

· 中文核心期刊
· EI 收录期刊

ISSN 1003-5214
CN 21-1203/TQ
CODEN JIHUFJ

精细化工®

FINE CHEMICALS

第 1 期
2026年 第43卷



西南化工研究设计院有限公司
Southwest Institute of Chemical Co., Ltd.



广告

“绿氢醇新纪元，智造零碳未来”
——中化西南院引领绿色氢醇一体化工程

ISSN 1003-5214



9 771003 521267



功能材料

癸酸-棕榈酸甲酯共晶负载于气凝胶复合定形相变材料的制备及热缓冲性能

李金芝, 郝玉鹏, 吴亚楠, 张文琪, 唐炳涛, 张宇昂*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 为实现相变材料温度调控, 解决实际应用中的漏液问题, 首先, 以癸酸和棕榈酸甲酯为原料, 采用熔融共混法制备了二元有机共晶相变材料 (EPCM); 然后, 以柠檬酸 (CA)、羧基化纤维素纳米纤维分散液 (CNF) 和 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了双交联 $\text{CA-Fe}^{3+}\text{-CNF-Fe}_2\text{O}_3$ 气凝胶; 最后, 以气凝胶为载体负载 EPCM, 制备了复合定形相变材料 (CA-PCM)。通过步冷曲线、二元相图和 DSC 测试, 确定了癸酸和棕榈酸甲酯的共晶点; 通过 SEM 考察了 CA 质量分数 (以 CA 和 CNF 总质量计, 下同) 对其微观形貌的影响; 通过 FTIR、XRD、DSC、TGA 对 EPCM、气凝胶及 CA-PCM 进行了表征和测试; 将 CA-PCM 作为保温材料, 测试了其在建筑模型中的热缓冲性能。结果表明, $m(\text{癸酸}) : m(\text{棕榈酸甲酯}) = 61 : 39$ 为癸酸和棕榈酸甲酯的实际共晶点, 两者通过物理混合形成共晶体系 (EPCM1), 其相变温度为 $24.3\text{ }^\circ\text{C}$ 、相变焓值为 172.4 J/g ; CA 质量分数为 1% 制备的 1% $\text{CA-Fe}^{3+}\text{-CNF/Fe}_2\text{O}_3$ 气凝胶孔更多且均匀, 形貌更加规整; 以 1% $\text{CA-Fe}^{3+}\text{-CNF/Fe}_2\text{O}_3$ 气凝胶为骨架负载 EPCM1, 负载率达到 85.57%, 制备的 1% CA-PCM 相变温度为 $24.7\text{ }^\circ\text{C}$ 、熔化焓值为 125.2 J/g , 经 100 次冷热循环后, 相变温度和相变焓值没有显著变化; 与使用塑料泡沫的泡沫模型相比, 以 1% CA-PCM 为建筑保温材料的 PCM 模型升温时长增加了 51.3%, 降温时间延长了 43.5%。

关键词: 有机共晶相变材料; 羧基化纤维素纳米纤维; 气凝胶; 定形复合相变材料; 建筑节能; 功能材料
中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2026) 01-0060-09

Preparation and thermal buffering properties of capric acid-methyl palmitate eutectic supported aerogel composite stereotyped phase change materials

LI Jinzhi, HAO Yupeng, WU Ya'nan, ZHANG Wenqi, TANG Bingtao, ZHANG Yuang*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: In order to achieve the temperature regulation on phase change materials and solve the problem of leakage in practical applications, binary organic eutectic phase change materials (EPCM) were prepared by melting blending method using capric acid and methyl palmitate as raw materials, while double cross-linked $\text{CA-Fe}^{3+}\text{-CNF-Fe}_2\text{O}_3$ aerogels were synthesized from citric acid (CA), carboxylated cellulose nanofiber dispersion (CNF) and $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by sol-gel method. The composite stereotyped phase change materials (CA-PCM) were finally obtained by loading EPCM with double cross-linked $\text{CA-Fe}^{3+}\text{-CNF-Fe}_2\text{O}_3$ aerogels as carriers. The eutectic point of capric acid and methyl palmitate was determined by step cooling curve, binary phase diagram and DSC. The influence of CA mass fraction (based on the total mass of CA and CNF, the same below) on its micromorphology was analyzed by SEM. The EPCM, aerogel and CA-PCM were characterized and tested by FTIR, XRD, DSC, TGA, followed by assessment on the thermal buffering performance of CA-PCM as insulation material in building models. The results showed that $m(\text{capric}) : m(\text{methyl palmitate}) = 61 : 39$ was the actual eutectic point of capric acid and methyl palmitate, and the eutectic system (EPCM1) was formed by physical mixing, with the phase transition temperature of $24.3\text{ }^\circ\text{C}$ and the enthalpy

收稿日期: 2024-12-10; 定用日期: 2025-01-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240927

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFB3806500); 国家自然科学基金项目 (22108026、22108050)

作者简介: 李金芝 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: 115755825948@163.com. 联系人: 张宇昂 (1993—), 女, 副教授, E-mail: zhangyuang@dlut.edu.cn.

of phase change of 172.4 J/g. The aerogel 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ prepared with a mass fraction of 1% CA was of much more uniform pores and more regular morphology. When 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ aerogel as skeleton was loaded with EPCM1, the loading rate reached 85.57%, while the 1% CA-PCM obtained exhibited a phase transition temperature of 24.7 °C, and the melting enthalpy value of 125.2 J/g. Moreover, the phase change temperature and enthalpy value did not show significant change after 100 cold and thermal cycles. Compared with that of the plastic foam model, the heating time of the PCM model using 1% CA-PCM as building insulation material was increased by 51.3% and the cooling time was extended by 43.5%.

Key words: organic eutectic phase change materials; carboxylated cellulose nanofibers; aerogels; stereotyped composite phase change materials; energy efficiency in buildings; functional materials

随着全球能源需求的迅速增长, 传统化石燃料的使用对环境造成的污染愈发严重, 开发环境友好、储量丰富和可持续的能源已成为学术界和工业界关注的热点。可再生、储量巨大、清洁的太阳能有望缓解能源危机甚至替代传统化石燃料。相变材料具有在熔化和冻结过程中可逆的存储和释放巨大潜热的能力, 在电子热管理、废热回收、错峰储能、智能调温纺织品和建筑节能等领域有着广泛的应用^[1]。建筑能耗大部分用于供暖和制冷, 据统计, 到 2050 年, 发展中国家建筑中的冷却能耗预计将增加 300%~600%^[2]。因此, 节约建筑能耗有助于达成“碳达峰, 碳中和”的国家碳排放总体目标。建筑能耗高是由能量供应和需求之间的不匹配导致的, 存储热能是解决该问题的有效方式^[3]。储热技术是缓解热能时空转换和供需不匹配、提高能源利用率的有效途径。热能存储技术的核心和关键是储热材料。储热材料的种类主要分为显热储热材料、潜热储热材料和化学储热材料^[4-5]。其中, 潜热储热材料, 又称相变材料 (PCMs), 是利用材料的相态转变来储存/释放热能。相变材料具备储能密度高、充放电过程中温度变化小等优点, 受到各国学者的广泛关注^[6]。而用于建筑节能的相变材料的相变温度需要在人体适宜的温度范围。根据美国供暖、制冷和空调工程师协会 (ASHRAE) 的建议, 室内热舒适的温度范围为 19~29 °C^[7], 并且其相变焓值应尽可能高。

癸酸的相变温度为 32.34 °C、相变焓值为 159.2 J/g^[8], 棕榈酸甲酯的相变温度为 28.3 °C、相变焓值为 166.2 J/g^[9], 这两者均具有相变温度较低、相变焓值高的特点, 但其相变温度仍稍高于理想的建筑应用温度。共晶系是两种或多种纯物质混合后形成的相变晶系, 其在发生固-液相变时只有一个相变点, 并且混合物成分间不发生化学反应, 固态完全不互溶但液态完全互溶。以共晶点比例混合的混合相变介质性能稳定, 且与纯物质的相变性能一样具有确定的单一熔点和相变潜热, 且其熔点比任何一个组分的熔点都低^[10]。因此, 可以利用共晶现象来调节相变体系的相变温度以满足建筑保温应用需

求。然而, 有机共晶相变材料存在漏液的固有缺陷。漏液是指有机共晶相变材料在进行固-液两相转化的过程中有液相相变材料流出现象。解决漏液的方法有微胶囊封装法、多孔吸附法、3D 打印法等^[11]。其中, 多孔吸附法是利用多孔材料的表面张力和毛细管力, 将相变材料物理吸附到多孔材料的孔隙中, 从而得到有效防止漏液现象的定形复合相变材料^[11]。而气凝胶不仅能够改善相变材料存在的固有缺陷, 还可以作为支撑材料用于制备定形复合相变材料, 赋予相变材料优良的性能和先进的多功能^[11]。DU 等^[12]通过将正二十八烷浸渍到烷基化的纳米纤维素 (CNF)/碳纳米管 (CNTs) 杂化气凝胶中, 成功制备了定形相变材料, 其负载率高达 95%。气凝胶的引入不仅有效防止了漏液现象, 还提高了其导热率 (152.4%) 和光热转换效率 (83.4%)。VEERAKUMAR 等^[13]报道了一种用于建筑热舒适的癸酸/十六醇共晶相变材料, 结果表明, 当癸酸和十六醇以质量比 7:3 共混时, 共晶相变材料相变温度为 22.89 °C、相变潜热值为 144.92 J/g, 经 1000 次熔融/凝固循环后, 其相变焓值无明显变化。张华^[14]以癸酸-棕榈酸-硬脂酸为共晶混合物, 经真空浸渍法制备了形状稳定的相变材料 (FSPCMs), 其中, 癸酸-棕榈酸-硬脂酸作为储能材料, 膨胀蛭石 (EV) 作为支撑材料, 两者只发生物理结合, 不发生化学反应。经过 200 次熔融/凝固循环, 相变温度和相变焓值基本无明显变化, 并且基本无相变材料泄漏, 因此, FSPCMs 仍具有良好的稳定性。此外, 添加质量分数 5% 的铜粉时, 复合材料的热导率提高了 49.58%。目前, 已有的研究大部分以提高热导率为目标, 但用于建筑体系的热缓冲相变材料如果热导率过高会加快传热过程, 不利于室温保持相对稳定^[15]。

本文拟以熔融共混法制备的癸酸-棕榈酸甲酯二元有机共晶相变材料为储能材料、双交联柠檬酸 (CA)-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 气凝胶为支撑材料, 采用真空浸渍法制备癸酸-棕榈酸甲酯共晶负载于气凝胶复合定形相变材料 (简称定形相变材料)。将制备的定形相变材料应用于建筑保温模型, 测试其在模拟

环境下的热缓冲效果。以期为用于建筑体系的热缓冲相变材料制备提供新的思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

癸酸、棕榈酸甲酯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;CA,天津市东丽区天大化学试剂厂;羧基化纤维素纳米纤维分散液(CNF,固体质量分数为1%),桂林奇宏科技有限公司;FeCl₃·6H₂O,国药集团化学试剂有限公司;氨水(质量分数为25%),天津市大茂化学试剂厂。以上试剂均为分析纯。

FTIR-6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),日本JASCO公司;DSC 204型差示扫描量热仪(DSC)、TG 209型热重分析仪(TGA),美国TA Instruments公司;D/Max 2400型X射线衍射仪(XRD),荷兰PANalytical公司;NOVA NanoSEM 450型扫描电子显微镜(SEM),美国FEI公司;LFA467型激光导热仪,德国Netzsch公司;EscaLab250型X射线光电子能谱仪(XPS),美国Thermo Fisher Scientific公司;FDU-1200型真空冷冻干燥器,日本EYELA公司。

1.2 方法

1.2.1 二元有机共晶制备

首先,根据Schröder-Van Laar方程绘制系列癸酸-棕榈酸甲酯二元共晶相图,控制癸酸和棕榈酸甲酯总质量为2.0 g,通过在Matlab软件中实现算法绘制,得到其理论共晶比为 $m(\text{癸酸}):m(\text{棕榈酸甲酯})=61:39$,理论熔化温度为21 °C。然后,通过绘制癸酸-棕榈酸甲酯二元共晶步冷曲线确定其实际共晶比。其次,固定癸酸和棕榈酸甲酯总质量为2.0 g,按照 $m(\text{癸酸}):m(\text{棕榈酸甲酯})=10:90、20:80、30:70、40:60、50:50、61:39、70:30、80:20、90:10$,分别称取癸酸和棕榈酸甲酯置于5 mL玻璃样品瓶中,然后将样品瓶放置于60 °C恒温水浴中进行熔化,之后进行恒温磁力搅拌1 h,确保体系完全混合均匀后结束搅拌,最后将样品冷却并置于10 °C环境中保存。其中, $m(\text{癸酸}):m(\text{棕榈酸甲酯})=61:39$ 制备的二元有机共晶相变材料记为EPCM1。

1.2.2 气凝胶制备

采用溶胶-凝胶法制备气凝胶。步骤为:首先,固定CNF和CA总质量为10.800 g,将10.694 g的CNF和0.106 g的CA置于25 mL烧杯中,在800 r/min下搅拌20 min形成CA质量分数为1%的单交联凝胶,记为1% CA-CNF;然后,称取13.514 g的FeCl₃·6H₂O于100 mL去离子水中,配成浓度为0.5 mol/L的Fe³⁺溶液,取3 mL上述溶液加入到1% CA-CNF中,并

继续于800 r/min下搅拌20 min形成双交联体系,记为1% CA-Fe³⁺-CNF;再后,将2 mL氨水加入到1% CA-Fe³⁺-CNF中,并继续于800 r/min下搅拌30 min,将过量的Fe³⁺转化成Fe₂O₃,得到双交联凝胶体系,记为1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃交联凝胶。将其置于冰箱中-18 °C冷冻12 h后,放入真空冷冻干燥器中冷冻干燥48 h(-86 °C, 2 Pa);最后,将冷冻干燥后样品置于150 °C烘箱中干燥12 h,得到双交联CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃气凝胶,记为1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃。

按照1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃的制备方法和步骤,调整CNF质量分别为10.800、10.746、10.588、10.476 g,对应的CA质量分别为0、0.054、0.212、0.324,制备的单交联凝胶中CA质量分数分别为0、0.5%、2%、3%,制备的双交联CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃气凝胶分别记为0 CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃、0.5% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃、2% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃、3% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃。

1.2.3 定形相变材料制备

采用真空浸渍法^[16]制备定形相变材料。首先,将过量的EPCM1加入烧杯中,然后加入0.564 g 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃使其完全浸没在相变材料中,将烧杯置于50 °C、-30 kPa的真空烘箱中浸渍2 h;最后,用滤纸多次反复擦拭掉多余的相变材料,得到CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃气凝胶基癸酸-棕榈酸甲酯有机共晶复合定形相变材料(CA-PCM),记为1% CA-PCM。

按照1% CA-PCM的制备方法和步骤,调整1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃为0 CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃、0.5% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃、2% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃、3% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃,制备的定形相变材料分别记为0 CA-PCM、0.5% CA-PCM、2% CA-PCM、3% CA-PCM。

1.3 表征与测试

步冷曲线绘制:称取2 g样品置于5 mL样品瓶中,将温度探头固定于样品中加热至恒温(60 °C),随后将样品转移到冰水浴中,记录其温度的变化,绘制步冷曲线。无纸化记录仪温度采集间隔为1 s。

DSC测定:通过DSC测定相变材料的相变温度和相变焓值,氮气氛围,升降温范围0~50 °C,升降温速率5 °C/min。FTIR测试:KBr压片法,波数范围4000~400 cm⁻¹,分辨率4 cm⁻¹,扫描次数32次。XRD测试:靶材Cu,管电压40 kV,管电流40 mA, K_α射线波长0.1541 nm,扫描速率10 (°)/min,扫描范围5°~80°。定形效果测试:将CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃气凝胶基癸酸-棕榈酸甲酯有机共晶复合定形相变材料置于50 °C的鼓风干燥箱中,用数码相机记录

相变材料形状的变化。SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 $20 \mu\text{A}$, 电子加速电压 10.0 kV 。XPS 测试: Al K_α 射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。TGA 测试: 氮气氛围, 升降温范围 $0\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$, 升降温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。冷热循环稳定性测试: 分别测 20、40、60、80 和 100 次, 观测其相变温度和相变焓值是否大幅度变化。负载率测试: 首先, 将共晶相变材料加入烧杯中, 加热至 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 直至熔化。随后, 将气凝胶浸入熔融的共晶相变材料中, 在 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空烘箱中进行浸渍处理。一旦没有气泡产生, 使用滤纸对样品进行抛光, 以消除多余的共晶相变材料。并根据式 (1) 计算其负载率 ($R, \%$)。

$$R/\%=(m_1-m_0)/m_1 \times 100 \quad (1)$$

式中: m_0 是纯气凝胶 (CA- Fe^{3+} -CNF 气凝胶) 的质量, g ; m_1 是复合相变材料的质量, g 。

热性能测试: 通过激光导热仪测定样品的热扩散系数, 通过 DSC 测定样品的比热, 并根据式 (2) 计算其热导率 [$\lambda, \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]。

$$\lambda=D \times C \times \rho \quad (2)$$

式中: D 为材料的热扩散系数, m^2/s ; C 为材料的比热, $\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$; ρ 为材料的密度, kg/m^3 。

1.4 建筑保温模型实验

以 0.2 cm 厚的有机玻璃板材搭建两个长 \times 宽 \times 高尺寸分别为 $10 \text{ cm}\times 10 \text{ cm}\times 6 \text{ cm}$ 和 $8 \text{ cm}\times 8 \text{ cm}\times 5.8 \text{ cm}$ 的建筑模型, 在两个建筑模型嵌套后形成的夹层中填入 CA- Fe^{3+} -CNF/ Fe_2O_3 气凝胶基癸酸-棕榈酸甲酯有机共晶复合定形相变材料, 称为 PCM 模型。将其置于 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温恒湿箱中, 进行升温测试, 测试模型中心温度上升至稳定所需的时间, 再在春季室温 ($15 \text{ }^\circ\text{C}$) 条件下进行降温测试, 记录模型中心温度下降至稳定所需的时间, 判断 PCM 模型的热缓冲效果。

基于同样的建筑模型, 将夹层更换为低导热系数的塑料泡沫, 称为泡沫模型, 以其作为对比模型。通过记录温度随时间的变化曲线, 比较两种模型的热缓冲效果。

2 结果与讨论

2.1 共晶组成的确定

图 1 为癸酸-棕榈酸甲酯二元共晶的步冷曲线、DSC 曲线以及二元相图。

根据共晶理论, 混合物凝固温度最低点对应的组成即为共晶组成^[17]。从图 1a 的步冷曲线可以看出, 癸酸-棕榈酸甲酯二元混合物最低相变温度为 $24.3 \text{ }^\circ\text{C}$, 对应的 $m(\text{癸酸}):m(\text{棕榈酸甲酯})=61:39$ 。通过图 1b 的 DSC 结果和图 1c 的癸酸-棕榈酸甲酯二元相图可以看出, 当 $m(\text{癸酸}):m(\text{棕榈酸甲酯})$

酯)=61:39 时, 癸酸-棕榈酸甲酯二元混合物共晶相变温度最低。因此, $m(\text{癸酸}):m(\text{棕榈酸甲酯})=61:39$ 为癸酸和棕榈酸甲酯的实际共晶点。

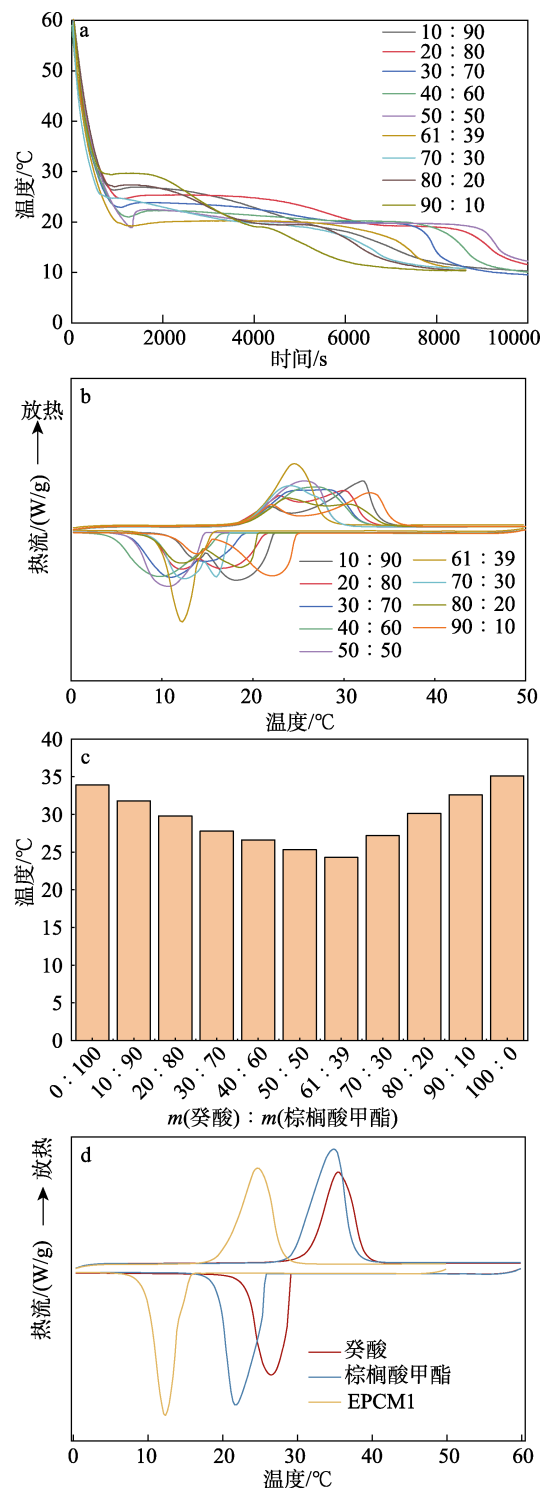


图 1 不同质量比的癸酸-棕榈酸甲酯二元混合物的步冷曲线 (a)、DSC 曲线 (b) 和共晶相图 (c); 癸酸、棕榈酸甲酯和 EPCM1 的 DSC 曲线 (d)

Fig. 1 Step cooling curves (a), DSC curves (b) and organic eutectic phase diagram (c) of capric acid-methyl palmitate with different mass ratios; DSC curves of capric acid, methyl palmitate and EPCM1 (d)

表 1 不同质量比的癸酸和棕榈酸甲酯二元混合物的 DSC 结果

Table 1 DSC results of binary mixtures of capric acid and methyl palmitate with different mass ratios

$m(\text{癸酸}) : m(\text{棕榈酸甲酯})$	凝固温度/ $^{\circ}\text{C}$	熔化温度/ $^{\circ}\text{C}$	凝固焓值/(J/g)	熔化焓值/(J/g)
0 : 100	22.8	33.9	204.0	204.4
10 : 90	13.9	31.8	191.3	192.9
20 : 80	12.1	29.8	193.5	194.4
30 : 70	10.9	27.8	193.1	194.0
40 : 60	9.7	26.6	183.4	185.4
50 : 50	10.5	25.3	168.5	169.7
61 : 39	12.2	24.3	171.4	172.4
70 : 30	12.4	27.2	157.3	157.3
80 : 20	12.1	30.1	164.2	162.5
90 : 10	16.2	132.6	171.0	169.8
100 : 0	26.5	35.1	156.5	155.3

从图 1d 的 EPCM1 的 DSC 曲线可以看出,其呈单一的吸热和放热峰。由表 1 可见,不同质量比的癸酸-棕榈酸甲酯二元共晶 DSC 测试结果中熔化温度变化符合共晶理论。EPCM1 的相变温度(24.3 $^{\circ}\text{C}$)比任意一个纯组分(癸酸 35.1 $^{\circ}\text{C}$, 棕榈酸甲酯 33.9 $^{\circ}\text{C}$)都要低, 熔化焓值(172.4 J/g)则位于两个纯组分(癸酸 155.3 $^{\circ}\text{C}$, 棕榈酸甲酯 204.4 $^{\circ}\text{C}$)之间,证实 $m(\text{癸酸}) : m(\text{棕榈酸甲酯})=61 : 39$ 为癸酸和棕榈酸甲酯的实际共晶点, EPCM1 形成了共晶体系。EPCM1 的相变峰值温度为 24.3 $^{\circ}\text{C}$, 也符合人体室内热舒适的温度范围(19~29 $^{\circ}\text{C}$)。

图 2 为癸酸、棕榈酸甲酯和 EPCM1 的 FTIR 谱图。

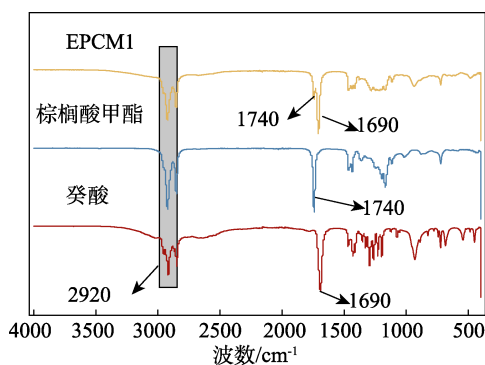


图 2 癸酸、棕榈酸甲酯、EPCM1 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of capric acid, methyl palmitate and EPCM1

从图 2 可以看出, 1690 cm^{-1} 处峰归属于癸酸中 —C=O— 键的伸缩振动^[18], 1740 cm^{-1} 处峰归属于棕榈酸甲酯中 —C=O— 键的伸缩振动^[19]; 而 EPCM1 谱图中同时存在 1690、1740 cm^{-1} 处归属于癸酸的 —C=O— 键和棕榈酸甲酯的 —C=O— 键的伸缩振动峰, 且

没有新峰的生成, 表明癸酸和棕榈酸甲酯没有发生化学反应。从图 2 还可以看出, 随着 EPCM1 中癸酸和棕榈酸甲酯含量的减少, 峰强度相应减弱。

2.2 气凝胶表征分析

2.2.1 FTIR 和 XRD

图 3 为羧基化 CNF、1% CA-CNF、CA、1% CA- Fe^{3+} -CNF/ Fe_2O_3 的 FTIR 谱图和 XRD 谱图。

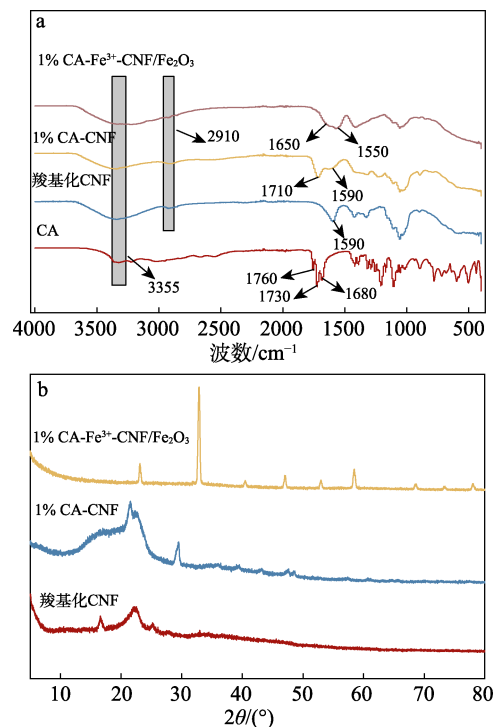


图 3 羧基化 CNF、1% CA-CNF、CA、1% CA- Fe^{3+} -CNF/ Fe_2O_3 的 FTIR 谱图 (a) 及 XRD 谱图 (b)

Fig. 3 FTIR spectra (a) and XRD patterns (b) of carboxylated CNF, 1% CA-CNF, CA and 1% CA- Fe^{3+} -CNF/ Fe_2O_3

从图 3a 可以看出, CA 在 1680、1730 和 1760 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动峰, 与文献[20]一致。羧基化 CNF 在 1590 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动峰, 2910 cm^{-1} 处为 C—H 键的伸缩振动峰, 3355 cm^{-1} 处为 —OH 的伸缩振动峰^[21]。1% CA- Fe^{3+} -CNF/ Fe_2O_3 气凝胶在 1550 和 1650 cm^{-1} 处均出现对应于 C=O 键的伸缩振动峰, 但向低波数移动, 这是由于引入 Fe^{3+} 后发生了金属螯合作用。

从图 3b 可以看出, 羧基化 CNF 的 XRD 谱图中在 $2\theta=16.5^{\circ}$ 、 22.5° 和 34.2° 处衍射峰分别对应纤维素晶体的(110)、(002)、(040)晶面^[22]; 在 1% CA-CNF 和 1% CA- Fe^{3+} -CNF/ Fe_2O_3 中也出现了这些结晶峰; 在 1% CA- Fe^{3+} -CNF/ Fe_2O_3 谱图中还能明显观察到在 $2\theta=32.5^{\circ}$ 、 40.6° 、 52.9° 、 58.4° 处的衍射峰, 这与 Fe_2O_3 标准卡片 (JCPDS No. 39-1346) 中(311)、(400)、(422)、(511)晶面衍射峰相对应^[23]。

2.2.2 XPS

图 4 为 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 气凝胶的 XPS 谱图。

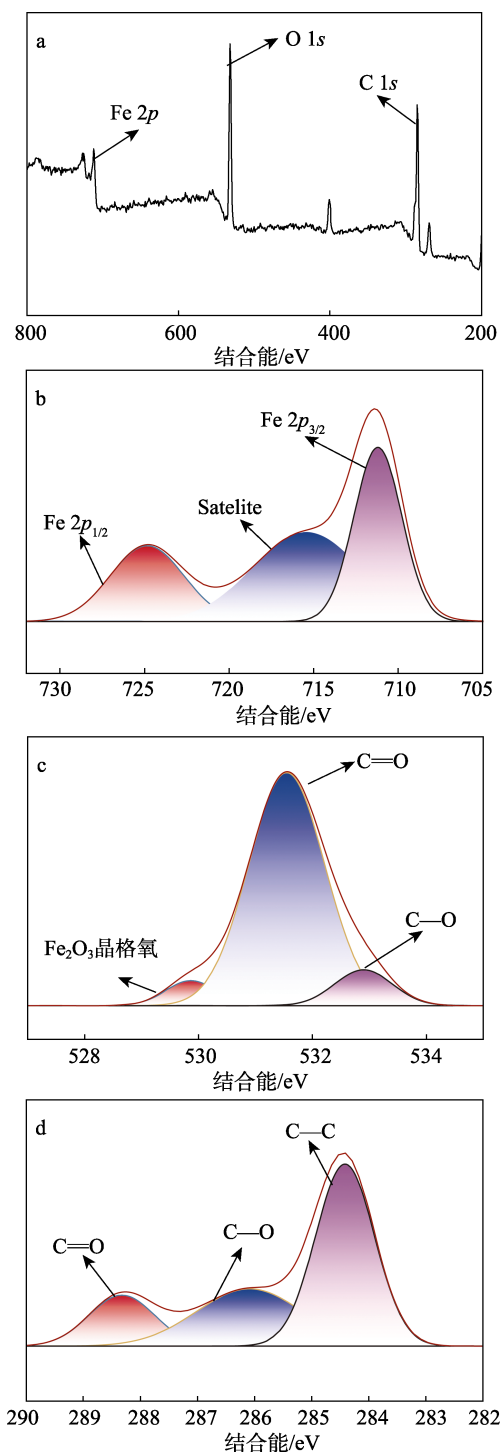


图 4 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 的 XPS 全谱 (a) 及 Fe 2p (b)、O 1s (c)、C 1s (d) 高分辨 XPS 谱图

Fig. 4 XPS full spectrum (a), high-resolution XPS spectra of Fe 2p (b), O 1s (c) and C 1s (d) of 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃

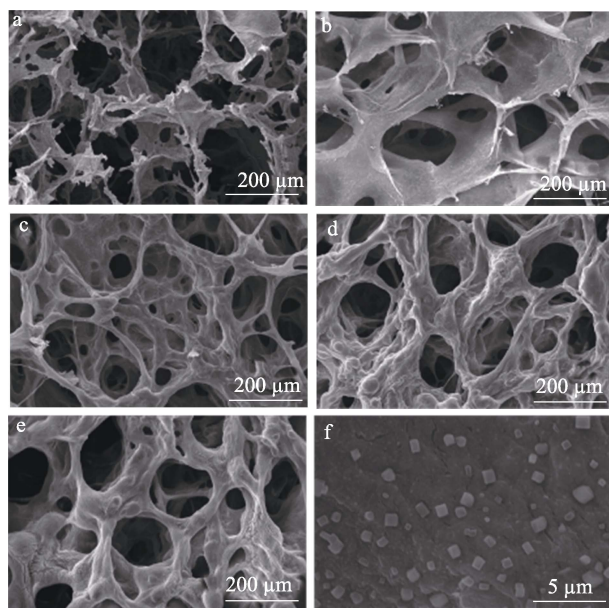
从图 4a 气凝胶的 XPS 全谱可以看出, 其存在 Fe 元素。从图 4b 气凝胶的 Fe 2p 高分辨谱图可以看出, Fe 2p_{3/2} 轨道的峰出现在结合能 711.2 eV 处, Fe

2p_{1/2} 轨道的峰出现在结合能 724.8 eV 处, Fe 2p_{3/2} 的卫星峰出现在结合能 715.4 eV 处^[24]。结果表明, 气凝胶中除存在 Fe³⁺外, 还存在 Fe₂O₃。Fe 2p_{3/2} 轨道的峰相较于标准轨道的 710.8 eV 向高结合能位移, 这主要是因为, Fe³⁺与羧基产生了配位作用, 羧基的强吸电子能力, 使 Fe 元素电子与原子核的吸引力更强, 从而导致结合能增大。从图 4c 气凝胶的 O 1s 高分辨谱图可以看出, C—O 键的峰出现在结合能 532.9 eV 处, C=O 键的峰出现在结合能 531.5 eV 处, Fe₂O₃ 晶格氧的峰出现在结合能 529.8 eV 处, 也符合上述向高结合能位移的规律^[25]。从图 4d 气凝胶的 C 1s 高分辨谱图可以看出, C—C 键的峰出现在结合能 284.4 eV 处, 而 C—O 键的峰出现在结合能 286.0 eV 处, C=O 键的峰出现在结合能 288.3 eV 处, 符合 C 1s 标准谱峰^[26]。

综上所述, XPS 表征证实了 Fe 元素的价态与 Fe₂O₃ 的存在, 也进一步证明了 Fe³⁺与羧基配位作用的存在。

2.2.3 SEM

图 5 为双交联 CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 气凝胶的 SEM 图。



a—0 CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃; b—0.5% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃; c、f—1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃; d—2% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃; e—3% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃

图 5 双交联 CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 气凝胶的 SEM 图
Fig. 5 SEM images of double-crosslinked CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ aerogels

从图 5 可以看出, 不加 CA 的气凝胶 0 CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 的孔隙结构松散(图 5a), 没有如 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 那样坚实的类似于细胞壁结构的孔壁(图 5c), 这是由于, Fe³⁺的螯合作用没有 CA 中氢键的作用力强。对比 0.5% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ (图

5b)、1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ (图 5c)、2% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ (图 5d)、3% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ (图 5e) 可以看出,虽然都添加一定量 CA,但是 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 的孔更多且均匀,形貌也更加规整。1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ (图 5f) 中位于气凝胶孔壁上的立方纳米颗粒,结合 XPS 分析结果(图 4),为 Fe₂O₃ 纳米颗粒^[27]。Fe₂O₃ 纳米颗粒在复合相变材料体系中,可以起到成核剂的作用,从而为有机共晶相变材料提供成核位点,这有利于降低复合相变材料的过冷度。

2.3 定形相变材料的表征和性能分析

2.3.1 结构表征

图 6 为 EPCM1、1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 和 1% CA-PCM 的 FTIR 谱图。

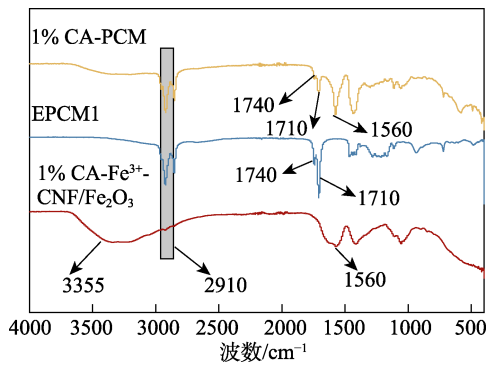


图 6 EPCM1、1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 和 1% CA-PCM 的 FTIR 谱图

Fig. 6 FTIR spectra of EPCM1, 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ and 1% CA-PCM

从图 6 可以看出,1% CA-PCM 的谱图中不仅存在 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 中 1560 cm⁻¹ 处对应于 C=O 键的伸缩振动峰,还存在 EPCM1 谱图中 1710 和 1740 cm⁻¹ 处对应于酸 C=O 键和酯 C=O 键的伸缩振动峰,但峰强度相对降低。这是因为,气凝胶是支撑材料,引入后会降低共晶相变材料的峰强度。此外,1% CA-PCM 没有新峰生成,表明其为 EPCM1 和 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 经物理作用而制成。

图 7 为 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 和 1% CA-PCM 的 SEM 图。

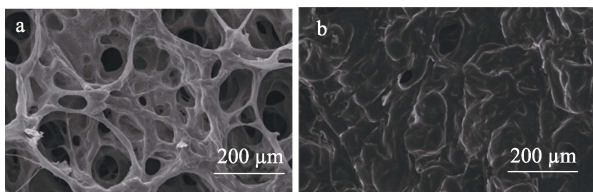


图 7 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ (a) 和 1% CA-PCM (b) 的 SEM 图

Fig. 7 SEM images of 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ (a) and 1% CA-PCM (b)

从图 7 可以看出,1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 呈三维交联网络结构且具有丰富的孔结构(图 7a); 负载 EPCM1 后,1% CA-PCM 原孔结构基本被完全填充。结果表明,EPCM1 成功负载到气凝胶 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 的多孔结构中。

2.3.2 热性能

图 8 为 EPCM1 和 CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 气凝胶基癸酸-棕榈酸甲酯有机共晶复合定形相变材料的 DSC 曲线。表 2 为其 DSC 参数。

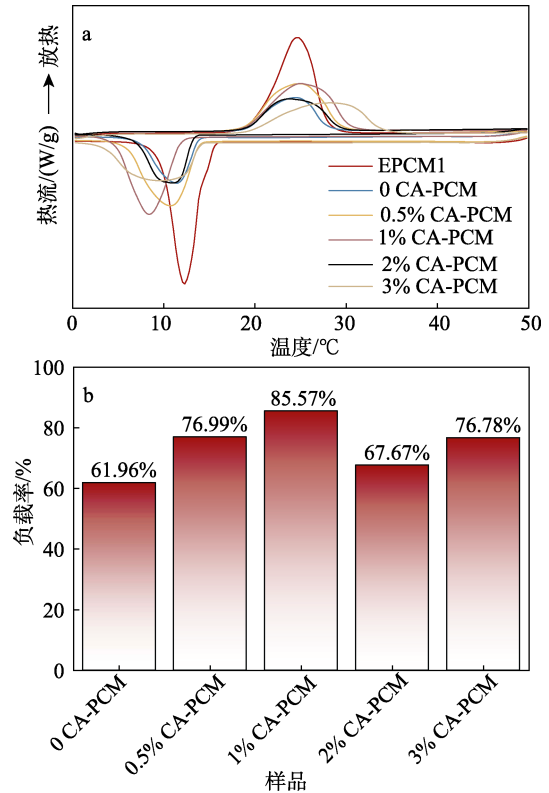


图 8 EPCM1、0 CA-PCM、0.5% CA-PCM、1% CA-PCM、2% CA-PCM 和 3% CA-PCM 的 DSC 曲线 (a); 定形相变材料 EPCM1 负载率 (b)

Fig. 8 DSC curves of EPCM1, 0 CA-PCM, 0.5% CA-PCM, 1% CA-PCM, 2% CA-PCM and 3% CA-PCM (a); Loading rate of EPCM1 on stereotyped phase change materials (b)

表 2 EPCM1、CA-PCM 的 DSC 结果
Table 2 DSC results of EPCM1, CA-PCM

材料名	凝固温度/°C	熔化温度/°C	凝固焓值/(J/g)	熔化焓值/(J/g)
EPCM1	12.2	24.3	171.4	172.4
0 CA-PCM	11.5	24.1	68.7	69.3
0.5% CA-PCM	10.7	24.5	122.4	117.0
1% CA-PCM	8.4	24.7	126.8	125.2
2% CA-PCM	10.9	23.4	79.2	79.1
3% CA-PCM	9.3	27.7	108.4	110.1

从图 8a 和表 2 可以看出,5 种定形相变材料中,

1% CA-PCM 的相变焓值 (125.2 J/g) 最高, 低于 EPCM1 (172.4 J/g)。这是因为, 支撑骨架气凝胶是不具备储能能力的物质, 从而导致相变焓值有所降低, 但依然具有高的储能密度 (>125 J/g)。1% CA-PCM 的相变温度 (24.7 °C) 较 EPCM1 (24.3 °C) 有所升高, 这是因为, 多孔气凝胶存在限域效应, 限制了 EPCM1 分子的运动和取向, 从而延缓了相变过程。从 DSC 曲线来看 (图 8a), 定形相变材料过冷度增大, 这是由于, DSC 测量法是测试小样本材料的标准测试方法, 样品质量不足 10 mg。这种非常小的样品尺寸在很大程度上增加了材料的过冷度效应, 导致材料不能自发或不完全结晶^[28-29]。

从图 8a 还可以看出, 5 种定形相变材料中, 1% CA-PCM 的 DSC 吸热峰和放热峰面积都是最大的, 其 EPCM1 负载率 (85.57%) 最高, 表明 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 气凝胶的 EPCM1 负载效果最好。因此, 选用 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 和 1% CA-PCM 作为后续实验对象。

图 9 为在不同温度 (20、35、50 °C) 加热 10 min 后, EPCM1 的泄漏照片和气凝胶的定形效果图。

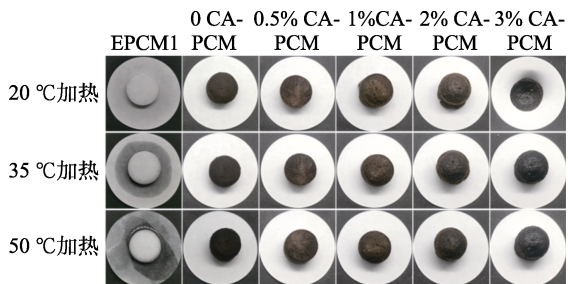


图 9 EPCM1 的泄漏照片和气凝胶的定形效果图

Fig. 9 Leaked photographs of EPCM1 and finalized renderings of aerogel

从图 9 可以看出, 当加热温度为 20 °C 时 (低于 EPCM1 的相变温度 24.3 °C), EPCM1 以及 0 CA-PCM、0.5% CA-PCM、1% CA-PCM、2% CA-PCM、3% CA-PCM 都没有明显的漏液现象; 当加热温度升高至 35 °C 时 (略高于 EPCM1 的相变温度 24.3 °C), EPCM1 有明显的液体泄漏, 而 0 CA-PCM、0.5% CA-PCM、1% CA-PCM、2% CA-PCM、3% CA-PCM 基本没有明显泄漏; 当加热温度继续升高至 50 °C, EPCM1 有大量液体明显漏出, 而 0 CA-PCM、0.5% CA-PCM、1% CA-PCM、2% CA-PCM、3% CA-PCM 则基本没有液体流出, 仅仅于底部因为重力作用有液体痕迹。结果表明, 双交联 CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 气凝胶对共晶相变体系具有良好的支撑束缚作用, 所制备的定形相变材料在高于相变温度时依然能够保持形状稳定。由于 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 气凝胶的 EPCM1 负载效果 (EPCM1 负载率 85.57%) 最佳,

所以 1% CA-PCM 的定形效果最好。

图 10 和图 11 为 1% CA-PCM 的冷热循环 DSC 测试结果。从图 10 和图 11 可以明显看出, 1% CA-PCM 冷热循环 20、40、60、80 和 100 次后, 相变温度和相变焓值没有显著差异, 表明 1% CA-PCM 具有优异的循环稳定性。

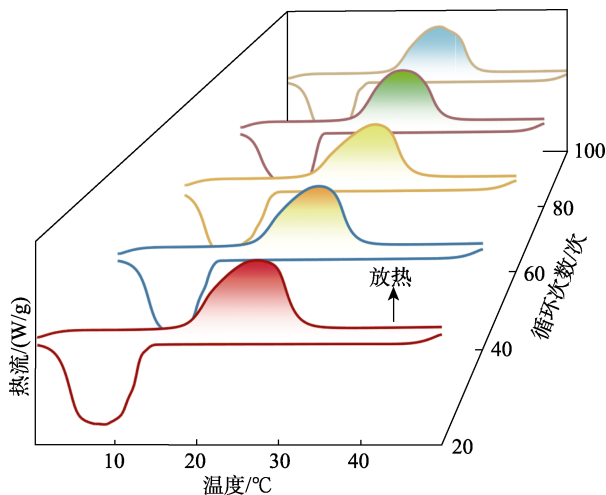
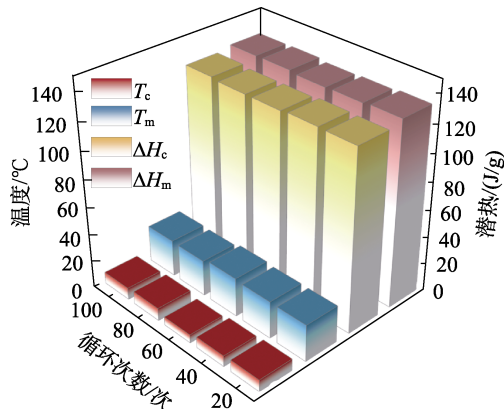


图 10 1% CA-PCM 冷热循环曲线

Fig. 10 Thermal and cold cycles curves of 1% CA-PCM



T_c 代表凝固相变温度; T_m 代表熔化相变温度; ΔH_c 代表凝固相变焓值; ΔH_m 代表熔化相变焓值

图 11 1% CA-PCM 冷热循环 DSC 结果

Fig. 11 DSC results of 1% CA-PCM during thermal and cold cycles

图 12 为 EPCM1、1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃、1% CA-PCM 的 TG 曲线。

从图 12 可以看出, EPCM1 呈一步热降解, 在 100 °C 附近开始失重, 并在 200 °C 附近完全失重。这是高温下, 脂肪烷烃和脂肪酸碳链分解导致的热降解。此温度远高于其建筑保温所需的温度范围 (18~32 °C)。在工作过程中, EPCM1 具有一定的热稳定性。1% CA-PCM 在 200 °C 附近开始失重, 并在 500 °C 附近完全失重, 这是因为, 气凝胶 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 的包覆极大地提升了 1% CA-PCM 的耐热性能, 使其能在更高的温度下保持出色

的储放热能力，具有极强的热稳定性。因此，EPCM1 和 1% CA-PCM 均具有较优异的热稳定性。

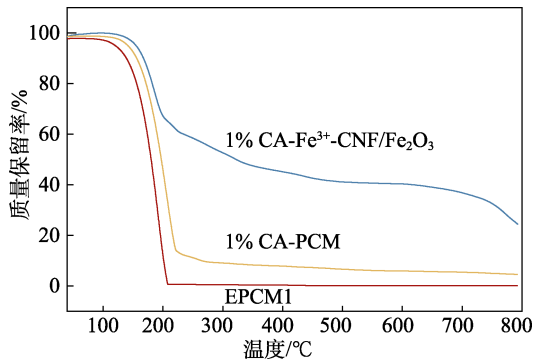


图 12 EPCM1、1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃、1% CA-PCM 的 TG 曲线

Fig. 12 TG curves of EPCM1, 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃, 1% CA-PCM

2.4 定形相变材料的建筑保温应用

图 13 为 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃、EPCM1 和 1% CA-PCM 的热导率测试结果。

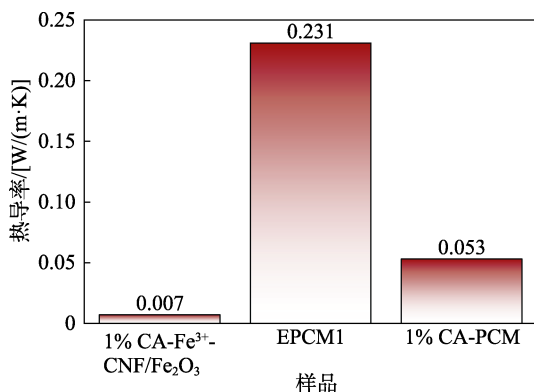


图 13 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃、EPCM1 和 1% CA-PCM 的热导率

Fig. 13 Thermal conductivity of 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃, EPCM1 and 1% CA-PCM

从图 13 可以看出,1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 气凝胶的热导率为 0.007 W/(m·K), 负载高热导率的 EPCM1 [0.231 W/(m·K)] 后, 1% CA-PCM 热导率为 0.053 W/(m·K), 使其更加适用于建筑保温领域。此外, EPCM1 的相变温度 (24.3 °C) 可以在炎热的天气下保持建筑内部温度较为稳定, 提供一个“热缓冲”的效果, 让建筑内的温度保持在一个舒适的区间内, 节约建筑制冷或制热能耗。

图 14 为 PCM 模型和泡沫模型的建筑保温曲线。从图 14 可以看出, PCM 模型从 20 °C 的初始温度升至最高温度 30.74 °C 用时 10649 s (177 min), 而泡沫模型从相同的初始温度升温至最高温用时 7032 s (117 min); 泡沫模型在 11560 s (193 min) 内降温至 20 °C, 而 PCM 模型则在 16617 s (277 min) 内

降温至 20 °C。与泡沫模型相比, PCM 模型升温时长增加了 51.3%, 降温时间延长了 43.5%。相较泡沫模型, PCM 模型由于相变材料 1% CA-PCM 的存在, 有效延缓了室内温升和温降过程, 表现出良好的建筑“热缓冲”效果, 可以维持室温更加稳定。

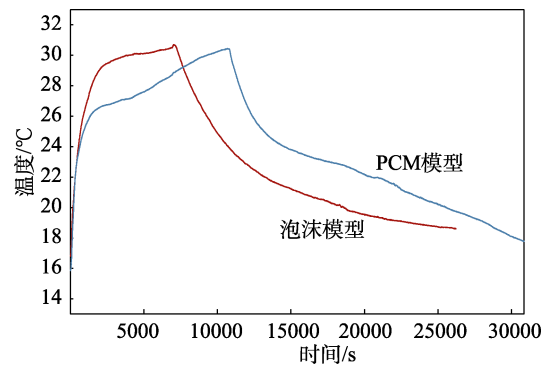


图 14 PCM 模型和泡沫模型的建筑保温曲线
Fig. 14 Building insulation model curves of PCM model and foam model

3 结论

m(癸酸) : *m*(棕榈酸甲酯)=61 : 39 为癸酸和棕榈酸甲酯的实际共晶点, 形成的癸酸-棕榈酸甲酯二元有机共晶相变材料(EPCM1)的相变温度为 24.3 °C、熔化焓值为 172.4 J/g。癸酸和棕榈酸甲酯通过物理混合形成共晶体系。

CA 质量分数 1% 制备的 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 气凝胶的孔更多且均匀, 形貌也更加规整。以 1% CA-Fe³⁺-CNF/Fe₂O₃ 气凝胶为骨架负载 EPCM1, 负载率达到 85.57%, 得到的定形复合相变材料 1% CA-PCM 的相变温度为 24.7 °C、熔化焓值为 125.2 J/g。1% CA-PCM 通过 100 次冷热循环后, 相变温度和相变焓值没有显著变化。

以 1% CA-PCM 为建筑保温材料的 PCM 模型, 相较使用塑料泡沫的泡沫模型, 升温时长增加了 51.3%, 降温时间延长了 43.5%。延缓了室内温升和温降过程, 表现出良好的建筑“热缓冲”效果。

参考文献:

- [1] WANG G, TANG Z D, GAO Y, *et al.* Phase change thermal storage materials for interdisciplinary applications[J]. Chemical Reviews, 2023, 123(11): 6953-7024.
- [2] RATHORE P K S, GUPTA N K, YADAV D, *et al.* Thermal performance of the building envelope integrated with phase change material for thermal energy storage: An updated review[J]. Sustainable Cities and Society, 2022, 79: 103690.
- [3] NOMURA T, ZHU C Y, SHENG N, *et al.* Shape-stabilized phase change composite by impregnation of octadecane into mesoporous SiO₂[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 143: 424-429.
- [4] WANG W T, GUO X L, GENG W W, *et al.* Continuous fibers featuring high phase change enthalpy fabricated by melt spinning for thermal management[J]. Journal of Energy Storage, 2024, 100: 113690.