

# 纳米颗粒对赤藻糖醇/甘露糖醇 稳定性影响的实验研究

王 宁, 齐承英, 张瑞瑞, 宋亚伟, 杨 宾\*  
(河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401)

**摘要:**以赤藻糖醇/甘露糖醇为相变材料,研究了 6 种不同纳米颗粒对其稳定性的影响,并与纯赤藻糖醇的稳定性进行比较。结果表明,氮化硼和二氧化硅表现出较好的稳定性,其中添加氮化硼的材料稳定性最大提升了 11.96%,添加二氧化硅的材料稳定性最大提升了 61.38%。

**关键词:**相变材料;赤藻糖醇;甘露糖醇;稳定性;纳米颗粒

**中图分类号:**TB34

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2021)09-0160-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.09.032

## Experimental study on effects of nanoparticles on stability of erythritol/mannitol

WANG Ning, QI Cheng-ying, ZHANG Rui-rui, SONG Ya-wei, YANG Bin\*

(School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

**Abstract:** Using erythritol/mannitol as phase change materials, the effects of six kinds of different nanoparticles on the stability of the materials are studied and compared with that of pure erythritol. The results indicate that boron nitride and silicon dioxide among six kinds of nanoparticles show better stability. The stability of the materials is increased 11.96% by adding boron nitride and 61.38% by adding silicon dioxide.

**Key words:** phase change materials; erythritol; mannitol; stability; nanoparticles

热能储存是通过最小化能量耗散来提高能源效率的有效方法。其中相变材料是通过其相变化来吸收、储存和释放热能并在一定温度范围内展现出高储存密度的优势。目前石蜡、脂肪酸、糖醇和水合盐都被作为相变材料,并根据其熔点应用于蓄热中<sup>[1-5]</sup>。但每种相变材料都存在着优缺点,如石蜡的优点是无过冷、价格低廉且无毒无腐蚀性,其缺点是低导热性、中度易燃;水合盐的优点是每单位体积的熔化潜热高、较高的热导率和较小的体积变化率,但其最大的缺点是存在过冷。近年来高相变温度的相变材料逐渐引起关注,其中糖醇因其相变温度范围和高相变焓,被认为是较为合适的相变材料。根据 Kaizawa 等<sup>[6]</sup>的研究,赤藻糖醇、木糖醇和甘露糖醇是用于高温储热系统的可靠相变材料。

章学来等<sup>[7]</sup>对纳米二氧化钛/赤藻糖醇进行熔化-凝固过程研究,绘制了时间温度曲线,并对纳米二氧化钛在质量分数不同的情况下进行体积膨胀率和密度、过冷度、相变潜热、导热系数测定。结果表

明,纳米二氧化钛对于赤藻糖醇密度有较小的波动,膨胀率呈减小的趋势,并且添加 0.1% 的纳米二氧化钛/赤藻糖醇过冷度下降 37.91%,潜热值下降 2.25%,固态导热系数增大 3.67 倍。王为等<sup>[8]</sup>对纳米氧化铝/赤藻糖醇进行了实验研究,并分析了添加的纳米颗粒对赤藻糖醇的影响,结果表明,超声震荡可以使得纳米颗粒很好地分散到基液中;添加的纳米颗粒能有效地改善赤藻糖醇的过冷度。Xu 等<sup>[9]</sup>制备了膨胀石墨/甘露糖醇复合相变材料,结果表明其复合相变材料的潜热值等于甘露糖醇的潜热乘以其质量分数,热导率随着相变材料密度的增加先上升后下降。Srikanth 等<sup>[10]</sup>利用分散技术制备了甘露糖醇/氧化铜复合相变材料,随着氧化铜质量分数的增加,相对结晶速率有所增加,并且 0.5% 的氧化铜/甘露糖醇的导热系数比纯甘露糖醇提高 25.2%。经过 100 次熔化凝固循环后材料仍然表现出高潜热值,表现出较好的循环稳定性。Zeng 等<sup>[11]</sup>通过 DSC 得到赤藻糖醇/甘露糖醇的二元体系发现共晶组的

收稿日期:2020-10-10;修回日期:2021-07-10

基金项目:河北省自然科学基金(E2019202089);天津市重点研发计划(18YFHBZC00030);大型公共建筑空调系统智慧运营管理关键技术研究(2018-K1-009)

作者简介:王宁(1995-),男,硕士研究生,研究方向为可再生能源利用与建筑节能技术,wn15148767308@163.com;杨宾(1980-),男,副教授,研究方向为建筑节能与可再生能源,通讯联系人, Yangbin0720@hebut.edu.cn。

摩尔质量分数(赤藻糖醇摩尔分数为0.87),加入膨胀石墨获得膨胀石墨/共晶复合形状稳定的相变材料。当膨胀石墨质量分数为10%时,与共晶混合物相比热导率增加了408%,并且大大降低了过冷。Shao等<sup>[12]</sup>对赤藻糖醇/甘露糖醇(赤藻糖醇摩尔分数为0.84)进行了等温熔化和结晶循环和DSC测试,结果表明,赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物相比于纯赤藻糖醇的过冷度有所降低,同时熔点和熔化潜热相比纯赤藻糖醇也有所降低。

笔者对加入不同的纳米颗粒的赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物分别进行稳定性实验,研究不同纳米颗粒在2种相变材料中的稳定性,选择出性能较好的纳米颗粒以及二元共晶混合物,提高其储热效率。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

材料:赤藻糖醇,山东滨州三元生物科技有限公司生产;甘露糖醇,青岛明月海藻集团有限公司生产;纳米颗粒,北京德科岛金科技有限公司生产。

设备:DF-101T型集热式恒温加热磁力搅拌器(搅拌速度为0~3 000 r/min);VCY500超声波处理器(最大超声功率为500 W);BSM220.4电子天平(精度为0.000 1 g,最大量程为20 g);DC-0506-II超级恒温槽[温度范围(-5±0.05)℃~(160±0.05)℃];E5紫外-可见分光光度计(波长范围190~1 100 nm,透射比最大允许误差±0.5%)。

### 1.2 稳定性评价方法

利用E5紫外-可见分光光度计测试相变材料的瞬态吸光度变化情况,考察纳米流体稳定性。利用入射光能量与透射光能量的差值与样品的浓度与厚度成反比的关系。在测试过程中,由于实验样品稳定性较差,纳米流体发生团聚或下沉,进而引发吸光度下降,因此,通过回收光能量来评估样品的稳定性。在本实验中,相对吸光度被定义为吸收光能量 $I_a$ 与入射光能量 $I$ 的比值,其中吸光度的表达式为:

$$A = \log[I/(I - I_a)] = klc$$

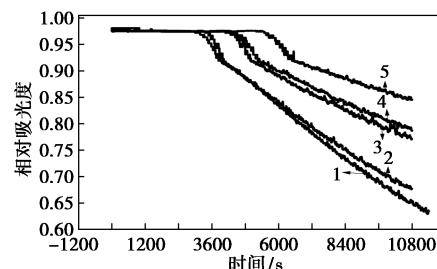
式中: $A$ 为吸光度; $K$ 为物质的摩尔吸收系数; $l$ 为样品吸收厚度; $c$ 为样品浓度。

## 2 结果与讨论

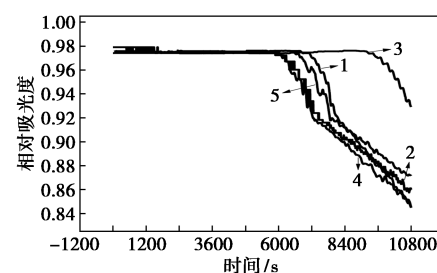
### 2.1 氮化硼对赤藻糖醇/甘露糖醇的影响

将处理好的氮化硼/赤藻糖醇和氮化硼/赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物分别置于紫外-可见光分光光度计中进行稳定性测试,得到相对吸光度曲线如图1所示。

醇/甘露糖醇二元共晶混合物分别置于紫外-可见光分光光度计中进行稳定性测试,得到相对吸光度曲线如图1所示。



(a) 赤藻糖醇



(b) 赤藻糖醇/甘露糖醇

1—0.1%;2—0.3%;3—0.5%;4—0.7%;5—1.0%

图1 各质量分数氮化硼颗粒对赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇的影响

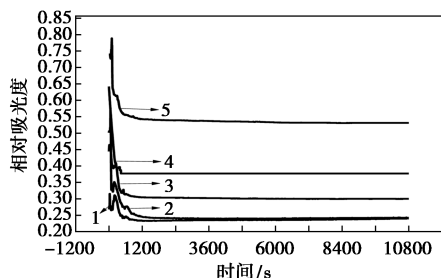
由图1可知,氮化硼/赤藻糖醇和氮化硼/赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物在3 h内各质量分数均发生了明显沉降。由表1可以看出,赤藻糖醇的总体吸光度(总体吸光度为相对吸光度在测试时间内的总体水平,用测试时间内相对吸光度的积分值来表示)随着氮化硼纳米颗粒质量分数的增加而增加;赤藻糖醇/甘露糖醇的总体吸光度随着氮化硼纳米颗粒质量分数的增加先增大后降低再增大。对比加入氮化硼的赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇,赤藻糖醇/甘露糖醇的总体吸光度更高,不同质量分数下都有不同程度的提升。其中,在质量分数为0.1%时提升的百分比最大,为11.96%;质量分数为1.0%时提升的百分比最小,为1.56%。

表1 各质量分数氮化硼的赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇总体吸光度比较

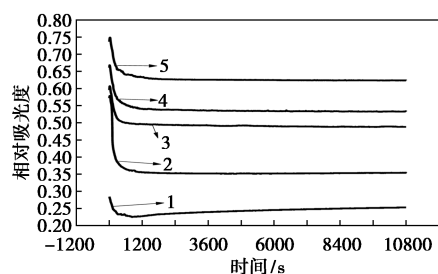
质量分数/ %	赤藻糖醇 总体吸光度	赤藻糖醇/甘露糖醇 总体吸光度	提升百分比/ %
0.1	9166.63	10262.97	11.96
0.3	9258.50	10217.11	10.35
0.5	9744.76	10500.24	7.75
0.7	9822.97	10174.21	3.58
1.0	10105.78	10263.65	1.56

### 2.2 二氧化硅对赤藻糖醇/甘露糖醇的影响

将处理好的二氧化硅/赤藻糖醇和二氧化硅/赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物分别置于紫外-可见分光光度计中进行稳定性测试,得到相对吸光度曲线如图 2 所示。



(a) 赤藻糖醇



(b) 赤藻糖醇/甘露糖醇

1—0.1%; 2—0.3%; 3—0.5%; 4—0.7%; 5—1.0%

图 2 各质量分数二氧化硅颗粒对赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇的影响

由图 2 可知,赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物在 3 h 内均稳定性较差。原因是二氧化硅白色粉末和相变材料混合搅拌以后形成的是透明液体。用该方法测试其稳定性没有明显效果,建议采用 zeta 电位法、粒径分析法等。由表 2 可以看出,赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇的总体吸光度随着二氧化硅纳米颗粒质量分数的增加而增加。对比加入二氧化硅的赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇,赤藻糖醇/甘露糖醇的总体吸光度更高一些,不同质量分数下都有不同程度的提升。其中,在质量分数为

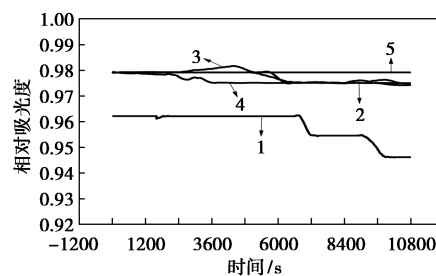
表 2 各质量分数二氧化硅的赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇总体吸光度比较

质量分数/ %	赤藻糖醇 总体吸光度	赤藻糖醇/甘露糖醇 总体吸光度	提升百分比/ %
0.1	2572.809	2627.261	2.12
0.3	2670.862	3853.743	44.29
0.5	3300.428	5326.353	61.38
0.7	4107.175	5814.019	41.56
1.0	5832.354	6787.529	16.38

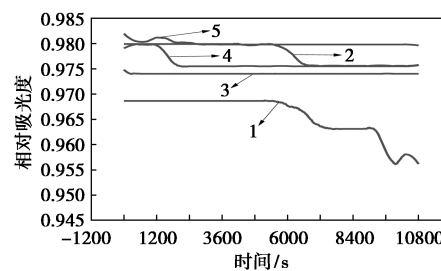
0.5%时提升的百分比最大,为 61.38%;质量分数为 0.1%时提升的百分比最小,为 2.12%。

### 2.3 氧化锌对赤藻糖醇/甘露糖醇的影响

将处理好的氧化锌/赤藻糖醇和氧化锌/赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物分别置于紫外-可见分光光度计中进行稳定性测试,得到相对吸光度曲线如图 3 所示。



(a) 赤藻糖醇



(b) 赤藻糖醇/甘露糖醇

1—0.1%; 2—0.3%; 3—0.5%; 4—0.7%; 5—1.0%

图 3 各质量分数氧化锌颗粒对赤藻糖醇和赤藻糖醇甘露糖醇的影响

由图 3 可知,赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物的稳定性在 3 h 内,氧化锌质量分数为 0.1%时发生较大幅度的波动,而质量分数为 0.3%、0.5%、0.7%、1.0%时表现出良好的稳定性。其波动的原因主要是纳米颗粒在相变材料内发生运动。从结果中可以看出,氧化锌各个质量分数表现出良好的稳定性。由表 3 可以看出,赤藻糖醇的总体吸光度随着氧化锌纳米颗粒质量分数的增加先增大再降低然后再增大;赤藻糖醇/甘露糖醇的总体吸光度随着氧化锌纳米颗粒质量分数的增加先增大后降低再增大。这是由于随着纳米颗粒的不断增多,在一定的超声时间和功率下,颗粒之间发生团聚现象,故而吸光度会有所降低。对比加入氧化锌的赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇,赤藻糖醇/甘露糖醇的总体吸光度更高一些,不同质量分数下都有不同程度的提升,在质量分数为 0.3%时,赤藻糖醇的稳定性要优于赤藻糖醇/甘露糖醇,提升百分比为 0.37%;在质量分数为 0.1%时提升的百分比最大,

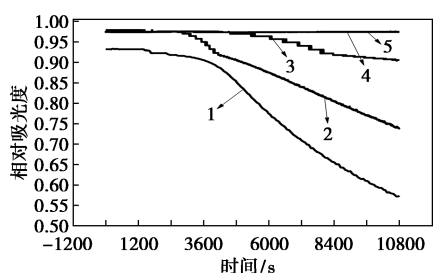
为0.76%。

表3 各质量分数氧化锌的赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇总体吸光度比较

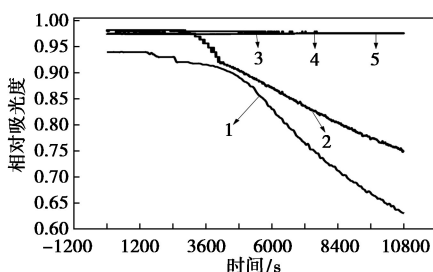
质量分数/ %	赤藻糖醇 总体吸光度	赤藻糖醇/甘露糖醇 总体吸光度	提升百分比/ %
0.1	10351.42	10430.50	0.76
0.3	10556.61	10563.02	0.06
0.5	10558.48	10519.67	-0.37
0.7	10541.28	10542.36	0.01
1.0	10575.31	10584.18	0.08

## 2.4 氧化镁对赤藻糖醇/甘露糖醇的影响

将处理好的氧化镁/赤藻糖醇和氧化镁/赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物分别置于紫外-可见分光光度计中进行稳定性测试,得到相对吸光度曲线如图4所示。



(a) 赤藻糖醇



(b) 赤藻糖醇/甘露糖醇

1—0.1%; 2—0.3%; 3—0.5%; 4—0.7%; 5—1.0%

图4 各质量分数氧化镁颗粒对赤藻糖醇和赤藻糖醇甘露糖醇的影响

由图4可知,氧化镁/赤藻糖醇稳定性在3h内,氧化镁质量分数为0.1%、0.3%、0.5%时都发生明显的沉降,而质量分数为0.7%和1.0%时表现出良好的稳定性。氧化镁/赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物稳定性在3h内,氧化镁质量分数为0.1%和0.3%时发生明显的沉降,而质量分数为0.5%、0.7%和1.0%时表现出良好的稳定性。由表4可以看出,赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇的总体吸光度随着氧化镁纳米颗粒质量分数的增加而增加。对比加入氧化镁的赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇,赤藻

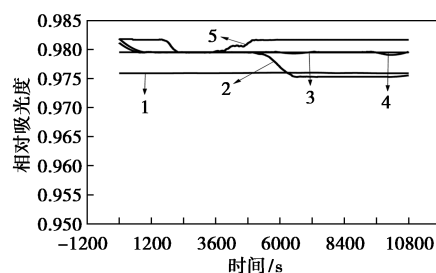
糖醇/甘露糖醇的总体吸光度更高一些,不同质量分数下都有不同程度的提升。其中,在质量分数为0.1%时提升的百分比最大,为4.56%;质量分数为0.3%时提升的百分比最小,为0.03%。

表4 各质量分数氧化镁的赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇总体吸光度比较

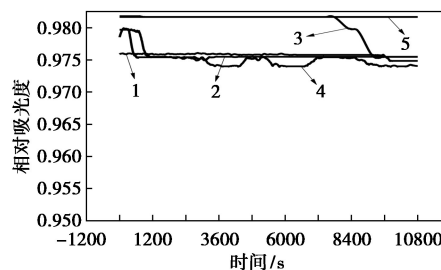
质量分数/ %	赤藻糖醇 总体吸光度	赤藻糖醇/甘露糖醇 总体吸光度	提升百分比/ %
0.1	8533.751	8922.798	4.56
0.3	9545.066	9547.927	0.03
0.5	10286.900	10530.220	2.37
0.7	10527.970	10534.340	0.06
1.0	10527.780	10560.840	0.31

## 2.5 二氧化钛对赤藻糖醇/甘露糖醇的影响

将处理的二氧化钛/赤藻糖醇和二氧化钛/赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物分别置于紫外-可见分光光度计中进行稳定性测试,得到相对吸光度曲线如图5所示。



(a) 赤藻糖醇



(b) 赤藻糖醇/甘露糖醇

1—0.1%; 2—0.3%; 3—0.5%; 4—0.7%; 5—1.0%

图5 各质量分数二氧化钛颗粒对赤藻糖醇和赤藻糖醇甘露糖醇的影响

由图5可知,赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物的稳定性在3h内均表现出较好的稳定性,其中有较小的波动。由表5可以看出,赤藻糖醇的总体吸光度随着二氧化钛纳米颗粒质量分数的增加先增加后下降,赤藻糖醇/甘露糖醇的总体吸光度随着二氧化钛纳米颗粒质量分数的增加先增大后降低再增大。对比加入二氧化钛的赤藻糖醇和赤藻

糖醇/甘露糖醇,二者均没有明显地提升,主要是由于在 3 h 内稳定性较好没有发生明显的沉降。其中,在质量分数为 0.7% 时提升的百分比最大,为 0.47%;在质量分数为 0.1% 时提升的百分比最小,为 0.02%。

表 5 各质量分数二氧化钛的赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇总体吸光度比较

质量分数/ %	赤藻糖醇 总体吸光度	赤藻糖醇/甘露糖醇 总体吸光度	提升百分比/ %
0.1	10540.45	10538.17	-0.02
0.3	10558.44	10538.38	-0.19
0.5	10579.29	10588.81	0.09
0.7	10579.64	10529.66	-0.47
1.0	10596.92	10602.19	0.05

### 3 结论

研究了不同纳米颗粒对赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇稳定性的影响,结果表明,以赤藻糖醇/甘露糖醇二元共晶混合物为相变材料,添加的 6 种纳米颗粒中,氮化硼和二氧化硅表现出的稳定性优于赤藻糖醇,其中添加氮化硼最大提升 11.96%,添加二氧化硅最大提升 61.38%。氧化铝/赤藻糖醇的稳定性优于赤藻糖醇/甘露糖醇。添加二氧化钛、氧化镁和氧化锌的纳米流体测试阶段稳定性较好,赤藻糖醇和赤藻糖醇/甘露糖醇的稳定性差异不太明显。

### 参考文献

[1] 田东东,王会,刁永发,等.金属泡沫/石蜡复合相变材料融化传热特性的可视化实验研究[J].西安交通大学学报,2020,(3):

1-10.

[2] 顾庆军,费华,王林雅,等.脂肪相变储能材料热性能研究进展[J].化工进展,2019,38(6):2825-2834.

[3] Jia Rui, Sun Keyan, Li Rongchun, *et al.* Capacities of some sugar alcohols as phase change materials for thermal energy storage applications[J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2017, 115, 233-248.

[4] 戴远哲,唐波,张振宇,等.多孔载体基水合盐相变材料热物性研究进展[J].精细化工,2020,37(9):1755-1761,1824.

[5] Manish K. Rathod, Jyotirmay Banerjee. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 18: 246-258.

[6] Kaizawa, Maruoka, Kawai, *et al.* Thermophysical and heat transfer properties of phase change material candidate for waste heat transportation system[J]. Heat Mass Transfer, 2008, 44: 763-769.

[7] 章学来,丁锦宏,罗孝学,等.纳米二氧化钛-赤藻糖醇储能体系实验研究[J].制冷学报,2016,37(1):70-76.

[8] 王为,章学来,韩中,等.纳米氧化铝与赤藻糖醇复合相变材料的实验研究[J].化学工程,2012,40(10):21-24.

[9] Xu Tao, Chen Qinglin, Huang Gongsheng, *et al.* Preparation and thermal energy storage properties of d-Mannitol/expanded graphite composite phase change material[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 155: 141-146.

[10] Srikanth Salyan, Suresh S. Study of thermo-physical properties and cycling stability of d-Mannitol-copper oxide nanocomposites as phase change materials[J]. Journal of Energy Storage, 2018, 15: 245-255.

[11] Zeng Julan, Chen Yuhang, Shu Li, *et al.* Preparation and thermal properties of exfoliated graphite/erythritol/mannitol eutectic composite as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 178: 84-90.

[12] Shao Xuefeng, Yang Sheng, Wang Chao, *et al.* Screening of sugar alcohols and their binary eutectic mixtures as phase change materials for low-to-medium temperature thermal energy storage. (II): Isothermal melting and crystallization behaviors[J]. Energy, 2019, 180: 572-583. ■

(上接第 159 页)

[3] Veregue F R, de Lima H H C, Ribeiro S C, *et al.* MCM-41/chondroitin sulfate hybrid hydrogels with remarkable mechanical properties and superabsorption of methylene blue[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 247: 116558.

[4] Nada A A, Bekheet M F, Roualdes S, *et al.* Functionalization of MCM-41 with titanium oxynitride deposited via PECVD for enhanced removal of methylene blue[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 274: 505-515.

[5] 代国宾,高书霞,王德义,等. TiO<sub>2</sub> 纳米晶制备条件对降解亚甲基蓝的影响研究[J]. 水处理技术, 2019, 45(6): 33-37.

[6] 陈平,王晨,王瑶. MCM-41 介孔分子筛合成与改性的研究进展

[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(9): 3024-3029, 3035.

[7] Yılmaz M S, Özdemir Ö D, Pişkin S. Synthesis and characterization of MCM-41 with different methods and adsorption of Sr<sup>2+</sup> on MCM-41[J]. Research on Chemical Intermediates, 2015, 41(1): 199-211.

[8] 陈炳才,何倩,胡森,等. MCM-41 分子筛合成与官能化的研究进展及应用[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(6): 546-552, 558.

[9] 潘兆琪,韦郁梅,刘家诚,等. Fe-MCM-41 分子筛催化臭氧氧化水中磺胺研究[J]. 科技创新导报, 2019, (29): 94-97.

[10] 马守涛,田然,孙发民,等. MCM-41/HY 介-微孔复合分子筛的合成与表征[J]. 应用科技, 2010, 37(1): 50-52. ■