

光致相变型偶氮苯-聚乙二醇复合储能材料的制备及性能

祁冠杰, 吴 涛, 宋理阳, 李成辰, 张子诺, 张子焉,
浦滇徽, 张 萌, 殷允杰, 王潮霞*

(江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122)

摘要: 聚乙二醇 (PEG, 相对分子质量为 400、600、1000) 与 4-丁氧基偶氮苯 (C_4Azo) 耦合制备了具有固-液相变功能的偶氮苯-聚乙二醇复合储能材料 (PEG@ C_4Azo)。采用 Raman、FTIR、UV-Vis 吸收光谱对 PEG@ C_4Azo 进行了表征, 考察了 PEG 相对分子质量及 $n(PEG) : n(C_4Azo)$ 对相变点 (ΔT , 熔点和凝固点的差值) 的影响, 通过 DSC、TGA、光响应实验、异构循环实验、红外热成像和氙灯光照测试, 探究具有最大 ΔT 的 PEG@ C_4Azo 的光热储能和释放性能。结果表明, 调节 $n(PEG) : n(C_4Azo)$ 能够调控 PEG@ C_4Azo 的相变点, 分别以 PEG400、PEG600 为相变材料, 由 $n(PEG) : n(C_4Azo) = 3 : 7$ 制备的 PEG400@ $C_4Azo(3 : 7)$ 和 PEG600@ $C_4Azo(3 : 7)$ 具有较高的 ΔT , 分别为 8.7 和 8.3 $^{\circ}C$; PEG400@ $C_4Azo(3 : 7)$ 具有较高的熔融焓 (152.3 J/g) 和焓变 (29.5 J/g), 因此, 吸热过程中吸收的能量可以得到最大限度的释放; PEG600@ $C_4Azo(3 : 7)$ 在熔融和凝固状态下的焓变仅为 11.1 J/g, 具有较高的能量利用率; PEG600@ $C_4Azo(3 : 7)$ 的异构化焓和总能量储存密度分别为 136.1 和 224.3 J/g; PEG400@ $C_4Azo(3 : 7)$ 在 500 s 的照射时间内吸收热量最多, 温度可升至 44.1 $^{\circ}C$, 具有优异的光热转化性能; PEG600@ $C_4Azo(3 : 7)$ 经 50 次的紫外光和可见光交替激发, 其吸光度没有明显衰减。

关键词: 相变偶氮苯; 光致相变; 光致异构化; 相变储能; 光热性能; 功能材料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 05-1023-07

Preparation and properties of photoinduced phase transition azobenzene-polyethylene glycol composite energy storage materials

QI Guanjie, WU Tao, SONG Liyang, LI Chengchen, ZHANG Zinuo, ZHANG Ziyan,
PU Dianhui, ZHANG Meng, YIN Yunjie, WANG Chaoxia*

(College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Azobenzene-polyethylene glycol composite energy storage materials (PEG@ C_4Azo) with solid-liquid phase change function were prepared from coupling PEG (relative molecular mass 400, 600, 1000) with 4-butoxy-azobenzene (C_4Azo), and characterized by Raman, FTIR and UV-Vis adsorption spectrum. The effects of PEG relative molecular mass and $n(PEG) : n(C_4Azo)$ on the phase transition point (ΔT , temperature difference between melting point and freezing point) were evaluated, while the photothermal energy storage and release performance of PEG@ C_4Azo with maximum ΔT was analyzed by DSC, TGA, photoresponse experiment, isomerization cycle experiment, infrared thermal imaging and xenon lamp illumination test. The results showed that the phase change point of PEG@ C_4Azo was regulated by adjusting $n(PEG) : n(C_4Azo)$. PEG400@ $C_4Azo(3 : 7)$ and PEG600@ $C_4Azo(3 : 7)$, prepared with $n(PEG) : n(C_4Azo) = 3 : 7$ and PEG400 and PEG600 as phase change materials, exhibited the highest ΔT of 8.7 and 8.3 $^{\circ}C$, respectively. With PEG400@ $C_4Azo(3 : 7)$ showing a high enthalpy of melting (152.3 J/g) and a high enthalpy change (29.5 J/g), the energy absorbed in the heat absorption process could be released to the maximum extent. The enthalpy change of PEG600@ $C_4Azo(3 : 7)$ was only 11.1 J/g under

收稿日期: 2024-04-27; 定用日期: 2024-06-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240351

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目 (202310295167Y)

作者简介: 祁冠杰 (2003—), 男, E-mail: 2757357889@qq.com. 联系人: 王潮霞 (1969—), 女, 博士, 教授, E-mail: wchaoxia@sohu.com.

melting and solidification, indicating a high energy utilization rate. The enthalpy of isomerization and total energy storage density of PEG600@C₄Azo(3 : 7) were 136.1 and 224.3 J/g. PEG400@C₄Azo(3 : 7) absorbed the most heat during 500 s irradiation, and the temperature could rise to 44.1 °C, showing excellent photothermal conversion performance. PEG600@C₄Azo(3 : 7) displayed no obvious attenuation in absorbance after 50 times of alternating excitation of ultraviolet light and visible light.

Key words: phase change azobenzene; photoinduced phase transition; photoisomerization; phase change energy storage; photothermal properties; functional materials

偶氮苯分子具有可逆的光致顺反异构特性^[1-2], 通过吸收特定波长的光能, 激发分子内部的电子跃迁, 导致 N=N 双键振动方式发生改变, 即反式异构体会转变为顺式异构体, 同时将光能存储为化学能。顺式异构体通过自发缓慢的热弛豫行为, 或在外部刺激(如光照、加热、催化)下可恢复为反式异构体, 同时将存储的能量以热的形式释放出去, 即产生光热效应^[3]。偶氮苯类材料不仅具有热稳定性强、能量储存适中、光响应速度快的特点^[4-6], 还具有稳定的异构循环性能、高效的异构转变率以及双向光控的能量储存与释放等优势, 能够将光能转化为化学能, 最终以热能的形式进行可控释放^[7]。但传统偶氮苯衍生物由于能量可控性差, 不能有效实现能量的储存和利用, 因而具有储能密度不能达到较高水平的问题^[8]。

1982 年, RAU 等^[9]提出了偶氮苯光致异构化的机理。2017 年, HAN 等^[10]将正十三酸与偶氮苯进行官能团化反应, 作为相变材料(PCM)分子的光开关, 实现了相变物质的光控释放能量, 并减少了相变物质的热损失。2018 年, 杨伟翔^[11]以氧化还原石墨烯为模板, 将三枝偶氮苯共价接枝在石墨烯上, 成功制备出一种偶氮苯储能材料, 并增强了偶氮苯材料的储能密度(可达 150.3 W·h/kg), 也改善了异构恢复的半衰期, 同时赋予材料可控释放的性能。

聚乙二醇(PEG)属于固-液相变材料中研究与应用较为广泛的一种材料^[12], 其平均相对分子质量在 10000 以内改变时, 相变温度与相变焓会相应升高或降低^[13]。将偶氮苯衍生物与 PEG 类相变材料进行复合, 可通过调控 PEG 相对分子质量(<10000)和偶氮苯衍生物的投放比例, 获得预期的相变温度^[14-15], 从而提升偶氮苯光储能分子体系的能量储存密度。

本文拟合成 4-丁氧基偶氮苯, 然后将其引入聚乙二醇类相变材料体系中, 制备不同投料比的 4-丁氧基偶氮苯-聚乙二醇复合材料, 以提升偶氮苯光储能分子体系的储能密度。探究了不同 4-丁氧基偶氮苯和聚乙二醇投料比对复合材料相变点的影响, 分析相变材料对偶氮苯分子光响应性过程中的异构速度、异构程度和能量储存的影响。以期通过优化偶氮苯-相变材料耦合体系, 实现高能量密度储能体系的构建。

1 实验部分

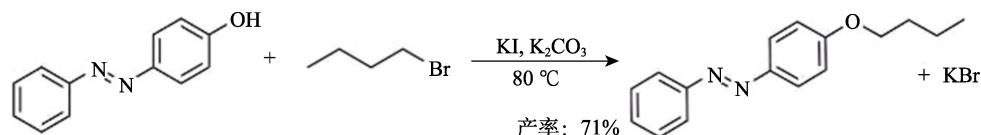
1.1 试剂与仪器

4-羟基偶氮苯、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、1-溴代正丁烷、无水碳酸钾、碘化钾、盐酸、二氯乙烷、石油醚、乙酸乙酯、二氧化硅粉末、PEG(相对分子质量分别为 400、600 和 1000), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

UV-2000 型紫外-可见分光光度计(UV-Vis), 日本 Shimadzu 公司; InVia Reflex 型显微共聚焦拉曼光谱仪(Raman), 英国 Renishaw 公司; Q200 型差示扫描量热仪(DSC), 美国 TA Instruments 公司; Nicolet IS 10 型傅里叶红外光谱仪(FTIR), 美国 Nicolet 仪器公司; CEL-S500 型模拟日光氙灯, 北京中教金源科技有限公司; IR 1.0/25 型红外热成像仪, 德国 JENOPTIK 公司; UV0832 型紫外灯箱, 美国 UVITRON 公司; Minni Thermo 350 型恒温烘箱, 上海实验仪器公司; RE-52A 型旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂; EL204 型电子分析天平, 瑞士 Mettler Toledo 公司; HJ-4A 型数显恒温磁力搅拌器, 江苏省金坛市荣华仪器有限公司。

1.2 偶氮苯-聚乙二醇复合储能材料(PEG@C₄Azo)的制备

首先将 4-羟基偶氮苯(9.91 g, 50 mmol)、无水碳酸钾(20.73 g, 150 mmol)和碘化钾(8.30 g, 50 mmol)置于三口烧瓶中, 加入 300 mL 的 DMF 搅拌升温至 80 °C 保持 30 min; 再将 1-溴代正丁烷(13.7 g, 100 mmol)溶于 150 mL 的 DMF 中形成溶液, 并于 30 min 内缓慢滴加进反应烧瓶中, 滴加完毕后保温 60 min。反应结束后, 将粗产物通过减压旋蒸去除溶剂 DMF, 将旋蒸后产物溶解于去离子水中, 并用盐酸调节 pH = 7(中和碳酸钾), 再以二氯乙烷为萃取剂进行萃取, 有机层经减压旋蒸去除二氯乙烷后, 用淋洗剂〔V(石油醚): V(乙酸乙酯)= 5 : 1〕通过淋洗柱, 取橘黄色层, 常温下旋蒸去除淋洗剂, 得到目标产物。再将提纯后的目标产物于 45 °C 干燥 24 h, 得到黄色粉末状 4-丁氧基偶氮苯(C₄Azo)。其反应路线如下所示。



分别将 PEG400、PEG600 和 PEG1000 与 0.1 g C₄Azo 按物质的量之比 7 : 3、5 : 5 和 3 : 7 共混, 并在 80 °C 下加热熔融搅拌 3 h, 随后自然冷却至室温, 形成 9 种偶氮苯-聚乙二醇复合储能材料 (PEG@C₄Azo), 分别记为 PEG400@C₄Azo(7 : 3)、PEG400@C₄Azo(5 : 5)、PEG400@C₄Azo(3 : 7)、PEG600@C₄Azo(7 : 3)、PEG600@C₄Azo(5 : 5)、PEG600@C₄Azo(3 : 7)、PEG1000@C₄Azo(7 : 3)、PEG1000@C₄Azo(5 : 5)、PEG1000@C₄Azo(3 : 7)。

1.3 表征与测试

Raman 测试: 通过 Raman 光谱分析产物结构特征, Raman 激发光源, 波长 532 nm^[9-10]。DSC 测试: N₂ 气氛, 气体流速 50 mL/min, 温度 10~90 °C, 升温速率 10 °C/min^[11]。TGA 测试: N₂ 气氛, 气体流速 50 mL/min, 温度 30~600 °C, 升温速率 10 °C/min。

FTIR 测试: 采用溴化钾压片法对合成产物进行压片, 测试范围 4000~500 cm⁻¹, 测试精度为 4 cm⁻¹。分别用紫外光 (激发波长 365 nm, 功率 150 W/m²) 和可见光 (激发波长 550 nm, 功率 150 W/m²) 照射固体压片, 通过 FTIR 测试波谱变化。

UV-Vis 测试: 通过 UV-Vis 测试样品的异构化性能^[16]。室温下, 将适量样品溶于 DMF 中, 用紫外光 (激发波长 365 nm, 功率 150 W/m²) 照射, 在相同间隔时间下进行 UV-Vis 测试, 波长范围 200~800 nm, 充分照射紫外光后用可见光 (激发波长 550 nm, 功率 150 W/m²) 照射, 恢复的测试过程与上述类似。

异构循环性测试: 将 PEG@C₄Azo 交替照射紫外光 (激发波长 365 nm, 150 W/m²) 和可见光 (激发波长 550 nm, 150 W/m²) 进行激发, 测试其在溶液中的循环稳定性。记录样品在固定波长下的吸光度, 分别使用上述紫外光和可见光激发样品至吸光度不变。

光热性能测试: 利用红外热成像和氙灯光照进行光热性能测试。取约 1 mg 样品置于坩埚中, 并在紫外灯 (激发波长 365 nm, 功率 150 W/m²) 下照射到光稳态 (照射 1 h 以上)。在室温 (25 °C) 下, 将样品置于恒温加热板上 (83 °C), 同时在样品上方架设红外热成像仪实时记录样品的温度变化。另取约 1 mg 样品置于坩埚中, 并在紫外灯 (激发波长 365 nm, 功率 150 W/m²) 下照射到光稳态 (照射 1 h 以上)。在室温 (25 °C) 下, 将样品置于

可见光氙灯 (激发波长 500 nm, 功率 200 W/m²) 照射固体样品 500 s, 冷却 200 s, 通过在样品上方架设红外热成像仪实时记录样品温度变化。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

图 1 为 C₄Azo 和 PEG400@C₄Azo(3 : 7)、PEG600@C₄Azo(3 : 7)、PEG1000@C₄Azo(3 : 7) 的 Raman 谱图。

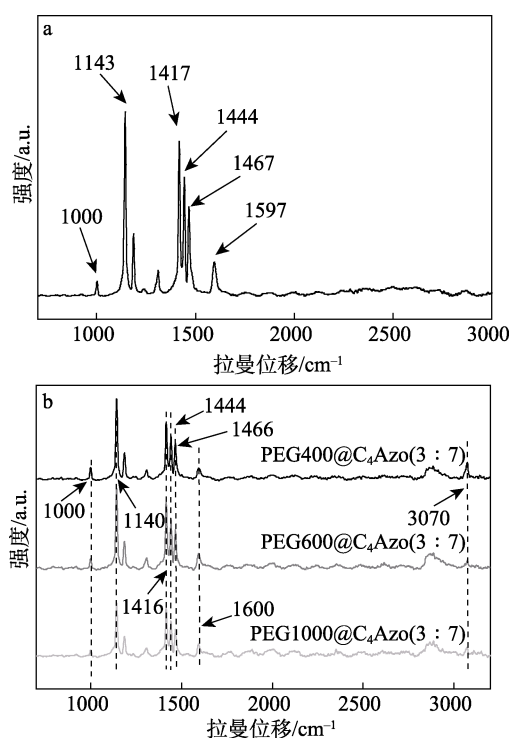


图 1 C₄Azo (a) 和 3 种 PEG@C₄Azo (b) 的 Raman 光谱
Fig. 1 Raman spectra of C₄Azo (a) and three kinds of PEG@C₄Azo (b)

Raman 光谱能够监控分子官能团振动峰, 可以准确判断合成产物的结构特征。从图 1a 可以看出, C₄Azo 在 1000 和 1597 cm⁻¹ 处出现伸缩振动峰, 分别归属于 C—C 和 C=C 键, 这都是由于苯环存在而产生的; 在 1143 cm⁻¹ 处出现的特征峰证明了醇 C—O 键的存在; 在 1400~1500 cm⁻¹ 处出现三指峰, 分别位于 1417、1444 和 1467 cm⁻¹ 处, 其主要归属于 N=N 键的伸缩振动以及苯环上基团的扭曲振动^[16-17]。从图 1b 可以看出, 3 种 PEG@C₄Azo 的偶氮苯衍生物部分的特征峰与 C₄Azo 相同, 证明在 C₄Azo 分子

与 PEG 复合的过程中没有发生化学变化^[18-19]。

图 2 为 C₄Azo 的 FTIR 谱图。

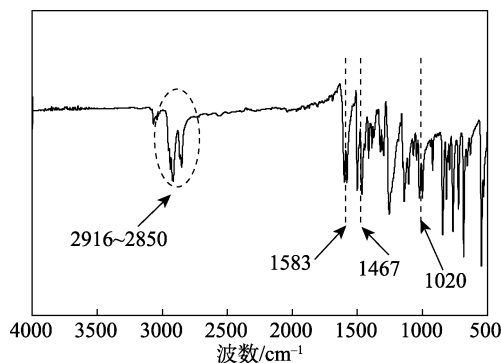


图 2 C₄Azo 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectrum of C₄Azo

从图 2 可以看出,在 2916~2850 cm⁻¹ 处出现的两个宽峰归属于—CH₂ 的拉伸振动;在 1583 cm⁻¹ 处出现苯环的特征吸收峰;在 1467 cm⁻¹ 处出现偶氮苯分子的 N=N 双键吸收峰;在 1020 cm⁻¹ 处出现的多重峰归属于芳香醚 C—O—C 的振动吸收峰。

综合 Raman 谱图和 FTIR 谱图分析结果表明,合成产物的谱图特征与设计的目标产物结构一致,证明 C₄Azo 分子成功合成。

2.2 相变点与储热放热性能分析

图 3 为 9 种 PEG@C₄Azo 的相变点测定结果。

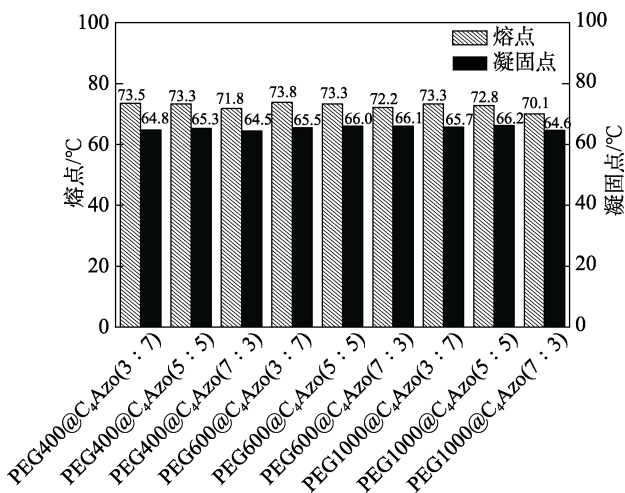


图 3 PEG@C₄Azo 的相变点
Fig. 3 Phase transition points of PEG@C₄Azo

从图 3 可以看出,PEG600@C₄Azo(3:7)的熔点(T_m)最高,为 73.8 °C,其次是 PEG400@C₄Azo(3:7),T_m=73.5 °C;而凝固点(T_c)最低的是 PEG400@C₄Azo(7:3),为 64.5 °C。T_m和 T_c之间的差值(ΔT)最大的是 PEG400@C₄Azo(3:7),ΔT=8.7 °C,其次是 PEG600@C₄Azo(3:7),ΔT=8.3 °C。ΔT 越大,表明相变材料需要越多的能量来实现相态的转变,

因此,PEG400@C₄Azo(3:7)和 PEG600@C₄Azo(3:7)具有更好的相变效果。后续将对这两种 PEG@C₄Azo 进行其他性能考察。

图 4 为 C₄Azo、PEG400@C₄Azo(3:7)和 PEG600@C₄Azo(3:7)储热和放热性能测试结果。

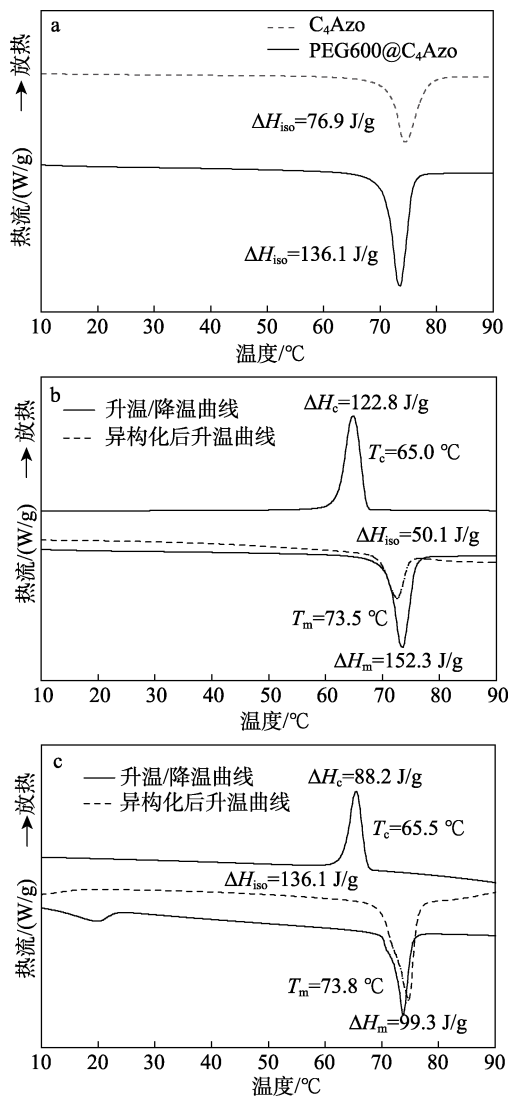


图 4 C₄Azo 和 PEG600@C₄Azo(3:7)的异构化焓(a); PEG400@C₄Azo(3:7)(b)和 PEG600@C₄Azo(3:7)(c)的 DSC 加热和冷却曲线

Fig. 4 Isomerization enthalpy of C₄Azo and PEG600@C₄Azo(3:7)(a); DSC heating and cooling curves of PEG400@C₄Azo(3:7)(b) and PEG600@C₄Azo(3:7)(c)

偶氮苯-聚乙二醇复合储能材料在升温或降温过程中表现出相变特性,可作为一种相变分子,实现对热能的储存。从图 5 可以看出,C₄Azo 的异构化焓(ΔH_{iso})为 76.9 J/g,而 PEG600@C₄Azo(3:7)的ΔH_{iso}=136.1 J/g,较 C₄Azo 高出 59.2 J/g,因而提高了整体的能量储存密度。同时,PEG400@C₄Azo(3:7)、PEG600@C₄Azo(3:7)的熔融焓

(ΔH_m) 和凝固焓 (ΔH_c) 之差 (焓变 ΔH) 分别为 29.5、11.1 J/g。PEG400@C₄Azo(3 : 7) 既有较高的 ΔH_m (152.3 J/g), 也有较高的 ΔH (29.5 J/g), 因此吸热过程中吸收的能量可以得到最大限度的释放。PEG600@C₄Azo(3 : 7) 的能量损失 (ΔH) 仅有 11.1 J/g, 可以更有效地完成能量的储存和释放。

储能材料的能量密度代表了材料存储热量能力的大小, 是衡量其光热存储性能的重要参数之一。对于 PEG@C₄Azo, 其能量密度由两部分组成: 一部分是相变后偶氮苯分子和相变分子存储的潜热 (ΔH_c), 另一部分是光致异构化之后存储在偶氮苯分子中的 ΔH_{iso} 。综合考虑 ΔH_c 和 ΔH_{iso} , 根据 PEG@C₄Azo 的总能量储存密度 (ΔH_{total}) 计算公式 ($\Delta H_{total} = \Delta H_c + \Delta H_{iso}$), PEG600@C₄Azo(3 : 7) 与已发表文献[18-22]中相变材料相比 (表 1), 表现出更高的 ΔH_{iso} (136.1 J/g) 和 ΔH_{total} (224.3 J/g)。

表 1 PEG600@C₄Azo(3 : 7) 与文献中偶氮苯储能材料的异构化焓和储能密度对比

Table 1 Comparison of isomerization enthalpy and energy storage density of PEG600@C₄Azo(3 : 7) and azobenzene energy storage materials in published literatures

偶氮苯储能材料	性能		参考文献
	$\Delta H_{iso}/(J/g)$	$\Delta H_{total}/(J/g)$	
C1	83.13	212.43	[18]
Azo@Tde	16.4	207.5	[19]
Azo-4@G	130.1	209.6	[20]
C ₁₂ Azo/C ₁₂ VIM[Br]	74	151	[21]
CNF-AZO	23.3	44.6	[22]
PEG600@C ₄ Azo(3 : 7)	136.1	224.3	本文

注: C1 表示长链偶氮苯复合有机相变复合材料; Azo@Tde 表示偶氮苯化合物和十四烷复合物; Azo-4@G 表示偶氮苯/石墨烯复合物; C₁₂Azo/C₁₂VIM[Br] 表示长碳链偶氮苯-离子液体复合物; CNF-AZO 表示纳米纤维素基偶氮苯复合物。

2.3 光响应性分析

图 5 为 PEG600@C₄Azo(3 : 7) 的紫外-可见吸收光谱和可见光复原光谱。

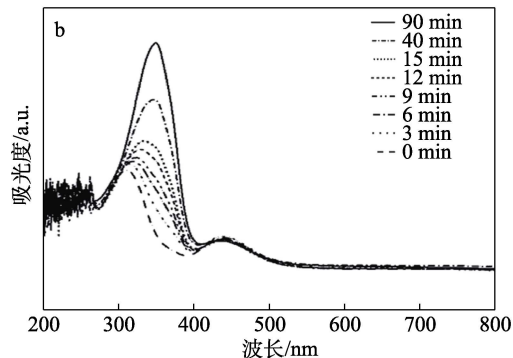
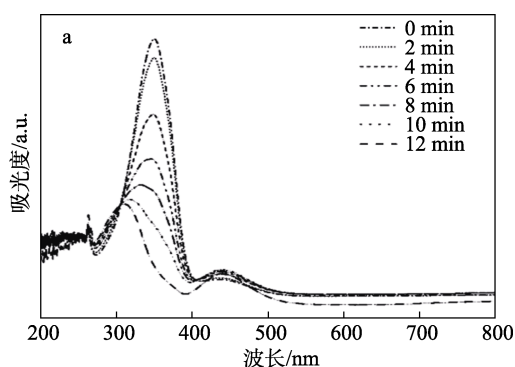


图 5 PEG600@C₄Azo(3 : 7) 的紫外异构化 (a) 和可见光复原 (b) 光谱图

Fig. 5 Ultraviolet isomerization (a) and visible light restoration spectra (b) of PEG600@C₄Azo(3 : 7)

光储能分子存在两个异构体, 不同异构体之间可以通过光照刺激实现可逆变化。其光异构化反应可以理解为: 在一定波长光源的照射下, 一个异构体能够吸收该波长的光子被激发到激发态, 然后发生结构变化形成另一个异构体; 反之, 另一异构体接受另一特定波长的光子又可恢复到初始结构^[7,23-24]。从图 5 可以看出, PEG600@C₄Azo(3 : 7) 在 350 和 430 nm 处存在强吸收峰。由于相变材料结构的大空间位阻, 复合后的偶氮苯需要紫外光照射 12 min 才能趋于异构化稳态。PEG600@C₄Azo(3 : 7) 在短时间内的复原速率较慢, 异构化恢复的程度也较小, 但是经过长时间 (90 min) 的恢复基本可以完全复原。

2.4 异构循环稳定性分析

图 6 为 PEG600@C₄Azo(3 : 7) 在紫外光和可见光交替激发下的循环稳定性测试结果。

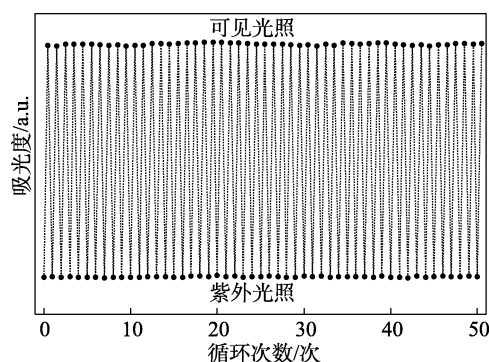


图 6 PEG600@C₄Azo(3 : 7) 在紫外光和可见光交替激发下的循环稳定性

Fig. 6 Cyclic stability of PEG600@C₄Azo(3 : 7) under alternating ultraviolet and visible excitation

对于偶氮苯衍生物分子, 光异构化过程仅伴随着键的扭转, 不存在键的断裂和新键的生成, 因此, 具有相对较好的异构循环性。从图 6 可以看出, 经过 50 次的紫外光和可见光交替激发后, PEG600@

C₄Azo(3 : 7)的吸光度没有明显衰减,表明其具有较好的循环稳定性。

2.5 光热性能分析

图 7 为 PEG400@C₄Azo(3 : 7)经热刺激温度变化红外热成像图;图 8 为室温下 PEG400@C₄Azo(3 : 7)和 PEG600@C₄Azo(3 : 7)在氙灯光照下温度随时间的变化曲线。

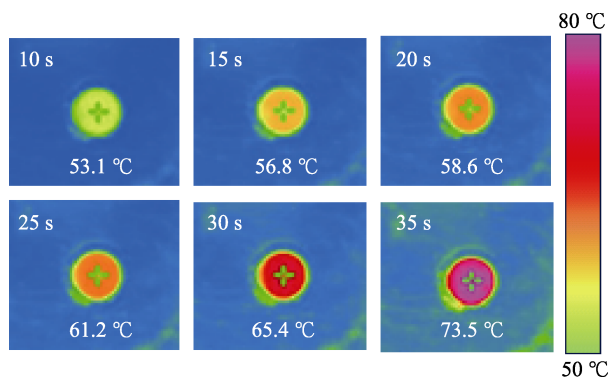


图 7 PEG400@C₄Azo(3 : 7)经热刺激温度变化红外热成像图
Fig. 7 Temperature change infrared thermal imaging of PEG400@C₄Azo(3 : 7) by thermal stimulation

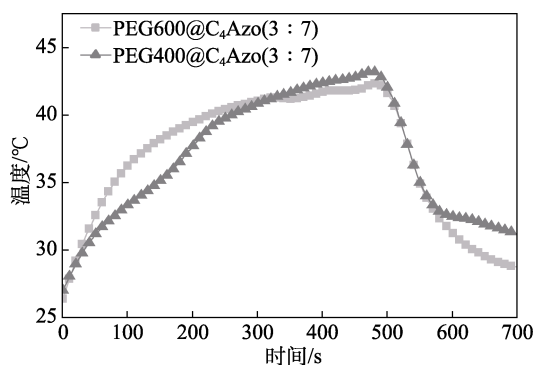


图 8 氙灯光照下样品温度随时间的变化
Fig. 8 Variation of sample temperature with time under xenon lamp illumination

PEG@C₄Azo 总能量储存由 PEG 和 C₄Azo 分子相变能及其异构能组成。从图 7 可以看出, PEG400@C₄Azo(3 : 7)在热源的刺激下,与周围环境达到动态热平衡时的温度为 73.5 °C,此时样品达到熔点,完全融化。

偶氮苯-聚乙二醇复合材料储存的能量可通过高温刺激释放,也可通过光刺激达到快速释放能量的效果。从图 8 可以看出,两种样品的温度随着加热时间的增加逐渐提升;加热 0~250 s 时样品升温速率较快,加热 250~500 s 时样品升温速率趋缓;在 500 s 的照射时间内,PEG400@C₄Azo(3 : 7)样品吸收的热量最多,温度可升到 44.1 °C,较室温升高 19.1 °C,光热转换性能较好。PEG400@C₄Azo(3 : 7)的降温速率较快,经过约 200 s 可降到初始温度,

说明 PEG400@C₄Azo(3 : 7)也具有快速释放热量的特点。

2.6 热分解性能分析

图 9 为 C₄Azo、PEG400@C₄Azo(3 : 7)、PEG600@C₄Azo(3 : 7)的 TGA 曲线。

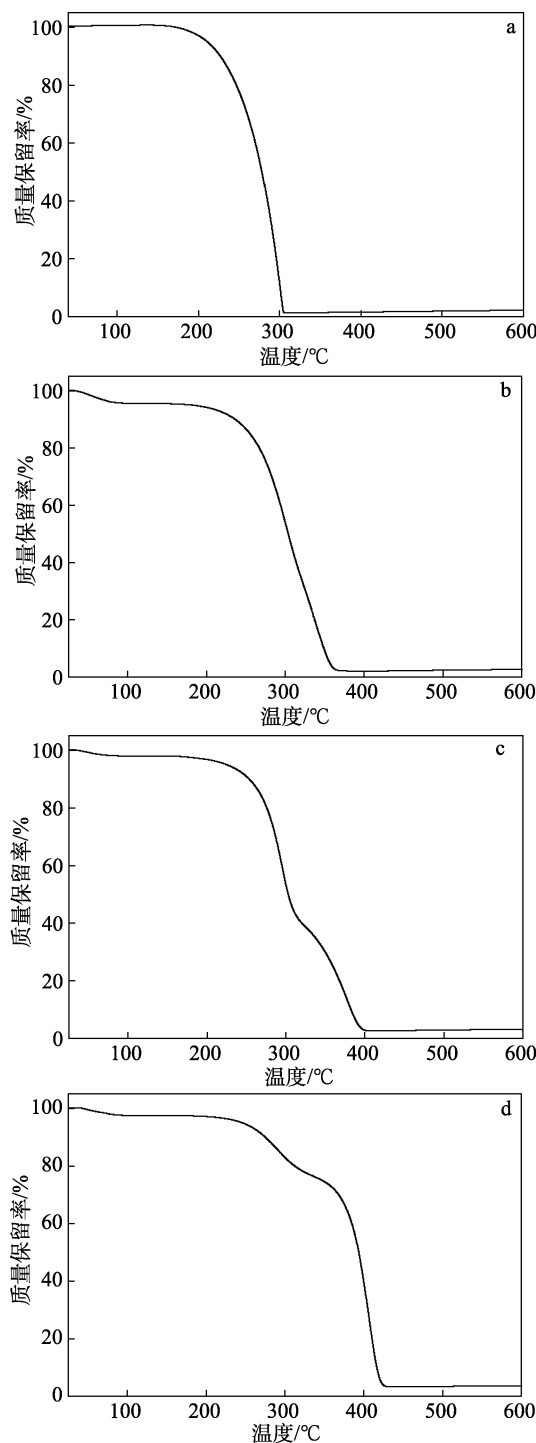


图 9 C₄Azo (a)、PEG400@C₄Azo(3 : 7) (b)、PEG600@C₄Azo(3 : 7) (c) 和 PEG1000@C₄Azo(3 : 7) 的 TGA 曲线

Fig. 9 TGA curves of C₄Azo (a), PEG400@C₄Azo(3 : 7) (b), PEG600@C₄Azo(3 : 7) (c), PEG1000@C₄Azo(3 : 7) (d)

由图9可知, C₄Azo在200℃之前不会发生明显的分解, 200℃之后开始发生明显分解。而PEG400@C₄Azo(3:7)、PEG600@C₄Azo(3:7)、PEG1000@C₄Azo(3:7)由于相变材料的加入, 在200℃之前有轻微的质量损失(3%~5%), 可能是样品吸收大气中的部分水气在高温下挥发所致, 温度达到200℃后开始发生明显的分解。同时, 由于3种相变材料的相对分子质量不同, PEG400@C₄Azo(3:7)、PEG600@C₄Azo(3:7)、PEG1000@C₄Azo(3:7)在温度达到200℃后的分解过程中, TGA曲线不完全相同。PEG@C₄Azo在200℃之前较稳定, 在200℃之后才会发生明显的分解, 能够满足测试所需的各项表征和实际应用的需求, 从而表明PEG@C₄Azo具有良好的热稳定性。

3 结论。

本文制备了具有异构化储热和相变储热的偶氮苯-聚乙二醇复合相变材料PEG@C₄Azo, 主要结论如下:

(1) PEG600@C₄Azo(3:7)的熔点可达73.8℃, 能够储存更多的能量。在储能与释放性能方面, PEG400@C₄Azo(3:7)的熔融焓为152.3 J/g, 熔融和凝固状态下的焓变为29.5 J/g, 能量损失较少, 可以较大限度地实现热能的释放。

(2) 在光热性能方面, PEG400@C₄Azo(3:7)在500 s的照射时间内吸收热量最多, 温度可升到44.1℃, 具备优异的光热转化性能。

(3) PEG600@C₄Azo(3:7)经50次的紫外光和可见光交替激发后的吸光度没有明显衰减, 表现出良好的循环稳定性。

PEG@C₄Azo可以通过光热转换对太阳能这一可持续能源进行充分利用, 具备存储光热能和热释放迅速的能力, 在人体热管理领域具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] KOLPAK A M, GROSSMAN J C. Hybrid chromophore/template nanostructures: A customizable platform material for solar energy storage and conversion[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, 138(3): 1-6.
- [2] LIAO Y (廖杨), DING L (丁亮). Controlled synthesis of photoresponsive graft copolymers containing azobenzene groups in side chains[J]. *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2015(8): 933-940.
- [3] XU X T (徐兴堂). Preparation and properties of azobenzene-containing dendrimer solar thermal storage materials[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing (北京科技大学), 2022.
- [4] LI S W, WANG H Q, FENG J, *et al.* Photo-isomerization energy storage using azobenzene and nanoscale templates: A topical review[J]. *Journal of Thermal Science*, 2020, 29(6): 280-297.
- [5] GARCÍA T, LARIOS-LÓPEZ L, RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ R J, *et al.* Liquid-crystalline polymers bearing phenylene(azobenzene) moieties substituted with an electron-donor or electron-acceptor lateral group. Synthesis, mesomorphic behavior and photo-induced isomerization[J]. *Polymer*, 2012, 53(10): 2049-2061.
- [6] CAO H Z (曹海中). Azo polymers with electronical push and pull structures prepared via RAFT polymerization and its photoinduced birefringence behavior[D]. Suzhou: Suzhou University (苏州大学), 2008.
- [7] FEI L (费良). Azobenzene derivative solar energy storage molecules design and energy storage fabric performance[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2023.
- [8] JIANG Y (江艳). Preparation of photoisomerized materials based on azobenzene and their energy storage performance[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology (广东工业大学), 2020.
- [9] RAU H, LÜDDECK E. On the rotation-inversion controversy on photoisomerization of azobenzenes. Experimental proof of inversion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1982, 104(6): 1616-1620.
- [10] HAN G G D, LI H S, GROSSMAN J C. Optically-controlled long-term storage and release of thermal energy in phase-change materials[J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-10.
- [11] YANG W X (杨伟翔). Preparation of tri-azo-graphene hybrids for photothermal storage[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2018.
- [12] LI J L (李金龙). The preparation and study on properties of CDs-composited PEG photothermal phase change materials[D]. Taiyuan: North University of China (中北大学), 2023.
- [13] SONG Q Y (宋清妍). Photocuring preparation and properties of polyethylene glycol phase change composites[D]. Shenyang: Liaoning University (辽宁大学), 2023.
- [14] XIA Y P, ZHANG H Z, HUANG P R, *et al.* Graphene-oxide-induced lamellar structures used to fabricate novel composite solid-solid phase change materials for thermal energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 362: 909-920.
- [15] JIA S K, ZHU Y, WANG Z, *et al.* Improvement of shape stability and thermal properties of PCM using polyethylene glycol (PEG)/sisal fiber cellulose (SFC)/graphene oxide (GO)[J]. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(6): 1171-1179.
- [16] STUART C M, FRONTIERA R R, MATHIES R A. Excited-state structure and dynamics of *cis*- and *trans*-azobenzene from resonance Raman intensity analysis[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(48): 12072-12080.
- [17] ZHENG Y B, PAYTON J L, CHUNG C H, *et al.* Surface-enhanced Raman spectroscopy to probe reversibly photoswitchable azobenzene in controlled nanoscale environments[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3447-3452.
- [18] QUAN X Q (全小倩). Properties research of organic phase change composites regulated by long-chain azobenzene and metal nanoparticles[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology (广东工业大学), 2021.
- [19] LIU H (刘浩). Preparation of azobenzene phase change composites for photothermal storage[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2020.
- [20] TANG J W (唐俊稳). Preparation of phase-change azobenzene/graphene composites and their photothermal storage properties[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2021.
- [21] DONG W B (董维斌), WANG C H (王彩虹), WU Y (伍勇). Analysis of photothermal energy storage performance of azobenzene ionic liquid composites[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2022, 51(10): 2813-2818.
- [22] WANG Y N (王雅楠), LIAO D G (廖道贵), ZHOU L (周立), *et al.* Preparation and application of nanocellulose based azobenzene complex with photothermal storage function[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2022, 38(10): 151-157.
- [23] JI H P (姬海鹏). Investigation of light-responsive behaviors of azobenzene film via surface wrinkling[D]. Tianjin: Tianjin University (天津大学), 2017.
- [24] CHEN S (陈树). Preparation of photoresponsive azobenzene-surfactant-modified graphene and its composites[D]. Changsha: Hunan University (湖南大学), 2016.