

聚乙二醇/白炭黑复合相变储热水泥板的性能研究

徐 新

(重庆市交通规划勘察设计院,重庆 401121)

摘 要 以聚乙二醇(PEG)为相变材料、白炭黑(WCB)为定形载体,通过高频超声共混法制备出 PEG 质量含量为 70% 的聚乙二醇/白炭黑复合相变储热材料(PEG/WCB-PCM),借助比表面积分析仪、差示扫描量热仪(DSC)及热重分析仪(TGA)对 PEG/WCB-PCM 的多孔结构、储热特性及热稳定性进行测试与表征;将 PEG/WCB-PCM 与水泥砂浆混合,制备出新型复合相变储热水泥立方体及水泥板,并对其表观密度、抗压强度、导热系数及储热调温性能进行实验。结果表明:PEG/WCB-PCM 的定形效果主要得益于 WCB 的多孔网络状结构,PEG/WCB-PCM 的相变焓高达 114.8J/g 且在 300℃ 以下温度范围内热稳定性良好;随着 PEG/WCB-PCM 掺量的增加,复合相变储热水泥立方体的表观密度及抗压强度都呈下降趋势,因此应合理控制 PEG/WCB-PCM 的掺量;尽管 PEG/WCB-PCM 的掺入会影响复合相变储热水泥板的导热系数,但储热调温实验表明,PEG/WCB-PCM 在水泥板中能起到显著的储热调温作用,可作为一种绿色节能材料应用到建筑节能领域。

关键词 聚乙二醇,白炭黑,水泥板,储热性能

Study on the property of cement board based on PEG/WCB-PCM

Xu Xin

(Chongqing Traffic Planning Survey and Design Institute,Chongqing 401121)

Abstract Polyethylene glycol (PEG)/White Carbon Black (WCB) composite phase change material containing 70wt% PEG was prepared by super ultrasound method, in which PEG acted as latent heat storage material, WCB served as the supporting material. The porous structure, heat storage property and thermal stability of PEG/WCB-PCM were tested and characterized by specific surface area analyzer, differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric analyzer (TGA). By blending PEG/WCB-PCM with ordinary Portland cement, the novel heat storage cement cubes and boards were prepared, and the surface density, compressive strength, thermal conductivity and heat storage performance were tested. The results shown that PEG did not easily leak from the network structure of WCB. DSC and TGA results demonstrated that the PEG/WCB-PCM exhibited excellent thermal stability and good thermal storage performance (114.8J/g). With the addition of PEG/WCB-PCM, the surface density and compressive strength of the heat storage cement cubes exhibited a tendency to decrease, as a result, the content of PEG/WCB-PCM should be controlled properly. Although the addition of PEG/WCB-PCM had a negative influence on the thermal conductivity of boards, the heat storage performance test shown that PEG/WCB-PCM played a significant role in heat storage and temperature regulation in cement boards. Therefore, the prepared PEG/WCB-PCM can be used as a green energy-saving material in the field of building energy efficiency.

Key words polyethylene glycol, white carbon black, cement board, heat storage performance

随着经济的快速发展,人们对于房屋居住舒适度的要求也越来越高,集中供暖与空调的大量使用不仅会引起能源的急剧消耗,也会给环境带来一定程度的破坏,这无疑有悖于可持续发展的理念。因此,研发一种新型环保节能建筑材料显得尤为重要^[1-2]。

相变材料是指在其相变温度范围内,材料因自身发生物相转变而主动蓄存或释放外界环境热量,进而调控物体或环境温度的新型环保储能材料^[3-4]。凭借储热调温的特性,相变材料在建筑节能领域的应用前景十分广阔。张妮等^[5]将十八烷/膨胀石墨

基金项目:国家自然科学基金(51508496);重庆市科技人才培养计划资助项目(cstc2016kjrc-qncr30004)

作者简介:徐新(1979-),男,硕士,副高级工程师,主要研究方向为路面结构与新材料研发、道路管理。

复合相变材料掺入到普通水泥板中,发现复合储热水泥板的抗压强度与导热系数出现下降,但却具有良好的调温蓄热作用;张运华等^[6]制备了高石蜡含量的复合相变水泥材料,并发现复合相变水泥板的储热性能与石蜡掺量呈现出较大的相关性;李云涛等^[7]研究了石蜡/膨胀石墨复合相变材料对磷酸镁水泥水化性能的影响,结果表明复合相变材料可吸收磷酸镁水泥水化过程的部分热量。

将相变材料用于建筑节能领域,首先必须解决其在相变过程中易泄漏的问题,目前常用的方法主要为制备相变微胶囊或将相变材料和多孔类材料进行物理吸附,但这些方法往往存在制备过程复杂、材料昂贵、相变材料含量低等诸多问题。白炭黑(white carbon black)^[8]是一种无机多孔材料,具有制备方法简单、价格低廉、绿色环保、稳定性良好等优点。此外,其较大的比表面积与丰富的多孔结构可牢牢吸附相变材料,使其在相变过程中能够保持形状稳定。基于此,本研究首先选取石英砂为原材料,制备出定形载体白炭黑,再选取聚乙二醇(PEG)为相变物质,通过高频超声共混法得到聚乙二醇/白炭黑复合相变储热材料,最后将其掺入到水泥砂浆中,获得新型复合相变储热水泥立方体与水泥板,并研究储热水泥试件的物理性能、导热系数及储热性能,以期复合相变材料在建筑节能领域的实际应用提供参考。

1 实验部分

1.1 材料

聚乙二醇(PEG,分子量 4000)、碳酸钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;石英砂($\text{SiO}_2 \geq 95\%$),重庆光明石英砂厂;无水乙醇、盐酸(11.32mol/L),天津市光复精细化工研究所;蒸馏水,实验室自制;普通硅酸盐水泥、标准砂,重庆天助水泥有限公司。

1.2 PEG/白炭黑复合相变材料(PEG/WCB-PCM)的制备

在盛有碳酸钠溶液的烧杯中,缓慢加入 50g 石英砂,经充分搅拌后得到均匀的混合溶液,再将其置于 1400℃ 高温炉中煅烧 2h,随后对产物进行冷却和抛光处理,即得到煅烧后的粉末;将 25g 煅烧粉末与 40mL 35%(wt,质量分数,下同)盐酸溶液一起加入烧瓶中并混合搅拌均匀,然后将其置于 85℃ 恒温环境中加热约 30min;最后对所得悬浮混合液进行过滤,并对产物用蒸馏水进行反复冲洗,直到水洗后蒸

馏水 pH 约为 7.0,再将产物进行烘干和研磨,即得白炭黑粉末。

将 PEG、白炭黑粉末与一定量的无水乙醇加入烧瓶中,随后将烧瓶置于超声破碎仪中并在 75℃ 温度下超声约 2min。最后对混合产物进行烘干处理,即成功制备了 PEG/WCB-PCM。其中,PEG:WCB=7:3(质量比)。

1.3 复合相变储热水泥试件的制备

首先按照规范中的方法制备水泥砂浆,随后在水泥砂浆中掺入 3%、6%、9% 及 12% 的 PEG/WCB-PCM(以水泥质量百分比计),均匀搅拌约 3min 后,即得到不同 PEG/WCB-PCM 掺量的复合相变储热水泥砂浆。搅拌结束后,将复合相变储热水泥砂浆倒入预先准备好的模具中,其中水泥立方体试件的边长为 70.7mm,水泥板试件的尺寸为 10mm×80mm×80mm。在室温条件下保温 24h 后脱模,随后在标准条件下养护 3d,最后将试件置于 100℃ 干燥烘箱中烘干至恒重,即得到不同 PEG/WCB-PCM 掺量的复合相变储热水泥立方体与水泥板。

1.4 测试与表征

采用全自动氮吸附比表面仪(3H-2000A 型,北京贝士德科技有限公司)对白炭黑的吸附性能进行分析;采用差示扫描量热仪(DSC, DSC 2910 型,美国 TA 公司)对 PEG/WCB-PCM 的相变特性进行分析,升温速率 10℃/min, N_2 氛围;采用热重分析仪(TG, TA-50 型,美国 TA 公司)对 PEG/WCB-PCM 的热稳定性进行分析,升温速率 10℃/min, N_2 氛围,室温 ~ 600℃;采用压力试验机(TYE-3000 型,无锡建仪仪器有限公司)对水泥立方体的抗压强度进行测试,加载速率为 100kN/min;按照规范对复合相变水泥立方体的表观密度进行测试;采用导热系数测试仪(DRE-III 型,湘潭湘仪仪器有限公司)对复合相变水泥板的导热系数进行测试。

复合相变储热水泥板储热性能测试装置主要包括:275W 灯源、隔热箱体、热电偶及温度记录仪,该

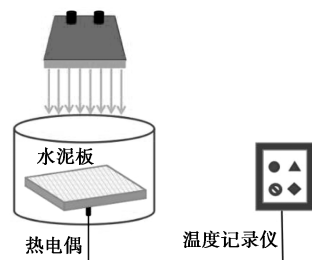


图 1 复合相变储热水泥板储热性能测试装置示意图

测试装置的示意图见图1。实验前,首先将热电偶牢牢固定于水泥板内部中心位置,保证热电偶与水泥板之间充分接触;其次,将灯源与水泥板之间的距离调节至35cm,打开灯源;采用6通道量热仪(美国TA公司)记录相应的温度数据,每隔5s记录一个温度点,最后根据实验数据绘制温度-时间曲线图。

2 结果与讨论

2.1 白炭黑的吸附性能分析

白炭黑粉末的形貌与对 N_2 的吸附-脱附曲线见图2。由图可见,研磨后的白炭黑为白色粉末状,当其对 N_2 的吸附比压 P/P_0 介于0.4~1.0范围内时,吸附-脱附曲线呈现出典型的磁滞回线,表明本实验制备的白炭黑粉末是一种典型的微孔固体材料,这对于PEG的封装会起到重要作用。当PEG与WCB混合后,熔融态的PEG会被牢牢束缚在WCB的蓬松网络结构中,从而失去自由运动而达到定形封装的效果。

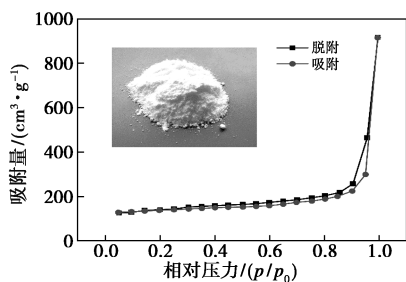


图2 白炭黑的 N_2 吸附-脱附曲线图
(插图为白炭黑形貌)

2.2 PEG/WCB-PCM的热性能分析

PEG与PEG/WCB-PCM的DSC曲线见图3。由图3(a)可见,PEG的熔融和凝固相变起始温度分别为42.5℃与38.1℃;而从图3(b)可知,PEG/WCB-PCM的熔融和凝固起始温度分别为42.9℃与38.4℃,基本接近于PEG的相变温度。此外,二者在熔融与凝固过程中均出现了较为明显的吸热峰与放热峰,表明本实验制备的PEG/WCB-PCM与纯PEG具有相似的相变特性,也间接证明PEG与白炭黑之间的化学兼容性良好,二者没有发生化学反应。通过计算可知,在升温与降温过程中PEG/WCB-PCM的相变潜热分别为114.8J/g和110.8J/g,而PEG对应的相变潜热分别为181.2J/g和172.3J/g,这是因为在PEG/WCB-PCM中,只有PEG(70%)起到相变储热的作用,白炭黑并不具备相变特性。值得注意的是,PEG/WCB-PCM出现了

约9.4%的相变损失率,这主要是因为复合物中,PEG的相变行为受到白炭黑三维网络状结构的牵制作用,因此部分PEG分子链的自由运动受到限制,无法完美结晶。

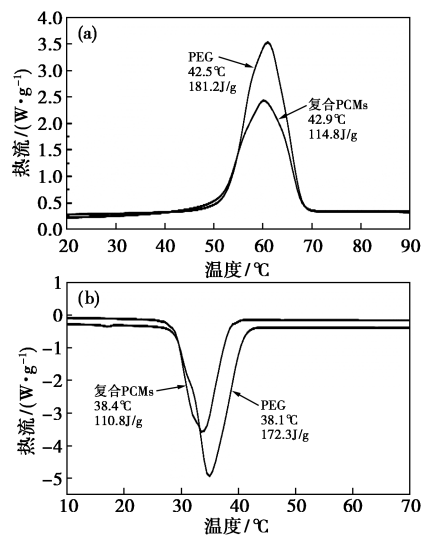


图3 PEG(a)与PEG/WCB-PCM(b)的DSC曲线图

2.3 PEG/WCB-PCM的热稳定性分析

PEG与PEG/WCB-PCM的TG曲线见图4。由图可见,PEG与PEG/WCB-PCM质量损失10%时对应的温度分别为379.5℃与362.8℃,这一阶段的质量损失主要是材料中吸附的水分、残留溶剂的挥发,以及少量PEG分子链的裂解;随着温度的进一步上升,材料的质量迅速下降,当质量损失为50%时,PEG与PEG/WCB-PCM对应的温度分别为402.1℃与412.6℃,这一阶段的质量损失主要是PEG受热裂解所致。当热分解结束后,PEG与PEG/WCB-PCM均有一定量的残留物。从图中还可看出,PEG/WCB-PCM在300℃之前几乎没有质量损失,表明其在300℃之前具有良好的热力学稳定性,不会发生化学分解,完全满足水泥材料的工作温度需求。

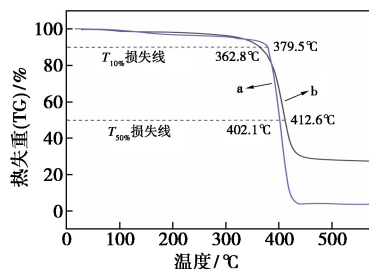


图4 PEG(a)与PEG/WCB-PCM(b)的TG曲线图

2.4 复合相变储热水泥立方体的表观密度

PEG/WCB-PCM 掺量对复合相变储热水泥立

方体表观密度的影响见图 5。由图可见,随着 PEG/WCB-PCM 掺量的增加,立方体的表观密度曲线基本呈现出线性降低的变化趋势,但均高于 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。当 PEG/WCB-PCM 掺量为 6% 与 12% 时,储热水泥立方体的表观密度分别为 $1.92\text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.71\text{g}/\text{cm}^3$,较普通水泥立方体的表观密度分别降低了 9.1% 及 18.9%。这可能是因为,一方面,PEG/WCB-PCM 颗粒的密度较小,当其与水泥浆体复合后,会降低体系的表观密度;另一方面,PEG/WCB-PCM 颗粒的表面较粗糙,当其掺量逐渐增加时,水泥内部的空隙也随之变多,导致水泥立方体内部密实度降低,这也是水泥试件表观密度出现下降的原因之一。

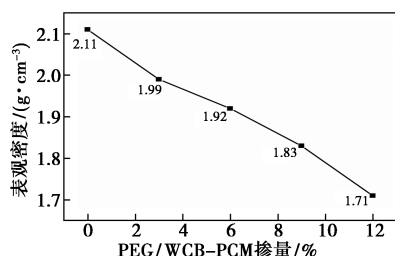


图 5 PEG/WCB-PCM 掺量对复合相变储热水泥立方体表观密度的影响

2.5 复合相变储热水泥立方体的抗压强度

PEG/WCB-PCM 掺量对复合相变储热水泥立方体 7d 抗压强度的影响见图 6。由图可知,随着 PEG/WCB-PCM 掺量的增加,水泥立方体的 7d 抗压强度逐渐降低。当掺量为 6% 与 12% 时,复合相变储热水泥立方体的 7d 抗压强度分别为 15.7MPa 和 11.5MPa,较普通水泥立方体分别降低了 36.2% 及 53.2%,这表明 PEG/WCB-PCM 的掺入对水泥立方体的抗压强度有不利影响,这是因为 PEG/WCB-PCM 加大了水泥立方体的内部空隙,从而引起抗压强度的下降。但从图中还可以看出,所有试件的 7d 抗压强度均大于 10MPa,满足规范要求,可以应用到实际工程中。

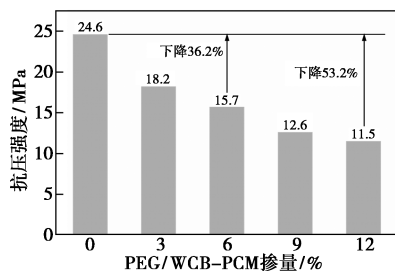


图 6 PEG/WCB-PCM 掺量对复合相变储热水泥立方体 7d 抗压强度的影响

2.6 复合相变储热水泥板的导热系数

PEG/WCB-PCM 掺量对复合相变储热水泥立方体导热系数的影响见图 7。由图可知,随着 PEG/WCB-PCM 掺量的增加,复合相变储热水泥板的导热系数呈现出不断减小的趋势。当 PEG/WCB-PCM 掺量为 6% 与 12% 时,水泥板的导热系数分别为 $2.019\text{W}/\text{mK}$ 和 $1.815\text{W}/\text{mK}$,较普通水泥板分别降低了 9.7% 及 18.8%,表明 PEG/WCB-PCM 的掺入会影响水泥板的导热能力。主要原因可能为,PEG/WCB-PCM 的导热系数约为 $0.31\text{W}/\text{mK}$,远低于水泥板的导热系数,因此当其掺量增多时,复合相变储热水泥板的导热系数随之减小;同时,由于 PEG/WCB-PCM 的存在,水泥板内部的孔隙会增多,使得试件内部的空气含量上升,进而影响了水泥板内部的热流传递,导热系数也就随之下降。

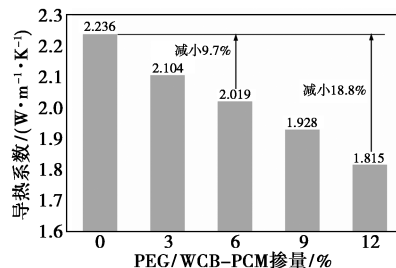


图 7 PEG/WCB-PCM 掺量对复合相变储热水泥板立方体导热系数的影响

2.7 复合相变储热水泥板的储热性能测试

不同 PEG/WCB-PCM 掺量的复合相变储热水泥板的温度-时间变化曲线见图 8。由图可见,光照初始阶段,各复合相变储热水泥板试件的温度变化曲线非常接近,这是因为此时并没有达到 PEG/WCB-PCM 的相变温度,热量无法被 PEG/WCB-PCM 储存;随着光照时间的延长,所有试件的温度都随之上升,但各曲线的升温速率明显有区别,PEG/WCB-PCM 掺量越大,温度上升越缓慢,这主要是因为此时已处于 PEG/WCB-PCM 的相变温度范围内,复合相变材料中的 PEG 开始发生固-液相

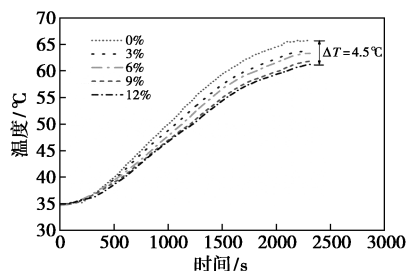


图 8 不同 PEG/WCB-PCM 掺量的复合相变储热水泥板的温度-时间变化曲线图

转变,吸收了外界的部分热量,从而减缓了试件的升温速率。对比普通水泥板与 PEG/WCB-PCM 掺量为 12% 的复合相变储热水泥板的峰温,二者差值达到 4.5℃。以上结果表明,PEG/WCB-PCM 在水泥板中能够充分发挥相变储热及调控温度的作用,可有效降低建筑物的最高温度,也可减小室内的温度上升速率。

3 结语

(1)利用白炭黑的多孔网络结构吸附 PEG 制备出 PEG/WCB-PCM。DSC 与 TG 结果表明,PEG/WCB-PCM 的相变温度与 PEG 接近,相变焓达到 114.8J/g,且存在一定的相变焓损失率;PEG/WCB-PCM 在 300℃ 下能够保持良好的化学稳定性,满足水泥材料的工作温度要求。

(2)随着 PEG/WCB-PCM 掺量的增加,复合相变储热水泥立方体的抗压强度与表观密度,以及复合相变储热水泥板的导热系数均出现了一定程度的下降,表明 PEG/WCB-PCM 的掺入会对水泥试件的常规性能造成不利影响,应合理控制掺量。

(3)储热性能实验表明,PEG/WCB-PCM 的掺量越高,复合相变储热水泥板的储热性能越优,当

PEG/WCB-PCM 掺量为 12% 时,温度下降幅度达到 4.5℃,说明 PEG/WCB-PCM 在水泥板中起到了储热调温的作用,能够应用到建筑节能领域。

参考文献

- [1] 李天宇.复合相变水泥板的制备及其传热特性研究[D].成都:西南交通大学,2016.
- [2] 董昭.用于建筑节能的粉煤灰相变储能材料的制备及应用实验[D].重庆:重庆大学,2013.
- [3] 张爱军,孙志高,李成浩,等.膨润土基复合相变材料的制备及其性能研究[J].化工新型材料,2018,46(2):75-78.
- [4] Yang J, Qi G Q, Liu Y, et al. Hybrid graphene aerogels/phase change material composites: thermal conductivity, shape-stabilization and light-to-thermal energy storage[J]. Carbon, 2016, 100: 693-702.
- [5] 张妮,方晓明,张正国.复合相变材料储热水泥板的热性能研究[J].化工新型材料,2012,40(3):41-43.
- [6] 张运华,刘芷怡,唐蓓莉,等.高石蜡掺量相变水泥基复合材料的性能[J].复合材料学报,2018,35(4):980-988.
- [7] 李云涛,晏华,汪宏涛,等.石蜡/膨胀石墨复合相变材料对磷酸镁水泥水化性能的影响[J].硅酸盐通报,2016,35(9):3007-3013.
- [8] 李素英,钱海燕.白炭黑的制备与应用现状[J].无机盐工业,2008,40(1):12-15.

收稿日期:2018-04-22

上海交大在镁基储氢材料领域取得重要研究进展

近日,上海交通大学材料科学与工程学院氢科学中心的邹建新教授课题组与邓涛团队的郭剑波特别研究员课题组合作在镁基储氢材料领域取得重要研究进展。该工作以 Mg 基储氢材料为对象,研究了 Pt 纳米催化剂包覆对 Mg 储氢性能的影响,通过原位 TEM 观察 MgH_2 放氢过程,结合 DFT 理论计算,深入研究了过渡金属纳米催化剂对镁储氢的“氢泵”作用机理,这对先进镁基储氢材料的设计与制备具有重要的理论指导意义。

镁基储氢材料是非常有应用潜力的固态储氢介质,其储氢密度高(7.6wt% H_2)、环境友好、资源丰富。然而热力学稳定($\Delta H = -75\text{kJ/mol } H_2$)和放氢动力学缓慢(放氢温度 $\sim 300^\circ\text{C}$)以及在空气中易被氧化这些缺点限制了它的实际应用。

该研究通过电弧等离子体法和固相反应法制备得到

了以二十面体 Mg 颗粒为核心、纳米 Pt 均匀分布在 Mg 表面的具有核壳结构的 $Mg@Pt$ 纳米复合材料,显著地提升了 Mg 的吸放氢性能。采用高分辨透射电镜(HRTEM)观察了 $Mg@Pt$ 的微结构,并原位观察了 MgH_2/Pt 复合材料的放氢过程。

结果表明,吸氢过程中, Mg 颗粒上的 Pt 具有明显的“溢流作用”,可以通过分解氢分子来改善 Mg 的吸氢动力学性能;继续吸氢后, Pt 转化为 H 稳定化的 Mg_3Pt 。DFT 计算和原位 TEM 观察表明,在放氢过程中, H 稳定化的 Mg_3Pt 在 MgH_2 放氢的过程中扮演了“氢泵”角色,当 MgH_2 完全放氢后, Mg_3Pt 再次转化为 Pt。通过这种作用, MgH_2/Pt 复合材料的放氢性能得到了改善。这种采用透射电镜原位直观展示“氢泵”作用的方法,为研究镁基储氢材料的储氢机理提供了一种新的手段。(新型)