

# 船用真空绝热板活性炭/膨胀石墨复合吸气剂试制

廖海峰, 杨秦榕, 郑青榕, 朱子文

(福建省船舶与海洋工程重点实验室, 集美大学轮机工程学院, 福建 厦门 361021)

**[摘要]** 为推进真空绝热板(VIPs)在船舶冷藏集装箱中的应用,以多孔介质与VIPs内气体混合物之间的吸附机制研制吸气剂。根据船用玻璃纤维芯材VIPs内主要混合物(水蒸气、乙烯、丙烯和氢气)的吸附特点,选择比表面积约 $1\,900\text{ m}^2/\text{g}$ 的椰壳活性炭SAC-02和膨胀石墨,应用溶液浸渍法,由丙酮和硝酸镍对活性炭进行表面担载金属改性,并通过正交实验设计,确定导热系数最小时的活性炭/膨胀石墨复合吸气剂制备方案。结果表明,最佳制备方案为:可膨胀石墨的膨胀温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ ;膨胀时间为 $50\text{ s}$ ;活性炭与膨胀石墨质量混合比为 $1:4$ ;成型压力 $9\text{ MPa}$ 。在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $0\sim 500\text{ Pa}$ 压力范围内,与当前在用的吸气剂JMU-01相比,由最佳方案制备的吸气剂JMU-02至少可获得 $11.47\%$ 乙烯、 $10.65\%$ 丙烯和 $3.87\%$ 氢气的总吸附量增量。基于碳基材料的船用玻璃纤维芯材VIPs吸气剂具有良好应用前景。

**[关键词]** 活性炭;膨胀石墨;吸气剂;真空绝热板

**[中图分类号]** TB 74

## Preparation of a Composite Getter via Activated Carbon and Expanded Graphite for Vacuum Insulation Panels Used on Board Ships

LIAO Haifeng, YANG Qinrong, ZHENG Qingrong, ZHU Ziwen

(Provincial Key Laboratory of Naval Architecture & Ocean Engineering, School of Marine Engineering,  
Jimei University, Xiamen 361021, China)

**Abstract:** In observation of quickening the step of application of vacuum insulation panels (VIPs) on ship's reefer containers, mechanism of adsorption was introduced for the interaction between porous medium and the gas mixtures contained within the VIPs. Based on the adsorption characteristics of water vapor, ethylene, propylene and hydrogen, which are the major components within glass fiber VIPs for on board application, one kind of coconut shell activated carbon SAC-02 having a specific surface area about  $1\,900\text{ m}^2/\text{g}$  was selected as matrix to synthesize the getter. Solution impregnation technique was employed for surface modification on the selected activated carbon by using acetone as solution and nickel nitrate as solvent. Orthogonal experimental design was conducted based on the argument that the thermal conductivity of the developed composite getters should be the minimum under the experimental condition, and the supposed getter was then prepared by mixing the as-prepared activated carbon sample with the expanded graphite, which was developed at temperature  $800\text{ }^\circ\text{C}$  with a duration about  $50\text{ s}$  with a mass ratio  $1:4$  and consolidated under pressure  $9\text{ MPa}$ . Results from verification tests show that the performance of the prepared composite getter JMU-02 is better than that

**[收稿日期]** 2018-04-16

**[修回日期]** 2018-06-26

**[基金项目]** 福建省教育厅科技项目(JA13181);厦门市科技计划项目(3502Z20173026);国家自然科学基金项目(51679107)

**[作者简介]** 廖海峰(1976-),男,博士生,主要从事新能源材料研究。通信作者:郑青榕(1967-),男,博士、教授,主要从事吸附理论及工艺方面的研究, E-mail: zhengqr@jmu.edu.cn。

of the getter currently used. Results also reveal that, at temperature 0 °C and within pressure range 0 – 500 Pa, utilization of JMU-02 can at least bring about 11.47%, 10.65% and 3.87% increment in total adsorption amount respectively for ethylene, propylene and hydrogen. It suggests that carbon based composite getter may be a promising for glass fiber VIPs used on board ships.

**Keywords:** activated carbon; expanded graphite; getter; vacuum insulation panels

## 0 引言

随着船舶冷藏集装箱使用规模的日益扩大, 如何维持船舶冷藏集装箱内温度的稳定, 降低其运行能耗, 也同时受到人们的重视<sup>[1-3]</sup>。真空绝热板 (vacuum insulation panels, VIPs) 是基于真空绝热原理制作而成的一种新型、高效绝热材料, 其导热系数仅为传统保温材料的 1/10, 而厚度仅为传统保温材料的 1/7 ~ 1/10。显然, 船舶冷藏集装箱体若布设 VIPs, 不仅可以提高箱体保温性能, 还能减少壁厚, 增加有效容积, 并且可以匹配功率更小的制冷系统, 降低制冷机组的初投资, 减少系统的运行能耗<sup>[4-5]</sup>。

VIPs 主要由芯材、吸气剂和隔气结构三部分组成, 板内真空度主要受芯材及隔气结构的脱气、渗入气体和 VIPs 封装过程残余气体的影响, 因此, 必须根据芯材与隔气结构的脱气特性和板内残留气体的组分, 选择合适的吸气剂来维持板内真空度<sup>[4-5]</sup>。VIPs 吸气剂的研制主要遵循“先干燥、后吸气”的原则, 运用 VIPs 内气体混合物与吸附剂之间的化学吸附或化学反应机制, 选用氧化钙来吸收 VIPs 内的水蒸气<sup>[6,7]</sup>。然而, 水蒸气与吸气剂之间的化学反应有可能使吸气剂表面板结而阻碍其余组分的传质<sup>[5,8]</sup>, 文献 [6] 中的钡锂合金的价格高且其加工过程存在安全隐患<sup>[7,9]</sup>。选择合适的干燥剂和降低吸气材料成本是推广应用 VIPs 时必须考虑的两个重要方面<sup>[3,10]</sup>。相对而言, 由于碳基材料具有资源丰富、价格低、结构强度高的优势, 其中活性炭不仅具有较宽孔径及分布 (pore size distribution, PSD), 而且在较宽广的湿度范围内对水蒸气有较大的吸附量, 通过负载金属对其进行表面改性后, 可显著增强对氢气、乙烯和丙烯的吸附<sup>[11-13]</sup>。由于膨胀石墨具有可塑性和导热各向异性的特点, 因而存在由膨胀石墨和表面负载金属活性炭复合制备 VIPs 吸气剂的可能<sup>[4,5]</sup>。

基于上述考虑, 本文在以往研究的基础上, 进一步通过正交试验, 以表面负载金属的活性炭为基, 引入膨胀石墨, 进行成型固化, 分析活性炭与膨胀石墨的混合比例、可膨胀石墨膨胀温度与膨胀时间、成型压力这 4 个因素对制备吸气剂试样导热性能的影响, 确定最佳制备条件, 并通过性能测试, 论证措施的有效性。

## 1 吸气剂试制

文献 [4-5] 的研究结果表明, 活性炭表面在负载金属后, 由于化学性质改变, 可显著增强对氢、乙烯和丙烯的吸附。为此, 本文选用粒度为 22 ~ 40 目的椰壳活性炭 SAC-02, 采取等体积溶液浸渍法, 以硝酸镍六水合物为溶质, 纯度 99.4% 丙酮为溶剂, 对活性炭表面进行金属负载。浸渍过程的主要步骤及参数如下: 活性炭试样由去离子水反复冲洗后放入干燥箱内烘干, 然后在真空干燥箱内 150 °C 下真空干燥 12 h; 干燥试样随后放入盛有由 1.1 g 硝酸镍六水合物和 30 mL 丙酮配置的混合液容器内, 经由超声波振荡混合约 1 h, 直至丙酮完全挥发; 浸渍活性炭试样放入干燥箱 60 °C 烘干 12 h 后, 装填入高压气体吸附仪的吸附池中, 先进行 He 吹扫, 然后在 H<sub>2</sub> 气氛、300 °C 下还原 3 h。

负载金属的活性炭和一定比例的膨胀石墨进行成型固化。膨胀石墨选用上海一帆石墨有限公司用化学氧化法生产的可膨胀石墨 (原材料为 50 目的天然鳞片石墨), 在一定的温度下加热膨胀制得。吸气剂最后由负载金属的活性炭和膨胀石墨按照一定的质量比, 添加适量的去离子水均匀混合, 再由 SFLS-5T 型液压机在模具内加压成型制得。

根据相关标准<sup>[14]</sup>, VIPs 内气体混合物的极限压力为 500 Pa, 考虑到 VIPs 在封装前, 芯材、隔气材料与吸气剂均要在高温下真空脱气, 而随后的芯材降解与气体渗入过程则相对缓慢, VIPs 内将始

终维持在较低的真空度, 在使用期间由残余气体分子引起的传热变化较小, 影响 VIPs 隔热性能的因素可主要归咎于吸气剂导热系数的变化。因此, 在吸气剂制备过程中, 将以制备吸气剂试样的导热系数最小为原则, 通过正交试验设计法, 优选制备工艺。在试制过程中, 考察膨胀石墨与活性炭质量混合比例、成型压力、膨胀温度和膨胀时间 4 个因素的 4 个水平条件, 详细试验结果参阅文献 [15]。

为了进一步分析吸气剂制备过程参数对其导热系数的影响, 所有试样导热系数的平均值设置如下:  $I_1$  表示膨胀温度为 600 ℃ 时的平均值;  $II_1$  表示膨胀温度为 700 ℃ 时的平均值;  $I_2$  表示膨胀时间为 10 s 时的平均值;  $II_2$  表示膨胀时间为 30 s 时的平均值。同理依次求出对应的  $I_j$ 、 $II_j$ 、 $III_j$ 、 $IV_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) 值, 并填入表 1。极差  $R_j$  为同一因素的  $I_j$ 、 $II_j$ 、 $III_j$ 、 $IV_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) 中最大值减去最小值之差。因素的极差越大, 表示该因素对试验指标的影响程度越大, 可以认为是影响复合吸附剂制备的主要因素。比较同一个因素在不同水平下试样测试值的平均值  $I_j$ 、 $II_j$ 、 $III_j$ 、 $IV_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) 的大小, 选择 4 个值中最小值, 得到一组制备方案, 在该方案下制备的复合吸附剂的导热系数最小。

表 1 正交试验分析结果

Tab. 2 Results from data analysis oforthogonal experiments

因素 ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) Factor	膨胀温度 Expansion temperature/℃	膨胀时间 Expanding duration/s	混合比例 Mixing ratio	成型压力 Forming pressure/MPa
$I_j$	0. 425	0. 362	0. 478	0. 258
$II_j$	0. 399	0. 336	0. 354	0. 293
$III_j$	0. 278	0. 248	0. 210	0. 335
$IV_j$	0. 291	0. 292	0. 167	0. 321
$R_j$	0. 092	0. 085	0. 371	0. 113

由表 1 中的极差  $R_j$  值可以看出, 因素 3 (混合比例) 的极差  $R$  值最大, 是其他 3 个因素极差  $R$  值的三到四倍, 可以认为, 混合比例是 4 个制备因素中影响复合吸附剂导热系数最主要的因素。4 个因素影响大小依秩为因素 3 > 因素 4 > 因素 2 > 因素 1。应用各因素的水平值与对应的  $I_j$ 、 $II_j$ 、 $III_j$ 、 $IV_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) 值作图, 结果如图 1 所示。

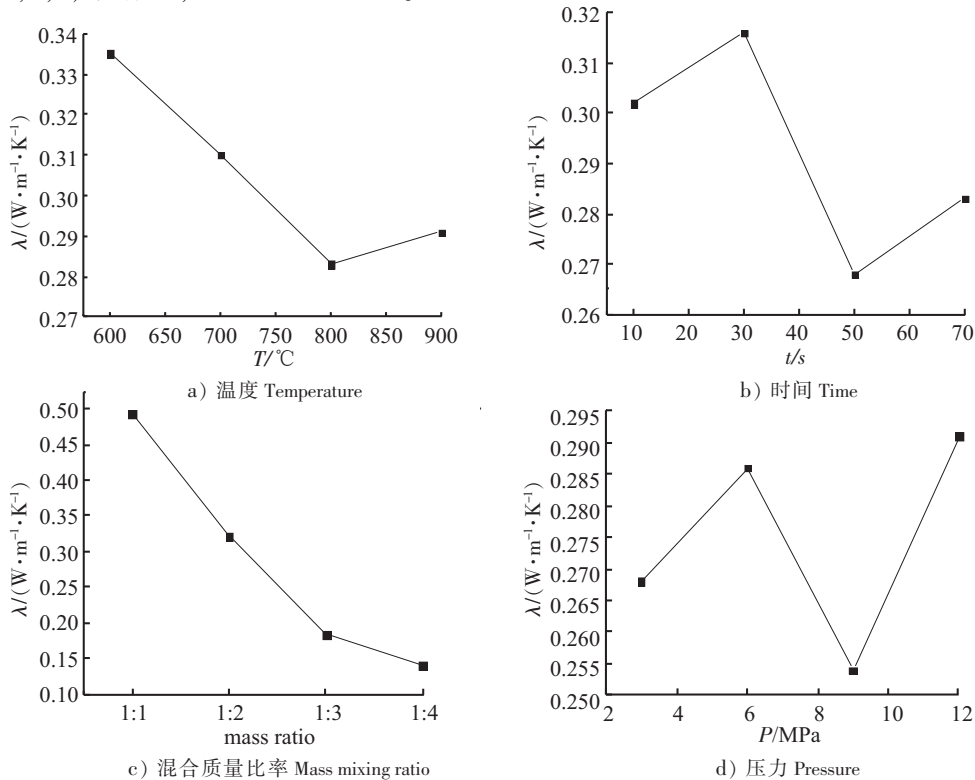


图 1 吸气剂导热系数随 4 个影响因素的变化趋势

Fig.1 The variation curves of thermal conductivities of the getter with four influencing factors

从图 1 中可发现，复合吸气剂导热系数最小时的最佳制备方案为：可膨胀石墨的膨胀温度为 800 ℃；膨胀时间为 50 s、活性炭与膨胀石墨质量混合比例1:4；成型压力为 9 MPa。

根据最佳方案试制的吸气剂编号为 JMU - 02。图 2 为应用美国麦克公司 Micromeritics 3Flex 全自动微孔吸附仪测试在 77.15 K 下，N<sub>2</sub>在吸气剂JUM - 02 试样上的吸附等温线后，运用非局域密度泛函理论（NDFT）计算确定的孔径大小及分布（PSD）。由 BET 法标绘确定试样的结构参数见表 2。为分析吸气剂制备方案对吸气剂结构参数的影响，表 2 也同时列出课题组试制的初始吸气剂试样 JMU - 01，该试样的制备及表征过程参见文献 [4]。

从表 2 可看出，与 JMU - 01 相比，JMU - 02 的平均孔径较小，但其比表面积、微孔和中孔容积均较大。

由于主要发生物理吸附，孔径较小、微孔容积和比表面积大有利于 VIPs 内混合物中小分子气体组分的吸附，而较大的中孔容积则有利于水蒸气的吸附，表明吸气剂 JMU - 02 除了具有最小的导热系数，同时还具有对 VIPs 内气体混合物有较好吸附性能的结构。

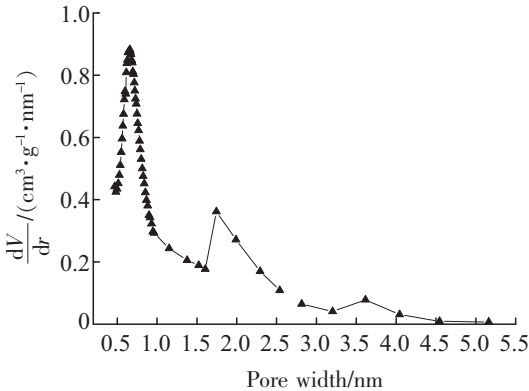


图 2 根据 77.15 K 氮吸附数据由 NDFT 计算确定的 JMU-02 吸气剂的 PSD

Fig.2 PSD of JMU-02 determined by NDFT calculation based on adsorption data of nitrogen at 77.15 K

表 2 由 77.15 K 氮吸附等温线确定的吸气剂结构参数

Tab. 2 Structural parameters of the getters determined by adsorption isotherms of nitrogen at 77.15 K

吸气剂 Getter	平均孔径 Mverage pore size/nm	BET 比表面积 BET specific surface area /(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	中孔容积 Mesopore volume /(mL · g <sup>-1</sup> )	微孔容积 Micropore volume /(mL · g <sup>-1</sup> )
JMU - 01	2.142	742	0.37	0.09
JMU - 02	2.054	890	0.42	0.12

2 吸气剂性能测试

为比较分析 JMU - 02 试样的性能，运用 Micromeritics 3Flex 固体表面分析仪，在温度 273.15 K、压力范围 0 ~ 500 Pa 条件下，测试水蒸气、乙烯、丙烯及氢在吸气剂 JMU - 02 试样上的吸附等温线。

测试用气体均为厦门林德气体公司提供的高纯气体。

测试结果如图 3 所示，详细实验信息可参阅文献 [16]。

从图 3 可发现，在测试范围内，JMU - 02 和 JMU - 01 对水蒸气的吸附量几乎不变，但 JMU - 02 对乙烯、丙烯和氢的吸附量均增大，在 0 ~ 500 Pa 范围内对这 3 种物质总吸附量增加量分别达 11.47%、10.65%、3.87%。

图 4 为应用 EKO - HC - 074 - 200 型导热系数测试仪，在船舶冷藏集装箱典型的运行环境温度区间，对 JMU - 01 和 JMU - 02 导热系数的测试结果。从图 4 可发现，两种吸气剂的导热系数随温度变化趋势相近，但 JMU - 02 的导热系数仅为 JMU - 01 的约 50%，表明最优制备方案更好地利用了膨胀石墨导热各向异性的特点。

从文献 [4] 中可发现，与目前在用的吸气剂 SAT - 01 相比，JMU - 01 对水蒸气、乙烯、丙烯和氢有较好的吸附性能，同时其在 15 ~ 40 ℃时的导热系数仅为 SAT - 01 的约 67%。因此，对于以玻璃纤维为芯材的 VIPs，JMU - 02 比吸气剂 SAT - 01 的性能更为优越。

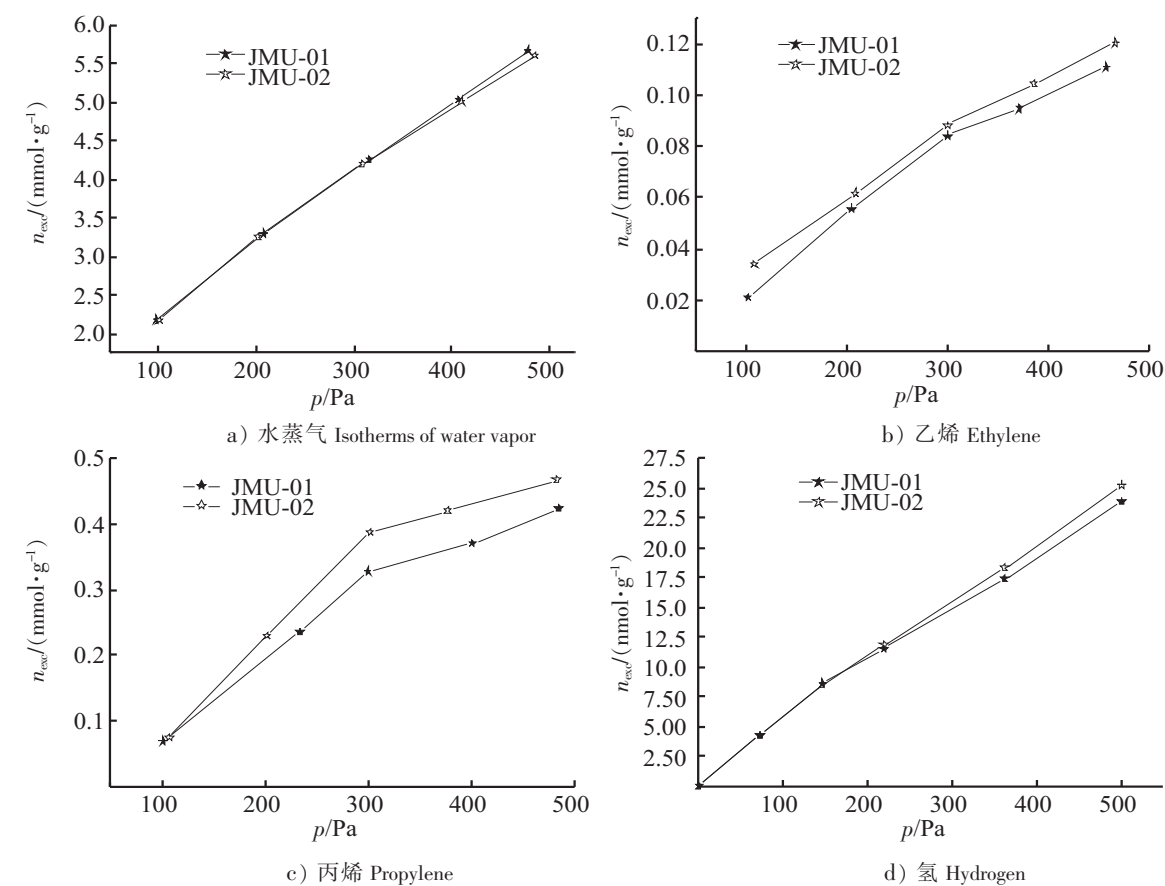


图3 水蒸气、乙烯、丙烯及氢在 273.15 K 时的吸附等温线  
Fig.3 Isotherms of water vapor,ethylene,propylene and hydrogen adsorptions at 273.15 K

3 结语

1) 活性炭与膨胀石墨的混合比例是影响吸气剂导热系数最主要的因素。由于需同时利用膨胀石墨导热各向异性和可塑性强的特点,膨胀石墨的添加比例极为关键,本次试验选用的比表面积约 1 900 m<sup>2</sup>/g 的椰壳活性炭 SAC-02。吸气剂最佳制备方案为:可膨胀石墨的膨胀温度 800 ℃;膨胀时间 50 s;活性炭与膨胀石墨质量混合比例 1:4;成型压力 9 MPa。由此制备的吸气剂的导热系数仅为常规方案制备的吸气剂导热系数的 1/2 左右。

2) 最佳制备方案可增强吸气剂对玻璃纤维芯材 VIPs 内气体混合物中的乙烯、丙烯和氢气的吸附性能。在与 VIPs 对应的真空范围内,最佳方案制备的吸气剂 JMU-02 与课题组前期制备试样 JMU-01 对水蒸气的吸附量相当,但 JMU-02 对乙烯、丙烯和氢气的吸附总量增加量分别达 11.47%、10.65%、3.87%。

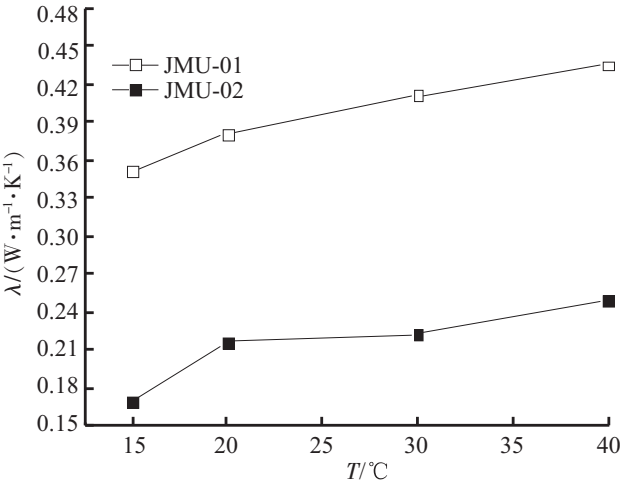


图4 吸气剂在不同温度下的热导率  
Fig.4 Thermal conductivities of the getters at different temperatures



## [ 参 考 文 献 ]

- [1] WARREN B F, OLIVER J A H, INGAMITH J S, et al. Energy use of integral refrigerated containers in maritime transportation [J]. *Energy Policy*, 2011, 39(4): 1885-1896.
- [2] HAMMOND E C, EVANS J A. Application of vacuum insulation panels in the cold chain – analysis of viability [J]. *International Journal of Refrigeration*, 2014, 47: 58-65.
- [3] KALNÆS S E, JELLE B P. Vacuum insulation panel products: A state – of – the – art review and future research pathways [J]. *Applied Energy*, 2014, 116: 355-375.
- [4] ZHENG Q R, ZHU Z W, CHEN J, et al. Preparation of carbon based getter for glass fiber vacuum insulation panels (VIPs) used on marine reefer containers [J]. *Vacuum*, 2017, 146: 111-119.
- [5] 冯玉龙, 郑青榕, 陈坚, 等. 船舶冷藏集装箱真空绝热板新型吸气剂试制 [J]. *真空科学与技术学报*, 2016, 36(6): 624 – 629.
- [6] MANINI P. Developments in the open cell foam – filled vacuum insulated panels for appliances applications [J]. *Journal of Cellular Plastics*, 1999, 35(5): 403-420.
- [7] 邸小波, 陈照峰. 真空绝热板用复合吸气剂研究 [J]. *南京航空航天大学学报*, 2017, 49(1): 24-28.
- [8] 朱子文, 俞文胜, 王晓华, 等. 真空绝热板吸气剂性能测试与分析 [J]. *集美大学学报 (自然科学版)*, 2014, 19(6): 28-31.
- [9] 许建峰. 钡锂和锌钡锂合金熔盐电解法制备及机理研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2011.
- [10] 陈照峰, 张俊雄, 王伟伟, 等. 真空绝热板技术的研究现状及发展趋势 [J]. *南京航空航天大学学报*, 2017, 49(1): 1-16.
- [11] 邓丛静. 活性炭改性及对乙烯吸附的研究 [D]. 南京: 南京林业大学, 2008.
- [12] 王健, 魏蔚, 陆佳, 等. 高真空多层绝热储罐中微热型复合吸气剂吸附氢气的实验研究 [J]. *真空科学与技术学报*, 2015, 35(5): 550-555.
- [13] WANG L F, YIN C Y, YANG R T. Selective catalytic reduction of nitric oxide with hydrogen on supported Pd: Enhancement by hydrogen spillover [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 514: 35-42.
- [14] 美国材料与试验协会 (US – ASTM). Standard Specification for Vacuum Insulation Panels: ASTM C1484 – 10 [S]. 2010.
- [15] 王晓华. 天然气复合吸附剂制备、储罐结构设计实验 [D]. 厦门: 集美大学, 2014.
- [16] 陈坚. 船舶冷藏集装箱真空绝热板 (VIPs) 吸气剂研制 [D]. 厦门: 集美大学, 2015.

(责任编辑 陈 敏 英文审校 郑青榕)