

负载相变材料的埃洛石杂化气凝胶的制备及性能研究

房爱省¹, 李海明², 李洪彦^{2*}

(1. 华燧(天津)新材料科技有限公司, 天津 300350;

2. 天津城建大学材料科学与工程学院, 天津 300384)

摘要:以负载了甲基丙烯酸甲酯(MMA)和相变材料的埃洛石纳米管(HNTS)为载体,与改性氧化石墨烯共同构建负载相变材料的杂化气凝胶(HGA)。聚合物单体被引入到HNTS管腔中,通过聚合形成聚合物纳米线,与相邻石墨烯(GO)纳米片相互作用,将HNTS和GO紧密连接,形成三维(3D)多孔杂化气凝胶。当样品负载时,载荷将在GO纳米片、HNTS和聚合物纳米线之间有效传递。通过SEM、FT-IR、比表面积和孔径测试等表征了HGA的成功制备。通过压缩性能测试、激光显微拉曼光谱研究了HGA的应力传递行为。测试了材料的热性能,分析了其相变行为。结果表明,PMMA聚合物链和HNTS可以增强杂化气凝胶的结构,HGA中的相变材料在低温发生相变并具有良好的隔热保温性能。

关键词:埃洛石;甲基丙烯酸甲酯;相变材料;石墨烯;杂化气凝胶;隔热

中图分类号:TB332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S2-0260-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.046

Preparation and property study of halloysite hybridized aerogel loaded with phase change material

FANG Ai-xing¹, LI Hai-ming², LI Hong-yan^{2*}

(1. Huayi (Tianjin) New Materials Technology Co., Ltd., Tianjin 300350, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China)

Abstract: Halloysite nanotubes (HNTS) loaded with methyl methacrylate (MMA) and phase change materials are used as carrier to construct hybridized aerogel (HGA) together with modified graphene oxide. Polymer nanowires are formed through polymerizing monomers in HNTS lumen. Polymer nanowires interact with adjacent graphene (GO) nanosheets to closely connect HNTS and GO to form three-dimensional (3D) porous hybrid aerogel. Loads are efficiently transported among GO nanosheets, HNTS, and polymer nanowires as the samples are force-loaded. Successful preparation of HGA is demonstrated through SEM, FT-IR, specific surface area, and pore size tests. The stress-transfer behavior of hybridized aerogel is studied by means of compressive property tests and laser microscopic Raman spectroscopic characterization. Phase change behavior of the aerogel material is analyzed, and the thermal properties are tested. Study results show that both PMMA polymer chains and HNTS can enhance the structure of HGA, and the phase change material in HGA changes its phase at low temperature, and provides a promising thermal insulation property.

Key words: halloysite; methyl methacrylate; phase change material; graphene; hybrid aerogel; heat insulation

相变材料(phase change materials, PCMs)在相变过程中吸收或释放大量热量,有机PCM导热系数低、潜热高,在热防护方面具有很大潜力^[1-2]。脂肪酸如癸酸、月桂酸因热容高、热稳定性好、过冷度低等特点常在热防护方面应用^[3]。然而,有机PCM相变过程中的泄漏严重影响其应用^[4-8]。目前报道的复合PCM材料强度较差^[9-11]。因此,开发具有良好抗压强度的复合相变材料极其重要。埃洛石纳米管(HNTS)具有独特表面特性,强度高、吸附能力强、成本低。近年来,HNTS被认为是新型生物材料,由

于HNTS的机械性能和热稳定性,HNTS可用于生物降解化学/基因药物的包封与控释^[12]。

石墨烯因卓越的性能如高机械强度、柔韧性、导热性等被广泛应用。但石墨烯片容易出现不可逆团聚现象,抑制了石墨烯片的机械强度。将石墨烯片黏合构建成三维网络结构,可以避免石墨烯片的重新堆叠和不可逆团聚的出现^[13-14]。现如今,随着技术的迅速发展,需要开发具有增强的机械性能或独特功能的石墨烯基杂化气凝胶。聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)是一种有出色性能

收稿日期:2024-03-25;修回日期:2024-08-07

基金项目:天津市自然科学基金项目(18JCQNJC03000)

作者简介:房爱省(1982-),男,学士,工程师,研究方向为保温隔热气凝胶工艺研发, f@huayinm.com;李洪彦(1985-),男,博士,教授,研究方向为纳米复合材料,通讯联系人, li.hongyantcu@foxmail.com。

的丙烯酸酯类材料,适合热/熔融加工、低成本和良好的物理机械性能等优点使得其应用极为广泛。人们进行了许多尝试,利用溶液浇铸、自组装、逐层法、原位聚合等技术^[15-18]制备 PMMA/石墨烯纳米复合材料。

将 PMMA 和 MM 负载到 HNTS 管腔中,并使用 KH570 对 GO 进行改性,以期负载了 PMMA 的 HNTS 可以起到分散和交联的作用,增强 GO 的分散,减少石墨烯片的团聚,形成一种具有层次结构和互连结构的气凝胶 3D 网络,使复合相变气凝胶材料同时具有良好的机械性能和低温下的保温性能。

1 试剂与仪器

埃洛石(HNTS)为工业级试剂;肉豆蔻酸甲酯、月桂酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、石墨(325目)、浓硫酸(H_2SO_4)、高锰酸钾($KMnO_4$)、去离子水、硝酸钠($NaNO_3$)、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)、环己酮、过氧化二苯甲酰(BPO)、无水乙醇(C_2H_5OH),以上材料为分析纯;过氧化氢(H_2O_2)、盐酸(HCl)为化学纯。

场发射扫描电子显微镜(HELIOS NanoLab 600i);离心机(Allegra X-30/X-30R);电热鼓风干燥箱(LS-101);真空泵(XZ-0.5B);超声波清洗器(JD17-UP50);真空冷冻干燥设备(200 mL);真空气氛节能箱式电炉(SX-G03163Q);比表面积/孔径分析仪(Quabrorb SI-3MP);热重分析仪(Rigaku TA-50);傅里叶变换红外光谱仪(Perkin-Elmer-2000);拉曼光谱仪(RM3000);电子万能材料试验机。

2 实验方法

2.1 制备 HNTS-MP

将 0.5 mol 肉豆蔻酸甲酯加热到熔点以上,然后加入 0.5 mol 月桂酸甲酯混合,相变材料是上述二元混合物(MM),再加入 0.5 mol MMA,制得被负载材料(MP)。然后加入 0.5 g HNTS,室温下搅拌 1 h,经过超声波处理后,悬浮液被转移到真空罐中,悬浮液的嘶嘶声表明 MP 进入了 HNTS 的管腔内,然后干燥 24 h,采用索氏提取将 HNTS 上没负载的和外表面的材料萃取掉,最后干燥 24 h,得到 HNTS-MP。

2.2 制备改性氧化石墨烯片

称 2 g 石墨粉和硝酸钠 1:1 混合,加入 H_2SO_4 (96 mL)。在低温环境中搅拌使其充分混合。加入

少量 $KMnO_4$ (15 g) 在 0℃ 环境下搅拌 2 h,再置于 35℃ 的温度条件下进行 2 h 的搅拌。体系通过加入 100 mL 去离子水进行稀释后在 98℃ 下充分搅拌。充分混合后加入去离子水(200 mL)和体积分数为 30%的 H_2O_2 (25 mL) 溶液。为去除金属阳离子,加入体积分数 5%的盐酸溶液并逐步用去离子水洗涤至中性。将样品置于真空干燥箱,升温至 90℃ 干燥 20 h。通过离心获得质量浓度为 1 mg/mL 的 GO 溶液。在 GO 分散液(100 mL)中加入 20 mL KH570 的无水乙醇溶液(0.5 mg/mL),再将常温下所得混合液充分搅拌并超声分散 1 h。在 70℃ 的油浴中聚合,经冷却后洗涤离心。最后放入烘箱中干燥至质量不再发生改变得到 GO-M。

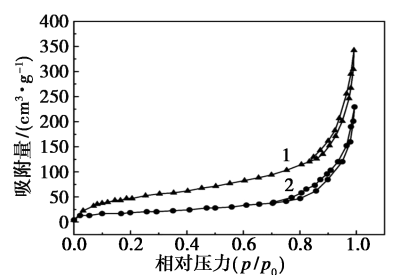
2.3 制备杂化气凝胶 HGA

用环己酮分别分散 HNT-MP 和 GO-M 再混合。加入 0.1 g 的 BPO 搅拌 10 min,超声处理后转移到四颈烧瓶。加热并通入 N_2 ,在 75℃ 下预聚合 1.5 h。之后在 90、100℃ 的油浴中进行 2 次 3 h 充分聚合。用乙醇把环己酮置换后进行冷冻干燥,获得杂化气凝胶(HGA)。同时制备了不负载相变材料的 HNTGA。

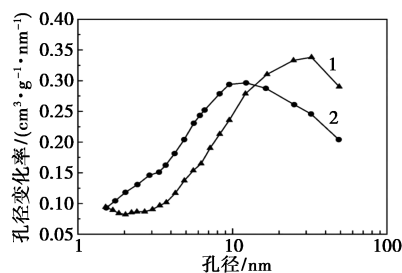
3 结果与讨论

3.1 比表面积和孔径分析

图 1 为 HNTS 和 HNTS-MP 的孔径分布和类型



(a) N_2 吸附脱附曲线



(b) 孔径分布

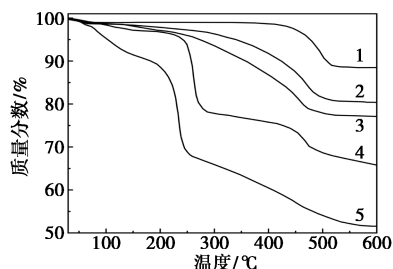
1—HNTS; 2—HNTS-MP

图 1 HNTS、HNTS-MP 的 N_2 吸附脱附曲线和孔径分布

分析。在相对压力(p/p_0)下埃洛石纳米管和 HNTS-MP 的 N_2 吸附-脱附等温线为 IV 型,具有 H3 型滞回环,是中孔结构的典型特征。相比 HNTS, HNTS-MP 的 BET 表面积从 $176 \text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $112 \text{ m}^2/\text{g}$,说明 MP 成功负载到了 HNTS 的孔中。从孔径分布可知, HNTS 和 HNTS-MP 的平均孔径尺寸分别为 17.3、10.8 nm。HNTS-MP 的平均孔径小于 HNTS,说明 MP 负载成功。

3.2 TGA 分析

如图 2 所示, HNTS 的质量损失是由于脱水和 Al-OH 中的 OH 去除,失重 10.80%。在 $200 \sim 400^\circ\text{C}$,由于 MP 降解, HNTS-MP 质量损失为 19.54%。 586.4°C 时, HNTS-MP 的失重比 HNTS 高 7.94%。HNTS-MP 的失重率和失重温度高于 HNTS,说明 MP 负载在 HNTS 中,负载量为 7.94%。GO-M 中,第一段约 5.2%的失重是吸附水的去除; 220°C 左右的第二段约 19.7%的失重,是由于含氧基团在受热后与主链脱离; $240 \sim 600^\circ\text{C}$,含氧官能团分解产生了 H_2O 和 CO_2 ,失重率约 17.8%,最终质量损失为 48.5%。GA 的失重曲线在整体上比 GO-M 缓慢,说明在 GA 的制备过程中失去大部分的含氧官能团。GA 在 600°C 的质量损失约为 22.9%,说明 GA 要比 GO-M 的热稳定性更佳。对于复合材料 HGA,与 GO-M 相同, HGA 约 100°C 时也出现了脱去吸附水造成的失重;在 $230 \sim 270^\circ\text{C}$ 出现 18.6%的明显失重,可能是 GO 的含氧官能团和 PMMA 上的不饱和末端受热与主链脱离所致。在 $400 \sim 600^\circ\text{C}$, HNTS 发生晶体结构破坏、PMMA 主链断裂、石墨烯上的含氧基团与接枝小分子被分解,发生第三阶段失重,总质量损失为 34.2%。



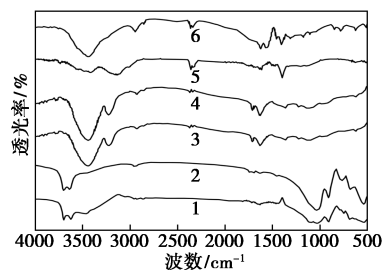
1—HNTS; 2—HNTS-MP; 3—GA; 4—HGA; 5—GO-M

图 2 HNTS、HNTS-MP、GO-M、GA 和 HGA 的 TGA 曲线

3.3 FT-IR 分析

图 3 显示了 HNTS、HNTS-MP、GO、GO-M、GA 和 HGA 的 FT-IR 谱图。HNTS 存在明显的埃洛石的特征峰, 531 cm^{-1} 附近的峰归因于 Al-O-Si 振

动。在 1034 cm^{-1} 处的峰为内部 Si-O 的振动。HNTS 内表面的 O-H 振动引起的吸收峰出现在 911 cm^{-1} 附近。垂直于 Si-O 的拉伸振动体现在 $697、753 \text{ cm}^{-1}$ 。在 1630 cm^{-1} 附近的吸收峰为所含水的羟基的振动。内外表面 Al-OH 基团的 O-H 拉伸振动在 $3696、3625 \text{ cm}^{-1}$ 处。对于 HNTS-MP, 可观察到 MMA 的特征峰,在 $1200、1148 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收峰归因于 MMA 上的 C-O 拉伸振动, C=O 的伸缩振动出现在 $1730 \text{ cm}^{-1}、2900 \text{ cm}^{-1}$ 处的则是甲基、亚甲基的吸收峰。表明 MMA 被负载到 HNTS 中。因为 MP 负载到 HNTS 管腔中,而管外的 MP 被萃取掉了,所以 HNTS-MP 的 FT-IR 光谱和 HNTS 的相似。在 GO 的 FT-IR 曲线中,代表 O-H 和 C=C 拉伸振动的吸收峰在 $3224、1624 \text{ cm}^{-1}$ 处。在约 $1219、1050 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰与环氧基和烷氧基中的 C-O 振动有关。证实了 GO 上存在大量含氧的基团。KH570 改性后的 GO-M 在 1050 cm^{-1} 处的 C-O 的拉伸振动吸收峰受 Si-O 的影响,相对 GO 更宽。在 GO 的 937 cm^{-1} 处观察到末端羧基的 O-H 振动,在改性后消失。由于引入烷基链改变了 GO 的结构,增大了分散性和层间距。GA 中 $3733、3419 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰归因于 O-H 振动。在 1415 cm^{-1} 处的峰是 C-H 的拉伸振动造成的。与 GO 相比, O-H、C=O、-COO-和 C-O-C 的振动峰急剧下降,甚至消失,表明成功还原。在 HGA 的 FT-IR 图谱中显示了每个组分的大多数相应官能团的吸收峰,强度和位置的变化与 HNT-MP 和 GO-M 的曲线有一定的可比性。对应 -COO- 中 C-O 的振动峰在 1176 cm^{-1} 处出现,在 1624 cm^{-1} 处的则对应于 C=C 的振动。 $520、3440 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归因于 HNT 上的 Al-O-Si 和吸附水中的 O-H 振动。



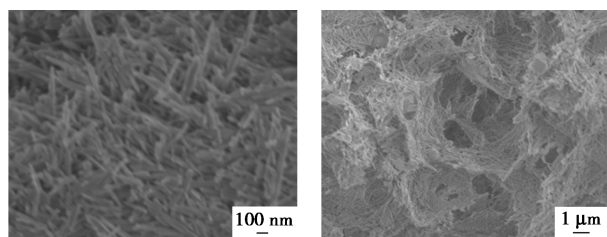
1—HNTS; 2—HNTS-MP; 3—GO; 4—GO-M; 5—GA; 6—HGA

图 3 HNTS、HNTS-MP、GO、GO-M、GA 和 HGA 的 FT-IR 光谱

3.4 微观形貌分析

图 4 中 HNT-MP 的 SEM 图像表明, HNT-MP 形态为均匀的纳米管。吸附 MP 后,埃洛石的管状

形状得以保留。HGA 的 SEM 图片中的暗场为 HGA 的孔隙,明场为复合材料的 3 维骨架。图 4(b)中, HGA 显示出无定形的、互连多孔的 3D 网络,该网络由 GO 纳米片和随机取向的 HNT-MP 组成。SEM 图显示了 GO 和 HNT-MP 的多形式互连,大多数 HNT 通过 π - π 堆叠相互作用均匀密集地附着在 GO 纳米片的表面上,有些桥接了分开的 GO 纳米片或单个 GO 纳米片中的缺陷, HNT 与石墨烯纳米片共同构建网络形成气凝胶。



(a) HNT-MP

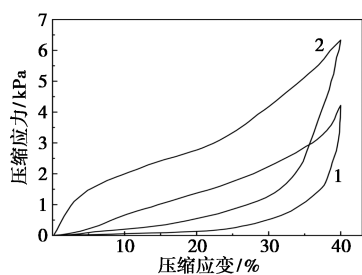
(b) HGA

图 4 HNT-MP 和 HGA 的 SEM 图

3.5 机械性能分析

3.5.1 压缩性能

为研究气凝胶的机械性能,测试对比了 GA 和 HGA 的循环压缩应力应变情况。如图 5 所示,在应变较小时,GA 的应力应变曲线近似线性,同时杂化气凝胶 HGA 在更大范围(15%)内出现了相同的响应。在此阶段后,随着压力增加,GA 和 HGA 都呈现非线性弹性行为。当应变达到 40%时,HGA 的应力比 GA 高 2.1 kPa。



1—GA;2—HGA

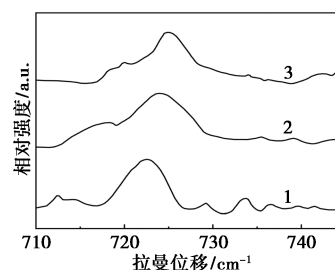
图 5 GA 和 HGA 的应力-应变曲线

HGA 的压应力普遍比 GA 的压应力更高,这种现象归因于 PMMA 聚合物链和 HNT 对杂化气凝胶结构的物理增强。单体被引入到 HNTs 管腔中,通过聚合形成聚合物纳米线,使其与相邻 GO 纳米片相互作用,将 HNTs 和 GO 紧密连接,形成三维多孔杂化气凝胶。刚性的 HNTs 被插入到气凝胶三维骨架中,增强了结构的稳定性。当样品受力负载时,载荷将在 GO 纳米片、HNTs 和聚合物纳米线之间有效

传递。

3.5.2 拉曼光谱

通过拉曼光谱曲线分析样品在施加载荷下的结构动力学。拉曼带的位置、形状和结构的变化可以解释为应力状态下的结构扰动。当气凝胶受力变形时,拉曼特征带发生改变。如图 6 所示,当应变为 0%时,HGA 中的 C—C 拉伸振动带位于 724 cm^{-1} 。当压缩应变为 5%时,分子链出现卷曲构象,谱带向低场移动。当拉伸应变为 5%时,分子链出现延伸构象,谱带向高场移动。代表 HGA 中的 C—C 振动的吸收峰因不同应变发生不同移动归因于 PMMA 主链的变形。由此可知,PMMA 聚合物链影响杂化气凝胶受力时的荷载传递。



1—HGA(5%压缩反应);2—HGA(0%应变);

3—HGA(5%拉伸应变)

图 6 不同应变下的 HGA 的高分辨拉曼光谱

拉曼带位移映射谱图显示了复合材料中不同位置的应力差异,并且可以根据载荷转移的标准偏差对数据进行量化^[19-20]。图 7 为 HGA 在压缩下的拉曼映射谱图,映射的区域颜色代表了样品的拉曼带位移。“+”和“-”分别代表聚合物分子链的拉伸和压缩状态。使用纳米压头让样品处于压缩应力下,样品在压头下承受压缩应变同时在压头周围产生拉伸应变。如图 7 所示,HGA 在内侧显示蓝移区是由于压缩应变期间的压缩应力,外侧显示 3 个分隔的红移色区是由于在拉伸应力下 PMMA 的大分子链的延伸和取向。距离压缩中心的距离越大蓝移区

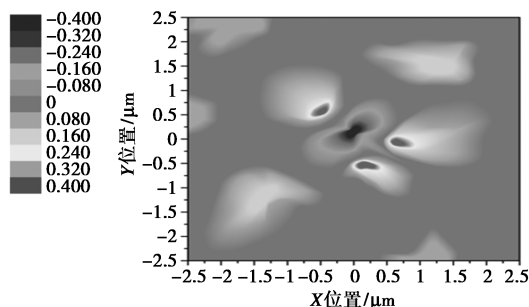


图 7 HGA 在压缩情况下的拉曼映射谱图

域中的拉曼带位移越小,3 个分隔的红移区域环绕于压缩中心点且拉曼带位移同样随着到压缩中心的距离增加而减小,表明荷载在 HGA 的三维网络结构中比在 GA 中更容易传递。

3.6 DSC 分析

MM 和 HGA 的 DSC 曲线见图 8。MM 在升温时的吸热峰为 $(-1.6 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, 在降温时的放热峰为 $(-9.6 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, 这些峰与固-液和液-固相变有关。MM 的熔化焓 (ΔH_m) 和结晶焓 (ΔH_c) 为 (123.1 ± 0.5) 、 $(109.3 \pm 0.4) \text{ J/g}$ 。当 MM 负载到 HNTS 中, HGA 的吸热峰和放热峰为 (-4.1 ± 0.2) 、 $(-10.6 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, HGA 的 DSC 曲线与 MM 相似。相比 MM, HGA 的吸热峰宽、强度弱, 吸热峰和放热峰面积小, 因此 ΔH_m 和 ΔH_c 降低, 分别为 (95.6 ± 0.3) 、 $(86.6 \pm 0.2) \text{ J/g}$ 。结果表明, 相变材料被成功负载的同时仍保持了自身的相变行为。当温度降低时发生相变, 释放潜热。

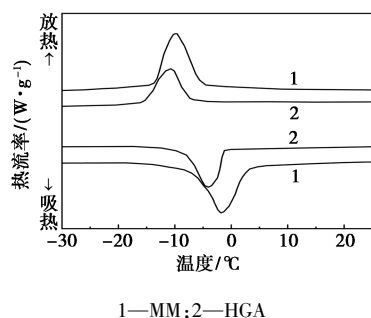


图 8 MM 和 HGA 的 DSC 曲线

3.7 隔热性能分析

测量了室温下 HNTGA 和 HGA 的热导率。如表 1 所示, HNTGA 和 HGA 的导热系数分别为 0.032、0.190 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。具有低导热系数的埃洛石-石墨烯气凝胶使复合相变材料能够有效地抵抗热量, 使其具有良好隔热性能。由于具有复杂多孔结构网络的埃洛石-石墨烯杂化气凝胶的导热系数低, 而 MM 的潜热高, 当温度降低, 复合相变材料首先通过埃洛石-石墨烯气凝胶进行有效隔热, 再利用相变材料放热共同抵御低温。HNT 中负载了 MP 增大了固体体积且减少了 HNTS 的孔隙, 在热传递过程中增大了固体传导的作用, 所以 HGA 热导率更高。仍具有较低热导率且负载了相变材料的 HGA 在低温下具有良好的保温隔热作用。

表 1 HNTGA 和 HGA 的热导率

	$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	
	HNTGA	HGA
热导率	0.032	0.190

4 结论

将相变材料 MM 和甲基丙烯酸甲酯负载到 HNTS 中, 使用 KH570 修饰 GO, 以 HNTS-MP 和 GO-M 制备了石墨烯复合负载相变材料的埃洛石气凝胶。通过氮气吸附脱附和孔径分布证明 MP 的成功负载, TGA 和 FT-IR 测试分析证明 HGA 的成功制备。HNTS 均匀密集地铺附在 GO 表面, HNTS 与 GO 共同构建了三维多孔的气凝胶网络结构。HGA 中的应力传递行为通过压缩测试和拉曼光谱分析。结果表明, PMMA 聚合物链和 HNTS 增强了气凝胶。刚性的 HNTS 随机插入气凝胶骨架中增强了结构稳定性。样品负载时, 载荷将在 GO 片、HNTS 和聚合物间有效传递。DSC 和热导率测试说明, 相变材料 MM 成功负载并且气凝胶保持了其相变行为, 相变材料与气凝胶结构的共同作用使 HGA 在低温下具有良好的隔热保温性能。

参考文献

- [1] 马驰, 曹流, 张东. 定向导热的石墨烯气凝胶相变复合材料的研究[J]. 材料导报, 2023, 37(1): 56-61.
- [2] Yuan K J, Shi J M, Aftab W, et al. Engineering the thermal conductivity of functional phase-change materials for heat energy conversion, storage, and utilization [J]. *Advanced Functional Material*, 2020, 30(8): 1904228.
- [3] 章学来, 周孙希, 刘升, 等. 正辛酸-月桂酸纳米复合相变材料的蓄冷特性[J]. 天津大学学报: 自然科学与工程技术版, 2019, 52(1): 71-77.
- [4] Huang X B, Chen X, Li A, et al. Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 641-661.
- [5] Jamekhorshid A, Sadrameli S M, Farid M. A review of microencapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 31: 531-542.
- [6] 郑灵钰, 章学来, 纪珺. 定型阻燃相变储热材料的研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(5): 184-191.
- [7] Lu X, Huang H W, Zhang X Y, et al. Novel light-driven and electro-driven polyethylene glycol/two-dimensional MXene form-stable phase change material with enhanced thermal conductivity and electrical conductivity for thermal energy storage [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 177: 107372.
- [8] Mikhaylov A A, Medvedev A G, Grishanov D A, et al. Doubly coated, organic-inorganic paraffin phase change materials: Zinc oxide coating of hermetically encapsulated paraffins [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(12): 1900368.
- [9] Gao H Y, Wang J J, Chen X, et al. Nanoconfinement effects on thermal properties of nanoporous shape-stabilized composite PCMs: A review [J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 769-797.

(下转第 268 页)

为 1 h^{-1} 条件下运行 1 500 h 后, 转化率仍然维持在 91%~93%, 转化率远远大于文献中报道的其他催化剂。故该耐氟铜系催化剂具有较好的稳定性和耐氟能力, 可用于氟化工行业。

3 结论

(1) 通过正交实验得出, 各因素对 HCl 转化率的影响大小为 HCl 和 O_2 体积比 > 反应温度 > 空速。最佳条件为: 反应温度为 390°C 、HCl 和 O_2 体积比为 2:1、质量空速为 1 h^{-1} , 此时 HCl 的单程转化率可达 92.5%。

(2) 经 1 500 h 的长周期评测实验, 氯化氢单程转化率稳定在 91%~93% 之间, 催化剂活性未呈现下降趋势。经对冷凝水中 Cu 元素 ICP 分析, 催化剂中活性组分 Cu 元素的流失速率为 $1.175 \times 10^{-5} \text{ g/h}$; 经计算, 催化剂稳定运行 10 000 h 后, Cu 流失仅为添加量的 1.68%, 说明该催化剂具有较好的活性、稳定性和耐氟能力。

参考文献

- [1] 徐路路, 牛艳霞, 赵彬. 工业稀盐酸再生技术研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(2): 573-584.
- [2] Li C, Sun Y, Djerdj I, et al. Shape-controlled CeO_2 nanoparticles: Stability and activity in the catalyzed HCl oxidation reaction[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(10): 6453-6463.
- [3] 石坚, 杨建明, 惠丰, 袁俊, 等. 氯化氢氧化反应催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(2): 876-884.
- [4] 赵学军, 柳军, 杨振军. 副产氯化氢制氯气发展现状[J]. 中国氯碱, 2015, (9): 1-7.
- [5] 刘凯强. 副产氯化氢制氯气工程化催化剂及工艺研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2017.
- [6] Till Z, Varga T, Reti J, et al. Optimization Strategies in a fixed-bed reactor for HCl oxidation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(18): 5352-5359.
- [7] 富岱奇, 赵基钢, 程丽华, 宋楠. 袁向前氯化氢催化氧化制氯气达到化学平衡前后的反应行为[J]. 化工进展, 2020, 39(9): 3708-3715.
- [8] Over H. Atomic-scale understanding of the HCl oxidation over RuO_2 : A novel Deacon process[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(12): 6779-6792.
- [9] Hammes M, Soerijanto H, Schomacker R, et al. Niobium: Activator and stabilizer for a copper-based Deacon catalyst[J]. ChemCatChem, 2014, 6(1): 245-254.
- [10] Chen X, Lv G M, Tang J H, et al. Research on preparation of nano complex Ce-Cu-K catalyst loaded in the Y-type zeolite and its performance[J]. J Chem Eng Chin Univ, 2011, 25(1): 109-113.
- [11] Sun Y, Li C W, Guo Y L, et al. Catalytic oxidation of hydrogen chloride to chlorine over Cu-K-Sm/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with excellent catalytic performance[J]. Catalysis Today, 2018, 6(307): 286-292.
- [12] 安增建, 郑可. 铜镧合金催化剂在氯化氢氧化制备氯气中的应用: CN202210943074[P]. 2022-08-08.
- [13] Feng K K, Li C W, Guo Y L, et al. Effect of KCl on the performance of Cu-K-La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for HCl oxidation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014(8): 1359-1363.
- [14] Chen X, Dai Y, Fei Z, et al. HCl oxidation to recycle Cl_2 over a Cu/Ce composite oxide catalyst. Part 2. Single-tube-reactor simulation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(41): 9931-9937.
- [15] 陈琪炯, 郑伟中, 孙伟振, 等. Cu-K-CoOx@ Al_2O_3 催化氧化氯化氢制氯气[J]. 石油化工, 2022, 51(7): 743-749.
- [16] 易光铨, 孙康, 初乃波, 等. 一种用于氯化氢氧化制氯气的催化剂及其制备方法和应用: CN201711366935[P]. 2017-12-18.
- [17] Fei Z, Liu H, Dai Y, et al. Efficient catalytic oxidation of HCl to recycle Cl_2 over the CuO-CeO₂ composite oxide supported on Y type zeolite[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257: 273-280. ■
- [18] 吴殿国, 郭娜, 殷鸿尧, 等. 石墨烯改性聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10): 1-7.
- [19] Raza A, Abid R, Murtand I, et al. Room temperature NH_3 gas sensor based on PMMA/RGO/ZnO nanocomposite films fabricated by in-situ solution polymerization[J]. Ceramics International, 2023, 49(16): 27050-27059.
- [20] Wang Z, Xue W Q, Yang Y Z, et al. PMMA brush-modified graphene for flexible energy storage PVDF dielectric films[J]. Composites Communications, 2023, 37: 101411.
- [21] Almuhammadi K, Alfano M, Yang Y, et al. Analysis of interlaminar fracture toughness and damage mechanisms in composite laminates reinforced with sprayed multi-walled carbon nanotubes[J]. Materials & Design, 2014, 53: 921-927.
- [22] Dumpala R, Kumar N, Kumaran C R, et al. Adhesion characteristics of nano- and micro-crystalline diamond coatings; Raman stress mapping of the scratch tracks[J]. Diamond and Related Materials, 2014, 44: 71-77. ■
- [23] 王春锦, 陈文革, 亢宁宁, 等. 石墨烯调控 3D 打印功能钛的组织性能[J]. 材料研究学报, 2023, 37(10): 791-800.
- [24] Pan Y, Yang B, Jia N, et al. Enhanced thermally conductive and thermomechanical properties of polymethyl methacrylate (PMMA)/graphene nanoplatelets (GNPs) nanocomposites for radiator of electronic components[J]. Polymer Testing, 2021, 101: 107237.

(上接第 264 页)

- [10] Nomura T, Okinaka N, Akiyama T. Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage[J]. Materials Chemistry And Physics, 2009, 115(2/3): 846-850.
- [11] Zhang H Q, Sun Q R, Yuan Y P, et al. A novel form-stable phase change composite with excellent thermal and electrical conductivities[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336: 342-351.
- [12] 张佳斯. 埃洛石纳米管的研究现状[J]. 辽宁科技学院学报, 2019, 21(4): 8-10.
- [13] Chabot V, Higgins D, Yu A P, et al. A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(5): 1564-1596.