

海泡石增强的炭泡沫相变储能材料及其光-热-电转化性能

卓祖优 宋生南 沈永康 陈燕丹

Sepiolite reinforced carbon foam composite toward phase change energy storage material and its light-thermal-electric conversion performance

ZHUO Zuyou, SONG Shengnan, SHEN Yongkang, CHEN Yandan

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220916.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

三维网笼状聚N-羟甲基丙烯酰胺/聚乙二醇半互穿网络复合相变微球的制备及热性能

Preparation and thermal properties of three-dimensional cage-like PolyN-methylethylamine/Polyethylene glycol semi-interpenetrating network composite phase change microspheres

复合材料学报. 2021, 38(4): 1098–1106 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200831.004>

MWCNTs增强聚乙二醇-聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能

Preparation and properties of MWCNTs reinforced polyethylene glycol-polyvinyl alcohol composite hydrogel

复合材料学报. 2017, 34(6): 1191–1198 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160919.004>

聚乙二醇改性纳米纤维素/聚乙烯醇复合水凝胶的制备及性能

Preparation and properties of polyethylene glycol-modified cellulose nanofibers/polyvinyl alcohol composite hydrogel

复合材料学报. 2017, 34(4): 708–713 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160819.001>

纤维素-海藻酸钠-海泡石多孔微球的制备及其对亚甲基蓝吸附性能

Preparation of cellulose-sodium alginate-sepiolite porous bead and its application in adsorption of methylene blue

复合材料学报. 2021, 38(12): 4273–4281 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210310.002>

聚乙二醇对纤维素纳米晶体/聚羟基丁酸戊酸酯复合材料性能的影响

Effects of polyethylene glycol on the properties of cellulose nanocrystals/PHBV composites

复合材料学报. 2017, 34(4): 714–722 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160711.002>

石墨烯桥联碳-聚乙二醇包覆的Si纳米颗粒Li离子电池复合负极材料

Graphene bridged carbon-polyethylene glycol-coated Si nanoparticle as anode material for lithium ion battery

复合材料学报. 2020, 37(4): 978–984 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190717.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220916.001

海泡石增强的炭泡沫相变储能材料及其
光-热-电转化性能



分享本文

卓祖优, 宋生南, 沈永康, 陈燕丹*

(福建农林大学 材料工程学院, 福州 350108)

摘要: 聚乙二醇 (PEG) 具有高相变焓、可生物降解、无毒、耐腐蚀等优点, 是一种优异的相变材料。但容易泄露和导热性差这两大缺点阻碍了它的大规模应用。为此, 本文以小麦面粉作为基体, 海泡石纤维为增强体, 利用酵母发酵产气的微生物发泡技术和高温炭化工艺, 制得海泡石增强的生物质炭泡沫复合材料 SCF-X-Y (X 表示海泡石的添加量, Y 表示炭化温度) 作为 PEG 相变材料载体。实验结果显示, SCF-10-800 的抗压强度可达 5.42 MPa。负载 PEG 后制得的 SCF-5-1000@PEG, 导热系数达到 0.39 W/(m·K), 熔化焓和凝固焓分别为 123.4 J·g⁻¹ 和 106.6 J·g⁻¹, 并具备优异的抗泄露能力。基于 SCF-5-1000@PEG 为光吸收源, 所组装的光驱动热电转换系统具有 63.2% 光热转化效率, 且可以实现大于 400 s 的稳定电流输出, 彰显其在光-热能-电能转换系统的应用潜能。

关键词: 小麦面粉; 海泡石; 聚乙二醇; 相变储能; 光-热-电能转化

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2023)07-4164-09

Sepiolite reinforced carbon foam composite toward phase change energy storage material and its light-thermal-electric conversion performance

ZHUO Zuyou, SONG Shengnan, SHEN Yongkang, CHEN Yandan*

(College of Material Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350108, China)

Abstract: Polyethylene glycol (PEG) is an excellent phase change material with high phase change enthalpy, biodegradability, non toxicity and corrosion resistance. However, the easy leakage and poor thermal conductivity hinder its large-scale application. Therefore, with wheat flour as the matrix, a biomass carbon foam composite SCF-X-Y reinforced by sepiolite, where X represents the amount of sepiolite added and Y represents the carbonization temperature) was prepared as the efficient carrier of PEG phase change material by using microbial foaming and high temperature carbonization technology. The experimental results show that the compressive strength of SCF-10-800 can reach 5.42 MPa. The thermal conductivity of SCF-5-1000@PEG reaches 0.39 W/(m·K), and its melting enthalpy and solidification enthalpy are 123.4 J·g⁻¹ and 106.6 J·g⁻¹, respectively. Meanwhile, it has excellent leakage resistance. Using SCF-5-1000@PEG as an optical absorption source, a light driven thermoelectric conversion system was assembled, which showed a light to heat conversion efficiency of 63.2% and could achieve a stable current output for more than 400 s, demonstrating its application potential in the light-thermal-electric energy conversion system.

Keywords: wheat flour; sepiolite; polyethylene glycol; phase change energy storage; light-thermal-electric energy conversion

随着绿色生态发展理念的深入人心, 太阳能、风能、氢能等一系列清洁能源正被广泛开发和利用。在这些能源形式中, 太阳能的开发利用极具发展潜力, 但它的有效获取和利用受到了

收稿日期: 2022-07-18; 修回日期: 2022-08-25; 录用日期: 2022-09-02; 网络首发时间: 2022-09-17 12:31:15

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220916.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (31870561; 32171726)

National Natural Science Foundation of China (31870561; 32171726)

通信作者: 陈燕丹, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质资源高效转化利用 E-mail: fjaucyd@163.com

引用格式: 卓祖优, 宋生南, 沈永康, 等. 海泡石增强的炭泡沫相变储能材料及其光-热-电转化性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(7): 4164-4172.

ZHUO Zuyou, SONG Shengnan, SHEN Yongkang, et al. Sepiolite reinforced carbon foam composite toward phase change energy storage material and its light-thermal-electric conversion performance[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(7): 4164-4172(in Chinese).

能量分散性和间歇性的严重制约^[1]。因此，太阳能的高效储存和转换对其迈向实际应用起着至关重要的作用。相变储能材料 (PCMs) 具有操作简单、储能密度高且能有效地将太阳能转换成热能加以储存的特点，被视为最有效的储能技术之一^[2]。

相变材料种类繁多，其中聚乙二醇 (PEG) 由于具有高相变焓、可生物降解、无毒、耐腐蚀等特点，被广泛应用于各个场景^[3-4]。尽管 PEG 表现出优越的相变储能性质，但容易泄露和导热性差这两大缺点阻碍了它的大规模应用^[5]。多孔材料由于其毛细管作用和表面张力，能有效防止液体相变材料泄露，常被用作液体 PCMs 的载体^[6]。通过将 PCMs 吸附到硅藻土^[7]、海泡石^[8]和膨胀蛭石^[9]等多孔性矿物中，可以制备出形态稳定的复合材料。海泡石是一种纤维状的富镁硅酸盐粘土矿物，具有由连续的硅氧四面体层和不连续的镁氧八面体层相互联结成的 2 : 1 型链层状结构。各链层单元通过 Si—O—Si 键连接，形成贯穿于整个结构的发达孔道。海泡石独特的空间结构使其具有质轻和优良的热稳定、黏塑性、吸附性等重要特性^[10]。将海泡石作为 PEG 的载体，具有成本低、抗压强度高的优势。然而，由于多孔性海泡石矿物的导热系数较低、蓄热效率欠佳，因此在实际应用中还需要设法提高其导热系数^[11]。

炭泡沫具有质轻、高孔隙率、良好的导热性和高稳定性的三维宏观结构等优点，可作为相变储能材料的优良载体^[12]。目前，炭泡沫主要是由石油化工和煤化工的产物通过较复杂的工艺制备而得，对设备要求较严苛且能耗较高，严重限制其规模化应用^[13]。近年来，在绿色低碳发展战略的驱动下，研究人员将目光聚焦到了生物质基炭泡沫上^[14-15]。利用酵母发酵可发性淀粉原料制备多孔性炭泡沫的技术，因具有绿色环保、工艺简便、能耗低、可控性强等优点被视为一种有前景的制备方法^[16-17]。然而，利用常温常压发酵而得的多孔性坯体，经高温炭化所制备的炭泡沫，其力学强度会出现较大下降，给这类炭泡沫在某些场合的应用带来局限性。为此，本文尝试在面粉基炭泡沫制备过程中，添加轻质多孔的海泡石矿物与其进行复合，以期充分发挥两种材料的性能优势，制备孔结构发达、理化性质稳定、抗压强度高的轻质海泡石/炭泡沫复合材料，考察其作为相变储能材料载体的应用性能，进一步拓宽其应用场景。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

小麦面粉购于福州当地超市，酵母购自安琪酵母股份有限公司，聚乙二醇 6000 (PEG-6000) 购自天津市科密欧化学试剂有限公司，海泡石由河北廊坊新材料有限公司提供，粒度大小为 0.18 mm。本实验所用材料无需进一步处理，实验用水为去离子水。

1.2 海泡石/面粉基炭泡沫复合材料的制备

称取 20 g 面粉和一定质量的海泡石，用粉碎机 (DFT-100A，浙江大德) 将它们进行粉碎和均匀混合。接着在上述混合料中添加适量去离子水 (每 10 g 面粉加 5 mL 去离子水；每 10 g 海泡石加入 10 mL 去离子水) 和 0.2 g 活性酵母，然后将其揉成面团状并放入恒温恒湿培养箱 (HWS-250F，上海丙林) 中发酵 1 h。随后，将醒发好的面团蒸煮成型，待其冷却后转移至微波炉 (G80F23CN3-PV-H3，格兰仕) 中进行快速干燥定型处理，防止因水分不均匀蒸发产生裂纹。将干燥好的炭泡沫前驱体移至管式炉 (OTF-1200 X，合肥科晶) 中，在 N₂ 保护下，以 5℃·min⁻¹ 的升温速率，从室温升至 400℃，保温 1 h。紧接着以 10℃·min⁻¹ 的速率升温至 800℃，保温 2 h。待样品冷却后取出并置于干燥器中进行密封保管。保持其他实验条件不变，改变海泡石的添加量 (0、2.5、5、7.5、10 g) 制备一系列炭泡沫复合材料，探究海泡石含量对炭泡沫性能的影响。

基于上述实验，选定面粉和海泡石的最佳质量配比，进一步探究不同炭化温度 (400、600、800、1 000℃) 对炭泡沫性能的影响。将不同工艺条件下制备的炭泡沫复合材料命名为 SCF-X-Y (其中 X 表示海泡石的添加量，Y 表示炭化温度)，具体命名见表 1。

1.3 SCF-X-Y@PEG 的合成

实验以 PEG-6000 为相变材料，SCF-X-Y 炭泡沫为载体，通过真空辅助浸渍法制备聚乙二醇生物质炭泡沫相变储能材料 (命名为 SCF-X-Y@PEG)。制备流程示意图如图 1 所示。首先在烧杯中加入足量的固态 PEG，然后称取质量为 m_1 的炭泡沫，将称好的炭泡沫加入到烧杯中后转移至真空干燥箱中，打开真空泵将干燥箱内部空气抽走，使其处于真空状态。随后将干燥箱升温至 80℃，保持 5 h，使熔化的 PEG 浸入到炭泡沫多孔骨架中。浸

表 1 样品命名
Table 1 Sample naming

SCF-X-Y	X/g	Y/℃
SCF-0-800	0	800
SCF-2.5-800	2.5	800
SCF-5-800	5	800
SCF-7.5-800	7.5	800
SCF-10-800	10	800
SCF-5-400	5	400
SCF-5-600	5	600
SCF-5-1000	5	1 000

Notes: SCF—Sepiolite/carbon foam; X—Amount of sepiolite added; Y—Carbonized temperature.

渍完成后，用镊子将炭泡沫取出，用滤纸多次吸附去除表面残留的液态 PEG，然后称重记为 m_2 。聚乙二醇的负载量用下式计算：

PEG Loading = $\frac{m_2-m_1}{m_2} \times 100\%$ (1)

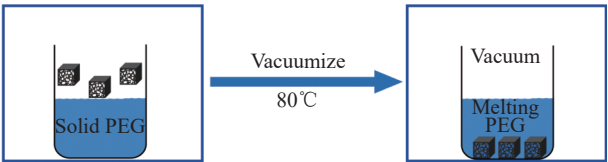


图 1 采用真空浸渍法制备海泡石/炭泡沫复合材料 (SCF-X-Y)@聚乙二醇 (PEG) 的流程图

Fig. 1 Flow chart of sepiolite/carbon foam composite (SCF-X-Y)@polyethylene glycol (PEG) prepared by vacuum impregnation method

2 结果与讨论

2.1 海泡石添加量对炭泡沫物理性能的影响

图 2 为 SCF-X-800 的孔隙率、开孔率和 PEG 负载量对比图。从图可知，没有添加海泡石的炭泡沫 SCF-0-800 的孔隙率最大，为 85.1%，但其开孔率却只有 67.5%。分析原因可能是由于炭化过程发生较大的体积收缩，使部分开放的孔洞重新闭合所致。就 PEG 负载量而言，随着炭泡沫复合物中海泡石添加量的增加，其负载量逐步减少。推测这可能与酵母的发泡机制有关，如图 3 所示。活性酵母发酵产生大量的 CO₂ 气体，使面团产气膨胀形成蜂窝状结构。当添加海泡石后，由于其吸水性强，导致面团失水变硬，使其更难以被酵母发酵产生的 CO₂ 气体所膨胀，致使所形成的炭泡沫的孔隙率有所下降。

进一步使用导热系数仪 (TC3000，西安夏溪) 与微机控制电子万能实验机 (CMT5504，美国 MTS)

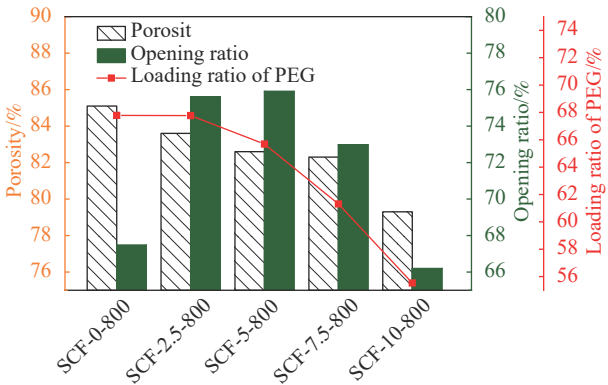


图 2 SCF-X-800 的孔隙率、开孔率和 PEG 负载量对比图
Fig. 2 Comparison diagram of porosity, opening porosity and PEG load of SCF-X-800

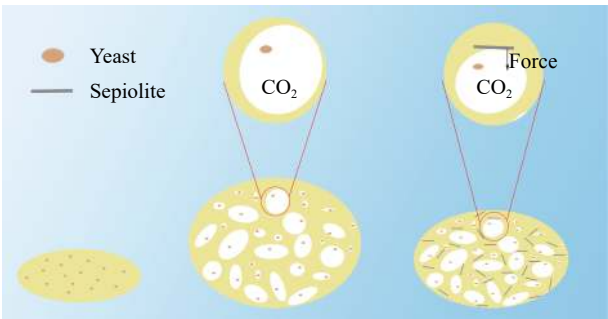


图 3 海泡石对酵母发酵泡孔结构形成的影响示意图
Fig. 3 Diagram of the effect of sepiolite on the formation of bubble structure in yeast fermentation

对海泡石/炭泡沫复合材料的导热系数和抗压强度进行表征，如图 4 所示。炭泡沫的抗压强度随着海泡石添加量的增加而大幅增加，从 2.04 MPa (SCF-0-800) 增加到 5.42 MPa (SCF-10-800)(图 4(a))。由于海泡石的链层状结构是由两层 Si—O—Si 键连接的硅氧四面体和中间一层镁氧八面体一同组成的，其表面存在较多的酸性 [SiO₄] 和碱性 [MgO₆] 吸附活性中心位点，可与面团中的水、淀粉和蛋白质分子通过形成氢键相互作用，而产生强效的渗透结合。因此，推测海泡石与面粉基炭泡沫基体之间形成了较理想的界面结合状态。当受到应力时，高强度的纤维状海泡石有效地耗散了应变能，起到了结构增强体的作用。而从图 4(b) 可以看出，随着海泡石添加量的增加，海泡石/炭泡沫复合物的导热系数的变化并不显著。当海泡石添加量达到 7.5 g 时，其导热系数为 0.15 W/(m·K)。这是由于炭泡沫孔隙率较高，内部储存了大量导热系数只有 0.023 W/(m·K) 的空气，导致炭泡沫的导热性不佳。综上，海泡石的添加一方面能显著提高炭泡沫尺寸的稳定性和抗压强

度，但同时也会在一定程度上引起复合材料孔隙率的下降。因此，综合考量海泡石/炭泡沫复合材料的物理应用性能，后续的实验研究中选择添加 5g 的海泡石制备一系列海泡石/炭泡沫复合材料 SCF-5-Y，并对其结构和性能进行测试分析。

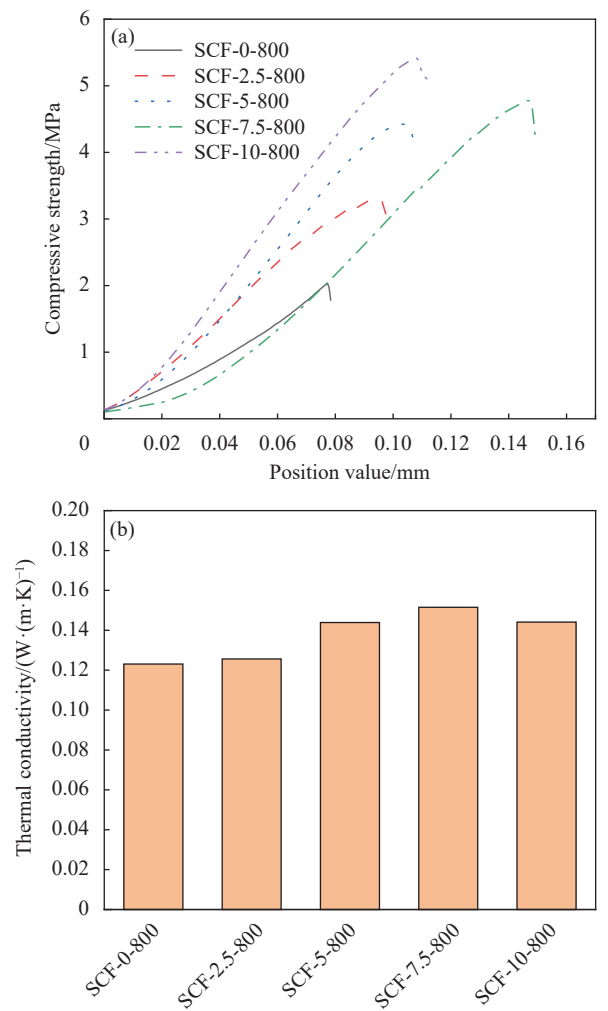


图 4 SCF-X-800 的抗压强度 (a) 和导热率对比图 (b)
Fig. 4 Compressive strength (a) and thermal conductivity comparison diagram (b) of SCF-X-800

2.2 炭化温度对炭泡沫复合材料物理性能的影响

控制海泡石的添加量为 5 g，探究炭化温度对 SCF-5-Y 性能的影响。如图 5 所示。SCF-5-Y 的孔隙率随着炭化温度的升高而逐渐增大，不过开孔率却呈现出相反的变化趋势，但整体上对 PEG 负载量的影响不大（负载量在 65%~70% 之间波动）。图 6 为炭化温度对 SCF-5-Y 的导热系数和抗压强度的影响结果。由图可见，随着炭化温度的升高，SCF-5-Y 的导热系数和抗压强度都得到了提升。当炭化温度为 1 000℃ 时，其导热系数和抗压强度

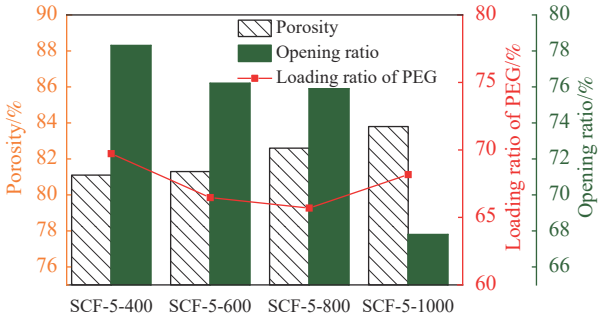


图 5 SCF-5-Y 的孔隙率、开孔率和 PEG 负载量对比图
Fig. 5 Comparison diagram of porosity, opening porosity and PEG load of SCF-5-Y

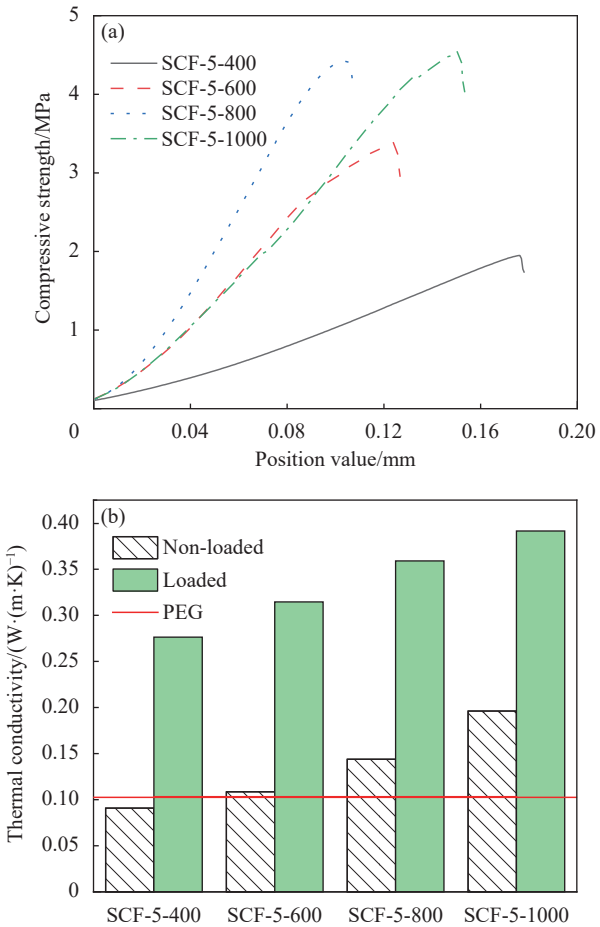


图 6 (a) SCF-5-Y 的抗压强度；(b) SCF-5-Y、SCF-5-Y@PEG 和 PEG 的导热率
Fig. 6 (a) Compressive strength of SCF-5-Y; (b) Thermal conductivity of SCF-5-Y, SCF-5-Y@PEG and PEG

分别为 0.20 W/(m·K) 和 4.56 MPa；而炭化温度为 400℃ 时，导热系数仅有 0.09 W/(m·K)。不仅如此，从图 6(b) 可以看到，当 SCF-5-Y 负载 PEG 后，其导热系数出现了大幅度提升。其中，SCF-5-1000@PEG 的导热系数达到 0.39 W/(m·K)，比未负载

PEG 的样品提升了 99.5%，更是 PEG 导热系数的 3.9 倍。即使是 SCF-5-400@PEG 样品的导热系数也达到了 0.28 W/(m·K)，显著高于 PEG 的导热系数 (0.10 W/(m·K))。这是由于 SCF-5-Y 在负载 PEG 后，填充在孔隙中的低导热系数的空气被 PEG 置换，由此相互连通的三维碳质骨架所具有的较高导热性得到了充分发挥，使 SCF-5-Y@PEG 的传热效率得以大大提升。

2.3 炭泡沫复合材料的微观形貌

图 7 为海泡石和炭泡沫复合材料的 SEM 图像 (SU8010, 日本 Hitachi, 加速电压 5~20 kV)。图 7(a) 中海泡石呈较高长径比的纤维状形貌。由图 7(b) 可见，SCF-5-1000 样品表面可观测到大小不一和相互贯通的孔洞，孔径范围在 50 μm 左右，这种孔结构特性为后续相变材料的有效负载提供了先决条件。进一步对其进行局部放大观察 (图 7(c))，可以看到纤维状海泡石嵌入到炭泡沫骨架中，同炭泡沫基体紧密地结合在一起而起到结构增强的效果。最后通过图 7(d) 可以看到，SCF-5-1000 负载 PEG 后，样品表面未见明显孔洞结构，表明相变材料 PEG 对 SCF-5-1000 孔隙的有效填充，且表面和两相交界处未见明显裂痕，说明海泡石/炭泡沫复合体与相变材料的结合较紧密。

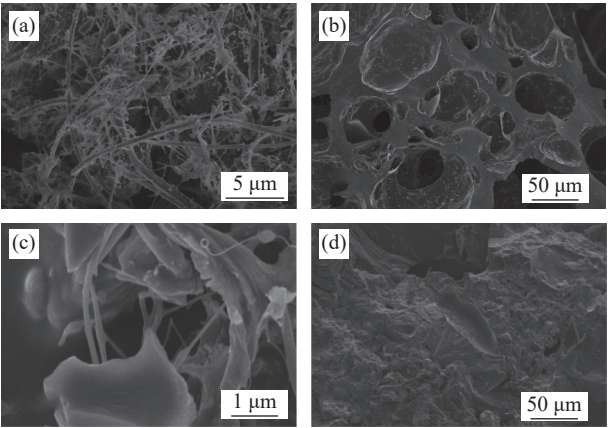


图 7 海泡石 (a)、SCF-5-1000 (b)、(c)、SCF-5-1000@PEG (d) 的 SEM 图像
Fig. 7 SEM images of sepiolite (a), SCF-5-1000 ((b), (c)) and SCF-5-1000@PEG (d)

2.4 炭泡沫复合材料的热稳定性

图 8(a) 显示了不同炭化温度下复合相变材料的差示扫描量热分析 (DSC204 HP, 德国 Netzsch, 加热和冷却速率为 5℃·min⁻¹) 曲线。从图中可以观察到，同纯 PEG 材料相比，复合相变材料的熔化温度 (T_M) 和凝固温度 (T_F) 均出现下降。这是由

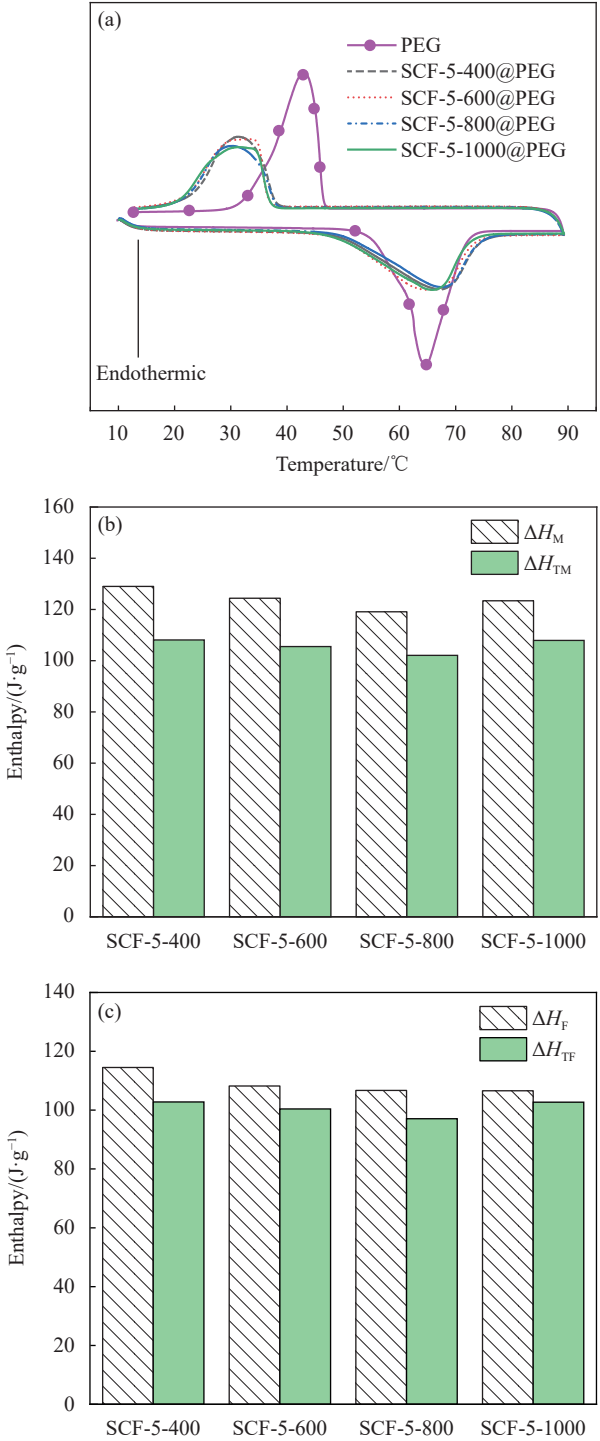


图 8 (a) PEG 和 SCF-5-Y@PEG 的 DSC 曲线; (b) SCF-5-Y@PEG 的实际熔化焓 ΔH_M 与理论熔化焓 ΔH_{TM} ; (c) SCF-5-Y@PEG 的实际凝固焓 ΔH_F 与理论凝固焓 ΔH_{TF}
Fig. 8 (a) DSC curves of PEG and SCF-5-Y@PEG; (b) Melting enthalpy (ΔH_M) and theoretical melting enthalpy (ΔH_{TM}) of SCF-5-Y@PEG; (c) Solidification enthalpy (ΔH_F) and theoretical solidification enthalpy (ΔH_{TF}) of SCF-5-Y@PEG

于在凝固过程中炭泡沫丰富的孔结构所产生的毛细凝聚力对 PEG 分子起到吸附作用，由此限制了

PEG 分子链段的运动。当 PEG 分子链段的扩散受阻而不能参与结晶时，体系的凝固温度就会下降，对应的结晶度也会有所降低^[18]。同样地，在熔化过程中，由于复合相变材料较纯 PEG 具有相对较低的结晶度，因此其起始熔融温度出现下降。对复合相变材料熔化和凝固过程的 DSC 曲线进行积分，计算得出其相应的熔化焓 (ΔH_M) 和凝固焓 (ΔH_F) 分别在 123.4 J·g⁻¹ 和 106.6 J·g⁻¹ 附近，优于文献报道的同类相变储能复合材料，相关结果列于表 2。由于复合相变材料相变焓的大小主要取决于所负载相变材料的质量，其理论相变焓值 (ΔH_T) 可通过下式计算：

$$\Delta H_T = \Delta H_{PEG} X_{PEG}$$

(2)

式中： ΔH_{PEG} 为纯 PEG 的相变焓值； X_{PEG} 为 PEG 在复合材料体系中所占的质量百分数。

通过计算发现，所有复合相变材料的实际相变焓均大于理论相变焓，见图 8(b)、8(c)。究其原因，可能是由于低导热系数的 PEG 作为相变材料时存在较大热阻，加热面一端所吸收的热量不能及时地传递至内部，只能以显热的形式存储起来。而具有较高导热系数的复合相变材料能显著降低传热过程中的热阻，所吸收的热量能均匀快速地传递到相变材料内部，因此可以有效提高 PEG 的相变效率^[18]。

表 2 SCF-5-1000@PEG 同近几年报道的不同相变储能材料的热学性能对比
Table 2 Thermal properties of SCF-5-1000@PEG comparison with different phase change energy storage materials reported in recent years

Sample	PCM	$\Delta H_M/(J \cdot g^{-1})$	$\Delta H_F/(J \cdot g^{-1})$	Ref.
PGI-PEG 50	PEG 6000	86.93	83.65	[19]
PGI/PEG	PEG 6000	86.9	70.1	[20]
PEG/BC-2	PEG 6000	71.17	68.43	[21]
PCM	PEG 6000	97.2	92.3	[22]
Fe ₃ O ₄ -GNS/PCM-4	PEG 6000	101.5	55.7	[23]
PCM-6000	PEG 6000	76.37	80.46	[24]
SCF-5-1000@PEG	PEG 6000	123.4	106.6	This work

Notes: PCM—Phase change materials; PGI—Poly(glycerol-itaconic acid); BC—Bone char; GNS—Functionalised graphene nanosheets.

2.5 炭泡沫复合材料的抗泄漏性能测试

有机相变储能材料在固-液相变过程中的泄漏问题严重制约其工业化应用，因此复合相变材料的抗泄漏性能是决定其能否大规模利用的关键^[25]。如图 9(a) 所示，将 PEG 切成与 SCF-5-Y 尺寸相当的小立方体，一同放置到滤纸上，然后将滤纸转移至温度为 80℃ 的烘箱中进行抗泄漏性能测试。经过 1 h 后，PEG 已经完全熔化。相比之下，将 PEG 负载在 SCF-5-Y 上之后，其发达孔隙结构产

生的毛细凝聚作用能有效防止液态 PEG 的泄漏 (图 9(b))，说明海泡石/炭泡沫复合材料具有充当有机相变储能材料优良载体的潜能。

2.6 炭泡沫复合材料的光-热-电转换性能分析

黑色物质通常具有较强的光吸收特性。因此，基于炭泡沫材料固有的黑色属性，有望可以高效利用太阳能辐射，并将其转化成热能储存在相变材料中，从而进一步拓展其在储能领域的利用。图 10 显示了 PEG 和 SCF-5-1000@PEG 在模拟太阳光下的红外成像图 (FLIR ONE Pro，美国 FLIR)。从图中可以看到，当灯光打开时，SCF-5-1000@PEG 出现快速的升温，仅需 200 s 其表面最高温度就能达到 56.1℃，呈现出较高的光-热转换能力。而在相同条件下，PEG 对光几乎不吸收，200 s 后其表面温度只有 34.4℃。当灯光关闭后，可以清晰地看到，SCF-5-1000@PEG 的温度下降迅速，仅需 4 min 左右其温度就与周围的环境温度相当，再次表明 SCF-5-1000@PEG 具有较高的导热系数，能迅速地与环境进行热交换。这与先前对样品的导热系数测试结果相一致。

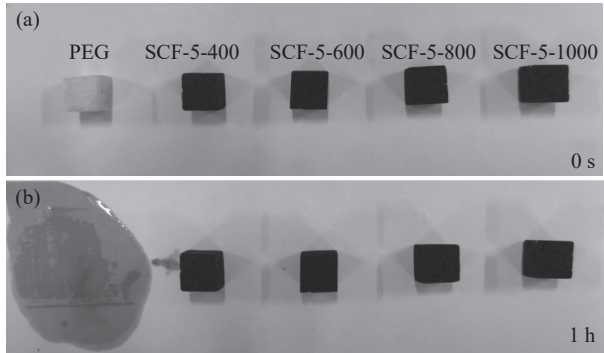


图 9 PEG 和 SCF-5-Y@PEG 样品加热到 80℃ 的数码照片
Fig. 9 Digital photos of PEG and SCF-5-Y@PEG samples heated to 80℃

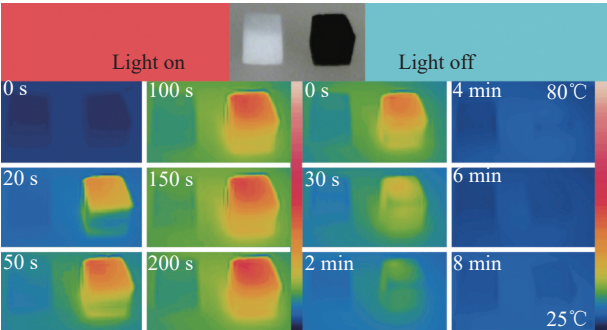


图 10 PEG 和 SCF-5-1000@PEG 复合相变材料在光照和冷却过程中的热响应

Fig. 10 Thermal response of PEG and SCF-5-1000@PEG phase change composite materials during illumination and cooling

鉴于 SCF-5-1000@PEG 具有出色的抗压强度、较高的相变潜热和优良的光热转换能力，在光能利用和转换领域显示出较大的应用潜力。作为概念验证，设计了一个光驱动的热电转换系统，探究该复合相变材料的光-热-电转换效能。如图 11(a) 所示，光驱动的热电转换系统装置由光-热能-电能转换系统 (CEL-HXF300 光催化氙灯光源，北京中教金源)、温度数据采集装置 (JK808 手持式多路温度测试仪，常州金艾联) 和电流数据采集装置 (3000 FC 数字万用表，美国 Fluke) 3 个主要部件组成。其中光-热能-电能转换系统以 SCF-5-1000@PEG 为热源，散热器为冷端，用含有 n 型和 p 型

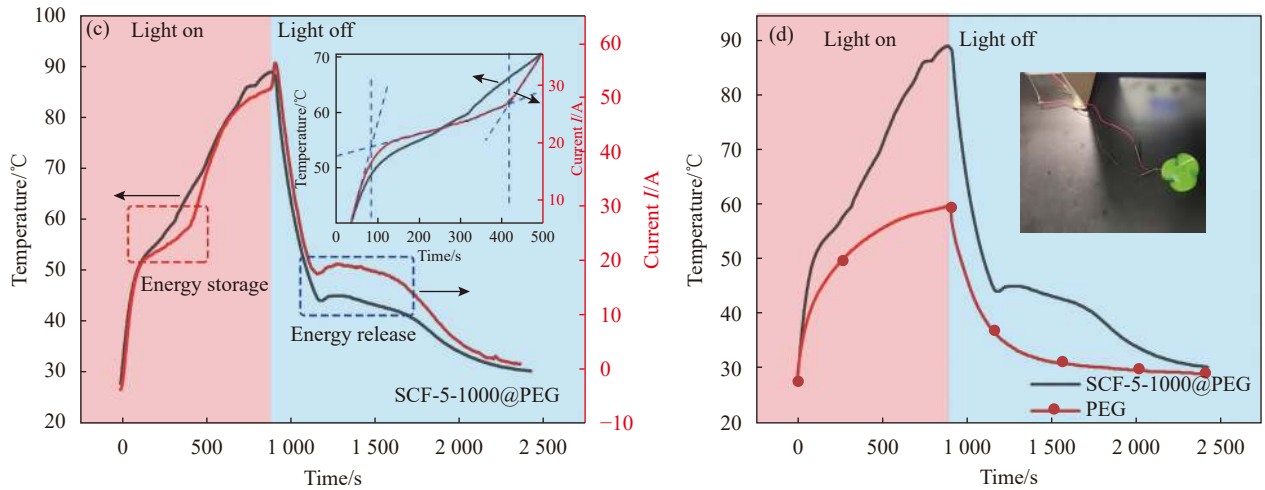
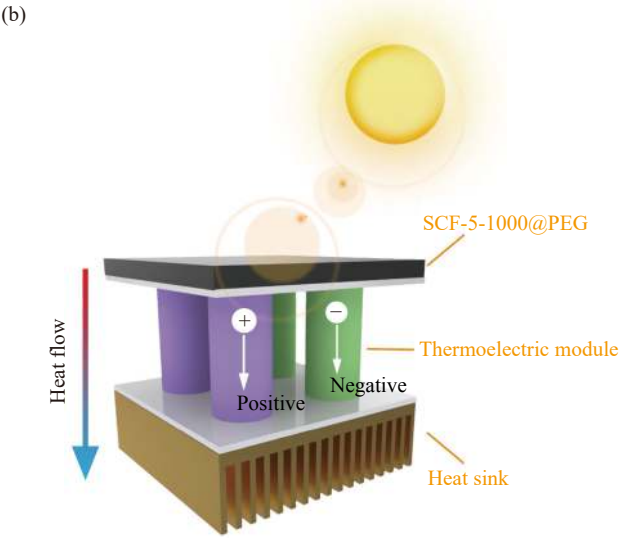


图 11 (a) 光驱动热电转换系统装置; (b) 基于 SCF-5-1000@PEG 的太阳能热电装置示意图; 在 $300\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 模拟太阳光照射下: (c) SCF-5-1000@PEG 的电流/温度-时间曲线; (d) SCF-5-1000@PEG 和 PEG 的温度-时间曲线

Fig. 11 (a) Light-driven thermoelectric conversion device; (b) Schematic diagram of SCF-5-1000@PEG-based solar thermoelectric device; (c) Current/temperature-time curves of SCF-5-1000@PEG; (d) Temperature-time curves of SCF-5-1000@PEG and PEG under simulated sunlight irradiation of $300\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

半导体的热电模块 (TEC-12607) 来连接以构建电路, 通过塞贝克效应吸收热能^[26], 使电子从能量收集装置的热面移动到冷面, 进而产生电流, 其工作原理示意图如图 11(b) 所示。将热电转换系统暴露在光源下时, SCF-5-1000@PEG 的电流/温度-时间曲线如图 11(c) 所示。由图可见, 伴随 SCF-5-1000@PEG 表面温度的迅速上升, 对应的电流强度也大幅增加, 当温度达到 PEG 的熔化点时, 由于 PEG 的熔化潜热导致温度和电流的上升趋势减缓。如图 11(c) 的内插图所示, 通过计算确定复合相变材料的相变时间范围, 利用公式 (3) 可求出该复合相变材料的光-热转换效率。

$$\eta = \frac{m\Delta H_M}{PA\Delta t} \tag{3}$$

式中: m 为相变材料的质量; P 为光功率密度; A 为光辐射的有效面积; t 则表示相变材料的相变时间范围。通过计算可得 SCF-5-1000@PEG 的光-热转换效率值为 63.2%。

随着光照时间的延长, 所有 PEG 都实现了固态-液态的转变 (完成了能量的储存), 温度和电流继续以较快的速率上升。而当光源被关闭时, 复合相变材料的温度和电流首先出现急速下降, 当温度降到 PEG 相变材料的凝固点附近时, 其释放的结晶潜热致使复合相变材料的温度能在一定的时间范围内保持在较恒定的状态, 热-电转换系统就能持续性维持较稳定的电流输出, 这对热-电转换系统的实际使用极其重要。对纯 PEG 和 SCF-5-1000@PEG 复合相变材料的热-电转换能力开展了对照实验, 结果如图 11(d) 所示。可以看出, 在相同光照的时间下 (900 s), SCF-5-1000@PEG 复合相变材料的温度上升至 88.6℃, 而纯 PEG 的表面温度仅为 60℃, 且没有发生相变。结束光照后, 纯 PEG 自然降温到室温时也没有出现结晶现象。以上结果表明单纯的 PEG 无法进行光-热-电转化, 而 SCF-5-1000@PEG 则显示了极大的应用潜能。图 11(d) 的内插图则显示, 通过 SCF-5-1000@PEG 产生的热-电转换系统可以成功驱动一个额定功率为 0.06 W 的小风扇。因此, 基于 SCF-5-1000@PEG 为光吸收源的装置可以实现太阳能的热电转换, 显示其在光-热能-电能转换系统方面有一定的应用前景。

3 结论

本文以小麦面粉和海泡石为原料, 经酵母发

酵、微波干燥成型和炭化步骤, 制备了高强度的海泡石增强炭泡沫复合材料 (SCF-X-Y, X 表示海泡石的添加量, Y 表示炭化温度)。纤维状海泡石嵌入到炭泡沫的骨架中, 与炭泡沫基体形成有效的界面结合作用。当受到应力时, 纤维状海泡石有效地耗散了应变能, 起到了结构增强体的作用。利用自组装的光驱动的热电转换系统, 考察分析了负载有聚乙二醇 (PEG) 的 SCF-X-Y 的光-热-电转换效能。得出如下结论:

- (1) 相比于纯的炭泡沫材料 SCF-0-800, 添加海泡石后所制备的 SCF-10-800 的抗压强度可达 5.42 MPa, 约为前者的 2.66 倍;
- (2) SCF-5-1000@PEG 的导热系数上升至 0.39 W/(m·K), 是 PEG 导热系数的 3.9 倍, 较高的导热系数有效提高了 PEG 的相变效率;
- (3) 基于 SCF-5-1000@PEG 为光吸收源所组装的光驱动的热电转换系统具有 63.2% 光热转化效率, 且利用 PEG 的结晶相变过程可以实现 400 s 的稳定电流输出, 显示其在光-热能-电能转换系统的应用潜能。

参考文献:

[1] WU S F, YAN T, KUAI Z H, et al. Experimental and numerical study of modified expanded graphite/hydrated salt phase change material for solar energy storage[J]. *Solar Energy*, 2020, 205: 474-486.

[2] WANG C J, LIANG W D, YANG Y Y, et al. Biomass carbon aerogels based shape-stable phase change composites with high light-to-thermal efficiency for energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2020, 153: 182-192.

[3] 宋佳音. 丝瓜基相变复合材料的制备及其在纺织品热防护中的应用研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021.

SONG Jiayin. Preparation of towel gourd-based phase change composite material and its application in textile thermal protection [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021(in Chinese).

[4] SU X L, JIA S K, LV G W, et al. A unique strategy for polyethylene glycol/hybrid carbon foam phase change materials: Morphologies, thermal properties, and energy storage behavior[J]. *Materials*, 2018, 11(10): 2011.

[5] BAO Z J, BING N C, YAO H R, et al. Three-dimensional interpenetrating network phase-change composites with high photothermal conversion and rapid heat storage and release[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(8): 7710-7720.

[6] 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(S1): 501-506.
- WU Limei, LIU Qingxin, WANG Xiaolong, et al. Review on phase change energy storage materials[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(S1): 501-506(in Chinese).
- [7] XU B W, LI Z J. Paraffin/diatomite composite phase change material incorporated cement-based composite for thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2013, 105: 229-237.
- [8] LUO Y, XIONG S Y, HUANG J T, et al. Preparation, characterization and performance of paraffin/sepiolite composites as novel shape-stabilized phase change materials for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2021, 231: 111300.
- [9] DENG Y, LI J H, NIAN H G. Polyethylene glycol-enwrapped silicon carbide nanowires network/expanded vermiculite composite phase change materials: Form-stabilization, thermal energy storage behavior and thermal conductivity enhancement[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 174: 283-291.
- [10] 王长远, 王功勋, 陶涛, 等. 海泡石功能化绿色建材研究进展与应用现状[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(10): 3285-3291.
- WANG Changyuan, WANG Gongxun, TAO Tao, et al. Research progress and application status of sepiolite functional green building materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(10): 3285-3291(in Chinese).
- [11] LI C C, XIE B S, CHEN J, et al. Emerging mineral-coupled composite phase change materials for thermal energy storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 183: 633-644.
- [12] OLA O, CHEN Y, ZHU Y Q. Three-dimensional carbon foam nanocomposites for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2019, 191: 297-305.
- [13] INAGAKI M, QIU J S, GUO Q G. Carbon foam: Preparation and application[J]. *Carbon*, 2015, 87: 128-152.
- [14] SHI T T, ZHANG X G, QIAO J X, et al. Preparation and characterization of composite phase change materials based on paraffin and carbon foams derived from starch[J]. *Polymer*, 2021, 212: 123143.
- [15] SONG J Y, CAI Y B, DU M Y, et al. 3D lamellar structure of biomass-based porous carbon derived from towel gourd toward phase change composites with thermal management and protection[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2020, 3(12): 8923-8932.
- [16] ZHANG Y J, ZHAO M Y, WANG H, et al. Damaged starch derived carbon foam-supported heteropolyacid for catalytic conversion of cellulose: Improved catalytic performance and efficient reusability[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 288: 121532.
- [17] QI F Q, WANG L, ZHANG Y L, et al. Robust $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene/starch derived carbon foam composites for superior EMI shielding and thermal insulation[J]. *Materials Today Physics*, 2021, 21: 100512.
- [18] 张磊. 聚乙二醇基复合储热材料的制备、性能及其相变传热过程研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2012.
- ZHANG Lei. Study on preparation, properties and phase change heat transfer process of polyethylene glycol-based composite thermal energy storage materials[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2012(in Chinese).
- [19] YIN G Z, PALENCIA J L D, WANG D Y. Fully bio-based poly(glycerol-itaconic acid) as supporter for PEG based form stable phase change materials[J]. *Composites Communications*, 2021, 27: 100893.
- [20] YIN G Z, YANG X M, HOBSON J, et al. Bio-based poly(glycerol-itaconic acid)/PEG/APP as form stable and flame-retardant phase change materials[J]. *Composites Communications*, 2022, 30: 101057.
- [21] WEN R L, JIA P Q, HUANG Z H, et al. Thermal energy storage properties and thermal reliability of PEG/bone char composite as a form-stable phase change material[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 132(3): 1753-1761.
- [22] WANG R, XIAO Y, LEI J X. A solid-solid phase change material based on dynamic ion cross-linking with reprocessability at room temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 390: 124586.
- [23] WANG W T, UMAIR M M, QIU J J, et al. Electromagnetic and solar energy conversion and storage based on Fe_3O_4 -functionalised graphene/phase change material nanocomposites[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 196: 1299-1305.
- [24] YANG Y Y, KONG W B, CAI X F. Solvent-free preparation and performance of novel xylitol based solid-solid phase change materials for thermal energy storage[J]. *Energy and Buildings*, 2018, 158: 37-42.
- [25] YANG H Y, LIU Y S, LI J, et al. Full-wood photoluminescent and photothermic materials for thermal energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 403: 126406.
- [26] YU C, YANG S H, PAK S Y, et al. Graphene embedded form stable phase change materials for drawing the thermoelectric energy harvesting[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 169: 88-96.