品更亮, 意味着其表面温度最高 (55.80 °C). 与纯 PEG2000 相比, 基于碳化竹木的复合相变材料所需的热响应时间大大缩短, 这表明 GO、RGO 和碳化木材的高导热特性对增强太阳能吸收有很大作用, 因此与碳化竹木复合及吸附 GO 和 RGO 后的光热转换效率有了明显的提高.

光热转换效率可以通过 (3) 式计算:

$$\eta = \frac{m\Delta H_m}{IS(t_c - t_s)}, \quad (3)$$

式中, η 是样品的光热转换效率 (%), ΔH_m 是样品的熔化潜热 (J/g), m 是样品的质量 (g), S 和 I 分别代表辐射面积 (m^2) 和光功率密度 (W/m^2), t_c 和 t_s 代表开始和完成熔化的时间点 (s). 在复合材料中 PEG2000 熔化开始前, 骨架材料与 PEG2000 同时吸热并升温; 在 PEG2000 熔化开始到结束时

间段内, 骨架材料继续吸热升温, 而 PEG2000 此时为相变过程, 只吸热不升温, 因此温升曲线的斜率会变小; 在 PEG2000 熔化结束后, 骨架材料与 PEG2000 再次同时吸热并升温, 温升曲线斜率与最初保持一致. 因此温升曲线斜率变小的开始与结束时间点, 即为 PEG2000 熔化开始和结束的时间点. 由公式计算得到 PEG2000, PEG-CBW, PEG-GOCBW 和 PEG-RGO CBW 的光热转换效率分别为 28.49%, 33.04%, 53.38% 和 88.35% (见图 8(b)), 其中 PEG-RGO CBW 的光热转换效率最高, 这是因为 RGO 改变了复合相变材料表面极性, 使其可以吸收更多的太阳能.

4 结 论

为早日实现“碳达峰和碳中和”目标, 打造新型生物基绿色节能材料具有重要价值. 本研究以环保、低成本、简便易得的天然竹木 (NBW) 为原料, 采用高温碳化法制备多孔碳化竹木 (CBW), 然后用 CBW 分别吸附氧化石墨烯 (GO) 和还原氧化石墨烯 (RGO), 得到了 GOCBW 和 RGO CBW, 最后采用真空熔融浸渍法与聚乙二醇 (PEG2000) 制备了复合相变材料 PEG-CBW, PEG-GOCBW, PEG-

RGOCBW.

1) NBW 经高温碳化得到的 CBW 孔隙率大 (79.95%), 孔径分布宽 (集中在 10—100 nm), 石墨化程度高, 可以作为复合相变材料的支撑骨架, 并可以大大提高复合相变材料的导热和太阳能吸收能力.

2) 以 CBW 为支撑骨架, PEG2000 为相变芯材得到的复合相变材料 PEG-CBW 表现出一定的封装能力和热稳定性. 碳化骨架的存在几乎不影响 PEG2000 的结晶行为, 复合过程仅发生毛细作用、表面张力等物理吸附作用, 不发生化学变化. 这一切都表明复合过程稳定可靠.

3) 以吸附 GO 和 RGO 后的 GOCBW, RGO-CBW 为支撑骨架, 与 PEG2000 复合得到了复合相变材料 PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW. 与 PEG-CBW 相比, 在不影响 PEG2000 结晶行为的前提下, PEG-GOCBW, PEG-RGOCBW 提高了封装效率, 进而提高了相变潜热, 导热性能和太阳能吸收能力大大提高. PEG-RGOCBW 的封装率高达 81.11%, 熔化潜热为 115.62 J/g, 凝固潜热为 104.39 J/g, 热导率和光热转换效率分别为 1.09 W/(m·K) (纯 PEG2000 的 3.7 倍) 和 88.35% (纯 PEG2000 的 3.1 倍).

参考文献

- [1] Shen F, Luo W, Dai J, Yao Y, Zhu M, Hitz E, Tang Y, Chen Y, Sprenkle V L, Li X 2016 *Adv. Mater.* **28** 1600377
- [2] Qian T T, Li J 2018 *Energy* **142** 234
- [3] Zhang S, Wu W, Wang S 2017 *Energy* **130** 228
- [4] Wang C, Feng L, Li W, Zheng J, Tian W, Li X 2012 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **105** 21
- [5] Yang H, Wang Y, Yu Q, Cao G, Yang R, Ke J, Di X, Liu, F, Zhang W, Wang C 2018 *Appl. Energy* **212** 455
- [6] Huang X, Alva G, Liu L, Fang G 2017 *Appl. Energy* **200** 19
- [7] Min X, Fang M H, Huang Z H, Liu Y G, Huang Y T, Wen R L, Qian T T, Wu X W 2015 *Sci. Rep.* **5** 12964
- [8] Feng L L, Zheng J, Yang H Z, Yan L 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 644
- [9] Qian T T, Li J, Deng Y 2016 *Sci. Rep.* **6** 32392
- [10] Karaman S, Karaipekli A, Sar A, Bier A 2011 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95** 1647
- [11] Qi G Q, Liang C L, Bao R Y, Liu Z Y, Yang W, Xie B H, Yang M B 2014 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **123** 171
- [12] Qian T T, Li J, Min X, Deng Y, Guan W, Ma H 2015 *Energy* **82** 333
- [13] Seki, Y, Ince, Seyma, Ezan M A, Turgut A, Ereğ A 2015 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **140** 457
- [14] Zhang N, Yuan Y P, Wang X, Cao X L, Yang X J, Hu S C 2013 *Chem. Eng. J.* **231** 214
- [15] Li B, Liu T, Hu L, Wang Y, Nie S 2013 *Chem. Eng. J.* **215** 819
- [16] Zhao Y J, Min X, Huang Z H, Liu Y G, Wu X W, Fang M H 2018 *Energy Build.* **158** 1049
- [17] Zhang X G, Huang Z H, Yin Z Y, Zhang W Y, Huang Y T, Liu Y G, Fang M H, Wu X W, Min X 2017 *Energy Build.* **154** 46
- [18] Li Y Q, Samad Y A, Polychronopoulou K, Alhassan S M, Liao K 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 7759
- [19] Zhang Y, Song J W, Kierzewski, Iain, Li Y J, Gong Y H 2017 *Energy Environ. Sci.* **10** 538
- [20] Zhang Z T, Cao B Y 2022 *Sci. China. Phys. Mech.* **65** 117003
- [21] Qiang S, Jing O, Yi Z, Yang H 2017 *Appl. Clay Sci.* **146** 14
- [22] Zhang Y, Liu J, Su Z, Lu M, Liu S, Jiang T 2020 *Constr. Build. Mater.* **238** 117717
- [23] Zou T, Fu W W, Liang X L, Wang S F, Gao X N, Zhang Z G, Fang Y T, Henrik L, Mark J K 2020 *Energy* **190** 116473
- [24] Xie N, Li Z, Gao X, Fang Y, Zhang Z 2020 *Int. J. Refrig.* **110** 178
- [25] Yang J, Jia Y L, Bing N C, Wang L L, Xie H Q, Yu W 2019 *Appl. Therm. Eng.* **163** 114412
- [26] Zhang H, Wang L, Xi S, Xie H, Yu W 2021 *Renew. Energy* **175** 307
- [27] Liu Y, Yang Y, Li S 2016 *J. Mater. Chem. A* **10** 1039
- [28] Li Z, Yang W, Jiang Z, He F, Wu J 2017 *Appl. Energy* **197** 354
- [29] Ma X C, Liu Y J, Liu H, Zhang L, Xu B, Xiao F 2018 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **188** 73
- [30] Feng D L, Zang Y Y, Li P, Feng Y H, Yan Y Y, Zhang X X 2021 *Compos. Sci. Technol.* **210** 108832
- [31] Yu Z P, Feng D L, Feng Y H, Zhang X X 2022 *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* **152** 106703
- [32] Yuan P, Zhang P, Liang T, Zhai S P 2019 *Appl. Surf. Sci.* **485** 402
- [33] Xie B, Li C, Zhang B, Yang L, Chen J 2020 *Energy Built Environ.* **1** 187
- [34] Hekimolu G, Sar A, Kar T, Kele S, Saleh T A 2021 *J. Energy Storage* **35** 102288
- [35] Wu S, Chen Y, Chen Z, Wang J, Cai M, Gao J 2021 *Sci. Rep.* **11** 822
- [36] Zhao Y J, Sun B, Du P P, Min X, Huang Z H, Liu Y G, Wu X W, Fang M H 2019 *Mater. Res. Express* **6** 115515
- [37] Chen Y, Cui Z, Ding H, Wan Y, Tang Z, Gao J 2018 *Int. J. Mol. Sci.* **19** 3055
- [38] Wan Y C, Chen Y, Cui Z X, Ding H, Gao S F, Han Z, Gao J K 2019 *Sci. Rep.* **9** 11535
- [39] Das D, Bordoloi U, Muigai H H, Kalita P 2020 *J. Energy Storage* **30** 101403
- [40] Yang H Y, Wang Y, Yu Q, Li G, Sun X, Yang R, Zhang Q, Liu F, Di X, Li J 2018 *Energy* **159** 929
- [41] Li C, Xie B, He Z, Chen J, Long Y 2019 *Renew. Energy* **140** 862
- [42] Zhang W, Zhang X, Zhang X, Yin Z, Liu Y, Fang M, Wu X, Min X, Huang Z 2019 *Thermochim. Acta* **674** 21
- [43] Atinafu D G, Dong W, Wang C, Wang G 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 8969
- [44] Wen R, Zhang W, Lv Z, Huang Z, Gao W 2018 *Mater. Lett.* **215** 42
- [45] Yang Z, Deng Y, Li J 2019 *Appl. Therm. Eng.* **150** 967

Enhanced heat storage and heat transfer performance of wood-based biomass carbonized skeleton loaded with polyethylene glycol phase change material by surface modification*

Zhu Xiang-Ning Feng Dai-Li[†] Feng Yan-Hui[‡] Lin Lin Zhang Xin-Xin

(School of Energy and Environmental Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(Received 31 December 2022; revised manuscript received 2 February 2023)

Abstract

Thermal energy storage technology can shift the peak and fill the valley of heat, which lays the foundation for realizing the goal of “emission peak and carbon neutrality”. Among various thermal energy storage techniques, the latent heat storage technology based on composite phase change materials can provide large storage capacity with a small temperature variation, and shows great potential in solving the intermittency issue of renewable energy. As a sustainable and renewable material, natural wood has the advantages of a unique anisotropic three-dimensional structure, perfect natural channel, low price, and rich resources. Therefore, the carbonized wood obtained from high-temperature carbonization of natural wood is an excellent choice as a supporting skeleton of composite phase change materials. On the other hand, polyethylene glycol is widely used in energy storage because of its suitable phase transition temperature (46–65 °C), high latent heat (145–175 J/g), and stable performance. In this study, carbonized bamboo is prepared at high temperatures. To improve heat storage, thermal conductivity, and photo-thermal conversion properties, the carbonized bamboo is functionalized by graphene oxide and reduced graphene oxide, respectively. Finally, polyethylene glycol is implanted into modified carbonized bamboo to form shape-stabilized phase change materials. Their microstructures, morphologies, and thermophysical properties are characterized. The experimental results show that graphene oxide and reduced graphene oxide can change the surface polarity of carbonized bamboo, thus reducing the interfacial thermal resistance between the carbonized bamboo skeleton and polyethylene glycol, and improving the encapsulation ratio, thermal conductivity, and photo-thermal conversion efficiency without affecting the crystallization behavior of polyethylene glycol. The encapsulation ratio of carbonized bamboo/reduced graphene oxide/polyethylene glycol ternary phase change material is as high as 81.11% (only 4.67% lower than the theoretical value), its latent heat of melting and solidification are 115.62 J/g and 104.39 J/g, its thermal conductivity is greatly increased to 1.09 W/(m·K) (3.7 times that of pure polyethylene glycol), accompanied by substantial growth in its photo-thermal conversion efficiency, reaching 88.35% (3.1 times that of pure polyethylene glycol). This research develops a biomass-derived porous composite phase change material with high heat storage density, high heat transfer rate, and high photo-thermal conversion ability.

Keywords: biomass carbonization, phase change material, thermal conductivity, photo-thermal conversion efficiency

PACS: 88.30.mj, 91.60.Hg, 91.60.Ki, 78.20.nb

DOI: 10.7498/aps.72.20222466

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52176054, 52236006).

[†] Corresponding author. E-mail: dlfeng@ustb.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: yhfeng@me.ustb.edu.cn



木基生物质碳化骨架负载聚乙二醇相变材料及表面修饰对蓄传热性能的强化

朱祥宁 冯黛丽 冯妍卉 林林 张欣欣

Enhanced heat storage and heat transfer performance of wood-based biomass carbonized skeleton loaded with polyethylene glycol phase change material by surface modification

Zhu Xiang-Ning Feng Dai-Li Feng Yan-Hui Lin Lin Zhang Xin-Xin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 088801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222466

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222466>

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

GaN薄膜的热导率模型研究

Thermal conductivity modeling of GaN films

物理学报. 2021, 70(4): 045101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201611>

基于界面原子混合的材料导热性能

Thermal conductivity of materials based on interfacial atomic mixing

物理学报. 2022, 71(9): 093102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211451>

碳化硅中点缺陷对热传导性能影响的分子动力学研究

Molecular dynamics study of effects of point defects on thermal conductivity in cubic silicon carbide

物理学报. 2022, 71(3): 036501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211434>

交联对硅橡胶热导率影响的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of effect of crosslinking on thermal conductivity of silicone rubber

物理学报. 2020, 69(19): 196601 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200737>

石墨烯基复合热界面材料导热性能研究进展

Research progress of thermal transport in graphene-based thermal interfacial composite materials

物理学报. 2022, 71(16): 166501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220306>

离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析

Effect of ion irradiation on thermal conductivity of phosphorene and underlying mechanism

物理学报. 2022, 71(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211857>