

光/电-热转换柔性相变复合膜的制备及性能

王文涛^{*a} 耿伟伟^a 郭小龙^a 王康辉^a
姚玉元^a 丁黎明^{*b}

(^a 浙江理工大学 材料科学与工程学院 杭州 310018)

(^b 国家纳米科学中心 北京 100190)

摘要 针对有机相变材料易泄漏、封装后柔性不佳和对其它形式能量(如光能、电能)转换效率低而导致应用受限等问题,以聚乙二醇(PEG)为相变成分,羧基纤维素纳米纤维(CNFs)为支撑材料,酸处理的多壁碳纳米管(A-M)作为光吸收剂和导热、导电剂,构筑了一种具有光/电-热转换功能的柔性相变复合膜(PEG/CNFs/A-M)。该相变复合膜焓值高于 100 J·g⁻¹,具有良好的定形效果,且可以任意折叠弯曲,表现出优异的柔性和良好的力学性能。此外, A-M 的存在赋予 PEG/CNFs/A-M 复合膜良好的导热性、吸光性和导电性,使得 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 120 mW·cm⁻² 光照下 240 s 可从室温升温到 92.29 °C,光热转换效率可达 90.01%;在 8 V 电压下 510 s 可从室温升温到 89.30 °C,电热转换效率达到 64.71%。研究制得的柔性相变复合膜在提高能源利用率和热管理领域具有重要应用价值。

关键词 相变材料; 柔性; 光热转换; 电热转换; 热管理

Preparation and Properties of Flexible Phase Change Composite Films with Photo/Electric-thermal Conversion

Wang, Wentao^{*a} Geng, Weiwei^a Guo, Xiaolong^a Wang, Kanghui^a
Yao, Yuyuan^a Ding, Liming^{*b}

(^a School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018)

(^b National Center for Nanoscience and Technology, Beijing 100190)

Abstract Thermal energy storage plays an important role in solving the problem of mismatch between energy supply and demand, as well as improving energy utilization efficiency. Among the thermal energy storage methods, latent heat energy storage is one of the most promising as it has the advantages of small temperature change and high energy storage density. Phase change materials (PCMs), as latent heat storage materials, have been particularly favored because of their unique ability to absorb/release a large amount of heat energy at a constant temperature during the physical phase transition. Among them, organic solid-liquid PCMs have received extensive attention, however, the problem of liquid leakage significantly limits their practical applications. The most effective ways to solve the leakage of organic solid-liquid PCMs are to combine them with porous support material or to encapsulate them with microcapsules, nevertheless, the resulting phase change materials usually have poor flexibility. Besides, PCMs have low energy conversion ability for other energy forms (such as light and electricity), which seriously limits their applications. In this work, flexible phase change composite films (PEG/CNFs/A-M) were prepared with polyethylene glycol (PEG) as phase change component, carboxyl cellulose nanofibers (CNFs) as supporting material, and acid-treated multi-walled carbon nanotubes (A-M) as light absorber, thermal and electrical conductive filler. The oxygen-containing functional group in CNFs and hydroxyl group in PEG could achieve the effective encapsulation of PEG through hydrogen bonding, which ensured the favorable shape stability of PEG/CNFs/A-M films. Meanwhile, as supporting material, CNFs endowed the composite films with good flexibility that could be folded and bent arbitrarily. Thermal properties were further analyzed by differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric analyzer (TG). The results showed that PEG/CNFs/A-M films had high enthalpy (>100 J·g⁻¹), good thermal stability, and outstanding thermal cycling stability with almost unchanged chemical constitution and enthalpy values during 100 thermal cycles. Moreover, the A-M endowed PEG/CNFs/A-M films with good light absorption, thermal and electrical conductivity. As a result, PEG/CNFs/A-M-7 film could be heated from room temperature to 92.29 °C under sunlight radiation of 120 mW·cm⁻² for 240 s, and the photo-thermal conversion efficiency could achieve 90.01%. In addition, under a constant voltage of 8 V for 510 s, the composite film could be heated from room temperature to 89.30 °C, and the electric-thermal conversion efficiency reached 64.71%. It is believed that the PEG/CNFs/A-M films have considerable potential applications in improving

* E-mail: wtwang@zstu.edu.cn; ding@nanoctr.cn

Received April 20, 2023; published May 17, 2023.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 22178324) and the Zhejiang Provincial Natural Science Foundation (No. LY21B060011).

项目受国家自然科学基金(No. 22178324)和浙江省自然科学基金(No. LY21B060011)资助。

energy utilization efficiency and thermal management.

Keywords phase change materials; flexibility; photo-thermal conversion; electric-thermal conversion; thermal management

1 引言

热能存储可有效解决能源供需不匹配的难题, 提高能源利用效率^[1-5]. 在热能存储方法中, 潜热储能具有温度变化小、储能密度大的优点^[6-9], 是目前最有前景的储热方法之一. 相变材料(PCM)作为一种潜热储能材料, 具有通过相变吸收/释放热能来保持材料温度恒定的独特能力而备受青睐^[10-13]. 其中, 有机固-液 PCM 具有相变焓值高、相变温度适宜、循环稳定性好、无相分离及过冷度低等优点^[14-16]而受到广泛关注. 然而, 有机固-液 PCM 存在液体泄漏的问题限制了其实际应用^[17-18]. 解决有机固-液 PCM 泄漏最为有效的方法是将其与多孔支撑材料结合或采用微胶囊包覆^[19-20]. 例如, Zhang 等^[21]以泡沫铜为支撑材料, 通过真空浸渍法将石蜡填充到泡沫铜中, 得到具有良好形状稳定性的石蜡/泡沫铜复合相变材料. Chen 等^[22]通过熔融浸渍法将脂肪胺(FAs)填充到多孔 3D 石墨烯海绵(GS)中, 制备了 FAs/GS 复合相变材料, FAs 被吸附在 GS 的层状孔隙中, 有效实现相变材料的形状稳定. 但是, 采用多孔支撑材料封装或微胶囊包覆得到的复合相变材料通常无法弯折、柔性差, 这不利于其应用. 因此, 亟需开发柔性相变材料拓展其应用领域.

除柔性不足外, 相变材料对其它形式的能量(如光能、电能)转换效率很低^[23-24], 这也严重制约了其应用范围. 近年来, 国内外研究者对相变材料的能量转换方面进行了大量研究. 例如, Guo 等^[25]将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片组装在中空木棉纤维(KF)管壁上, 通过真空浸渍将聚乙二醇(PEG)填充到 KF 中, 得到 PEG/KF/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 复合相变材料, $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 的强吸光性、光热转换性及 PEG 的相变储热特性相结合赋予复合相变材料高光热转换效率(98.49%). Chen 等^[26]以涂有聚吡咯(PPy)的纤维素纳米纤维海绵(PPy@CNF)为骨架, 并将 PEG 填充其中, 得到 PPy@CNF-PEG 复合相变材料. 该复合相变材料在较小

的电压(1.75~1.90 V)下实现了电热能量转换与存储, 且能量存储效率可达 85.1%. Hu 等^[27]将 PEG 封装在涂有碳化铜(Cu-C)的三聚氰胺泡沫(MF)/还原氧化石墨烯(rGO)框架中, 得到 PEG@MF/rGO/Cu-C 复合相变材料, 利用 rGO 的光-热转换性能和 Cu-C 颗粒的导电性, 实现复合相变材料良好的光热转换和电热转换功能. 上述研究实现了 PCM 不同形式的能量转换与储存, 这为提高 PCM 能源利用率、拓宽其应用范围开辟了新途径.

本研究以 PEG 为相变成分, 羧基纤维素纳米纤维(CNFs)为支撑材料, 酸处理的多壁碳纳米管(A-M)作为导热、导电剂和光吸收剂, 构筑了一种具有光/电-热转换功能的柔性相变复合膜(PEG/CNFs/A-M). 该复合膜中, CNFs 中的含氧官能团与 PEG 中羟基通过氢键作用实现了 PEG 的有效封装, 保证了复合膜良好的定形效果, 同时 CNFs 作为支撑材料赋予复合膜良好的柔性. 此外, A-M 的引入, 不仅可以提高复合膜的导热性能, 缩短储放热时间, 而且赋予复合膜光吸收、光热转换和电热转换功能, 实现光/电-热转换和存储, 有利于提高 PCM 能源利用率, 该柔性相变复合膜在热管理领域具有重要应用前景.

2 结果与讨论

2.1 PEG/CNFs/A-M 复合膜的制备及其力学性能

PEG/CNFs/A-M 相变复合膜的制备流程如图 1 所示. 首先将 PEG 溶解在去离子水中, 然后将 A-M 分散液加入到 PEG 溶液中形成 PEG/A-M 溶液, 再将 CNFs 添加到混合溶液中使 CNFs 中的含氧官能团与 PEG 中羟基通过氢键作用生成 PEG/CNFs/A-M 凝胶, 再经冷冻干燥得到 PEG/CNFs/A-M 复合膜. 支持信息图 S1 为 PEG、PEG/CNFs 复合膜和 PEG/CNFs/A-M 复合膜的 X 射线衍射(XRD)谱图. 由图可知, PEG/CNFs 复合膜和 PEG/CNFs/A-M 复合膜均在 19.23° 和 23.38° 位置出现

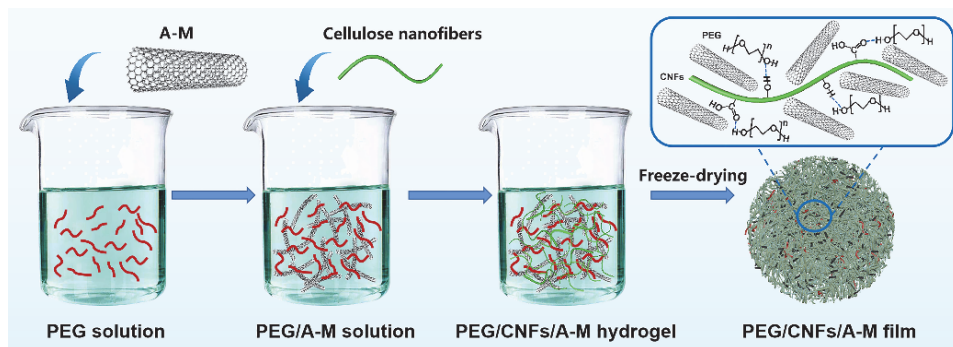


图 1 PEG/CNFs/A-M 复合膜的制备流程

Figure 1 The preparation process of PEG/CNFs/A-M films

PEG 的特征衍射峰^[28], 说明 CNFs 和 A-M 的加入, 并未影响 PEG 的结晶形态, 但是与 PEG 相比, PEG/CNFs 复合膜和 PEG/CNFs/A-M 复合膜的衍射峰强度有所下降, 这是由于 CNFs 和 A-M 的存在干扰和限制了 PEG 的结晶, 导致 PEG/CNFs 复合膜和 PEG/CNFs/A-M 复合膜的结晶度降低. CNFs 由于其化学结构中含有羧基和羟基, 这些基团通过氢键作用赋予 CNFs 膜良好的柔性, 可任意弯曲和折叠, 在和 PEG 复合后所得的 PEG/CNFs 复合膜仍表现出良好的柔性(支持信息图 S2). 此外, 加入 A-M 后得到的 PEG/CNFs/A-M 复合膜具有与 CNFs 膜相似的柔性(图 2a), 可以很容易地被弯曲或者折叠成不同的形状, 而不产生任何裂纹(图 2b). 不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的力学性能如图 2c, 2d 和支持信息表 S1 所示. 与 PEG/CNFs 复合膜相比, 加入适量的 A-M 可以提高复合膜的断裂强度, 当 A-M 含量为 3% (w) 时, PEG/CNFs/A-M 复合膜的断裂强度达到最高, 为 2.30 MPa. 此外, A-M 的引入会使 PEG/CNFs/A-M 复合膜的断裂伸长率降低, 当 A-M 含量从 0% (w) 增加到 7% (w) 时, 断裂伸长率从 10.7% 下降到 3.09%, 这是因为 A-M 具有高刚度和低伸长率所致^[29].

2.2 PEG/CNFs/A-M 复合膜的相变和热稳定性

图 3a, 3b 为 PEG, PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含

量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的差示扫描量热法(DSC)曲线和相应的相变焓数据图. 由图可知, PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜具有与 PEG 相似的熔融和结晶相变温度, 但由于非相变组分 CNFs 和 A-M 的加入, 使复合膜中有效相变成分 PEG 所占比例降低, 导致相变焓值降低^[30]. 不同材料的熔融温度(T_m)、熔融焓(ΔH_m)、结晶温度(T_c)和结晶焓(ΔH_c)等详细的热学参数列于表 S2(支持信息). 从表中数据可看出, 随着 A-M 的含量增加, PEG/CNFs/A-M 复合膜的相变焓逐渐降低, 但 PEG/CNFs/A-M-7 的相变焓仍可达 $100 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 这保证了 PEG/CNFs/A-M 复合膜良好的热能存储能力.

图 3c 为不同材料的热重分析曲线, 图中 PEG/CNFs 复合膜和 PEG/CNFs/A-M 复合膜主要经历了两步分解过程, 第一步发生在 $220 \sim 310^\circ\text{C}$, 这归因于 CNFs 的分解^[31], 第二步分解发生在 $333 \sim 464^\circ\text{C}$, 这是由于 PEG 链的分解^[32]. 此外, PEG/CNFs/A-M 复合膜的初始分解温度和最大分解温度均高于 PEG/CNFs 复合膜(支持信息图 S3), 这表明 A-M 的引入在一定程度上提高了 PEG/CNFs/A-M 复合膜的热稳定性. 以上分析表明 PEG/CNFs/A-M 复合膜具有良好的热稳定性, 在 220°C (远高于其工作相变温度)以内不发生热分解. 图 S4(支

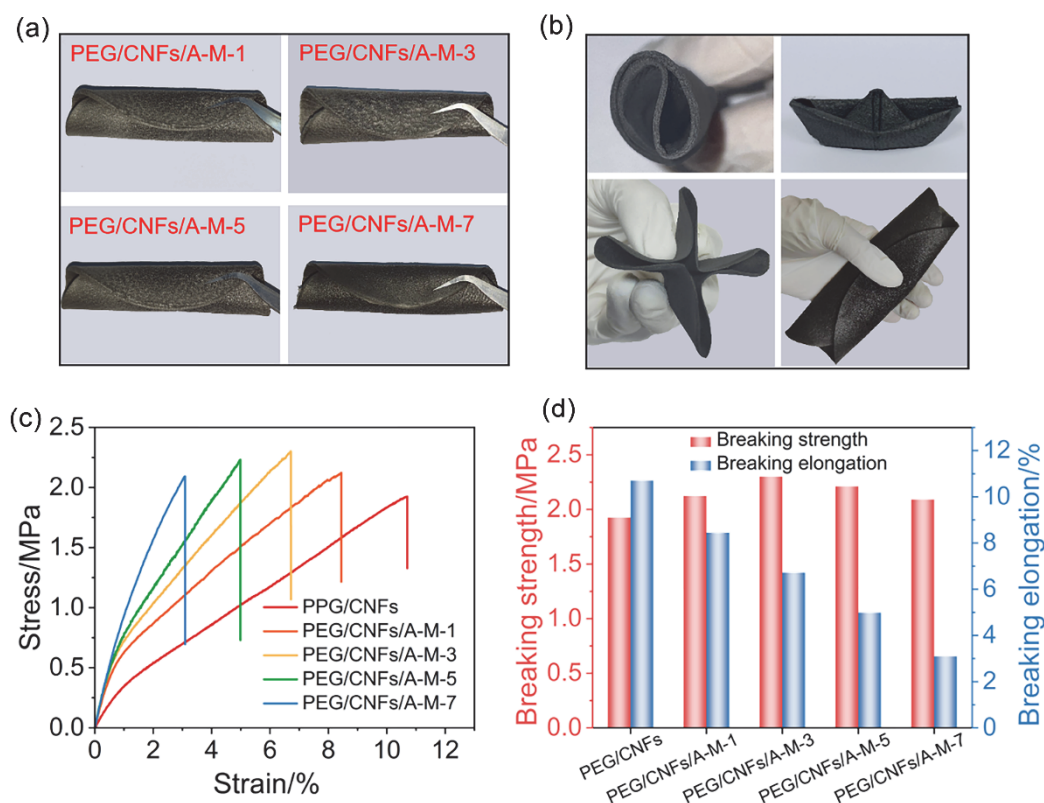


图 2 (a)不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的弯曲形态图; (b)不同形态的 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的照片; PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的(c)拉伸应力-应变曲线, (d)断裂强度和断裂伸长率

Figure 2 (a) Bending morphologies of PEG/CNFs/A-M films with different content of A-M; (b) photographs of PEG/CNFs/A-M-7 film with different morphologies; (c) tensile stress-strain curves, (d) breaking strength and breaking elongation of PEG/CNFs film, and PEG/CNFs/A-M films with different content of A-M

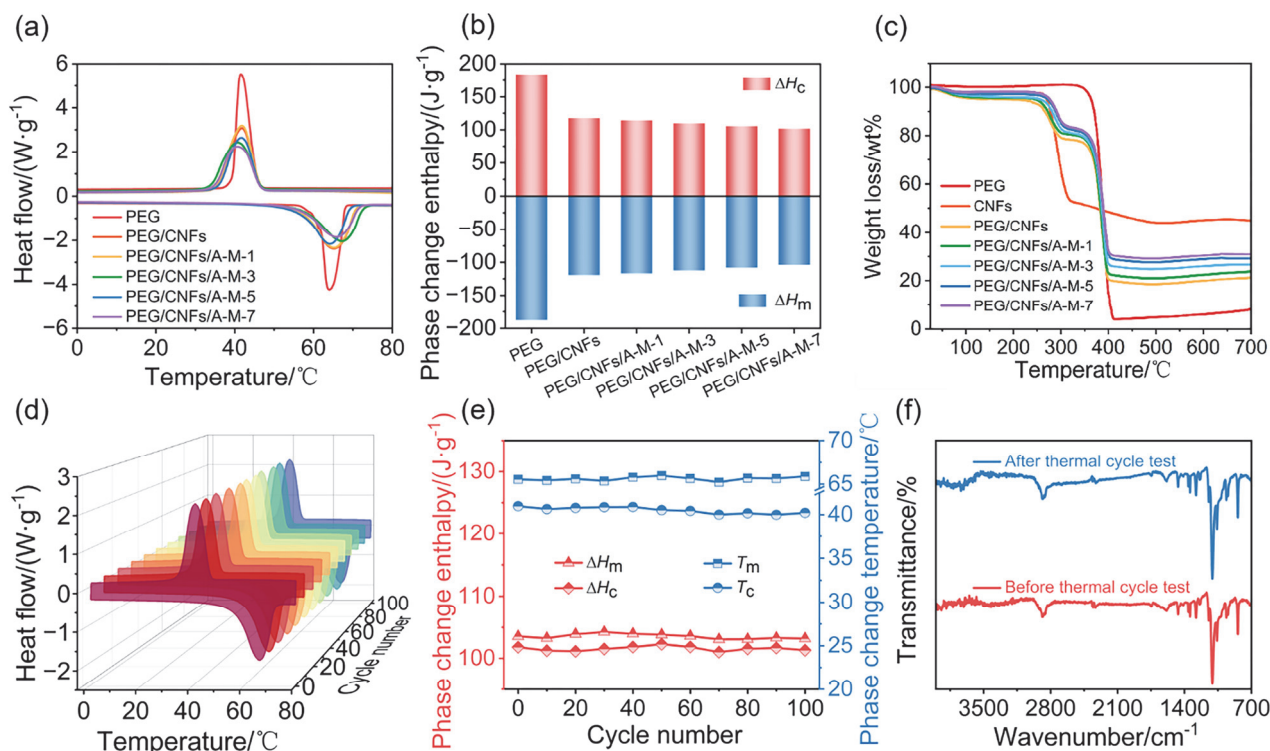


图3 PEG、PEG/CNFs 复合膜、不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的(a) DSC 曲线, (b) 熔融和结晶焓; (c) PEG、CNFs 膜、PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的 TG 曲线; 每 10 个热循环记录的 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的(d) DSC 曲线, (e) 相变温度和相变焓的变化曲线; (f) 热循环前后获得的 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)图

Figure 3 (a) DSC curves, (b) melting and crystallization enthalpies of PEG, PEG/CNFs film, and PEG/CNFs/A-M films with different content of A-M; (c) TG curves of PEG, CNFs film, PEG/CNFs film, and PEG/CNFs/A-M films with different content of A-M; (d) DSC curves, (e) phase change temperatures and enthalpies of PEG/CNFs/A-M-7 film recorded at every 10 thermal cycles; (f) fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectrum of PEG/CNFs/A-M-7 film obtained before and after thermal cycle experiment

持信息)为 PEG、PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜在不同温度下的照片。从图可以看出, 在温度为 95 °C (高于 PEG 熔点) 时, PEG 失去了原来的形状, 成为流动的液体, 而 PEG/CNFs 复合膜和 PEG/CNFs/A-M 复合膜仍保持原来的固体形态, 均无液体泄漏, 这主要是因为 CNFs 中的含氧官能团与 PEG 的羟基相互作用形成氢键, 有效防止了 PEG 的泄漏^[33], 使得 PEG/CNFs 复合膜和 PEG/CNFs/A-M 复合膜具有良好定形效果。

图 3d 为 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 0~80 °C 之间进行 100 次连续加热-冷却热循环的 DSC 曲线图, 图 3e 为循环 DSC 曲线中对应的熔融相变焓、结晶相变焓和熔融相变温度、结晶相变温度, 在经过 100 次热循环后, PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的相变焓波动仅为 $\pm 0.9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, 相变温度波动在 $\pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内, 表明 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜具有良好的相变可逆性。通过 FT-IR 对 100 次热循环前后 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的化学结构进行了表征, 结果如图 3f 所示, 由图可知, 100 次热循环前后 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的 FT-IR 曲线几乎相同, 表明所得相变复合膜具有良好的热化学稳定性。

2.3 PEG/CNFs/A-M 复合膜的导热性能

相变材料的导热性能与其传热速率密切相关, 这将显著影响热能的存储和释放效率。由图 4a 可知, PEG/CNFs/A-M 复合膜的导热系数均高于 PEG/CNFs 复合膜, 且随着 A-M 含量的增加, PEG/CNFs/A-M 复合膜的导热系数增大, 当 A-M 含量为 7% (w) 时, PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的导热系数达到 $0.514 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, A-M 含量增加复合膜的导热系数增大是因为 A-M 相互连接可以形成热传导网络, 促进复合膜的内部热传导^[34]。

将 PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜分别放置于 80 和 30 °C 的热台上进行升温 and 降温, 通过比较加热和冷却过程中的温度变化来研究热传递速率(图 4b)。从图可知, 为了达到相同的温度(80 °C), PEG/CNFs 复合膜和 A-M 含量为 1% (w), 3% (w), 5% (w) 和 7% (w) 的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的升温时间分别为 1096, 713, 547, 410 和 320 s。与 PEG/CNFs 复合膜相比, PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的升降温速率提高了 70.80%。从 PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜升温过程中的红外热图像可以看出, 与 PEG/CNFs 复合膜相比, PEG/CNFs/A-M 复合

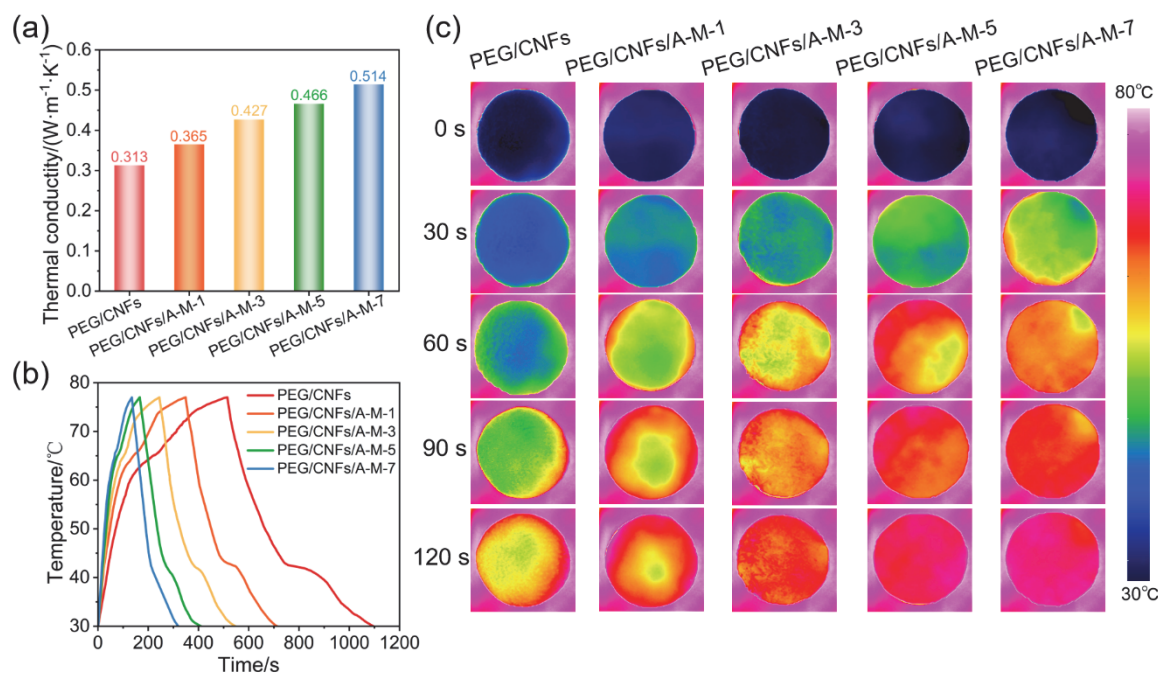


图4 PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的(a)导热系数, (b)加热过程和冷却过程中的温度演化图和(c)加热过程中具有代表性的红外热图像

Figure 4 (a) Thermal conductivity, (b) temperature evolution plots in the heating and cooling process, and (c) representative IR thermal images in the heating process of PEG/CNFs film and PEG/CNFs/A-M films with different content of A-M

膜在加热过程中温度升高更快, 且随着 A-M 含量的增加, 升温速率进一步加快(图 4c). 由此可知, A-M 的加入有效提高了 PEG/CNFs/A-M 复合膜的导热性能, 促进了其将热量传递到相变复合膜内部或释放到外部环境中, 可有效提高热利用效率.

2.4 PEG/CNFs/A-M 复合膜的光-热转换性能

图 5a 为 PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的紫外-可见-近红外光吸收光谱, 由图可知, PEG/CNFs 复合膜在整个太阳光谱(250~2500 nm)的吸收非常微弱, 而 PEG/CNFs/A-M 复合膜在该区域的吸收均明显提高, 且随着 A-M 含量的增加, PEG/CNFs/A-M 复合膜的吸光能力逐渐增强, 这是因为 A-M 具有强光吸收性能, 少量的 A-M 可以显著提高 PEG/CNFs/A-M 复合膜的光吸收能力.

为了研究 PEG/CNFs/A-M 复合膜的光热转换性能, 用氙灯模拟太阳光并将样品置于光照下, 使用传感器和数据采集系统记录光照下样品的表面温度的变化, 并用红外热成像仪拍摄不同温度下样品的红外热成像照片(光热转换装置如图 S5(支持信息)所示). 图 5b 为不同材料在 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的太阳光照下的温度-时间曲线. 由图可知, 在太阳辐射下, PEG/CNFs/A-M 复合膜的温度迅速升高, 且升温速率随着 A-M 含量的增加而增加. 此外, 随着光照时间的增加, PEG/CNFs/A-M 复合膜温度继续升高, 在达到熔融相变温度时, 出现平台, 这表明复合膜在光照下发生相变, 将吸收的光能转化为热能并

存储在复合膜中, 从而对复合膜温度升高起到缓冲作用. 去除光照后, PEG/CNFs/A-M 复合膜的温度迅速下降, 在下降到结晶相变温度时, 出现平台, 说明复合膜在冷却过程中将存储的热能释放, 实现温度调控. 然而, 在相同光照强度下, 由于 PEG/CNFs 复合膜没有光吸收能力, 只依靠模拟光源红外光部分的直接热效应, 温度升高缓慢且无法达到 PEG 的相变温度. 以上结果表明, PEG/CNFs/A-M 复合膜中的 A-M 可以有效地吸收太阳光, 将光能转化为热能, 然后通过相变将热能存储在复合膜中. 为了评价 PEG/CNFs/A-M 复合膜的光热转换性能, 计算了其饱和温度和光热转换效率(支持信息 Eq. 1^[35]), 结果如图 5c 所示, A-M 的含量越高, PEG/CNFs/A-M 复合膜的饱和温度和光热转换效率越高, 其中 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 240 s 时饱和温度达到 86.97°C , 光热转换效率达到 81.01%.

将 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜置于不同强度的光照下, 研究其光热转换性能, 由图 5d 可知, 随着光照强度的增加, PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的饱和温度和光热转换效率逐渐升高, 复合膜在 80, 100 和 $120 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光照强度下 240 s 可以达到的饱和温度分别为 80.92°C , 86.97°C 和 92.29°C , 对应的光热转换效率分别为 71.48%、81.01% 和 90.01%. 可以发现, PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 $120 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的光照下的饱和温度和光热转换效率明显高于 80 和 $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时(图 5e), 这是因为光照强度增加, 太阳光加热速率增加, 相变周期缩短, 复合

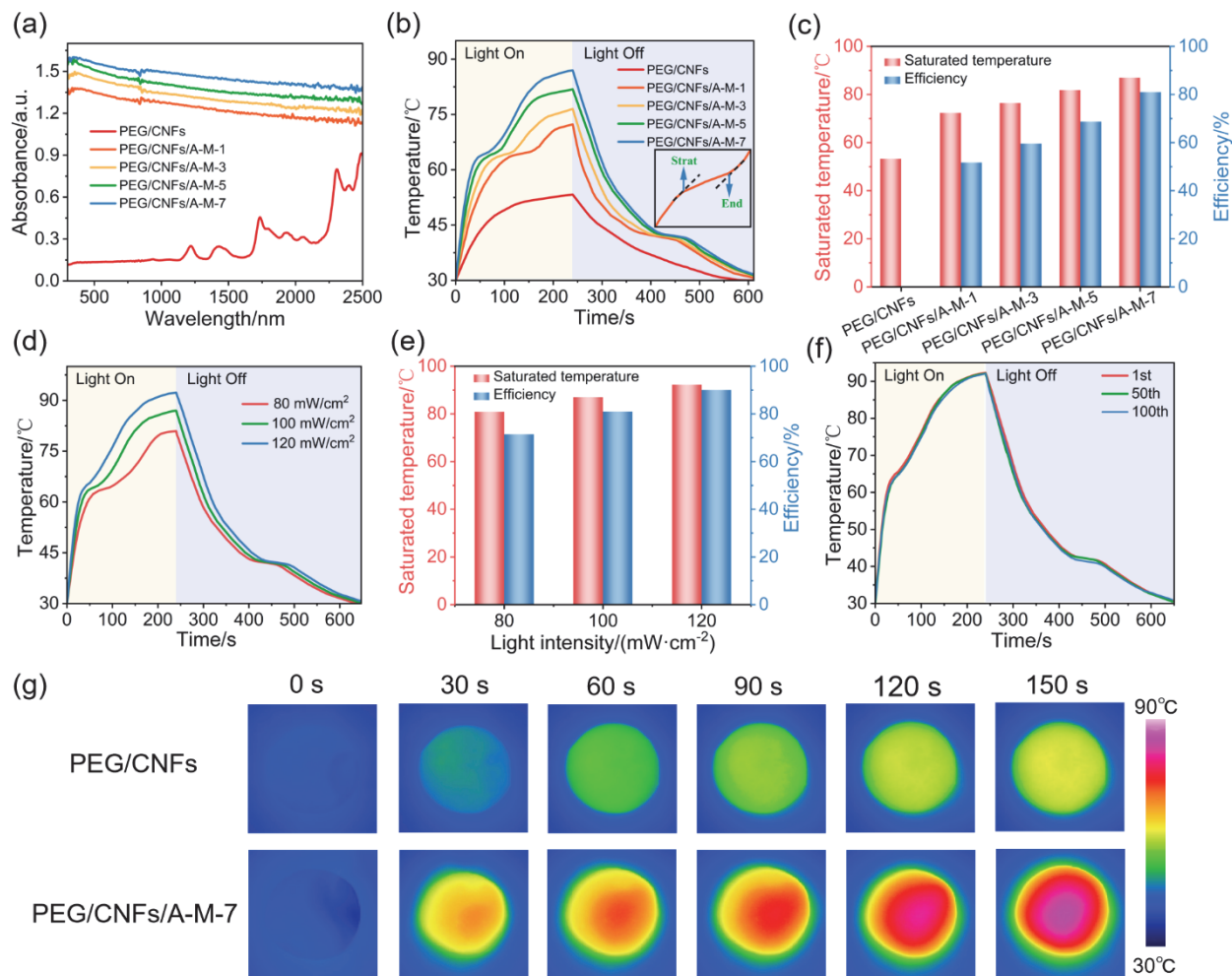


图 5 (a) PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的紫外-可见-近红外光吸收光谱; PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜在 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照下的 (b) 温度变化曲线, (c) 对应的饱和温度和计算的光热转换效率; PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 80, 100 和 $120 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照下的 (d) 温度变化曲线, (e) 对应的饱和温度和计算光热转换效率; (f) PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 $120 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照下循环 1 次、50 次和 100 次时的温度变化曲线; (g) PEG/CNFs 复合膜和 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照下的红外热图像

Figure 5 (a) Absorbance spectra of PEG/CNFs film and PEG/CNFs/A-M films with different content of A-M; (b) temperature variation curves, (c) the corresponding saturated temperature and the calculated photo-thermal conversion efficiency of PEG/CNFs film and PEG/CNFs/A-M films with different content of A-M under sunlight radiation of $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; (d) temperature variation curves, (e) the corresponding saturated temperature and the calculated photo-thermal conversion efficiency of PEG/CNFs/A-M-7 film under sunlight radiation of 80, 100 and $120 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; (f) temperature variation curves of PEG/CNFs/A-M-7 film with cycling of 1, 50, and 100 times under radiation of $120 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$; (g) IR thermal images of PEG/CNFs film and PEG/CNFs/A-M-7 film under sunlight radiation of $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

膜对环境的热损失较小^[36]。图 5f 为 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 $120 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照下进行 100 次太阳光加热和冷却循环的温度-时间曲线, 由图可知, PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在第 1 次、第 50 次和第 100 次的加热和冷却过程中表现出几乎相同的温度-时间分布, 证实了 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜具有良好的光热转换稳定性。此外, PEG/CNFs 复合膜和 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照下的红外热图像如图 5g 所示, PEG/CNFs 复合膜的温度上升缓慢, 在 150 s 时温度仅达到 51.57°C , 然而 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的温度升高很快, 在 150 s 内可以升温到 81.11°C , 这一结果证明了 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜具有良好的光吸收及光热转换性能。

2.5 PEG/CNFs/A-M 复合膜的电-热转换性能

图 6a 为测得的不同复合膜的电阻, 由图可知, PEG/CNFs 复合膜具有较高的电阻, 引入 A-M 后, PEG/CNFs/A-M 复合膜电阻降低, 当 A-M 含量从 0% (w) 增加到 7% (w) 时, PEG/CNFs/A-M 复合膜的电阻从 $163.51 \text{ k}\Omega$ 下降到 $0.21 \text{ k}\Omega$, 表明 A-M 的加入可以显著提高 PEG/CNFs/A-M 复合膜的导电性。

为了研究 PEG/CNFs/A-M 复合膜的电热转换性能, 采用直流电源向复合膜提供恒定电压, 使用传感器和数据采集系统记录施加电压过程中复合膜的温度变化(电热转换装置如图 S6(支持信息)所示)。图 6b 为施加 6 V 电压时, 不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的温度-时间曲线。由图可知, PEG/CNFs/A-M 复合膜在电加

热下的升温速率随着 A-M 含量的增加而提高. 此外, PEG/CNFs/A-M-3, PEG/CNFs/A-M-5 和 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在电加热的初始阶段温度迅速升高, 达到 PEG 的相变温度后, 出现温度平台, 这表明复合膜在电加热下发生相变, 将电能转化为热能并将其储存在复合膜中, 从而对复合膜的温度升高起到缓冲作用. 关闭直流电源后, PEG/CNFs/A-M-3, PEG/CNFs/A-M-5 和 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的温度迅速下降, 在下降到 PEG 的结晶温度时, 出现温度平台, 说明复合膜在冷却过程中将存储的热能释放, 实现温度调控. PEG/CNFs/A-M-1 复合膜虽然具有较高的相变焓($116.64 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$), 但由于导电性较差, 在此电压下无法达到 PEG 的熔融温度, 从而不能触发 PEG 的相变过程(图 6b). 为了评价 PEG/CNFs/A-M 复合膜的电热转换性能, 计算了其饱和温度和电热转换效率(Eq. 2^[37], 支持信息), 结果如图 6c

所示, A-M 的含量越高, PEG/CNFs/A-M 复合膜的饱和温度和电热转换效率越高, 其中 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 510 s 的饱和温度达到 78.94°C , 电热转换效率达到 48.61%.

PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在不同电压下温度随时间变化曲线如图 6d 所示. 由图可知, 电压越高, PEG/CNFs/A-M-7 复合膜升温越快, 所达饱和温度越高, 在 5, 6, 7 和 8 V 电压下 510 s 可以达到的饱和温度分别为 73.61°C , 78.94°C , 83.92°C 和 89.30°C , 对应的电热转换效率分别为 36.23%, 48.61%, 58.82% 和 64.71%(图 6e). 电热转换效率随电压增大而明显提高, 这是因为电压越大, 升温越快, 相变过程缩短, 复合膜在环境中的对流热损失减少, 从而提高了电热转换效率^[38]. 为了进一步研究复合膜的电热转换稳定性, 对 PEG/CNFs/A-M-7 样品

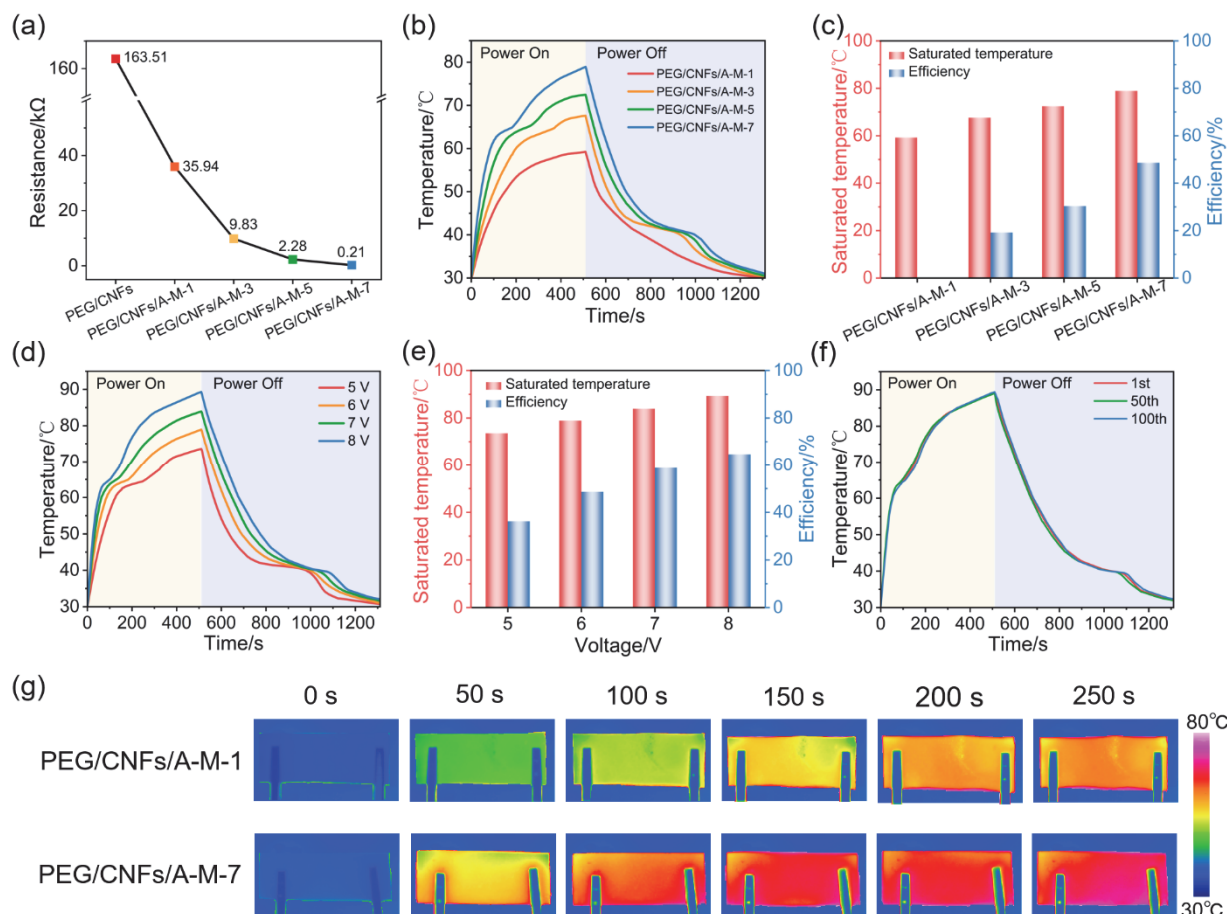


图 6 (a) PEG/CNFs 复合膜和不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜的电阻; 不同 A-M 含量的 PEG/CNFs/A-M 复合膜在 6 V 电压下的(b)温度变化曲线, (c)对应的饱和温度和计算电热转换效率; PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 5, 6, 7 和 8 V 电压下的(d)温度变化曲线, (e)对应的饱和温度和计算电热转换效率; (f) PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 8 V 电压下循环 1, 50 和 100 次时的温度变化曲线; (g) PEG/CNFs/A-M-1 复合膜和 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 6 V 电压下的红外热图像

Figure 6 (a) Resistance of PEG/CNFs film and PEG/CNFs/A-M films with different content of A-M; (b) temperature variation curves, (c) the corresponding saturated temperature and the calculated electric-thermal conversion efficiency of PEG/CNFs/A-M films with different content of A-M under 6 V; (d) temperature variation curves, (e) the corresponding saturated temperature and the calculated electric-thermal conversion efficiency of PEG/CNFs/A-M-7 film under 5, 6, 7 V and 8 V; (f) temperature variation curves of PEG/CNFs/A-M-7 film with cycling of 1, 50, and 100 times under 8 V; (g) IR thermal images of PEG/CNFs/A-M-1 film and PEG/CNFs/A-M-7 film under 6 V

施加 8 V 恒定电压进行了 100 次加热和冷却循环, 复合膜的第 1 次、第 50 次和第 100 次加热-冷却循环曲线几乎完全相同(图 6f), 这表明 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜具有良好的电热转换稳定性. 此外, PEG/CNFs/A-M-1 和 PEG/CNFs/A-M-7 样品在相同电压(6 V)下的红外热图像(图 6g)表明, PEG/CNFs/A-M-1 复合膜的温度上升缓慢, 在 250 s 时温度仅达到 55.32 °C, 然而 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜的温度升高很快, 在 250 s 内可以升温到 69.45 °C, 这一结果证明了 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜具有良好的电热转换性能.

3 结论

本研究将具有生物相容性的 CNFs 和 PEG 结合, 通过引入强吸光性和高导电/热性的 A-M, 构筑了具有光热和电热转换功能的柔性相变复合膜(PEG/CNFs/A-M). 该复合膜具有高相变焓($>100 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$), 优异的定形效果和热循环稳定性, 且可以任意折叠弯曲, 柔性佳, 可以很好地适应不同的操作场景. 此外, PEG/CNFs/A-M 复合膜在太阳光照下或者施加外电压下, 以 A-M 为触发器, 可实现光热和电热转换并通过相变实现对热能的存储. 其中, A-M 质量分数为 7% 的 PEG/CNFs/A-M-7 复合膜在 $120 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 光照下 240 s 对应的光热转换效率达到 90.01%, 在 8 V 电压下 510 s 对应的电热转换效率达到 64.71%. 该柔性相变复合膜在能量转换与存储及热管理方面具有广泛的应用价值.

4 实验部分

4.1 实验试剂和实验仪器

实验试剂和表征仪器见支持信息.

4.2 酸处理的多壁碳纳米管(A-M)的制备

称取 2 g 多壁碳纳米管于 250 mL 三颈烧瓶中. 在冰水浴条件下, 边搅拌边缓慢加入 75 mL H_2SO_4 和 25 mL HNO_3 , 将混合物在室温下超声分散 2 h. 随后, 将三颈烧瓶转移至油浴锅中, 升温至 100 °C, 在搅拌条件下反应 8 h. 反应结束后依次用水和乙醇过滤、洗涤. 经酸处理的多壁碳纳米管(A-M)可超声分散于去离子水中, 得到均匀分散的 A-M 分散液.

4.3 PEG/CNFs/A-M 复合膜的制备

将 0.56 g PEG 溶解在 10 mL 去离子水中, 然后将一定量的 A-M 分散液(质量分数为 2%)加入到 PEG 溶液中, 得到 PEG/A-M 溶液, 随后加入 0.3 g CNFs, 搅拌 60 min 后得到 PEG/CNFs/A-M 复合凝胶. 将 PEG/CNFs/A-M 复合凝胶倒入模具中铺平并在冰箱预冷冻 4 h, 再冷冻干燥 12 h, 得到 PEG/CNFs/A-M 复合膜. 通过控制加入 A-M 分散液的量, 制备了 A-M 质量分数分别为 1%, 3%, 5% 和 7% 的 PEG/CNFs/A-M 复合膜, 分别记为 PEG/CNFs/A-M-1, PEG/CNFs/A-M-3, PEG/CNFs/A-M-5,

PEG/CNFs/A-M-7. 此外, 为了对比, 采用相同条件分别制备了 CNFs 膜和不含 A-M 的 PEG/CNFs 复合膜.

References

- [1] Han, G. G. D.; Li, H. S.; Grossman, J. C. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1446.
- [2] Aftab, W.; Usman, A.; Shi, J.; Yuan, K. J.; Qin, M. L.; Zou, R. Q. *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 4268.
- [3] Li, X. F.; Chen, L. Y.; Han, W. F.; Ge, C. H.; Guan, H. Y.; Zhang, R.; Zhang, X. D. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1737.
- [4] Huang, X.; Alva, G.; Jia, Y.; Fang, G. Y. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *72*, 128.
- [5] Yang, T. Y.; King, W. P.; Miljkovic, N. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2*, 100540.
- [6] Gao, D.; Sun, Y. J.; Fong, A. M.; Gu, X. B. *Energy Stor. Mater.* **2022**, *46*, 100.
- [7] Zhang, H. L.; Baeyens, J.; Caceres, G.; Degreuve, J.; Lv, Y. Q. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, *53*, 1.
- [8] Li, Z.; Lu, Y. J.; Huang, R.; Chang, J. W.; Yu, X. N.; Jiang, R. C.; Yu, X. L.; Roskilly, A. P. *Appl. Energy* **2021**, *283*, 116277.
- [9] Luo, Y. Y.; Wu, H. J.; Qiao, J. P.; Zhang, J. M.; Liu, K.; Zou, L. Q.; Chen, Y.; Lin, P. C. *Chem. Eng. J.* **2023**, *457*, 141201.
- [10] Tang, Z.; Gao, H.; Chen, X.; Zhang, Y.; Li, A.; Wang, G. *Nano Energy* **2021**, *80*, 105454.
- [11] Huang, X.; Chen, X.; Li, A.; Atinafu, D.; Gao, H. Y.; Dong, W. J.; Wang, G. *Chem. Eng. J.* **2019**, *356*, 641.
- [12] Lin, Y. X.; Jia, Y. T.; Alva, G.; Fang, G. Y. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2018**, *82*, 2730.
- [13] Yang, J. G.; Gao, C. Q.; Li, B. X.; Yin, D. Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2022**, *43*, 20210593 (in Chinese). (杨隽阁, 高成乾, 李博鑫, 尹德忠, 高等学校化学学报, **2022**, *43*, 20210593.)
- [14] Tao, J.; Luan, J.; Liu, Y.; Qu, D.; Yan, Z.; Ke, X. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2022**, *159*, 112175.
- [15] Sharma, R. K.; Ganesan, P.; Tyagi, V. V.; Metselaar, H. S. C.; Sandaran, S. C. *Energy Convers. Manag.* **2015**, *95*, 193.
- [16] Aftab, W.; Huang, X. Y.; Wu, W. H.; Liang, Z. B.; Mahmood, A.; Zou, R. Q. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11*, 1392.
- [17] Kou, Y.; Sun, K. Y.; Luo, J. P.; Zhou, F.; Huang, H. B.; Wu, Z. S.; Shi, Q. *Energy Storage Materials* **2021**, *34*, 508.
- [18] Liu, H. Q.; Zhou, F.; Shi, X. Y.; Sun, K. Y.; Kou, Y.; Das, P.; Li, Y. G.; Zhang, X. Y.; Mateti, S.; Chen, Y.; Wu, Z. S.; Shi, Q. *Nano-Micro Lett.* **2023**, *15*, 29.
- [19] Huang, H.; Shi, T. Y.; He, R.; Wang, J. H.; Chu, P. K.; Yu, X. F. *Adv. Sci.* **2020**, *7*, 2000602.
- [20] Wu, J. W.; Hu, R.; Zeng, S. N.; Xi, W.; Huang, S. Y.; Deng, J. H.; Tao, G. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 19015.
- [21] Zhang, H. Y.; Wang, L. L.; Xi, S. B.; Xie, H. Q.; Yu, W. *Renew. Energy* **2021**, *175*, 307.
- [22] Chen, T.; Liu, C.; Mu, P.; Sun, H. X.; Zhu, Z. Q.; Liang, W. D.; Li, A. *Chem. Eng. J.* **2020**, *382*, 122831.
- [23] Liu, Y. S.; Yang, H. Y.; Wang, Y.; Ma, C. H.; Luo, S.; Wu, Z. W.; Zhang, Z. S.; Li, W.; Liu, S. X. *Chem. Eng. J.* **2021**, *424*, 130426.
- [24] Umair, M. M.; Zhang, Y.; Zhang, S. F.; Jin, X.; Tang, B. T. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 26385.
- [25] Guo, Z. J.; Lin, F. K.; Qiao, J. X.; Liu, M. Y.; Huang, Z. H.; Mi, R. Y.; Min, X.; Xu, Y. F.; Wang, L. F. *Nano Energy* **2023**, *108*, 108205.
- [26] Chen, L. Y.; Lv, J. C.; Ding, L.; Yang, G. Q.; Mao, B. J.; Feng, X. L.; Zapotoczny, S.; Sui, X. F. *Chem. Eng. J.* **2020**, *400*, 125950.
- [27] Hu, Z. C.; Zou, Y. J.; Xiang, C. L.; Sun, L. X.; Jiang, M. H.; Yu, S. S. *Carbon Energy* **2022**, *4*, 1214.
- [28] Qiu, L. B.; Sun, X. M.; Yang, Z. B.; Guo, W. H.; Peng, H. S. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 1523 (in Chinese). (丘龙斌, 孙雪梅, 仰志斌, 郭文瀚, 彭慧胜, 化学学报, **2012**, *70*, 1523.)
- [29] Shi, J. M.; Aftab, W.; Liang, Z. B.; Yuan, K. J.; Maqbool, M.; Jiang, H. Y.; Xiong, F.; Qin, M. L.; Gao, S.; Zou, R. Q. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 20133.
- [30] Zhang, S. P. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 74 (in Chinese). (张树鹏, 化学学报, **2012**, *70*, 74.)
- [31] Yazdani, M. R.; Ajdary, R.; Kankkunen, A.; Rojas, Q. J.; Seppälä, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13*, 6188.
- [32] Wang, W. T.; Umair, M. M.; Qiu, J. J.; Fan, X. Q.; Cui, Z. H.; Yao, Y. Y.; Tang, B. T. *Energy Convers. Manage.* **2019**, *196*, 1299.
- [33] Zhang, J. K.; Mu, J. H.; Chen, S.; Xu, F. J. *Energy Chem.* **2022**, *75*,

- 229.
- [34] Zhang, Y.; Wu, P.; Meng, Y.; Lu, R. W.; Zhang, S. F.; Tang, B. T. *Chem. Eng. J.* **2023**, *464*, 142650.
- [35] Wang, W. T.; Tang, B. T.; Ju, B. Z.; Gao, Z. M.; Xiu, J. H.; Zhang, S. F. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 958.
- [36] Aftab, W.; Mahmood, A.; Guo, W. H.; Yousaf, M.; Tabassum, H.; Huang, X. Y.; Liang, Z. B.; Cao, A. Y.; Zou, R. Q. *Energy Stor. Mater.* **2019**, *20*, 401.
- [37] Wu, J. J.; Wang, M. Y.; Dong, L.; Shi, J.; Ohyama, M.; Kohsaka, Y.; Zhu, C. H.; Morikawa, H. *ACS Nano* **2022**, *16*, 12801.
- [38] Wu, M. Q.; Li, T. X.; Wang, P. F.; Wu, S.; Wang, R. Z.; Lin, J. *Small* **2022**, *18*, 2105647.

(Lu, Y.)