

硅藻土基相变储能调湿材料的应用研究进展

杨昊天 蒋达华* 张鑫林 廖绍璠 费 华 刘兰华

(江西理工大学建筑与测绘工程学院, 赣州 341000)

摘 要 硅藻土是一种无机多孔矿物材料,具有良好的吸附特性,可作为载体用于相变材料的封装、调湿材料及调温调湿材料。综述了硅藻土的改性方法、相变材料的选用、复合材料的制备工艺、热湿性能指标及应用情况,相变调湿材料的研究改变了相变调湿材料或调湿材料的单一功能,为研制节能环保建筑材料提供了新思路,对节约能源、改善室内环境舒适性具有重要意义。

关键词 硅藻土,相变材料,储能,调湿,节能

Progress in application research of diatomite based phase change humidity control material

Yang Haotian Jiang Dahua Zhang Xinlin Liao Shaofan Fei Hua Liu Lanhua

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

Abstract Diatomite is a kind of inorganic porous mineral material with good adsorption properties, which can be used as carrier for encapsulation of phase change materials, humidity control materials and temperature and humidity control materials. The modification methods of diatomite, the selection of phase change materials, the preparation process, thermal and humidity properties and application of composites were reviewed. The study of phase change humidity control materials has changed the single function of phase change temperature regulating materials or humidity control materials. It provides a new idea for the development of energy saving and environmental protection building materials, which is of great significance for saving energy and improve indoor environmental comfort.

Key words diatomite, phase change material, energy storage, humidity control, energy saving

相变材料来源丰富,可与其他载体材料进行复合,通过合理的设计将相变材料引入建筑围护结构中,可使室外温度和热流波动的影响被削弱,从而使室内温度控制在舒适的范围内^[1-2]。在调节室内环境温度的同时,湿度对室内环境也会产生影响,因此调湿材料的研究引起了广泛关注。为了改变调湿材料或调湿材料的单一功能,调温调湿材料逐渐引起了人们的重视,通过这种材料依靠自身的吸放湿性能,感应所调空间湿度的变化,自动调节空气相对湿度;同时能通过有效利用太阳能和夜间冷风等自然资源来蓄热或蓄冷,适当降低室内温度波动,提高热舒适度,是一种实现建筑能源高效利用的有效途径^[3-4]。为了满足调温调湿性能,无机多孔矿物作为良好载体成为优选材料之一,其中硅藻土是一种含

量丰富的非金属矿,具有较高的孔隙率、良好的表面结构和热物理性能。因而以硅藻土为载体的复合相变调湿材料研究受到国内外学者的关注。

1 硅藻土相变调湿材料的研究

硅藻土相变调湿材料以硅藻土为基体,根据建筑环境使用要求和材料性能选择相应的相变材料,复合制备得到的相变调湿材料可以单独与其他建筑材料混合使用。

1.1 硅藻土固固型相变材料的研究

Karaman 等^[5]研究了聚乙二醇/硅藻土复合相变材料的制备、表征及储热性能的测定。硅藻土中聚乙二醇质量含量达到 50% 时不会发生泄漏,熔化温度和潜热分别为 27.70℃ 和 87.09J/g,加入膨胀

基金项目:国家自然科学基金(51666004);江西省教育厅科研项目(GJJ180459);江西理工大学基金项目(NSFJ2015-G05)

作者简介:杨昊天(1996-),男,硕士研究生,主要从事复合储能材料研究。

联系人:蒋达华(1977-),男,博士研究生,讲师,研究方向为相变储能材料。

石墨提高了复合相变材料的导热系数,具有良好的热稳定性。Nomura 等^[6]以赤藻糖醇为相变材料,硅藻土、膨胀珍珠岩和 γ -氧化铝为多孔材料,研究了浸渍真空度、多孔材料孔径、保温时间和循环实验对复合材料热性能的影响,复合材料的潜热达到纯赤藻糖醇理论潜热的 83% (294.4J/g),将赤藻糖醇浸渍到多孔材料中是一种很有前景的高储热密度潜热保存方法。肖力光等^[7]采用活性炭及废弃硅藻土对相变材料进行加热真空吸附制备了一种储热密度大,相变温度较低、适用于建筑中的固-固型相变材料,结果表明:二元体系相变材料的相变温度为 24.8℃,三元体系用石蜡油来调节相变温度,石蜡油体积分数为 20% 的相变蓄能材料的相变温度为 29.8℃。

1.2 硅藻土无机相变材料的研究

Sari 等^[8-9]采用真空吸附法,将木糖醇五棕榈酸酯(XPP)和木糖醇五硬脂酸酯(XPS)浸渍到石膏、水泥、硅藻土、珍珠岩和蛭石中,制备了 10 种复合相变材料。相变材料对硅藻土的最大浸渍率达到 48%,复合相变材料的熔化温度和潜热容分别在 20~35℃ 和 38~126J/g 范围内变化,其中珍珠岩和硅藻土基相变材料在建筑物中的太阳能加热和冷却等储能应用中是潜在的候选者。雷琳等^[10]在硅藻精土中加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、切片石蜡,在 70℃ 恒温条件下搅拌混合制得无机多孔基体复合相变材料,其相变潜热达到 79.81J/g。郑莉芳等^[11]将不同质量比的 NaNO_3 /硅藻土材料,通过混合烧结法制备得到复合相变储热材料,硅藻土质量分数为 35% 时样品具有较好的抗压强度和储热效果。

1.3 硅藻土脂肪酸相变材料

Rao 等^[12]采用真空浸渍法制备了一种新型硅藻土基定形复合相变材料,其潜热为 69.39J/g,吸附容量为纯相变材料的 46.78%,2000 次热循环后,热性能基本不变。Wen 等^[13]采用真空浸渍法制备了一种稳定的癸酸-月桂酸/硅藻土复合材料,其可在 23.61℃ 下熔化,潜热为 87.33J/g,在 22.50℃ 凝固,添加膨胀石墨可以提高它的传热性能。Konuklu 等^[14]制备了石蜡/硅藻土纳米相变复合材料,在 36.55℃ 下熔化,潜热 53.1J/g,经过 400 次冷热循环后,热稳定性良好。张东^[15]采用硅藻土和硬脂酸丁酯制备了有机相变蓄热复合材料,该复合材料内部具有非常好的连通性,对发挥其导热增强效果有显著作用。席国喜等^[16]采用液相插层法制备硅藻土复合相变储能材料,硬脂酸吸附量达到了 65%,

相变潜热为 142.87J/g,相变温度为 61.6℃,具有很好地封装效果。王佼等^[17]通过硬脂酸丁酯、硬脂酸甲酯和硅藻土混合烧结制备硅藻土复合相变储能材料,在 90℃、20min 条件下其吸入量达到 50%。付路军等^[18]采用真空吸附法制备了癸酸-肉豆蔻酸/硅藻土定形相变储能材料,熔化、凝固相变温度分别为 22.75 和 14.52℃,相变焓分别为 67.03 和 66.85J/g,适用于建筑领域。王小辰^[19]通过 NaOH 溶液扩容及三甲基氯硅烷有机改性提高了硅藻土对相变介质的吸附量,通过真空浸渍法制备定形相变储能材料,石蜡质量分数可达 64%。唐方^[20]采用吸附法制备棕榈酸-癸酸共晶/硅藻土复合相变蓄能材料,并加入膨胀石墨提高了复合材料的导热性。王东旭等^[21-22]以改性硅藻土为载体,以二元脂肪酸低共熔混合物为相变材料,在真空条件下通过浸渍吸附制备了定形相变材料,相变潜热为 66.65J/g,相变温度为 17.68℃。赵思懿等^[23]采用溶剂蒸发法制备出石蜡/硅藻土定型相变材料,增强了石蜡的导热效果并提高了蓄放热速率,石蜡的最佳质量分数为 45%。

2 硅藻土调湿材料

调湿材料的研究主要在硅藻土中加入其他矿物或有机物来改善单一材料的调湿性能。硅藻土调湿材料对空气中水分子的作用主要为毛细孔道效应和表面化学作用,其次为表面物理吸附作用。

Vu 等^[24]通过烧结制备了调湿材料,最佳配比为 90% 硅藻土、8% 火山灰和 2% 过硼酸钠,制备的调湿材料在烧结温度 1000 和 1100℃ 时吸湿量分别达到 65 ± 4 和 $55 \pm 2\text{g/m}^2$ 。闫杰等^[25]使用石灰和水泥,掺入植物纤维或无机矿物按质量比制备调湿建筑材料,在相同湿度环境下掺入植物纤维的建筑材料的吸湿平衡效果更好。孔伟等^[26]通过碱溶和酸浸等提纯法提高了硅藻土的比表面积和孔容积,在此基础上利用 LiCl、 CaCl_2 无机盐改性后可进一步提高硅藻土的吸放湿效果。陈作义^[27]利用硅藻土、白水泥、改性淀粉和树脂制备得到最佳比例的调湿板材,在封闭小室中间歇式运行空调,可以将室内温湿度由 36℃/85% (相对湿度, RH) 稳定调节到 28℃/66% (RH),节能量超过 22%。任曙凭^[28]利用硅藻土、沸石、海泡石等天然无机矿物分别与丙烯酸聚合,通过反相悬浮法制备复合调湿材料,其中硅藻土类材料具有最大的吸放湿率,且对环境主动调节能力较高。郑佳宜等^[29-31]研究了硅藻土调湿材料

的热湿迁移机理及过程,在给定室内外条件下模拟了硅藻土调湿材料对室内空气温度和相对湿度的影响,得到了最佳铺设厚度,满足人体舒适性要求;孔隙率为 0.1 的硅藻土基调湿材料的吸湿量和放湿量均为最大。邓妮^[32]通过反相悬浮制备出多孔矿物基复合调湿材料,聚合物包裹下的硅藻土等矿物材料起到了水蒸汽通道的作用,提高了调湿容量和吸放湿速率。杨永等^[33]选择提纯硅藻土、粉煤灰及过硼酸钠制备无机调湿材料,具有良好的调湿性能。胡志波等^[34]通过焙烧制备了硅藻土/重质碳酸钙复合调湿材料,增大了复合材料的介孔平均孔径,在较低的蒸汽压下易于形成毛细管凝聚,起到调湿作用。胡明玉等^[35]通过无机改性掺合料的作用后,硅藻土调湿材料的最大平衡含湿率近 20%,且吸放湿速率高,具有优异的调湿性能。

3 硅藻土相变调湿材料

相变调湿材料的制备方法主要有 3 种:一是通过相变材料微胶囊与硅藻土吸湿材料组成复合材料;二是采用物理方法将相变材料直接与硅藻土复合而成;三是通过对硅藻土改性如加入如酸洗、高温煅烧或加入一些其他矿物或有机物,在此基础上制备相变调湿材料。

相变调湿材料是由相变材料微胶囊和硅藻土等吸湿材料组成的新型复合材料,可以通过吸收或释放热量和水分来调节室内湿热条件,从而影响建筑物的显热负荷和潜热负荷^[36]。Chen 等^[37]采用溶胶-凝胶法制备了正硅酸乙酯,并用烷烃混合物作为储能材料,硅藻土用作吸湿材料,硅酸四乙酯制备的 SiO_2 作为壳层材料,平均潜热为 81.6 kJ/kg,熔化温度为 27.4℃,凝固温度为 26.8℃。Chen 等^[38]采用溶胶-凝胶法制备了甲基三乙氧基硅烷(MTES)壳聚糖材料,并以烷烃混合物为芯材,硅藻土用作吸湿材料,既能调节室内温度又能调节湿度。刘洪丽等^[39]通过反相悬浮法制备出硅藻土基相变调湿复合材料,掺入甲基纤维素有助于提高复合材料吸放湿性能,且温度低于 300℃ 时该材料的热稳定性良好。蔡林翔等^[40]开展了夏热冬冷地区调湿型建筑材料对室内温度/湿度环境的调节作用实验,结果表明,硅藻土板的温度和湿度调节效果优于沸石和海泡石。尚建丽等^[41]选用癸酸和月桂酸相变材料在超声波作用下先经过混溶后,再与硅藻土经过熔融吸附制备得到硅藻土复合材料,硅藻土对癸酸-月桂酸的物理吸附质量达到 45% 时,具有良好的调温效

果及调湿效应。尚建丽等^[42]制备了建筑石膏复合材料,当温湿调节剂掺量为 40% 时,复合材料相变温度 20.86~34.52℃,相变潜热 10.72~12.61 J/g,最大平衡含湿量为 0.04644~0.04734 g/g,该复合材料可满足建筑室内对热性能的要求且具有良好的调湿效果。张明杰等^[43]由相变微胶囊与多孔调湿材料制备得到复合相变调湿材料,该材料能够有效减小室内温湿度波动,在干热、湿热气候区,可分别降低建筑能耗约 28.8%、11.6%。陈智^[44]通过正硅酸乙酯制备出 SiO_2 ,并利用共混法封装相变材料,然后将相变材料与硅藻土混合,制备出复合调湿调温材料。宋冬毅^[45]以正十八烷为相变材料、聚苯乙烯和亲水性聚丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸甲酯分别为内外壳,用细乳液聚合法制备相变纳胶囊材料,测试相变温度为 29.54℃,相变潜热为 52.42 J/g,相变纳胶囊材料与硅藻土结合后与石膏制备出调温调湿定型复合材料。

4 结论与展望

以硅藻土为载体的相变材料、调湿材料或调温调湿材料取得了一定的研究成果,主要在相变材料的选择、相变温度和相变潜热及复合材料热稳定性、制备方法、热湿性能、机理等方面开展较多的研究工作,并在实际中进行了一些应用尝试。结果表明:硅藻土基相变材料的相变潜热不高,相变温度范围不能与当地气候及建筑使用环境有效匹配,用于建筑围护结构调温效果不佳。由于硅藻土的优异性能,在未来的相变储能调湿应用中将继续发挥作用。现有的研究情况表明,相变储能调湿材料的研究将改变调温材料或调湿材料的单一功能,是未来重要的研究方向,对相变调湿材料在功能化绿色建材领域的合理应用具有较好的指导意义。

参考文献

- [1] 林坤平.相变蓄能建筑构件应用原理和效果研究[D].北京:清华大学,2006.
- [2] 李金辉,刘晓兰,张荣军,等.新型相变储能材料研究进展[J].化工新型材料,2006,18(8):18-21.
- [3] Pavlogeorgatos G.Environmental parameters in museums[J].Building and Environment,2003,38(12):1457-1462.
- [4] Camuffo Dario,Grieken Rene Van,Busse Hans-Jürgen,et al.Environmental monitoring in four european museums[J].Atmospheric Environment,2001,35(1):127-140.
- [5] Karaman Sedat, Ali Karaipekli, Sari Ahmet, et al. Polyethylene glycol(PEG)/diatomite composite as a novel form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. Solar

- Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(7): 1647-1653.
- [6] Nomura Takahiro, Okinaka Noriyuki, Akiyama Tomohiro. Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage[J]. Materials Chemistry and Physics, 2009, 115(6): 846-850.
- [7] 肖力光, 丁锐, 赵壮, 等. 新型相变建筑储能材料的研究[J]. 吉林建筑大学学报, 2008, 25(3): 7-12.
- [8] Sari Ahmet, Bicer Alper. Preparation and thermal energy storage properties of building material-based composites as novel form-stable PCMs[J]. Energy Buildings, 2012, 51(4): 73-83.
- [9] Sari Ahmet, Karaipekli Ali. Fatty acid esters-based composite phase change materials for thermal energy storage in buildings[J]. Applied Thermal Engineering, 2012, 37(5): 208-216.
- [10] 雷琳, 宋贝. 硅藻土负载型复合相变材料的制备与表征[J]. 河南科技, 2012, 35(3): 131-134.
- [11] 郑莉芳, 冷光辉, 聂彬剑, 等. 载体含量对 NaNO_3 /硅藻土复合相变储热材料的性能影响规律[J]. 化工学报, 2017, 68(11): 4428-4436.
- [12] Rao Zhonghao, Zhang Guangtong, Xu Taotao, et al. Experimental study on a novel form-stable phase change materials based on diatomite for solar energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 182: 52-60.
- [13] Wen Ruilong, Zhang Xiaoguang, Huang Zhaohui, et al. Preparation and thermal properties of fatty acid/diatomite form-stable composite phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 178(5): 273-279.
- [14] Konuklu Yeliz, Ersoy Orkun, Gökçe Özgür. Easy and industrially applicable impregnation process for preparation of diatomite-based phase change material nanocomposites for thermal energy storage[J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 91(12): 759-766.
- [15] 张东. 有机相变蓄热复合材料导热性能的实验研究[J]. 新型建筑材料学报, 2008, 11(1): 42-46.
- [16] 席国喜, 杨文洁. 硬脂酸/改性硅藻土复合相变储能材料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2009, 23(8): 45-48.
- [17] 王佼, 郑水林. 硅藻土负载复合相变储能材料的制备工艺研究[J]. 非金属矿, 2012, 35(3): 55-57.
- [18] 付路军, 董发勤, 何平, 等. 癸酸-肉豆蔻酸/硅藻土定形相变储能材料制备及性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(10): 1465-1469.
- [19] 王小辰. 硅藻土/石蜡定形相变储能材料的制备与性能表征[D]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [20] 唐方. 复合相变蓄能材料的制备及性能研究[D]. 南京: 南京大学, 2016.
- [21] 王东旭. 脂肪酸/硅藻土定形相变材料的制备及建筑节能应用研究[D]. 锦州: 辽宁工业大学, 2017.
- [22] 孟多, 王东旭, 王立久, 等. 改性硅藻土/脂肪酸定形相变材料的制备及性能[J]. 功能材料, 2017, 48(10): 10149-10153.
- [23] 赵思懿, 晏华, 李云涛, 等. 石蜡/硅藻土定型相变材料的结构和热性能[J]. 材料研究学报, 2017, 31(7): 502-510.
- [24] Vu Dinh-Hieu, Wang Kuen-Sheng, Bac Bui Hoang, et al. Humidity control materials prepared from diatomite and volcanic ash[J]. Construction and Building Materials, 2013, 38(1): 1066-1072.
- [25] 闰杰, 马斌齐, 岳鹏. 调湿建筑材料调湿性能试验研究[J]. 建筑科学, 2009, 25(6): 61-64.
- [26] 孔伟, 杜玉成, 卜仓友, 等. 硅藻土基调湿材料的制备与性能研究[J]. 非金属矿, 2011, 34(1): 57-59.
- [27] 陈作义. 硅藻土复合调湿材料的调湿性能研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(5): 48-49.
- [28] 任曙亮. 无机矿物/聚丙烯酸(钠)复合材料的制备与调湿性能[D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [29] 郑佳宜, 陈振乾, 施明恒. 不同孔隙结构硅藻土基调湿材料调湿性能研究[C]. 东莞: 中国工程热物理学会传热传质学术年会, 2012.
- [30] 郑佳宜, 陈振乾. 硅藻土基调湿建筑材料的应用仿真模拟[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2013, 43(4): 840-844.
- [31] 郑佳宜, 陈振乾. 硅藻土基调湿材料中热湿耦合传递[J]. 化工学报, 2014, 65(9): 3357-3365.
- [32] 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.
- [33] 杨永, 吴志强. 硅藻土基无机调湿材料的制备及其调湿性能研究[J]. 新型建筑材料, 2016, 43(11): 108-111.
- [34] 胡志波, 演阳, 郑水林, 等. 硅藻土/重质碳酸钙复合调湿材料的制备及表征[J]. 无机材料学报, 2016, 31(1): 81-87.
- [35] 胡明玉, 付超. 硅藻土调湿材料的性能及调湿机理研究[J]. 功能材料, 2017, 48(4): 4007-4012.
- [36] Wu Zhimin, Qin Menghao, Zhang Mingjie. Phase change humidity control material and its impact on building energy consumption[J]. Energy & Buildings, 2018, 174: 254-261.
- [37] Chen Z, Su D, Qin M, et al. Preparation and characteristics of composite phase change material (CPCM) with SiO_2 and diatomite as endothermal-hygroscopic material[J]. Energy & Buildings, 2015, 86(1): 1-6.
- [38] Chen Zhi, Qin Menghao, Yang Jun. Synthesis and characteristics of hygroscopic phase change material: composite microencapsulated phase change material (MPCM) and diatomite[J]. Energy and Buildings, 2015, 106(11): 175-182.
- [39] 刘洪雨, 张海媛, 赵家祥, 等. 新型调湿调温双功能硅藻土基复合材料的制备[J]. 天津城建大学学报, 2015, 21(2): 144-148.
- [40] 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.
- [41] 尚建丽, 麻向龙, 张磊, 等. 多孔载体相变材料的热湿综合性能[J]. 浙江大学学报(工学版), 2016, 50(5): 879-886.
- [42] 尚建丽, 宋冬毅, 麻向龙, 等. 建筑石膏复合材料的调湿调湿性能研究[J]. 西安建筑科技大学学报(自然科学版), 2016, 48(4): 601-605.
- [43] 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.
- [44] 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.
- [45] 宋冬毅. 相变纳胶囊的制备及定型复合材料的热湿性能研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2017.

收稿日期: 2018-10-18

修稿日期: 2019-01-21