

硅藻土基定形相变复合材料的制备与热性能研究

王委委¹ 宋肖飞¹ 蔡以兵^{1,2*} 魏取福¹ 刘 伟³

(1.江南大学生态纺织教育部重点实验室,无锡 214122;2.江苏省先进纺织工程技术中心,南通 226007;
3.江苏箭鹿毛纺股份有限公司,宿迁 223800)

摘 要 以硅藻土为基材,在高温条件下物理吸附相变材料 A,再经冷却、粉碎及真空干燥后制得硅藻土基定形相变复合材料,并对制得的硅藻土基定形相变复合材料的结构形貌、化学组成、热性能、粒径变化进行了测试。研究表明,相变材料 A 被成功吸附至硅藻土孔隙中,且没有发生其他化学变化,硅藻土基定形相变复合材料的熔融温度为 143.53℃,熔融焓 55.26kJ/kg,储热效率为 55.08%,硅藻土对相变材料 A 的实际吸附率为 91.67%;原硅藻土的平均粒径为 1316nm,硅藻土基定形相变复合材料的平均粒径为 971nm,具有良好的定形效果,在加热至相变材料熔融温度以上仍未发生渗漏。

关键词 硅藻土,相变材料,定形相变复合材料,热性能

Preparation of diatomite-based shape-stabilized PCM and its thermal property

Wang Weiwei¹ Song Xiaofei¹ Cai Yibing^{1,2} Wei Qufu¹ Liu Wei³

(1.Key Laboratory of Eco-Textiles of Ministry of Education,Jiangnan University,Wuxi 214122;
2.Jiangsu Advanced Textile Engineering Technology Center,Nantong 226007;
3.Jiangsu Jianlu Worsted Co.,Ltd.,Suqian 223800)

Abstract With diatomite as substrate,phase change material A was adsorbed physically at a high temperature, and then cooled,pulverized and vacuum dried to obtain a shape-stabilized PCM.The morphology,chemical component, thermal properties and particle sizes of the PCM were tested and characterized.Results indicated that the PCM A was successfully impregnated into the pores of diatomite and no chemical interaction occurred.The fusion temperature of the prepared PCM was 143.53℃ with melting enthalpy of 55.26kJ/kg,the thermal storage efficiency was calculated as 55.08% and the actual adsorption efficiency was 91.67%.The particle sizes of diatomite before and after adsorption were 1316nm and 971nm,respectively.No leakage problem occurred when the prepared PCM was heated above phase change temperature,suggesting that the composite had good thermal stability.

Key words diatomite,phase change material,shape-stabilized phase change composite,thermal property

在当今能源消耗与浪费日益严重的情况下,储热技术及储能材料成为研究重点。相对显热储能材料,潜热储能材料(相变材料)具有储能密度大、相变时可以在一定范围内保持温度恒定等优点。而固-液相变材料作为优良的潜热储能材料,由于具有储能效率高、能量存储和释放过程中温度变化小、相变潜热高、种类多、来源广和价格低等特点而备受关注,已广泛应用于太阳能储热系统、工业余热利用、

建筑节能以及纺织工业等方面^[1-2]。常龙娇等^[3]采用真空吸附法,分别制备了以活性炭和膨胀石墨为支撑材料的脂肪酸定形相变材料,其中膨胀石墨基定形相变复合材料的相变潜热可达 111.5kJ/kg。Fu 等^[4]采用浸渍法,以硬脂酸和硅藻土为原料制得了相变潜热为 57.1kJ/kg 的定形相变复合材料,测试结果表明,原料晶型几乎不受制备过程的影响,且复合材料热稳定性良好。

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2017YFB0309100);装备预研教育部联合基金项目(6141A02022267);中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP41910);江苏省“双创计划”双创博士项目([2015]26);江苏省先进纺织工程技术中心开放基金科研项目(XJFZ/2018/04)

作者简介:王委委(1993-),女,硕士,主要研究方向为功能纺织材料。

联系人:蔡以兵(1979-),男,教授,主要研究方向为功能纺织材料。

硅藻土是一种天然的矿物原料,是由古代单细胞藻类(主要为硅藻)遗骸的沉积经岩石化过程形成的^[5],具有独特的微孔结构,可以吸附其自身质量 3~4 倍以上的物质,具有过滤、除菌等功能,近年来作为絮凝剂、染料吸附剂等被广泛研究,可用于污水中的金属离子去除、海洋石油泄漏防治等^[6-7]。硅藻土的主要成分是二氧化硅(SiO_2 , 占总质量的 82.60%)和氧化铝(Al_2O_3 , 占 8.21%),其本身就是一种优良的耐高温储热材料。硅藻土的孔隙率可高达 90%~92%,具有相对密度小、质轻、比表面积大、吸附性强、化学性质稳定、分布广泛和价格低廉等特点,可作为良好的相变材料载体。Qian 等^[8]以硅藻土为基材,分别吸附低温、中温、高温 3 种相变材料聚乙二醇、硝酸锂(LiNO_3)及硫酸钠(Na_2SO_4),制得 3 种热性能稳定的定形相变复合材料,其负载量分别可达 58%、60% 和 65%。Qin 等^[9]探讨了硅藻土含量对以硫酸钠为相变材料的高温复合相变材料的综合性能的影响,结果表明,在硅藻土含量为 55% 条件下,复合相变材料的物理性能及热性能最佳,其相变潜热可达 87.9 kJ/kg。Konuklu 等^[10]将石蜡和硅藻土按不同质量配合比混合制得一系列复合相变材料,研究结果表明,复合相变材料的相变潜热最佳可达 53.1 kJ/kg。该方法工艺简单且适合工业生产,突破了实验室小规模制备的局限。因此,硅藻土可以作为工业储能基材良好的原料,但这一优势并没有得到充分利用^[11]。

本研究以硅藻土为支撑材料,通过物理吸附相变材料 A,再经冷却、粉碎及真空干燥后制得稳定性良好的定形相变复合材料,其相变温度为 143.53℃,熔融焓为 55.26 kJ/kg,可用作建筑节能、工业余热回收等领域的热能存储材料。

1 实验部分

1.1 原料与设备

硅藻土、相变材料 A, ABB 公司。

集热式磁力搅拌器(DF-101S 型), 巩义市予华仪器有限责任公司; 高速粉碎机(YF-103B 型), 瑞安市永历制药机械有限公司; 真空干燥箱(DZF-6050 型), 上海精宏实验设备有限公司; 扫描电子显微镜(SEM, SU1510 型), 日本日立公司; 差示扫描量热仪(DSC, TA-Q200C 型), 美国 TA 仪器公司; 傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS10 型), 美国赛默飞世尔科技有限公司; 恒温加热平台(JF-956S 型), 东莞市长安金锋电子工具厂; 压片机(YP-2

型), 上海山岳科学仪器有限公司; 电位分析仪(Nano-ZS90 型), 英国马尔文仪器有限公司。

1.2 硅藻土基定形相变复合材料的制备

称取硅藻土:相变材料 A 按 2:3 的质量配合比放入烧杯中均匀混合, 采用集热式磁力搅拌器(DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司)加热至 150℃ 并搅拌至相变材料 A 被硅藻土均匀吸附。上述相变复合材料冷却后, 采用高速粉碎机(YF-103B 型, 瑞安市永历制药机械有限公司)粉碎均匀, 采用真空干燥箱(DZF-6050 型, 上海精宏实验设备有限公司)50℃ 干燥 24h, 即制得硅藻土基定形相变复合材料。

1.3 样品的测试

采用扫描电子显微镜(SEM, SU1510 型, 日本日立公司)观察样品的表面形态与微观结构。采用傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Nicolet iS10 型, 美国赛默飞世尔科技有限公司)对样品进行测试, KBr 压片, 分辨率为 4cm^{-1} , 波长范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。采用差示扫描量热仪(DSC, TA-Q200C 型, 美国 TA 仪器公司)对样品的储热性能进行测试, N_2 气流, 气流速率 25mL/min , 以 5°C/min 的升温速率由 100°C 升温至 200°C , 再以相同的速率从 200°C 降温至 100°C , 装置的热流和温度的精确度分别为 $\pm 2.0\%$ 和 $\pm 2.0^\circ\text{C}$, 通过对固-液相变峰积分, 再采用与实验设备有关的分析软件可计算得到样品的熔融焓(ΔH_m)、结晶焓(ΔH_c)、储热效率(E)及吸附率(η)等参数。采用恒温加热平台(JF-956S 型, 东莞市长安金锋电子工具厂)对样品的热稳定性进行测试, 分别称取适量相变材料 A 与定形相变复合材料磨成粉状, 采用压片机(YP-2 型, 上海山岳科学仪器有限公司)将材料在 10MPa 压力条件下分别压片。采用电位分析仪(Nano-ZS90 型, 英国马尔文仪器有限公司)对样品的粒径进行测试, 每个样品测试 3 次, 取平均值, 分析样品的粒径变化。

硅藻土对相变材料 A 的实际吸附率计算见式(1)。硅藻土基定形相变复合材料的储热效率计算见式(2)。

$$\eta = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{\text{MPCM}} \times W_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$E = \frac{\Delta H_m + \Delta H_c}{\Delta H_{\text{MPCM}} + \Delta H_{\text{CPCM}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, η 为硅藻土基定形相变复合材料中硅藻土对相变材料的实际吸附率, %; ΔH_m 为硅藻土基定形相变复合材料的熔融焓, kJ/kg; ΔH_{MPCM} 为相变材料的熔融焓, kJ/kg; W_0 为根据原料配合比, 计算

得到定形相变材料中相变材料的理论质量分数,%;
 ΔH_c 为定形相变复合材料的结晶焓, kJ/kg;
 ΔH_{CPCM} 为相变材料的结晶焓, kJ/kg。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

硅藻土吸附相变材料 A 前(a)、后(b)的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,硅藻土圆盘状表面有规则的多孔分布,可以为相变材料的填充提供足够的空间。从图 1(b)可以看出,在高温条件下,相变材料 A 熔融后,在硅藻土表面张力和毛细管作用下,相变材料 A 被吸附至硅藻土孔隙中,硅藻土吸附相变材料 A 后原来的孔洞消失,表面被相变材料覆盖。

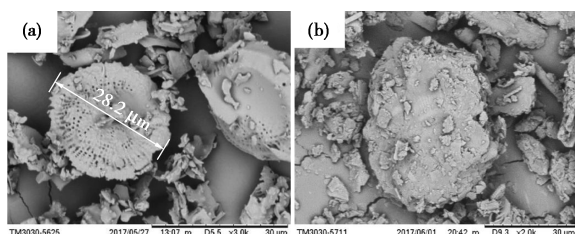


图 1 硅藻土吸附相变材料 A 前(a)、后(b)的 SEM 图

2.2 FT-IR 分析

硅藻土、相变材料 A、硅藻土基定形相变复合材料的 FT-IR 谱图见图 2。从图中谱线(a)可以看出,硅藻土的 3439cm^{-1} 和 1638cm^{-1} 处的特征吸收峰分别对应水中—OH 的反对称伸缩振动峰和弯曲振动峰,表明硅藻土中有水的存在,包括孔隙水及表面羟基氢键键合的水^[12]; 1100cm^{-1} 处宽而强的吸收峰以及 790cm^{-1} 、 468cm^{-1} 左右的特征吸收峰分别对应硅藻土中 Si—O—Si 键的不对称伸缩振动峰、对称伸缩振动峰及弯曲振动分^[13-15]。从图中谱线(b)可以看出,相变材料 A 的 3300cm^{-1} 、 2921cm^{-1} 、 2843cm^{-1} 、 1250cm^{-1} 等处的峰值对应相变材料 A

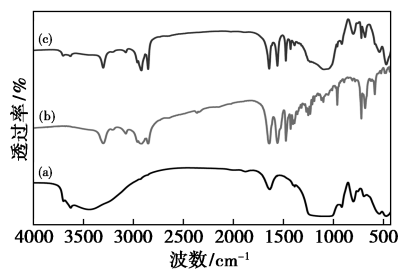


图 2 硅藻土、相变材料 A、硅藻土基定形相变复合材料的 FT-IR 谱图

[(a) 硅藻土; (b) 相变材料 A; (c) 硅藻土基定形相变复合材料]

中 C=O、—CH₃、—CH₂ 等基团的特征吸收峰。从图中谱线(c)可以看出,硅藻土基定形相变复合材料也存在上述峰值,且只存在强度变化,没有谱线(a)、谱线(b)以外的特征吸收产生。因此,相变材料 A 仅通过物理结合的方式被吸附制硅藻土中,没有发生多余的化学变化。

2.3 DSC 分析

相变材料 A、硅藻土基定形相变复合材料的 DSC 曲线见图 3。相变材料 A、硅藻土基定形相变复合材料的 DSC 数据见表 1。从图 3 和表 1 可知,硅藻土基定形相变复合材料的熔融焓约 55.26kJ/kg , 储热效率 55.08% , 硅藻土基定形相变复合材料中硅藻土对相变材料 A 的实际吸附率约 91.67% 。

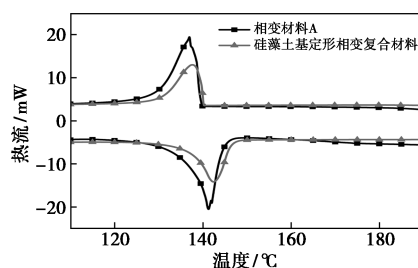


图 3 相变材料 A、硅藻土基定形相变复合材料的 DSC 曲线图

表 1 相变材料 A、硅藻土基定形相变复合材料的 DSC 数据

项目	相变材料 A	硅藻土基定形相变复合材料
加热过程		
外延起始温度/°C	137.93	138.56
熔融温度/°C	141.25	143.53
熔融焓/(kJ·kg ⁻¹)	100.30	55.26
冷却过程		
外延起始温度/°C	139.35	140.84
结晶温度/°C	136.93	137.77
结晶焓/(kJ·kg ⁻¹)	106.40	58.59
储热效率/%	100.00	55.08

2.4 定形效果分析

相变材料 A 和硅藻土基定形相变复合材料的定形效果图见图 4。从图 4(a)可以看出,经 150°C 恒温加热台加热 20s 后,图中左侧的相变材料 A 开始熔融。从图 4(b)可以看出,经 150°C 恒温加热台加热 90s 后,相变材料 A 完全熔融为液态并浸湿加热台上的滤纸,而右侧硅藻土基定形相变复合材料始终保持干燥完整的外形,说明相变材料 A 被很好的吸附在硅藻土的多孔结构中,制得的硅藻土基定

相变复合材料具有良好的热稳定性。

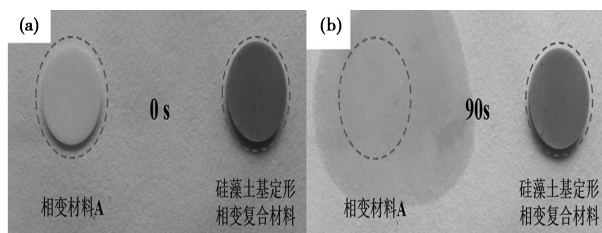


图 4 相变材料 A 和硅藻土基定形相变复合材料的定形效果图

2.5 粒径分析

硅藻土和硅藻土基定形相变复合材料的粒径见图 5。从图可以看出,制得的硅藻土基定形相变复合材料的粒径由原硅藻土的 1316nm 减小至 971nm,分析原因是硅藻土基定形相变复合材料经粉碎机粉碎均匀后导致平均粒径减小。

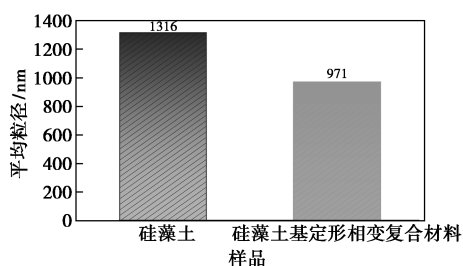


图 5 硅藻土和硅藻土基定形相变复合材料的粒径图

3 结论

采用硅藻土:相变材料 A 按 2:3 的质量配合比,在 150℃ 条件下物理吸附液态相变材料 A,冷却并经粉碎、干燥后成功制得形貌均匀粉末状的硅藻土基定形相变复合材料。制得的硅藻土基定形相变复合材料中,硅藻土表面的孔洞被相变材料 A 填充并覆盖,且没有发生其他化学反应,硅藻土基定形相变复合材料的熔融焓为 55.26kJ/kg,储热效率为 55.08%,硅藻土对相变材料 A 的吸附率为 91.67%,平均粒径 971nm,具有良好的定形效果。该制备方法简单易行,可操作性强,可在建筑节能、工业储热等领域得到应用。

参考文献

[1] Farid M M, Khudhair A M, Razack S A K, et al. A review on phase change energy storage: materials and applications[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45(9): 1597-1615.

[2] Li M, Wu Z, Kao H. Study on preparation and thermal properties of binary fatty acid/diatomite shape-stabilized phase change materials[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2011, 95(8): 2412-2416.

[3] 常龙娇, 卢立新, 丘晓琳. 脂肪酸定形相变材料的制备及性能表征[J]. 化工新型材料, 2017, 45(4): 76-78.

[4] Fu X, Liu Z, Wu B, et al. Preparation and thermal properties of stearic acid/diatomite composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage via direct impregnation method[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2016, 123(2): 1173-1181.

[5] 秦月. 硅藻土基中高温复合相变储能材料工艺及性能的研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2014.

[6] Sheng G, Dong H, Li Y. Characterization of diatomite and its application for the retention of radiocobalt: role of environmental parameters[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2012, 113: 108-115.

[7] Özen İlhan, Şimsek S, Okyay G. Manipulating surface wettability and oil absorbency of diatomite depending on processing and ambient conditions[J]. Applied Surface Science, 2015, 332: 22-31.

[8] Qian T, Li J, Min X, et al. Diatomite: a promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material[J]. Energy Conversion & Management, 2015, 98: 34-45.

[9] Qin Y, Yu X, Leng G H, et al. Effect of diatomite content on diatomite matrix based composite phase change thermal storage material[J]. Materials Research Innovations, 2014, 18: 453-456.

[10] Konuklu Y, Ersoy O, Gokce O. 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: 759-766.

[11] Özen İlhan, Şimsek S, Okyay G. Manipulating surface wettability and oil absorbency of diatomite depending on processing and ambient conditions[J]. Applied Surface Science, 2015, 332: 22-31.

[12] 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): 1465-1468.

[13] 任长靖, 王青, 周雪, 等. 聚苯乙烯/纳米 TiO₂/硅藻土复合材料的制备及其性能研究[J]. 化工新型材料, 2017, 45(11): 232-235.

[14] 宋秀龙, 康虹, 高向华, 等. 硅藻土吸附正十八烷高相变焓复合相变材料的制备及其性能研究[J]. 材料导报, 2015, 29(18): 40-45.

[15] Tang F, Su D, Tang Y, et al. Synthesis and thermal properties of fatty acid eutectics and diatomite composites as shape-stabilized phase change materials with enhanced thermal conductivity[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2015, 141: 218-224.

收稿日期: 2018-05-09

修稿日期: 2019-07-06