

纳米氧化石墨烯/芒硝基复合相变材料的制备及其热性能

陈凤兰¹, 柳 馨¹, 铁生年¹, 汪长安^{1,2}

(1. 青海大学, 新能源光伏产业研究中心, 西宁 810016; 2. 清华大学材料学院, 北京 100084)

摘 要: 针对芒硝相变材料因过冷度大、相分层严重导致相变潜热存储循环寿命缩短的问题, 以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - NaCl 相变材料体系为基体、改进的 Hummers 法结合冷冻干燥和球磨工艺改性制备的亲水性纳米氧化石墨烯(Nano-GO)为添加剂, 制得纳米氧化石墨烯/芒硝基复合相变材料(GO-MCPCMs)。结果表明: 氧化处理过的纳米氧化石墨烯中 O/C 比例增加了 65.75%, 结构缺陷水平由 0.224 增至 1.088, 无团聚现象; 纳米氧化石墨烯/芒硝基复合相变材料的结晶相变温度增至约 23 °C、过冷度减小至 0 °C、相分层消除, 该复合相变体系中 Na_2SO_4 晶体全部结晶为晶粒长度尺寸近于 2 cm 的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; 500 次固-液循环前后含氧化石墨烯质量分数为 0.075% 的 GO-MCPCMs 结晶潜热值分别为 156.7 J/g 和 149.9 J/g, 衰减率为 4.3%, Nano-GO 的加入明显改善了芒硝基复合相变体系的热稳定性。纳米氧化石墨烯/芒硝基复合相变材料具有良好的热循环稳定性和较长的使用寿命。

关键词: 改性纳米石墨烯; 改进 Hummers 法; 芒硝基复合相变材料; 结构与热性能; 循环稳定性

中图分类号: TB34; TQ115 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1642-10

网络出版时间: 2022-05-31



Preparation and Thermal Performance of Nano- Graphene Oxide /Mirabilite Composite Phase Change Materials

CHEN Fenglan¹, LIU Xin¹, TIE Shengnian¹, WANG Chang'an^{1,2}

(1. New Energy Photovoltaic Industry Research Center, Qinghai University, Xining 810016, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: To solve the problem of the shortened cycle life of phase-change latent heat storage due to the large subcooling degree and serious phase stratification of mirabilite phase-change materials, a graphene oxide/mirabilite composite phase-change material (GO-MCPCM) was prepared with $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - NaCl phase-change composite as a matrix and graphene oxide (GO) as additives. The microstructure and properties of GO and GO-MCPCMs were characterized by scanning electron microscopy, transmission electron microscopy Raman spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and thermogravimetry-Differential scanning calorimetry, respectively. The results show that the O/C ratio in oxidized graphene oxide is increased by 65.75%, the structural defect level is increased from 0.224 to 1.088, indicating that the oxidation-treated graphene has no agglomeration phenomenon and has good hydrophilicity and compatibility. The crystalline phase transition temperature of GO-MCPCMs is 23 °C, the degree of subcooling reduces to 0 °C, only sodium sulfate decahydrate releases heat, and the crystalline hydrate is $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ with a grain length of approximately 2 cm. The maximum latent heat of GO-MCPCMs crystallization at a mass fraction of 0.075% is 156.7 J/g, and the attenuation rate of the latent heat of GO-MCPCMs crystallization at a mass fraction of 0.075% is 4.3% after 500 solid-liquid cycles. Therefore, the addition of GO can improve the thermal stability of the mirabilite composite phase-change material, and graphene oxide/mirabilite composite phase-change material prepared has a good thermal cycle stability and a long service life.

Keywords: modified nano graphene; improved Hummers method; mirabilite composite phase change materials; structure and thermal property; cycle stability

收稿日期: 2021-12-28。 修订日期: 2022-01-15。

基金项目: 青海省自然科学基金(2020-ZJ-909, 2021-ZJ-906); 材料复合新技术国家重点实验室(武汉理工大学)开放基金(2020-KF-1)。

第一作者: 陈凤兰(1997—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 铁生年(1965—), 男, 教授。

Received date: 2021-12-28. Revised date: 2022-01-15.

First author: CHEN Fenglan (1997—), female, Master candidate.

E-mail: qhucfl202097@163.com

Correspondent author: TIE Shengnian (1965—), male, Professor.

E-mail: tieshengnian@163.com

无机水合盐相变材料的储能与其它储热方式相比,其潜热储热具有简单、可靠性高、储能密度高、功耗低、相变过程近似等温等优点,因此在建筑采暖、热管理、服装等领域得到了广泛应用和研究^[1-4]。无机相变储能材料(IPCM)是潜热储热应用于热能管理中的典型案例,常见的无机水合盐如 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 或者复合被作为相变储能材料。其中, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (芒硝)具有较适宜的相变温度、较高的储热密度等优势,由于芒硝相变材料在结晶过程中到达凝固点而不结晶,很大的过冷度缩小了其结晶区间,而结晶过程是热量存储的主要来源,这就扰乱其热量释放的正常顺序,严重影响芒硝相变材料的释热性能;同时随着循环次数的增大芒硝相变材料固液分离严重,长久使用下去必然影响其使用寿命^[5-7]。Paris 等^[8]添加 3% $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 得到的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 体系具有更好的热稳定性,无过冷现象。丁益民等^[9]以 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 作为成核剂,可使过冷度减小到 $2.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。Xie 等^[10]研究了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 共晶盐类相变材料,当硼砂掺量为质量分数 2%时可有效降低相变材料的过冷度至 $0.72\text{ }^\circ\text{C}$,且不改变原先相变材料的相变温度和相变潜热。肖力光等^[11]按照一定比例制备 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 三元水合盐相变材料,将纳米 ZnO 颗粒作为成核剂加入到相变材料中,相变体系的过冷度有明显的降低。纳米材料的使用开辟了芒硝相变储能材料性能优化的新途径,尤其是碳纳米材料因其优异的结构特性和热稳定性成为复合材料很有潜力的加强型填料。碳纳米材料由于其高导热性,可用于改善相变材料的性能^[12]。胡鹏飞等^[13]研究 5 种不同浓度的氧化石墨烯纳米流体的过冷度与去离子水过冷度的不同,发现各种浓度的纳米流体过冷度均受到了极大抑制,最大降低了 62.90%,成核时间也大大缩短。同时, Liu 等^[14]研究 Al/C 杂化纳米颗粒对芒硝热性能的影响,发现 Al/C 杂化纳米颗粒可使相变材料的导热系数($30\text{ }^\circ\text{C}$)提高 26.41%,固化潜热焓降低 5.13%。

作为一种只有一个碳原子厚度的二维材料,纳米石墨烯特殊的 C—C 键之间没有张力而比零维、一维的富勒烯和碳纳米管具有更小的活性,稳定性较好,而且纳米石墨烯的热导率能达到 $5000\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,具有优异的导热性,被成功用于电子器件、热能储存、复合陶瓷等领域^[15-17];但石墨烯被普遍认为是疏水

的,通过表面改性增加缺陷制备石墨烯氧化物或利用表面活性剂使其具有亲水性和相容性,能够使其在基质材料中均匀分散,从而能够应用于芒硝相变材料中以获得更好的性能^[18]。

本工作利用改进 Hummers 法结合冷冻干燥和球磨工艺制备亲水性纳米氧化石墨烯(Nano-GO),再利用其制备纳米氧化石墨烯/芒硝基复合相变材料,研究了其对复合相变材料熔融和结晶过程中过冷度和吸放热值以及热循环稳定性等热性能的影响。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 纳米氧化石墨烯的制备 以纳米石墨烯(Nano-G)为原料,采用改进 Hummers 法制备纳米氧化石墨烯(Nano-GO)。步骤如下:分别称量 3 g 的 Nano-G [纯度(质量分数) $>95\%$]、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 P_2O_5 (分析纯)后进行混合,然后向混合体系加入 12 mL H_2SO_4 ,将混合体系充分搅拌,在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中放置 4 h。然后加入 1 L 蒸馏水稀释、抽滤、洗涤,最后利用无水乙醇进行淋洗抽干,得到的半产品在烘箱中 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下烘 20 min,备用。在上述得到的半产品中加人 80 mL 的 H_2SO_4 ,充分搅拌混合。保持冰水浴,向其体系中少量多次的逐渐加入 5 g KMnO_4 ,并且保持持续搅拌。待混合完全后,反应 2 h。随后,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中持续反应 2 h。等温度降至室温时,在冰水浴中加人 300 mL 蒸馏水,并保持温度低于 $50\text{ }^\circ\text{C}$,搅拌 30 min。利用蒸馏水将产物稀释至 800 mL 后加入 14 mL、摩尔分数为 30%的 H_2O_2 。利用 HCl 溶液 HCl :水质量比=1:10 反复进行过滤、洗涤,直到上层清液中检验不到 SO_4^{2-} ,得到浆料形式的产物氧化石墨烯。为了保证制备的氧化石墨烯不发生严重的团聚,在第一步制备的浆料状态的氧化石墨烯中加入 30 mL 的蒸馏水使其成为悬浮液,随后,超声分散 2 h。然后将该悬浮液进行冷冻干燥 28 h。再利用行星磨机球磨 20 min,速率为 400 r/min,得到 Nano-GO。

1.1.2 纳米氧化石墨烯/芒硝基复合相变材料的制备 两步法制备纳米氧化石墨烯(Nano-GO)/芒硝基复合相变材料:

1) 以本课题组^[19]在前期研究的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 质量比=9:1 芒硝基复合相变材料体系为基体,取该相变材料 10 g 于烧杯中,添加质量分数为 4%的辅助剂氯化钠,质量分数为 4%的成核

剂硼砂, 在 45 °C 条件下磁力搅拌使其溶解, 再添加 5 mL 蒸馏水使其相变体系颗粒物质完全溶解, 即得相变稳定的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - NaCl 三元相变材料体系, 记为样品 PCMs。

2) 维持第一步芒硝复合相变体系的温度 30 °C 以上, 分别加入不同质量分数(0.025%、0.050%、0.075%、0.100%)的 Nano-GO, 经过 15 min 磁力搅拌后, 再在 100 W 功率下超声震荡 60 min, 以提高混合物的分散稳定性, 降低纳米氧化石墨烯的团聚, 得到了 Nano-GO/芒硝基复合相变材料(GO-MCPCMs)。按上述步骤制得的 GO-MCPCMs 分别记为样品 PCMs-1、样品 PCMs-2、样品 PCMs-3 和样品 PCMs-4。

如图 1 为样品 GO-MCPCMs 的制备工艺示意图。

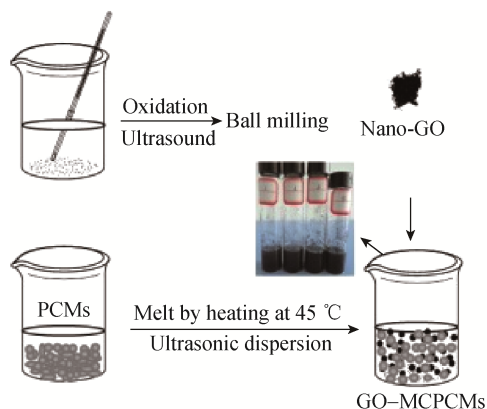


图 1 样品 GO-MCPCMs 制备工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the preparation process of sample of GO-MCPCMs

1.2 样品表征

利用 JSM-6610LV 型扫描电子显微镜、JEM-2100F 型透射电子显微镜、D-max2500PC 型 X 射线衍射仪、SPECTRUM BXII 型 Fourier 红外光谱仪、ESCALABX 型多功能 X 射线光电子能谱仪分别对纳米石墨烯(Nano-G)氧化处理前后的形貌结构、物相及晶面间距的变化、亲水官能团和氧含量变化进行表征分析。利用 LabRAM Odyssey 型显微共焦拉曼光谱仪对纳米石墨烯氧化处理前后的缺陷密度进行表征分析, 测试条件为: 激发波长 532 nm, 测试温度 20 °C。利用 TPS 2200 型 Hot Disk 热常数分析仪测定 25 °C 和 35 °C 时 Nano-GO/芒硝基复合相变材料的热导率, 测试条件为: 探头为 Kapton 7577, 测试功率 50 mW, 测试时间 20 s。利用 STA449F3-DSC200F3 型差式扫描量热仪测定 Nano-GO/芒硝基复合相变材料的结晶温度和相变潜热值, 测试条件为: 氮气气氛, 温度范围为 0~50 °C, 测试速率为

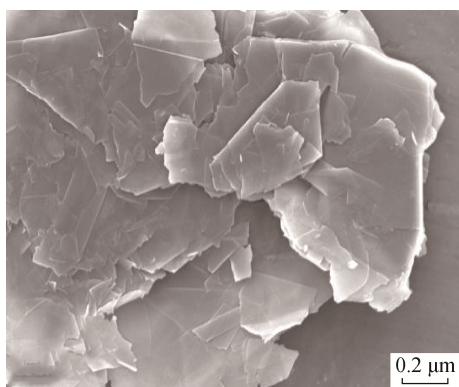
3 °C/min。利用上述的扫描电子显微镜、显微共焦 Raman 光谱仪、华为手机和 34970A 型数据采集仪对 Nano-GO/芒硝基复合相变材料的固相晶体的形貌结构和形状尺寸进行表征分析和记录 Nano-GO/芒硝基复合相变材料结晶过程中的温度时间变化值, 测试条件为: 激发波长 633 nm, 温度 10 °C。利用 STA449 F3-STA449 F3 型同步热分析测定 Nano-GO/芒硝基复合相变材料的失重率, 测试条件为: 空气气氛, 室温~150 °C, 测试速率为 1 °C/min。Nano-GO/芒硝基复合相变材料的热循环稳定性测试如下: 将 GO-GSPCMs 样品置于配有温控器的水浴槽中, 设置自动循环程序温度为: 加热至 45 °C(高于熔融温度), 加热时间为 30 分钟, 加热功率为 1 500 W, 然后冷却至 5 °C(低于结晶温度), 冷却时间为 30 min, 冷却功率为 1 500 W, 该自动循环程序设定为 500 次。

2 结果与讨论

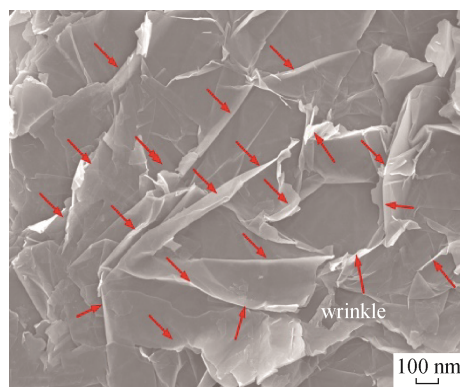
2.1 纳米石墨烯氧化前后的结构和特性

图 2 为纳米石墨烯氧化前后的 SEM 和 TEM 照片。由图 2a~图 2c 可见, 纳米石墨烯(Nano-G)堆叠在一起, 发生了严重团聚, 氧化处理后的氧化石墨烯具有明显片层褶皱结构, 被有效地剥离成厚度更薄的片状纳米碳材料, 同时变成被强酸氧化、刻蚀后不平整的形态, 未经处理的石墨烯出现严重团聚的现象, 而图 2d 中氧化处理后的氧化石墨烯分布均匀, 其对应的选区电子衍射图案(图 2e 中插图)中呈现了石墨烯典型的 6 倍对称晶格, 同时根据高分辨晶格图像(图 2f~图 2g), 计算得到的石墨烯层间距由氧化前(图 2f)的 0.735 nm 增加为氧化后(图 2g)的 1.693 nm, 说明石墨烯不仅发生了氧化过程, 而且在超声作用下将团聚的石墨烯剥离成较薄的多层石墨烯, 使其变成疏松的片状结构, 使含氧基团能刻蚀在石墨烯的表面, 增强了亲水性, 能够很好的与芒硝相变材料相容合。

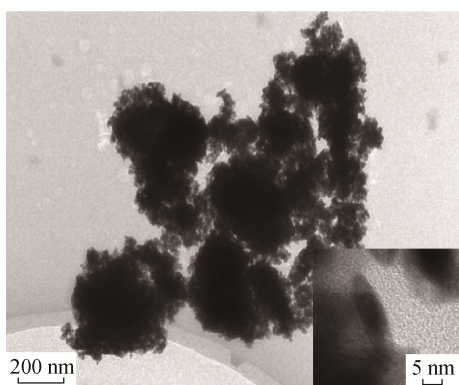
图 3 为样品 Nano-G 和 Nano-GO 的 Raman 光谱。由图 3 可以看出, 样品 Nano-GO 位于 $2\,713.0\text{ cm}^{-1}$ 附近的 2D 峰明显消失, 证明由石墨烯的 sp^2 碳被破坏引起 sp^3 杂化, 在 $1\,350.0\text{ cm}^{-1}$ 附近的 D 峰强度较样品 Nano-G 中的 D 峰增强, 说明在 H_2SO_4 和 KMnO_4 组成的氧化体系中, 由改进的 Hummers 法制备的 Nano-GO 本身存在的苯环结构被大量破坏(形成孔隙缺陷), 使得样品 Nano-G 的结构变得紊乱, 而样品 Nano-GO 的缺陷程度增大和规整度减



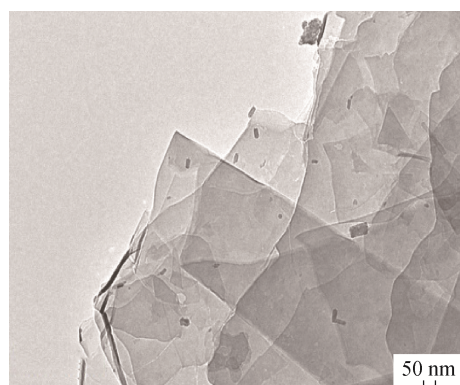
(a) SEM photograph of sample Nano-G



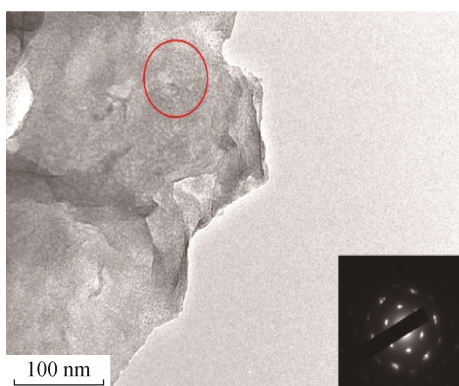
(b) SEM photograph of sample Nano-GO



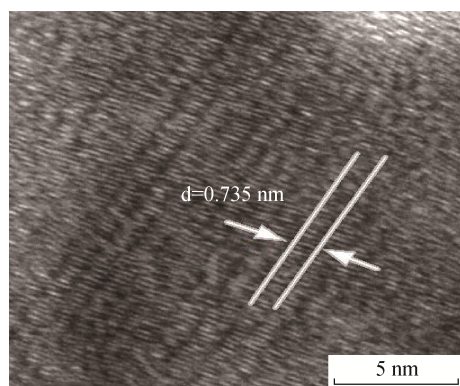
(c) TEM photograph of sample Nano-G



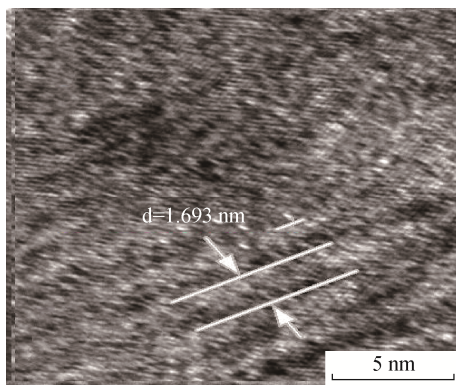
(d) TEM photograph of sample Nano-GO



(e) Electron diffraction of sample Nano-GO



(f) High-resolution lattice of sample Nano-G



(g) High-resolution lattice of sample Nano-GO in Fig.2(e)

图 2 样品的微观形貌

Fig. 2 Morphologies of samples

小, 说明了含氧基团与样品 Nano-G 上的碳原子产生了键合, 形成亲水基团。样品 Nano-G 与样品 Nano-GO 的 D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 值明显增加, 证明改进 Hummers 法制备的样品 Nano-GO 具有明显的缺陷密度。假设样品 Nano-GO 中的缺陷为一个零维的点缺陷, 2 点之间的平均距离为 L_D , 通过计算 Raman 光谱 D 峰与 G 峰的强度比 I_D/I_G 就可以对 L_D 进行定量计算。根据文献[20]得到式(1)和式(2)并进行了估算, 其中: E_L 为激光能量 532 nm。从表 1 计算结果得出 I_D/I_G , 随着 L_D 的减小而增大, 显然氧化处理过的样品 Nano-GO 缺陷密度明显大于未处理的样品 Nano-G。

$$L_D^2 \text{ nm}^2 = \frac{(4.3 \pm 1.3) \times 10^3}{E_L^4} \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad (1)$$

估算出氧化石墨烯中的缺陷密度, 见式(2)。

$$n_D (\text{cm}^{-2}) = (7.3 \pm 2.2) \times 10^9 E_L^4 \left(\frac{I_D}{I_G} \right) \quad (2)$$

表 1 样品的缺陷密度计算结果

Table 1 Calculation of defect density of samples

Samples	$L_D^2 \times 10^{-8} / \text{nm}^2$	$n_D \times 10^{-20} / \text{cm}^{-2}$
Nano-G	31.2	1.72
Nano-GO	6.43	8.28

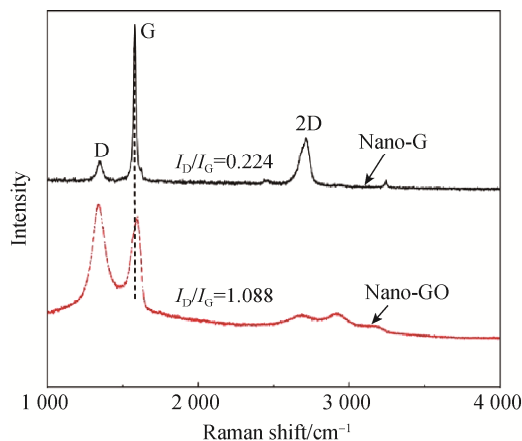


图 3 样品的 Raman 光谱

Fig. 3 Raman spectrum of samples

图 4 为样品 Nano-G 和样品 Nano-GO 的 XRD 谱, 由图 4 可以看出, 样品 Nano-GO(002) 的衍射峰迁移至 2θ 为 11.8° 左右, 说明石墨烯原有的碳晶面结构发生变化, 氧化处理使得石墨烯的层间距增大, 层间距由原来的 0.695 nm 增大到 1.631 nm, 石墨烯的比表面积增大, 含氧基团能够插入到石墨烯表层, 增强石墨烯的亲水性, 这与 TEM 中表征结果基本一致。

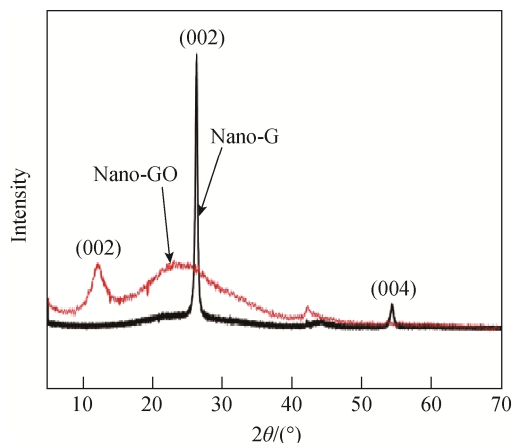


图 4 样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD spectra of samples

图 5 为样品 Nano-G 和 Nano-GO 的红外光谱。由图 5 可以看出, 波数为 3430.44 cm^{-1} 处宽而强的峰是—OH 键的伸缩振动吸收峰, 2855.07 cm^{-1} 和 2925.23 cm^{-1} 分别为石墨烯边缘羧基和醛基上的 C=O 键的伸缩振动峰, 1724.50 cm^{-1} 为—OH 键的弯曲振动峰, 1580.60 cm^{-1} 和 1402.03 cm^{-1} 为石墨烯本身碳环上芳烃的 C=C 键伸缩振动峰。经过氧化处理后的纳米石墨烯保留了由 C 原子构成的六元环的结构, 与纳米石墨烯比较, 纳米氧化石墨烯表面有较多羟基、羧基、醛基的含氧官能团, 从而提高了改性纳米石墨烯与芒硝基复合相变材料体系的相容性与稳定性。

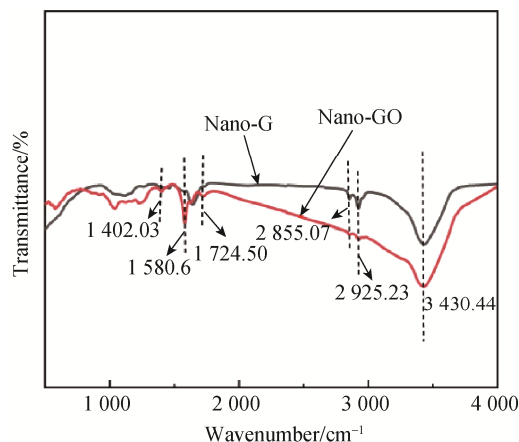


图 5 样品的 FT-IR 谱

Fig. 5 FT-IR spectrum of samples

图 6 为样品 Nano-G 和 Nano-GO 的 XPS 谱。由图 6a 可见, 纳米石墨烯主要元素组成为 C 和 O。从表 2 数据可知未经处理的样品 Nano-G 的 C 原子摩尔分数为 95.78%, O 原子摩尔分数为 10.22%, 说明主要是以碳为组成的纳米材料。经过氧化处理后样品 Nano-GO 的 C 原子分数降至 60.13%, 而 O 原子摩尔

分数增加至 45.68%，从定量的角度证明氧化后纳米石墨烯中氧含量的上升。为进一步证实氧化后 O 原子的键合类别，继续对 O 的精细谱图行分析拟合，所得拟合曲线如图 6b 所示。如图所示 O 的结合能有 3 种，分别是 C—OH (529.3 eV)、C=O (530.8 eV)和

O—C—O(531.5 eV)，氧化后 O 原子峰的强度大幅度增加。从表 2 中拟合的峰面积也证实了这一点，尤其经过酸氧化后的样品 Nano-GO 中的 C—OH 面积大幅度增加，为原始纳米石墨烯材料面积的 5.2 倍，石墨烯表层被氧化形成亲水性的氧化石墨烯。

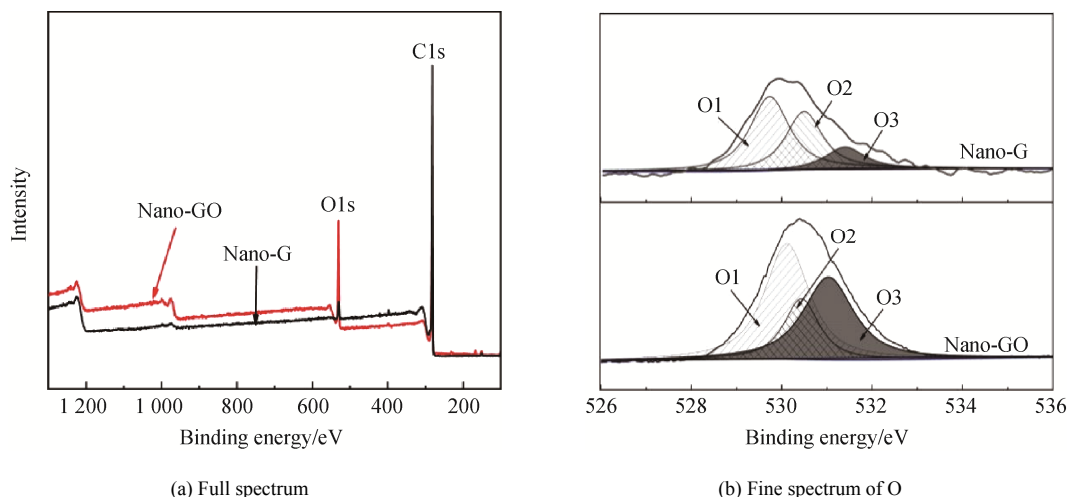


图 6 样品的 XPS 谱
Fig. 6 XPS spectrum of samples

表 2 样品中 C 和 O 的 XPS 拟合参数
Table 2 XPS fitting parameters of C and O of samples

Samples	Mole fraction/%		Mole ratio of O/C	Fit area/(CPS·eV)		
	C	O		C—OH(O1)	C=O(O2)	O—C—O(O3)
Nano-G	95.78	10.22	10.67	3 980.70	2 753.59	1 143.09
Nano-GO	60.13	45.68	75.97	16 401.40	14 203.90	21 554.03

2.2 纳米氧化石墨烯/芒硝基复合相变材料的结构和相变储热特性

图 7 为样品 PCMs 原始相变材料中添加 5 mL 蒸馏水前(见图 7a)后(见图 7b)的照片。从图 7a 和 7b 中可以看出，添加 5 mL 蒸馏水后该复合相变材料晶体更透亮，而且经 500 次固-液循环后其相分层现象严重不明显。添加 5 mL 蒸馏水并添加质量分数为 0.075% 纳米氧化石墨烯的样品 PCMs-3 出现了大尺寸 Na_2SO_4 晶体(如图 7c 所示)，长度尺寸近 2 cm，并结合其 SEM 照片(如图 7d 所示)观察到四棱体状的 Na_2SO_4 晶体，初步判断是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

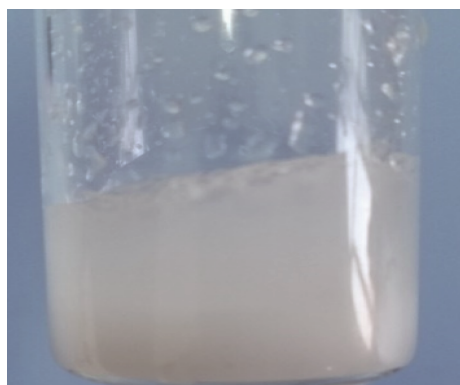
图 8 为样品 PCMs 和 GO-MCPCMs 从室温至 150 °C 升温过程中的质量损失数据曲线。理论上 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中结晶水约占 56.0%^[24]。当温度超过熔融温度 32.4 °C 时，该结晶水开始脱离 Na_2SO_4 形成液态芒硝复合相变材料，根据文献[23]， $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

是在 70~80 °C 左右 1 次性脱除 10 个结晶水。由图 8 可以看出，样品 PCMs 和 GO-MCPCMs 在 70~80 °C 左右质量损失率最大达到 58.3%，除去原始材料本身添加蒸馏水和测试过程中不可避免的测量误差，该结果接近于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的理论质量损失率，说明 Nano-GO/芒硝基复合相变材料中 Na_2SO_4 晶体是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

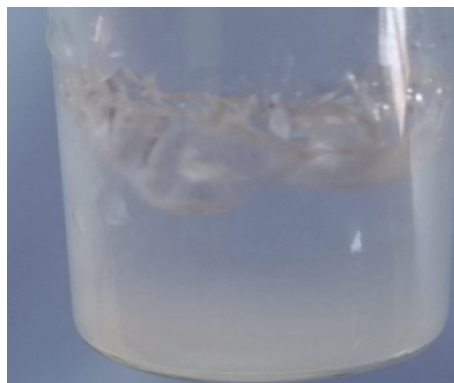
图 9 为 Na_2SO_4 晶体的 Raman 光谱。由图 9a 可以看出，制备的芒硝复合相变材料体系样品除了存在着波数分别为 450 cm^{-1} 、622 cm^{-1} 附近的 S—O 对称弯曲振动峰和 S—O 变形弯曲振动峰外，还明显出现了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的谱 1 120 cm^{-1} (图 9a 中标记 1 的放大图如图 9b 所示)附近存在的 $[\text{SO}_4^{2-}]$ 中的 S—O 反对称伸缩振动峰。在样品 PCMs-3 中出现除 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 一致的相关特征峰外，未出现纳米氧化石墨烯和 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 的相关特征峰，说明该体系中添加的 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、氯化钠、硼砂及 Nano-GO 等

辅助剂只是对该芒硝相变体系结晶成核的促进作用,本身不形成晶体,制备的 Nano-GO/芒硝基复合相变材料的晶体是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,而且整个混合相变体系在结晶过程中只有 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 放热,其它辅助剂如 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、氯化钠、硼砂和添加剂 Nano-GO 在该过程中只吸热而不放热,定性说明制备的 Nano-GO/芒硝基复合相变材料中主储热

剂 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的吸放热不匹配性问题。图 9a 中标记 2 部分 3400 cm^{-1} 处各晶体的 H_2O 峰的强度和形状对比,也看出制备的 Nano-GO/芒硝基复合相变材料晶体是 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。样品 PCMs-3 晶体的 H_2O 峰较 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 强而尖,可能原因是前期制备的芒硝复合相变材料原始体系中添加蒸馏水。



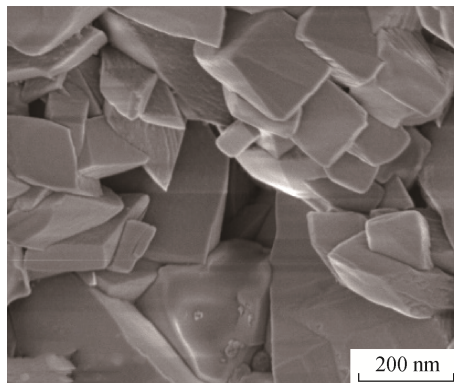
(a) PCMs, before adding distilled water



(b) PCMs, after adding distilled water



(c) Na_2SO_4 crystal of sample PCMs-3



(d) SEM photograph of Na_2SO_4 crystals of sample PCMs-3

图 7 样品 PCMs 和 GO-MCPCMs 的晶体形貌

Fig. 7 Crystal topographies of samples PCMs and GO-MCPCMs

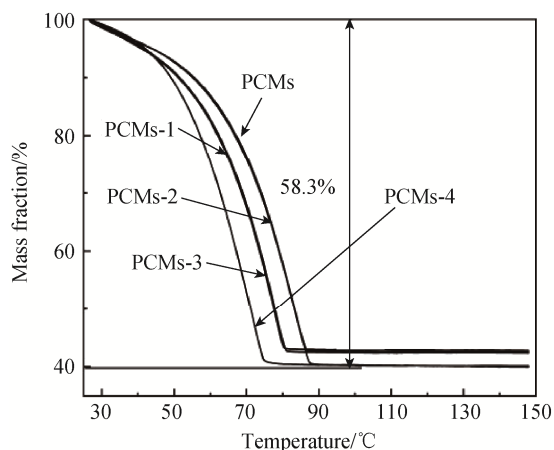


图 8 样品 PCMs 和 GO-MCPCMs 的 TG 曲线

Fig. 8 TG curves of samples PCMs and GO-MCPCMs

图 10 为样品 PCMs 和 GO-MCPCMs 所得晶体的吸放热曲线。由图 10a 可知,样品 PCMs、PCMs-1、PCMs-2、PCMs-3 和 PCMs-4 的熔融温度分别为 27.6、33.6、34.7、33.2 °C 和 34.2 °C,结晶温度分别为 6.2、5.7、19.7、16.5 °C 和 19.8 °C, Nano-GO 明显提高了芒硝相变材料的熔融温度和结晶温度。 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的熔融温度是 32.4 °C^[21, 23], GO-MCPCMs 中的主储热剂 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 全部溶解, Nano-GO 发挥了协同吸热作用,而 Nano-GO 增大了该复合相变材料的结晶温度,因为氧化石墨烯具有极高的热导率,能够将芒硝相变结晶过程中释放出来的热量及时地传导到外界进行热交换,使得芒硝基相变材料体系消除热量传输的滞后性,从

而解决了芒硝基相变材料本身存在需要一定过冷度驱动力才能减小它结晶的时间与空间上的滞后

性, 这对于芒硝相变材料在实际使用中温度具有可控性。

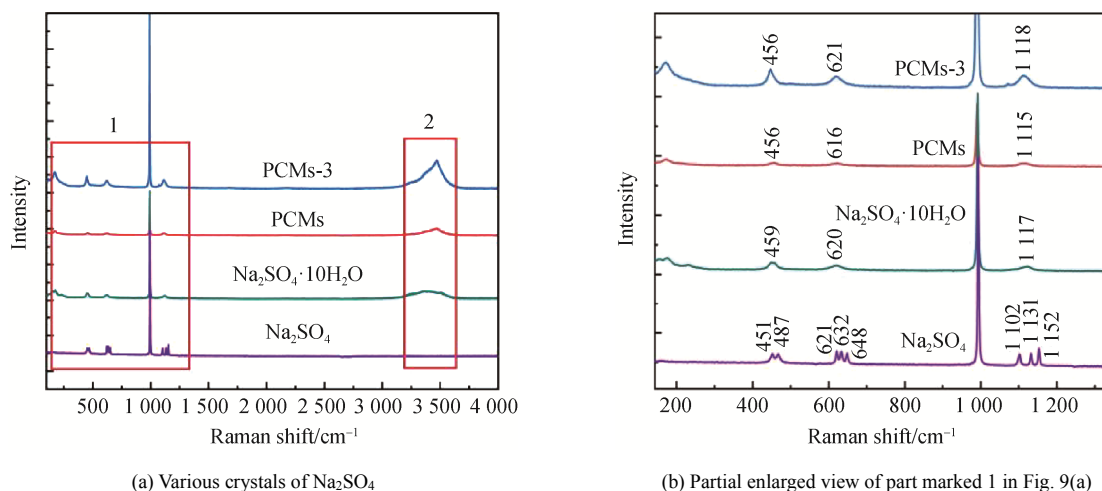


图 9 Na_2SO_4 结晶体的 Raman 光谱
Fig. 9 Raman spectrum of various crystals of Na_2SO_4

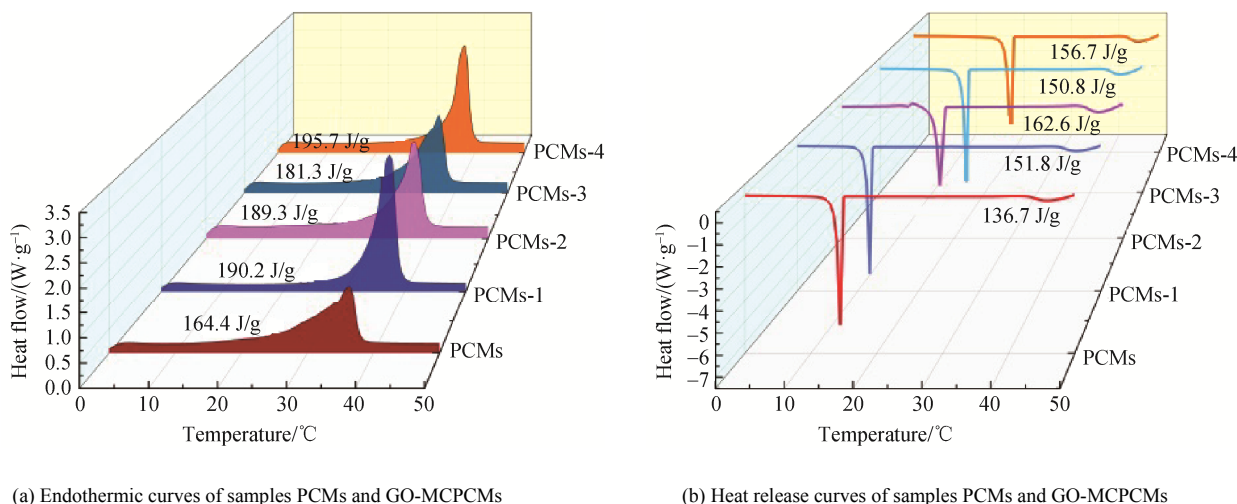


图 10 样品 PCMs 和 GO-MCPCMs 的 DSC 曲线
Fig. 10 DSC curves of samples PCMs and GO-MCPCMs

表 3 为 25 °C 和 35 °C 液态时 Nano-GO/芒硝基复合相变材料的热导率变化。由表 3 可知, 样品 PCMs-4 材料的热导率在不同温度时都有所提高, Nano-GO 增强了芒硝基复合相变材料固-液相态转化时的热导率, 使其在固-液相变过程中能及时吸收和释放热量。

由图 11 可以看出, Nano-GO 使得芒硝基复合相变材料的过冷度明显减小, 样品 PCMs-3 的过冷度消失为 0 °C。当体系过冷度小的时候, 加快了凝固过程, 促进结晶热量及时释放, 在纳米氧化石墨烯的帮助下热量能够在材料正常相变温度时吸收或释放, 这在实际使用中可以对热量的快速利用和可控使用、以及减少不必要的能源浪费。

表 3 不同温度样品 PCMs 和 GO-MCPCMs 热导率数据
Table 3 Thermal conductivity data of samples PCMs and GO-MCPCMs with different temperatures

Samples No.	Thermal conductivity/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	
	25	35
PCMs	0.610 1	0.628 1
PCMs-1	0.634 0	0.765 3
PCMs-2	0.681 4	0.868 0
PCMs-3	0.698 4	0.912 5
PCMs-4	0.701 1	1.045 6

图 11 为样品 PCMs 和 GO-MCPCMs 的 $T-t$ 曲线。由图 10b 可知, 样品 PCMs、PCMs-1、PCMs-2、PCMs-3 和 PCMs-4 熔融吸热值分别为 164.6、190.2、

189.3、181.3 J/g 和 195.7 J/g, 结晶放热值分别为 136.7、151.8、162.6、150.8 J/g 和 156.7 J/g, 显然 Nano-GO 增大了固相到液相转化的储能密度和液相到固相的

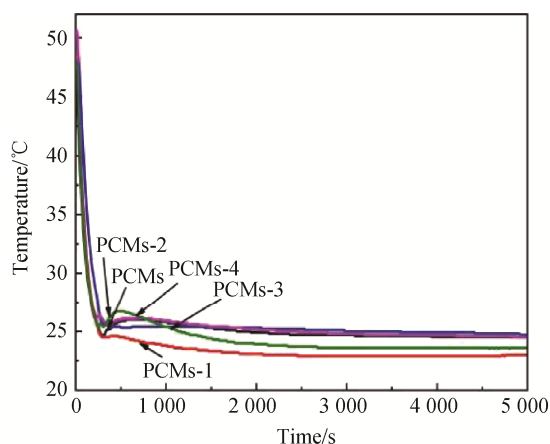
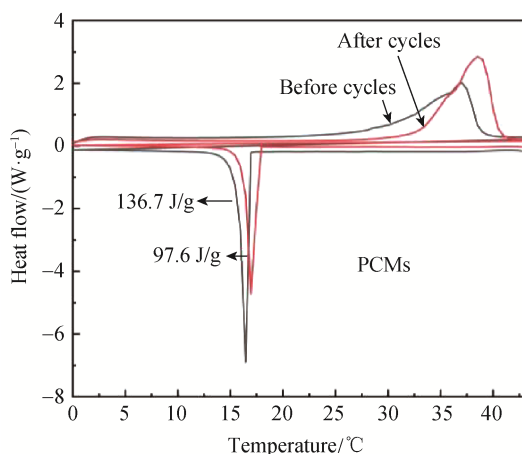


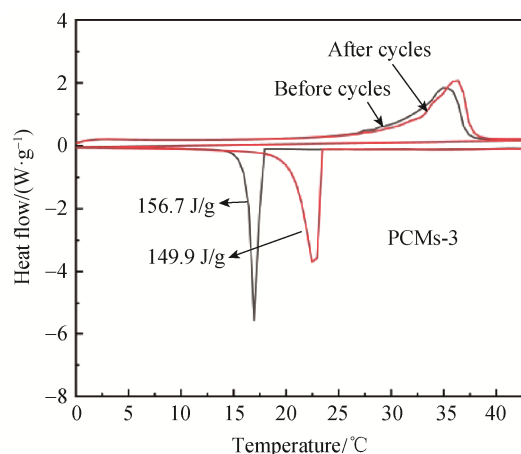
图 11 样品 PCMs 和 GO-MCPCMs 的 $T-t$ 曲线
Fig. 11 $T-t$ curves of samples of PCMs and GO-MCPCMs

结晶放热量, 但是吸热值与放热值相差约 33.7 J/g, 吸放热量显然不匹配。对此, 满亚辉等^[25]通过理论计算证明了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 在溶解时吸收的热量中包括的结晶水脱水、 Na_2SO_4 的溶解热和 Na_2SO_4 的溶解过程中存在的浓差热, 但是在结晶过程中释放的热量主要来自于完全溶解的 Na_2SO_4 溶液中的 Na_2SO_4 结晶形成 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的过程, 两者显然不相等, 这也定性解释了制备的 Nano-GO/芒硝基复合相变材料中的主储热剂 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 吸放热值的不匹配性问题。

图为 12 样品 PCMs 和 PCMs-3 500 次循环前后的 DSC 曲线。由图 12 可以看出, 500 次固-液循环过程使得样品 GO-MCPCMs 结晶过程中的结晶温度增大, 这是由于多次的固-液相变过程增强了纳米氧化石墨烯与芒硝基复合相变材料的相容性, 使得氧化石墨烯能更好的与芒硝基复合相变材料结合发挥作用, 促进结晶相变快速发生。



(a) Sample of PCMs



(b) Sample of PCMs-3

图 12 样品 PCMs 和 PCMs-3 500 次循环前后的 DSC 曲线
Fig. 12 DSC curves before and after 500 cycles of samples of PCMs and PCMs-3

表 4 为样品 PCMs 和 GO-MCPCMs 结晶过程的 DSC 数据。由表 4 可知, 500 次固-液循环后样品 GO-MCPCMs 的结晶潜热值衰减率保持在 14% 左右,

其中样品 PCMs-3 材料的结晶潜热值衰减率为 4.3%, 质量分数 0.075% 是最佳的 Nano-GO 添加量, 该复合相变材料是热稳定性较好的材料, 其使用寿命较好。

表 4 样品 GO-MCPCMs 500 次循环前后 DSC 数据
Table 4 DSC related data before and after 500 cycles of sample of GO-MCPCMs

Samples No.	$T_{c1}/^{\circ}\text{C}$	$H_{c1}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$-H_{c1}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{c2}/^{\circ}\text{C}$	$H_{c2}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$-H_{c2}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\eta_c = \frac{-H_{c1} - (H_{c2})}{-H_{c1}} / \%$
	Before 500 cycles			After 500 cycles			
PCMs	6.2	164.6	136.7	5.3	134.5	97.6	37.8
PCMs-1	5.7	190.2	151.8	10.9	189.4	129.7	14.6
PCMs-2	19.7	189.3	162.6	22.5	164.6	138.9	14.6
PCMs-3	16.5	181.3	156.7	23.3	167.8	149.9	4.3
PCMs-4	19.8	195.7	150.8	19.2	150.3	129.4	14.2

3 结论

1) 利用改进的 Hummers 法成功制备了分散性良好的亲水性纳米氧化石墨烯。纳米石墨烯经过氧化处理不仅保留了原来的纳米结构, 而且消除了团聚现象, 均匀分散, 氧化处理后的纳米氧化石墨烯中的 O/C 比例增加了 65.75%, 氧化处理后的纳米石墨烯表现出优异的亲水性, 使其能够与芒硝基复合相变材料具有一定的相容稳定性。

2) 两步法制备的 Nano-GO/芒硝基复合相变材料具有良好的热性能。纳米氧化石墨烯提高了芒硝基复合相变材料的热导率, 增大了结晶相变温度, 使得样品 GO-MCPCMs 的结晶相变温度增至 23 ℃ 左右, 过冷度减小至 0 ℃, 消除了相分层, 含氧化石墨烯质量分数为 0.075% 的样品 PCMs-3 熔融焓为 181.3 J/g, 潜热值为 156.7 J/g。含氧化石墨烯质量分数 0.075% 的样品 PCMs-3 经 500 次固-液循环后固相潜热值衰减率仅为 4.3%, 样品 Nano-GO 的加入明显改善了芒硝复合相变体系的热稳定性。

参考文献:

- [1] WANG Y, LIU Z, NIU X, et al. Preparation, characterization, and thermal properties of microencapsulated phase change material for low-temperature thermal energy storage[J]. Energy fuels, 2019, 33(FEB.): 1631–1636.
- [2] 王温馨, 齐红, 丁益民. 水合盐相变储能材料的研究进展[J]. 化学通报, 2021, 84(4): 330–338.
WANG Wenxin, QI Hong, DING Yiming. Chemistry(in Chinese), 2021, 84(4): 330–338.
- [3] HUANG K Y, LI J H, LUAN X Z, et al. Effect of graphene oxide on phase change materials based on disodium hydrogen phosphate dodecahydrate for thermal Storage[J]. ACS Omega, 2020, 5(25): 15210–15217.
- [4] 施韬, 孙伟. 相变储能建筑材料的应用技术进展[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(7): 1031–1036.
SHI Tao, SUN Wei. J Chin Ceram Soc, 2008, 36(7): 1031–1036.
- [5] 刘欣, 高学农, 方玉堂. 相变储热材料 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的过冷和相分离研究[J]. 节能技术, 2012, 30(6): 499–503.
LIU Xin, GAO Xuenong, FANG Yutang. Energy Conser Technol(in Chinese), 2012, 30(6): 499–503.
- [6] DONG X, MAO J, GENG S, et al. Study on performance optimization of sodium sulfate decahydrate phase change energy storage materials[J]. J Thermal Anal Calorim, 2020, 143: 1–12.
- [7] 徐笑锋, 章学来, 李玉洋, 等. 十水硫酸钠低温相变材料的制备及稳定性[J]. 化学工程, 2018, 46(10): 11–15, 25.
XU Xiaofeng, ZHANG Xuelai, LI Yuyang, et al. Chem Eng(China)(in Chinese), 2018, 46(10): 11–15, 25.
- [8] 何媚质, 杨鲁伟, 张振涛. 有机-无机复合相变材料的研究进展[J]. 化工进展, 2018, 37(12): 4709–4719.
HE Meizhi, YANG Luwei, ZHANG Zhentao, et al. Chem Ind Eng Prog(in Chinese), 2018, 37(12): 4709–4719.
- [9] 彭桦, 岳昌盛, 邱桂博, 等. 相变储能材料的最新研究进展与应用[J]. 材料导报, 2018, 32(A01): 248–252.
PEN Li, YUE Changsheng, QIU Guibo, et al. Mater Rev, 2018, 32(A01): 248–252.
- [10] XIE N, LUO J, Li Z P, et al. Salt hydrate/expanded vermiculite composite as a form-stable phase change material for building energy storage[J]. Solar Energy Mater Solar Cells, 2019, 189: 33–42.
- [11] 肖力光, 李冰. 纳米氧化锌改性无机水合盐三元相变材料的研究[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(2): 616–620.
XIAO Liguang, LI Bing. Bull Chin Ceram Soc(in Chinese), 2020, 39(2): 616–620.
- [12] LI M, MU B. Effect of different dimensional carbon materials on the properties and application of phase change materials: A review[J]. Appl Energy, 2019, 242(PT.1–1284): 695–715.
- [13] 胡鹏飞. 声悬浮条件下氧化石墨烯纳米流体的过冷及成核特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2014.
HU Pengfei. Study on the supercooling and nucleation characteristics of graphene oxide nanofluid under acoustic suspension((in Chinese, dissertation). Chongqing: Chongqing University, 2014.
- [14] LIU X, JIAN T, WANG Z, et al. Improved thermal conductivity and stability of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ PCMs system by incorporation of Al/C hybrid nanoparticles[J]. J Mater Res Technol, 2021, 12: 982–988.
- [15] 肖淑娟, 于守武, 谭小耀. 石墨烯类材料的应用及研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(5): 4.
XIAO Shujuan, YU Shouwu, TAN Xiaoyao. Chem Ind Eng Prog(in Chinese), 2015, 34(5): 4.
- [16] 肖思, 谢旭佳, 谢雍基, 等. 锂离子电池硅/石墨烯负极材料的电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2019(9): 1327–1334.
XIAO Si, XIE Xujia, XIE Yunji, et al. J Chin Ceram Soc, 2019(9): 1327–1334.
- [17] 胡洋洋, 许崇海, 肖光春, 等. 氧化铝/氧化石墨烯复合陶瓷的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(3): 432–437.
HU Yangyang, XU Chunhai, XIAO Guangchun, et al. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(3): 432–437.
- [18] HONG G, HAN Y, SCHUTZIUS T M, et al. On the mechanism of hydrophilicity of graphene[J]. Nano Lett, 2016, 16(7): 4447.
- [19] 蒋自鹏, 铁生年. 二维石墨烯片增强芒硝基复合相变材料导热性研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(7): 1820–1825+1831.
JIANG Zipeng, TIE Shengnian. J Synth Cryst(in Chinese), 2016, 45(7): 1820–1825+1831.
- [20] 吴娟霞, 徐华, 张锦. Raman 光谱在石墨烯结构表征中的应用[J]. 化学学报, 2014(3): 301–318.
WU Juanxia, XU Hua, ZHANG Jing. Acta Chim, 2014(3): 301–318.
- [21] 喻彩梅, 章学来, 华维三. 十水硫酸钠相变储能材料研究进展[J]. 储能科学与技术, 2021, 10(3): 1016–1024.
YU Caimei, ZHANG Xuelai, HUA Weisan. ESST(in Chinese), 2021, 10(3): 1016–1024.
- [22] 满亚辉, 吴文健. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变过程及其相变潜热的计算[J]. 国防科技大学学报, 2009, 31(2): 41–43.
MAN Yahui, WU Wenjian. J Nat Univ Def Tech(in Chinese), 2009, 31(2): 41–43.
- [23] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 广州: 科学出版社, 2009.
- [24] 冯海燕, 刘晓地, 葛艳蕊, 等. 水合盐的几种脱水过程探讨[J]. 无机化学学报, 2000, 16(1): 89–95.
FENG Haiyan, LIU Xiaodi, GE Yanrui, et al. Chin J Inorg(in Chinese), 2000, 16(1): 89–95.
- [25] 满亚辉, 吴文健, 郭志强. 水合无机盐相变潜热影响因素的研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(6): 9–10.
MAN Yahui, WU Wenjian, GUO Zhiqiang. NCM(in Chinese), 2009, 37(6): 9–10.