

月桂酸/二氧化硅复合相变储能材料的制备与性能

Preparation and Properties of Lauric Acid/ SiO₂ Phase Change Energy Storage Composite Materials

马 烽, 宗学刚, 陈明辉, 李永超

(山东轻工业学院 化学工程学院, 济南 250353)

MA Feng, ZONG Xue-gang, CHEN Ming-hui, LI Yong-chao

(Department of Chemical Engineering,

Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China)

摘要: 以月桂酸为相变材料, 二氧化硅为基体, 采用溶胶-凝胶法将相变材料嵌入到 SiO₂ 网络空间内, 制备出月桂酸/二氧化硅复合相变储能材料。采用 IR, SEM 及 DSC 对复合相变储能材料进行了结构、形貌以及热性能表征。结果表明: 含相变材料 69.1% 质量分数的复合材料相变温度为 43.1℃, 相变潜热高达 104.64J/g, 相变材料均匀地嵌入到 SiO₂ 网络空间内, 发生相变时不泄露。同时二氧化硅作为基体材料形成空间传热网络, 较大提高了相变材料的导热性能。

关键词: 溶胶-凝胶法; 月桂酸; 二氧化硅; 相变; 储能

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2010)04-0015-03

Abstract: Lauric acid was imbedded into the net of silicon dioxide (SiO₂) to preparing lauric acid/silicon dioxide phase change energy storage composite material by sol-gel method. In such a composite, lauric acid served as a latent heat storage material and silicon dioxide acts as a supporting material. The structure, morphology, and thermal performance of the composite were characterized by IR, SEM and DSC. The results showed that the composite containing 69.1% (mass fraction) lauric acid had a melting temperature of 43.1℃ and latent heat of 104.64J/g. Lauric acid was uniformly imbedded into the net of silicon dioxide without melted leakage from the composite. The thermal conductivity of the phase change material could be improved effectively by using silicon dioxide as a supporting material.

Key words: sol-gel method; lauric acid; silicon dioxide; phase change; energy storage

相变储能是利用相变材料的相变潜热进行能量贮存的一项新型环保节能技术。相变材料是在其本身发生相变的过程中, 吸收环境的热(冷)量, 并在需要时向环境放出热(冷)量, 而达到控制周围环境温度和节能的目的^[1]。利用此特性不仅可制造出各种提高能源利用率的设施, 同时由于其相变时温度近似恒定, 可以用于调整周围环境的温度。它已在制冷低温、太阳能利用、建筑节能、热能回收、航空航天等领域获得广泛的应用^[2]。常用的相变储能材料主要包括有机物和无机物两大类。绝大多数无机物相变储能材料具有腐蚀性, 而且在相变过程中具有过冷和相分离的缺点; 而有机物相变储能材料腐蚀性小, 几乎没有相分离的缺点, 且化学性能稳定, 但有机物相变储能材料普遍存在导热系数低的缺点。将各类储能材料与合适的基体材

料复合, 复合材料兼具有机、无机储能材料的优点, 强化储能蓄(放)热过程的传热, 并解决储能材料液相的泄漏和腐蚀问题, 是相变储能材料研究的热点之一^[3-5]。

本工作针对有机物相变储热材料存在的导热系数低、性能不稳定的缺点, 提出了将有机物相变储能材料与无机物进行复合制备有机/无机复合相变储能材料的新方案, 采用“溶胶-凝胶”工艺^[6,7], 利用多孔二氧化硅具有良好的吸附性能的特点, 将有机物月桂酸嵌入到 SiO₂ 的三维网络内, 制备出月桂酸/二氧化硅复合相变储能材料。在毛细作用力和表面张力的作用下, 月桂酸在发生固液相变的时候很难从二氧化硅的微孔结构内渗透出来, 从而抑制了月桂酸在蓄热技术中应用时的液体流动问题。同时二氧化硅提高了复合相变材料的导热性能。

1 实验

1.1 原料

正硅酸乙酯: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 乙醇: 分析纯, 莱阳经济技术开发区精细化工厂; 盐酸: 分析纯, 莱阳经济技术开发区精细化工厂; 氨水: 分析纯, 莱阳经济技术开发区精细化工厂; 聚乙二醇 (6000): 化学纯, 天津市大茂化学试剂厂; 月桂酸: 化学纯, 上海国药集团化学试剂有限公司。

1.2 复合相变储能材料的制备

将正硅酸乙酯、去离子水和无水乙醇按一定比例混合放入 250mL 三口烧瓶中均匀搅拌, 并在 60℃ 水浴中保温 15min, 加入 0.5g PEG (6000) 分散剂, 0.3mol/L 的盐酸 0.6mL 为酸催化剂, 均匀搅拌 30min 后, 加入 0.3mol/L 的氨水 0.7mL 调整反应溶液体系为弱酸性, 待溶胶出现后加入定量月桂酸进行复合, 30min 后取出溶胶陈化 24h, 完全转化为凝胶后, 放入真空干燥箱中 60℃ 烘干, 直至恒重。

1.3 测试与表征

利用 IR prestige 21 红外光谱仪对复合相变储能材料进行红外分析; 用 S-550 型扫描电子显微镜观测复合材料的形貌; 用 TA Q10 DSC 差示扫描量热仪对复合材料进行热性能分析, 升温速率为 5℃/min。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

分别将实验用的月桂酸、二氧化硅和制备的复合材料作红外衍射测试, 其谱图如图 1 所示。

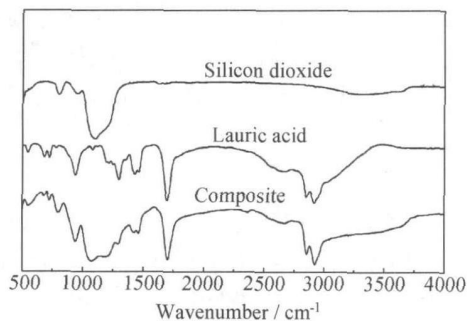


图 1 二氧化硅、月桂酸和复合材料的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of silicon dioxide, lauric acid and the composite

由图 1 可以看出, 复合相变储能材料中没有新的物质生成, 说明月桂酸相变材料与二氧化硅基体材料之间只是简单的物理混合, 没有新的基团生成, 溶胶-凝胶反应没有改变月桂酸相变主体材料的储能特性。

由红外图谱可以看出, 二氧化硅和复合材料在 1000cm^{-1} 左右有强的吸收峰, 这是 Si-O 的振动吸收峰, 说明 Si-O 的存在; 月桂酸和复合材料在 2889cm^{-1} 有较强的吸收峰, 这是 $-\text{CH}_2-$ 基团的特征吸收峰, 在 1700cm^{-1} 左右是羧基的吸收峰, 说明水解过程和聚合过程都没有改变月桂酸相变材料的物化性质, 从而保证了月桂酸相变主体在多孔基体材料中的相变特性和储热能力。

2.2 SEM 分析

图 2 为复合材料放大 6 万倍的扫描电镜图。由图 2 可以清晰地看到相变主体月桂酸均匀地分散到多孔二氧化硅的基体中, 二氧化硅起到了包覆相变材料和增强导热性能的作用, 为相变主体月桂酸提供了良好的机械强度, 在相变过程中保证了复合材料的固体定形形态。

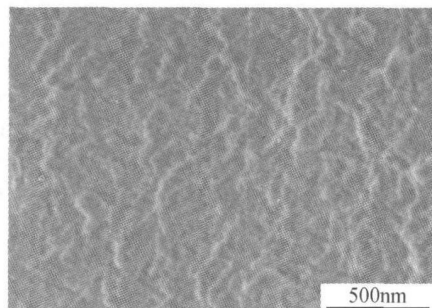


图 2 复合材料 SEM 照片

Fig. 2 SEM photograph of the composite

2.3 复合材料的热分析

对不同相变材料质量分数的复合材料进行 DSC 检测。图 3 为月桂酸的 DSC 曲线图, 图 4 为质量分数为 69.1% 的月桂酸/二氧化硅复合材料 DSC 曲线图。从图 3 中可以看出, 月桂酸的相变焓为 170.42J/g , 相变温度为 43.8°C 。证明月桂酸有较大的相变焓, 相变温度不高, 适合太阳能蓄热等应用领域。从图 4 可以看出月桂酸经与二氧化硅复合后, 复合材料的相变焓仍然较高, 在月桂酸的质量分数为 69.1% 的时候, 相变焓大小为 104.64J/g , 相变温度为 43.1°C , 这说明经过复合后相变焓仍非常理想, 少量二氧化硅的加入只是起定形作用。

表 1 为不同月桂酸含量的复合相变储能材料的相变温度和相变潜热。由表 1 可看出, 随着复合相变储能材料中月桂酸质量分数的不断增大, 复合材料的相变潜热也是不断增大的, 复合材料的相变温度变化稍有增大, 这是因为表面张力引起蓄热物微粒的性质与其在堆积状态时不同。发现随着月桂酸质量分数的增大, 基体二氧化硅的含量相对减少, 复合材料的导热性

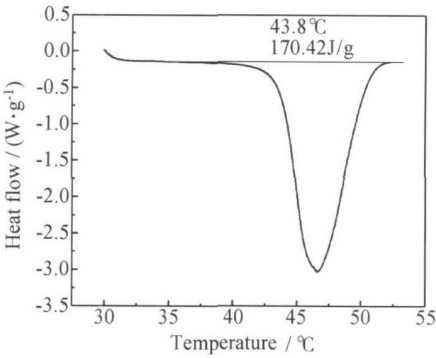


图3 月桂酸的 DSC 曲线
Fig. 3 DSC curve of lauric acid

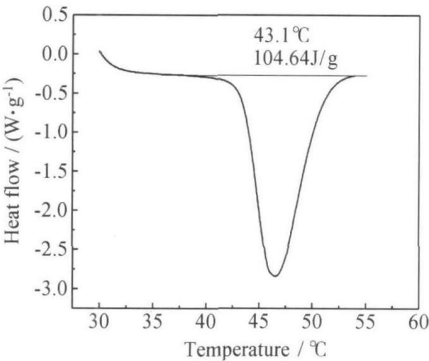


图4 月桂酸/二氧化硅复合材料的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curve of the lauric acid/SiO₂ composite

表1 月桂酸/ 二氧化硅复合相变储能材料的
相变温度和相变焓

Table 1 Data of melting temperature and latent heat
of lauric acid/SiO₂ composite

Mass fraction of lauric acid/ %	Latent heat/ (J· g ⁻¹)	Melting temperature/ ℃
42. 7	49. 13	40. 4
54. 4	58. 56	41. 5
62. 1	82. 03	42. 5
69. 1	104. 64	43. 1
98. 9	170. 42	43. 8

能也会随之下降, 而且实验发现随着相变材料含量的进一步增加, 由于一定的二氧化硅的网络空间固定能力有限, 导致过多的相变材料不能被固定, 出现相变时有液体流动问题. 实验发现当月桂酸质量分数达到 69. 1% 时, 相变材料发生相变时不会出现流动现象, 因此选择该月桂酸质量分数, 以实现定形复合相变储能

材料高导热性能和高相变焓值。

3 结论

(1) 用二氧化硅的空间网络多孔结构, 采用有较大相变潜热的月桂酸作为相变储能材料, 溶胶-凝胶法制备出月桂酸/ 二氧化硅无机-有机复合定形相变材料。
(2) 复合相变储能材料的相变温度和相变潜热随月桂酸质量分数的增加而增大, 但相变温度变化不大, 当月桂酸质量分数增加到一定值时, 实验发现有相变材料没被固定, 加热到相变温度时, 有相变材料从二氧化硅的空间网络多孔结构中熔融溢出; 相变材料质量分数为 69. 1% 时, 复合材料的相变温度为 43. 1℃, 相变焓为 104. 64J/ g, 相变材料发生相变时不会出现流动现象, 同时可实现定形复合相变储能材料高导热性能和高相变焓值。

参考文献

[1] 李建立, 薛平, 丁文赢, 等. 定形相变材料研究现状[J]. 化工进展, 2007, 10(26): 1425- 1428.
[2] 陈爱英, 江学英, 曹学增. 相变储能材料的研究进展与应用[J]. 材料导报, 2003, 17(5): 42- 44.
[3] 李辉, 方贵银. 具有多孔基体复合相变储能材料研究[J]. 材料科学与工程学报, 2003, 21(6): 842- 844.
[4] AMAR M KHUDHAIR, MOHAMMED M FARID. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45: 263- 275.
[5] AHMET SARI. Phase change material for thermal energy storage: preparation and thermal properties[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45:2033- 2042.
[6] 孙露敏. Sol-Gel 法在有机-无机杂化体系中制备二氧化硅微粒[J]. 分子科学学报, 2008, 24(4): 284- 287.
[7] 刘晓蕾, 刘孝波. 溶胶-凝胶法制备有机/无机杂化材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 2(20): 28- 31.

基金项目: 山东省科技计划资助项目(2006GG2203027); 山东省教育厅科技计划资助项目(J06106)
收稿日期: 2009-01-10; 修订日期: 2009-12-28
作者简介: 马烽(1967—), 男, 博士, 副教授, 从事多相传热与化工新材料方面研究工作. 联系地址: 山东省济南市西部新城大学科技园山东轻工业学院化学工程学院(250353), E-mail: fengmachen@sina.com