

PA@SiO₂相变储能微胶囊的制备及其热性能研究

吴越¹, 苏婧¹, 何彤¹, 王委委¹, 蔡以兵^{1,2*}, 张炜栋²

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡 214122;

2. 江苏省先进纺织工程技术中心, 江苏南通 226007)

摘要:以SiO₂为壳材,相变材料石蜡(PA)为芯材,采用界面水解缩聚法制备石蜡相变微胶囊(PA@SiO₂)。FT-IR和SEM测试结果表明,制备的石蜡相变微胶囊具有球形颗粒外观,且制备过程中除了正硅酸四乙酯(TEOS)的水解缩聚,没有发生其他化学反应;DSC及TGA对样品进行热性能测试,得出该微胶囊熔融温度和熔融热焓分别为53.64℃和67.19 kJ/kg,其热效率可达44.83%,且SiO₂的包覆提高了相变材料的热稳定性。此外,利用红外热成像仪观察石蜡与相变微胶囊的升降温过程发现,经无机壳材SiO₂包覆后,材料的升降温速率较石蜡相变材料明显提高,且微胶囊化对固-液相变材料具有很好的定形效果。制备的相变微胶囊具有较高的相变潜热,可在能量存储、蓄热调温及军事伪装等方面得到应用。

关键词:石蜡;相变微胶囊;红外热成像;升降温速率;热性能

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0099-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.04.022

Fabrication of PA@SiO₂ phase change energy-storing microencapsules and study on their thermal properties

WU Yue¹, SU Jing¹, HE Tong¹, WANG Wei-wei¹, CAI Yi-bing^{1,2*}, ZHANG Wei-dong²

(1. Key Laboratory of Eco-Textiles of the Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China;

2. Jiangsu Advanced Textile Engineering Technology Center, Nantong 226007, China)

Abstract: Phase change microcapsule (PA@SiO₂) is fabricated by means of interfacial hydrolysis and polycondensation methods with SiO₂ as shell material and phase change material paraffin (PA) as core material. Results by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM) show that the prepared phase change microcapsule (PCMs) has a spherical appearance and there are no other chemical reactions occurred in the preparation process besides of hydrolysis and polycondensation of TEOS. It is found through differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analyzer (TGA) that the melting temperature and enthalpy of the microcapsule are 53.64℃ and 67.19 kJ·kg⁻¹, respectively. TGA curves indicate that the encapsulation with SiO₂ improves the thermal stability of the phase change material. In addition, an infrared thermal imager is employed to observe the thermal conductivity of paraffin and microencapsules. Results demonstrate that the heating/cooling rates of the materials encapsulated with the inorganic shell SiO₂ are significantly higher than that of paraffin phase change material. Moreover, microencapsulation has a good shaping effect on the solid-liquid PCMs. The prepared PA@SiO₂ has a high latent heat and can be applied in various fields such as energy storage, temperature regulation, military camouflage and so on.

Key words: paraffin; phase change microencapsules; infrared thermal imaging; heating/cooling rates; thermal properties

相变材料具有较高的储能密度、较大的相变潜热以及在发生相变时维持温度稳定等优点,其中有机相变材料通常具有较高的相变潜热、适合的相变温度、没有过冷和分层现象、安全、可回收利用等优点^[1]。但是其存在导热性差、相变过程中体积变化大、容易发生泄漏等缺点,而微胶囊技术可以很好地解决这类问题^[2],因此相变材料的微胶囊化成为一

种趋势。

相对于有机微胶囊壳材,无机壳材可以有效提高相变微胶囊的导热性,克服有机相变微胶囊传热性能差的缺点。Yu等^[3]利用CaCO₃包覆正二十烷制备了导热性能良好的相变微胶囊;SiO₂微球由于表面带有大量的羟基、分散性能好,具有优越的化学稳定性、补强性、增稠性和触变性,在催化剂^[4]、陶

收稿日期:2018-07-27;修回日期:2019-01-31

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0309100);装备预研教育部联合基金项目(2019);江苏高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师培养对象资助项目(2016[15]);江苏省“双创计划”科技副总项目(FZ20180843);江苏省先进纺织工程技术中心开放基金科研项目(XJFZ/2018/04);江南大学大学生创新训练计划项目(2018224Y)

作者简介:吴越(1998-),女,本科生,主要研究方向为热能存储材料,18352486508@163.com;蔡以兵(1979-),男,博士,教授,主要研究方向为热能存储材料、功能纺织材料,通讯联系人,yibingcai@163.com。

瓷、颜料、制药等工业领域应用广泛^[5]。Liu 等^[6]利用 SiO₂ 为壳材包覆正二十烷制备相变微胶囊,测得的热导率约为正二十烷的 9 倍。

石蜡相变材料具有较高的相变潜热、相变温度范围较大、化学性质稳定、价廉易得,是目前应用最为广泛的一种相变材料。因此,笔者以相变材料石蜡为芯材,正硅酸四乙酯为硅源,通过界面水解缩聚制备 SiO₂ 为壳材的石蜡相变微胶囊,并对其结构与热性能进行测试,表征其结构形貌、热存储性能、热稳定性以及传热性能,为石蜡相变微胶囊材料在不同能源储运领域的应用提供基础。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

切片石蜡 (PA, 54 ~ 56℃)、正硅酸四乙酯 (TEOS)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB)、无水乙醇、氨水 (NH₃·H₂O, 25%), 国药集团化学试剂有限公司生产。

超声波清洗器 (KH-300DB), 昆山禾创超声仪器有限公司生产; 集热式磁力搅拌器 (DF-101S), 巩义市予华仪器有限责任公司生产; 真空干燥箱 (DZF-6050), 上海精宏实验设备有限公司生产; 扫描电子显微镜 (SU1510), 日本日立公司生产; 傅里叶变换红外光谱仪 (Nicolet iS10), 美国赛默飞世尔科技有限公司生产; 差示扫描量热仪 (TA-Q200C), 热重分析仪 (Q500), 美国 TA 仪器公司生产; 恒温加热平台 (JF-956S), 东莞市长安金锋电子工具厂生产; 压片机 (YP-2), 上海山岳科学仪器有限公司生产; 红外热成像仪 (R500EX), 日本 NEC-Avio 公司生产。

1.2 石蜡相变微胶囊的制备

分别称取 2 g PA 和 1.5 g CTAB 于 250 mL 三颈烧瓶中, 加入 10 mL 正戊醇和 100 mL 无水乙醇, 将上述混合物在 65℃ 下超声分散 10 min, 随后在相同温度下搅拌 60 min; 逐滴加入 6 mL 正硅酸四乙酯, 在 65℃ 下继续搅拌 60 min 后逐滴加入 2 mL 氨水 (质量分数为 25%), 恒温搅拌 18 h 后反应结束; 将反应完成后的溶液离心沉淀, 转速为 6 000 r/min, 时间为 15 min, 离心后倒出上清液, 向沉淀中加入无水乙醇继续离心, 至少重复 3 次; 沉淀洗涤干净后在 50℃ 下干燥 12 h 后得到石蜡相变微胶囊 (PA@SiO₂)。

1.3 测试与表征

1.3.1 SEM 分析

将制备的 PA@SiO₂ 相变微胶囊制样, 并对其

表面进行喷金处理, 通过 SEM 观察样品的表面形态。

1.3.2 FT-IR 分析

将 PA、SiO₂ 及 PA@SiO₂ 相变微胶囊分别以 1:100 的质量比与干燥过的 KBr 在研钵中研磨成均匀的混合物, 取少量混合物制成适宜 FT-IR 测量大小的压片。将制好的压片置于红外光谱仪中, 设定程序以 4 cm⁻¹ 的分辨率在 400~4 000 cm⁻¹ 的波长范围内进行测试。

1.3.3 DSC 分析

分别称取 5 mg 左右的 PA、PA@SiO₂ 相变微胶囊样品置于铝制坩埚内, 同时取 1 个空坩埚作为参比样。设定 DSC 测试中 N₂ 气流为 50 mL/min, 以 5℃/min 的升温速率从 20℃ 升温至 80℃, 然后又以 5℃/min 的降温速率从 80℃ 降温至 20℃。

1.3.4 TGA 分析

称取 5 mg 左右的 PA、PA@SiO₂ 相变微胶囊样品, 利用美国 TA 公司生产的 D8 型热重分析仪对其进行热重分析, 测试温度范围为 50~450℃, 升温速率为 10℃/min, N₂ 流速为 50 mL/min, 所得结果使用 Origin 作图软件进行分析。

1.3.5 定形效果及导热速率 (红外热成像)

分别取适量 PA 与 PA@SiO₂ 相变微胶囊粉末, 用压片机在 5~10 MPa 压力下分别压片制样。将 2 种压片样品共同放置在恒温加热平台上, 首先将材料从室温升温至相变材料的相变温度以上, 然后关闭加热平台, 使样品逐渐降温, 与此同时调节红外热成像仪的高度与距离, 观察样品温度变化及成像效果。

2 结果与讨论

2.1 结构与形貌

利用扫描电子显微镜对制备的 PA@SiO₂ 相变微胶囊进行形貌观察, 结果如图 1 所示。由图 1 可以看出, 石蜡相变微胶囊具有球形颗粒外观。此外,

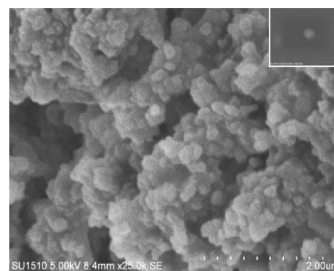


图 1 石蜡相变微胶囊的 SEM 图

图中出现的不规则粘合物为体系中未能包覆相变材料的 TEOS 水解缩聚产物。

PA、SiO₂ 及 PA@SiO₂ 相变微胶囊的 FT-IR 谱图如图 2 所示。由图 2 中谱线,位于 2 918 cm⁻¹ 和 2 849 cm⁻¹ 处的 2 个吸收峰分别对应于—CH₂ 的对称伸缩振动峰,1 473 cm⁻¹ 和 1 384 cm⁻¹ 处的 2 个吸收峰分别对应于—CH₃ 和—CH₂ 基团的变形振动峰,720 cm⁻¹ 处的吸收峰来自—CH₂—的面内摇摆振动。在 SiO₂ 的光谱图中,位于 1 090、799 cm⁻¹ 及 464 cm⁻¹ 处的 3 个吸收峰对应于 Si—O—Si 的弯曲振动峰。在 SiO₂ 包覆切片 PA 获得的微胶囊的光谱图中可以发现以上的所有吸收峰。另外,3 个样品的图谱中均可见 3 440 cm⁻¹ 和 1 640 cm⁻¹ 两处吸收峰,分别对应—OH 的反对称伸缩振动和弯曲振动,这主要是因为制作压片时 KBr 在空气中吸收水分所致^[7]。除上述特征峰以外,无其他新的吸收峰,表明 PA 已被 SiO₂ 包覆,且在包覆过程中除了正硅酸四乙酯的水解与缩聚反应外没有发生其他化学反应。

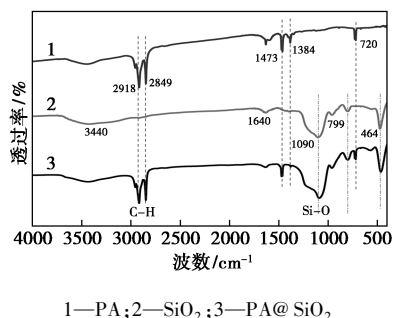


图 2 PA、SiO₂ 及 PA@SiO₂ 相变微胶囊的 FT-IR 谱图

2.2 储热性能分析

相变材料能量存储的能力可以通过其在升降温过程中的热焓表示,PA 和相变微胶囊 PA@SiO₂ 的熔融和结晶过程的 DSC 曲线图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,切片石蜡的典型吸收峰有 2 处^[8],分别

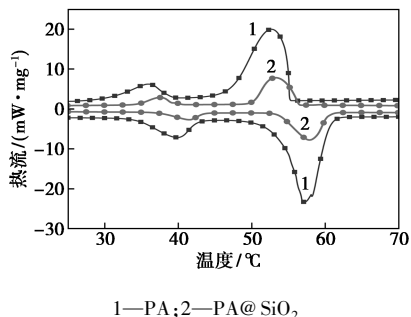


图 3 石蜡及其相变微胶囊的 DSC 曲线

在 34.39°C 和 54.53°C,分别对应石蜡的 α 晶体和 β 晶体的结晶^[9]。

通过 TA Universal Analysis 2000 热分析软件针对主要吸收峰(β)分析得到的熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)、熔融焓值(ΔH_m)和结晶焓值(ΔH_c)等数据如表 1 所示。由表 1 中数据可知,PA 的熔融温度和熔融热焓分别为 54.53°C 和 148.80 kJ/kg,结晶温度和结晶热焓分别为 55.14°C 和 150.30 kJ/kg;PA@SiO₂ 的熔融温度和熔融热焓分别为 53.64°C 和 67.19 kJ/kg,结晶温度和结晶热焓分别为 56.45°C 和 66.89 kJ/kg。PA@SiO₂ 中 PA 的包覆率(R_{en})、热效率(E_{es})及工作效率(C_{es})的计算式分别为:

$$R_{en} = \Delta H_m / \Delta H_{pcm} \times 100\% \quad (1)$$

$$E_{es} = (\Delta H_m + \Delta H_c) / (\Delta H_{mpcm} + \Delta H_{cpcm}) \times 100\% \quad (2)$$

$$C_{es} = E_{es} / E_{en} \times 100\% \quad (3)$$

其中: R_{en} 为相变微胶囊中 PA 的包覆率,%; ΔH_m 为相变微胶囊的熔融焓,kJ/kg; ΔH_{mpcm} 为 PA 的熔融焓,kJ/kg; ΔH_c 为相变微胶囊的结晶焓,kJ/kg; ΔH_{cpcm} 为 PA 的结晶焓,kJ/kg; E_{es} 为相变微胶囊的热效率,%; C_{es} 为相变微胶囊中所包覆 PA 的工作效率,%。

表 1 DSC 数据

样品	$T_m/^\circ\text{C}$	ΔH_m	T_c	ΔH_c	$R_{en}/\%$	$E_{es}/\%$	$C_{es}/\%$
PA	54.53	148.80	55.14	150.30	—	—	—
PA@SiO ₂	53.64	67.19	56.45	66.89	45.15	44.83	99.29

相变微胶囊的热效率及工作效率是衡量相变储能材料热性能的重要参数。其中,相变微胶囊的热效率与微胶囊的芯壳比即微胶囊中相变材料的包覆率有关,包覆率越高,热效率也就越高;工作效率用于表征微胶囊中包覆的相变材料能否进行正常熔融和结晶。由表 1 中数据可知,石蜡相变微胶囊的热效率可达 44.83%,具有较高的相变潜热,PA@SiO₂ 中 PA 的工作效率可达 99.29%,即 99% 以上的 PA 可以在 SiO₂ 壳材中进行正常的储热和放热行为。

2.3 热稳定性测试

石蜡及其相变微胶囊的热重曲线图 4 所示。由图 4 中可以看出,PA 的热损失曲线在 277°C 时达到最大降解速率,温度到达 310°C 时质量已几乎减至 0,此时 PA 已经完全分解挥发;而在 PA@SiO₂ 的热损失曲线中,微胶囊在 279°C 时才达到最大分解速率,与 PA 相比,最大降解速率的发生温度向高温方向移动,表明 SiO₂ 作为壁材提高了微胶囊的热稳定性,制备的相变微胶囊对相变材料具有良好的包覆性。

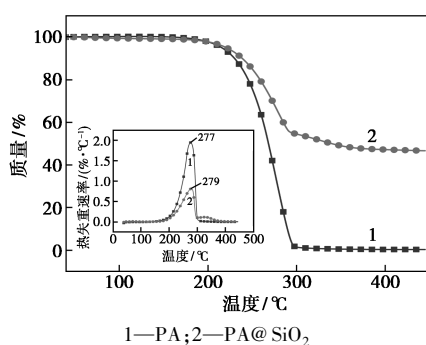


图 4 石蜡及其相变微胶囊的 TGA 曲线

2.4 定形效果与传热速率表征

利用红外热成像技术可以探测目标表面的温度分布及温度变化^[10]。石蜡及其相变微胶囊的红外

热成像效果图如图 5 所示。将压片制得的样品置于恒温加热平台上,扣除背景温度后即可清晰地呈现样品的温度。由图 5 可以看出,升温 30 s 后,样品表面温度出现明显差异,相变微胶囊 S1 的升温速率明显高于未被包覆的石蜡;升温 60 s 后,石蜡达到熔融温度并开始溢出,而微胶囊仍保持完整形貌,表面干燥平滑,且温度保持在相变温度左右,说明制备的相变微胶囊具有一定的温度调节能力,微胶囊化更有效防止了石蜡材料由于相变导致的泄漏;关闭加热平台,使样品自然降温约 90 s 后,相变微胶囊表面温度已接近 30°C,而熔融变形的石蜡最高温度仍可达 50°C,即相变温度左右,表明 SiO₂ 有效提高了相变材料的热传导速率。

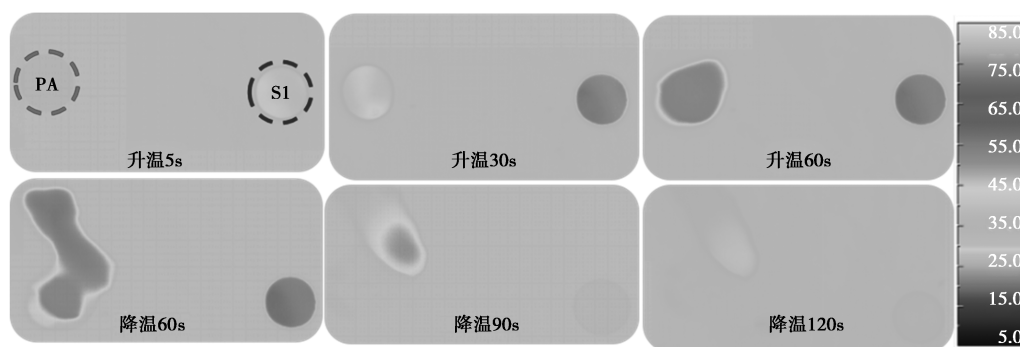


图 5 石蜡及其相变微胶囊红外热成像

注:PA 为石蜡,S1 为 PA@SiO₂ 相变微胶囊。

3 结论

利用 TEOS 在油水界面的水解缩聚包覆相变材料石蜡,成功制备了具有一定相变潜热的 PA@SiO₂ 相变微胶囊。测试结果表明,制备的相变微胶囊具有球形颗粒外观以及较高的相变潜热,熔融温度和熔融热焓分别为 53.64°C 和 67.19 kJ/kg,其热效率可达 44.83%,且被包覆的相变材料的工作效率在 99% 以上;TGA 测试表明,SiO₂ 的包覆提高了石蜡在使用过程中的热稳定性。此外,相变微胶囊与石蜡在升降温过程中得到的红外热成像表明,以 SiO₂ 为壳材可以有效提高相变材料的升降温速率,且对固-液类相变材料具有很好的包覆效果,可以防止其在使用中由于体积变化导致的泄漏。

参考文献

- [1] Şahan N, Paksoy H. Determining influences of SiO₂, encapsulation on thermal energy storage properties of different phase change materials[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017, 159: 1-7.
- [2] Hawlader M N A, Uddin M S, Khin M M. Microencapsulated PCM thermal-energy storage system[J]. Applied Energy, 2011, 74(1): 195-202.
- [3] Yu S, Wang X, Wu D. Microencapsulation of *n*-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation[J]. Applied Energy, 2014, 114(2): 632-643.
- [4] 王洪友, 邵逊哲, 王丽, 等. SiO₂ 改性钨钨催化剂的 NH₃-SCR 反应性能[J]. 稀有金属, 2018, 1: 53-58.
- [5] 韩延东. 利用 Stöber 法制备纳米结构 SiO₂ 粒子[D]. 长春: 吉林大学, 2007.
- [6] Liu H, Wang X, Wu D. Tailoring of bifunctional microencapsulated phase change materials with CdS/SiO₂, double-layered shell for solar photocatalysis and solar thermal energy storage[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 134: 603-614.
- [7] 付路军, 董发勤, 何平, 等. 癸酸-肉豆蔻酸/硅藻土定形相变储能材料制备及性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(10): 1465-1468.
- [8] Cai Y, Hu Y, Song L, et al. Preparation and flammability of high density polyethylene/paraffin/organophilic montmorillonite hybrids as a form stable phase change material[J]. Energy Conversion & Management, 2007, 48(2): 462-469.
- [9] Yu S, Wang X, Wu D. Self-assembly synthesis of microencapsulated neicosane phase-change materials with crystalline-phase-controllable calcium carbonate shell[J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 3519-3529.
- [10] Wang T, Wang S, Luo R, et al. Microencapsulation of phase change materials with binary cores and calcium carbonate shell for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2016, 171: 113-119. ■