

有机小分子/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能

费鹏飞¹, 西鹏^{1,2}, 程博闻¹

(1. 天津工业大学材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 中国科学院化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080)

摘要: 采用真空负载技术, 将有机小分子相变材料组装到结构稳定的膨胀石墨载体中, 制得结构稳定、性能良好的复合相变材料; 利用 X 射线衍射分析仪(XRD)、差式扫描量热计(DSC)、场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和透射电子显微镜(TEM)等技术对复合相变材料的结构、性能和负载效果进行表征。结果表明: 经过负载处理后的复合相变材料在膨胀石墨纳米级狭缝限域作用和异向成核作用下, 有机小分子相变单元在相转变过程中不但保持了结构稳定性, 而且晶胞结构更加规整, 结晶度明显提高, 整个复合相变材料表现出优异的相变功能, 相变过程的过冷现象也得到明显改善。

关键词: 相变材料; 膨胀石墨; 过冷度

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1671-024X(2013)03-0014-05

Fabrication and characterization of small organic molecules/expansion graphite composite phase change materials

FEI Peng-fei¹, XI Peng^{1,2}, CHENG Bo-wen¹

(1. School of Material Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China; 2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The phase change materials of small organic molecules as functional materials are loaded to vermicular slit porous expansion graphite carrier through the vacuum-load method, and the composite phase change materials with good phase change performance and stable mechanical properties are prepared. Wide-angle X-ray diffraction (XRD) measurements, differential scanning calorimeter (DSC), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and transmission electron microscope (TEM) were employed respectively to investigate their structure, thermal properties and load effect. The results show that with the help of the nanoscale slit confinement effect of the expanded graphite as well as heterogeneous nucleation of composite phase change materials after loaded process in expanded graphite, small organic molecule phase change units keep the structural stability, and lattice structure become more regular and the crystallinity increased obviously. The whole of the composite phase change materials show excellent phase transformation function. The supercooling phenomenon of phase change process is also significantly improved.

Key words: composite phase change materials; expansion graphite; supercooling degree

复合相变材料是在无机和有机相变材料基础上发展起来的一种实用性相变功能材料^[1-2]。人们发现, 迄今为止被大量使用的无机和有机相变材料普遍存在着泄露以及对容器腐蚀等问题^[3-6], 即使像多元醇、

交联聚乙烯等天然固-固相变材料也存在着一些缺点, 例如相变温度高、相变焓值低以及热性能不稳定等, 这些缺点极大地限制了它们的应用^[7]。近年来, 人们发现结构稳定的复合相变材料可以有效地解决这

收稿日期: 2013-01-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51203112); 中国纺织工业协会资助项目(2009076)

第一作者: 费鹏飞(1987—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 西鹏(1971—), 男, 副教授, 硕士生导师。E-mail: xipeng@tjpu.edu.cn

些问题. 结构稳定的复合相变材料是将固-液相变材料通过一定的技术手段负载到结构稳定的载体材料中,使其在相变前后均能保持稳定的固态形状,不具有流动性^[8-9]. 因此,结构稳定的复合相变材料既克服了单一固-液相变材料的缺点,又扩大了相变材料的应用范围. 近年来,各国都投入很大的精力来研究这类新型相变材料^[10]. 本文选用固体石蜡和硬脂酸 2 种有机小分子固-液相变材料作为相变功能单元,选择狭缝多孔膨胀石墨为载体材料制备复合相变材料,并对其结构和性能进行分析.

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

原料:固体石蜡,分析纯,上海华灵康复器械厂生产;硬脂酸,分析纯,天津市赢达稀贵化学试剂厂生产;无水乙醇,分析纯,天津市风船化学试剂科技有限公司生产;三氯甲烷,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;膨胀石墨(狭缝状孔道,200目),山东省青岛阎鑫石墨制品有限公司生产. 实验之前,膨胀石墨和相变材料在 -0.1 MPa 、 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的高温真空条件下进行脱水脱气处理 1 h.

仪器:D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪(XRD),日本理学公司生产;DSC7 型差示扫描量热仪,美国 PERKIN ELMER 公司生产;Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM),日本日立公司生产;Hitachi H-7650 型透射电子显微镜(TEM),日本日立公司生产.

1.2 结构与性能测试

运用日本理学公司生产的 D/MAX-2500 型 X 射线衍射仪(XRD)在室温条件下对样品进行了测试分析,入射 X 射线是 40 kV、30 mA 的 CuK α . 滤波器采用的是 Ni 滤波片.

运用美国 PERKIN ELMER 公司 DSC7 型差示扫描量热仪测试样品的相变温度和相变焓值,实验条件为:试样量 5 mg,升降温的速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,扫描温度范围 $0\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

运用日本日立公司生产的 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对膨胀石墨原料及复合相变材料进行形貌观察.

运用日本日立公司生产的 Hitachi H-7650 型透射电子显微镜(TEM)对膨胀石墨及复合相变材料进行观察.

1.3 复合相变材料的制备

称取 1 g 处理过的膨胀石墨倒入 250 mL 的抽滤瓶中. 称取 1 g 的相变材料(固体石蜡,硬脂酸)将其溶解在 50 mL 相应的溶剂中制成均匀溶液,试剂及用量如表 1 所示. 然后将得到的溶液倒入抽滤瓶上部的分液漏斗中. 打开真空泵将真空度调整为 -0.1 MPa ,持续 1 min 左右,缓慢打开分液漏斗的调节阀,使相变材料溶液体系缓慢滴入抽滤瓶中,同时打开磁力搅拌. 待溶液滴完后,关闭调节阀,将抽滤瓶加热升温至 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,同时调节真空泵,将真空度保持在 -0.06 MPa ,在上述条件下维持 9 h 后对样品进行处理得到有机小分子/膨胀石墨复合相变材料.

表 1 试样和试剂的搭配及用量

Tab.1 Collocation and dosage of sample and reagent

相变材料	溶剂	载体材料	质量比
固体石蜡	三氯甲烷(氯仿)	膨胀石墨	1 : 1
硬脂酸	无水乙醇	膨胀石墨	1 : 1

实验装置示意图如图 1 所示.

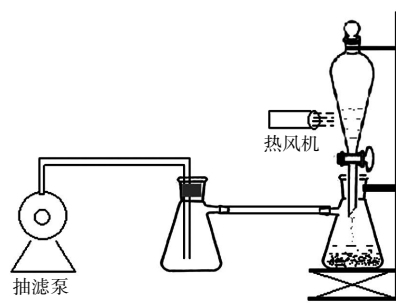


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Experimental installation

2 结果与讨论

2.1 样品的 XRD 分析

为了研究负载处理前后相变材料晶体结构的变化,对 2 种相变材料及其负载后的复合相变材料做了 XRD 表征分析. 通过查阅相关文献可知,膨胀石墨的 XRD 曲线在 $2\theta = 26.5^{\circ}$ 左右范围内有一个明显的强衍射峰,该衍射峰是膨胀石墨的特征峰.

图 2 给出了石蜡及石蜡/膨胀石墨的 XRD 曲线.

从图 2 中可以很明显地观察到,除了膨胀石墨的特征衍射峰外,石蜡和石蜡/膨胀石墨均在 2θ 角为 21.4° 和 23.8° 处出现了 2 个主要的衍射峰,这表明膨胀石墨的引入并没有影响到石蜡的晶体结构.

与此同时,比较 2 组曲线不难发现,虽然经过负

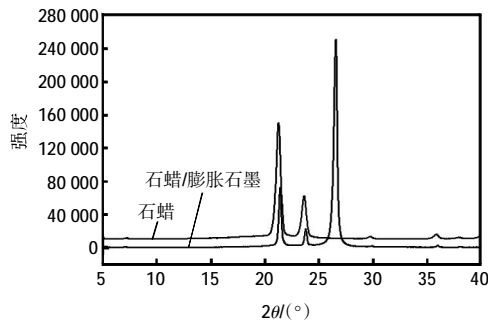


图 2 石蜡及其装孔复合材料的 XRD 曲线

Fig.2 XRD curves of paraffin and loading hole composite

载处理后的石蜡/膨胀石墨的衍射峰强度比纯石蜡要小,但如果将其石蜡/膨胀石墨的衍射峰强度增加 1 倍(在石蜡/膨胀石墨中,相变材料:膨胀石墨 = 1:1)则其衍射峰的强度将大于纯石蜡.这是因为当将石蜡分子均匀分布于膨胀石墨纳米级狭缝中后,由于狭缝的空间限域作用使石蜡分子在膨胀石墨表面异向成核受限结晶.正是由于膨胀石墨的成核作用从而使得石蜡分子的晶胞结构更加均匀规整,结晶速度与结晶度均得到提高.

图 3 为硬脂酸及硬脂酸/膨胀石墨的 XRD 曲线.

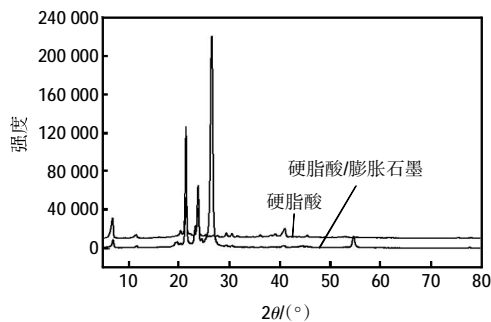


图 3 硬脂酸及其装孔复合材料的 XRD 曲线

Fig.3 XRD curves of stearic acid and loading hole composite

由图 3 可见,与图 2 相似,硬脂酸/膨胀石墨在 2θ 角为 6.8° 、 21.4° 和 23.8° 处均出现了硬脂酸的特征衍射峰.这表明,负载处理前后硬脂酸的衍射峰位置没有明显不同,膨胀石墨的引入同样没有影响到硬脂酸的晶体结构.因此,在复合材料中硬脂酸的相变功能依然存在.

2.2 样品的 DSC 分析

相变材料是用来储存能量的,因此,热性能是相变材料的重要参数之一.本文通过 DSC 测试手段,对相变材料及其复合相变材料的热性能进行了表征和分析.

图 4 给出了石蜡和石蜡/膨胀石墨复合相变材料

的 DSC 曲线,表 2 给出了 2 种相变材料的相变焓值 (ΔH)和相变温度(T_r).

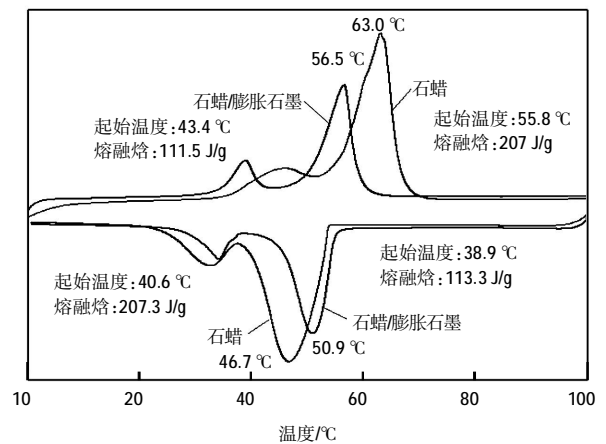


图 4 石蜡及其复合材料的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of paraffin and loading hole composite

表 2 DSC 测得石蜡和石蜡/膨胀石墨的热性能数据

Tab.2 Heat performance data of paraffin and paraffin/expanded graphite by DSC measurement

试样	相变行为	相变焓 $\Delta H/(J \cdot g^{-1})$		相转变温度 $T_r/^\circ C$	
		升温循环	降温循环	升温循环	降温循环
石蜡	固-液相变	207	207.3	63.0	46.7
石蜡/膨胀石墨	固-固相变	111.5	113.3	56.5	50.9

通过图 4 和表 2 可知,纯石蜡的相变焓值为 207 J/g,其升温相转变温度为 $63.0^\circ C$;相应的石蜡/膨胀石墨复合材料的相变焓值为 111.5 J/g,升温相变温度为 $56.5^\circ C$.通过比较分析可知,经过负载处理后,复合相变材料的表现相变焓值和相变温度均降低.这是由于将石蜡负载到膨胀石墨的制备过程,膨胀石墨的引入降低了体系中石蜡的质量分数.如果按相同的石蜡质量分数计算,石蜡/膨胀石墨复合材料的相变焓值将为 223 J/g ($111.5 \times 2 = 223$ J/g),远大于纯石蜡的相变焓值.而石蜡/膨胀石墨的相变温度的降低主要是由于膨胀石墨的异向成核作用使得石蜡分子在膨胀石墨狭缝中结晶时晶核数量增多、晶粒尺寸变小所致.

此外,通过对比发现,石蜡的升降温循环相变温度分别为 $63.0^\circ C$ 和 $46.7^\circ C$,而石蜡/膨胀石墨的升降温循环相变温度分别为 $56.5^\circ C$ 和 $50.9^\circ C$.因此,在相变循环过程中石蜡会产生 $16.3^\circ C$ 的过冷度,而石蜡/膨胀石墨的过冷度仅为 $5.6^\circ C$.过冷度减小,表明相变材料在发生相变过程中的稳定性和可靠性高.这是因为本实验中的相变过程是结晶态和非晶态结构之间的变化,纯石蜡在发生相变过程中,整个体系呈连续状,相变过程形成的晶胞结构比较大.而将石蜡分子充分分散到载体的纳微米级孔道中,形成的晶胞结构比较

小,加热易熔化,冷却易结晶;而石墨本身又具有优良的导热性能,使得在相变化过程中,温度和热量可以有效传递,避免了相变过程中温度变化的滞后现象;因此石蜡分子在石蜡/膨胀石墨复合相变材料中结晶-熔化过程可以快速完成,过冷度明显减小。

图5和表3分别给出了硬脂酸及硬脂酸/膨胀石墨的DSC曲线和DSC热性能数据。

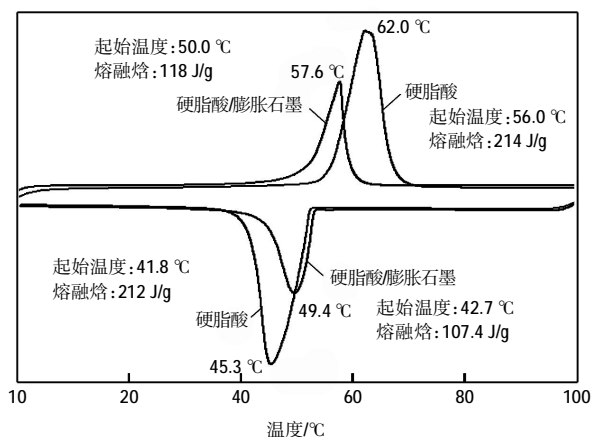


图5 硬脂酸及其复合材料的DSC曲线

Fig.5 DSC curves of stearic acid and loading hole composite

表3 DSC测得硬脂酸和硬脂酸/膨胀石墨的热性能数据
Tab.3 Heat performance data of stearic acid and stearic acid /expanded graphite by DSC measurement

试样	相变行为	相变焓 $\Delta H / (J \cdot g^{-1})$		相转变温度 $T_i / ^\circ C$	
		升温循环	降温循环	升温循环	降温循环
硬脂酸	固-液相变	214	212	62.0	45.3
硬脂酸/膨胀石墨	固-固相变	118	107.4	57.6	49.4

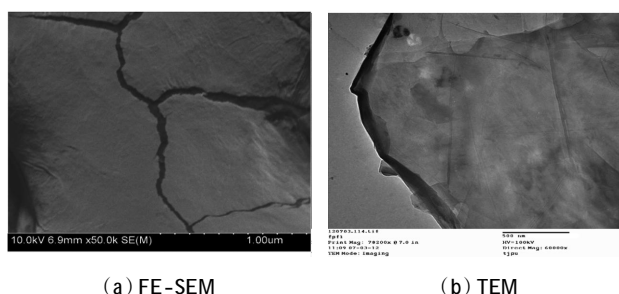
通过图5和表3可知,固-液相变材料硬脂酸的相变焓值为214 J/g,其升温相转变温度为62.0 °C,相应的硬脂酸/膨胀石墨复合材料的相变焓值为118 J/g,相变温度为57.6 °C.与石蜡及石蜡/膨胀石墨相类似,经过负载处理后的硬脂酸/膨胀石墨复合材料由于孔道的微观独立环境和膨胀石墨良好的导热性,不但使硬脂酸分子在膨胀石墨中的相变焓值有所增加($118 \times 2 = 236 J/g > 214 J/g$),而且由于膨胀石墨的加入使得硬脂酸/膨胀石墨复合材料的过冷度也得到了明显改善。

2.3 样品的形貌分析

为了观察所得到的复合相变材料的形貌特征,本研究采用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)和透射电子显微镜(TEM)对样品进行了形貌观察,并对观察结果进行了分析。

图6、图7和图8分别给出了纯膨胀石墨、石蜡/膨胀石墨和硬脂酸/膨胀石墨的电镜图片。图6~8中,

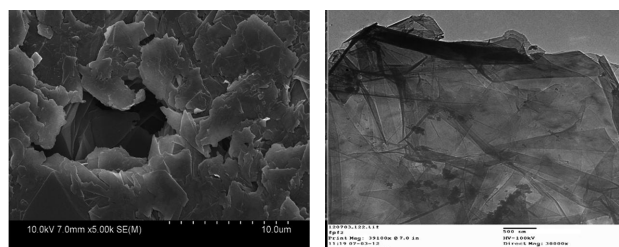
(a)和(b)分别为场发射扫描电镜图(FE-SEM)和透射电镜图(TEM)。



(a) FE-SEM (b) TEM

图6 纯膨胀石墨的电镜图

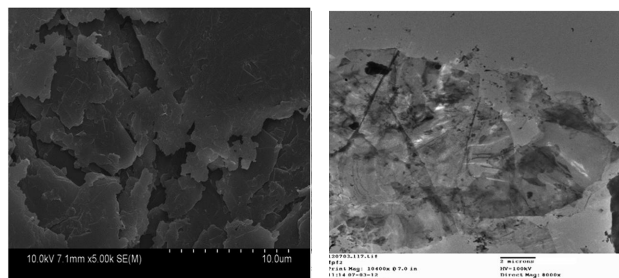
Fig.6 Electron micrograph of pure expanded graphite



(a) FE-SEM (b) TEM

图7 石蜡/膨胀石墨复合材料的电镜图

Fig.7 Electron micrograph of paraffin/expanded graphite



(a) FE-SEM (b) TEM

图8 硬脂酸/膨胀石墨复合材料的电镜图

Fig.8 Electron micrograph of stearic acid /expanded graphite

在膨胀石墨的场发射电镜图图6(a)中,可以明显的观察到蠕虫状的狭缝孔道;进一步通过透射电镜的观察图6(b),也证明了膨胀石墨拥有着蠕虫状的狭缝孔道.通过对膨胀石墨的电镜图分析,可以明显地看到,本研究过程中所选取的膨胀石墨是一种有着很大比表面积和蠕虫状孔道狭缝的载体材料。

在石蜡/膨胀石墨的场发射电镜图图7(a)中可以看到,除了少部分的石蜡附着在膨胀石墨的表面,绝大部分的石蜡进入到膨胀石墨的狭缝孔道中,透射电子显微镜图图7(b)证明了这一结果.通过对图7的观察和分析,可以证明,通过真空负载法,成功地将石蜡负载到多孔膨胀石墨载体材料中,制备得到了复合相变材料。

图 8(a)给出了硬脂酸/膨胀石墨复合材料的电镜图. 与石蜡/膨胀石墨的电镜图相似, 可以看到, 除了少部分的硬脂酸附在膨胀石墨的表面, 绝大部分的硬脂酸进入到膨胀石墨的狭缝孔道中, 透射电子显微镜图 8(b)同样证明了这一结果. 通过对图 8 的观察和分析, 可以证明, 通过真空负载法, 成功地将硬脂酸负载到多孔膨胀石墨载体材料中, 制备得到了复合相变材料. 电镜图片的分析结果与很多相关文献的观察结果相类似.

3 结 论

本文通过真空浸渍法, 将有机小分子石蜡和硬脂酸固-液相变材料及负载到膨胀石墨载体中, 制备得到结构稳定的复合相变材料. 通过 XRD、DSC、SEM 和 TEM 等测试手段, 对复合相变材料的结构、性能和形貌特征进行了表征分析. 实验结果表明, 经过负载处理后的复合相变材料在膨胀石墨纳米级狭缝限域作用和异向成核作用下, 有机小分子相变单元在相转变过程中不但保持了结构稳定性, 而且晶胞结构更加规整, 结晶度明显提高, 整个复合相变材料表现出优异的相变功能, 相变过程的过冷现象也得到明显改善.

参考文献:

- [1] FENG Lili, ZHENG Jie. Preparation and characterization of polyethylene glycol/active carbon composites as shape-stabilized phase change materials[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(2): 644-650.
- [2] MEI Dandan, ZHANG Bing. Preparation of capric acid/halloysite nanotube composite as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(9): 2772-2777.
- [3] BABAEV B D, GASANALIEV A M. Phase diagram of the system LiF-NaF-CaF₂-BaF₂-BaMoO₄ [J]. *Inorganic Materials*, 2003, 39(11): 1203-1207.
- [4] ZHONG Y, GUO Q, LI S, et al. Heat transfer enhancement of paraffin wax using graphite foam for thermal energy storage [J]. *Solar Energy Mater & Solar Cells*, 2010, 94(6): 1011-1014.
- [5] LOPEZ J, ACEM Z, BARRIO E P D. KNO₃/NaNO₃ graphite materials for thermal energy storage at high temperature: Part II phase transition properties[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2010, 30(13): 1586-1593.
- [6] SHARMA A, TYAGI V V, CHENC R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. *Renewable Sustainable Energy Review*, 2009, 13: 318-321.
- [7] YONG J, ENYONG D, GUOKONG L. Study on transition characteristics of PEG-CDA solid-solid phase change materials [J]. *Polymer*, 2002, 43(1): 117-122.
- [8] XIA L, ZHANG P. Thermal property measurement and heat transfer analysis of acetamide and acetamide/expanded graphite composite phase change material for solar heat storage [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(8): 2246-2254.
- [9] KARAMAN Sedet, KARAIPEKLI Ali. Polyethylene glycol (PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2011, 95(7): 1647-1653.
- [10] ZHANG Ping. Effect of expanded graphite on properties of high-density polyethylene/paraffin composite with intumescent flame retardant as a shape-stabilized phase change material[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2010, 94(2): 360-365.