

# 定形相变储能建筑材料的制备与热性能研究

Preparation and Thermal Performance of Shape-stabilized

Energy Storage Phase Change Building Materials

马 烽, 王晓燕, 李 飞, 陈明辉

( 山东轻工业学院 化学工程学院, 济南 250353)

MA Feng, WANG Xiao-yan, LI Fei, CHEN Ming-hui

(Department of Chemical Engineering,

Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China)

**摘要:** 采用真空浸渗的方法, 将棕榈酸和十六醇的低共熔物(PA-HD)与膨胀珍珠岩(EP)结合, 制备一种新型定形相变材料(PA-HD/EP)。环境扫描电子显微镜测试显示相变材料PA-HD进入到珍珠岩的孔道结构中。棕榈酸和十六醇的低共熔物在膨胀珍珠岩的最佳浸渗量为 58.0% (质量分数, 下同), 在此浸渗量下, 即使是没有进行包覆, PA-HD 也不会发生相变时从 EP 中渗漏。差示扫描量热仪测试获得 PA-HD/EP 的熔点为 41.49℃, 相变焓值为 122.9J/g。通过在 PA-HD/EP 中添加 10% 石墨, 改善材料的导热性能。该复合相变材料可以很好地与普通建筑材料进行结合, 进一步制备成具有温度调节功能的建筑材料。

**关键词:** 定形; 储能; 相变材料; 膨胀珍珠岩

中图分类号: TU502 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2010)06-0054-05

**Abstract:** A shape-stabilized composite phase change building material (PA-HD/EP) for latent heat storage was prepared by vacuum infiltration method using the eutectic mixture of palmitic acid (PA) and hexadecanol (HD) as phase change material, expanded perlite (EP) as skeleton. Environmental scanning electron microscope showed that PA-HD had entirely penetrated into pore structure of the matrix material. The optimum PA-HD absorption of EP was found to be 58% (mass fraction, the same below) without melted PA-HD leakage from the PA-HD/EP composite. By differential scanning calorimetry thermal analysis, the phase change temperature and the phase transition enthalpy of melting for PA-HD/EP composite were found to be 41.49℃ and 122.9J/g respectively. The thermal conductivity of the PA-HD/EP composite was obviously increased by adding 10% graphite. The composite can integrate with normal building materials well, so that the building material which has thermal adjustment function can be prepared further.

**Key words:** shape-stabilized; energy storage; phase change material; expanded perlite

相变储能是利用相变材料的相变潜热进行能量储存的一项新型环保节能技术<sup>[1]</sup>。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, 从而达到控制周围环境温度和节能的目的。通过向普通建筑材料中加入相变材料, 可以制成具有较高热容的轻质建筑材料, 称之为相变储能建筑材料。利用相变储能建筑材料构筑建筑结构, 可以降低室内温度波动, 提高舒适度, 使建筑供暖或空调不用或者少用能量; 可以减小所需空气处理设备的容量, 同时可使空调或供暖系统利用夜间廉价电运行, 降低空调或供暖系统的运行费用<sup>[2]</sup>。

相变材料应用于建筑材料中有一些特殊的要求,

比如价格低廉且资源丰富无腐蚀性, 无毒, 无特殊气味, 潜热能高, 过冷度低, 使用寿命长等。其中有机类的相变材料比较符合以上优点, 但与无机物相比, 存在导热性较低, 易燃等缺点<sup>[3]</sup>。近年来出现了一种定形相变材料, 将各类蓄热材料与合适的基体材料复合, 在相变前后均能维持原来的形状(固态), 对容器要求很低, 明显降低了相变储热系统的成本, 而且某些性能优异的定形相变材料可以与传热介质直接接触, 使换热效率得到很大提高<sup>[4]</sup>。

膨胀珍珠岩是由火山玻璃质熔岩经高温焙烧瞬时膨胀而成的一种白色多孔颗粒状物质, 因其具有珍珠裂隙结构而得名。它具有容重轻、无毒、无味、不腐、耐

酸、耐碱、绝热、吸音等性能。膨胀珍珠岩原料丰富, 价格低廉, 使用安全, 施工方便, 可广泛应用于石油、化工、电力、冶金和建筑等领域, 在屋面隔热保温、墙体复合保温、热力管道保温层, 以及冷库围护结构的隔热层中都得以广泛的应用。本研究将膨胀珍珠岩作为定形相变材料的骨架, 将相变材料吸附到膨胀珍珠岩微孔中, 起到固定相变材料使其不致在发生相变时从基体中渗漏出来, 同时也可以起到阻燃的作用, 制备出具有较高储热密度的复合相变储能材料, 并采用添加石墨提高材料的导热性能。

1 实验

1.1 原料

棕榈酸(Pauric Acid, PA),  $C_{16}H_{32}O_2$ , AR; 正十六醇( Hexadecanol, HD),  $C_{16}H_{34}O$ , AR; 膨胀珍珠岩(Expanded Perlite, EP), 化学组成见表 1。

表 1 膨胀珍珠岩化学成分(质量分数/%)  
Table 1 Chemical composition of expanded perlite (mass fraction/%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	K <sub>2</sub> O	CaO	Na <sub>2</sub> O
71.82	12.37	0.19	0.79	4.69	0.83	3.55

膨胀珍珠岩的孔结构采用 Poremaster-60 压汞仪进行测试, 测试温度为 25℃, 汞的密度为 13.5g/mL, 执行标准为 ASTM D4284-03。图 1 为膨胀珍珠岩的孔径分布图, 由图 1 可以看出孔径主要分布在 100~2500nm, 占总分布的 76%, 剩余的孔径分布也多为 50~100nm 的孔。测得膨胀珍珠岩中值孔径为 899.6nm, 比表面积为 8.56m<sup>2</sup>/g, 孔隙率为 80%。

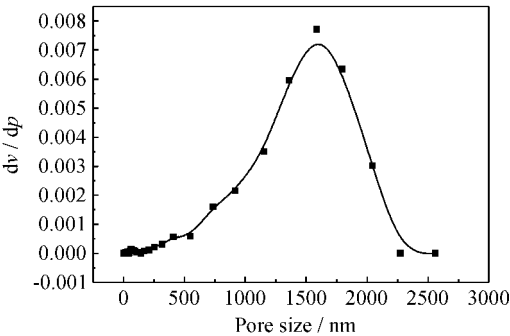


图 1 膨胀珍珠岩的孔径分布图

Fig. 1 Pore size distribution of expanded perlite

1.2 最低共熔物的制备

根据 Van't Hoff 方程计算低共熔物的组成<sup>[5]</sup>, 按

低共熔物组成的质量比 64.4: 35.6 称取一定质量的棕榈酸与十六醇混合, 在 60℃的水浴中加热直至完全融化, 然后均匀搅拌 6~8h 后冷却, 即获得棕榈酸与十六醇的低共熔物有机复合相变材料(PA-HD)。

1.3 定形相变材料的制备

采用真空浸渗的方法将 PA-HD 的低共熔物与颗粒型的膨胀珍珠岩进行复合<sup>[6]</sup>。首先, 将膨胀珍珠岩置入马弗炉中 500℃烘烤 1h, 去除其表面的可燃性杂质以及少量的水分。然后, 称取一定质量的珍珠岩颗粒与固态的相变材料一起放入真空容器中。先用真空泵将其中的空气抽出, 真空度为 0.09MPa, 然后再加热使 PA-HD 融化, 并保持真空 2h 浸泡, 在珍珠岩中进行 PA-HD 相变材料的物理浸渗过程, 最后在 60℃下干燥得到复合定形相变材料(PA-HD/EP)。

1.4 测试与表征

用 Quanta200 环境扫描电子显微镜(ESEM)观测样品的形貌; 用 TA Q10 DSC 差示扫描量热仪对样品进行热性能分析, 升温速率为 5℃/min。

利用 Agilent 34970A 仪器, 采用已经矫正过的 K 型热电偶测试样品 PA-HD/EP 和 PA-HD/EP/G(PA-HD/EP 中加入质量分数为 10% 石墨)的融化和凝固过程温度曲线。样品被放置于圆柱形间壁换热容器中, 加入量为 2~3g。换热介质为自来水, 加热温度为 60℃, 冷却温度为 20℃。

2 结果与讨论

2.1 工艺条件的选择

在真空浸渗的过程中, 浸渗时间、浸渗温度对 PA-HD 在珍珠岩中的浸渗量都有较大的影响。图 2、3 分别是实验获得的这两个因素对浸渗量的影响关系图。实验考察浸渗时间对浸渗量的影响实验条件是浸渗温度 60℃, 烘热处理 40min; 浸渗温度对浸渗量的影响实验条件是浸渗时间 20h, 烘热处理 40min。

由图 2 可以看出, 随着浸渗时间的增加, PA-HD 在珍珠岩中的浸渗量逐渐增大, 但在 9h 后基本保持不变, 稳定在 70.0% 左右。这是因为膨胀珍珠岩内部的孔容量是有一定限制的, 当孔隙全部被熔融的 PA-HD 占据后, 多余的 PA-HD 也就无法进入到膨胀珍珠岩的内部。由图 3 可以看出, 随着浸渗温度的增加, PA-HD 在膨胀珍珠岩中的浸渗量逐渐增大。但在温度达到 65℃后增大的幅度减缓, 直至变化很小。这是因为温度的提高加速了分子的热运动, 降低了其黏度, 使得十六醇/棕榈酸更容易进入膨胀珍珠岩的孔隙当中。

而当温度上升到一定大小的时候, 分子热运动提高对浸渗量的影响就不再明显。

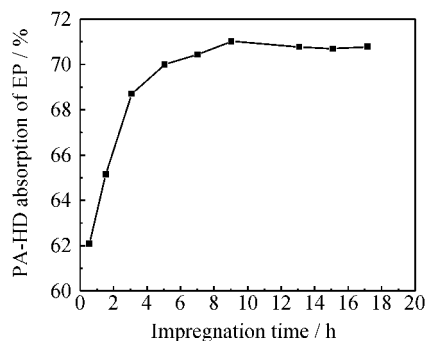


图 2 浸渗时间对 PA-HD 在 EP 中的浸渗量的影响

Fig. 2 Effect of impregnation time on the PA-HD absorption of EP

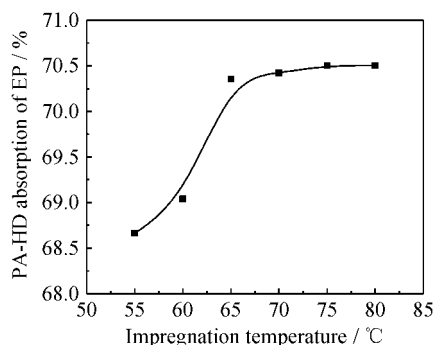


图 3 浸渗温度对 PA-HD 在 EP 中浸渗量的影响

Fig. 3 Effect of impregnation temperature on the PA-HD absorption of EP

除了考察浸渗过程中的影响因素以外, 在后期处理上还需要考察干燥时间的影响。由于膨胀珍珠岩中有大量的相变材料会在再次融化的过程中从一些比较大的空隙处流出来。为此, 复合材料通过干燥处理后要保证其再发生熔融相变时不会从基体中泄露。实验采用浸渗时间为 10h, 浸渗温度为 60℃ 条件下制备的浸渗量为 69.7% 的 PA-HD/EP 复合材料, 在 60℃ (高于其融化温度 15℃) 下干燥, 考察其干燥时间对 PA-HD 在珍珠岩中的浸渗量的关系, 见图 4。由图 4 可看出, 随着干燥时间增大, PA-HD 在珍珠岩中的浸渗量在前一阶段迅速减少, 存于基体表面的较大空隙中的相变材料泄露了, 随后十六醇/棕榈酸在膨胀珍珠岩中的浸渗量慢慢减少直至基本稳定在 58.0% 左右, 由于毛细现象, 相变材料不再从膨胀珍珠岩的孔隙中流出来。

## 2.2 微结构分析

图 5 和图 6 分别为膨胀珍珠岩基体和 PA-HD/EP 的 ESEM 图。从图 5 可以看出, 膨胀珍珠岩内部

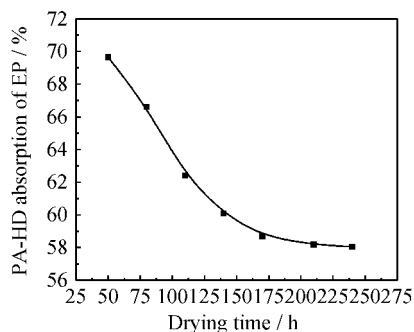


图 4 干燥时间对 PA-HD 在 EP 中浸渗量的影响

Fig. 4 Effect of drying time on the PA-HD absorption of EP

有很多不规则的孔道组成, 为液态相变材料的浸渗提供了空间。从图 6 可以看出, 膨胀珍珠岩的孔道结构已经被固化的相变材料所填充, 复合形成了定形相变材料。

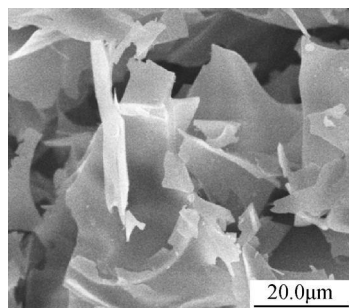


图 5 膨胀珍珠岩基体的 ESEM

Fig. 5 ESEM micrograph of the EP

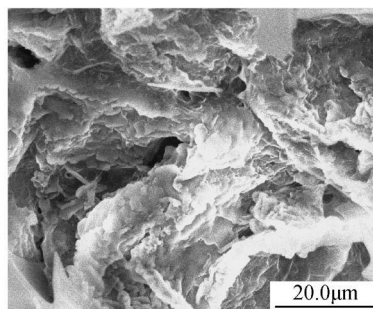


图 6 PA-HD/EP 的 ESEM 图

Fig. 6 ESEM micrograph of the PA-HD/EP

## 2.3 差示扫描量热分析

由 TA Q10 DSC 测得 PA-HD/EP 复合相变材料的 DSC 曲线见图 7 所示。测得低共熔物的熔点为 45.00℃, 相变焓值为 200.9J/g; 复合相变材料的熔点为 41.49℃, 相变焓值为 122.9J/g。复合相变材料的热分析数据与低共熔物的一致, 复合材料的熔融峰变宽。这是由于网络状结构的珍珠岩是一种受限体系, 嵌入其中的有机物分子的空间运动受到了限制, 并

且有机物分子与其他分子间存在着相互作用,从而表现出来的热力学性质与其在自由堆积时不同<sup>[7]</sup>。并且,由于膨胀珍珠岩的加入使材料的整体传热性能有所降低,在传热的过程中表现为热的滞后性,也在一定程度上对相变温度有影响。

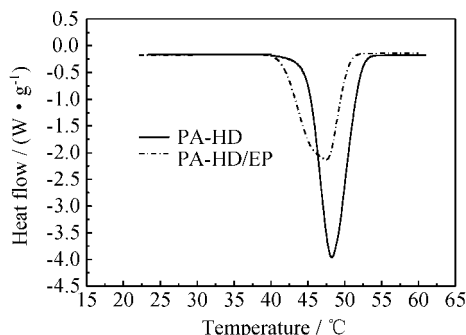


图7 PA-HD和PA-HD/EP的DSC曲线

Fig. 7 DSC curves of PA-HD and PA-HD/EP

## 2.4 传热性能分析

由于膨胀珍珠岩的隔热性能良好,在建筑中多用于制作保温层和绝热防火材料。所以,应通过向膨胀珍珠岩基定形相变材料中添加导热系数较高的材料以提高其传热性能。本工作采用导热系数较高的石墨为添加剂对定形相变材料PA-HD/EP进行改性,制备出添加了10%石墨的复合相变材料PA-HD/EP/G。

图8和图9分别是PA-HD/EP和PA-HD/EP/G在升温 and 降温过程中的温度随时间变化情况图。从图8可以看出,二者的相变过程的起点都发生在42.6°C,与DSC测得的数据吻合。在熔化的过程中,PA-HD/EP/G到达相变起点的时间为55s,到达相变终点的时间为270s,在435s时达到预设温度;PA-HD/EP到达相变起点的时间为85s,到达相变终点的时间为380s,则在485s后才达到预设温度。添加10%的石墨后达到相变起点的时间提前了30s,到达预设温度的时间提前了50s。从图9可以看出,在凝固的过程中,PA-HD/EP/G到达相变起点的时间为80s,到达相变终点的时间为275s,在487s时最先达到预设温度;PA-HD/EP到达相变起点的时间为97s,到达相变终点的时间为385s,则在585s后才达到预设温度。添加10%的石墨后达到相变起点的时间提前了17s,到达相变终点的时间提前了110s,到达预设温度的时间提前了98s。由此可见,PA-HD/EP/G比PA-HD/EP的导热性能明显增强,添加10%的石墨提高了PA-HD/EP的传热能力。

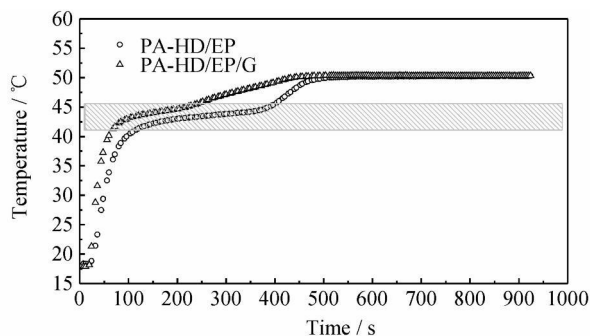


图8 PA-HD/EP和PA-HD/EP/G的融化温度曲线

Fig. 8 Melting temperature curves of PA-HD/EP and PA-HD/EP/G

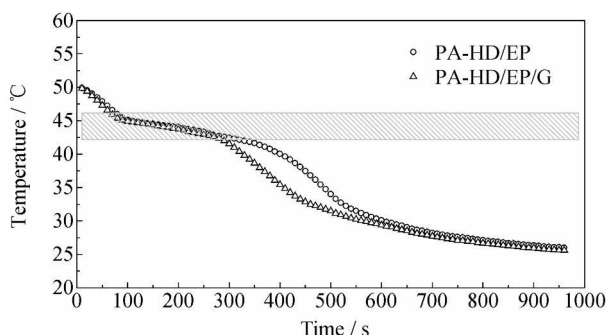


图9 PA-HD/EP和PA-HD/EP/G的凝固温度曲线

Fig. 9 Solidification temperature curves of PA-HD/EP and PA-HD/EP/G

## 3 结论

(1) 通过真空浸渗的方法将有机相变材料十六醇和棕榈酸的低共融混合物填充到膨胀珍珠岩的孔道结构中,制备出一种新型的定形复合相变材料PA-HD/EP。

(2) 相变材料在PA-HD/EP中的质量分数可达58.0%,复合相变材料的熔点为41.49°C,相变焓值为122.9J/g。该材料具有良好的熔融特性,且不会与基体发生化学反应。

(3) 在复合材料PA-HD/EP中添加10%石墨制备出的PA-HD/EP/G导热性能显著增强。制备的定形复合相变材料可以应用于建筑储能领域,用以调节能源的合理利用。

## 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(9-10): 1597-1615.
- [2] PASUPATHY A, VELRAJ R, SEENIRAJ R V. Phase change

material-based building architecture for thermal management in residential and commercial establishments [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 2(1): 39–64.

- [3] 马保国, 塞守卫, 金磊, 等. 无机/相变定型储能材料的制备研究进展[J]. *材料导报*, 2008, 22(12): 36–43.
- [4] ZHANG Y P, LIN K P, YANG R, et al. Preparation, thermal performance and application of shape stabilized PCM in energy efficient buildings[J]. *Energy and Buildings*, 2006, 38(10): 1262–1269.
- [5] AHMET S. Eutectic mixtures of some fatty acids for latent heat storage: Thermal properties and thermal reliability with respect to thermal cycling [J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47(9–10): 1207–1221.
- [6] 张东, 周剑敏, 吴科如. 颗粒型相变储能复合材料[J]. *复合材料*

学报, 2004, 21(5): 103–107.

- [7] SCARPA F, MILANO G. The role of adsorption and phase change phenomena in the thermophysical characterization of moist porous materials[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2002, 23(4): 1033–1046.

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: 2009-08-02; 修订日期: 2010-03-10

作者简介: 马烽(1967—), 男, 副教授, 博士, 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学院化学工程学院(250353), E-mail: fengmachen@sina.com

(上接第 53 页)

糙接触造成的; 高载下以剥层失效为主, 其主要与交变载荷作用下涂层内部和涂层/基体界面较大的剪切应力有关。

#### 参考文献

- [1] 徐滨士. 再制造工程基础及应用[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005.
- [2] 刘家浚. 材料磨损原理及耐磨性[M]. 北京: 清华大学出版社, 1993.
- [3] 关耀辉, 徐杨, 郑仲瑜, 等. 等离子喷涂纳米 FeS 涂层的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2006, 26(4): 320–324.
- [4] 姚舜晖, 苏演良, 高文显, 等. 纳米碳化钨增强镍基合金热喷涂涂层的摩擦磨损性能研究[J]. *摩擦学学报*, 2008, 28(1): 33–38.
- [5] YOSHIDA A, FUJII M. Influence of soft surface modification on rolling contact fatigue strength of machine element [J]. *Tribology International*, 2002, 35(12): 837–847.
- [6] AHMED R. Contact fatigue failure modes of HVOF coatings[J]. *Wear*, 2002, 253(3): 473–487.
- [7] AHMED R, HADFIELD M. Rolling contact fatigue performance of detonation gun coated elements [J]. *Tribology International*, 1997, 30: 129–137.
- [8] AHMED R, HADFIELD M. Failure modes of plasma sprayed WC-15% Co coated rolling elements [J]. *Wear*, 1999, 230: 39–55.
- [9] ZHANG X C, XU B S, XU AN F Z, et al. Rolling contact fatigue behavior of plasma sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>NiCr cermet coatings [J]. *Wear*, 2008, 265: 1875–1883.
- [10] ZHANG X C, XU B S, XU AN F Z, et al. Fatigue resistance and failure mechanisms of plasma sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>NiCr cermet coatings in rolling contact [J]. *International Journal of Fatigue*, 2009, 31: 906–915.
- [11] ZHANG X C, XU B S, XU AN F Z, et al. Fatigue resistance of plasma sprayed Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>NiCr cermet coatings in rolling contact [J].

*Applied Surface Science*, 2008, 254: 3734–3744.

- [12] FUJII M, YOSHIDA A, MA J B, et al. Rolling contact fatigue of alumina ceramics sprayed on steel roller under pure rolling contact condition [J]. *Tribology International*, 2006, 39(9): 856–862.
- [13] FUJII M, MA J B, YOSHIDA A, et al. Influence of coating thickness on rolling contact fatigue of alumina ceramics thermally sprayed on steel roller [J]. *Tribology International*, 2006, 39(11): 1447–1453.
- [14] ZHU S, XU B S, YAO J K. High quality ceramic coatings sprayed by high efficiency hypersonic plasma spraying gun [J]. *Material Science Forum*, 2005, 475–479: 3981–3984.
- [15] 吴子健. 热喷涂技术与应用[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- [16] 张平. 热喷涂材料[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
- [17] 楚建新. 热喷涂镍铝放热反应[J]. *粉末冶金技术*, 1987, 5(3): 147–151.
- [18] HERTZ H. On the contact of elastic solids [J]. *J Reine Angew Math*, 1882, 92: 156–171.
- [19] JOHNSON K L. *Contact Mechanics* [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1992.
- [20] HOLMBERG K, MATTHEWS A, RONKAINEN H. Coatings tribology contact mechanisms and surface design [J]. *Tribology International*, 1998, 31(1–3): 107–120.
- [21] SUH N P. Overview of delamination theory of wear [J]. *Wear*, 1977, 44: 1–16.

基金项目: 国家 863 课题 (2007AA04Z408); 国家自然科学基金 (50975285, 50735006); 国家科技支撑计划 (2008BAK42B03)

收稿日期: 2009-04-03; 修订日期: 2009-12-20

作者简介: 朴钟宇 (1982—), 男, 博士研究生, 现从事装备再制造寿命预测研究, 联系地址: 装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室 (100072), E-mail: piaozhy@yahoo.com.cn