

# 海绵状氧化石墨烯/聚乙二醇复合相变材料的制备及性能

蔡磊<sup>1</sup>, 李立哲<sup>1</sup>, 李昊<sup>2</sup>, 蔡畅<sup>3</sup>, 李铁虎<sup>2</sup>

(1. 西北工业大学自动化学院, 2. 材料学院, 西安 710072;

3. 石家庄铁道大学信息科学与技术学院, 石家庄 050043)

**摘要** 针对现有复合相变材料(Composite phase change material, CPCM)中载体质量较大且导热性能不佳的问题, 采用改进的Hummers方法制备了氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)胶体溶液, 并通过冷冻干燥技术进一步制备成具有多孔结构的海绵状氧化石墨烯(Sponge-like graphene oxide, SLGO). 以SLGO为载体, 聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)为相变介质, 通过真空浸渍结合超声辅助工艺, 制备了SLGO/PEG复合相变材料. 采用紫外-可见光谱(UV-Vis)、扫描电子显微镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X射线衍射(XRD)、差示扫描量热法(DSC)和激光导热等表征技术分析复合相变材料的微观结构和热物理性能. 研究表明, PEG在SLGO孔隙中的有效填充和片层吸附作用不仅显著增大了石墨烯层间距, 并通过氢键与SLGO表面的含氧官能团形成了稳定的相互作用. 复合相变材料具有超过179 J/g的高潜热值和172.7 J/g的结晶焓, 相对焓效率均超过90%, 表明其优异的相变储能性能. 尤为重要的是, SLGO的添加显著提升了材料的热导率, 当SLGO的质量分数增至1%时, 复合相变材料的热导率可达 $0.98 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . 此外, 随着SLGO含量的增加, 复合相变材料的定形效果得到显著增强.

**关键词** 复合相变材料; 海绵状氧化石墨烯; 聚乙二醇; 潜热值; 热导率

中图分类号 O631

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250035

## Preparation and Property of Sponge-like Graphene Oxide/Polyethylene Glycol Composite Phase Change Materials

CAI Lei<sup>1</sup>, LI Lizhe<sup>1\*</sup>, LI Hao<sup>2\*</sup>, CAI Chang<sup>3</sup>, LI Tiehu<sup>2</sup>

(1. School of Automation, 2. School of Materials Science and Engineering,

Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

3. School of Information Science and Technology, Shijiazhuang Tiedao University, Shijiazhuang 050043, China)

**Abstract** To address the challenges of high carrier mass and insufficient thermal conductivity in existing composite phase change materials (CPCMs), this study synthesized graphene oxide (GO) colloidal solutions *via* an improved Hummers method. A sponge-like graphene oxide (SLGO) with a porous structure was further fabricated through freeze-drying technology. Utilizing SLGO as the carrier and polyethylene glycol (PEG) as the phase change medium, the SLGO/PEG composite phase change material was prepared by combining vacuum impregnation with ultrasonic-assisted processing. The microstructure and thermophysical properties of the composite materials were systematically characterized using ultraviolet-visible (UV-Vis) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM),

收稿日期: 2025-02-09. 网络首发日期: 2025-06-06.

联系人简介: 李昊, 男, 博士, 副教授, 主要从事石墨烯及新型炭材料的制备与应用方面的研究. E-mail: lihao@nwpu.edu.cn

李立哲, 男, 博士, 博士后, 主要从事人工智能在交通及相变材料中的应用方面的研究. E-mail: lilizhe@nwpu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51872235, 52072302, 51802267)和河北省教育厅科学研究项目(批准号: QN2025669)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 51872235, 52072302, 51802267) and the Science Research Project of Hebei Education Department, China (No. QN2025669).

Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), and laser thermal conductivity analysis. The results demonstrate that PEG effectively fills the pores of SLGO and adsorbs onto its layers, significantly expanding the graphene interlayer space and forming stable hydrogen bonds with oxygen-containing functional groups on the SLGO surface. The composite materials exhibited high latent heat values exceeding 179 J/g and crystallization enthalpies of 172.7 J/g, with relative enthalpy efficiencies over 90%, highlighting their excellent energy storage performance. Most importantly, the addition of SLGO significantly enhanced the thermal conductivity of the material, reaching  $0.98 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  when the mass fraction of SLGO was increased to 1%. Furthermore, the shape stabilization of the composite material was significantly enhanced with higher SLGO content.

**Keywords** Composite phase change material; Sponge-like graphene oxide; Polyethylene glycol; Latent heat value; Thermal conductivity

经济的快速增长带动了城市化和工业化的加速,使能源消耗量呈现出快速上升趋势,全球气候变暖、温室效应和其它环境问题等也随之而来<sup>[1]</sup>. 在这种背景下,各国纷纷加大了对可再生能源的开发和利用力度. 为积极稳妥推进碳达峰碳中和以及促进经济社会发展全面绿色转型,国家大力推进节能减碳<sup>[2]</sup>. 其它各国也在积极推动可再生能源开发与碳中和战略. 太阳能、风能等清洁能源虽具潜力,但其间歇性与不稳定性要求高效的储能技术作为支撑. 相变储能材料(Phase change materials, PCMs)凭借高储能密度和解决能源时空错配的能力,成为突破这一瓶颈的关键技术<sup>[3,4]</sup>. 相变材料在自然界中种类丰富,可基于相变机制(如固-液、固-固转变)、化学组分(有机、无机、共晶体系)及温域适用性进行系统划分<sup>[5,6]</sup>. 针对特定应用场景(如建筑控温、电子热管理),选择适宜的相变材料以满足特定应用需求至关重要.

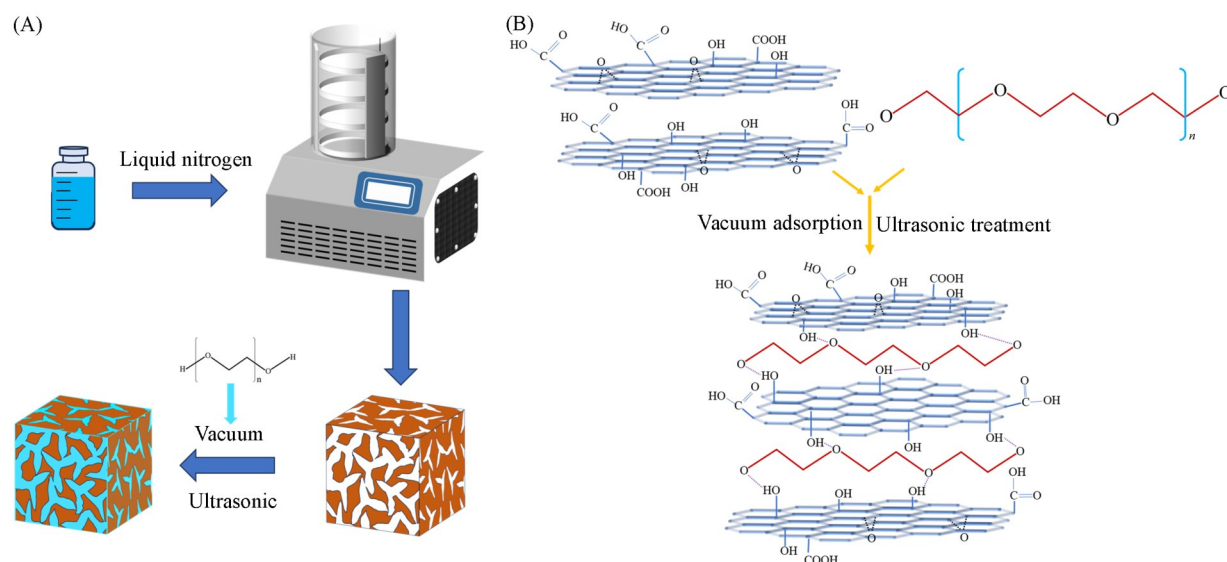
聚乙二醇(Polyethylene glycol, PEG)因其可调的相变温度(根据分子量变化而变化)及环境友好性,被视为理想的有机相变介质<sup>[7]</sup>. PEG具有高相变潜热,其分子链上的大量活跃羟基可与其它官能团形成氢键或进行化学接枝<sup>[8,9]</sup>. 然而,PEG在固-液相变时虽能吸收大量热量,但也因液态流动性易引发泄漏问题<sup>[10]</sup>. PEG本身的导热性能较差,且在高温下易变形和热降解,导致相变焓衰减<sup>[11]</sup>. 为克服上述缺陷,研究人员开发了多孔无机载体(如沸石和膨胀珍珠岩)、碳基材料载体(如活性炭和碳纳米管)和聚合物载体(如环氧树脂)等多类载体材料体系<sup>[12-16]</sup>. Zhu等<sup>[17]</sup>制备了碳化竹木/还原氧化石墨烯/聚乙二醇三元复合相变材料,其展现出81.11%的高封装率. Yang等<sup>[18]</sup>通过溶胶-凝胶法制备了PEG/SiO<sub>2</sub>复合相变材料,其经过200次热循环后质量损失不超过1%. 这表明PEG能被载体材料有效吸附并进入其内部孔隙,有助于降低相变材料在应用过程中的泄漏风险. Yan等<sup>[19]</sup>采用真空吸附的方法制备了膨胀石墨/聚乙二醇复合相变材料,发现其导热系数比PEG高7倍,熔融焓达到161.4 J/g. 该结果表明,碳质材料的加入能显著提升复合相变材料的热传导性能,这对于优化材料的热管理能力具有重要意义<sup>[20]</sup>. 同时,聚乙二醇因具有较大的储能密度,是复合相变材料中储能介质的理想选择.

在复合相变材料的研究中,一个关键的问题是平衡载体材料的导热性能和物理稳定性. 高导热性载体(如金属颗粒、碳纤维)虽能显著提升热传输效率,但其高密度特性往往使复合材料中载体占比(质量分数)受限,导致整体相变焓( $\Delta H$ )因储能介质(如PEG、石蜡)含量降低而衰减,从而降低能量存储密度. 反之,轻质多孔载体材料虽然有助于保持较高相变焓,但在实际应用中更容易发生泄漏问题,限制了其在长期循环使用中的可靠性<sup>[21,22]</sup>. 因此,开发一种既具有轻质特性、又拥有优异导热性能,并且具备强界面吸附能力的载体材料,已成为该领域研究的热点.

石墨烯材料由 $sp^2$ 杂化的碳原子键合形成,是目前已知的最薄材料,展现出一系列独特的物理化学特性<sup>[23,24]</sup>. 氧化石墨烯(Graphene oxide, GO)作为石墨烯的一种衍生物,由于表面富含多种官能团,虽然其厚度较石墨烯有所增加,共轭结构的破坏导致其导电性和力学性能有所降低,但其分散性和反应活性却得到显著提升<sup>[25]</sup>. 氧化石墨烯本身具有较大的比表面积并提供了丰富的活性位点<sup>[26]</sup>. 因其优越的化学活性,已被应用于多种复合材料的制备及检测领域<sup>[27]</sup>. Huang等<sup>[28]</sup>采用一锅溶剂热法合成了磁

性氧化石墨烯/镁铝层状双氢氧化物纳米复合材料, 研究发现含氧化石墨烯的复合材料可以较好地吸附 Cu、Pb 和 Cd 等金属离子. 对氧化石墨烯进行还原后, 还原氧化石墨烯也同样具有优异的吸附性能<sup>[29]</sup>. 石墨烯及其衍生物的吸附性能不仅限于水处理领域, 其对多种气体分子也表现出卓越的吸附能力<sup>[30,31]</sup>. Abbasabadi 等<sup>[32]</sup>研究发现, 经过酰胺化处理的还原氧化石墨烯在 30~70 °C 温度范围内能够有效吸附 H<sub>2</sub>S 气体. Wen 等<sup>[33]</sup>通过分子动力学模拟发现 CO<sub>2</sub> 分子在多孔石墨烯中的渗透率可达到 10<sup>6</sup> GPU (Gas permeation unit). 氧化石墨烯所具有的较大的比表面积、丰富的孔隙结构和多样的官能团等特征, 使其能够通过物理吸附或化学接枝的方式与其它物质有效结合.

传统复合相变材料通常采用溶液分散法制备, 其典型工艺是将氧化石墨烯分散于溶剂中再与相变组分物理共混. 然而, 传统工艺在氧化石墨烯剥离环节存在显著局限性. 为提升剥离效率, 通常依赖高速离心 (>8000 r/min) 及高强度超声处理 (>500 W, 30~60 min), 从而易导致石墨烯片层结构破损. 本研究采用一种温和的剥离策略, 通过多级去离子水洗涤 (循环 8 次) 结合静置 (10 d, 30 °C) 剥离, 成功制备了高分散性氧化石墨烯水凝胶. 将该水凝胶真空冷冻干燥 (-50 °C, < 5 Pa, 72 h) 后, 获得了三维多孔海绵状氧化石墨烯 (Sponge-like graphene oxide, SLGO). 采用 SLGO 作为载体材料, PEG 作为相变材料, 通过真空浸渍和超声混合工艺, 制备了不同 SLGO 质量分数 (0.5%, 1.0%, 1.5% 和 2.0%) 的复合相变材料 (CPCM, Scheme 1), 并对这些材料的微观结构进行了深入的表征分析, 以揭示 SLGO 与 PEG 之间的相互作用机制. 研究了 SLGO 掺杂量对复合材料导热性能、储热性能、泄漏特性及定形效果的影响规律, 以便为复合相变材料在热能存储与热管理工程领域的进一步应用提供理论与实验依据.



Scheme 1 Preparation process(A) and structural diagram(B) of SLGO/PEG

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

石墨粉 [颗粒度  $\leq 30 \mu\text{m}$  的质量分数  $\geq 95\%$ ; 固定碳含量 99.85%]、盐酸、高锰酸钾和硝酸钠, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 浓硫酸 (质量分数 98%), 优级纯, 国药集团化学试剂有限公司; 双氧水, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 聚乙二醇 (PEG-2000), 分析纯, 天津市大茂化学试剂有限公司.

SQP 型电子天平, 德国赛多利斯公司; DZ-1BCIV 型真空烘箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; DF-101S 型磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限公司; SB-5200DT 型数控超声波清洗器, 宁波新芝生物科技股份有限公司; SCIENTZ-18N 型真空冷冻干燥机, 宁波新芝生物科技股份有限公司; IKA C-MAG HS7 型恒温加热磁力搅拌器, 德国 IKA 集团; TU-1810 型紫外-可见分光光度计, 北京普析通用仪器有限责任公司; Quanta650 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; Nicolet iS20 型傅里叶变换红外光谱

仪(FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司; Ultima IV型X射线衍射仪(XRD), 日本Rigaku理学公司; 200F3型差示扫描量热仪(DSC), 德国耐驰仪器公司; LFA 427型激光导热仪, 德国耐驰仪器公司; SW8256型红外热像仪, 深达威科技(广东)股份有限公司.

## 1.2 实验过程

**1.2.1 海绵状氧化石墨烯的制备** 将2 g石墨粉与100 mL硫酸和2 g硝酸钠混合后搅拌24 h. 随后, 在冰浴环境下(温度不高于5 °C)搅拌1 h, 在此阶段, 逐渐加入适量的高锰酸钾至反应混合物中, 并继续搅拌1 h. 将混合物的温度缓慢升高至40 °C, 并开始逐滴加入去离子水, 然后将温度升高至95 °C, 继续搅拌40 min. 将反应体系转移至室温条件下继续搅拌1 h后加入去离子水. 随后, 将12 mL 30%(质量分数)双氧水逐滴加入到溶液中以去除过量的高锰酸钾. 用质量分数为10%的盐酸洗涤混合物以去除多余的离子, 得到GO的沉淀物. 在30 °C下, 通过反复添加大量去离子水并分离上层清液, 对溶液进行稀释和中和, 直至pH值达到中性. 同时GO在水中沉淀并分散剥离, 最终不再析出上层清液. 此时得到浓度约5~6 mg/mL的GO胶体溶液, 即GO水凝胶<sup>[34]</sup>. 最后, 将GO胶体溶液在液氮中迅速冷冻, 并冷冻干燥72 h后得到海绵状氧化石墨烯.

**1.2.2 SLGO/PEG 复合相变材料的制备** 首先, 将聚乙二醇置于烧杯中, 并加热至80 °C至其完全融化; 向熔融态PEG中加入海绵状氧化石墨烯, 以实现氧化石墨烯在复合材料中的质量分数分别为0.5%, 1.0%, 1.5%和2.0%. 将混合物转移至80 °C的真空干燥箱中进行24 h真空吸附处理, 以确保充分填充和界面结合. 取出混合物并加入少量体积分数为10%的乙醇溶液, 超声处理5 min后, 在70 °C的水浴条件下连续搅拌30 min, 以增强混合物的均匀性和稳定性. 最后, 将混合物在80 °C的真空烘箱中干燥24 h, 得到SLGO/PEG复合相变材料.

## 1.3 测试与表征

将氧化石墨烯悬浮液稀释后采用紫外-可见分光光度计进行光谱扫描. SEM图像由扫描电子显微镜在10.0 kV下观察拍摄, 复合材料样品分别经过压片、液氮脆断以及研磨处理, 所有测试材料均经过喷金处理. FTIR谱图由傅里叶变换红外光谱仪获得, 样品采用KBr压片法测试, 测试波数范围设定为4000~400  $\text{cm}^{-1}$ , 以分析材料表面官能团的特征吸收峰, 从而评估复合材料的化学结构变化. XRD谱图由X射线衍射仪在40 kV条件下测得, 用于分析材料的晶体相结构, 扫描频率和范围分别为2°/min和5°~90°, 步长为0.02°. 采用差示扫描量热仪分析PEG和SLGO/PEG材料的热性能, 以确定其相变温度和潜热值等数据. 采用激光闪光法在30 °C的环境温度下测试PEG和SLGO/PEG材料的热导率. 将复合相变材料置于恒温60 °C的加热板上, 利用红外热像仪记录材料在相变过程中的温度分布和变化情况.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化石墨烯的紫外-可见光谱分析

对制备得到的氧化石墨烯胶体溶液适当稀释后, 静置12 h以实现分层. 随后, 分别从上层、中层和下层采集溶液样本, 利用紫外-可见分光光度计进行光谱扫描分析. 从图1可以观察到, 稀释后的氧化石墨烯溶液在230 nm处出现一个显著的吸收峰, 其强度与氧化石墨烯的浓度成正比. 该吸收峰是氧化石墨烯的典型特征峰, 其出现证实了氧化石墨烯的成功制备. 尽管氧化石墨烯胶体溶液在水中表现出良好的分散性, 但随着静置时间的延长, 可以看到溶液出现了分层现象, 其中下层溶液的浓度明显高于上层, 这表明稀释后的氧化石墨烯溶液的分散性随时间延长而发生变化<sup>[35]</sup>. 待下层溶液随时间变化达到稳定状态, 便形成了具有一定黏性的氧化石墨烯胶

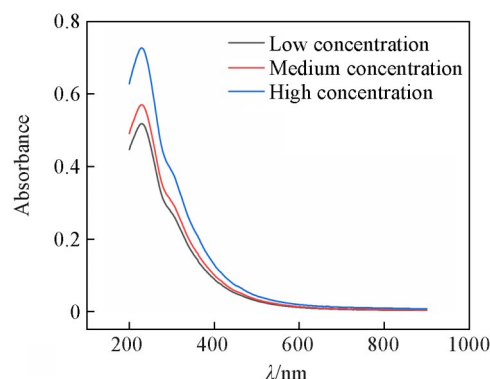


Fig. 1 UV-Vis spectra of graphene oxide colloidal solution

体溶液.

## 2.2 SLGO, PEG 和 SLGO/PEG 的形态与结构

通过 SEM 分别研究了 SLGO, PEG 和 SLGO/PEG 的形态和微观结构. 由数码照片[图 2(A)]可以观察到, 冷冻干燥后的 SLGO 具有三维结构, 且这种结构不会随时间的改变出现坍塌破坏. 即使在 100 °C 下依然可以保持原状态, 并且可以根据模具的不同制备出不同形状的 SLGO. 取少量 SLGO 镀金处理后进一步通过 SEM 观察, 如图 2(B) 所示, SLGO 的内部片层结构平整且具有丰富的多孔性. 这种多孔结构的形成归因于氧化石墨烯溶液在特定浓度、温度和时间条件下形成了 GO 胶体溶液. 氧化石墨烯薄片携带的多种官能团促进了其交联, 形成了一个稳定的三维网络. 在快速冷冻干燥过程中, 氧化石墨烯薄片保持各自形态, 避免了堆叠成二维结构, 实现了三维结构的自组装, 使得材料具有一定的弹性. 相关实验已证实, 该材料展现出优异的气体吸附性能<sup>[36]</sup>, 这一特性主要得益于石墨烯材料本身卓越的吸附能力, 且三维结构进一步增强了材料的整体吸附性能.

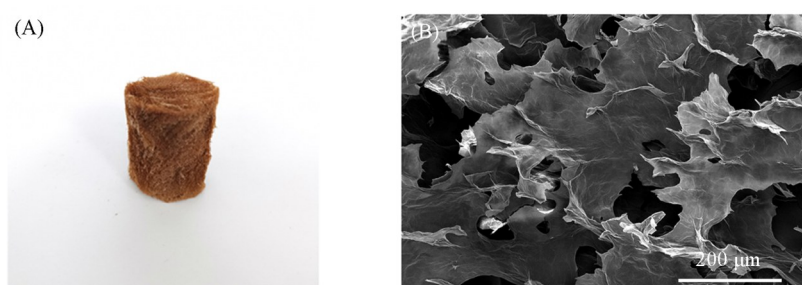


Fig. 2 Digital image(A) and SEM image(B) of SLGO

图 3(A)和(B)分别为 PEG 和 SLGO/PEG 的 SEM 照片. 从图 3(A)中可以观察到 PEG 表面具有较好的光滑度. 常温下 PEG 材料呈固态, 且具有脆性, 因此可以在其表面观察到散落的小颗粒. 由图 3(B)可以观察到, 由于 SLGO 的加入, 复合材料呈堆叠结构, 说明 PEG 不仅能够填充在 SLGO 内部, 且可以紧密地吸附在 SLGO 片上. 复合材料中出现孔洞, 其表面不平整, 内部不再像 PEG 材料一样密实. 这说明 SLGO 材料的引入不仅降低了 PEG 在高温下的流动性, 而且起到了“骨架”作用, 有助于提高复合相变材料的定形效果, 增强了材料的整体稳定性.

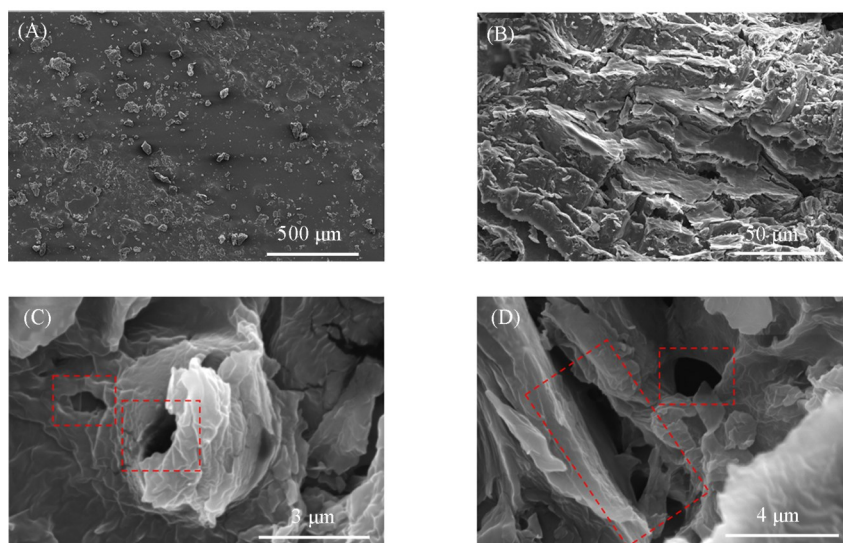


Fig. 3 SEM images of the surfaces of PEG(A) and SLGO/PEG(B), and the cross-sections of SLGO/PEG(C, D)

## 2.3 FTIR 分析

将 SLGO、PEG 及 SLGO/PEG 进行研磨, 通过 FTIR 分析其表面官能团, 结果如图 4 所示. 可见 SLGO

的FTIR谱图在3379 cm<sup>-1</sup>处存在较宽的吸收峰,这是由于氧化石墨烯结构外围羧基团(COOH)之间的分子间氢键相互作用导致的一OH拉伸振动;1732 cm<sup>-1</sup>处的峰为石墨烯片层边缘羧基中C=O键的伸缩振动峰,1621 cm<sup>-1</sup>处为C=C键的伸缩振动峰,1227和1086 cm<sup>-1</sup>处的峰为环氧基团C—O—C(C—OH)和C—O键的伸缩振动峰,1368 cm<sup>-1</sup>处为C—OH基团的振动吸收特征峰<sup>[37]</sup>.从FTIR谱图可以发现SLGO内部片层为带丰富官能团的石墨烯片,石墨片被充分氧化成GO.纯PEG材料的FTIR测试结果显示了多个吸收峰,说明其具有多种官能团,841 cm<sup>-1</sup>处为PEG材料中—CH<sub>2</sub>—的特征吸收峰,946 cm<sup>-1</sup>处的峰代表C—O键的平面变形振动,1097 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰可归因于C—O键的伸缩振动,1279和1240 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰与O—H键的弯曲振动相对应,1341 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为C—H的弯曲振动峰,而1466 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰为—CH<sub>2</sub>—的弯曲振动峰,2882 cm<sup>-1</sup>处的峰则是一CH<sub>2</sub>—基团的弯曲振动峰<sup>[38,39]</sup>.不同配比的SLGO/PEG复合材料的FTIR谱图并未显示出新的显著特征吸收峰,这表明2种材料之间没有发生化学变化,仅为物理混合<sup>[39]</sup>.

#### 2.4 XRD表征

通过X射线衍射(XRD)技术评估了海绵状氧化石墨烯对PEG结晶性能的影响.对PEG,SLGO和SLGO/PEG 3种材料进行XRD测试,结果如图5所示.由于SLGO是由GO堆叠组装形成的,因此SLGO的XRD测试结果与GO相似,从SLGO的XRD谱图中可以观察到在2θ = 11.3°处有一个尖锐的衍射峰,可对应(001)晶面,根据布拉格方程计算SLGO的层间距(*d*, nm):

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

式中:*n*是衍射级数(*n*=1);λ是X射线的波长(λ=0.15406 nm);θ(°)是入射角.计算得到SLGO内部片层的层间距为0.78 nm.由图5可见,SLGO/PEG在2θ=6.4°处存在一个强度相对较低的衍射峰,这是由于氧化石墨烯含量较低所致.该峰相比SLGO出现了偏移,由布拉格方程计算可知内部SLGO层间距增大至1.38 nm<sup>[40]</sup>.层间距的增加可能是由于PEG分子的填充、吸附以及制备过程中的搅拌和超声处理促进了SLGO中GO片层的进一步分离.通过对比发现,复合材料的衍射峰和PEG的衍射峰位置基本一致,表明SLGO与PEG之间主要通过物理作用结合.此外,复合相变材料中主要衍射峰的强度增加,说明SLGO通过其表面的官能团与PEG分子链发生氢键作用,影响了PEG分子在晶格中的排列,从而破坏了PEG的结晶顺序<sup>[40]</sup>.

#### 2.5 储热性能分析

利用差示扫描量热(DSC)测试评估了PEG和SLGO/PEG材料的储热性能.在氮气气氛下将材料升温至90 °C并保持3 min,然后以2 °C/min的速率降温至20 °C来获取结晶过程数据.在氮气气氛下将材料升温至100 °C再降温至20 °C以消除热历史,保温3 min,然后以2 °C/min的速率升温至90 °C获取熔融过程数据.相变材料的DSC测试结果如图6所示.可见,所制备的相变材料在经历熔融和冷却过程时均表现出明显的吸热峰和放热峰,这表明材料在相变过程中能够吸收或释放大量的热量.相变材

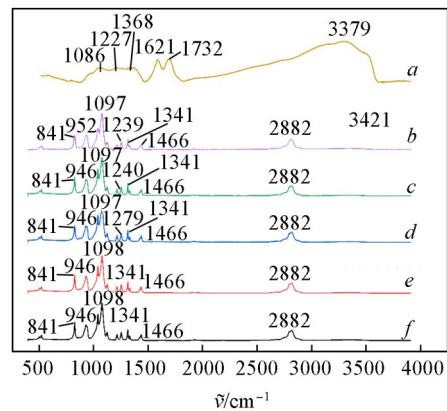


Fig. 4 FTIR spectra of SLGO, PEG and SLGO/PEG  
a. SLGO; b. PEG; c. 2.0%SLGO/PEG; d. 1.5%SLGO/PEG; e. 1.0%SLGO/PEG; f. 0.5%SLGO/PEG.

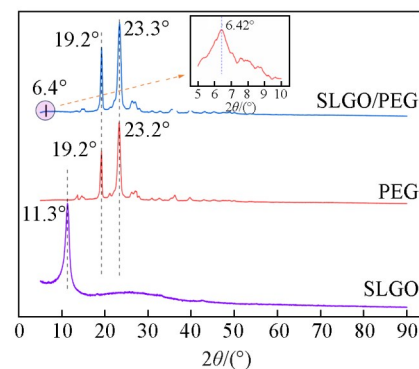


Fig. 5 XRD patterns of SLGO, PEG and SLGO/PEG  
Inset: magnified XRD pattern of SLGO/PEG material in the range of 5°—10°.

料的热性能参数列于表1和表2, 相对焓效率( $\eta$ , %)的计算公式如下<sup>[41-43]</sup>:

$$\eta = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{\text{PEG}} \omega} \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $\Delta H_{\text{PEG}}$  ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 是 PEG 的熔融焓;  $\Delta H_m$  ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 是 SLGO/PEG 复合相变材料的熔融焓;  $\omega$  (%) 是复合相变材料中 PEG 的含量(质量分数).

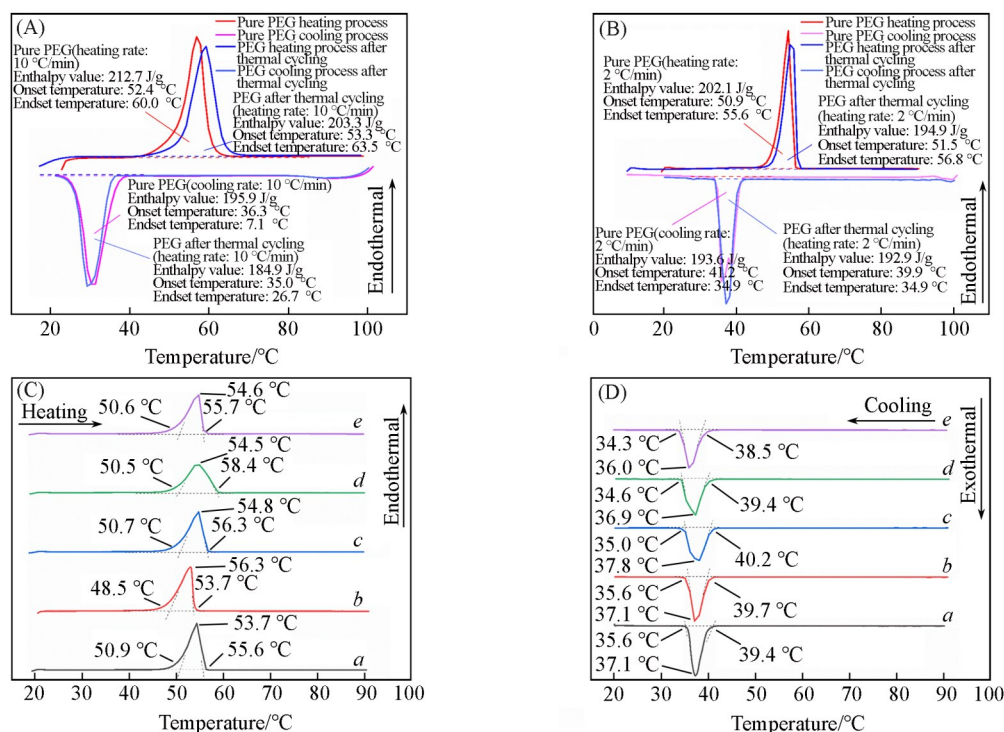


Fig. 6 DSC diagrams of PEG(A), PEG after cycling(B), and the CPCMs during the heating(C) and cooling(D) processes

(C, D) a. PEG; b. 0.5%SLGO/PEG; c. 1.0%SLGO/PEG; d. 1.5%SLGO/PEG; e. 2.0%SLGO/PEG.

如图6所示, 相变材料在从20 °C加热到90 °C过程中经历了3个阶段: 初始直线部分为显热阶段, 中间峰值部分为相变潜热阶段, 之后再次进入显热阶段. 随着温度的升高, 材料状态依次从固态转变为固-液共存, 最终达到液态. 通过图6(A)和6(B)的测试结果可以发现, 聚乙二醇材料具有优异的热循环性能. 选择2 °C/min的温度变化速率能够更准确地获取相变材料热学性能数据. 由表1可见, PEG材料的相变起始温度为50.9 °C, 结晶焓为202.1 J/g. 从表1和表2可知, 随着SLGO含量的增加, 复合相变材料的结晶焓和熔融焓数值均在逐渐减小, 这是由于SLGO本身不具备储热能力, 并且可能使部分PEG由结晶态转变为无定形态<sup>[44]</sup>, 导致整体相变焓有所下降. 尽管如此, 复合相变材料仍然保持了较高的储能密度, 结晶焓和熔融焓分别可达179 J/g和172 J/g. 在熔融和降温过程中, 复合相变材料的起始温度均有所降低, 这表明其能够在较低的温度下吸收和释放热量, 展现出提前吸热和在较低温度下放热的能力.

此外, 由表1和表2的数据可知, 随着SLGO质量分数的增加, 复合相变材料的过冷度也随之增

Table 1 DSC data of the heating process for PEG and SLGO/PEG

Material	Onset temperature of melting, $T_{\text{om}}/^{\circ}\text{C}$	Peak temperature, $T_{\text{m}}/^{\circ}\text{C}$	Endset temperature of melting, $T_{\text{em}}/^{\circ}\text{C}$	Enthalpy of fusion, $\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	Relative enthalpy efficiency, $\eta$ (%)
PEG	50.9	54.7	55.6	202.1	100
0.5%SLGO/PEG	48.5	53.0	53.7	194.0	96.5
1.0%SLGO/PEG	50.7	54.8	56.3	191.6	95.8
1.5%SLGO/PEG	50.5	54.5	58.4	189.6	95.2
2.0%SLGO/PEG	50.6	54.6	55.7	179.1	90.4

Table 2 DSC data of the cooling process for PEG and SLGO/PEG

Materials	Onset temperature of crystallization, $T_{oc}/^{\circ}\text{C}$	Peak temperature, $T_{ic}/^{\circ}\text{C}$	Endset temperature of crystallization, $T_{ec}/^{\circ}\text{C}$	Enthalpy of crystallization, $\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	Degree of supercooling, $\Delta T/^{\circ}\text{C}$
PEG	39.4	37.1	35.6	192.0	11.5
0.5%SLGO/PEG	39.7	37.1	35.6	185.4	8.8
1.0%SLGO/PEG	40.2	37.8	35.0	182.9	10.5
1.5%SLGO/PEG	39.4	36.9	34.6	180.2	11.1
2.0%SLGO/PEG	38.5	36.0	34.3	172.7	12.1

加。这一现象可以归因于SLGO增强了热量在材料内部的传导能力。然而,SLGO表面的官能团及其含量的增加会抑制热量的传递,并导致相对焓效率的降低。SLGO/PEG材料的熔融温度均低于纯PEG材料,熔融峰宽也增大,表明在升温过程中复合相变材料先于PEG材料发生相变,且SLGO的加入降低了相变材料的结晶温度。这是因为SLGO作为杂质存在于PEG中,PEG在SLGO表面的吸附导致PEG的流动受到SLGO限制,从而在结晶和再熔融过程中形成了内部微孔,减缓了熔融速率<sup>[45]</sup>。在降温过程中,SLGO/PEG材料的结晶温度略高于纯PEG材料,表明添加少量SLGO的复合材料在相变过程中结晶化先于纯PEG。由表1和表2数据可以看出,复合相变材料的熔融焓和结晶焓均超过172 J/g,证明SLGO/PEG复合材料具有优异的储能效果及广阔的应用前景。

## 2.6 导热性能分析

采用压片法将相变材料在10 MPa下制备成尺寸为 $\phi 12.7 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ 的样品,在30 °C氮气环境下,采用激光导热仪对PEG和SLGO/PEG材料进行导热性能测试。同时,取同等质量样品,放入 $\phi 12.7 \text{ mm} \times 1.0 \text{ mm}$ 的不锈钢模具中(上下表面铺硅油纸),并在-20~80 °C环境中进行50次热循环以评估材料的热循环稳定性能。根据下式计算热导率 $[\lambda(T), \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}]$ :

$$\lambda(T) = \alpha(T) \times C_p(T) \times \rho(T) \quad (3)$$

式中: $\alpha(T)(\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1})$ 是热扩散系数; $C_p(T)(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ 是比热容; $\rho(T)(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$ 是样品的密度。

由图7可见,含有SLGO的复合相变材料的导热性能均优于PEG。当SLGO掺杂量达到1.0%时,导热系数达到最大值 $0.98 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;之后随着SLGO掺杂量的继续增多,复合相变材料的导热性能下降,这可能是由于片层间的范德华力导致石墨烯片层堆叠和团聚,从而影响了其导热性。此外,SLGO片层形成的堆叠结构可能产生孔隙,阻碍了SLGO性能的充分发挥,进而影响了SLGO/PEG复合相变材料的导热性能。

通过SEM图像[图3(B)]观察到,随着SLGO的加入,在SLGO/PEG复合相变材料内部形成了一些微小孔洞,这是由于SLGO的团聚和堆叠导致PEG未能完全填充SLGO内部,也未被SLGO片层充分吸附所致。因此,复合相变材料热导率逐渐降低。经过50次相变循环后,0.5%SLGO/PEG和1.0%SLGO/PEG材料的导热性有轻微的降低,而其它样品的导热性能几乎未发生变化。这是由于0.5%SLGO/PEG和1.0%SLGO/PEG材料中SLGO含量较少,未能完全吸附所有PEG,在多次相变循环后的自由流动状态下,未被吸附的PEG与SLGO发生离析,进一步引起SLGO在内部不均匀分散或团聚,最终导致了导热性能的下降。

## 2.7 热重分析

热重分析结果(图8)显示,热循环前后的1.5%SLGO/PEG材料在150 °C前均呈现出1%的轻微质量损失,这主要归因于材料表面吸附水分的脱附过程。在150~300 °C温域内,材料质量保持相对稳定

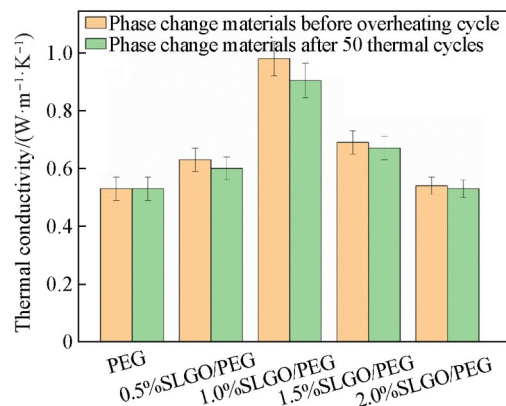


Fig. 7 Thermal conductivity of PEG and SLGO/PEG

(质量损失率 < 2%), 表明该温度区间材料结构未发生明显热分解. 当温度超过 300 °C 时, 材料开始出现显著的热失重现象, 其中原始复合材料与热循环后材料的热分解峰值温度 ( $T_{max}$ ) 均出现在 400 °C 附近. 当温度达到 450 °C 时, 2 种复合相变材料均达到恒重状态. 这表明复合相变材料中相变组分与 SLGO 间存在良好的热协同效应, 经历热循环后材料仍保持完整的热分解路径, 说明其热稳定性未因多次相变过程而降低.

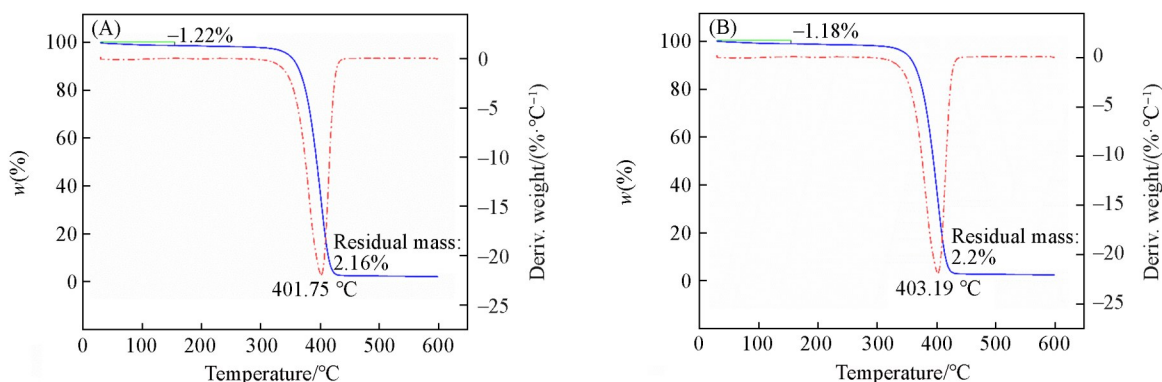


Fig. 8 TGA curves of 1.5%SLGO/PEG(A) and 1.5%SLGO/PEG after thermal cycling(B)

## 2.8 红外热成像分析

采用红外热像仪对 PEG 及 SLGO/PEG 复合材料在加热过程中的温度变化进行了测试, 其中加热台保持为恒温 60 °C. 由图 9 可以看出, 相较于纯 PEG, SLGO/PEG 材料的颜色变化速度更快, 表明其升温速率更高, 最终 2 种材料达到相近的温度水平. 这一现象揭示了 SLGO 的加入有效提升了相变材料的导热性能. 实验结束后, 从图片可以看到随着温度的升高, 纯 PEG、0.5%SLGO/PEG 和 1.0%SLGO/PEG 复合相变材料的形状出现了不规则变化. 相比之下, 1.5%SLGO/PEG 材料在融化过程中仍能维持其原始形态, 而 2.0%SLGO/PEG 不仅保持了形状, 且融化程度较小, 这表明 SLGO 的添加有助于降低材料在相变过程中的泄露风险, 并维持材料形状的稳定性的, 同时也说明 SLGO 对 PEG 具有良好的吸附效果.

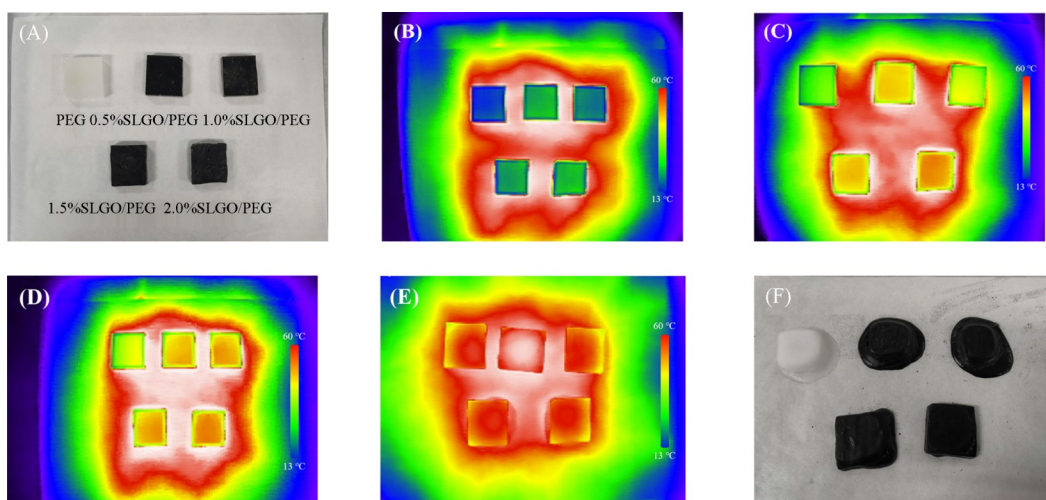


Fig. 9 Infrared thermographic images of the phase change material(PCM) at different heating durations

(A) 0 s; (B) 10 s; (C) 20 s; (D) 40 s; (E) 60 s; (F) after thermal cycling.

## 3 结 论

通过改进的 Hummers 方法制备了氧化石墨烯胶体溶液, 并通过冷冻干燥技术将其转化为三维多孔

结构的海绵状氧化石墨烯. 利用真空吸附和超声技术制备出导热性能优异、力学性能卓越的复合相变材料. 该复合相变材料具有出色的热转换和传导性能. 基于测试结果, 得出以下结论:

(1) 经过真空吸附和超声分散后, PEG 能够有效地填充到 SLGO 材料内部, 并与内部片层相互作用, 在 PEG 中实现均匀分散. PEG 的加入增大了 SLGO 中 GO 的层间距, 同时保持了 PEG 的分子结构及其官能团的完整性, 表明 2 种材料之间仅发生了物理吸附, 而未发生化学变化.

(2) 尽管 SLGO 的加入会导致复合相变材料相变焓降低, 结晶性能受到一定影响. 但是 SLGO 的存在有效限制了 PEG 的自由流动, 减少了 PEG 材料在应用过程中的泄露风险. 即便在 SLGO 含量达到 2% 的情况下, CPCM 的潜热值依然超过了 179 J/g, 显示出良好的热能存储能力.

(3) SLGO/PEG 材料的导热性能得到了显著提升, 当 SLGO 添加量为 1.0% 时, 其最高热导率达到  $0.98 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . 红外热成像分析测试结果表明, SLGO/PEG 材料的热传导性能普遍优于纯 PEG. 随着 SLGO 含量的增加, 复合相变材料的定形效果也随之增强. 这说明 SLGO 在少量添加时即可显著提升相变材料的热传导能力, 同时保持了复合相变材料在相变过程中形状的稳定性. SLGO 的掺杂为复合材料带来了卓越的热管理能力, 展现了其在热能存储和传输应用中的潜力, 为开发高性能热功能材料提供了新的思路.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Xu T. Y., Feng Y. Y., Feng W., *Acta Polym. Sin.*, **2021**, 52(1), 78—83(徐天宇, 冯奕钰, 封伟. 高分子学报, **2021**, 52(1), 78—83)
- [ 2 ] Zhu W. N., Huang B. Y., Zhao J., Y. Chen X. Y., Sun C. S., *Energy Build.*, **2023**, 287, 112926
- [ 3 ] Li B. X., Nie S. B., Hao Y. G., Liu T. X., Zhu J. B., Yan S. L., *Energy Conv. Manag.*, **2015**, 98, 314—321
- [ 4 ] Wang F., Pang D. Q., Liu X. F., Liu M. W., Du W. F., Zhang Y. C., Cheng X. Q., *J. Energy Storage*, **2023**, 60, 106606
- [ 5 ] Suresh C., Saini R. P., *Int. J. Energy Res.*, **2021**, 45(4), 5730—5746
- [ 6 ] Heritage K., Bryant B., Fenner L. A., Wills A. S., Aeppli G., Soh Y. A., *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(36), 1909163
- [ 7 ] Guo X., Wei K., Ni T. F., Shi W. S., Dai C. X., Zhao Z. F., Gu Z. P., *J. Energy Storage*, **2024**, 88, 111525
- [ 8 ] 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(38), 20133—20140
- [ 9 ] Wang Y., Comer J., Chen Z. F., Chen J. W., Gumbart J. C., *Environ. Sci. Nano*, **2018**, 5(9), 2117—2128
- [ 10 ] Huang Q. Q., Li X. X., Zhang G. Q., Kan Y. C., Li C. B., Deng J., Wang C. H., *Appl. Energy*, **2022**, 309, 118434
- [ 11 ] Zhang J. W., Cheng Z. D., Wang J. L., Huang D. J., Sun M. K., Wang X. Y., Guo Y. X., *Int. J. Pavement. Eng.*, **2023**, 24(1), 2259570
- [ 12 ] Tas C. E., Karaoglu O., Tas B. A., Ertas E., Unal H., Bildirir H., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2020**, 216, 110677
- [ 13 ] Fang Y. T., Kang H. Y., Wang W. L., Liu H., Gao X. N., *Energy Conv. Manag.*, **2010**, 51(12), 2757—2761
- [ 14 ] Zheng R., Cai Z. Y., Wang C. M., Shen J. F., Xie S. A., Qi Z. Y., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2023**, 148(19), 9937—9946
- [ 15 ] Feng L. L., Zheng J., Yang H. Z., Guo Y. L., Li W., Li X. G., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2011**, 95(2), 644—650
- [ 16 ] Li M., Mu B. Y., *Appl. Energy*, **2019**, 242, 695—715
- [ 17 ] Zhu X. N., Feng D. L., Feng Y. H., Lin L., Zhang X. X., *Acta Phys. Sin.*, **2023**, 72(8), 320—329(朱祥宁, 冯黛丽, 冯妍卉, 林林, 张欣欣. 物理学报, **2023**, 72(8), 320—329)
- [ 18 ] Yang J., Zhou J. T., Nie Z. X., Liu L., *Rev. Compos. Mater. Av.*, **2019**, 2019(1), 29
- [ 19 ] Yan K. N., Feng Y. H., Qiu L., *Sol. Energy*, **2024**, 272, 112477
- [ 20 ] Gu X. B., Dong K. J., Peng L. H., Bian L., Sun Q., Luo W. M., Zhang B. B., *Energy Conv. Manag.*, **2023**, 277, 116634
- [ 21 ] Chen X., Cheng P., Tang Z. D., Xu X. L., Gao H. Y., Wang G., *Adv. Sci.*, **2021**, 8(9), 2001274
- [ 22 ] Wang D., Ge X. S., Zhang J. F., Su Z. M., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2019**, 35(6), 1082—1088
- [ 23 ] Hu Y. J., Jin J., Zhang H., Wu P., Cai C. X., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2010**, 26(8), 2073—2086(胡耀娟, 金娟, 张卉, 吴萍, 蔡称心. 物理化学学报, **2010**, 26(8), 2073—2086)
- [ 24 ] Bahiraei M., Heshmatian S., *Energy Conv. Manag.*, **2019**, 196, 1222—1256
- [ 25 ] Huang G. J., Chen Z. G., Li M. D., Yang B., Xin M. L., Li S. P., Yin Z. J., *Acta Chim. Sinica*, **2016**, 74(10), 789—799(黄国家, 陈志刚, 李茂东, 杨波, 辛明亮, 李仕平, 尹宗杰. 化学学报, **2016**, 74(10), 789—799)
- [ 26 ] Wu J. Y., Lin H., Moss D. J., Loh K. P., Jia B. H., *Nat. Rev. Chem.*, **2023**, 7(3), 162—183
- [ 27 ] Yang X. D., Guo Z. Q., Xu Y. C., Li Z. L., Zhou Y. T., Yang Z. M., Zhou Z. S., Gao Y., Zhang J. S., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, 40(3), 536—547
- [ 28 ] Huang Q. Q., Chen Y., Yu H. Q., Yan L. G., Zhang J. H., Wang B., Du B., Xing L. T., *Chem. Eng. J.*, **2018**, 341, 1—9



- [29] Wang B. Zhang F., He S. F., Huang F., Peng Z. Y., *Asian J. Chem.*, **2014**, 26(15), 4901—4906
- [30] Cao H. Y., Bi H. C., Xie X., Su S., Sun L. T., *Acta Phys. Sin.*, **2016**, 65(14), 221—232(曹海燕, 毕恒昌, 谢晓, 苏适, 孙立涛. 物理学报, **2016**, 65(14), 221—232)
- [31] Rodríguez-García S., Santiago R., López-Díaz D., Merchán M. D., Velázquez M. M., Fierro J. L. G., Palomar J., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2019**, 7(14), 12464—12473
- [32] Abbasabadi M. K., Rashidi A., Safaei-Ghomi J., Khodabakhshi S., Rahighi R., *J. Sulfur Chem.*, **2015**, 36(6), 660—671
- [33] Wen B. Y., Sun C. Z., Bai B. F., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2015**, 31(2), 261—267(温伯尧, 孙成珍, 白博峰. 物理化学学报, **2015**, 31(2), 261—267)
- [34] Li P. H., Zhang C. L., Dai X. Y., Sui Y. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, 42(6), 1694—1703(李佩鸿, 张春玲, 戴雪岩, 隋颜隆. 高等学校化学学报, **2021**, 42(6), 1694—1703)
- [35] Hu Y., Li Z., Li H. Q., Song S. X., Lopez-Valdivieso A., *Surf. Rev. Lett.*, **2017**, 24(6), 1750087
- [36] Shrivastava S., Thomas S., Sobhan C. B., Peterson G. P., *Int. J. Refrig.*, **2018**, 96, 179—190
- [37] Cheong Y. K., Arce M. P., Benito A., Chen D. J., Crisóstomo N. L., Kerai L. V., Rodríguez G., Valverde J. L., Vadalía M., Cerpa-Naranjo A., Ren G. G., *Nanomaterials*, **2020**, 10(5), 819
- [38] Chen Q. L., Huang X. N., Chen Y. Z., Chen X., Hao Z. F., Liang J. J., Yu J., Tan G. Z., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2025**, 285, 113509
- [39] Cárdenas-Ramírez C., Gómez M. A., Jaramillo F., Fernández A. G., Cabeza L. F., *J. Energy Storage*, **2021**, 40, 102661
- [40] Li M., Wang C. C., *Renew. Energy*, **2019**, 141, 1005—1012
- [41] Li Z., Zhang B., Wang L. W., **2023**, 74(6), 2680—2688(李振, 张博, 王丽伟. 化工学报, **2023**, 74(6), 2680—2688)
- [42] Du Y., Huang H. W., Hu X. P., Liu S., Sheng X. X., Li X. L., Lu X., Qu J. P., *Renew. Energy*, **2021**, 171, 1—10
- [43] Fang Y., Li Z. L., Li X. L., Wu H., Sheng M. J., Lu X., Qu J. P., *Chem. Eng. J.*, **2023**, 459, 141600
- [44] Gök Ö., Alkan C., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2021**, 146(4), 1511—1523
- [45] Wu Y. F., Li L. T., Chen S. P., Qin J., Chen X. L., Zhou D. F., Wu H., *Sci. Rep.*, **2020**, 10(1), 3627

(Ed.: L, V, K, M)