

基于 ZnO 为壁材的相变微胶囊的制备及表征

杜海¹, 田玉提¹, 汤建伟^{2,3}, 吕中豪¹, 刘咏^{1,3}, 化全县^{1,3}, 张利珍^{4,5}, 吴照洋^{4,5}, 王保明^{2,3*}

(1. 郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001; 2. 郑州大学生态与环境学院, 河南 郑州 450001;

3. 郑州大学国家钙镁磷复合肥技术研究推广中心, 河南 郑州 450001;

4. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450006;

5. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006)

摘要:采用石蜡为芯材、自制 ZnO 为壁材, 通过化学沉淀法制备石蜡/ZnO 微胶囊相变储能材料, 探究了石蜡质量对微胶囊热性能的影响, 并通过 FT-IR、XRD、SEM、DSC 及 TGA 对复合相变材料的结构和性能进行表征。结果表明, 微胶囊化过程中石蜡和 ZnO 的化学结构和晶型结构没有改变; 球形结构的微胶囊可以有效防止石蜡的泄露, 但其表面粗糙且存在黏连现象; 石蜡的微胶囊化可以改善石蜡的热稳定性和耐久性; 当石蜡质量为 10 g 时, 微胶囊的包覆率和包覆效率最高分别为 41.36%、41.47%。泄漏测试结果表明, 石蜡成功被 ZnO 包覆, 但是仍然存在泄漏情况。

关键词:石蜡; 微胶囊; 相变材料; 热稳定性; 耐久性

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)11-0112-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.11.024

Preparation and characterization of phase change microcapsules with zinc oxide as wall material

DU Hai¹, TIAN Yu-ti¹, TANG Jian-wei^{2,3}, LV ZHONG-hao¹, LIU Yong^{1,3},
HUA Quan-xian^{1,3}, ZHANG Li-zhen^{4,5}, WU Zhao-yang^{4,5}, WANG Bao-ming^{2,3*}

(1. School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. School of Ecology and Environment, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

3. National Research & Popularization Centre of Calcium Magnesium Phosphate Compound Fertilizer Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China; 4. Zhengzhou Research Institute for Comprehensive Utilization of Mineral Resources, China Academy of Geological Sciences, Zhengzhou 450006, China; 5. National Engineering Center for Multipurpose Utilization of Non-Metallic Mineral Resources, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: Paraffin/ZnO microcapsule phase change energy storage materials are prepared through chemical precipitation method by using paraffin as core material and self-made ZnO as wall material. The influence of different paraffin contents on the thermal performance of microcapsule is investigated. Meanwhile, the structure and properties of the composite phase change materials are characterized by means of FT-IR, XRD, SEM, DSC and TGA. The results show that the chemical structure and crystal structure of paraffin and ZnO remain unchanged during microencapsulation. SEM image shows that the microcapsule with a spherical structure can effectively prevent the leakage of paraffin, but its surface is rough and there exists adhesion phenomenon. The results by DSC and TGA show that the microencapsulation of paraffin can improve the thermal stability and durability of paraffin. As the content of paraffin is 10 g, the highest encapsulation ratio and efficiency of microcapsule reach 41.36 and 41.47%, respectively. The leakage test results show that paraffin has successfully been encapsulated by ZnO, but there is still leakage.

Key words: paraffin; microcapsule; phase change material; thermal stability; durability

从 2016—2017 年的一次能源消费增速来看, 中国对一次能源的消费增速位居第 2, 仅次于印度^[1]。然而一次能源是有限的, 提高可再生能源的比重就显得尤为重要^[2-3]。热能存储系统(TES)可以促进可再生能源的有效利用, 以克服能源的间断性质, 相

变材料(PCMs)具有较高的储能密度和合适的相变温度的特点, 使得其成为潜热储能系统中最普遍的材料^[4-5]。石蜡是一种特殊的相变材料, 因为具有较高的潜热、低成本、理想的物理和化学性能和较小的熔融体积变化等优点被开发用于各种潜热储能技

收稿日期: 2020-12-08; 修回日期: 2021-09-08

基金项目: 国家自然科学基金(21576246); 中国地质调查局地质调查项目(DD20190590)

作者简介: 杜海(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为相变储能微胶囊技术, dh18338705138@163.com; 王保明(1986-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为磷化工及资源利用, 通讯联系人, ziqiangdere@126.com。

术^[6]。但是,石蜡也具有相变过程中容易泄漏的劣势,不利于石蜡的使用,制备石蜡微胶囊相变材料(MPCMs)是改善石蜡的热特性、热稳定性及控制相变过程中的体积变化的有效方式。

通常,聚脲醛树脂^[7]、聚甲基丙烯酸甲酯^[8-9]以及聚苯乙烯^[10-12]等有机壁材可以作为 MPCMs 的壁材,这些高分子材料具有较好的成膜性和稳定性,但是具有毒、低热导率和不易降解,不利于高分子材料在微胶囊中的应用。因此,人们把更多的注意力转移到无机壁材上,无机壁材具有高强度、结构紧密、高导热性以及难燃性的优点,这使得其成为目前研究 MPCMs 的常用壁材。据文献[13]中报道,ZnO 具有高折射率、高导热性、生物安全和生物相容性、高温下不变色、不分解的优良性能,ZnO 还具有较高的光催化活性,在分解各种有机污染物中起着重要的作用。因此,ZnO 在医药、食品、电池等领域有着广泛地应用,但是采用 ZnO 作为壁材的研究较少,故研究了制备石蜡/ZnO 微胶囊相变材料。

笔者采用原位沉淀法制备 ZnO 为壁材、石蜡为芯材的微胶囊相变材料,通过乙酸锌和氢氧化钠反应、陈化得到 ZnO,并通过改变反应条件中的石蜡质量制备了一系列的 MPCMs。比较了不同石蜡质量对微胶囊的结构、粒度分布、表观形貌、热特性以及热稳定性的影响。将制备的 MPCMs 应用于太阳能储能系统中,使太阳能的应用变得稳定和可持续。

1 材料与仪器

1.1 材料

石蜡、十二烷基硫酸钠(SDS)、二水合乙酸锌($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$)、氢氧化钠(NaOH)。

1.2 实验仪器

TC-602P 型恒温水浴;JJ-1A 型数显电动搅拌器;BT100-2J 蠕动泵驱动器;TDL-40 低速台式大容量离心机; Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪;D8 DISCOVER 型 X 射线衍射仪; Auriga 型聚焦离子束扫描电镜双束工作站;DSC 214 Polyma 型差示扫描量热仪;STA 449 F3 Jupiter 型同步热分析仪。

2 实验方法

2.1 相变储能微胶囊的制备

将阴离子表面活性剂 SDS 加入到装有 100 mL 蒸馏水的三口圆底烧瓶中,然后将石蜡加入到装有 65℃ 的乳化剂溶液的三口烧瓶中,待石蜡溶解后,机

械搅拌至形成水包油(O/W)乳液,其中,石蜡液滴为油相,蒸馏水为水相。用蠕动泵以 600 r/min 的速度将 $C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$ 溶液(100 mL)加入到乳液中并搅拌 3 h,用蠕动泵将 NaOH 溶液(100 mL)加入到乳液中搅拌 1 h,至形成白色沉淀,升温至 85℃,陈化 5 h,得到白色沉淀,洗涤、离心,40℃ 下干燥,最终得到石蜡/ZnO 微胶囊相变材料。不同石蜡质量条件下制备的微胶囊相变材料分别命名为 MCPM1、MCPM2、MCPM3、MCPM4、MCPM5,如表 1 所示。

表 1 MPCMs 制备的实验条件

样品名	m (表面活性剂)/g	m (石蜡)/g	m (乙酸锌)/g	乳化时间/min
MPCM1	1.4	7	11	80
MPCM2	1.4	8	11	80
MPCM3	1.4	9	11	80
MPCM4	1.4	10	11	80
MPCM5	1.4	11	11	80

2.2 微胶囊的评价指标

以产品的包覆率 A 和包覆效率 B 作为评价指标:

$$A = (\Delta H_{m,MPCMs} / \Delta H_{m,PCMs}) \times 100\% \quad (1)$$

$$B = [(\Delta H_{m,MPCMs} + \Delta H_{c,MPCMs}) / (\Delta H_{m,PCMs} + \Delta H_{c,PCMs})] \times 100\% \quad (2)$$

式中: $\Delta H_{m,MPCMs}$ 为微胶囊的熔融潜热,J/g; $\Delta H_{c,MPCMs}$ 为微胶囊的凝固潜热,J/g; $\Delta H_{m,PCMs}$ 为石蜡的熔融潜热,J/g; $\Delta H_{c,PCMs}$ 为石蜡的凝固潜热,J/g。

2.3 表征

利用 FT-IR 分析微胶囊和石蜡的化学结构,波数范围为 4 000~400 cm^{-1} 。利用 XRD 分析微胶囊和石蜡的晶型结构,扫描范围为 10~80°。利用 SEM 对微胶囊的表面形貌进行表征。在氮气氛围下,利用 DSC 测试微胶囊的热性能和储热能力,温度范围为 28~92℃。利用 TGA 测定微胶囊的热稳定性,在氩气气氛下,从室温升温到 600℃,升温速率为 10℃/min。

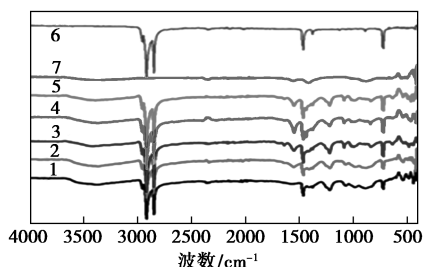
2.4 泄露测试

分别称取 1 g 的 MPCMs 置于滤纸中央,并且将微胶囊平铺成直径为 4 cm 的圆,将滤纸放置在 65℃ 的烘箱中,60 min 后取出,观察微胶囊的泄露情况。

3 结果与讨论

3.1 MPCMs 的 FT-IR 分析

石蜡、ZnO 和微胶囊的 FT-IR 谱图如图 1 所示。由图 1 中谱线 7 可以看出,在 2958 cm^{-1} 处的吸收峰是 $-\text{CH}_3$ 的不对称伸缩振动峰,在 $2917、2848\text{ cm}^{-1}$ 处的强烈的吸收峰分别代表 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动峰,在 1463 cm^{-1} 处的吸收峰归属于石蜡中的 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动峰, $-\text{CH}_2$ 的面内摇摆振动峰位于 719 cm^{-1} 处。由图 1 中谱线 6 可以看出,除了在 $500\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 存在特征吸收峰外,在 $3368、1558\text{ cm}^{-1}$ 及 1442 cm^{-1} 处也存在吸收峰,这是因为在常温下,ZnO 作为金属氧化物表面会吸附部分水,水可以解离生成吸附羟基,故这些特征峰是因为 ZnO 的表面羟基和水分子中的羟基伸缩振动引起的^[14]。同时,由图 1 中谱线 1~谱线 5 可以看出,MPCM1、MPCM2、MPCM3、MPCM4 和 MPCM5 样品均保留了石蜡和 ZnO 的所有特征吸收峰,未见峰移,可以看出石蜡和 ZnO 之间只是发生了简单的物理包覆,两者不存在化学反应。



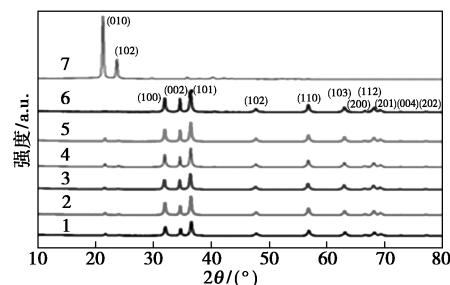
1—MPCM1;2—MPCM2;3—MPCM3;4—MPCM4;
5—MPCM5;6—ZnO;7—石蜡

图 1 石蜡、ZnO 和微胶囊的 FT-IR 谱图

3.2 MPCMs 的 XRD 分析

石蜡、ZnO 和 MPCMs 的 XRD 谱图如图 2 所示。由图 2 中谱线 7 可以看出,石蜡具有晶型结构, 2θ 为 21.3° 和 23.7° 的 X 射线衍射峰分别对应(010)和(102)晶面^[15]。由图 2 中谱线 6 可以看出,通过化学方法自制的 ZnO 与 ZnO 的 JCPDS 标准卡片库中标号为 36-1451 相对应,7 个主要衍射峰对应 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)晶面,因此可判断出得到的 ZnO 具有晶体结构。同时,由图 2 中谱线 1~谱线 5 可以看出,MPCM1、MPCM2、MPCM3、MPCM4 和 MPCM5 样品均保留了石蜡和氧化锌的所有衍射峰,但是微胶囊中石蜡的衍射峰低于纯石蜡的,这是由于石蜡的微

胶囊化和作为壁材的 ZnO 影响了石蜡的晶型强度。综上所述,石蜡的微胶囊化不会改变石蜡和氧化锌的晶型结构。

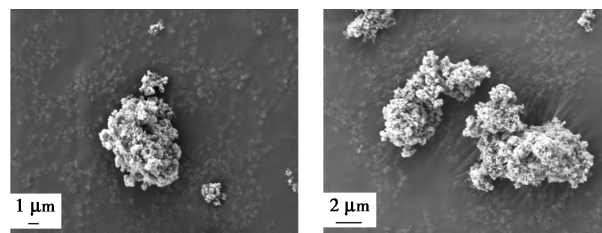


1—MPCM1;2—MPCM2;3—MPCM3;4—MPCM4;
5—MPCM5;6—ZnO;7—石蜡

图 2 石蜡、ZnO 和微胶囊的 XRD 谱图

3.3 MPCMs 的微观形貌和元素分析

MPCM4 的表观形貌如图 3 所示。由图 3 中可以看出,MPCM4 呈球形结构,但是由于 ZnO 在微胶囊表面的沉积,导致其表面粗糙甚至微胶囊之间出现团聚现象,团聚是由于:一方面,通过沉淀法生成 ZnO 颗粒的过程中,颗粒之间相互作用生成团聚体;另一方面,微胶囊在干燥过程中发生结块^[16]。MPCM4 的元素分析图如图 4 所示。由图 4 中可以看出,根据电子探针测试微胶囊的元素种类中有 C、O 可知,微胶囊中含有石蜡;有 Zn、O 可知,微胶囊中含有氧化锌;而 S 来自于乳化剂 SDS,也就是说,该球形结构中含有石蜡和氧化锌。



(a) 微胶囊 1 μm 下 SEM 图 (b) 微胶囊 2 μm 下 SEM 图

图 3 MPCM4 的 SEM 图

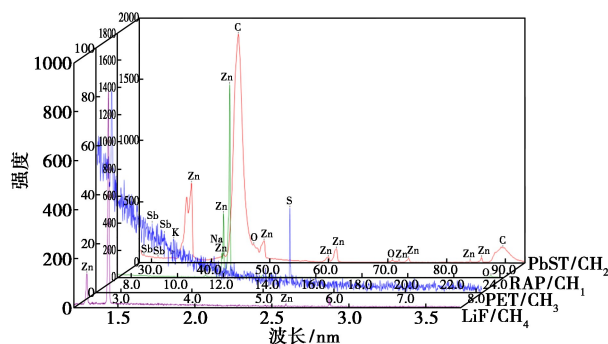
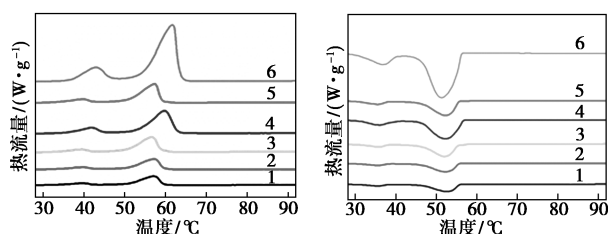


图 4 MPCM4 的元素分析图

3.4 MPCMs 的 DSC 分析

石蜡和 MPCMs 在融化过程和凝固过程的 DSC 曲线如图 5 所示。由图 5 可知,石蜡的熔融温度和熔融潜热分别为 61.7℃、154.4 J/g;石蜡的凝固温度和凝固潜热分别为 51.3℃、157.3 J/g。MPCMs 的相变温度、相变潜热、包覆率以及包覆效率如表 2 所示。由表 2 中可以看到,MPCMs 的相变温度接近石蜡,MPCMs 的相变潜热远小于石蜡,即石蜡的微胶囊化对相变温度影响不大,对相变潜热影响较大。由包覆率和包覆效率可知,相变潜热随着石蜡质量的增大先增大后减小。结果表明,当石蜡质量为 10 g 时,微胶囊的包覆率和包覆效率最高。



(a) 融化过程

(b) 凝固过程

1—MPCM1;2—MPCM2;3—MPCM3;4—MPCM4;
5—MPCM5;6—石蜡

图 5 MPCM 和石蜡融化过程和凝固过程的 DSC 曲线

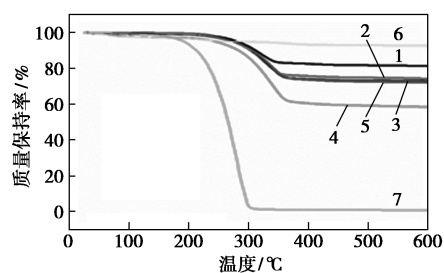
表 2 MPCMs 和石蜡的 DSC 数据

融化过程			凝固过程			A/ %	B/ %	
$T_{s-s}/$ ℃	$T_{s-l}/$ ℃	$\Delta H_m/(J \cdot g^{-1})$	$T_{s-s}/$ ℃	$T_{s-l}/$ ℃	$\Delta H_c/(J \cdot g^{-1})$			
MPCM1	39.8	57.3	22.77	35.8	52.6	22.32	14.75	14.47
MPCM2	40.0	57.3	27.37	35.8	52.3	26.80	17.73	17.38
MPCM3	39.6	56.7	37.03	36.1	52.1	33.87	24.18	22.84
MPCM4	42.1	59.7	61.24	36.0	52.3	64.98	41.36	41.47
MPCM5	39.9	57.5	45.85	35.8	52.3	45.46	29.70	29.29
Paraffin	43.0	61.7	154.40	36.9	51.3	157.30	100.00	100.00

3.5 MPCMs 的热稳定性分析

石蜡、ZnO 和 MPCMs 的 TGA 曲线如图 6 所示。TGA 相关数据如表 3 所示,其中“ ΔW ”为分解阶段的质量变化率。由表 3 可知,微胶囊样品的分解温度均高于石蜡的分解温度(180.85℃),说明氧化锌作为壁材可以改善石蜡的分解,提高微胶囊的热稳定性。由石蜡的 TGA 曲线可知,石蜡只有 1 个质量损失过程,开始于 180.85℃,结束于 300℃,分解过程结束后,石蜡的质量几乎为零。在氧化锌的分解

过程中,只有 1 个大约 7.39% 的质量损失。然而, MPCMs 的 TGA 曲线中的失重峰出现在 200~350℃ 之间,由于微胶囊内部石蜡的分解,质量损失率下降较快。以 MPCM4 为例,微胶囊的融化温度为 59.7℃,远小于 MPCMs 的分解温度。当温度为 59.7℃ 时, MPCM4 的质量保持率高达 99.18%,即在工作温度范围内, MPCMs 具有良好的热稳定性。



1—MPCM1;2—MPCM2;3—MPCM3;4—MPCM4;
5—MPCM5;6—ZnO;7—石蜡

图 6 石蜡、ZnO 和微胶囊的 TGA 曲线

表 3 石蜡、ZnO 和 MPCMs 的 TGA 数据

样品名	分解温度/℃	$\Delta W/\%$	质量保持率/%
MCM1	204.83	16.16	81.24
MCM2	209.89	23.17	74.13
MCM3	207.75	24.25	72.80
MCM4	204.91	34.69	58.40
MCM5	203.80	22.28	71.99
石蜡	180.85	97.66	0.60
ZnO	—	—	92.61

3.6 MPCMs 的泄露分析

微胶囊的泄露测试结果如图 7 所示。由图 7 中可以看出,滤纸被油性液体浸湿,代表微胶囊中石蜡的渗出程度,其中, MPCM3 的泄露情况最严重,表明 ZnO 没有很好的包覆石蜡,导致其泄露。MPCM4 和 MPCM5 也出现泄露,但是石蜡的渗出程度较轻,说

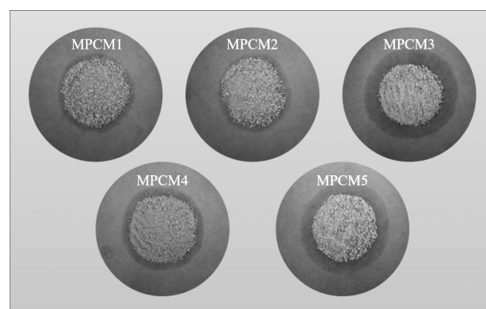


图 7 MPCMs 的泄露测试

明 ZnO 成功包覆石蜡。MPCM1 和 MPCM2 的渗出情况最不明显,也就是说 ZnO 很好地包覆石蜡。

4 结论

(1)采用原位沉淀法制备了以石蜡为芯材、氧化锌为壁材的微胶囊相变材料。结果表明,制备微胶囊过程中的石蜡质量是影响微胶囊的性能的重要因素,当石蜡质量为 10 g 时,微胶囊的包覆率和包覆效率最高,其熔化温度和熔融潜热分别为 59.70℃,61.24 J/g,凝固温度和凝固潜热分别为 52.30℃,64.98 J/g。

(2)FT-IR 和 XRD 分析结果表明,石蜡的微胶囊化过程没有影响石蜡和 ZnO 的化学结构和晶型结构,同时,石蜡和 ZnO 之间只是简单的物理结合,没有发生化学变化。通过 SEM 分析可以看出,MPCMs 具有球形结构,氧化锌成功包覆石蜡。DSC 分析表明,MPCMs 的相变温度近似石蜡,相变潜热远小于石蜡,MPCMs 的包覆率和包覆效率随着石蜡质量的增加先增大后减小。TGA 分析结果表明,在工作温度范围内,MPCMs 有很好的热稳定性。泄漏测试结果表明,当微胶囊的包覆率达到最高时,ZnO 成功地包覆石蜡,但是仍然存在泄漏,需要进一步完善实验条件,减少石蜡的泄露。

参考文献

- [1] 王蕾,裴庆冰.全球能源需求特点与形势[J].中国能源,2018,40(9):13-18.
- [2] Destek M A, Aslan A. Renewable and non-renewable energy consumption and economic growth in emerging economies: Evidence from bootstrap panel causality[J]. Renewable Energy, 2017, 111: 757-763.
- [3] Chen Y, Wang Z, Zhong Z. CO₂ emissions, economic growth, renewable and non-renewable energy production and foreign trade in China[J]. Renewable Energy, 2019, 131: 208-216.
- [4] Sharma R K, Ganesan P, Tyagi V V, et al. Thermal properties and heat storage analysis of palmitic acid-TiO₂ composite as nano-enhanced organic phase change material (NEOPCM) [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 99: 1254-1262.
- [5] Alva G, Huang X, Liu L, et al. Synthesis and characterization of microencapsulated myristic acid-palmitic acid eutectic mixture as phase change material for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2017, 203: 677-685.
- [6] Samer Kahwaji, Michel B, Johnson, et al. A comprehensive study of properties of paraffin phase change materials for solar thermal energy storage and thermal management applications [J]. Energy, 2018, 162: 1169-1182.
- [7] Li M, Chen M, Wu Z. Enhancement in thermal property and mechanical property of phase change microcapsule with modified carbon nanotube[J]. Applied Energy, 2014, 127: 166-171.
- [8] Tumirah K, Hussein M Z, Zulkarnain Z, et al. Nano-encapsulated organic phase change material based on copolymer nanocomposites for thermal energy storage[J]. Energy, 2014, 66: 881-890.
- [9] Huang M, Luo Y, Zhong Y, et al. Preparation and characterization of microencapsulated phase change materials with binary cores and poly (allyl methacrylate) (PALMA) shells used for thermo-regulated fibers[J]. Thermochimica Acta, 2017, 655: 262-268.
- [10] Fang Y, Liu X, Liang X, et al. Ultrasonic synthesis and characterization of polystyrene/n-dotriacontane composite nanoencapsulated phase change material for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2014, 132: 551-556.
- [11] Sari A, Alkan C, Kahraman Doğuşçü D, et al. Micro/nano-encapsulated n-heptadecane with polystyrene shell for latent heat thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 126: 42-50.
- [12] Li W, Song G, Tang G, et al. Morphology, structure and thermal stability of microencapsulated phase change material with copolymer shell[J]. Energy, 2011, 36(2): 785-791.
- [13] Kislov N, Lahiri J, Verma H, et al. Photocatalytic degradation of methyl orange over single crystalline ZnO: Orientation dependence of photoactivity and photostability of ZnO[J]. Langmuir, 2009, 25(5): 3310-3315.
- [14] 陈传志,周祚万.纳米氧化锌的制备及其中红外,紫外-可见光吸收特性[J].功能材料,2004,35(1):97-98.
- [15] Guo Y, Yang W, Jiang Z, et al. Silicone rubber/paraffin@silicon dioxide form-stable phase change materials with thermal energy storage and enhanced mechanical property [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 196: 16-24.
- [16] Luo R, Wang S, Wang T, et al. Fabrication of paraffin@SiO₂ shape-stabilized composite phase change material via chemical precipitation method for building energy conservation [J]. Energy and Buildings, 2015, 108: 373-380. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>