

膨润土基复合相变材料的制备及其性能研究

张爱军 孙志高* 李成浩 王 茂 李翠敏 李 娟

(苏州科技大学环境科学与工程学院, 苏州 215009)

摘 要 采用熔融插层法制备了膨润土基复合相变材料,得到十四酸(MA)和十六醇(HD)二元低共熔混合相变材料(PCM)与改性膨润土最佳的质量复合比。在 60℃ 高温下,利用扩散-渗出圈法检测,未发现 PCM 渗漏现象。利用 X 射线衍射、扫描电镜和红外光谱表征了膨润土、有机改性膨润土和膨润土基复合相变材料。结果表明:经过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性,膨润土层间距由 1.511nm 扩大到 1.680nm;PCM 进入有机改性膨土层间,复合效果良好,未发生化学反应;经 200 次热循环实验,热稳定性能良好。

关键词 改性膨润土,熔融插层,复合相变材料,相变特性

Study on preparation and performance of bentonite based composite phase change material

Zhang Aijun Sun Zhigao Li Chenghao Wang Mao Li Cuimin Li Juan

(School of Environmental Science and Engineering, Suzhou University of Science and Technology, Suzhou 215009)

Abstract Bentonite based composite phase change materials were prepared by melting intercalation method. The best quality ratio of myristic acid (MA) and hexadecanol (HD) binary eutectic mixture phase change material (PCM) and modified bentonite was achieved. Under the temperature of 60℃, PCM leakage was not found using diffusion-seeping circle test. Bentonite, organic modified bentonite and bentonite based composite phase change materials were characterized using XRD, SEM and FT-IR. The results showed that the layer spacing of bentonite was expanded from 1.511nm to 1.680nm after hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) modification. PCM was adsorbed effectively into organic modified bentonite layers. No chemical reaction happened between bentonite and PCM. After 200 times thermal cycling test, the thermal stability of PCM was good.

Key words modified bentonite, melting intercalation, composite phase change material, phase transition property

随着经济快速发展,传统化石能源的消耗量越来越大,由于其不可再生和环保的问题,要求全社会提高能源利用率,清洁利用能源。我国建筑能耗占社会总能耗 28% 左右^[1],降低建筑能耗将有效减小社会总能耗。储能技术是一种能提高能源利用率,并且清洁无污染的节能技术,有利于解决能源供应与需求在时间和空间上不匹配的矛盾,在建筑节能中具有广阔的应用前景^[2-4]。

膨润土是一种无机非金属矿物,其主要成分为蒙脱石^[5],广泛用于生产白色硅酸盐水泥和轻质建

材等材料,这为其与建筑围护结构相结合奠定了基础。膨润土具有特别的纳米层间结构和离子交换特性,许多学者将其用作定型相变材料的基体,通过“液相插层法”^[6]和“熔融插层法”^[7-9]与相变材料(PCM)结合,解决了固-液相变过程中相变材料泄露的问题。郭艳芹等^[10]将不同含量的十八烷与膨润土复合,随着十八烷含量的增加,膨润土的纳米间层变大,当十八烷的含量为 33% (质量分数)时,储能材料具有良好的结构和热稳定性;肖春香等^[11]制备了十二醇/膨润土复合相变材料,并与石膏粉相结

基金项目:江苏省自然科学基金(BK2012602);江苏省住建厅科技项目(2016ZD134);江苏省智慧节能重点实验室(2015-06);苏州科技大学研究生创新项目(SKXC15-029);江苏省研究生科研创新计划项目(KYLX15-1309)

作者简介:张爱军(1992-),男,硕士研究生,主要从事相变材料与储能研究。

联系人:孙志高(1966-),男,博士,教授,主要从事节能与储能技术研究。

合,制备相变储能石膏板,验证了其保温隔热性能;薛永丽^[12]制备了相变储能水泥砂浆板,相变材料含量越多,控温效果越明显,抗压强度随着相变材料含量的增加而减小。

脂肪酸和脂肪醇具有过冷度小、性能稳定和价格低廉等优点,但单一组分的脂肪酸往往难以满足实际工程相变温度的需求,而脂肪醇相变过程中存在晶型转变,发生多次相变的缺点^[13-14]。本研究将十四酸和十六醇复合,获得低共熔混合物,克服其缺点,并将该共熔混合物与膨润土相结合,制成了膨润土基储能相变材料。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

十四酸(MA,分子量 228.37,熔点 53~55℃,纯度 $\geq 99.0\%$)、十六醇(HD,分子量 242.45,熔点 46~50℃,纯度 $\geq 98.0\%$),均为分析纯,天津市光复精细化工研究所;膨润土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,分子量 360.31,化学纯),上海山浦化工有限公司;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$,分子量 364.45);硝酸银溶液(0.1mol/L)。

电子天平(BSA224S 型,精度 $\pm 0.1\text{mg}$),赛多利斯贸易有限公司;干燥箱[DHG-9070A 型,控温范围室温(RT)+(10~250)℃,波动度 $\pm 0.5^\circ\text{C}$],上海精宏实验设备有限公司;恒温槽(THD-2015 型,控温范围-20~99℃),宁波天恒仪器厂;循环水式真空泵[SHZ-D(Ⅲ)型,最大真空度 0.098MPa],上海东玺制冷仪器设备有限公司;数显电动搅拌机(JJ-1A 型),金坛市城东新瑞仪器厂。

1.2 二元有机相变材料的复合

分别称取一定量的 MA 和 HD,按 48:52 的质量比进行配比,配比后的相变材料置于试管中。将试管置于 70℃ 的恒温水浴中加热,使其熔融共混,用玻璃棒搅拌 5min,再冷却至室温,即可得到 MA-HD 二元复合低共熔混合物。

1.3 有机改性膨润土的制备

在烧杯中加入 30g 膨润土,然后再加入 500g 去离子水,同时用玻璃棒进行搅拌,使其分散均匀,得到固液比为 6% 的悬浮液。在悬浮液中加入 4.5g CTAB。将烧杯置于 70℃ 恒温水浴中,用搅拌机搅拌 1.5h,转速为 600r/min。对悬浮液进行抽滤、分离,再用去离子水反复洗涤沉淀物,直至用 0.1mol/L AgNO_3 溶液检测不出溴离子。将洗涤后的沉淀物放在 70℃ 的干燥箱中干燥至恒重,冷却研磨。

1.4 复合相变材料的制备

将一定量相变材料和有机改性膨润土置于密闭容器中混合均匀,放在 70℃ 干燥箱中加热,使相变材料处于熔融状态并保持 6~8h,不断对其进行搅拌,使其充分融合。制备出相变材料含量不同 [$m(\text{PCM}):m(\text{膨润土})=7:3,6:4,5.5:4.5,5:5,4:6$,质量比]的复合相变材料,并对其编号、分别记为 PCM-1、PCM-2、PCM-3、PCM-4 和 PCM-5,备用。

1.5 热循环实验

称取一定量的 PCM-1、PCM-2、PCM-3、PCM-4 和 PCM-5,分别制成一个小正方体的试样,质量均为 0.9396g。将待测的试样放置在烧杯中,烧杯置于 60℃ 的空气浴中加热 1h,然后放在 20~25℃ 的环境中冷却、降温,交替循环 200 次,测试样品的质量变化。

1.6 表征与测试

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD,D8 FOCUS 型,德国 Bruker 公司)对试样结构进行测试, $\text{CuK}\alpha$,衍射角 4~35°,管电压 50kV,管电流 40mA,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$;采用扫描电子显微镜(SEM,Pro 型,美国 FEI 公司)观测样品形态,二次电子图像分辨率 17nm,加速电压 5~15kV,放大倍数 100000;采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR,Nicolet-6700 型,美国 Thermo 公司)对试样结构进行测试,KBr 压片,扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$,分辨率 0.09cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为膨润土和有机改性膨润土的 XRD 谱图。由图可知,经过 CTAB 的改性,(001)晶面衍射峰向前移动, 2θ 由 5.842° 减小到 5.256° ,由 Bragg 公式

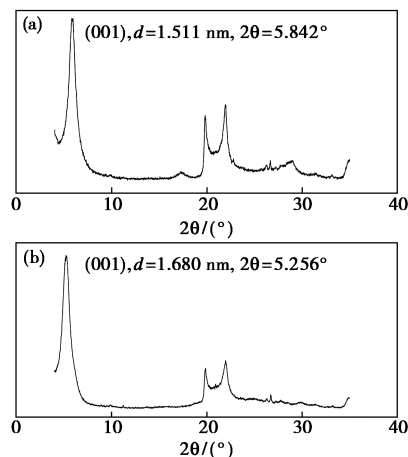


图 1 膨润土(a)和有机改性膨润土(b)的 XRD 谱图

得到膨润土的层间距由 1.511nm 扩大到 1.680nm, 这表明 CTAB⁺ 分子链与膨润土层间可交换性阳离子发生了离子置换反应, 扩大了层间距, 并且降低了层间极性, 提高了亲油性, 有利于有机大分子进入层间。

2.2 复合相变材料最佳配比的确定

提高相变材料的含量, 有利于增加其蓄热性能。但当相变材料含量超过某一个临界值时, 会发生液相渗漏的现象。在制备膨润土基复合相变材料的过程中, 确定相变材料的最佳吸附量, 有利于在最大程度上发挥膨润土基复合相变材料的蓄热优势。将 PCM1—PCM5 放在 60℃ 的干燥箱中, 加热时间为 1h, 观察材料形态(表 1)。PCM1 和 PCM2 在相变过程中有明显的渗漏, 其他 3 种试样未发现渗漏。

表 1 60℃ 下不同质量配比膨润土基复合相变材料的形态

试样	PCM1	PCM2	PCM3	PCM4	PCM5
材料形态	固-液	固-液	固态	固态	固态

取 PCM3—PCM5 进行扩散-渗出圈法实验, 检测相变材料的渗出稳定性。取等量膨润土基复合相变材料放置在滤纸上, 再将其放置在干燥箱内加热, 设定温度为 60℃, 加热 1h 后, 取出试样并拍照, 如图 2 所示。由图可知, 图 2(a)—(b)周围均无油印, 表明在滤纸的作用下, 加热后的相变材料也未渗出, 有机改性膨润土对相变材料吸附效果良好, 而图 2(c)周围有明显的油印, 表明在加热过程中, 多余的液态相变材料未被完全吸附而渗出。因此, 相变材料和有机改性膨润土的最佳质量配比为 $m(\text{PCM}):m(\text{膨润土})=5:5$ 。

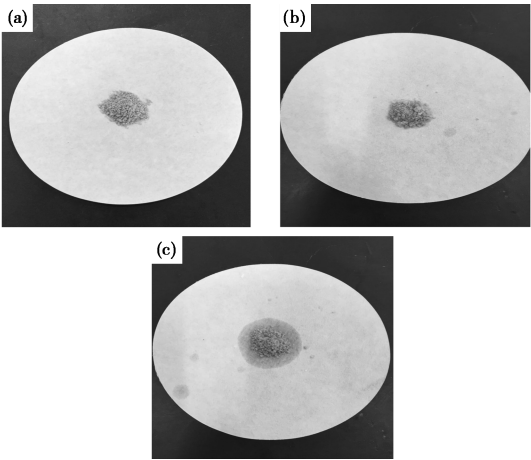


图 2 热处理后膨润土基复合相变材料的渗出情况图
[(a)PCM5;(b)PCM4;(c)PCM3]

2.3 SEM 分析

不同放大倍数下试样的 SEM 图如图 3 和图 4

所示。由图 3 可知, 有机改性膨润土颗粒大小随机分布, 能够清楚地观察到表面的孔隙和光滑的层间结构, 这是由于改性剂附着在膨润土颗粒表面。图 4 表明, 经过复合后的膨润土颗粒表面更加光滑、圆润, 这表明相变已经有效进入到膨润土的孔隙中。

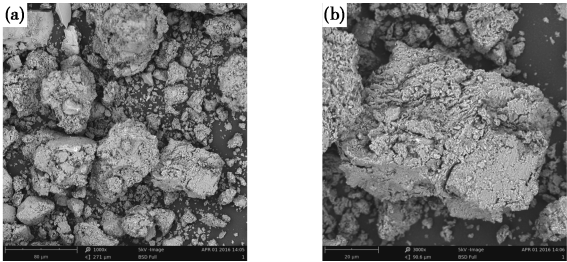


图 3 有机改性膨润土的 SEM 图
[(a)1000×;(b)3000×]

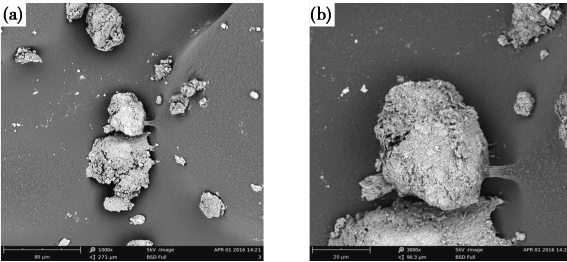


图 4 PCM-4 的 SEM 图
[(a)1000×;(b)3000×]

2.4 FT-IR 分析

图 5 为膨润土、有机改性膨润土和 PCM-4 的 FT-IR 谱图。图 5 曲线 a—b 表明, 在 2850 和 2920cm⁻¹处出现了两个尖锐的吸收峰, 这是属于改性剂 CTAB 中 CH₂ 的不对称伸缩振动吸收峰和对称伸缩振动吸收峰。1470cm⁻¹处出现的吸收峰, 属于 CTAB 分子中 CH₂ 的弯曲振动峰, 与 1420cm⁻¹处的吸收峰存在部分重叠现象。这些现象表明, CTAB 改性剂已成功进入到膨润土的层间结构中, 对膨润土起到了较好的改性作用。在 3440 和 3620cm⁻¹处出现的吸收峰是自由羧基 OH 的伸缩振动引起的, 1420、1040、1090、731、521 和 467cm⁻¹

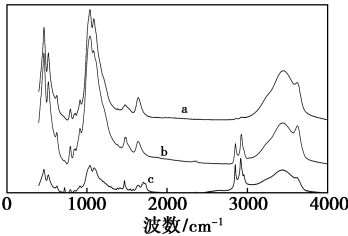


图 5 膨润土(a)、有机改性膨润土(b)和 PCM-4(c)的 FT-IR 谱图

等处出现的特征峰,其峰位均未发生明显改变,说明 CTAB 的改性并未对膨润土的结构产生影响,依然保持其完整性。

比较图 5 曲线 b—c 发现,2850 和 2920cm⁻¹ 处的吸收峰明显增强,属于有机物 C—H 的伸缩振动特征峰,这是由于 MA-HD 二元共熔混合物进入膨润土层间,有机物含量增加导致。1720、1470 和 721cm⁻¹ 等处的吸收峰也表明有机大分子的嵌入,而改性膨润土本身的特征峰未发生改变,表明相变材料和有机改性膨润土只是简单的嵌合关系,并未发生化学变化。

2.5 热稳定性分析

经过 200 次热循环后试样的质量变化情况如表 2 所示。在实验过程中,保持试样轻拿轻放,减少取样产生的质量损耗所引起的误差。由表可知,在前 10 次循环实验中,质量损失为 0.09%,在循环 30 次之后,其质量基本保持不变,第 200 次循环达到最大质量损失 0.12%,试样质量从 0.9396g 减少至 0.9385g。实验过程中没有发生泄露、渗出和挥发等现象,表明其吸附效果良好,具有很好的热稳定性,在实际应用中具有一定的可行性。

表 2 热循环过程中试样的质量变化情况

循环次数	1	10	30	100	200
质量/g	0.9396	0.9388	0.9386	0.9386	0.9385
η/%	0	0.09	0.11	0.11	0.12

注:η= $\frac{\Delta m}{m_{原}}$,式中,Δm 为循环前后试样的质量变化量,g;m_原 为原始试样的质量,g。

3 结论

(1)XRD 结果表明,加入 CTAB 改性剂后膨润土的(001)晶面衍射峰随着有机改性插层的进入而向前移近,膨润土的层间距由 1.511nm 扩大到 1.680nm。FT-IR 结果表明 CTAB 成功进入膨润土层间结构,对其进行改性,且依旧保持了膨润土结构的完整性。

(2)通过熔融插层法制备了膨润土基有机复合相变材料,得到最佳的质量配比为 m(PCM):m(膨润土)=5:5。通过熔融插层有效解决了相变材料液相渗漏的问题。

(3)SEM、FT-IR 分析结果表明相变材料能够

有效进入膨润土的层间结构中,与膨润土是简单的嵌合关系,没有发生化学变化,吸附效果良好。

(4)200 次吸/放热循环实验后,样品的质量未发生明显变化,相变材料没有发生液相渗漏,膨润土基复合相变材料具有良好的热稳定性。

参考文献

[1] 侯利恩.中国建筑能源消费情况研究[J].华中建筑,2015,33(12):94-100.

[2] 江亿,彭琛,燕达.中国建筑节能的技术路线图[J].建设科技,2012(17):12-19.

[3] Alawadhi E M.Using phase change materials in window shutter to reduce the solar heat gain[J].Energy and Buildings,2012,47(4):421-429.

[4] Jegadheeswaran S,Pohekar S D.Performance enhancement in latent heat thermal storage system;a review[J].Renewable & Sustainable Energy Reviews,2009,13(9):2225-2244.

[5] Wang C.Study on acidation modification of calci-bentonite[J].Progress in Organic Coatings,2015,81:58-65.

[6] 管学茂,宋纤纤,张建武,等.膨润土相变储能材料的制备与性能研究[J].太阳能学报,2015,36(4):950-954.

[7] Wang X P,Yi Z,Shen Z Q,et al.Melting intercalation method to prepare montmorillonite based paraffin composite phase change energy storage material[J].Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society,2011,39(4):624-629(6).

[8] 王小鹏,张毅,沈振球,等.熔融插层法制备蒙脱石基石蜡复合相变储能材料[J].硅酸盐学报,2011,39(4):624-629.

[9] Chen M Z,Zheng S P,Wu S P,et al.Experimental research on lauric acid/organophilic montmorillonite composite phase change material[J].Journal of Wuhan University of Technology,2010,32(18):4-7.

[10] 郭艳芹,董连洋,张正国,等.不同十八烷含量膨润土基复合相变储热材料的性能研究[J].非金属矿,2010,33(3):42-44.

[11] 肖春香,陈中华,苏国徽.新型相变储能石膏板的性能研究[J].化工新型材料,2008,36(6):90-91.

[12] 薛永丽.膨润土基纳米复合 PCM 制备及其建筑节能应用[D].大连:大连理工大学,2011.

[13] 蔡伟,孙志高,马鸿凯,等.有机复合相变材料性能研究[J].化工新型材料,2015,43(8):87-89.

[14] 方晓明,张正国,文磊,等.硬脂酸/膨润土纳米复合相变储热材料的制备、结构与性能[J].化工学报,2004,55(4):678-681.

收稿日期:2016-10-17

修稿日期:2017-03-23