http://pmse.scu.edu.cn

聚乙二醇/石墨烯复合相变电热膜的制备与性能

谢成西，刘太奇，赵 荣，吴飞翔，任 婕
（北京石油化工学院 环境材料研究中心，北京 102617）

摘要：文中采用价格低廉的多层石墨烯(MLG)为导电填料，潜热较高的聚乙二醇(PEG)相变材料为基体，通过溶液共混法制备了具有良好电热性能的复合相变电热膜。通过扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线衍射仪(XRD)、差示扫描量热分析(DSC)、热重分析(TGA)、升降温实验等分析了相变电热材料的表面形貌、结构性能、相变焓、热稳定性和电热性能。SEM结果表明，MLG与PEG基体中分散较好，并在PEG中构建了MLG杂化网络，其中MLG提供了导热路径，并限制了PEG在相变过程中的泄漏。FT-IR和XRD结果表明，在制备过程中，PEG与MLG之间没有发生化学反应，但PEG的结晶度有所降低。DSC和TGA分析表明，MLG质量分数为7%时，该复合相变材料相变焓为164 J/g，开始热失重温度为300 ℃左右。升降温实验表明电热膜具有可靠的温度调节性能，3 g PEG/MLG(7%)样品在20 V电压下可升温至91.3 ℃，并且能在相变温度65 ℃附近保温280 s以上。

关键词：相变材料；电热转换；聚乙二醇；相变焓
中图分类号：TB34 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）06-0047-09

随着能源危机问题的日益加剧，节能材料成为近些年的研究热点[1,2]，尤其是体现在建筑功能[3]、工业余热储存回收[4]、太阳能利用[5]以及电力移峰填谷[6]等诸多领域。其中对能源回收利用时，会根据实际需要对其进行转换和储存[7]。通过将各类能源转化为热能进行存储，不仅能解决能源供需的时间、空间和强度不匹配的问题，还能提高储能系统的稳定性和可靠性，是节约能源的重要手段[8]。

相变材料(PCMs)决定储能系统的性能和可靠性，在电热转换储存方面占据核心地位[9]。与显热蓄热相比，相变材料的潜热蓄热具有优越的存储能力和几乎恒定的工作温度，因此PCMs在电热储存方面发展良好[10~12]。聚乙二醇(PEG)不仅具有较大的相变焓、无腐蚀性、不易出现过冷现象和相分离、化学性质较稳定的优点，而且具有易生物降解和价格低廉的特点。但是PEG导热性较差、且在固-液相变过程中，体积的巨大变化会导致液相泄露[13,14]。所以，目前通常会将氧化石墨烯、活性炭、金属及碳纳米管等高导热材料作为导电填料引入PEG基质材料中来制备聚乙二醇复合相变材料。

Wang等[15]制备了一种基于氧化石墨烯、PEG的新型固-固相变材料。与纯PEG相比，添加9.6%载体材料的CPCM的潜热仅降低5.3%，但其导热系数提高了111%，热峰释放率降低了33.4%。Qian等[16]采用单壁碳纳米管和PEG研究了一类新型纳米复合材料，该材料对PEG具有高达98%的高吸附性，且与纯PEG相比，导热系数大幅提高。Guo等[17]制作了一种由氧化石墨烯/碳纳米管网络和PEG组成的导电复合材料，该复合材料具有高导电性，并且具有较好的形状稳定性。诸多学者在提高PEG复合相变材料的导热性和防止其在相变时发生泄露做了大量研究，但添加的氧化石墨烯、单壁碳纳米管等导电填料价

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0115
收稿日期：2023-07-24
基金项目：科研基地-科技创新平台-新材料研究与开发（11011021001）
通讯联系人：刘太奇，主要从事纳米净化材料、航天材料和新能源材料研究，E-mail: liutaiqi@bipt.edu.cn

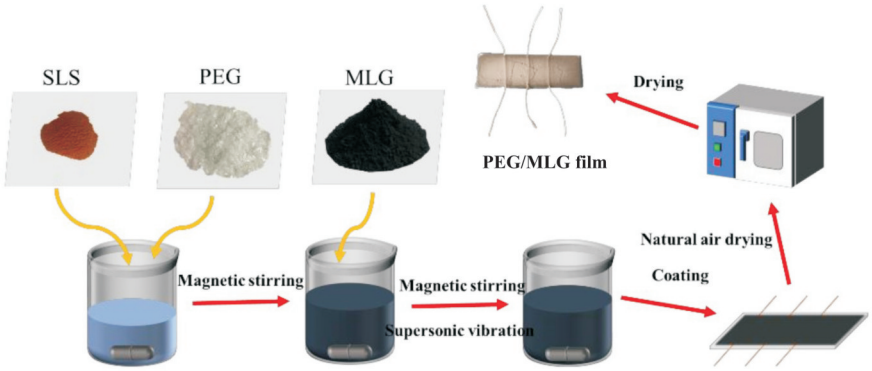


Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of electric heating film

格较高，且制备工艺较复杂，难以产业化发展。

为降低成本，本文选取价格低廉的多层石墨烯(MLG)为填料，它除了具有优良的导热性，还具有良好的吸附性和导电性。与金属类导电填料相比，MLG对环境友好，无腐蚀性；与氧化石墨烯、碳纳米管相比，MLG电导率更高，可控性更好，最重要的是价格低廉和工艺简单，能有效降低PEG复合相变材料的制作成本，便于实现产业化。

本文以电热转换相变材料为研究对象，基于PEG相变材料以及具有电热转换功能和吸附功能的MLG制备了一种复合相变电热材料，该材料发生相变时其外形保持不变，并且导热性良好，实现了电热转换与相变储能双功能的有机结合。

1 实验部分

1.1 原料和设备

多层石墨烯：工业级，典型值平均厚度1~3 nm，直径3~5 μm，电导率1000 S/cm，浙江聚孚化学产品有限公司；聚乙二醇粉末(PEG6000)：平均分子量6000~7500，广东汕头西龙化工厂；木质素磺酸钠(SLS)：法国Tembec；去离子水：实验室自制。

超声波清洗器：KQ-10E0型，昆山市超声仪器有限公司；

1.2 电热膜的制备

采用溶液混合法制备多层石墨烯-聚乙二醇复合相变电热膜。在烧杯中加入20 mL去离子水和0.1%(基于溶液质量，下同)的分散助剂SLS；称取适量的PEG6000粉末于分散液中，磁力搅拌至完全溶解。然后，将MLG粉末加入分散液中，磁力搅拌2 h，在80 ℃超声处理30 min，磁力搅拌30 min。最后，将PEG-MLG电热浆料均匀涂布在玻璃片上，在室温自然风干24 h，得到PEG/MLG相变复合电热膜。Fig.1为溶液共混法制备电热膜示意图，实验中以聚乙二醇固含量为基准，通过改变MLG的添加量制备了不同质量占比的电热膜。按照MLG的不同质量比分别标记为PEG/MLG(3%)，PEG/MLG(5%)，PEG/MLG(7%)和PEG/MLG(9%)。

1.3 测试与表征

1.3.1 表面形貌表征：使用S-3400N扫描电子显微镜(SEM，Chiyoda-ku，日本日立)观察和分析膜的表面形态。样品测定前，先将样品在105 ℃过夜烘干，取0.2 mg复合膜样品进行测定，不需喷金处理，加速电压为20 kV。

1.3.2 化学结构分析：使用Nicolet iS50 FT-IR光谱仪(美国Thermo Fisher Scientific)在400~4000 cm^{-1}范围内对PEG/MLG复合膜进行表征。采用KBr压片法，分辨率为4 cm^{-1}，扫描64次，纯的KBr作为空白样品进行扣除。采用X射线衍射仪(XRD，Rigaku Corp.，Akishima shi，日本)在5°~70°的2θ角范围内以8(°)/min的扫描速度对膜进行表征，分析电流和分析电压分别为20 mA和40 kV。

1.3.3 MLG在PEG基体中的分散性评价：在扫描电镜中观察MLG的分散状态(观察方法同1.3.1节)，并进一步取4个不同MLG含量的电热膜测其薄层电阻，求其平均值及标准差，观察其离散性进行评价。

1.3.4 热性能分析：采用差示扫描量热仪(DSC，Q2000，美国TA)分析电热膜的相变焓。取3~8 mg

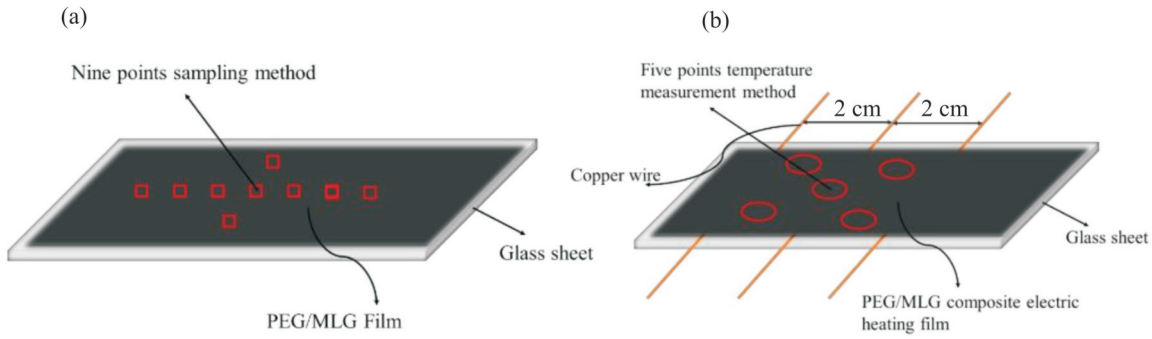


Fig. 2 (a) Nine-point sampling method; (b) five-point temperature measurement method

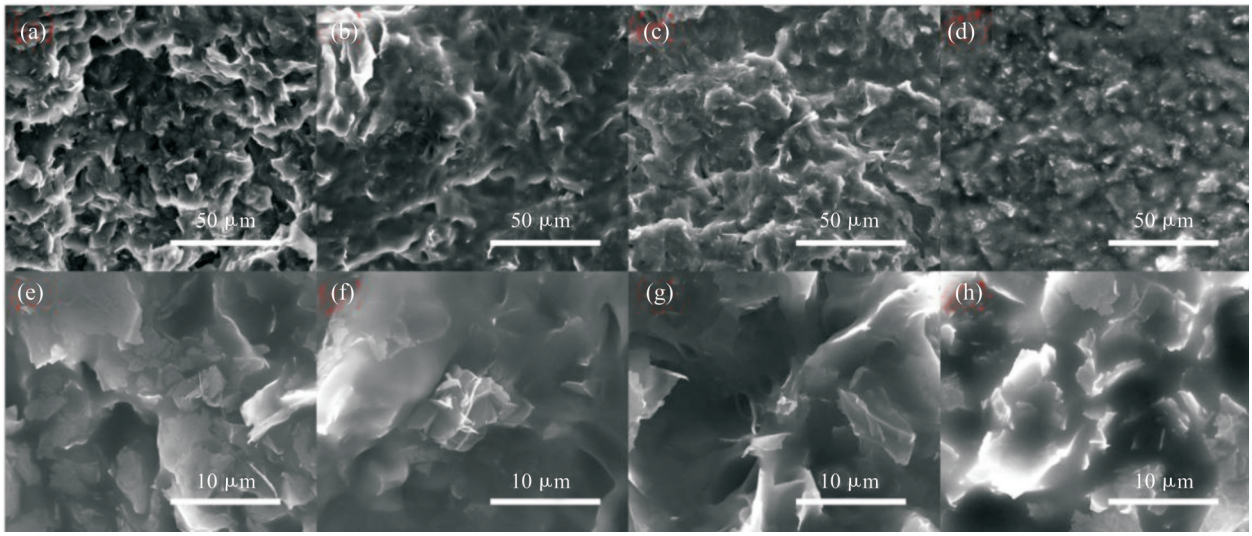


Fig. 3 SEM images of PEG/MLG electrothermal films: (a~d) electrothermal films at 2000×; (e~h) electrothermal films at 10000×
(a): PEG/MLG (3%); (b): PEG/MLG (5%); (c): PEG/MLG (7%); (d): PEG/MLG (9%); (e): PEG/MLG (3%); (f): PEG/MLG (5%); (g): PEG/MLG (7%); (h): PEG/MLG (9%)

复合膜，在流速50 mL/min的氮气保护下，从0 ℃以10 ℃/min升温至120 ℃，在此温度保持5 min以消除样品的热历史，之后以10 ℃/min降到25 ℃，记录整个升降温过程中的热流变化。

1.3.5 电阻率测试：使用四探针电阻测试仪（ST-2253，苏州晶格电子有限公司）在每个膜上的9个点测量薄层电阻。测量点显示在Fig.2(a)中。

1.3.6 电热性能分析：将电热材料平铺在隔热海绵上与接触调压仪（XSYZ-TSGC，江苏圣仑化工科技有限公司）相连，通过调节接触调压仪改变电压，使用TM330红外测温仪（TM-330，南京泰克曼电子有限公司）对电热材料进行等距离5点采样测温，即得到此电压下的电热材料的温度分布与平均发热温度。采样测温方法详见Fig.2(b)。

1.3.7 热稳定性能分析：在氮气保护下，用Shimadzu DTG-60热分析仪（Shimadzu Corp, Kyoto, 日本）在室温至800 ℃的温度范围内以10 ℃/min的加热速率对样品的热稳定性能进行分析。

2 结果与讨论

2.1 PEG/MLG电热膜的制备及微观形貌

将PEG6000粉末倒入分散液中，完全溶解后加入不同比例的MLG粉末，形成聚乙二醇多层石墨烯复合电热涂料，将电热涂料均匀涂敷在载玻片上，自然风干24 h，再放入烘箱中100 ℃烘30 min，得到PEG/MLG复合电热膜。

通过SEM分析研究不同MLG含量的PEG/MLG膜的微观结构。Fig.3(a~h)显示了PEG/MLG

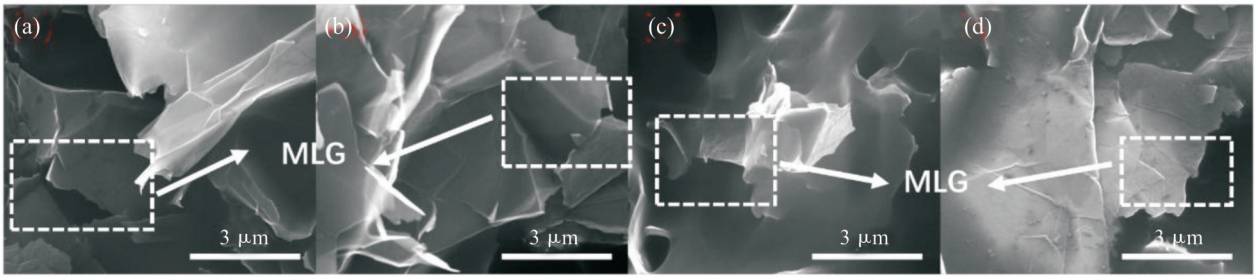


Fig. 4 SEM images of PEG/MLG electrothermal films
(a~d): electrothermal film at 50000×; (a): PEG/MLG (3%); (b): PEG/MLG (5%); (c): PEG/MLG (7%); (d): PEG/MLG (9%)

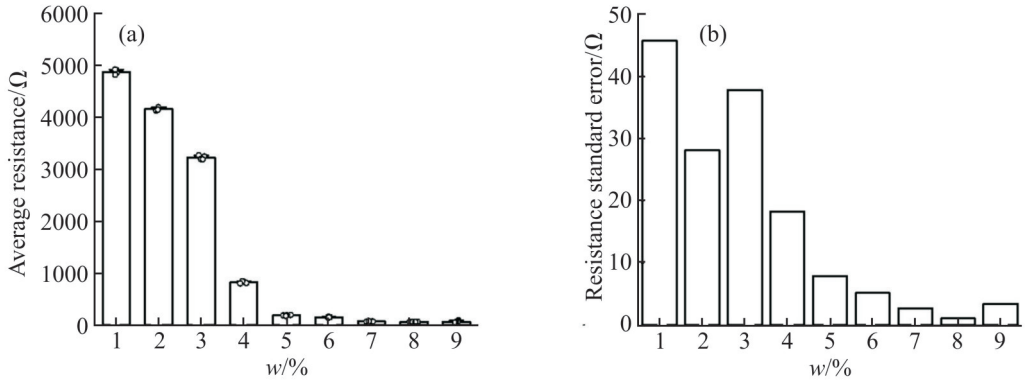


Fig. 5 Plots of average resistance and standard error of resistance of PEG/MLG electrothermal films
(a): average resistance; (b): standard error of resistance

(3%)，PEG/MLG(5%)，PEG/MLG(7%)和 PEG/MLG (9%)膜的形态。由图可知，PEG/MLG 膜是由 MLG 导电填料和 PEG 相变材料相互包裹重叠组成。当 MLG 均匀地分散在 PEG 基体中时，在两者相互作用力下，MLG 牢牢地吸附在 PEG 表面，形成许多相互重叠的“褶皱”，搭接了一条高效的导热通路，可使热量沿着分子链更快地传递，从而使复合相变材料的导热性显著提高。此外，Fig.3(e, f)显示，一些 MLG 片相互连接形成了网络结构。当 MLG 的含量较低时，虽然 MLG 在基体中相互有接触，但没有形成明显的连续导电通道。随着 MLG 含量的增加，其聚集物变多，且在基体中的距离更近，因此相互接触的概率更高，导电通道开始连续且更加紧密。

2.2 MLG 在 PEG 基体中的分散

为充分发挥 MLG 的复合效果进而制备高性能 PEG/MLG 复合相变材料，必须克服 MLG 的团聚使其充分分散在 PEG 基体中。MLG 的亲水/疏水性质类似于碳纳米管/碳纳米纤维等纳米碳材料（NCM），NCM 由于其高比表面能易于团聚，需要将其均匀分散到基体材料中才能充分发挥复合效果。为解决此问题，研究者们通常采用超声分散和添加分散助剂等方法[18]。如 Fig.1 所示，本文采用添加木质磺酸钠分散剂结合适当时间的超声和磁力搅拌的制备工艺将 MLG 分散到 PEG 基体中（PEG 本身可做分散剂）；然后采用观察其微观结构和其电阻离散性的方法对 MLG 在 PEG 基体中的分散效果进行评价[19]。

通过 SEM 分析定性的研究了 MLG 在 PEG 基体中的分散性，如 Fig.4(a~d)所示，在 PEG/MLG 薄膜中可以清楚地观察到 MLG 片，并且 MLG 以大量极薄的自由单片的形式分布在 PEG 基体中，而较少成团地聚在一起。由此可知 MLG 在 PEG 基体中的分散比较均匀。

通过电镜观察 MLG 在 PEG 基体中的分散的方法只能进行定性分析。因此，本文进一步结合观察其电阻离散性的方法对 MLG 在 PEG 基体中的分散效果进行定量评价。同一含量的 MLG 在 PEG 基体中均匀分散时，形成的 PEG/MLG 复合材料的电阻更小，且电阻标准差更小（即不同试件的电阻值离散性

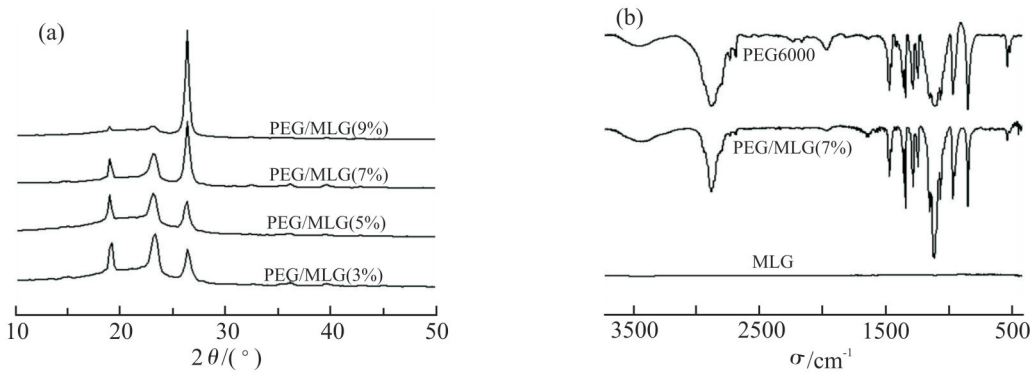


Fig. 6 (a) XRD patterns of PEG/MLG electrothermal films; (b) FT-IR spectra of MLG, PEG6000 and PEG/MLG electrothermal film

小)。Fig.5为所有含量的PEG/MLG复合材料的电阻的平均值和电阻的标准差。所有含量的PEG/MLG复合材料的平均电阻与试样电阻分布接近,且最大的电阻标准差为45.7 Ω,仅为平均电阻值的0.94%,这说明同一MLG含量的所有试件的电阻值都比较接近,电阻值的离散性较小,即MLG在PEG基体中能够均匀分散。

本文为将MLG均匀分散在PEG基体中,采用了超声分散和添加分散助剂的方法。并对实验结果结合电镜图和电阻离散性分析对MLG在PEG基体中分散效果进行了定性和定量的综合评价,结果表明MLG在PEG基体中分散均匀。

2.3　PEG/MLG电热膜的结构表征

进一步用XRD和FT-IR研究了纯PEG6000、支撑材料(MLG)和相应的复合PCMs(PEG/MLG),以分析PCMs和支撑材料的晶体结构和化学相容性。纯PEG6000,MLG和PEG/MLG的XRD曲线如Fig.6(a)所示。如图所示,在19°和23°时,PEG6000出现2个尖锐的衍射峰,这与文献中报道的特征衍射峰位置一致[20]。在MLG的XRD谱中,26°附近的宽峰是MLG的特征峰。在PEG/MLG的XRD图谱中,PEG和MLG的2个特征峰仍然存在,但PEG衍射峰的强度下降,因为与纯PEG相比,MLG作为一种杂质会影响其结晶性能。随着MLG含量的增加,复合相变材料中PEG衍射峰的强度逐渐降低,这是因为在复合材料中,MLG在π-π键和范德华力的作用下均匀地吸附在PEG表面,限制了部分PEG分子链的自由运动,从而影响了PEG的结晶性能,这与SEM分析结果一致。此外,XRD图谱没有显示新的衍射峰,表明PEG和MLG之间没有发生化学反应,只有物理作用。

Fig.6(b)为MLG,PEG6000和PEG/MLG的FT-IR光谱图。在MLG的光谱中,没有特征峰。在PEG6000的光谱中,可以观察到PEG在962 cm^{-1}的结晶峰和在1060 cm^{-1},1103 cm^{-1}和1150 cm^{-1}的C—O—C伸缩振动的三联峰,在1103 cm^{-1}处达到最大值。此外,还可以观察到—CH_2在2889 cm^{-1}处的伸缩振动[21]。在PEG/MLG复合相变材料中,PEG的特征峰仍然存在,没有产生其他新的特征峰。只观察到吸收峰强度的轻微变化和基团振动带的轻微移动。这是因为在复合相变材料中,MLG和PEG之间的作用力阻碍了PEG分子链的运动,造成了相应峰位的移动现象。通过FT-IR分析可以看出,PEG/MLG复合相变材料的各组分只是物理混合,各组分之间的化学相容性良好,这与XRD的分析结果一致。

2.4　PEG/MLG电热膜的热稳定性分析

进一步研究了不同MLG含量的PEG/MLG复合相变材料的相变温度和相变焓。如图所示,Fig.7(a)显示了PEG6000,PEG/MLG(3%),PEG/MLG(5%),PEG/MLG(7%)和PEG/MLG(9%)膜的DSC曲线。在加热过程中,所有的曲线都有非常相似的趋势,出现了1个比较明显的吸热峰,这表明PEG/MLG复合相变材料具有与PEG类似的相变特性。由于MLG的加入,PEG/MLG复合相变材料的相变温度呈下降趋势。其原因是MLG与PEG混合后,形成了具有高导热性的三维传热网络,显著增强了复合相变材料的

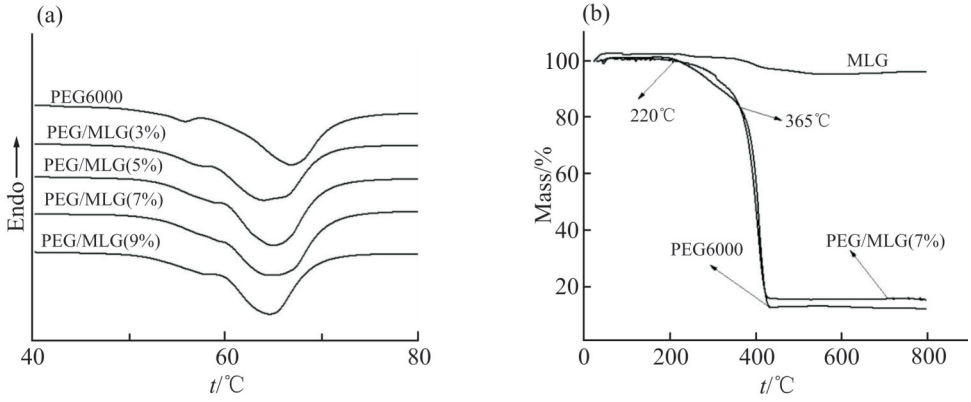


Fig. 7 (a) DSC plots of PEG/MLG electric heating films; (b) TG plots of PEG6000, MLG and PEG/MLG (7%) electric heating film

热响应能力，从而加速了其相变过程。而且随着MLG含量的增加，PEG/MLG复合相变材料的相变焓值随之下降，由186 J/g分别降至171 J/g，169 J/g，163 J/g和156 J/g。其原因是PEG是复合相变材料中唯一的相变潜热物质，MLG含量的增加必然导致单位质量样品中PEG的质量比下降，所以复合相变材料的相变焓必然降低。此外，还可能是在MLG π-π键和范德华力的作用下，MLG均匀地吸附在PEG表面，限制了部分PEG分子链的自由运动，影响了PEG的结晶性能，因而表现出不同程度的焓值损失。

热稳定性是评价用于热能储存的PEG/MLG复合相变材料性能的一个重要参数。通过TGA分析了纯PEG6000，MLG和PEG/MLG(7%)膜的热稳定性，曲线显示在Fig.7(b)中。MLG的明显失重开始于360 ℃左右，在600 ℃附近停止分解，但仍有较高的残留物。纯PEG6000的TGA曲线在220 ~430 ℃之间表现出明显的失重，PEG6000残留物的质量分数较低，原因为其含氧官能团的分解。PEG/MLG复合相变材料的质量分解趋势与PEG6000一致，可归结为PEG6000的分解，而PEG/MLG(7%)的残留量高于PEG6000，这与MLG的添加量一致。此外，在220~365 ℃之间，PEG/MLG复合相变材料样品的失重率高于PEG6000，这可能是添加MLG的缘故。365 ℃之后，PEG/MLG（7%）的曲线斜率略大于PEG6000，结合MLG的热失重区间，其原因可能是MLG具有较高的导热性，显著增强了复合相变材料的热响应能力，分解过程也进行得更快。TGA实验证明改性材料具有良好的热稳定性，与氧化MLG等导电填料相比，MLG导电填料在较高温度下也不易分解，能将PEG相变材料牢牢地吸附不会发生泄漏。

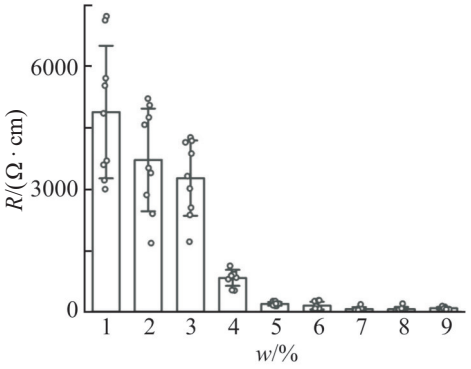


Fig. 8 Resistivity of PEG/MLG electric heating film with different graphene contents

2.5 PEG/MLG电热膜的导电性能分析

电阻率是描述材料导电性的一个重要参数。不同MLG含量的PEG/MLG电热相变材料的电阻率如图所示。从Fig.8中可以看出，随着导电填料MLG含量的增加，PEG/MLG电热相变材料的电阻率呈现出指数级的下降趋势，然后放缓，直至基本保持不变。这种电阻率的突然变化被称为“渗透”。出现这种现象的原因是，随着电热材料中导电填料含量的增加，导电填料在相变材料基质中相互接触的概率也在增加，当导电填料的含量增加到一定值时，导电填料之间就会形成连续的导电网络，电阻率迅速下降，这时，导电填料的含量被称为渗流阈值。从图中可以看出，电热材料的渗流阈值出现在MLG质量分数4%左右，此时突变电阻率为830.7 Ω·cm，但其电

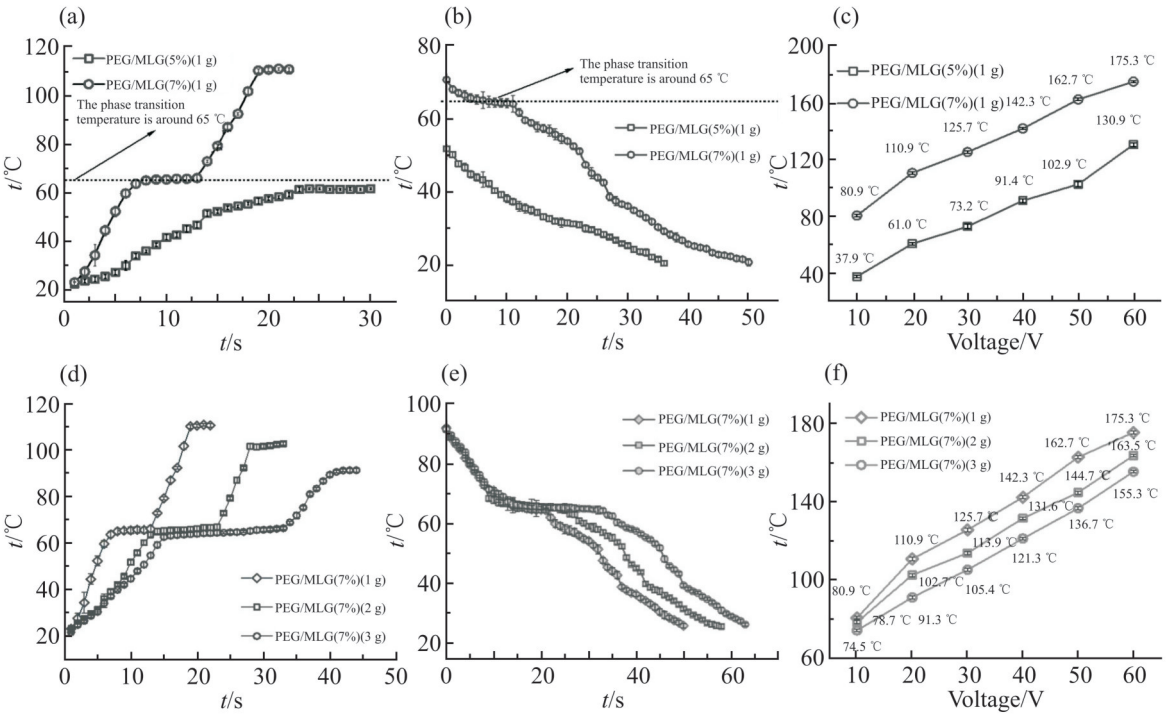


Fig. 9 (a) Temperature rise curves of 1 g PEG/MLG (5%) and PEG/MLG (7%) electric heating films at 20 V; (b) temperature drop curves of 1 g PEG/MLG (5%) and PEG/MLG (7%) electric heating films; (c) temperature curves of 1 g PEG/MLG (5%) and PEG/MLG (7%) electric heating films heating at different voltages; (d) 1 g, 2 g and 3 g PEG/MLG (7%) electric heating film heating up curves at 20 V; (e) 1 g, 2 g and 3 g PEG/MLG (7%) electric heating film cooling down curves at 20 V; (f) 1 g, 2 g and 3 g PEG/MLG (7%) electric heating film heating temperature curves at different voltages

阻率仍然很高。这是因为材料的导电性不仅取决于导电网络的形成,还取决于网络内电荷载流子的迁移。此时MLG的含量相对较低,虽然在基体中相互接触,但并没有形成明显的连续导电通道;而且此时MLG聚集物较多,施加外部电压后,电子迁移依靠的连续导电通道较少,颗粒之间相互靠近产生的隧道电流较小,导致涂层的电阻率较高。随着MLG含量的增加,基体中MLG之间的距离更近,相互接触的概率更大,导电通道开始连续,此时,电子主要在导电通道内迁移,一些聚集体离主导电通道非常近,热振动电子有几率穿越势垒,在彼此之间过渡产生隧道电流。涂层内部的导电网络明显更加完整,宏观表现为涂层电阻率逐渐降低,这与SEM分析一致。此外,随着MLG含量的增加,PEG/MLG电热相变材料的电阻率偏差也在降低,说明MLG在电热材料中的分布更加均匀。

2.6　PEG/MLG电热膜的电热性能分析

由于1%~3%MLG含量的电热膜电阻过高,6%,8%和9%MLG含量的电热膜的电阻与7%MLG含量的电热膜电阻相近,所以未对其进行电热测试,将4%,5%和7%MLG含量的电热浆料涂覆在玻璃片上,固化成膜后接入交流电,对膜表面温度进行测量。Fig.9(a)为1 g PEG/MLG(5%)和PEG/MLG(7%)电热膜在电压20 V下的发热温度曲线。由于4%MLG含量的电热膜电阻过高,在20 V时并未出现明显表观发热现象,故未在图上列出,MLG质量分数5%时,电热膜出现表观发热温度,并在20 V电压下,发热温度达60 ℃,但未到达相变温度。该现象可以用MLG出现“渗流”行为解释:MLG质量分数4%时,导电网络未完全形成,涂层内部电路大部分处于开路状态,电流受阻;MLG质量分数5%时,涂层内部开始形成导电通道,外加电压后电流通过,出现焦耳热效应。随着MLG含量的增加,导电网络不断完善,当MLG质量分数7%时,电热膜在20 V电压下发热温度即可达到114 ℃。Fig.9(a)为20 V电压下不同MLG含量涂膜对应的升温曲线,Fig.9(b)为不同MLG含量涂膜对应的降温曲线。可见MLG含量越高,在同电压下达到的温度就越高,

储热能力更强，保温时间更久。Fig.9(c)为1 g PEG/MLG(5%)和PEG/MLG(7%)电热膜在不同电压下发热温度曲线，随着电压增加，电热膜的温度逐步升高。Fig.9(d)为不同质量PEG/MLG(7%)电热膜在20 V电压下发热温度曲线，随着电热膜质量增加，电热膜在相变温度附近的保温平台延长。Fig.9(e)为不同质量PEG/MLG(7%)电热膜降温曲线，随着电热膜的质量增加，电热膜的保温平台与时间都增加。Fig.9(f)为不同质量 PEG/MLG(7%)电热膜在不同电压下的发热温度，即证明了可以通过改变电热膜的质量调节其发热温度。

3 结论

本文以价格低廉的MLG为导电填料，PEG为基体，通过溶液共混法成功制备了包覆良好的电热膜。结果表明，在制备过程中，PEG和MLG之间为物理混合，MLG在PEG中分散较好，并且MLG在PEG中构建了杂化网络，其中MLG提供了导热路径，并限制了PEG在相变过程中的泄漏。与价格高昂的氧化石墨烯相比，MLG缺陷更少，在高温下仍能保持优良的热稳定性。此外，PEG/MLG复合相变材料具有更高的相变焓和储热能力，MLG质量分数为7%时，该复合相变材料相变焓为164 J/g，3 g PEG/MLG(7%)样品在20 V电压下可从室温升高并稳定在91.3 ℃，并且能在相变温度65 ℃附近保温280 s以上。本文制备了具有电热相变性能的新材料，其成本低、电热性能好。该材料可在安全电压下使用，并与太阳能结合在没有电网的环境下提供热能，也可在电力移峰填谷、石油管道保温及工业余热回收等领域广泛应用。

参考文献：

[1] Sundararajan S, Samui A B, Kulkarni P S. Synthesis and characterization of poly (ethylene glycol) (PEG) based hyperbranched polyurethanes as thermal energy storage materials [J]. Thermochimica Acta, 2017, 650: 114-122.

[2] 刘晓, 赖光洪, 夏春蕾, 等. 混凝土高性能减水剂的绿色与节能制备方法研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(3): 172-180.
Liu X, Lai G H, Xia C L, *et al*. Research progress on green and energy- saving preparation methods of high- performance water reducing agents for concrete[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(3): 172-180.

[3] Trencher G, Broto V C, Takagi T, *et al.* Innovative policy practices to advance building energy efficiency and retrofitting: approaches, impacts and challenges in ten C40 cities[J]. Environmental Science & Policy, 2016, 66: 353-365.

[4] Guo F, Zhu X, Li P, *et al.* Low- grade industrial waste heat utilization in urban district heating: simulation-based performance assessment of a seasonal thermal energy storage system[J]. Energy, 2022, 239: 122345.

[5] Wu J, Sun Y, Wu B, *et al.* Perfect metamaterial absorber for solar energy utilization[J]. International Journal of Thermal Sciences, 2022, 179: 107638.

[6] Zhang H, Zhou S, Gu W, *et al.* Optimal operation of micro-energy grids considering shared energy storage systems and balanced profit allocations[J]. CSEE Journal of Power and Energy Systems, 2022, 9: 254-271.

[7] Zhang Y, Umair M M, Zhang S, *et al*. Phase change materials for electron- triggered energy conversion and storage: a review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 22218-22228.

[8] Su W, Darkwa J, Kokogiannakis G. Review of solid–liquid phase change materials and their encapsulation technologies[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 48: 373-391.

[9] Wang W, Li H, Guo S, *et al.* Numerical simulation study on discharging process of the direct- contact phase change energy storage system[J]. Applied Energy, 2015, 150: 61-68.

[10] Ke G, Jin X, Cai G, *et al*. A novel composite cotton yarn with phase change and electrical conductivity functions[J]. Journal of Industrial Textiles, 2022, 51: 554S-568S.

[11] Rahmanian-Koushkaki H, Rahmanian S, Moein-Jahromi M, *et al.* Performance evaluation of concentrated photovoltaics with phase change materials embedded metal foam-based heat sink using gradient strategy[J]. International Journal of Energy Research, 2022, 46: 12290-12315.

[12] Zhang J, Mu J, Chen S, *et al.* Mechanically strong, flexible, and multi- responsive phase change films with a nacre- mimetic structure for wearable thermal management[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 75: 229-239.

[13] Yin Q, Xu F, Sun L, *et al.* MWCNTs/hydroxypropyl cellulose/polyethylene glycol- based shape- stabilized phase change materials[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2022, 147: 6583-6592.

[14] Zhang D, Li C, Lin N, *et al.* Mica-stabilized polyethylene glycol composite phase change materials for thermal energy storage[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2022, 29: 168-176.

[15] Wang F, Zhang P, Mou Y, *et al.* Synthesis of the polyethylene glycol solid-solid phase change materials with a functionalized graphene oxide for thermal energy storage[J]. Polymer Testing, 2017, 63: 494-504.

[16] Qian T, Li J, Feng W. Single-walled carbon nanotube for shape stabilization and enhanced phase change heat transfer of polyethylene glycol phase change material[J]. Energy Conversion and Management, 2017, 143: 96-108.

[17] Guo X, Liu C, Li N, *et al.* Electrothermal conversion phase change composites: the case of polyethylene glycol infiltrated graphene oxide/carbon nanotube networks[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 15697-15702.

[18] Raki L, Beaudoin J, Alizadeh R, *et al.* Cement and concrete nanoscience and nanotechnology[J]. Materials, 2010, 3: 918-942.

[19] 董荣珍, 冯朝阳, 卫军, 等. 聚乙烯吡咯烷酮对石墨烯-水性聚氨酯体系分散性的影响[J]. 中南大学学报:自然科学版, 2022, 53 (8): 2988-2995.
Dong R Z, Feng C Y, Wei J, *et al*. Effect of polyvinylpyrrolidone on graphene? effect of polyvinylpyrrolidone on the dispersibility of aqueous polyurethane systems[J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2022, 53(8): 2988-2995.

[20] 崔雯琦, 杨曙光, 李红周, 等. 聚乙二醇高导热定形相变复合材料的制备及其性能研究[J]. 化工学报, 2023, 73(12): 5660-5671.
Cui W Q, Yang S G, Li H Z, *et al*. Preparation of poly(ethylene glycol) high thermal conductivity phase change composites and their properties[J]. Journal of Chemical Engineering, 2022, 73 (12): 5660-5671.

[21] 吕文刚, 康伟伟, 赵宏, 等. 超亲水超轻聚乙二醇/石墨烯气凝胶对喹啉的吸附性能研究[J]. 太原理工大学学报, 2021, 52(5): 693-701.
Lü W G, Kang W W, Zhao H, *et al.* Adsorption of quinoline on superhydrophilic and ultralight polyethylene glycol/graphene aerogel[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2021, 52 (5): 693-701.

Preparation and Performance of Polyethylene Glycol/Graphene Composite Phase Change Electric Heating Film

Chengxi Xie, Taiqi Liu, Rong Zhao, Feixiang Wu, Jie Ren

(*Environmental Materials Research Center, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China*)

ABSTRACT: Energy-saving materials are nowadays research hotspots. In this paper, electrothermal films with good electrical properties were prepared by solution blending using multilayer graphene (MLG) with low cost as conductive filler and polyethylene glycol (PEG) with excellent latent heat performance as substrate. The surface morphology, structural properties, phase change enthalpy, thermal stability and electrothermal properties of the phase change electrothermal materials were analyzed by SEM, FT-IR, XRD, DSC, TGA and elevated temperature experiments. The SEM results show that the MLG is better dispersed in the PEG matrix and the MLG hybridization network is constructed in PEG, in which MLG provides the thermal conductivity path and limits the leakage of PEG during phase change process. The FT-IR and XRD results show that there is no chemical reaction between PEG and MLG during preparation process, but with the crystallinity of PEG reduced. And the DSC and TGA analysis show that the enthalpy of phase transition of the composite phase change material is 164 J/g at 7% MLG content, and the onset of heat loss temperature is about 300 ℃. The temperature rise and fall experiments show that the electric heating film has reliable temperature regulation performance, and the 3 g PEG/MLG (7%) sample can be heated up to 91.3 ℃ at 20 V, and it can be held for more than 280 s near the phase transition temperature of 65 ℃.

Keywords: phase change materials; electrothermal conversion; polyethylene glycol; phase change enthalpy