

多晶 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ 复合相变储能材料晶型转变及热膨胀特性分析

Crystal Forms Transformation and Thermal Expansion

Property of Polycrystalline $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$

Composite Phase-change Energy

Storage Materials

黄 金¹, 张仁元¹, 伍 彬²

(1 广东工业大学 材料与能源学院, 广州 510006; 2 广州生产力促进中心, 广州 510091)

HUANG Jin¹, ZHANG Ren-yuan¹, WU Bin²

(1 Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2 Guangzhou Productivity Promotion Center, Guangzhou 510091, China)

摘要: 对无机盐/陶瓷基($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$)复合相变储能材料的制备前后进行 XRD 实验, 分析了该材料在制备过程中出现的多晶型转变现象; 通过对复合相变储能材料进行热膨胀百分数的测试(室温~900℃), 得出其热膨胀系数变化曲线, 分析了复合相变储能材料的多晶型转变对热膨胀特性的影响。结果表明: 复合相变储能材料在 240℃ 附近和接近 580℃ 处出现两次热膨胀特性的突然变化, 该变化主要由两组份的多晶型变化引起; 800~900℃, 材料的平均热膨胀系数约为 $32 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 。

关键词: 复合相变储能材料; 无机盐/陶瓷基; 多晶型; 热膨胀

中图分类号: TB332 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2006)12-0016-05

Abstract: Using X-ray diffraction, the crystal forms transformation of salt/ceramic ($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$) composite of phase-change energy storage materials, which fabricated by molten Na_2SO_4 spontaneous infiltrating porous ceramic preforms, were analyzed. Using difference dilatometer, the thermal expansion percentage was measured, and the influences of crystal forms transformation on thermal expansion property were discussed. The results showed that near the temperature point of 240℃ and 580℃, the thermal expansion coefficient curve had two abrupt peaks, which was induced by two compositions crystal forms transformation, and in the range from 800℃ to 900℃, the average thermal expansion coefficient was $32 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$.

Key words: composite phase-change energy storage material; salt/ceramic; polycrystalline; thermal expansion

为了实现能源利用上更好的供需时间匹配, 世界各地正在积极开发新型的热能储存技术(简称 TES)^[1]。由无机盐和陶瓷基构成的显热/潜热复合储能材料(Composite Energy Storage Materials, CESM), 具有多孔结构, 无机盐分布在陶瓷基体超微结构孔隙中, 当温度高于无机盐的熔点时, 无机盐熔化, 但复合储能材料的整体形状因陶瓷基体的支撑而不发生变形, 因而可以与相容性流体直接接触换热, 提高了换热效率^[2]。该类材料具有储能密度大、蓄放热过程近似等温、过程易控制等优点, 在空间站太阳能热动力发电系统的蓄热器、蓄热式填充床、工业余热回收

以及高温燃烧蓄热室中具有广阔的应用前景, 因而倍受研究者关注^[3-5]。对该类复合材料的制备, 目前国内外主要采用混合烧结法^[6-10], 但混合烧结法存在着烧结温度与无机盐百分含量之间的矛盾, 较高的烧结温度易造成熔融无机盐的蒸发和分解, 烧结温度过低则导致复合材料机械强度偏低, 另外混合烧结法制备出的复合材料热膨胀性能不佳, 抗热震能力差, 使用过程中容易脱落而损坏。

本工作采用一种新的制备方法——自发熔融浸渗法制备无机盐/陶瓷基($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$)复合相变储能材料, 对该材料在温度变化过程中可能出现的多晶型

转变现象进行分析, 测试出该材料的热膨胀百分数, 得出其热膨胀系数变化曲线, 分析了复合相变储能材料的多晶型转变对热膨胀特性的影响, 其目的是形成一种新的无机盐/陶瓷基复合相变储能材料的制备方法, 以克服混合烧结工艺所存在的不足, 提高材料的热稳定性, 进一步发展自发熔融浸渗技术。

1 实验

1.1 原料

无机盐/陶瓷基复合相变储能材料的设计必须遵循一定的原则, 实验证明: SiO_2 和 Na_2SO_4 具有很好的高温稳定性、相容性以及润湿性能, 因而成为无机盐/陶瓷基复合相变储能材料基体材料的首选^[11], 但 SiO_2 和 Na_2SO_4 在温度不断变化的过程中会出现不同的晶型变化^[7, 12]。

1.1.1 SiO_2

二氧化硅以不同状态存在, 有无定形非晶质二氧化硅和石英、方石英、鳞石英等多种晶型和变体, 其转化关系如图 1 所示。

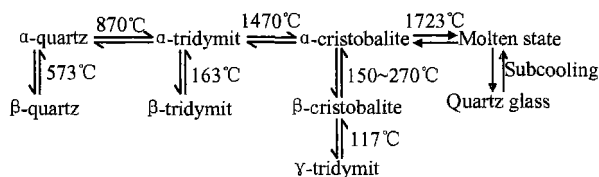


图 1 二氧化硅晶型转变

Fig. 1 The crystal forms transformation of SiO_2

1.1.2 Na_2SO_4

Na_2SO_4 也有几种同素异构体, 在干燥的环境下, 斜方晶系的 $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 在约 200°C 转化为单斜的 $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 晶体, 约在 240°C 转化为六方的 $\gamma\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 晶体, 在 575°C 转化为 $\delta\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 晶体, 这种晶型比较稳定直至 884°C Na_2SO_4 熔融, 冷却时实现逆过程, 其转化示意图如图 2a 所示。另外, 在未密封潮湿的环境下, 从室温到 240°C , $\alpha\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 和 $\beta\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 容易潮解形成潮解产物芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{T}$ (thenardite), 这是在一般保存条件下(室温下暴露于空气中)的通常晶型, 其转化示意图如图 2b 所示。

1.2 试样制备与测试

以 SiO_2 粉为骨料, 淀粉为造孔剂加入适量的高温粘结剂和成型剂, 其质量分数配方为: 骨料 80%, 造孔剂 15%, 高温粘结剂 5%, 成型剂适量。首先制备出多孔陶瓷预制体, 其制备工艺为: SiO_2 粉过 180 目标标准检验筛以控制骨料粒度, 造孔剂和添加剂过 325 目标

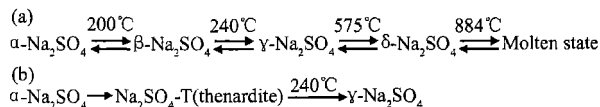


图 2 Na_2SO_4 的晶型转变

(a) 干燥环境, 常压; (b) 潮湿环境, 常压

Fig. 2 The crystal forms transformation of sodium sulfate

(a) dry and normal pressure; (b) humidity and normal pressure

准检验筛, 成型剂采用工业用水玻璃(按 10:1 配成水玻璃溶液); 采用多次过筛和搅拌法使配料混合均匀, 在 WE-300A 型液压式万能材料试验机上成型为 ϕ 约 30mm, h 约 25mm 的短圆柱体, 成型压力为 15MPa; 压制后的试样置于 NH10F-1 型电热鼓风干燥箱, 在 200°C 干燥 2h, 在 SSX-8-16 型智能调节箱式电阻炉内烧成, 烧成温度为 1250°C ; 采用缓慢升温方式, 升温速率为 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 并在淀粉的两个分解烧失温度点 ($240, 380^\circ\text{C}$) 分别保温 1h, 以保证造孔剂燃烧分解完全; 500°C 以上以 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度升温到烧成温度, 然后保温 1h, 随炉缓慢冷却后出炉。然后用制备出的多孔陶瓷预制体与无机盐进行浸渗复合, 其复合工艺为: 将 Na_2SO_4 置于坩埚, 连同烧制成的多孔陶瓷预制体一起置于电阻炉中升温至浸渗温度 950°C , 待 Na_2SO_4 完全熔融后, 迅速将预制体浸入熔融 Na_2SO_4 溶液中, 熔盐与预制体之间有良好的润湿性, 并因毛细张力的作用而自发渗入多孔陶瓷预制体的孔隙中, 浸渗时间为 1h, 随炉冷却至室温, 然后施行表面去盐处理, 即得无机盐/陶瓷基复合相变储能材料制品。

分别对 SiO_2 原始粉、烧制成的多孔陶瓷预制体以及制备出的无机盐/陶瓷($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$) 复合相变储能材料在 Y-4Q 全自动 X-ray 衍射仪上进行物相组成的测定, 采用粉末法, Cu 靶, 管压/管流为 35kV/30mA, 扫描范围 (2θ) 为 $10 \sim 90^\circ$; SEM 分析在荷兰生产的 XL30FEG 扫描电镜上进行, 表面经离子溅射喷 Au 处理; 采用 GWP 卧式高温膨胀仪测试复合相变储能材料的热膨胀百分数。

2 结果与讨论

2.1 物相晶型变化分析

图 3 为复合相变储能材料制备过程中三个不同阶段的 XRD 图谱。图 3a 为市售二氧化硅粉体的 XRD 图, 经查谱分析, 二氧化硅粉体主晶相表现为 α -石英, 三强峰所对应的晶面分别为 (100), (101) 和 (112) 面, 但有小部分杂质峰未能确定, 粉体可能受到一定程度的污染; 图 3b 为烧制成的多孔陶瓷预制体的 XRD

图, 可见, 所对应的三强峰位置未变, 主晶相仍为 α 石英, 原料粉体中的杂质峰几乎消失, 可能是高温烧制分解的原因, 在 α -石英第二强峰旁边出现一峰值很弱的 α 方石英峰, 结合未能显示的其他峰, 经查谱分析, 可能为亚稳态 α 方石英。从理论上考虑 1250 °C 处在 α -鳞石英的稳定存在区域 (870~1470 °C), 应该析出 α -鳞石英, 但 α -鳞石英只有在液相存在和加有特殊矿化剂的条件下才容易析出, 1250 °C 时干烧 SiO_2 很难形成液相, 所以此温度下并未析出 α -鳞石英。方石英一般从非晶态二氧化硅转变而来, 或者由二氧化硅熔体在其热力学稳定区结晶形成, 但有研究表明, 许多非金属矿物材料在热处理过程中有亚稳态方石英形成, 形成温度均位于鳞石英的热力学稳定区^[13], 据此, 实际析出的应该是过热的 α 石英和少量亚稳态 α 方石英; 图 3c 为浸渗合成后的复合储能材料的 XRD 图, 可以看出, 基体二氧化硅仍然以 α 石英为主晶相, 有较弱峰值的硫酸钠出现 (选用硫酸钠含量较少的试样, 以便于比较基体材料的晶型变化), 未见有其他物相的出现, 表明两相在制备过程中没有发生化学反应, 具有较好的高温稳定性和相容性。

综上所述, 从不同阶段的 XRD 射线衍射结果来看, 基体材料二氧化硅从原料粉体到多孔预制体直到最后的复合储能材料, 其晶型始终保持为 α -石英 (仅少量 α 方石英出现), 几乎没有晶型的转变。但值得提出的是, 上述结论是基于制备过程中的三个常温阶段的 XRD 谱, 由于制备过程中温度不断变化, 根据图 1 的二氧化硅的晶型转变图, 可以推断 SiO_2 在预制体制备过程中, 不可避免地在 573 °C 发生低温型的 α -石英到 β -石英的转化及其逆转变。总结起来, 整个过程中 SiO_2 的晶型转变主要有 α -石英到 β -石英的低温型转变及其逆转变和部分石英到方石英的高温型转变。 α -石英和 β -石英的转化体积变化不大 (仅为 0.82%), 但因其转化迅速, 又是在干性条件下进行的转化, 因而破坏性较大, 对复合储能材料的热膨胀特性影响很大, 应尽可能避免。 α -石英到 α 方石英 (亚稳态), 属于高温型的迟缓转化——这种转化由表面开始逐步向内部进行, 转化后发生结构变化, 形成新的 (亚稳) 晶型, 因而需要较高的活化能, 转化进程缓慢, 转化时体积变化较大, 并需要比较高的温度和较长的时间。所以在多孔预制体制备工艺中, 在保证预制体烧成的情况下, 尽可能降低烧成温度和升温速率, 缩短烧成保温时间, 以降低 α -石英到 β -石英的转化速度和缩短 α -石英到 α 方石英的转化时间。

图 4 为复合储能材料制备过程中三个不同阶段试样的 SEM 断口形貌。图 4a 为成型干燥后未烧结预制

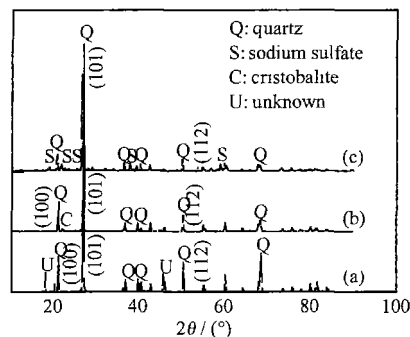


图 3 复合储能材料制备过程中三个不同阶段试样的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of composite energy storage materials for three different stage

体坯体的 SEM 断口形貌, 大颗粒 (较为凸起处) 为骨料二氧化硅颗粒, 大颗粒架起的空间孔洞被过 325 目筛的造孔剂和高温粘结剂细小粉料填充, 在成型剂的作用下, 由于一定成型压力的作用, 坯体压实较好; 图 4b 为已烧成多孔陶瓷预制体试样的 SEM 断口形貌, 骨料颗粒清晰可见, 大多呈碎屑状, 多边形边棱清楚, 颗粒接触处因高温粘结剂的熔蚀而粘结, 形成熔结结构, 黑色阴暗处为造孔剂烧失后形成的分布较为均匀的孔洞结构; 图 4c 为浸渗合成后复合相变储能材料试样的 SEM 断口形貌, 亮白“菜花”状细小颗粒为硫酸钠, 重结晶硫酸钠因预制体微细孔道 (经测试多孔预制体的平均孔径在 26 μm 左右) 的“限域”作用未出现“层片”状分布, 棱角较为分明的灰色相为二氧化硅预制体, 两相分布比较均匀。这三张不同制备阶段试样的断口形貌图能很清楚地反映从预制体烧成到熔融盐浸渗多孔陶瓷预制体实现的整个制备过程。

图 5a 为纯硫酸钠原始粉体的 XRD 图谱, 查 PDF 卡对比, 最强峰为晶间距 $d = 0.46531\text{nm}$ 的 (111) 面, 次强峰为晶间距 $d = 0.27780\text{nm}$ 的 (113) 面, 三强峰为晶间距为 $d = 0.26413\text{nm}$ 的 (220) 面, 其他峰依次对应, 确定为芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{T}$, 其潮解原因是买回的试剂未干燥保存 (随试剂瓶露置于空气中); 为了确定硫酸钠的晶型变化, 取浸渗完后多余的重结晶硫酸钠块体, 用研钵磨细, 进行 XRD 分析, 图 5b 为重结晶硫酸钠的 XRD 图谱, 可知其衍射峰出现的位置与纯硫酸钠粉体的一一对应, 说明熔融冷却后的重结晶硫酸钠仍为芒硝 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{T}$ 。从衍射峰的强度来看, 出现了较大的变化, 纯硫酸钠原始粉体的最强峰 (111) 面经重结晶后变成了第六强峰, 相应地, 第三强峰出现的 (220) 面变成最强峰, 次强峰出现的位置保持不变。对于多晶体衍射来说, 其衍射峰强度取决于多晶体中实际参与衍射的晶面数出现的几率, 考虑 (hkl) 晶面的衍射强

度时, 晶面(*hkl*)并不是仅仅表示一个晶面, 而是代表了一组平行的晶面, 其中离原点最近的一个晶面就是(*1/h, 1/k, 1/l*), 故需要包含其等同晶面(晶体中晶面间距相等的晶面组)的贡献。所以峰强变化是重结晶

硫酸钠在晶体结晶长大的过程中, 在某些晶面及其等同晶面, 如(220)面, 出现了“择优取向”所造成, 并不表示其晶型发生变化。

图6为Na₂SO₄原始粉体的SEM形貌, 可以看出

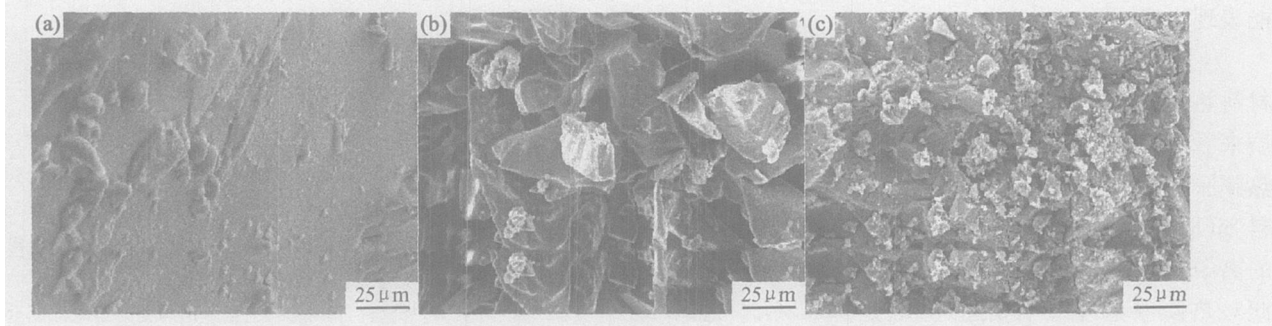


图4 复合储能材料制备过程中三个不同阶段试样的SEM断面形貌

(a) 未烧结预制体坯体; (b) 多孔陶瓷预制体; (c) 复合相变储能材料

Fig. 4 SEM fractograph of composite energy storage materials for three different stage (a) unsintered preforms; (b) sintered porous ceramic preforms; (c) resulting composites

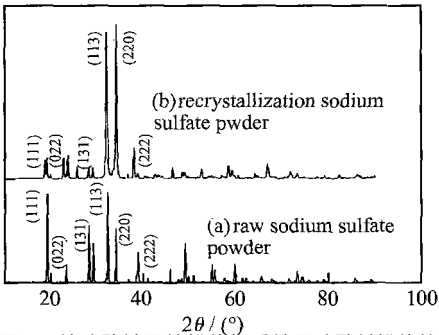


图5 纯硫酸钠原始粉体与重结晶硫酸钠粉体的XRD图谱

Fig. 5 XRD patterns of raw and recrystallization sodium sulfate

微细硫酸钠粒子团聚成尺寸非常均匀的球状颗粒。图7为重结晶硫酸钠块体的SEM形貌, 可见其晶体在重结晶长大过程中出现了明显的择优取向生长, 呈现出“层片”状花样。

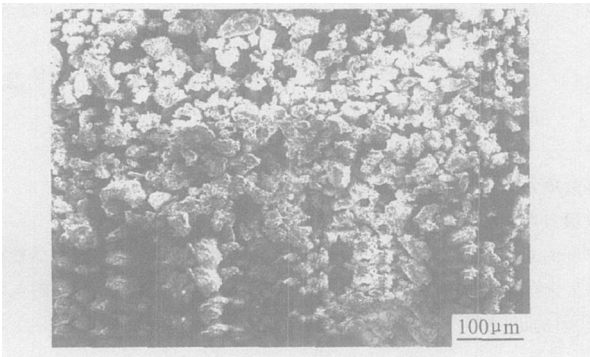


图6 硫酸钠原始粉体SEM形貌

Fig. 6 SEM morphology of raw Na₂SO₄ powder

综上所述, 由常温下的XRD分析表明, 制备前后硫酸钠原始粉体和熔融重结晶的硫酸钠晶型没有发生

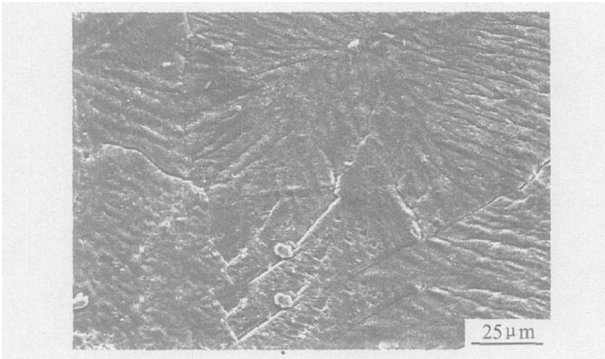


图7 重结晶硫酸钠块体SEM形貌

Fig. 7 SEM morphology of recrystallization Na₂SO₄

变化, 但不意味着硫酸钠从升温到熔融到冷却结晶的过程中没有晶型转变。从图2硫酸钠的晶型转变图中可以推断, 随着温度升高至硫酸钠熔点以上, 然后冷却结晶, 其必然经历着从常温的Na₂SO₄+T到240℃的γ-Na₂SO₄, 到575℃的δ-Na₂SO₄, 再到熔融态及此过程的逆过程。

2.2 热膨胀特性分析

图8为根据复合相变储能材料热膨胀百分数的测试结果, 以室温25℃为计算基准, 拟合得出的平均热膨胀系数变化曲线图。从图8可以看出, 复合材料总体表现出随温度的升高而膨胀的趋势, 但有几个值得关注的点, 大约在240℃处, 材料平均热膨胀系数均显示出一个突然的增大, 从Na₂SO₄的晶型转变分析可知, 主要是由Na₂SO₄+T向γ-Na₂SO₄晶型转变而引起, 同样, 在接近580℃处, 材料平均热膨胀系数又出现一次突然的增大, 结合SiO₂和Na₂SO₄的晶型变化分析可知, 在573℃石英发生α-β的低温型转变, 在

575℃硫酸钠还存在着一个 γ - Na_2SO_4 向 δ - Na_2SO_4 晶型的转变,因而可推断,此次突变由上述两个转变共同作用而引起。至于方石英存在的影响,从物相分析可知其含量极少,故晶型的转变对热膨胀影响不大,而未能表现出来。

上述分析表明,两相(二氧化硅和硫酸钠)对复合材料热膨胀的突然变化均有影响。从组份本身一些性质来看,一般来说熔点越高、键强度越大的物质,其受热膨胀越小。 Na_2SO_4 的熔点(884℃左右)比基体材料 SiO_2 的熔点(1723℃左右)要小,而且 Na_2SO_4 之间的离子键间的强度要小于 SiO_2 之间的共价键强度,因此对热膨胀起主要作用的应该是 Na_2SO_4 。总体说来,采用自发熔融浸渗工艺制备出的复合相变储能材料的平均热膨胀系数不大,从图 8 可知,800~900℃,平均热膨胀系数约为 $32 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,比一般显热陶瓷氧化物的热膨胀系数略高。

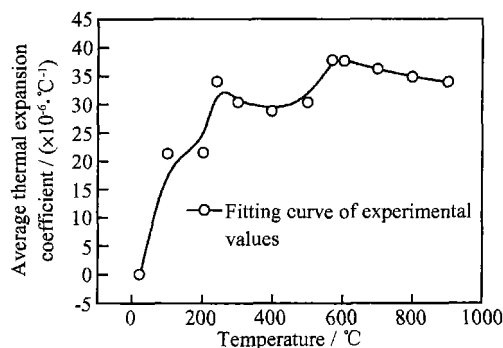


图 8 复合相变储能材料的平均热膨胀系数曲线图

Fig. 8 The average thermal expansion coefficient fitting curve of the resulting composites

3 结论

(1) 采用自发熔融浸渗法制备出无机盐/陶瓷基($\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$)复合相变储能材料,制备工艺主要包括多孔陶瓷预制体的烧制和自发浸渗合成两个步骤。

(2) 二氧化硅和硫酸钠两相在复合相变储能材料的制备过程中均会出现多次晶型转变现象,两相在制备过程中没有发生化学反应,具有较好的高温稳定性和相容性。

(3) 多孔预制体的微细孔道对硫酸钠的结晶凝固起“限域”作用,从而使复合相变储能材料中的硫酸钠相未发生“择优取向”,硫酸钠晶体也未出现“层片”状分布。

(4) 复合相变储能材料在 240℃附近和接近 580℃处出现两次热膨胀特性的突然变化,主要由组份的多晶型变化引起;800~900℃,材料的平均热膨胀系数约为 $32 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$,比一般显热陶瓷氧化物的热膨胀系数略高。

参考文献

- [1] MOHAMMED M F, AMAR M K, SIDDIQUE A K R, et al. A review on phase change energy storage: materials and applications [J]. *Energy Conversion and Management*, 2004, 45: 1597-1615.
- [2] 张仁元,柯秀芳,李爱菊.无机盐/陶瓷基复合储能材料的研究[J]. *材料研究学报*, 2000, 4(6): 652-656.
- [3] 王华,何方,胡建杭,等.燃料工业炉用陶瓷与熔融盐复合蓄热材料的制备[J]. *工业加热*, 2002, 4: 20-22.
- [4] 邢玉明,崔海亭,袁修干.高温熔盐相变蓄热系统的数值模拟[J]. *北京航空航天大学学报*, 2002, 28(3): 295-297.
- [5] 候欣宾,崔海亭.高温相变蓄热在空间太阳能热动力发电系统的应用[J]. *河北科技大学学报*, 2001, 22(2): 1-7.
- [6] NOTTER W, HAHNE E. Thermal expansion models for polycrystalline salt-ceramics [J]. *Thermochimica Acta*, 1996, 290: 93-100.
- [7] NOTTER W, LECHNER T, HAHNE E. Thermophysical properties of the composite ceramic-salt system [J]. *Thermochimica Acta*, 1993, 218: 455-463.
- [8] STEINER D, WIERSE M, GROLL M. Development and investigation of thermal energy storage systems for the media temperature range [A]. *Proceedings of 30th IECEC Meeting* [C]. New York: ASME, 1995. 193-198.
- [9] GLÜCK A, TAMME R, KALFA H, et al. Development and testing of advanced TES materials for solar thermal central receiver plants [A]. *Proceeding ISES Solar World Congress* [C]. Hamburg: Davos, 1991. 1943-1948.
- [10] 张仁元,柯秀芳,李爱菊.显热/潜热复合储能材料的研究[J]. *新能源*, 2000, 22(12): 29-31.
- [11] 黄金,张仁元.无机盐/陶瓷基复合相变蓄热材料的研究[J]. *材料导报*, 2005, 19(8): 106-109.
- [12] 蔡作乾,王珪,杨根.陶瓷材料辞典[M].北京:化学工业出版社, 2001. 35-41.
- [13] 于岩,阮玉忠,林春莺,等.铁合金厂回收的硅微粉在不同温度下晶相结构的研究[J]. *结构化学*, 2004, 23(3): 306-311.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59876010)

收稿日期: 2006-01-10; 修订日期: 2006-08-25

作者简介: 黄金(1975-),男,博士,主要从事新型储能技术与储能材料等方面的研究,联系地址: 广州市广州大学城广东工业大学材料与能源学院(510006)。