

蜜胺碳气凝胶/共晶盐芒硝复合相变材料制备及其性能

孙增宝, 柳 馨, 铁生年, 汪长安

(青海大学, 新能源光伏产业研究中心, 西宁 810016)

摘 要:为解决水合盐相变储能材料的泄露问题, 进一步提高其循环稳定性, 本工作选择蜜胺树脂泡沫(MF)为前驱体, 经多级碳化制备出具有高比表面积、高负载量碳气凝胶。并以其为支撑材料, 以添加 0.2% (质量分数)碳颗粒的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合共晶盐(EHS)为相变基质制备出碳气凝胶/共晶盐复合相变材料(PCMx)。相比于纯 EHS, 封装后的复合相变材料具有更优异的热稳定性。研究发现, 经 700 °C 碳化制备的碳气凝胶对 EHS 具有更好的防泄漏性和循环稳定性, 经过 5 000 次固-液循环后其负载量仍达到自身质量的 122 倍, 相变潜热值仍然保持在 $200 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 以上, 解决了芒硝水合盐相变储能材料的泄露问题和潜热多次循环后热损失大的问题, 蜜胺碳气凝胶/共晶盐芒硝复合相变材料的研究成果有助于进一步推动水合盐相变材料在储能领域的应用。

关键词: 蜜胺泡沫; 碳气凝胶; 共晶盐; 相变材料

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)02-0671-10

网络出版时间: 2023-12-06



人类发展依赖化石能源所导致的气候变化和能源短缺问题已不可忽视, 大力发展清洁能源势在必行^[1-2]。热储能技术是支撑可再生能源大规模发展的关键技术之一^[3]。水合盐相变储能材料通过结晶水的相态转化实现热能的可持续存储与释放, 是一种价格便宜、绿色环保、具有高储热密度的储能材料^[4-6]。但原始水合盐相变材料的潜热多次循环后热损失大和液相泄露问题一直是限制其大规模应用的瓶颈问题。因此将水合盐相变材料渗透到多孔支撑材料中制备形状稳定的复合相变材料是一种解决水合盐相变材料封装困难的方法之一。

Xing 等^[7]采用真空浸渍法将十水硫酸钠和三水醋酸钠共晶盐相变材料分别浸渍在凹凸棒土和膨胀珍珠岩等多孔吸附材料中, 其中添加 25% (质量分数)的凹凸棒土完全吸附相变材料, 相变焓为 $92.1 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Xie 等^[8]以 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 为基体材料, 海泡石纤维为支撑材料, 以 60% (质量分数)的负载量成功组合出一种新型复合相变材料, 其相变潜热为 $127.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 热导系数为 $1.069 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。但是由于支撑材料负载量不高使得上述复合相变材料潜热值不高。气凝

胶得益于其高比表面积、超轻质量和高孔隙率使得其高质量负载相变材料^[9], 进而最大限度的平衡性状稳定和储能密度之间的关系。同时其强大的毛细管力和和表面张力很好地防止相变材料泄露。Yang 等^[10]用富羧基碳和氮化硼改性三聚氰胺泡沫并用其封装聚乙二醇, 其最佳负载量为 92.3%, 潜热值 $151.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Yang 等^[11]制备具有分级多孔结构的聚乙烯醇气凝胶并将气用于相变基质的存储, 其蓄热效率可达 95.6%。Chen 等^[12]将 Cu 颗粒原位生长并沉积在大孔聚氨酯泡沫的骨架上并用其吸附 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐相变材料, 潜热值为 $166.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 具有出色的热可靠性。碳气凝胶同样是作为具有高负载量相变基体的支撑材料^[13-15], 不仅提高相变材料的导热效率, 在光能吸收方面也更具有竞争性^[16]。Zhang 等^[17]用 8% 膨胀石墨封装 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 复合盐成功制备了一种形状稳定的复合相变材料, 其相变焓 $171.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 导热系数为 $3.359 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 100 次固液循环后相变焓为 $166.8 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 导热系数为 $3.257 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。Huang 等^[18]以葡萄糖为原料合成碳气凝胶并用其吸

收稿日期: 2023-09-13。 修订日期: 2023-10-17。

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

第一作者: 孙增宝(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 铁生年(1965—), 男, 教授, 博士生导师。

Received date: 2023-09-13. Revised date: 2023-10-17.

First author: SUN Zengbao (1999—), male, Master candidate.

E-mail: Sun71589499@163.com

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

E-mail: tieshengnian@163.com

附十八烷醇,与纯十八醇相比,基于碳气凝胶的相变复合材料在光能吸收和形状稳定性方面具有更好的性能。Xi 等^[19]采用溶胶-凝胶聚合及碳化制备超黑碳气凝胶,通过真空吸附制备出石蜡/碳气凝胶复合相变材料,具有 $143.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 的蓄热密度。Zhao 等^[20]合成一种新型还原氧化石墨烯气凝胶珠,并用 1-14 烷醇石蜡渗透制备复合相变材料,负载量高达 98.8%,潜热值可达 $230.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。Sun 等^[21]以碳酸氢钠和蔗糖为原料制备具有大比表面积的分级多孔碳气凝胶,将石蜡作为相变基体引入其中制备形状稳定的复合相变材料,1 000 次固液循环后具有 $152 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

蜜胺泡沫也称三聚氰胺甲醛泡沫(MF),具有高阻燃、强吸附、无毒无害和可加工性等性能^[22-23]。Shi 等^[24]将三聚氰胺泡沫作为无枝晶、高面积容量碱金属电池阳极的弹性支架,组装的 MXene-MF 碱基全电池显示出更高的倍率。Yang 等^[25]通过高温碳化和电化学沉积制备了具有三维互连网络结构的碳化三聚氰胺泡沫可压缩电极材料,用于开发柔性超级电容器。经国内外文献查阅发现关于三聚氰胺甲醛泡沫(MF)定型水合盐相变材料方面的研究鲜有报道。本研究以蜜胺泡沫为前驱体,经过多级温度碳化制备出高吸附量的碳气凝胶,并对不同碳化温度条件制备出的碳气凝胶的结构进行表征,以添加 0.2%葡萄糖制纳米碳颗粒的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合共晶盐材料(EHS)为相变基质,通过真空熔融浸渍的方法成功制备出形状稳定的蜜胺碳气凝胶/共晶盐芒硝复合相变材料并对其吸附量和热性能进行分析。

1 实验

1.1 原料

十水硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和十二水合磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)购买自上海阿拉丁有限公司,分析纯,蜜胺泡沫购买自湖北熙洁有限公司。以上原材料均未经过二次加工处理。

1.2 制备

取形状均匀的蜜胺泡沫放入去离子水中,超声 10 min 后取出,放入 60°C 烘箱干燥过夜。后在氩气气氛、 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率、 200°C 保温 1 h,后分别在 600°C 、 700°C 和 800°C 保温 2 h 制备出具有高负载量碳气凝胶(样品 MF6、样品 MF7、样品 MF8)。

取质量比为 2:8 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐相变材料在 50°C 熔融至澄清溶液,后添加

0.2%的纳米碳颗粒,超声 30 min 后制得分散均匀的复合共晶盐材料(EHS),将制备出的碳气凝胶浸渍在 EHS 中, 50°C 真空浸渍 4 h,去除表面多余的共晶盐,最终得到形状稳定、质量恒定的复合相变材料(样品 PCM6、样品 PCM7、样品 PCM8)。

1.3 表征

采用 ZEISS Sigma 300 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察制备气凝胶的表观形貌。采用 OXFORD Xplore 型能谱仪(EDS)观察 MF7 的元素分布,采用 D-max2500PC 型 X 射线衍射仪(XRD)分析气凝胶的组成,测试条件: $10^\circ\sim 80^\circ$, $8^\circ/\text{min}$ 。使用 Bruker INVENIO-S 型红外光谱仪在 $400\sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$ 范围分析 MF 的官能团变化及复合相变材料中 MF 与 EHS 之间的相互作用。采用 LabRAM Odyssey 型显微共焦 Raman 光谱仪分析碳气凝胶缺陷及石墨化程度。采用 TPS 2200 型 Hot Disk 热常数分析仪测定室温时样品的热导率,测试条件:探头为 Kapton 7577,功率 40 mW,测试时间 20 s。采用 STA449F3-DSC200F3 型差示扫描量热仪分析 PCM 样品的相变潜热,测试条件: $-0\sim 60^\circ\text{C}$, $5^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气气氛。采用 STA449 F3-STA449 F3 型同步热分析仪分析样品的热稳定性,测试条件:室温 $\sim 800^\circ\text{C}$,升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,氮气气氛。采用浙江托莫斯公司 TMS8035-R30 型高低温恒温槽对样品进行循环稳定性测试,测试条件:上限温度 45°C ,升温 25 min;下限温度 15°C ,降温 35 min。

2 结果与讨论

2.1 气凝胶结构分析

图 1 为蜜胺泡沫及其碳化后的 SEM 照片。由图 1 可见,碳化前蜜胺泡沫的孔隙较大,具有连续大孔的三维网络结构,这使其可以吸附大量 EHS,但是其泡沫纤维表面非常光滑,这可能是水合物相变材料经多次固液循环后泄露量较大的主要原因。碳化后其孔隙有所减小但仍保持着三维网络结构, 600°C 碳化后孔隙明显减小,表面出现了大量颗粒状和针尖状结构, 700°C 碳化后颗粒状结构消失,全部转化为针尖状,这使得其具有更强的吸附 EHS 的性能。 800°C 碳化后,由于三聚氰胺聚甲醛分子结构完全被破坏,大量孔道收缩使得蜜胺泡沫孔隙进一步减小。同时表面颗粒状和针尖状结构完全消失,出现明显的褶皱状。图 2 为 MF7 的 EDS 面扫描元素分布图,发现其主要元素为 C、N、O 和 Na 且分布的较为均匀,其中 C、N、O 均是蜜胺泡沫

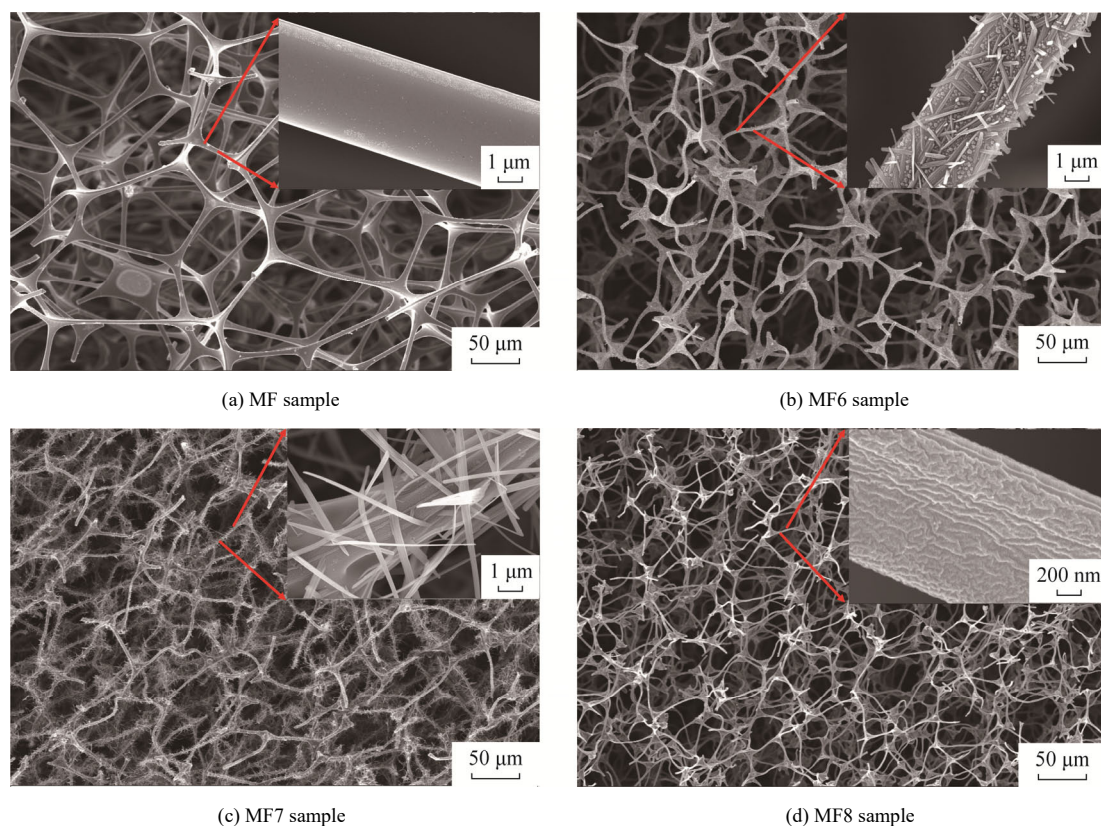


图 1 蜜胺泡沫及其碳化后的 SEM 照片
Fig. 1 SEM images of melamine carbon foam

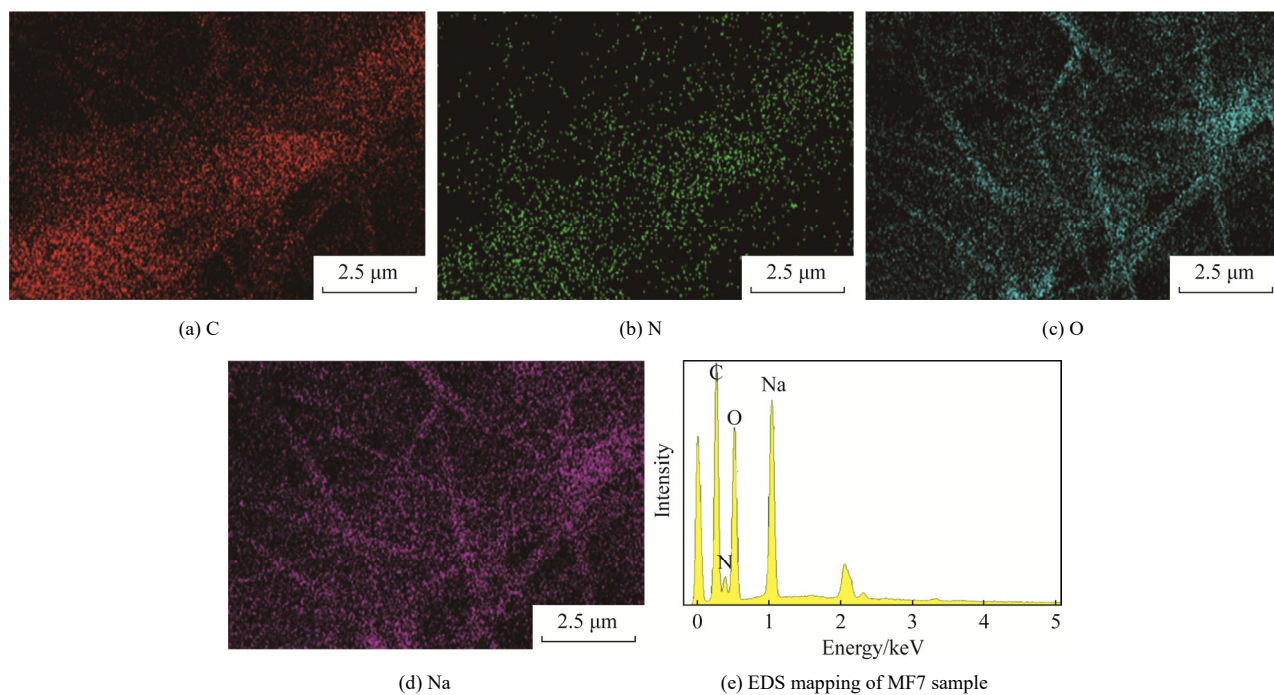
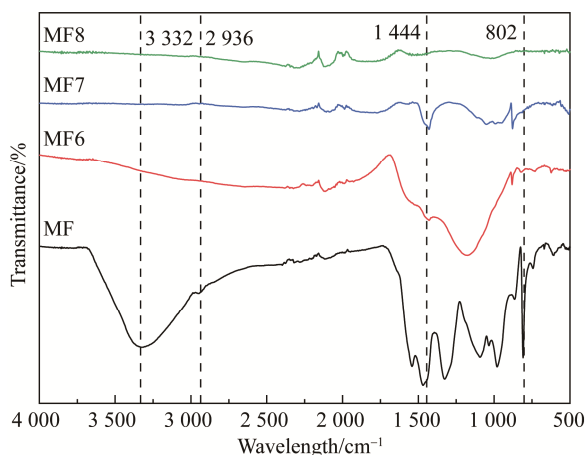


图 2 样品 MF7 的 EDS 能谱
Fig. 2 Elemental mapping of MF7 composite

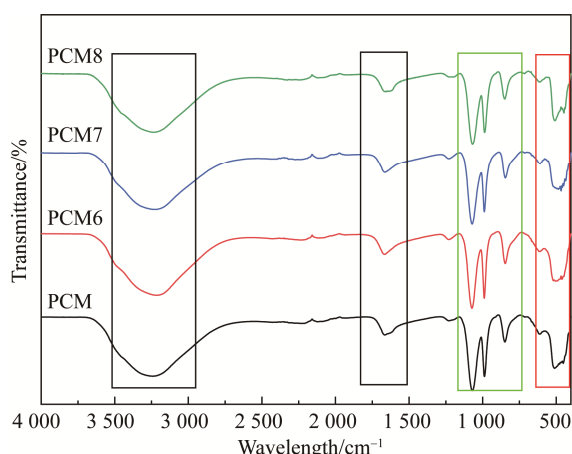
中三聚氰胺甲醛的构成元素。而钠元素主要是由于蜜胺泡沫是在制备过程通过氢氧化钠调控其 pH 值导致其部分残留在蜜胺表面。

图 3a 为蜜胺泡沫及其碳化后的红外谱。由图 3a 可见, 未碳化的蜜胺泡沫在 3332 cm^{-1} 处较宽的吸收峰为—OH 官能团伸缩振动峰, 通常—OH 伸缩振动

峰应该在 $3\,590\sim 3\,650\text{ cm}^{-1}$ 处,但由于多羟甲基三聚氰胺分子间缔合导致此峰向低波段偏移。 $2\,936\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 的对称和不对称伸缩振动峰, $1\,547$ 、 802 、 $1\,444\text{ cm}^{-1}$ 和 611 cm^{-1} 处分别是三嗪环中 C—N 的面内弯曲振动, C—N 的面外弯曲振动, N—H 的面内弯曲振动及 C=N 键的伸缩振动。 $1\,322$ 、 $1\,091\text{ cm}^{-1}$ 和 980 cm^{-1} 处分别是第 2, 3 级胺的 C—N 的伸缩振动峰, C—O 键的伸缩振动峰和羟甲基出峰位置。 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化后剩的 C—N 的伸缩振动峰, N—H 拉伸振动及 C—O 键的伸缩振动, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后仅剩 N—H 拉伸振动和 C—O 键的伸缩振动, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化后各个吸收峰基本都消失了。图 3b 为封装 EHS 后的复合相变材料的红外谱。由图 3b 可见, $2\,750\sim 3\,650\text{ cm}^{-1}$ 范围内有较宽的吸收峰, 代表氢键对应于 O—H 的不对称伸缩振动, 在 $1\,668\text{ cm}^{-1}$ 处有尖峰, 对应于 H—O—H 的弯曲振动。 $1\,071$ 、 990 cm^{-1} 和 848 cm^{-1}



(a) Melamine carbon foam



(b) Composite phase change materials

图 3 蜜胺泡沫及其碳化后的 FTIR 谱和复合相变材料的 FTIR 谱

Fig. 3 FTIR spectra of melamine carbon foam and composite phase change materials

处存在 3 个特征吸收峰代表着 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 分别对应 P—O 反对称伸缩振动、P—O 伸缩振动和 P—OH 反对称伸缩振动。 616 cm^{-1} 和 485 cm^{-1} 处存在 $\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 特征峰, 分别对应 S—O 的反对称伸缩振动和反对称弯曲振动。由于蜜胺泡沫负载相变材料后 EHS 吸附在 MF 表面, 为此封装后相变材料后仅出现 EHS 的特征峰。

图 4 为蜜胺泡沫及其碳化后的 XPS 谱。由图 4 可见, 表层主要元素为 C、N、O、Na, 与 EDS 谱的数据一致。图 5 为进一步分析其 C 1s 的解卷积光谱。由图 5 可见, 蜜胺 C 1s 解卷积峰为 287.94 、 286.94 、 285.51 eV 和 284.80 eV , 分别对应三聚氰胺甲醛结构中的 C=N、C—N、C—OH 和 C—C 基团。由于三嗪环的断裂同时聚甲醛裸露出来, 导致 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化后出现 N—C=N 和 O—C—O 结构。 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化后 N—C=N 结构也被破坏, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化后聚甲醛链也被破坏使得出现 C—O 结构。结合表 1 元素组成分析, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 碳化后由于三嗪环的断裂使得 C、N 元素含量下降, 而进一步升高温度后使得聚甲醛链断裂损失大量 O 元素, 使得 C 元素含量又有上升。

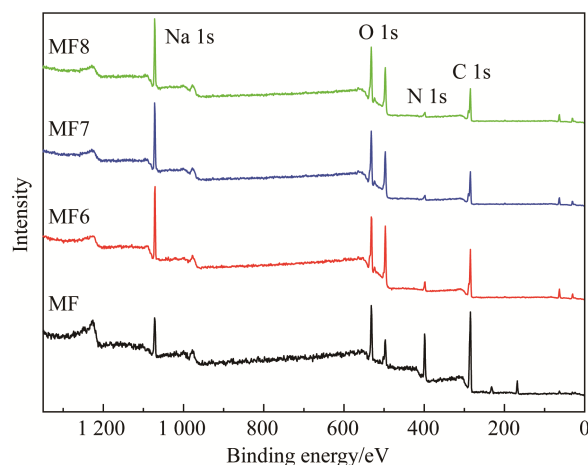


图 4 蜜胺泡沫及其碳化后的 XPS 谱

Fig. 4 XPS spectra of melamine carbon foam

图 6 为碳化气凝胶的 XRD 谱和拉曼谱。由图 6a 可见, 23° 和 44° 的 XRD 谱特征峰为石墨结构(002)和(100)晶面的特征峰, 但是 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下制备样品的 44° 特征峰不明显, 这是由于其石墨化程度较低导致的。而石墨化程度差的根源是碳网络中杂质原子产生的变形效应, 结构扭曲降低了碳层之间的有序程度^[26]。由图 6b 可见, 拉曼谱中主要的 2 个峰为 $1\,349\text{ cm}^{-1}$ 处的 D 峰和 $1\,577\text{ cm}^{-1}$ 处的 G 峰, D 峰的强度较大说明碳材料存在许多缺陷, 这是由于碳化使得蜜胺泡沫结构被破坏, 孔道结构更加发达,

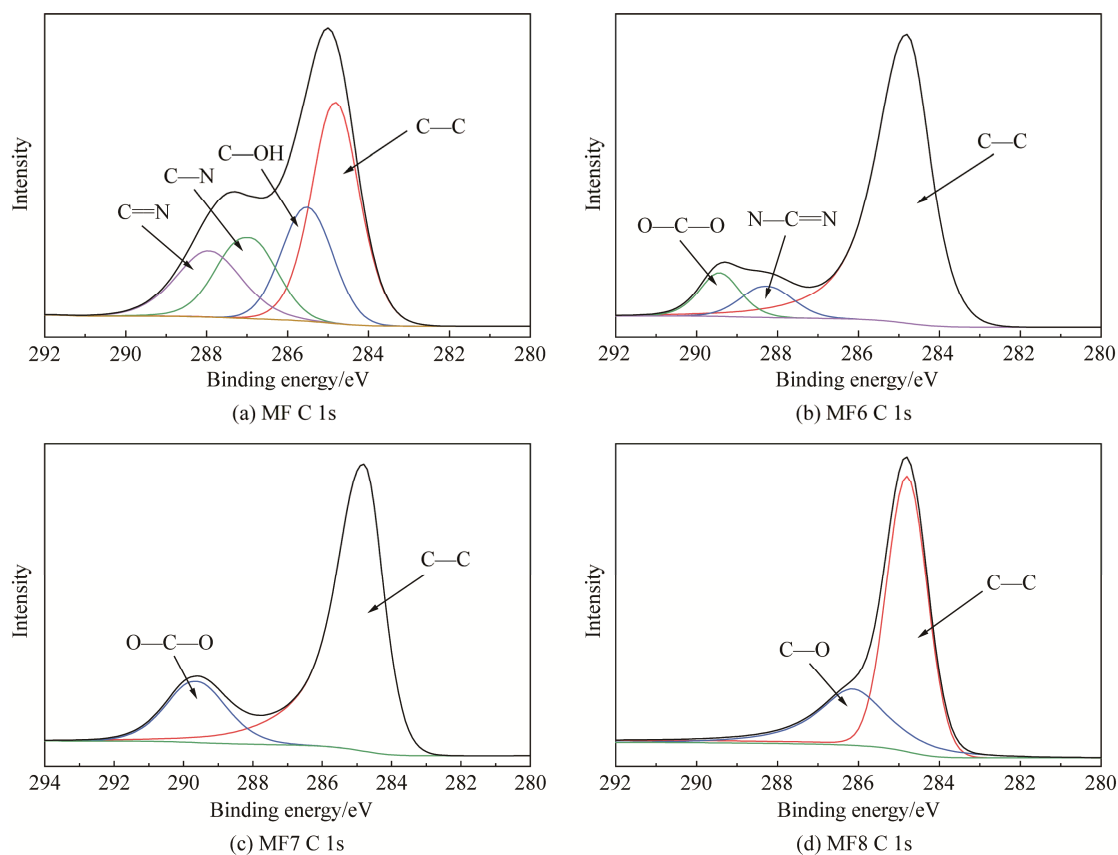


图 5 XPS 解卷积谱

Fig. 5 Deconvolutions of XPS spectra

表 1 利用 XPS 进行元素组成分析

Sample	Mole fraction/%			
	C	N	O	Na
MF	59.20	20.16	15.44	5.20
MF6	53.85	6.54	27.37	12.25
MF7	47.50	5.27	32.39	14.84
MF8	84.70	6.62	7.47	1.20

同时产生了许多缺陷^[27]。 I_D 为 D 峰强度, I_G 为 G 峰强度。MF6、MF7 和 MF8 的 I_D/I_G 的值分别为 1.79、1.72、1.67, 随碳化温度升高 I_D/I_G 的值有降低, 这说明随碳化温度的升高其石墨化程度在逐渐增强。

图 7 为蜜胺泡沫及其 700 °C 碳化后的 BET 测试图。由图 7 可见, 在蜜胺泡沫及 700 °C 碳化后其 N_2 吸附等温曲线均是 II 类等温线, DFT 分析孔径分布

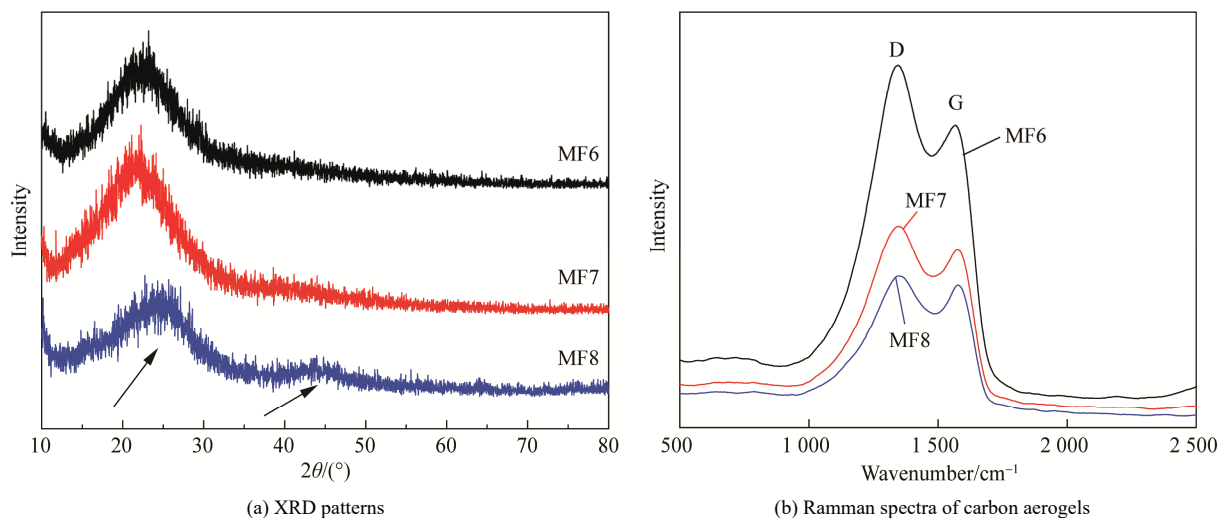
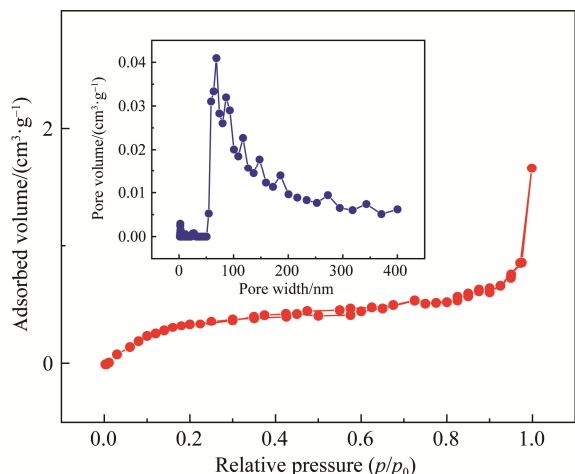
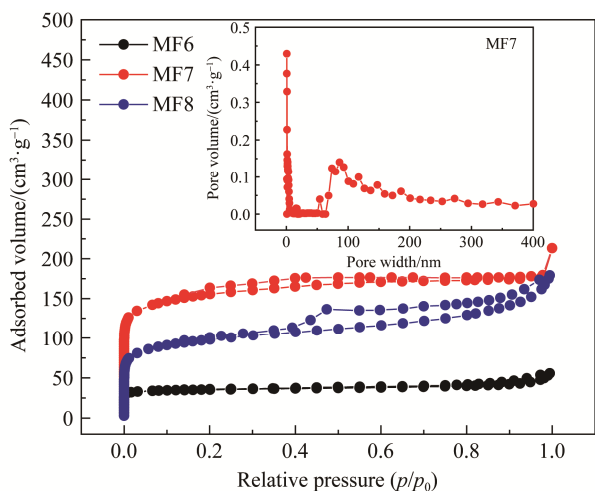


图 6 碳气凝胶的 XRD 谱和 Raman 谱

Fig. 6 XRD patterns and Raman spectra of carbon aerogels



(a) N_2 adsorption/desorption isotherm and corresponding pore size distribution of MF



(b) N_2 adsorption/desorption isotherm of MF6, MF7, MF8 and corresponding pore size distribution of MF7

图7 MF、MF6、MF7和MF8的氮气吸脱附曲线及对应的MF和MF7孔径分布曲线

Fig. 7 N_2 adsorption/desorption isotherm of MF, MF6, MF7, MF8 and corresponding pore size distribution of MF and MF7

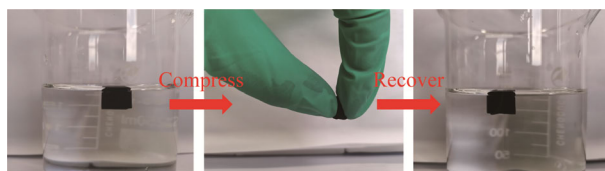
显示MF是孔径大于50 nm的大孔多,这符合II类等温线的特性,而MF7的孔径分布明显产生变化,其大孔的体积显著减小,同时出现大量微孔和部分介孔结构,这是由于三聚氰胺甲醛结构在高温被破坏导致原本大孔缩小同时产生新的孔隙,这与SEM的结果一致。大量微孔的存在有助于提高毛细作用力,提升了水合盐相变材料的循环稳定性^[16],这在下一步的热性能分析中也进一步验证了这一点。

BET法测出的MF、MF6、MF7和MF8的比表面积分别为1.4、107.9、485.1 $m^2 \cdot g^{-1}$ 和313.4 $m^2 \cdot g^{-1}$,差异显著,这是由于蜜胺泡沫表面光滑,且全是大孔,比表面积较小,600 $^{\circ}C$ 碳化后孔道收缩,比表面积有所提高,700 $^{\circ}C$ 碳化后表面存在大量针尖状

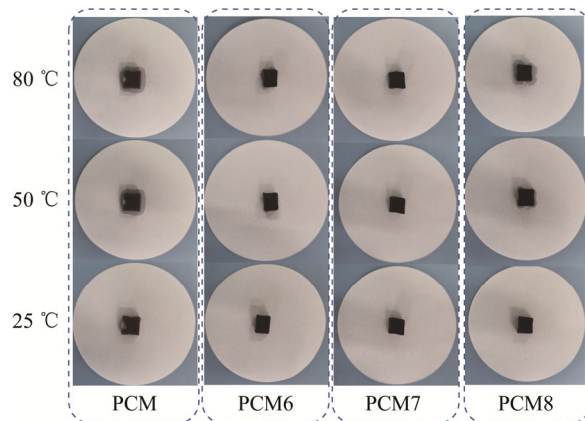
结构(见图1c)同时出现大量微孔和部分介孔使得MF7的比表面积显著提高,而800 $^{\circ}C$ 碳化后表面针状结构消失,使得比表面积有所降低。此外,高比表面积可以提供更多的成核位点有助于改善共晶盐相变材料的过冷问题。

2.2 碳气凝胶封装复合相变材料性能分析

为了更直观观察碳气凝胶弹性及延展性,将MF7放入盛满水的烧杯中。图8a为压缩MF7碳气凝胶的照片。由图8a可见, MF7碳气凝胶由于其亲水性及毛细管效应使其悬浮在水面下,用手指挤压MF7后,再放回水中发现压缩后的MF7形状很快恢复,这可能是由于MF7碳气凝胶具有的化学键和充满水分子的独特3D网络结构使得其具有较高弹性^[23]。



(a) Images of MF7 carbon aerogel showing the highly underwater elastic



(b) Shape stability of PCM, PCM6, PCM7 and PCM8 with increasing temperature

图8 压缩MF7碳气凝胶的照片及PCM、PCM6、PCM7和PCM8随温度升高的泄露情况

Fig. 8 Images of MF7 compressed carbon aerogel and leakage situation of PCM, PCM6, PCM7 and PCM8 with increasing temperature

碳气凝胶支撑材料负载量大小对复合相变材料的潜热值影响是很大的,表2为MF及其碳化后对EHS吸附量和其在5000次固液循环后的质量变化。由表2可知, MF和MF7对EHS的负载量在5000次固液循环后仍可达到116倍和122倍,而且MF7损失量更小,这说明其具有更好的循环稳定性,具有较高的应用潜力。

表 2 蜜胺碳气凝胶循环前后的负载量

Table 2 Loading capacity of melamine carbon aerogels before and after cycles

Sample	Pristine mass/g	Adsorption mass/g	After 1 000 cycles mass/g	Adsorption ration
MF	0.005 2	0.734 3	0.604 5	116
MF6	0.005 4	0.440 3	0.396 3	73
MF7	0.004 0	0.510 1	0.488 0	122
MF8	0.003 3	0.180 3	0.146 1	44

形状稳定性是评估封装相变材料的重要特性之一, 图 8b 为样品随温度升高的泄露情况照片。由图 8b 可见, 蜜胺泡沫吸附 EHS 后在 50 °C 和 80 °C 均呈现明显泄露现象, 这是由于其大孔较多毛细管效应较弱、泡沫表面光滑导致的。PCM6 和 PCM7 无明显的泄露, 尤其是 PCM7 仅在 80 °C 有少量泄露。这是由于制备出碳气凝胶孔隙减小, 介孔微孔增多, 毛细管效应增强使得其对 EHS 具有更强的吸附性能。MF8 吸附 EHS 后制得的 PCM8 泄露非常明显, 这是由于 MF8 表面亲水性基团基本消失, 亲水性能下降导致的。

热稳定性是评估相变材料能否实际应用的重要标志, 图 9 为样品的 TG 曲线。由图 9 可见, 纯复合盐 EHS 在 75 °C 就已经失水完全, 在经过气凝胶法封装后, 均在 145 °C 左右才完全失水, 具有更好的热稳定性。此外, PCM、PCM6、PCM7 和 PCM8 的残余质量分数分别为 40.7%, 40.8%, 42.0% 和 42.2%。这些微小差别是由于气凝胶对 EHS 的负载量不同造成的, 但仍接近纯 EHS 理论残余质量 (40.5%)。

图 10 为复合相变材料室温下的热导率图。由图 10 可见, 原始 EHS 的热导率为 $0.80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 经过

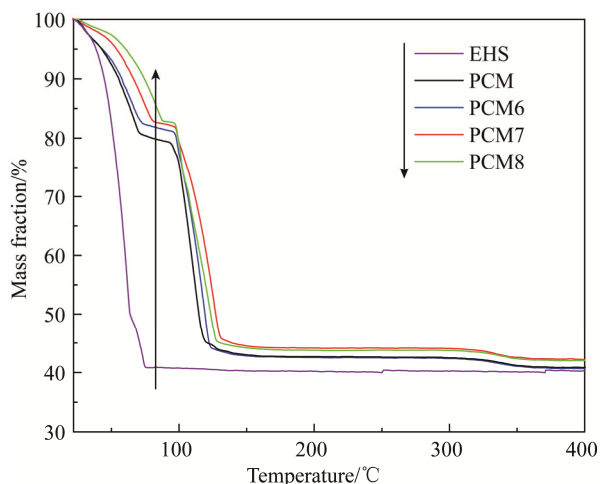


图 9 复合相变材料的 TG 曲线

Fig. 9 TG curves of composite phase change materials

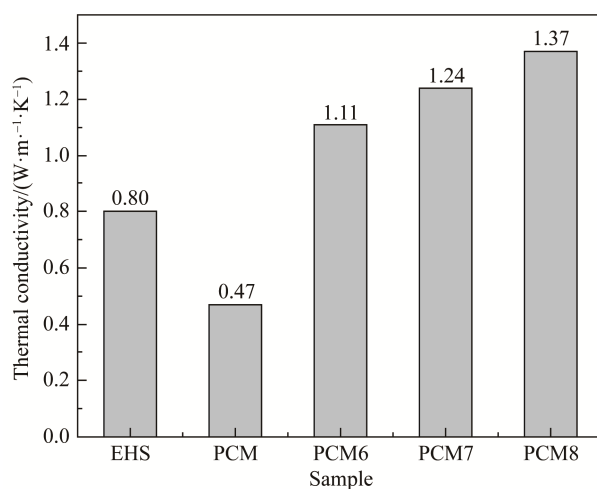


图 10 复合相变材料室温下的热导率

Fig. 10 Thermal conductivity of composite phase change materials at room temperature

MF 封装之后热导率为 $0.47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 下降了 41%, 这是由于 MF 作为有机树脂其导热性较差所致。以碳气凝胶为支撑材料制备的复合相变材料 PCM6、PCM7 和 PCM8 的热导率分别为 1.11 、 $1.24 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $1.37 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 结合拉曼分析是由于随碳化温度升高, 制得的碳气凝胶石墨化程度逐渐升高, 晶格更加完善使得其热导率更高。

图 11 为样品 5 000 次循环前后的 DSC 曲线。由图 11 可见, PCM、PCM6、PCM7 和 PCM8 循环前熔融温度均为 28 °C, 结晶温度均在 25 °C 左右, 差别不大, 这说明 EHS 与不同支撑材料的复合均未对 EHS 结晶过程本身造成影响。而循环后的样品的熔融温度没有太大变化, 但结晶温度分别为 20.4、26.9、25.9 °C 和 24.4 °C, 这是由于 5 000 次循环后使得部分 EHS 泄露在支撑材料表面导致的。表 3 为 DSC 的具体数值, 其中熔融焓损失量由式(1)表示, 结晶焓损失量由式(2)表示:

$$\eta_m = \frac{\Delta H_{m1} - \Delta H_{m2}}{\Delta H_{m1}} \quad (1)$$

$$\eta_c = \frac{\Delta H_{c1} - \Delta H_{c2}}{\Delta H_{c1}} \quad (2)$$

其中: ΔH 为相变焓值; m 为熔融过程; c 为结晶过程。

由表 3 可知, PCM 的相变潜热值是最大, 这是由于 MF 对 EHS 具有较大吸附量, 但是经过多次固液循环后, 其熔融焓下降了 15.0%, 结晶焓下降了 16.3%, 循环稳定性较差。而 PCM7 熔融焓为 $278.3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 结晶焓为 $227.0 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, 其在固液循环后仅仅下降了 4.5% 和 2.6%, 具有很好的循环稳定性。

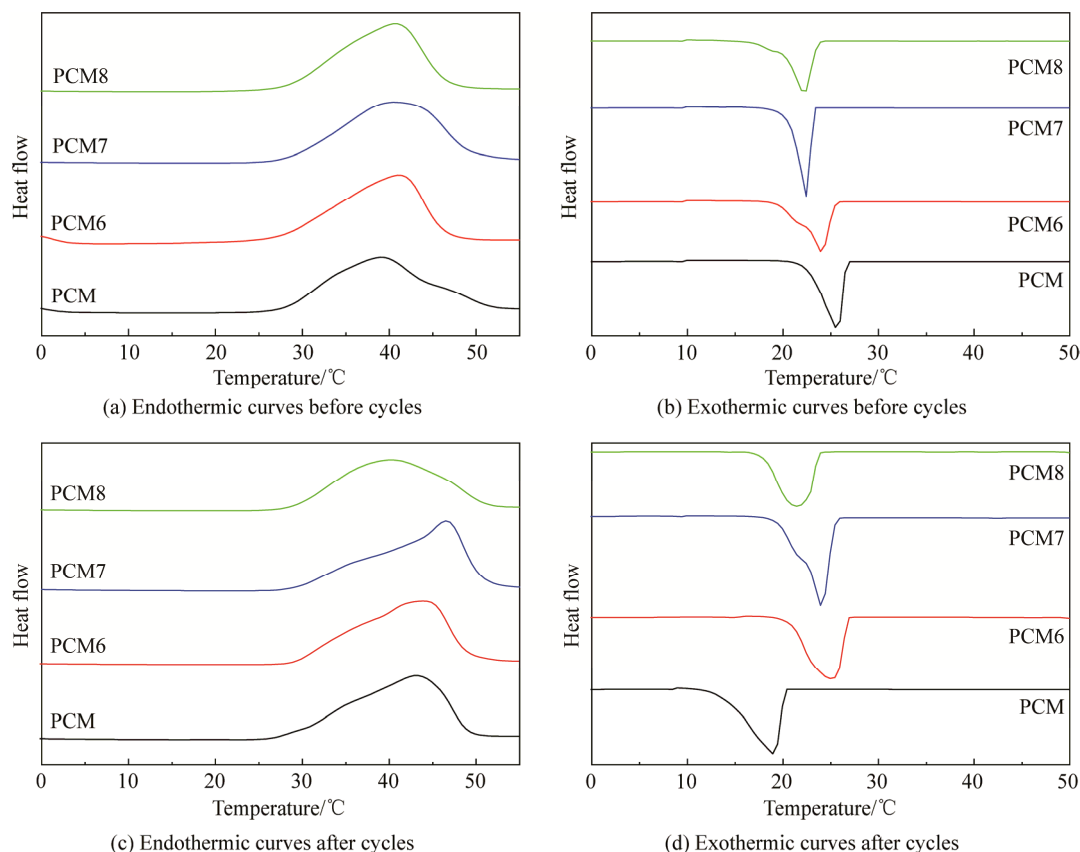


图 11 复合相变材料的循环前后吸放热曲线

Fig. 11 Endothermic and exothermic curves before and after cycles

表 3 复合相变材料 5 000 次循环前后的 DSC 数据

Table 3 DSC results before and after 5 000 cycles of composite phase change materials

Sample	Before cycle		After cycle		$\eta_m/\%$	$\eta_c/\%$
	$\Delta H_{m1}/$ (J·g ⁻¹)	$\Delta H_{c1}/$ (J·g ⁻¹)	$\Delta H_{m2}/$ (J·g ⁻¹)	$\Delta H_{c2}/$ (J·g ⁻¹)		
PCM	279.7	240.6	237.8	201.2	15.0	16.3
PCM6	279.1	221.6	253.9	204.2	9.1	7.9
PCM7	278.3	227.0	265.8	221.1	4.5	2.6
PCM8	256.7	208.7	242.6	173.1	5.5	17.5

综合分析, MF 和 MF7 对 EHS 的吸附量均可达到 100 倍以上, 潜热值较大, 但是就热稳定性和固液循环稳定性 MF7 是要优于 MF 的, 这主要归因于碳化后的 MF7 的孔道结构面形貌均匀和表层产生的亲水基团使得其对 EHS 具有强的吸附性导致具有很好的循环稳定性。

3 结论

1) 以蜜胺泡沫为前驱体, 经多级碳化制备出具有高负载量、高弹性和延展性好的三维网络结构的碳气凝胶, 成功制备出碳气凝胶定型共晶盐复合相变材料。

2) 不同温度碳化 MF 使得其表面元素、官能团、形貌, 孔隙结构石墨化程度均产生不同影响, 其中 700 °C 制备的碳气凝胶对定型封装共晶盐相变材料具有明显优势。

3) MF 对 EHS 具有高负载量, 但其防泄漏性、导热性和循环稳定性较差。而 MF7 由于具有更好的孔道结构, 针状的纤维表面, 使得其在 5 000 次固液循环后仍保持自身质量 122 倍的吸附量。

4) PCM7 熔融焓和结晶焓为 278.3 J·g⁻¹ 和 227.0 J·g⁻¹, 5 000 次固液循环后焓值分别降低了 4.5% 和 2.6%, PCM7 具有好的循环稳定性, 应用潜力巨大。

参考文献:

- [1] MOHAMED S A, AL-SULAIMAN F A, IBRAHIM N I, et al. A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2017, 70: 1072–1089.
- [2] SU W G, DARKWA J, KOKOGIANNAKIS G. Review of solid-liquid phase change materials and their encapsulation technologies[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 48: 373–391.
- [3] WANG G, TANG Z D, GAO Y, et al. Phase change thermal storage materials for interdisciplinary applications[J]. *Chem Rev*, 2023,

- 123(11): 6953–7024.
- [4] ZHANG N, YUAN Y P, CAO X L, et al. Latent heat thermal energy storage systems with solid–liquid phase change materials: A review[J]. *Adv Eng Mater*, 2018, 20(6): 1700753.
 - [5] LING Z Y, LIU J W, WANG Q H, et al. $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ eutectic/ SiO_2 composite phase change material with improved thermal reliability and enhanced thermal conductivity[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2017, 172: 195–201.
 - [6] PARAMESHWARAN R, KALAISELVAM S, HARIKRISHNAN S, et al. Sustainable thermal energy storage technologies for buildings: A review[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2012, 16(5): 2394–2433.
 - [7] XING D X, DONG C H, LI Z R, et al. Preparation and characterization of sodium sulfate decahydrate–sodium acetate trihydrate shape-stabilized phase change materials[J]. *Energy Fuels*, 2022, 36(9): 4947–4956.
 - [8] XIE N, GAO X N, ZHONG Y, et al. Enhanced thermal performance of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ composite phase change material supported by sepiolite fiber for floor radiant heating system[J]. *J Build Eng*, 2022, 56: 104747.
 - [9] LIU P P, CHEN X, LI Y, et al. Aerogels meet phase change materials: Fundamentals, advances, and beyond[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(10): 15586–15626.
 - [10] YANG H Z, BAI Y F, GE C H, et al. Modified melamine foam-based flexible phase change composites: Enhanced photothermal conversion and shape memory properties[J]. *ACS Appl Polym Mater*, 2021, 3(7): 3321–3333.
 - [11] YANG L, YANG J E, TANG L S, et al. Hierarchically porous PVA aerogel for leakage-proof phase change materials with superior energy storage capacity[J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(2): 2471–2479.
 - [12] CHEN W C, LIANG X H, FU W W, et al. Phase change composite with core–shell structure for photothermal conversion and thermal energy storage[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2022, 5(7): 9109–9117.
 - [13] HE H, LIU Q A, ZHANG S D, et al. Fabrication and properties of polyimide/carbon fiber aerogel and the derivative carbon aerogel[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2022, 61(11): 3952–3961.
 - [14] TIAN W J, ZHANG H Y, DUAN X G, et al. Porous carbons: Structure-oriented design and versatile applications[J]. *Adv Funct Mater*, 2020, 30(17): 1909265.
 - [15] YAN Y J, JIN B, ZHOU Q, et al. Preparation of a chitosan-lead composite carbon aerogel and its catalytic thermal decomposition performance on ammonium perchlorate[J]. *Langmuir*, 2022, 38(28): 8623–8632.
 - [16] XI S B, WANG L L, XIE H Q, et al. Superhydrophilic modified elastomeric RGO aerogel based hydrated salt phase change materials for effective solar thermal conversion and storage[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(3): 3843–3851.
 - [17] ZHANG Y, ZHANG X L. Thermal properties of a new type of calcium chloride hexahydrate-magnesium chloride hexahydrate/expanded graphite composite phase change material and its application in photovoltaic heat dissipation[J]. *Sol Energy*, 2020, 204: 683–695.
 - [18] HUANG X Y, XIA W, ZOU R Q. Nanoconfinement of phase change materials within carbon aerogels: Phase transition behaviours and photo-to-thermal energy storage[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(47): 19963–19968.
 - [19] XI S B, WANG L L, XIE H Q, et al. Solar-thermal energy conversion and storage of super black carbon reinforced melamine foam aerogel for shape-stable phase change composites[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2022, 47(23): 12024–12035.
 - [20] ZHAO J L, LUO W J, KIM J K, et al. Graphene oxide aerogel beads filled with phase change material for latent heat storage and release[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(5): 3657–3664.
 - [21] SUN K, KOU Y, ZHANG Y, et al. Photo-triggered hierarchical porous carbon-based composite phase-change materials with superior thermal energy conversion capacity[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(8): 3445–3453.
 - [22] JING J H, WU H Y, SHAO Y W, et al. Melamine foam-supported form-stable phase change materials with simultaneous thermal energy storage and shape memory properties for thermal management of electronic devices[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(21): 19252–19259.
 - [23] DENG J L, KOU Y, LIU H Q, et al. Melamine foam/CNT/graphene hybrid aerogel-based phase change composites with high latent heat capacity for solar/electrothermal conversion[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2023, 6(14): 7457–7467.
 - [24] SHI H D, YUE M, ZHANG C J, et al. 3D flexible, conductive, and recyclable $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene-melamine foam for high-areal-capacity and long-lifetime alkali-metal anode[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(7): 8678–8688.
 - [25] YANG Y Y, ZHU P L, ZHANG L C, et al. Electrodeposition of $\text{CO}(\text{OH})_2$ improving carbonized melamine foam performance for compressible supercapacitor application[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7(19): 16803–16813.
 - [26] WANG B, LI Y G, GU Z J, et al. Synthesis and design of biomass-derived heteroatom-doped hierarchical porous carbon systems for high-voltage supercapacitors[J]. *Fuel Process Technol*, 2023, 247: 107776.
 - [27] XU F, TANG Z W, HUANG S Q, et al. Facile synthesis of ultrahigh-surface-area hollow carbon nanospheres for enhanced adsorption and energy storage[J]. *Nat Commun*, 2015, 6: 7221.

Preparation and Performance of Melamine Carbon Aerogels/Eutectic Glauber Salt Composite Phase Change Materials

SUN Zengbao, LIU Xin, TIE Shengnian, WANG Changan

(New Energy Photovoltaic Industry Research Institute, Qinghai University, Xining 810016, China)

Extended Abstract

Introduction Hydrated salt phase change energy storage materials enable sustainable storage and release of thermal energy through the phase transition of crystalline water. This low-cost, environmentally friendly material has a high heat storage density. However,

the significant heat loss and liquid phase leakage after multiple cycles become persistent challenges, restricting the large-scale application of the original hydrated salt phase change material. Consequently, the preparation of shape-stabilized composite phase change materials by infiltrating hydrated salt phase change materials into porous support structures is one of the investigated methods to address the encapsulation challenges of hydrated salt phase change materials. In this paper, carbon aerogels with a high adsorption capacity were prepared with melamine foam as a precursor. The carbon aerogels were used to encapsulate hydrated salt phase change materials.

Methods Carbon aerogel was prepared *via* multistage temperature carbonization with melamine foam as a precursor. A composite eutectic salt material (EHS) of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ with 0.2% glucose carbon nanoparticles was added as the phase change matrix. Shape-stabilized melamine carbon aerogel/eutectic salt composite phase change materials were prepared *via* vacuum melt impregnation.

The apparent morphology of the prepared aerogels was determined by scanning electron microscopy (SEM). The composition of the aerogels was analyzed by X-ray diffractometry (XRD), and the interactions between the MF and the eutectic hydrate salts in the composite phase change materials were investigated by the Fourier infrared spectrometry (IR). The thermal conductivities of the samples at room temperature were determined by the Hot Disk thermal constant analysis. Also, the latent heat of the phase change material was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), and the thermal stabilities of the samples were assessed by the simultaneous thermal analysis.

Results and discussion Melamine foam before carbonization has large pore and smooth surface. The size of pore decreases with increasing carbonization temperature. Meanwhile, the elemental of carbon aerogels mainly includes C, N and O. The surface functional group disappears as the carbonization temperature rises. The XRD patterns and IR spectra of the carbon aerogel reveal the presence of numerous defects in conjunction with the carbon material, indicating a high degree of graphitization. Moreover, the graphitization degree shows a gradual increase with increasing carbonization temperature. The specific surface areas of carbon aerogels MF, MF6, MF7 and MF8 measured by BET method are 1.4, 107.9, 485.1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and 313.4 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The DFT analysis of the pore size distribution shows that carbon aerogel MF has a number of pore sizes larger than 50 nm, and the volume of carbon aerogel MF7 decreases significantly. Also, a large number of micropores and a part of the mesoporous structure appear. The destruction of melamine formaldehyde structure at high temperatures leads to the reduction of the original micropores and the generation of new pores, which is consistent with the SEM results.

The loadings of carbon aerogels MF and MF7 reach 116 and 122 times after 5 000 solid-liquid cycles, and the loss of carbon aerogel MF7 is less, indicating its better cycling stability and high potential for application. The initial eutectic salts lose completely at 75 °C. The eutectic salts after encapsulation by carbon aerogels has a better thermal stability. All of them lose water completely at 145 °C. The thermal conductivities of composite phase change materials PCM6, PCM7 and PCM8 prepared are 1.11, 1.24 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ and 1.37 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, respectively. The phase transition latent heat value of PCM is the maximum, but after multiple solid-liquid cycles, its enthalpy of melting is decreased by 15.0% and crystallization enthalpy is decreased by 16.3%, leading to a poor cycling stability. Also, the enthalpy of melting of PCM7 is 278.3 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ and the enthalpy of crystallization is 227.0 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, which are only decreased by 4.5% and 2.6% after solid-liquid cycling, respectively. PCM7 has a superior cycling stability.

Conclusions Carbon aerogel of a three-dimensional network structure with high loading, high elasticity and good ductility was prepared *via* multistage carbonization with melamine foam as a precursor, and carbon aerogel eutectic salt composite phase change materials were prepared.

The carbonization of carbon aerogel MF at different temperatures had an effect on the surface elements, functional groups, morphology, and the degree of graphitization of the pore structure. The carbon aerogel prepared at 700 °C had an advantage over the encapsulated eutectic salt phase change materials.

Carbon aerogel MF had a high loading for EHS, but its leakage prevention, thermal conductivity and cycling stability were poor. Carbon aerogel MF7 had a better pore structure and a needle fiber surface, making it maintain 122 times of its own mass adsorption after 5 000 solid-liquid cycles.

The enthalpies of melting and crystallization of PCM7 were 278.3 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ and 227.0 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$, and the enthalpies were decreased by 4.5% and 2.6%, respectively, after 5 000 solid-liquid cycles. PCM7 had a good cycling stability and a great application potential.

Keywords melamine foam; carbon aerogels; eutectic salt; phase change materials