

新材料与新技术

不同载体的复合相变材料的制备及热性能研究

肖力光 王敬维*

(吉林建筑大学材料科学与工程学院, 长春 130118)

摘 要 针对相变材料在相变过程中存在液相泄漏的问题,采用直接浸渍法将相变材料封装入不同的载体(硅藻土、膨润土、膨胀珍珠岩)中,制备出不同载体的复合相变材料。通过扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、差示扫描量热(DSC)、红外光谱(FT-IR)等手段对复合相变材料进行表征。结果表明:复合相变材料同样具有较高的热值,3 种不同载体的复合相变材料的相变焓分别为 112.00J/g、91.49J/g 和 120.52J/g,饱和吸附时相变材料的占比分别是 67.29%、54.98%和 72.41%,并综合对比不同载体的复合相变材料,选择膨胀珍珠岩为最优性价比载体材料。

关键词 复合相变材料,封装,热性能,膨胀珍珠岩

中图分类号 TU5

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0057-03

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.013

Preparation and thermal property of composite phase change material with different support

Xiao Liguang Wang Jingwei

(School of Materials Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118)

Abstract Aiming at the problem of liquid phase leakage in phase change materials during phase transition, the phase change material was encapsulated into different carriers (diatomite, bentonite, expanded perlite) by direct impregnation, prepared composite phase change materials with different carriers. The materials were characterized by SEM, XRD, DSC, FT-IR, etc. The results shown: the materials also had a high calorific value, and the phase transition enthalpy was 112.00J/g, 91.49J/g, and 120.52J/g, respectively, the proportion of the materials in saturated adsorption was 67.29%, 54.98%, and 72.41%, respectively. And comprehensive comparison of the materials with different carriers, choose EP as the best cost-effective carrier material.

Key words composite phase change material, encapsulation, thermal property, expanded perlite

社会的飞速发展造成了全球能源的日益短缺,提高能源的使用效率及开发可再生能源已经成为当今社会亟待解决的难题^[1]。建筑耗能是能源消耗的一个主要方面^[2],据统计,我国在建筑行业直接、间接的耗能十分巨大,约占全社会能源总消耗的 46.7%^[3]。但随着人们生活质量的不断提高,这种能源消耗将会呈现持续增加的趋势^[4]。因此,热能的储存再利用成为解决能源问题的重要手段,相变储能材料也因此受到了世界各国的广泛关注^[5]。相变复合材料主要由相变材料(PCM)和包装介质组成,PCM 作为主要的发热源,而包装介质是其储存、运输和回收再利用的保障^[6-7]。目前,制备定形 PCM 最直接有效的办法就是采用多孔材料做载体,利用多孔材料的吸附作用使 PCM 填充在内部孔隙

中^[8]。如何选择合适的载体及最佳的配比成为制备定形 PCM 的热点,本研究利用不同载体对 PCM 的吸附效果进行分析对比^[9],择优选择合适的载体。

1 实验部分

1.1 原料

十水合硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、十二水合磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)、氧化铝(Al_2O_3),均为分析纯;膨胀珍珠岩;硅藻土;膨润土。

1.2 实验过程

1.2.1 无机水合盐相变材料的制备

选择 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 二元相变材料作为储能剂, Al_2O_3 为成核剂,实验测得当 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 配比为 2:8,

基金项目:“十三五”国家重点研发计划(2018YFD1101001);长春市科技计划项目(18DY028)

作者简介:肖力光(1962-),男,博士,二级教授,博士研究生导师,长期从事功能材料的研究工作。

联系人:王敬维(1995-),男,硕士研究生。

Al_2O_3 含量为水合盐二元相变材料质量的 6% 时,可以得到性能良好的无机水合盐二元相变材料^[10]。

1.2.2 复合相变材料的制备

采用直接浸渍法将载体与相变材料结合起来,称取定量的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 Al_2O_3 放入容器中。用保鲜膜封住瓶口,放在 70°C 水浴锅中加热至完全融化,随后在 60°C 恒温水浴超声清洗器中超声 10min,形成饱和溶液。然后将适量膨胀珍珠岩、硅藻土、膨润土分别加入到相变材料的饱和溶液中。为确保载体与相变材料混合均匀,将其放入 60°C 恒温电热鼓风干燥箱中干燥 8h,随后在室温下进行冷却得到复合相变材料。

1.2.3 复合相变材料的表征

通过扫描电子显微镜(SEM, TM3030 型,尚科仪器有限公司)观察吸附前后复合相变材料的微观形貌;利用 X 射线衍射仪(XRD, 554800 型,美国宝徕科技开发有限公司)对比分析吸附前后复合相变材料的主要成分与物质结构;通过差示扫描量热仪(DSC, DSC-60Plus 型,日本岛津公司)对比吸附后不同载体复合相变材料的热性能变化;采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, IRAffinity-1 型,日本岛津公司)对样品官能团结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

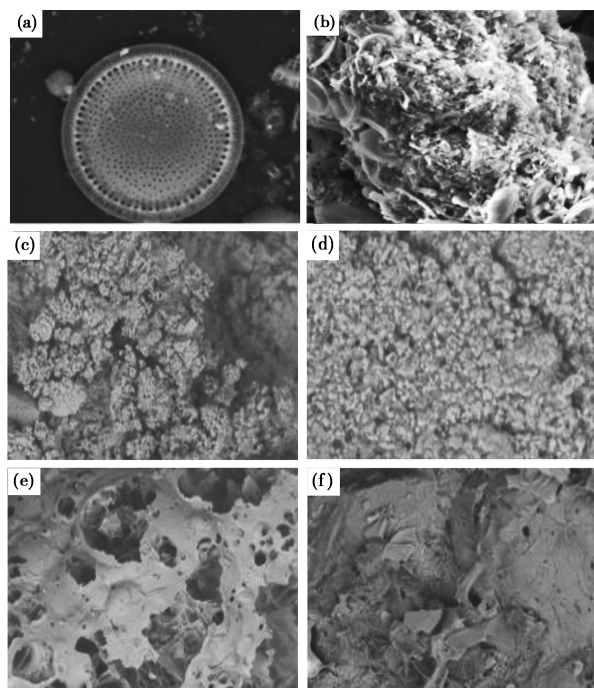


图 1 3 种载体吸附相变材料前后的 SEM 图
[(a)硅藻土;(b)PCM/硅藻土;(c)膨润土;(d)PCM/膨润土;
(e)膨胀珍珠岩;(f)PCM/膨胀珍珠岩]

图 1 为 3 种载体吸附相变材料前后的 SEM 图。由图可见,吸附前,硅藻土、膨润土以及膨胀珍珠岩内部都存在丰富的空隙和沟壑,有利于相变材料的吸收。吸附后可以明显看出,三者的微观形貌发生了变化,相变材料均匀分散在载体的各个孔隙和沟壑中,相变材料被成功吸附到各个载体中。

2.2 XRD 分析

图 2 为负载不同载体后复合相变材料的 XRD 谱图。由图可见,水合盐相变材料以及对应的载体主要物相在复合材料中都有体现,并且没有新的物相生成,进一步证明了水合盐相变材料成功吸附在各个载体的孔隙及沟壑中或附着在载体表面,相变材料与载体稳定结合,无新的物相生成。

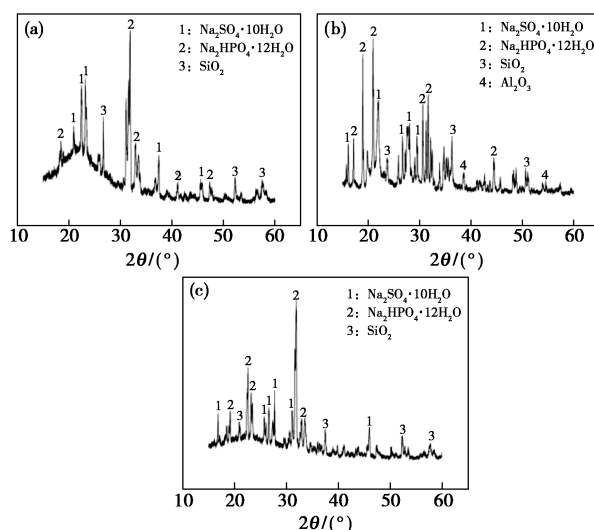


图 2 负载不同载体后复合相变材料的 XRD 谱图
[(a)PCM/硅藻土;(b)PCM/膨润土;(c)PCM/膨胀珍珠岩]

2.3 DSC 分析

二元相变材料复合前后的 DSC 曲线见图 3。由图可见,复合前的二元相变材料的相变温度区间为 $23.12 \sim 48.13^\circ\text{C}$,相变焓达到 166.45J/g ;以硅藻土、膨润土及膨胀珍珠岩作为载体制备的复合相变材料都测出较高的热值,说明无机水合盐二元相变材料成功吸附到在载体中,相变温度区间分别为 $27.76 \sim 41.36^\circ\text{C}$ 、 $26.48 \sim 45.54^\circ\text{C}$ 和 $26.32 \sim 45.95^\circ\text{C}$,其中 PCM/膨胀珍珠岩的相变焓最大达到 120.52J/g ,PCM/硅藻土的相变焓为 112.00J/g ,PCM/膨润土的相变焓最低为 91.49J/g 。

2.4 载体对相变材料最大吸附量的影响

根据 2.3 的 DSC 测试结果,可以得到不同载体的复合相变材料的潜热值,利用式(1),可以计算出 10g 相变材料在饱和吸附时所需要的载体质量,进而计算出相变材料在复合相变材料中的实际占比,

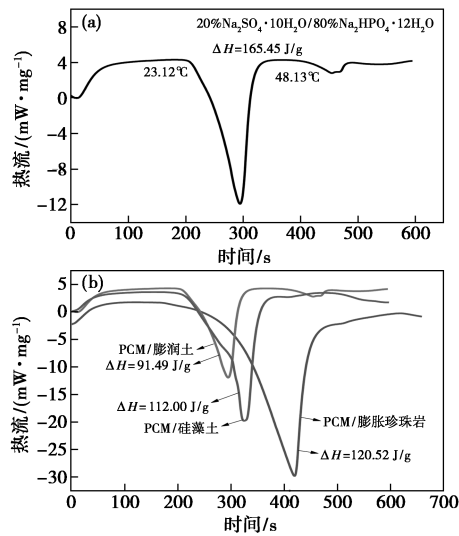


图3 二元相变材料复合前后的DSC曲线图

[(a)复合前;(b)复合后]

表1 不同载体对相变材料的最大吸附量

样品	m_{PCM}/g	$\Delta fusH_{PCM}/(J \cdot g^{-1})$	$\Delta fusH_{C-PCM}/(J \cdot g^{-1})$	$m_{Carrier}/g$	最大吸附量/%
PCM/硅藻土	10	166.45	112.00	4.86	67.29
PCM/膨润土	10	166.45	91.49	8.19	54.98
PCM/膨胀珍珠岩	10	166.45	120.52	3.81	72.41

结果见表1。由表1可见,硅藻土、膨润土及膨胀珍珠岩作为载体制备的复合相变材料,在饱和吸附时,相变材料的最大吸附量分别为67.29%、54.98%和72.41%。

$$m_{Carrier} = \frac{m_{PCM} \times \Delta fusH_{PCM}}{\Delta fusH_{C-PCM}} - m_{PCM} \quad (1)$$

式中, $m_{Carrier}$ 为饱和吸附时所需载体质量, g; m_{PCM} 为原相变材料的质量, g; $\Delta fusH_{PCM}$ 为相变材料的热值, J/g; $\Delta fusH_{C-PCM}$ 为复合相变材料的热值, J/g。

2.5 FT-IR 分析

图4为3种不同载体所制备的复合材料的FT-IR谱图。由图可见,3种复合材料在3630~2950 cm^{-1} 范围内均有较强的吸收峰,属于结晶水的伸缩振动吸收峰;在2500~1900 cm^{-1} 范围内有较弱的吸收峰,可能是液态水分子的变角振动与摇摆振动的和频;在1700~1580 cm^{-1} 范围内为结晶水的变角

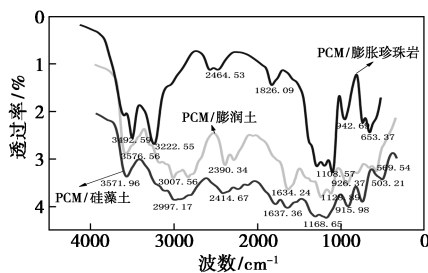


图4 3种不同载体所制备的复合材料的FT-IR谱图

振动吸收峰;3条曲线分别在1128.89 cm^{-1} 、1168.65 cm^{-1} 、1108.57 cm^{-1} 附近存在吸收峰,属于 SO_4^{2-} 的对称伸缩峰以及Si—O—Si的反对称伸缩峰;在926.37 cm^{-1} 、915.98 cm^{-1} 、942.69 cm^{-1} 处属于 Al_2O_3 的特征峰;在569.54 cm^{-1} 、503.21 cm^{-1} 、653.37 cm^{-1} 处的吸收峰属于指纹区,不必归属。

3 结论

(1)以硅藻土、膨润土及膨胀珍珠岩作为载体制备的复合相变材料具有较高的热值,相变温度区间分别在27.76~41.36 $^{\circ}C$ 、26.48~45.54 $^{\circ}C$ 和26.32~45.95 $^{\circ}C$,相变焓分别为112.00J/g、91.49J/g和120.52J/g;饱和吸附时相变材料占比分别是67.29%、54.98%和72.41%。

(2)SEM、XRD、FT-IR分析结果显示,相变材料完全吸附到载体中,结合良好,无新相生成,具有很好的稳定性。

(3)通过对比不同载体复合相变材料的分析结果,结合各载体在价格、工艺、性能等方面进行优选,选择膨胀珍珠岩为最优性价比载体。

参考文献

- [1] 孟多. 定形相变材料的制备与建筑节能应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- [2] Butler D. Architecture: architects of low-energy future[J]. Nature, 2008, 452: 520-523.
- [3] 葛文彬. 复合相变材料的制备及其在石膏制品中的应用[D]. 合肥: 安徽建筑大学, 2015.
- [4] 谭羽非. 新型相变蓄能墙体的应用探讨[J]. 新型建筑材料, 2003(2): 3-5.
- [5] 柳馨. 苜蓿基复合相变储能材料热性能及封装材料研究[D]. 西宁: 青海大学, 2017.
- [6] Xiao L G, Zhao M Y, Hu H L. Study on graphene oxide modified inorganic phase change materials and their packaging behavior[J]. Journal of Wuhan University of Technology (Materials Science), 2018, 33(4): 788-792.
- [7] Khan M M A, Saidur R, Al-Sulaiman F A. A review for phase change materials (PCMs) in solar absorption refrigeration systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 76: 105-137.
- [8] 李建立, 薛平, 丁文赢, 等. 定形相变材料研究现状[J]. 化工进展, 2007, 26(10): 1425-1428.
- [9] 张东, 康祥, 李凯莉. 复合相变材料研究进展[J]. 功能材料, 2007, 38(12): 1936-1940.
- [10] 肖力光, 王敬维. 氧化铝改性 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O/Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 二元相变材料研究[J]. 吉林建筑大学学报, 2019(4): 32-36.

收稿日期: 2019-11-14

修回日期: 2020-05-10