



ISSN 1001-9731
CODEN GOCAEA

《CAJ-CD规范》执行优秀奖期刊
中国精品科技期刊

功能材料[®]

JOURNAL OF FUNCTIONAL MATERIALS



GONGNENG
CAILIAO

第七届中国功能材料及其应用学术会议

论文集 **2** (共7册)

2010年10月 湖南 长沙

功能材料

论文集(第2分册)2010年10月

目次

快速沉积链状碳纳米管薄膜及场致电子发射特性	姚宁,王执乾,邢宏伟,等(001)
高密度聚乙烯/炭黑/聚苯胺复合材料 PTC 性能研究	周建,贾少晋,江平开,等(004)
微胶囊型相变材料制备与应用的研究进展	邹光龙,付维军(008)
石墨缓冲层对有机电致发光器件性能的影响	姚宁,邢宏伟,穆慧慧,等(013)
热电氧化物材料研究现状	韩笑祯,王军,程海峰,等(016)
纳米周期结构红外隐身材料的制备及性能分析	杨辉,谢卫,张拴勤,等(022)
两步法制备锂离子电池正极材料 LiCoO_2 的研究——前驱物合成工艺	唐仁衡,王英,肖方明,等(026)
疏水介孔 SiO_2 气凝胶的低成本制备与性能表征	刘红霞,唐帆,邵荣,等(030)
掺氮纳米金刚石薄膜制备及电学性能研究	王明磊,姚磊,薛长山,等(033)
中间相碳微球(MCMB) 复合材料的液相烧结制备及性能研究	王茂华,浦琦伟,姚超(036)
Ga 和 Ti 掺杂 NdFeB 永磁体矫顽力的研究	泮敏翔,葛洪良,张朋越,等(039)
新型镧三元配合物 $\text{La}(\text{cin})_2(\text{imi})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成及热稳定性、荧光、抗菌性能	于太保,徐卫兵,周正发,等(044)
$(\text{La}_{1-x}, \text{Tb}_x)_2\text{O}_3\text{S}$ 纳米粉体的共沉淀法合成及光致发光研究	连景宝,王秉新,李晓东,等(049)
SGDC / $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ 复合连接材料的性能研究	卢肖永,丁岩芝,徐俊,等(053)
多孔 Fe-Ni 合金粉末的制备与电磁特性	王丹,高培,王雪,等(057)
AgBr/HAP 的离子交换法制备及其对甲基橙的可见光催化降解	林海莉,曹静,罗邦德,等(061)
多孔金属材料在强化传热领域的应用与研究进展	李勇进,丁英杰,刘小翠(065)
导电高分子/无机半导体复合光催化剂的研究进展	孙勇,房晶瑞,王鲁东(069)
缺陷一维光子晶体传输特性的研究	高艳,王海锋(072)
TiC/Fe 复合材料制备工艺及其改性研究进展	邹丽艳,孙志平,张国俊(076)
PNPMI-b-PDMMAM-CdS/CdSe/ZnS 纳米复合材料的三阶非线性光学性质研究	董延茂,路建美,纪顺俊,等(080)
稀土金属掺杂 ZnO 磁学和光学性质的第一性原理研究	杨磊,方源达,宋丹丹,等(085)
纳米 La_2O_3 或 CeO_2 添加对 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 润滑添加剂磨擦修复特性的影响	毛健,赵立涛,程鹏,等(089)
PANI/ MnO_2 复合空气电极的电化学制备及性能研究	邓姝皓,李惠,刘瑶琼,等(092)
高阻相对 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 磁电阻效应的影响	卫芬芬,熊曹水,熊永红(097)
钛镍形状记忆合金单晶的金相显微组织	吴欢,张清,侯智敏,等(102)
稀土掺杂复相陶瓷的制备与介电性能研究	李波,沈雷军,周永勃,等(106)
MOX 燃料的特点、制备工艺、应用现状与研究新进展	李锐,周洲,聂立红,等(110)

氧气低温等离子体改性 LDPE 薄膜的表面性能分析	解林坤, 柴希娟, 梁艳君, 等(115)
镓元素对铝活化作用的研究	马景灵, 文九巴, 李全安, 等(119)
MoS ₂ 空心微球的合成、表征及形成机理	李本侠, 王艳芬(123)
新型电池隔膜的研究现状及发展前景	孙亚颇, 焦晓宁(127)
石榴石型钒铝酸盐粉末合成研究	罗 岚, 雷 磊, 张 挺(132)
石墨水泥砂浆注浆钢纤维混凝土力-阻效应研究	洪 雷, 王淑梅(135)
测钢水低氧含量探头的研究现状	胡永刚, 肖建中, 夏 风, 等(138)
超级电容器二氧化锰电极材料的研究进展	刘不厌, 彭 乔, 孙 玥(142)
超级电容器 MnO ₂ 微米球的制备及其电化学性质	孙 玥, 彭 乔, 刘不厌(145)
木质素磺酸钙接枝聚丙烯酸吸水树脂制备研究	林 健, 牟国栋, 杨 雪(148)
微通道板真空烘烤氢还原工艺	乐务时, 陈 楠, 龙高群(152)
聚酰亚胺无机杂化膜材料的透明性研究	鲁云华, 王永飞, 肖国勇, 等(155)
聚烯烃中空纤维膜生物相容性改性的研究进展	黄建琴, 刘 振(158)
有机电致发光器件及其封装研究进展	李建祥, 李军建, 杨 威, 等(163)
动脉血管支架设计与支撑性能研究	邵长飞, 董何彦, 刘振峰(167)
溶胶-凝胶法制备 Mn ²⁺ 掺杂的 MgSiO ₃ 和 Mg ₂ SiO ₄ 红色长余辉	于 洋, 孙洪巍(169)
退火温度对 ZnO: Er ³⁺ 纳米晶发光性质的影响	宋国利, 方香云, 苏春艳(174)
基于偶极子理论的磁流变液链化机理研究	张进秋, 孔亚男, 张 建(178)
水雾化法 Fe _{73.5} Cu ₁ Nb ₃ Si _{15.5} B ₇ 纳米晶磁粉芯制备及性能研究	唐 坚, 连法增, 张莉莉(182)
SiO ₂ 微球和 Co/SiO ₂ 的自组装合成及其太阳光催化活性	缪应纯, 王家强, 翟忠标(185)
超临界水流动式纳米材料制备技术	翁小乐, 吴忠标(189)
Gasar 多孔金属过滤材料孔隙结构的研究	李勇进, 刘小翠(193)
高密度 ITO 靶材的成形工艺及理论分析	马晓波, 钟景明, 孙本双, 等(195)
Fe _{73.5} Si _{13.5} B ₉ Cu ₁ Nb _{3-x} Mo _x (x=1, 2, 3) 非晶薄带的晶化动力学	徐勇攀, 刘 静, 甘章华, 等(200)
纤维素在可生物降解复合材料中的研究进展	金立维, 储富祥(204)
一种水泥基金属手性材料的吸波性能	戴银所, 陆春华, 倪亚茹, 等(208)
CO ₂ 激光辐射消除玻璃边缘微裂纹的研究	张 一, 韩建军(211)
短纤维增强树脂复合材料强度预测	魏凤春, 张琳琪, 张 恒(214)
壳聚糖希夫碱金属配合物催化不对称水合反应的研究	贾宏玲, 王丽霞, 王自为, 等(218)
OLED 封装材料气体渗透率测试的发展	杨 威, 李军建, 李建祥, 等(220)
木薯淀粉改性干酪素标签胶的制备	吴雄志, 孙 楠(225)
新型全固态聚磷腈电解质的制备与性能	杨明山, 刘建伟, 于 今, 等(227)
Al ₂ O ₃ -MgO 复合掺杂钛酸锶钡陶瓷的显微结构和介电性能研究	胡国辛, 高 峰, 曹 宵, 等(232)
K 含量对 0.94[(Na _{0.96-x} K _x Li _{0.04}) _{0.5} Bi _{0.5}] ₂ TiO ₃ -0.06Ba(Zr _{0.055} Ti _{0.945})O ₃ 陶瓷性能的影响	盖志刚, 冯元元, 张 勇, 等(237)
C ₂₈ H ₁₈ O ₁₀ N ₄ C ₁₂ 水溶液中的聚合物长度与温度的关系	刘 辉(240)
碳纳米管对氢氧化镍电极材料结构及电化学性能的影响	张正刚, 李延伟, 姚金环, 等(243)
激光分子束外延生长高质量的 CeO ₂ 薄膜	陈 军, 葛芳芳, 张洪量, 等(247)
(Ba _{1-x} Sr _x)(Zn _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ 微波介质陶瓷的晶格畸变	石 锋(250)

含硅类金刚石膜的研究进展	刘 璨, 兰惠清, 王 洋(254)
干冰微粒喷射清洗技术的研究进展	王晓辉, 李军建, 李建祥, 等(259)
钢化玻璃应变率相关的动态本构关系	李 磊, 安二峰, 杨 军(262)
高压铝电解电容器用 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合阳极氧化膜的制备	班朝磊, 邵 鑫, 朱淑芹(268)
新型壳聚糖接枝共聚物载药纳米粒子的制备与表征	冯博华, 张子勇, 殷旭东, 等(271)
磁性流体直线行波泵的研究	赵 猛, 邹继斌(278)
“海欧石”释放负离子功能毛巾的研制	刘玲玲, 李青山(281)
磁控溅射及后退火制备 Ag 纳米颗粒薄膜	方 威, 肖湘衡, 彭堂超, 等(284)
酞菁锌杂化半导体材料的合成及其气敏性研究	李 赞, 雷廷平, 姜文锐, 等(289)
硫掺杂黑硅制备和表征	刘邦武, 刘 杰, 李超波, 等(293)
膜厚对亚波长铝光栅红外反射率的影响	卓丽霞, 唐 武, 戴 瑶, 等(296)
聚苯胺/丙烯酸酯复合物涂层的制备和应用研究	钟发春, 孙 毅, 徐 涛, 等(299)
基于均匀设计研究在球磨机中制备表面改性空心微珠	崔 健, 陈国需(304)
多功能 8-羟基喹啉衍生的电致发光特性的研究	欧阳新华, 霍延平(309)
新型功能化离子液体的微波合成及表征	樊丽华, 侯彩霞, 聂 阳, 等(313)
1,2,4,5-四[4-N,N-二(4-溴苯基)氨基苯乙烯基]苯的三光子吸收	吉 彦, 钱 鹰, 胡凯明, 等(316)
新型红外吸收半胱氨酸分子传感器材料的制备及性能	严正权, 周美芳, 冯益虎, 等(319)
Preparation of porous $\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ composite by template method	WANG Feng, MA Shu-yun, DONG Qiu-yun(321)
相变蓄能材料热性能的研究	邱 林, 刘 星, 王 偲(325)
四面体非晶碳作为薄膜声表面波器件增频衬底的研究	朱嘉琦, 雷 沛, 韩杰才, 等(328)
一种纳米晶 W-Cu 合金药型罩的研制	李晓杰, 王占磊, 闫鸿浩, 等(333)
有机/无机分子杂化材料的构筑与激光防护性能	苏新艳, 光善仪, 徐洪耀(337)
蝉翼状 CuO 纳米片的制备及其对有机挥发份气体的吸附特性研究	马兴法, 张青青, 高明军, 等(339)
W-Mg 密度梯度飞片的设计及制备	高阿婷, 朱德贵(344)
不同外场条件下碳基铁磁流变液摩擦磨损性能研究	胡志德, 晏 华(347)
以聚合物为原料的单分散微球的制备及其应用	刁瑞玉, 刘晨光(350)
硬盘磁记录材料及其靶材制备技术	范 亮, 王欣平, 董亭义(355)
染料敏化太阳能电池的钛片基柔性光电极的光电化学行为研究	范 科, 彭天右, 柴 波, 等(358)
钛酸丁酯在染料敏化太阳能电池柔性电极制备中的应用研究	范 科, 彭天右, 柴 波, 等(360)
夹层阻尼结构损耗因子影响因素研究	王 焱, 宋国晶, 孙明昌, 等(362)
基于快速成型技术的个性化设计制造颅颌骨的研究进展	陈德敏(366)
超疏水自清洁表面研究进展	宋丽云, 彭顺金(371)
Halbach 阵列的磁场仿真	黄 平(376)
Heating rate on the influence of characteristics of MgO/Fe nano particles	KONG Yuan-yuan, MA Nan-gang(378)
PRGD/PDLLA/ n -HAP scaffolds for peripheral nerve regeneration	WANG You-fa, YAN Yu-hua, LI Shi-pu, et al(382)
Dy^{3+} 激活的 $\text{SrLa}_{1-x}\text{AlO}_4$ 材料发光特性研究	邹兆贵, 王吉有, 刘 宾, 等(386)

二水草酸钴在空气中热分解过程的研究	傅小明, 杨在志, 刘照文(389)
锯齿状 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 纳米片的合成及其电化学性能研究	陈继章, 杨立, 房少华, 等(392)
金属多孔材料渗透性能研究现状	许佩敏, 杨延安, 左彩霞, 等(394)
锌含量对钛表面钙磷涂层结构的影响	杨大颐, 齐民, 张静莹, 等(398)
熔融制备储热调温丙烯酸共聚物纤维	张兴祥, 高希银, 韩娜, 等(401)
常温微胶囊相变材料的制备及其热力学性质的研究	李志广, 米伟娟, 黄红军, 等(405)
一种高比表面酚醛基多孔碳材料的制备	李启汉, 黎海超, 陈水挟(407)
$\text{La}_2\text{O}_3/\text{MoSi}_2$ 复合微粒掺杂对烧结钼热学性能的影响	咎秀颀, 王德志, 徐兵(410)
$\text{Li}_3\text{V}_{(2-2x/3)}\text{Mg}_x(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 正极材料的制备及其性能研究	黄建书, 刘开源, 房少华, 等(413)
丝素蛋白/硅酸钙复合多孔材料的制备及性能研究	朱海霖, 吴斌伟, 冯新星, 等(414)
载银抗菌敷料的研究进展	李钊, 田丰, 刘圣军, 等(418)
Influence of surface oxygen vacancies on the photocatalytic activity of nanocrystalline TiO_2	ZHANG Hua-rong, LIANG Yong, TAN Ke-qi, et al(422)
生物医用纯镁非晶态微弧氧化陶瓷涂层的制备及耐蚀性能	赵立臣, 崔春翔, 王倩, 等(426)
用于非真空太阳能吸热管的莫来石结合碳化硅高温涂层的研制	徐晓虹, 蹇少阳, 吴建锋, 等(430)
涂覆 Er-Ce 共掺杂 TiO_2 薄膜镁渣滤球光催化性的研究	吴建锋, 李红丽, 徐晓虹, 等(435)
铀解吸氙氟混合气的同位素效应	黄刚, 龙兴贵, 梁建华, 等(439)
4H-SiC 混合 PiN/Schottky 二极管的一种复合终端结构的研究	黄健华, 吕红亮, 张玉明, 等(442)

快速沉积链状碳纳米管薄膜及场致电子发射特性*

姚 宁^{1,2},王执乾²,邢宏伟²,李全友²,秦玉华²,张兵临²,王英俭¹

(1. 中国科学院 安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;

2. 郑州大学 物理工程学院 材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450052)

摘 要: 以镀有 Ti 层的 Al₂O₃ 为衬底,在微波等离子体化学气相沉积系统中,以 CH₄ 和 H₂ 为反应气体,快速制备了碳纳米管薄膜(沉积时间仅 1min)。通过 SEM、TEM 和 Raman 光谱观察了薄膜的表面形貌,分析了薄膜的微观结构。结果表明,高密度、分布均匀、缺陷多、锥形的链状碳纳米管在衬底上生长。在高真空中测试了薄膜场发射特性,其开启电场为 1.66 V/ μ m,在 3.33V/ μ m 电场下,其场发射电流密度达到 4.0mA/cm²,发射稳定,是一种比较有前途的场发射冷阴极材料。

关键词: 碳纳米管;微波等离子体化学气相沉积;场发射

中图分类号: O462.4

文献标识码: A

1 引 言

碳纳米管自从发现以来一直受到人们的广泛关注^[1]。由于碳纳米管的许多结构特点,如纳米级尖端、大长径比、高强度、高韧性、良好的热稳定等,使其可以作为理想的场发射材料应用于场发射电子枪、平板显示器、原子力显微镜、探针等多种设备和器件中^[2-4],因此,近年来由碳纳米管构成的场电子发射体的制备与性能研究又成为场发射领域的一个新热点。

目前合成碳纳米管的方法主要有电弧法、激光熔蒸法、高温分解法和化学气相沉积法等^[5-7]。化学气相沉积法由于所制备的碳纳米管纯度高、产量大,因而更被科研工作者所青睐。在化学气相沉积系统中,影响碳纳米管生长的因素有很多,如沉积时间、沉积温度、碳源种类以及催化剂等。大多数研究小组制备的碳纳米管沉积时间都相对较长(>5min)^[8-10],如表 1 所示。

表 1 不同小组沉积碳纳米管的时间

Table 1 The preparation time of the CNTs by different groups

作者	气源	沉积时间(min)	文献
Cui H, et al	CH ₃ /NH ₃	40	[8]
Srivastava S K, et al	H ₂ /N ₂ /C ₂ H ₂	15	[9]
Liao K H, et al	H ₂ /CH ₄	5	[10]

本文采用微波 CVD 方法在沉积时间仅为 1min 的条件下快速制备了碳纳米管薄膜。利用扫描电镜和透射电镜对碳纳米管的形貌进行了表征,发现碳纳米管

呈链状结构,并对其进行场发射性能测试。

2 实 验

采用微波等离子体化学气相沉积方法,在含有催化剂的 Ti/Al₂O₃ 衬底上快速生长碳纳米管薄膜。首先,用磁控溅射法在抛光的陶瓷片上镀 200nm 厚的 Ti 膜。然后,用含有 Fe 掺杂的 SiO₂ 研磨粉研磨镀 Ti 的陶瓷片,使 Fe 颗粒分布在凹凸不平的 Ti 薄膜中,作为生长 CNTs 的催化剂。最后,将研磨后的 Ti/Al₂O₃ 衬底放入微波 CVD 反应室中。沉积时,抽真空至 2Pa,然后通入流量为 100mL/min 的氢气(用于活化催化剂),直至压强升至 6.2 $\times$ 10³Pa,微波功率为 1700W,待反应室温度稳定在 800℃时通入流量为 14mL/min 的甲烷。反应时间为 1min,关闭氢气和甲烷气流,终止反应,待反应室温度降至室温后取出样品。

用场发射扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和拉曼光谱(Raman)观察所制备薄膜的表面形貌,分析薄膜的微观结构。以碳纳米管薄膜为阴极,镀有荧光粉的 ITO 玻璃为阳极,两极间距为 270 μ m,采用二极管结构,在真空度为 5 $\times$ 10⁻⁵Pa 的条件下进行场发射性能测试。

3 结果与讨论

图 1 是 CNTs 的 SEM 图像。由图 1 可看出,高密度的碳纳米管随机匍匐在衬底表面,呈弯曲状态,取向无序,分布均匀,碳管的长度大约 3~5 μ m,而且管壁多有颗粒成份。

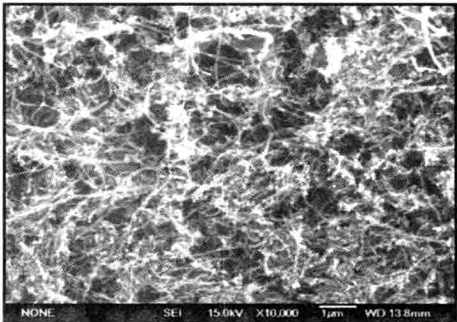


图 1 样品的 SEM 图像

Fig 1 SEM of the CNTs film

图 2 是 CNTs 的 TEM 图像。从图 2 可以看出,碳纳米管呈链状结构,这是文献中没有报道过的新型

* 收到稿件日期:2010-03-11 通讯作者:姚 宁
作者简介:姚 宁 (1961—),男,河南人,博士,副教授,从事发光器件的研究。

结构。可以清楚看出,碳管直径大致为 40~60nm,链状碳纳米管是由许多规则的碳锥排列组成的。我们在相同实验条件下,以未研磨的 Ti/Al₂O₃ 为衬底进行 MPCVD 生长实验,结果发现没有 CNTs 生成,这说明使用掺杂 Fe 微粒的研磨粉研磨是促使链状 CNTs 生长的重要因素。链状碳纳米管的形成机理有待进一步研究。

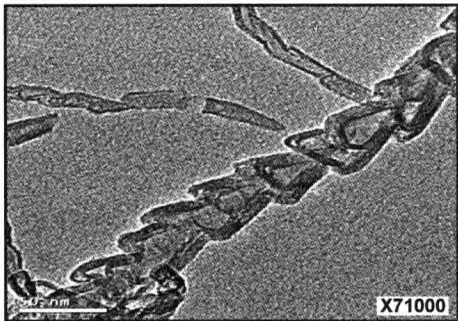


图 2 样品的 TEM 图像

Fig 2 TEM of the CNTs film

图 3 为样品的拉曼光谱图。图中位于 1400.5 和 1370.6cm⁻¹两处的峰为 Al₂O₃ 衬底的 Raman 峰。位于 1331.2 及 1578.7cm⁻¹处有两个强峰,其中位于 1578.7cm⁻¹处的 G 峰对应于石墨结构的 E_{2g} 模,它是由于二维六角石墨层中的 sp² 键引起的^[11];位于 1331.2cm⁻¹的 D 峰与六角石墨层中的含碳杂质和缺陷的存在有关,表明碳纳米管薄膜中存在碳化物颗粒、卷曲石墨片中的缺陷以及非晶碳成份^[12]。纯净石墨的 G 峰在 1582cm⁻¹处,管中的缺陷引起 G 峰的蓝移,而 CVD 方法制备的 CNTs,管壁上常包覆有催化剂颗粒,催化剂引起管中缺陷,因而该碳纳米管结构中应存在很多缺陷。

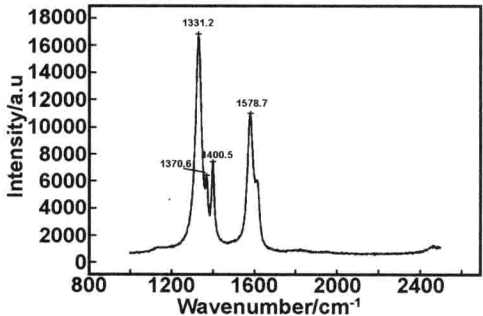


图 3 样品的 Raman 光谱图

Fig 3 Typical Raman spectrum of the CNTs

图 4 为样品的电流密度-电场特性曲线。从中可以看出,所制备的碳纳米管薄膜具有良好的场发射特性,开启场强为 1.66V/μm,在电场为 3.33V/μm 时样品的发射电流密度为 4.0mA/cm²。这明显优于文献中一般报道的结果^[13,14]。其相应的 F-N 曲线呈直线,说明电子发射的机理为隧道效应引起的场致电子发射。图 5 为样品在 E=3.33V/μm、j=4.0mA/cm² 发光时的 CCD 照片,显示电子轰击阳极荧光粉所呈现的发光光斑,发光点分布较均匀,在该条件下连续工作

30min 仍很稳定。因阳极和阴极距离只有 270μm,阳极发光点数目应该与阴极发射点数目相对应,可计算的场致电子发射的发射点密度>10³/cm²。表 2 为场发射性能的比较结果。

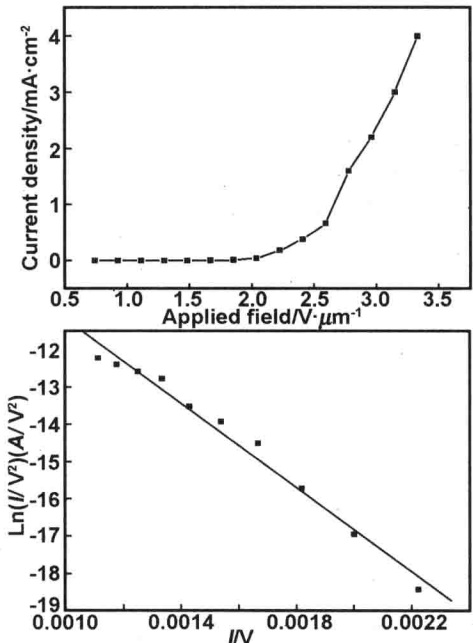


图 4 样品的 I-V 曲线和 F-N 曲线

Fig 4 *j*-*E* characteristics and corresponding F-N plot of the CNTs

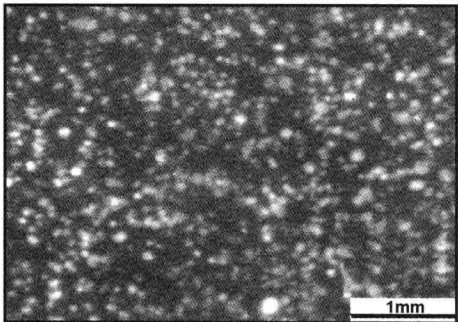


图 5 样品的 CCD 照片

Fig 5 Field emission images of CNTs film

表 2 场发射性能比较

Table 2 Comparison of field emission properties

开启电场(V/μm)	电流密度(mA/cm ²) (E=3.15V/μm)	文献
1.9	1.5	[13]
2.8	0.10	[14]
1.66	3.0	本文

场发射测试显示出所制备的碳纳米管薄膜具有良好的场致电子发射能力。实验表明,使用含 Fe 颗粒的研磨粉对衬底进行研磨,不仅使基底产生不规则的突起,而且使 Fe 催化剂的活性得到提升。基底的不规则突起可以使碳纳米管的增强因子大大增加;Fe 催化剂活性的提升可以实现碳管的快速沉积。所以我们使用含 Fe 催化剂颗粒的研磨粉对基底进行研磨,实现了快速沉积碳纳米管薄膜,并且碳管呈锥形的链状结构。

我们分析认为锥形的链状结构也可能提升场发射特性,有待进一步研究。

4 结 论

用 MPCVD 方法快速制备了碳纳米管薄膜,并用 SEM、TEM 和 Raman 光谱对其形貌和结构进行了分析。结果表明,高密度、分布均匀、缺陷多、锥形的链状碳纳米管在衬底上生长。在高真空室中测试了薄膜场发射特性,开启电场为 $1.66\text{V}/\mu\text{m}$,在电场为 $3.33\text{V}/\mu\text{m}$ 时,发射电流密度为 $4.0\text{mA}/\text{cm}^2$,发射点密度 $> 103/\text{cm}^2$,较均匀,是一种比较有前途的场发射冷阴极材料。这种场发射性能优越的链状碳纳米管薄膜值得进一步研究。

参考文献:

- [1] Iijima S. [J]. Nature, 1991,354(7):56-58.
- [2] Yuan Guang, Li Shuwei, Li Shuwei. [J]. Chin J Lumin, 2003, 24 (3):309-312(in Chinese).
- [3] Choi W B, Chung D S, Kang J K, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1999,75(20):3129-3131.
- [4] Saito Y, Uemura S, Hamaguchi K. [J]. J Appl Phys, 1998,37 (2):L346-L348.
- [5] Iijima S, Ichihashi T. [J]. Nature, 1993, 363:603-605.
- [6] Thess A, Lee R, Nikolaev P, et al. [J]. Science, 1996, 273(5274):483-487.
- [7] Fan Zhiqin, Yao Ning, Zhang Binglin. [J]. Chin J Lumin, 2004 ,25 (6) :734-737(in Chinese).
- [8] Cui H, Zhou O, Stoner B R. [J]. J Appl Phys, 2000, 88 (10):6072-6074.
- [9] Srivastava S K, Vankar V D, Kumar V. [J]. Thin Solid Films[J]. 2006, 515(4):1552-1560.
- [10] Liao K H, Ting J M. [J]. Diamond Relat Mater, 2006, 15(9):1210-1216.
- [11] Kawashima Y, Katagiri G. [J]. Phys Rev B, 1999,59 (1):62-65.
- [12] Li Wenzhi, Zhang Hao, Wang Chaoying, et al. [J]. Appl Phys Lett, 1997,70(20):2684-2686.
- [13] Kumar A, Pushparaj V L, Kar S, et al. [J]. Appl Phys Lett, 2006, 89(16):163120(1-3).
- [14] Gao Han, Mu Cheng, Wang Fan, et al. [J]. Appl Phys, 2003,93(9):5602-5605.

Deposition of chain-like carbon nanotubes film and its field emission properties

YAO Ning^{1,2}, WANG Zhi-qian², XING Hongwei², LI Quan-you²,
QIN Yu-hua², ZHANG Bing-lin², WANG Ying-jian¹

- (1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. Materials Physics Laboratory of Education Ministry of China, and Department of Physics , Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: Chain-like carbon nanotubes (CNTs) film was rapidly prepared on the titanium-coated ceramic substrate by using the microwave plasma enhanced chemical vapor deposition (MPCVD) system with the reactive gases of CH_4 and H_2 . Prior to deposition, the substrates were grinded with SiO_2 powder with Fe dopant. the mixture gas of methane (CH_4) and hydrogen (H_2) was introduced into the chamber. The flow rates of CH_4/H_2 were controlled at $14/100\text{mL}/\text{min}$ by mass flowler, respectively. The total pressure in the chamber was kept at 6.2kPa during the deposition. The microwave power of 1700W , worked at a frequency of 2450MHz , was applied during deposition. The deposition time was only 1min . The surface morphology and microstructures has been observed by SEM, TEM and Raman spectrum. The chain-like nano-tubes randomly distributed on the substrates. The nano-tubes are multi-wall with diameter of about $30\text{-}50\text{nm}$. The field emission characteristics in high vacuum chamber were measured. Its turn-on electric field was $1.66\text{V}/\mu\text{m}$. A current density of $4.0\text{mA}/\text{cm}^2$ was obtained at electric field of $3.33\text{V}/\mu\text{m}$. The results revealed that the as-deposited CNTs could be a good kind of field electron emitter.

Key words: carbon nanotube; MPCVD; field emission

高密度聚乙烯/炭黑/聚苯胺复合材料 PTC 性能研究*

周 建¹, 贾少晋¹, 江平开², 刘 臻¹

(1. 上海大学 化学工程与化学工艺系, 上海 200444;

2. 上海交通大学 上海市电气绝缘与热老化重点实验室, 上海 200240)

摘 要: 以高密度聚乙烯(HDPE)为基体,研究了聚苯胺/炭黑(PANI/CB)复合物在 HDPE 中的分散性,含量对 HDPE 结晶度的影响;HDPE/PANI/CB 三元复合体系 PTC 效应。结果表明,PANI/CB 复合物在 HDPE 中具有高的分散性和稳定性,随着 PANI/CB 复合物含量的增加,HDPE 结晶度下降;HDPE/PANI/CB 三元复合体系电阻率-温度曲线具有良好重现性。

关键词: 高密度聚乙烯;聚苯胺;炭黑;PTC 特性

中图分类号: TQ325.1; TQ325.1 **文献标识码:** A

1 引 言

由于炭黑的特殊物理性质,炭黑粒子间自聚作用大,难以在有机、无机及聚合物基体中分散均匀。而且,添加有炭黑的高分子复合材料的力学性能不仅取决于高分子基质的力学性能,还与炭黑和基质高分子的界面性能有关。因此,在炭黑表面接枝或包覆有机聚合物是解决这个问题的一种有效方法。近些年来,通过接枝或包覆炭黑再与高聚物共混来提高材料的机械性能和形貌稳定性已有了很大的发展^[1-4]。聚苯胺具有结构多样化、耐氧化和耐热性好等特点。聚苯胺及其衍生物不仅可通过质子酸的掺杂获得良好的导电性,而且可通过加入氧化剂或还原剂来使其骨架中的电子迁移发生改变,即“氧化还原掺杂”^[5]。掺杂后,聚苯胺及其衍生物的导电率可提高 10 个数量级以上,并可改善其在溶剂中的溶解性和加工性能。

为了得到优良的 PTC 材料,我们已经成功地通过乳液聚合的方法将丙烯酸酯包覆到炭黑的表面来改善 LDPE 性能^[4]。本文中我们主要以聚苯胺包覆炭黑,研究其在 HDPE 中的分散性,含量对 HDPE 结晶性的影响以及 PTC 稳定性。

2 实 验

2.1 实验药品

苯胺(分析纯),上海凌峰化学试剂有限公司;盐酸,国药集团化学试剂公司;过硫酸铵(分析纯),上海爱试化工有限公司;高密度聚乙烯(HDPE):5000S,兰州石化分公司石油化工厂,炭黑为山东临淄华光化工厂生产的工业品特导炭黑。

2.2 样品制备

2.2.1 PANI/CB 复合物的制备

称取 1.0g 的苯胺加入到盐酸溶液中,超声分散后加入一定量炭黑,超声分散并在机械搅拌下缓慢滴加定量的过硫酸铵盐酸溶液,反应 4h 后将产物用去离子水反复洗涤抽滤,至滤液呈中性,滤饼于 60℃ 下真空干燥 12h,研磨过筛后装入密封袋中避光保存。

2.2.2 HDPE/PANI/CB 复合物的制备

按配方将 HDPE 和 PANI/CB 在高混器中干混均匀,再在 1 L 密炼机中于 160℃ 下塑化 10min,出料、下片、切粒。片材在 25 t 平板硫化机上压片,压制成型条件:预热 8 min,热压 3 min,压力 18 MPa,温度 200℃,片材厚度 2mm。

2.3 性能表征

将片状样品液氮催断,镀金用导电胶黏结在样台上,采用日本电子 JSM-2010F 型扫描电子显微镜进行样品形态的扫描观测;将粉末样品稀释到无水乙醇,用透射式电子显微镜(日本 Jem-200 CX)透射电子显微镜(TEM)观察;粉末样品直接使用 X 射线衍射仪,(D/max-2550, Rigaku Corporation, Japan),范围从 5~70°,扫描速率为 7°/min。本实验使用的拉曼谱仪是 Thermo 公司的激光显微拉曼光谱仪,激发波长 632.8 nm,激光功率 0.50W,样品上的功率 0.28W,增益 1.0,光阑 14,分辨率 1.00cm⁻¹,扫描次数 64。复合物压片在 DSC 200PC 差示扫描量热仪上分析测试,温度范围是 20~200℃,升温速率为 10℃/min。电阻率及电阻率-温度曲线测定采用将两面覆有铜箔的试样,样片直径 1015mm,测试装置参照 ISO3915-1999 自行设计,并附有加热装置,升温速率为 2℃/min,沿厚度方向测试其不同温度下的电阻,并换算成电阻率。

3 结果与讨论

3.1 HDPE/PANI/CB 复合物的渗流特性

炭黑是导电复合材料的主要成份,它直接影响着 PTC 材料的电导率及开关特性。它的主要分布形态决定于其用量、表面活性、结构、粒径、比表面积及粒子在聚合物中的聚集形式等。图 1 是 HDPE/CB 和 HDPE/PANI/CB 复合物经模压成型的室温电阻率与炭黑含量关系曲线。可以明显看出,HDPE/PANI/CB 复合物的渗流阈值大大高于 HDPE/CB,这是由于纯

* 基金项目:国家自然科学基金资助项目(20604015);上海市教育委员会科研资助项目(06AZ062)。

收到稿件日期:2010-03-08

通讯作者:贾少晋

作者简介:周 建 (1983-),男,在读硕士,师承贾少晋副教授,从事介电高分子和高分子材料辐射改性研究。

周 建 等:高密度聚乙烯/炭黑/聚苯胺复合材料 PTC 性能研究

炭黑粒子间的相互作用力强,易于附聚,偏析程度高,导电网络易于形成,故临界炭黑浓度较低^[6];苯胺处理炭黑后,由于引入极性基团,在聚合物中能较好地起空间位阻屏障作用,阻止了炭黑粒子的再聚集,偏析程度下降,在较低浓度条件下不易形成导电通路,故临界炭黑浓度较高^[4]。

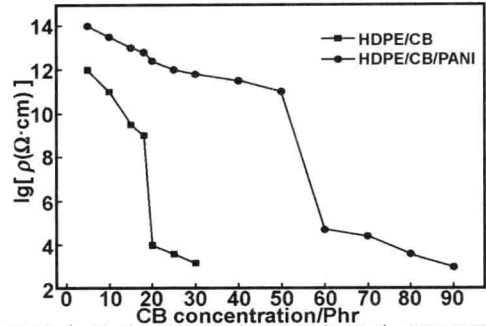


图 1 不同含量的 HDPE/PANI/CB 和 HDPE/CB 复合物的电阻率

Fig 1 Electrical resistivity of the HDPE/CB composites and HDPE/PANI/CB with different contents

3.2 TEM 和 SEM 图谱分析

炭黑是导电复合材料的主要成份,它直接影响着 PTC 材料的电导率及开关特性。图 2 是 CB 和 PANI/CB 透射电镜图,从图 2 中可以明显看出处理过的炭黑表面光滑,表层包覆一层聚苯胺。

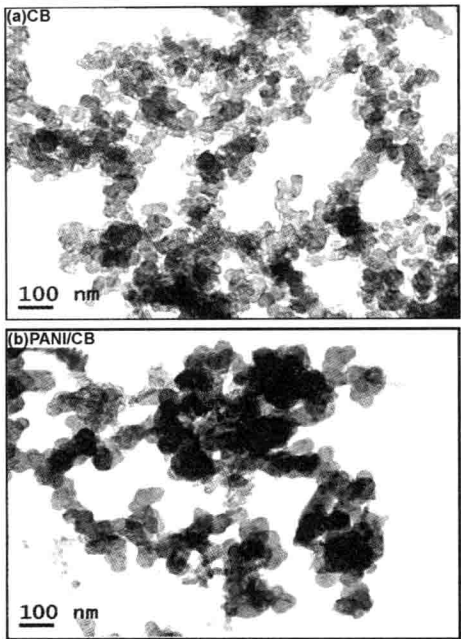


图 2 CB 和 PANI/CB 复合物的 TEM 照片

Fig 2 TEM graph of CB and PANI/CB composite

图 3 是 PANI/CB 复合物不同含量的 HDPE/PANI/CB 复合材料的 SEM 图。从图 3 中可以看出,聚苯胺/炭黑复合物能够比较好的分散在 HDPE 中,当含量的增加超过 15Phr,复合物基本都能够均一地分散在“网眼”当中。这可能是苯胺处理炭黑后,表面润湿,同时降低界面自由能;由于引入极性基团,在聚合物中能较好地起空间位阻屏障作用,阻止了炭黑粒子的再聚集,使得粒子大小分布均匀,分散效果十分显著。

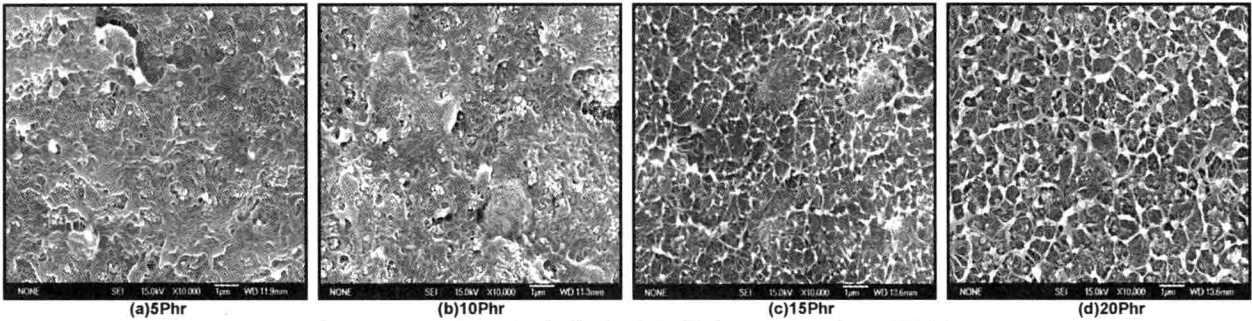


图 3 PANI/CB 复合物不同含量的 HDPE 的 SEM 图

Fig 3 SEM graph of HDPE with different contents of PANI/CB composites

3.3 HDPE/PANI/CB 复合物 XRD 分析

图 4 是不同聚苯胺/炭黑复合物含量的 HDPE/PANI/CB 复合材料的 XRD 曲线。由图 4(a)可知, $2\theta = 21.1^\circ$ 和 $2\theta = 23.1^\circ$ 是 HDPE 晶体衍射特征峰。从图 4(b)中可以看出,聚苯胺/炭黑复合物含量的增加使 HDPE 结晶峰强度减弱,说明随着聚苯胺/炭黑复合物含量的增加破坏了 HDPE 的结晶。从 DSC 曲线(图 5)上可以看出,随着聚苯胺/炭黑复合物含量的增加,对 HDPE 的熔融峰温度没有大的影响,但是可以看出放热峰面积逐渐变小。由于放热峰面积表示热焓的大小,表明结晶度的高低,从而可以进一步证明随着聚苯胺/炭黑复合物含量的增加 HDPE 结晶能力下降。

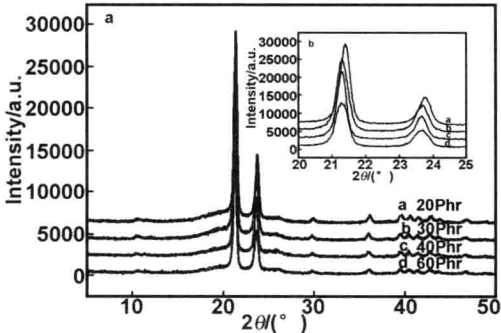


图 4 不同 PANI/CB 含量的 HDPE 复合物的 XRD 谱图

Fig 4 XRD patterns of HDPE with different contents of PANI/CB composites

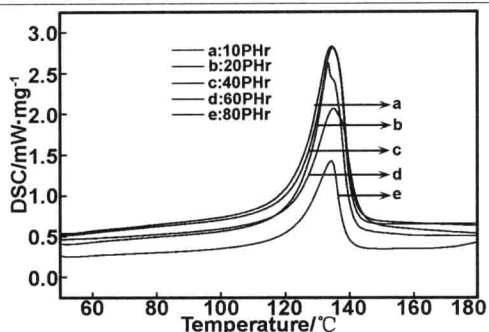


图5 不同 PANI/CB 含量的 HDPE 复合材料的 DSC 曲线

Fig 5 DSC cures of HDPE with different contents of PANI/CB composites

3.4 热循环对 PTC 性能影响

图 6 为 HDPE/CB 和 HDPE/PANI/CB 复合材料阻-温循环曲线。从图 6 中可以看出,三元复合物的 PTC 效应具有较高灵敏度,在 120°C 之后电阻才开始升高,并在 130°C 左右才达到最大值。图 7 为 HDPE/PANI/CB 的三元复合材料阻-温循环曲线。

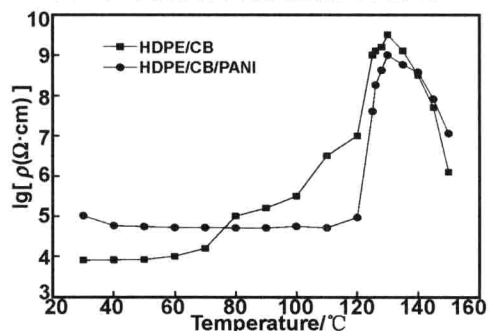


图6 HDPE/CB 和 HDPE/CB/PANI 复合材料的阻-温曲线

Fig 6 Resistivity-temperature curves of HDPE/CB and HDPE/CB/PANI composites

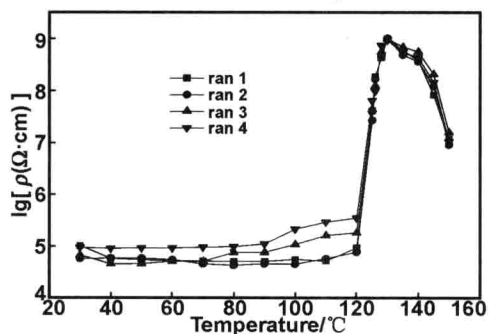


图7 HDPE/PANI/CB 三元复合材料的阻-温循环曲线

Fig 7 Reproducibility of resistivity-temperature curves upon repeated temperature cycling for HDPE / CB/ PANI composites (PANI/CB, 60Phr)

从图 7 中可以看出,经过 4 次循环后, PTC 强度基本没有变化,同时复合材料的电阻率-温度曲线具有良好的重现性。原因可以解释为,经过聚苯胺处理后,聚苯胺的引入破坏了炭黑的链状结构,粒子表面带有

部分极性基团, —NH 基团和 —Cl 基团与 CB 颗粒表面的极性基团容易形成氢键作用,使 CB 粒子表面形成较强的物理化学结合力,粒子与基体之间的相互作用有所增强。这种作用比 CB 粒子间团聚的分子间力大,使得 CB 粒子的自由运动受到限制,经过数次热循环后,CB 粒子的分散状态在冷却后可基本得到恢复,进而提高了 PTC 材料的粒子与基体的结构稳定性。

3.5 拉曼分析

为了证明氢键的存在,分别做了 PANI, HDPE/CB 和 HDPE/CB/PANI 的拉曼光谱,见图 8。从图 8 可以看出聚苯胺典型特征峰,例如,1168cm⁻¹为 C—H 的弯曲振动;1586 和 1380cm⁻¹应归于苯环和醌环的 C—C 伸缩振动特征峰^[7];1506、1330 和 1167 分别对应于 N—H 特征峰,C—N⁺• 伸缩振动特征峰和 C—H 的弯曲振动^[8];579cm⁻¹应归结为胺的变形特征峰,同时 525cm⁻¹应该为 C—N—C 扭转运动^[9]。虽然图形相似,但是依然可以从图中看出不同之处,如在 579cm⁻¹ 胺的变形特征峰变弱;1506cm⁻¹ N—H 特征峰也逐渐变弱变宽。从而拉曼光谱证明在聚苯胺和炭黑表面有氢键存在的可能性。

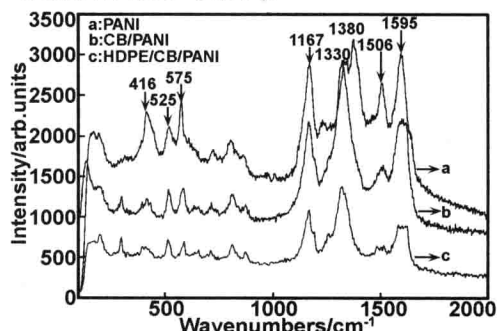


图8 PANI, PANI/CB 和 HDPE/PANI/CB 的拉曼光谱

Fig 8 Raman spectra of PANI, PANI/CB and HDPE/PANI/CB excited with $\lambda_L = 632.8$

3.6 温度对 PTC 性能的影响

图 9 为退火温度 80、100 和 120°C 退火 12h 对 PTC 性能的影响。

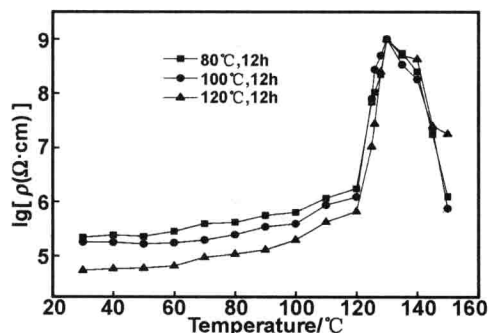


图9 退火温度对 HDPE/CB/PANI PTC 性能的影响

Fig 9 Temperature dependence of resistivity of HDPE/Carbon Black / PANI composites

从阻-温曲线可以看出,(CB/PANI 的含量为 60 Phr),随着退火温度升高,在 120°C 之前的阻抗系数降低。PTC 强度的计算公式为: $H_p = \log(\rho_{\max}/\rho_{RT})$,其

中 $\rho_{\max}$ 为最高电阻值, ρ_{RT} 为最低电阻值。因此, 随着温度的升高, ρ_{RT} 逐渐降低, 从而 PTC 强度增强或者开关灵敏度升高。这可能是由于温度的升高, 基体的结晶逐渐完善。一般认为, CB 主要分散在无定形区, 故而随着温度的升高, 结晶度升高, 无定形区域所占的空间减少, 单位无定形 HDPE 所包含的炭黑压缩, 导致阻抗系数降低, 从而 PTC 强度升高^[10]。

4 结 论

以 HDPE 为基体, 发现 PANI/CB 复合物在 HDPE 中具有良好的分散性, 但是, 随着 PANI/CB 复合物含量的增加, HDPE 结晶度下降, HDPE/PANI/CB 三元复合体系电阻率-温度曲线具有良好重现性。由于聚苯胺包覆炭黑, 引入了极性基团, 提高了 PTC 材料的粒子与基体的结构稳定性。拉曼光谱表明聚苯胺与炭黑之间存在氢键。

参考文献:

[1] Ando N, Takeuchi M. [J]. Thin Solid Films, 1998, 334:

182-185.

[2] Chen J H, Iwata H, Tsubokawa N, et al. [J]. Polymer, 2002, 43 (8):2201-2206.

[3] Chen J H, Wei G, Maekawa Y, et al. [J]. Polymer, 2003, 44 (11):3201-3207.

[4] Jia S J, Jiang P K, Zhang Z C. [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2006, 75:524-531.

[5] Zhang L J, Wan M xiaX. [J]. Adv Funct Mater, 2003, 13:815-819.

[6] 殷 茜, 陈 俊, 黄 锐. [J]. 塑料工业, 2004, 32(4): 13-15.

[6] Yin Qian, Chen Jun, Hung Rui. [J]. Plastic Industry, 2004, 32(4):13-15.

[7] Boyer M I, Boyer M I, Quillard S, et al. [J]. J Phys Chem B, 1998, 102:7382-7386.

[8] Louarn G, Lapkoaski M, Quillard S, et al. [J]. J Phys Chem, 1996, 100:6998-7003.

[9] Cochet M, Louarn G, Quillard S, et al. [J]. J Raman Spectrosc, 2000, 31:1041-1045.

[10] Luo Y L, Wang G C, Zhang B Y, et al. [J]. Eur Polym J, 1998, 34(8):1221-1227.

Positive temperature coefficient characteristics of HDPE/PANI/ CB composites

ZHOU Jian¹, JIA Shao-jin¹, JIANG Ping-kai², LIU Zhen¹

(1. College of Environment and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Shanghai key laboratory of Electric Insulation and Thermal Aging, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: High dispersibility and stability of carbon black particles in high density polyethylene (HDPE) matrix are obtained by coated polyaniline on carbon particles surface, and electrical resistivities of its sample are examined. The effect of PANI/ CB contents on crystallinity, the dispersibility of PANI/ CB and positive temperature coefficient (PTC) of HDPE/PANI/ CB were investigated. The experimental results show that after four thermal cycles the resistivity-temperature cures of HDPE/PANI/ CB composites are with good reproducibility and PTC characteristic has high sensitivity; with the increase of PANI/CB composites, the degree of crystallization decreases.

Key words: HDPE; polyaniline; carbon black; PTC characteristics

微胶囊型相变材料制备与应用的研究进展*

邹光龙¹, 付维军²

(1. 贵州民族学院 化学与环境科学学院, 贵州 贵阳 550025;

2. 洛阳师范学院 化学化工学院, 河南 洛阳 470021)

摘要: 微胶囊相变材料是将胶囊化技术应用于相变材料的新型复合相变材料。综述了微胶囊相变材料的研究进展,重点论述了微胶囊相变材料的结构组成、制备方法及其应用展望。

关键词: 微胶囊;相变材料;制备;应用

中图分类号: TB34

文献标识码: A

1 引言

相变材料或潜热储能材料(phase change materials, PCMs, or latent thermal energy storage, LTES)是利用物质发生相变(融化或凝固)时需要吸收(或放出)大量热量的性质来贮热的,具有贮热密度高、设备体积小、热效率高以及放热为恒温过程等优点。储热技术(Thermal energy storage)可用于解决热能供给和需求失配的矛盾,是提高能源利用率和保护环境的重要技术,在太阳能利用、电力的“移峰填谷”、废热和余热的回收利用以及工业与民用建筑采暖与空调的节能等领域具有广泛的应用前景^[1],已成为世界范围的研究热点。太阳能利用以及废热回收通常存在着能源供求时间和空间不匹配的问题,最好采取相变蓄能,尤其是固-液相变蓄能具有储能密度高、过程易控制、可选用的体系多等优点,目前应用最为广泛。采用固液相变材料的蓄能系统,在放热过程中,相变材料往往会在换热器表面凝结,使得传热恶化。在蓄能系统中利用相变材料微胶囊可以很好解决上述问题。作为近年来研究热点,本文详细介绍了这种新型的复合材料特点、制备方法以及目前国内外的研究现状。

微胶囊相变材料具有以下特点^[2]: (1) 减少了相变物质与外界环境的反应,提高了相变材料的稳定性; (2) 胶囊壁薄,强化了传热性能; (3) 颗粒小且直径均匀,改善了相变材料的加工性能。相变材料微胶囊作为一种复合材料,解决了固液相变材料相变时体积变化以及泄漏问题;提供了大的传热面积改善了传热;还可防止相变材料的性质改变。相变材料微胶囊已经广泛应用于纺织品、传热流体、建筑物、军事、农业等领域。

相变材料微胶囊(micro-encapsulated phase-change materials,简称 MEPCM),就是应用微胶囊技

术在固-液相变材料微粒表面包覆一层性能稳定的膜而构成的具有核-壳(core-shell)结构的复合相变材料。MEPCM 由内核材料和外壳材料两部分组成。相变材料微胶囊的粒径可以在 0.1 μm 到 1mm 之间,外壳的壁厚为 0.01~10 μm ,外形各种各样,但多为球形。目前,可作为微胶囊内核的固-液相变材料有结晶水合盐、共晶水合盐、直链烷烃、石蜡类、脂肪酸类、聚乙二醇等,其中结晶水合盐和石蜡类较为常用。外壳材料虽然也可以采用无机材料,如硅酸钙、金属等;但常用的是高分子材料,如脲醛树脂、蜜胺树脂、聚氨酯、聚甲基丙烯酸甲酯和芳香族聚酰胺等;有时为了提高囊壁的密闭性或热、湿稳定性,还将几种壁材联合使用。外壳材料的选取必须考虑到内核材料的物理性质和 MEPCM 的应用要求:例如油溶性内核材料宜选用水溶性外壳材料,水溶性内核材料宜选用油溶性外壳材料;外壳材料要与内核相变材料相兼容即彼此无腐蚀、无渗透、无化学反应;外壳材料的熔点要高于内核相变材料的相变温度和应用过程中可能遇到的最高温度。实际应用中,MEPCM 中的相变材料含量一般不超过微胶囊质量的 80%,相变热大多为 100~200 J/g。

2 微胶囊化相变材料的制备方法

微胶囊的制备方法简要介绍如下。

表 1 主要的微胶囊化技术^[3]

Table 1 Major microencapsulation techniques

From monomeric starting materials	From polymeric starting materials
Suspension polymerization	Suspension cross-linking [4]
Emulsion polymerization [5]	Coacervation/phase separation [6]
Dispersion polymerization	Solvent evaporation/extraction
Precipitation polymerization	Polymer precipitation
Dispersion polycondensation	Polymer chelation
Precipitation polycondensation	Polymer gelation
Interfacial polycondensation	Polymer melt solidification

* microcapsules are also produced by conventional coating techniques such as pan-coating, fluidized bed coating etc.

在选择包裹方法要考虑的因素^[3]有: (1) 芯材是固

* 基金项目: 黔科学技术基金资助项目(20082052)

收到稿件日期: 2010-02-07

通讯作者: 邹光龙

作者简介: 邹光龙 (1976-), 男, 湖南双峰县人, 博士, 主要从事功能材料研究。

体还液体;(2)芯材的溶解性;(3)芯材与壁材和溶剂的反应性;(4)想要得到的微胶囊尺寸;(5)芯材释放的方法;(6)过程和产品经济性。

制备微胶囊的技术方法有化学法、物理化学法、物理和机械加工法等,不同制备方法得到的微胶囊外壳性能有所差别^[7,8]。目前用于制备 MEPCM 的方法主要是原位聚合法和界面聚合法。这两种方法是以单体为原料,利用合成高分子材料做壳材的化学法,具有工艺简单,壳材选择面广,可以获得具有多种性能的壳材而被广泛应用。

2.1 化学法

2.1.1 界面聚合法

利用界面缩聚反应合成高分子聚合物囊壁是 50 年代末美国杜邦公司发明的。首先应用于制备尼龙(聚酰胺)。其特点是:将囊芯、一种含双(多)功能团的单体加入溶剂制备成均匀的溶液,将其乳化分散在不相溶的溶剂中形成微小的液滴,然后滴加另一种含双(多)功能团的单体,两种单体在界面上发生缩聚反应,过程示意图见图 1。其优点如下:(1)反应速度快;(2)反应条件温和;(3)对反应单体纯度要求不高;(4)对两种反应单体的原料配比要求不严;(5)由于反应物可以从界面不断取走,因此反应不可逆。

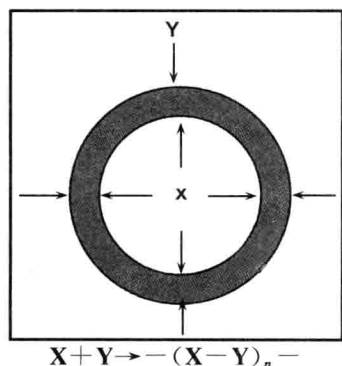


图 1 界面聚合反应示意图

Fig 1 Illustration of interfacial polymerization

反应通常用水-有机溶剂作为两种不相混溶的液相体系。一般反应前,把两种发生聚合反应的单体分别溶于水 and 有机溶剂中,并把囊芯溶于分散相溶剂中。然后,把两种不相混溶的液体混入乳化剂以形成水包油或油包水乳液。两种聚合反应单体分别从两相内部向乳化液滴的界面移动,并迅速在相界面上反应生成聚合物将囊芯包覆形成微胶囊。界面聚合法合成微胶囊主要有以下几个因素影响^[9]:(1)单体配料比;(2)反应温度;(3)溶剂性质;(4) pH 值;(5)乳化剂;(6)流体动力学因素(主要体现为搅拌速度)。Cho 等^[9]在乳液体系中采用界面聚合法合成了以正十八烷为核、聚脲为壳的微胶囊。所得微胶囊产品粒径约为

1 μm ,且表面光滑、分布均匀;其相变温度与单纯正十八烷的相变温度相同,但其相变焓略低于纯正十八烷的相变焓。Zou 等^[10,11]也采用界面聚合法,合成了以正十六烷为核、聚脲为壳的微胶囊,得到的微胶囊产品平均粒径约为 2.5 μm 。分析表明,该微胶囊能够耐受 300 $^{\circ}\text{C}$ 高温,具有合适的相变焓,能够维持储热容量不衰减,具有良好的应用前景。Chen 等^[12]也采用界面聚合法,合成了以硬脂酸丁酯为芯材、聚脲为壁的微胶囊。

2.1.2 原位聚合法

将反应单体与引发剂全部位于分散相或连续相,且要求单体是可溶的,而生成的聚合物是不可溶的,聚合物沉积在囊芯表面并包覆形成微胶囊。原位聚合常使用高聚物预聚体。原位聚合法合成微胶囊主要受以下几个因素影响^[13]:(1)芯材与壁材或预聚体的质量比;(2)酸度调节方式及最终 pH 值;(3)搅拌速率;(4)反应温度;(5)表面活性剂的类型和用量;(6)其它添加剂如氯化钠及成核剂等。文献[14]介绍了尿素(或密胺)-甲醛预聚体为原料,通过调节溶液的 pH 值使预聚物交联成囊壁。用原位聚合法对石蜡进行微胶囊化的方法,并考察了胶囊的粒径分布,用差示扫描量热法研究了微胶囊化石蜡的热性质。樊耀峰等^[15]以环己烷和正十八烷为囊心,用原位聚合法合成了三聚氰胺-甲醛树脂为囊壁的纳米相变胶囊(平均粒径为 0.75~0.77 μm ,囊壁耐热温度可达 215 $^{\circ}\text{C}$),并研究了热处理温度和时间对其表观形貌、相变性质及耐热性的影响。该文指出,热处理可有效去除胶囊中所添加的环己烷,为囊心的热膨胀预留空间,并可促进囊壁的交联,提高胶囊的耐热性。Zhang 等^[16-18]用原位聚合法合成了囊心为直链烷烃的微胶囊,囊壁是尿素-三聚氰胺-甲醛聚合物。研究了乳化聚合阶段的搅拌速度对所得微胶囊粒的影响和平均粒径、升/降温速率对过冷度的影响。然而,目前的研究都局限于 W/O 乳液体系,都是用于包裹有机相变材料,因此,加强对 W/O 乳液体系的研究,以制备出无机相变材料微胶囊是十分必要的。

2.2 物理化学法

2.2.1 相分离法

常用的囊壁材料为明胶、阿拉伯树胶、乙基纤维素,将芯材料乳化或分散在溶有壁材的连续相中,采用几种不同的方法(加入聚合物的非溶剂、降低温度、加入与芯材料互溶性好的第二种聚合物)使壁材从连续相中分离出来,形成粘稠的液相(不是沉淀),包裹在芯材表面形成微胶囊。Hawladar 等^[19]以石蜡为相变材

料,阿拉伯树胶和明胶为胶囊体材料,甲醛和乙醇为溶剂,采用络合凝聚技术来制备胶囊型相变材料,并通过对制备工艺条件进行优化得出,体系中涂膜材料与石蜡的摩尔比越大,石蜡包覆在胶囊中的百分率就越大;胶囊化石蜡相变材料的亲水性主要取决于石蜡与涂膜材料的摩尔比,比值越大,亲水性越低。制备出的胶囊化石蜡显示出较大的储(放)热密度;热循环试验表明即使经过 1000 次热循环,胶囊化石蜡仍能维持其结构形状和储热密度不变。

2.3 物理及机械法

通过微胶囊壁材料的物理变化,采用一定的机械手段进行制备,例如溶剂蒸发、萃取形成囊壁;囊芯分散在熔化蜡状物中,蜡状物冷凝后成壁材;喷雾干燥等。Hawlder 等^[2]将石蜡在 10,000r/min 条件下乳化于 10% 的明胶溶液中,并与 10% 的阿拉伯胶溶液搅拌混合均匀,在 25000r/min 速度下以 20mL/min 的速度对混合溶液进行喷雾干燥,得到了粒径在 0.2 μ m 左右,石蜡含量为 50% (质量分数) 的纳米胶囊。

2.4 其它方法

Holman^[20]报道了用 sol-gel 制备 MEPCM,在 PCM 表面包覆金属氧化物或非金属氧化物的凝胶从而提高了该类相变材料的机械强度和阻燃性。Song 等^[21]制备了壳材中含有少量球形纳米银粒子(粒径在 40~60nm 之间,质量含量为芯材的 3%)的微胶囊。结果表明在壁材中添加纳米银粒子可以明显改善微胶囊的耐热性。

3 微胶囊相变材料性能改进

采用胶囊化技术来制备胶囊型复合相变材料能有效解决相变材料的泄漏、相分离以及腐蚀性等问题,使得其性能大大提高,但其很多性能还制约着 MEPCM 的应用,如胶囊体材料大都采用高分子物质,其热导率较低,从而降低了相变材料的储热密度和热性能;随着粒径的减小,胶囊的过冷现象明显;随着粒径的减小,胶囊的耐热性可能减小;胶囊表面粗糙等。此外,寻求工艺简单、成本低以及便于工业化生产的胶囊化工艺也是需要解决的难题。因此,对一般方法制得的微胶囊加入一些改性剂,对其制备过程或形成微胶囊后的性质作一些改进,是微胶囊相变材料需研究的内容之一^[22]。

4 微胶囊相变材料性能表征

微胶囊相变材料在其不同的应用领域对不同的性能有其特殊的要求,如熔点、热焓、热传导率、热传导系

数等热物理性能,及强度、粒径、渗透性、稳定性等其它性能。目前,微胶囊相变材料的研究中,通常的表征手段有:通过 DSC 分析测量相转变温度和焓值、热重分析观察耐热性;粒径分析仪分析粒径,红外光谱分析化学结构;扫描电子显微镜(SEM)观察表面形貌等。Zalba^[23]分析了传统的表征 PCM 性质的方法后指出,传统的分析只能分析少量的样品(1~10mg),相变过程不可观察而且有些 PCM 的性质与量有关;并提出了分析相变温度、过冷现象、焓、比热和热传导率的方法,即温度-历史法(the T-history method)来解决 DSC 分析的局限性。郑立辉等^[24]研究了石蜡微胶囊中脲醛树脂壁材的渗透性,提出了甲苯萃取法测定石蜡微胶囊化率的方法。该方法相对于传统的微胶囊化率测定方法,有高可靠性、宽适用范围、简单易行的特点。Alvarado 等^[25]研究了恒热流作用下,湍流环境中微胶囊相变材料的储热性能。

5 微胶囊相变材料应用

相变材料在其近等温相转变过程中吸收和放出大量的热,在太阳能利用、电力的“移峰填谷”、废热和余热的回收利用、冷却循环液以及设备散热等方面得到了广泛的应用,越来越成为建筑、纺织工业、航空航天业以及电子工业等领域的理想材料^[1]。微胶囊相变材料降低了相变物质对设备的腐蚀性,阻止了相变物质的流动,防止了相分离,提高了材料的使用效率,拓宽了相变材料的应用领域^[26]。

5.1 能量利用和热交换领域^[27-33]

由于相变材料相变潜热高,相变温度恒定,在能量利用和热交换领域有很广阔的应用前景。将 MEPCM 混入砖瓦、墙板、天花板等建筑结构材料中,可以进行太阳能贮存。白天接受太阳辐射,吸收太阳能。夜间释放出来以保持室内温度。尤其在沙漠和温差较大的地区特别有效。目前,欧美已有多家公司生产这种用 MEPCM 做成的用于盛放室外通讯接线设备和电力变压设备的专用小屋,此类小屋在冬夏均可保持适宜的工作温度。MEPCM 相变潜热大、贮热密度高、性能稳定、颗粒微小且便于挟带,因此可将它们混入各种热交换流体介质(如空气、水等)中,可解决材料凝固在传热壁上,被广泛应用于工业热交换领域,可在很大程度上提高热交换性能。例如,Farid^[27]评估了相变材料作家庭用的热能储存设备的经济性和可行性,提出了一系列很有发展前景的相变储能材料胶囊化方法,通过比较认为设计利用树脂包覆 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 MEPCM 强迫热空气中央储热系统很有实际应用价

值。

5.2 温度控制领域^[34-38]

在一些设备的保养和维护、食物的包装和运输、药品的储存和运输、植物种子的发芽、微生物研究等领域需要适宜的温度。目前,欧美已有多家公司生产用 MEPCM 做成的用于盛放室外通讯接线设备和电力变压设备的专用小屋,此类小屋在冬夏均可保持适宜的温度。在纤维的纺丝过程中掺入 MEPCM,则随着外界温度的升高或降低,纤维就能够吸收或放出热量,维持体表合适的温度范围,而制成“冷时能保温,热时能放热”的所谓“空调服”。

5.3 其它应用

MEPCM 可用于军事红外伪装领域,将 MEPCM 分散在基质中以涂料或遮障的形式覆于军事目标,令其尽可能地吸收目标放出的热量,使得军事目标的温度与环境温度保持相近,从而达到红外伪装效果^[39]。此外,胶囊型相变材料在温度敏感性物品的运输与保存、医疗保健产品、森林大规模灭火、微电子温度控制领域等方面都有广泛应用。

6 结 语

由于微胶囊相变材料较传统的相变材料所具有的优势,越来越得到了材料界的重视。但微胶囊相变材料的开发和应用仍需要做大量的工作,如材料的导热性、长期反复循环使用下的稳定性以及相变材料同所用容器的腐蚀性问题等。由于微胶囊的粒径大小会直接影响到材料的传热、传质和加工性能,微胶囊相变材料的超细化或纳米化将成为 PCM 研究中的主要方向和热点。另外,微胶囊相变材料作为填料与各种高分子材料进行共混加工制备多功能复合材料,也将成为相变材料研究的热点。

致谢:感谢贵州民族学院引进人才基金的资助。

参考文献:

- [1] 张寅平,胡汉平,孔祥东,等. 相变贮能-理论和应用[M]. 合肥:中国科技大学出版社,1996.
- [2] Hawlader M N A, Uddin M S, Khin M. [J]. Applied Energy, 2003, 74(1-2):195-202.
- [3] Nack H. [J]. Journal of Society Cosmetic Chemists, 1970, 21: 85-98.
- [4] Arshady R. [J]. Polymer Engineering and Science, 1989, 29: 1746-1758.
- [5] Luo Y W, Zhou X D. [J]. J Polym Sci, Part A: Polym chem, 2004, 42(9): 2145-2154.
- [6] Onder E, Sarier N, Cimen E. [J]. Thermochimica Acta, 2008, 467(1-2):63-72.
- [7] 侯万国,孙德军,张春光. 应用胶体化学[M]. 北京:科学出版社,1998,357-364.
- [8] 梁治齐. 微胶囊技术及其应用第一版[M]. 北京:中国轻工业出版社,2001.1-2.
- [9] Cho J S, Kwon A, Cho C G. [J]. Colloid and Polymer Science, 2002, 280(3): 260-266.
- [10] Zou G L, Tan Z C, Lan X Z, et al. [J]. Chinese Chemical Letters, 2004, 15 (6):729-732.
- [11] Zou G L, Lan X Z, Tan Z C, et al. [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2004, 20 (1): 90-93.
- [12] Chen L, Xu L L, Shang H B, et al. [J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50(3):723-729.
- [13] 庄秋虹,张正国,方晓明. [J]. 化工进展,2006,25 (4): 388 - 396.
- [14] 石黑守,前田茂宏. 蓄热材料用的微胶囊分散液[P]. CN 1161364A,1997.
- [15] 樊耀峰,张兴祥,王学晨,等. [J]. 材料工程,2004, (4): 11-15.
- [16] Zhang X X, Fan Y F, Tao X M, et al. [J]. Materials Chemistry and Physics, 2004, 88(2-3): 300-307.
- [17] Zhang X X, Tao X M, Yick K L, et al. [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(1): 390-396.
- [18] Zhang Xing-xiang, Fan Yao-feng, Tao Xiao-ming, et al. [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 281 (2): 299-306.
- [19] Hawlader M N A, Uddin M S, Zhu H J. [J]. International Journal of Energy Research, 2002, 26 (2): 159-171.
- [20] Holman M E. Gel-coated microcapsules [P]. US 6099894, 2000.
- [21] Song Q W, Li Y, Xing J W, et al. [J]. Polymer, 2007, 48(11):3317-3323.
- [22] Fan Y F, Zhang X X, Wang X C, et al. [J]. Thermochimica Acta, 2004, 413(1-2): 1-6.
- [23] Zalba B, Marina J M, Cabeza L F, et al. [J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(3):251-283.
- [24] 郑立辉,方美华,宋光森. [J]. 精细石油化工进展, 2003, 12 (4): 34-36.
- [25] Alvarado J L, Marsh C, Sohn C, et al. [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007, 50(9-10):1938-1952.
- [26] Dai X, Shen X D. [J]. Rare Metals, 2006, 25(6): 393-399.
- [27] Farid M M, Khudhaira A M, Razack S A K, et al. [J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45 (9-10): 1597-1615.
- [28] Shinichi M, Kensuke A, Mamoru I. Latent Heat Storage Type Gypsum Based Building Material with Microcapsules Containing Latent Heat Storage Material. [P].

- JP 2002114560 A2, 2002.
- [29] Brown R C, Rasberry J D, Overmann S P. [J]. Powder Technology, 1998, 98(3): 217-222.
- [30] Cabeza L F, Castellón C, Nogués M, et al. [J]. Energy and Buildings, 2007, 39(2):113-119.
- [31] Regin A F, Solanki S C, Saini J S. [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(9):2438-2458.
- [32] Schossiga P, Henninga H M, Gschwandera S, et al. [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells 2005, 89(2-3): 297-306.
- [33] Alkan C, Sari A, Karaipekli A, et al. [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(1):143-147.
- [34] Fossett A J, Maguire M T, Kudirka A A, et al. [J]. Journal of Electronic Packaging, 1998,120:238-242.
- [35] Sarier N, Onder E. [J]. Thermochimica Acta, 2007, 452(2): 149-160.
- [36] Jiang M J, Song X Q, Ye G D, et al. [J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(10-11): 2231-2237.
- [37] Mondal S. [J]. Applied Thermal Engineering, 2008, 28 (11-12):1536-1550.
- [38] Nelson G. [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2002, 242(1-2):55-62.
- [39] Mckinney R A, Bryant Y G, Colvin D P. Method of Reducing Infrared View Ability of Objects [P]. US6373058, 2002.

Review on preparation and application of microencapsulated phase change materials

ZOU Guang-long¹, FU Wei-jun²

(1. School of Chemistry and Environmental Science, Guizhou University for Nationalities, Guiyang 550025, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Luoyang Normal University, Luoyang 470021, China)

Abstract: The microencapsulated phase change materials (MEPCMs) are the novel composite phase change materials formed by microencapsulation technology. This article summarizes the development of MEPCMs, and elaborates the structure composition, preparation methods and the application prospect of MEPCMs.

Key words: microcapsule; phase change materials; preparation; application