

DOI: 10.11949/0438-1157.

纤维素基固-固相变封装体系的构筑及其储热性能研究

杨晨¹, 邓文哲¹, 梅雨晴², 孙伟圣¹, 郭玺¹(¹ 浙江农林大学化学与材料工程学院, 浙江 杭州 311300; ² 浙江农林大学食品与健康学院, 浙江 杭州 311300)

摘要: 固-固相变复合材料往往存在热焓值低和导热性差的问题, 严重制约了其在电池热管理和建筑节能等领域的应用。本研究将聚乙二醇 (PEG) 和醋酸纤维素 (CA) 溶于十八烷 (ODA) 中, 利用异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 引发二者接枝聚合反应, 使封装材料合成和相变材料定形过程实现同步进行, 一步法制备出醋酸纤维素-聚乙二醇-十八烷 (CA-PEG-ODA) 复合相变材料。结果表明, CA-PEG-ODA 展现出优异的形态稳定性, 热焓值最高达 111.10 J/g, 100 次循环后仍具有 104 J/g 的热焓值, 循环耐久性性能优异。氮化铝的加入提高了 CA-PEG-ODA 的导热能力, 导热系数达 0.496 W/(m·K), 较 CA-PEG-ODA 提升了 96.8%。在电池热管理测试中, 复合相变材料可有效降低电池在放电过程中的温度, 最高降温达 3 °C。本研究提出的基于固-固相变材料的内部聚合封装法, 为定形相变材料的高效规模化生产提供了新的思路。

关键词: 相变; 纤维素; 复合材料; 聚合; 热性能

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-10

Construction of cellulose-based solid-solid phase change encapsulation system and investigation on its thermal energy storage performance

YANG Chen¹, DENG Wenzhe¹, MEI Yuqing², SUN Weisheng¹, GUO Xi¹

(¹ College of Chemistry and Materials Engineering, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China; ² College of Food and Health, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, Zhejiang, China)

Abstract: Solid-solid phase change composites are typically plagued by low enthalpy and poor thermal conductivity, which severely impede their applications in fields such as battery thermal management and building energy conservation. In this study, polyethylene glycol (PEG) and cellulose acetate (CA) were dissolved in octadecane (ODA), and isophorone diisocyanate (IPDI) was employed to initiate the graft polymerization reaction between PEG and CA. This innovative approach enabled the synchronous realization of encapsulant synthesis and phase change material shaping, thus fabricating cellulose acetate-polyethylene glycol-octadecane (CA-PEG-ODA) composite phase change materials via a one-step method. The results demonstrate that the CA-PEG-ODA composites exhibit excellent morphological stability, with a maximum latent heat enthalpy of 111.10 J/g. Notably, the enthalpy remains as high as 104 J/g even after 100 thermal cycles. The incorporation of aluminum nitride (AlN) significantly enhances the thermal conductivity of CA-PEG-ODA, reaching 0.496 W/(m·K), which represents a remarkable increase of 96.8% compared with the pristine CA-PEG-ODA. In the battery thermal management

收稿日期: 2026-05-11 修回日期: 2026-06-30

通信作者: 郭玺 (1991—), 男, 博士, 副教授, Email: guoxi@zafu.edu.cn

第一作者: 杨晨 (2001—), 男, 硕士研究生, Email: yangchen@stu.zafu.edu.cn

基金项目: 中国博士后科学基金面上项目 (2024M752871)

引用本文: 杨晨, 邓文哲, 梅雨晴, 孙伟圣, 郭玺. 纤维素基固-固相变封装体系的构筑及其储热性能研究[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–10

Citation: YANG Chen, DENG Wenzhe, MEI Yuqing, SUN Weisheng, GUO Xi. Construction of cellulose-based solid-solid phase change encapsulation system and investigation on its thermal energy storage performance[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–10

tests, the composite phase change materials effectively reduce the temperature of batteries during the discharge process, achieving a maximum temperature drop of 3 °C. The internal polymerization encapsulation strategy based on solid-solid phase change materials proposed in this work provides a novel insight for the efficient and large-scale production of shape-stabilized phase change materials.

Keywords: phase change; cellulose acetate; composites; polymerization; thermal properties

引 言

定形相变复合材料的规模化生产对促进相变材料广泛应用具有重要意义。然而,现有的制备工艺普遍存在设备复杂、反应周期长等问题^[1-2]。利用高分子交联网络定形法制备形状稳定的复合相变材料具有工艺简便、流程高效等优点^[3-4]。然而,当前构建高分子交联网络所用的原料绝大多数为合成高分子,天然高分子的研究较为有限。在众多天然高分子中,纤维素是自然界中储量最丰富、可再生性最强的天然高分子,它广泛来源于木材、竹材、农林秸秆等生物质资源。纤维素不仅是木材细胞壁的骨架物质,也是木材化学利用和功能改性的重要基础原料。它表面富含羟基等活性官能团,具有良好的化学可修饰性,且其具有较高的长径比,成为构建交联网络的理想选择^[5-7]。因此,利用木质纤维素及其衍生物替代合成高分子构建相变封装网络,既符合绿色可持续发展的理念,也为木材资源的深加工和高值化利用开辟了新路径,具有显著的研究与应用潜力。

聚乙二醇(PEG)分子量范围较广,相变温度多样,且含有丰富的羟基官能团,常用于制备固-固相变材料。有研究尝试利用异氰酸酯为交联剂,将PEG接枝到纤维素上制备固-固相变材料,但由于PEG结晶性能破坏严重,接枝后复合材料的热焓值明显下降^[8]。采用更高分子量的聚乙二醇可提高复合材料的热焓值,但会导致其相变温度上升,限制了实际应用范围^[9]。此外,由于纤维素与有机相变材料导热性较差,制约了定形相变储能材料的储释热效率和热管理表现^[10]。为强化材料热量传递效率,可通过添加石墨、氮化铝等高导热填料构建传热路径,提高复合相变材料导热系数^[11-12]。

针对固-固相变材料热焓值低和导热性差的问题,本研究创新性的提出一种在相变材料内部引发高分子聚合反应,并同步实现其封装定形的新策略。该方法利用高分子聚合过程中形成的三维网络结构包裹相变材料,在微纳尺度层面上实现相变

材料的高效定形封装。在众多纤维素衍生物中,醋酸纤维素(CA)凭借其良好的热稳定性与机械韧性,常被用作骨架材料。更为重要的是,由于部分羟基被乙酰化,CA在有机溶剂中表现出优异的溶解与溶胀性能,极利于构建均相或准均相反应体系;同时,其大分子链上残留的活性羟基可作为高效的反应位点。因此,本研究选择CA作为木质纤维素衍生物的典型代表与模型研究对象,旨在探究其在相变材料内部构筑固-固相变材料定形网络结构的可行性,为相变材料在电池热管理、建筑节能等方面的应用提供技术支持。

1 材料与方 法

1.1 材 料

聚乙二醇6000(PEG6000,分析纯)、CA(乙酰基32.0wt%,羟基8.7wt%)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI,分析纯)、四氢呋喃(THF,分析纯)、十八烷(ODA,分析纯)、二月桂酸二丁基锡(分析纯)均购自麦克林试剂(上海)有限公司,氮化铝(AlN,粒径1 μm)购自上海肴弋合金材料有限公司。锂电池(2000 mAh),购自深圳市德力普电池科技有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 复合相变材料的制备 将1 g CA和20 mL THF置于三颈烧瓶中搅拌成均匀溶液。将不同质量PEG6000(4 g、5 g和6 g)溶于5 mL THF后缓慢加至CA溶液中,后滴加0.8 g IPDI和0.15 mL二月桂酸二丁基锡,在55℃、500 rpm条件下持续搅拌5 h。最后在60℃条件下干燥3 h,所得样品根据PEG含量分别命名为CA-PEG_x(x=1、2、3)。以CA-PEG₃的配比体系进行进一步实验,引入不同质量的ODA(分别占体系质量的15wt%和30wt%),依据上述相同反应条件,制得复合材料分别命名为CA-PEG-ODA_{15%}和CA-PEG-ODA_{30%}。基于CA-PEG-ODA_{30%}的配比体系,在加入ODA后,缓慢加入AlN粉末(添加量为2.5wt%、5wt%),随后在55℃、1000 rpm条件下持续

搅拌 5 h。反应结束后将产物在 60℃ 条件下干燥 3 h, 即获得高导热复合相变材料。根据 AlN 添加量不同, 分别命名为 CA-PEG-ODA/AlN_{2.5%} 和 CA-PEG-ODA/AlN_{5%}。

1.2.2 测试与表征 通过 Nicolet Is20 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, 美国 Thermo Fisher Scientific) 测试样品的化学结构, 扫描波数范围为 400~4000 cm⁻¹。

通过 DM4P 型偏光显微镜 (POM, 德国 Leica) 观察样品的结晶性能, 样品厚度 3 mm, 先将样品加热至 70℃, 随后置于显微镜下自然降温, 并观察不同温度下材料的晶体形貌。

通过 Q2000 型差示扫描量热仪 (DSC, 美国 TA) 分析复合材料的相变温度及热焓值。测试在氮气氛围下进行, 升温速率 5℃/min, 温度范围 0~60℃。

通过 Mettler Toledo 型热重分析仪 (TG, 美国 TA) 分析复合材料的热分解过程, 测试在氮气氛围下进行, 升温速率 10℃/min, 温度范围 30~600℃。

通过 JK-16C 型多路温度巡检仪 (中国金科) 记录样品不同环境下的温度变化数据。温度探头与样品连接, 将样品置于 65℃ 烘箱中加热, 然后再转移至 -5℃ 的冷藏环境。

通过 TPS2500S 型导热系数仪 (TPS, 瑞典 Hot Disk) 在 25℃ 条件下, 对样品进行导热系数测定。

电池热管理测试在恒温恒湿 (25℃、60%RH) 的室内环境下进行, 散热形式为标准自然对流 (无外加风场)。测试时, 将相变材料 (100 mm×65 mm×2 mm) 包裹在锂电池 (容量为 2000 mAh, 尺寸为 65 mm×35 mm×15 mm) 表面, 以 2C 电流对锂电池进行持续放电。通过 JK-16C 型多路温度巡检仪 (中国金科) 记录锂电池在装配和未装配相变材料情况下的表面温度变化, 从而定量评估相变材料的热管理性能。

冷热循环测试: 将复合相变材料样品交替放置于 -18℃ 恒温冰箱和 60℃ 烘箱中进行冷热循环。样品在冷热环境中均保持静置 30 min, 以确保材料整体温度充分平衡并发生完全相变。以此为一个完整循环, 连续重复进行 100 次。

2 结果与讨论

2.1 化学结构分析

CA-PEG 的 FT-IR 曲线如图 1 所示。CA 在

3440 cm⁻¹ 附近的宽峰对应于 -OH 的伸缩振动峰^[13], PEG 在 3440 cm⁻¹ 附近同样具有端羟基的伸缩振动峰, 并且在 2884 cm⁻¹ 和 1466 cm⁻¹ 处分别出现对应于 C-H 的伸缩振动峰和弯曲振动峰, 以及在 944 cm⁻¹ 和 841 cm⁻¹ 处的摇摆振动峰^[14]。

CA-PEG 交联封装网络的化学反应机理如图 2 所示。在制备 CA-PEG 的过程中, IPDI 作为交联剂, 其两端具有高反应活性的异氰酸根官能团 (-NCO), 能够分别与 CA 大分子链上残余的活性羟基以及 PEG 链端的羟基发生高度加成反应, 生成牢固的氨基甲酸酯键, 从而将刚性的 CA 大分子主链与相变柔性软段 PEG 紧密交联在一起, 构建出具有三维空间限域效应的 CA-PEG 固-固相变网络体系。这一反应机理在红外光谱中得到印证。在 CA-PEG 的红外谱图中, C-H 特征峰显著增强, 在 3440 cm⁻¹ 左右的 -OH 特征峰减弱。此外, 在 1720 cm⁻¹、1554 cm⁻¹ 处新出现了对应于 C=O 的伸缩振动峰和 N-H 的变形振动峰^[15], 表明 IPDI 成功将 PEG 接枝在 CA 分子链上。

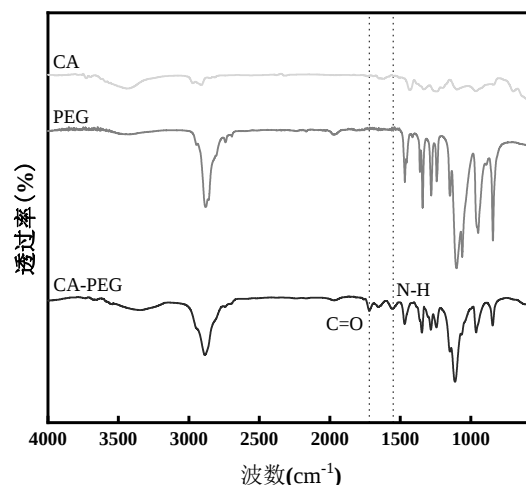


图1 CA、PEG、CA-PEG 的 FTIR 谱图

Fig.1 FTIR spectra of CA, PEG, CA-PEG

2.2 晶体形貌分析

相变材料的晶体形貌可以通过偏光显微镜进行观察。如图 3 所示, 当温度升高至 70℃ 时, PEG 转变为液态, 此时在偏光显微镜下无法观察到任何双折射性物质, 即不存在晶体。随着温度逐渐降低至 PEG 凝固点, PEG 开始发生结晶, 分子排列由无定形态向有序晶体结构转变, 在此过程中, 偏光显微镜下可以观察到球形晶粒的形核现象。且随着结晶过程的进行, 晶粒逐渐增大。相比之下, CA-PEG 在 70℃ 时仍能观察到一定的晶体形态。这是

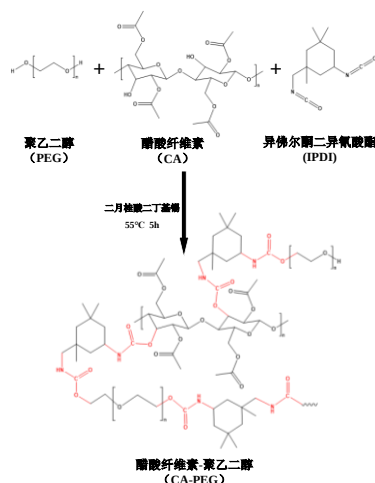


图2 CA-PEG 化学反应合成机理图

Fig.2 CA-PEG Chemical synthesis mechanism diagram

由于CA刚性结构的存在,抑制了PEG链段的无定形转变,保留了一定晶体特征。CA-PEG在降温过程中,同样发生了晶体的生长现象,但最终形成的晶体尺寸相比PEG明显减小,这是因为与CA接枝

后,PEG的分子运动受到限制,降低了分子链的排列规整度,并且CA的存在在一定程度上阻碍了晶体的生长,从而导致了结晶度的降低和晶粒尺寸的减小^[16]。

2.3 形态稳定性分析

PEG、CA-PEG₃、CA-PEG-ODA_{30%}在加热过程中的形态稳定性测试如图4所示。在60℃加热条件下,PEG逐渐转变成液态,无法保持原有形态,而CA-PEG₃在相变过程中始终保持固体形态。这主要得益于CA的刚性骨架作用,CA作为刚性链与PEG结合后,抑制了PEG链段的自由弛豫,使其从自由运动的柔性链变为受限运动的接枝链,从而实现定形作用^[17]。同样,CA-PEG-ODA_{30%}也能在持续加热条件下保持形态稳定,没有任何液体泄漏现象发生。究其原因,除了CA的刚性骨架作用外,它形成的三维交联网络结构在空间上限制了液态ODA的流动(图5),结合毛细吸附作用以及分子间作用力,从而实现了有效封装^[18]。

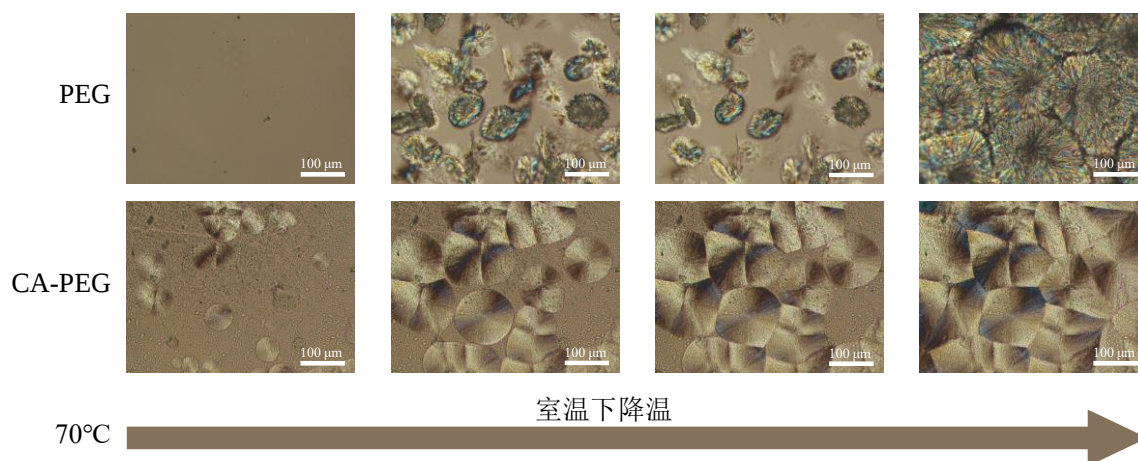


图3 PEG和CA-PEG不同温度下的偏光显微镜图

Fig.3 Polarized microscope image of the process of phase change material from molten state to crystalline state:PEG, CA-PEG

2.4 热性能分析

采用DSC对PEG、ODA、CA-PEG以及CA-PEG-ODA的热性能进行了测试,结果如图6和表1所示。PEG6000的熔融温度为62.50℃,结晶温度为42.12℃,具有164.60 J/g的熔融焓和163.20 J/g的结晶焓。根据图6(a,b)所示,CA-PEG的热焓值较PEG6000大幅降低,这一现象主要源于两方面原因,一是CA作为非相变成分,无法储释热量,在一定程度上降低了CA-PEG的热焓;二是PEG与CA经化学交联后,CA的刚性结构严重限制了PEG分子链的运动,影响了晶体结构转化,显著降低了

PEG的结晶度,影响了储热性能^[19]。除了热焓的下降,CA-PEG的熔融与结晶温度均有所降低,尤其是CA-PEG₁,其熔融温度与结晶温度显著降低至31.77℃和3.43℃。熔融温度降低主要是因为结晶性能的下降,相变所需能量减少,因而在较低温度下即可发生。而结晶温度的降低主要是因为CA分子链抑制了结晶过程,结晶速度减慢,结晶温度下降^[20]。但CA分子链的限制作用有限,随着PEG在复合材料中比例的上升,CA-PEG的结晶度逐渐增大,其熔融与结晶温度也随之提高,熔融焓从21.48 J/g增长至58.66 J/g,结晶焓从18.84 J/g增长至55.26 J/g

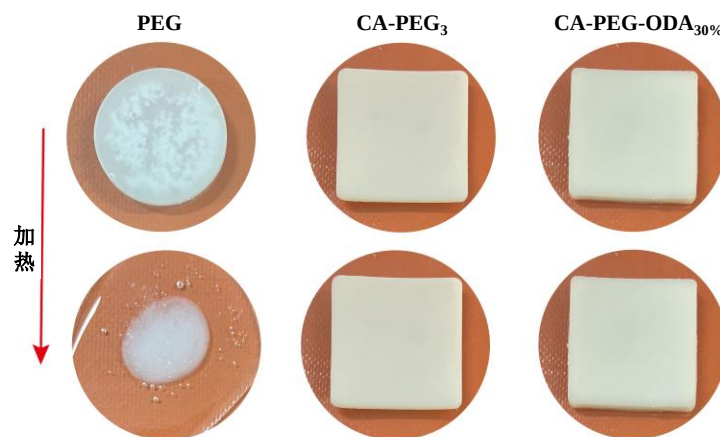
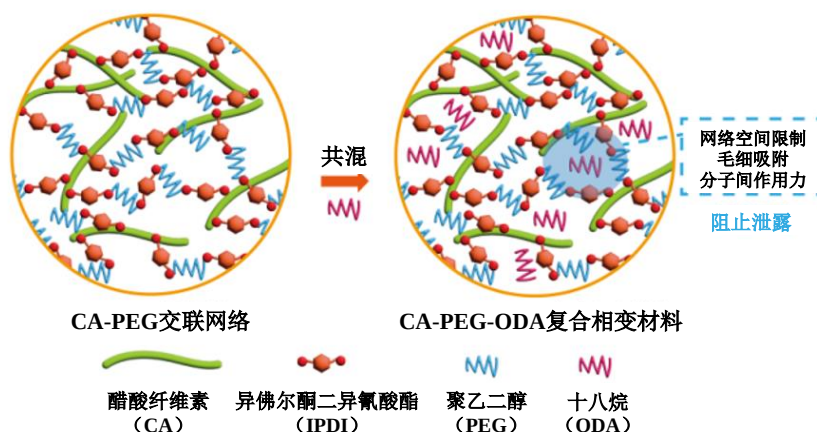
图4 PEG、CA-PEG₃、CA-PEG-ODA_{30%} 形态稳定性测试Fig.4 Shape stability testing of PEG, CA-PEG₃ and CA-PEG-ODA_{30%}

图5 CA-PEG 和 CA-PEG-ODA 结构机理图

Fig.5 Mechanism diagram of CA-PEG-ODA composite phase change material

g。如图6(e)所示,将样品按照1.2.2节所述条件进行100次外部冷热循环测试后,再次测试其DSC曲线。经过100次加热冷却循环后,CA-PEG₃的熔融焓值和结晶焓值基本不变,展现良好的循环热稳定性。

图6(c,d)是CA-PEG-ODA升温及降温过程中的DSC曲线。复合ODA后,CA-PEG-ODA的热焓值随ODA含量的增加而升高。当ODA质量分数为30 wt%时,CA-PEG-ODA_{30%}的熔融焓值达111.10 J/g,较CA-PEG提升189%。由于ODA与CA-PEG的热叠加效应,CA-PEG-ODA的DSC曲线在升温 and 降温过程中形成了两段热流峰,相变温度区间增大。在较低温度下的是ODA相变形成的热流峰,较高温下的是CA-PEG形成的热流峰。ODA的引入能够有效促进CA-PEG分子链的运动,这不仅使CA-PEG的熔融温度提前,而且在冷却过程中可作为成核剂,促进结晶行为的发生,从而提高结晶温度,降

低过冷度^[21]。如图6(f)和表1所示,经过100次冷热循环后,CA-PEG-ODA_{30%}仍保持了93.6%的熔融焓值(104.00 J/g)和94.4%的结晶焓值(100.30 J/g),未发生显著降低,且相变峰位与原始曲线高度重合。这表明在该相变工作温区内,材料内部的相变结晶微区未发生不可逆的结构破坏,体现了其优异的形态稳定性和循环热稳定性。

AlN的加入使得CA-PEG-ODA/AlN_{5%}的熔融温度降低1℃,结晶温度降低2℃,热吸收与热释放效率显著提高。并且由于AlN含量较少,未对相变材料能量密度造成较大影响,因此CA-PEG-ODA/AlN_{5%}的热焓值变化不明显,仍具有104.7 J/g的熔融焓与98.9 J/g的结晶焓。

通过TG测试了CA-PEG以及CA-PEG-ODA的热分解过程以检验其热稳定性。如图7(a)所示,CA-PEG的热分解过程可分为两个阶段,第一个阶段在230~300℃,CA-PEG呈现较缓的降解速度,主

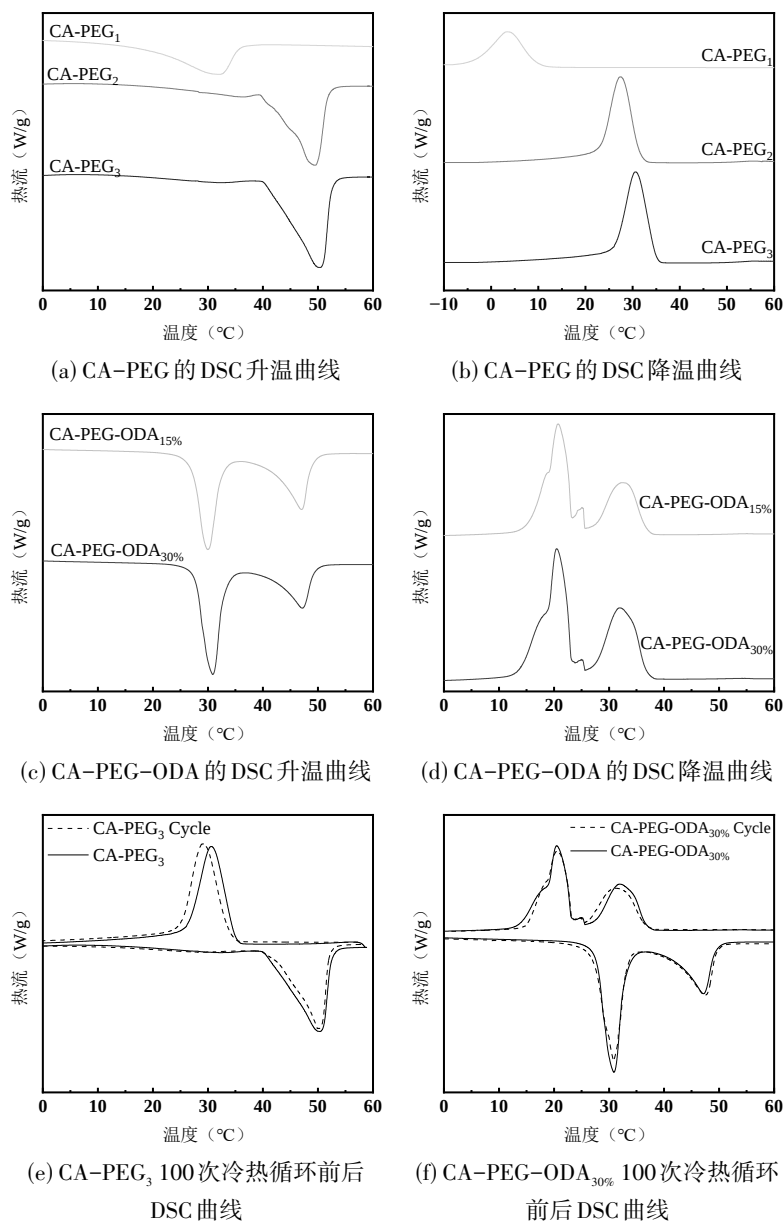


图6 CA-PEG、CA-PEG-ODA的DSC曲线

Fig.6 DSC curve of CA-PEG and CA-PEG-ODA

要是交联网络中 PEG 热稳定性相对较低,开始降解。第二个阶段在 300~400 °C, CA-PEG 进入快速降解阶段,此时交联网络中的 CA 也开始降解,对 PEG 保护性降低,交联网络全面降解。达到 400 °C 后 CA-PEG 基本完全分解。随着 PEG 比例的增加, CA-PEG 的网络交联密度提升,降解速率减小,热稳定性提升^[22]。如图 7(b) 所示, CA-PEG-ODA 在 120 °C 开始降解, CA-PEG-ODA_{30%} 中 ODA 含量较多,因此,在 120~240 °C 范围内分解速率较快。ODA 在 240 °C 时基本降解完全,此时 CA-PEG-ODA_{15%} 和 CA-PEG-ODA_{30%} 的质量分别损失 17% 和 31%,与添

加的 ODA 比例对应,进一步证明 CA-PEG 固-固相变基体封装效果良好。CA-PEG 和 CA-PEG-ODA 的降解温度远高于其相变温度,且在 100 °C 下也具有良好的热稳定性,完全满足常温环境下的实际应用。

2.5 调温性能分析

利用温度多路巡检仪记录了 CA-PEG₃ 和 CA-PEG-ODA_{30%} 在加热和降温过程中的表面温度。将 CA-PEG₃ 和 CA-PEG-ODA_{30%} 放置在 65 °C 加热台上进行加热,温度变化曲线如图 8(a) 所示。CA-PEG₃ 在 42 °C 前升温速率较快,达到 42 °C 后,由于相变吸

表1 PEG、ODA、CA-PEG和CA-PEG-ODA的相变性能参数

Table 1 Phase change parameters of phase change materials

样品名称	熔融过程		结晶过程	
	熔融温度(°C)	焓值(J/g)	结晶温度(°C)	焓值(J/g)
PEG6000	62.50	164.60	42.12	163.20
ODA	31.73	209.50	23.50	208.60
CA-PEG ₁	31.77	21.48	3.43	18.84
CA-PEG ₂	49.48	44.18	27.50	42.31
CA-PEG ₃	51.89	58.66	31.60	55.26
CA-PEG ₃ (100次冷热循环)	51.85	52.82	29.20	50.90
CA-PEG-ODA _{15%}	30.30/47.50	83.34	22.91/32.70	79.24
CA-PEG-ODA _{30%}	30.80/47.10	111.10	23.30/32.23	106.30
CA-PEG-ODA _{30%} (100次冷热循环)	30.95/47.20	104.00	22.50/31.10	100.30
CA-PEG-ODA/AlN _{5%}	29.90/46.80	104.70	20.50/30.23	98.93

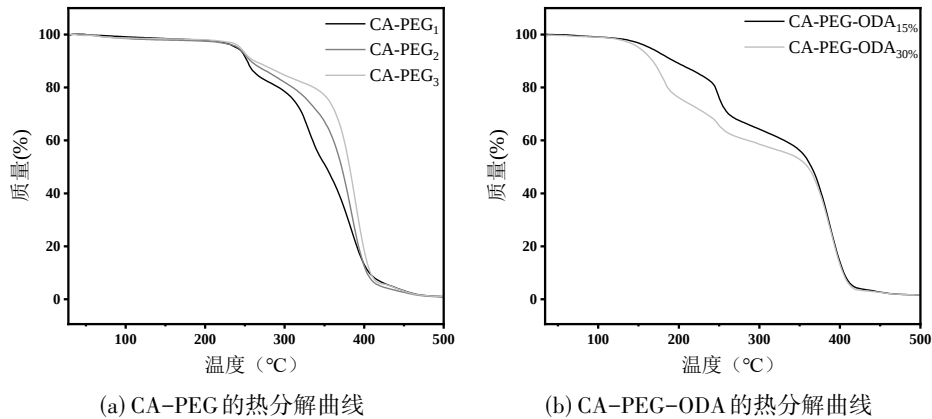


图7 CA-PEG和CA-PEG-ODA的热分解曲线

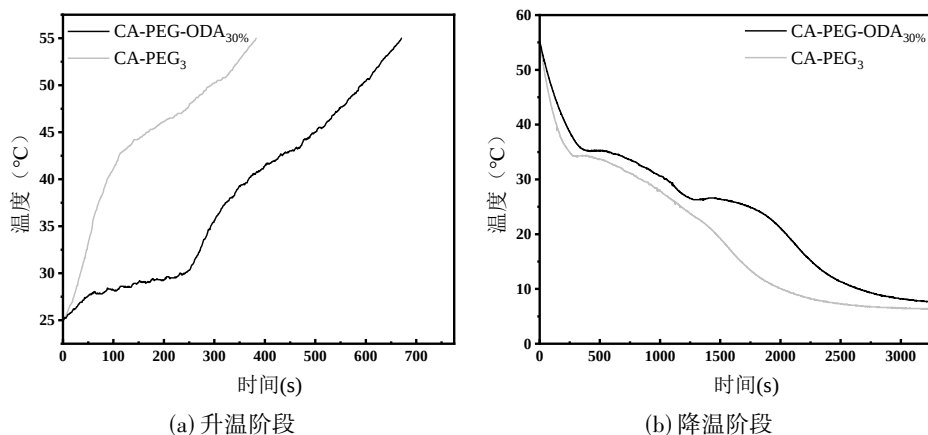
Fig.7 Thermal decomposition curve of CA-PEG and CA-PEG-ODA

热作用升温速率放缓。CA-PEG₃升温速率在50℃时再次加快,表明此时相变过程已经完成。CA-PEG-ODA_{30%}则有两个明显的温度平缓区间,当升温至28℃时,由于ODA的相变作用,CA-PEG-ODA_{30%}出现明显的恒温平台。ODA相变结束后,CA-PEG-ODA_{30%}升温速率加快。40℃时,CA-PEG₃开始产生相变储热,升温速率再次放缓^[23]。CA-PEG-ODA_{30%}升温至55℃所需时间较CA-PEG₃延长了288s,具有更为显著的温度调节能力。降温过程如图8(b)所示,CA-PEG₃与CA-PEG-ODA_{30%}在35℃左右均出现恒温平台期,对应于CA-PEG₃的结晶放热过程,CA-PEG-ODA_{30%}在25℃出现第二个恒温平台期,这是其内部封装的ODA结晶放热所致。CA-PEG₃和CA-PEG-ODA_{30%}在升温和降温过程中都表现出了明显的吸热和放热作用,在热管理应用中潜

力巨大。

2.6 热管理能力分析

将AlN添加至CA-PEG-ODA_{30%}后,其导热系数如图9(a)所示。CA-PEG-ODA_{30%}的导热系数仅为0.252 W/(m·K), CA-PEG-ODA/AlN_{2.5%}和CA-PEG-ODA/AlN_{5%}的导热系数分别提升至0.372 W/(m·K)和0.496 W/(m·K),较CA-PEG-ODA_{30%}分别提升了47.6%和96.8%。导热系数的提升主要归因于具有极高导热率的AlN颗粒,这些均匀分布的AlN颗粒在聚合物内部充当了高效传热节点,为热量传输提供了更有效的局部传递路径,从而显著降低了材料热阻,有效促进了热量传输速率^[24]。且随着AlN质量分数的增加,复合相变材料导热系数逐渐提升。为测试相变复合材料在实际热管理中的表现,搭建了锂电池放电电路,以2C倍率电流放电。通过温度



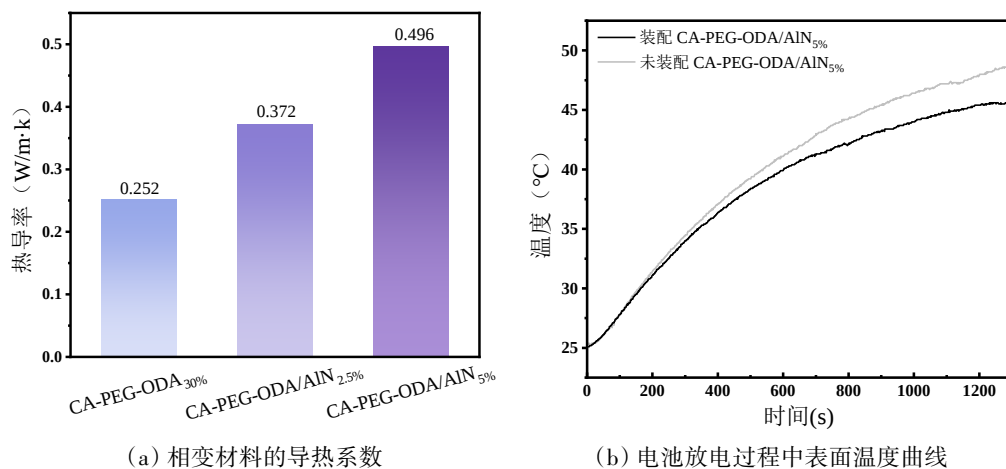
(a) 升温阶段

(b) 降温阶段

图8 CA-PEG₃和CA-PEG-ODA_{30%}的温度曲线Fig.8 Temperature curves of CA-PEG₃ and CA-PEG-ODA_{30%}

巡检仪记录了锂电池在装配与未装配相变材料两种情况下,其放电过程中的表面温度变化^[25]。如图9(b)所示,放电过程中,在电池温度达到CA-PEG-ODA/AlN_{5%}熔点前,相变材料对电池表面温度影响不大。在电池温度升至30℃时,装配有CA-PEG-ODA/AlN_{5%}的电池,其表面升温速率较对照组开始明显变缓,这得益于CA-PEG-ODA/AlN_{5%}中相变成

分的吸热作用和出色的导热效率,能够更快的将电池温度吸收并扩散至周围环境。在CA-PEG-ODA/AlN_{5%}持续的热量储存和扩散作用下,装配与未装配相变材料的电池之间的温差逐渐加大,最高温差达3℃,充分体现了CA-PEG-ODA/AlN_{5%}在电池热管理中的优势。



(a) 相变材料的导热系数

(b) 电池放电过程中表面温度曲线

图9 相变材料的热管理能力分析

Fig.9 Analysis of the thermal management capability of phase change materials

3 结论

本研究以CA为硬段,PEG为软段构建了固-固相变封装基体,并在其聚合过程中加入ODA和AlN,成功制备了导热性能优异的复合相变材料。对复合材料的储热能力、形态稳定性、循环耐久性和导热性能进行了探究。得出以下结论:

(1)CA-PEG展现出优异的形态稳定性,无任何

泄漏现象发生。CA-PEG较纯PEG热焓下降明显。随着PEG在体系中比例的增加,复合材料热焓也相应提升,最高达58.66 J/g。

(2)CA作为刚性骨架和封装基体,通过与PEG化学交联形成三维网络,并通过毛细吸附和分子间作用力协同封装ODA,最高负载率达30 wt%,热焓值达111.10 J/g。经100次冷热循环后,CA-PEG-

ODA热焓值基本不变,显示出优秀的防泄漏能力与循环耐久性。

(3)CA-PEG-ODA/AIN的导热系数从0.252 W/(m·K)提升至0.496 W/(m·K),提升了96.8%。在电池热管理测试中,CA-PEG-ODA/AIN_{5%}具有明显的吸热降温作用,电池表面温度始终明显低于对照组,最高降温幅度达3℃。

本研究仅添加少量氮化铝难以大幅提升复合材料的导热系数,不能满足电池快充等极端热管理需求,且继续增加填料易引起团聚。未来可尝试引入高导热骨架,进一步提升储放热效率。此外,本研究建立的相变材料内部聚合封装策略具有良好的普适性拓展潜力,未来可推广至其他化学惰性高、储热密度大的有机相变体系中。

参考文献

- [1] 周文凯,王赛羽.相变储能材料在新能源领域的应用[J].化工设计通讯,2024,50(2):91-93.
Zhou W K, Wang S Y. Phase-change energy storage Material'Application in the field of new energy[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2024, 50(2): 91-93.
- [2] 吴毛毛.复合相变储能材料的制备及其在锂电池热管理系统的应用[D].西安:西安工业大学,2023.
Wu M M. Preparation and application of composite phase change energy storage materials in lithium battery thermal management system[D]. Xi'an: Xi'an Technological University, 2023.
- [3] 魏兴岳,王世龙,曾宪奎,等.有机复合相变储热材料的制备研究进展[J].中国塑料,2024,38(12):155-162.
Wei X Y, Wang S L, Zeng X K, et al. Research progress in preparation of organic phase-change energy-storage materials[J]. China Plastics, 2024, 38(12): 155-162.
- [4] 唐溯,郑子廉,魏翰泽,等.PMMA/PEG600/CNT复合定型相变材料制备与导热强化[J].化工学报,2024,75(S1):309-320.
Tang S, Zheng Z A, Wei H Z, et al. Preparation and thermal conductivity reinforcement of PMMA/PEG600/CNT composite shaped phase change materials[J]. CIESC Journal, 2024, 75(S1): 309-320.
- [5] Zou L Q, Luo Y Y, Zhang J Y, et al. Phase change material gel particles with suitable size and superior thermophysical properties towards highly efficient thermal management of miniature electronic components[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 60: 106590.
- [6] 刘淑丽,周文豪,张少良,等.太阳能直接吸收相变集-蓄热器的放热特性研究[J].化工学报,2025,76(4):1722-1730.
Liu S L, Zhou W H, Zhang S L, et al. Heat release performance of direct absorption/storage solar collector[J]. CIESC Journal, 2025, 76(4): 1722-1730.
- [7] 孙艳刚,王敬维,李冠杰,等.相变储能保温砂浆的制备与性能研究[J].化工新型材料,2023,51(S2):520-524.
Sun Y G, Wang J W, Li G J, et al. Preparation and performance study of phase change energy storage insulation mortar[J]. New Chemical Materials, 2023, 51(S2): 520-524.
- [8] 王汇杰,胡江涛,盖晓倩,等.纳米纤维素在相变储能领域的应用研究进展[J].材料导报,2025,39(16):236-247.
Wang H J, Hu J T, Gai X Q, et al. Advancements in the utilization of nanocellulose for phase change energy storage applications[J]. Materials Reports, 2025, 39(16): 236-247.
- [9] Gök Ö, Alkan C. Poly(ethylene glycol)s grafted celluloses as solid - solid phase change materials for different thermal energy storage application temperatures and through isophorone linkage [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2021, 146(4): 1511-1523.
- [10] 孔祥飞,王路,乔旭.氮化铝基复合相变材料的制备及性能研究[J].河北工业大学学报,2021,50(2):37-42.
Kong X F, Wang L, Qiao X. Preparation and properties of composite phase change materials based on aluminum nitride[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2021, 50(2): 37-42.
- [11] 王天賦,倪忠斌,朱相苗,等.异氰酸酯增强改性CA复合材料的研究[J].塑料工业,2019,47(4):39-42,51.
Wang T F, Ni Z B, Zhu X M, et al. Study on isocyanate reinforced modified CA composites[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(4): 39-42, 51.
- [12] Sundararajan S, Samui A B, Kulkarni P S. Versatility of polyethylene glycol (PEG) in designing solid-solid phase change materials (PCMs) for thermal management and their application to innovative technologies[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(35): 18379-18396.
- [13] Zhang Y A, Wang L J, Tang B T, et al. Form-stable phase change materials with high phase change enthalpy from the composite of paraffin and cross-linking phase change structure[J]. Applied Energy, 2016, 184: 241-246.
- [14] 黄黎明,周泽广,严逸晗,等.多孔碳-膨胀石墨/PEG复合相变材料的制备及热性能研究[J].应用化工,2020,49(S2):119-123,139.
Huang L M, Zhou Z G, Yan Y H, et al. Preparation and thermal properties of porous carbon-expanded graphite/PEG composite phase change material[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49 (S2): 119-123, 139.
- [15] 钱勇强.纤维素基固-固相变材料的制备及其性能研究[D].天津:天津工业大学,2020.
Qian Y Q. Fabrication and performance study of cellulose-based solid-solid phase change materials[D]. Tianjin: Tiangong University, 2020.
- [16] 李志南.纤维素基固-固相变材料的制备及性能研究[D].天津:天津工业大学,2016.
Li Z N. Fabrication and performance study of cellulose-based solid-solid phase change materials[D]. Tianjin: Tiangong University, 2016.
- [17] Chang J M, Lu H Y, Xiao Y L, et al. A solid-solid phase change material with wide service temperature range based on polyethylene glycols with different molecular weights[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2024, 141(7): e54950.
- [18] Wang C Y, Geng X, Chen J, et al. Multiple H-bonding cross-linked supramolecular solid-solid phase change materials for thermal energy storage and management[J]. Advanced Materials, 2024, 36(11): 2309723.
- [19] Qian Y Q, Han N, Bo Y W, et al. Homogeneous synthesis of cellulose acrylate-g-poly (n-alkyl acrylate) solid-solid phase change materials via free radical polymerization[J]. Carbohydrate

- Polymers, 2018, **193**: 129–136.
- [20] 林贤铤. 导热增强型相变储能木材的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2022.
- Lin X X. Preparation and characterization of thermally enhanced wood-based phase change materials[D]. Hangzhou: Zhejiang A&F University, 2022.
- [21] 郎真. 纤维素酯-丙烯酸烷基酯共聚交联制备透明度可逆相变储能膜的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2022.
- Lang Z. Study on phase change energy storage membrane with switchable transparency via copolymerization of cellulose ester and alkyl acrylates[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2022.
- [22] Xiao T, Geng L, Dai Y C, et al. UV-cured polymer aided phase change thermal energy storage: Preparation, mechanism and prospects[J]. Journal of Energy Storage, 2023, **64**: 107066.
- [23] Ma J H, Ma T, Cheng J, et al. 3D printable, recyclable and adjustable comb/bottlebrush phase change polysiloxane networks toward sustainable thermal energy storage[J]. Energy Storage Materials, 2021, **39**: 294–304.
- [24] Li X F, Chen L Y, Han W F, et al. Preparation and thermal properties of shape-stabilized paraffin/npgdma/bn composite for phase change energy storage[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2020, **38**(12): 1737–1742.
- [25] Wang Y G, Heinze T, Zhang K. Stimuli-responsive nanoparticles from ionic cellulose derivatives[J]. Nanoscale, 2016, **8**(1): 648–657.