

文章编号:1005-0523(2020)05-0095-07

GA 复合相变储能体系的设计制备与性能研究

陈曦,孔祥云,赵一虎,钟文磊,刘永鑫

(华东交通大学材料科学与工程学院,江西 南昌 330013)

摘要:论文采用一锅法简单高效的制备了石墨烯气凝胶复合相变材料。石墨烯气凝胶这种三维网络结构不仅能作为支撑载体解决相变材料的易渗透性等问题,还能作为导热体为相变材料传热提供通道。与纯固-液相变材料相比,石墨烯气凝胶复合相变材料相变焓值略微降低,但是导热效率和光-热转换效率提高很多,且材料在 90 °C 恒温 60 min 后,没有发生液体的渗漏现象。这一结果为高导热率、抗渗漏及高光-热转换效率一体化的复合相变材料的实现提供了新的思路和理论依据。

关键词:相变储能;石墨烯气凝胶;复合材料

中图分类号:TB34

文献标志码:A

本文引用格式:陈曦,孔祥云,赵一虎,等. GA 复合相变储能体系的设计制备与性能研究[J]. 华东交通大学学报,2020,37(5):98-104.

Citation format:CHEN X,KONG X Y,ZHAO Y H,et al. Study on the preparation and performance of composite phase change energy storage system of graphene aerogel[J]. Journal of East China Jiaotong University,2020,37(5):98-104.

DOI:10.16749/j.cnki.jecjtu.2020.05.014

相变储能材料(phase change material,PCM)是近年来国内外能源利用和储能技术研究的热点之一,因其储热性能稳定,储热能力强,蓄热/放热过程简单易控制,可循环使用等特点,已广泛用于相关领域的热能管理系统中,如建筑、服装纺织、军事、医药工业、通信电子、航空等^[1-2]。相变储能材料按照相变过程通常分为 4 大类,包括固-气相变储能材料、液-气相变储能材料、固-固相变储能材料和固-液相变储能材料^[3]。其中固-气相变储能材料和液-气相变储能材料在相变过程中体积变化较大,在实际中很少被选用。其余 2 类,尤其固-液相变储能材料,是相变材料中最受关注及应用范围最广的一类,它通过本身的熔化与凝固过程进行热量的吸收和释放,从而实现了能量的储存和温度的控制。然而,大多数固-液相变材料在相变过程中会表现出固有的低导热性和泄漏性等缺陷,这将降低材料的储热效率并阻碍其实际应用。为了解决这一问题,开始对固-液相变材料进行封装处理,如对其进行微胶囊化,或者采用聚合物对其进行定型^[4-5]。

石墨烯气凝胶(graphene aerogels,GA)是一类由氧化石墨烯片层通过堆叠组装而形成的具有三维多孔结构的整体性材料,它质轻、密度低、孔隙率高、比表面积高,同时还具有独特的三维纳米结构及不同寻常的机械强度、电学性质和电化学性质。很多研究者利用 GA 的多孔特点与吸附性将其作为封装材料,与固-液相变材料相结合制备基于 GA 材料的复合相变材料,这不仅可以避免材料在升温过程中因发生固-液相转变而渗漏,还能够大大提高材料的稳定性和热导率^[6]。目前石墨烯复合相变材料的制备主要以浸渍法、熔融共混法为主,这些方法操作相对复杂,包覆率较低,同时在处理填料的分散和提高导热性方面存在一些困难^[7-11]。所以本实验将基于水热法采用一锅法合成包裹固-液相变材料的三维 GA 网络,且选用环境友好型化学品抗坏血酸作为还原剂。在实现绿色、安全、高效的实际操作过程的同时还获得到高储能焓值、高导热率及高的光-热转换效率的复合相变材料。

收稿日期:2020-02-14

基金项目:国家自然科学基金(21865010);江西省教育厅项目(GJJ180346);江西省科技厅项目(20192BAB216014)

作者简介:陈曦(1986—),女,讲师,博士,研究方向为新型相变材料。E-mail:359059021@qq.com。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

本实验所用到的原料和试剂如下:石墨粉(Aladdin,99.8%);高锰酸钾(KMnO₄,西陇科学股份有限公司,优级纯);浓硫酸(H₂SO₄,西陇科学股份有限公司,分析纯);双氧水-30%(H₂O₂,西陇科学股份有限公司,分析纯);盐酸(HCl,西陇科学股份有限公司,分析纯);无水乙醇(西陇科学股份有限公司,分析纯);十二烷基苯磺酸钠(SDBS,西陇科学股份有限公司,分析纯);抗坏血酸(Vc,Macklin,99%);月桂醇(Macklin,99%);肉豆蔻醇(Macklin,98%);棕榈醇(Macklin,98%);硬脂醇(Macklin,分析纯)。

实验所用分析表征仪器:原子力显微镜(AFM,MFP-3D-BIO,英国);红外光谱仪(FT-IR,Perkin Elmer Spectrum one,美国);差示扫描量热仪(DSC,Mettler-Toledo DSC1 Stare型,瑞士);X射线衍射仪(XRD,Bruker D8 Advance,德国);扫描电子显微镜(SEM,日立SU8010,日本);导热系数测试仪(Mathis Tci,法国)。

1.2 实验过程

1.2.1 氧化石墨烯的制备

以石墨粉为原料,采用改进的Hummer法制备氧化石墨烯(graphene oxide,GO)^[12],具体制备过程如下:首先,在冰水浴条件下将5g石墨粉与200mL浓H₂SO₄混合均匀,在剧烈搅拌下,加入15gKMnO₄并维持反应温度在5℃以下反应2h;然后,在35℃恒温条件下搅拌6h,得到深棕色糊状物;接着,将225mL去离子水倒入混合液中,并将温度提高到90℃保持1h;最后,加入150mL3.5%的H₂O₂溶液,至溶液颜色变成亮黄色后,将产物过滤离心,用去离子水和5%的盐酸溶液交替清洗至溶液呈中性,得到产物氧化石墨烯浓溶液。将其超声稀释分散,得到4mg/mL的氧化石墨烯分散液备用。

1.2.2 石墨烯气凝胶复合相变储能材料的制备

采用一锅法制备石墨烯气凝胶复合相变储能材料(PCM/GA)。首先称取一定量的固-液相变材料并加热到其熔点以上,此温度下加入乳化剂SDBS搅拌至完全乳化后,加入制备所得4mg/mL的氧化石墨烯分散液30mL,继续加热搅拌1h,随后加入还原剂Vc0.6g,倒入水热反应釜95℃条件下反应3h,反应完成后倒掉上清液,经冷冻干燥36h后得PCM/GA。这里选用月桂醇、肉豆蔻醇、棕榈醇、硬脂醇作为固-液相变材料,所得产物分别记作12-OH/GA,14-OH/GA,16-OH/GA和18-OH/GA。不加固-液相变材料的空白对比样品GA采用同样的合成方法。

2 结果与讨论

2.1 GO的结构分析

采用AFM对氧化石墨烯的纳米尺寸及厚度进行表征,结果见图1,从图1(a)中可以看到,氧化石墨烯呈现均匀的片状,片径大小在0.8~1μm之间,单层对应的厚度约为1nm,见图1(b),这一结果说明采用改进的Hummers法制备的氧化石墨烯片层得到了充分的剥离。同时,XRD谱图也验证了GO的结构。图1(c)为石墨粉和制备的GO的XRD对比图,图中显示,石墨粉在2θ=26.6°处有一个窄而尖锐特征衍射峰,这表明原材料中的石墨微晶片层排列非常规整。随后对石墨粉进行Hummers法氧化,在氧化过程中引入了羧基等多种含氧官能团,这使GO具有很强的亲水性,因此水分子可以进入层间区域或者在边缘处通过氢键作用与含氧基团相结合,从而导致GO的间距随着层间区域中水分子进入的多少发生微小变化,致使2θ=26.6°处的石墨粉的衍射峰宽度逐渐增加,强度逐渐降低,到最后消失,而在2θ=11.5°出现了较宽的关于氧化石墨烯的特征衍射峰。

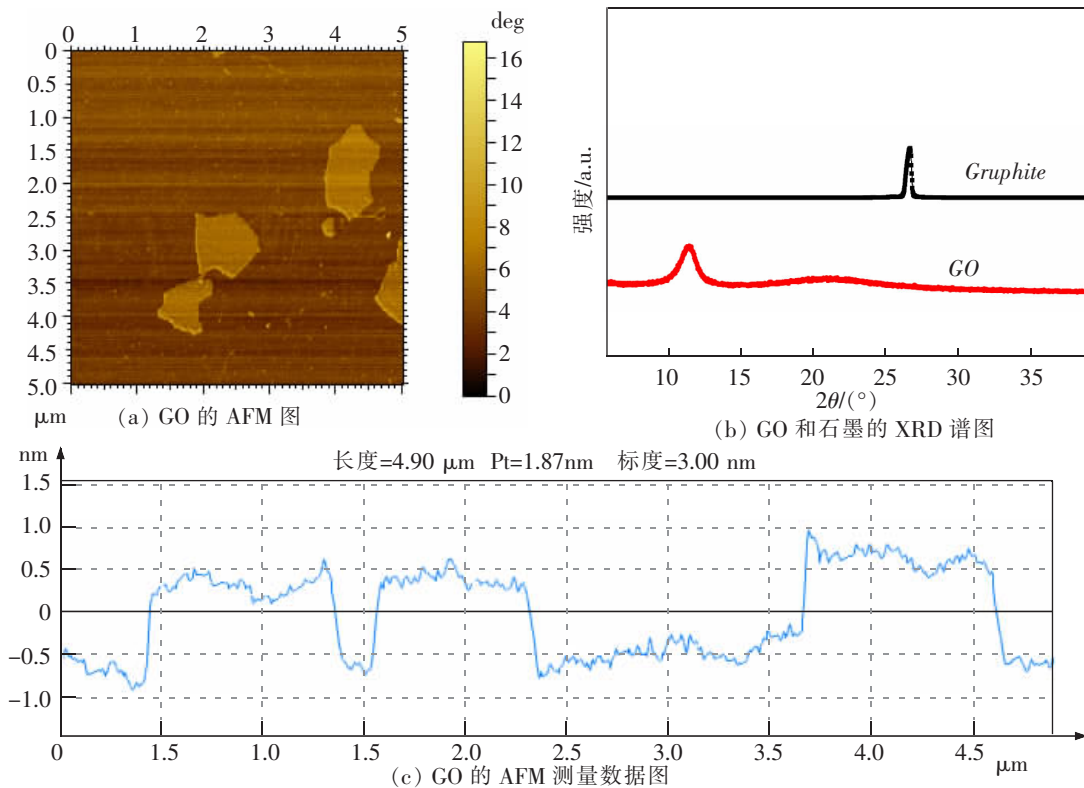


图 1 氧化石墨烯的 AFM 图和石墨和氧化石墨烯的 XRD 谱图

Fig.1 AFM images of graphene oxide and XRD patterns of natural graphite and GO

2.2 石墨烯气凝胶复合相变材料的结构与性能分析

为了更加细致的研究石墨烯气凝胶复合相变材料的结构与性能,以下分析均以石墨烯气凝胶复合硬脂醇的材料(18-OH/GA)为代表进行讨论。

2.2.1 形貌与抗渗漏性分析

图 2 为 18-OH/GA 复合相变材料和 GA 的 SEM 对比图,从图中可以看出无论是 18-OH/GA 还是空白对比样品 GA,冷冻干燥后都表现为连通的多孔网状结构。不相同的是,在 18-OH/GA 复合相变材料见图 2(a)中出现了较多的 18-OH 片状物,这些片状物填充在 GA 的空隙和孔洞中,并且和 GA 均匀地结合在一起,没有明显的分离现象,而在空白对比样品 GA 如图 2(b)中不存在这样的片状物,这说明 GA 很好的将 18-OH 限制在其网络结构中,因此在温度升高时能够限制 18-OH 的流动,这一结果也很好的解释了所制备的石墨烯气凝胶复合相变材料具有较好的抗渗漏能力。图 2(c)直接给出了 PCM/GA 的热稳定性和抗渗漏性结果,将 18-OH 和 18-OH/GA 复合相变材料在 90 °C 的恒温热源平板上加热 60 min,在加热过程中当温度大于熔点时,5 min 内,纯 18-OH 就已经融化为液体,而 18-OH/GA 复合相变材料经过 60 min 后依然保持稳定的形状,没有发生渗漏,说明 GA 网络达到了抗渗漏的效果。这些结果也间接证明了采用一锅法成功的制备了新型定型石墨烯气凝胶复合相变材料。

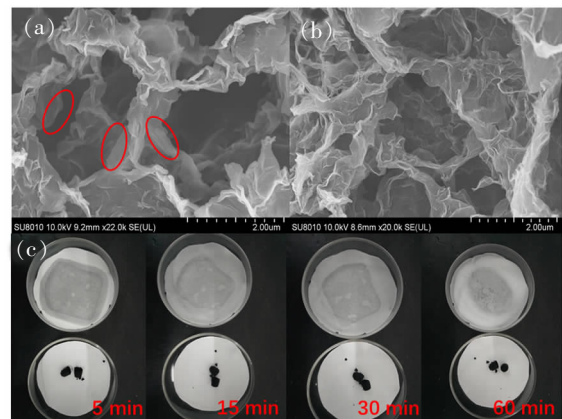
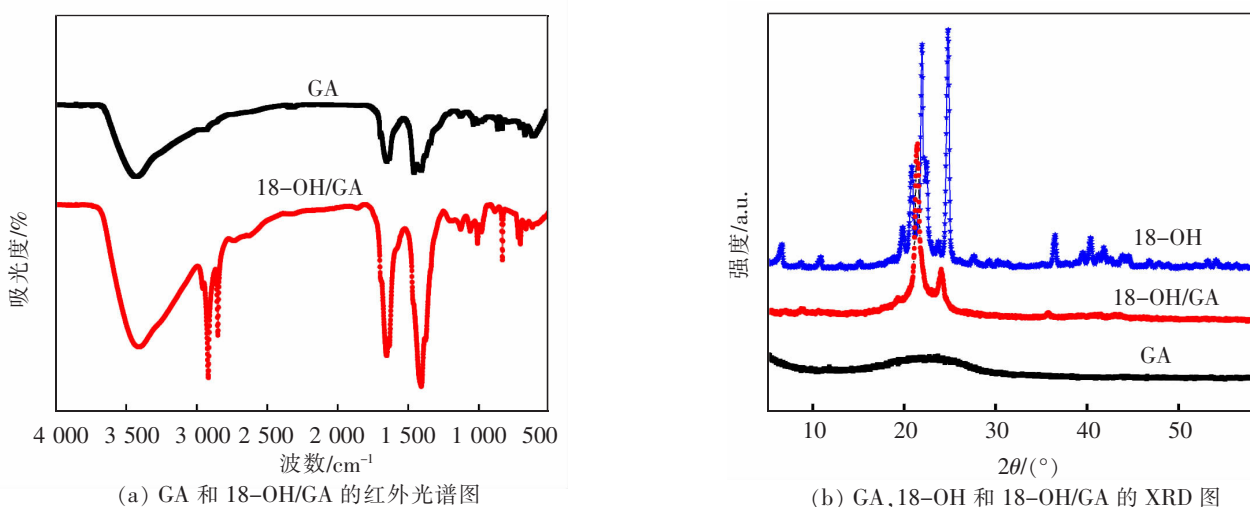


图 2 (a)18-OH 的 SEM 图,(b)18-OH/GA 的 SEM 图, (c)18-OH 和 18-OH/GA 抗渗漏性测试对比图

Fig.2 (a)SEM images of 18-OH,(b) SEM images of 18-OH/GA,(c) The photographs of 18-OH and 18-OH/GA during heat treatment at 90°C for 60 min

2.2.2 红外光谱与 XRD 分析

对 GA 和 18-OH/GA 复合相变材料的化学结构采用了 FT-IR 光谱和 XRD 表征见图 3。在 FT-IR 光谱图 3(a)中,除了 2850 cm^{-1} 和 2917 cm^{-1} 处出现的对应归属于 18-OH 链上 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的特征振动吸收峰外,18-OH/GA 复合相变材料的曲线中基本没有观察到其它的新峰出现,GA 与 18-OH/GA 复合相变材料红外图谱基本一致,表明采用一锅法可以成功的将 PCM 包覆在 GA 中,且 GA 与 PCM 之间没有新的化学键产生,仅仅是靠物理作用相互结合在一起。同时也对材料进行了 XRD 表征,图 3(b)是 GA,18-OH 和 18-OH/GA 复合相变材料的 XRD 对比图,从图中可以看出,GO 分散液在还原自组装形成凝胶过程中,GO 得到了有效还原,形成的 GA 的特征衍射峰位于 $2\theta=23.35^\circ$ 处。原料之一 18-OH 是一种结晶性较好的材料,它在多处位置都具有衍射峰,当其与 GA 结合时,18-OH/GA 复合相变材料中出现的特征衍射峰均来自 18-OH,只是强度变弱,说明 GA 对 18-OH 的结晶产生了影响,GA 的网络孔隙阻碍了 18-OH 长链分子的结晶,致使纯的 18-OH 表现出较高的结晶度,而复合相变材料的结晶度有所降低,这一结果也能很好的解释下面的 DSC 测试结果。



(a) GA 和 18-OH/GA 的红外光谱图

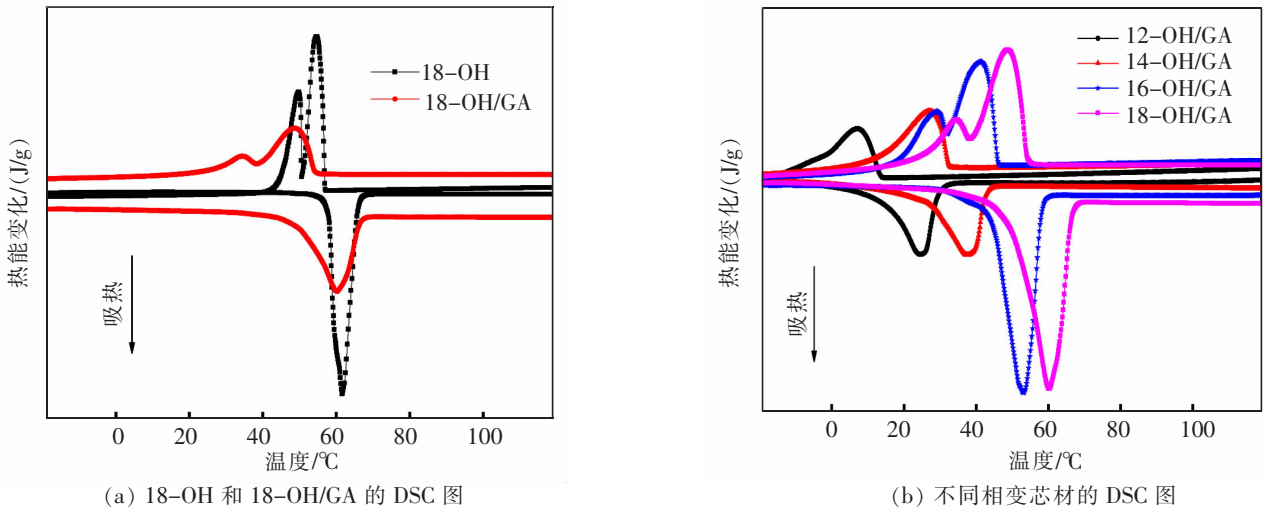
(b) GA,18-OH 和 18-OH/GA 的 XRD 图

图 3 GA 和 18-OH/GA 的红外光谱对比图,GA,18-OH 和 18-OH/GA 的 XRD 对比图

Fig.3 FTIR spectra of GA and 18-OH/GA,XRD patterns of GA, 18-OH and 18-OH/GA

2.2.3 热性能分析

相变储能材料的重要参数之一为 DSC 结果,图 4 为制备的一系列 PCM/GA 的 DSC 曲线对比图,材料相应的结晶/熔融温度和结晶/熔融焓变列于表 1 中。从 18-OH 和 18-OH/GA 复合相变材料的 DSC 对比图图 4(a)中可以看出,纯的 18-OH 在 $61.60\text{ }^\circ\text{C}$ 出现了 1 个熔融峰,而在降温过程中分别在 $49.90\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $55.00\text{ }^\circ\text{C}$ 处出现了 2 个结晶峰,这可能是由于在这些长链醇类中存在亚稳态旋转相的缘故,这些具有较高的转变温度的亚稳态旋转相率先完成了结晶过程^[13]。对于 18-OH/GA 复合相变材料,它表现出与纯的 18-OH 相类似的相转变行为,说明 GA 的加入并没有在本质上影响 18-OH,只是为相变工作物质提供了载体基质,但是由于 GA 中石墨烯片层与 18-OH 紧密结合,GA 的网络孔隙对长链 18-OH 分子的结晶还是有一定阻碍作用的,致使 18-OH/GA 复合相变材料的储热能力降低,所以 18-OH/GA 复合相变材料的熔融/结晶温度略低于纯 18-OH 的熔融/结晶温度,这一结果与 XRD 测试结果也一致,具体数值列于表 1 中。图 4(b)为不同相变芯材的 PCM/GA 的 DSC 对比图,众所周知,12-OH,14-OH,16-OH 和 18-OH 等长链脂肪醇类是一类常见固-液相变材料,具有良好的储热能力,它们的相变温度与链的长度密切相关,当以其为芯材制备石墨烯气凝胶复合相变材料时,材料的相变温度也随之发生变化,从 $24.38\sim 61.60\text{ }^\circ\text{C}$ 。这样的一个较宽的温度范围可以满足大部分实际需要,将具有较广泛的应用。



(a) 18-OH 和 18-OH/GA 的 DSC 图

(b) 不同相变芯材的 DSC 图

图 4 18-OH 和 18-OH/GA 的 DSC 对比图,不同相变芯材的石墨烯气凝胶复合相变材料的 DSC 对比图

Fig.4 DSC curves of 18-OH and 18-OH/GA ,DSC curves PCM/GA with different core materials

表 1 不同石墨烯气凝胶复合相变材料的熔融/结晶温度及焓值

Tab.1 Thermal transitions and enthalpies of PCM/GA with different core materials

复合相变材料	加热		冷却	
	熔融结晶温度 $T_m/^\circ\text{C}$	焓值 $\Delta H_m/(\text{J/g})$	熔融结晶温度 $T_c/^\circ\text{C}$	焓值 $\Delta H_c/(\text{J/g})$
18-OH	59.59	206.11	54.61	202.86
12-OH/GA	24.55	126.08	7.07	120.15
14-OH/GA	37.65	129.93	27.15	125.26
16-OH/GA	52.99	157.96	41.27	150.22
18-OH/GA	60.23	171.97	48.72	168.18

2.2.4 导热性分析

图 5 为纯 18-OH 和 18-OH/GA 复合相变材料的热导率对比图。从图中可以看出,纯 18-OH 的热导率为 0.26 W/m/K,但在复合了 GA 后,18-OH/GA 的热导率高达 2.03 W/m/K,这表明在复合相变材料中加入 GA 对相变复合材料热导率的提高起着很大的作用。这主要是由于 GA 由石墨烯片层组成,具有较强的导热作用,在 18-OH/GA 复合相变材料中,18-OH 充满了 GA 的多孔网络的孔隙,致使 18-OH 和 GA 紧密结合在一起,GA 像导热骨架一样在体系中发挥着的作用,迅速地传递热量,使 18-OH/GA 复合相变材料的热导率大大提高。

2.2.5 光-热转换性能分析

为了测试所得的 PCM/GA 体系的光-热能量转换能力,我们采用了一个简单的光-热转换实验装置,依旧选用 18-OH/GA 为代表进行讨论,且加入 18-OH 样品做对比,讨论 GA 的加入对材

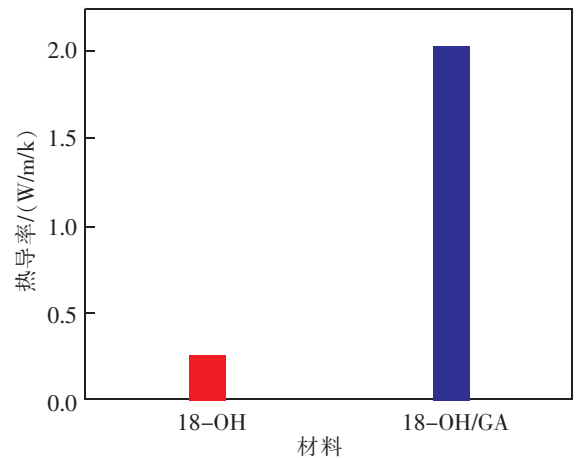


图 5 18-OH 和 18-OH/GA 的热导率对比图

Fig.5 Thermal conductivity of 18-OH and 18-OH/GA

料光热转换能力的影响。具体的光-热转换测试的装置示意图如图 6(a)所示,由光照模拟灯、固定样品台、热电偶、记录仪和计算机等组成。在测试过程中,将 2 种样品装入透明玻璃瓶中,然后固定在泡沫样品台上,热电偶和温度记录仪连接在一起插入样品内部,开启光照,一段时间后关闭光照,然后测试其在光照开启前后温度随时间的变化,得到了图 6(b)所示的曲线。从图中可以看出,光辐照时,2 种样品温度都会上升,对于 18-OH 在光照 30 min 后,温度达到其熔点,由于原料 18-OH 中不具有可以吸收太阳光的结构,所以它的温度和周围环境温度基本一致,在光照下样品的温度显示有 60 ℃左右,关闭光源之后,18-OH 样品的温度下降。而 18-OH/GA 复合相变材料体系,在与纯 18-OH 同等光照时间下,材料迅速吸收热量,温度上升,当达到 18-OH 的熔点时(约 60 ℃),出现一小段恒温现象,温度继续增加,超过 18-OH/GA 体系中相变材料 18-OH 的熔点时,熔化的 18-OH 就会源源不断的给还未熔化的 18-OH 传递热量,所以在曲线上出现一小段上升趋势,最高可上升至 95 ℃左右,这主要是因为 18-OH/GA 复合相变材料体系中存在的 GA 独特的结构使其具有优异的光-热转换功能,在光辐射下,GA 能吸收光子并通过能量跃迁等方式将其转换成热能,然后传递给 18-OH/GA 复合相变材料体系中周围的 18-OH 分子链,致使在同等时间下,体系的温度上升较快,温度远远高于纯的 18-OH,可以达到 95 ℃左右。同时,样品 18-OH/GA 复合相变材料和纯 18-OH 的颜色对材料的光-热转换能力也起到一定作用,黑色的 18-OH/GA 复合相变材料的吸光能力要大于浅白色的纯 18-OH 的吸光能力。同理,在关掉光源以后,18-OH/GA 复合相变材料的热能的供给被切断,体系会快速向外界释放热量,因此温度下降。

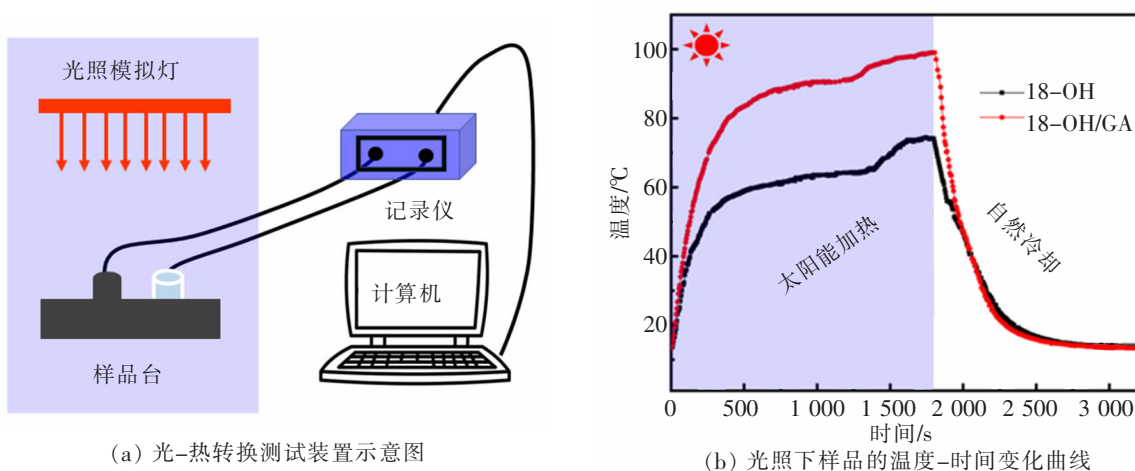


图 6 光-热转换测试的装置示意图,光照下样品的温度-时间变化曲线

Fig. 6 Schematic diagram of the apparatus for the light-heat conversion test, Temperature evolution curves of 18-OH and 18-OH/GA under simulate solar radiation

3 结论

本实验采用一锅法简单高效的制备了合成包裹固-液相变材料的三维 GA 网络,GA 不仅能作为支撑载体解决相变材料的易渗透性等问题,还能作为导热体为相变材料传热提供通道。结论如下:

1) 实验使用环境友好型原料 Vc 还原制备 PCM/GA 复合相变材料,Vc 作为还原剂环保安全,实验操作过程简洁。具体为石墨烯分散液的浓度为 4 mg/mL,Vc 浓度为 1.2 g/mL,反应温度 95 ℃,反应时间 3 h。

2) GA 的添加对固-液相变材料的相变潜热和热导率有很大的影响。与纯固-液相变材料 18-OH 相比,18-OH/GA 的潜热存储量略有下降,可以达到 171.97 J/g,但 PCM/GA 的热导率却急剧增加很多,可达到 2.03 W/m/K。

3) 在光照下,18-OH/GA 由于体系中存在的独特的 GA 结构使其具有较高的光-热转换效率,能够实现能源的高效存储和利用。

参考文献:

- [1] PIELICHOWSKA K, PIELICHOWSKI K. Phase change materials for thermal energy storage[J]. Progress in materials science, 2014(65):67-123.
- [2] KUMAR R, MISRA M K, KUMAR R, et al. Phase change materials: technology status and potential defence applications[J]. Defence science journal, 2011(61):576-582.
- [3] LI D, WANG J P, WANG Y N. Effect of n-isopropylacrylamide on the preparation and properties of microencapsulated phase change materials[J]. Energy, 2016(106):221-230.
- [4] 杨超, 张东, 李秀强. 相变材料微胶囊研究现状及应用[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(3):203-209.
- [5] 张东, 康韡, 李凯莉. 复合相变材料研究进展[J]. 功能材料, 2007, 38(12):1936-1940.
- [6] FANG Q, SHEN, CHEN B. Synthesis, decoration and properties of three-dimensional graphene-based macrostructures: A review [J]. Chemical Engineering Journal, 2015(264):753-771.
- [7] 方昕, 廉刚, 胡亚才, 等. 基于石墨烯气凝胶的定形相变材料储热性能研究[J]. 热科学与技术, 2016, 15(1):13-18.
- [8] ZHONG Y, ZHOU M, HUANG F, et al. Effect of graphene aerogel on thermal behavior of phase change materials for thermal management[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2013, 113(113):195-200.
- [9] JI H, SELLAN D P, PETTES M T, et al. Enhanced thermal conductivity of phase change materials with ultrathin-graphite foams for thermal energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(3):1185-1192.
- [10] YANG J, QI G Q, LIU Y, et al. Hybrid graphene aerogels/phase change material composites: Thermal conductivity, shape-stabilization and light-to-thermal energy storage[J]. Carbon, 2016(100):693-702.
- [11] TIAN B, YANG W, Luo L, et al. Synergistic enhancement of thermal conductivity for expanded graphite and carbon fiber in paraffin/EVA form-stable phase change materials[J]. Solar Energy, 2016(127):48-55.
- [12] 徐文媛, 秦晓丹, 况熙. TiO₂/RGO 和 Fe₃O₄/RGO 催化处理模拟废水的研究[J]. 华东交通大学学报, 2019, 36(5):109-114.
- [13] CHEN X, ZHAO Y H, ZHANG Y S, et al. A novel design and synthesis of multifunctional magnetic chitosan microsphere based on phase change materials[J]. Materials Letters, 2019(237):185-187.

Study on the Preparation and Performance of Composite Phase Change Energy Storage System of Graphene Aerogel

Chen Xi, Kong Xiangyun, Zhao Yihu, Zhong Wenlei, Liu Yongxin

(School of Materials Science and Engineering, East China Jiaotong University, Nanchang 330013, China)

Abstract: The composite phase change material of graphene aerogel was successfully prepared in this paper by a one-pot method. The three-dimensional network structure not only serves as a support carrier to solve the leakage of phase change materials, but also provides thermal conduction channels for heat transfer of phase change materials. Compared with pure phase change materials, the enthalpy of composite phase change material of graphene aerogel slightly reduced, but the thermal conductivity and light-to-heat conversion efficiency increased much. After the material was kept at a constant temperature of 90 °C for 60 min, no liquid leakage occurred. The results provide new ideas and theoretical basis for the experiments of composite phase change materials with high thermal conductivity, leakage resistance and high light-to-heat conversion efficiency.

Key words: phase change energy storage; graphene aerogel; composite material