

基于均匀设计优化制备癸酸-棕榈酸/SiO₂复合相变材料

Optimized Preparation of Decanoic-palmitic Acid/SiO₂
Composite Phase Change Materials Based on Uniform Design

尚建丽,张 浩,熊 磊,麻向龙

(西安建筑科技大学 材料与矿资学院,西安 710055)

SHANG Jian-li,ZHANG Hao,XIONG Lei,MA Xiang-long

(College of Materials and Mineral Resource,Xi'an University of
Architecture and Technology,Xi'an 710055,China)

摘要:以 SiO₂ 作为载体材料,癸酸-棕榈酸作为相变材料制备癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料。基于均匀设计和多元非线性回归法研究了各因素对复合相变材料吸放湿性能和控温性能的影响。结果表明,各因素对性能影响的主次顺序为:溶液 pH 值>无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比>癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比>去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比>超声波功率;优化制备方案:溶液 pH 值为 3.62,超声波功率为 100W,去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为 9.67,无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比为 5.21,癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为 0.52。

关键词: 癸酸-棕榈酸;SiO₂;复合相变材料;吸放湿性能;控温性能;优化制备

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.09.015

中图分类号: TU522.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)09-0094-09

Abstract: Decanoic-palmitic acid/SiO₂ composite phase change materials were prepared with SiO₂ as carrier material and decanoic-palmitic acid as phase change material. The effect of every factor on moisture absorbing and desorbing performance and temperature control performance of composite phase change materials was studied by uniform design and multivariate nonlinear regression. The results show that primary and secondary sequence of factors affecting performance is solution pH value > mole ratio between absolute alcohol and tetraethyl orthosilicate > mole ratio between decanoic-palmitic acid and tetraethyl orthosilicate > mole ratio between deionized water and tetraethyl orthosilicate > ultrasonic wave power. The optimized preparation plan is solution pH value 3.62, ultrasonic wave power 100W, mole ratio between deionized water and tetraethyl orthosilicate 9.67, mole ratio between absolute alcohol and tetraethyl orthosilicate 5.21, mole ratio between decanoic-palmitic acid and tetraethyl orthosilicate 0.52.

Key words: decanoic-palmitic acid; SiO₂; composite phase change material; moisture absorbing and desorbing performance; temperature control performance; optimized preparation

能源的供应和需求在时间上具有很强的依赖性,利用材料“被动调节能力”将暂时不用的能量储存起来,在需要时释放出来,进而可以合理地利用能量。通过相变材料的吸放热作用和多孔无机材料的吸放湿作用可以调整、控制工作源或材料周围环境的温湿度,减轻能源供求之间在时间、空间和速度上的不匹配程度,实现能量转移,从而达到节能的目的^[1-3]。

目前,将低廉的多孔无机材料(SiO₂)作为载体^[4],与适宜建筑相变温度的有机酸复合,既可以提高相变材料的热稳定性,又可以增加与无机建筑材料的相容

性,已经成为复合相变材料研究的热点。Li 等^[5]和 Fang 等^[6]研究了通过原位缩聚法基于石蜡芯和二氧化硅壁相变微胶囊的制备和相变特性;Wang 等^[7]研究了用无机 SiO₂ 型乳液封装相变材料微胶囊的制备方法和形成机制;张鸿等^[8]采用热渗法对月桂酸/十六醇/SiO₂ 复合相变材料的结构、性能和热稳定性进行了分析研究;付路军等^[9]采用凝胶-溶胶法对二元脂肪酸/SiO₂ 复合相变储能材料的热性能进行了研究;孟多等^[10]研究了脂肪酸/无机纳米颗粒基定形相变材料的制备与热性能。根据上述研究现状可知,对于

SiO₂ 复合相变储能材料的研究主要集中在制备工艺及热性能方面,但是对于多孔无机材料(SiO₂)网络空隙结构可能具有吸放湿性能的研究极少关注,从而导致所制备的 SiO₂ 基复合相变材料调节性能单一,不能同时有效调节室内环境的温度和相对湿度,无法真正达到改善室内环境舒适度和提高建筑节能的目的,从而限制了其在建筑领域的应用。

鉴于上述分析,本工作基于在调温调湿双壳微纳米相变胶囊研究已获得的成果^[11,12],旨在寻找价格低廉、吸放湿性能好、控温性能强和能够真正在建筑领域中推广应用的调温调湿材料。以 SiO₂ 作为载体材料,癸酸-棕榈酸作为相变材料,采用溶胶-凝胶法^[13,14]制备癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料;基于均匀设计和多元非线性回归方程研究溶液 pH 值、超声波功率、去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比、无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比以及癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比对癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料吸放湿性能和控温性能的影响,确定了优化制备模型和方案,制备出具有良好吸放湿性能和控温性能的癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料。

1 实验材料与方法

1.1 试剂

正硅酸乙酯(Si(OC₂H₅)₄),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;无水乙醇(CH₃CH₂OH),分析纯,西安三浦化学试剂有限公司;癸酸(CH₃(CH₂)₈CO(OH)),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;棕榈酸(C₁₆H₃₂O₂),分析纯,天津市福晨化学试剂厂;盐酸(HCl),分析纯,上海山浦化工有限公司;氨水(NH₃·H₂O),分析纯,上海山浦化工有限公司;实验用水均为去离子水。

1.2 实验方法

将癸酸和棕榈酸按一定的质量分数比混合并称量放入烧杯中,在 60℃ 水浴条件下溶解并搅拌 2h 使其分散均匀,得到癸酸-棕榈酸。将一定量的正硅酸乙酯与无水乙醇和去离子水依次称量加入烧杯中,用恒温磁力搅拌器在中速、60℃ 水浴条件下搅拌 10min,将得到的混合液放入超声波细胞破碎仪中分散 15min,用盐酸和氨水调整混合液到相应的 pH 值后继续放入超声波细胞破碎仪中分散 15min 后取出,得到 SiO₂ 溶胶。将一定量的癸酸-棕榈酸加入到 SiO₂ 溶胶中用恒温磁力搅拌器在高速、60℃ 水浴条件下搅拌 15min 后再次超声波分散 45min,使癸酸-棕榈酸均匀分散,并使其嵌入到 SiO₂ 载体中,将得到的水溶胶置入 60℃ 恒温水浴锅中陈化 2h 得到凝胶,再将凝胶放入干燥箱中

80℃ 烘干 8h 得到癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料。

1.3 性能测试及表征

1.3.1 湿性能测试

采用等温吸放湿法^[15,16],其测试步骤如下:称取 5g 试样置于干燥箱中干燥,当试样间隔 24h 的 3 次连续称量质量差小于 0.1% 时则认为试样完全干燥。将干燥后的试样放置在干燥皿中饱和盐溶液挡板的上方,当某一相对湿度条件下,试样间隔 24h 的 3 次连续称量质量差小于 0.1% 时则认为试样吸湿达到平衡,然后将试样放置在另一相对湿度环境中。重复上述步骤,周期称量试样在每种湿度环境中达到平衡后的质量并记录。上述测试过程共有 7 种相对湿度环境(见表 1),变化范围为 32.78%~97.30%。放湿实验步骤同上。 u 为试样平衡含湿量($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),其具体计算见式(1):

$$u = \frac{m - m_0}{m_0}$$
(1)

式中: m_0 为干燥状态下试样的质量,g; m 为吸放湿后的试样质量,g。

表 1 饱和盐溶液的相对湿度(25℃)

Table 1 Relative humidity of saturated salt in water (25℃)

Relative humidity/%	Molecular formula
32.78	MgCl ₂
43.16	K ₂ CO ₃
52.89	Mg(NO ₃) ₂
64.92	CoCl ₂
75.29	NaCl
84.34	KCl
97.30	K ₂ SO ₄

1.3.2 热性能测试

采用步冷曲线法^[17],其测试步骤如下:称取 2.5g 试样放入试管,将热电偶的温度探头没入试样中(在对多个样品分别进行测试时,热电偶的温度探头没入位置应保持一致),将试管放入 40℃ 水浴中,当试样温度升至 30℃ 时,取出试管放入 10℃ 水浴中,待试样温度降至 15℃。30~15℃ 降温过程中热电偶每 5s 对试样的温度采点 1 次,然后作图,用 30~15℃ 降温过程所需的时间表示试样控温性能的强弱。

1.3.3 表征

采用 BRUKER UECIOR22 型傅里叶变换红外光谱仪测定癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的结构;采用 JSM-6510LV 型扫描电镜观察癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的形貌。

2 结果与分析

2.1 均匀实验结果

本研究探讨溶液 pH 值(因素 A)、超声波功率(因素 B)、去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比(因素 C)、无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比(因素 D)以

及癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比(因素 E)对癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的吸放湿性能和控温性能影响。按 5 因素 5 水平的 $U_{10}^*(10^{10})$ [18] 均匀设计方案(见表 2),癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料采用等温吸放湿法测试吸放湿性能(见表 3)和步冷曲线法测试控温性能(见图 1)。

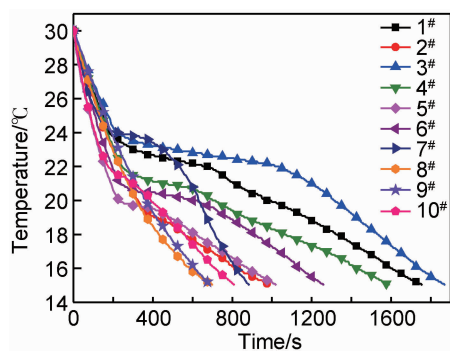
表 2 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的均匀设计
Table 2 Uniform design of decanoic-palmitic acid/SiO₂ composite phase change materials

No.	pH (A)	Ultrasonic wave power (B)/W	Mole ratio between deionized	Mole ratio between absolute	Mole ratio between
			water and tetraethyl orthosilicate(C)	alcohol and tetraethyl orthosilicate(D)	decanoic-palmitic acid and tetraethyl orthosilicate(E)
1 #	2	200	9	6	1.0
2 #	3	400	5	5	1.0
3 #	4	100	11	3	0.8
4 #	5	300	5	7	0.8
5 #	6	500	11	6	0.6
6 #	2	100	7	4	0.6
7 #	3	300	13	3	0.4
8 #	4	500	7	7	0.4
9 #	5	200	13	5	0.2
10 #	6	400	9	4	0.2

表 3 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的平衡含湿量
Table 3 Equilibrium moisture content of decanoic-palmitic acid/SiO₂ composite phase change materials

Relative humidity/%	Equilibrium moisture content/(g · g ⁻¹)									
	1 #		2 #		3 #		4 #		5 #	
	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption
32.78	0.0569	0.0615	0.1015	0.1148	0.0887	0.0973	0.0883	0.1012	0.0518	0.0553
43.16	0.0675	0.0733	0.1295	0.1468	0.1084	0.1193	0.1078	0.1234	0.0617	0.0663
52.89	0.0728	0.0791	0.1438	0.1631	0.1181	0.1318	0.1175	0.1349	0.0666	0.0721
64.92	0.0779	0.0836	0.1561	0.1737	0.1269	0.1382	0.1249	0.1401	0.0711	0.0760
75.29	0.0881	0.0929	0.1812	0.1952	0.1443	0.1533	0.1433	0.1564	0.0801	0.0838
84.34	0.1034	0.1068	0.2180	0.2263	0.1708	0.1758	0.1709	0.1798	0.0935	0.0961
97.30	0.1241	0.1239	0.2678	0.2683	0.2057	0.2053	0.2089	0.2095	0.1112	0.1119

Relative humidity/%	Equilibrium moisture content/(g · g ⁻¹)									
	6 #		7 #		8 #		9 #		10 #	
	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption	Absorption	Desorption
32.78	0.1058	0.1192	0.1498	0.1669	0.1385	0.1543	0.1376	0.1541	0.0682	0.0744
43.16	0.1294	0.1465	0.1852	0.2071	0.1717	0.1921	0.1695	0.1897	0.0816	0.0895
52.89	0.1411	0.1604	0.2029	0.2281	0.1884	0.2123	0.1854	0.2076	0.0885	0.0981
64.92	0.1523	0.1697	0.2195	0.2423	0.2039	0.2248	0.2003	0.2208	0.0948	0.1025
75.29	0.1748	0.1884	0.2527	0.2706	0.2358	0.2525	0.2310	0.2472	0.1076	0.1141
84.34	0.2084	0.2165	0.3028	0.3118	0.2831	0.2937	0.2772	0.2874	0.1255	0.1303
97.30	0.2528	0.2532	0.3691	0.3686	0.3470	0.3477	0.3384	0.3395	0.1513	0.1516

图 1 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的步冷曲线Fig. 1 Cooling curves of decanoic-palmitic acid/SiO₂ composite phase change materials

由表 3 可知,在相对湿度 97.30% 条件下,癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的平衡含湿量顺序如下:7# > 8# > 9# > 2# > 6# > 4# > 3# > 10# > 1# > 5#,在其他相对湿度下的平衡含湿量顺序与相对湿度 97.30% 的平衡含湿量顺序基本相同,说明 7#,8# 和 9# 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料具有较好的吸放湿性能。从图 1 可知,癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的降温过程所需的时间顺序如下:3# > 1# > 4# > 6# > 5# > 2# > 7# > 10# > 8# > 9#,说明 3#,1# 和 4# 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料具有较强的控温性能。综合分析表 3 和图 1 可知,癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的吸放湿性能和控温性能具有此消彼长的关系,为了获得兼具较好吸放湿性能和控温性能的癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料需要进一步分析。

2.2 FT-IR 分析

将 1# ~ 10# 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料采用 FT-IR 进行测试分析(见图 2)。从图 2(a)~(j)可知,在 1000~1100cm⁻¹ 和 800~850cm⁻¹ 处出现 SiO₂ 的特征吸收峰,其中 1000~1100cm⁻¹ 处的吸收峰是环状 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰,而 800~850cm⁻¹ 处的吸收峰是 Si—O—Si 的对称伸缩振动吸收峰。同时在 1600~1700cm⁻¹ 处出现 H—O—H 的弯曲振动吸收峰,在 3600~3700cm⁻¹ 和 900~1000cm⁻¹ 处出现 Si—OH 的弯曲振动吸收峰,说明癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料中的 SiO₂ 为无定形态。在 2800~2900cm⁻¹ 处的吸收峰为 C—H 键伸缩振动峰,具体为—CH₃,—CH₂ 的反对称伸缩振动与对称伸缩振动引起,在 1400~1450cm⁻¹ 和 900~1000cm⁻¹ 处的吸收峰是—OH 面内弯曲和面外弯曲振动引起。同时在 1650~1750cm⁻¹ 处的吸收峰为 C=O 伸缩振动峰,说明癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料中的癸酸-棕榈酸主要以羧酸二聚体的形式存在。综合分析上述

特征吸收峰可知:①癸酸-棕榈酸与 SiO₂ 未发生明显的化学作用,仅仅是物理嵌合,其原理是 SiO₂ 作为载体材料,在表面张力和毛细管的作用下,将癸酸-棕榈酸限制在 SiO₂ 的网络空隙结构中;②随着癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比的降低, SiO₂ 特征吸收峰的强度增大,而癸酸-棕榈酸特征吸收峰的强度减小,其原因是 SiO₂ 作为载体具有“笼”结构,其大量微孔形成三维空间网格结构,既可以包裹相变材料,又可以吸附水分子;当包裹相变材料的量降低时,吸放湿性能必然提高,从而进一步验证了表 3 和图 1 的实验结果。

2.3 SEM 分析

将 1#,3#,5# 和 7# 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料采用 SEM 进行观察分析(见图 3)。由图 3(a)可知,由于 1# 癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比较大,超出载体材料 SiO₂ 包裹与束缚相变材料的能力,导致大量相变材料富集在载体材料表面,不仅造成相变材料的浪费,而且显著影响癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的调湿性能。从图 3(b)可知,由于 3# 无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比较小,加之无水乙醇的挥发性,导致溶胶的凝胶时间较短,极易引起粒子的聚集和沉淀,造成颗粒粒径大小不均且外貌不规整。从图 3(c)可知,由于 5# 溶液 pH 值较大,溶胶聚合物形成网状规则大分子,载体材料 SiO₂ 自身形成晶体颗粒,导致载体材料 SiO₂ 网络空间较小,对于相变材料的包裹能力降低,包裹外壁极易破损。从图 3(d)可知,由于去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比较大,导致去离子水和硅酸乙酯难以相互形成均匀溶液,造成颗粒粒径极不均匀。

2.4 优化制备模型分析

根据上述分析,依据表 3 和图 1,采用多元非线性回归方程拟合因素与目标值之间的关系建立模型,并对影响目标值的各因素水平及其交互作用进行优化与评价,本研究选取二次回归方程^[19,20]。同时考虑到癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的吸放湿性能和控温性能具有此消彼长的关系,所以癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的目标值 Y(见表 4),即 $Y=Y_1+Y_2$,Y₁ 为选取相对湿度 97.30% 条件下,癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料吸湿平衡含湿量与放湿平衡含湿量的平均值,经归一化处理;Y₂ 为选取从 30~15℃,癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料所需的降温时间,经归一化处理。表 5 为 Y 的相关系数,其中回归系数 Beta 是反映各项的变动引起 Y 变动的量;标准化系数 Bt 反映各项对 Y 的影响重要程度。从表 5 可知均匀设计结果与二次回归模型吻合较好(R=0.9959),表明癸酸-棕

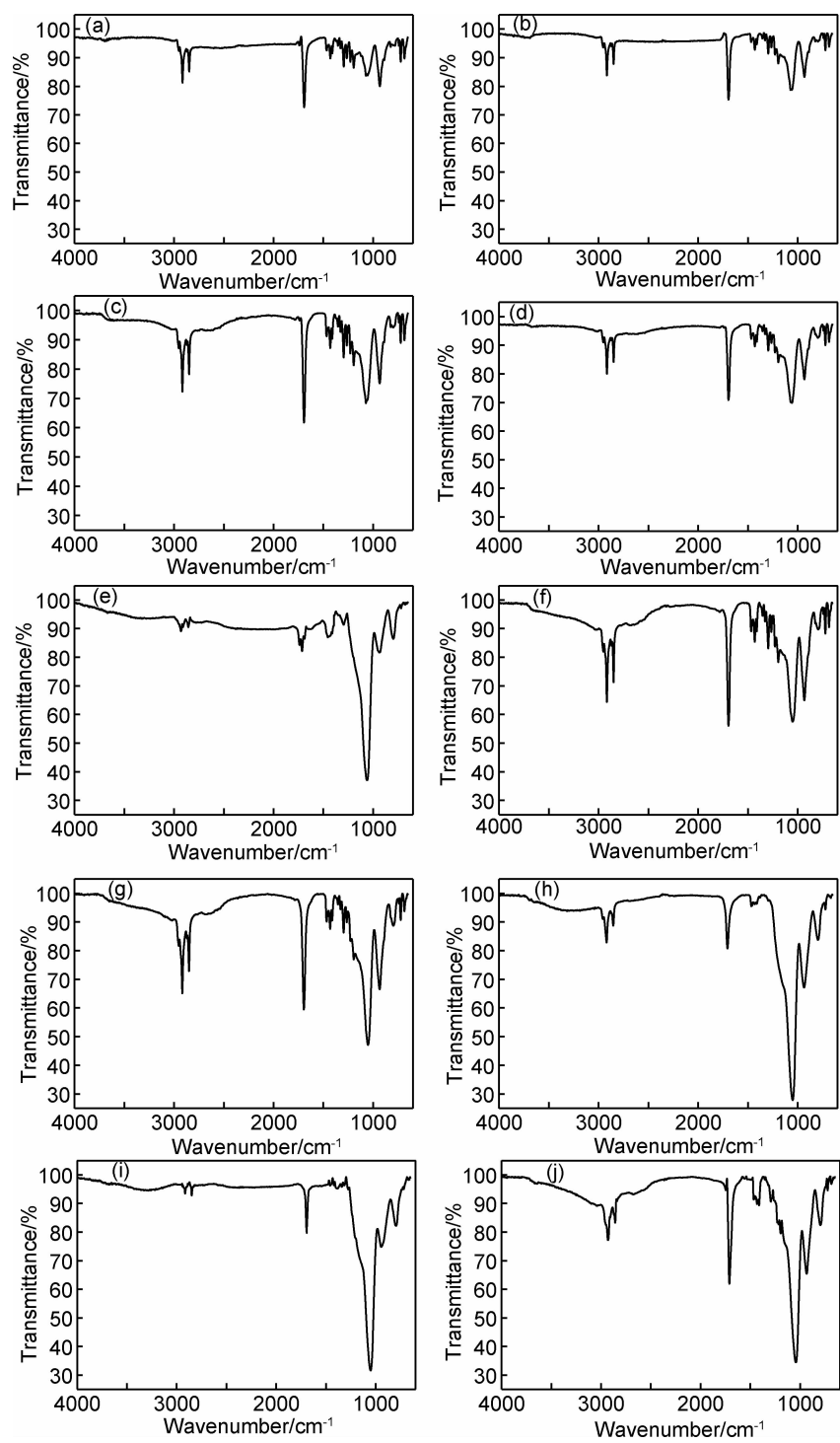


图 2 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的 FT-IR 测试结果

(a)1[#]; (b)2[#]; (c)3[#]; (d)4[#]; (e)5[#]; (f)6[#]; (g)7[#]; (h)8[#]; (i)9[#]; (j)10[#]

Fig. 2 FT-IR measurement results of decanoic-palmitic acid/SiO₂ composite phase change materials

(a)1[#]; (b)2[#]; (c)3[#]; (d)4[#]; (e)5[#]; (f)6[#]; (g)7[#]; (h)8[#]; (i)9[#]; (j)10[#]

桐酸/SiO₂ 复合相变材料的吸放湿性能与控温性能的二次模型的回归效果很好。由表 5 还可知,各因素对目标值 Y 的影响重要程度顺序:因素 A(溶液 pH 值)>因素 D(无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比)>因素 E(癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比)>因

素 C(去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比)>因素 B(超声波功率)。

根据表 5 中各项回归系数,可以得到癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的吸放湿性能与控温性能作为目标值 Y,即二次回归方程(2):

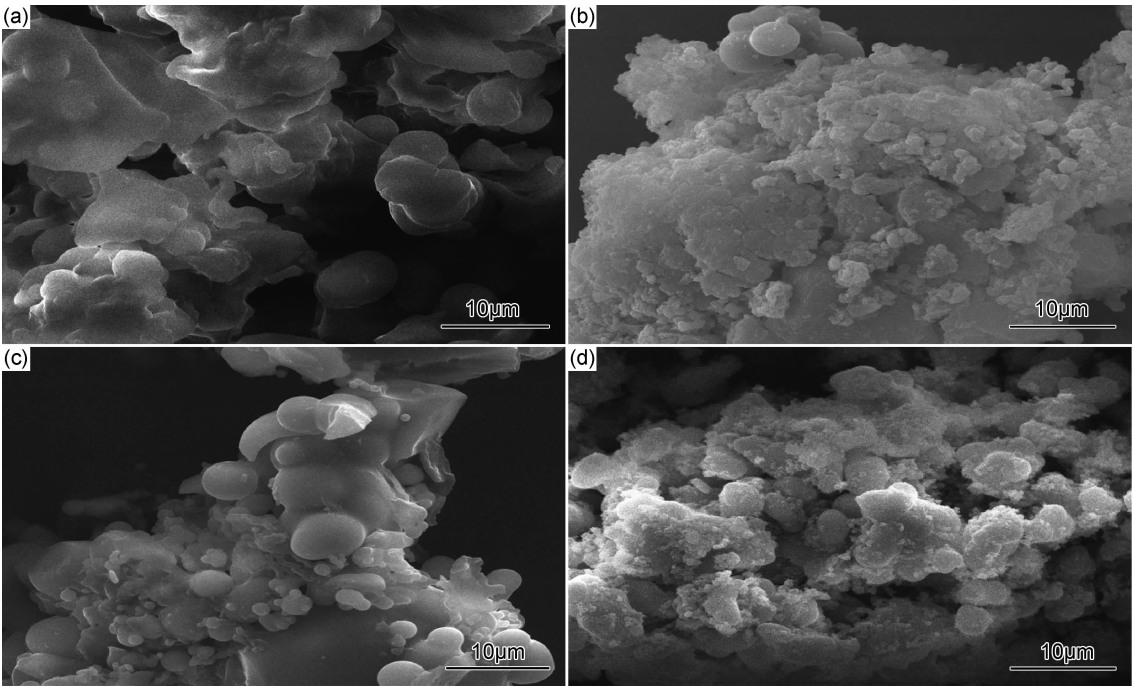


图 3 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的 SEM 形貌 (a)1#;(b)3#;(c)5#;(d)7#

Fig. 3 SEM morphology of decanoic-palmitic acid/SiO₂ composite phase change materials (a)1#;(b)3#;(c)5#;(d)7#

表 4 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的目标值 Y

Table 4 Target values Y of decanoic-palmitic acid/SiO₂ composite phase change materials

No.	Absorbing and desorbing performance				Temperature control performance		Goal value
	Absorption/(g·g ⁻¹)	Desorption/(g·g ⁻¹)	Average value/(g·g ⁻¹)	Y ₁	Cooling time/s	Y ₂	
1#	0.1241	0.1239	0.12400	0.3362	1760	0.9387	1.2748
2#	0.2678	0.2683	0.26805	0.7267	995	0.5307	1.2574
3#	0.2057	0.2053	0.20550	0.5571	1875	1.0000	1.5571
4#	0.2089	0.2095	0.20920	0.5672	1595	0.8507	1.4178
5#	0.1112	0.1119	0.11155	0.3024	1025	0.5467	0.8491
6#	0.2528	0.2532	0.25300	0.6859	1265	0.6747	1.3606
7#	0.3691	0.3686	0.36885	1.0000	890	0.4747	1.4747
8#	0.3470	0.3477	0.34735	0.9417	705	0.3760	1.3177
9#	0.3384	0.3395	0.33895	0.9189	695	0.3707	1.2896
10#	0.1513	0.1516	0.15145	0.4106	815	0.4347	0.8453

表 5 Y 的相关系数

Table 5 Correlation coefficient for Y

Item	Beta	Bt	R
Constant	0.5304	0.0000	0.9959
A	0.6176	3.8157	
B	0.0000	0.0000	
C	0.0028	0.0346	
D	-0.1085	0.6703	
E	0.5366	0.6630	
A ²	-0.0852	4.2586	
B ²	0.0000	0.0000	
C ²	-0.0007	0.5236	
D ²	0.0141	0.8768	
E ²	-0.5115	0.7730	

$$Y=0.5304+0.6176A+0B+0.0028C+(-0.1085)D+0.5366E+(-0.0852)A^2+0B^2+(-0.0007)C^2+0.0141D^2+(-0.5115)E^2$$

(2)

2.5 优化结果

采用 Gauss-Newton 算法^[21,22]求解该二次回归方程(2),获得因素 A(溶液 pH 值)为 3.62、因素 B(超声波功率)为 100W、因素 C(去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比)为 9.67、因素 D(无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比)为 5.21、因素 E(癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比)为 0.52 时制备的癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的吸放湿性能和控温性能最佳。根据二

次回归方程(2)计算的目标值 Y 为 1.5687。依据 1.2 节和 1.3 节,优化制备癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料的湿性能效果和热性能效果见图 4 和图 5,其 FT-IR 测试结果见图 6,SEM 形貌如图 7 所示。

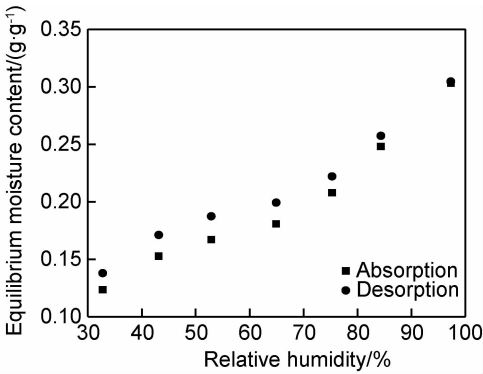


图 4 优化制备癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料的平衡含湿量
Fig. 4 Equilibrium moisture content of optimal decanoic-palmitic acid/ SiO_2 composite phase change materials

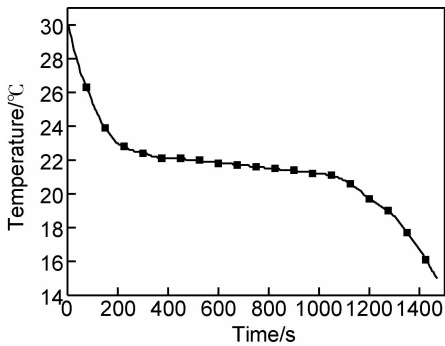


图 5 优化制备癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料的步冷曲线
Fig. 5 Cooling curve of optimal decanoic-palmitic acid/ SiO_2 composite phase change materials

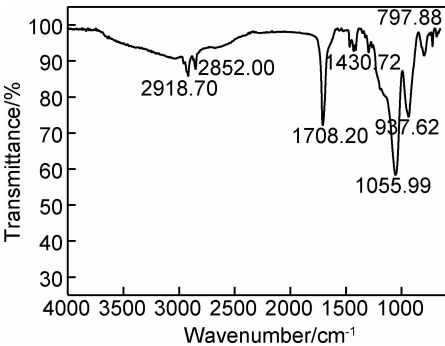


图 6 优化制备癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料的 FT-IR 测试结果
Fig. 6 FT-IR measurement results of optimal decanoic-palmitic acid/ SiO_2 composite phase change materials

由图 4 和图 5 可知,优化制备癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料在相对湿度 97.30% 条件下,吸湿平衡含湿量与放湿平衡含湿量的平均值为 0.3032,即 $Y_1 =$

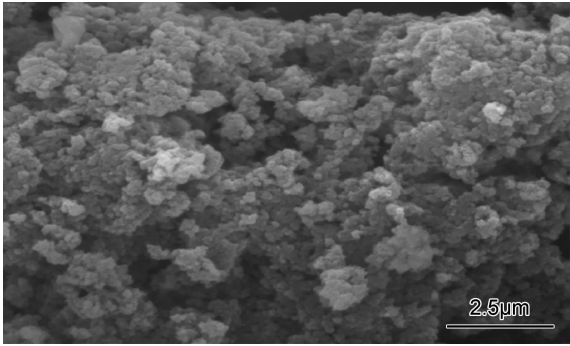


图 7 优化制备癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料的 SEM 形貌
Fig. 7 SEM morphology of optimal decanoic-palmitic acid/ SiO_2 composite phase change materials

$0.30385/0.36885=0.8238$,说明具有较好的吸放湿性能;从 30~15℃,所需的降温时间为 1475s,即 $Y_2 = 1475/1875=0.7867$,说明具有较好的控温性能。优化制备癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料的目标值 Y 为 1.6105,大于表 4 中目标值 Y ,说明具有优良吸放湿和控温的综合性能。与二次回归方程(2)计算的目标值 Y 为 1.5687 相比,相对误差仅为 2.665%,说明二次回归方程的选择是正确的,可以用于预测癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料的调温调湿性能。

由图 6 结合图 2 可知,优化制备癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料的 FT-IR 在 2918.70,2852.00,1708.20,1430.72,1055.99,937.62,797.88 cm^{-1} 处出现 SiO_2 和癸酸-棕榈酸的特征吸收峰,其他特征吸收峰只是位置发生转移或强弱发生变化,并没有新特征峰的产生和消失,说明优化制备癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料的基本结构没有改变,即 SiO_2 作为载体材料,在表面张力和毛细管的作用下,将癸酸-棕榈酸限制在 SiO_2 的网络空隙结构中。

从图 7 可以看到,优化制备癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料的形貌几乎呈球形;表面光滑,形状规则,具有较好的分散性,在载体材料 SiO_2 外表面没有观察到癸酸-棕榈酸的存在。这说明在表面张力和毛细管的作用下,癸酸-棕榈酸被均匀地分散到载体材料 SiO_2 的微孔中,载体材料 SiO_2 起到了包覆相变材料,阻止相变材料泄漏的作用,达到定形的目的。

3 结论

(1)通过均匀设计,结合多元非线性回归分析,可得对癸酸-棕榈酸/ SiO_2 复合相变材料的吸放湿性能与控温性能影响的主次顺序为:溶液 pH 值>无水乙

醇与正硅酸乙酯的物质的量比>癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比>去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比>超声波功率。

(2)优化制备癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的方案:溶液 pH 值为 3.62,超声波功率为 100W,去离子水与正硅酸乙酯的物质的量比为 9.67,无水乙醇与正硅酸乙酯的物质的量比为 5.21,癸酸-棕榈酸与正硅酸乙酯的物质的量比为 0.52。

(3)优化制备方案下制得癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的目标值 Y 为 1.6105,说明具有优良的吸放湿和控温的综合性能。与二次回归方程计算的目标值 Y 为 1.5687 相比,相对误差仅为 2.665%,说明二次回归方程的选择是正确的,可以用于预测癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料的调温调湿性能。

参考文献

- [1] SHARMA A, TYAGI V V, CHEN C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(2): 318—345.
- [2] BAKER J. New technology and possible advances in energy storage[J]. *Energy Policy*, 2008, 36(12): 4368—4373.
- [3] PACHECO R, ORDÓÑEZ J, MARTÍNEZ G. Energy efficient design of building: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(6): 3559—3573.
- [4] HE F, WANG X D, WU D Z. New approach for sol-gel synthesis of microencapsulated n-octadecane phase change material with silica wall using sodium silicate precursor[J]. *Energy*, 2014, 67: 223—233.
- [5] LI B X, LIU T X, HU L Y, et al. Fabrication and properties of microencapsulated paraffin @ SiO₂ phase change composite for thermal energy storage[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Energy*, 2013, 1(3): 374—380.
- [6] FANG G Y, CHEN Z, LI H. Synthesis and properties of microencapsulated paraffin composites with SiO₂ shell as thermal energy storage materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 163(1—2): 154—159.
- [7] WANG L Y, TSAI P S, YANG Y M. Preparation of silica microspheres encapsulating phase-change material by sol-gel method in O/W emulsion[J]. *Journal of Microencapsulation*, 2006, 23(1): 3—14.
- [8] 张鸿,武晓华,王晓磊,等. 月桂酸/十六醇/二氧化硅复合相变材料的结构与性能[J]. *材料科学与工程学报*, 2010, 28(5): 672—674.
ZHANG Hong, WU Xiao-hua, WANG Xiao-lei, et al. Structure and properties of lauric acid/cetyl alcohol/silicon dioxide composite phase change material[J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2010, 28(5): 672—674.
- [9] 付路军,董发勤,杨玉山,等. 二元脂肪酸/SiO₂ 复合相变储能材料的制备与表征[J]. *功能材料*, 2013, 44(4): 1—4.
- [10] 孟多,王立久. 脂肪酸/无机纳米颗粒基定形相变材料的制备与热性能[J]. *建筑材料学报*, 2013, 16(1): 91—96.
MENG Duo, WANG Li-jiu. Preparation and thermal properties of fatty acid/inorganic nano-particle form-stable phase change material[J]. *Journal of Building Materials*, 2013, 16(1): 91—96.
- [11] 尚建丽,王思,董莉. PAR/POL/SOD 复合微胶囊的制备及热湿性能研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(8): 1141—1144.
SHANG Jian-li, WANG Si, DONG Li. Prepared of PAR/POL/SOD-composite-wall microencapsulated and research of energy storage and humidity-control performance[J]. *Journal of Functional Materials*, 2013, 44(8): 1141—1144.
- [12] 尚建丽,李乔明,王争军. 微胶囊相变储能石膏基建筑材料制备及性能研究[J]. *太阳能学报*, 2012, 33(12): 2140—2144.
SHANG Jian-li, LI Qiao-ming, WANG Zheng-jun. Preparation and thermal performance tests of microencapsulated gypsum-based phase change building material[J]. *Acta Energetica Sinica*, 2012, 33(12): 2140—2144.
- [13] 张浩,黄凯,黄新杰. Ce-TiO₂ 光催化涂料降解甲醛溶液的性能研究及预测模型[J]. *稀土*, 2014, 35(4): 18—24.
ZHANG Hao, HUANG Kai, HUANG Xin-jie. Study on degradation effect of Ce-TiO₂ photocatalyst coating on formaldehyde solution and its prediction model[J]. *Chinese Rare Earths*, 2014, 35(4): 18—24.
- [14] 张浩,钱付平. Ce 掺杂 TiO₂ 催化剂的光催化性能[J]. *过程工程学报*, 2011, 11(3): 514—518.
ZHANG Hao, QIAN Fu-ping. Photocatalytic property of TiO₂ catalyst doped with cerium[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(3): 514—518.
- [15] 李魁山,张旭,韩星,等. 建筑材料等温吸放湿曲线性能实验研究[J]. *建筑材料学报*, 2009, 12(1): 81—84.
LI Kui-shan, ZHANG Xu, HAN Xing, et al. Experimental research of isothermal sorption curve of building materials[J]. *Journal of Building Materials*, 2009, 12(1): 81—84.
- [16] 黄子硕,于航,张美玲. 建筑调湿材料吸放湿速度变化规律[J]. *同济大学学报:自然科学版*, 2014, 42(2): 310—314.
HUANG Zi-shuo, YU Hang, ZHANG Mei-ling. Humidity-control materials and their humidity absorption and desorption rate variation[J]. *Journal of Tongji University: Natural Science*, 2014, 42(2): 310—314.
- [17] 于永生,井强山,宋方方. 十六醇/十六酸/十二酸三元复合相变体系研究[J]. *建筑材料学报*, 2013, 12(1): 97—101.
YU Yong-sheng, JING Qiang-shan, SONG Fang-fang. Study on the ternary phase change system of H/PA/LA[J]. *Journal of Building Materials*, 2013, 12(1): 97—101.
- [18] 王岩,隋思涟. 试验设计与 MATLAB 数据分析[M]. 北京:清华大学出版社, 2012.
- [19] 谢素超,高广军. 薄壁结构吸能预测的多元非线性回归分析[J].

应用基础与工程科学学报, 2010, 18(4): 714—721.

XIE Su-chao, GAO Guang-jun. Multiple nonlinear regression analysis for energy absorbing prediction of thin-walled structure [J]. Journal of Basic Science and Engineering, 2010, 18(4): 714—721.

[20] 周晓华,张树人,唐斌,等. 环保型多重掺杂 X7R 瓷料的多元非线性回归分析[J]. 无机材料学报, 2006, 21(3): 683—688.

ZHOU Xiao-hua, ZHANG Shu-ren, TANG Bin, et al. Multiple non-linear regression analysis for complex doping of X7R MLCC ceramics[J]. Journal of Inorganic Materials, 2006, 21(3): 683—688.

[21] 杨铎. 基于 Gauss-Newton 法的空间管形拟合算法的研究[J]. 大连大学学报, 2014, 35(3): 19—23.

YANG Duo. Space tube-shaped fitting algorithm based on spatial Gauss-Newton method[J]. Journal of Dalian University, 2014, 35(3): 19—23.

[22] 韩敏,王亚楠. 求解非线性回归问题的 Newton 算法[J]. 计算机学报, 2010, 33(5): 841—846.

HAN min, WANG Ya-nan. A Newton algorithm for nonlinear regression[J]. Chinese Journal of Computers, 2010, 33(5): 841—846.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51172176);陕西省科技统筹创新工程计划项目(2013KTCL03-17);陕西省重点科技创新团队项目(2012KCT-11)

收稿日期:2014-12-29;**修订日期:**2015-07-08

通讯作者:张浩(1982—),男,博士研究生,讲师,从事环保型建筑节能材料研究,联系地址:陕西省西安市碑林区雁塔路中段 13 号西安建筑科技大学材料与矿资学院(710055),E-mail: fengxu19821018@163.com
