

制备工艺对 SA/ATTP 复合储热材料结构和性能的影响

王毅^{1a,1b}, 郑翰^{1a}, 夏天东^{1b}, 冯辉霞^{1a}, 邱建辉²

(1. 兰州理工大学 a. 石油化工学院; b. 甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050;
2. 日本秋田县立大学 系统科学技术学部, 日本秋田 015-0055)

摘要:以硬脂酸为相变材料,以甘肃临泽工业级凹凸棒石为载体,采用热熔法和溶液浸渍法制备了2种硬脂酸/凹凸棒石复合相变储热材料,采用 FTIR、XRD、DSC 和 SEM 等手段进行了结构表征和性能测试。结构分析结果表明制备方法对材料的结构和形貌不会产生影响,2种材料具有相似的形貌和结构,SA 分别以 38.64%和 29.13%的比例以物理作用吸附于 ATTP 表面。性能分析结果表明热熔法和浸渍法制备的复合储热材料其相变温度峰值分别为 57.3℃和 55.2℃,相变潜热分别为 68.71 J/g 和 51.79 J/g,均具有较好的储热能力和化学稳定性,且储热能力和 SA 在 ATTP 表面的吸附率成正比,但热循环实验表明浸渍法制备的复合材料的热稳定性较差。结合储热性能、储热稳定性和化学稳定性的研究,证明熔融法更适合于制备建筑智能调温和建筑节能相变复合材料。

关键词:相变材料;硬脂酸;凹凸棒石;热能存储

中图分类号:TU832.1 文献标志码:A 文章编号:1674-4764(2011)06-0145-06

Effect of Fabrication Technology on the Performance and Structure of Stearic Acid/Attapulgite Composite Phase Change Materials

WANG Yi^{1a,1b}, ZHENG Han^{1a}, XIA Tian-dong^{1b}, FENG Hui-xia^{1a}, QIU Jian-hui²

(1a. College of Petrochemical Technology, 1b. State Key Laboratory of Gansu Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China; 2. Department of Machine Intelligence and Systems Engineering Faculty of Systems Engineering, Akita Prefectural University, Akita 015-0055, Japan)

Abstract: Two kinds of stearic acid (SA)/ attapulgite (ATTP) composite phase change materials (PCMs) were prepared for the latent heat thermal energy storage (LHTES) in buildings or other area by the methods of fusion and immersion, using SA as PCMs and ATTP supplied by Linze of Gansu province as supporting material. The structure, thermal properties, thermal reliability and heat storage or release performance of the composite PCMs were determined by scanning electron microscope (SEM), fourier transformation infrared (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermal cycling test analysis technique. The results indicate that the preparation method has no effect on the structure and morphologies of the composites. Two kinds of composites have same structure due to the SA adsorbed in the surface of ATTP by physical reaction. The results also show that two form-stable composites PCMs have the optimal effect for preventing SA leak from the composite emerges when the maximum load proportion of SA in the composites were 38.64wt% and 29.13wt%. The latent heats and phase change temperature were measured as 68.71 J/g and 57.3℃ for the composite which was prepared by fusion method and 51.79 J/g and 55.2℃

收稿日期:2011-03-09

基金项目:国家自然科学基金(51063003);甘肃省自然科学基金(1014RJZA032);兰州理工大学优秀青年资助计划(Q200812)

作者简介:王毅(1977-),男,副教授,主要从事复合材料结构与性能及水处理化学品的研究,(E-mail)wangyi@lut.cn.

for the composite fabricated by immersion method, respectively. The results of DSC, FTIR and thermal cycling test are all showing that two kinds of composites have good heat storage property but the composite prepared by fusion method has a better thermal and chemical stability.

Key words: phase change materials; stearic acid; attapulgite; thermal energy storage

利用相变材料(phase change materials, PCMs)的相变潜热进行能量贮存和应用的储热技术(thermal energy storage, TES)已广泛应用于太阳能热利用、建筑节能、电能“削峰填谷”以及工业废热回收等领域^[1]。单纯的 PCMs 虽然具有成本低、相变潜热大和适用温度范围广等优点,但也存在过冷严重、相分离、热导率低和易泄漏等缺陷。利用毛细管或吸附作用将 PCMs 注入多孔材料形成复合相变储热材料^[2-5]和利用高分子包覆 PCMs 形成相变微胶囊^[6-8]是解决以上缺陷的主要手段。

比表面积大、吸附性能好和热导率高的硅酸盐粘土是制备复合 PCMs 常用的载体。采用热熔法或浸渍法将有机相变材料引入蒙脱土^[9-10]、海泡石及其改性物^[11]、皂土^[12]、硅藻土^[13]、蛭石^[3,14]和凹凸棒石(Attapulgite, ATTP)^[15]等无机硅酸盐表面或层间,可得到在建筑智能调温和建筑采暖系统具有广泛应用前景的复合 PCMs^[16-17]。虽然采用热熔法和浸渍法均可得到储热复合 PCMs,但关于制备方法对材料结构和性能的影响以及关于材料在热循环过程中稳定性的研究十分缺乏。鉴于此,以硬脂酸(Stearic Acid, SA)为相变材料,以甘肃临泽产 ATTP 原矿为载体,采用热熔法和浸渍法制备了 2 种 SA/ATTP 复合相变储热材料,研究了制备方法对材料结构和储热性能的影响。该研究不仅可拓展 ATTP 的应用范围,而且对 PCMs 的研究也具有一定的指导意义。

1 实验部分

1.1 材料与设备

ATTP,甘肃临泽工业原矿,凹凸棒石含量 51%~57%,伊利石和高岭石含量 18%~23%,石英和长石含量 15%~25%,比表面积 110~150 m²/g,吸蓝量 45~65 mg/g。化学组成为(w(B)/%) : SiO₂: 51.61, Al₂O₃: 14.06, MgO: 7.10, CaO: 5.26, Fe₂O₃: 4.96, K₂O: 2.57, Na₂O: 1.41, Ti: 0.387 3, Mn: 0.060 3, P: 0.058 5, Sr: 0.045 1, Ba: 0.042 4, Zr: 0.019 7, V: 0.009 3, Cr: 0.007 1, Zn: 0.006 7, La: 0.004 1, Ni: 0.003 2, Cu: 0.003 0, Y: 0.002 4, Pb: 0.001 5, Th: 0.001 4, Nb: 0.001 3, Co: 0.001 0;

SA,分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;其余试剂均为市售分析纯。

KQ3200DE 型数控超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司;DJ1C 增力电动搅拌机,江苏环保仪器厂;HH-5 型恒温水浴锅,江苏金坛市医疗仪器厂。

1.2 SA/ATTP 复合相变储热材料的制备

复合 PCMs 的制备是将一定量的 ATTP 加入到如图 1 所示的自制装置中,加热至 75℃,缓慢滴加熔融的 SA 或 SA 的 CHCl₃ 饱和溶液直至 ATTP 完全润湿,减压至 0.02 MPa,继续滴加直至柱底出现液体,80℃真空干燥 24 h 得热熔法制备得热熔法或浸渍法制备的复合相变储热材料,分别记为 M-SA/ATTP 或 S-SA/ATTP。

制备过程中为保证复合 PCMs 形态稳定、无泄漏,所有制备样品均经过泄漏实验。泄漏实验是指所制备的材料在高于 SA 熔点 10℃ 以上的温度条件下加热 30 min,若加热后用滤纸擦拭无 SA 痕迹则称为稳定的相变储热材料。按负载率=(复合 PCMs 质量-ATTP 质量)/ATTP 质量×100% 计算负载率,得到热熔法和溶浸渍法制备 PCMs 时 ATTP 与 SA 的最佳比例分别为 5:3 和 5:2。

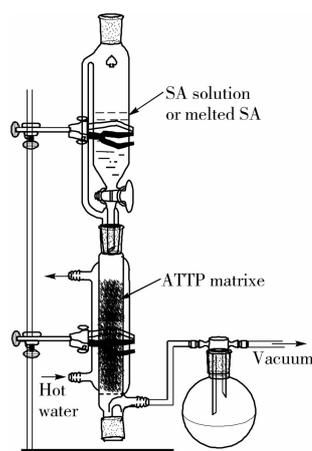


图 1 溶液真空注入装置图

1.3 SA/ATTP 复合相变储热材料的表征及性能测试

采用 NETZSCH STA-449C 型示差量热扫描仪(differential scanning calorimeter, DSC)进行示差热量扫描,试样质量 5~10 mg,氮气氛围,升温

速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$,扫描范围为室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。采用JSM-6701型扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对其外观进行评价。采用NicoletAVTAR360FT-IR型红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometry, FTIR)进行结构表征,溴化钾压片,在 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 范围内摄谱;采用岛津-XRD6000型衍射仪进行X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)测试,CuK α 辐射,管电压40 kV,管电流30 mA,连续记谱扫描(扫描速度 $4^{\circ}/\text{min}$,扫描范围 $2^{\circ}\sim 60^{\circ}$,狭缝宽度Ds:1deg Ss:1.00 $^{\circ}$ Rs:0.3 mm);采用如图2所示自制装置测试材料储热/放热性能,并评价其热稳定性。该装置通过温度记录仪可实现在线温度检测,温度记录时间间隔2 s。

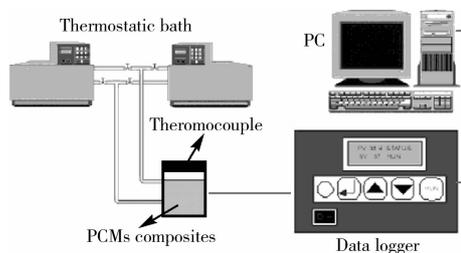


图2 储放热性能测试装置

2 结果与讨论

2.1 复合储热材料的表征

2.1.1 FTIR 表征 ATTP、SA、M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 的 FTIR 谱如图3所示。在 ATTP 特征谱线中, $1\ 030\text{ cm}^{-1}$ 和 830 cm^{-1} 附近的吸收峰分别是由 $\text{V}_{\text{as}}\text{Si-O-Si}$ 和 $\text{V}_{\text{s}}\text{Si-O-Si}$ 所引起的。在 SA 特征谱线中, $2\ 800\sim 3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰是 -CH_3 和 -CH_2 的 VC-H 所致, $1\ 700\text{ cm}^{-1}$ 处是 VC=O 的频率, 940 cm^{-1} 附近的吸收峰是二分子缔合体 -OH 键非平面 $\delta\text{H-O-H}$ 吸收峰。对比 ATTP 和 SA 的 FTIR 谱,在 M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 2种复合材料的谱线中同时出现了 SA 和 ATTP 的特征峰,且谱线中并没有新峰出现,这说明 SA 与 ATTP 之间既不存在任何化学反应也无化学键合。但复合 PCMs 谱线中吸收峰的强度、峰位有较小的改变,尤其是羰基的伸缩振动峰与 ATTP 中 Si-O-Si 的吸收峰有所重叠加宽,这说明 ATTP 表面的 -OH 与 SA 之间存在分子间作用力,该作用力可能为 ATTP 表面羟基和 SA 羟基之间的氢键作用。

2.1.2 XRD 表征 ATTP、SA、M-SA/ATTP 和

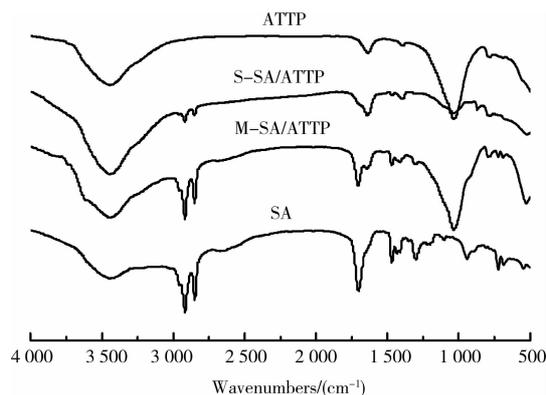


图3 ATTP、SA、M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 的 FTIR 谱 S-SA/ATTP 的 XRD 谱如图4所示。由图4可以看出,ATTP 谱中 2θ 为 8.94° 、 19.83° 、 27.36° 和 35.02° 的衍射峰是凹凸棒石的特征峰, 20.80° 、 26.68° 和 50.2° 是 SiO_2 的特征衍射峰,由此可以看出 ATTP 原矿的主要成分为 ATTP 和 SiO_2 。对照 ATTP 的 XRD 谱,在 M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 的 XRD 谱中,ATTP 特征峰的峰形、半峰宽以及衍射角没有发生变化,这表明复合过程没有破坏 ATTP 的晶体结构。结合 FTIR 谱,SA 与 ATTP 之间不存在任何化学键合。

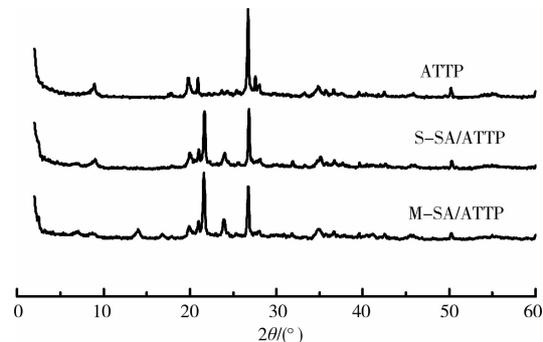


图4 ATTP、M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 的 XRD 谱

2.1.3 形貌表征 M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 的 SEM 照片如图5所示。由图5可以看出,2种复合材料中 ATTP 的棒状结构依然存在,这印证了 XRD 和 FTIR 的分析结果——在复合过程中 ATTP 的晶体结构未被破坏。由图5还可以看出,吸附于 ATTP 表面的 SA 在凝固时将 ATTP 棒晶粘在一起,形成了团聚结构,该团聚结构形成了若干微观储热单元。由于所有制备的材料均经历了泄漏实验验证无 SA 的渗出,这说明吸附于 ATTP 表面的 SA 与 ATTP 表面间仅存在物理作用。结合 FTIR 和 XRD 谱,证明采用热熔法和浸渍法制备的 M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 复合储热材料结构类似,SA 因物理吸附作用吸附于 ATTP 表面。

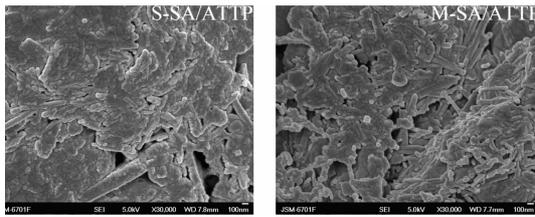


图 5 M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 的 SEM 照片

2.2 复合储热材料的性能

2.2.1 储热性能 相变温度、相变焓是相变储热材料重要的性能参数,它可通过 DSC 分析获得。SA、M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 的 DSC 曲线如图 6 所示。由图 6 可以看出, M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 复合材料的相变温度峰值分别为 57.3℃ 和 55.2℃,相变潜热(热焓)分别为 68.71 J/g 和 51.79 J/g,这表明采用 2 种方法制备的材料虽然具有类似的结构,但其储热能力存在差异。熔融法制备的复合材料具有较高的相变焓和与 SA 接近的相变温度,其储热能力高于文献报道[14]。由图 6 还可以看出, M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 两种复合材料的相变温度较 SA 均有一定程度的降低,这进一步说明 SA 与 ATTP 之间无任何化学键合,仅存在弱的作用力[3,18]。

根据式 $SA(\text{wt}\%) = \Delta H(\text{SA/ATTP})/\Delta H(\text{SA})$ 可分别计算得到 SA 在两种复合材料中的百分含量为 38.64% 和 29.13%, 式中 $SA(\text{wt}\%)$ 为硬脂酸的百分含量, $\Delta H(\text{SA/ATTP})$ 为 S-SA/ATTP 或 M-SA/ATTP 复合储热材料的相变潜热, $\Delta H(\text{SA})$ 为 SA 的相变潜热。该计算值和 2 种复合储热材料制备过程中 ATTP 与 SA 的最佳配比相一致, 这说明 M-SA/ATTP 和 S-SA/ATTP 的储热能力和其吸附的 SA 含量成正比, 这与文献[19、20]研究结果相一致。

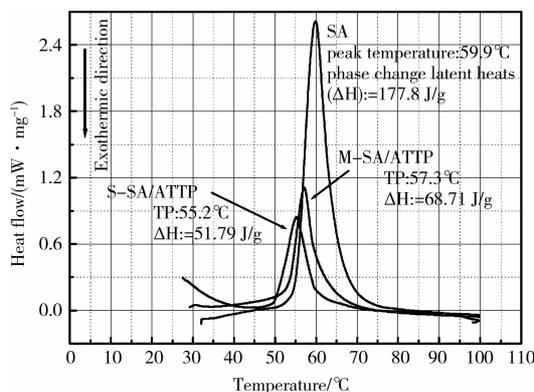


图 6 SA、M-SA/ATTP 与 S-SA/ATTP 的 DSC 曲线

2.2.2 稳定性 性能优良的 PCMs 不仅应具有较

高储热能力,而且应具有良好的化学稳定性和储/放热稳定性。S-SA/ATTP 和 M-SA/ATTP 在经历 200 次热循环(完成一次熔融-凝固过程为 1 次热循环)前后的 FTIR 谱如图 7 所示。由图 7 可以看出, 2 种样品在循环前后所有的吸收峰峰位完全一致, 并且没有新物质生成, 这说明 S-SA/ATTP 和 M-SA/ATTP 化学稳定良好, 是一种有潜力的、化学性质稳定的复合相变储热材料, 具备建筑智能调温材料所要求的结构和化学稳定性。

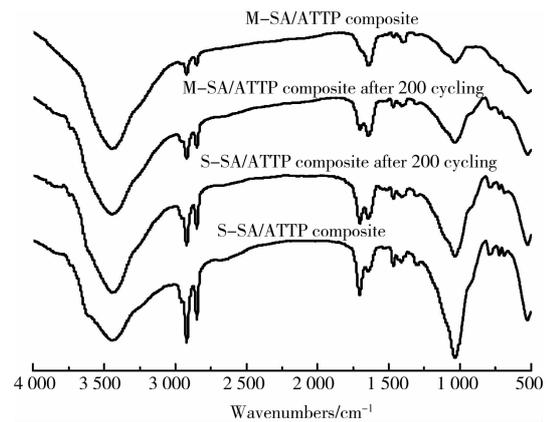


图 7 复合材料热循环前后的 FTIR 谱

图 8 是 S-SA/ATTP 和 M-SA/ATTP 在 200 次热循环前后的 DSC 曲线。由图 8 可以看出 S-SA/ATTP 在经历了 200 次热循环后相变温度和相变潜热升高, 其改变值分别为 2.9℃ 和 8.41 J/g, 而 M-SA/ATTP 复合 PCMs 在热循环前后相变温度和相变潜热分别减小了 0.8℃ 和 1.22 J/g。S-SA/ATTP 相变温度和相变焓的改变对于储热材料来说是剧烈的, 因此采用浸渍法制备的复合 PCMs 其热稳定性较热熔法制备的差。

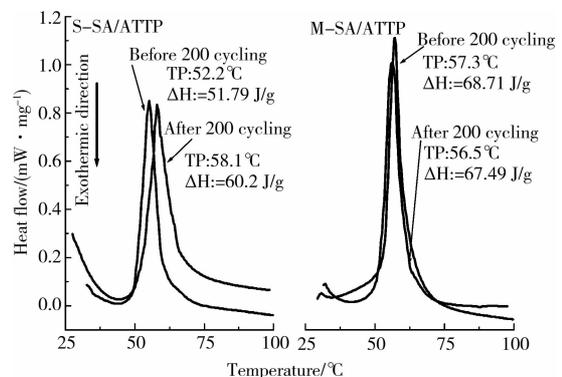


图 8 复合材料循环前后的 DSC 曲线

2.2.3 储热/放热性能 储/放热性能是相变储热材料最重要的热物理性能指标。S-SA/ATTP 和 M-SA/ATTP 的储/放曲线(时间-温度曲线)分别如

图9和图10所示。由图9(a)和图10(a)可以看出,随着环境温度的上升,试样开始升温速率较快,随后减缓并出现相变平台开始储热,当相变结束后又以较快的升温速率升温至环境温度。图9(b)和图10(b)是图9(a)和图10(a)的逆过程,曲线中依然存在明显的放热过程。因此两种复合材料均具有明显的储热能力,可用于太阳能的储存和建筑节能等领域。但对比图9和图10可以发现,M-SA/ATTP的储放热曲线在循环前后几乎完全重合,这也印证DSC结果——该材料具有较好的热稳定性。而S-SA/ATTP循环后样品的储热速率和放热速率明显加快,这是由于循环后包覆(吸附)于ATTP表面的SA和ATTP作用力减弱,使得载体和SA分离并出现聚集,载体ATTP棒晶衔接贯通,由于ATTP的导热率较大而使复合PCMs的升温/降温速率加快。

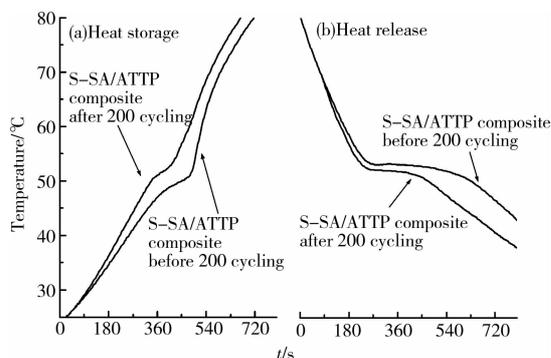


图9 循环前后S-SA/ATTP复合材料储/放热曲线

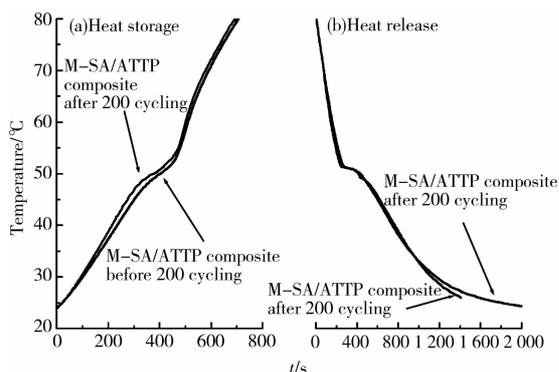


图10 循环前后M-SA/ATTP复合材料储/放热曲线

3 结论

1)以甘肃临泽产ATTP为吸附载体,以SA为相变材料,采用热熔法和浸渍法分别制备了M-SA/ATTP和S-SA/ATTP复合PCMs,2种材料中SA的吸附率分别为38.64%和29.13%,其相变温度峰值分别为57.3℃和55.2℃,相变潜热分别为68.71 J/g和51.79 J/g。

2)制备方法对材料的结构和形貌不会产生影响,2种材料具有相似的形貌和结构,SA均以物理作用吸附于ATTP表面,且两者之间不存在任何化学键合。

3)M-SA/ATTP和S-SA/ATTP复合PCMs均具有较好的储热能力和化学稳定性,且储热能力和SA在ATTP表面的吸附率成正比,但采用浸渍法制备的复合材料的热稳定性较差。结合储热性能、储热稳定性和化学稳定性的研究,证明熔融法更适用于制备建筑智能调温和建筑节能材料。

参考文献:

- [1] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009.
- [2] AHMET S, ALI K. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells. 2009, 93: 571-576.
- [3] AHMET S, ALI K. Capric-myristic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. Solar Energy, 2009, 83: 323-332.
- [4] AHMET S, ALI K. Capric-myristic acid/expanded perlite composite as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage[J]. Renewable Energy, 2008, 33: 2599-2605.
- [5] FRANCIS A, NEIL H, PHILIP E, et al. A review of materials, heat transfer and phase change problem formulation for latent heat thermal energy storage systems (LHTESS)[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14: 615-628.
- [6] AHMET S, CEMIL A ALIK. Preparation, characterization and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid-liquid microPCM for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 87 (2010): 1529-1534.
- [7] FANG GUI-YIN, LI HUI, YANG FAN. Preparation and characterization of nano-encapsulated n-tetradecane as phase change material for thermal energy storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 153: 217-221.
- [8] WANG YI, XIA TIAN-DONG, FENG HUI-XIA, et al. Stearic acid/polymethylmethacrylate composite as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage[J]. Renewable Energy, 2011 (36): 1814-1820.
- [9] FANG XIAO-MING, ZHANG ZHENG-GUO. A novel montmorillonite-based composite phase change material

- and its applications in thermal storage building materials [J]. *Energy and Buildings*, 2006, 38: 377-380.
- [10] FANG XIAO-MING, ZHANG ZHENG-GUO. Study on preparation of montmorillonite-based composite phase change materials and their applications in thermal storage building materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49: 718-723.
- [11] 蒋达华, 周阳, 罗凯. 海泡石复合相变储能建筑材料的试验研究[J]. *非金属矿*, 2008, 31(4): 4-5.
JIANG DA-HUA, ZHOU YANG, LUO KAI. Study on Sepiolite Composite Phase-transformation Building Material for Energy Storage[J]. *Non-Metallic Mines*, 2008, 31(4): 4-5.
- [12] 沈艳华, 徐玲玲. 新戊二醇/皂土复合储能材料的制备[J]. *材料科学与工艺*, 2007, 15(3): 350-353.
SHEN YAN-HUA, XU LING-LING. Preparation for neopentyl glycol /betonite composite heat storage material[J]. *Materials science & technology*, 2007, 15(3): 350-353.
- [13] 席国喜, 杨文洁. 硬脂酸/改性硅藻土复合相变储能材料的制备及性能研究[J]. *材料导报*, 2009, 23(8): 45-47.
XI GUO-XI, YANG WEN-JIE. Preparation and study of stearic acid/modified kieselguhr composite phase change material[J]. *Materials Review*, 2009, 23(8): 45-47.
- [14] AHMET, S. ALI, K. Preparation, thermal properties and thermal reliability of capric acid/expanded perlite composite for thermal energy storage [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2008, 109: 459-464.
- [15] 施韬, 孙伟, 王倩楠. 凹凸棒土吸附相变储能复合材料制备及其热物理性能表征[J]. *复合材料学报*, 2009, 10: 144-148.
- SHI TAO, SUN WEI, WANG QIAN-NAN. Study on preparation and thermal performance tests of attapulgite-based phase change composites for energy storage[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2009, 10: 144-148.
- [16] CHEN QI-ZHEN, LIU XIN, NIU RUN-PING, et al. Thermal properties in phase change wallboard room based on air conditioning cold storage [J]. *Journal Central South University of Technology*, 2009, 16(S1): 193-196.
- [17] 李国建, 朱能, 冯国会, 等. 电加热相变储能式地板采暖系统试验研究[J]. *太阳能学报*, 2007, 9: 1034-1038.
LI GUO-JIAN, ZHU NENG, FENG GUO-HUI, et al. Experiment on the phase-change heat-storage electric heating floor system[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2007, 9: 1034-1038.
- [18] ZHANG D, TIAN S, XIAO D. Experimental study on the phase change behavior of phase change material confined in pores[J]. *Solar Energy*, 2007, 8: 653-660.
- [19] 赵建国, 郭全贵, 高晓晴, 等. 石蜡/膨胀石墨相变储能复合材料的研制[J]. *新型炭材料*, 2009, 24(2): 114-117.
ZHAO JIAN-GUO, GUO QUAN-GUI, GAO XIAO-QING, et al. Preparation of paraffin / expanded graphite phase change composites for thermal storage [J]. *New carbon materials*, 2009, 24(2): 114-117.
- [20] FANG XIAO-MING, ZHANG ZHENG-GUO. Study on paraffin/expanded graphite composite phase change thermal energy storage material[J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47: 303-310.

(编辑 胡玲)