

丹宁酸刻蚀ZIF-67制备导热增强型定形相变材料的性能

郭文尧 王骏驰 李辉 李国宁 郭敏 崔萍 陆万鹏 周守军 于明志

Thermal storage performance of shape stabilized phase change materials with high thermal conductivity derived from ZIF-67 etched via tannic acid

GUO Wenyao, WANG Junchi, LI Hui, LI Guoning, GUO Min, CUI Ping, LU Wanpeng, ZHOU Shoujun, YU Mingzhi

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220830.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

二元脂肪酸/硅藻土助滤剂定形相变复合材料的制备及性能

Preparation and properties of binary fatty acid mixture/diatomite filter aid form-stable phase change composite

复合材料学报. 2018, 35(9): 2558–2565 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171223.001>

基于FTIR和RBF网络的二元脂肪酸/SiO₂相变储湿复合材料热湿性能优选预测

Optimization thermal-humidity performance forecast of binary fatty acid/SiO₂ phase change humidity storage composite materials by FTIR and RBF neural network

复合材料学报. 2018, 35(8): 2246–2251 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171026.003>

多壁碳纳米管/硬脂酸-十八醇@脲醛树脂微胶囊的制备及表征

Preparation and characterization of MWCNTs/stearic acid-octadecyl alcohol@urea formaldehyde resin phase change microencapsules

复合材料学报. 2019, 36(3): 730–738 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180911.006>

ZIF-8/丙烯酸十四-十六酯共聚物和PB/丙烯酸十四-十六酯共聚物形状稳定相变材料的制备与性能

Fabrication and characterization of shape-stabilized phase change materials of ZIF-8/P(tetradecyl acrylate-co-hexadecyl acrylate) and prussian blue/ (tetradecyl acrylate-co-hexadecyl acrylate)

复合材料学报. 2021, 38(11): 3896–3903 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210113.001>

癸酸-棕榈酸-SiO₂/石膏相变储湿复合材料的制备及性能

Preparation and comprehensive performance of decanoic acid-palmitic acid-SiO₂/gypsum phase change and humidity storage composites

复合材料学报. 2017, 34(2): 406–413 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160523.012>

空气浴条件下三水醋酸钠相变材料的储热性能实验

Experimental study on the thermal energy storage characteristic of sodium acetate trihydrate as phase change material under the air bath condition

复合材料学报. 2018, 35(8): 2208–2215 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170926.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20220830.001

丹宁酸刻蚀 ZIF-67 制备导热增强型定形相变材料的性能



分享本文

郭文尧, 王骏驰, 李辉*, 李国宁, 郭敏, 崔萍, 陆万鹏, 周守军, 于明志

(山东建筑大学 热能工程学院, 济南 250101)

摘要: 为解决有机固-液相变材料 (PCMs) 导热系数低和相变易泄漏的难题, 利用丹宁酸刻蚀 ZIF-67 制备碳基骨架作为支撑体 (HX-C), 硬脂酸 (SA) 为相变芯材, 采用真空熔融吸附法构筑导热增强型定形相变材料 (SA/HX-C)。为评估其储热能力, 对热稳定性、储热性能、导热系数、定形能力及光热转换能力进行研究。同时, 借助氮气等温吸附-脱附、傅里叶红外光谱、X-射线衍射和扫描电子显微镜进行表征。结果表明: 丹宁酸刻蚀 ZIF-67 可实现对其碳化衍生物的扩孔作用, 提高 SA/HX-C 的定形能力。所制备的 SA/HX-C 具有良好的储热性能、导热能力及光热转换性能。其中, 刻蚀时间为 6 min 的复合相变材料 (SA/H6-C) 的储热效率可达 80.84%, 光热转化效率高达 76.29%, 导热系数 (0.461 W/(m·K)) 相比于 SA 提高了 156.11%。SA/H6-C 在相变过程中无任何形貌变化和泄漏, 重复循环储/放热 100 次后仍然具有良好的储热能力。

关键词: 相变储热; 定形; ZIF-67; 光热转化; 硬脂酸

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2023)05-3026-11

Thermal storage performance of shape stabilized phase change materials with high thermal conductivity derived from ZIF-67 etched via tannic acid

GUO Wenyao, WANG Junchi, LI Hui*, LI Guoning, GUO Min, CUI Ping, LU Wanpeng, ZHOU Shoujun, YU Mingzhi

(School of Thermal Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract: To solve the defects of low thermal conductivity and leakage of organic solid-liquid phase change materials (PCMs), ZIF-67 was etched by tannic acid to obtain the carbon-based supports (HX-C), stearic acid (SA) was the phase change material and then used to prepare the enhanced thermal conductivity PCMs (SA/HX-C) via vacuum melting adsorption method. In detail, thermal stability, heat storage property, thermal conductivity, shape stability and photo-thermal conversion were investigated to evaluate the thermal storage performance. Meanwhile, characterizations of nitrogen isothermal adsorption-desorption, FTIR, XRD and SEM were conducted. Results revealed that tannic acid can expand the pore size of carbonized ZIF-67 derivatives, thus enhancing the shape stability. The obtained SA/HX-C own favorable heat storage property, thermal conductivity, and photo-thermal conversion. Among them, etching time of 6 min for PCMs (SA/H6-C) exhibits high thermal storage efficiency of 80.84% and photo-thermal conversion of 76.29%. Thermal conductivity is strengthened to 0.461 W/(m·K), which is 156.11% higher than that of SA. No leakage and shape change are observed for SA/H6-C during phase transition, it still shows good thermal storage performance even after recycling 100 times.

Keywords: phase change thermal storage; shape stability; ZIF-67; photo-thermal conversion; stearic acid

收稿日期: 2022-05-30; 修回日期: 2022-07-21; 录用日期: 2022-08-18; 网络首发时间: 2022-08-31 13:57:17

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20220830.001>

基金项目: 中国博士后科学基金项目 (2021M702017); 山东省博士后创新项目 (202102034)

China Postdoctoral Science Foundation (2021M702017); Shandong Provincial Postdoctoral Innovation Project (202102034)

通信作者: 李辉, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为生物质能源的开发与利用、储能技术 E-mail: lihui@sdjzu.edu.cn

引用格式: 郭文尧, 王骏驰, 李辉, 等. 丹宁酸刻蚀 ZIF-67 制备导热增强型定形相变材料的性能 [J]. 复合材料学报, 2023, 40(5): 3026-3036.

GUO Wenyao, WANG Junchi, LI Hui, et al. Thermal storage performance of shape stabilized phase change materials with high thermal conductivity derived from ZIF-67 etched via tannic acid[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2023, 40(5): 3026-3036(in Chinese).

化石能源的巨量消耗和短缺是人类面临的严峻问题,随着各国对碳排放目标达成共识,世界能源格局也开始加速向低碳、清洁、高效的方向转变,以太阳能、风能等为代表的清洁可再生能源将逐渐取代化石能源。然而,此类清洁可再生能源易受到天气、时间、空间等因素的影响,存在间断性、瞬时性与周期性等缺点,导致能量供需在时间与空间上的不匹配,有效利用率较低^[1]。

储能技术可以协调能量供需,实现太阳能等清洁可再生能源的高效利用^[2]。其中,储热是一种在技术和经济上都可以实现规模化生产的储能技术,其核心在于储热材料^[3]。有机固-液相变材料因具有潜热值高、相变温度适应性好、理化性质稳定、无毒及成本低等优点,在太阳能、余热利用等领域被广泛应用^[4]。但有机固-液相变材料存在导热系数低和相变易泄漏的难题^[5-6]。

针对上述难题,可利用多孔材料对有机固-液相变材料进行封装以制备导热增强型定形复合相变材料。一方面,多孔材料通过毛细效应和表面张力将有机相变芯材封装在孔道中,实现宏观定形作用;另一方面,借助多孔材料的高导热性,能够解决有机相变芯材导热系数低的问题^[7-8]。目前,泡沫金属、活性炭、石墨烯等多孔材料被广泛用作有机相变芯材的支撑体。例如,Li等^[9]采用泡沫铜负载硬脂酸,最高负载量为63.51wt%,复合相变材料的相变焓为117.8 J/g,导热系数为1.69 W/(m·K)。Khadiran等^[10]采用活性炭负载十八烷,最高负载量为41.1wt%,复合相变材料导热系数为0.255 W/(m·K)。Wang等^[11]采用三维石墨烯负载硬脂酸,复合相变材料的相变焓为189.7 J/g,其导热系数(0.93 W/(m·K))相较于纯硬脂酸有大幅度提升。

金属有机骨架(Metal organic frameworks, MOFs)是由有机配体与金属离子自组装形成的多孔晶态材料,与传统多孔材料相比,MOFs具有超大比表面积、孔结构高度有序且可调等优点^[12]。然而,MOFs本身导热系数较低,难以满足增强有机相变芯材导热系数的需求。对MOFs进行碳化处理可以获得MOFs衍生碳材料,其中金属离子在碳化过程中会被部分还原,还原金属又能够反过来提高碳的石墨化程度^[13],且其本身也具有较高导热性能。MOFs衍生物不仅继承了MOFs原有的多孔结构,而且化学性质稳定^[14]。因此,利用MOFs衍生物构筑复合相变材料不仅可以实

现定形效果,而且可以提高导热性能。

ZIF-67作为MOFs的典型代表,是由金属钴与咪唑(或咪唑衍生物)以四配位的方式自组装而成的金属有机骨架^[15-16],经碳化后得到氮原位掺杂碳,而氮基官能团易与相变芯材产生氢键,对有机相变芯材在相变时起到抑制泄漏的作用^[17],同时提高导热性能。此外,金属钴在碳化过程中被部分还原为钴单质,同样能够增强导热系数。ZIF-67的孔径为0.93 nm,ZIF-67碳化衍生物的孔径为2.63 nm,而普通有机相变材料如羧酸类分子直径为2.00 nm,过小的孔径会严重阻碍有机相变材料的自由运动,降低相变潜热^[18]。利用丹宁酸刻蚀可调控ZIF-67孔道结构,在刻蚀过程中,丹宁酸通过释放质子进入ZIF-67与其咪唑配体发生反应,从而使咪唑配体解离出来^[19]。相较于其他酸,丹宁酸刻蚀ZIF-67具有靶向性强、刻蚀效率高的特点。

为此,本文利用丹宁酸刻蚀ZIF-67调控其孔道结构以制备碳基骨架,并以此为支撑体负载硬脂酸(SA)构筑导热增强型定形相变材料。同时,借助表征手段研究支撑体的物化性质与储热性能之间的构效关系,以期为强化有机相变材料导热系数和定形能力提供理论依据。

1 实验材料和方法

1.1 原材料

六水合硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、2-甲基咪唑($\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$),上海麦克林生化科技有限公司;丹宁酸($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$),天津市光复精细化工研究所;硬脂酸($\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{O}_2$),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇(CH_4O),成都市科隆化学品有限公司;以上药品均为分析纯。

1.2 样品制备

1.2.1 ZIF-67 制备及刻蚀

首先,5 g六水合硝酸钴与6.5 g 2-甲基咪唑分别加入到225 mL甲醇中,搅拌5 min至完全溶解,记为A、B液。随后,将A液缓慢倒入B液。所得混合溶液置于35℃恒温水浴锅中搅拌6 h,并静置18 h。沉淀析出后,倒掉上清液,用甲醇洗涤沉淀3次,得到ZIF-67紫色纳米晶体,将其置于80℃干燥箱中烘干活化备用。

0.5 g丹宁酸加入到100 mL甲醇中,搅拌均匀后加入0.5 g ZIF-67,分别搅拌3 min、4 min、6 min、8 min、10 min后,将混合溶液迅速置于

离心机中离心 2 min，用去离子水和甲醇各洗涤 2 次后烘干，分别记为 ZIF-H3、ZIF-H4、ZIF-H6、ZIF-H8 和 ZIF-H10。

1.2.2 支撑体制备

将上述前驱体 (ZIF-67、ZIF-H3、ZIF-H4、ZIF-H6、ZIF-H8、ZIF-H10) 置于管式炉中，在 N₂ 气氛下以 5℃/min 从室温升至 700℃，碳化 3 h，待降至室温得到碳化产物，分别记为 H0-C、H3-C、H4-C、H6-C、H8-C、H10-C。

1.2.3 复合相变材料制备

将 HX-C(X 为不同刻蚀时间) 分别与一定量的硬脂酸 (SA) 混合，置于 85℃ 水浴锅中搅拌 1 h，冷却至室温后研磨成粉。为增加混合均匀度，重复以上操作 3 次。为确保 SA 充分地进入支撑体孔道中，将混合体置于 90℃ 真空干燥箱中，干燥过夜，得到复合相变材料 (其中 SA 占比 60wt%)，分别记为 SA/H0-C、SA/H3-C、SA/H4-C、SA/H6-C、SA/H8-C、SA/H10-C，见表 1。

表 1 SA/HX-C 制备参数
Table 1 Preparation parameters of SA/HX-C

Precursor	Etching time/min	Support	Carbonization temperature/℃	Composite PCM	SA mass fraction/wt%
ZIF-67	0	H0-C	700	SA/H0-C	60
ZIF-H3	3	H3-C		SA/H3-C	
ZIF-H4	4	H4-C		SA/H4-C	
ZIF-H6	6	H6-C		SA/H6-C	
ZIF-H8	8	H8-C		SA/H8-C	
ZIF-H10	10	H10-C		SA/H10-C	

Notes: PCM—Phase change material; SA—Stearic acid.

1.3 材料表征与性能测试

1.3.1 材料表征

(1) 氮气吸附-脱附测试

采用全自动比表面积分析仪 (BELSORP-MAX 型，日本麦奇克拜尔有限公司) 分析样品的比表面积、孔容及孔径等孔道结构参数。首先将样品置于 150℃ 脱气站中脱气 24 h 做预处理，在 77 K 获得氮气等温吸附-脱附曲线，比表面积由 Brunauer-Emmet-Teller (BET) 公式计算，孔径分布由 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 模型计算。

(2) XRD 测试

采用 X-射线衍射仪 (SmartLab SE 型，日本理学株式会社) 测试样品的物相晶型，管电压为 40 kV，管电流为 40 mA，扫描范围为 5°~90°。

(3) FTIR 测试

采用 FTIR 光谱分析仪 (TENSOR 27 型，德国布鲁克仪器有限公司) 测试样品官能团，光谱分辨率为 4 cm⁻¹，范围为 500~3 500 cm⁻¹。

(4) SEM 测试

采用扫描电子显微镜 (SUPRATM 55 型，德国蔡司有限公司) 拍摄样品微观形貌图像，测试前将样品充分研磨并进行喷金处理，加速度电压为 0.1~30 kV。

1.3.2 性能测试

(1) 热稳定性测试

采用同步热分析仪 (TGA/DSC 3+型，瑞士梅

特勒-托利多仪器有限公司) 测试样品的热稳定性，升温区间为 50~500℃，升温速率为 5℃/min，测试时保持氮气流速为 50 mL/min。

(2) 储热性能测试

采用同步热分析仪 (TGA/DSC 3+型，瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司) 测定复合相变材料的相变温度、相变焓、过冷度。样品的测试温度范围为 40~90℃，升降温速率为 2℃/min，测试时保持氮气流速为 5 mL/min。

(3) 导热性能测试

采用热常数分析仪 (TPS2500 型，瑞典 Hot Disk 有限公司) 测定复合相变材料的导热系数。将 0.6 g 复合相变材料在 8 MPa 的压力下压制为直径 12.7 mm、厚度 2 mm 的圆柱形样品，将压片样品放入仪器中，测试时间为 20 s，测试功率为 20 mW。

(4) 定形能力和循环热稳定性测试

分别称量待测样品和滤纸质量，将样品放置在滤纸上，置于 85℃ 真空干燥箱恒温保持 2 h 后，自然冷却至室温，观察并记录加热后样品形态与质量的变化情况。重复上述操作过程 100 次，观察并记录循环储/放热后样品形态与质量的变化情况。

(5) 光热转换能力测试

采用氙灯 (CEL-HXF300-T3 型，北京中教金源有限公司) 配合 AM1.5 滤光片模拟太阳光辐照。

调节光源辐照强度约为 1 000 W/m² 后，将待测样品放置于光源垂直正下方，同时利用多路温度测试仪记录样品的温度变化与红外热成像仪 (T620 型，美国 FLIR 系统有限公司) 记录样品在加热过程中的热红外图像。待温度恒定后，关闭灯源使样品自然冷却至室温。

2 结果与讨论

2.1 HX-C 及 SA/HX-C 表征分析

2.1.1 HX-C 孔道结构分析

图 1(a) 和图 1(b) 分别为 HX-C 的氮气等温吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。表 2 中汇总了 HX-C 的比表面积、孔容和平均孔径的数据。由图 1(a) 可以看出，H0-C 在低压时的氮气吸附量随压力升高骤升，属于 I 型氮气等温吸附-脱附曲线，说明其存在大量微孔。除 H0-C 外，HX-C 均表现为 IV 型氮气等温吸附-脱附曲线，并伴有 H3 型回滞环，说明 HX-C 存在介孔。

随着刻蚀时间的增加，HX-C 在高压区 ($p/p_0>0.9$) 表现出更高的吸附量，表明延长刻蚀时间可以进一步扩大 HX-C 的孔道结构。表 2 与图 1(b) 证明了刻蚀能够扩大 ZIF-67 衍生物的孔径范围。

这是由于在刻蚀过程中，丹宁酸释放质子与 2-甲基咪唑中和，溶解 ZIF-67 晶体核心，产生更大的孔道结构，从而使 HX-C 的孔容孔径增大^[19]。如表 2 所示，当刻蚀时间由 3 min 增加至 10 min 时，HX-C 的孔容由 0.337 cm³/g 增大至 0.498 cm³/g，平均孔径由 6.02 nm 拓宽至 9.69 nm。由图 1(b) 可以看出，HX-C 呈现微孔与介孔并存的分级孔结构。微孔可以提供较强的毛细力和表面张力抑制 SA 泄漏^[20]；介孔则为 SA 提供更大的相变物理空间，保证复合相变材料具有良好的储热效率。

2.1.2 HX-C 及 SA/HX-C 化学结构分析

图 2(a) 和图 2(b) 分别为 HX-C 和 SA/HX-C 的 FTIR 图谱。如图 2(a) 所示，丹宁酸在 1 698 cm⁻¹ 处的红外吸收峰为 C=O 的伸缩振动，在 1 606 cm⁻¹ 处的红外吸收峰代表 C—O 对称伸缩振动，1 532 cm⁻¹ 和 1 443 cm⁻¹ 的吸收峰为 C=C 伸缩振动，1 307 cm⁻¹ 和 1 177 cm⁻¹ 的红外吸收峰代表 C—O 不对称伸缩振动，1 016 cm⁻¹ 吸收峰代表 C—O—C 伸缩振动，754 cm⁻¹ 红外吸收峰为 C—H 弯曲振动。在 HX-C 的 FTIR 图谱中未观察到明显的丹宁酸特征红外吸收峰，表明其官能团

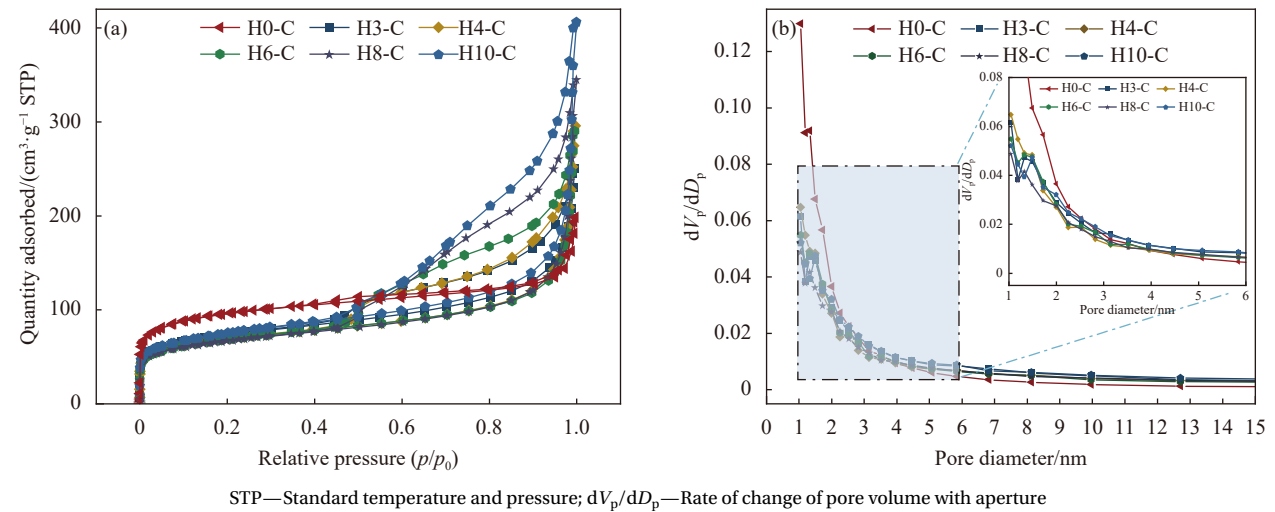


图 1 支撑体 (HX-C) 的氮气等温吸附-脱附曲线 (a) 和孔径分布曲线 (b)

Fig. 1 Nitrogen isothermal adsorption-desorption (a) and pore diameter distributions (b) for supports (HX-C)

表 2 HX-C 的比表面积、孔容和平均孔径

Table 2 Surface area, pore volume and average pore diameter of HX-C

Sample	Surface area/(m ² ·g ⁻¹)	Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm
H0-C	357.63	0.240	2.63
H3-C	259.74	0.337	6.02
H4-C	247.11	0.381	7.43
H6-C	249.13	0.386	7.46
H8-C	238.53	0.432	9.43
H10-C	267.30	0.498	9.69

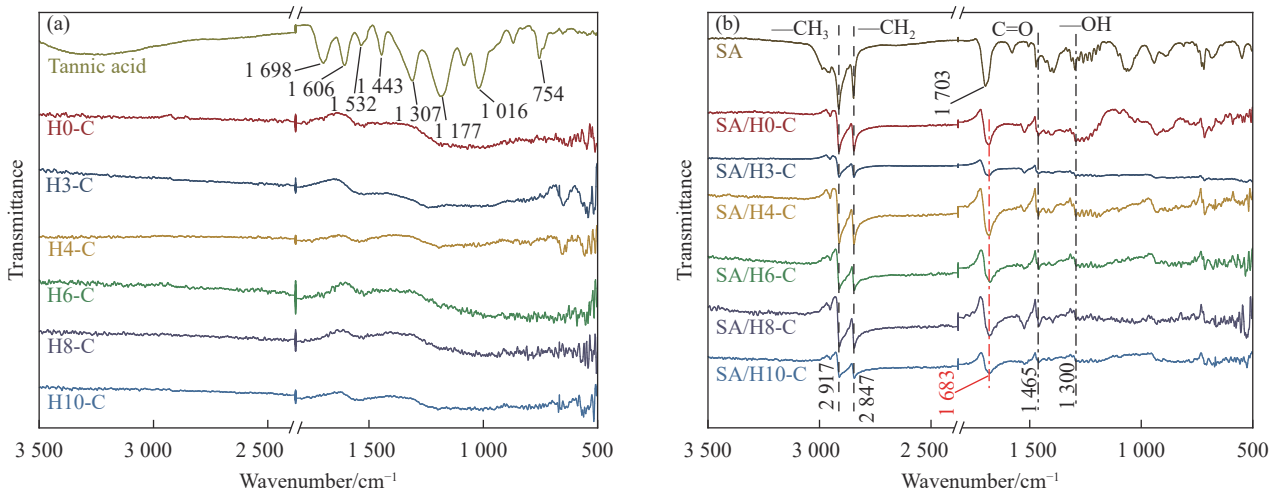


图2 HX-C(a)和复合相变材料(硬脂酸(SA)/HX-C)(b)的FTIR图谱

Fig. 2 FTIR spectra of HX-C (a) and composite phase change materials (Stearic acid (SA)/HX-C) (b)

在刻蚀改性和高温处理的过程中已完全分解。

图 2(b) 中 SA 在 2917 cm^{-1} 和 2847 cm^{-1} 处的红外吸收峰分别代表 —CH_3 和 —CH_2 伸缩振动, 1703 cm^{-1} 红外吸收峰为 C=O 伸缩振动, 1465 cm^{-1} 和 1300 cm^{-1} 为 —OH 弯曲振动^[21]。SA 的特征红外吸收峰均可在 SA/HX-C 的 FTIR 图谱中找到, 且未发生变化, 表明 SA 与 HX-C 之间具有良好的化学相容性。但由于 HX-C 与 SA 之间存在范德华力、氢键等相互作用, 这使 SA 的红外特征吸收峰强度显著降低^[22]。此外, SA/HX-C 的 C=O 吸收峰由 1703 cm^{-1} 降低至 1683 cm^{-1} , 这表明 HX-C 与 SA 之间存在强烈的氢键作用, 这能够防止 SA 泄漏^[22]。

图 3 为 HX-C、HX-C 的 $5^\circ\sim 40^\circ$ 窄范围和 SA/HX-C 的 XRD 图谱。图 3(a) 显示, ZIF-67 在 $2\theta=7.2^\circ$ 、 10.0° 、 12.6° 、 17.9° 显示了 (011)、(002)、(112) 和 (222) 面的典型衍射峰。HX-C 在 $2\theta=44.2^\circ$ 、 51.5° 、

75.8° 出现较强的特征衍射峰, 分别对应于面心立方的单质钴 (PDF#15-0806) 中 (111)、(200) 和 (220) 晶面, 在 $2\theta=25^\circ$ 处的衍射峰是典型的石墨碳 (002) 衍射峰^[23](图 3(b))。钴单质和石墨碳的存在有利于提高 SA/HX-C 导热系数。SA 在 $2\theta=6.8^\circ$ 、 11.2° 、 15.5° 、 21.5° 、 24.2° 出现较强的衍射峰 (图 3(c)), 表明 SA 具有规则的晶体结构^[24]。SA/HX-C 的 XRD 图谱中除 HX-C 特征衍射峰外, 仅包含 SA 的特征衍射峰, 说明 SA 与 HX-C 之间仅为物理作用, 未发生任何化学反应, 这与 FTIR 结果一致。同时, 由于 SA 与 HX-C 之间存在强烈的相互作用, 使 SA/HX-C 中 SA 的特征衍射峰强度弱于 SA^[25]。

2.1.3 微观形貌分析

图 4 为 ZIF-67、H0-C、H6、H6-C 和 SA/H6-C 的 SEM 图像。由图 4(a) 和图 4(b) 可以观察到, ZIF-67 和 H0-C 均呈现十二面体结构, ZIF-67 表面

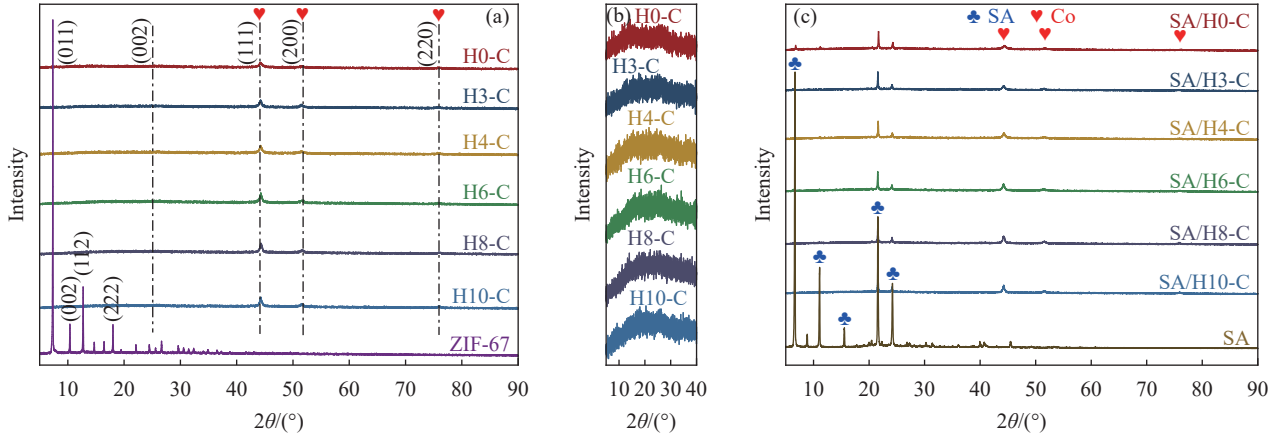


图3 HX-C(a)、HX-C的 $5^\circ\sim 40^\circ$ 窄范围(b)和SA/HX-C(c)的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of HX-C (a), narrow range $5^\circ\sim 40^\circ$ of HX-C (b) and SA/HX-C (c)

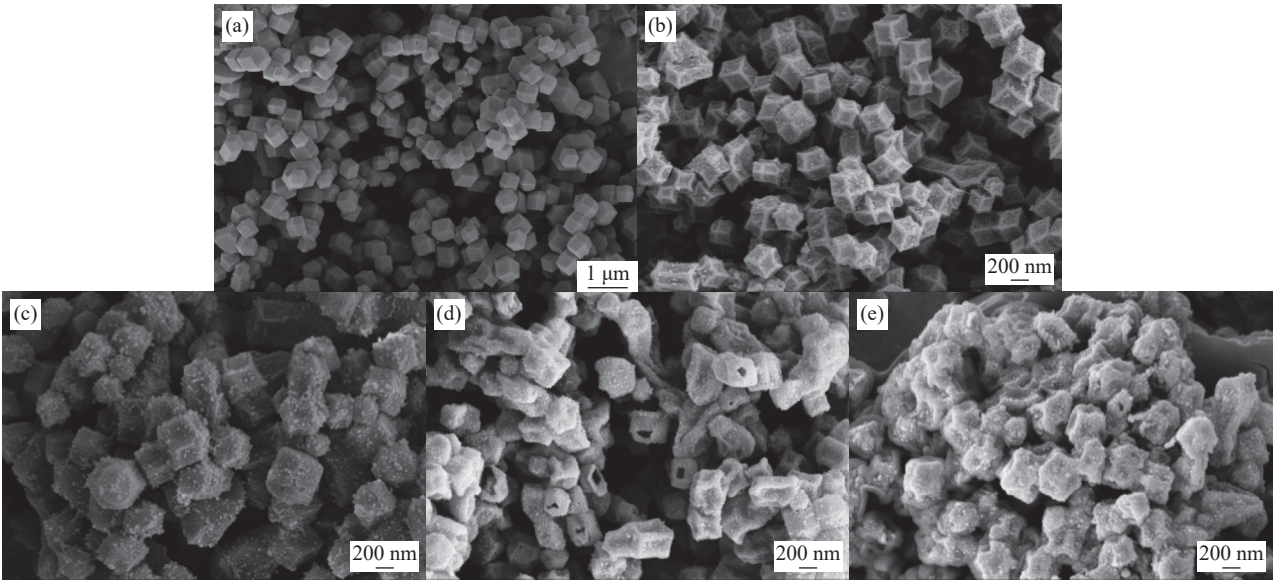


图4 ZIF-67 (a)、H0-C (b)、H6 (c)、H6-C (d) 和 SA/H6-C (e) 的 SEM 图像
Fig. 4 SEM images of ZIF-67 (a), H0-C (b), H6 (c), H6-C (d) and SA/H6-C (e)

光滑，经碳化得到的 H0-C 表面出现收缩和褶皱，但结构形貌与 ZIF-67 相似。经丹宁酸刻蚀得到的 H6 很好地继承了 ZIF-67 的形状和大小，但表面较粗糙 (图 4(c))。图 4(d) 中可清楚地观察到，经碳化得到的 H6-C 是具有空腔结构的十二面体，这表明刻蚀效果良好。当 H6-C 负载 SA 后，空腔结构消失 (图 4(e))，这由于大量 SA 填充至 H6-C 孔道中，少部分 SA 包裹在 H6-C 表面。这证明了 H6-C 可有效吸附 SA，具有良好的防泄漏性能。

2.2 SA/HX-C 热稳定性分析

采用热重测试评估复合相变材料的热稳定性，图 5 为 SA 和 SA/HX-C 的热稳定性曲线。由图可知，SA 与 SA/HX-C 的 TG 曲线相似，仅有一个质

量损失阶段，相应的失重温度无明显差异。SA 在 210℃ 开始出现失重，受热至 330℃ 分解完全。SA/HX-C 在 210℃ 失重开始，当温度达到 310℃ 时失重速率放缓。这是由于部分包裹在 HX-C 表面的 SA 先受热失重，此时分解速率较快。HX-C 孔道中特别是微孔中的 SA 受到限域作用，导致失重速率放缓。这表明，随着 HX-C 的加入，SA/HX-C 具有良好的热稳定性。同时，SA/HX-C 的质量损失均在 60% 左右，这与 SA 理论负载质量分数相吻合。

2.3 SA/HX-C 储热性能

图 6 为 SA/HX-C 的 DSC 曲线。可以看出，SA/HX-C 的 DSC 曲线中吸/放热过程均只有一个

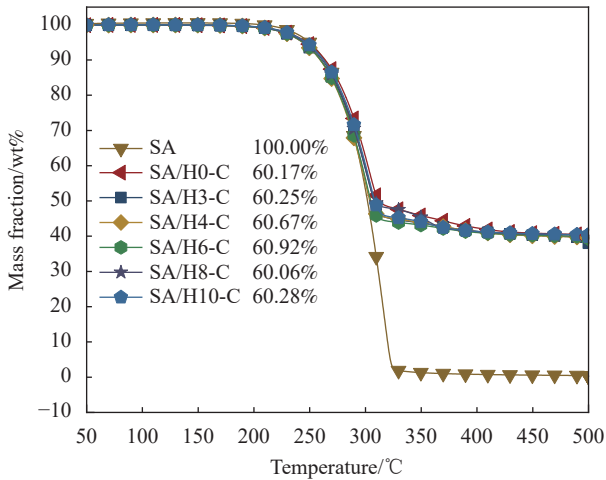


图5 SA 和 SA/HX-C 的热稳定性

Fig. 5 Thermal stability of SA and SA/HX-C

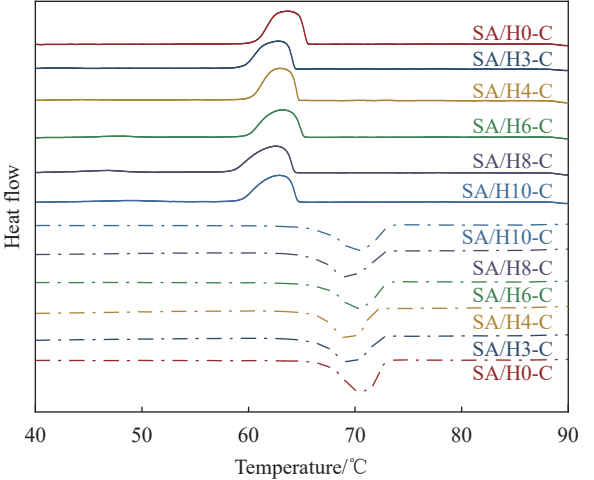


图6 SA/HX-C 的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of SA/HX-C

驼型主峰，表明 SA/HX-C 的吸/放热过程仅存在 SA 相变中^[26]。将相变起始点温度作为熔化/凝固温度，具体选取方法为在 DSC 曲线中，取起始准基线与热分析曲线台阶拐点切线的交点对应的温度作为相变起始点温度，即熔化/凝固温度^[3-4, 21]。储热效率(η)采用下式计算^[27]：

$$\eta=\frac{\Delta H_{\text{composite}}}{\Delta H_{\text{SA}}(1-M)}\tag{1}$$

式中： $\Delta H_{\text{composite}}$ 和 ΔH_{SA} 分别为 SA/HX-C 和 SA 的相变焓(J/g)； M 为 HX-C 的质量分数(wt%)。

表 3 中汇总了 SA 和 SA/HX-C 的热性能数据，包括相变温度、相变焓、过冷度及导热系数。可以看出，相比于 SA，SA/HX-C 具有较低的熔化温度和较高的凝固温度，且过冷度(0.60~0.77℃)远小于 SA(3.52℃)。这由于一方面，HX-C 的加入会增强 SA 内部导热性能，加速 SA 的熔化进而降低熔化温度；另一方面，HX-C 的加入诱导了异相成核效应，促进了 SA 的结晶，提高了凝固温度^[28]。

表 3 SA 和 SA/HX-C 的热性能

Table 3 Thermal properties of SA and SA/HX-C

Sample	$T_{\text{m}}/T_{\text{f}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{m}}/\Delta H_{\text{f}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\lambda/(\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1})$
SA	68.53/65.01	220.28/221.48	3.52	0.180
SA/H0-C	67.72/67.12	109.52/110.48	0.60	0.452
SA/H3-C	67.53/66.70	106.80/101.43	0.77	0.453
SA/H4-C	67.53/66.84	109.34/103.21	0.69	0.457
SA/H6-C	67.38/66.70	109.93/104.35	0.68	0.461
SA/H8-C	67.25/66.55	109.09/100.27	0.70	0.456
SA/H10-C	67.17/66.32	109.67/99.80	0.75	0.458

Notes: T_{m} , T_{f} and ΔT —Melting temperature, solidification temperature and supercooling; ΔH_{m} and ΔH_{f} —Latent heat of melting and latent heat of solidification; λ —Thermal conductivity.

2.4 SA/HX-C 导热性能

由表 3 可知，HX-C 明显提升了 SA 的导热系数，由 SA 的 0.18 W/(m·K) 提高至 0.452 W/(m·K)~0.461 W/(m·K)，提高幅度高达 151.11%~156.11%。这是由于石墨碳本身是优良的传热载体，而且氮的掺杂使碳基骨架的费米能级更接近传导带，进一步加速声子传递，提高了导热性能^[32]。同时，金属钴导热系数高，并在碳化过程中可以作为催化剂强化 HX-C 石墨化程度^[33]。因此，HX-C 具有优良的导热性能，为 SA 构筑起高效的导热通路，提高了 SA/HX-C 的导热系数。

2.5 SA/HX-C 定形能力

通过定形实验测试 SA/HX-C 的定形能力，并

因此，SA/HX-C 的过冷度明显降低。此外，根据 SA 的质量分数计算得到 SA/HX-C 的理论熔化焓/凝固焓分别为 132.17 J/g 和 132.89 J/g，相变焓均低于其理论焓值，表明 SA 相变行为受到了 HX-C 的限制。储热效率也验证了这一结果，可以看出，SA/H0-C、SA/H3-C、SA/H4-C、SA/H6-C、SA/H8-C 和 SA/H10-C 的储热效率分别为 83.00%、78.57%、80.14%、80.84%、79.00% 和 78.70%。这是由于氮掺杂的孔结构表面和 SA 之间产生了强烈的氢键作用，部分 SA 在氢键作用下黏附在孔壁上无法进行相变，导致 SA/HX-C 储热效率的降低^[29]。值得注意的是，SA/H0-C 具有最高的储热效率。研究表明，微孔会产生很强的传质阻力，有机相变芯材难以进入微孔结构中^[30-31]。刻蚀后的 HX-C 具有发达的介孔结构和更大的孔径，这使 SA 可以充分地进入 HX-C 的孔道结构中，并与孔壁接触产生氢键作用。因此，与 SA/H0-C 相比，SA/HX-C 的储热效率明显下降。

以泄漏率(ε)作为评价指标表示 SA/HX-C 的定形能力， ε 可采用下式计算：

$$\varepsilon=\frac{m_3-m_1}{m_2}\times 100\%\tag{2}$$

式中： m_1 和 m_3 分别为滤纸定形实验前后的质量(g)； m_2 为 SA/HX-C 的质量(g)。

图 7 是 SA 和 SA/HX-C 加热前后图像及泄漏率的记录。SA 加热后完全熔化为液态，而 SA/HX-C 经过加热依然能够保持原有形状，表明 HX-C 可以极大改善 SA 的定形能力。这是由于 HX-C 的分级孔结构和氮掺杂孔壁通过界面相互作用限制了 SA 的泄漏。通过阴影区域可以进一步分析刻蚀时间对 SA/HX-C 定形能力的影响。SA/H0-C 阴影区域面积最大，说明泄漏最严重。随着刻蚀时间的

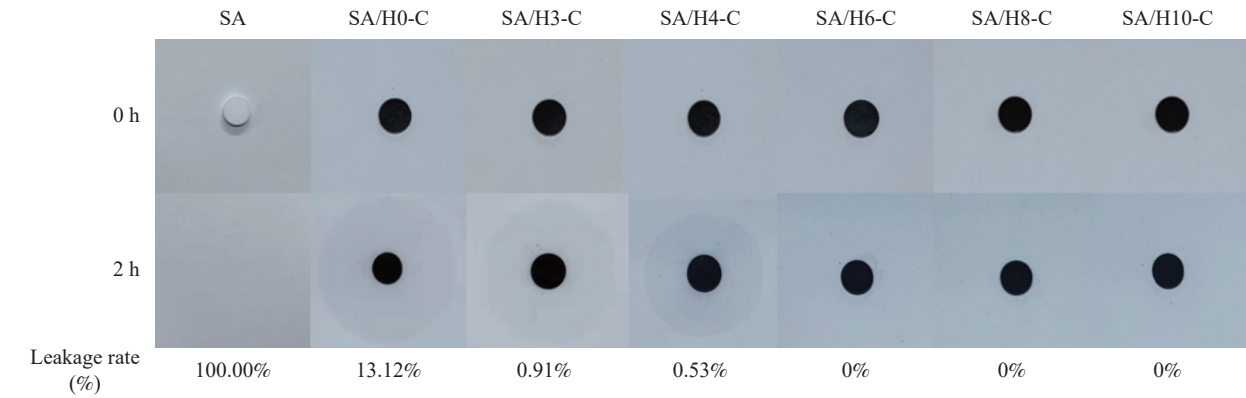


图 7 SA 和 SA/HX-C 加热前后图像及泄漏率记录
Fig. 7 Images of leakage rate for SA and SA/HX-C before and after heating

延长，SA/HX-C 的阴影区域逐渐减小，SA/H6-C、SA/H8-C、SA/H10-C 没有泄漏产生。根据孔道结构分析，H0-C 的孔径与孔容较小，无法使 SA 进入其孔道结构内，导致泄漏情况严重。经丹宁酸刻蚀后得到的 HX-C 的孔径和孔容增大，形成分级孔结构，SA 可以充分进入孔道结构内，不仅毛细力、表面张力和氢键作用可以限制 SA 泄漏，而且具有充足的物理空间容纳 SA。因此 SA/HX-C 具有良好的定形能力。

2.6 SA/HX-C 热循环稳定性

综合考虑储热性能和能耗，选定刻蚀时间 6 min 为 HX-C 的最佳制备工况，并对 SA/H6-C 进行 100 次循环储/放热实验，分析其循环稳定性。图 8~图 10 分别为 SA/HX-C 循环储/放热 100 次的形貌和质量记录、DSC 曲线图及化学结构分析曲线图。由图 8 可知，SA/H6-C 在循环储/放热实验前后的形貌无任何变化，未发现塌陷、熔化和炸裂等现象，且质量也未发生明显变化，这说明 SA/H6-C

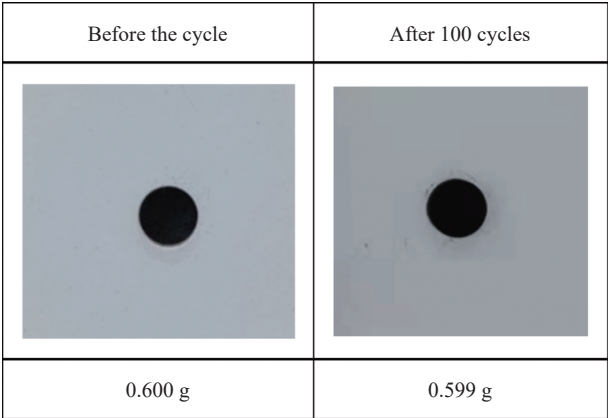


图 8 SA/H6-C 循环储/放热 100 次的形貌和质量记录
Fig. 8 Shape and quality records of SA/H6-C cyclic storage/exhaust heat 100 times

在循环储/放热过程中保持了良好的稳定性。同时，图 9 可以看出 SA/H6-C 循环储/放热前后的 DSC 曲线无明显差异。表 4 中汇总了 SA/H6-C 循环储/放热 100 次前后的热性能数据，包括相变温度、相变焓及过冷度。可以看出，热循环后熔化/凝固温度均仅变化了 +0.01℃，过冷度未发生任何变化；熔化/凝固焓分别降低了 0.62 J/g 和 0.63 J/g，相变焓变化率小于 0.60%。此外，图 10(a)中 SA/H6-C 循环储/放热实验前后的 XRD 图谱一致，说明在 100 次循环储/放热过程中，其物相组成没有发生变化，红外图谱也验证了此结果(图 10(b))。综上所述，SA/H6-C 具有优异的热循环稳定性。

2.7 SA/H6-C 光热转换能力

通过模拟光照实验探究 SA/H6-C 的光热转换能力，利用光热转换效率(ζ)定量描述光热转换能力，采用下式计算 ζ:

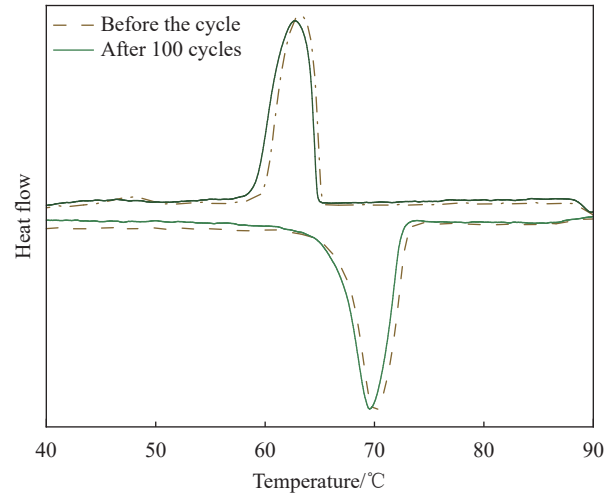


图 9 SA/H6-C 循环储/放热 100 次前后的 DSC 曲线
Fig. 9 DSC curves of SA/H6-C before and after 100 cycles of storage/exhaust heat

表 4 SA/H6-C 循环储/放热 100 次前后的热性能

Table 4 Thermal properties of SA/H6-C before and after 100 cycles of storage/exhaust heat

Cycle time	$T_m/T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
Before the cycle	67.38/66.70	109.93/104.35	0.68
After 100 cycles	67.39/66.71	109.25/103.72	0.68

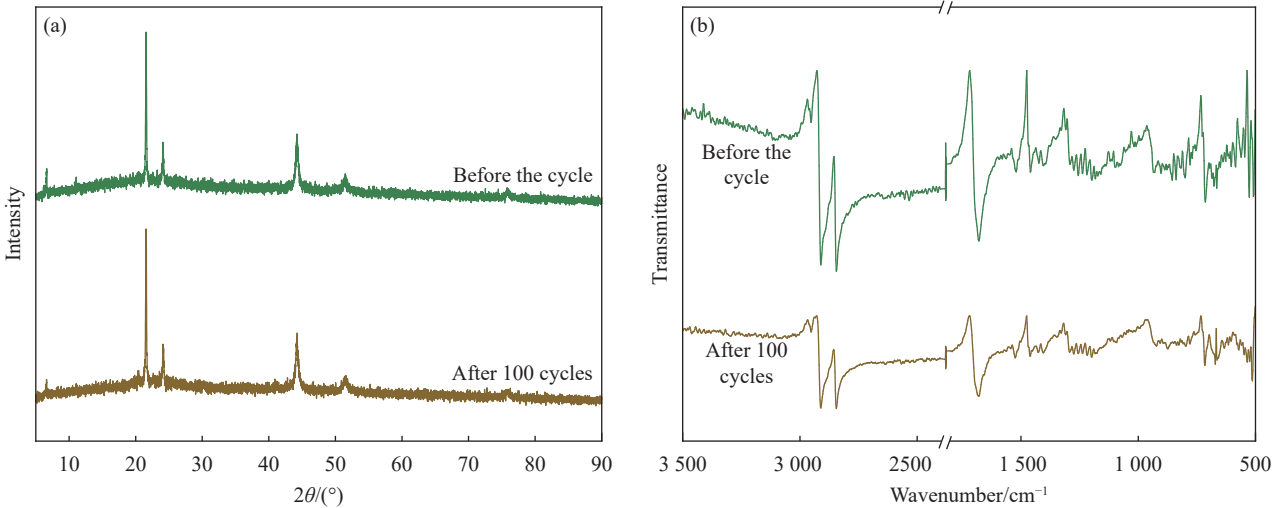


图 10 SA/H6-C 循环储/放热 100 次前后的 XRD 图谱 (a) 和 FTIR 图谱 (b)

Fig. 10 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of SA/H6-C before and after 100 cycles of storage/exhaust heat

$$\zeta = \frac{m\Delta H}{ps(t_o - t_e)} \times 100\%$$
 (3)

式中： m 为 SA/H6-C 质量 (g)； ΔH 为 SA/H6-C 相变焓 (J/g)； p 为光辐照功率 (W/m²)； s 为 SA/H6-C 受到的光辐照面积 (m²)； t_o 和 t_e 分别为 SA/H6-C 光致相变开始和结束的时间 (s)。

图 11 为 SA 和 SA/H6-C 的光热转换曲线对比图，图 12 为 SA/H6-C 加热过程红外热成像记录。从图 11 中可以看出，SA/H6-C 在模拟太阳光照射下温度迅速升高，仅用 400 s 便由室温升至 65℃，此时光能以显热形式储存。当光照时间达到 1 131.53 s 后，SA 达到固-液相变温度，光能以潜热形式储存，此阶段温升曲线趋于平缓。接着，SA 完全转为液相，最终温度升至 76℃。SA/H6-C 光热转换与周围环境散热之间达到动态平衡后，温度趋于平稳。关闭灯源后，SA/H6-C 温度迅速下降，在 65~68℃ 出现温度平台，这是 SA 结晶释放潜热导致的，最终降至室温，SA/H6-C 的光热转换效率计算为 76.29%。为了获得更直观的结果，采用红外热成像仪对不同光照时间下 SA/H6-C 的温度进行红外成像测试。从图 12 可以看出，SA/H6-C 的红外成像亮度在 360~1 080 s 内无明显变化，这对应于图 11 中 SA 固-液相变的吸热阶段。随光照时

间延长，亮度逐渐增大，即 SA/H6-C 的温度不断升高。这是由于 H6-C 具有良好的光子吸收特性，

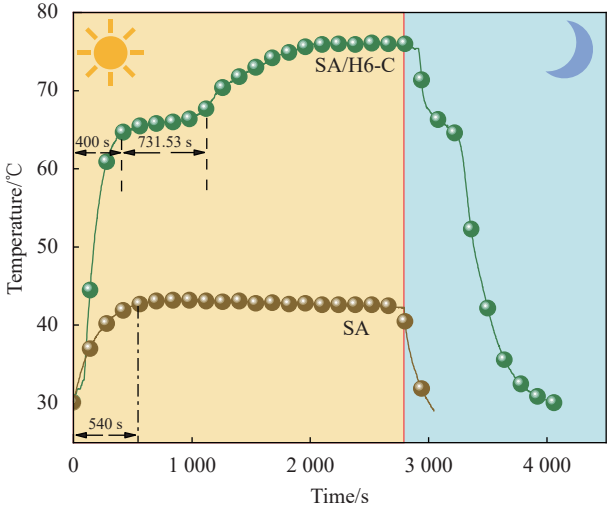


图 11 SA 和 SA/H6-C 的光热转换曲线

Fig. 11 Photo-thermal conversion curves of SA and SA/H6-C

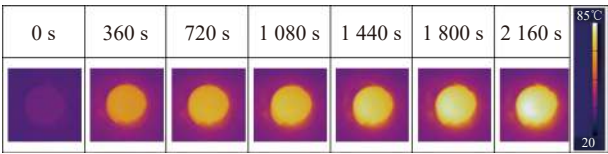


图 12 SA/H6-C 加热过程红外热成像记录

Fig. 12 IR images of heating process for SA/H6-C

使 SA/H6-C 具有较强的光吸收能力, 吸收的光能从激发的电子转移到整个晶格的振动, 从而使温度升高^[34]。相比之下, SA 在光照环境下的温升能力受限, 用时 540 s 达到最高温度 (43℃), 并未达到相变温度。这是由于 SA 吸收了近红外光的辐射能, 吸热与散热达到动态平衡时, 温度保持稳定不再上升, 这也说明 SA 对可见光的吸收极其微弱。综上表明, SA/H6-C 具有良好的光热转换能力和热量存储能力, 在太阳能利用等领域具有极强的应用潜力。

3 结论

(1) 针对有机固-液相变材料导热系数低和相变易泄漏的难题, 本文利用丹宁酸刻蚀 ZIF-67 可实现对其碳化衍生物的扩孔作用, 以其碳基骨架作为支撑体负载硬脂酸, 成功构筑了导热增强型定形相变材料。

(2) 分级孔结构和氮掺杂表面使碳基骨架作为支撑体 (HX-C) 提供足够的毛细力、表面张力和氢键作用限制硬脂酸 (SA) 泄漏。而且 HX-C 具有充足的物理空间容纳 SA, 使基于 HX-C 制备的复合相变材料具有良好的热稳定性、定形能力、热量存储能力和光热转换能力。

(3) 刻蚀时间为 6 min 的复合相变材料 (SA/H6-C) 的储热效率可达 80.84%, 导热系数 (0.469W/(m·K)) 相较于 SA 提高了 156.11%, 光热转换效率高达 76.29%, 且在相变过程中无任何形貌变化和泄漏, 重复循环储/放热 100 次后仍然具有良好的储热能力。

参考文献:

[1] XIA R, ZHANG W, YANG Y, et al. Transparent wood with phase change heat storage as novel green energy storage composites for building energy conservation[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 296: 126598.

[2] NALLUSAMY N, SAMPATH S, VELRAJ R. Experimental investigation on a combined sensible and latent heat storage system integrated with constant/varying (solar) heat sources[J]. *Renewable Energy*, 2007, 32(7): 1206-1227.

[3] 吴韶飞, 闫霆, 蒯子函, 等. 高导热膨胀石墨/棕榈酸定形复合相变材料的制备及储热性能研究[J]. *化工学报*, 2019, 70(9): 3553-3564.

WU Shaofei, YAN Ting, KUAI Zihan, et al. Preparation and thermal energy storage properties of high heat conduction expanded graphite/palmitic acid form-stable phase change materials[J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(9): 3553-3564(in Chinese).

[4] 翟天尧, 李廷贤, 作斯, 等. 高导热膨胀石墨/硬脂酸定形相变储能复合材料的制备及储/放热特性[J]. *科学通报*, 2018, 63(7): 674-683.

ZHAI Tianyao, LI Tingxian, WU Si, et al. Preparation and thermal performance of form-stable expanded graphite/stearic acid composite phase change materials with high thermal conductivity[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(7): 674-683(in Chinese).

[5] CHENG X, LI G, YU G, et al. Effect of expanded graphite and carbon nanotubes on the thermal performance of stearic acid phase change materials[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(20): 12370-12379.

[6] YANG X, GUO Z, LIU Y, et al. Effect of inclination on the thermal response of composite phase change materials for thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2019, 238: 22-33.

[7] WU S, LI T X, YAN T, et al. High performance form-stable expanded graphite/stearic acid composite phase change material for modular thermal energy storage[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 102: 733-744.

[8] HEKIMOĞLU G, SARI A, KAR T, et al. Walnut shell derived bio-carbon/methyl palmitate as novel composite phase change material with enhanced thermal energy storage properties[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 35: 102288.

[9] LI C, ZHAO X, ZHANG B, et al. Stearic acid/copper foam as composite phase change materials for thermal energy storage[J]. *Journal of Thermal Science*, 2020, 29(2): 492-502.

[10] KHADIRAN T, HUSSEIN M Z, ZAINAL Z, et al. Activated carbon derived from peat soil as a framework for the preparation of shape-stabilized phase change material[J]. *Energy*, 2015, 82: 468-478.

[11] WANG X, CHENG X, LI D, et al. Preparation a three-dimensional hierarchical graphene/stearic acid as a phase change materials for thermal energy storage[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7(9): 95506.

[12] MA X, LIU F, HELIAN Y, et al. Current application of MOFs based heterogeneous catalysts in catalyzing transesterification/esterification for biodiesel production: A review[J]. *Energy Conversion and Management*, 2021, 229: 113760.

[13] LI H, LIU F, MA X, et al. An efficient basic heterogeneous catalyst synthesis of magnetic mesoporous Fe@C support SrO for transesterification[J]. *Renewable Energy*, 2020, 149: 816-827.

[14] ZHANG H, NAI J, YU L, et al. Metal-organic-framework-based materials as platforms for renewable energy and en-

- environmental applications[J]. *Joule*, 2017, 1(1): 77-107.
- [15] CRAVILLON J, NAYUK R, SPRINGER S, et al. Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: Insight into crystal growth by time-resolved in situ static light scattering[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(8): 2130-2141.
- [16] HU Y, SONG X, ZHENG Q, et al. Zeolitic imidazolate framework-67 for shape stabilization and enhanced thermal stability of paraffin-based phase change materials[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(18): 9962-9967.
- [17] CHEN X, GAO H, XING L, et al. Nanoconfinement effects of N-doped hierarchical carbon on thermal behaviors of organic phase change materials[J]. *Energy Storage Materials*, 2019, 18: 280-288.
- [18] FU Y, ZHEN L, ZHOU B, et al. New strategy of synthesizing zeolitic imidazolate framework-67 with hierarchical pores for heat storage[J]. *Materials Letters*, 2021, 293: 129722.
- [19] ZHANG W, JIANG X, ZHAO Y, et al. Hollow carbon nanobubbles: Monocrystalline MOF nanobubbles and their pyrolysis[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(5): 3538-3546.
- [20] QIAN T, LI J, MIN X, et al. Integration of pore confinement and hydrogen-bond influence on the crystallization behavior of C18 PCMs in mesoporous silica for form-stable phase change materials[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018, 6(1): 897-908.
- [21] LI D, CHENG X, LI Y, et al. Effect of MOF derived hierarchical Co_3O_4 /expanded graphite on thermal performance of stearic acid phase change material[J]. *Solar Energy*, 2018, 171: 142-149.
- [22] WEI H, XIE X, LI X, et al. Preparation and characterization of capric-myristic-stearic acid eutectic mixture/modified expanded vermiculite composite as a form-stable phase change material[J]. *Applied Energy*, 2016, 178: 616-623.
- [23] WANG X, ZHONG W, LI Y. Nanoscale Co-based catalysts for low-temperature CO oxidation[J]. *Catalysis Science and Technology*, 2015, 5(2): 1014-1020.
- [24] ZHANG Q, LIU J. Sebacic acid/CNT sponge phase change material with excellent thermal conductivity and photothermal performance[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2018, 179: 217-222.
- [25] ADVINCULA P A, DE LEON A C, RODIER B J, et al. Accommodating volume change and imparting thermal conductivity by encapsulation of phase change materials in carbon nanoparticles[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(6): 2461-2467.
- [26] ZHANG N, YUAN Y, YUAN Y, et al. Effect of carbon nanotubes on the thermal behavior of palmitic-stearic acid eutectic mixtures as phase change materials for energy storage[J]. *Solar Energy*, 2014, 110: 64-70.
- [27] ZHANG X, LIN Q, LUO H, et al. Three-dimensional graphitic hierarchical porous carbon/stearic acid composite as shape-stabilized phase change material for thermal energy storage[J]. *Applied Energy*, 2020, 260: 114278.
- [28] YUAN Y, ZHANG N, LI T, et al. Thermal performance enhancement of palmitic-stearic acid by adding graphene nanoplatelets and expanded graphite for thermal energy storage: A comparative study[J]. *Energy*, 2016, 97: 488-497.
- [29] ATINAFU D G, DONG W, HUANG X, et al. Introduction of organic-organic eutectic PCM in mesoporous N-doped carbons for enhanced thermal conductivity and energy storage capacity[J]. *Applied Energy*, 2018, 211: 1203-1215.
- [30] DING J, WU X, SHEN X, et al. A promising form-stable phase change material composed of C/SiO₂ aerogel and palmitic acid with large latent heat as short-term thermal insulation[J]. *Energy*, 2020, 210: 118478.
- [31] LI A, WANG J, DONG C, et al. Core-sheath structural carbon materials for integrated enhancement of thermal conductivity and capacity[J]. *Applied Energy*, 2018, 217: 369-376.
- [32] ATINAFU D G, DONG W, HOU C, et al. A facile one-step synthesis of porous N-doped carbon from MOF for efficient thermal energy storage capacity of shape-stabilized phase change materials[J]. *Materials Today Energy*, 2019, 12: 239-249.
- [33] LU A, LI W, SALABAS E, et al. Low temperature catalytic pyrolysis for the synthesis of high surface area, nanostructured graphitic carbon[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(8): 2086-2094.
- [34] QIAN T, ZHU S, WANG H, et al. Comparative study of single-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets for improving the thermal conductivity and solar-to-light conversion of PEG-infiltrated phase-change material composites[J]. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 2018, 7(2): 2446-2458.