http://pmse.scu.edu.cn

高稳定性相变储能复合材料的制备及其光电转换性能

赵中国[1], 王筹萱[1], 王开源[1], 薛 嵘[1], 苏巨桥[2], 刘欣月[1], 申思扬[1], 杨 其[3]

（1.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，陕西 汉中 723000；2. 贵州轮胎股份有限公司，贵州 贵阳 550000；3. 四川大学 高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室，四川 成都 610065）

摘要：文中采用溶液法制备了以聚乙二醇(PEG)为基体、聚乳酸(PLA)和碳纳米管(CNTs)为支撑结构的相变复合材料。通过微观结构发现，CNTs在PEG相变复合材料中呈类“隔离”结构分布，显著降低了PEG相变复合材料的导电逾渗阈值，从0.46%（PLA/CNTs）降低至0.13%（PEG/PLA/CNTs）；且PEG/PLA/CNTs相变复合材料在100次的热力学循环测试中能够保持良好的热循环稳定性和化学结构，在160 ℃的高温环境中能够保持良好的形状稳定性，未出现PEG泄露和塌陷现象。在温敏响应行为研究中发现，PEG/PLA/CNTs相变复合材料实现了PTC效应到NTC效应的转变；随着测试温度的提高，相变复合材料的能量储能平台逐渐变宽，最高可达37.2 min。在光-电-热效应测试中发现，PEG/PLA/CNTs复合材料在不同的光照强度下均能体现出储能效果和光电转换效率（η），在150 mW/cm^{2}光照强度下复合材料的η值达到了42.9%，且随着光照强度的增加，复合材料的η值随之上升。

关键词：相变复合材料；导电性能；光电效应；温敏响应

中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）07-0123-13

随着全球工业化进程的迅猛推进和人口迅速增长，全球能源危机和环境污染问题变得日益严峻。为了减轻能源需求和环境压力，大量的能源材料和设备不断涌现，使得能源领域的关注重心逐渐转向可再生的绿色能源[1~3]。尽管如此，由于现代技术、地理环境和经济成本等多种因素的制约，可再生能源仍未能完全取代传统的煤炭、石油和天然气等化石燃料。在可再生能源中，太阳能被视为最具发展前景的清洁能源之一，但其间歇性严重影响了其利用效率[4~6]。相变储能技术使相变材料（PCMs）被认为是一种有效的太阳能转换、储存和利用途径，能够解决能源供需在时间和空间上的不匹配问题[7]。与传统的热能储存材料不同，PCMs具有更高的能量存储能力和相对稳定的储能/释放温度，因此能够有效地解决太阳能的间歇性问题。基于相变材料的光热转换储能材料在实际应用中具有广阔的前景。Zhou等[8]以聚乙烯醇（PVA）包覆的炭化木质化巴沙木（CDW）为基体，开发出了具有多重能量转换能力的聚乙二醇(PEG)基相变复合材料（SSPCCs）。经过PVA包覆的SSPCCs展现出高相变焓值（熔化焓为152.9 J/g，结晶焓为147.2 J/g），展现了出色的热能储存和转换能力，包括光热转换结构和电热转换效应。

在PCM太阳能存储应用中，泄漏和低热导率被视为主要缺陷。为了解决这一问题，许多科学家将支撑材料和导热增强填料与有机PCM相结合，以制备稳定的PCM复合材料。Ren等[9]采用定向冷冻干燥法，成功合成了具有结构可调性的水性聚氨酯(WPU)/氮化硼(BN)气凝胶，用作定形骨架结构，然后通过浸渍石蜡（PW）制备出复合相变材料。所得到的PW/WPU/BN复合材料（PCM-2.5）表现出高导热率(0.96 W/(m·K))和高储能密度（140.04 J/g）。另一方面，针对相变材料的定形应用，碳系纳米材料如碳

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0139
收稿日期：2023-08-26
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）
通讯联系人：杨其，主要从事聚合物加工研究，E-mail: yangqi@scu.edu.cn

纳米管、石墨纳米颗粒和石墨烯纳米片因其宽谱吸收特性、高效的光热转换和出色的导热性而备受关注。尤其是碳纳米管作为广泛应用的碳基材料，正快速发展，并且作为可再生能源存储材料的纳米填充物拥有巨大潜力。Yan等[5]采用PEG作为相变材料，将氨基丙基二氧化硅（SiO_2）网络和羧基多壁碳纳米管（MWCNTs-COOH）作为支撑材料，采用溶胶-凝胶法合成了一种新型的光致相变材料PEG/SAM。该材料具有诸多优点，包括改善的热导率（相对于PEG增加了43.5%~108.7%）、高能量存储密度（116~133 J/g）、高光热转换和存储效率（85.8%~88.3%）以及良好的形状稳定性能。Cao等[10]制备了一种简单的石墨烯-碳纳米管气凝胶复合材料，能够有效控制相变复合材料的导热性，添加仅1%石墨烯-碳纳米管气凝胶的相变复合材料导热系数为0.76 W/(m·K)。然而，目前针对相变复合材料在添加碳系填料后温敏响应和多范围光照下势能响应的研究较为匮乏。

因此，本文在相变材料为基体的前提下，制备了一种高灵敏温度、光照响应的相变储能复合材料，进一步深入探究了相变复合材料的温度响应及其光-热-电转换行为。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚乙二醇：相对分子质量10000，天津市科密欧化学试剂有限公司；碳纳米管(CNTs)：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。

平板硫化机：XLB25-D，众诚精密仪器有限公司；激光导热仪：DXF-900, 美国TA公司；傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）：Nicolet 6700，美国Nicolet公司；红外热像仪：优利德UTi320E。

1.2 样品制备

首先，将一定质量的CNTs加入二氯甲烷中进行超声分散1.5 h，得到均匀的分散液；随后将一定质量的PEG和PLA加入CNTs预分散液中，在室温搅拌30 min；其次，将溶液置于40 ℃的油浴锅中不断搅拌直至溶剂完全挥发，得到PEG/PLA/CNTs粉体，将该粉体命名为$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$，下标“x”表示CNTs在复合材料中所占质量分数。根据前期的研究[11,12]，选取了PLA/CNTs复合材料导电逾渗阈值附近的CNTs含量（质量分数0.6%）制备PLA/CNTs复合材料。最后，通过平板硫化机在170 ℃的温度环境下，将$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$共混物预热5 min，在10 MPa的压力环境下热压5 min，最后冷却得到尺寸为50 mm×4 mm×2 mm的哑铃型测试样条，实验配比如Tab.1所示。

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。

Tab. 1 Mass fraction of PEG /PLA/CNTs composites

Sample	*w*(PLA)/%	*w*(CNTs)/%	*w*(PEG)/%
$PEG_{60}PLA_{40}$	40		60
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.05}$	40	0.05	60
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$	40	0.1	60
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.15}$	40	0.15	60
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.2}$	40	0.2	60
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.4}$	40	0.4	60
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$	40	0.6	60
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{1}$	40	1.0	60
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{2}$	40	2.0	60

1.3.2 热红外成像试验:将样品放置在置物台上,给样品施加光照,用热红外成像仪进行实时录制,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** 分析:将样品在 Mettler toledo1/500 型(瑞士 Mettler toledo 公司)DSC 设备中进行分析。设定 100 次 DSC 升降温循环程序:首先在铝制坩埚中放置 5~10 mg 实验样品,在氮气氛围中将样品从 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), 气体流速为 50 mL/min。

1.3.4 傅里叶变换红外光谱分析:为了探究 100 次循环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。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,放入红外光谱分析仪中进行分析,扫描 3 次,分辨率是 4 cm^{-1},扫描范围为 500~4000 cm^{-1}。

1.3.5 形状稳定性分析:为了探究 PLA 和 CNTs 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 ℃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 12.7 mm、厚度 2 mm 的圆柱形样品表面,放入激光导热仪测试样品的导热性能。

根据式(1)计算复合材料的热导率:

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

式中:α——复合材料的热扩散系数,cm^2/s;C_p——复合材料的比热容,J/(g·℃);ρ——复合材料的密度,g/cm^3。

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(常州同惠电子股份有限公司)测试复合材料的导电性能。根据式(2)和式(3),计算复合材料的电导率[13]

$$\delta = 1/\rho \tag{2}$$

$$\rho = RS/L \tag{3}$$

式中:δ——电导率,S/m;ρ——电阻率,Ω·m;R——所测电阻阻值,Ω;S——样品横截面积,m^2;L——样品长度,m。

通过逾渗理论公式,可以得到复合材料的逾渗域值(m_c),

$$\sigma = \sigma_0(p - p_c)^t \tag{4}$$

式中:σ——材料电导率,S/m;σ_0——填料电导率,S/m;p——复合材料中导电填料质量分数,%;p_c——导电填料的临界质量分数,%;t——与质量维数有关的系数(比例因子)。

1.3.8 微观形貌表征:为了观察 CNTs 在复合材料基体中的分布状态,采用偏光显微镜(POM,Olympus BX51, 日本)对其进行观察。将样品放置在载玻片上,升温至 170 ℃直至样品完全熔融后,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 扫描电子显微镜分析:复合材料的微观形貌使用日本理学株式会社 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜(SEM)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。

1.3.10 循环温度-电阻测试:通过连接绝缘电阻仪和温度控制装置(TH2684A 型电阻仪,常州同慧电子有限公司;WCY-SJ 程序升降温控制仪,南京桑力电子设备厂)对复合材料在不同的热处理温度(T_c= 60 ℃,80 ℃,100 ℃和 120 ℃)进行 5 次循环温度-电阻测试,实时记录电阻随温度的变化,通过其电阻变化率反映复合材料的电阻-温度响应行为。

2　结果与讨论

2.1　复合材料导电性能分析

为了探究 CNTs 和 PEG 的加入对 $PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$ 复合材料导电性能的影响,对 $PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$ 复合材料进行导电性能测试,如 Fig.1 所示。从 Fig.1(a)中可以看出,$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$ 复合材料导电性能随着 CNTs 含量的增加表现出了逐渐提高的现象。当加入 CNTs 的质量分数小于 0.05%时,$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$ 的电导率没有明显变化,这是因为 CNTs 纳米粒子在基体中含量较低、间距过大,难以形成连续的导电网络。随着 CNTs 含量的不断提高,从 0.05%增加至 0.6%时,复合材料的电导率急剧升高,电导率变化趋势体现出了显著的逾渗现象。当 CNTs 的质量分数为 1.0%时,$PEG_{60}PLA_{40}CNT_1$ 复合材料的电导率由 9.97×10^{-9} S/m 提升到 1.84×10^{-2} S/m,大约提升了 6

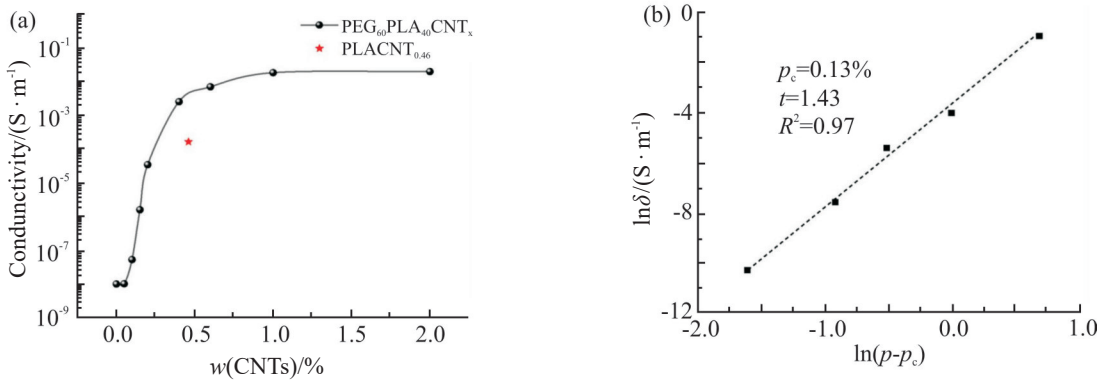


Fig. 1 (a) Conductivity curve of PEG/PLA/CNTs composites and (b) corresponding fitted curve

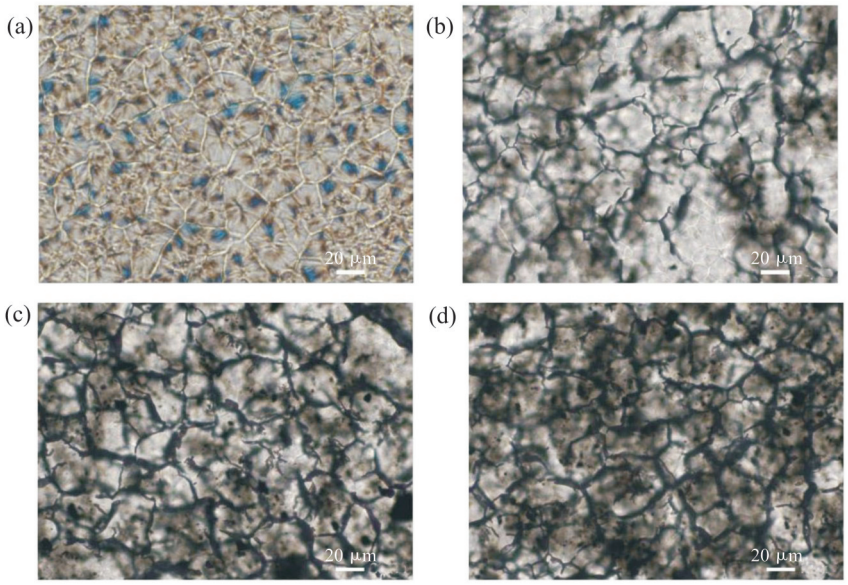


Fig.2 PLM pictures of $PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$ composites: (a) $PEG_{60}PLA_{40}$; (b) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$; (c) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$; (d) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$

个数量级。而随着CNTs添加量的继续增加，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$复合材料的电导率略微增加，但曲线逐渐趋于平缓，说明此时CNTs在复合材料中构建的导电网络结构已经完善。

利用式(4)对其导电数据进行拟合，如Fig.1(b)所示，拟合得到复合材料逾渗阈值为0.13%，与$PLACNT_x$复合材料0.46 %逾渗值相比，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料的逾渗值显著降低，这可能是由于以PEG为基体后，CNTs在复合材料中的分散状态更加均匀，能够在低含量下形成完善的导电网络[11]。

2.2 复合材料微观形貌分析

为了探究$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料内部CNTs的分散性，选取样品进行偏光显微镜测试，如Fig.2所示。从Fig.2 (a)中发现，$PEG_{60}PLA_{40}$复合材料呈现出大小相同的鳞片晶状结构，片状晶体周围伴随着明亮的条纹状间隙为非晶区。相较于$PEG_{60}PLA_{40}$复合材料，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料中能明显观察到黑色的填充物有序的分布于片状界面处，呈现出了类“隔离”结构分布[14]；随着CNTs含量的增加，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$中的黑色填充物CNTs均匀地分布在晶体界面处，逐渐形成了连续的导电网络，故$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$出现了电导率急剧升高的现象。

为了进一步验证CNTs在PEG基体中的分布状态，进行了SEM分析，如Fig.3所示。从Fig.3(a)中发现，$PEG_{60}PLA_{40}$的脆断面出现了密集的孔洞，这是因为PEG具有极强的亲水性，在液氮脆断过程中部分PEG溶解在水中所致。随着CNTs的加入，如Fig.3 (b~d)所示，复合材料表面的孔洞逐渐消失，且明显能

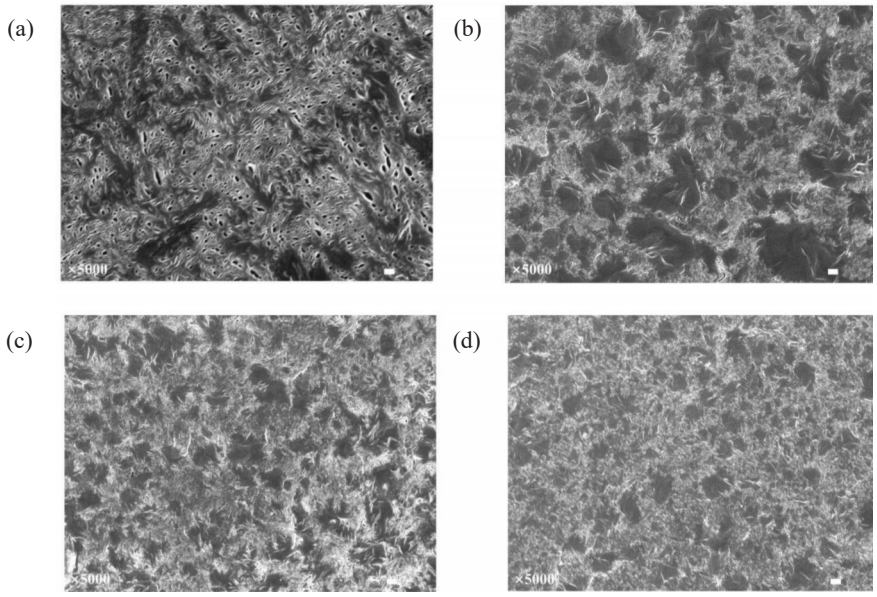


Fig. 3 SEM pictures of $PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$ composites: (a) $PEG_{60}PLA_{40}$; (b) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$; (c) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$; (d) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$

看到CNTs均匀地分布在断面上，形成了连续相，这是因为CNTs与PEG分子链之间存在的相互作用力，提高了PEG相的表面附着力[15]，这与偏光显微镜数据相互吻合。

Tab. 2 Phase change time of $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$ composites

Sample	T_c/℃	Phase change time/min
	60	
	80	
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$	100	12.6
	120	24.7
	140	37.2

2.3　复合材料循环变温电阻变化

为了探究复合材料的热循环温度（T_c）和相变材料对复合材料温敏响应行为的影响，对$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料进行了循环温度测试，并统计了5次循环的平均相变时间，如Fig.4(a~e)和Tab.2所示。从Fig.4(a, b)可以看出，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料在$T_c$=60 ℃和80 ℃的循环温度场下，$\Delta R/R_0$都表现出了随着温度的升高而升高的变化趋势，体现出了单调的PTC效应；并且随着循环温度的提升，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$的$\Delta R/R_{0(max)}$由0.043提高到了1.37，表明复合材料的温度灵敏度明显有着大幅度的提高。而随着循环温度的升高，如Fig.4(c)所示，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料在$T_c$=100 ℃循环温度场下，首次呈现出相变潜热释放平台，相变放热平台平均时间为12.6 min（Tab.2）；并且在5次循环升温的过程中，$\Delta R/R_0$出现了先上升后下降的趋势，呈现出了由PTC效应到NTC效应的转变，这是由升温过程中的体积膨胀效应所致，随着温度的升高，PEG基体相变部分增加，且部分PLA呈高弹态分布，CNTs随着复合材料内部分子链的运动相互搭接，被破坏的导电网络进行重组，使得复合材料的电阻下降，$\Delta R/R_0$随之呈现下降趋势。此外，$\Delta R/R_0$的变化表现出了良好的循环稳定性和高灵敏性，$\Delta R/R_{0(max)}$的灵敏度提高到2.5。随着循环热处理温度从100 ℃到140 ℃的进一步升高，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料更加有利于发生PTC到NTC效应的转变，平均相变放热时间增加，最高可达37.2 min，这是由于随着温度的上升，复合材料中PEG基体发生相变的部分增多，能够吸收的热量就越多，在相变过程中能够释放储存的潜热越多，释放潜热的时间就越长。

此外，选取CNTs含量为逾渗阈值以下0.1%的$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$和逾渗区域以上2.0%的$PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$的样品进行了温度响应行为测试，如Fig.4(f, g)所示。从Fig.4(f, g)中可以看出，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$和$PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$也都出现了明显的相变平台，而与$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料相比(Fig.4(c))，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$呈现出的循环稳定性较

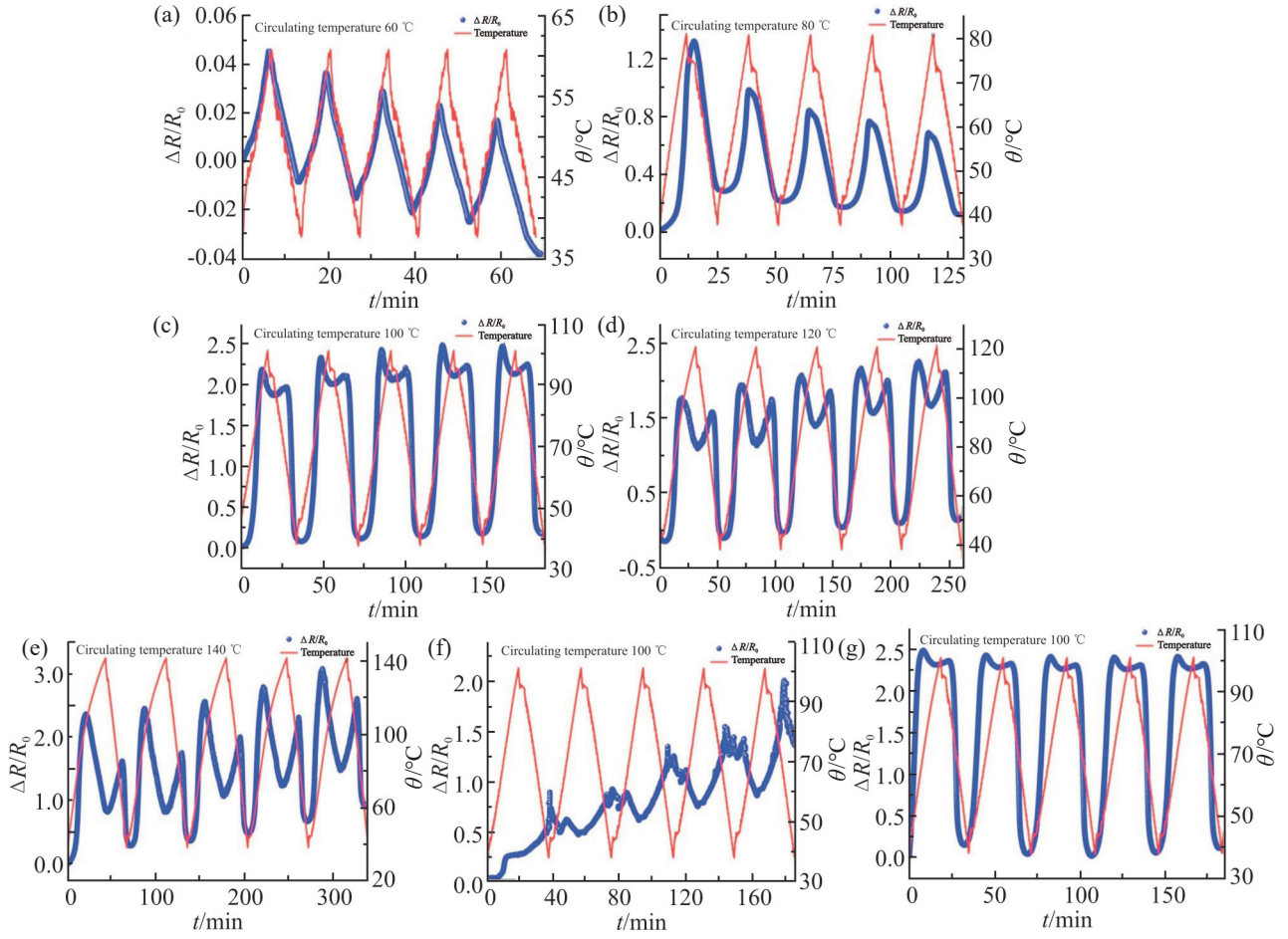


Fig. 4 $\Delta R/R_0$ of $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$ composites changing with time when T_c are (a) 60 ℃, (b) 80 ℃, (c) 100 ℃, (d) 120 ℃ and (e) 140 ℃ respectively; (f) and (g) are $\Delta R/R_0$ of $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$ and $PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$ composites at T_c=100 ℃, respectively

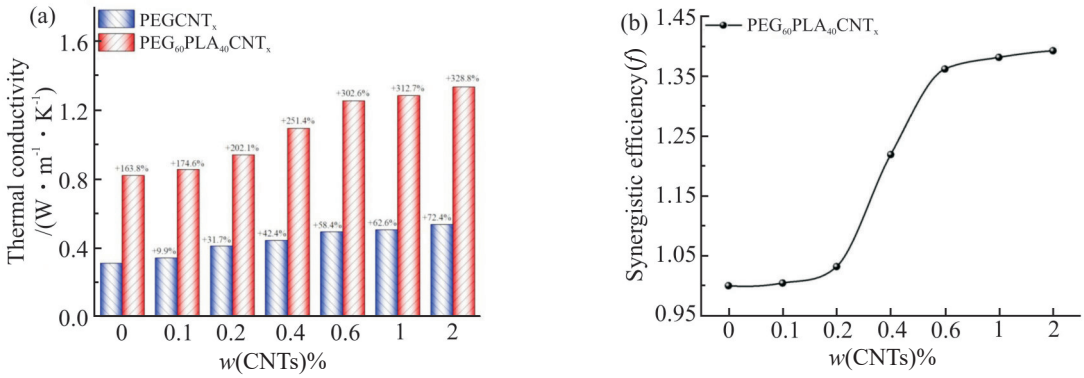


Fig. 5 (a) Thermal conductivity and (b) synergistic efficiency changing with CNTs content

差，即$\Delta R/R_0$变化较大，相变平台不够明显，且循环过程$\Delta R/R_0$重复性减弱；而$PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$则呈现出与$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$较为一致的变化趋势，体现出明显的相变平台，$\Delta R/R_0$具有良好的循环稳定性，表明$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$在循环温度场下体现出的相变储能效果具有普遍性和良好的稳定性。

2.4 复合材料导热性能分析

为了探究CNTs及PLA的加入对复合材料导热性能的影响，选取不同CNTs含量的$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$在20 ℃的环境下进行导热性能测试，如Fig.5所示。

从Fig.5 (a)中可以看出，随着CNTs含量的增加，$PEG_{60}CNT_x$复合材料的热导率随之升高，这是因为具有导电性能的CNTs也可作为导热材料，提高复合材料的热导率；相比于纯PEG，$PEGCNT_2$复合材料的热导率从0.31 W/(m·K)提高到了0.54 W/(m·K)。此外，相对于$PEGCNT_x$复合材料，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料的热导率得到了显著的提升，这主要是由于PLA的引入能够促进CNTs在两相界面处的分布，形成较完善的导热通路。

通过式(5)可计算得出导热增强因子(Φ)[16]

$$\Phi = \frac{\lambda_{PCM} - \lambda_{PEG}}{\lambda_{PEG}} \tag{5}$$

式中：λ_{PCM}——复合材料的热导率，W/(m·K)；λ_{PEG}——纯PEG的热导率，W/(m·K)。相较于纯PEG的热导率，$PEG_{60}CNT_1$增强因子最高达72.4%。而在加入PLA/CNTs后，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料的热导率有明显的提升，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$复合材料与纯PEG相比，Φ值为328.8%，热导率高达1.33 W/(m·K)；相较于$PEGCNT_x$复合材料，相同CNTs质量分数下复合材料的热导率最多提升了0.79 W/(m·K)，Φ最大差值达到了256.4%。

Fig.5(b)为$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$热协同效率曲线，通过式(6)计算材料的热协同效率(f)[16]，若f>1，说明复合材料中的添加相对材料的热导率产生了正向协同效应，f数值越大，意味着复合材料内部形成的导热网络越完善，对复合材料热导率的贡献值越高。

$$f = \frac{\lambda_{PPC} - \lambda_{PEG}}{(\lambda_{pc} - \lambda_{PEG}) + (\lambda_{pp} - \lambda_{PEG})} \tag{6}$$

式中：λ_{PPC}——$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料的热导率，W/(m·K)；λ_{PEG}——纯PEG的热导率，W/(m·K)；λ_{PC}——$PEGCNT_x$复合材料的热导率，W/(m·K)；λ_{PP}——$PEG_{60}PLA_{40}$复合材料的热导率，W/(m·K)。从Fig.5(b)中可以看出，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$的f数值均在1以上，这说明CNTs和PLA的加入对复合材料的导热性能均起到了正向协同影响。

2.5　复合材料的光-电-热响应行为

为进一步探究$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料的储热热量管理能力，分别通过模拟不同的光照强度对$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料进行光-热能量转换测试，如Fig.6所示。Fig.6(a)中，当$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料施加光照时，复合材料表面因受到光照而温度升高，在达到相变储能材料PEG的熔融温度时，PEG基体从固态转变为液态，开始吸收热量并以潜热的形式将其储存，因此出现能量储存变化平台；当光照关闭时，复合材料的温度迅速下降，复合材料表面温度又在PEG相变温度后出现了另一温度变化平台，这是因为PEG基体又从液态转变为固态，将储存的潜热释放出来以维持复合材料自身的温度保持不变甚至上升。而随着光照强度从150 mW/cm²提高到400 mW/cm²时，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料的温度也随之从80 ℃提高到110 ℃，提高了30 ℃。利用式(7)计算光-热转换效率(η)可知[17]，150 mW/cm²光照强度下的η值达到了42.9%，随着光照强度增加到400 mW/cm²，η值也随之增加到66.3%。

同时，选取了$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料在导电逾渗逾值附近CNTs含量的样品进行测试，如Fig.6(b)所示。从Fig.6(b)中可知，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$和$PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$均表现出了同样的吸收热量平台

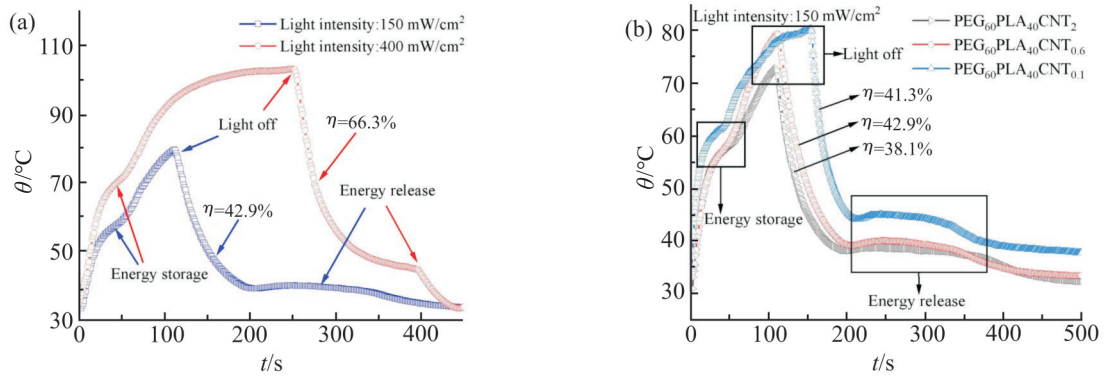


Fig. 6 (a) Temperature change of $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$ composites at varied light intensities and (b) temperature change of $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$ composites at 150 mW/cm²

及释放潜热平台，且温度变化曲线与$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$在150 mW/cm²的光照强度下相似，而$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$的$\eta$较低，为38.1%，这是因为CNTs含量较少，导致其吸光能力较弱，故光热转换效率较低；而$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{2}$的η为41.3%，近似于$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$，表明$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{x}$在光照下体现出良好的相变储能效果，

$$\eta=\frac{m\Delta H}{\rho s(t_s-t_0)} \tag{7}$$

式中：η——光电转换效率，%，m——测试复合材料样品的总质量，g；ΔH——复合材料的熔融焓，J/g；ρ——测试中的光照强度，mW/cm²；s——样品所受光照的表面积，cm²；t_s——复合材料样品相变开始的时间，s；t_0——复合材料样品相变结束的时间，s。

为了更加直观地体现$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材

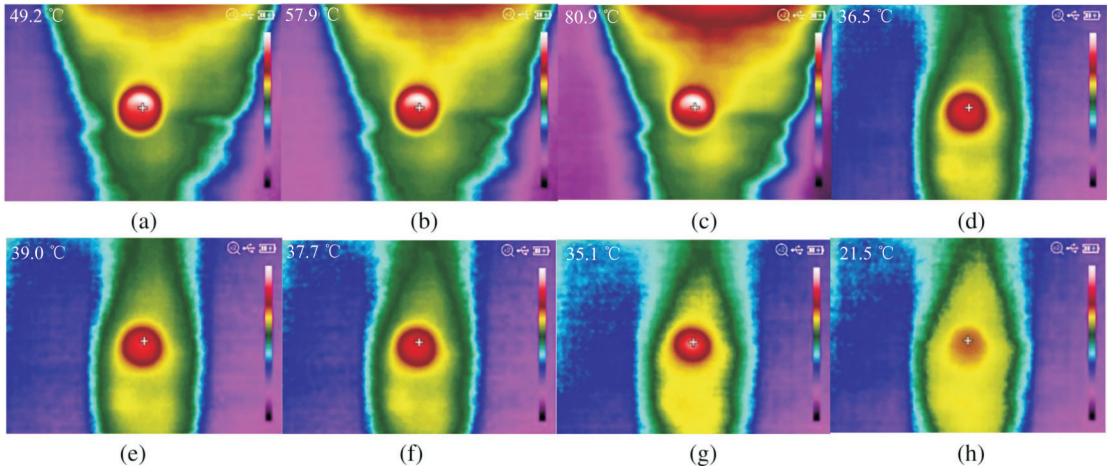


Fig. 7 Thermal infrared imaging of $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$ composites at 150 mW/cm²: (a)~(c) the heating time is 10 s, 60 s and 120 s, respectively; (d)~(h) the cooling time is 100 s, 140 s, 170 s, 200 s and 300 s, respectively; (a)~(c) under heating up condition, (d)~(h) under cooling condition

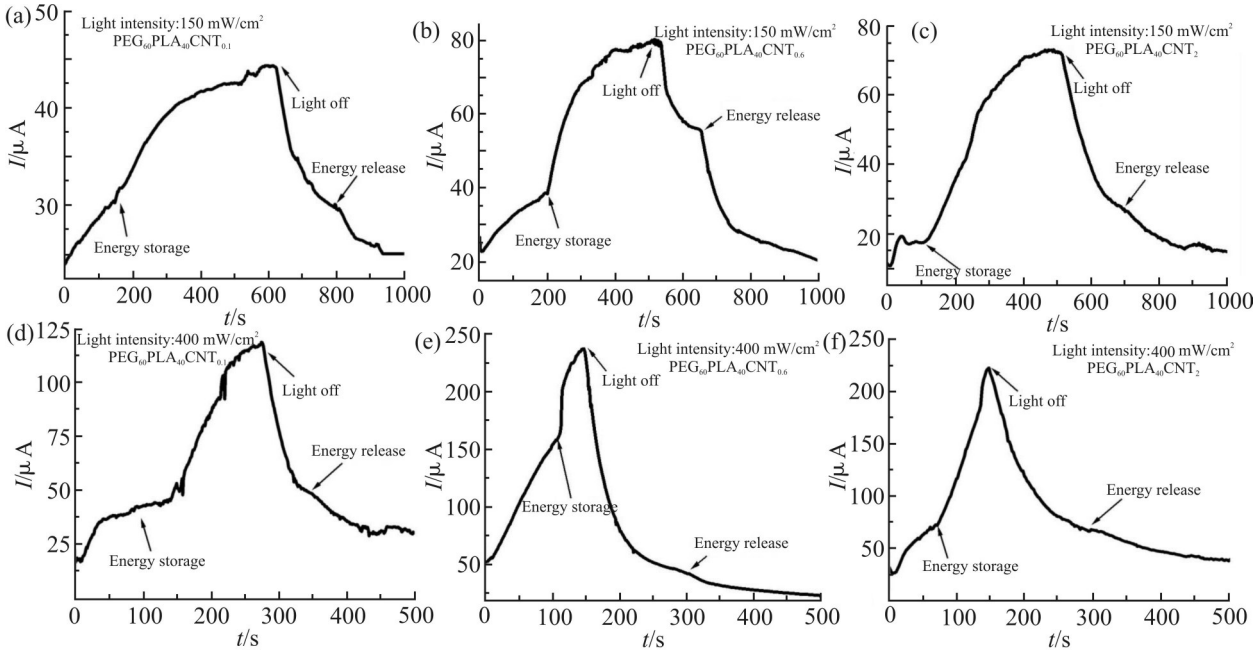


Fig. 8 Change of electric current with time and light intensity: (a) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$; (b) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$; (c) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{2}$; (d) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$; (e) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$; (f) $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{2}$

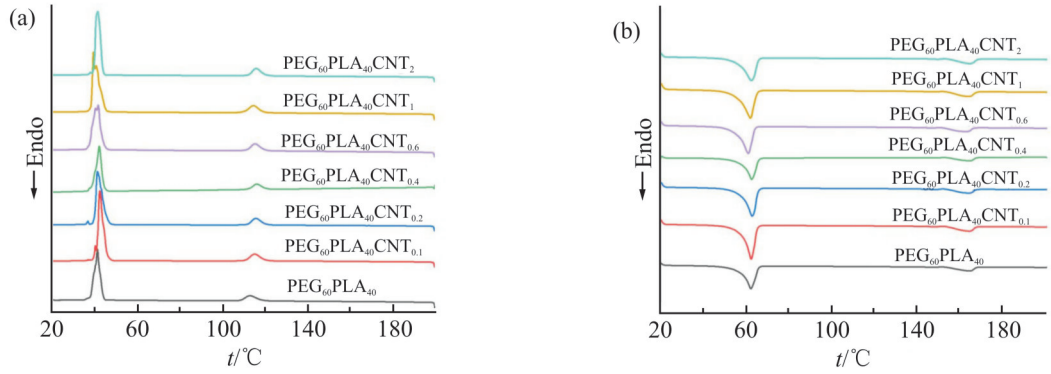


Fig. 9 DSC cooling (a) and (b) melting curves of $PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$ composites

料在光照环境前后的相变储能效果，对其在150 mW/cm²的光照强度下进行实时热红外温度检测来反应光照前后的温度变化，如Fig.7所示。Fig.7(a~c)为光照过程中$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料的热红外温度变化，在光照时间持续120 s时，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料的表面温度达到80.9 ℃。而从Fig.7(d)中发现，在光照关闭后，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料的表面温度迅速下降，100 s后下降至36.5 ℃，而随着冷却时间延长至140 s时，复合材料的表面温度反而升高至39.0 ℃(Fig.7(e))，这个现象是因为$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料中PEG基体释放所储存潜热，使得复合材料的温度得以维持后略微上升。从Fig.7(f~h)中能够看出，在随后持续降温过程中，PEG所释放的热量被消耗殆尽，复合材料的温度随着时间的推移持续下降，在关闭光照的300 s后复合材料的表面温度降至室温21.5 ℃。

为了进一步探究复合材料$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$在光照下的光-电转换行为，对$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料在150 mW/cm²和400 mW/cm²的光照强度下进行了光-电响应测试，如Fig.8所示。从Fig.8(a~d)中发现，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料在150 mW/cm²的光照强度下表现出了类似的电流变化曲线，出现了吸收热量及释放潜热平台。随着CNTs含量的增加，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$复合材料的吸热、放热平台更加明显，表明其对光的响应灵敏度更高，响应速度更快，且平台曲线更加平滑，放热平台明显更加宽泛。而随着光照强度的增加(Fig.8(e~f))，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料的电流变化趋势更加稳定，在更高的电流位置出现吸热平台和放热平台，表明光照强度的提高，有利于提高复合材料对光的响应灵敏度、响应速度及电流稳定性。

2.6　复合相变材料的热物理性质

采用DSC测试$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料的焓值变化，如Fig.9和Tab.3所示。从Fig.9(a, b)中明显能够观察到低温时出现的PEG相转变尖峰和高

Tab. 3 DSC parameters of PEG

Samples	$T_{0,PEG}$/℃	$T_{p,PEG}$/℃	$W_{f,PEG}$	$\Delta H_{m,PEG}$/(J·g^{-1})
$PEG_{60}PLA_{40}$	43.41	41.68	1.73	108.54
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$	45.05	42.81	2.04	110.86
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.2}$	45.28	41.60	1.68	112.70
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.4}$	44.36	42.47	1.89	107.18
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$	43.43	41.95	1.81	111.15
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_1$	44.25	41.73	1.72	109.14
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$	43.97	41.86	2.11	108.87

note: T_0 represents onset crystalline temperature; T_p represents peak crystalline temperature; ΔH_m represents PEG melting enthalpy; W_f represents half-peak width

Tab. 4 DSC parameters of PLA

Samples	$T_{0,PLA}$/℃	$T_{p,PLA}$/℃	$W_{f,PLA}$	$\Delta H_{m,PLA}$/(J·g^{-1})
$PEG_{60}PLA_{40}$	119.00	113.19	4.81	19.03
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.1}$	120.42	115.35	5.07	16.53
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.2}$	120.58	115.95	4.63	20.23
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.4}$	120.79	116.34	4.45	17.10
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$	120.26	115.59	4.67	16.45
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{1}$	119.47	114.84	4.63	18.09
$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{2}$	120.52	116.06	4.46	20.92

note: T_0 represents onset crystalline temperature; T_p represents peak crystalline temperature; ΔH_m represents PLA melting enthalpy; W_f represents half-peak width

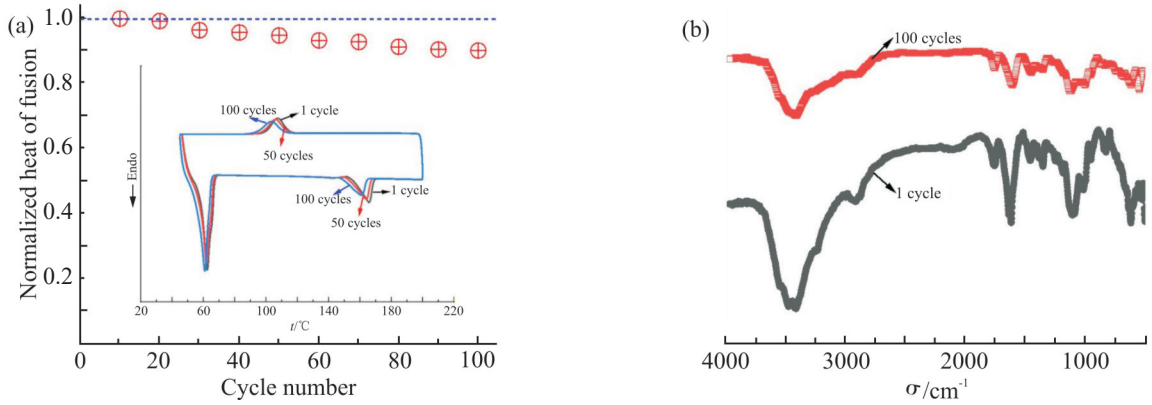


Fig. 10 (a) 100 cycles DSC curves and (b) FT-IR spectra before and after 100 cycles of $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$ composites

温时出现的PLA相转变尖峰。从Fig.9(a)的结晶曲线中发现，所有复合材料的PEG和PLA两相的结晶温度未受到CNTs的明显影响，而在融化曲线中$\Delta H_{m(PEG)}$均高于$\Delta H_{m(PLA)}$，表明PEG在复合材料发生相变储能行为时占主导，且$\Delta H_{m(PEG)}$所示的PEG储能密度均高于100 J/g，完全满足大多数储能释放需要。结合Tab.3和Tab. 4中数据可知，CNTs的存在并没有明显的影响到复合材料的开始结晶温度（T_0）、最大峰的结晶温度（T_p）和熔融温度（T_m），通过半峰宽（W_f反映结晶速率快慢，W_f数值越小，结晶速率越快，反之则越慢）表明，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料的结晶性能依旧具有良好的稳定性，有助于在蓄热储能方面的实际应用。

热循环稳定性是热储能材料的一个重要标准，热循环稳定性的好坏能够决定相变储能复合材料重复使用率的寿命，因此，选取$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料进行DSC 100次升降温循环测试，并统计其循环过程中每10次的热熔融焓变化情况，如Fig.10所示。Fig.10(a)中发现，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料在第1次、50次及100次循环后，其DSC结晶曲线具有良好的重合性，结晶曲线并未发生明显的变化，且在100次循环后的热熔融焓仅降低了10.2%。

为了进一步验证，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料在100次DSC循环前后的化学结构的变化，通过红外光谱测试仪对循环100次前后的样品进行FT-IR分析，如Fig.10 (b)所示。从Fig.10 (b)可知，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料在100次循环前后的FT-IR曲线并未有明显的新特征峰出现，2个曲线的变化趋势保持高度一致。通过以上2种分析表明，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料在多次热循环的情况下，依旧保持着优异的热循环稳定性和完整的化学结构，符合相变储能材料的重复利用需求。

此外，复合材料的形状稳定性在相变储能应用过程中至关重要，良好的形状稳定性可使相变储能

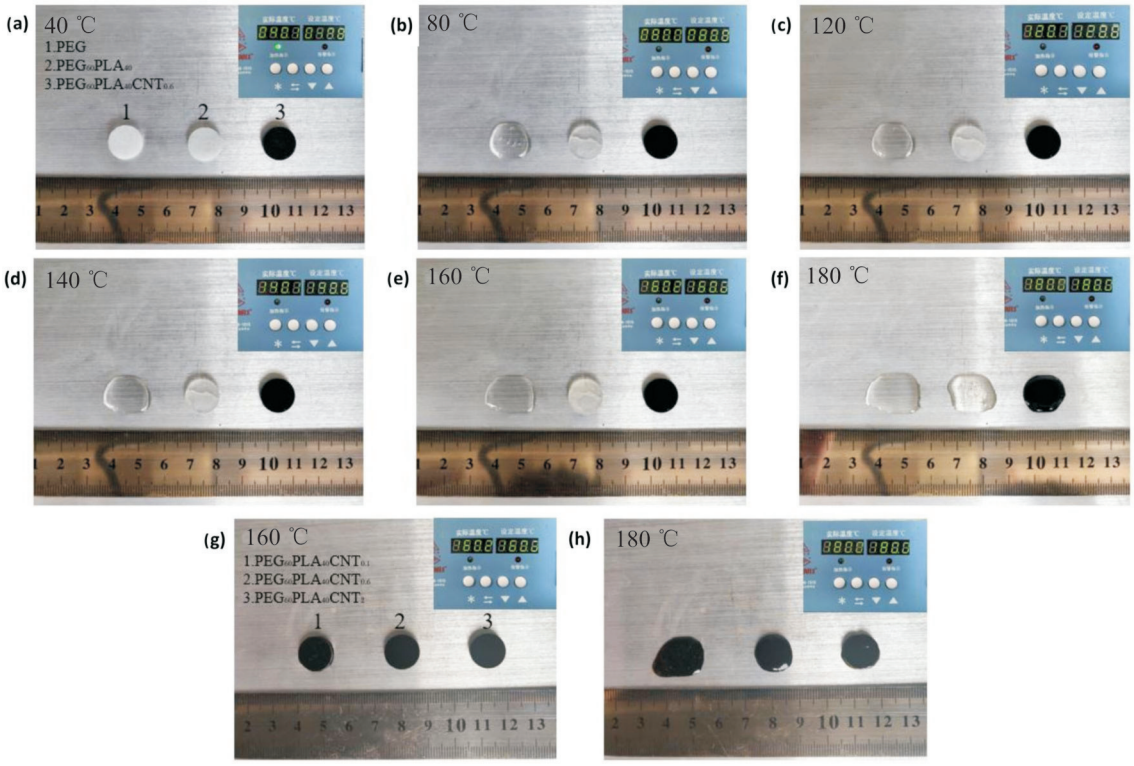


Fig. 11 Shape stability of PEG, $PEG_{60}PLA_{40}$ and $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$ composites at varied temperatures: (a) 40 ℃, (b) 80 ℃, (c) 120 ℃, (d) 140 ℃, (e) 160 ℃ and (f) 180 ℃; (g) and (h): shape stability of $PLA_{40}CNT_{0.1}$, $PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$ and $PEG_{60}PLA_{40}CNT_2$ composites at 160 ℃ and 180 ℃, respectively

材料应用于不同的工作环境，将纯PEG，$PEG_{60}PLA_{40}$和$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料分别在不同的热处理温度下等温10 min，记录样品的尺寸稳定性，如Fig.11(a~f)所示。Fig.11(a)中，PEG，$PEG_{60}PLA_{40}$和$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$在40 ℃的环境下均未出现明显的PEG泄露和样品塌陷现象；随着温度从80 ℃升高至160 ℃，发现纯PEG材料已经明显从固态转变为液态，从而完全泄露并塌陷；$PEG_{60}PLA_{40}$材料表面也逐渐呈透明状，表面有液相析出，这是因为复合材料中的PEG基体发生了相变，但$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$的变化并不明显，如Fig.11(b~e)所示；如Fig.11(f)所示，当热处理温度达到180 ℃时，由于外界环境温度到达了支撑材料PLA的融化温度，故$PEG_{60}PLA_{40}$与$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$均出现了直观的泄露现象。

3　结论

（1）本文采用溶液法制备了$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料。通过PLA分散相的引入，促使CNTs在复合材料内部以类“隔离”结构的分布状态分散于PEG和PLA界面处，能够使复合材料在较低的CNTs含量下形成了完善的导电网路结构，导电逾渗阈值约为0.13%。并且PLA的引入能够起到良好的骨架支撑作用，使$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料在较高的温度（约160 ℃）环境下，无明显的PEG塌陷和泄露现象，赋予了复合材料较高的储能效果。$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料在循环-温度电阻测试中发现，能够在较低的温度下显示较高的储能行为、较宽的储能平台和较高的温敏响应灵敏度。

（2）通过$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$复合材料的光-电-热能量响应行为分析可知，$PEG_{60}PLA_{40}CNT_x$在光照强度下均体现出了PEG的吸热储能和潜热释放效果，而$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料的光热转换效率最高，在150 mW/cm^{2}光照强度下的η值达到了42.9%。并对$PEG_{60}PLA_{40}CNT_{0.6}$复合材料进行100次循环测试测试，发现复合材料均保持良好的热循环稳定性、化学稳定性及熔融结晶稳定性，为高导热、高光-电-热材料的制备提供了借鉴意义，可进一步扩宽相变储能材料的应用领域。

参考文献：

[1] Patel R J, Joshi V, Rathod K M. Thermal performance investigations of the melting and solidification in differently shaped macro- capsules saturated with phase change material[J]. Journal of Energy Storage, 2020, 31: 101635.

[2] Xu Z, Chen W, Wu T, *et al*. Thermal management system study of flame retardant solid – solid phase change material battery[J]. Surfaces and Interfaces, 2023, 36: 102558.

[3] Cai Y X, Zhang N, Cao X L, *et al*. Ultra-light and flexible graphene aerogel- based form- stable phase change materials for energy conversion and energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023, 252: 112176.

[4] Putra N, Rawi S, Amin M, *et al*. Preparation of beeswax/ multi- walled carbon nanotubes as novel shape- stable nanocomposite phase-change material for thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 21: 32-39.

[5] Yan D M, Ming W X, Liu S Y, *et al*. Polyethylene glycol (PEG)/silicon dioxide grafted aminopropyl group and carboxylic multi- walled carbon nanotubes (SAM) composite as phase change material for light- to- heat energy conversion and storage[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 36: 102428.

[6] Bing N C, Wu G Z, Yang J, *et al*. Thermally induced flexible phase change composites with enhanced thermal conductivity for solar thermal conversion and storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 240: 111684.

[7] Yang H Z, He L L, Liu R, *et al*. Ultralight and flexible carbon- based phase change composites with high porosity for enhanced shape memory and photothermal conversion performance[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 244: 111816..

[8] Zhou K, Sheng Y J, Guo W H, *et al*. Biomass porous carbon/polyethylene glycol shape- stable phase change composites for multi- source driven thermal energy conversion and storage[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2023, 6: 34.

[9] Ren S B, Yang J M, Li M, *et al*. High thermal conductive shape-stabilized phase change materials based on water-borne polyurethane/boron nitride aerogel[J]. Ceramics International, 2023, 49: 8945-8951.

[10] Cao Q Y, He F F, Li Y J, *et al*. Graphene- carbon nanotube hybrid aerogel/polyethylene glycol phase change composite for thermal management[J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2020, 28: 656-662.

[11] 赵中国, 薛嵘, 王筹萱, 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 Z G, Xue R, Wang C X, *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.

[12] 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 S Y, Zhao Z G, Su J Q, *et al*. Preparation and temperature sensitive response performance of conductive composite phase change energy storage materials[J]. Polymer Material Science & Engineering, 2023, 39(1): 151-159.

[13] Pop O G, Tutunaru L F, Bode F, *et al*. Energy efficiency of PCM integrated in fresh air cooling systems in different climatic conditions[J]. Applied Energy, 2018, 212: 976-996.

[14] Jia S K, Yu D M, Zhu Yan, *et al*, A feasible strategy to

constructing hybrid conductive networks in PLA-based composites modified by CNT-d-RGO particles and PEG for mechanical and electrical properties[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2020, 31: 699-712.

[15] Wang S W, Wu R G, Zhang J M, *et al*. PLA/PEG/MWCNT composites with improved processability and mechanical properties[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2021, 60: 430-439.

[16] Tang L S, Yang J, Bao R Y, *et al*. Polyethylene glycol/graphene oxide aerogel shape-stabilized phase change materials for photo-to-thermal energy conversion and storage via tuning the oxidation degree of graphene oxide [J]. Energy Conversion & Management, 2017, 146: 253-264.

[17] Wu T T, Wang C H, Hu Y X, *et al*. Flexible solid-solid phase change materials with high stability for thermal management[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 211: 124202.

Preparation and Photoelectric Conversion Performance of High Stability Phase Change Energy Storage Composite

Zhongguo Zhao[1], Chouxuan Wang[1], Kaiyuan Wang[1], Rong Xue[1], Juqiao Su[2], Xinyue Liu[1], Siyang Shen[1], Qi Yang[3]

(*1.National and Local Engineering Laboratory for Slag Comprehensive Utilization and Environment Technology, School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China; 2.Guizhou Tyre Co., Ltd., Guiyang 550000, China; 3. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Phase change composites with PEG as matrix and PLA and CNTs as support structures were prepared by solution method. The microstructure shows that CNTs are distributed in a similar "isolated" structure in PEG phase-change composites, and the threshold of conductive percolation of PEG phase-change composites is significantly reduced from 0.46% (PLA/CNTs) to 0.13% (PEG/PLA/CNTs). In addition, the PEG/PLA/CNTs phase change composite can maintain good thermal cycle stability and chemical structure in 100 thermodynamic cycle tests, and can maintain good shape stability at 160 ℃, without PEG leakage and collapse phenomenon. The thermosensitive response behavior of the PEG/PLA/CNTs composites shows that the transition from PTC effect to NTC effect is realized. With the increase of test temperature, the energy storage platform of PCM gradually becomes wider, up to 37.2 min. In the test of photo-electric-thermal effect, it is found that the PEG/PLA/CNTs composites show energy storage effect and photoelectric conversion efficiency (η) at different light intensities. η of the composites reaches 42.9% at a light intensity of 150 mW/cm^2, and η of the composites increases with the increase of light intensity.

Keywords: phase change composites; electrical conductivity; photoelectric effect; temperature-sensitive response