

熔融共混法制备甘露醇/SiO₂ 复合相变材料与热物性研究

李奕怀, 吴子华, 王元元, 谢华清, 罗 鹏, 唐丁聪

(上海第二工业大学环境与材料工程学院, 上海 201209)

摘 要: 以甘露醇为母体, 利用熔融共混法制备甘露醇/SiO₂ 复合相变材料。采用 SEM、FT-IR、XRD、DSC 和 TDC 等对复合相变材料的结构和热性能进行了表征。实验结果表明, 甘露醇和支撑体二氧化硅之间仅存在氢键作用, 没有其他化学作用; 通过对质量比 $m(\text{SiO}_2)/m(\text{mannitol})=2(\text{S/M-2})$ 复合材料循环测试实验表明, 其具有良好的稳定性, S/M-2 材料与甘露醇热扩散系数测试结果表明, 在 40°C 固态时复合相变材料的热扩散系数提高了近 8 倍; 在相变温度以上, 200°C 时热扩散系数也提高了 20%。

关键词: 甘露醇; 相变材料; 热性能; 热扩散系数

中图分类号: TB 332

文献标志码: A

0 引 言

相变储能材料 (Phase Change Material, PCM) 是指随温度变化而改变物理性质并能提供潜热的物质。利用其物相变化可达到储存、释放、调节能量需求和供给失配的目的^[1-3]。相较于传统的化学反应储热技术, 通过物质多相转变的潜热储存技术具有储能密度高、在相变过程中维持温度不变等优势^[4]。相变储能材料可以解决能量供应在时间和空间上没有办法达到统一的矛盾, 是提高能源利用率的有效方法之一。所以, 相变储能材料一直是能源储存研究领域关注的焦点之一。

常用的相变材料主要包括有机物 (如石蜡类、脂肪酸) 和无机物 (如结晶水合盐、熔融盐、金属、合金) 2 大类, 但有机物相变储能材料普遍存在导热系数低、易泄露等缺点, 而绝大多数无机物相变储能材料又具有腐蚀性而且在相变过程中具有过冷和相分离的缺陷^[5]。针对常规单纯相变材料的缺点, 将有机与无机材料复合, 结合两者优点, 取长补短, 产生协同效应, 是解决上述问题的一个可行途径。例如, 南京大学 Tang 等^[6]成功制备出稳定的硬脂酸/二氧化钛复合相变材料, 具有较好的稳

定性, 不易泄露, 无毒, 相变温度 53.31 °C, 相变潜热为 46.60 J/g。上海交通大学 Tang 等^[7]研究了脂肪酸/膨胀石墨共熔体相变材料, 其相变转换温度低于 25 °C, 相变潜热 109.19 J/g, 导热系数为 1.95 kW/K, 可应用在辐射冷却系统中。澳大利亚莫纳什大学 Li 等^[8]通过将制备的石蜡/纳米二氧化硅相变储能材料掺入真空隔热面板中, 提高其导热系数。目前这类的研究已成为相变储能研究的热点之一^[9-10], 但所涉及的大多数相变材料温度主要集中在高温段和低温段, 对中温段 (100~300 °C) 材料国内研究相对较少; Barreneche 等^[11]对纯甘露醇作为相变材料做了相关的研究, 结果表明甘露醇 β 相与 δ 相转变过程中, 具有较高的潜热和化学稳定性。近年来甘露醇作为相变材料逐渐受到研究人员的重视。

本文将甘露醇与二氧化硅凝胶复合制备出二元相变储能材料, 其相变温度在 135~175 °C 之间, 具有较好的稳定性、适当的相变温度和较高相变潜热, 可在吸收式太阳能冷却系统等上获得应用^[11-12]。

1 实验部分

1.1 主要实验试剂

甘露醇 (超纯级 $\geq 99.0\%$, aladdin industrial

收稿日期: 2017-05-08

通信作者: 吴子华 (1978-), 男, 山东临沂人, 教授, 博士, 主要研究方向为微纳技术在新能源材料中的应用。

E-mail: wuzihua@sspu.edu.cn。

基金项目: 国家自然科学基金重大项目 (51590902), 国家自然科学基金面上项目 (51476095), 上海青年东方学者岗位支持计划 (No. QD2015052) 资助

corporation)、正硅酸四乙酯(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、盐酸(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、乙醇(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、去离子水。

1.2 实验内容

以正硅酸乙酯为原料 (TEOS), 无水乙醇 (EtOH) 为溶剂, 盐酸为催化剂制备硅溶胶。将反应物分别按照 TEOS:EtOH:H₂O = 1:3.5:7 (物质的量之比混合), 在 60 °C 温度下边搅拌边缓慢滴加 HCl, 调节 pH = 2 后, 继续搅拌 90 min, 形成 SiO₂ 凝胶; 随后升温至 80 °C, 保温 60 min, 然后在 100 °C 下烘干即可得到质硬偏黄的二氧化硅凝胶支撑体。

1.3 复合材料的制备

称取一定量的前节制备的支撑体和甘露醇 (Mannitol), 充分研磨混合均匀, 然后平铺到容器底部, 放入真空干燥箱, 升温至 180 °C, 保温 12 h, 随后自然冷却并取出研磨。根据 SiO₂ 支撑体/甘露醇的质量比, 样品简记为 S/M- x ($x = 1, 2$)^[10]。

1.4 材料的表征与测试

运用 X 射线衍射仪 (XRD, Bruke, D8 ADVANCE, Cu K α), 测试范围 10~80 °C, 扫描速度 8 °/min, 扫描电镜 (SEM, HITACHI, S-4800), 红外光谱仪 (FTIR, Bruke, VERTEX70), 差热扫描量热仪 (DSC, PE, Diamond) 和热扩散系数测定仪 (TDC, NETZSCH, LFA467), 温度范围 30~200 °C, 温升速率 1 °/min, 对材料进行物相、形貌、结构和热性能表征。

2 结果与讨论

2.1 甘露醇/SiO₂ 复合材料的 FT-IR 分析

图 1 是甘露醇/二氧化硅复合材料、甘露醇和二氧化硅的红外光谱图。从图 1 可以看出, 在 SiO₂ 红外曲线图上, 其 1 086 cm⁻¹ 是 Si—O 的反对称伸缩振动峰, 798 cm⁻¹ 是 Si—O 的伸缩振动峰, 470 cm⁻¹ 是 Si—O—Si 的弯曲振动峰。在纯甘露醇谱图上, 3 250~3 500 cm⁻¹ 是甘露醇在不同环境中 —OH 的伸缩振动峰, 2 800~3 000 cm⁻¹ 是饱和 —CH₂- 和 —CH₃ 的伸缩振动峰, 1 423 cm⁻¹ 是 —CH₂ 的变角弯曲振动峰, 1 278 cm⁻¹、1 077 cm⁻¹、1 021 cm⁻¹ 是 C—OH 的伸缩振动峰; 633 cm⁻¹ 是 C—OH 的面外弯曲振动峰^[13]; 复合材料的红外吸收峰是甘露醇

和氧化硅的组合, 没有其他新产生的峰, 表明相变复合材料的化学结构构成是甘露醇和氧化硅的组合关系, 没有新的物质生成。因此, 甘露醇和氧化硅之间仅靠范德华力相连, 考虑到甘露醇和氧化硅体系中存在大量 —OH 和 Si—O 键, 故可推测它们之间主要以氢键缔合。

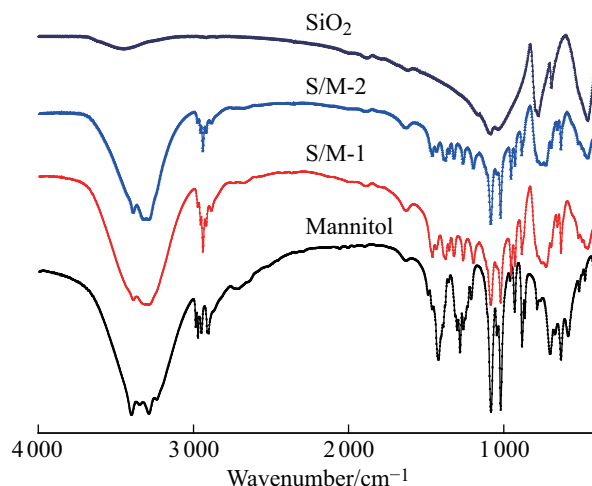


图 1 甘露醇/二氧化硅复合材料、甘露醇和二氧化硅的红外光谱图

Fig. 1 FT-IR curves of mannitol/SiO₂ composite materials, mannitol and SiO₂

2.2 甘露醇/SiO₂ 复合材料的 XRD 分析

图 2 为不同质量比的甘露醇/SiO₂ 复合材料 XRD 图, 从纯 SiO₂ 曲线图可知, 2 θ 为 20.856, 26.636, 36.540, 39.461, 40.285, 42.285, 45.788 的峰分别对应 SiO₂ 的 (100), (101), (110), (012), (111), (200), (201) 晶面。而复合材料 S/M-1 和 S/M-2 曲线中出现新的峰, 通过单峰检索可知, 2 θ 在 10.84, 3.55, 17.10, 18.57, 19.70, 20.35, 21.29 处的峰分别对应正交晶型 D-甘露醇的 (110), (120), (130), (011), (200), (210),

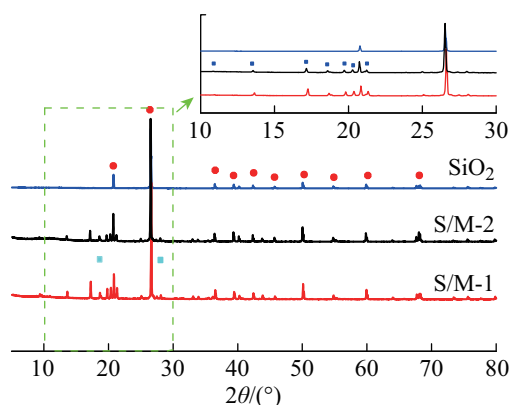


图 2 甘露醇/SiO₂ 复合材料的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of mannitol/SiO₂ composite materials

(140) 晶面, 是属于甘露醇的晶体衍射峰。结合 FT-IR 谱分析结构可知, 复合材料在制备过程中甘露醇和氧化硅之间未发生任何化学反应, 它们之间仅存在氢键作用。

2.3 甘露醇/SiO₂ 复合材料的 SEM 分析

图 3 所示为甘露醇/SiO₂ 复合材料的 SEM 图。由图可见, 通过酸催化制备的氧化硅 (图 3(a)) 呈不规则的块状结构, 复合材料微观形貌似棒槌, 颗粒之间较为分散, 粒径也变小。

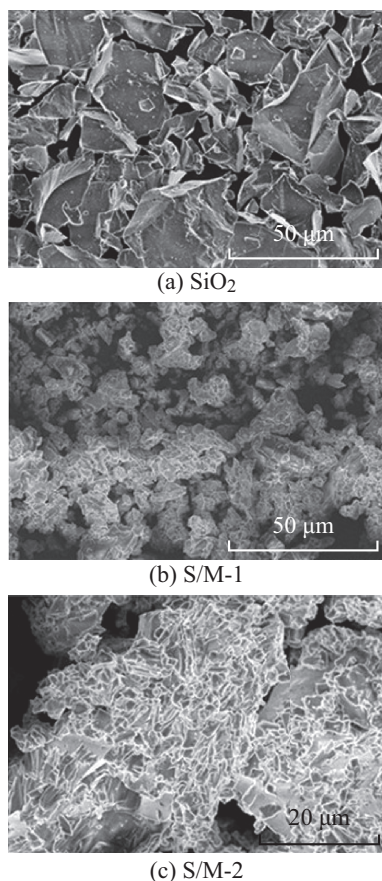


图 3 甘露醇/SiO₂ 复合材料的 SEM 图

Fig. 3 The SEM images of mannitol/SiO₂ composites

2.4 甘露醇/SiO₂ 复合材料的 DSC 分析

图 4 为本实验原料甘露醇的 DSC 曲线图。由文献 [11-12] 可知, 纯甘露醇存在 δ 和 β 两种晶相。由图 4 可知, 本实验的原料甘露醇仅存在 β 一种晶相, 其相变温度 T_{s-l} 和 T_{s-s} 分别为 168 °C 和 116 °C, 相变潜热 L_{s-l} , L_{s-s} , L_{total} ($L_{total} = L_{s-l} + L_{s-s}$) 分别为 285.81 J/g, 169.84 J/g, 455.65 J/g。图 5 所示为按照氧化硅/甘露醇质量比分别为 1:1、2:1 制备的复合材料的 DSC 曲线图, 复合材料的相变温度 T_{s-s} , T_{s-l} 相比于纯甘露醇的相变温度有所降低, 这是由

于相变材料甘露醇与氧化硅基体材料分子之间产生的相互作用。这些结果与文献 [14-15] 中的研究报道是一致的。在研究中发现, 在决定熔化/凝固转变方向时, 多孔介质在复合材料的相互作用中起到决定性的作用, 在液体和孔隙表面存在弱吸引力使相变温度发生少量降低。同时从表 1 可知, 复合材料 S/M-1 和 S/M-2 的总潜热 L_{total} 分别为 124.345 2 J/g 和 112.172 8 J/g。利用

$$w(\text{mannitol}) = \frac{\Delta H(\text{mannitol/SiO}_2)}{\Delta H(\text{mannitol})} \times 100\% \quad (1)$$

计算得知, S/M-1 和 S/M-2 中的甘露醇含量分别为 27.29% 和 24.62%, 与理论计算的 50%、33.33% 分别相差 22.71%、8.71%, 这说明 S/M-1 已超过氧化硅复合能力。综合生产成本和效益, 综合考虑各重因素, 本实验的复合材料 S/M-2 性价比更优。

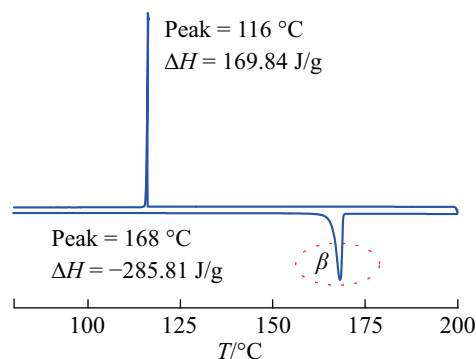


图 4 甘露醇的 DSC 曲线图

Fig. 4 DSC curve of pure mannitol

表 1 甘露醇/SiO₂ 复合材料的相变温度和相变潜热

Tab. 1 Data of melting points and latent heat of mannitol/SiO₂ composites

	相变温度/°C		相变潜热/(J·g ⁻¹)		
	T_{s-l}	T_{s-s}	L_{s-l}	L_{s-s}	L_{total}
S/M-1	165.90	111.10	91.255 7	33.089 5	124.345 2
S/M-2	166.17	111.60	70.203 6	41.969 2	112.172 8

2.5 甘露醇/SiO₂ 复合材料的热循环性能

为了进一步考察该复合材料的稳定性, 本实验对合成的 S/M-2 材料进行多次热循环测试, 具体结果如图 6 和表 2 所示。由图 6 可知, 在循环测试过程中, 相变复合材料中的部分甘露醇由 β 相转变为 δ 相; 循环测试 2 次之后, 此材料的相变温度、相变潜热逐渐趋稳。通过表 1 可知, 理论上复合材料 S/M-2 中甘露醇含量应占 33.33%, 而实际甘露醇含量只有 24.62%; 同时随着循环次数增加, 甘露醇含量逐渐减

少, T_{s-l} 、 T_{s-s} 及相变潜热 L_{total} 随着循环次数增加而缓慢降低, 不过降低幅度逐渐减小, 且依然具有较高的焓值。如实际需要更大的相变潜热, 需增加甘露

醇的负载量, 但甘露醇的负载量跟 SiO₂ 的结构密切相关, 根据不同的实际需求, 可制备不同的氧化硅结构来调节其甘露醇负载量, 以满足不同市场需求。

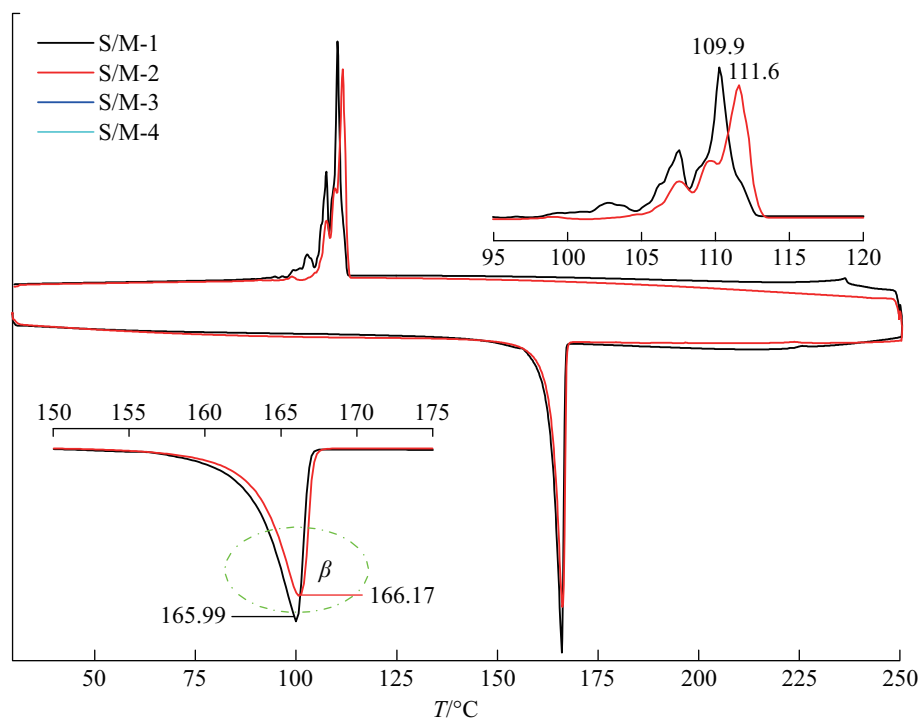


图5 不同质量比的甘露醇/SiO₂ 复合材料的 DSC 曲线图

Fig. 5 DSC curves of different mass ratio mannitol/SiO₂ composite materials

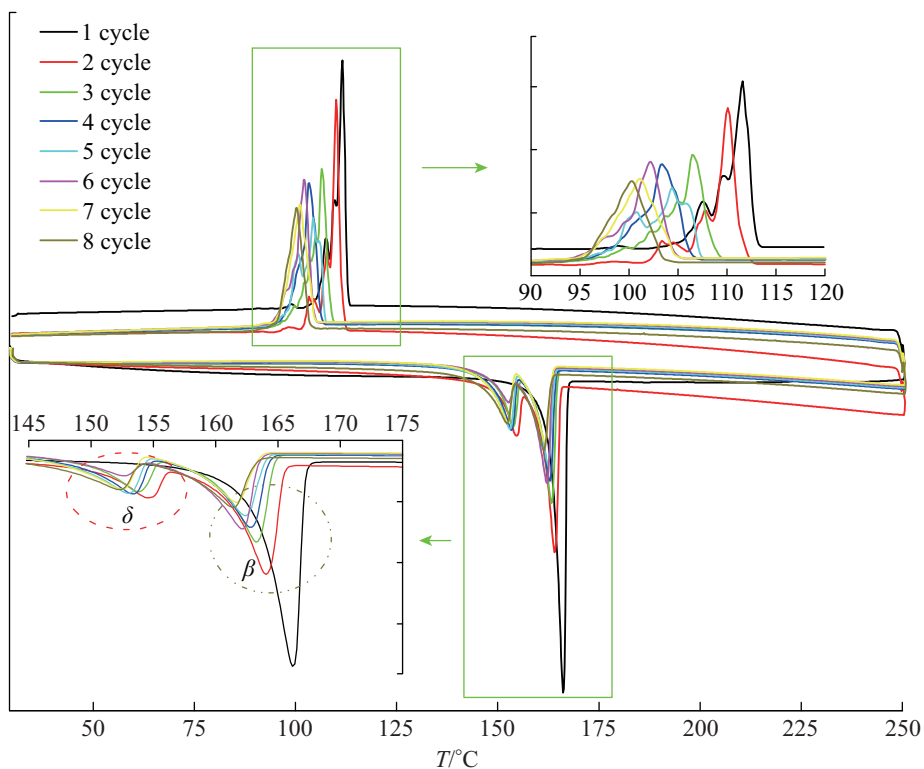


图6 甘露醇/SiO₂ 复合材料的多次热循环 DSC 曲线图

Fig. 6 DSC curves of thermal cycling test of mannitol/SiO₂ composite materials

表 2 甘露醇/SiO₂ 复合材料多次热循环后的相变温度和相变潜热

Tab. 2 Data of melting points and latent heat of mannitol/SiO₂ composites after thermal cycling

相变温度/ $^{\circ}\text{C}$		相变潜热/($\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$)		
$T_{\text{s-l}}$	$T_{\text{s-s}}$	$L_{\text{s-l}}$	$L_{\text{s-s}}$	L_{total}
168.18	116.18	71.87	55.91	127.78
163.85	110.09	51.02	49.88	100.9
163.41	106.44	46.19	43.56	89.75
162.89	103.410	40.49	47.62	88.11
162.38	104.40	42.90	43.29	86.19
162.22	102.22	43.59	37.97	81.56
161.72	101.04	38.07	41.24	79.31
161.62	100.31	35.85	40.82	76.67

2.6 甘露醇/SiO₂ 复合材料的热扩散系数

热扩散系数 (α) 是衡量相变材料性能的一项很重要的指标, 根据 $\alpha = \lambda/\rho c$ (α 为热扩散系数, ρ 为密度, c 为热容), 它与导热系数 (λ) 成正比。相变材料一般用于变温过程中, 因此考察在不同温度下其热扩散系数是一项有意义的工作。图 7 表示的是甘露醇和 S/M-2 在不同温度下 (40~200 $^{\circ}\text{C}$) 的热扩散系数, 图 8 是在不同温度下甘露醇和 S/M-2 的热扩散系数差。从图 7 可知, 在 40~120 $^{\circ}\text{C}$ 时, 甘露醇和复合相变材料都是固态, 随着温度的升高, 热扩散系数逐次降低; 而在 120~180 $^{\circ}\text{C}$, 复合材料中的甘露醇逐渐由固态转变为液态, 在固液共存的时候, 热扩散系数随温度开始缓慢升高, 但升高的幅度不大, 当甘露醇融化为液态时, 其热扩散系数又逐次降低。由图 8 可知, 复合材料的热扩散系数在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时, 相较于纯甘露醇的热扩散系数提高了近 8 倍; 而在

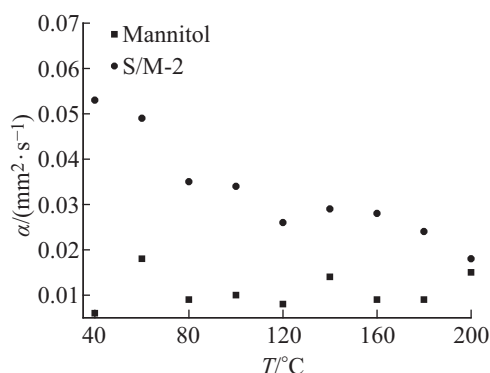


图 7 不同温度下甘露醇和 S/M-2 的热扩散系数

Fig. 7 Thermal diffusivity of mannitol and S/M-2 composite materials at different temperatures

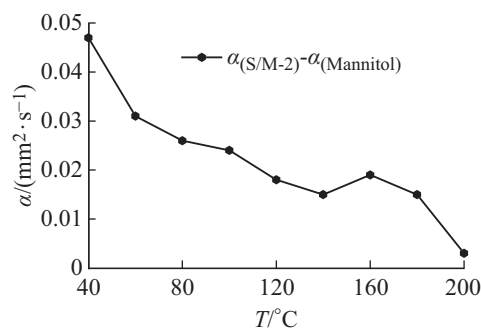


图 8 不同温度下 S/M-2 和甘露醇之间的热扩散系数差

Fig. 8 Thermal diffusivity difference between S/M-2 and mannitol at different temperatures

200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 复合材料与纯甘露醇的热扩散系数差别最小, 但复合材料的热扩散系数也提高了 20%。由此可见, 通过与氧化硅复合, 极大地提高了相变材料的热扩散效率。

3 结 论

通过将酸催化制备的氧化硅添加到熔融状态的甘露醇中制备得到不同质量配比的 SM-1 和 SM-2 两种甘露醇/二氧化硅复合相变材料。通过 FT-IR 和 XRD 分析可知, 复合材料的母体甘露醇和支撑体氧化硅之间仅存在氢键作用, 没有发生化学反应。DSC 测试表明, 甘露醇/氧化硅复合相变材料的相变温度较甘露醇有所降低, 这主要是由于甘露醇和氧化硅分子之间的相互作用引起的。由于氧化硅的复合能力有限, 使得 SM-1 复合材料的相变焓与根据混合物加和原理计算得到的数值相比差别较大。SM-2 复合材料热循环测试结果表明, 随着循环次数的增加, 甘露醇含量逐渐减少; $T_{\text{s-l}}$ 、 $T_{\text{s-s}}$ 及相变潜热 L_{total} 也随之缓慢降低, 不过降低幅度逐渐减小, 且循环多次之后仍有较高的焓值。测试了 S/M-2 材料与甘露醇在不同温度下的热扩散系数, 比较得知, 在 40 $^{\circ}\text{C}$ 时 S/M-2 复合材料的热扩散系数提高了近 8 倍; 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 热扩散系数也提高了 20%, 表明复合材料的热扩散能力远优于母体材料。

参考文献:

- [1] WANG J F, XIE H Q, ZHONG X. Thermal properties of paraffin based composites containing multi-walled carbon nanotubes [J]. Thermochimica Acta, 2009, 488(1/2): 39-42.
- [2] SILAKHORI M, NAGHAVI M S, METSELAAR H S C, et al. Accelerated thermal cycling test of microencapsu-

- lated paraffin wax/polyaniline made by simple preparation method for solar thermal energy storage [J]. *Materials*, 2013, 6(5): 1608-1620.
- [3] FANG X M, ZHANG Z G, CHEN Z H. Study on preparation of montmorillonite-based composite phase change materials and their applications in thermal storage building materials [J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(4): 718-723.
- [4] ZHANG Q, WANG H, LING Z, et al. RT100/expand graphite composite phase change material with excellent structure stability, photo-thermal performance and good thermal reliability [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 140: 158-166.
- [5] MEMON S A, LO T Y, SHI X, et al. Preparation, characterization and thermal properties of Lauryl alcohol/Kaolin as novel form-stable composite phase change material for thermal energy storage in buildings [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 59(1/2): 336-347.
- [6] TANG F, CAO L, FANG G. Preparation and thermal properties of stearic acid/titanium dioxide composites as shape-stabilized phase change materials for building thermal energy storage [J]. *Energy and Buildings*, 2014, 80(80): 352-357.
- [7] TANG X, ZHU B, XU M, et al. Shape-stabilized phase change materials based on fatty acid eutectics/expanded graphite composites for thermal storage [J]. *Energy and Buildings*, 2015, 109: 353-360.
- [8] LI X, CHEN H, LI H, et al. Integration of form-stable paraffin/nanosilica phase change material composites into vacuum insulation panels for thermal energy storage [J]. *Applied Energy*, 2015, 159: 601-609.
- [9] 陈嘉杰, 徐涛, 方晓明, 等. 膨胀石墨基十二烷复合相变蓄冷材料的性能研究 [J]. *工程热物理学报*, 2015, 36(6): 1307-1310.
- [10] 王继芬, 谢华清, 辛忠, 等. 纳米 ZnO/石蜡复合相变材料的热物理性质研究 [J]. *工程热物理学报*, 2011, 32(11): 1897-1899.
- [11] BARRENECHE C, GIL A, SHETH F, et al. Effect of d-mannitol polymorphism in its thermal energy storage capacity when it is used as PCM [J]. *Solar Energy*, 2013, 94(4): 344-351.
- [12] GIL A, BARRENECHE C, MORENO P, et al. Thermal behaviour of d-mannitol when used as PCM: Comparison of results obtained by DSC and in a thermal energy storage unit at pilot plant scale [J]. *Applied Energy*, 2013, 111(11): 1107-1113.
- [13] 马杰, 陶瓷基复合相变隔热材料的制备与性能 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [14] KARAIPEKLI A, SARI A. Capric-myristic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for thermal energy storage [J]. *Solar Energy*, 2009, 83(3): 323-332.
- [15] ZHANG D, TIAN S L, XIAO D Y. Experimental study on the phase change behavior of phase change material confined in pores [J]. *Solar Energy*, 2007, 81(5): 653-660.

Preparation of Mannitol/SiO₂ Composites Phase Change Material by Melt Blending Method and Study of Its Thermal Properties

LI Yihuai, WU Zihua, WANG Yuanyuan, XIE Huaqing, LUO Peng, TANG Dingcong
(School of Environmental and Materials Engineering, Shanghai Polytechnic University, Shanghai 201209, China)

Abstract: A series of mannitol/SiO₂ (S/M) phase change composite were prepared using mannitol as a matrix by the melt blending method. The structure and thermal properties of S/M composites characterized by SEM, FT-IR, XRD, DSC and TDC. The results showed that it was contacted only by hydrogen bonding and there was no other chemistry bond between mannitol and SiO₂. The circle test of S/M-2 indicated its best stability and the results of the thermal conductivity of S/M-2 illustrated that it enhanced 8 times at 40°C and increased by 20% at 200°C beyond its phase change temperature.

Keywords: mannitol; phase change material; thermal properties; thermal conductivity