http://pmse.scu.edu.cn

负载相变微胶囊的三聚氰胺/二氧化硅柔性气凝胶

李 婧，黄 洁，章伊婷，李亚静，芮建明，马佩琳，张 博
(天津城建大学 材料科学与工程学院，天津 300384)

摘要：为进一步拓展气凝胶材料的功能性应用，使其在建筑隔热及节能领域有更为广泛的应用，以三聚氰胺海绵（MF）作为骨架支撑，通过真空吸附颗粒改性的相变微胶囊（MEPCM），并通过原位溶胶法原位生长硅基气凝胶，制得负载相变微胶囊的三聚氰胺/二氧化硅柔性气凝胶（PMS）。研究了相变微胶囊负载量及凝胶温度对复合材料结构及性能的影响。通过扫描电子显微镜结果分析可知，相变微胶囊吸附于MF骨架内部，气凝胶颗粒在微胶囊及表面生长，比表面积在159~608 m^2/g变化，具有1~5 nm和10~50 nm多级孔径。通过差示扫描量热分析可知，PMS的相变温度与建筑保温隔热相适应，相变焓可达到75.05 J/g,经过多次循环后热焓值损失极小。复合材料形成稳固的宏观结构，力学性能明显提升，为其在建筑热控领域应用提供支持。

关键词：相变；柔性气凝胶；复合材料；增强
中图分类号： **文献标识码**：A **文章编号**：1000-7555（2022）08-000

随着世界经济和工业的快速发展，能源短缺的现象日益严重。随着我国碳达峰、碳中和等目标的提出[1]，可再生能源利用技术及能源材料制备[2,3]的研究受到广泛关注，其中研究最为广泛的是太阳能高效利用技术[4]。收集太阳能最为简单有效的方法之一是利用潜热储能，原理为相变材料（PCMs）在相变过程中能够吸收和释放大量潜热，达到可控能量储存和释放的目的，调节能源利用的时空不平衡。相变复合材料应用于新型节能建筑材料的设计主要就是利用太阳能或时差性能的储存-释放来实现建筑环境的智能调温，以此来极大地降低建筑能耗中空调、供暖等设施的能耗量。主要方法是利用真空注入等方法将相变材料浸入混凝土块、石膏板、石棉、膨胀珍珠岩、硅藻土蛭石[5~8]等多孔材料中。但此类材料本身密度较大，造成热能储存密度较低，且使用过程中的非定形性相变材料[9]的渗漏问题直接影响了其实际的工程应用。因此，探索超轻质多孔材料的相变负载以提高负载效率具有重要的意义。

被称为“最轻的固体材料”的气凝胶是一种理想的超轻质多孔材料，是由纳米级胶体粒子为骨架聚集构成纳米多孔网络结构，孔隙率超过90%的固态材料[10]。诸多研究者将气凝胶应用于相变材料负载，制备出了一系列用于热量调控的复合材料。李静等[11]通过实验和模拟研究石墨烯气凝胶（GA）与正十八烷复合相变材料的热物性和热稳定性，结果表明，GA可以一定程度上提升复合相变材料的热稳定性，GA的质量分数越大，对相变材料的吸附能力越强。苏磊静等[12]通过聚烃包覆石蜡制备复合相变材料，并对其热性能进行了探究，结果表明，体系的相变潜热随着石蜡加入量的增加而增大。对于气凝胶材料力学强度不足的问题，解决途径主要是通过聚合物增强和纤维增强[13,14]，马佳等[15]将二氧化硅气凝胶分别同玄武岩和玻璃纤维复合制备了具有疏水性能及耐低温的复合气凝胶材料，结果表明，纤维的加入可以大幅改善复合气凝胶材料的力学强度，保证了其良好的力学性能。

基于上述问题，本文采用真空吸附浸渍法将石蜡相变微胶囊吸附于三聚氰胺（MF）增强骨架内部，进一步通过原位溶胶法原位生长硅基气凝胶，对制备得到的相变复合三聚氰胺/二氧化硅柔性气凝胶材料的微观结构及宏观性能进行综合表征，研

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0172
收稿日期：2021-11-17
基金项目：天津市自然科学基金资助项目（17JCQNJC03300，18JCYBJC87600）
通讯联系人：李婧，主要从事绿色建筑材料研究，E-mail: lijing@tcu.edu.cn

究相变微胶囊添加及气凝胶制备条件对复合材料结构及性能的影响规律。通过构建三聚氰胺-气凝胶双网络骨架，在骨架内为传导构建通路，为相变材料的蓄能隔热的实现提供了可能性，解决了利用多孔材料直接吸附相变材料易泄露的问题，并表现出良好的稳定性能和热量调控能力，为相变复合气凝胶材料在建筑中的应用提供了可能性。

1. 实验部分

1.1 原材料

正硅酸乙酯（TEOS）、草酸（$H_2C_2O_4$）、盐酸（HCl）、无水乙醇、六甲基二硅氮烷（HMDZ）：均为分析纯，购自天津市津科精细化学研究所；氨水（$NH_3 \cdot H_2O$）：分析纯，购自天津市大茂化学试剂厂；相变微胶囊（MEPCM）：工业级，购自上海菲康制品厂；三聚氰胺海绵（MF）：工业级，购自成都卓普新材料有限公司。

1.2 相变复合三聚氰胺/二氧化硅柔性气凝胶制备

将MF海绵裁剪为圆柱体后置于布氏漏斗中，将一定浓度的MEPCM无水乙醇分散液置于漏斗中真空抽滤一定时间，再60 ℃常压干燥24 h，得到MEPCM改性的MF（MEPCM-MF）。将一定量的TEOS与乙醇进行混合并搅拌，加入一定量的草酸作为催化剂反应24 h后，滴加氨水调节pH至7得到TEOS醇溶胶。将MEPCM-MF浸渍于TEOS溶胶中，40 ℃恒温水浴中反应1 h得到PCM湿凝胶。滴加一定量的TEOS醇溶液覆盖住表面，老化处理12 h；加入等体积的乙醇置换72 h。配制质量分数为30%的HMDZ的正己烷溶液进行疏水改性，改性24 h。取出PCM后常温干燥24 h，于60 ℃烘箱中干燥12 h后得到PMS材料。根据MEPCM吸附时间标记为PMS-x，吸附20 min记为PMS_{-1}；吸附40 min记为PMS_{-2}。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌表征：采用在5 kV的加速电压下操作的扫描电子显微镜（SEM, JSM-7800F, 日本电子株式会社），对原料、中间产物及相变复合气凝胶的微观形貌进行表征观察。

1.3.2 比表面积和孔径测试：采用3H-2000PS1型CHN比表面积孔径分析仪，以氮气为脱附吸附气体，测试模式为全孔，脱气时间3 h、脱气温度100 ℃，在完成样品氮气等温吸附曲线后，通过Brunauer- Emmett- Teller（BET）和Barrett- Joyner-Halenda（BJH）方法计算得出相变复合气凝胶材料的比表面积值和孔径分布情况。

1.3.3 密度和线性收缩的测试：样品的密度（ρ）是通过测量由样品尺寸计算出体积（V）和单片样品的质量（M）采用式（1）来确定的。用式（2）计算MEPCM/ASA的线性收缩（l_s），其中l_a和l_b分别为气凝胶干燥前和干燥后的长度。

$$\rho = \frac{m}{v} \tag{1}$$

$$l_s = \frac{l_a - l_b}{l_a} \tag{2}$$

1.3.4 红外光谱分析：使用Nicolet380型傅里叶变换红外光谱仪测试不同样品的红外特征峰和官能团，分析相变复合气凝胶的化学结构及组成。

1.3.5 热性能分析：采用Q600型热重分析仪测量相变复合气凝胶材料的质量损失。样品在氮气保护气氛下，以20 ℃/min的升温速率从室温升至1000 ℃。采用Q20差示扫描量热分析MEPCM、相变复合气凝胶材料在熔融结晶循环中吸收或释放的热量值和相变温度。

1.3.6 热导率系数测试：采用TC3000E型导热系数测试仪对样品进行热导率系数测试。测试温度为常温，样品尺寸为8 mm×5 mm×4 mm，工作电流为0~10 mA。每个样品进行3次测试取平均值。

1.3.7 接触角测试：采用3C2000DF型接触角测试仪在环境温度下对复合材料进行测量。使用微量进样器将超纯水滴至样品水平表面，通过五点法计算接触角。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的微观结构及形貌

为更好地理解复合材料的微观结构及材料之间的结合特性，利用SEM对MF，MEPCM-MF及PCM进行了表征，其结果如Fig.1所示。Fig.1（a）为MF海绵的微观形貌，由六边形和十二面体结构开放孔的网络骨架结构相互连接，其中六边形的对边垂直距离约为300~400 μm。Fig.1（b）显示了MF吸附MEPCM后的微观形态，可以看出，MEPCM被吸附至MF的网络内部，且对MF的结构没有造成明显破坏。MEPCM在MF内部呈现附着状态，且相变微胶囊表面带有大量改性颗粒，与硅基气凝胶表面性质具有同源性，更易于在MEPCM表面原位生长气凝胶颗粒。Fig.1（c）为PMS复合气凝胶的微观结构，MF保持了原状，二氧化硅气凝胶悬挂在MF和相变

微胶囊骨架上。由于3种基本组成间的良好结合，可得到结构完整，具有良好柔性的气凝胶块体，如Fig.1（d）所示。Fig.1（e）显示了二氧化硅气凝胶接枝在MEPCM表面的形态，MEPCM表面被纳米级别的多孔气凝胶覆盖。放大后的图像如Fig.1（f）所示，二氧化硅气凝胶的孔隙结构为纳米孔结构，且分布较为均匀，呈现气凝胶典型的项链状三维网络结构。

气凝胶的孔结构对于复合材料的性能至关重要，因此通过调节MCPEM吸附时间及凝胶温度研究对气凝胶孔结构的影响。对比Fig.2（b，d, e），当凝胶化过程的凝胶温度从30℃升温到50 ℃时，构建气凝胶骨架的基本组装颗粒尺寸呈现减小的趋势，孔结构也明显减小。在30 ℃时，存在大量大孔和部分中孔；40 ℃和50 ℃时，以中孔和小孔为主。由此可初步判断，适当提高凝胶温度会更利于提高成核速率，使其超过凝胶速率，成核位点增加而造成颗粒尺寸减小，颗粒均匀性的改善可通过提高凝

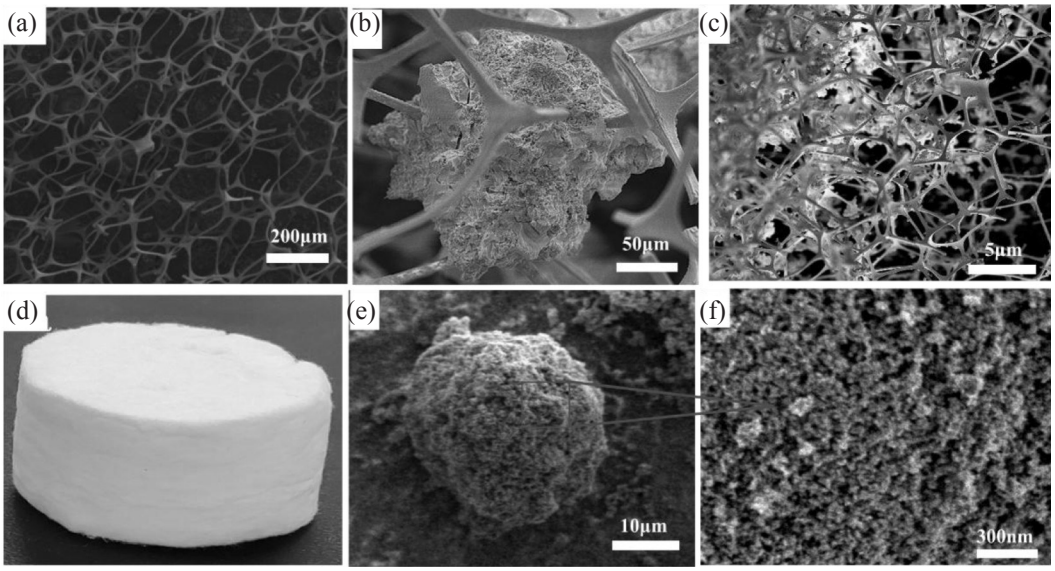

Fig.1 SEM of (a)MF, (b)MEPCM adsorbed on MF and (c) the PMS composite aerogel; (d)the real picture; SEM of (e) the phase change microcapsule and (f) pore structure

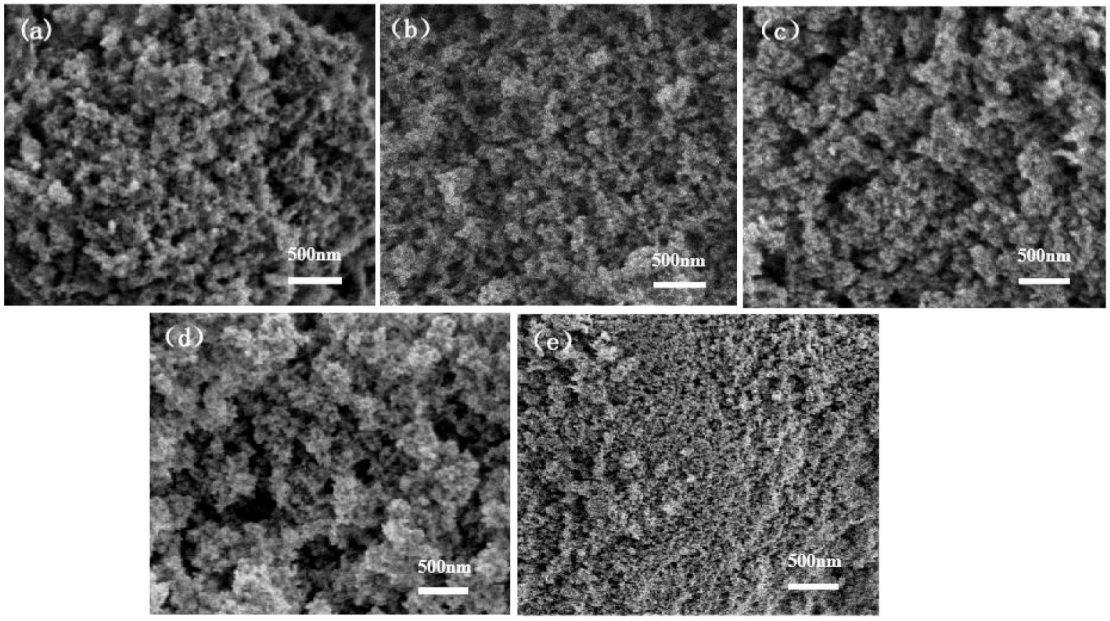

Fig.2 SEM magnification of pore structure of PMS materials with different MCPEM adsorption time((a): PMS-5; (b): PMS-2; (c): PMS-1) and different gel temperature ((d):30 ℃; (b):40 ℃; (e): 50 ℃)

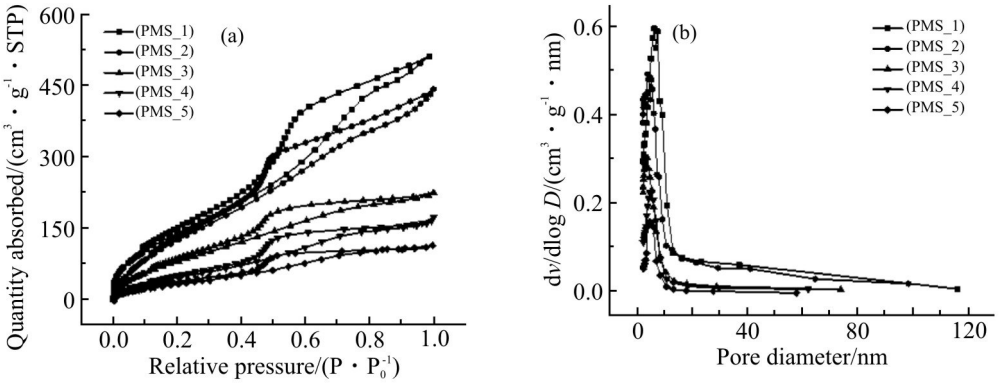

Fig. 3 (a)Adsorption-desorption isotherms and (b)pore size distribution (PSD) curves of BJH for PMS-x

胶温度实现。对比Fig.2（a, c, d）并结合Tab.1数据可知，气凝胶体系中孔尺寸没有明显变化，以中小孔为主；但随着吸附气凝胶MCPEM量增加，比表面积明显减小，从608 m^2/g减少到159 m^2/g。说明在吸附MEPCM之后开始溶凝胶过程，所以对孔径尺寸及三维多孔网状结构影响较小。但由于延长吸附时间会提高MF内部的MEPCM比例，从而影响多孔结构在复合材料中的比例，造成了比表面积的大量降低，从另一个角度也可以说明，延长吸附时间可以提升MEPCM的吸附量。

2.2 复合材料的孔结构及力学性能

通过比表面积孔径分析仪测得复合材料的孔径尺寸及比表面积。如Fig.3（a）所示，所有等温线都满足IUPAC定义的典型IV型等温线，说明复合材料是具有圆柱形孔的典型介孔材料。由Fig.3（b）可知，孔径分布在2~5 nm 和10~50 nm 之间，说明相变复合气凝胶材料由不同大小的微孔和中孔组成。2~5 nm的孔径主要是由于原生纳米颗粒的团聚，10~50 nm的孔径是由松散的纳米颗粒团簇而形成的。结合Tab.1数据可知，所有样品的比表面积在200~700 m^2/g范围内，呈现出随着MEPCM的增加而变小的趋势，孔径在4~6nm之间，同样呈现出递减的趋势，但因为差距较小，所以在SEM图像中无法观察出明显的区别。

通过比表面积孔径分析仪，以氮气为脱附吸附气体由Fig.4所示的PMS复合材料的密度与MECPM真空吸附于MF中所用的时间关系图可知，PMS复合材料的密度与吸附时间成正比，随着吸附时间的延长，PMS复合材料的密度越大。MECPM的吸附时间越长，相同体积的MF海绵中吸附的MECPM数量越多，即PMS复合材料的质量越重，即密度增加。研究发现，当MECPM的吸附时间超过100 min后，MECPM吸附在海绵中的质量几乎不变，如吸附时间为120 min时，其质量与吸附100 min时是一样的，由此可知，MF海绵吸附MECPM在100 min即达到了最大值。

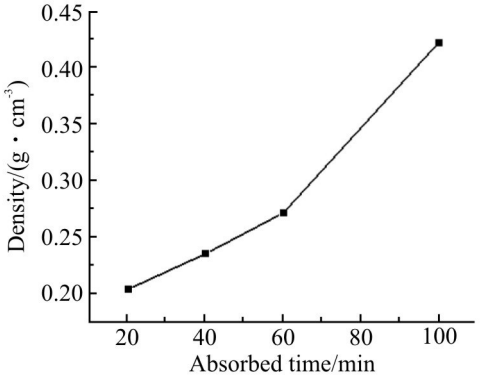

Fig.4 Density curve of PMS-x composites with different MEPCM adsorption time

由Tab.1可知，PMS的线收缩率与吸附时间成反比，随着吸附时间的延长而减少，且收缩比纯二氧

Tab. 1 Physical properties of PMS-x

Physical property	PMS-1	PMS-2	PMS-3	PMS-4	PMS-5
Line shrinkage	11%±0.1%	10%±0.2%	9%±0.2%	6%±0.2%	4%±0.1%
Compressive strength/MPa	2.98	3.06	3.27	3.49	4.16
Mean diameter/nm	5.3	5.2	4.9	4.2	4.0
Specific surface area/（$m^2 \cdot g^{-1}$）	608.6	541.2	355.0	209.3	159.5

化硅气凝胶明显减小。原因可能如下：(1)MECPM占据了一定的体积，在有限的空间内减小了复合材料的收缩率；(2)MF海绵块的力学性能强，柔韧性好，可以有效地抵抗毛细管压力导致的结构坍塌。说明通过增强及复合，气凝胶基体材料的尺寸稳定性及力学性能明显增强。

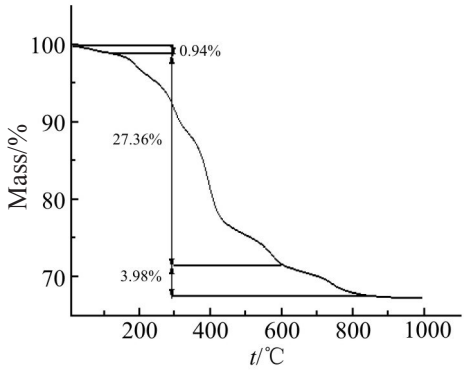

Fig. 5 TGA curves of the PMS-2 composite

2.3 复合材料的热稳定性

利用热失重分析仪对复合材料的热稳定进行分析。如Fig.5所示，失重曲线从室温至1000 ℃可分为3个阶段。第1阶段从室温至100 ℃，这部分的质量损失主要是由于吸附水的蒸发，失重约为0.94%，吸水率极低，这也说明疏水改性是成功的，多孔材料内部的吸附水量极小。第2阶段为100~600 ℃，这部分的质量损失占比和损失速率都是最大的，主要原因是MEPCM的包材包括聚氨酯、聚甲基丙烯酸甲酯等高分子树脂及核心相变材料石蜡，这些包材均在100~400 ℃范围内进行分解，且MF的亚甲基桥和醚键发生分解或裂化，由交联反应形成的大分子链断裂，同时发生三聚氰胺的热解或残留的羟甲基。MF中的主要基团三嗪环在370 ℃后开始分解，导致复合材料的质量快速减小。第3阶段为600~1000 ℃，MF会发生反硝化反应，在热解的过程中会产生大量的氮，从而导致了质量损失。

2.4 PMS蓄能隔热性能

2.4.1 PMS蓄能性能分析：作为相变复合材料的关键参数，采用DSC对相变温度和相变热焓进行分析。如Fig.6可知，纯MEPCM的ΔH_c和ΔH_m分别为171.6 J/g和169.7 J/g，具有较高的储热能力。PMS-X复合气凝胶的结晶和熔融轨迹基本相同，在17.59 ℃及26.59 ℃分别有1个放热和吸热峰，表明气凝胶和三聚氰胺海绵的加入对相变材料的相变温度影响不大，没有出现由于过冷产生的滞后效应，PMS-X复合气凝胶的熔融焓和结晶焓与吸附时间成正比，MEPCM是复合材料中相变焓的重要贡献，因此其含量越高相变焓值也随之增加。PMS-5复合气凝胶具有最大的熔融焓，高达75.05 J/g，为纯MEPCM的50.2%，说明MEPCM在复合材料中的质量比达到50%以上。本实验制备的PMS具有在建筑应用中适宜的相变温度和较高的蓄-放热能力。

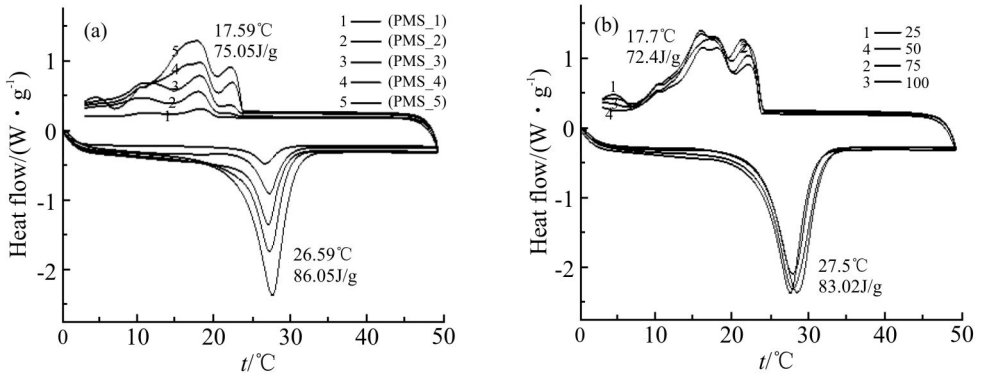

Fig. 6 DSC curves of (a)PMS-X and of (b)PMS-5 thermal cycle

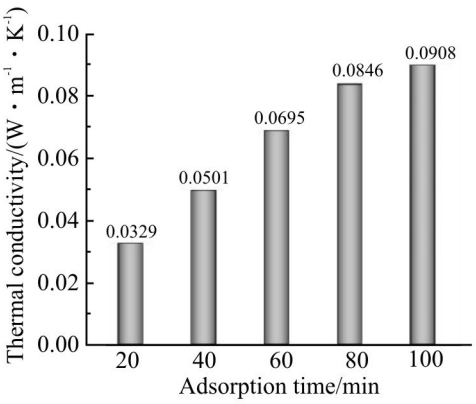

Fig. 7 Thermal conductivity of PMS-X with different MEPCM adsorption time

Fig.6(b)展示了PMS-5在25，50，75个相变循环后

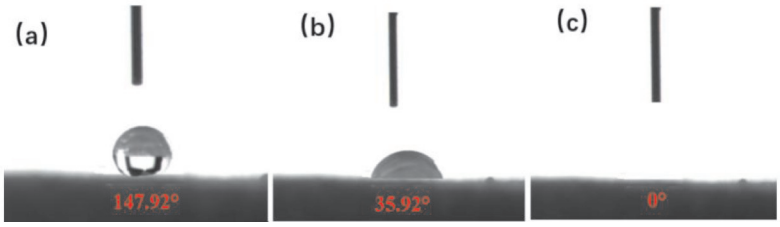

Fig. 8 Contact angles of different samples
(a): PMS-5 after surface modification; (b): PMS-5 without surface modification; (c): MF

的DSC曲线。经过多次热循环后的DSC曲线与原曲线基本相同，相变温度和热焓值的差别极小。当完成100次热循环后，相变温度在27.5 ℃左右，相变潜热减少了2.65 J/g，降低了3.5%，这说明复合材料的热循环稳定性良好，且未发生明显相变材料泄露的问题。

2.4.2 PMS隔热性能分析：PMS_{-x}复合材料的导热系数随着MEPCM的增加而增大，因为气凝胶与MF泡沫相比，MEPCM的导热系数较大且热导率很大程度上受密度影响，固体组分的贡献、较高的密度导致较大的热导率。虽然MEPCM会增加多孔体相材料的热导率，从而降低其隔热性能。但由于相变材料的增加会提高材料的蓄热容量，一部分能量通过骨架传热传输至相变材料，从而降低热量向空间的传输，所以该材料可以实现通过多孔结构隔热与相变材料的蓄热双向效果。

多孔材料的隔热效果与材料的吸湿性能直接相关，镂空结构的MF和多孔结构的气凝胶均为良好的吸附材料。特别是气凝胶表面未改性时存在大量羟基，为亲水状态。故该类材料如果长期在自然环境中使用孔隙会被溶剂小分子占据，特别是水分子，造成总体的隔热性能下降。因此通过硅烷偶联剂HMDZ对复合材料表面进行改性，改性后硅基气凝胶表面的—OH通过脱水缩合被CH_3基团取代。从Fig.8所示的接触角结果可以看出，单纯MF的接触角是0°，为亲水表面；而未改性PMS复合材料接触角约为35.92°，主要为表面微纳结构产生的结构疏水；而经过硅烷偶联剂改性复合材料表面接触角增加到147.92°，达到超疏水效果，能够更好地保证材料在长期使用过程中的保温隔热效能。

3 结论

通过真空吸附法和原位溶胶法制备得到负载相变微胶囊的三聚氰胺/二氧化硅柔性气凝胶（PMS）复合材料。在引入相变材料的同时能够完整地保留气凝胶的网络结构，并通过MF海绵吸附MEPCM提升复合材料的力学性能。良好的基体材料及界面结合使得复合材料整体结构更为稳定，力学性能明显提升。气凝胶和MF海绵轻质骨架有效提升了材料的储热性能，焓变值最高可达75.05 J/g，PMS经过100次冷热循环后热焓损失极小。复合材料表现出良好的相变增强隔热性能，在建筑环境精确控温的热控应用方面具有潜在应用价值。

参考文献：

[1] 李风雷, 尹璐, 赵吉,等. 以能源转型推进“碳中和”的北欧经验借鉴与中国方案初探[J]. 可再生能源, 2021, 39(10): 1308-1313.
Li F L, Yin L, Zhao J, *et al*. The Nordic experiences and China's choices for improving "Carbon Neutrality" by energy transition [J]. Renewable Energy Resources, 2021, 39(10): 1308-1313.

[2] Haribabu K. Green energy for environmental sustainability[J]. Chemical Engineering & Technology, 2021, 44: 810.

[3] Sebestyén V. Renewable and sustainable energy reviews: environmental impact networks of renewable energy power plants[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 151: 111626.

[4] Ahmad L, Khordehgah N, Malinauskaite J, *et al*. Recent advances and applications of solar photovoltaics and thermal technologies[J]. Energy, 2020, 207: 118254.

[5] 尚建丽, 倪勃. 海泡石相变材料的制备及热湿性能的试验研究[J].非金属矿, 2014, 37(3): 5-7.
Shang J L, Ni B. Prepared of Sepiolite Phase Change Material and Study on Their Thermal and Moisture Performance[J]. Non-Metallic Mines, 2014, 37(3): 5-7.

[6] Jin W Z, Jiang L H, Chen L, *et al*. Preparation and characterization of capric- stearic acid/montmorillonite/graphene composite phase change material for thermal energy storage in buildings[J]. Construction and Building Materials, 2021, 301: 124102.

[7] Yan Q H, Meng Z Y, Luo J R, *et al*. Experimental study on improving the properties of rock wool and glass wool by silica aerogel[J]. Energy & Buildings, 2021, 247: 111146.

[8] Sun Y L, Wang R, Liu X, *et al*. Synthesis and performances of

phase change microcapsules with a polymer/diatomite hybrid shell for thermal energy storage[J]. Polymers, 2018, 10: 601.

[9] Mazlan M, Rahmani- Dehnavi M, Najafi G, *et al*. Thermal efficiency analysis of the phase change material (PCM) microcapsules[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2021, 48: 101557.

[10] 乐弦,陈俊勇,李华鑫,等.气凝胶材料的结构强化研究进展[J].硅酸盐学报,2021, 49(4): 681-691.
Yue X, Chen J Y,Li H X, *et al.* Research Progress in Structure Strengthening of Aerogels[J].Journal of the Chinese Ceramic Society, 2021, 49(4): 681-691.

[11] 李静, 李绍伟, 蔡迪,等.石墨烯气凝胶复合相变材料的热物性研究[J].物理学报, 2021, 70(4): 123-131.
Li J, Li S W, Cai D, *et al*. The study of thermophysical properties of graphene aerogel composite phase change materials[J].Acta Physica Sinica, 2021, 70(4): 123-131.

[12] 苏磊静,丁雪佳,雷晓慧,等.聚烯烃包覆石蜡相变材料的结构和初步热性能[J].化工进展, 2013, 32(4): 853-856.
Su L J, Ding X J, Lei X H, *et al*. Structure and thermal properties of phase change materials based on polyolefin cladded paraffin wax blends[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, 32(4): 853-856.

[13] Du A, Liu M F, Huang S M, *et al.* Thermal failure analysis of fiber- reinforced silica aerogels under liquid nitrogen thermal shock[J]. Molecules, 2018, 23: 1522.

[14] Rege A, Voepel P, Okumus E, *et al.* Temperature- dependent stiffening and inelastic behavior of newly synthesized fiber-reinforced super flexible silica aerogels[J]. Materials, 2019, 12: 2878.

[15] 马佳, 沈晓冬, 崔升,等. 纤维增强二氧化硅气凝胶复合材料的制备和低温性能[J].材料导报, 2015, 29(20): 43-46.
Ma J, Shen X D, Chui S, *et al*. Preparation and low-temperature properties of fiber reinforced SiO_2 aerogel composites[J]. Materials Review, 2015, 29(20): 43-46.

Structure and Properties of Melamine/Silicon Dioxide Flexible Aerogels Loaded with Phase Transition Microcapsules

Jing Li, Jie Huang, Yiting Zhang, Yajing Li, Jianming Rui, Peilin Ma, Bo Zhang
(*School of Material Science and Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China*)

ABSTRACT: In order to further expand the functional application of aerogel materials and make them more widely used in building thermal insulation and energy saving, phase change microcapsules (MEPCM) modified with vacuum adsorption particles were prepared using melamine sponge (MF) as skeleton support, melamine/silicon dioxide flexible aerogels (PMS) loaded with phase change microcapsules were prepared by in situ growth of silica- based aerogels through sol- gel method. The effects of the phase change microcapsule loading and gel temperature on the structure and properties of the composites were studied. The results of scanning electron microscope analysis show the the phase change microcapsules are adsorbed inside the MF skeleton, the aerogel particles grow on the microcapsule and its surface, the specific surface area varies from 608 m^2/g to 159 m^2/g, and the pore diameters are 1~5 nm and 10~50 nm. The differential scanning calorimetry (DSC) shows that the phase change temperature of PMS is suitable for building thermal insulation, the enthalpy of phase change can reach 75.05 J/g, and the enthalpy loss is very small after several cycles. The composite material forms a stable macrostructure and its mechanical properties are improved obviously, which lays a foundation for its application in the field of building thermal control.

Keywords: phase change material; aerogel; composite material; intensifies