

海泡石基复合相变调温调湿材料研究进展

刘景滔 蒋达华* 杨昊天 徐玉珍

(江西理工大学土木与测绘工程学院, 赣州 341000)

摘 要 海泡石是一种富镁硅酸盐无机矿物, 具有较大的比表面积以及较强的吸附性能, 常用作相变材料、调湿材料、调温调湿材料的封装载体。介绍了海泡石的物理性质、改性方法、复合相变材料的制备方法以及调温调湿性能, 对海泡石基复合相变材料在调节建筑热湿环境以及建筑节能领域的应用进行了分析。研究表明海泡石基复合材料能够起到蓄热调温的作用, 并将环境湿度控制在一定范围, 降低建筑能耗, 是实现建筑围护结构被动式温湿调控功能的重要研究方向之一, 海泡石基复合材料在建筑节能领域具有广阔的应用前景。

关键词 海泡石, 相变材料, 调温调湿, 建筑节能

中图分类号 TQ424.22; TU111.4+1

文献标识码 A

文章编号: 1006-3536(2021)05-0011-05

DOI: 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.003

Research progress on sepiolite based phase change composite material with temperature and humidity control

Liu Jingtao Jiang Dahua Yang Haotian Xu Yuzhen

(School of Civil Engineering and Surveying & Mapping Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000)

Abstract Sepiolite is a kind of magnesium rich silicate mineral with large specific surface area and strong adsorption property. It is often used as packaging carrier of phase change material, humidity control material, temperature and humidity control material. The physical properties, modification methods and preparation methods of sepiolite composites were summarized. The temperature and humidity control performance of sepiolite based phase change materials, the building thermal and humidity environment regulation, and the application effect of building energy conservation were analyzed. The research shown that sepiolite based composite can play the role of heat storage and temperature regulation, and the environmental humidity was controlled within a certain range to reduce the building energy consumption. Energy consumption was one of the important research directions to realize the passive temperature and humidity control function of building envelope, and had a broad application prospect in the field of building energy saving.

Key words sepiolite, phase change material, temperature and humidity regulation, building energy saving

相变材料具有储存潜热的特殊性能, 在相变的过程中可以形成一个持续的温度平台, 能够吸收或者释放大量的热量, 降低室内温度波动幅度, 对周围环境的温度进行调控, 将其应用在建筑围护结构中, 可以达到很好的储能以及节能效果^[1]。在实际应用中, 由于使用环境以及需求的不同, 所需相变材料的相变温度则不同, 加上相变材料存在渗漏、相变温度

不匹配等问题, 常常需要将一种或多种相变材料与载体材料进行复合, 制成复合相变材料, 以满足节能的需要。因此, 复合相变材料在建筑节能领域具有较高的应用价值, 可以实现良好的调温作用^[2-3]。随着社会的发展, 将相变材料应用于建筑湿环境的调控引起广泛关注。胡志波^[4]的研究表明, 一些无机多孔矿物材料具有较大的孔隙率和较强的吸附性,

收稿日期: 2020-11-26; 修回日期: 2021-03-11

基金项目: 江西省自然科学基金(20192BAB206040); 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ180459)

作者简介: 刘景滔(1997-), 男, 硕士研究生, 主要从事相变储能材料研究工作, E-mail: 936286089@qq.com。

通讯作者: 蒋达华(1977-), 男, 副教授, 博士研究生, 主要从事相变储能材料研究工作, E-mail: dahuajustanyue@126.com。

可以作为水分的传输通道和存储空间,发挥良好的调湿作用。将相变材料与无机多孔矿物材料进行复合,制备矿物基复合相变材料,既能达到调湿的效果还能够起到调湿的作用,将其应用于建筑围护结构,可以很好地改善室内环境的热湿条件。

海泡石是一种长束纤维状富镁硅酸盐矿物,由镁氧八面体以及硅氧四面体构成,具有比表面积大、无毒无污染、来源广泛、价格低廉及良好的吸附性能。由于海泡石束状纤维之间存在较大的空隙以及较宽的孔径范围,加上其较大的比表面积和良好的吸附性能,因此能够满足负载相变材料以及吸放水分的要求^[5-6]。尚建丽等^[7]、李海建等^[8]的研究表明,当海泡石与相变材料进行复合时,海泡石纤维通过微孔的毛细管作用力将相变材料吸入微孔和孔隙中,形成了复合相变材料,当相变材料发生固液相变时,由于海泡石的表面分子作用和毛细管的吸附作用使相变材料稳定地束缚在其内部,保证了相变材料的储热功能,同时,另一部分未吸附相变材料的孔隙可发挥良好的吸放湿作用,从而实现调温和调湿 2 种不同的功能。

1 相变材料的分类

相变材料可以分为有机相变材料和无机相变材料。常见的有机相变材料包括烷烃类、脂肪酸类和脂肪醇类等相变材料,无机相变材料有熔融盐、结晶水合盐和金属合金等^[9]。在有机相变材料中,脂肪酸类和脂肪醇类相变材料具有相对适宜的相变温度、较高的潜热、良好的化学和热稳定性、无毒无污染、成本低、易获取、相变时体积变化小等特性,实用性较强,是近年来研究的热点之一^[10]。在无机相变材料中,结晶水合盐类相变材料具有导热能力较强、利于吸放热、体积膨胀率小、储能密度大、廉价易得等优点^[11-12]。目前常用的相变材料相变温度在 15~90℃^[13],广泛应用于建筑节能、保温储热等领域。

2 海泡石基复合相变材料的类型及研究进展

海泡石基复合相变材料是以海泡石为基体,根据使用要求将海泡石与相变材料进行复合制备而成的复合材料。常用的制备方法有物理吸附法、微胶囊法、熔融浸渗法、溶胶-凝胶法等。在制备复合相变材料时,首先要对海泡石进行改性处理,提高其负

载相变材料的能力,以达到最优的吸附效果。目前较常用的改性方法有强酸浸渍、高温煅烧等,目的是破坏海泡石结构层中的 Si—O—Si 键,形成 Si—OH 离子团,疏通海泡石内部孔道,减少杂质,增大其比表面积以及离子交换效率,提高海泡石的吸附能力^[14-17]。

2.1 海泡石基复合相变调温材料

常与海泡石复合的有机相变材料有月桂酸、硬脂酸、肉豆蔻酸、石蜡等,无机相变材料有乙酸钠、硫酸镁等。使用无机相变材料与海泡石复合的过程中需要解决材料出现的过冷问题,故对无机复合相变材料的研究相对较少。研究人员将有机、无机相变材料分别与海泡石复合,制备了复合相变调温材料,研究了复合相变调温材料的相变温度、焓值以及化学和热稳定性的变化。通过冷热循环实验验证了材料的渗漏情况,结果表明海泡石基复合相变调温材料能够满足负载相变材料的要求。导热性能及室内温度变化测试结果证实了海泡石基复合相变调温材料能在建筑环境中起到良好的调温储能作用。

Hong 等^[18]使用盐酸对海泡石进行改性,然后将硬脂酸与海泡石复合制备了复合相变调温材料,其中硬脂酸的负载量达到了 60%(wt,质量分数,下同),增强了复合相变调温材料的热性能。Shen 等^[19]采用真空浸渍法将月桂酸浸渍到改性海泡石中,研究了煅烧、碱浸和盐酸处理对复合相变调温材料最大负载量的影响。结果表明,改性海泡石中月桂酸的负载量可达 60%,比未处理的海泡石负载量提升了 50%,且材料的化学和热稳定性较好。蒋达华等^[20-21]使用六烷基溴化铵对海泡石进行改性,通过液相加热法分别制备了硬脂酸质量分数为 35.5%、月桂酸质量分数为 33.3%的复合相变调温材料,相变温度分别为 52.2℃、44.04℃,材料的失重率分别为 2.4%和 1.3%,基本没有出现相变材料渗漏问题。张蕾^[22]制备了乙酸钠/海泡石无机复合相变调温材料,使用质量分数为 2%的磷酸氢二钠作为成核剂,可以改善三水乙酸钠的过冷问题,当海泡石质量分数为 40%时,材料的储能效果最好。贾亚可^[23]通过盐酸浸泡以及高温加热方式对海泡石进行活化处理,首先制备了石蜡海泡石、癸酸海泡石相变调温材料,然后采用熔融法制备了癸酸/石蜡海泡石二元复合相变调温材料,并将其用于水泥墙板。应用结果表明,该墙板可增大热流量传递,降低温度波动,可用于建筑室内围护结构,起到节能的作用。

Ahmet 等^[24]制备了海泡石基癸酸/硬脂酸二元复合相变调湿材料,通过直接浸渍法制备了可用于室内温度调节以及建筑节能的海泡石基复合石膏。Yeliz 等^[25-27]以海泡石为载体,采用直接浸渍、真空浸渍和超声波辅助浸渍法等工艺制备了十八烷海泡石复合相变调湿材料。渗漏严密性实验和热性能实验证明,该复合材料可以作为无渗漏储能材料为建筑物提供储热调湿效能。

2.2 海泡石基复合相变调湿材料

调湿材料是一种能够对室内空气湿度进行自动调控,改善室内湿环境的绿色材料^[28]。调湿材料分为天然和人工调湿材料,其中人工调湿材料包括无机盐调湿材料、无机矿物调湿材料、有机高分子调湿材料、复合调湿材料等。海泡石基复合相变调湿材料是以海泡石为基体制备的具有调湿功能的无机矿物调湿材料^[29]。海泡石具有优良的吸放湿特性,通过使用活化改性、有机复合等方式可以提升海泡石的调湿性能,将其与相变材料进行复合后,能够制备出用于建筑围护结构、性能优异的绿色调湿材料^[30]。

王汉青等^[31]、洪苑秀等^[32]研究发现,在相对湿度较为稳定的条件下,海泡石基复合相变调湿材料的调湿效果较好。吕荣超^[33]分别对海泡石、硅藻土、沸石作为建筑调湿材料的调湿能力进行测试。结果表明,在 75% 高湿度和 35% 低湿度状态下,海泡石的吸放湿能力最强,最大吸放湿量分别达到 5.64%、2.39%。李国胜^[34]、蒋正武等^[35]、姜洪义等^[36]的研究表明,对海泡石进行活化处理能明显增加海泡石的比表面积和孔容积,增加海泡石中微孔和中孔的数量,大幅度提高其调湿性能。张淑娴^[37]使用浓度 0.8mol/L 的盐酸,在 250℃ 高温条件下对天然海泡石纤维进行活化处理,通过活化处理去除了海泡石孔道中的杂质,改善了海泡石纤维的吸附性能,得到了吸附能力较强的海泡石。

张玉清等^[38]研究发现,海泡石与有机高分子材料进行复合之后,有机高分子通过聚合反应引入到海泡石的孔隙中,可以增大海泡石的孔径,提升其湿容量以及吸放湿能力。张连松^[39]研究了海泡石/纳米 TiO₂ 复合材料的吸放湿性能,并使用该复合材料与无机胶凝材料、可再分散胶粉制备了一种内墙无机涂覆材料。在高湿及低湿条件下,内墙无机涂覆材料能够将周围环境湿度控制在 40%~60% 范围内。

董飞^[40]制备了海泡石/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)复合相变调湿材料,确定了丙烯酸与丙烯酰胺的质量比为 2:1,测试结果表明材料最佳吸湿率为 1.1346g/g,放湿率为 0.9808g/g。邓妮^[41]利用 CaCl₂、MgCl₂、NaCl 对海泡石进行改性处理,制备了复合相变调湿材料。结果表明未处理的海泡石在相对湿度为 75% 的环境下其最大平衡含湿量为 0.39%,而用质量分数 20% 的 MgCl₂ 改性后,海泡石的含湿量达到了 98.12%,表明复合相变调湿材料可以发挥良好的室内调湿功能。王汉青等^[31]使用海泡石制备了一种海泡石调湿涂料,将其应用于教室。结果表明教室相对湿度变化幅度低于外界,起到了明显的调湿效果。

2.3 海泡石基复合相变调湿材料

海泡石基复合相变调湿材料是以海泡石为基体,通过与相变材料进行复合制备的具有调湿调湿功能的复合材料,在建筑热湿环境的调节方面具有广阔的应用前景。

张永辉^[42]将海泡石与五水硫代硫酸钠复合,制备了复合相变材料,然后使用质量分数 40% TiO₂ 对其进行负载,得到五水硫代硫酸钠/TiO₂ 海泡石复合相变调湿材料,该复合材料的水分保存能力大幅度增强,能够满足建筑储放热以及调湿要求。尚建丽等^[7]首先使用盐酸对海泡石进行改性,然后分别制备了海泡石基十水硫酸钠、石蜡、十二醇复合相变调湿调湿材料,3 种材料的相变温度分别为 44.79℃、25.2℃、33.23℃,相变潜热分别为 122.7J/g、145.7J/g、79.02J/g。由于海泡石束状纤维中存在大量未被占据的孔隙,使得复合相变调湿调湿材料具有储热性能的同时还具有良好的吸放湿能力。张鑫林^[43]采用液相插层法制备了不同配比的月桂酸/肉豆蔻酸海泡石基复合相变调湿调湿材料。热湿循环实验结果表明,材料渗漏率小于 5%,热稳定性较好,同时月桂酸/肉豆蔻酸复合相变材料在海泡石纤维状孔隙表面附着稳定,当相变材料质量分数为 30% 时,热湿综合性能最好。蔡林翔等^[44]制备了海泡石调湿建材板并将其安装在房间的围护结构中。测试结果表明,该建材板能减缓室内的温度波动以及相对湿度波动,且室内空气含湿量的变化趋势与温度变化趋势基本相同。张明杰等^[45]制备了复合相变调湿调湿材料,将其应用在建筑中能够蓄热调湿,缩短室温达到制冷温度所需的时间,还能通过湿缓冲的作用降低湿度波动,增加湿度在舒

适区间的时长,在夏季湿热及干热地区能使建筑能耗分别降低 11.6% 和 28.85%。陈智^[46]使用一甲基三乙氧基硅烷,通过溶胶-凝胶法,制备出微胶囊封装相变材料,将其与海泡石粉复合制备出复合相变调温调湿材料。结果表明,使用复合相变调温调湿材料之后,室内环境温度、相对湿度的波动幅度明显小于参照组,提高了人体舒适度,最高节能率达到了 28.8%。

3 结语与展望

以海泡石为载体的复合相变调温调湿材料的研究主要集中在海泡石的改性、复合材料的制备、调温调湿能力、节能效果等方面,取得了一定的研究成果并在建筑节能领域得到实际应用。

从相变储能调温调湿的角度来看:海泡石基复合相变材料热稳定性较好,储热能力强,加上海泡石分子结构的特性,可以达到较好的调湿效果,基本能满足对周围环境进行调温调湿的要求,有较高的应用价值;从相变温度以及相变焓的角度来看:海泡石基一元相变复合材料的相变温度偏高,一般在 30℃ 以上,与建筑围护结构匹配程度不佳,可以考虑制备二元或多元海泡石基复合相变材料,以满足建筑环境温度的控制需求;从实际应用情况来看:海泡石基复合相变材料能够起到一定的节能效果,但目前大部分研究仍处于基础研究阶段,对于海泡石基复合相变材料在不同建筑条件下以及不同气候环境下的实际装配应用情况、调温调湿能力、节能效果等方面的研究相对较少,在对海泡石基复合相变材料进行测试时,主要是根据其相变温度、焓值、渗漏情况、吸放湿量等指标进行评价,但这些指标不能反映该材料在实际应用中对热湿量调控的实时反应速率、范围和时长,也未能与人体舒适度评价体系相匹配,且不能反映材料在建筑室内的热湿调控效果与人体舒适度指数的对应关系。因此,未来海泡石基复合相变材料的研究应从材料的力学性能、温湿调控的时长范围、调控效果与人体舒适度匹配程度等方面着手。总体而言,海泡石基复合相变材料是实现建筑围护结构被动式温湿调控功能的重要研究方向之一,在节能领域有着广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 蒋敏,方万军.相变材料在建筑节能中的应用研究[J].新型建筑材料,2020,47(4):151-153.
- [2] Wang X, Yu H, Li L, et al. Experimental assessment on the use of phase change materials (PCM s)-bricks in the exterior wall of a full-scale room[J]. Energy Conversion & Management, 2016, 120: 81-89.
- [3] Kant K, Shukla A, Sharma A. Heat transfer studies of building brick containing phase change materials[J]. Solar Energy, 2017, 155: 1233-1242.
- [4] 胡志波.硅藻土及复合材料结构和表面特性与调湿性能研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2017.
- [5] 冀志江,侯国艳,王静,等.多孔结构无机材料比表面积和孔径分布对调湿性的影响[J].岩石矿物学杂志,2009,28(6):653-660.
- [6] 方萍,吴懿,龚光彩.多孔矿物调湿材料的微观结构与其吸湿性能[J].材料导报,2009,23(14):475-477.
- [7] 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.
- [8] 李海建,冀志江,辛志军,等.复合相变材料的制备[J].材料导报,2009,23(10):98-100.
- [9] 王俊霞.二元有机复合相变蓄热材料的制备及导热性能研究[D].无锡:江南大学,2019.
- [10] Yang X, Yuan Y, Zhang N, et al. Preparation and properties of myristic-palmitic-stearic acid/expanded graphite composites as phase change materials for energy storage[J]. Solar Energy, 2014, 99: 259-266.
- [11] Bogdan Diaconu M, Szabolcs Varga, Armando Oliveira C, et al. Experimental assessment of heat storage properties and heat transfer characteristics of a phase change material slurry for air conditioning applications[J]. Applied Energy, 2010, 87(2):620-628.
- [12] 王茜.有机/无机复合相变储热材料的制备与性能[D].天津:天津大学,2008.
- [13] 张华.癸酸、棕榈酸、硬脂酸/膨胀石墨定形复合相变材料的制备及性能研究[D].广州:华南理工大学,2017.
- [14] 陈镇,向明辉,蒋鹏,等.低品位海泡石的酸热改性及对吸附性能的影响[J].湖南工程学院学报,2017,27(4):59-62.
- [15] 倪勃.新型多孔复合材料制备与热湿性能的研究[D].西安:西安建筑科技大学,2014.
- [16] 徐化方,胡振琪,龚碧凯,等.复合改性海泡石理化特性分析[J].非金属矿,2011,34(1):18-20.
- [17] 金胜明,阳卫军.海泡石的表面改性酸法处理研究[J].现代化工,2001,21(1):27-28.
- [18] Hong Yuxiang, Yan Wentao, Du Juan, et al. Thermal performances of stearic acid/sepiolite composite form-stable phase change materials with improved thermal conductivity for thermal energy storage[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 143: 3317-3329.
- [19] Shen Qiang, Jing Ouyang, Zhang Yi, et al. Lauric acid/modified sepiolite composite as a form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. Applied Clay Science, 2017,

- 146;14-22.
- [20] 蒋达华,周阳,罗凯.海泡石复合相变储能建筑材料的试验研究[J].非金属矿,2008,31(4):4-5.
- [21] 蒋达华,赵运超,石发恩,等.月桂酸/海泡石复合储能材料的制备及性能研究[J].广东化工,2010,37(7):37-38.
- [22] 张蕾.无机盐/海泡石纤维相变储能材料的研究[D].天津:河北工业大学,2014.
- [23] 贾亚可.有机/海泡石纤维相变蓄热材料的研究[D].天津:河北工业大学,2010.
- [24] Ahmet Sarı,Sharmac R K,Gökhan Hekimoglu,et al.Preparation,characterization,thermal energy storage properties and temperature control performance of form-stabilized sepiolite based composite phase change materials[J].Energy & Buildings,2019,188-189:111-119.
- [25] Yeliz Konuklu, Ersoy O, Erzin F. Development of pentadecane/diatomite and pentadecane/sepiolite nanocomposites fabricated by different compounding methods for thermal energy storage[J]. International Journal of Energy Research, 2019:1-11.
- [26] Yeliz Konuklu,Orkun Ersoy.Preparation and characterization of sepiolite-based phase change material nanocomposites for thermal energy storage[J]. Applied Thermal Engineering, 2016,107:575-582.
- [27] Yeliz Konuklu,Orkun Ersoy,Hasan Burak Akar,et al.Effect of pre-treatment methods on natural raw materials-based phase change material composites for building applications[J].Applied Thermal Engineering,2020,263:114-120.
- [28] 王长远,王功勋,陶涛,等.海泡石功能化绿色建材研究进展与应用现状[J].硅酸盐通报,2017,36(10):3285-3291.
- [29] 蒋正武.调湿涂料的研究进展[J].材料导报,2006,20(10):8-11.
- [30] Ahmed S,Afify M,Hassan M,et al.Elaboration and characterization of modified sepiolites and their humidity sensing features for environmental monitoring[J].Applied Clay Science,2015,115:165-173.
- [31] 王汉青,易辉,李端茹,等.海泡石调湿涂料配制及调湿性能试验研究[J].建筑科学,2014,30(12):60-64.
- [32] 洪苑秀,周斌强,郭立,等.海泡石水热合成 C-S-H 增强调湿建筑材料[J].新型建筑材料,2015,42(10):17-21.
- [33] 吕荣超.海泡石、硅藻土、沸石作为调湿建筑材料的基础研究[D].北京:中国建筑材料科学研究院,2005.
- [34] 李国胜.海泡石矿物材料的显微结构与自调湿性能的研究[D].天津:河北工业大学,2005.
- [35] 蒋正武,曾志勇.酸化条件对海泡石调湿性能的影响[J].同济大学学报(自然科学版),2008,36(12):1674-1678.
- [36] 姜洪义,栾聪梅.改性海泡石粉体的孔结构与调湿性能[J].武汉理工大学学报,2010,32(5):9-11.
- [37] 张淑娟.壳聚糖/海藻酸钠/海泡石纤维复合水处理材料的研究[D].天津:河北工业大学,2015.
- [38] 张玉清,彭淑鹤.插层复合材料[M].北京:科学出版社,2008.
- [39] 张连松.调湿净化抗菌功能无机涂覆材料与性能研究[D].北京:中国建筑材料科学研究总院,2006.
- [40] 董飞.三种无机矿物/聚(丙烯酸-丙烯酰胺)调湿复合材料的制备及性能研究[D].天津:天津大学,2013.
- [41] 邓妮.多孔矿物基复合调湿材料的制备及性能[D].杭州:浙江大学,2014.
- [42] 张永辉.五水硫代硫酸钠/海泡石复合相变储热材料的制备与性能测试[D].西安:西北大学,2017.
- [43] 张鑫林.海泡石基储能材料的制备及热湿性能研究[D].赣州:江西理工大学,2019.
- [44] 蔡林翔,于航,赵美,等.调湿型建筑材料对室内温湿度调节效果实验研究[J].建筑科学,2016,32(2):54-60.
- [45] 张明杰,秦孟昊,陈智.复合相变调湿材料对室内热湿环境影响的研究[J].建筑科学,2016,32(12):72-79.
- [46] 陈智.复合调湿调湿材料的理论、制备及性能研究[D].南京:南京大学,2017.

(上接第 10 页)

- [27] Rana D, Matsuura T. Surface modifications for antifouling membranes[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(4):2448-2471.
- [28] Kim E S, Hwang G, Eldin M G, et al. Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2012, 394-395(1):37-48.
- [29] Kim S H, Kwak S Y, Sohn B H, et al. Design of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane as an approach to solve biofouling problem[J]. Journal of Membrane Science, 2003, 211(1):157-165.
- [30] Zhang R, Liu Y, He M, et al. Antifouling membranes for sustainable water purification: strategies and mechanisms[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45(21):5888-5924.
- [31] Karkhaneechi H, Razi F, Sawada I, et al. Improvement of anti-biofouling performance of a reverse osmosis membrane through biocide release and adhesion resistance[J]. Separation and Purification Technology, 2013, 105:106-113.
- [32] Liu C, Faria A F, Ma J, et al. Mitigation of biofilm development on thin-film composite membranes functionalized with zwitterionic polymers and silver nanoparticles[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(1):182-191.