

多孔碳海绵封装 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合相变材料及其热性能

王 亮¹, 汪长安^{1,2}, 柳 馨¹, 铁生年¹

(1. 青海大学, 新能源光伏产业研究中心, 西宁 810016; 2. 清华大学材料学院, 北京 100084)

摘 要: 碳海绵具有低密度、大孔体积、高导热系数等优点, 可作为相变材料的良好载体。采用脱脂棉及 MgO 为原料, 合成了具有一定石墨化特性、孔隙率达到 96.3% 的碳海绵为载体, 以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为相变介质, 制备出多孔碳海绵封装的复合相变材料。结果表明: 在 700、800 °C 和 900 °C 制得的碳海绵对相变材料的吸附量分别达到了自身质量的 60、75 倍和 102 倍。同时探讨了在不同温度下制得碳海绵封装的材料在 5~60 °C 之间固液相变循环性能, 经 5 000 次循环后, 该相变材料的潜热仍在 $200 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 下降值均在 13% 以内, 导热系数提升率均大于 50%。该多孔碳海绵封装的复合相变材料在太阳能储能等领域具有很好的应用前景。

关键词: 多孔碳海绵; 封装; 十水硫酸钠; 十二水合磷酸氢二钠; 复合相变材料; 热性能

中图分类号: TQ127.1+1 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1634-08

网络出版时间: 2022-05-31



Preparation and Thermal Properties of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ Composite Phase Transition Materials Supported by Porous Carbon Sponge

WANG Liang¹, WANG Chang'an^{1,2}, LIU Xin¹, TIE Shengnian¹

(1. New Energy Photovoltaic Industry Research Institute, Qinghai University, Xining 810016, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Carbon sponge can be used as a carrier for phase-change materials due to its advantages of low density, large pore volume, and high thermal conductivity. A carbon sponge with certain graphitization characteristics and a porosity of 96.30% was synthesized as a carrier with absorbent cotton and MgO as raw materials, and a composite phase-change material encapsulated by a porous carbon sponge was prepared with $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ as a phase-change medium. The results show that the adsorption amount of carbon sponges prepared at 700, 800 °C and 900 °C to the phase-change materials is 60, 75 and 102 times greater than their weights, respectively. Also, the solid-liquid phase-change cycle performance of the carbon sponge-encapsulated materials prepared at different temperatures was discussed at 5~60 °C. After 5 000 cycles, the latent heat of the phase-change material is still $> 200 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, which is reduced by 13%, and the thermal conductivity increasing rate is $> 50\%$. The composite phase-change material encapsulated by porous carbon sponge has promising application prospects in the field of solar energy storage.

Keywords: porous carbon sponge; encapsulation; sodium sulfate decahydrate; disodium hydrogen phosphate dodecahydrate; composite phase change material; thermal performance

无机水合盐作为一类固液相变材料, 具有高储热能力、相变温度接近室温等优点, 是当

储热领域中非常重要的研究方向之一^[1]。芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)作为一种潜热值高、来源广泛的无

收稿日期: 2021-12-25。 修订日期: 2022-02-03。

基金项目: 青海省自然科学基金(2020-ZJ-909, 2021-ZJ-906); 材料复合新技术国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金(2020-KF-1)。

第一作者: 王 亮(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 铁生年(1965—), 男, 教授。

Received date: 2021-12-25. Revised date: 2022-02-03.

First author: WANG Liang (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 18369885733@163.com

Correspondent author: TIE Shengnian (1965—), male, Professor.

E-mail: tieshengnian@163.com

机水合盐,在储热领域有着广阔的应用前景^[2]。但其相变过程中的相分层、渗漏、低传热性能限制了它的大规模应用。在多孔支撑材料中引入相变材料以生产形状稳定的复合相变材料是较有前途的一种方式^[3]。将各种来源的多孔材料,包括金属有机骨架^[4]、多孔矿物^[5]、膨胀石墨氧化物^[6]等,用于封装相变材料,提升复合材料的潜热热能储存(LHTES)能力。同时,通过将高导热材料如铜、银、纳米碳纤维等分散到相变材料基体中,也提高了其传热性能。然而,这些手段无法较好的改善相变材料的转变焓、相分层和腐蚀性,阻碍了它们的实际应用。因此,如何获得具有高储能、高导热性能的复合相变材料是解决其在大规模工业应用中的关键。

碳海绵(全碳气凝胶)一般是以有机气凝胶为前驱体,在氩气、氮气等惰性气体中将化石燃料、生物质或聚合物等高温热解后得到的一种多孔碳材料。碳海绵不仅具有碳材料耐热、耐腐蚀、高导电率的特点,同时还有气凝胶高孔隙率赋予的高比表面积、低密度等特性。因此,碳海绵被广泛应用于催化、储能和吸附剂等领域^[7]。Pekala 等^[8]以间苯二酚和甲醛为原料,经溶胶凝胶、溶剂置换、二氧化碳超临界干燥和碳化,制备了具有高耐热性的碳气凝胶,解决了此前气凝胶热稳定性差的问题,从此掀起了碳气凝胶的研究热潮。碳气凝胶大多是由酚醛预聚体作为主要原料,具有交联性好、凝胶结构致密等优点。Petricevic 等^[9]通过将间苯二酚-甲醛在弱碱性条件下聚合,常压干燥后得到结构连接致密的碳海绵微球。Xu 等^[10]以间苯三酚、间苯二酚和甲醛为原料合成的碳海绵具有高比表面积($734\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)和出色的比电容($147\text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$)。尽管碳海绵具有多种优点,但其制备工艺繁琐、生产周期长,部分还会造成环境污染等问题,使得碳海绵的工业化生产和应用较难实现,因此人们不断寻找储量丰富、价格低、无污染的前驱体替代物。生物质原料来源广、成本低、碳源丰富,利用丰富的生物质原料制备环保型多孔碳海绵是一种经济、可持续的工艺方法,在探索生物质原料的高值化利用方面起着重要作用^[11-13]。

本工作以脱脂棉为前驱体、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为模板剂,经高温碳化得到三维多孔碳海绵,用该多孔碳海绵封装了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合相变材料,分析了该复合相变材料的相变潜热和导热系数,同时探究了固液相变循环 5 000 次后该材料的相变

潜热。

1 实验

1.1 试剂与材料

碳海绵的主要原料为脱脂棉(市售)、 MgO (质量分数大于 98.50%);复合盐的主要原料为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (纯度大于 99.00%)和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (纯度大于 99.00%)。

1.2 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合盐与多孔碳海绵制备

用 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}=2:8$ 的质量比配置 30 g 的复合盐,密封后在 50 ℃ 的恒温水浴锅中加热熔化,得到透明的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合盐溶液。将 2.0 g MgO 分散在 300 mL 去离子水中,于 90 ℃ 恒温水浴锅中搅拌 2 h,产生的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀转移到 100 mL 去离子水中,搅拌均匀后,用 1.5 g 脱脂棉吸收,并于 60 ℃ 干燥箱中干燥 24 h。干燥后的混合物分别在 700、800 ℃ 和 900 ℃、氩气气氛、升温速率为 5 ℃/min 的条件下高温碳化。碳化后的产物用 10%(质量分数)的盐酸溶液浸泡 24 h,用去离子水洗至中性后干燥保存。于 700、800 ℃ 及 900 ℃ 下所得产物分别命名为样品 PC7、样品 PC8 及样品 PC9。

1.3 多孔碳海绵定形封装芒硝复合相变材料制备

将酸浸后的碳海绵浸没在熔化后的复合盐溶液中,趁热放进布氏漏斗中,并用真空泵连通后将复合盐溶液吸附进样品 PC7、样品 PC8、样品 PC9 中,所得产物分别命名为样品 PCM7、样品 PCM8、样品 PCM9。采用称量质量的方法测量样品 PC7、样品 PC8、样品 PC9 对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合盐的吸附量。

1.4 样品表征

用 D8-Advance 型 X 射线衍射仪分析样品的物相组成,测试条件:Cu 靶,扫描范围 10°~90°,扫描速率 5 (°)/min。采用 ASAP2020 型比表面积吸附仪,氮气吸附下测定碳海绵的比表面积。采用 AutoPore Iv9510 型全自动压汞仪测定样品的孔隙率。采用 LABRAM HR800 型显微共焦 Raman 光谱仪测定碳海绵的石墨化程度,测试条件:波长 532 nm,波数范围 500~3 500 cm^{-1} 。采用 Nicolet6700 型 Fourier 红外光谱仪测定样品的化学键,测试条件:波数范围 500~4 000 cm^{-1} 。采用 S-4800 型扫描电子显微镜分析了样品的微观形貌,并用 S-4800 型能谱仪分析了样品的微区成分。采用 DSC200F3 型示

扫描量热仪测定样品得相变潜热, 测试条件: N_2 气氛, 温度范围 $-10\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用 STA449F3 型热重分析仪测定样品的热稳定性, 测试条件: N_2 气氛, 温度范围 $20\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$, 升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。利用基于瞬变平面热源法的 TPS2200 型热导仪测量样品的导热系数, 测试条件: 室温 ($23\text{ }^\circ\text{C}$), 5465 型探头。

2 结果与讨论

2.1 碳海绵的组织结构

图 1 为脱脂棉在 700 、 800 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下碳化

后酸浸前和酸浸后的 XRD 谱。由图 1a 可以看出, 未经酸浸的碳海绵出现 MgO 的 XRD 特征谱, MgO 为原料合成出 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为碳化过程中的模板剂, 但在碳化过程中, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 产生了热解, 所以图 1a 中存在大量残留的 MgO 。经过酸浸和去离子水的洗涤之后, 图 1b 碳海绵中未出现明显的强结晶峰, 说明 MgO 成功从样品中去除。在图 1b 中, 样品在 23.3° 和 43.6° 出现的 2 个峰, 对应石墨结构的 (002) 和 (100) 晶面, 说明样品已经石墨化。标准石墨的 (002) 晶面在 26.6° , 说明碳海绵的 (002) 晶面间的层间距发生了膨胀和扩展。

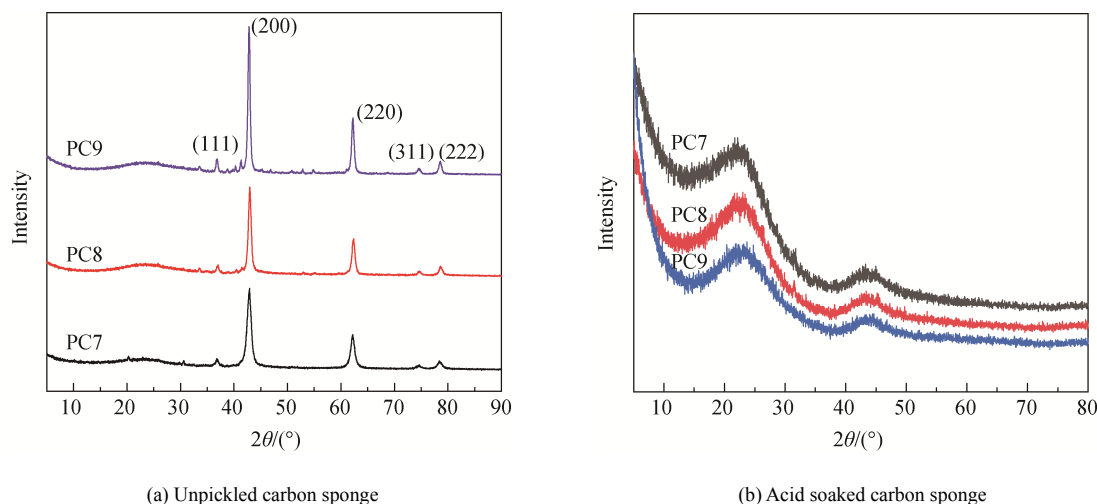


图 1 未酸浸和酸浸后碳海绵的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of carbon sponges after unacrigation and acidation

图 2 为碳海绵的 Raman 光谱, Raman 光谱上在 $1\,322\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,599\text{ cm}^{-1}$ 的位置出现 2 个峰, 对应 D(无序碳)和 G(石墨碳)波段, 其中, D 峰代表无序碳的 A_{1g} 振型, 是由无序引起的, 存在于平面场中,

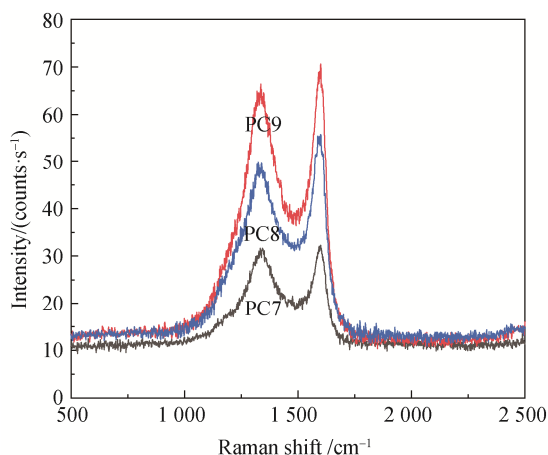


图 2 碳海绵的 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectrum of carbon sponge

由振动产生。G 峰代表与有序石墨的 E_{2g} 振型, 是由平面内振动的 $2g$ 级主动电子产生^[14]。对样品的 Raman 光谱进行了分析, 样品 PC7、样品 PC8、样品 PC9 的相对强度比 (I_D/I_G) 分别为 0.97 、 0.90 、 0.88 , 表明样品出现了石墨化结构, 这与 XRD 测试结果一致。在 Raman 光谱中, 随着样品碳化温度的提高, I_D/I_G 的比值下降, 表明碳海绵的石墨化特征进一步增加^[15]。

为了分析样品在较高温度下的稳定性, 在 $20\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 对样品进行了 TG 分析(图 3)。由图 3 可见, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 所制备的碳海绵显示出高度热稳定性, 且质量损失不明显。在 $20\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 的测试过程中, 样品 PC7、样品 PC8、样品 PC9 的质量损失率分别为 25% 、 15% 、 12% 。并且, $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的相变温度分别为 $32.4\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $36.0\text{ }^\circ\text{C}$, 在此温度下, 3 种样品的质量损失率均小于 2% , 这一特征可以确保碳海绵吸附相变材料之后的稳定。

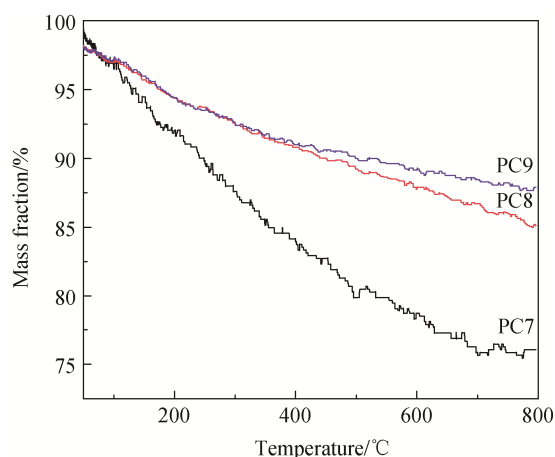
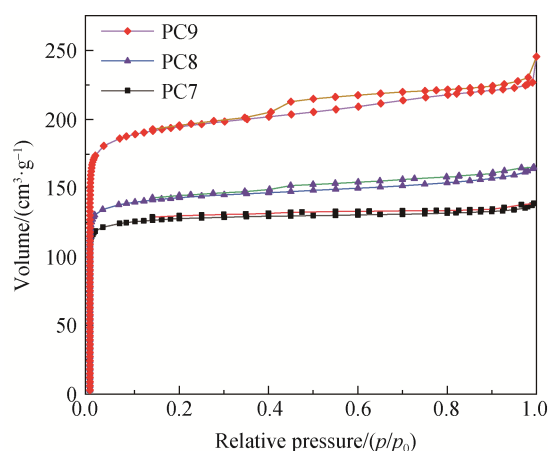


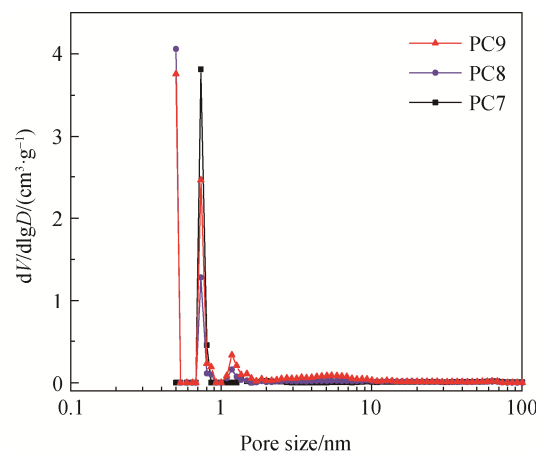
图 3 碳海绵的 TG 曲线
Fig. 3 TG curves of carbon sponge

根据 N_2 吸附等温线(图 4a), 在 $p/p_0=0\sim 1.0$ 的相对压力范围内, 多孔碳表现为 *I* 型等温线, 反映了碳海绵上的微孔填充现象, 饱和吸附值等于微孔的填充体积。在进行比表面积吸附时, 采用 N_2 作为孔径分析吸附质, 其可以被吸附到碳海绵的微孔之中, 并通过测定不同压力下材料对 N_2 的吸附量, 获得 N_2 等温吸附线, 根据 NLDFT 法建立全孔径分布模型(图 4b), 此方法是对碳海绵进行微孔-介孔全范围孔隙分析的一种准确方法。根据碳海绵的孔径分布模型可以看出, 样品在 $0.5\sim 1.0\text{ nm}$ 范围内, 孔体积占比最大, 并且在 N_2 吸附等温线中(图 4a), 当相对压力 p/p_0 在 $0\sim 0.1$ 之间时, 吸附曲线急剧上升, 表明样品存在微孔特征。 N_2 吸附时, 根据 NLDFT 法, 样品 PC7 微孔主要分布在 0.7 nm 左右, 样品 PC8 和样品 PC9 微孔分布在 0.5 nm 左右^[16-17]。采用 BET 法测定了多孔碳的比表面积, 样品 PC7、样品 PC8 和样品 PC9 的比表面积分别为 361.6 、 $432.4\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $592.8\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。并且随着碳化温度的提高, 样品在 $1.0\sim 2.0\text{ nm}$ 附近的微孔体积增加。根据文献[18], 孔隙的形成可分为 3 个阶段: 1) 新孔隙的产生; 2) 现有孔隙的扩大; 3) 孔隙壁被破坏后, 产生的孔隙合并。随着温度的提高, 样品孔隙增大的原因主要体现在 2 方面: 一方面, 原料前驱体与模板剂的反应速度加快, 孔隙形成更充分; 另一方面, 温度的升高, 可能导致碳基体中孔隙壁的坍塌, 形成了新的孔隙。样品中大量的微孔具有强大的毛细作用力, 有助于提高碳海绵对相变材料的负载能力^[19]。通过压汞法对样品 PC7、样品 PC8 和样品 PC9 的孔隙率进行了测

定, 分别达到了 95.47%、95.81%和 96.30%。因此, 在制备 PCM 材料时, 可以保证碳海绵对相变材料具有较高的负载能力。



(a) N_2 adsorption isotherms of carbon sponges



(b) Pore size distribution of carbon sponge

图 4 碳海绵的 N_2 吸附等温线和孔径分布

Fig. 4 N_2 adsorption isotherms and pore size distribution of carbon sponges

采用 XPS 分析了碳海绵的元素组成(图 5a), 在样品样品 PC7、样品 PC8、样品 PC9 中都存在 C 元素和 O 元素, 且碳元素占主导地位, 含量分别为 83.60%、85.28%、94.07%。这表明, 样品中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 模板已经除去, 进一步验证了 XRD 谱中的结论。采用 Gaussian-Lorentzian 曲线拟合法进一步对 XPS 谱中的 $\text{C}1\text{s}$ 进行拟合(图 5b~图 5d)。从拟合结果可以看出, $\text{C}1\text{s}$ 光谱在 284.6 eV 可以反卷积为 1 个与石墨($\text{C}-\text{C}$)对应的峰, 其它 3 组峰分别对应了 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}-\text{O}$ 和 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ 键, 相应的束缚能为 284.2 、 285.2 eV 和 288.6 eV ^[20-21]。

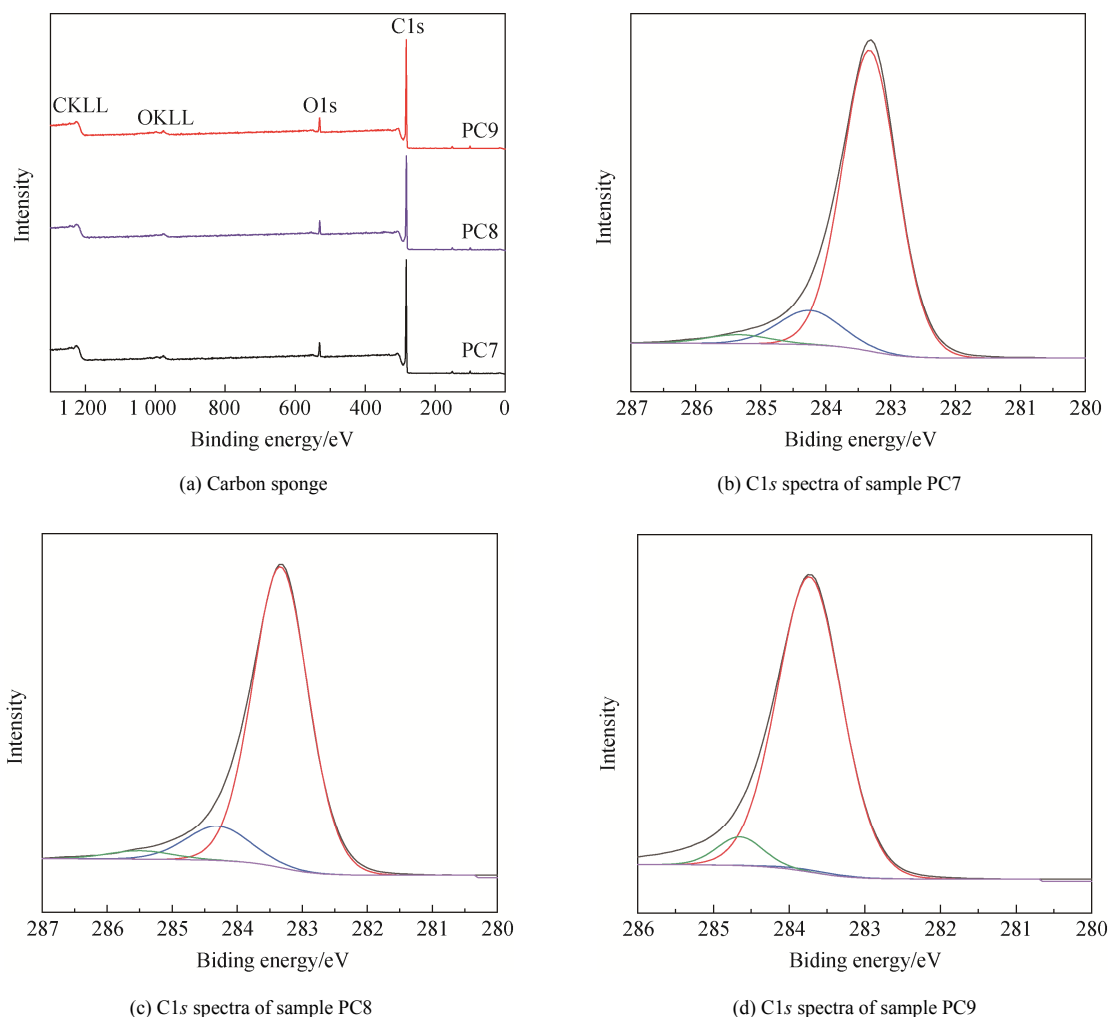


图5 碳海绵的 XPS 测量光谱及拟合的 C1s 谱
Fig. 5 XPS measurement spectra and fitted C1s spectra of carbon sponge

2.2 碳海绵和复合盐的相容性

将熔化后的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合盐吸附进碳海绵中, 合成出复合相变材料样品 PCM7、样品 PCM8、样品 PCM9。为了研究相变材料和碳海绵的复合情况, 对其 SEM 照片进行了分析。由(图 6a~图 6c)可以看出, 复合 PCMs 表面呈现出大量的孔隙, 通过毛细管作用力和表面张力, 结晶的复合盐已经填充到碳材料的孔隙中。并且在 EDS 能谱中(图 6d~图 6f), C 所代表的材料孔隙壁部位有 Na、P、S 的均匀分布, 表明碳海绵将 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合盐成功封装住^[22]。复合盐材料在碳海绵孔隙中的均匀分布, 使得 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在相变过程中, 能更充分与水分子接触, 改善了复合盐材料相分层问题^[23]。复合盐在样品 PC7、样品 PC8、样品 PC9 中的最大负载量分别达到了样品自身质量的 60、75 倍和 102 倍。样品 PC9

对复合盐的负载量明显高于样品 PC8 和样品 PC9。一方面, 根据比表面积测试(图 4a~图 4b)结果, 样品 PC9 的比表面积为 $592.8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 微孔主要分布在 0.7 nm 左右, 并且在 $1.0 \sim 2.0 \text{ nm}$ 附近的微孔分布相较于样品 PC7 与样品 PC8 也更多, 样品 PC9 孔隙的形成比样品 PC7、样品 PC8 更充分, 孔隙更大, 表明样品 PC9 的孔隙结构能容纳更多的复合盐。由图 6c 可以看出, 样品 PC9 的孔隙增大有利于吸附复合盐, 样品 PC9 对于复合盐有更强的负载能力。

图 7 为碳海绵和复合相变材料样品 PCM7、样品 PCM8、样品 PCM9 及 PCM 的红外光谱。由图 7 可见, 样品红外光谱结果与 Roman 结果一致, 在 $1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 处体现出 C—C 单键骨架振动和 C—O 伸缩振动带, $1500 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 处体现出 C=C 伸缩振动和 C=O 伸缩振动带, $3300 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 处体现出 O—H 伸缩振动带。

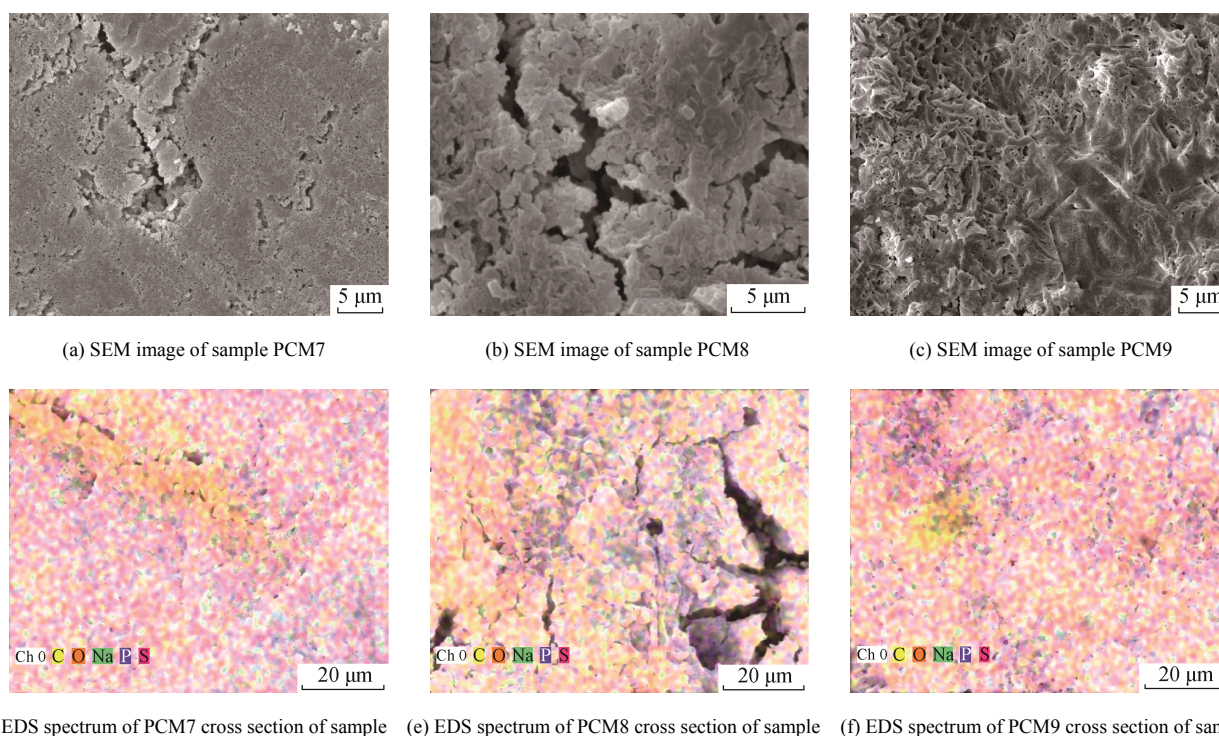


图 6 复合相变材料的 SEM 照片和 EDS 能谱

Fig. 6 SEM photographs and EDS spectra of composite phase change materials

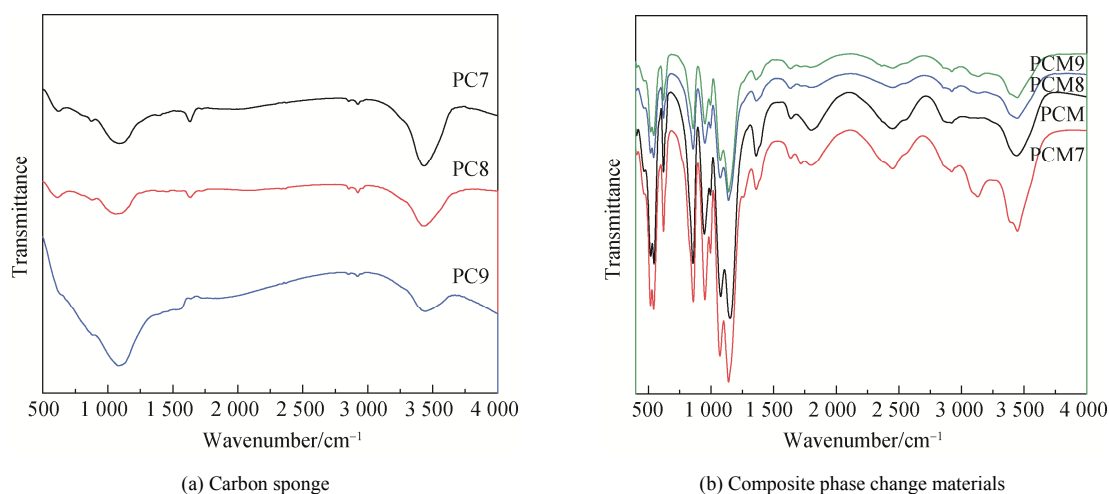


图 7 碳海绵和复合相变材料的 FTIR 红外光谱

Fig. 7 FTIR spectra of carbon sponges and composite phase change materials

2.3 复合相变材料的潜热和循环稳定性

用差示扫描量热法(DSC)研究了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合盐和复合相变材料的热性能, 结果如图 8a 所示。复合盐相变材料在升温 41.1°C 有一个固-液相转变峰, 在结晶过程中 12.1°C 有一个液-固相变峰。结果显示, 碳海绵的引入使得复合相变材料样品 PCM7、样品 PCM8 和样品 PCM9 在熔化时的熔点较低, 由 41.1°C 分别下降到了 38.6°C 、 38.4°C 和 38.3°C , 结晶温度相对升高。这显然是由于碳海绵的引入促进了相变材料的非均匀成核, 降

低了复合相变材料的过冷度^[23]。此外, 统计了 PCM、样品 PCM7、样品 PCM8、样品 PCM9 循环前后熔融焓和结晶焓值的变化情况(图 9)。纯复合盐相变材料的熔融焓为 $276.7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 结晶焓为 $232.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。采用碳海绵封装后, 样品 PCM7、样品 PCM8、样品 PCM9 的熔融焓为 262.0 、 265.4 、 $267.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 比未封装前分别下降了 5.3% 、 4.0% 、 3.2% ; 结晶焓为 217.6 、 228.0 、 $229.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 比未封装前分别下降了 6.3% 、 1.9% 、 1.1% 。

此外, 在 $5\sim 60^\circ\text{C}$ 循环 5 000 次后的 DSC 曲线(图

8b)中, 纯复合盐相变材料的熔融焓为 $245.0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 比未循环之前下降了 11.5%; 结晶焓为 $208.6 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 比未循环之前下降了 10.2%。相应的, 循环 5 000 次后的样品 PCM7、样品 PCM8、样品 PCM9 的熔融焓分别下降了 13.2%、12.1%、11.7%; 结晶焓分别下降了 13.4%、11.5%、11.2%, 这表明, 封装后的复合相变材料具有良好的循环稳定性。

同时, 在室温(23°C)下, 分别对固态复合盐材料和样品 PCM7、样品 PCM8、样品 PCM9 的热导系数进行了测定(图 10), PCM、样品 PCM7、样品 PCM8、样品 PCM9 的热导系数分别为 0.54、1.20、1.27、 $1.31 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 由于碳碳之间的共价键强而碳原子质量小, 声子具有较高的声速, 图 6d~图 6f 中可以看出碳原子在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合盐中均匀分布, 所以该复合材料的导热系数明显增加, 且导热系数提升率均大于

50%。使得复合相变材料更好的与外界进行热量交换, 提高能量利用率^[24]。

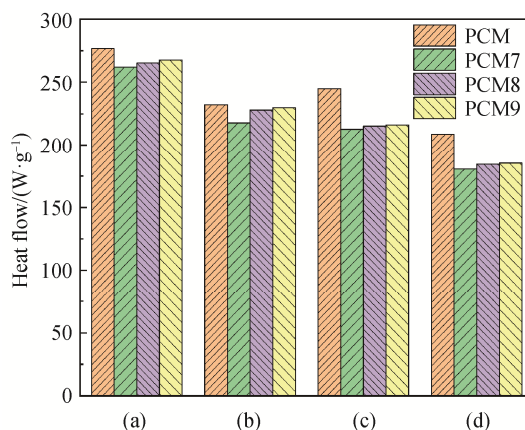
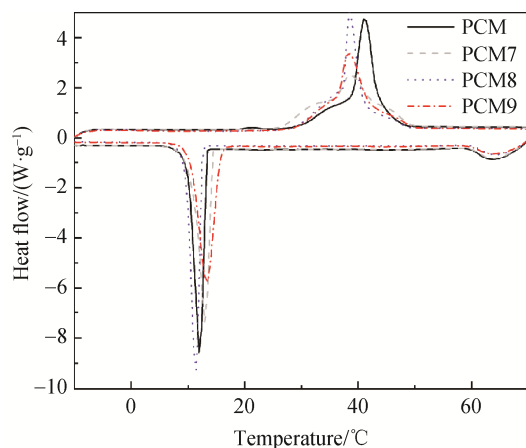
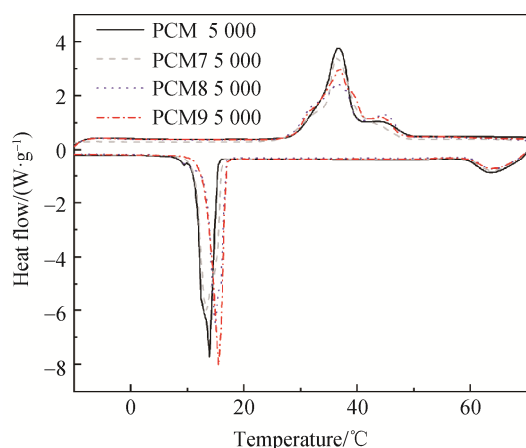


图 9 样品室温以及循环 5 000 次后熔融焓和结晶焓
Fig. 9 Sample enthalpy and enthalpy of molten enthalpy and crystal enthalpy after 5 000 cycles



(a) Initial sample



(b) Samples after cycling

图 8 样品和复合盐的 DSC 曲线以及循环 5 000 次后和复合盐的 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves for samples and compound salts and DSC curves for compound salts after 5 000 cycles

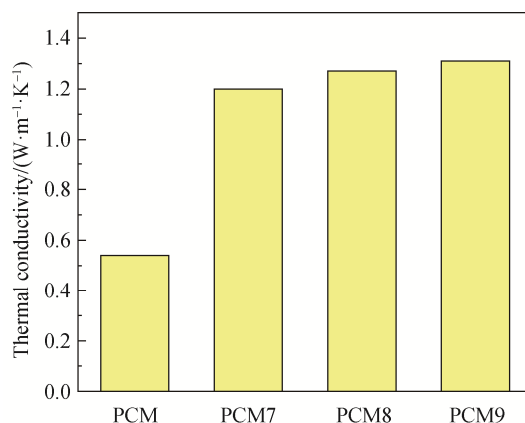


图 10 样品室温导热系数

Fig. 10 Thermal conductivity of samples at room temperature

3 结论

利用 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 作为模板剂, 在 700°C 、 800°C 和 900°C 对脱脂棉进行高温碳化, 制备了气孔率达到 96.3% 的碳海绵, 并对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合盐进行了封装。 700°C 、 800°C 和 900°C 制备的碳海绵对相变材料的吸附量分别达到了碳海绵自身质量的 60、75、102 倍。在 900°C 制得的碳海绵封装复合相变材料潜热值最高, 达到 $229.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且导热系数最大, 达到了 $1.31 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 相比于复合盐提升了 59%。在 $5\sim 60^\circ\text{C}$ 之间循环 5 000 次后, 复合相变材料的相变潜热值下降均在 13% 以内, 这些特性表明复合相变材料在太阳能储能领域具备较好的应用前景。

参考文献:

- [1] ALI S, DESHMUKH S P. An overview: Applications of thermal energy storage using phase change materials[J]. *Mater Today: Proceedings*, 2020, 26: 1231–1237.
- [2] KENISARIN M, MAHKAMOV K. Salt hydrates as latent heat storage materials: Thermophysical properties and costs[J]. *Sol Energ Mater Sol C*, 2016, 145: 255–286.
- [3] TIAN H, DU L, WEI X, et al. Enhanced thermal conductivity of ternary carbonate salt phase change material with Mg particles for solar thermal energy storage[J]. *Appl Energ*, 2017, 204: 525–530.
- [4] LUAN Y, YANG M, MA Q, et al. Introduction of an organic acid phase changing material into metal–organic frameworks and the study of its thermal properties[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 10: 1039.
- [5] ZHOU X, WU G, WU J, et al. Multiwalled carbon nanotubes– V_2O_5 integrated composite with nanosized architecture as a cathode material for high performance lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(48): 15459–15468.
- [6] ZHANG X, YIN Z, MENG D, et al. Shape-stabilized composite phase change materials with high thermal conductivity based on stearic acid and modified expanded vermiculite[J]. *Renew Energ*, 2017, 112: 113–123.
- [7] JIANG Y, CHOWDHURY S, BALASUBRAMANIAN R. Nitrogen and sulfur codoped graphene aerogels as absorbents and visible light-active photocatalysts for environmental remediation applications[J]. *Environ Pollut*, 2019, 251: 344–353.
- [8] PEKALA R W. Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde[J]. *J Mater Sci*, 1989, 24: 3221–3227.
- [9] R Petričević, REICHENAUER G, BOCK V, et al. Structure of carbon aerogels near the gelation limit of the resorcinol-formaldehyde precursor[J]. *J Non-Cryst Solids*, 1998, 225(1): 41–45.
- [10] XU Y, REN B, WANG S, et al. Carbon aerogels with oxygen-containing surface groups for use in supercapacitors[J]. *Solid State Ionics*, 2019, 339: 115005.
- [11] WZ A, BEI L A, MEI Y, et al. Biowaste derived porous carbon sponge for high performance supercapacitors[J]. *J Mater Sci Technol*, 2021, 95: 105–113.
- [12] HAO Y X, QIAN M, XU J, et al. Porous cotton-derived carbon: synthesis, microstructure and supercapacitive performance[J]. *J Inorg Mater*, 2017, 33(1): 93.
- [13] MA F, DING S, REN H, et al. Preparation of chrome-tanned leather shaving-based hierarchical porous carbon and its capacitance properties[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(32): 18333–18343.
- [14] ZHENG Z, GUO H, PEI F, et al. High Sulfur loading in hierarchical porous carbon rods constructed by vertically oriented porous graphene-like nanosheets for Li–S batteries[J]. *Adv Funct Mater*, 2016, 26(48): 8797.
- [15] ZHU W, LI Y, YU Y, et al. Environment-friendly bio-materials based on cotton–carbon aerogel for strontium removal from aqueous solution[J]. *J Radioanal Nucl Ch*, 2018, 316(2): 1–8.
- [16] CHEN Z, LIU C, WANG Z, et al. Preparation and microstructure of micro/nano-porous carbon materials[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2010, 38(4): 704–710.
- [17] LI C, YANG J, PACHFULE P, et al. Ultralight covalent organic framework/graphene aerogels with hierarchical porosity[J]. *Nat Commun*, 2020, 11(1): 4712.
- [18] WANG J, ZHANG H, LIANG F, et al. Effect of Pore Structure on Preparation of Carbon Nanotubes via Pyrolysis of Phenolic Resin[J]. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(3): 416–421.
- [19] 刘双宇, 巩学海, 徐丽, 等. 介孔碳/石墨烯复合材料的制备及在超级电容器中的应用[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(2): 312–316.
- LIU Shuangyu, GONG Xuehai, Xu Li, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(2): 312–316.
- [20] GONG Y, LI D, LUO C, et al. Highly porous graphitic biomass carbon as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. *Green Chem*, 2017, 19(17): 4132–4140.
- [21] KLEPEL O, UTGENANNT S, VORMELCHERT C, et al. Redox catalysts based on amorphous porous carbons[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2021, 323: 111257.
- [22] 刘成宝, 陈志刚, 陈丰, 等. 微纳米多孔碳质材料的表面修饰及苯酚吸附性能[J]. *硅酸盐学报*, 2012, 40(5): 776–782.
- LIU Chengbao, CHEN Zhigang, CHEN Feng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2012, 40(5): 776–782.
- [23] 柳馨, 铁健, 铁生年. 纳米粉体对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 过冷及相分层现象的影响[J]. *人工晶体学报*, 2015, (11): 3072–3078.
- LIU Xin, TIE Jian, TIE Shengnian. *J Synth Cryst(in Chinese)*, 2015, (11): 3072–3078.
- [24] 铁生年, 李昀, 李星. 太阳能级多晶硅材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2009, 37(8): 147–1449.
- TIE Shengnian, LI Yun, LI Xing. *J Chin Ceram Soc*, 2009, 37(8): 147–1449.