

生物炭/二十烷复合定型相变材料制备及其光热、电热转换和储存性能

禹兴海 李艳安 唐海慰 韩玉琦 王永生

Form-stabilized phase change composites based on biochar and n-Eicosane for photo- and electro-thermal conversion and heat storage

YU Xinghai, LI Yan' an, TANG Haiwei, HAN Yuqi, WANG Yongsheng

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220223.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

普鲁士蓝/氟化超支化聚氨酯复合涂层材料及其光热转换超疏水性能

Prussian blue/fluorinated hyperbranched polyurethane composite coating material and its photothermal conversion superhydrophobic properties

复合材料学报. 2021, 38(12): 4014–4022 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.002>

共热解法制备方解石/生物炭复合材料及其吸附Pb(II)性能和机制

Preparation of calcite/biochar composite by co-pyrolysis and its adsorption properties and mechanism for Pb(II)

复合材料学报. 2021, 38(12): 4282–4293 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210309.002>

农林废物生物炭/高密度聚乙烯复合材料的制备与性能

Preparation and properties of agroforestry wastes biochar/high density polyethylene composites

复合材料学报. 2021, 38(2): 398–405 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200610.004>

空气浴条件下三水醋酸钠相变材料的储热性能实验

Experimental study on the thermal energy storage characteristic of sodium acetate trihydrate as phase change material under the air bath condition

复合材料学报. 2018, 35(8): 2208–2215 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170926.003>

活性炭/高密度聚乙烯复合材料的力学性能

Mechanical properties of activated carbon/high density polyethylene composites

复合材料学报. 2020, 37(11): 2816–2824 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200224.001>

氧化石墨烯负载无纺布复合膜的制备及光热转换性能

Preparation of graphene oxide supported non-woven fabric composite membrane and its photothermal conversion performance

复合材料学报. 2021, 38(12): 4255–4264 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210304.001>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220223.002

生物炭/二十烷复合定型相变材料制备及其
光热、电热转换和储存性能



分享本文

禹兴海^{*1,2}, 李艳安², 唐海慰², 韩玉琦^{2,3}, 王永生^{2,3}

(1. 河西学院 柔性复合材料应用基础研究所, 张掖 734000; 2. 河西学院 化学化工学院, 张掖 734000; 3. 甘肃省河西走廊特色资源
利用省级重点实验室, 张掖 734000)

摘 要: 为解决单一有机相变材料二十烷 (*n*-Eicosane) 导热性差及在相变过程中易发生泄漏的问题, 本实验选取玉米秸秆作为生物质原料, 通过 700℃ 高温热解、KOH 刻蚀改性制备了具有多级孔道结构的生物炭 (KBC) 材料, 再通过乙醇熔融、真空浸渍的方法将二十烷封装到生物炭内部孔道, 得到了一种生物炭/二十烷 (KBC/*n*-Eicosane) 复合定型相变材料。通过 SEM、XRD、FTIR 等表征手段研究了复合材料的微观结构和形貌, 同时利用 TG 及 DSC 测试了复合相变材料的热稳定性和储热性能, 并探讨了复合相变材料中二十烷不同用量与焓值的关系。结果表明, 复合相变材料的焓值与二十烷的用量成正比, 当复合相变材料中生物炭与二十烷的质量比为 1 : 2 时, 复合相变材料未明显泄漏, 定型效果良好, 此时对应的熔融焓和凝固焓值分别为 121.3 J·g⁻¹ 和 117.6 J·g⁻¹, 经过 100 次循环储热和放热性能测试后, 未产生渗漏现象, 相变焓值亦无明显变化, 表明该复合相变材料的储热能力和稳定性较好。此外, 还通过模拟太阳光辐射和接入直流电源的方式测试了复合相变材料的光热转换和电热转换能力, 结果表明, 复合相变材料能高效的将太阳光热和电能转换为热能并加以储存和释放, 因此, 本实验所制备的复合相变材料不仅是一种性能优异的相变储热材料, 而且可以实现对不同形式能源的高效转化和利用, 在清洁能源的转换和利用方面具有一定的应用潜力。

关键词: 生物炭; 二十烷; 复合定型相变材料; 光热转换; 电热转换; 储热性能

中图分类号: TK02 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)01-0310-13

Form-stabilized phase change composites based on biochar and *n*-Eicosane for photo-
and electro-thermal conversion and heat storage

YU Xinghai^{*1,2}, LI Yan'an², TANG Haiwei², HAN Yuqi^{2,3}, WANG Yongsheng^{2,3}

(1. Institute of Flexible Composite Materials, Hexi University, Zhangye 734000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hexi University, Zhangye 734000, China; 3. Key Laboratory of Hexi Corridor Resources and Utilization of Gansu, Hexi University, Zhangye 734000, China)

Abstract: To overcome the obstacles of poor thermal conductivity of pure *n*-Eicosane, a typical single-phase change material, and prevent the melt from leaking during the phase change process, a biochar/*n*-Eicosane based composite phase change material that possesses high form stabilization, photo- and electric-thermal converting, and enhanced phase change heat transfer was prepared. Firstly, corn straw was selected as the raw material of biomass, and pyrolyzed at higher temperature. Following a KOH etching procedure at 700℃, a biochar support with large surface area and hierarchically interconnected pores were obtained. Then, KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials were prepared by injecting *n*-Eicosane into biochar skeletons via ethanol melting and vacuum impregnation. The as-prepared composite materials were characterized by SEM, XRD, FTIR and other characteriza-

收稿日期: 2021-11-09; 修回日期: 2022-01-03; 录用日期: 2022-01-22; 网络首发时间: 2022-02-25 14:11:15

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220223.002>

基金项目: 国家自然科学基金 (21865008); 甘肃省自然科学基金 (20JR5RA198)

National Natural Science Foundation of China (21865008); Natural Science Foundation of Gansu Province (20JR5RA198)

通信作者: 禹兴海, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子复合材料 E-mail: yuxinghai455@163.com

引用格式: 禹兴海, 李艳安, 唐海慰, 等. 生物炭/二十烷复合定型相变材料制备及其光热、电热转换和储存性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(1): 310-322.
YU Xinghai, LI Yan'an, TANG Haiwei, et al. Form-stabilized phase change composites based on biochar and *n*-Eicosane for photo- and electro-thermal conversion and heat storage[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(1): 310-322(in Chinese).

tion methods. The thermal stability and heat storage capacity were also tested by TG and DSC. The effect of mass content of *n*-Eicosane to melting enthalpy and crystallization enthalpy were calculated, and the results reveal that the optimized mass content is $m_{\text{KBC}} : m_{n\text{-Eicosane}} = 1 : 2$ associated with the melting enthalpy and crystallization enthalpy of $121.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ and $117.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. Notably, after 100 thermal cycles, the melting enthalpy and crystallization enthalpy have negligible changes, and no clear liquid leaking is observed through all thermal cycles, indicating significant thermal storage ability and cycling stability. In addition, the ability of photo- and electro-thermal conversion and storage of the composite phase change materials were tested by simulated sunlight irradiating and DC power supply powering. The results display that the KBC/*n*-Eicosane composite phase materials are capable of converting solar energy or electric energy into thermal energy and storing as latent heat with excellent performance. Thus, the as-prepared KBC/*n*-Eicosane are not merely a phase change materials with remarkable properties, but can realize varied energy transformation and storage, showing great potential for use in green and renewable energy conversion and storage.

Keywords: biochar; *n*-Eicosane; composite phase change material; solar-thermal conversion; electro-thermal conversion; thermal energy storage

随着世界经济快速发展,化石能源消费急剧增长,导致的气候和环境问题日益严重。如何减少碳排放以应对气候变化,改善环境,是当前世界各国面临的迫切问题。大力开发可再生能源,降低人类对化石能源的依赖,同时发展更具可持续性的技术来提高能源利用效率,是实现能源转型的重要途径,也是引导各个国家和地区未来减少碳排放,实现碳中和目标的重要手段^[1-4]。相变储热技术是一种高效的能源利用手段,可以捕获、储存并释放热能,在改善能源供需不平衡方面发挥着重要作用^[5-6]。相变储热技术主要通过相变材料的固-液相变过程实现能量转换、吸收和释放,并在较低的质量和体积下提供较高的能量密度。因而成为近期能源技术方面的研究重点^[7-10]。

根据物质种类可将相变材料分为3类,分别是无机相变材料,有机相变材料和复合相变材料^[11-12]。其中有机相变材料种类广泛,包括烷烃类和非烷烃类,如单一组分烷烃、石蜡、脂肪酸、多元醇和酯等^[13]。而复合相变材料是指无机和有机共熔相变复合物^[14]。二十烷是典型的有机相变材料(熔点: 36.8°C ; 熔融焓: 253.4 J/g),具有高潜热、低过冷度及良好的热稳定性等特点,但是二十烷自身导热系数低,相变过程易发生泄漏,导致额外的热阻和成本过高^[15],其直接应用受到一定程度限制。复合相变可以结合无机类或有机类相变材料的优点,解决单一相变材料在使用过程中存在的一系列问题。如复合相变材料可以通过与传热介质直接接触极大地提高热转换效率,也可通过与无机介质混合解决单一相变材料易发生液体泄露的问题,并降低热阻和成本,拓宽单一相变材料的应用范围^[16]。近期,复合相变材料因具有高

储能密度、恒定相变温度、价格低廉等优点而引起了许多研究者的关注^[17-18]。特别是开发具有潜热值大、导热能力强、稳定性好,且能实现不同形式能量转换与储存的定型复合相变材料是未来需要重点关注的研究方向。

碳纳米材料(石墨烯、碳纳米管、碳泡沫)具有良好的导热性、导电性和吸附能力。作为一类黑色材料,此类物质具有很强的光捕获能力和光热转换能力。若将碳纳米材料作为吸附载体与有机相变材料进行复合,利用其优异的导热性、导电性及光吸收能力制备具有光热、电热转换和储存能力的复合相变材料将是一种极具潜力的先进能源转换和利用技术,应用前景极为广阔。生物炭指生物质在缺氧或微氧条件下通过气化、水热炭化、高温热解等热化学降解过程制备而成的碳材料^[19-20]。由于生物质在自然界中广泛存在,并可再生,是一种低成本、可持续、无污染、容易生产的碳纳米材料。研究发现,通过不同手段改性可使生物炭的理化性质大幅度提高,总体性能得到改善^[21]。如改性后的生物炭表现出大的表面积、丰富的孔道结构及更多种类和数目的官能团等优良特性^[22-23]。因此在环境、农业及能源等方面应用潜力极大^[24-26]。

甘肃省张掖市是国内最大、最具优势的玉米种子繁育和生产基地。近年来,随着制种业规模扩大,产量增加的同时,玉米秸秆的残留量也在不断增加。由于秸秆营养价值低,存放时间过长会导致发霉等原因被大量焚烧,进而导致了环境污染问题^[27]。目前秸秆主要用作土壤肥料、秸秆基料及包装材料等^[28]。研究表明,也可将其作为前驱体制备多孔生物炭并应用于能源、环境和催

化等领域^[29-30]。本文以农作物废弃玉米秸秆为生物质原料,经高温煅烧、KOH 改性活化方法制得生物炭材料。再以生物炭为载体,通过乙醇熔融、真空浸渍的方法将二十烷注入其中,从而获得具有储热值高、导热性强、稳定性好的生物炭/二十烷(KBC/*n*-Eicosane)复合定型相变材料,此外由于多孔生物炭具有有效的光热捕获和电热转换能力,赋予复合相变材料独特的光热、电热转换能力,可将太阳能和电能高效转换为热能并加以储存和应用。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

二十烷,分析纯,上海阿拉丁公司;氢氧化钾,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;浓盐酸,分析纯,西安化学试剂厂;无水乙醇,分析纯,利安隆博华(天津)医药化学有限公司;玉米秸秆,采自张掖市临泽县板桥镇农田。

1.2 生物炭(BC)前体的制备

称取已过筛(0.150 mm)的玉米秸秆粉末 10 g,投加至刚玉方舟中,将其置于管式炉(SK-G06123K,天津中环电炉股份有限公司)中,缓慢通入氮气,设定起始温度为 50℃,升温速率为 5℃/min,加热至 500℃ 恒温煅烧 2 h,然后以相同的降温速率降温至 50℃ 后再自然冷却至室温后取出,得到黑色的生物炭(BC)粉末 4 g。

1.3 BC 材料的刻蚀改性

取一定量的 KOH 固体于研钵中研细,按照质量比为 1:3、1:4、1:5 的配比称取 BC 和 KOH 粉末,充分混匀后置于刚玉方舟中,将其放于管式炉中,通入氮气,升温至 700℃ 后,恒温煅烧 3 h,降至室温后取出。将上述按不同比例刻蚀的 3 种生物炭依次放入 3 个烧杯中,分别在其中加入 100 mL 蒸馏水,用 1.0 mol/L 盐酸溶液洗至溶液 pH=7.0,室温静置 12 h 后真空抽滤,用蒸馏水淋洗,并加入一定量硝酸银检验至溶液中无 Cl⁻存在后 90℃ 下烘干,标记为 KBC 备用。

1.4 复合相变材料的制备

依次称取 0.2 g、0.4 g、0.5 g、0.6 g 的 *n*-Eicosane 分别置于编号为 1~4 的小烧杯中,各加入 5 mL 无水乙醇,经水浴加热融化制得液态相变材料。再称取改性处理的生物炭材料 4 份各 0.2 g 加至小烧杯中,搅拌使其混合均匀。然后置于真空干燥箱中室温静止 12 h,即得 KBC/*n*-Eicosane。

1.5 复合相变材料吸附性能测试

准备白色圆形滤纸若干,依次按顺序编号。称取等质量的二十烷、生物炭与二十烷质量比不同的复合相变材料分别置于滤纸上,然后将滤纸和样品共同置于电热板上加热至 50℃,恒温 10 min 后取下,并观察加热前后样品形态变化。

1.6 表征与测试

采用 TriStar II 3020 型比表面积和孔隙度分析仪(美国 Micromeritics Scientific Instruments 公司)测定生物炭的氮气吸-脱附平衡等温线,并通过 Brunauer-Emmett-Teller(BET)法和 Barret-Joyne-Halenda(BJH)模型获得其比表面积和孔径分布情况。采用 Quanta 450 场发射扫描电镜(FE-SEM,捷克 FEI Nano Ports 公司)分析 BC 及 BC/二十烷复合相变材料的微观形貌。采用 Nicolet iS50 型红外光谱仪(FTIR,美国 Thermo Scientific Instruments 公司)对复合相变材料进行红外分析。使用 PANalytical X'Pert³型 X 射线粉末衍射仪(XRD,荷兰 PANalytical 公司)测定复合材料的 X 射线衍射图谱(扫描速率 8°/min,扫描角度 5°~80°,铜靶)。利用差式量热扫描仪(DSC214,德国 NETZSCH Scientific Instruments 公司)与热重分析仪(TG-DTA SDTQ600,德国 NETZSCH Scientific Instruments 公司;氮气气氛,加热速率 5℃/min)测试了生物炭、二十烷及 BC/二十烷复合相变材料的热性能。利用可编程直流电源(FTL150015/150V/105A 型,深圳市新玛科技有限公司)对生物炭/二十烷复合相变材料的导电性进行了测试,并计算得其电导率。光-热转换及电-热转换性能实验分别在模拟太阳光照射及可编程直流电源通电的情况下,利用红外热像仪(Optris PI450,深圳欧普士公司)进行快照拍摄,并测得其热转换速率曲线。

2 结果与讨论

2.1 生物炭材料比表面积(BET)及孔径分析

图 1(a)为 BC 和 KOH 刻蚀 BC($m_{BC} : m_{KOH} = 1 : 1$)的吸附-脱附等温曲线,图 1(b)为生物炭材料经不同比例 KOH 改性所得吸附-脱附等温曲线。可知,经过碱改性所制备的生物炭材料其吸附平衡等温线均呈现 I 型,由于吸附质与孔壁之间的强相互作用,吸附开始在很低的相对压力下。在相对压力较低的区域($p/p_0 < 0.3$),生物炭材料对 N₂ 吸附量迅速增加,且其吸脱附曲线在此区域重

合性较好，表明该生物炭材料具有微孔和大孔结构，而在中等相对压力区域 ($p/p_0 \geq 0.3$)，吸附平衡等温线出现 H4 型迟滞回线，表明其中含有一定量的中孔结构。因此，本实验所制备的生物炭材料为包含“微孔-中孔-大孔”的多级结构。图 1(c) 为 BC 和 KBC 的孔径分布曲线，图 1(d) 为生物炭材料经不同比例 KOH 改性所得孔径分布曲线，综合两图中孔分布范围可知，改性制备的 BC 材料孔径主要分布于 5-50 nm 之间，以中孔为主。此外对不同活化条件下制备的生物炭表面积

及孔结构进行比较(表 1) 可知，在 BC 未经刻蚀时，其 BET 和总孔容均较小，经酸碱改性后，相应增大。对于碱 (KOH) 改性，当 $m_{BC} : m_{KOH} = 1 : 3$ 时，其比表面积为 $1\,532.40\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，总孔容约为 $0.83\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ，当 $m_{BC} : m_{KOH} = 1 : 4$ 、 $1 : 5$ 时，相应的 BET 分别为 $1\,663.33\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $2\,354.55\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，孔容分别增加为 $0.85\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $1.22\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 。当 $m_{BC} : m_{KOH} = 1 : 6$ 时，由于碱刻蚀过度，导致样品质量减少。因此选定 $m_{BC} : m_{KOH} = 1 : 5$ 为实验最佳活化条件。

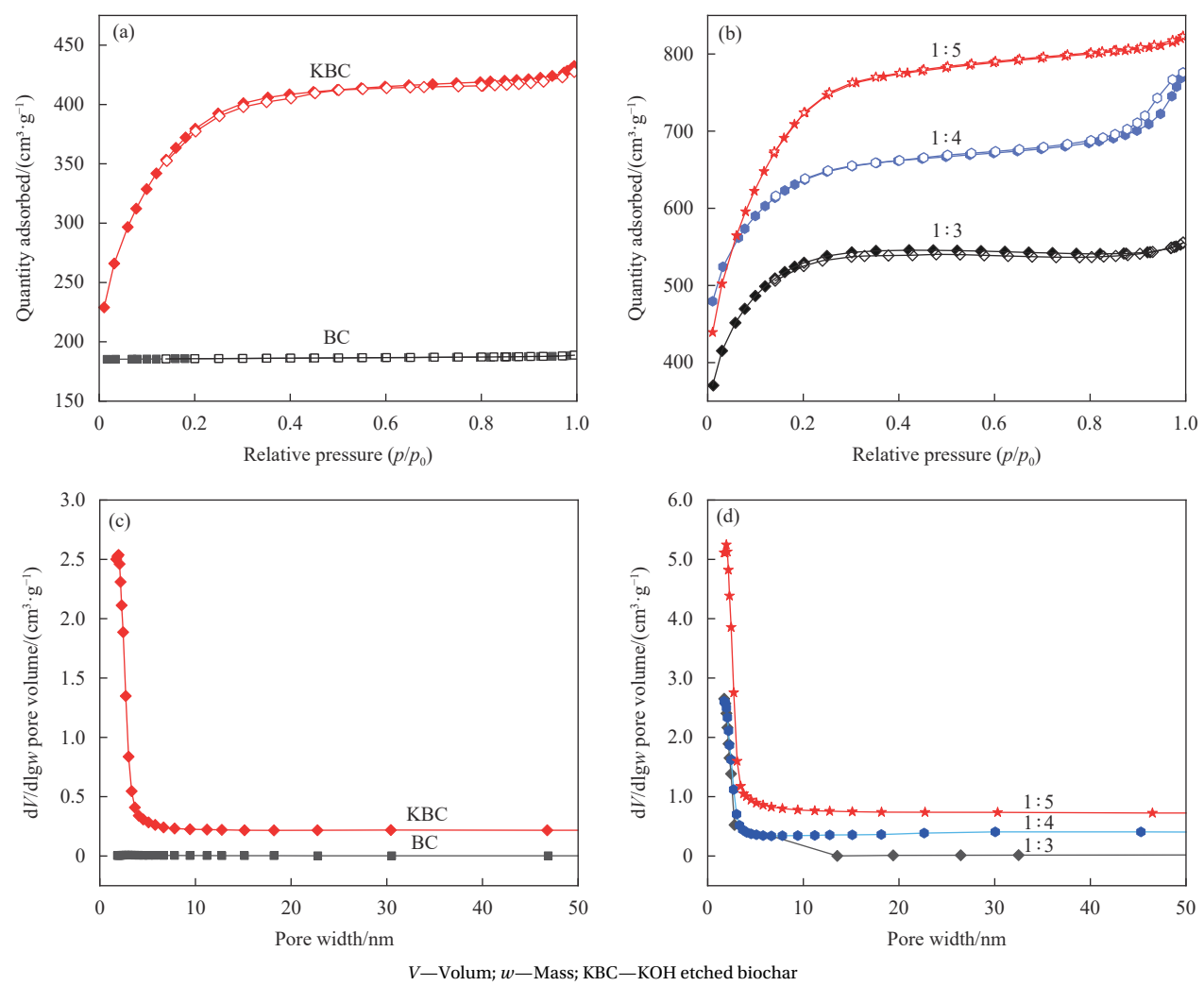


图 1 生物炭 (BC) 在不同改性条件下的 N₂ 吸附-脱附曲线 ((a)、(b)) 和孔径分布曲线 ((c)、(d))

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption curves ((a), (b)) and pore distributions curves ((c), (d)) of biochar (BC) under different treatments

2.2 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的分析与表征

2.2.1 KBC/*n*-Eicosane 复合材料的微观形貌

图 2 为碱刻蚀后的 KBC 和 KBC/*n*-Eicosane 的 FESEM 图像。由图 2(a) 可见，经 KOH 刻蚀后的

KBC 微观形貌呈多孔类蜂窝状结构，能明显观察到部分大孔结构。从高倍率 SEM 图像(图 2(b)) 可发现 KBC 内部分布有大量的三维孔道，相互连构成网状的多级结构。上述特征表明当 KBC 作为

表 1 不同活化条件下制备的生物炭表面积及孔结构比较

Table 1 Specific surface area and porosity parameters of biochar at different activated conditions

	BC	KBC (1 : 3)	KBC (1 : 4)	KBC (1 : 5)
Brunauer-Emmett-Teller surface /(m ² ·g ⁻¹)	3.64	1 532.40	1 663.33	2 354.55
Total volume in pores/ (cm ³ ·g ⁻¹)	0.004	0.83	0.85	1.22
Density function theory pore size /nm	2.12	29.61	32.43	38.73

复合相变材料载体使用时，有利于 *n*-Eicosane 的浸渍和吸附并能提高其负载量，进而提高复合相变材料的相变焓值。此外由于 KBC 中多级孔道结构的存在，其表面毛细作用增强，对 *n*-Eicosane 的吸附能力会明显提高，使 *n*-Eicosane 在受热熔化过程不易渗漏和挥发，从而提高复合相变材料

的稳定性。图 2(c)、图 2(d) 为 KBC/*n*-Eicosane 微观形貌。可见，KBC 能够有效吸附 *n*-Eicosane，其外部被后者包裹，表面蜂窝状结构已不明显。其内部的孔道也填充了大量 *n*-Eicosane，能够观察到 KBC 骨架已经被 *n*-Eicosane 完全浸渍并包裹。

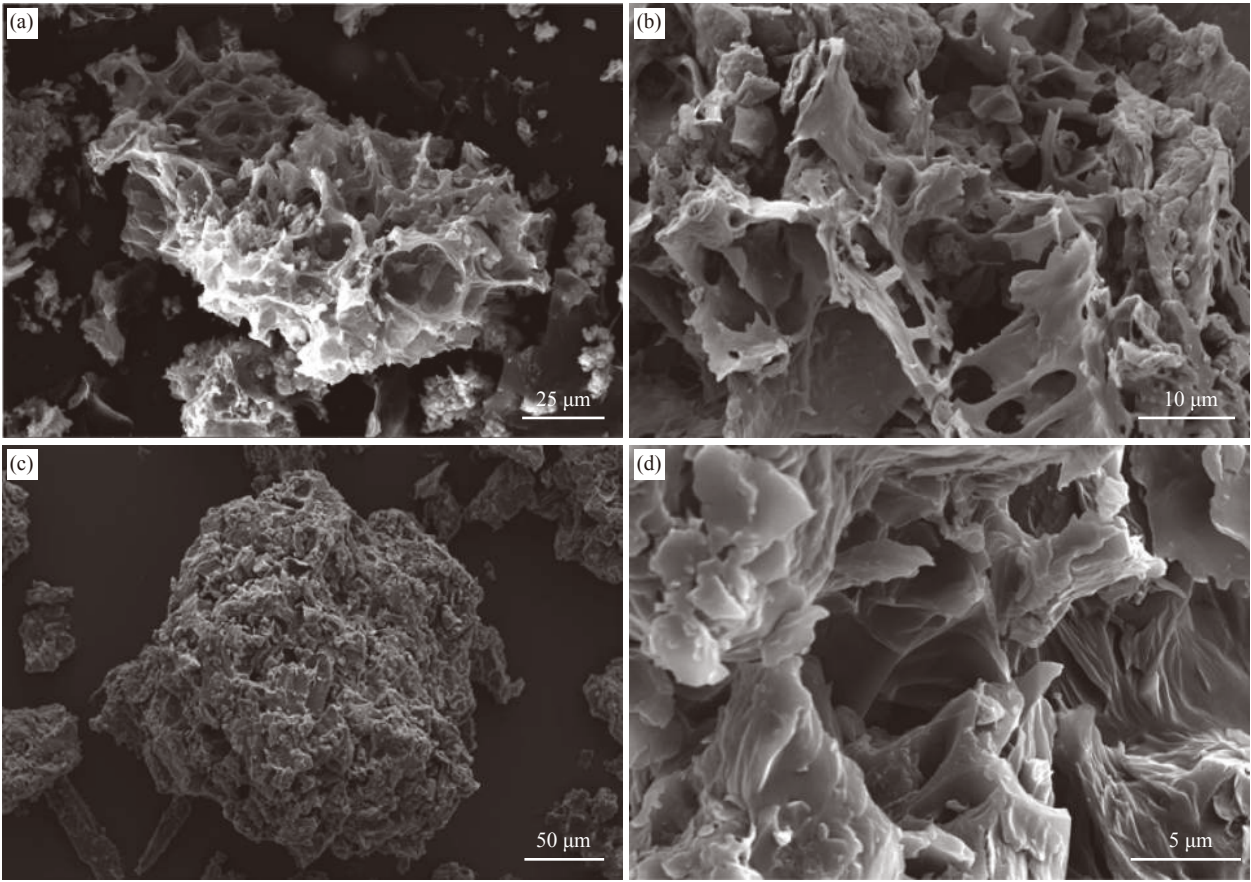


图 2 试样 KBC ((a)、(b)) 和 KBC/二十烷 (*n*-Eicosane) ((c)、(d)) 的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of KBC ((a), (b)) and KBC/*n*-Eicosane ((c), (d))

2.2.2 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的化学结构

图 3(a) 是 KBC、*n*-Eicosane 及 KBC/*n*-Eicosane ($m_{\text{KBC}} : m_{n\text{-Eicosane}}=1 : 2$) 的 FTIR 图谱。KBC 的红外图谱中未观察到明显的特征吸收峰，表明其表面官能团在高温处理和刻蚀改性的过程中可能已经分解。而 *n*-Eicosane 的图谱中出现了典型的红

外特征吸收峰，其中 $2\,910\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,850\text{ cm}^{-1}$ 处分别对应于 $-\text{CH}_2$ 和 $-\text{CH}_3$ 的 C—H 伸缩振动； $1\,470\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,360\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰对应 C—H 的变形振动峰； 717 cm^{-1} 的吸收峰对应 $-\text{CH}_2$ 的面内振动。从 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的 FTIR 图谱中可以看出，其主要吸收峰出峰位置与 *n*-Eicosane 的出

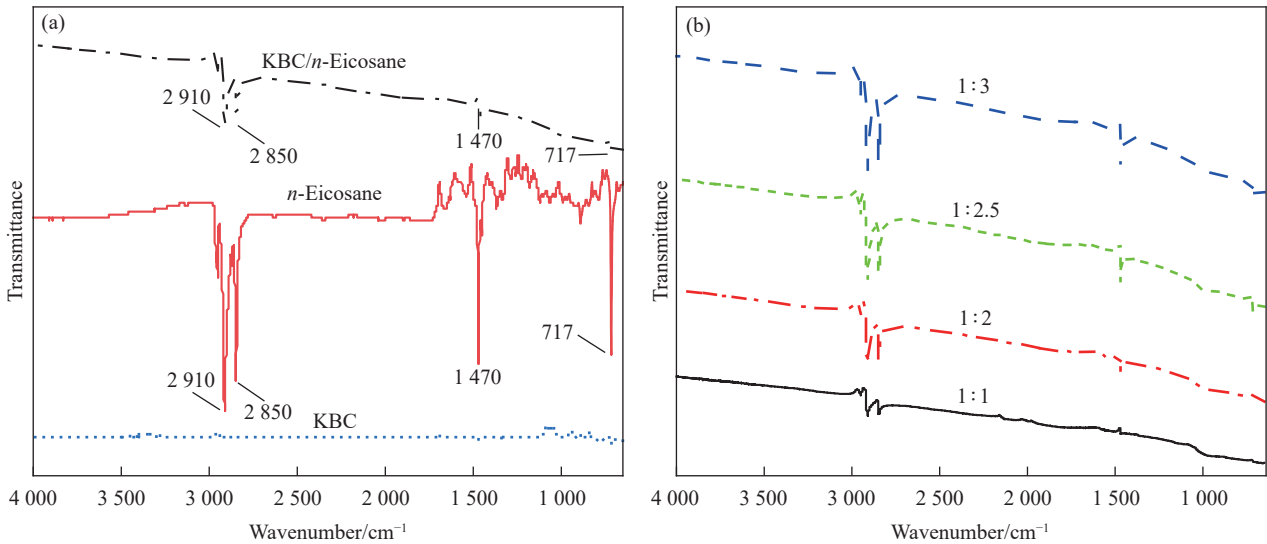


图3 KBC、*n*-Eicosane 及 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的 FTIR 图谱

Fig. 3 FTIR spectra of KBC, *n*-Eicosane and KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials

峰位置基本相近，此外再没有新的特征峰出现，KBC 与 *n*-Eicosane 之间仅通过物理吸附和界面相互作用复合，没有发生化学反应。此外，图 3(b) 为不同质量比的 KBC/*n*-Eicosane 的 FTIR 图谱。随着复合相变材料中 *n*-Eicosane 含量的增加，其红外特征峰强度显著增强。说明 KBC 对 *n*-Eicosane 有良好的吸附作用，同时 KBC 也被 *n*-Eicosane 充分浸渍。

2.2.3 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的微观结构

图 4(a) 为 KBC、*n*-Eicosane 及 KBC/*n*-Eicosane ($m_{\text{KBC}} : m_{n\text{-Eicosane}} = 1 : 2$) 的 XRD 图谱。可以看出，KBC 未出现明显的特征衍射峰，表明生物炭经碱

处理后为无定型结构。而 *n*-Eicosane 的 XRD 图谱在 $2\theta = 6.8^\circ$ 、 10.3° 、 13.7° 、 17.3° 、 19.6° 、 23.0° 、 35.0° 和 44.3° 等处出现特征衍射峰，分别与 *n*-Eicosane 的 α 晶面相对应。而在 $2\theta = 19.6^\circ$ 、 20.8° 、 24.3° 和 27.6° 等处出现 *n*-Eicosane 的 β 晶面特征衍射峰。从 KBC/*n*-Eicosane 的 XRD 图谱可见，其主要衍射峰出现在 $2\theta = 6.9^\circ$ 、 19.9° 、 20.9° 、 23.3° 、 24.6° 、 34.4° 、 39.5° 和 44.1° 处。上述特征衍射峰与 *n*-Eicosane 的 β 晶面衍射峰一致，而在复合相变材料的 XRD 图谱中并未出现 *n*-Eicosane 的 α 晶面特征衍射峰，可能是在熔融浸渍过程中 α 晶面受热发生相转变所导致。此外，KBC/*n*-Eicosane 的

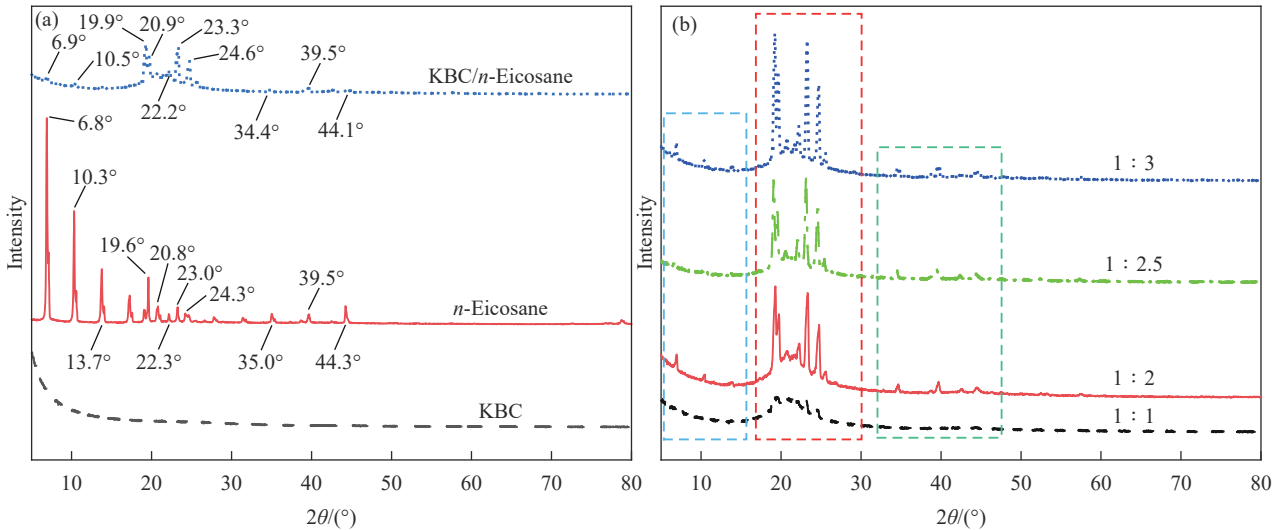


图4 KBC、*n*-Eicosane、KBC/*n*-Eicosane (a) 及不同质量比 KBC/*n*-Eicosane (b) 复合相变材料的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of KBC, *n*-Eicosane and KBC/*n*-Eicosane (a), and KBC/*n*-Eicosane with different mass contents (b) phase change materials

XRD 图谱中未出现新的衍射峰, 表明 KBC 与 *n*-Eicosane 相互复合后, 没有生成新的结晶相。

图 4(b) 为不同质量比 KBC/*n*-Eicosane 的 XRD 图谱。可见在 $2\theta=5^{\circ}\sim10^{\circ}$ 、 $15^{\circ}\sim30^{\circ}$ 、 $35^{\circ}\sim47^{\circ}$ 等范围出现特征衍射峰, 且随着 *n*-Eicosane 含量逐渐增加, 特征衍射峰强度显著增大, 说明 KBC 对 *n*-Eicosane 有良好的吸附性能, 作为复合相变材料载体使用时, 不仅具有良好的导热、传热性能, 而且能够提高复合相变材料的相变焓值。

2.2.4 热重分析 (TG)

热稳定性是评估复合相变材料实际应用能力的重要因素。图 5 是 KBC、*n*-Eicosane 及 KBC/*n*-Eicosane($m_{\text{KBC}}:m_{n\text{-Eicosane}}=1:2$) 的热失重曲线。可以看出 KBC 在 0~100℃ 范围有轻微失重, 主要

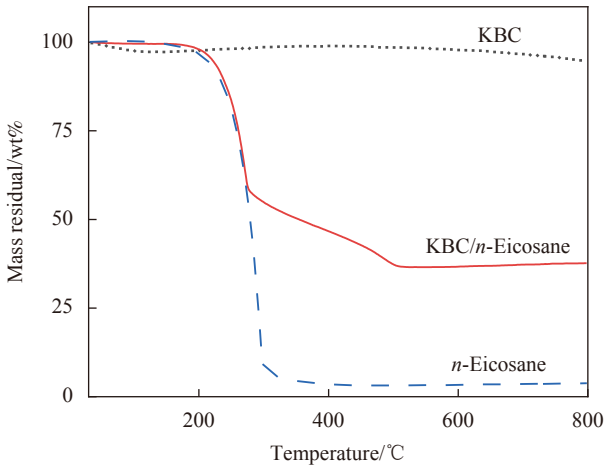


图 5 KBC、*n*-Eicosane 及 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的 TG 曲线
Fig. 5 TG curves of KBC, *n*-Eicosane and KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials

是失水导致; 而 *n*-Eicosane 和 KBC/*n*-Eicosane 都在 200℃ 开始出现非常明显的失重台阶, 是 *n*-Eicosane 分解失重。此外, *n*-Eicosane 受热至 430℃ 时分解完全, 其质量损失率约为 97wt%; 而 KBC/*n*-Eicosane 在 200℃ 开始分解失重, 至 240℃ 左右失重速率放缓, 部分吸附包裹于 KBC 表面的 *n*-Eicosane 先受热分解并失重, 而注入 KBC 内部孔道特别是微孔结构中的 *n*-Eicosane 由于受到 KBC 多级孔道结构强的界面约束效应, 限制了其分子的热运动, 导致分解相对缓慢, 失重速率降低。温度接近 550℃ 时, 才完全分解, 失重过程中其质量损失约为 66.7wt%, 与样品中加入的 *n*-Eicosane 含量吻合。同时, 也可看出, 随着 KBC 骨架的引入, 复合相变材料具有更好的热稳定性。同时也拓宽了 *n*-Eicosane 的应用温度范围。

2.3 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的性能测试

2.3.1 复合相变材料热稳定性测试

图 6 为 *n*-Eicosane 和 KBC/*n*-Eicosane 在加热前和加热至 50℃ 后的照片。其中 1 号样品为 *n*-Eicosane, 2~5 号样品分别为质量比不同的 KBC/*n*-Eicosane($m_{\text{KBC}}:m_{n\text{-Eicosane}}=1:3$ 、 $1:2.5$ 、 $1:2$ 、 $1:1$) 的复合相变材料。可以看出, 在设定温度高于 *n*-Eicosane 的熔点 (36.8℃) 条件下, 单一的 *n*-Eicosane (1 号样品) 已经完全熔融, 并被滤纸吸附, 2 号样品和 3 号样品 ($m_{\text{KBC}}:m_{n\text{-Eicosane}}=1:3$ 、 $1:2.5$) 也发生明显渗漏现象。而 3 号样品和 4 号样品 ($m_{\text{KBC}}:m_{n\text{-Eicosane}}=1:2$ 、 $1:1$) 未发生渗漏现象, 由此可知 $m_{\text{KBC}}:m_{n\text{-Eicosane}}=1:2$ 的复合相变材料, 能保持较高的 *n*-Eicosane 负载量、具有较

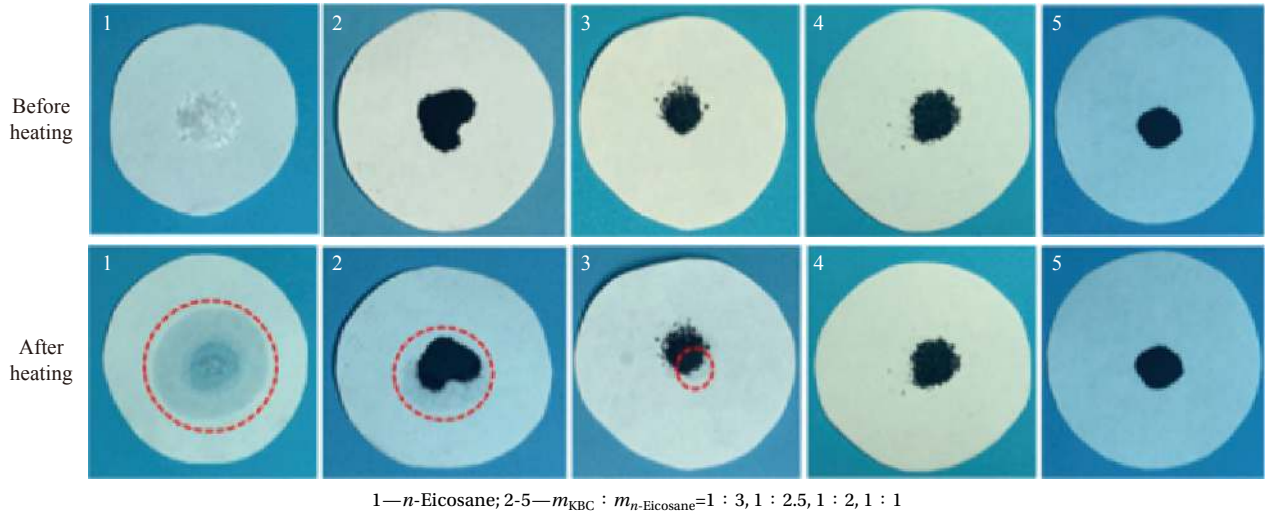


图 6 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的防泄漏性能照片

Fig. 6 Pictures of leakproof performance of KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials

高的储能密度，而且不易渗漏，是一种稳定的定型复合相变材料。因此以下实验中以该配比为主要研究对象。

2.3.2 复合相变材料的热性能分析

图 7 为 KBC、*n*-Eicosane 及 KBC/*n*-Eicosane 的 DSC 图谱，DSC 曲线中峰形向上代表吸热，峰形向下代表放热。表 2 为对应的相变温度和相变潜热测量值。

由图 7 可知，KBC 无明显的吸热和放热现象；*n*-Eicosane 有明显的吸热(熔融)和放热(凝固)过程，对应的熔点和凝固点分别为 40.0℃ 和 31.2℃，熔融潜热焓值和凝固潜热焓值分别为 256.1 J/g 和 251.5 J/g；而 KBC/*n*-Eicosane($m_{\text{KBC}} : m_{n\text{-Eicosane}} = 1 : 0.5$)的熔点为 38.2℃，凝固点为 33.6℃，熔融潜热焓值和凝固潜热焓值分别为 84.5 J/g 和 68.5 J/g。与 *n*-Eicosane 相比，KBC/*n*-Eicosane 在相变过程中熔化、凝固潜热焓值均有一定程度的降低。由曲线计算出的熔融潜热焓值和凝固潜热焓值(表 2)可以看出，随着 *n*-Eicosane 质量比逐渐增大，对应的熔融潜热焓值和凝固潜

热焓值相应增大。由表可知质量比为 $m_{\text{KBC}} : m_{n\text{-Eicosane}} = 1 : 2$ 时，KBC/*n*-Eicosane 中对应的熔融潜热焓值和凝固潜热焓值分别为 121.3 J/g 和 117.6 J/g。复合相变材料在此配比下，性能稳定。

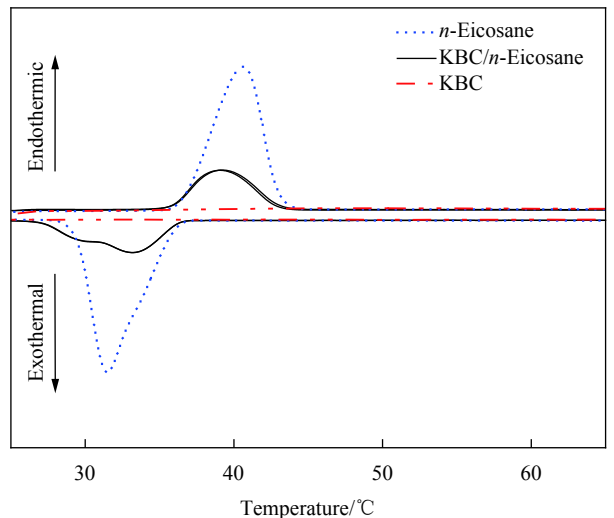


图 7 KBC、*n*-Eicosane 及 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的 DSC 曲线
Fig. 7 DSC curves of KBC, *n*-Eicosane and KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials

表 2 *n*-Eicosane 和 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的 DSC 数据

Table 2 DSC data of *n*-Eicosane and KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials

Mass ratio	Melting point/℃	Melting enthalpy/(J·g ⁻¹)	Crystallization point/℃	Crystallization enthalpy/(J·g ⁻¹)
Pure <i>n</i> -Eicosane	40.0	256.1	31.2	-251.5
1 : 0.5	38.2	84.5	33.6	-68.5
1 : 1	39.1	90.15	33.2	-86.79
1 : 1.5	38.8	99.87	33.7	-96.86
1 : 2	39.1	121.3	30.6	-117.6

2.3.3 循环稳定性能测试

将 KBC/*n*-Eicosane 进行 50 次、100 次循环吸放热测试后，所得 DSC 曲线如图 8 所示，表明在经历 50 次和 100 次相变后其熔点和凝固点温度相差不大，相变潜热维持在相对稳定的范围，说明制备的复合相变材料具有优良的吸放热循环性能。

2.3.4 导电性能测试

图 9(a) 是由 KBC/*n*-Eicosane、直流电源及 LED 灯构成的闭合回路，由于生物炭自身本征的导电骨架，因此能赋予 KBC/*n*-Eicosane 一定的导电能力。可知外电路闭合时，二极管被点亮，改变输出电压和电流值，二极管亮度也随之发生变化。表明复合相变材料具有良好的导电性。

图 9(b) 为 KBC/*n*-Eicosane($m_{\text{KBC}} : m_{n\text{-Eicosane}} =$

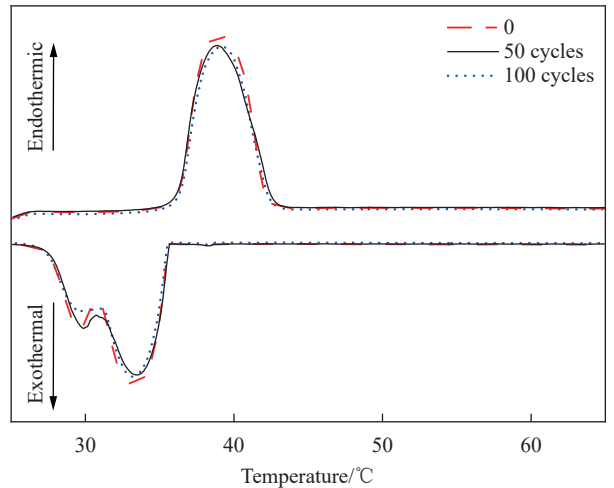


图 8 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的 DSC 循环图
Fig. 8 DSC cycle diagram of KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials

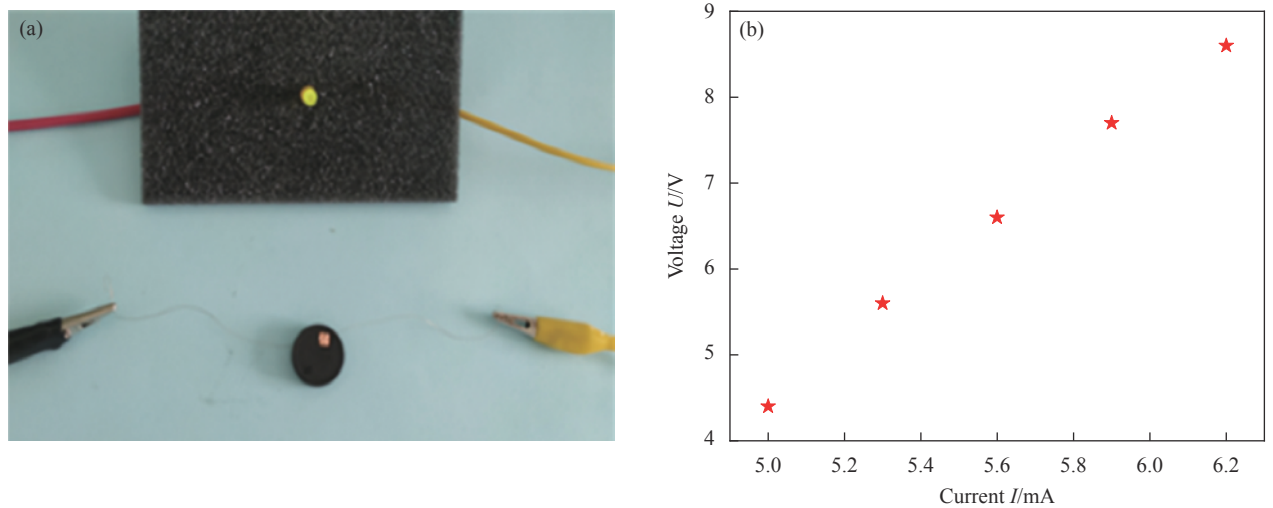


图9 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的导电性能 (a) 和 *U-I* 曲线 (b)

Fig. 9 Electrical conductivity test diagram (a) and *U-I* curve (b) of KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials

1 : 2, 半径 $r=1.0\text{ cm}$, 厚度 $d=0.4\text{ cm}$) 中通入不同电压 U 和电流 I 时的 $U-I$ 曲线。计算出样品的电导率约为 $285\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 具有良好的导电性, 可将其应用于电热转换。

2.3.5 光/电热转换分析

(1) 光热转换分析

图 10(a)~10(h) 分别为模拟太阳光 (光源 : 1 000 W 氙灯 ; 滤光片 : AM1.5) 照射下 KBC/*n*-Eicosane 吸、放热的红外热成像。图 10(a) 表明无光照时 KBC/*n*-Eicosane 并无明显的吸热现象, 样品温度较低, 光照后, 样品温度迅速升高到 28°C (图 10(b)), 说明样品已经吸收光辐射能量, 并转换为热能。随着光照时间增加, 吸热现象愈明显, 样品温度最后可升至 36°C (图 10(d))。图 10(e)~

10(h) 分别为关闭光源后 KBC/*n*-Eicosane 降温的图像。可见 KBC/*n*-Eicosane 可将储存的热量缓慢释放到环境当中, 并恢复至室温状态。表明 KBC/*n*-Eicosane 能将光能转换为热能, 并以潜热形式加以存储和释放。

此外本实验还测定了 *n*-Eicosane 及 KBC/*n*-Eicosane 在光照条件下温度随时间变化的曲线 (图 11)。可见 *n*-Eicosane 的吸热能力较弱, 其光热转换速度较慢, 在光照射 330 s 后, 温度达到 36°C ; 关闭光源后, 温度迅速下降至 30°C , 约 1 250 s 后温度降至接近室温。而 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料在刚置于光照下时温度就快速上升, 约 160 s 后其温度上升至 36°C ; 240 s 后, 温度仍然恒定在 36°C 左右, 说明此阶段复合相变材料发生

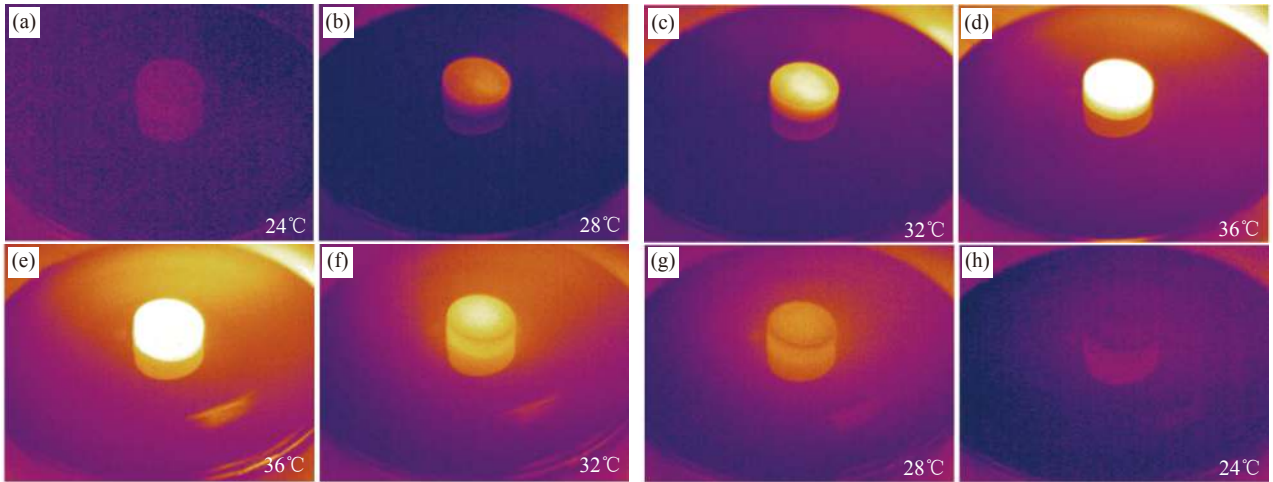


图10 光照条件下不同温度 *n*-Eicosane 和 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料快照

Fig. 10 Snapshots of *n*-Eicosane and KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials at different temperatures under light conditions

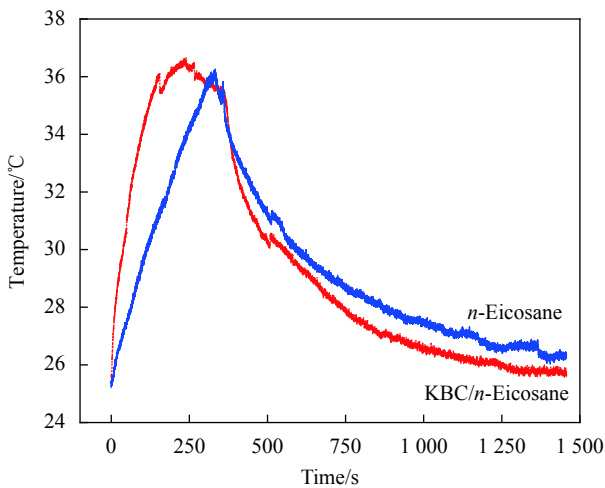


图 11 光照条件下 *n*-Eicosane 和 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料吸放热温度曲线

Fig. 11 Heat absorption and exothermic temperature curves of *n*-Eicosane and KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials under light condition

了相转变，该过程中所吸收的热量以相变潜热的形式被储存。关闭光源后样品温度先缓慢降至 35℃ 后再快速下降，约 1 100 s 后接近室温。此相变过程中的光能 $E(I)$ 为^[31]

$$E = IS t \tag{1}$$

式中： I 为光照强度 (mW/cm^2)； S 为光照面积 (cm^2)； t 相变时间 (s)。

相变过程潜热 Q 为

$$Q = m\Delta H \tag{2}$$

式中： m 为复合相变材料的质量 (g)； ΔH 为复合相变材料的相变焓值 (J/g)。

光热转换效率 η 为

$$\eta = \frac{m\Delta H}{IS t} \times 100\% \tag{3}$$

通过计算得到 KBC/*n*-Eicosane 的光热转换效率约为 64.2%。上述结果表明 KBC/*n*-Eicosane 具有快速的光热响应和较高的光热转换效率，而且在光照过程中出现明显的相变储热过程，因此在实际应用中能将光能转换为热能并存储和释放，因此在可再生和清洁能源领域具有重要的应用潜力。

(2) 电热转换分析

图 12 是 KBC/*n*-Eicosane 接入电压 $U=20\text{ V}$ 、电流 $I=1\text{ A}$ 的外电路时由红外热像仪拍摄到的快照图片。图 12(a)~12(d) 为电路闭合过程的温度变化，图 12(e)~12(h) 为断开电路后的温度变化。断开外电路后，复合相变材料温度逐渐降低至室温，上述结果也表明 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料可将电能转换为热能，并进行热能储存和释放。

图 13 为 KBC/*n*-Eicosane 电热转换过程的时间-温度曲线。可知，样品在通电 25 s 之后温度迅速上升至 30℃，然后升温速率降低，通电约 228 s 后，温度达 36℃；断电后，温度先快速降至 27℃，然后缓慢下降，约 900 s 左右温度降至接近室温。降温速率明显低于升温速率。此外通过电流源表输出功 (W) 可计算电热转换效率 (η)：

$$\eta = \frac{m\Delta H}{W} \times 100\% \tag{4}$$

计算得到电热转换效率约为 55.9%，表明 KBC/*n*-Eicosane 具有一定的电热转换能力，但其电热转换效率仍需进一步提高，主要原因在于

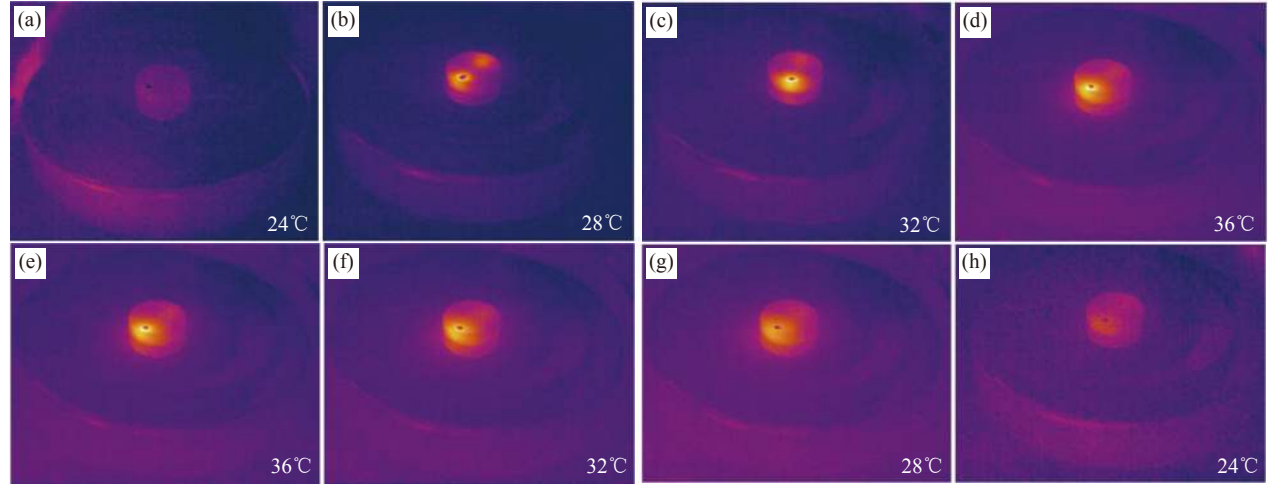


图 12 通电条件下不同温度 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的快照

Fig. 12 Snapshots of KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials at different temperatures under current condition

KBC/*n*-Eicosane 属于电阻发热^[32], 但其结构中导电网络尚不能做到均匀有序, 导致局部焦耳热偏低, 此外低热导率 *n*-Eicosane 的引入, 也使复合相变材料内部热交换效率降低。上述因素导致 KBC/*n*-Eicosane 电热转换效率偏低。

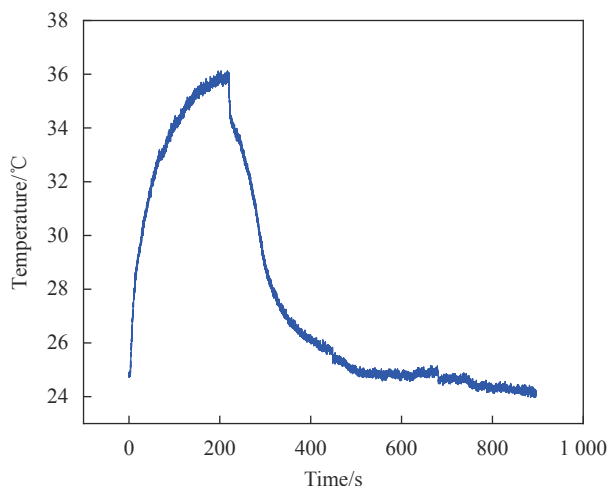


图 13 通电条件下 KBC/*n*-Eicosane 复合相变材料的吸放热温度曲线

Fig. 13 Heat absorption and exothermic temperature curve of KBC/*n*-Eicosane composite phase change materials under current condition

3 结论

通过高温热解和 KOH 刻蚀获得具有多级孔道结构的生物炭材料, 再通过乙醇熔融、真空浸渍的方法获得了一种生物炭/二十烷 (KBC/*n*-Eicosane) 复合相变材料。

(1) 通过 FIIR、XRD、SEM 等技术对其结构进行表征, 结果表明: KBC/*n*-Eicosane 的形成过程中不存在化学变化, *n*-Eicosane 仅仅通过界面相互作用与 KBC 相复合。KBC 内部特殊的多级孔道结构不仅保持了本征导热、导电网络, 而且提高了 *n*-Eicosane 的负载量。此外由于负载的 *n*-Eicosane 受到 KBC 内部孔道结构强的界面约束效应, 限制了其分子的热运动, 从而提高了复合相变材料的热稳定性。

(2) 当 KBC 与 *n*-Eicosane 质量比为 1:2 时, KBC/*n*-Eicosane 在相变过程中无液体泄漏现象。DSC 测试表明, KBC/*n*-Eicosane 相变温度为 39.1°C, 相变焓为 121.3 J/g。且经过 100 次循环后其相变温度和潜热都维持在稳定范围, 表现出优良的循环稳定性。

(3) 采用模拟太阳光照射和通入直流电的方式测试了 KBC/*n*-Eicosane 的光热、电热转换和储存

性能, 结果表明, KBC/*n*-Eicosane 能够进行光热转换和电热转换, 其光热和电热转换效率分别可达 64.2% 和 55.9%, 而且能够储存和释放相变潜热, 这对于有机相变材料在可再生能源转换和利用方面的应用具有一定参考价值。

参考文献:

- [1] TAN B, HUANG Z H, YIN Z Y, et al. Preparation and thermal properties of shape stabilized composite phase change materials based on polyethylene glycol and porous carbon prepared from potato[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(19): 15821-15830.
- [2] NIU L B, BAI G Y, SONG J. 1,3 : 2,4-di-(3,4-dimethyl)benzylidene sorbitol organogels used as phase change materials: Solvent effects on structure, leakage and thermal performance[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(28): 21733-21739.
- [3] 郭静, 张渤, 牟思阳, 等. 二元脂肪酸/生物基SiO₂ 复合相变材料的制备与性能测试[J]. *复合材料学报*, 2016, 33(11): 2674-2681.
- GUO Jing, ZHANG Bo, MU Siyang, et al. Preparation and properties of binary fatty acids/bio-based SiO₂ phase change composites[J]. *Acta Material Compositae Sinica*, 2016, 33(11): 2674-2681(in Chinese).
- [4] 赵亮, 邢玉明, 芮州峰, 等. 空气浴条件下三水醋酸钠相变材料的储热性能实验[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(8): 2208-2215.
- ZHAO Liang, XING Yuming, RUI Zhoufeng, et al. Experimental study on the thermal energy storage characteristic of sodium acetate trihydrate as phase change material under the air bath condition[J]. *Acta Material Compositae Sinica*, 2018, 35(8): 2208-2215(in Chinese).
- [5] 苑坤杰, 张正国, 方晓明, 等. 水合无机盐及其复合相变储热材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(6): 1820-1826.
- YUAN Kunjie, ZHANG Zhengguo, FANG Xiaoming, et al. Research progress of inorganic hydrated salts and their phase change heat storage composites[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2016, 35(6): 1820-1826(in Chinese).
- [6] 汪翔, 陈海生, 徐玉杰, 等. 储热技术研究进展与趋势[J]. *科学通报*, 2017, 62(15): 1602-1610.
- WANG Xiang, CHEN Haisheng, XU Yujie, et al. Advances and prospects in thermal energy storage[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(15): 1602-1610(in Chinese).
- [7] 桑国臣, 曹艳洲, 樊敏, 等. 硫酸铝盐水泥基复合相变储能砂浆的制备及其性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(8): 2124-2131.
- SANG Guochen, CAO Yanzhou, FAN Min, et al. Preparation and properties of sulphoaluminate cement-based composite phase change storage mortar[J]. *Acta Material Compositae Sinica*, 2018, 35(8): 2124-2131(in Chinese).

- [8] SARI A. Fabrication and thermal characterization of kaolin-based composite phase change materials for latent heat storage in buildings[J]. *Energy and Buildings*, 2015, 96: 193-200.
- [9] 孟多, 赵康, 王东旭. 二元脂肪酸/硅藻土助滤剂定形相变复合材料的制备及性能[J]. *复合材料学报*, 2018, 35(9): 2558-2565.
- MENG Duo, ZHAO Kang, WANG Dongxu. Preparation and properties of binary fatty acid mixture/diatomite filter aid form-stable phase change composite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(9): 2558-2565(in Chinese).
- [10] ATINAFU D G, DONG W J, WANG J J, et al. Synthesis and characterization of paraffin/metal organic gel derived porous carbon/boron nitride composite phase change materials for thermal energy storage[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018, 2018(48): 5167-5175.
- [11] 方桂花, 刘殿贺, 张伟, 等. 复合类相变蓄热材料的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(6): 6-10.
- FANF Guihua, LIU Dianhe, ZHANG Wei, et al. Recent advance on composite phase change thermal storage material[J]. *New Chemical Materials*, 2021, 49(6): 6-10(in Chinese).
- [12] 吴丽梅, 刘庆欣, 王晓龙, 等. 相变储能材料研究进展[J]. *材料导报*, 2021, 35(Z1): 501-506.
- WU Limei, LIU Qingxin, WANG Xiaolong, et al. Review on phase change energy storage materials[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(Z1): 501-506(in Chinese).
- [13] 周四丽, 张正国, 方晓明. 固-固相变储热材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(3): 1371-1383.
- ZHOU Sili, ZHANG Zhengguo, FANG Xiaoming. Research progress of solid-solid phase change materials for thermal energy storage[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(3): 1371-1383(in Chinese).
- [14] 张向倩. 相变储能材料的研究进展与应用[J]. *现代化工*, 2019, 39(4): 67-70.
- ZHANG Xiangqian. Research progress and applications of phase change materials for energy storage[J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(4): 67-70(in Chinese).
- [15] 王崇云, 王维, 冯利利, 等. 正二十烷与膨胀石墨共改性三水合醋酸钠相变材料储热性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(3): 824-829.
- WANG Chongyun, WANG Wei, FENG Lili, et al. Phase change property of sodium acetate trihydrate modified with *n*-eicosane and expanded graphite[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(3): 824-829(in Chinese).
- [16] 李军, 陈人杰, 谢德龙, 等. 还原氧化石墨烯气凝胶/二十烷相变材料的制备及性能[J]. *精细化工*, 2021, 38(5): 947-953.
- LI Jun, CHEN Renjie, XIE Delong, et al. Preparation and properties of reduced graphene oxide aerogel/eicosane phase change materials[J]. 2021, 38(5): 947-953(in Chinese).
- [17] FEI H, DU W Q, HE Q, et al. Study of phase-transition characteristics of new composite phase change materials of capric acid-palmitic acid/expanded graphite[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(42): 27522-27529.
- [18] TANG Y J, LIN Y X, JIA Y T, et al. Improved thermal properties of stearyl alcohol/high density polyethylene/expanded graphite composite phase change materials for building thermal energy storage[J]. *Energy and Buildings*, 2017, 153: 41-49.
- [19] 胡立鹏, 吴峰, 彭善枝, 等. 生物质活性炭的制备及应用进展[J]. *化学通报*, 2016, 79(3): 205-212.
- HU Lijuan, WU Feng, PENG Shanzhi, et al. Progress in preparation and utilization of biomass-based activated carbons[J]. *Chemistry*, 2016, 79(3): 205-212(in Chinese).
- [20] GOLDFARB J L, DOU G, SALARI M, et al. Biomass-based fuels and activated carbon electrode materials: An integrated approach to green energy systems[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(4): 3046-3054.
- [21] 计海洋, 汪玉琰, 刘玉学, 等. 生物炭及改性生物炭的制备与应用研究进展[J]. *核农学报*, 2018, 32(11): 2281-2287.
- JI Haiyang, WANG Yuying, LIU Yuxue, et al. Advance in preparation and application of biochar and modified biochar[J]. *Journal of Nuclear Agricultural Sciences*, 2018, 32(11): 2281-2287(in Chinese).
- [22] 孙建财, 周丹丹, 王薇, 等. 生物炭改性及其对污染物吸附与降解行为的研究进展[J]. *环境化学*, 2021, 40(5): 1503-1513.
- SUN Jiancai, ZHOU Dandan, WANG Wei, et al. Research progress on modification of biochar and its adsorption and degradation behavior[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(5): 1503-1513(in Chinese).
- [23] 禹兴海, 罗齐良, 潘剑, 等. 一种生物炭基柔性固态超级电容器的制备及性能研究[J]. *化工学报*, 2019, 70(9): 3590-3600.
- YU Xinghai, LUO Qiliang, PAN Jian, et al. Preparation and properties of flexible supercapacitor based on biochar and solid gelelectrolyte[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(9): 3590-3600(in Chinese).
- [24] XIANG Y Z, DENG Q, DUAN H L, et al. Effects of biochar application on root traits: A meta-analysis[J]. *GCB Bioenergy*, 2017, 9(10): 1563-1572.
- [25] 欧阳金波, 陈建, 刘峙嵘, 等. 生物质源多孔碳制备及其对废水中药物吸附研究进展[J]. *化工学报*, 2020, 71(12): 5420-5429.
- OUYANG Jinbo, CHEN Jian, LIU Zhirong, et al. Research progress on preparation of biomass-derived porous carbon and its adsorption of pharmaceuticals in wastewater[J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(12): 5420-5429(in Chinese).

- [26] 张隐, 黄慧玲, 魏留洋, 等. 生物质炭/ZnO复合材料的制备及其吸附-光催化性能[J]. 复合材料学报, 2019, 36(9): 2187-2195.
ZHANG Yin, HUANG Huiling, WEI Liuyang, et al. Preparation and adsorption-photocatalysis properties of biochar/ZnO composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(9): 2187-2195(in Chinese).
- [27] 丛宏斌, 赵立欣, 姚宗路, 等. 中国农作物秸秆资源分布及其产业体系与利用路径[J]. 农业工程学报, 2019, 35(22): 132-140.
CONG Hongbin, ZHAO Lixin, YAO Zonglu, et al. Distribution of crop straw resources and its industrial system and utilization path in China[J]. Transactions of the CSAE, 2019, 35(22): 132-140 (in Chinese).
- [28] 魏忠平, 朱永乐, 赵楚峒, 等. 生物炭吸附重金属机理及其应用技术研究进展[J]. 土壤通报, 2020, 51(3): 741-747.
WEI Zhongping, ZHU Yongle, ZHAO Chutong, et al. Research advances on biochar adsorption mechanism for heavy metals and its application technology[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2020, 51(3): 741-747(in Chinese).
- [29] 武爱莲, 丁玉川, 焦晓燕, 等. 玉米秸秆生物炭对褐土微生物功能多样性及细菌群落的影响[J]. 中国生态农业学报, 2016, 24(6): 736-743.
WU Ailian, DING Yuchuan, JIAO Xiaoyan, et al. Effect of corn-stalk biochar on soil microbial functional diversity and bacterial community in cinnamon soils[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2016, 24(6): 736-743(in Chinese).
- [30] 毛俏婷, 胡俊豪, 姚丁丁, 等. 生物炭催化生物质热化学转化利用的研究进展[J]. 化工进展, 2020, 39(4): 1302-1307.
MAO Qiaoting, HU Junhao, YAO Dingding, et al. Biochar for thermo-chemical conversion of biomass: A review[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(4): 1302-1307(in Chinese).
- [31] CHEN L J, ZOU R Q, XIA W, et al. Electro- and photodriven phase change composites based on wax-infiltrated carbon nanotube sponges[J]. ACS Nano, 2012, 6(12): 10884-10892.
- [32] 梁善庆, 李思程, 王慧琳, 等. 石墨导热膜对电热实木复合地板基材传热性能的影响[J]. 东北林业大学学报, 2019, 47(8): 67-81.
LIANG Shanqing, LI Sicheng, WANG Huichong, et al. Effect of thermal conductive graphite film on heat transfer performance of electrothermal parquet flooring substrate[J]. Journal of Northeast Forestry University, 2019, 47(8): 67-81(in Chinese).