

纳米限域的十四醇相变材料的相变行为研究

唐云雨¹ 徐 芬^{1*} 孙立贤^{1*} 夏永鹏¹ 陈冬梅¹ 兰孝征²

(1.广西新能源材料结构与性能协同创新中心,广西信息材料重点实验室,
桂林电子科技大学材料科学与工程学院,桂林 541004;
2.山东农业大学化学与材料科学学院,泰安 271018)

摘 要 选取十四醇为相变材料、具有不同孔径的硅胶为载体,采用物理浸渍法制得十四醇/硅胶复合相变材料。借助差示扫描量热仪对限域的十四醇的相变行为进行表征。结果表明,限域的十四醇具有良好的热循环稳定性。随硅胶孔径的减小,限域的十四醇与硅胶孔壁的相互作用加强、其相变温度向低温方向移动。研究结果还表明通过纳米限域可对相变材料的相变温度进行调控;可实现将固-液相变材料制成定型相变材料,从而抑制相变材料的流失。

关键词 十四醇,硅胶,相变材料,限域,物理浸渍

Phase change behavior of tetradecanol in nanoporous material

Tang Yunyu¹ Xu Fen¹ Sun Lixian¹ Xia Yongpeng¹ Chen Dongmei¹ Lan Xiaozheng²

(1.Guangxi Key Laboratory of Information Materials & Guangxi Collaborative Innovation
Centre of Structure and Property for New Energy and Materials,School of Material Science and
Engineering,Guilin University of Electronic Technology,Guilin 541004;
2.College of Chemistry and Materials Science,Shandong Agriculture University,Taian 271018)

Abstract Tetradecanol,as one of phase change materials,is confined into silica gel with different pore diameters by physical impregnation. The phase transition behavior of confined tetradecanol was characterized by differential scanning calorimetry.The results showed that the confined tetradecanol exhibited good thermal cycling stability. With the decreasing of pore size of silica gel,the interaction between confined tetradecanol and the pore wall of silica gel increased and its phase transition temperature shifted towards low temperature. This work showed that the phase transition temperature of sample can be adjusted and controlled by nano confinement method,and the solid-liquid phase change material can be made into shape-stabilized phase change materials to reduce the loss of phase change material.

Key words tetradecanol,silica gel,phase-change material,confinement,physical impregnation

近年来随着新型能源的发展与利用,相变材料的研究引起了国内外研究者的极大兴趣。目前报道的相变材料还存在一些问题,如固-液有机相变材料存在相变材料的泄露问题^[1-3]。针对固-液有机相变材料的泄露问题,孟欣等^[4]通过浸渍法将癸酸、月桂酸和棕榈酸的三元共晶混合物吸附进入膨胀石墨中,得到新型三元脂肪酸/膨胀石墨复合定型相变材料。研究结果表明由于毛细吸附作用,三元脂肪酸

在熔融时被“锁定”在膨胀石墨的多孔结构中,从而有效抑制了相变材料的泄露,并且该复合相变材料具有较好的相变储热特性和热稳定性。Zhai 等^[5]将三(羟甲基)氨基甲烷限域到不同孔径的多孔玻璃(100nm、50nm、30nm、24nm 和 12nm)中制成复合材料,发现通过控制多孔玻璃的孔径可改变对三(羟甲基)氨基甲烷的相变温区。调控相变材料的相变温区对于相变材料的实际应用具有重大意义。

基金项目:国家自然科学基金(51361005,U1501242,51671062 和 51371060);广西新能源与材料结构与性质协同创新中心(2012GXNSFGA06002);广西信息材料重点实验室基金(161002-Z 和 161002-K)

作者简介:唐云雨(1993-),女,硕士研究生,主要研究方向为相变材料。

联系人:徐芬(1963-),女,教授,博士研究生导师,主要研究方向为储氢,制氢,相变材料,新能源等。

孙立贤(1962-),男,教授,博士研究生导师,主要研究方向为相变储能材料,储氢材料等。

正烷醇类有机相变材料因具有较高的相变潜热得到科研工作者的广泛关注。为探究醇类相变材料的结构,Soutzidou 等^[6]通过拉曼光谱等手段对奇数醇及偶数醇的晶体结构进行了研究,结果发现,正烷醇有 γ 和 β 两种晶体结构。在偶数正烷醇晶体中多为 γ 相;而在奇数正烷醇晶体中多为 β 相。Gao 等^[7]将十八醇限域到 SiO_2 纳米材料中,对十八醇/ SiO_2 的相变过程进行了深入研究。发现限域后的十八醇在结晶过程中出现了液相(L)至 R_{II} 转动相的转变而非纯十八醇的 $L \rightarrow R_{IV}$ 转动相的转变,他们认为由于十八醇与 SiO_2 孔壁的作用导致 R_{II} 转动相比 R_{IV} 转动相更稳定;并且限域后的十八醇晶体结构中除 γ 相外还出现了 β 相。

本研究以十四醇为相变材料、以不同孔径的硅胶为载体,制备十四醇/硅胶复合相变材料。研究孔径大小对十四醇相变行为的影响。探讨了纳米限域法对十四醇相变温度的调控及提高其热循环稳定性的作用。

1 实验部分

1.1 原料

十四醇(分析纯),阿拉丁试剂有限公司;硅胶,大曹化工贸易(上海)有限公司;硅胶的相关规格见表 1。

表 1 硅胶的规格

品名	孔径/nm	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
SG-100	10	1.10	450
SG-150	15	1.10	305
SG-200	20	1.10	300
SG-300	30	0.90	100
SG-1000	100	0.90	25
SG-2000	200	0.80	15

1.2 十四醇的制备

采用物理浸渍法,将十四醇限域到硅胶的纳米孔径中,根据公式 $m_{\text{硅胶}} = m_{\text{C}_{14}\text{OH}} / \rho V_t \Phi$ [其中, ρ 为十四醇的密度(g/cm^3), V_t 为硅胶的孔容(cm^3/g), Φ 为填充率(%)],控制十四醇在硅胶中的填充率为 90%。具体制备方法为:首先,取适量硅胶在真空干燥箱中 120°C 预处理 2h 备用;然后,分别称取不同孔径的硅胶 5mL 于干净的带塞试管中,再称取一定量的十四醇与硅胶混合。最后,将混合样品置于 55°C 烘箱中吸附平衡 4h、缓慢冷却至室温,在室温下再保持 2h,以消除热历史,即为所得样品,分别命

名为 $\text{C}_{14}\text{OH}_{\text{SG-10nm}}$ 、 $\text{C}_{14}\text{OH}_{\text{SG-15nm}}$ 、 $\text{C}_{14}\text{OH}_{\text{SG-20nm}}$ 、 $\text{C}_{14}\text{OH}_{\text{SG-30nm}}$ 、 $\text{C}_{14}\text{OH}_{\text{SG-100nm}}$ 和 $\text{C}_{14}\text{OH}_{\text{SG-200nm}}$ 。

1.3 材料的表征

采用热分析仪(DSC, Seney's evo TG-DSC 型,法国 SETARAM 公司)对样品热性能进行表征,实验前,用标准物质钢对仪器的温度及焓值进行校正;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, NICOLET 6700 型,美国 ThermoFish 公司)和 X 射线衍射仪(XRD, D8 Advance 型,德国 BRUKER 公司)对样品的化学结构及晶体结构进行表征,XRD 测试时,光源 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54\text{\AA}$),功率 40mA/40kV;采用扫描电镜(SEM, JSM-6360LV 型,日本 JEOL Ltd 公司)对样品的微观形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

为了考察十四醇是否限域到硅胶的孔道中,对十四醇限域前后的硅胶形貌进行 SEM 分析,结果见图 1。

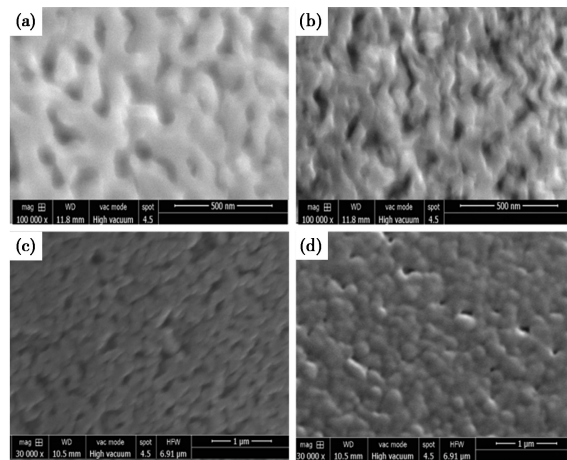


图 1 十四醇限域前后硅胶的 SEM 图

[(a)100nm 硅胶;(b)限域十四醇的 100nm 硅胶;
(c)20nm 硅胶;(d)限域十四醇的 20nm 硅胶]

由图可知,吸附十四醇后的硅胶仍然保持了原有形貌,只是原有孔道变小。这说明十四醇成功地限域到硅胶的孔道中,其表面基本上没有十四醇。

2.2 相变行为分析

采用 DSC 对样品的相变行为进行表征,见图 2,相关数据见表 2。由图 2(a)及表 2 可知,限域后十四醇的相变温度均低于纯十四醇的相变温度,且随硅胶孔径从 200nm 减小至 10nm,限域十四醇的相变峰变宽、熔点从 308.1K 降至 291.4K;但相变焓也从 200.9J/g 减小到 79.2J/g。该结果显示可

通过控制硅胶的粒径来调控十四醇的相变温度,并保证其具有一定的相变焓,如 $C_{14}OH_{SG-15nm}$ 的相变温度和相变焓分别为 292.8K 和 105.9J/g。

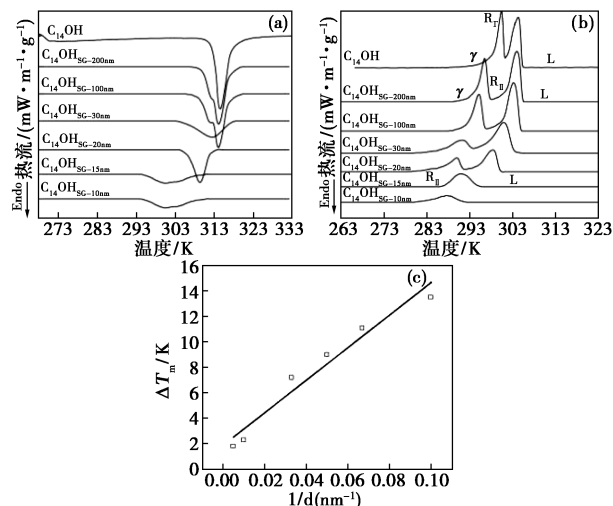


图 2 十四醇及限域十四醇的相变行为图

[(a)升温 DSC 曲线图;(b)降温 DSC 曲线图;

(c)限域十四醇($d=200\sim10nm$)熔点下降(ΔT_m)与孔径倒数($1/d$)的关系曲线图]

表 2 十四醇及限域十四醇的 DSC 测试结果

样品	升温		降温	
	相变区间/ K	相变潜热/ ($J\cdot g^{-1}$) *	相变区间/ K	相变潜热/ ($J\cdot g^{-1}$) *
$C_{14}OH$	309.9~323.0	210.2	291.4~307.9	210.0
$C_{14}OH-SG_{200nm}$	308.1~321.8	200.9	293.1~307.9	201.3
$C_{14}OH-SG_{100nm}$	307.6~319.8	183.6	292.6~307.5	185.7
$C_{14}OH-SG_{30nm}$	302.7~319.6	174.3	290.9~306.6	175.7
$C_{14}OH-SG_{20nm}$	300.9~317.6	120.3	285.0~302.7	121.9
$C_{14}OH-SG_{15nm}$	292.8~311.7	105.9	278.3~293.6	103.1
$C_{14}OH-SG_{10nm}$	291.4~309.7	79.2	277.8~294.9	81.7

注: (J/g) * 为每克十四醇的相变焓。

对于纯十四醇,由文献[7-8]可知其结晶过程为随温度降低,首先出现液相(L)到代表单层堆积的 R_{II} 旋转相转变;然后出现 R_{II} 至 γ 晶型的转变。对于限域到 200nm 硅胶的十四醇[图 2(b)],由于硅胶孔壁与其存在相互作用,其结晶过程中由于代表转动高度无序及末端缺陷的 R_{II} 旋转相比 R_{II} 更稳定[7-9];因此随着温度的降低,则出现 $L\rightarrow R_{II}$ 的相变过程,随后发生 $R_{II}\rightarrow\gamma$ 的相转变。同时发现,随硅胶孔径减小, $R_{II}\rightarrow\gamma$ 的相转变越来越弱,当孔径等于或小于 15nm 后, γ 相消失,即仅存在 $L\rightarrow R_{II}$ 的相转变。该现象可通过 XRD 进一步验证。

由图 2(c)可知,限域十四醇熔点的下降与硅胶孔径倒数近似地呈线性关系,符合经典热力学 Gibbs-Thomson 公式[式(1)]^[9]。

$$\Delta T_m = 2VT_{m,bulk}(\gamma_{cw} - \gamma_{lw})/r\Delta H_m \quad (1)$$

式中, V 为结晶相的摩尔体积, L/mol ; $T_{m,bulk}$ 为晶体的熔点,K; γ_{lw} 为孔壁-液体相互作用能, J/m^2 ; γ_{cw} 为孔壁-晶体相互作用能, J/m^2 ; ΔH_m 为晶体摩尔熔化焓, J/mol ; r 为孔道半径,m。

通过上述公式分析,说明十四醇与硅胶孔壁间存在相互作用、十四醇的熔点受尺寸效应的影响,随孔径的减小而降低;且孔壁与晶体的相互作用能大于孔壁与液体的相互作用能^[10]。

为了考察限域十四醇的热稳定性,采用 DSC 对其进行加热-冷却循环实验,结果见图 3。由图可知,限域到不同孔径硅胶中的十四醇的第 10 次热循环曲线与第 1 次热循环曲线基本吻合,表明其相变温度和相变潜热基本没有变化。说明限域到不同孔径硅胶中的十四醇均具有较好的热循环稳定性。

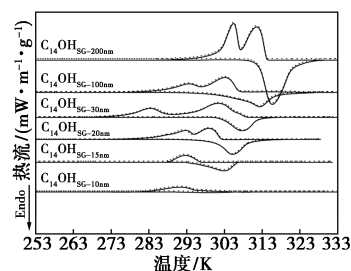


图 3 限域的十四醇的热循环曲线图

(实线:第 1 次循环;虚线:第 10 次循环)

2.3 机理分析

为了探讨硅胶孔道对十四醇相变行为影响的机理,对限域到具有不同孔径硅胶中的十四醇进行 FT-IR 及 XRD 分析,结果见图 4 和图 5。

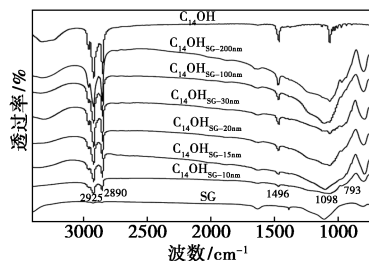


图 4 十四醇及限域十四醇的 FT-IR 谱图

由文献[11]可知, $1469cm^{-1}$ 、 $2890cm^{-1}$ 和 $2925cm^{-1}$ 分别对应于 C—H 键的弯曲振动和伸缩振动。 $1098cm^{-1}$ 对应硅胶孔壁的 Si—O—Si 键, $793cm^{-1}$ 对应 Si—OH 键的伸缩振动。由图 4 可知,限域前后十四醇的谱图中这些峰均存在,说明十

十四醇限域进硅胶中并未发生化学反应。

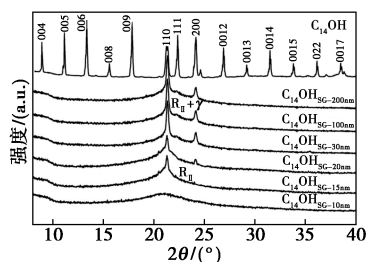


图5 十四醇限域前后的 XRD 谱图

由图5可知,与纯十四醇比较,限域十四醇在 20° 以前特征峰消失,表明其层间规整排列的结构被破坏^[12]。但由于200nm孔道对十四醇的作用不是很大, R_{II} 和 γ 相依然存在^[13]。随硅胶孔径的减小,特征峰(200)减小;当硅胶孔径为15nm时,该峰消失,只有特征峰(110)存在。根据文献^[6]可知, R_{II} 相仅有一个特征峰(110)。这说明在等于或小于15nm的孔道内,十四醇原有的 γ 晶型消失,只发生 $L \rightarrow R_{II}$ 的相转变,该结果进一步证实了DSC曲线的分析结果。另外,特征峰(110)随硅胶孔径的减小逐渐变宽,表明硅胶孔壁与十四醇之间存在相互作用,并且这种作用逐渐加强。

3 结论

采用物理浸渍法将十四醇限域到硅胶的纳米孔道中,对限域十四醇的相变行为进行了研究。结果表明:随硅胶孔径的减小,限域十四醇的相变速度减慢、相变峰宽化,相变温度向低温方向移动,即限域十四醇的相变温度由纯十四醇的309.9K降低至291.4K。其结晶过程出现了 $L \rightarrow R_{II}$ 的相转变,而非 $L \rightarrow R_N$ 的相转变;且随孔径的减小,孔壁与分子间的作用力增大,十四醇原有的 γ 相消失。XRD分析结果进一步证明了十四醇与硅胶孔道的内壁间存在着相互作用。这种相互作用使得十四醇能很好地保留在硅胶孔道内,从而改善了固-液相变材料的热稳定性。本实验结果表明,可采用纳米限域的方法调控相变材料的相变温度;同时,还可改善固-液相变材料的热稳定性,即在一定程度上解决了固-液相变材料的泄露问题。

参考文献

[1] Naplocha K, Dmitruk A, Kaczmar J, et al. Effects of cellular metals on the performances and durability of composite heat

storage systems[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2017, 114: 1214-1219.

- [2] 夏永鹏,崔韦唯,张焕芝,等.复合相变储能材料的制备及强化传热研究进展[J].现代化工,2017,37(6):15-19.
- [3] 何小芳,吴永豪,王月明,等.相变储能材料的研究进展[J].化工新型材料,2014,42(12):27-29.
- [4] 孟新,张焕芝,赵梓名,等.三元脂肪酸/膨胀石墨复合相变材料的制备、包覆定形及热性能[J].高等学校化学学报,2012,33(3):526-530.
- [5] Zhai M, Zhang S, Sui J, et al. Solid-solid phase transition of tris (hydroxymethyl) aminomethane in nanopores of silica gel and porous glass for thermal energy storage[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2017, 129(2): 957-964.
- [6] Soutzidou M, Vassilikialexandra Glezakou A, Viras K, et al. Low-frequency Raman spectroscopy of *n*-alcohols LAM vibration and crystal structure[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106(17): 4405-4411.
- [7] Gao X, Xie B, Su Y, et al. Nanoparticle enlarged interfacial effect on phase transition of 1-octadecanol/silica composites [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119(5): 2074-2080.
- [8] Ventol L, Calvet T, Cuevasdiarte M A, et al. Solid state equilibrium in the *n*-alkanols family: the stability of binary mixed samples[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, 5(5): 947-952.
- [9] Ventol L, Calvet T, Cuevasdiarte M A, et al. Solid-solid and solid-liquid equilibria in the *n*-alkanols family: $C_{18}H_{37}OH-C_{20}H_{41}OH$ system [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2004, 6(13): 3726-3731.
- [10] Sun J, Simon S L. The melting behavior of aluminum nanoparticles[J]. Thermochimica Acta, 2007, 463(1-2): 32-40.
- [11] Luo R, Wang S, Wang T, et al. Fabrication of paraffin @ SiO_2 , shape-stabilized composite phase change material via chemical precipitation method for building energy conservation[J]. Energy & Buildings, 2015, 108: 373-380.
- [12] Huber P, Wallacher D, Albers J, et al. Quenching of lamellar ordering in an *n*-alkane embedded in nanopores[J]. Europhysics Letters, 2004, 65(3): 51-357.
- [13] Berwanger R, Henschel A, Knorr K, et al. Phase transitions and molecular dynamics of *n*-hexadecanol confined in silicon nanochannels[J]. Physical Review B Condensed Matter, 2009, 79(12): 125-133.

收稿日期:2017-09-28

修稿日期:2017-11-28