

# 相变温度可调的导热复合共晶 相变材料的制备及性能

张鑫炎<sup>1,2</sup>, 杨洁<sup>2</sup>, 魏忠<sup>1\*</sup>, 杨伟<sup>2</sup>

(1. 石河子大学 化学化工学院, 新疆 石河子 832003; 2. 四川大学 高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:** 首先, 以十水合硫酸钠 (SSD) 和十二水合磷酸氢二钠 (DHPD) 为二元共晶组分, 通过物理共混并加入细菌纤维素 (BC)、成核剂 (硼砂和五水硫代硫酸钠) 制备了相变基体材料 (SD), 考察了  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD})$  对 SD 相变温度和相变潜热的影响。然后, 向由  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD})=6 : 4$  制备的 SD (记为 SD64) 中引入不同含量 ( $x$ , 以 SD64 的质量计, 下同) 六方氮化硼 ( $h\text{-BN}$ ), 制备了导热复合共晶相变材料 ( $x\text{BN-SD64}$ )。通过 FTIR、XRD 和 SEM 对样品进行了表征, 测试了样品的过冷、相分离、热导率和热循环性能, 评价了其热管理能力。结果表明, 分别加入 SSD 和 DHPD 质量 3% 的硼砂和五水硫代硫酸钠, SD64 的过冷度仅为 3.4 °C; BC 的加入消除了 SD 的相分离; SD 可实现相变温度在 31.8~35.7 °C 之间的有效调控。5BN-SD64 的热导率从 SD64 的 0.81 W/(m·K) 增至 1.20 W/(m·K), 相变潜热仅从 SD64 的 (205.3±3.3) J/g 降至 (199.6±4.2) J/g, 相变温度维持在 (31.2±0.4) °C; 经过 50 次的热循环, 其相变潜热保留率为 93%。5BN-SD64 应用于建筑的热管理能减少模型建筑室内 5.6 °C 的温度波动。

**关键词:** 共晶水合盐; 复合共晶相变材料; 热管理; 氮化硼; 热导率; 相变温度; 建筑化学品

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 03-0684-08

## Preparation and properties of thermally conductive composite eutectic phase change materials with adjustable phase change temperature

ZHANG Xinyan<sup>1,2</sup>, YANG Jie<sup>2</sup>, WEI Zhong<sup>1\*</sup>, YANG Wei<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, Xinjiang, China; 2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, Sichuan, China)

**Abstract:** Phase change matrix materials (SD) were prepared from physical blending of sodium sulfate decahydrate (SSD), disodium hydrogen phosphate (DHPD), bacterial cellulose (BC) and nucleating agents borax and sodium thiosulfate pentahydrate, with the effect of  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD})$  on phase transition temperature and latent heat of SD analyzed. Thermally conductive composite eutectic phase change materials [ $x\text{BN-SD64}$ ,  $x$  is hexagonal boron nitride ( $h\text{-BN}$ ) content, based on the mass of SD64, the same below] were synthesized by introducing  $h\text{-BN}$  into SD (SD64) prepared with  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD})=6 : 4$ , characterized by FTIR, XRD and SEM, analyzed for their properties of supercooling, phase separation, thermal conductivity and thermal cycling, and evaluated for their thermal management capability. The SD64, which were obtained by addition of borax and sodium thiosulfate pentahydrate equivalent to 3% of SSD and DHPD mass, respectively, displayed a subcooling degree of only 3.4 °C. The addition of BC eliminated the phase separation of SD, which could effectively control the phase transition temperature between 31.8 and 35.7 °C. The thermal conductivity of 5BN-SD64 increased from 0.81 W/(m·K) of SD64 to 1.20 W/(m·K), and the latent heat of transformation only decreased from (205.3±3.3) J/g of SD64 to

收稿日期: 2024-02-02; 定用日期: 2024-03-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240120

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFB3806500)

作者简介: 张鑫炎 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 1990960279@qq.com. 联系人: 魏忠 (1980—), 男, 教授, E-mail: steven\_weiz@sina.com.

(199.6±4.2) J/g, while the transformation temperature maintained at (31.2±0.4) °C. After 50 thermal cycles, the latent heat retention rate was 93%. 5BN-SD64 could reduce the indoor temperature fluctuation of 5.6 °C in a model building.

**Key words:** eutectic hydrate salts; composite eutectic phase change materials; thermal management; boron nitride; thermal conductivity; phase change temperature; construction chemicals

热能在工业生产和日常生活中无处不在。设计不同场景下的热能收集、转换、调节和利用的先进装置和技术, 对于缓解能源危机、减少环境污染、促进可持续发展具有重要意义<sup>[1]</sup>。相变材料(PCM)可以利用物质在相变过程中热量的吸收和释放来进行温度调控, 在电池<sup>[2]</sup>、人体<sup>[3]</sup>和建筑<sup>[4]</sup>等热管理场景下的应用受到了广泛关注。

无机相变材料具有相变潜热高、不可燃的理化性质, 在热管理系统中可以较好地温度进行调控, 进而有效防止热失控现象的发生<sup>[5]</sup>。然而, 无机相变材料存在严重的过冷<sup>[6]</sup>和相分离现象<sup>[7]</sup>, 极大影响了其在热管理系统中的应用。目前, 无机相变材料的过冷问题主要采用成核剂来改善<sup>[8]</sup>。为了解决无机水合盐相变材料的相分离现象, 通常的方法是引入高黏度羟甲基纤维素、多孔无机材料或气凝胶封装<sup>[9]</sup>, 如石墨、二氧化硅、膨胀石墨、膨胀珍珠岩、三维多孔氮化硼气凝胶等<sup>[10-11]</sup>。XI 等<sup>[12]</sup>制备了一种超亲水性还原氧化石墨烯(RGO)气凝胶, 并将三水合乙酸钠相变材料通过浸渍引入到气凝胶中制备了定型无机相变材料。气凝胶的引入改善了相变材料泄漏问题, 抑制了其过冷现象, 但该法操作复杂、成本较高, 难以规模化进行。此外, 为了提高无机水合盐相变材料的工作效率, 目前, 主要的解决方法是添加导热填料, 如石墨、氮化硼、纳米铜和氧化铝等<sup>[13-14]</sup>来提高其热导率。但采用上述方法制备的相变材料的相变温度基本都是恒定的, 而不同应用场景适宜的温度并不相同, 这极大限制了此类相变材料的应用场景<sup>[15]</sup>。因此, 开发一种储能密度高、相变温度可调的导热相变储能材料对扩展相变材料的应用范围具有重要意义。

共晶相变材料是二元、三元或多组分相变材料的均匀混合物, 其相变温度低于任一组分自身的相变温度; 同时, 其多组分的特性能够在一定程度上抑制材料的过冷和相分离现象<sup>[16]</sup>。WANG 等<sup>[17]</sup>通过使用六水合氯化镁(MCH)替代部分六水合氯化钙(CCH), 制备了一种二元相变储热材料, 其相分离现象得到了有效缓解, 且过冷度降至 1 °C, 在热循环中表现出优异的稳定性。SANG 等<sup>[18]</sup>以十水合碳酸钠(SCD)和十二水合磷酸氢二钠(DHPD)共晶盐为相变基体材料、聚丙烯酸钠(PAAS)为增稠剂、

硼砂为成核剂、鳞片石墨为导热剂, 制备了导热水合盐复合共晶相变材料, 该相变材料不存在相分离和泄漏问题, 表现出较高的焓值(165.5 J/g)和优异的稳定性。ZHANG 等<sup>[19]</sup>制备了 MCH 和 CCH 共晶相变材料, 通过将其浸渍到膨胀珍珠岩, 制备的复合材料相变温度为 23.9 °C, 相变焓为 73.6 J/g, 热导率仅 0.14 W/(m·K)。YE 等<sup>[20]</sup>以 CCH 和六水合硝酸镁(MNH)为原料, 制备了二元共晶水合盐(BEHS)相变材料, 调控 MNH 含量实现了对相变材料相变温度的调控; 进一步使用 SiO<sub>2</sub> 与 BEHS 复合得到 BEHS/SiO<sub>2</sub> 复合相变材料, BEHS/SiO<sub>2</sub> 的相变温度为 27.3 °C, 但相变焓仅为 97.3 J/g, 仍需进一步提升其相变焓以维持较好的储能能力。

本文拟利用共晶相变材料特性, 通过调控二元共晶体系中组分含量实现对相变温度的调控, 使用成核剂和增稠剂进一步改善复合材料的过冷和相分离问题, 引入导热填料增强其导热性能, 来制备储能密度高、相变温度可调的导热复合共晶相变材料, 并对其微观形貌、晶体结构、相变特性、导热性能等进行考察, 评价其应用于建筑热管理中对温度的调控效果。以期二元共晶相变材料的制备和建筑热管理应用提供参考, 拓展相变基热管理材料适用场景, 推动其开发与应用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

六方氮化硼(*h*-BN, 10~15 μm, 质量分数>99%), 秦皇岛一诺高新材料开发有限公司; 细菌纤维素(BC, 质量分数 0.8%)分散液, 桂林奇宏科技有限公司; 硼砂(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O, 质量分数 99.99%)、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(质量分数≥99%)、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O(质量分数≥99%)、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O(质量分数≥99%), 上海泰坦科技股份有限公司; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(质量分数≥99%), 西陇科学股份有限公司。所有试剂未经过纯化直接使用。

Regulus 8220 型超高分辨场发射扫描电子显微镜(FE-SEM), 日本 Hitachi 公司; Ultima IV 型 X 射线衍射仪(XRD), 日本 Rigaku 公司; Q20 型热重分析仪(TGA), 美国 TA 仪器公司; Hot Disk TPS 2500S 型热常数仪, 瑞典 Hot Disk AB 公司; Fluke

Ti27 红外热像仪, 美国 Fluke 公司; AT4208 型温度记录仪, 常州安柏精密仪器有限公司。

## 1.2 制备方法

### 1.2.1 相变基体材料的制备

首先, 按照  $m(\text{Na}_2\text{SO}_4) : m(\text{BC 分散液}) = 79 : 100$  混合制备十水合硫酸钠 (SSD), 按照  $m(\text{Na}_2\text{HPO}_4) : m(\text{BC 分散液}) = 66 : 100$  混合制备十二水合磷酸氢二钠 (DHPD), 其中, BC 分散液质量为 3 g; 然后, 按照  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD}) = 6 : 4$  混合, 其中, SSD 质量为 3 g, 并加入 SSD 质量 3% 的硼砂、DHPD 质量 3% 的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  两种成核剂; 最后, 将混合物在 60 °C 水浴中加热搅拌 30 min, 在 0 °C 冷却得到样品, 即共晶相变材料 (SD), 记为 SD64。

固定上述步骤和方法不变, 调整  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD})$ , 将  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD}) = 10 : 0, 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3, 5 : 5, 4 : 6$  和  $0 : 10$  制备得到的 SD 分别记为 SD100、SD91、SD82、SD73、SD55、SD46 和 SD010。

### 1.2.2 导热复合共晶相变材料的制备

在 SD64 中分别加入含量 (以 SD64 质量计, 下同) 1%、3% 和 5% 的 *h*-BN, 然后 60 °C 水浴加热搅拌 30 min, 0 °C 冷却, 得到导热复合共晶相变材料 (BN-SD64), 将 *h*-BN 含量 1%、3% 和 5% 的 BN-SD64 分别记为 1BN-SD64、3BN-SD64 和 5BN-SD64。

## 1.3 表征方法与性能测试

FE-SEM 测试: 对相变材料的形貌进行观察, 工作电压 7 kV。XRD 测试: 分析样品的晶体结构,  $2\theta = 2^\circ \sim 90^\circ$ , 扫描步长  $0.02^\circ$ , 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 测试温度为室温。DSC 测试: 获取复合共晶相变材料的相变特性, 氮气氛围, 升温速率 10 °C/min。

采用热常数仪测试复合相变材料的导热系数, 将样品制成直径 10 mm、厚度 3 mm 的柱状体, 至少测试 3 次取算术平均值, 讨论时用平均值。用红外热像仪记录 SD64 和 5BN-SD64 在 40 °C 热台上的温度变化。过冷测试: 取 10 g BN-SD64 加入到  $\phi 15 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$  的试管中, 在材料整体的中心位置插入温度探测器, 实时记录内部温度; 然后, 将试管在 60 °C 水浴中加热至材料完全融化, 保持试管内温度稳定时间超过 1 min; 最后, 将试管从恒温水槽中取出, 并迅速转移到 0 °C 冰水中进行冷却; 冷却过程中采用温度记录仪实时记录温度变化。相分离测试: 将商业  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、SD64 和 BN-SD64 各取 15 g 放置于 20 mL 螺口瓶中, 再将其放入 60 °C 水浴中加热 3 min, 使用数码相机记录加热前后图像。

## 1.4 热管理实验

使用木制的房屋模型对建筑进行模拟, 其尺寸为 10 cm × 13 cm × 15 cm。将尺寸为 70 mm × 35 mm × 5 mm (质量为 18 g) 5BN-SD64 放置于房间底部, 固定温度探测点的位置, 将房屋模型放置于 40 °C 恒温恒湿的烘箱中模拟建筑升温过程, 再将其放置于 0 °C 的保温泡沫箱中模拟建筑的降温过程, 使用冰袋保持泡沫箱的温度恒定。在升温 and 降温过程使用温度记录仪实时记录探测点的温度变化。评价 5BN-SD64 对温度的调控效果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SSD 与 DHPD 质量比对 SD 物性参数的影响

图 1 为不同  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD})$  制备的 SD 的 DSC 升温曲线。

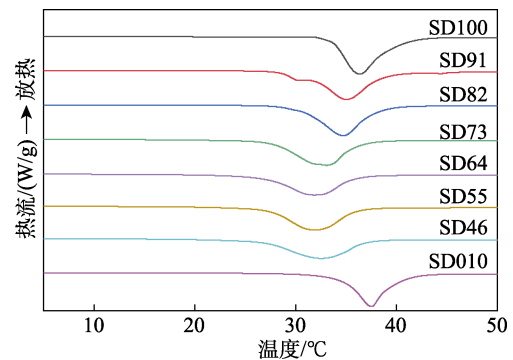


图 1 SD 样品的 DSC 升温曲线

Fig. 1 DSC heating curves of SD samples

从图 1 可以看出, SD91 具有多级相变温度, 表明其没有形成完全的共晶结构; 而 SD82、SD73、SD64、SD55 和 SD46 均表现出单一相变温度, 表明其均形成了共晶结构。

图 2 为不同  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD})$  制备的 SD 的相变温度和相变潜热, 具体数据见表 1。

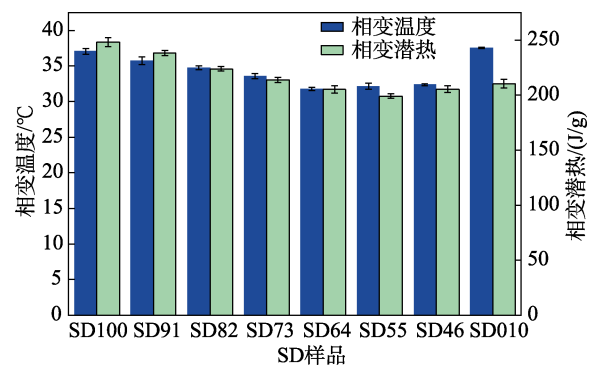


图 2 SD 样品的相变温度和相变潜热

Fig. 2 Phase change temperature and latent heat of SD samples

从图 2 和表 1 可以看出, SD100 的相变温度和相变潜热分别为  $(37.1 \pm 0.4)^\circ\text{C}$  和  $(248.2 \pm 3.8) \text{ J/g}$ ; SD010 的相变温度和相变潜热分别为  $(37.6 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  和  $(210.5 \pm 4.2) \text{ J/g}$ 。随着  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD})$  从 9 : 1 减至 4 : 6, SD 的相变温度先降低后升高, 在  $31.8 \sim 35.7^\circ\text{C}$ 。当  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD}) = 6 : 4$  时, SD64 的相变温度最低, 为  $(31.8 \pm 0.2)^\circ\text{C}$ , 其相变潜热维持在  $(205.3 \pm 3.1) \text{ J/g}$ 。

表 1 SD 样品的相变温度和相变潜热

Table 1 Phase change temperature and latent heat of SD samples

SD	相变温度/ $^\circ\text{C}$	相变潜热/( $\text{J/g}$ )
SD100	$37.1 \pm 0.4$	$248.2 \pm 3.8$
SD91	$35.7 \pm 0.5$	$238.4 \pm 2.4$
SD82	$34.8 \pm 0.3$	$224.0 \pm 2.1$
SD73	$33.6 \pm 0.4$	$213.9 \pm 2.5$
SD64	$31.8 \pm 0.2$	$205.3 \pm 3.3$
SD55	$32.2 \pm 0.4$	$198.9 \pm 2.1$
SD46	$32.4 \pm 0.1$	$205.5 \pm 3.1$
SD010	$37.6 \pm 0.1$	$210.5 \pm 4.2$

## 2.2 BN-SD64 的表征

### 2.2.1 XRD 分析

图 3 为 SD64 和 BN-SD64 的 XRD 谱图。

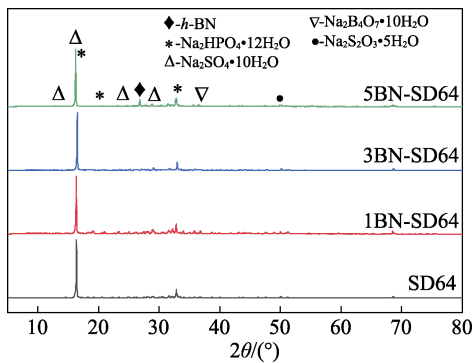


图 3 SD64 和 BN-SD64 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of SD64 and BN-SD64

从图 3 可以看出, SD64 和 BN-SD64 的 XRD 谱图中均同时存在 SSD 和 DHPD 的特征峰, 在  $2\theta = 14.5^\circ, 16.1^\circ, 24.5^\circ, 28.8^\circ$  处观察到 SSD 的 4 个特征峰 (JCPDS No. 74-0937), 在  $2\theta = 16.4^\circ, 20.4^\circ, 33.0^\circ$  处观察到 DHPD 的 3 个特征峰 (JCPDS No. 01-0223)。其中, SSD 的  $2\theta = 16.1^\circ$  和 DHPD 的  $2\theta = 16.4^\circ$  的特征峰基本重合。另外,  $2\theta = 36.5^\circ, 49.8^\circ$  和  $26.7^\circ$  为添加剂硼砂 (JCPDS No. 24-1005)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (JCPDS No. 01-0914) 和 BN (JCPDS No. 09-749) 的特征衍射峰。结果表明, 添加剂的加入并未对 SSD 和 DHPD 的结晶行为造成显著影响, 这将确保共晶相变材料高的相变潜热。

### 2.2.2 SEM 分析

图 4 为 SD64 和 5BN-SD64 的 SEM 图。

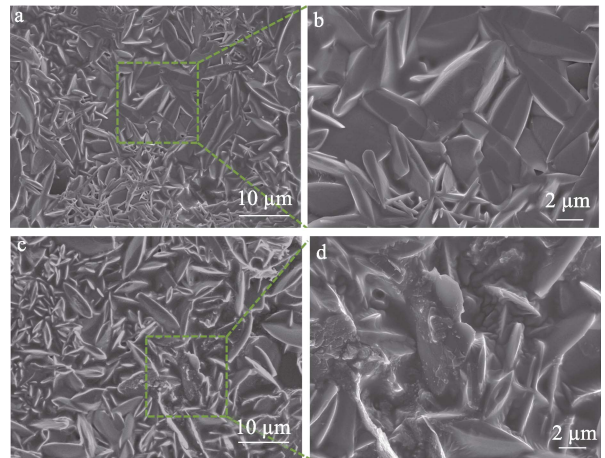


图 4 SD64 (a, b) 和 5BN-SD64 (c, d) 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of SD64 (a, b) and 5BN-SD64 (c, d) at different magnifications

从图 4 可以看出, SD64 的表面光滑平整, 晶体形貌比较完整 (图 4a、b), 而 5BN-SD64 的表面被分布均匀的 *h*-BN 片覆盖 (图 4c、d)。

## 2.3 BN-SD64 的特性

### 2.3.1 相变特性

图 5、6 为 SD64 和 BN-SD64 的 DSC 升温曲线及相变温度和相变潜热, 具体数据见表 2。

从图 5、6 和表 2 可以看出, 加入 *h*-BN 后, 导热共晶相变材料 BN-SD64 的相变温度都在  $31.5^\circ\text{C}$  左右, 相变潜热均  $\geq 199.6 \text{ J/g}$ 。其中, 1BN-SD64 的相变温度和相变潜热分别为  $(31.8 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  和  $(204.6 \pm 4.9) \text{ J/g}$ ; 5BN-SD64 的相变温度为  $(31.2 \pm 0.4)^\circ\text{C}$ , 同时具有  $(199.6 \pm 4.2) \text{ J/g}$  的高相变潜热。结果表明, *h*-BN 的加入只是使相变材料的相变潜热稍微下降, 从 SD64 的  $(205.3 \pm 3.3) \text{ J/g}$  降至 5BN-SD64 的  $(199.6 \pm 4.2) \text{ J/g}$ , 并不是严格按照 *h*-BN 加入量的比例降低, 主要原因是, *h*-BN 粒子的存在促进了相变材料在结晶过程的异相成核<sup>[21]</sup>, 提高了结晶度。

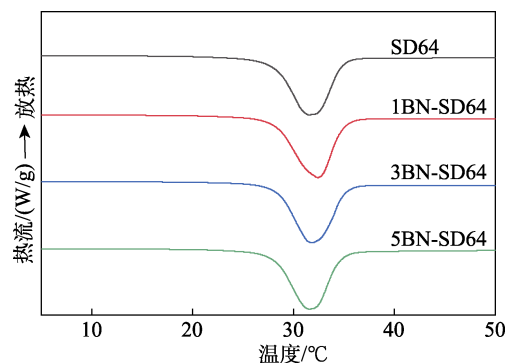


图 5 SD64 和 BN-SD64 的 DSC 升温曲线

Fig. 5 DSC heating curves of SD64 and BN-SD64



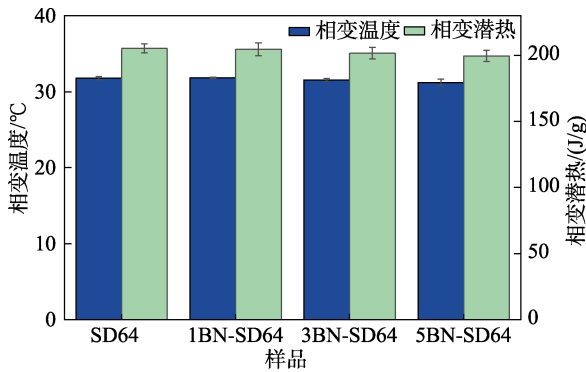


图 6 SD64 和 BN-SD64 的相变温度和相变潜热

Fig. 6 Phase change temperature and latent heat of SD64 and BN-SD64

表 2 SD64 和 BN-SD64 的相变温度和相变潜热

Table 2 Phase change temperature and latent heat of SD64 and BN-SD64

样品	相变温度/°C	相变潜热/(J/g)
SD64	31.8±0.2	205.3±3.3
1BN-SD64	31.8±0.1	204.6±4.9
3BN-SD64	31.5±0.2	201.6±4.4
5BN-SD64	31.2±0.4	199.6±4.2

2.3.2 过冷与相分离

图 7 为 SD64 和 BN-SD64 的过冷行为。

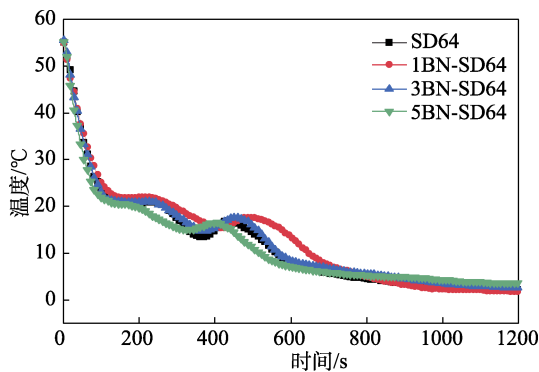


图 7 SD64 和 BN-SD64 的过冷曲线

Fig. 7 Supercooling curves of SD64 and BN-SD64

从图 7 可以看出，SD64 的过冷度仅为 3.4 °C，这是由于，SSD 和 DHPD 中分别加入了成核剂（硼砂和 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O）；1BN-SD64、3BN-SD64 和 5BN-SD64 过冷度分别降至 2.3、3.0 和 1.5 °C，说明 *h*-BN 的加入在一定程度上降低了过冷度。其主要原因在于，*h*-BN 提供了异相成核位点，相变材料在结晶过程中优先在 *h*-BN 表面生长，降低了结晶能垒，从而降低了过冷度<sup>[22]</sup>。

图 8 为商业纯 SSD、SD64 和 BN-SD64 的相分离实物图。

从图 8 可见，与商业纯 SSD 相比，SD64 的相分离现象基本消失。这是因为，BC 具有大的比表面

积和丰富的羟基基团，低添加量时也能够有效改善水合盐相变材料的稳定性。同时，SD64 在熔融后出现了少许液相，而 BN-SD64 中基本没有观察到液相的出现，表明 *h*-BN 也可以改善材料的相分离现象。

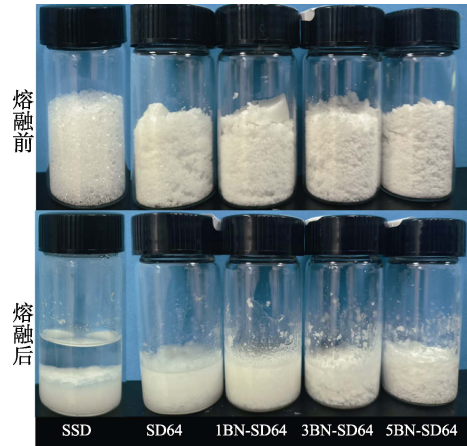


图 8 商业纯 SSD、SD64 和 BN-SD64 的相分离实物图

Fig. 8 Digital photos of phase separation behaviors of pure SSD, SD64 and BN-SD64

2.3.3 导热性能

图 9 为 SD64 和 BN-SD64 的热导率。

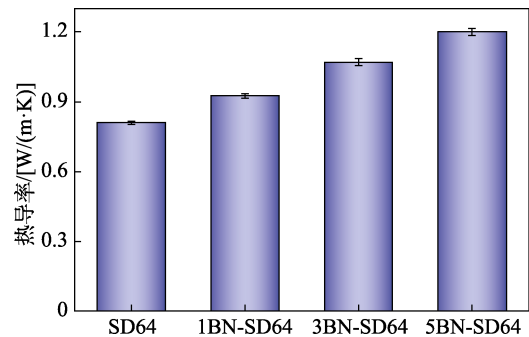


图 9 SD64 和 BN-SD64 的热导率

Fig. 9 Thermal conductivity of SD64 and BN-SD64

从图 9 可以看出，随着 *h*-BN 含量的增加，BN-SD64 的热导率也随之增加。1BN-SD64、3BN-SD64 和 5BN-SD64 的热导率分别为 0.92、1.07 和 1.20 W/(m·K)；相比 SD64 的热导率 [0.81 W/(m·K)]，分别提高了 14%、32% 和 48%。这是因为，*h*-BN 作为导热填料，具有更高的热导率 [360 W/(m·K)]，SD64 的加入能够降低 BN-SD64 的声子传输平均自由程，构建导热通路，从而提高其导热性能。

图 10 为相同质量 SD64 和 5BN-SD64 制成的圆柱样品升温过程的红外照片。

从图 10 可以看出，在加热时间为 5 min 时，SD64 和 5BN-SD64 进行相变吸热，基本保持温度不变；在加热 10 min 时，相比 SD64，加入 *h*-BN 的 5BN-SD64

更快地升温到 37.5 °C, 说明加入导热填料 *h*-BN 后, 复合材料对温度的响应更快, 能够更快速地吸收热量, 进而提升相变复合材料的工作效率。

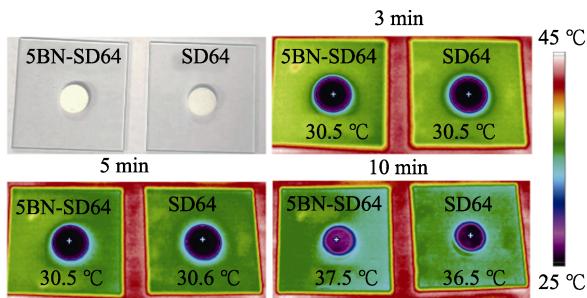


图 10 SD64 和 5BN-SD64 升温过程的红外照片

Fig. 10 Infrared photos of SD64 and 5BN-SD64 during heating

已报道 PCMs 与 5BN-SD64 的性能对比见表 3。

表 3 已报道 PCMs 与 5BN-SD64 的性能对比

Table 3 Property comparison between previously reported PCMs and 5BN-SD64

PCMs	热导率/ [W/(m·K)]	相变 潜热/(J/g)	相变 温度/°C	参考 文献
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1.27	132.2	36.0	[14]
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	0.82	165.5	27.6	[18]
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O-Mg(NO <sub>3</sub> )·6H <sub>2</sub> O	—	97.3	27.3	[20]
CH <sub>3</sub> COONa·3H <sub>2</sub> O	4.00	112.0	64.4	[23]
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1.75	163.8	32.0	[24]
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	3.16	184.3	34.7	[25]
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	0.54	126.6	59.2	[26]
5BN-SD64	1.20	199.6	31.2	本文

注: “—”代表未给出。

从表 3 可以看出, 本文制备的导热共晶相变材料 5BN-SD64 具有更高的相变潜热, 可以根据对调控温度的要求来制备适合不同应用场景的相变材料。

### 2.3.4 热循环性能

图 11 为 SD64 和 BN-SD64 50 次加热-冷却热循环后的 DSC 升温曲线, 其相变温度和相变潜热数据见表 4。相变潜热保留率按下式计算:

$$\text{相变潜热保留率}/\% = \frac{\text{循后的相变潜热}}{\text{原始的相变潜热}} \times 100$$

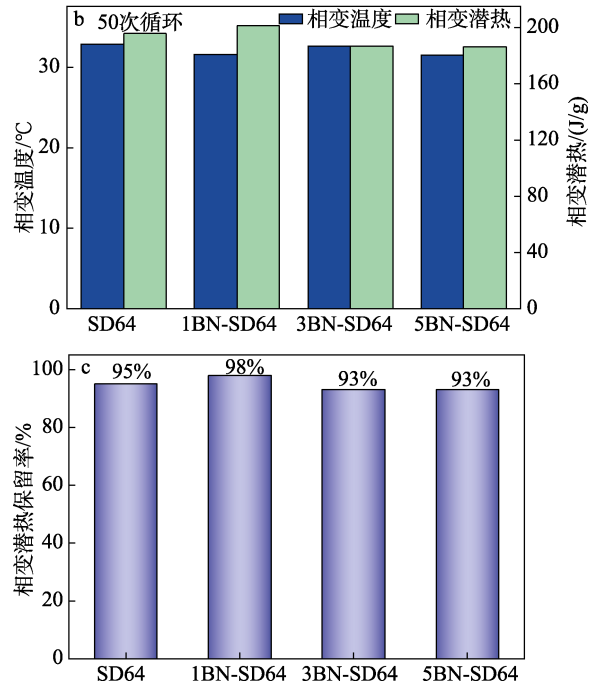
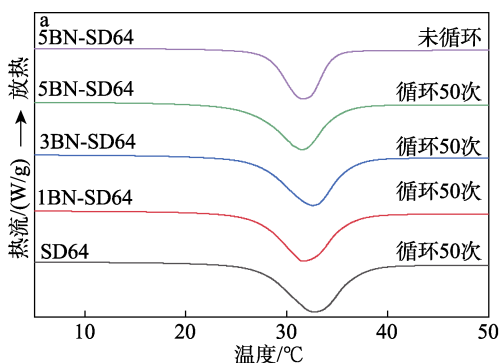


图 11 SD64 和 BN-SD64 在 50 次热循环后的 DSC 升温曲线 (a)、相变温度与相变潜热 (b) 和相变潜热保留率 (c)

Fig. 11 DSC heating curves (a), phase change temperature and latent heat (b), and latent heat retention rate (c) of SD64 and BN-SD64

表 4 SD64 和 BN-SD64 在 50 次热循环后的相变温度和相变潜热

Table 4 Phase change temperature and latent heat of SD64 and BN-SD64 after 50 heating cycles

样品	相变温度/°C	相变潜热/(J/g)
SD64	32.8	195.7
1BN-SD64	31.5	201.5
3BN-SD64	32.6	186.9
5BN-SD64	31.5	186.6

从图 11 和表 4 可以看出, 在经过 50 次的热循环后, SD64 的相变潜热为 195.7 J/g, 相比于循环前的 205.3 J/g 降低了 5%, 其主要原因是在熔融和结晶过程中结晶水挥发<sup>[27]</sup>; 1BN-SD64、3BN-SD64 和 5BN-SD64 的相变潜热分别为 201.5、186.9 和 186.6 J/g, 相比于循环前 (204.6、201.6 和 199.6 J/g) 相变潜热保留率分别为 98%、93%和 93%。循环后的导热复合相变材料没有出现相分离现象, 相变潜热均能维持在较高水平, ≥186.6 J/g, 表现出优异的循环稳定性。

### 2.4 导热复合共晶相变材料的热管理

图 12 为 5BN-SD64 的热管理实验结果。

从图 12 可以看出, 相比空白实验, 加入 5BN-SD64 后, 在升温过程中, 建筑的最高温度明显降低, 从 40.5 °C 降至 38.1 °C; 在降温过程中,

建筑的最低温度升高, 减少了建筑室温 5.6 °C 的温度波动 (图 12c), 表明制备的 5BN-SD64 具有良好的热管理能力。

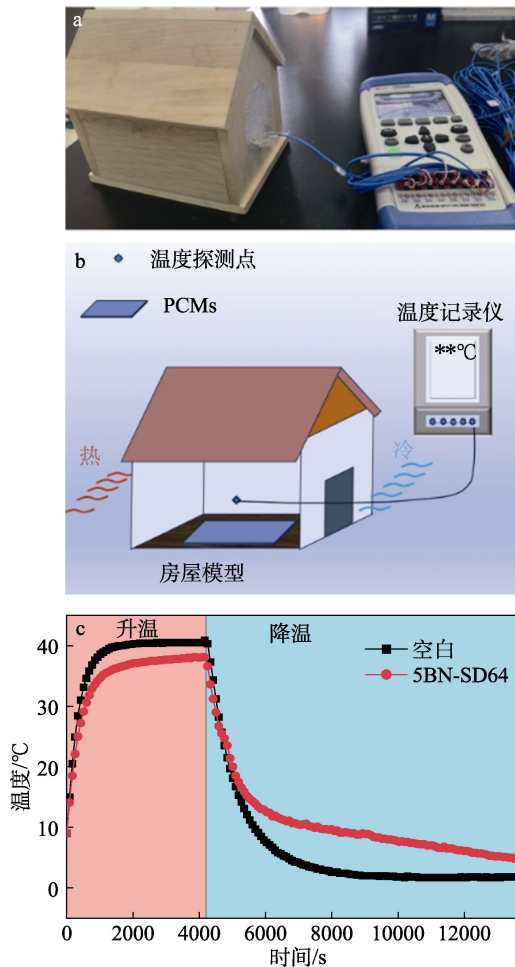


图 12 5BN-SD64 的热管理应用: 实物图 (a)、示意图 (b) 及建筑室内温度变化曲线 (c)

Fig. 12 Thermal management application of 5BN-SD64: Digital photo (a), schematic diagram (b), and temperature change curves of building interior (c)

### 3 结论

通过共晶相变材料组分优化对相变温度进行调控, 在最佳的组成配比基础上进行导热增强改性; 进一步对复合共晶相变材料的相变温度、相变潜热、晶体结构、热导率、循环稳定性和热管理应用进行了测试和分析, 主要结论如下。

(1) 通过改变共晶相变材料的  $m(\text{SSD}) : m(\text{DHPD})$ , 实现了对 SD 相变温度在 31.8~35.7 °C 之间的调控; 引入导热填料  $h\text{-BN}$ , 5BN-SD64 热导率达到 1.20 W/(m·K), 制备得到了低过冷度、无相分离、高相变潜热、相变温度可调的导热复合共晶相变材料。

(2) 5BN-SD64 经过 50 次热循环后, 相变材料的

相变潜热保留率  $\geq 93\%$ , 相变潜热均维持  $\geq 186.6 \text{ J/g}$ 。

(3) 将 5BN-SD64 应用于模拟建筑的热管理实验中, 在经过升温 and 降温后, 相变材料的引入减少了室内 5.6 °C 的波动, 展现出良好的热管理能力, 在节能建筑等领域有望具有广阔的应用前景。

### 参考文献:

- [1] YANG J, ZHOU Y C, YANG L Y, *et al.* Exploring next-generation functional organic phase change composites[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(28): 2200792.
- [2] LI Q (李强). Thermal performance and optimization of lithium battery thermal management system based on inorganic phase change materials[D]. Tianjin: Tianjin Chengjian University (天津城建大学), 2023.
- [3] LAI S Q (赖澍青), QI K X (齐可心), ZENG C (曾成), *et al.* Application of phase change energy storage materials in textile and garment field[J]. *Hi-Tech Fiber Application (高科技纤维与应用)*, 2023, 48(5): 76-80.
- [4] WANG X (王璇), LI Z C (李再超), WU Y N (吴亚楠), *et al.* Preparation and application of  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$  composite shape-stabilized phase change materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(3): 623-629, 656.
- [5] HUANG L H (黄立航). Preparation and performances of temperature-adjusted inorganic salt hydrate/silica composite phase change materials[D]. Guangzhou: South China university of Technology (华南理工大学), 2020.
- [6] LIU L, ZHANG X L, XU X F, *et al.* The research progress on phase change hysteresis affecting the thermal characteristics of PCMs: A review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 317: 113760.
- [7] YU K Y, LIU Y S, YANG Y Z. Review on form-stable inorganic hydrated salt phase change materials: Preparation, characterization and effect on the thermophysical properties[J]. *Applied Energy*, 2021, 292: 116845.
- [8] MAN X, LU H, XU Q, *et al.* Review on the thermal property enhancement of inorganic salt hydrate phase change materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108699.
- [9] SUN S P (孙世平), LI X (李翔), SHEN Y (申月), *et al.* Research progress of inorganic hydrated salt phase change energy storage materials[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2023, 51(4): 26-31.
- [10] YIN G C (尹国超), LIU J X (刘军祥), YU Q B (于庆波), *et al.* Preparation and properties of composite phase-change materials with sodium acetate trihydrate[J]. *Energy Storage Science and Technology (储能科学与技术)*, 2023, 12(12): 3643-3654.
- [11] XIAO L G, ZHAO M, HU H L. Study on graphene oxide modified inorganic phase change materials and their packaging behavior[J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2018, 33(4): 788-792.
- [12] XI S B, WANG L L, XIE H Q, *et al.* Superhydrophilic modified elastomeric RGO aerogel based hydrated salt phase change materials for effective solar thermal conversion and storage[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 3843-3851.
- [13] LIN Y X, ALVA G, FANG G Y. Review on thermal performances and applications of thermal energy storage systems with inorganic phase change materials[J]. *Energy*, 2018, 165: 685-708.
- [14] LUO Y Y, ZOU L Q, QIAO J P, *et al.* Boron nitride-doped inorganic hydrated salt gels demonstrating superior thermal energy storage and wearability toward high-performance personal thermal management [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2022, 5(9): 11591-11603.
- [15] ZHAO H J (赵合瑾), WAN X (万贤), LU J H (路佳慧), *et al.* Development and applications of phase-change energy-storage material in architecture[J]. *China Plastics (中国塑料)*, 2023, 37(11): 46-61.

- [16] SUN M Y, LIU T, SHA H N, *et al.* A review on thermal energy storage with eutectic phase change materials: Fundamentals and applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 68: 107713.
- [17] WANG Y, SUI J H, XU Z J. Preparation and characterization of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  based binary inorganic eutectic system for low temperature thermal energy storage[J]. *Energy*, 2022, 259: 125036.
- [18] SANG G C, ZENG H N, GUO Z Q, *et al.* Studies of eutectic hydrated salt/polymer hydrogel composite as form-stable phase change material for building thermal energy storage[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 59: 105010.
- [19] ZHANG C, ZHANG Z Y, YE R D, *et al.* Characterization of  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ -based eutectic/expanded perlite composite phase change material with low thermal conductivity[J]. *Materials*, 2018, 11(12): 2369.
- [20] YE R D, JIANG H, WANG J, *et al.* Fabrication and characteristics of eutectic hydrated salts/fumed silica composite as form-stable phase change materials for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, 238: 111584.
- [21] WANG S M, WEN B Y. Effect of functional filler morphology on the crystallization behavior and thermal conductivity of PET resin: A comparative study of three different shapes of BN as heterogeneous nucleating agents[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 222: 109346.
- [22] ZHAO Y, ZHANG X L, XU X F, *et al.* Research progress in nucleation and supercooling induced by phase change materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101156.
- [23] LEE W, KIM J. Fabrication of porous boron nitride and thermally conductive inorganic phase change material composites for efficient thermal management[J]. *Ceramics International*, 2023, 49(11): 18363-18370.
- [24] ZHANG Q, MA F K, TAN W J, *et al.* Enhanced heat storage performance of  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  using BN nanosheet as an additive[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2023, 59(5): 851-857.
- [25] LIAN P, YAN R H, WU Z G, *et al.* Thermal performance of novel form-stable disodium hydrogen phosphate dodecahydrate-based composite phase change materials for building thermal energy storage [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2023, 6(2): 74.
- [26] REN S J, LI J H, HUANG K Y, *et al.* Effect of composite orders of graphene oxide on thermal properties of  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ /expanded vermiculite composite phase change materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 41: 102980.
- [27] LI Y X, LI C C, LIN N Z, *et al.* Review on tailored phase change behavior of hydrated salt as phase change materials for energy storage[J]. *Materials Today Energy*, 2021, 22: 100866.

(上接第 550 页)

- [20] JI S B, CAO W, YU Y, *et al.* Visible-light-induced self-healing diselenide-containing polyurethane elastomer[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(47): 7740-7745.
- [21] FAN W H, JIN Y, SHI L J, *et al.* Achieving fast self-healing and reprocessing of supertough water-dispersed "living" supramolecular polymers containing dynamic ditelluride bonds under visible light[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(5): 6383-6395.
- [22] FAN W H, JIN Y, SHI L, *et al.* Developing visible-light-induced dynamic aromatic Schiff base bonds for room-temperature self-healable and reprocessable waterborne polyurethanes with high mechanical properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(14): 6757-6767.
- [23] XIE D M, LU D X, ZHAO X L, *et al.* Sustainable and malleable polyurethane networks from castor oil and vanillin with tunable mechanical properties[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 174: 114198.
- [24] LEE S H, SHIN S R, LEE D S. Self-healing of cross-linked PU via dual-dynamic covalent bonds of a Schiff base from cystine and vanillin[J]. *Materials & Design*, 2019, 172: 107774.
- [25] BAI Y, JING Z, ZHANG B Y, *et al.* Recyclable wearable sensor based on tough, self-healing, adhesive polyurethane elastomer for human motion monitoring[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(10): 8720-8734.
- [26] ZHAI W R (翟文芮), DING S J (丁善军), ZHAO B B (赵本波), *et al.* Synthesis and characterization of a phosphorus-containing self-healing waterborne polyurethane[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(2): 276-281.
- [27] MA J F, LEE G H, KIM J H, *et al.* A transparent self-healing polyurethane-isophorone-diisocyanate elastomer based on hydrogen-bonding interactions[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2022, 4(4): 2497-2505.
- [28] SUN N, WANG Z F, MA X, *et al.* Preparation and characterization of lignin-containing self-healing polyurethane elastomers with hydrogen and disulfide bonds[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 174: 114178.
- [29] QIAO C H, JIAN X R, GAO Z G, *et al.* Tough polyurethane elastomers with high strength and rapid healing ability[J]. *Materials Advances*, 2023, 4(7): 1711-1719.
- [30] XU J, WANG X Y, ZHANG X R, *et al.* Room-temperature self-healing supramolecular polyurethanes based on the synergistic strengthening of biomimetic hierarchical hydrogen-bonding interactions and coordination bonds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138673.
- [31] HAO Y J, ZHU G M, LI B, *et al.* A high-performance self-healing polyurea material based on exchangeable aromatic disulfide[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(41): e52992.
- [32] LI P C, DU D H, GUO L, *et al.* Stretchable and conductive polymer films for high-performance electromagnetic interference shielding[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(27): 6525-6532.
- [33] WU X K, ZHANG J L, LI H N, *et al.* Dual-hard phase structures make mechanically tough and autonomous self-healable polyurethane elastomers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 140268.
- [34] ZHANG Z J, MEI H F, WANG Q, *et al.* Self-healing polyurethane elastomer based on 2-ureido-4[1H]-pyrimidinone[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 285: 126070.
- [35] YANG G, LUO H J, DING Y P, *et al.* Hierarchically structured carbon nanofiber-enabled skin-like strain sensors with full-range human motion monitoring and autonomous self-healing capability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(5): 7380-7391.
- [36] HAN J P, YUAN Y, CHEN Y L. Visible light-driven self-healable mechanochromic polyurethanes[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2023, 39(5): 757-762.
- [37] YAN W K (晏文康), WAN L Y (万里鹰), LI Y (李钰), *et al.* Preparation and performance of self-healing cross-linked polyurethane urea based on disulfide bond[J]. *Polymeric Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2023, 39(9): 135-143.
- [38] REN L F (任龙芳), ZHANG C (张晨), YU S J (余思杰), *et al.* Preparation and characterization of self-healing polyurethane based on metal coordination bond[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(10): 2180-2188.
- [39] JIA Y J, ZHANG L Z, QIN M L, *et al.* Highly efficient self-healable and robust fluorinated polyurethane elastomer for wearable electronics[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 133081.
- [40] SONG Y H, LI J L, SONG G J, *et al.* Self-healing polyurethane elastomers with high mechanical properties based on synergistically thermo-reversible and quadruple hydrogen bonds[J]. *ACS Applied Polymer Materials*, 2023, 5(2): 1302-1311.
- [41] AGUIRRESARROBE R H, SEVEJAN S, RECK B, *et al.* Healable and self-healing polyurethanes using dynamic chemistry[J]. *Progress in Polymer Science*, 2021, 114: 101362.