

PDA 改性纤维素基复合相变材料的制备及性能

杨文菊¹, 唐雨霞¹, 陈卫麒¹, 汪华², 王浩^{1*}

(1. 安徽农业大学 材料与化学学院, 安徽 合肥 230036; 2. 安徽省产品质量监督检验研究院, 安徽 合肥 230051)

摘要: 将多巴胺 (DA) 在有 (无) 2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物存在下自聚形成聚多巴胺 (PDA) 纳米粒子 [记为 T-PDA (A-PDA)]; 然后, 分别与羧甲基纤维素钠 (CMC) 混合, 以 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛为交联剂制备了 CT-P 和 CA-P 气凝胶; 最后, 将 CMC 气凝胶 (CMC 以 4-羟基-3-甲氧基苯甲醛为交联剂制备)、CA-P 和 CT-P 气凝胶真空浸渍聚乙二醇 2000 (PEG2000) 制备了 3 种复合相变材料 PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P。采用 SEM、FTIR、DSC、TGA 和热像仪对气凝胶、复合相变材料进行了表征。结果表明, PDA 粒子的加入提高了复合相变材料的综合性能, CA-P 和 CT-P 气凝胶孔隙率分别为 94.73% 和 92.80%, 高于 CMC 气凝胶 (92.30%); 3 种气凝胶对 PEG2000 均有良好的封装稳定性, 在 100 °C 保持 30 min, 其封装的 PEG2000 虽融化但未发现明显的泄漏; PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 的光热转化效率分别为 51.75% 和 76.27%, 高于 PEG/CMC (41.86%)。与 PEG/CMC 和 PEG/CA-P 相比, PEG/CT-P 的相变焓值 (149.26 J/g) 更接近 PEG2000 (152.67 J/g), 表现出了最佳的储能效果。制备的 3 种复合相变材料在 50 次的 DSC 热循环性考察中均表现出优异的循环稳定性。

关键词: 聚多巴胺; 羧甲基纤维素钠; 气凝胶; 复合相变材料; 热性能; 功能材料

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 11-2405-08

Preparation and properties of PDA-modified cellulose-based composite phase change materials

YANG Wenju¹, TANG Yuxia¹, CHEN Weiqi¹, WANG Hua², WANG Hao^{1*}

(1. School of Materials and Chemistry, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, Anhui, China; 2. Anhui Province Product Quality Supervision and Inspection Institute, Hefei 230051, Anhui, China)

Abstract: Polydopamine (PDA) nanoparticles [noted as T-PDA (A-PDA)] were prepared by self-polymerization of dopamine (DA) in the presence or absence of 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy, then mixed with sodium carboxymethyl cellulose (CMC), respectively, using 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde as crosslinking agent to obtain CT-P and CA-P aerogels. Finally, three types of composite phase change materials, PEG/CMC, PEG/CA-P and PEG/CT-P, were synthesized from vacuum impregnation of polyethylene glycol 2000 (PEG2000) with CMC aerogel (CMC using 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde as crosslinking agent), CA-P and CT-P aerogels. The aerogels and composite phase change materials were characterized by SEM, FTIR, DSC, TGA and thermal imaging. The results showed that the addition of PDA nanoparticles improved the comprehensive properties of composite phase change materials. CA-P and CT-P aerogels displayed porosity of 94.73% and 92.80%, respectively, higher than CMC aerogel (92.30%). The three aerogels exhibited good encapsulation stability for PEG2000, with PEG2000 melted but no observed leakage when stored at 100 °C for 30 min. The photothermal conversion efficiency of PEG/CA-P and PEG/CT-P were 51.75% and 76.27%, respectively, higher than that of PEG/CMC (41.86%). Compared with

收稿日期: 2023-10-23; 定用日期: 2023-12-25; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230891

基金项目: 安徽省科技重大专项项目 (202103a06020005); 科技部“科技助力经济 2020”重点专项项目 (国科发资[2020]151 号)

作者简介: 杨文菊 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 2195463301@qq.com. 联系人: 王浩 (1978—), 女, 副教授, E-mail: haozjie@ahau.edu.cn.

PEG/CMC and PEG/CA-P, PEG/CT-P showed similar phase transition enthalpy (149.26 J/g) to PEG2000 (152.67 J/g), indicating better energy storage effect. These three composite phase change materials showed excellent cyclic stability during 50 DSC thermal cycling tests.

Key words: polydopamine; sodium carboxymethyl cellulose; aerogels; composite phase change materials; thermal properties; functional materials

随着不可再生能源的消耗和对能源需求的不断增加,探索新能源和高效利用能源已成为能源的发展趋势^[1]。蓄热技术可将太阳能和未被高效利用的工业余热等热能储存起来,对提高能源综合利用率、开发可再生能源和利用余热资源具有重要意义,已成为解决能源供给间歇性问题的关键技术^[2-3]。蓄热技术主要包含显热蓄热、化学反应蓄热和潜热蓄热三大类^[4-5]。潜热蓄热具有储能密度高、性能衰减小、安全性高等优点,是目前最有可能实现大规模工业化、日常化应用的储能技术^[6],其核心就是相变材料^[7]。

聚乙二醇(PEG)是一种有机的固-液相变材料,具有优异的储热性能,但其固有的低导热性和相变泄漏问题限制了其应用^[8]。气凝胶具有超低密度和超高孔隙率、比表面积,可以作为固-液相变材料理想的封装介质^[9],其中,纤维素气凝胶来源丰富、无毒环保,被广泛用于封装相变材料^[8,10]。虽然纤维素气凝胶具有一定的吸光性,但其吸光能力较差,光热转化效率较低^[11]。为了解决这个问题,需要在纤维素气凝胶中添加光热转换材料。近年来,聚多巴胺(PDA)基的纳米材料在光热方面应用研究受到越来越多的关注。PDA是一种应用十分广泛的光热材料,可通过多巴胺(DA)自聚合形成,在近红外区域有较强的吸收能力^[12-13],但纯PDA的光热转化效率只有40%左右^[14]。为了更好地实现PDA的应用,可以通过在不同介质层面上调控PDA的纳米结构,将粒径更小的PDA纳米粒子有序地沉积或负载在基材上,这是目前提高其光热转化效率的关键所在^[15]。2,2,6,6-四甲基哌啶-氮-氧化物(TEMPO)是一种稳定的哌啶类氮氧自由基,在自由基聚合和有机氧化反应中有着广泛的应用^[15-16]。

本文拟在TEMPO氧化条件下诱导DA快速聚合制备粒径较小且分散均匀的PDA纳米粒子(记为T-PDA纳米粒子),再将T-PDA纳米粒子与羧甲基纤维素钠(CMC)混合,通过冷冻干燥技术形成多孔气凝胶,作为载体对PEG进行封装来制备复合相变材料。对PDA粒子及复合相变材料的性能进行表征,考察不同氧化条件下PDA的粒径大小和光吸收性以及PEG复合气凝胶的储热潜力、稳定性以及光热转换能力。与在空气条件下制备的传统A-PDA相比,以期提高T-PDA光吸收能力和光热转化效率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

多巴胺盐酸盐,AR,上海麦克林生化科技股份有限公司;TEMPO(AR)、CMC(黏度300~800 Pa·s,CP)、4-羟基-3-甲氧基苯甲醛(香草醛,VAN,AR)、PEG2000(重均相对分子质量为2000),上海源叶生物科技有限公司;丙酮、无水乙醇、氨水(质量分数25%~28%),AR,国药集团化学试剂有限公司;去离子水(DI),自制。

CS-520型高精度分光测色仪,杭州彩谱科技有限公司;UV-3600型紫外-可见-近红外分光光度计,岛津企业管理(中国)有限公司;LGJ-10型真空冷冻干燥机,北京松源华兴科技发展有限公司;TENSOR II型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),德国Bruker公司;TGA2型热重分析仪(TGA),瑞士Mettler Toledo公司;S-4800型扫描电子显微镜(SEM)、HT-770型透射电子显微镜(TEM),日本Hitachi公司;HSC-1型差示扫描量热仪(DSC),北京恒久实验设备有限公司;CEL-S500型模拟日光氙灯光源系统,北京中教金源科技有限公司;DHG-9036A型热像仪,上海热像科技股份有限公司。

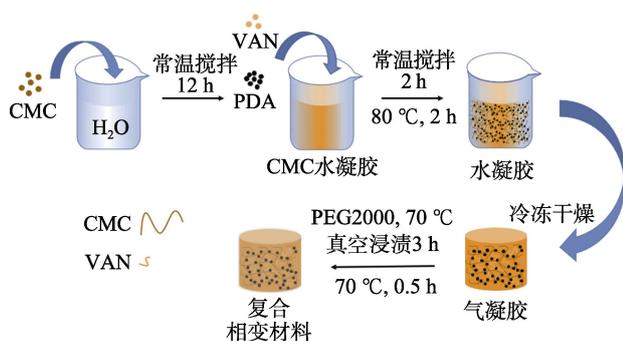
1.2 复合相变材料的制备

将40 mL无水乙醇、2 mL氨水混合在90 mL去离子水中,搅拌30 min后,缓慢加入10 mL多巴胺盐酸盐溶液(质量浓度为0.05 g/mL),室温搅拌反应24 h制得A-PDA溶液;将40 mL无水乙醇、2 mL氨水混合在90 mL去离子水中,将200 mg TEMPO溶于其中,搅拌30 min后,缓慢加入10 mL多巴胺盐酸盐溶液(质量浓度为0.05 g/mL),室温搅拌反应12 h制得T-PDA溶液。分别将5 mL A-PDA溶液和T-PDA溶液在充分搅拌下逐滴加入20 mL丙酮,静置30 min,1000 r/min转速下离心5 min,将固体在40 °C下干燥2 h,分别得到A-PDA和T-PDA粉末。

将1.5 g CMC加入到50 mL去离子水中溶解,常温搅拌12 h,加入0.225 g VAN和5 mL A-PDA或T-PDA(质量浓度为0.1 g/L)分散液,常温搅拌2 h后,于80 °C下交联反应2 h,得到分散均匀的水凝胶,经冷冻干燥(-60 °C,72 h)分别得到CA-P或

CT-P 气凝胶。上述混合液中不添加 A-PDA 或 T-PDA 分散液, 相同流程得到 CMC 气凝胶。

将上面 3 种气凝胶(约 0.085 g)和 5 g PEG2000 在 70 °C 下真空干燥箱中浸渍 3 h 后取出, 在 70 °C 烘箱中处理 0.5 h, 取出后擦干气凝胶表面以去除多余的 PEG2000, 制得 PEG/CA-P、PEG/CT-P 和 PEG/CMC 复合相变材料。其制备流程如下所示。



1.3 表征方法及性能测试

1.3.1 UV-Vis-NIR 吸收光谱测试和颜色测定

将 A-PDA 和 T-PDA 粉末均匀分散在去离子水中, 得到质量浓度为 0.1 g/L 分散液, 采用紫外-可见-近红外分光光度计分别测试分散液的吸光度。以去离子水为空白对照, 调节仪器参数: 波长 500~1200 nm 之间、扫描速率中速。采用高精度分光测色仪对 A-PDA 和 T-PDA 分散液颜色值(L^*)进行测定, L^* 代表黑白明暗深浅度, L^* 越小表明越黑(暗)。

1.3.2 TEM 测试

用 TEM 测试质量浓度为 0.1 g/L A-PDA 或 T-PDA 分散液的分布状态以及粒径大小。加速电压 100 kV, 点分辨率>0.38 nm。

1.3.3 SEM 测试及孔隙率测定

采用 SEM 观察样品表面的微观形貌, 其中喷金时间 60 s, 稳定电压为 15 kV。

采用乙醇置换法对气凝胶的孔隙率进行测定, 并根据式(1)对孔隙率进行计算:

$$P/\% = \frac{(m_2 - m_1)\rho}{V} \times 100 \quad (1)$$

式中: P 为孔隙率, %; ρ 为无水乙醇常温常压下的密度, 7.893 g/cm³; m_1 为乙醇置换前气凝胶的质量, g; m_2 为乙醇置换后气凝胶的质量, g; V 为气凝胶的体积, cm³。

1.3.4 FTIR 测试

采用 FTIR 测试样品表面化学基团的变化和构成, 在 20 °C、相对湿度 65% 环境下, 波数范围 4000~500 cm⁻¹, 扫描次数 120 次。

1.3.5 形态稳定性测试

将纯 PEG2000 和复合相变材料置于加热台上,

缓慢升温至 100 °C, 观察样品形态; 取 5~10 mg 样品进行 TGA 测试, 在 N₂ 保护下, 以 10 °C/min 的速率升温至 600 °C 进行测试。

1.3.6 DSC 测试

通过 DSC 采集样品的相变数据。取 5~10 mg 样品, 在 N₂ 保护下, 以 5 °C/min 的速率由 0 °C 升温至 80 °C, 每个样品完成 50 次热循环。

1.3.7 光热转化测试

将样品置于功率密度为 185 mW/cm² 的氙灯下, 用热像仪记录样品在氙灯照射 1500 s 和在关闭氙灯 1500 s 内的温度变化。根据式(2)计算光热转化效率:

$$\eta/\% = m\Delta H/(Pt) \quad (2)$$

式中: η 为光热转化效率, %; m 为测量样品的质量, g; ΔH 为样品的熔融焓, J/g; P 为氙灯的工作功率, W; t 为复合相变材料相变时间, s。

2 结果与讨论

2.1 UV-Vis-NIR 吸收光谱和颜色分析

图 1a 为去离子水和 A-PDA、T-PDA 分散液的 UV-Vis-NIR 吸收光谱; 图 1b 为 A-PDA、T-PDA 的 L^* 。

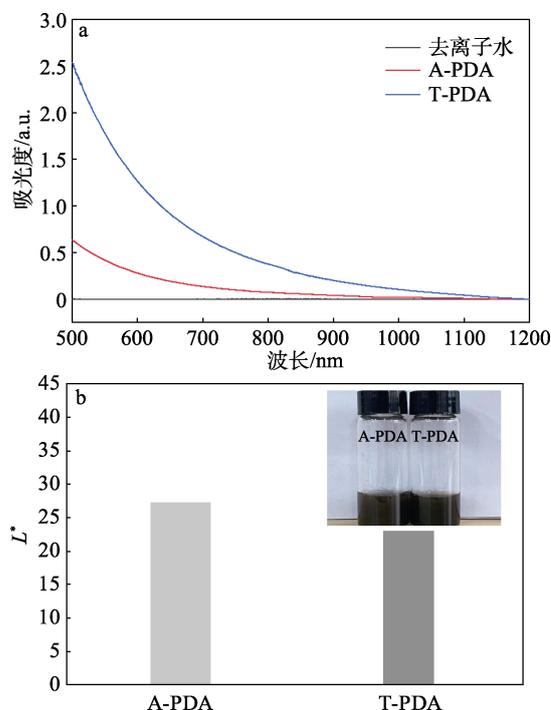


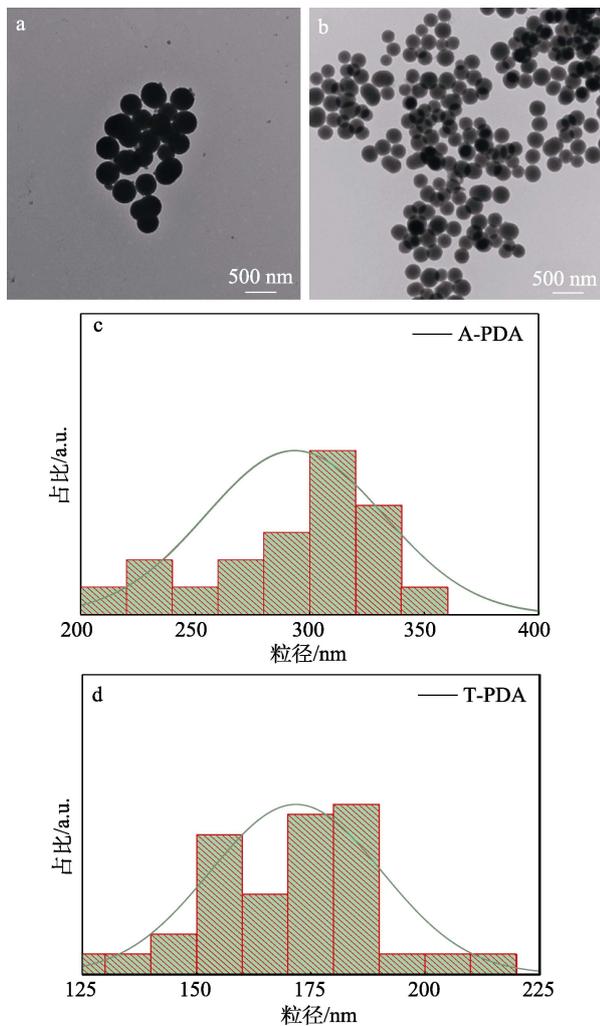
图 1 样品的 UV-Vis-NIR 吸收光谱(a)和分散液颜色(b)
Fig. 1 UV-Vis-NIR spectra (a) and color (b) of samples

由图 1a 可以看出, 去离子水在可见-近红外区域没有出现吸收峰, 表明去离子水在该区域没有对光的吸收能力; 而 A-PDA 和 T-PDA 在该区域出现了明显的吸收峰, 且 T-PDA 的吸光度高于 A-PDA。这是因为, PDA 本身就是一种光热材料, 经 TEMPO

改性后, 体系中 TEMPO 可与 PDA 构建供体-受体对结构, 减小能量带隙并增加电子离域, 从而增强了可见近红外区域对光的宽带吸收^[15]。由图 1b 可以看出, T-PDA 分散液的颜色要比 A-PDA 分散液的深一些; 通过高精度分光测色仪测试, 得出 T-PDA 分散液的 L^* 为 22.99, 而 A-PDA 分散液的 L^* 为 27.22, 可见 T-PDA 分散液比 A-PDA 的颜色更深, 与图片显示的结果一致。以上分析可以看出, 与 24 h 制得的 A-PDA 相比, TEMPO 氧化体系提高了 DA 的自聚合反应效率, 制得的 T-PDA 在可见、近红外区域也具有更强的光吸收能力, 这有利于其作为光热材料的应用。

2.2 TEM 和粒径分析

图 2 分别为 A-PDA 和 T-PDA 分散液的 TEM 图和粒径分布图。



a、c—A-PDA; b、d—T-PDA

图 2 A-PDA、T-PDA 分散液的 TEM 图 (a、b) 及其粒径分布图 (c、d)

Fig. 2 TEM images (a, b) and particle size distribution diagrams (c, d) of A-PDA and T-PDA dispersions

由图 2a、b 可以看出, 分散液中 A-PDA 粒子呈现较为规则的球形颗粒, 分散性较好; 与 A-PDA 相比, T-PDA 粒径有所减小, 其颗粒分布较为密集但未发生明显堆叠现象, 且颗粒大小均匀, 分散性好。由图 2c、d 可以看出, A-PDA 的平均粒径为 (293.40 ± 38.89) nm, T-PDA 平均粒径为 (171.80 ± 18.75) nm, 两者的粒径均达到微纳米级别, 而经 TEMPO 氧化后的 T-PDA 的粒径分布相对较窄, 粒径均一性更好。

2.3 气凝胶的表征

2.3.1 微观形貌、孔隙率和密度分析

图 3 为 CMC、CA-P 和 CT-P 气凝胶在不同放大倍数下的 SEM 图。

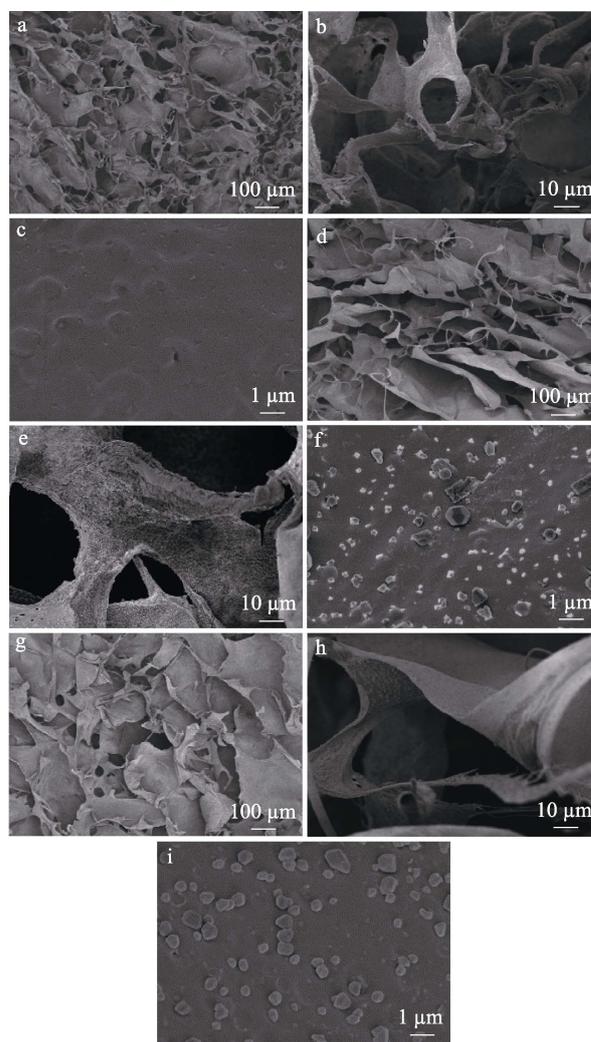


图 3 CMC 气凝胶 (a~c)、CA-P 气凝胶 (d~f) 和 CT-P 气凝胶 (g~i) 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of CMC aerogels (a~c), CA-P aerogels (d~f) and CT-P aerogels (g~i) at different magnifications

由图 3 可以看出, 3 种气凝胶均由纤维素薄片组成三维互连网络, 片层表面以及片层之间的孔隙构成了气凝胶的孔道。其中, CMC 气凝胶表

面孔洞较多, 且不均匀 (图 3a~c); 随着 A-PDA 和 T-PDA 的加入, CA-P 气凝胶 (图 3d~f) 和 CT-P 气凝胶 (图 3g~i) 的孔隙分布较均匀, 呈现稳定的片层结构, 这可为 PEG2000 提供较大的封装空间。由图 3b、e、h 可见, CA-P 气凝胶和 CT-P 气凝胶表面比 CMC 气凝胶表面粗糙; 由图 3c、f、i 可见, CMC 气凝胶表面光滑, 没有颗粒状物体; 而 CA-P 气凝胶和 CT-P 气凝胶表面有小颗粒附着, 说明 PDA 成功附着在复合气凝胶表面。此外, 与 CA-P 气凝胶相比, CT-P 气凝胶表面的 PDA 粒子大小相对一致, 分布也较为密集均匀 (图 3i), 这与 T-PDA 分散液 TEM 测试结果一致。

图 4 为 3 种气凝胶的孔隙率和密度测试结果。

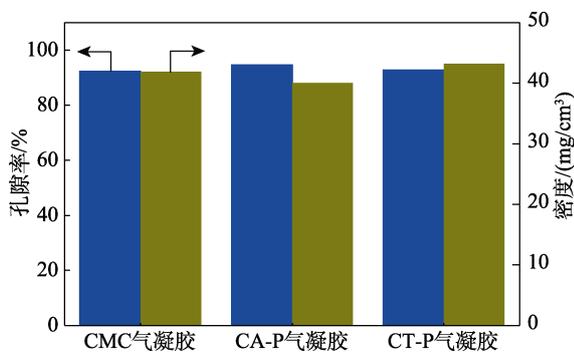


图 4 不同气凝胶的孔隙率和密度

Fig. 4 Porosity and density of different aerogels

由图 4 可以看出, CMC 气凝胶的孔隙率为 92.30%, 密度为 41.90 mg/cm³; 与 CMC 气凝胶相比, CA-P 和 CT-P 气凝胶孔隙率均有所提高, 这可能是由于 PDA 的添加使气凝胶的片层结构增多, 所以内部孔隙数量增加。与 CA-P 气凝胶 (94.73%) 相比, CT-P 气凝胶孔隙率较小 (92.80%), 密度较大 (43.20 mg/cm³)。这是由于 CT-P 气凝胶附着的 PDA 粒子更为密集。

图 5 为 PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的 SEM 图。

由图 5 可以看出, CMC 气凝胶、CA-P 气凝胶和 CT-P 气凝胶原先疏松多孔结构基本被 PEG2000 填满。

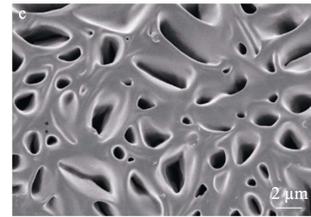
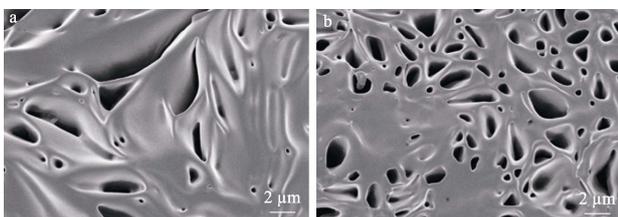


图 5 PEG/CMC (a)、PEG/CA-P (b) 和 PEG/CT-P (c) 复合相变材料的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of PEG/CMC (a), PEG/CA-P (b) and PEG/CT-P (c) composite phase change materials

这主要是由于气凝胶多孔材料的毛细管作用, 使 PEG2000 被吸收在与纤维素片层之间的区域, 形成薄层紧紧附着于气凝胶表面, 这将避免其在熔融过程中的泄漏。

2.3.2 FTIR 分析

图 6 为 PEG2000、PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的 FTIR 谱图。

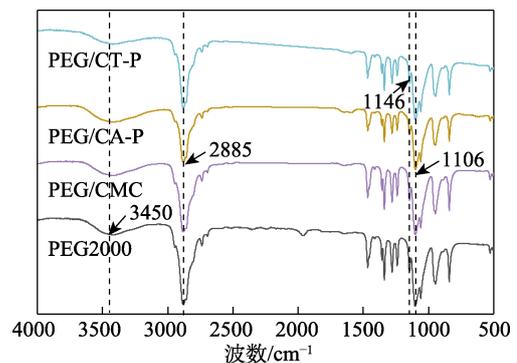


图 6 PEG2000、PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of PEG2000, PEG/CMC, PEG/CA-P and PEG/CT-P composite phase change materials

由图 6 可以看出, PEG2000 在 3450 cm⁻¹ 处出现了归属于—OH 的伸缩振动吸收峰, 在 2885 cm⁻¹ 处出现了归属于 C—H 的伸缩振动吸收峰, 在 1380~1260 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于 C—H 的剪切和弯曲振动, 在 1146 cm⁻¹ 处出现了归属于 C—O 键的伸缩振动吸收峰, 在 1106 cm⁻¹ 处出现了归属于 C—O—C 的伸缩振动吸收峰。与 PEG2000 相比, PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 的 FTIR 谱图与 PEG2000 基本一致, 没有出现新的特征峰, 这是由于 CMC、CA-P 和 CT-P 气凝胶经 PEG2000 浸渍后, 气凝胶内部孔隙和表面被 PEG2000 填满和覆盖。这也表明, PEG2000 被成功负载和封装, 且 PEG2000 和气凝胶之间只存在物理相互作用, 而不存在化学相互作用, 这是高效蓄热的重要前提^[17]。

2.4 形态稳定性分析

图 7 为 PEG2000 和 PEG/CMC、PEG/CA-P、

PEG/CT-P 3 种复合相变材料的形态稳定性测试结果。



a—室温；b—52.1 °C；c—100 °C，30 min

图 7 PEG2000 和 PEG/CMC、PEG/CA-P、PEG/CT-P 复合相变材料在加热台上不同温度的图像

Fig. 7 Images of PEG2000, PEG/CMC, PEG/CA-P and PEG/CT-P composite phase change materials at different temperatures

由图 7 可以看出，室温下，各样品呈现良好的固体形态。将样品放在加热台上由室温缓慢升温过程中，当温度达到 52.1 °C 时，PEG2000 固体开始融化，而 PEG/CMC、PEG/CA-P、PEG/CT-P 复合相变材料表面干燥；继续升温至 100 °C，并保持 30 min，PEG2000 已完全融化成透明液体，而经 PEG2000 浸渍后的 3 种气凝胶表面是潮湿的，浸渍到气凝胶孔隙的 PEG2000 虽融化但未发现明显的液体泄漏。这主要是因为，PEG2000 是一种长链聚合物，而气凝胶具有多孔结构，由多孔气凝胶产生的毛细力和表面张力通过吸附阻止了液态 PEG2000 的泄漏^[8]。结果表明，制备的复合相变材料具有良好的形态稳定性和 PEG2000 封装稳定性。

图 8 为 PEG2000 和 PEG/CMC、PEG/CA-P、PEG/CT-P 复合相变材料的 TGA 测试结果。由图 8 可以看出，4 个样品的 TGA 曲线趋势基本一致，在 25~330 °C 阶段的质量损失均不明显，说明它们在 330 °C 以下具有良好的稳定性，这是有机相变材料应用于潜热储能的先决条件^[8]；330~400 °C 出现了一个急剧下降的阶段，这是因为，样品中的 PEG2000 在此阶段发生热分解；在 400 °C 后，样品的质量趋向稳定，而 PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的质量保留率均大于 PEG2000 (6.5%)，表明 3 种复合相变材料的热稳定性优于 PEG2000，

这将有利于提高相变材料的形状稳定性。

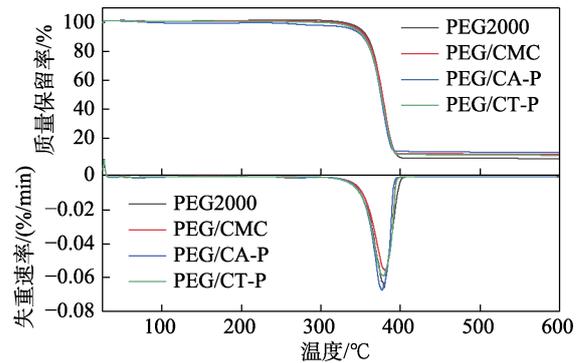


图 8 PEG2000 和 PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的 TGA 曲线

Fig. 8 TGA curves of PEG2000, PEG/CMC, PEG/CA-P and PEG/CT-P composite phase change materials

2.5 DSC 分析

PEG2000 和 PEG/CMC、PEG/CA-P、PEG/CT-P 复合相变材料的 DSC 曲线见图 9，相应的热性能参数见表 1。

由图 9 和表 1 可以看出，在升温 and 降温的相变能力测试中，4 个样品均有明显的熔融峰和结晶峰。PEG2000 的起始熔融温度为 52.1 °C，熔融峰值温度为 56.8 °C，熔融焓为 152.67 J/g；相比之下，PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的熔融温度 (52.4、52.8 和 52.8 °C) 均有所升高，熔融焓 (143.56、144.98 和 149.26 J/g) 均有所下降。这可能是由于，PEG2000 分子渗透在气凝胶的孔隙中，延缓了复合相变材料从固体到液体的相变，进而提高了相变温度。与 PEG/CMC 复合相变材料相比，PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的潜热增加，表明 PDA 的加入对 PEG2000 在气凝胶中的储热和放热特性表现出积极影响。

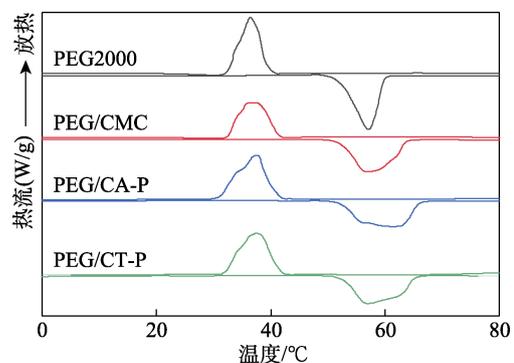


图 9 PEG2000、PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的 DSC 曲线

Fig. 9 DSC curves of PEG2000, PEG/CMC, PEG/CA-P and PEG/CT-P composite phase change materials

表 1 PEG2000、PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的热性能参数

Table 1 Thermal performance parameters of PEG2000, PEG/CMC, PEG/CA-P and PEG/CT-P composite phase change materials

样品	结晶				熔融			
	$T_{on}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_{end}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$	$T_{on}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_{end}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
PEG2000	39.6	36.4	32.4	-192.45	52.1	56.8	59.9	152.67
PEG/CMC	40.6	37.9	31.8	-175.56	52.4	61.8	65.4	143.56
PEG/CA-P	40.6	37.5	31.1	-181.28	52.8	61.6	65.8	144.98
PEG/CT-P	41.6	37.4	32.0	-188.76	52.8	56.9	65.1	149.26

注: T_{on} 、 T_m 、 T_{end} 分别为结晶 (或熔融) 时的起始温度、峰值温度和结束温度, $^{\circ}\text{C}$; ΔH 为结晶 (或熔融) 焓值。

其中, PEG/CT-P 复合相变材料的潜热增加更明显, 其焓值约为 PEG2000 的 97.8%, 热容量更大, 说明经 TEMPO 氧化的 PDA 使 PEG 复合相变材料具有更佳的储热和发热特性。

2.6 光热转化效率与储能效果分析

图 10 为 PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的温度变化曲线和热成像图。

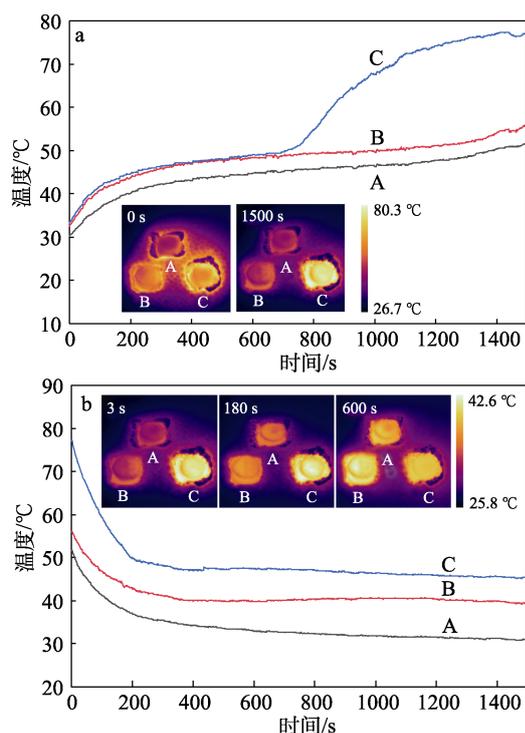


图 10a 插图是氙灯辐射 0 和 1500 s 后样品的热成像图; 图 10b 插图是氙灯关闭后 3、180 和 600 s 的热成像图

图 10 PEG/CMC (A)、PEG/CA-P (B) 和 PEG/CT-P (C) 复合相变材料的升温曲线 (a) 和降温曲线 (b)

Fig. 10 Heating curves (a) and cooling curves (b) of PEG/CMC (A), PEG/CA-P (B) and PEG/CT-P (C) composite phase change materials

由图 10a 可以看出, 在照射初始阶段 (0~200 s), PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的温度均上升较明显; 200 s 以后, 3 种样品温度上升缓慢, 出现恒温平台。这是因为, PEG2000 开始

发生相变, 储存了大量能量。PEG/CMC 和 PEG/CA-P 复合相变材料恒温平台时间较长 (大约 743 和 607 s), 且 PEG2000 相变结束后复合相变材料升温均不明显; 而 PEG/CT-P 复合相变材料的恒温平台时间大幅度缩短 (大约 424 s), 且在恒温平台后温度大幅度上升; 当达到 1500 s 时, PEG/CMC 和 PEG/CA-P 复合相变材料分别达到 51.6 和 56.1 $^{\circ}\text{C}$, 而 PEG/CT-P 复合相变材料的温度则高达 77.2 $^{\circ}\text{C}$ 。结合图中热成像图观察, 此时, PEG/CT-P 变为亮黄色, 而 PEG/CMC 与 PEG/CA-P 均为蓝紫色, 说明 PEG/CT-P 的升温速率大于 PEG/CMC 和 PEG/CA-P。

经式 (2) 计算得到, PEG/CMC 复合相变材料的光热转化效率仅为 41.86%, 添加 PDA 的气凝胶光热转化效率均有所提高, PEG/CA-P 复合相变材料为 51.75%, PEG/CT-P 复合相变材料则高达 76.27%, PEG/CT-P 复合相变材料比 PEG/CMC 复合相变材料的光热转化效率同比提高 34.41%。这是因为, PDA 在紫外、可见光及近红外内均表现出优良的光子捕捉性能, 是优良的太阳光吸收材料, 而 TEMPO 在 PDA 体系内可增强其在该区域中的光吸收能力和光热效应。

由图 10b 可以看出, 在氙灯关闭后 180 s 时, 3 种复合相变材料的温度下降明显, 在热成像图中可明显观察, PEG/CT-P 的颜色为亮黄色, 而 PEG/CMC 和 PEG/CA-P 为橙色; 400 s 后 3 种样品温度趋于稳定; 600 s 时, PEG/CMC 复合相变材料的温度降至室温, PEG/CA-P 复合相变材料降至 39.3 $^{\circ}\text{C}$, 而 PEG/CT-P 复合相变材料温度保持在 47.4 $^{\circ}\text{C}$, 表明 PDA 的添加可明显提高复合相变材料的储能效果, 其中, TEMPO 改性 PDA 制备的相变材料储能效果更佳。

表 2 为不同生物质复合相变材料的相变焓值和光热转化效率。

由表 2 可以看出, 与 GNP 和 RTPCMs-5% 相变微胶囊相比, 本文制备的 PEG/CT-P 复合相变材料相变焓值与光热转化效率均较优, 储能效果好。

表 2 不同生物质复合相变材料的相变焓值和光热转化效率

Table 2 Phase change enthalpy and photothermal conversion efficiency of different biomass composite phase change materials

生物质复合相变材料	相变焓值/(J/g)	光热转化效率/%	参考文献
GNP	117.2	72.7	[17]
RTPCMs-5%相变微胶囊	111.07	67.6	[18]
PEG/CT-P 复合相变材料	149.26	76.27	本文

注: GNP 为石墨烯纳米片; RTPCMs-5%相变微胶囊为 RTPCMs 质量分数为 5%的相变微胶囊。

2.7 热循环稳定性分析

图 11 为 PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料 50 次的 DSC 热循环测试结果。

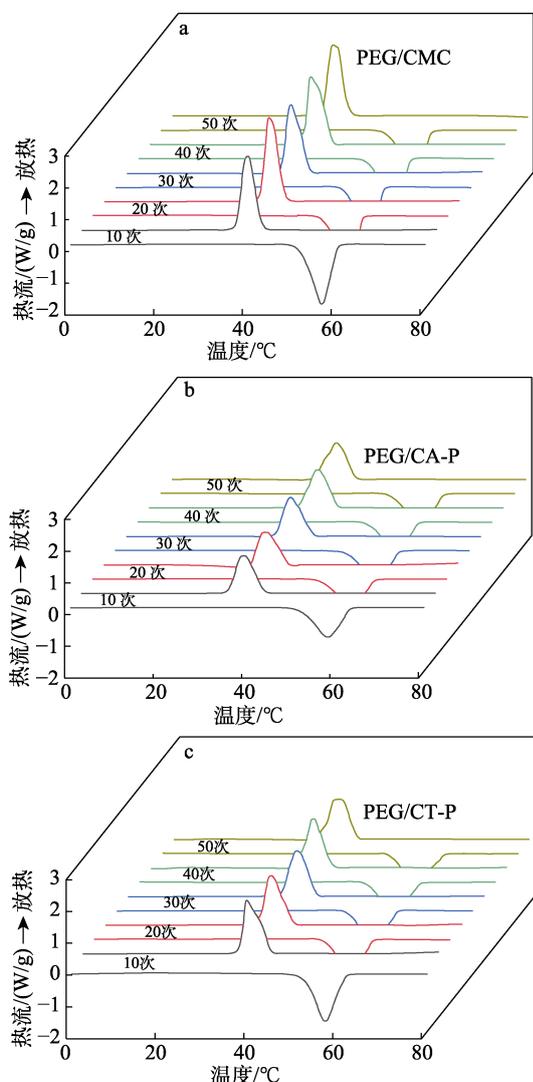


图 11 PEG/CMC (a)、PEG/CA-P (b)、PEG/CT-P (c) 复合相变材料的 50 次热循环曲线

Fig. 11 50 thermal cycling curves of PEG/CMC (a), PEG/CA-P (b), PEG/CT-P (c) composite phase change materials

由图 11 可以看出, PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料从第 1 次循环到第 50 次循环所呈现出的 DSC 曲线均基本重合, 熔融峰和结晶峰出现在几乎相同的位置, 且峰强度相差不大, 说明 3 种复合相变材料的相变焓和相变温度均保持在一个相对稳定的状态, 均具有良好的重复性和性能可靠性^[19], 这一结果也证实了 3 种复合气凝胶封装的 PEG2000 均具有良好的可循环性和可逆的相变行为。

3 结论

(1) 制备的 A-PDA 和 T-PDA 粒径均为微米尺寸, 但后者聚合效率高、粒径更小 [平均粒径为 (171.80±18.75) nm], 且在可见近红外区域具有更强的光吸收性。与 CMC 气凝胶相比, CA-P 和 CT-P 气凝胶表面均附着 PDA 微细颗粒。

(2) 经 PEG2000 浸渍后, PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料均具有良好的形态稳定性和 PEG2000 封装效果; A-PDA 和 T-PDA 的加入可以明显提高 PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料的光热转化能力和储能效果, 其中, T-PDA 提高效果更明显, PEG/CT-P 复合相变材料比 PEG/CMC 复合相变材料的光热转化效率同比提高 34.41%。

(3) 与 PEG/CMC 复合相变材料相比, PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料潜热增加, 其中, PEG/CT-P 复合相变材料的相变焓值 (149.26 J/g), 约为 PEG2000 的 97.8%, 热容量更大。经过 50 次的循环性能测试, PEG/CMC、PEG/CA-P 和 PEG/CT-P 复合相变材料均表现出优良的循环稳定性。

本文尚未对 CA-P 气凝胶和 CT-P 气凝胶中的物料配比等制备条件进行考察, 在后续工作中将对此方面进行深入探究, 以提升复合相变材料的性能指标。

参考文献:

- [1] WANG W T, UMAIRB M M, QIU J J, *et al.* Electromagnetic and solar energy conversion and storage based on Fe₃O₄-functionalised graphene/phase change material nanocomposites[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 196: 1299-1305.
- [2] LI Z (李昭), LI B R (李宝让), CHEN H Z (陈豪志), *et al.* State of the art review on phase change thermal energy storage technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2020, 39(12): 5066-5085.
- [3] FENG Y F (冯一帆), JIANG S J (蒋思炯), FU X (付鑫), *et al.* Current status of heat storage technology and research progress of phase change thermal storage materials[J]. *Information Recording Materials (信息记录材料)*, 2023, 24(2): 32-36.
- [4] WANG M J (王梅杰), HU L B (胡良博). Research status and development trend of phase change thermal storage technology[J]. *Energy research & Utilization (能源研究与利用)*, 2021(5): 28-32, 47.
- [5] YANG B (杨波), LI X (李汛), ZHAO J (赵军). Research progress of mobilized thermal energy storage technology[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2013, 32(3): 515-520.
- [6] ZHAO X (赵璇), ZHAO Y J (赵彦杰), WANG J G (王景刚), *et al.* Research progress on solar seasonal thermal energy storage[J]. *Advances in New and Renewable Energy (新能源进展)*, 2017, 5(1): 73-80.

(下转第 2422 页)