

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.02.001

掺杂 BN-OH 纳米片的 P/PEG@BN-OH 同轴纳米纤维的制备及其热性能

石海峰, 罗建文

(天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: 为制备高效稳定的相变储热材料, 采用同轴静电纺丝技术制备了以聚丙烯腈(PAN)为鞘、聚乙二醇(PEG)与羟基化氮化硼纳米片(BN-OH)为芯的同轴纳米纤维(P/PEG@ x BN-OH), 并分别通过场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、差示扫描量热仪、红外热成像仪等手段分析了掺杂不同质量 BN-OH 纳米片对纤维形貌、热性能、循环稳定性、热能效率及热导率的影响。结果表明: 纤维形成了稳定且连续的鞘-芯同轴结构, 平均直径介于 279~335 nm, 而且 PEG 和 BN-OH 被包裹在 PAN 纤维内部, 内径大小范围为 107~188 nm; P/PEG@ x BN-OH 纳米纤维显示了优异的相变储热焓值(75~78 J/g)和热稳定性, 经 100 次热循环后 PEG 无相变渗漏现象; 掺杂质量分数为 10.0% 的 BN-OH 纳米片可将纤维的热导率提高 95%, 而且其相变储热和释放率分别提高了 67% 和 154%。

关键词: 同轴纤维; 相变材料; 羟基化氮化硼; 热导率; 相变储热

中图分类号: TQ340.64

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)02-0001-09

Preparation of P/PEG@BN-OH coaxial nanofibers doped with BN-OH nanosheets and its thermal properties

SHI Haifeng, LUO Jianwen

(School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: In order to prepare the efficient and stable phase change thermal storage materials, coaxial nanofibers (P/PEG@ x BN-OH) with polyacrylonitrile (PAN) as the sheath and polyethylene glycol (PEG) as the core have been prepared via a coaxial electrostatic spinning technique with hydroxylated boron nitride (BN-OH) nanosheets dispersed in a core component. The effects of various contents of BN-OH on nanofiber morphology, thermal properties, cycling stability, thermal energy efficiency and thermal conductivity are characterized respectively by field emission scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry and infrared thermal imager. The results show that the nanofibers form a stable and continuous sheath-core coaxial structure with an average diameter between 279–335 nm, and PEG and BN-OH are encapsulated inside the PAN nanofibers with an inner diameter range of 107–188 nm. The P/PEG@ x BN-OH nanofibers show excellent phase change thermal storage enthalpy (75–78 J/g) and thermal stability, and PEG shows no phase change leakage after 100 thermal cycles. The incorporated BN-OH nanosheets with mass fraction of 10.0% improves the thermal conductivity of the nanofibers by 95%, and their phase change thermal storage and release rates are increased by 67% and 154%, respectively.

Key words: coaxial fiber; phase change material; hydroxylated boron nitride (BN-OH); thermal conductivity; phase change thermal storage

近年来, 能源储存和循环利用的材料体系日益受到人们关注, 其对高效可持续储能系统的开发至关重要^[1-2]。相变储能材料(PCMs)以相变潜热的形式实现

吸收或释放热能^[3-4], 是热能存储(TES)的有效材料^[5-6], 并被广泛用于不同热能存储系统如太阳能开发^[7-8]、绿色节能建筑^[9]、食品包装^[10-11]、电力设备^[12]和温度调节织

收稿日期: 2023-01-07 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21875163)

通信作者: 石海峰(1975—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要研究方向为相变储热技术。E-mail: haifeng.shi@gmail.com

物^[13-14]。然而,传统 PCMs 的相变过程泄漏和低热导率问题影响了 TES 使用效果,开发结构稳定且热能效率优异的复合 PCMs 成为研究人员的共识。

事实上,已有使用微胶囊^[15]、多孔吸附^[16-17]、溶胶-凝胶^[18]和静电纺丝^[19-20]等多种方法制备稳定 PCMs 的报道,但所制备相变材料的热性能和使用效果高度依赖于相变材料含量、基体类型、界面状态和相分离行为。因此,对于稳定结构和热性能效果良好的相变材料来说,选择适宜的相变材料载体以实现相变潜热的储存和释放、热能转化与传递过程是非常重要的^[21]。前期研究中,研究人员使用多孔材料如硅藻土、活性炭或二氧化硅及微胶囊为相变材料载体,制备了粉体、块体和胶囊等不同结构状态的复合相变材料,虽然相变材料的热稳定性和循环次数得到增强,但由于封装材料的尺寸效应和相变材料含量不当导致出现过冷结晶、热能效率下降和相分离问题,从而致使相变材料在 TES 应用过程中出现储放热效果不集中和相变温度分散现象。

传统相变材料低热导率和相变渗漏问题影响了高性能相变能量转化材料的开发应用,而采用共混纳米材料如膨胀石墨^[22-23]、石墨烯^[24]、碳纳米管^[25]、氮化硼^[26]、石墨烯气凝胶^[27-28]、rGO-CNT(CNT 为碳纳米管)杂化气凝胶等可以改善有机相变材料的热导率和相变能力传递过程。Li 等^[29]通过真空浸渍法制备了 rGO-CNT 杂化气凝胶复合的相变材料,在展现优异光热转换能力和热能储存释放能力的同时,复合相变材料的热导率也增加了 300%。Sun 等^[30]制备了聚乙烯醇缩丁醛包覆十八烷的同轴纳米纤维,其纳米纤维的热调节能力与十八烷包封率相关。由于单组份纳米纤维在相变储热效果方面存在不足,因此研究人员通过添加或共混 CNT^[25,31]、石墨烯^[24]、氮化硼(BN)^[26,32]、碳化硅(SiC)^[33]、银(Ag)^[34]等来提高相变材料的热导率等综合性能。本课题组采用 CNT、BN 纳米片掺杂、石墨烯气凝胶封装等方法分别对高分子相变材料的热性能进行了研究,发现石墨烯气凝胶在一定含量范围内使得高分子相变材料的热性能和相变储热能力得到加强,同时也赋予了相变材料良好的光热转化能力和温度调节能力。同样, Yang 等^[35]通过静电纺丝和喷涂技术相结合的方法制备了高导热聚乙烯醇(PVA)/氮化硼纳米片@银纳米线复合材料,在填料质量分数为 33% 时面内热导率提高到 10.9 W/(m·K)。Chen 等^[36]通过静电纺丝制备了聚偏二氟乙烯/氮化硼纳米复合纤维,在 BN 质量分数为 33% 时热导率达到 16.3 W/(m·K),而且与纳米复合薄膜厚度具有相关性。然而,值得注意的是,填料与

相变材料的表面相容性和界面作用是影响相变材料性能和稳定循环使用的关键。因此,可通过改性纳米填料来提高其与相变材料的相容性,进而提高 PCMs 的热导率。

为了进一步提升传统相变材料如聚乙二醇(PEG)的热导率和热效率,可通过引入羟基化改性的 BN 纳米片减小与相变材料的界面热阻,再通过静电纺丝技术制备同轴纳米纤维,从而制备包封结构稳定和高导热的相变复合纤维材料。基于此,本文在制备羟基化改性 BN 纳米片(BN-OH)的基础上,采用同轴静电纺丝法制备了以聚丙烯腈(PAN)为鞘、PEG 和 BN-OH 纳米片共混的相变材料为芯材的同轴纳米纤维(P/PEG@x BN-OH),研究了纤维内 BN-OH 纳米片质量分数对纳米纤维结构和热性能的影响;考察了同轴纳米纤维的相变特性、热导率及储放热性能的变化及影响因素,并从分子结构方面对相变复合纤维的热性能设计与开发进行了分析。

1 实验部分

1.1 材料与设备

材料:聚丙烯腈(PAN)($M_n = 150$ ku)、聚乙二醇(PEG)($M_n = 4$ ku),均为天津北联精细化学品开发有限公司产品;氮化硼(BN)(直径为 1~2 μm)、磷酸,均为上海麦克林生化科技有限公司产品;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、硫酸、盐酸、高锰酸钾、 H_2O_2 (30%),均为天津风船化学试剂科技有限公司产品。

设备:同轴静电纺丝机,实验室自制; Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司产品; STA 449F3 型热重分析仪(TG)、DSC 200 F3 型差示扫描量热仪,均为德国耐驰公司产品; Regulus 8100 型场发射扫描电子显微镜(SEM)、H7650 型透射电子显微镜(TEM),均为日本日立公司产品; TPS 2500 型热常数分析仪,瑞典 Hot Disk 公司产品; VarioCAM HD head 880 型红外热成像仪,德国 InfraTec 公司产品; CENTER-305 型热电偶测温仪,中国台湾群特公司产品。

1.2 羟基化 BN 纳米片(BN-OH)制备

通过氧化法制备 BN-OH 纳米片^[37-38]。首先将 1 g BN 粉末加入到 H_2SO_4 和 H_3PO_4 (体积比 8:1)的混合酸(135 mL)中;缓慢加入 6 g KMnO_4 ,保持 30 $^\circ\text{C}$ 下不断搅拌 30 min 后,再升温到 80 $^\circ\text{C}$ 继续反应 12 h;然后加入 6 mL H_2O_2 (质量分数 30%)和 120 mL 去离子水终止氧化过程。随后,将悬浮液冷却至室温,经多次离心

处理和去离子水洗涤,直至溶液 pH 值呈中性后,将沉淀物冷冻干燥,获得 BN-OH 纳米片。

1.3 P/PEG@*x* BN-OH 同轴纳米纤维制备

采用同轴静电纺丝机制备复合纳米纤维。以质量分数为 10% 的 PAN/DMF 纺丝液为鞘材,以质量分数 25% 的 PEG 溶液为芯材,其中 BN-OH 质量分数分别为 2.5%、5.0%、7.5%、10.0%。在鞘-芯溶液进料比为 3:2、收集距离为 15 cm、纺丝电压为 12 kV 条件下,制备了不同 PEG 含量的 P/PEG@*x* BN-OH 同轴芯鞘复合纳米纤维。同样,作为对比参照样品,在相同条件下制备了 PAN/PEG 和 PAN 纤维。

1.4 结构和性能表征

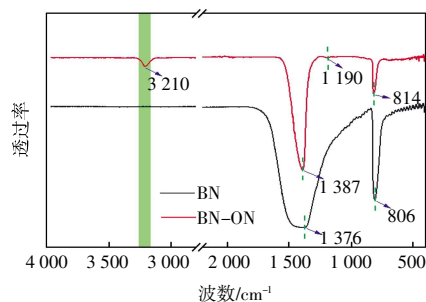
通过傅里叶变换红外光谱 (FTIR)(扫描次数 64、分辨率 4)和热重分析(TG)(升温速率 10 °C/min,温度范围 25~800 °C)表征 BN-OH 结构;利用场发射扫描电子显微镜(SEM)在 10.0 kV 电压下和透射电子显微镜(TEM)在 100 kV 电压下表征同轴纤维形貌;通过扫描电镜自带能谱仪(EDS)K 线系表征同轴纤维的元素分布,检测范围 Be4~U92;通过差示扫描量热法(DSC)研究 0~100 °C 范围内纤维的热性能,扫描速率为 10 °C/min;通过热常数分析仪和红外热成像仪测量热导率和热成像,其中纤维膜重 0.2 g,规格为 4 cm × 4 cm;以 85 °C 热台为热源,通过 CENTER-305 型热电偶测温仪测试纤维膜的相变储热和释放能力,并记录每 5 s 的温度变化。

2 结果和讨论

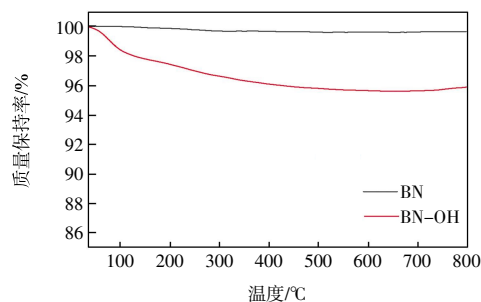
2.1 BN 改性表征

通过 FTIR 和 TG 对 BN 羟基化改性进行了表征,如图 1 所示。

由图 1(a)可以看出,初始 BN 在 1 376 cm⁻¹ 处出现了特征的面内 B—N 伸缩振动和 806 cm⁻¹ 处的面外 B—N 弯曲振动,这是 BN 特有的 2 个振动峰,而相应改性后 BN-OH 的 2 个特征峰蓝移至 1 387 和 814 cm⁻¹ 处,表明羟基化后 BN 片层变薄,层数减少^[39]。此外,BN-OH 谱图中除了出现 BN 特有的 2 个特征峰外,还在 3 210 cm⁻¹ 处出现了 O—H 伸缩振动,在 1 190 cm⁻¹ 处出现了 B—O 变形^[40-41],都证实本文成功制备了 BN-OH 纳米片。由图 1(b)可以看出,在 50~800 °C 范围内,BN 都是稳定的,没有质量损失;而 BN-OH 出现了质量变化,持续到 500 °C 以上,这是由于 -OH 官能团分解^[40]和残留溶剂挥发^[42-43]而导致的。上述结果证实,BN-OH 纳米片已成功制备。



(a) FTIR 谱图



(b) 热重曲线

图 1 BN 和 BN-OH 的红外光谱和热重曲线

Fig.1 FTIR spectra and TG curves of BN and BN-OH

2.2 形貌结构

稳定的形状尺寸对于 PCMs 的使用至关重要,而不同的纺丝工艺制备了不同外观尺寸的同轴纤维,因此,找到适宜的挤出比是调节纤维形貌和 PCMs 稳定性的关键参数。图 2 为纯 PAN、PAN/PEG 和 P/PEG@*x* BN-OH 同轴纤维的 SEM 照片。

由图 2 可知:纯 PAN 静电纺丝纤维具有光滑的圆柱形表面,纤维直径较细,平均直径只有 131 nm。与纯 PAN 纤维相比,PAN/PEG 同轴纤维直径明显增大,纤维平均直径有 279 nm,说明 PAN 鞘材成功包覆了 PEG 芯材,因此,增加了同轴 PAN/PEG 纤维直径;另外,同轴 PAN/PEG 纤维的均匀性有所下降,但 PAN/PEG 同轴纤维的外观形貌没有明显变化,说明 PEG 能够被连续包覆在 PAN 纤维内部。BN-OH 掺入到 PEG 芯中对同轴纤维形貌没有影响;而且,随 BN-OH 质量分数从 2.5% 增加到 10.0%,P/PEG@*x* BN-OH 同轴纤维平均直径也随之增加,分别为 288、293、329 和 335 nm;但是,P/PEG@7.5% BN-OH 和 P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维的轴向均匀性变差,这是由于随着 BN-OH 含量的增加 PEG 发生团聚,从而致使纺丝过程中 PEG 芯材聚集而降低了流动性造成的。因此,P/PEG@*x* BN-OH 同轴纤维中 BN-OH 纳米片的含量需控制在合理范围,才能获得尺寸均匀和外观完整的同轴纳米纤维。

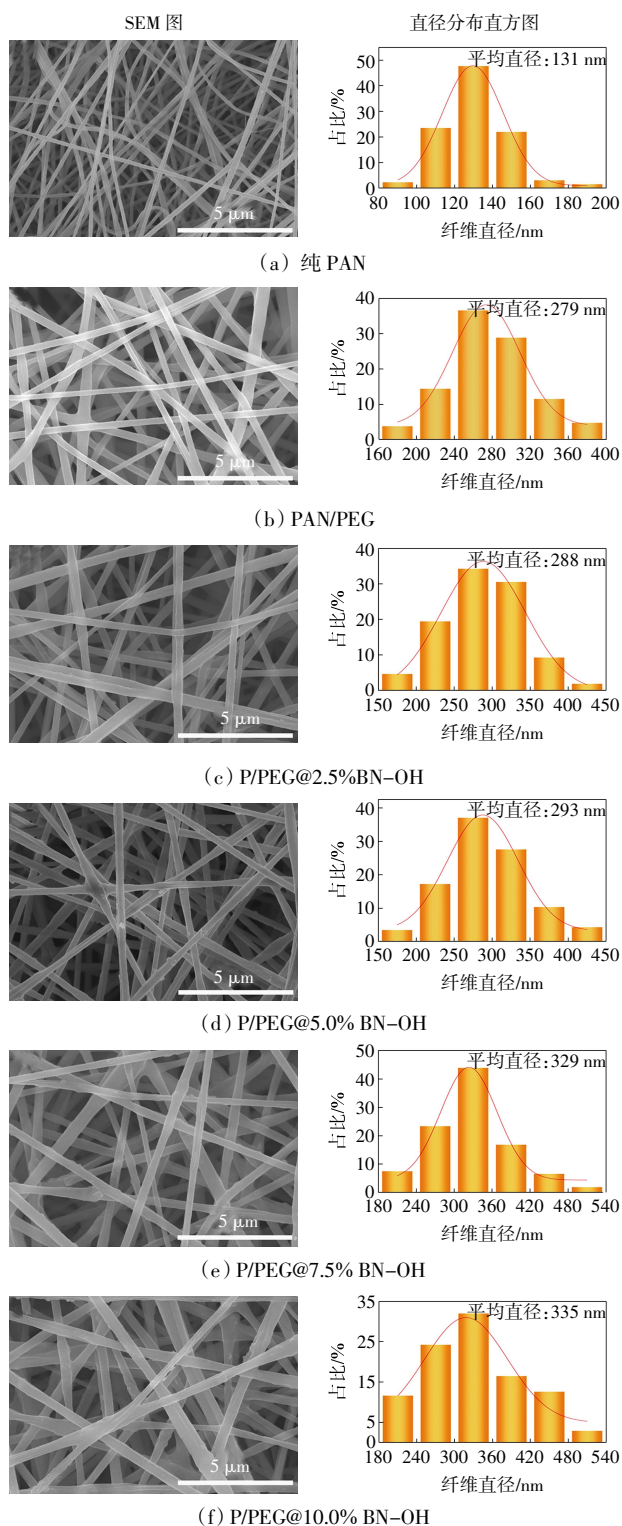


图 2 纳米纤维 SEM 图像及直径分布

Fig.2 SEM images of nanofiber and its diameter distribution

为进一步观察同轴纤维的芯鞘结构,采用 TEM 观察了同轴纤维的形貌结构,结果如图 3 所示,并利用 EDS 分析了 P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维中的特征元素,结果如图 4 所示。

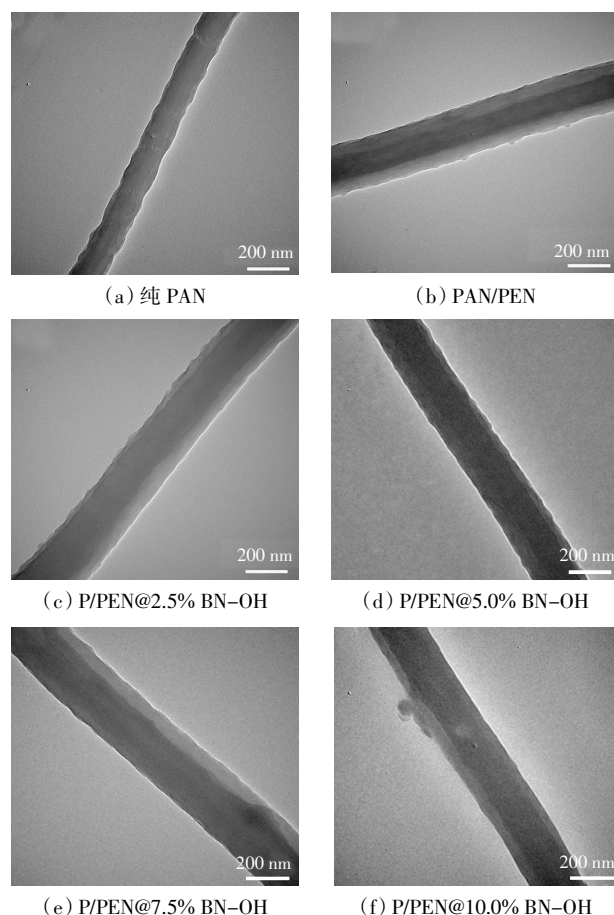


图 3 纯 PAN、PAN/PEG、P/PEG@x BN-OH 纳米纤维的 TEM 图像

Fig.3 TEM images of pure PAN, PAN/PEG and P/PEG@x BN-OH nanofibers

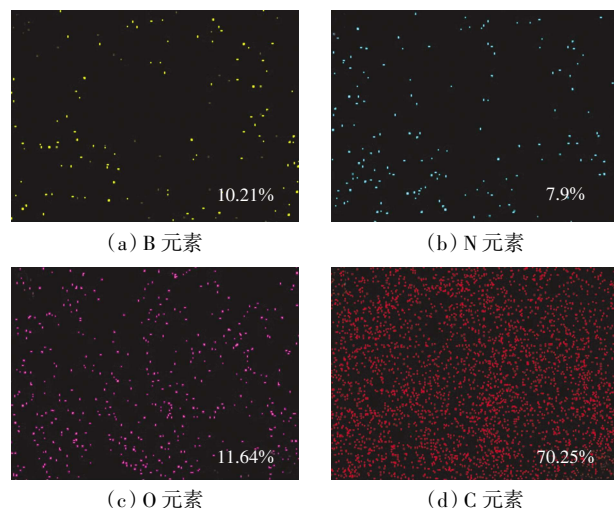


图 4 P/PEG@10.0% BN-OH 纳米纤维 B、N、O 和 C 元素的 EDS 图

Fig.4 EDS mapping of B, N, O and C element from P/PEG@10.0% BN-OH nanofiber

由图 3 可知,相比纯 PAN 纤维的单一形貌结构, PAN/PEG 和 P/PEG@x BN-OH 同轴纤维中可明显看

出连续、均匀的芯鞘结构,说明 PAN 成功包覆 PEG 形成稳定形貌,其内径大小在 107~188 nm 范围内。此外,图 3 中没有观察到大规模的 BN-OH 纳米片团聚现象,这表明羟基化 BN 纳米片与 PEG 具有较好的相容性,因此,提升了 BN-OH 在 PEG 芯材中的分散性。由图 4 可知,P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维中含有特征元素 B、N、O、C,其中元素 B 和 N 源于 BN 纳米片,其原子分数分别为 10.21%和 7.9%,表明 BN-OH 成功掺杂到了同轴纤维中。

2.3 热力学性能

采用 DSC 研究 PAN/PEG 和 P/PEG@ x BN-OH 同轴纤维的热性能,如图 5 所示。相应的热性能参数如起始熔融/结晶温度(T_m/T_c)、峰值熔融/结晶温度(T_{mp}/T_{cp})、终止熔融/结晶温度(T_{me}/T_{ce})和熔融/结晶焓($\Delta H_m/\Delta H_c$)如表 1 所示。

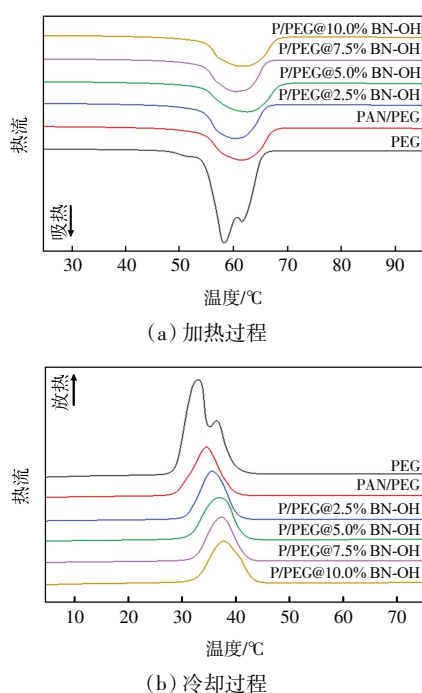


图 5 纳米纤维加热和冷却过程的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of nanofibers in heating and cooling process

表 1 纳米纤维的 DSC 热力学参数

Tab.1 Thermodynamic parameters of nanofibers obtained from DSC analysis

试样	熔融				结晶			
	$T_m/$ °C	$T_{mp}/$ °C	$T_{me}/$ °C	$\Delta H_m/$ ($J \cdot g^{-1}$)	$T_c/$ °C	$T_{cp}/$ °C	$T_{ce}/$ °C	$\Delta H_c/$ ($J \cdot g^{-1}$)
PEG	54.7	58.2	64.1	161.5	36.2	33.1	29.0	162.4
PAN/PEG	54.0	61.6	67.3	80.2	39.1	34.5	29.7	81.1
P/PEG@2.5% BN-OH	54.2	60.2	66.0	78.1	40.4	35.7	31.2	79.2
P/PEG@5.0% BN-OH	53.9	62.6	68.4	77.0	41.3	37.0	31.6	78.1
P/PEG@7.5% BN-OH	54.1	60.4	66.0	76.7	41.9	37.4	32.6	77.5
P/PEG@10.0% BN-OH	54.5	62.0	67.9	75.6	42.2	36.7	31.9	76.5

由图 5(a)可以看出,在吸热熔融过程中 PEG 呈现出窄而尖锐的吸热峰,表明其具有良好的结晶性能,其中 T_m 为 58.2 °C, ΔH_m 为 161.5 J/g。对于 PAN/PEG 同轴纤维,吸热过程有明显不同。首先,PAN/PEG 在熔融过程中呈现出较宽的吸热峰, T_m 增加到 61.6 °C, ΔH_m 降低到 80.2 J/g,这是由于 PAN/PEG 同轴纤维内包覆的 PEG 含量降低所导致的,而且 PAN 纤维的鞘-芯结构也影响了 PEG 的分子链运动,从而导致 PEG 与 PAN 纤维界面形成表面诱导作用,促进了结晶行为。P/PEG@ x BN-OH 纤维的吸热峰曲线与 PAN/PEG 相似,并且随着 BN-OH 质量分数从 2.5%增加到 10.0%,吸热温度分别从 60.2 变化到 62.6、60.4、62.0 °C,热焓值分别为 78.1、77.0、76.7、75.6 J/g。这说明掺杂的 BN-OH 纳米片虽然提升了 PEG 的吸热温度,但由于纤维直径变化和 BN-OH 纳米片含量增加,也影响了 PEG 的相变焓值。

由图 5(b)可以看出,PEG 在结晶过程中呈现出窄而尖锐的双重放热峰,表明 PEG 具有良好的结晶能力。初始 T_c 、峰值 T_{cp} 、终止 T_{ce} 分别为 36.2、33.1、29.0 °C,放热焓值为 162.4 J/g。对比本体 PEG 放热过程,PAN/PEG 和 P/PEG@ x BN-OH 同轴纤维的放热过程仅出现了单一放热峰,而且相应的初始 T_c 、峰值 T_{cp} 、终止 T_{ce} 要高于未被纤维包覆的 PEG 本体,这表明掺杂的 BN-OH 纳米片在 PEG 芯中起到了异相成核作用,提高了 PEG 的结晶能力。这与前期报道的纳米纤维因纤维直径降低而导致相变材料受限,进而影响相变温度和热焓值不同^[29]。考虑原因,主要是由于掺杂的 BN-OH 纳米片改善了与 PEG 相变材料的界面相容性和分子作用,从而起到了调节相变温度的作用。由表 1 可知,随 BN-OH 含量增加,P/PEG@ x BN-OH 同轴纤维的相变焓从 79.2 降低到 78.1、77.5、76.5 J/g,说明 PEG 有效包覆含量的减少影响了纤维的相变储热能力。虽然 BN-OH 可增加 PEG 的热导率,但相变焓值的减少也会影响相变储热效果。因此,开发稳定高储热相变材料应在高相变焓值前提下,适量增强材料基体热导率,这样既能赋予高储热,也能保证高热导的效果。

2.4 热循环稳定性

相变材料的循环稳定性是影响材料服务周期的关键指标。图 6 给出了 P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维经 50 和 100 次热循环后的 DSC 曲线。

由图 6 可以看出,在 50 和 100 次热循环后,纤维的吸放热峰没有变化,虽然结晶焓降低了 0.42 和 0.7 J/g,但小于 1%的变化证实了纤维结构的稳定性。这也进一步说明,PAN 包覆 PEG 形成的鞘-芯纤维结构有效防止了 PEG 相变过程中出现的渗漏和流动现象,从而

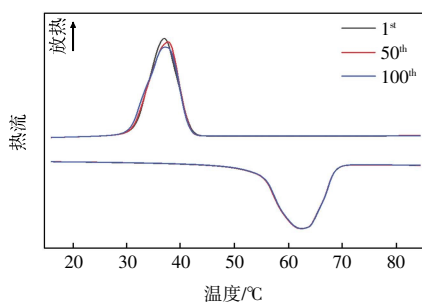


图 6 P/PEG@10.0% BN-OH 纳米纤维热循环前后 DSC 曲线
Fig.6 DSC curves of P/PEG@10.0% BN-OH nanofibers before and after thermal cycles

保证了稳定的相变热性能,而且可靠的热循环稳定性也保证了应用的可重复性。

2.5 热导率

不同 BN-OH 掺杂量的 P/PEG@x BN-OH 同轴纤维的热导率如图 7 所示。为验证 BN-OH 纳米片掺杂后对纤维热导率的影响,本文对 PAN/PEG、P/PEG@5.0% BN-OH 和 P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维进行了红外热成像研究,结果一并列入图 7 中。

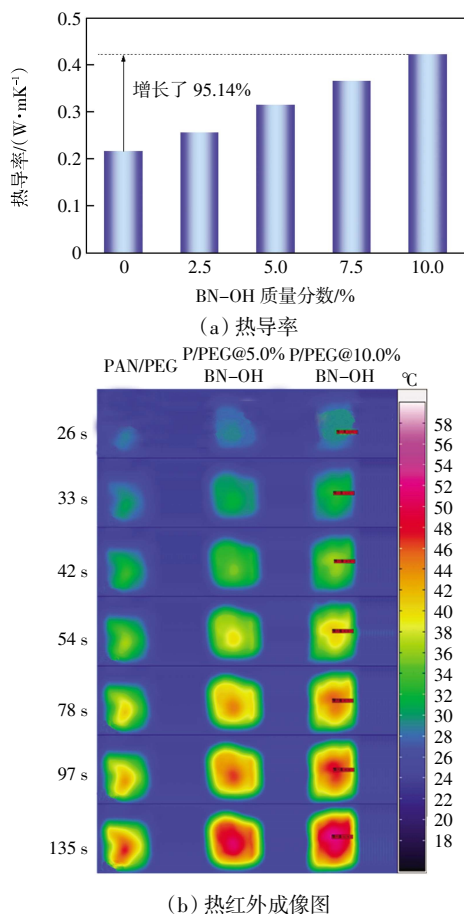


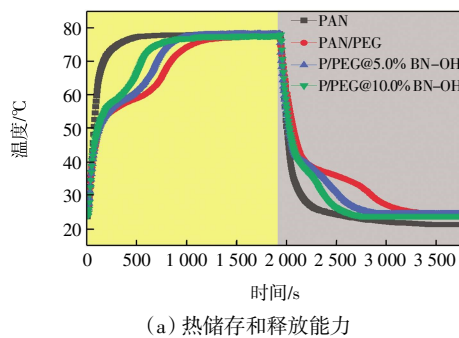
图 7 PAN/PEG 和 P/PEG@x BN-OH 纳米纤维的热导率和热红外成像图

Fig.7 Thermal conductivity and infrared thermographic images of PAN/PEG, P/PEG@x BN-OH nanofibers

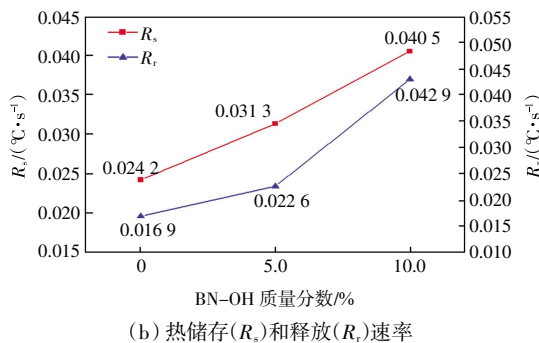
由图 7(a)可知,对于 BN-OH 纳米片掺杂量为 0 的 PAN/PEG 同轴纤维,热导率只有 0.216 W/mK,而 P/PEG@x BN-OH 同轴纤维的热导率明显增大,且随 BN-OH 纳米片含量的增加而增加,P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维的热导率达到最大,为 0.421 W/mK,比 PAN/PEG 同轴纤维的热导率提高了 95%。由图 7(b)可知,在相同时间内,P/PEG@10.0% BN-OH 颜色变化最快,而 PAN/PEG 变化最慢,并且在相同热源条件下,P/PEG@10.0% BN-OH 的温度达到最高。由此证实,BN-OH 含量的增加可以显著增强相变纤维的热导率,并且促进传热速率。同时需要指出的是,虽然 BN-OH 纳米片掺杂在了纤维内部,但 P/PEG@x BN-OH 同轴纤维仍展现了增强的热传导效果,并且赋予了纤维较好的热导率。由于纤维在使用过程中,需要考虑相变储热和热传导行为的平衡,因此,在设计兼具高储热和高热导的相变材料时,相变材料的量化和导热填料的掺杂位置及含量也需要加以考虑。

2.6 热效率

热效率是评价 PCMs 储热和释放能力的重要参数。图 8 为 PAN、PAN/PEG、P/PEG@5.0% BN-OH 和 P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维在加热和冷却过程中的储热和释放能力对比结果。



(a) 热储存和释放能力



(b) 热储存(R_s)和释放(R_r)速率

图 8 PAN、PAN/PEG、P/PEG@x BN-OH 纳米纤维的储热和释放能力对比

Fig.8 Comparison of thermal storage and release capacity of PAN, PAN/PEG, P/PEG@x BN-OH nanofibers

由图 8(a)可知,对于纯 PAN 纤维,由于没有相变

焓,所以在升温过程中温度呈线性升高不存在热缓冲平台。对于 PAN/PEG、P/PEG@5.0% BN-OH 和 P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维,在加热和冷却过程中 PEG 发生固液相转变而发生热能吸收。在加热过程中,当同轴纤维外部温度达到 PEG 熔点时,同轴纤维发生相转变吸收周围大量的热能,导致升温速率减慢,出现热缓冲平台。有趣的是,P/PEG@5.0% BN-OH 和 P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维随 BN-OH 含量增加升温速率加快,缓冲平台短于 PAN/PEG。这是因为 BN-OH 作为热导体,被引入到同轴纤维后加快了温度传导和热能传递,减少了相转变所需要时间,起到了快速导热和热能传递效果。同样,在冷却过程中纯 PAN 纤维降温曲线线性下降,没有热能缓冲能力。对于 PAN/PEG、P/PEG@5.0% BN-OH 和 P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维,当外部环境降至 PEG 结晶温度时,同轴纤维的芯部发生液固相转变而放出热能,从而减缓热能降低速率。P/PEG@5.0% BN-OH 和 P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维随芯部 BN-OH 含量的增加降温速率加快,且热缓冲平台时间也短于 PAN/PEG。由于 BN-OH 纳米片的掺杂,同轴纤维的热能吸收和热能释放能力都得到增强,但相变储热能力却低于未掺杂的 PAN/PEG 纤维,这表明掺杂的 BN-OH 热导体虽然可增加热传导,但纤维的储热吸放能力还依赖于内部相变材料有效含量。

在加热过程中,把 53~68 °C 温度区间定义为 ΔT_s ,在该温度区间内所需要的时间定义为 Δt_s ;相应冷却过程中把 42~30 °C 温度区间定义为 ΔT_r ,在该温度区间内所需要的时间定义为 Δt_r ,因此,将储热(释放)速率 R 定义为 ΔT 与 Δt 的比值。BN-OH 纳米片含量对同轴纤维储热率(R_s)和释放率(R_r)的影响如图 8(b)所示。由图 8(b)可知,随 BN-OH 含量的增加, R_s 和 R_r 增大,显示出 R_s 和 R_r 对 BN-OH 含量的依赖性。当 BN-OH 质量分数为 10.0% 时, R_s 和 R_r 分别为 0.040 5 和 0.042 9 °C/s,比 PAN/PEG 同轴纤维分别提高了 67% 和 154%,表明 BN-OH 的加入加快了同轴纤维的相变储热和释放效率。此外, R_r 相比于 R_s 提升的更高,这可能是由于冷却过程中 BN-OH 作为成核剂进一步加快了 PEG 的结晶造成的,证实在同轴纤维中引入少量的 BN-OH 且在不减少相变焓的情况下就可以极大提高相变储热和释放速率。

3 结 论

本文通过静电纺丝技术制备了以 PAN 为鞘、BN-

OH 掺杂 PEG 为芯的同轴纤维。研究结果表明:

(1) 基于 PAN 鞘的保护,P/PEG@ x BN-OH 同轴纤维表现出良好的热稳定性,而且有效防止了同轴纤维芯部液态 PCMs 的泄漏,同时 P/PEG@10.0% BN-OH 同轴纤维保持着 75.6 J/g 的高相变焓,证明了 P/PEG@ x BN-OH 同轴纤维具有良好的储能性能。在经过 100 次热循环后,相变特性变化不大,说明其具有优异的热可靠性。

(2) 同轴纤维芯中 BN-OH 的引入,明显提高了同轴纤维的热导率,P/PEG@10.0% BN-OH 比 PAN/PEG 热导率提高了 95%。此外,P/PEG@10.0% BN-OH 比 PAN/PEG 储热和释放速率分别提高了 67% 和 154%。

(3) 本文所制备的新型 P/PEG@ x BN-OH 复合同轴纤维 PCMs 拥有良好的储能、导热性和热缓冲性能,在探索高效可循环和持续的储能系统中拥有广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] LI C C, WANG M F, XIE B S, et al. Enhanced properties of diatomite-based composite phase change materials for thermal energy storage[J]. *Renewable Energy*, 2020, 147: 265-274.
- [2] SARBU I, DORCA A. Review on heat transfer analysis in thermal energy storage using latent heat storage systems and phase change materials[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(1): 29-64.
- [3] GENG X Y, LI W, WANG Y, et al. Reversible thermochromic microencapsulated phase change materials for thermal energy storage application in thermal protective clothing[J]. *Applied Energy*, 2018, 217: 281-294.
- [4] WU W X, WU W, WANG S F. Form-stable and thermally induced flexible composite phase change material for thermal energy storage and thermal management applications[J]. *Applied Energy*, 2019, 236: 10-21.
- [5] CHEN T, LIU C, MU P, et al. Fatty amines/graphene sponge form-stable phase change material composites with exceptionally high loading rates and energy density for thermal energy storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 382: 122831.
- [6] ZHANG L, ZHOU K C, WEI Q, et al. Thermal conductivity enhancement of phase change materials with 3D porous diamond foam for thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2019, 233/234: 208-219.
- [7] LI S Q, WANG H X, MAO H Q, et al. Light-to-thermal conversion and thermoregulated capability of coaxial fibers with a combined influence from comb-like polymeric phase change material and carbon nanotube[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(15): 14150-14158.

- [8] LI Y Q, CHEN Y M, HUANG X B, et al. Anisotropy-functionalized cellulose-based phase change materials with reinforced solar-thermal energy conversion and storage capacity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 129086.
- [9] XIA R Q, ZHANG W Y, YANG Y N, et al. Transparent wood with phase change heat storage as novel green energy storage composites for building energy conservation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 296: 126598.
- [10] KARL H, PAULO C T V, MICHAEL D. Energy and cost assessment of packaged ice energy storage implementations using open studio measures [J]. *Energy & Buildings*, 2021, 248: 111189.
- [11] YUE X J, GRZYB J, PADMANABHA A, et al. A minimal volume hermetic packaging design for high-energy-density micro-energy systems[J]. *Energies*, 2020, 13(10): 2492.
- [12] ZHU C H, LI B G, YAN S B, et al. Experimental research on solar phase change heat storage evaporative heat pump system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 229: 113683.
- [13] LI S Q, WANG H X, MAO H Q, et al. Enhanced thermal management performance of comb-like polymer/boron nitride composite phase change materials for the thermoregulated fabric application[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 40: 102826.
- [14] ZHANG G Q, XU S X, DU M Y, et al. Temperature regulating fibers of high latent heat and strength: Mass production, characterization and applications[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 42: 103030.
- [15] CHEN H B, ZHAO R, WANG C C, et al. Preparation and characterization of microencapsulated phase change materials for solar heat collection[J]. *Energies*, 2022, 15(15): 5354.
- [16] JI R, WEI S, XIA Y P, et al. Enhanced thermal performance of form-stable composite phase-change materials supported by novel porous carbon spheres for thermal energy storage[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 27: 101134.
- [17] LIU Z Y, ZANG C Y, JU Z C, et al. Consistent preparation, chemical stability and thermal properties of a shape-stabilized porous carbon/paraffin phase change materials[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 247: 119565.
- [18] MIKHAYLOV A A, MEDVEDEV A G, GRISHANOV D A, et al. Hydrogen peroxide sol-gel coating of microencapsulated phase change materials by metal oxides[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2020, 95(3): 649-660.
- [19] BAŞTÜRK E, YÜKSEL DENİZ D, KAHRAMAN M V. Form-stable electrospun nanofibrous mats as a potential phase change material[J]. *Journal of Macromolecular Science: Part A*, 2019, 56(7): 708-716.
- [20] ZHANG J, FENG Q A, WEI A F, et al. Form-stable phase change materials based on hierarchically channel-like silica nanofibrous mats for thermal energy storage[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 642: 128705.
- [21] 石海峰, 王延鹏. 正十八烷基化聚(苯乙烯-co-马来酰亚胺)梳状聚合物制备及表征[J]. *天津工业大学学报*, 2022, 41(1): 34-38.
- SHI H F, WANG Y P. Preparation and characterization of octadecylated poly(styrene-co-maleimide) comb-like polymer [J]. *Journal of Tiangong University*, 2022, 41 (1): 34-38 (in Chinese).
- [22] LI Y T, YAN H, WANG Q, et al. Structure and thermal properties of decanoic acid/expanded graphite composite phase change materials[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 128(3): 1313-1326.
- [23] LIN Y X, ZHU C Q, ALVA G, et al. Palmitic acid/polyvinyl butyral/expanded graphite composites as form-stable phase change materials for solar thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2018, 228: 1801-1809.
- [24] HE L H, WANG H, YANG F, et al. Preparation and properties of polyethylene glycol/unsaturated polyester resin/graphene nanoplates composites as form-stable phase change materials [J]. *Thermochimica Acta*, 2018, 665: 43-52.
- [25] SARı A, BIÇER A, HEKİMOĞLU G. Effects of carbon nanotubes additive on thermal conductivity and thermal energy storage properties of a novel composite phase change material[J]. *Journal of Composite Materials*, 2019, 53(21): 2967-2980.
- [26] YANG J E, TANG L S, BAO R Y, et al. Largely enhanced thermal conductivity of poly(ethylene glycol)/boron nitride composite phase change materials for solar-thermal-electric energy conversion and storage with very low content of graphene nanoplatelets[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 315: 481-490.
- [27] FU Y, XIONG W L, WANG J Y, et al. Polyethylene glycol based graphene aerogel confined phase change materials with high thermal stability[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2018, 18(5): 3341-3347.
- [28] YANG J, QI G Q, BAO R Y, et al. Hybridizing graphene aerogel into three-dimensional graphene foam for high-performance composite phase change materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2018, 13: 88-95.
- [29] LI J, WANG H X, MAO H Q, et al. Form-stable and light-to-thermal conversion properties of comb-like polymer composite phase change materials for thermal management application[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 217: 110704.
- [30] SUN S X, XIE R, WANG X X, et al. Fabrication of nanofibers with phase-change core and hydrophobic shell, via coaxial electrospinning using nontoxic solvent[J]. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(17): 5729-5738.
- [31] ZHANG F, LI Q Y, LIU Y J, et al. Improved thermal conductivity of polycarbonate composites filled with hybrid exfoliated

- graphite/multi-walled carbon nanotube fillers[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 123(1): 431-437.
- [32] YU C P, ZHANG J, LI Z, et al. Enhanced through-plane thermal conductivity of boron nitride/epoxy composites [J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 98: 25-31.
- [33] DU Y F, HUANG W, DAI M X, et al. Using silicon carbide to increase thermal conductivity of cement composite for improving heating efficiency of floor heating system[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 325: 126707.
- [34] XU Z S, BAI J Q, RAO C L, et al. Facile preparation of silver-decorated graphene in polyvinylidene fluoride for highly enhanced thermal conductivity[J]. *Chemistryselect*, 2022, 7(30): e202200827.
- [35] YANG G, ZHANG X D, PAN D, et al. Highly thermal conductive poly(vinyl alcohol) composites with oriented hybrid networks: Silver nanowire bridged boron nitride nanoplatelets[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(27): 32286-32294.
- [36] CHEN J, HUANG X Y, SUN B, et al. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(1): 337-345.
- [37] BHIMANAPATI G R, KOZUCH D, ROBINSON J A. Large-scale synthesis and functionalization of hexagonal boron nitride nanosheets[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(20): 11671-11675.
- [38] YADAV V, RAJPUT A, RATHOD N H, et al. Enhancement in proton conductivity and methanol cross-over resistance by sulfonated boron nitride composite sulfonated poly(ether ether ketone) proton exchange membrane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(34): 17017-17028.
- [39] 甘思平, 李国华, 翟佳欣, 等. 氮化硼纳米片负载 Pd(OAc)₂ 催化剂的制备及催化微波辅助 Heck 反应[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(11): 2314-2321.
- GAN S P, LI G H, ZHAI J X, et al. Synthesis of boron nitride nanosheets supported Pd(OAc)₂ and the catalytic microwaves-assisted heck reactions[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2019, 40(11): 2314-2321 (in Chinese).
- [40] JING L, LI H L, TAY R Y, et al. Biocompatible hydroxylated boron nitride nanosheets/poly(vinyl alcohol) interpenetrating hydrogels with enhanced mechanical and thermal responses[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(4): 3742-3751.
- [41] LEE D J, LEE B, PARK K H, et al. Scalable exfoliation process for highly soluble boron nitride nanoplatelets by hydroxide-assisted ball milling[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(2): 1238-1244.
- [42] SUDEEP P M, VINOD S, OZDEN S, et al. Functionalized boron nitride porous solids[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(114): 93964-93968.
- [43] WU L Y, WU K, LIU D Y, et al. Largely enhanced energy storage density of poly(vinylidene fluoride) nanocomposites based on surface hydroxylation of boron nitride nanosheets[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(17): 7573-7584.

本文引文格式:

石海峰, 罗建文. 掺杂 BN-OH 纳米片的 P/PEG@BN-OH 同轴纳米纤维的制备及其热性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(2): 1-9.

SHI H F, LUO J W. Preparation of P/PEG@BN-OH coaxial nanofibers doped with BN-OH nanosheets and its thermal properties[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(2): 1-9(in Chinese).