

## 聚乙二醇基相变复合材料杂化网络结构的设计及其光-电-热转换性能

赵中国 王筹萱 薛嵘 申思扬

### Design of hybridized network structure and photoelectric thermal conversion performance of polyethylene glycol-based phase change composites

ZHAO Zhongguo, WANG Chouxuan, XUE Rong, SHEN Siyang

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231120.004>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 碳纤维-纳米石墨片网络体导热增强石蜡相变储能复合材料的制备及表征

Preparation and characterization of paraffin phase change composites reinforced by carbon fiber-graphite nanoplatelets network

复合材料学报. 2020, 37(5): 1130–1137 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190911.002>

#### BN表面改性对BN/环氧树脂复合材料导热性能的影响

Effects of BN surface modification on thermal conductivity of BN/epoxy composites

复合材料学报. 2018, 35(2): 275–281 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170509.002>

#### 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>

#### 超声振动对石墨烯微片/聚丙烯复合材料导电导热性能的影响机制

Mechanism of the ultrasonic vibration influence on electrical and thermal conductivity of GNP/PP composites

复合材料学报. 2017, 34(9): 1911–1918 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161216.002>

#### BN表面沉积纳米Sn对BN/环氧树脂复合材料导热绝缘性能的影响

Effects of BN surface deposited with nano Sn on thermal conductivity and electrical insulation of BN/epoxy composites

复合材料学报. 2020, 37(7): 1547–1554 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191113.005>

#### 聚乙二醇改性相变微胶囊-木粉/高密度聚乙烯复合材料的制备与热性能

Preparation and thermal properties of WF/HDPE composites filled with microcapsules modified by polyethylene glycol

复合材料学报. 2017, 34(6): 1185–1190 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160919.005>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

## 聚乙二醇基相变复合材料杂化网络结构的设计及其光-电-热转换性能



分享本文

赵中国\*, 王筹萱, 薛嵘, 申思扬

(陕西理工大学 材料科学与工程学院, 矿渣综合利用环保技术国家地方联合工程实验室, 汉中 723000)

**摘要:** 为了探究不同结构的纳米粒子对聚乙二醇 (PEG) 基相变复合材料形状稳定性及光电转换效率的影响, 本文将碳纳米管 (CNT) 分别与 BN、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  以及铜粉 (Cu) 通过物理杂化的方式制备了 PEG-聚乳酸 (PLA)-CNT- $X_{(y)}$  相变储能复合材料。通过导电数据分析发现,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 Cu 纳米填料的加入对 PEG-PLA-CNT- $X_{(y)}$  复合材料的导电性能影响较小, 使复合材料仍然具有较高的导电性能; 而 BN 的引入使复合材料的导电性能急剧下降, 当 BN 的质量含量比达到 40% 时,  $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-BN}_{(40)}$  复合材料的电导率仅为  $8.71 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ , 呈现出明显的绝缘性。通过 SEM 和 EDS 能谱发现,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粒子在复合材料内部均匀分布, 当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  质量含量比为 40% 时,  $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-Al}_2\text{O}_{3(40)}$  复合材料热导率和增强因子 ( $\Phi$ ) 值分别高达  $5.81 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  和 363.6%; 相较于  $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}$  复合材料,  $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-Al}_2\text{O}_{3(40)}$  复合材料在  $160^\circ\text{C}$  时仍具有较高的形状稳定性, 没有出现 PEG 的泄露和塌陷现象。相比于其他纳米粒子,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入能够显著提高  $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-Al}_2\text{O}_{3(40)}$  复合材料的光热转换效率 ( $\eta$ ),  $\eta$  值从 42.9% 提升至 79.9%。而且复合材料对光的响应灵敏度更高, 响应速度更快, 电流变化曲线更加平滑, 具有优异的光电转换性能。

**关键词:** 相变储能复合材料; 热稳定性; 光电转换; 导热性能; 导电性能

**中图分类号:** TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2024)07-3609-11

## Design of hybridized network structure and photoelectric thermal conversion performance of polyethylene glycol-based phase change composites

ZHAO Zhongguo\*, WANG Chouxuan, XUE Rong, SHEN Siyang

(National Joint Engineering Laboratory of Slag Comprehensive Utilization and Environmental Protection Technology, College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

**Abstract:** PEG<sub>60</sub>-polylactic acid (PLA<sub>40</sub>)-CNT<sub>0.6</sub>- $X_{(y)}$  phase-change energy storage composites were prepared in this paper by physically hybridizing carbon nanotubes (CNT) with BN,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , and copper powder (Cu), respectively, to investigate the effects of nanoparticles with different structures on the shape stability and photovoltaic conversion efficiency of polyethylene glycol (PEG) based phase-change composites. The incorporation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Cu nano-fillers has a minor effect on the electrical conductivity of the PEG-PLA-CNT- $X_{(y)}$  composites. However, the introduction of BN drastically reduces the electrical conductivity of the composites. When the mass ratio of BN reaches 40%, the electrical conductivity of the  $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-BN}_{(40)}$  composites is only  $8.71 \times 10^{-7} \text{ S/m}$ , indicating obvious insulating properties. The spherical  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles were found to be uniformly distributed inside the composites by SEM and EDS energy spectroscopy, and the thermal conductivity and enhancement factor ( $\Phi$ ) values of  $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-Al}_2\text{O}_{3(40)}$  composites were as high as  $5.81 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  and 363.6%, respectively. Compared to the  $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}$  composites, the addition of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  improves the photothermal conversion efficiency ( $\eta$ ), photo

收稿日期: 2023-09-12; 修回日期: 2023-10-30; 录用日期: 2023-11-09; 网络首发时间: 2023-11-22 15:46:43

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20231120.004>

基金项目: 陕西省教育厅项目 (23JK0373); 陕西理工大学博士启动人才项目 (SLGRCQD2329)

Fund of Education Department of Shaanxi Province (23JK0373); Talent Start-up Fund of Shaanxi University of Technology (SLGRCQD2329)

通信作者: 赵中国, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为功能化高分子纳米复合材料的制备及性能研究 E-mail: [zhaozhongguo@sntu.edu.cn](mailto:zhaozhongguo@sntu.edu.cn)

引用格式: 赵中国, 王筹萱, 薛嵘, 等. 聚乙二醇基相变复合材料杂化网络结构的设计及其光-电-热转换性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(7): 3609-3619.  
ZHAO Zhongguo, WANG Chouxuan, XUE Rong, et al. Design of hybridized network structure and photoelectric thermal conversion performance of polyethylene glycol-based phase change composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(7): 3609-3619(in Chinese).

sensitive response rate, and current stability of PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> composites, raising the value from 42.9% to 79.9%. Moreover, composite materials exhibit higher sensitivity to light, faster response time, smoother current change curves, and excellent photoelectric conversion performance.

**Keywords:** phase conversion energy storage composites; thermal stability; photoelectric conversion; thermal conductivity; electrical conductivity

随着电子设备向小型化、集成化和高功率方向发展,电子设备运行过程中的局部热积聚现象日益突出<sup>[1-5]</sup>。电子部件的热管理取决于导热材料和散热技术的协调,将工作温度控制在最高许可温度以下<sup>[6]</sup>。热传导和热对流是散热系统中的两种主要传热模式,根据具体的传热过程,可分为主动散热和被动散热<sup>[7-8]</sup>。尽管诸如空气冷却和液体冷却的主动冷却系统的散热效率高,但由于其复杂的结构和功耗,导致可靠性和稳定性较差<sup>[9]</sup>。此外,大体积不能满足电子设备小型化的要求。因此,迫切需要一种新型被动散热系统来满足电子设备的冷却要求。

然而,由于聚合物材料本身的低热导率,限制了其在使用过程中的储能效果。近年来,高热导率材料和相变材料(PCM)的结合实现了高可靠性、高散热效率和小型化的目标,这为散热系统的发展提供了新的研究方向<sup>[10-13]</sup>。众所周知,通过添加高导热填料,可以提高复合材料的导热性能。导热填料分为碳系导热材料、陶瓷导热材料和金属导热材料3大类。Han等<sup>[14]</sup>探究了纳米导热颗粒在增强相变材料熔化过程中性能方面的作用,3wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒的加入通过使PCM的熔化时间减少约15%,从而提高了PCM的熔化性能。在提高相变材料导热性能的同时,Jia等<sup>[15]</sup>制备了具有三维多孔结构的BN/壳聚糖(CS)支架,在合成的支架中可以形成有效的导热通道,通过在BN@CS支架中引入聚乙二醇(PEG),获得了具有较大熔融潜热和良好形状稳定性的复合PCMs,在相对较低的BN含量(27wt%)下,可以达到2.77 W/(m·K)的高热导率,表现出令人满意的能量存储密度136 J/g。Wang等<sup>[16]</sup>以石蜡和泡沫铜为原料,制备了泡沫铜相变复合材料,随着泡沫铜金属比例从0%提高到2.13%,泡沫铜金属复合相变材料的熔化时间从901 s降低到791 s,综合换热系数从1.26 W/(m·K)提高到4.16 W/(m·K),储热能力先增大后减小。因此,通过在相变储能复合材料内部构筑骨架结构可以提高复合材料热导率的同时具有较高的储能效果。然而,有机固-液相变材料在熔点以上温度工作时易出现熔体泄漏,

影响使用;其较低的热导率,严重影响了热响应速率,降低了工作效率;弱的光吸收能力,无法有效实现光能能量转化。考虑到碳纳米管具有强的光吸收能力和较强大刚性结构,能提高PEG基复合相变材料对光能的吸收,进而实现光能能量转换和改善复合相变材料的形状稳定性。

近年来,具有高热导率的光驱动复合相变材料备受关注。而通过简单的策略制备高导热相变材料,并实现其能量有效转换和存储仍然存在挑战。而相较于碳系导热填料,陶瓷以及金属导热材料不仅具有较高热导率而且更加经济、环保。因此,本文选取3种不同结构的非碳系导热粒子(BN、铜粉(Cu)以及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),通过简易的溶液共混方法制备相变复合材料,在维持原有高导电性能的同时,进一步提高复合相变材料的热导率和光吸收能力,进而实现了光-热能量转换和光-电能量转化、储存与利用。

## 1 实验材料及方法

### 1.1 原材料

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ALP-20 μm, 浙江理协仪器设备有限公司;BN, 210716023-15, 秦皇岛一诺高新材料公司;铜粉(Cu), ML-Cu-W10, 曼粒纳米科技有限公司;聚乙二醇(PEG), 分子量10 000, 天津市科密欧化学试剂有限公司;碳纳米管(CNT), 外径8~10 nm, 长度~50 μm, 中科院成都有机化学所;聚乳酸(PLA), 牌名4032D, Nature works公司;1,2-二氯乙烷, 分析纯, 天津大茂试剂厂。

### 1.2 PEG-PLA-导热填料复合材料的制备

首先,将一定比例的CNT和导热粒子(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或Cu或BN)加入二氯甲烷中,进行超声分散1.5 h,得到预分散溶液,然后加入质量比为60%的PEG和40%的PLA,在室温环境下进行搅拌,直至PEG与PLA完全溶解;随后将共混溶液升温至40℃,不断搅拌直至溶剂完全挥发,得到PEG-PLA-杂化填料粉体,将该粉体命名为PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-X<sub>(y)</sub>,其中“X”代表导热填料类别,下标“y”表示导热填料X在复合材料中占PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>总质量的百分比,如PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-

Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub>表明复合材料内部加入的是导热填料 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占复合材料中 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub> 总质量的 40%，CNT 占复合材料中 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub> 总质量的 0.6%。根据前期的研究<sup>[17-18]</sup>，选取了 PLA/CNT 复合材料导电逾渗阈值附近的 CNT 含量 (0.6wt%) 制备了 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 复合材料。最后，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>x</sub> 共混物通过平板硫化机 (XLB25-D，众诚精密仪器有限公司) 在 170℃ 下预热 5 min，在 10 MPa 的压力下热压 5 min 后，最后得到尺寸为 50 mm×4 mm×2 mm 的哑铃型样条，实验配比如表 1 所示。

表 1 聚乙二醇 (PEG)<sub>60</sub>-聚乳酸 (PLA)<sub>40</sub>-碳纳米管 (CNT)<sub>0.6</sub>-X<sub>(y)</sub> 复合材料质量配比表

Table 1 Mass ration of polyethylene glycol (PEG)<sub>60</sub>-polylactic acid (PLA)<sub>40</sub>-carbon nanotubes (CNT)<sub>0.6</sub>-X<sub>(y)</sub> composites

Sample	PLA/%	CNT/%	PEG/%	y/%
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub>	40	0.6	60	—
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub> -X <sub>(5)</sub>	40	0.6	60	5
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub> -X <sub>(10)</sub>	40	0.6	60	10
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub> -X <sub>(20)</sub>	40	0.6	60	20
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub> -X <sub>(30)</sub>	40	0.6	60	30
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub> -X <sub>(40)</sub>	40	0.6	60	40

Notes: "X" represents the thermally conductive particles; "y" represents the mass ratio of thermally conductive particles in PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub> composites.

1.3 测试与表征

1.3.1 光-电-热能量响应行为测试

采用配有 AM 1.5 滤光片的氙灯 (CEL-HXUV300，北京中教金源科技有限公司) 作为太阳光模拟光源，使用 TH2684A 绝缘电阻仪 (常州同惠电子股份有限公司) 实时采集输出的电流信号。实验前用光功率计 (CEL-NP2000，北京中教金源科技有限公司) 校正和调节光强。

1.3.2 热红外成像测试

将样品放置在置物台上，给样品施加光照，用热红外成像仪 (UTi320E，优利德公司) 进行实时录制，记录在光照前后过程中样品的热红外温度变化情况。

1.3.3 DSC 测试

将所制样品在 DSC 设备 (1/500 型，瑞士 METTLER TOLEDO 公司) 中进行测试，设定 100 次升降温循环程序：首先在铝制坩埚中放置 5~10 mg 的实验样品，将样品从 40℃ 升温到 200℃ (升温速率为 10℃/min)，在 200℃ 等温 5 min，再

从 200℃ 降温到 40℃ (降温速率为 3℃/min)。

1.3.4 傅里叶红外光谱测试 (FTIR)

为了探究 100 次循环 DSC 前后对复合材料结构的影响，对循环测试前后的样品进行红外光谱分析测试。先将样品烘干，加入适量溴化钾研磨成粉体，后将粉体在压片机上压制成片状样品放入傅里叶红外光谱分析仪 (Nicolet 6700，美国 Nicolet 公司) 中进行测试。

1.3.5 形状稳定性测试

为了探究 PLA 和 CNT 的加入对复合材料形状稳定性的影响，将样品放置在控温数显热台上进行升温，分别在 40℃、80℃、120℃、140℃、160℃ 和 180℃ 下等温 10 min 以确保样品温度达到设定值，用数码相机拍下样品变形情况。

1.3.6 导热性能测试

为了对复合材料的导热性能进行测试，将石墨喷附在直径为 12.7 mm、厚度为 2 mm 的圆柱形样品表面，放入激光导热仪 (DXF-900，美国 TA 公司) 进行测试样品导热性能。

根据下式，可计算出复合材料的热导率  $K^{[19]}$ ：

$$K = \alpha C_p \rho \tag{1}$$

其中： $\alpha$  为复合材料的热扩散系数； $C_p$  为复合材料的比热容； $\rho$  为复合材料的密度。

1.3.7 导电性能测试

为了对复合材料的导电性能进行测试，在样品 (50 mm×4 mm×2 mm) 的两端采用导电银浆进行包覆，然后使用 TH2684A 绝缘电阻仪测试复合材料的导电性能。

根据下式，可计算出复合材料的电导率<sup>[20]</sup>：

$$\sigma = \frac{1}{r} \tag{2}$$

$$r = \frac{RS}{L} \tag{3}$$

其中： $\sigma$  为电导率； $r$  为电阻率； $R$  为所测电阻阻值； $S$  为样品横截面积； $L$  为样品长度。

通过逾渗理论公式，可以得到复合材料的逾渗域值 ( $m_c$ ):

$$\sigma = \sigma_0 (m - m_c)^t \tag{4}$$

式中： $\sigma_0$  为填料电导率； $m$  为复合材料中导电填料质量分数； $t$  是与质量维数有关的系数 (比例因子)。

1.3.8 偏光显微镜 (POM) 微观形貌测试

为了观察 CNT 在复合材料基体中的分布状态，采用偏光显微镜 (江西凤凰光学科技有限公司) 对



其进行观察。将样品放置在载玻片上，升温至170℃直至样品完全呈熔融状态后，制备薄膜材料，在常温环境中对样品的微观形貌进行观察。

1.3.9 扫描电子显微镜 (SEM)

复合材料的微观形貌使用扫描电子显微镜 (Nova Nano 450, 美国 FEI 公司) 进行观察，加速电压为 10 kV。将样品在液氮中冷冻后在液氮中进行淬断，然后进行喷金实验。通过能谱仪 (EDS) 分析样品的元素组成和相应的元素分布图像。

2 结果与讨论

2.1 复合材料导热和导电性能分析

为了探究不同结构的导热填料对 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 复合材料导电性能的影响，对 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-X<sub>(y)</sub> 复合材料进行导电性能测试，如图 1 所示。可以看出，随着导热填料的加入，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-X<sub>(y)</sub> 复合材料的电导率均表现出了降低的现象；其中，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-BN<sub>(y)</sub> 复合材料的电导率降低最为明显，当 BN 的质量比达到 40% 时，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-BN<sub>(40)</sub> 复合材料的电导率仅为 8.71×10<sup>-7</sup> S/m，呈现出明显的绝缘性，这可能是由于较低含量的 BN 能够在复合材料基体内均匀分散，对 CNT 的阻碍作用较小，而随着 BN 含量的增加，绝缘的 BN 纳米片在基体内相互搭接，阻碍了导电通路的形成。而 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Cu<sub>(y)</sub> 和 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(y)</sub> 复合材料的电导率表现出了相反的现象，随着导热粒子的加入，复合材料的电导率呈现了略微升高的现象，这是由于球形的纳米粒子加入起到了一定程

度的体积排斥作用，阻碍了 CNT 纳米粒子之间的相互接触。通过数据对比发现，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(y)</sub> 复合材料始终具有最优异的电导率，如 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 电导率约为 3.56×10<sup>-2</sup> S/m，这是由于相较于 Cu 粉，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在材料基体内分散更均匀，因此对于 CNT 的体积排斥效应更明显。

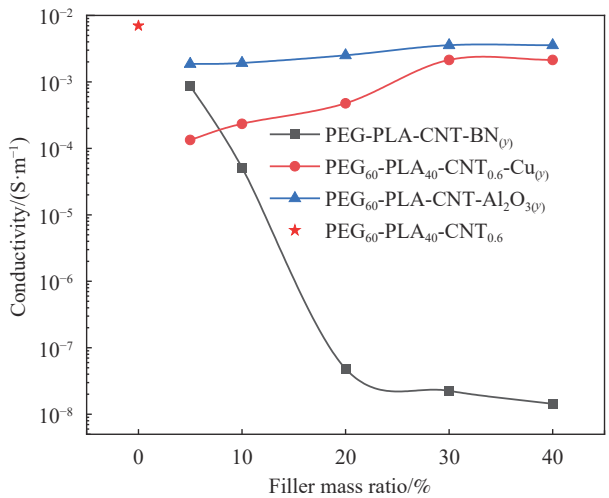


图 1 添加不同导热粒子的 PEG 基复合材料的电导率曲线  
Fig. 1 Conductivity curves of PEG composites with different thermally conductive particles

此外，图 2 展示了不同导热填料的复合材料的热导率图和热协同效率。从图 2(a) 中可以得出，BN、Cu 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 导热粒子的加入均能有效提高复合材料的热导率，且随着纳米粒子加入含量的增大，复合材料的热导率也随之上升，表明导热填料均发挥出复合材料导热性能提升的效果。通过

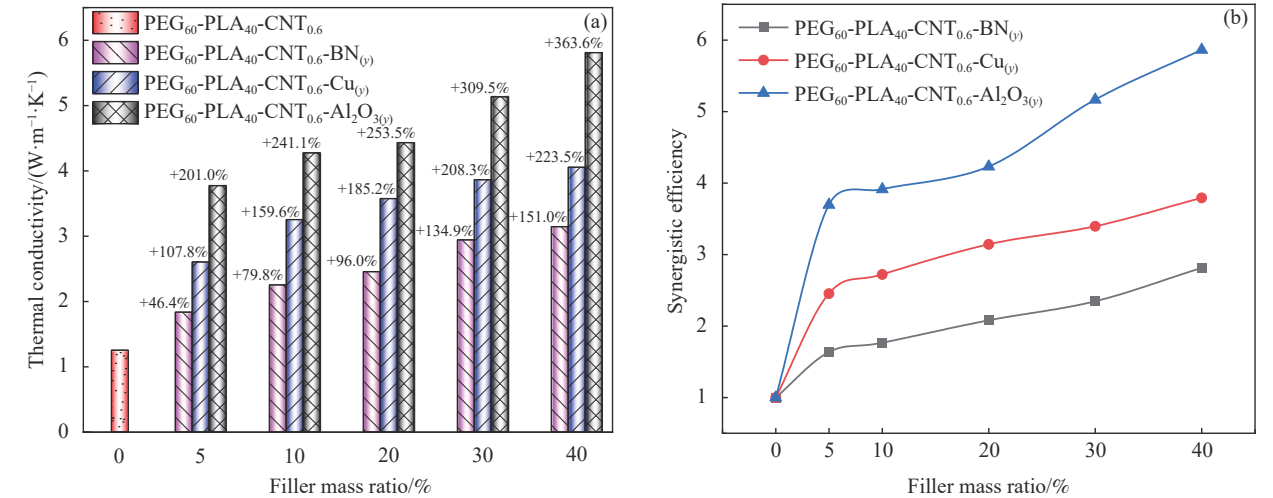


图 2 不同导热填料的 PEG 基复合材料的热导率图 (a) 和热协同效率 (b)  
Fig. 2 Thermal conductivity maps (a) and thermal synergy efficiency (b) of PEG composites with different thermally conductive fillers

对比发现, PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(y)</sub> 复合材料始终表现出了优异的导热性能, 当 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量比为 40% 时, 热导率高达 5.81 W/(m·K)。

通过式 (5) 计算得出导热增强因子  $\Phi$ <sup>[21]</sup>:

$$\Phi = \frac{\lambda_{\text{pcm}} - \lambda_{\text{ppc0.6}}}{\lambda_{\text{ppc0.6}}} \tag{5}$$

其中:  $\lambda_{\text{pcm}}$  为复合材料的热导率;  $\lambda_{\text{ppc0.6}}$  为 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 复合材料的热导率。通过图 2(a) 可以看出, 相较于 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 复合材料, PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-BN<sub>(40)</sub> 复合材料的  $\Phi$  值提高幅度为 151.0%。而 Cu 的加入大幅度地提升了 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Cu<sub>(y)</sub> 复合材料的热导率, 在复合材料中添加 40% 的 Cu 时, PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Cu<sub>(40)</sub> 的热导率高达 4.28 W/(m·K),  $\Phi$  也提升至 223.5%。而在复合材料成型过程中, Cu 不可避免地氧化以及在复合材料内部的团聚分布, 导致 Cu 作为导热填料的加入虽大幅度提升了复合材料的热导率, 但是相较于陶瓷金属氧化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为填料的 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(y)</sub> 导热性能略有降低。此外, 与 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 复合材料相比, PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(y)</sub> 复合材料的热导率提升最为明显, 当添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量比达 40% 时, PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 热导率高达 5.81 W/(m·K),  $\Phi$  值达到了最大, 约 363.6%。

通过式 (6) 可计算复合材料的热协同效率  $f$ <sup>[22]</sup>, 如图 2(b) 所示。可以看出, BN、Cu 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在均使相变复合材料的  $f > 1$ , 并随着导热填料质量分数的增加,  $f$  值也随之升高, 表明了 3 种导热填料的存在对复合材料的热导率变化均产生了正向协同效应, 而 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(y)</sub> 复合材料的  $f$  值始终处于最大, 进一步表明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在复合材料中更易形成连续完善的导热网络结构。

$$f = \frac{\lambda_{\text{pcACB}} - \lambda_{\text{PEG}}}{\lambda_{\text{ppc0.6}} - \lambda_{\text{PEG}}} \tag{6}$$

其中:  $\lambda_{\text{pcACB}}$  为添加导热填料后复合材料的热导率;  $\lambda_{\text{PEG}}$  为纯 PEG 的热导率。

2.2 复合材料微观结构分析

为了讨论复合材料热导率增强机制, 采用扫描电镜对试样的形貌结构进行了表征, 如图 3 所示。影响复合材料热导率的主要因素有基体材料的晶体结构、导热填料的分散和排列状态、基体与填料间的相互作用力等<sup>[23-24]</sup>。从图 3(a) 能够明显观察到 CNT 均匀分布在 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 复

合材料的断面上, 形成了连续相, 整个断面较为平整无明显突起部分。从图 3(b)~3(d) 可以看出, 随着 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量的不断提高, PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(y)</sub> 复合材料断面凹凸不平的黑色区域逐渐增大, 并且表面致密性得到显著改善, 表明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入能够提高复合材料内部 CNT 的排列密度和分散性。同时采用 EDS 能谱对 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 和 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-X<sub>(40)</sub> 复合材料内部的元素进行分析, 如图 4 所示。可以看出, PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Cu<sub>(40)</sub> 的断面起伏程度最大, Cu 元素在复合材料内部分布不均匀, 存在多处大面积团聚。PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-BN<sub>(40)</sub> 的表面同样呈凹凸不平的鳞片状分布, B 元素和 N 元素的分布状态保持高度重合, 略微有团聚现象出现。而 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 的断面形貌平整, 伴随着分布均匀的点状颗粒, EDS 能谱发现 Al 元素在复合材料中分布均匀, 无团聚现象出现, 这也为 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(y)</sub> 复合材料导电性能的改善提供了依据。

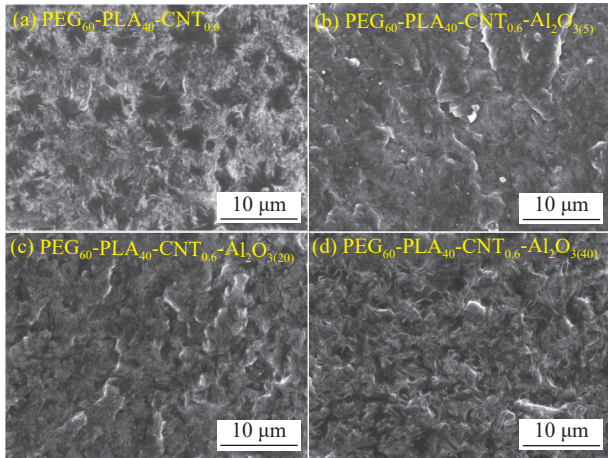


图 3 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(y)</sub> 复合材料的 SEM 图像  
Fig. 3 SEM images of PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(y)</sub> composites

2.3 复合相变材料的热物理性质

为了探究导热填料的引入对复合材料的储热热量管理能力的影响, 采用 150 mW/cm<sup>2</sup> 光照强度模拟光源对复合材料进行光-热能量转换测试, 如图 5 所示。通过图 5(a) 能够看出, 在此光照强度下, PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料的温度变化趋势与未添加导热填料的 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 复合材料一致, 在升温阶段出现固-液相转变的吸收热量平台; 当关闭光源, 在复合材料的降温阶段复合材料出现液-固相转变的释放热量平

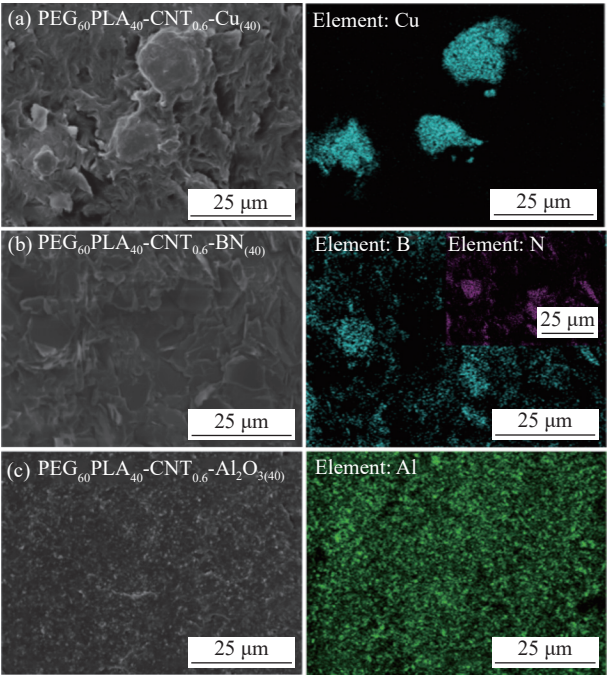
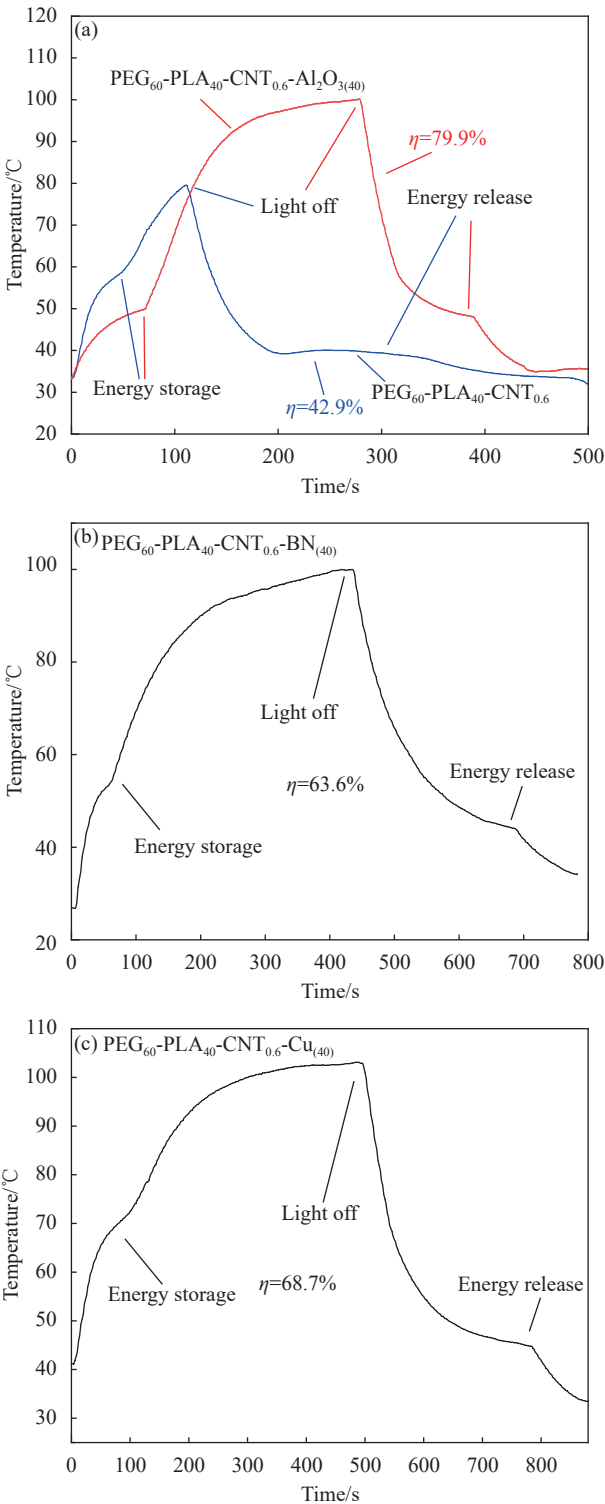


图 4 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-X<sub>(40)</sub> 复合材料的 SEM-EDS 图像  
Fig. 4 SEM with EDS images of PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-X<sub>(40)</sub> composites

台；相比于 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 复合材料，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料能够达到的最高温度从 80℃ 升高到了约 100℃，并表现出了低温储存能量、高温释放能量的现象；且利用式 (7) 进行计算光-热转换效率 ( $\eta$ )<sup>[25]</sup>，150 mW/cm<sup>2</sup> 光照强度下 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料的  $\eta$  值高达 79.9%，远高于 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>，说明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入加快了复合材料的光-热响应速率，提高了复合材料对光和温度的敏感程度，使复合材料在吸热时的响应温度降低，在放热时的响应温度升高。从图 5(b) 和图 5(c) 的温度变化曲线中发现，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-BN<sub>(40)</sub> 和 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Cu<sub>(40)</sub> 在 150 mW/cm<sup>2</sup> 光照强度下均出现吸热平台和放热平台；而相较于图 5(a)，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-BN<sub>(40)</sub> 和 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Cu<sub>(40)</sub> 复合材料出现的吸热平台温度更高，放热平台温度更低，表明了 BN 和 Cu 对于复合材料的光-热响应速率提升较低，且 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-BN<sub>(40)</sub> 和 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Cu<sub>(40)</sub> 的  $\eta$  值分别为 63.6% 和 68.7%，均低于 PEG<sub>60</sub>PLA<sub>40</sub>CNT<sub>0.6</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料的  $\eta$ 。

$$\eta = \frac{M\Delta H}{PA(t_e - t_s)} \tag{7}$$

其中： $M$ 为测试复合材料样品的总质量； $\Delta H$ 是复



$\eta$ —Photothermal conversion efficiency  
图 5 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-X<sub>(40)</sub> 复合材料在 150 mW/cm<sup>2</sup> 光照强度下的温度变化曲线  
Fig. 5 Temperature profiles of PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-X<sub>(40)</sub> composites at 150 mW/cm<sup>2</sup> light intensity

合材料的熔融焓； $P$ 是测试中的光照强度； $A$ 是样品所受光照的面积； $t_s$ 是复合材料样品相变开



始的时间； $t_e$ 是复合材料样品相变结束的时间， $t_s$ 和 $t_e$ 通过切线法获得。

为了进一步直观观察在  $150\text{ mW/cm}^2$  的光照强度下  $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-Al}_2\text{O}_{3(40)}$  复合材料的温度变化，采用热红外温度来实施测试，如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出，当施加光照时间仅为 10 s 时， $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-Al}_2\text{O}_{3(40)}$  复合材料的表面温度迅速上升至  $43.3^\circ\text{C}$ ；随着光照时间继续增加至 75 s 时，复合材料的温度为  $48.6^\circ\text{C}$ ，上升了  $5.3^\circ\text{C}$ ，这是由于复合材料在该时段出现了 PEG 基体相变吸热的情况，致使温度上升速率减缓。当光照时间持续到 280 s 时， $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-Al}_2\text{O}_{3(40)}$  复合材料的表面温度达到最高值约为  $100.4^\circ\text{C}$ 。当光源关闭时，复合材料的温度迅速下降，当降温时间为 30 s 时，复合材料的温度下降至  $62.7^\circ\text{C}$ ；当降温时间为 50 s 时，复合材料的温度降至  $52.6^\circ\text{C}$ ，下降了  $10.1^\circ\text{C}$ ；而当降温时间持续到 80 s 时，意外的发现复合材料的温度不降反升至  $53.3^\circ\text{C}$ ，这是由于该时间段复合材料中出现了 PEG 基体释放潜热的行为，使复合材料的温度得以维持后略微上升；最终，当冷却时间达到 240 s 时， $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-Al}_2\text{O}_{3(40)}$  复合材料的温度降至室温  $23.6^\circ\text{C}$ 。

基于以上研究，选取加入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相变储能复合材料来探究纳米粒子的加入对复合材料熔融结晶行为的影响，如图 7、表 2 和表 3 所示。图 7(a)、图 7(b) 中能观察到低温处 PEG 和高温处 PLA 的相转变尖峰，并且  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入对 PEG 和 PLA 两相的结晶温度的影响并不大(表 2 和表 3)，两相的开

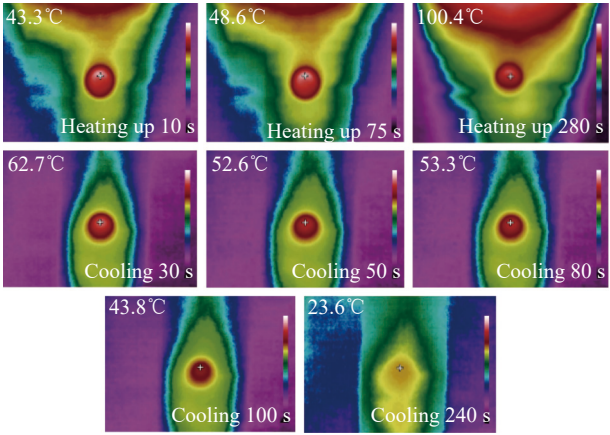


图 6  $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-Al}_2\text{O}_{3(40)}$  复合材料在  $150\text{ mW/cm}^2$  光照强度下的升降温热红外成像图

Fig. 6 Lift-off thermal infrared imaging of  $\text{PEG}_{60}\text{-PLA}_{40}\text{-CNT}_{0.6}\text{-Al}_2\text{O}_{3(40)}$  composite at  $150\text{ mW/cm}^2$  light intensity

始结晶温度 ( $T_0$ ) 和最大峰结晶温度 ( $T_p$ ) 变化趋势均为先降低后升高的现象，这是由于低含量  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的存在抑制了复合材料内分子链的运动，导致其结晶温度和结晶速率降低，随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量增加体现出异相成核作用，其在复合材料内部提供更多的成核点，使复合材料的结晶温度升高，加快了结晶速率。从表 2 和表 3 数据分析可知，复合材料中 PEG 的熔融焓 ( $\Delta H_{m(\text{PEG})}$ ) 依然均高于  $\Delta H_{m(\text{PLA})}$ ，表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的加入没有改变 PEG 相在相变储能的主导作用。虽然随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量的增加， $\Delta H_{m(\text{PEG})}$  略微降低，但仍能保持高熔融焓值。

2.4 复合相变材料的光-电效应

转换成的热能除了以热能的形式储存外，还能进一步借助商用“Seeback”热电器件转换成能直接使用的电能。采用简易的光-热-电能量转换

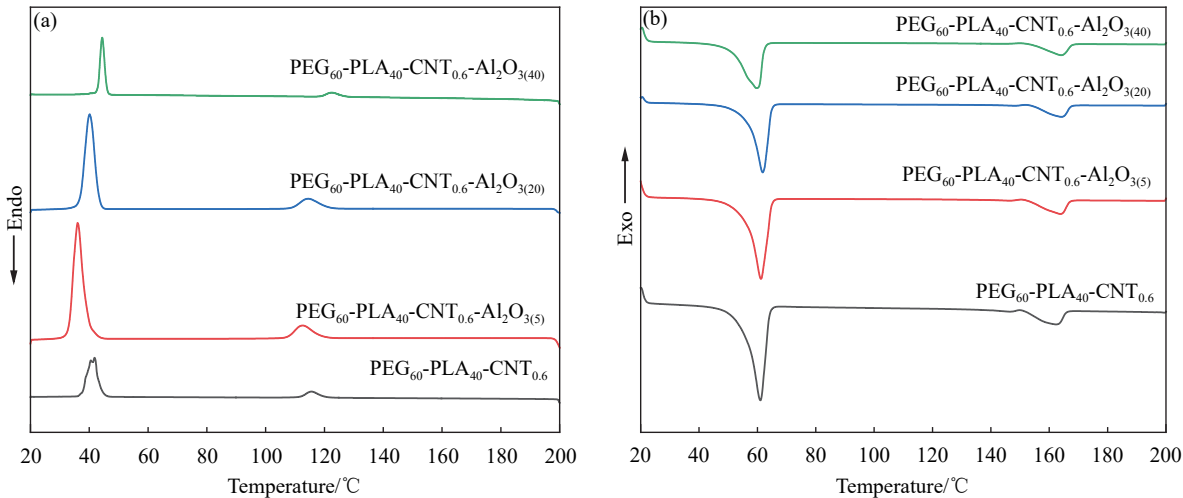


图 7 复合材料降温结晶曲线 (a) 和升温熔融曲线 (b)

Fig. 7 Cooling crystallization curves (a) and heating melting curves (b) of composites

表 2 复合材料中 PEG 相的 DSC 参数  
Table 2 DSC parameters of PEG phase in composites

Sample	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub>	43.4	41.9	100.5
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3(5)</sub>	39.6	36.6	95.6
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3(20)</sub>	43.4	40.6	88.9
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3(40)</sub>	46.0	44.7	85.2

Notes:  $T_0$ —Onset crystalline temperature;  $T_p$ —Peak crystalline temperature;  $\Delta H_m$ —Melting enthalpy.

表 3 复合材料中 PLA 相的 DSC 参数  
Table 3 DSC parameters of PLA phase in composites

Sample	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub>	120.2	115.5	16.4
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3(5)</sub>	119.3	112.7	17.1
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3(20)</sub>	121.5	114.4	16.4
PEG <sub>60</sub> -PLA <sub>40</sub> -CNT <sub>0.6</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3(40)</sub>	127.1	122.5	16.7

装置对添加不同导热填料的复合材料在 150 mW/cm<sup>2</sup> 和 400 mW/cm<sup>2</sup> 的光照强度下分别进行了光-电能量响应测试，如图 8 所示。从图 8(a) 中可以看出，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料在 150 mW/cm<sup>2</sup> 的光照强度下，电流变化曲线明显呈现出吸热、放热平台，最大电流变化值达到了 1 512 μA；随着光照强度从 150 mW/cm<sup>2</sup> 增加至 400 mW/cm<sup>2</sup> 时，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料的电流变化曲线平滑稳定无明显波动，依旧能观察到相变吸热、放热平台，且最大电流变化值达到了 3 244 μA，表明在高光照强度下，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 依旧能体现出明显的相变储能效果，保持良好的光-电响应情况和电流稳定性。相比于 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-BN<sub>(40)</sub> 和 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Cu<sub>(40)</sub> 复合材料在 150 mW/cm<sup>2</sup> 的光照强度下也体现出了相变储能行为，但其电流变化曲线波动较大，稳定性较差，且电流变化范围较小，最大电流变化值分别为 266 μA 和 568 μA；且 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Cu<sub>(40)</sub> 复合材料的电流变化趋势在光照前后的相变吸热、放热效果均不明显。这表明了相较于金属 Cu 和陶瓷 BN 导热填料，陶瓷金属氧化物 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入，使复合材料对光的响应灵敏度更高，响应速度更快，且电流变化曲线更加平滑，相变吸热、放热平台明显更加明显。

2.5 复合相变材料的热循环稳定性

热循环稳定性是材料能否长久使用的重要指标。基于以上研究，选取了性能最好的 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料，进一步探究导热

填料 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入对复合材料的热循环内稳定性和化学稳定性的影响，根据图 7 中 DSC 测试，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 的相变行为发生在 40~200℃ 之间，因此将复合材料在 DSC 测试设备中在该温度区间内进行 100 次升降温循环测试统计其循环过程中每 10 次的热熔融焓变化，并通过红外光谱测试仪对 100 次循环前后的样品进行 FTIR 测试，如图 9 所示。图 9(a) 中单次循环、50 次循环、100 次循环后 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料的 DSC 变化曲线几乎完全吻合，100 次循环前后的热熔融焓值仅下降了 5.4%，热循环稳定性优于 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 复合材料。图 9(b) 中，100 次循环前后 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料的 FTIR 图谱变化趋势高度一致，未发现新特征峰，表明 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入使复合材料的热循环稳定性更加优异，化学稳定性也未受影响依旧保持完整，同样能够满足相变储能材料的重复利用需求。

同时，选择 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料分别在 40℃、80℃、120℃、140℃、160℃ 和 180℃ 的温度下等温 10 min 以确保样品温度达到设定值，观察样品在不同温度环境下的 PEG 泄露情况，如图 10 所示。图 10(a) 中，40℃ 的环境下，3 种样品均未出现泄露；图 10(b) 中，随着温度环境升至 80℃，达到了 PEG 相变温度，纯 PEG 样品呈现液态，其他两个样品均未发生明显变化，这样的现象在图 10(c)~10(e) 均有体现，一直保持到 160℃；而在图 10(f) 中，180℃ 的温度环境下，PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 出现了明显的泄露，而 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 的边缘出现了轻微的泄露，

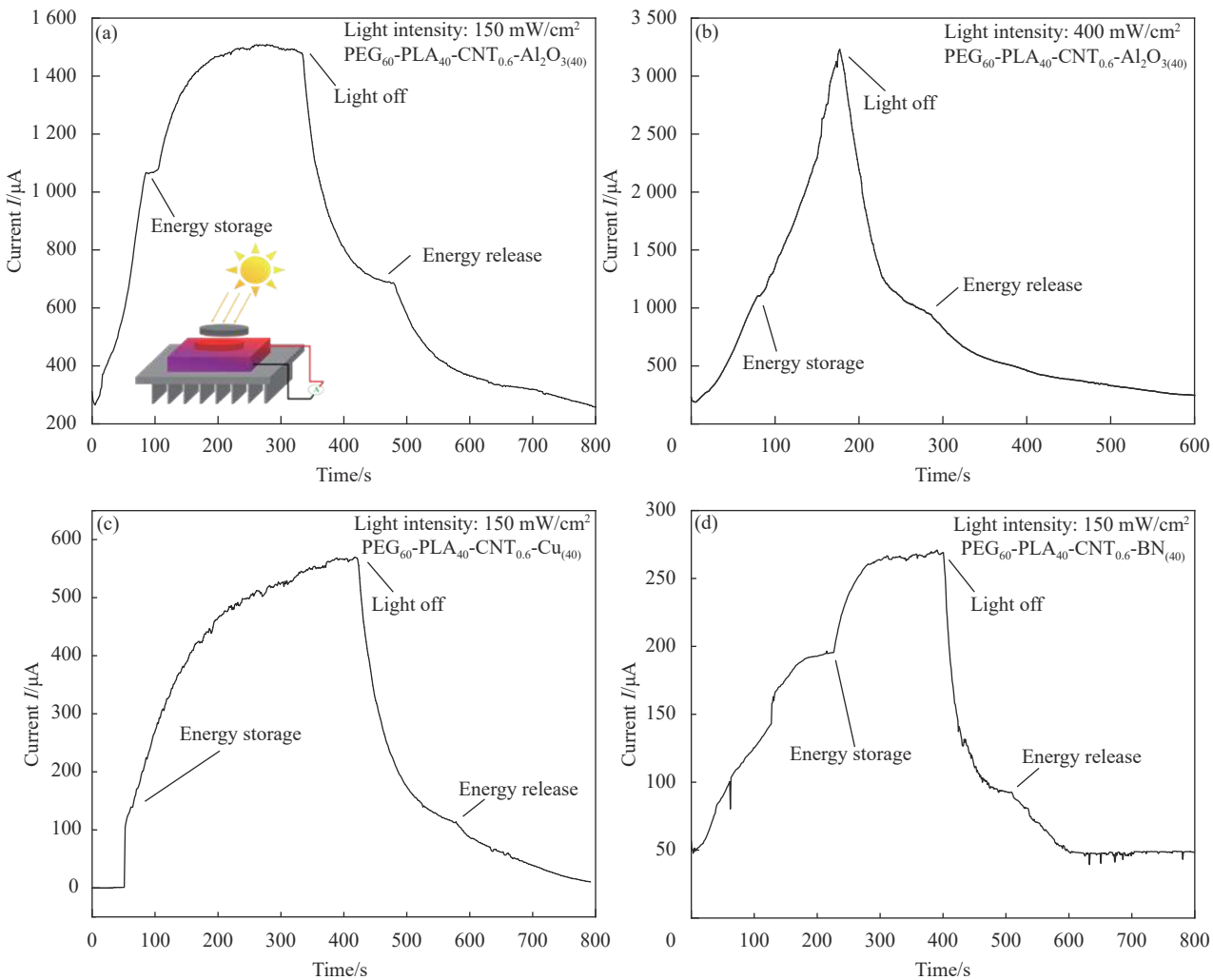


图 8 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-X<sub>(40)</sub> 复合材料在不同光照强度下的电流变化曲线

Fig. 8 Current variation curves of PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-X<sub>(40)</sub> composites under different light intensities

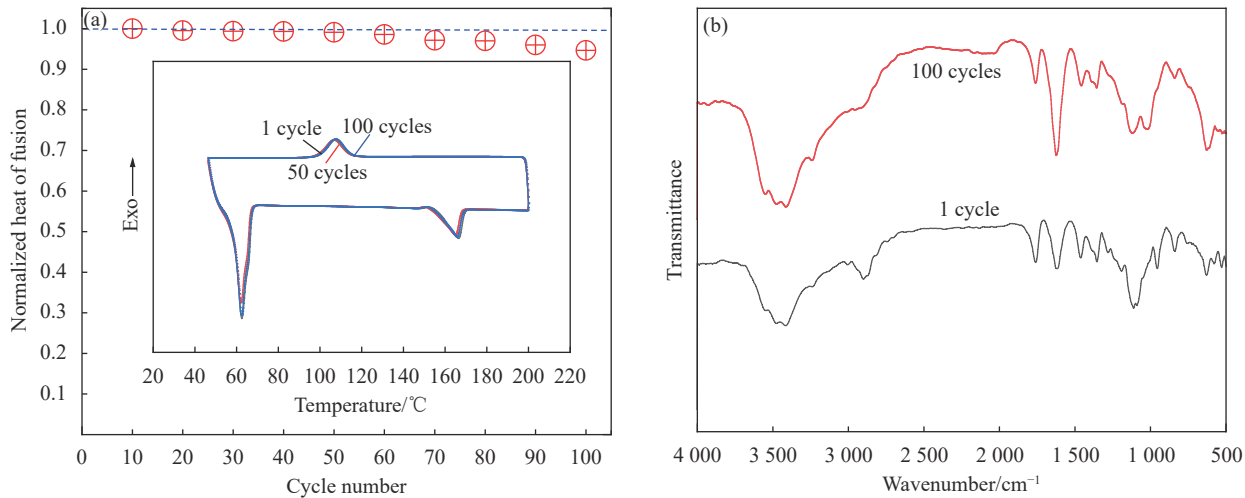


图 9 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料的循环 DSC 曲线 (a) 和循环前后的 FTIR 图谱 (b)

Fig. 9 Circular DSC curves (a) and FTIR spectra (b) of PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> composites

这是由于此时的温度已经高于支撑材料 PLA 的相变温度，PLA 发生固-液相变，无法起到支撑作用，

而加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能够在发生相变时提高材料的黏度，延缓材料的泄露。

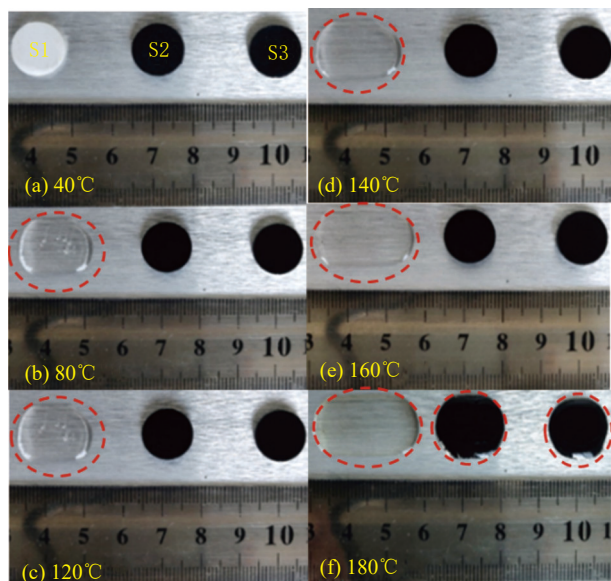


图10 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> 复合材料在不同温度下的形状稳定图 (其中 S1 代表 PEG, S2 代表 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> 和 S3 代表 PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub>)

Fig. 10 Shape stabilization images of PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub> composites (S1, S2 and S3 represent PEG, PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub> and PEG<sub>60</sub>-PLA<sub>40</sub>-CNT<sub>0.6</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3(40)</sub>, respectively)

### 3 结论

(1) 本文通过简易的溶液共混的方法制备制备了一种分散均匀、稳定的相变复合材料。本文通过对聚乙二醇 (PEG) 基复合材料中添加导热填料, 达到提升复合材料储能效果的目的。通过导电测试发现, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Cu 的加入复合材料的电导率虽有一定程度降低, 但依旧保持着优异的电导率。而在导热性能测试中发现 3 种不同结构导热填料的加入均对复合材料的导热性能起到正向协同影响, 其中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的效果最为明显。

(2) 通过对复合材料的微观形貌分析发现, 纳米粒子 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 PEG 基相变复合材料内部分散较为均匀, 并表现出了良好的光-电-热的响应行为, 添加 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量比达 40% 时复合材料具有优异的吸光能力, 在保持着良好的光-热、光-电响应稳定性的同时, 还拥有优异的光-热转换效率。在 100 次循环 DSC 测试和 FTIR 测试中发现, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的加入使复合材料的热循环稳定性和化学稳定性更加优异, 并具有良好的储能效果, 能满足目前应用需求。

### 参考文献:

- [1] JI R, WEI S, XIA Y, et al. Enhanced thermal performance of form-stable composite phase-change materials supported by novel porous carbon spheres for thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101134.
- [2] 王绪彬, 张昌海, 张天栋, 等. 三维多孔氮化铝/环氧树脂复合材料的导热与电性能[J]. *复合材料学报*, 2023, 40(6): 3341-3349.
- WANG Xubin, ZHANG Changhai, ZHANG Tiandong, et al. Thermal conductivity and electrical properties of three-dimensional porous aluminum nitride/epoxy composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2023, 40(6): 3341-3349(in Chinese).
- [3] JIANG Y, WANG Z, SHANG M, et al. Heat collection and supply of interconnected netlike graphene/polyethyleneglycol composites for thermoelectric devices[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(25): 10950-10953.
- [4] SONG N, HOU X, CHEN L, et al. A green plastic constructed from cellulose and functionalized graphene with high thermal conductivity[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(21): 17914-17922.
- [5] SONG N, JIAO D, CUI S, et al. Highly anisotropic thermal conductivity of layer-by-layer assembled nanofibrillated cellulose/graphene nanosheets hybrid films for thermal management[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(3): 2924-2932.
- [6] CUI S, JIANG F, SONG N, et al. Flexible films for smart thermal management: Influence of structure construction of a two-dimensional graphene network on active heat dissipation response behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(33): 30352-30359.
- [7] MADHULATHA G, KUMAR M M J, SATEESH P. Optimization of tube arrangement and phase change material for enhanced performance of solar air heater—A numerical analysis[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 41: 102876.
- [8] ALI H. Applications of combined/hybrid use of heat pipe and phase change materials in energy storage and cooling systems: A recent review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2019, 26: 100986.
- [9] VELMURUGAN K, KARTHIKEYAN V, KUMATASAMY S, et al. Thermal mapping of photovoltaic module cooling via radiation-based phase change material matrix: A case study of a large-scale solar farm in Thailand[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 651-668.
- [10] FENG D, NAN J, FENG Y, et al. Numerical investigation on improving the heat storage and transfer performance of ceramic/D-mannitol composite phase change materials by bionic graded pores and nanoparticle additives[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2021, 179: 121748.
- [11] LI G, ZHANG X, WANG J, et al. From anisotropic graphene



aerogels to electron- and photo-driven phase change composites[J]. [Journal of Material Chemistry A](#), 2016, 4(43): 17042-17049.

[12] ZENG X, SUN J, YAO Y, et al. A combination of boron nitride nanotubes and cellulose nanofibers for the preparation of a nanocomposite with high thermal conductivity[J]. [ACS Nano](#), 2017, 11(5): 5167-5178.

[13] XIN G, SUN H, HU T, et al. Large-area freestanding graphene paper for superior thermal management[J]. [Advanced Materials](#), 2014, 26(26): 4521-4526.

[14] HAN Y, YANG Y, MALLICK T, et al. Nanoparticles to enhance melting performance of phase change materials for thermal energy storage[J]. [Nanomaterials](#), 2022, 12(11): 1864.

[15] JIA X, LI Q, AO C, et al. High thermal conductive shape-stabilized phase change materials of polyethylene glycol/boron nitride@chitosan composites for thermal energy storage[J]. [Composites Part A: Applied Science and Manufacturing](#), 2020, 129: 105710 .

[16] WANG Z, ZHANG H, DOU B, et al. Effect of copper metal foam proportion on heat transfer enhancement in the melting process of phase change materials[J]. [Applied Thermal Engineering](#), 2022, 201: 117778.

[17] 赵中国, 薛嵘, 王葶萱, 等. 石墨烯-碳纳米管-聚乳酸/聚乙二醇相变储能复合材料的制备与温敏响应行为 [J]. [复合材料学报](#), 2024, 41(1): 250-260.

ZHAO Zhongguo, XUE Rong, WANG Chouxuan, et al. Preparation and temperature sensitive response behavior of graphene carbon nanotubes/polylactic acid/polyethylene glycol phase change energy storage composite materials[J]. [Acta Materiae Compositae Sinica](#), 2024, 41(1): 250-260(in Chinese).

[18] 申思扬, 赵中国, 苏巨桥, 等. 导电复合相变储能材料的制备及温敏响应性能 [J]. [高分子材料科学与工程](#), 2023, 39(1): 151-159.

SHEN Siyang, ZHAO Zhongguo, SU Juqiao, et al. Preparation and temperature sensitive response performance of conductive composite phase change energy storage materials[J]. [Polymer Material Science and Engineering](#), 2023, 39(1): 151-159(in Chinese).

[19] ZHAN Y, ZHENG X, NAN B, et al. Flexible MXene/aramid nanofiber nanocomposite film with high thermal conductivity and flame retardancy[J]. [European Polymer Journal](#), 2023, 186: 111847.

[20] ZHAO Z, XUE R, MI D, et al. Regulating the temperature-sensing behavior of poly(lactic acid) by incorporating multiwalled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets[J]. [Polymer Composites](#), 2023, 44(10): 6379-6392.

[21] FENG C, WEI F, SUN K, et al. Emerging flexible thermally conductive films: Mechanism, fabrication, application[J]. [Nano-Micro Letters](#), 2022, 14(8): 1-34.

[22] DING D, HUANG R, WANG X, et al. Thermally conductive silicone rubber composites with vertically oriented carbon fibers: A new perspective on the heat conduction mechanism[J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2022, 441: 136104.

[23] YU J, SUNDQVIST B, TONPHENG B, et al. Thermal conductivity of highly crystallized polyethylene[J]. [Polymer](#), 2014, 55(1): 195-200.

[24] ZHANG W, ZHANG Z, YANG J, et al. Largely enhanced thermal conductivity of poly (vinylidene fluoride)/carbon nanotube composites achieved by adding graphene oxide[J]. [Carbon](#), 2015, 90: 242-254.

[25] YANG J, TANG L, BAO R, et al. Hybrid network structure of boron nitride and graphene oxide in shape-stabilized composite phase change materials with enhanced thermal conductivity and light-to-electric energy conversion capability[J]. [Solar Energy Materials and Solar Cells](#), 2018, 174: 56-64.