

硅藻土基脂肪酸定型相变材料的制备与表征

舒 钊¹, 钟 珂¹, 肖 鑫^{1,2}, 张宁波³

(1. 东华大学环境学院, 空气环境与建筑节能研究所, 上海 201620; 2. 上海污染控制与生态安全研究院, 上海 200092;
3. 上海市安装工程集团有限公司, 上海 200080)

摘 要: 脂肪酸类相变材料(PCM)在缓解建筑用能源危机上有着巨大的应用前景。本工作制备了月桂酸-肉豆蔻酸-硬脂酸(LA-MA-SA)的相变材料。以多孔网状膨胀石墨(EG)为热导率增强材料、硅藻土(DE)为定型材料, 通过熔融浸渍法分别制备了含质量分数为 2% EG、4% EG、6% EG、8% EG、10% EG 的高热导率的 LA-MA-SA/EG/DE 定型复合相变材料, 对定型复合相变材料进行微观结构分析和热物性测量。结果表明: LA-MA-SA 与 EG 和 DE 为物理吸附过程且吸附效果良好。稳态法热导率测试发现, EG 可以有效提高 PCM 的热导率, 添加 2%~10% 的 EG, 热导率增强了 29.7%~708.2%。通过泄漏测试发现, 添加 DE 能够对复合物起到一定的定型作用, 防止 PCM 的泄漏。对复合物进行 100 次 DSC 循环后, 材料的相变温度和相变潜热均无明显变化。通过蓄/放热试验发现, LA-MA-SA/10% EG/10% DE 的石膏板在加热冷却过程中分别表现出良好的储、放热性能和较长的相对热舒适时间, 较纯石膏板延长 0.82 h。

关键词: 脂肪酸; 硅藻土; 定型相变材料; 热物性

中图分类号: TK02, TK124 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)06-1652-09

网络出版时间: 2022-05-30



Preparation and Characterization of Fatty Acid Stabilized Composite Phase Change Materials Based on Diatomite for Construction

SHU Zhao¹, ZHONG Ke¹, XIAO Xin^{1,2}, ZHANG Ningbo³

(1. Institute of Air Environment and Building Energy Conservation, College of Environmental Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2. Shanghai Institute of Pollution Control and Ecological Security, Shanghai 200092, China;

3. Shanghai Installation Engineering Group Co., Ltd., Shanghai 200080, China)

Abstract: Fatty acids as phase change materials (PCMs) are extensively used to alleviate the energy crisis of buildings. The PCM of lauric acid-myristic acid-stearic acid (LA-MA-SA) was synthesized. LA-MA-SA/EG/DE stabilized composite PCMs were synthesized via melting impregnation with an expanded graphite (EG) and a diatomaceous earth (DE). The microstructures and thermal physical properties of the stabilized composite PCMs were determined. The results show that LA-MA-SA is physically adsorbed with EG and DE and has a good adsorption effect. The steady-state tests of thermal conductivity indicate that EG can effectively improve the thermal conductivity of PCM, and the addition of 2%–10% EG can enhance the thermal conductivity by 29.7%–708.2%. The addition of DE can play an active role in shaping for compound and prevents the leakage of PCM. After 100 DSC cycles of the stabilized composite PCM, there is little difference from the phase change temperature and latent heat of the PCMs. According to the results of the heating and cooling tests, the gypsum board of LA-MA-SA/10% EG/10% DE shows a good heat storage and release performance and a relative thermal comfort time for 0.82 h.

Keywords: fatty acid; diatomite; stabilized phase change materials; thermal physical properties

收稿日期: 2021-10-25。 修订日期: 2021-11-17。

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFC0705800); 上海市浦江人才计划(20PJ1400200); 上海市引进海外高层次人才计划; 中央高校基本科研业务费专项基金(2232021D-11); 东华大学青年教师科研启动基金; 东华大学高层次人才专项基金。

第一作者: 舒 钊(1998—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 肖 鑫(1983—), 男, 博士, 副教授。

Received date: 2021-10-25. Revised date: 2021-11-17.

First author: SHU Zhao (1998—), male, Master candidate.

E-mail: 2201969@mail.dhu.edu.cn

Correspondent author: XIAO Xin (1983—), male, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: xin.xiao@dhu.edu.cn

目前, 全球正面临着比较严重的资源短缺现象, 随着人们生活水平的不断提高, 为了实现室内热舒适, 空调、地暖等加热/冷却系统被广泛的应用^[1-3]。因此建筑能耗也占据着我国甚至世界能源消耗的很大一部分^[4-6]。为了缓解建筑能源危机, 热能储存系统中的潜热储存发挥着重要的作用^[7]。由于其储存介质相变材料(PCM)在熔化/凝固的过程中, 可以吸收和释放大量的热量, 因此将其应用于建筑墙体中可以缓解用电压力, 移峰填谷, 提高能源利用效率。

有机 PCM 大致可以分为石蜡类和非石蜡类 PCM^[8]。非石蜡 PCM 中的脂肪酸类, 其较高的相变潜热、通过混合制备多元脂肪酸可以得到较合适的相变温度、良好的稳定性等优点受到了国内外更加广泛的关注^[7, 9-11]。常见的建筑用脂肪酸材料有: 月桂酸(LA)^[12]、肉豆蔻酸(MA)^[13]、硬脂酸(SA)^[14]、棕榈酸(PA)^[15]、癸酸(CA)^[16]。脂肪酸类 PCM 热导率相对较低, 导致材料具有较低的储/放热速率, 进而不能较快速的满足人体对热舒适的要求^[17]。研究发现: 添加纳米颗粒^[18-19]或者膨胀石墨(EG)^[20-24]可以有效改善多元脂肪酸的热导率。Fang 等^[24]以三水合醋酸钠-甲酰胺作为 PCM, 添加质量分数为 8% 的 EG 作为热导率增强材料以及定型材料, 热导率为 $3.11 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 将该复合 PCM 与地板系统结合, 发现热舒适时间高达 12.65 h, 室内温度曲线更加均匀。防泄漏是将 PCM 应用于建筑领域的前提^[5, 25]。通常有微胶囊包覆^[26]和添加定型材料^[7, 22, 25]的解决办法。DE 有着丰富的多孔结构以及价格低廉等优势而被广泛研究, 但为防止 PCM 的泄漏, DE 的添加量一般大于 40%^[22, 27-28]。因此为保证脂肪酸类相变材料有着较高相变潜热以及较高热导率, 所以选择 EG 来提高热导率同时也可起到部分定型效果, 随后添加少量 DE 来吸附复合物。这样可以在防止 PCM 泄漏的同时, 保证了材料具有较高的热导率和潜热值。Wen 等^[10]对 CA-LA 添加了质量分数为 10% EG 和 10% DE, 复合相变材料的熔融潜热为 $75.84 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 但热导率较低为 $0.467 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 故需进一步优化研究。石膏板是一种常见的建筑围护构件^[29-30]。将复合 PCM 与石膏粉混合来制备相变石膏板在建筑节能领域有着很大的应用潜力。Abden 等^[30]采用直接浸渍法将硬脂酸甲酯/DE 与石膏粉混合制备相变石膏板。蓄热试验发现, 夏季条件下, 相变石膏板室内温度平均下降了 $3.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。但由于石膏板的热导率比较低, 因此可以

通过添加热导率较高的复合 PCM 来提高相变石膏板的储/放热速率, 进而快速达到室内人员对热舒适温度的需求。

基于此前研究, 大多数瞬态法测热导率会由于样品与传感器之间的接触热阻以及各材料之间的各相异性导致测量不够准确, 并且选择 DE 和 EG 作为载体材料, 在添加少量 DE 和 EG 的条件下, 既可保证 PCM 不泄漏, 同时也可保证了 PCM 具有较高的潜热值和热导率。为了找到一种满足建筑墙体使用温度和较快速的满足室内热舒适性的复合 PCM, 同时准确测量其热物性值进而为后续试验系统提供指导。

以 LA-MA-SA 为 PCM, EG 作为强化材料, DE 作为定型多孔载体, 制备出一种相变温度合适、相变潜热高、热导率高的建筑用相变储能材料, 添加了质量分数为 2%、4%、6%、8%、10% 的 EG, 采用考虑接触热阻的稳态法装置测试其有效热导率。同时对其复合 PCM 的微观结构、化学相容性、热导率、相变特性、热稳定性以及循环稳定性等方面进行研究。最后将复合 PCM 与石膏粉结合制备了相变石膏板, 对其进行蓄/放热试验测试, 初步研究了相变石膏板内部温度变化特性, 为其以后在建筑工程实际应用上提供一定参考价值。

1 实验

1.1 原料及配比

以月桂酸(LA, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、肉豆蔻酸(MA, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、硬脂酸(SA, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司); 可膨胀石墨(EG, 南通一帆石墨有限公司, 可膨胀倍数 200, 粒度 $178 \mu\text{m}$, 纯度 99%), 硅藻土(DE, 国药集团化学试剂有限公司)为原料, 根据 Schroeder 公式可以对多元相变材料的质量配比、相变温度和相变潜热进行理论预测^[10]。通过 DSC 测量出了各个单一脂肪酸材料的相变温度和相变潜热值, 考虑到不同纬度地区的温度情况, 相变温度在 $18 \sim 32 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间都属于建筑墙体适用范围。由于高相变潜热是判断 PCM 优劣的关键, 因此选取相变潜热和相变温度合适的 LA-MA-SA, 对其及其复合物的性能展开研究。

1.2 样品制备

1.2.1 膨胀石墨制备 称取一定量的可膨胀石墨放入坩埚中, 将其放置于 $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度的马弗炉中膨胀 600 s, 测量石墨膨胀前后的体积比, 发现体积增

大了 180~190 倍, 得到相应的 EG。

1.2.2 复合相变材料的制备 加入 EG 和 DE 的复合 PCM 的制备都采用熔融浸渍法, 如图 1 所示, 将单一脂肪酸按照 Schroeder 公式计算的比例置于烧杯中, 移到加热盘上以 60 °C 的温度加热 30 min 至三元脂肪酸成液态, 随后将烧杯置于超声波清洗机中以 60 °C 的温度超声震荡 30 min 使其混合均匀, 将 EG 缓慢的加入到液态 PCM 中然后置于 60 °C 的

磁力搅拌器上搅拌 30 min 后冷却至室温即可得到 LA-MA-SA/EG 复合 PCM。定型复合 PCM 的制备只是在第 4 步骤同时加入 EG 和 DE, 其余操作均与复合 PCM 的制备方法一致。本次制备了 LA-MA-SA 和分别添加质量分数为 2%、4%、6%、8% 和 10% EG 的复合 PCM 以及 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 定型复合 PCM。为了防止材料被污染, 在熔化、超声震荡和凝固复合 PCM 的过程中均用密封膜封盖。

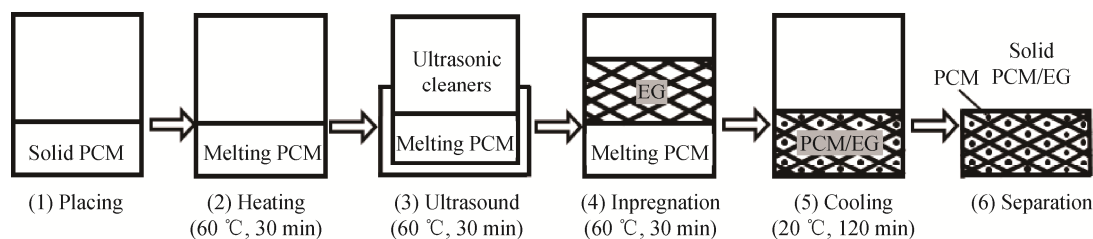


图 1 材料制作流程图

Fig. 1 Flow chart of materials synthesized process

1.3 样品表征

用 SU8010 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察复合 PCMs 的微观形貌, 测试条件: 真空环境, 加速电压 5 kV。用 TEHSOR27 型红外光谱仪(FTIR)分析复合 PCMs 各组元间的化学相容性, 测试条件: 激光输出功率 ≤ 1 mW, 电压 220 V, 电流 4.55 A, KBr 压片, 扫描频谱范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$ 。用 DSC1 型差示扫描量热仪(DSC)在氮气气氛下研究各复合 PCMs 的相变温度和相变潜热, 测试条件: 氮气吹扫速率 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围 $15\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升/降温速率 $\pm 1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。用 TGA1 型热重分析仪(TGA)在氮气气氛下研究复合 PCMs 的热失重过程, 测试条件: 氮气吹扫速率 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围 $50\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。用 020SD 型超声波清洗机超声震荡 LA-MA-SA, 测试条件: 超声震荡温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 超声震荡时间 30 min。用 HMS-203D 型磁力搅拌器搅拌制备复合 PCMs, 测试条件: 加热温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 搅拌时间 30 min。用 DAQ970A 型数据采集仪采集热导率不锈钢测试柱温度及石膏板内部温度, 测试条件: 输入电压 220 V, 电流 1 A, 采集频率 5 s/次, Pt100 铂电阻 4 线程。用 SX2-4-10A 型马弗炉烘制膨胀石墨, 测试条件: 温度 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 时间 10 min。用 101-2B 型鼓风干燥箱干燥养护石膏板, 测试条件: 温度 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 时间 2~3 d。

2 复合相变材料表征及热物性

2.1 复合 PCMs 泄漏实验与微观形貌

将复合 PCM 应用于建筑墙体中, 防止材料泄漏是决定其应用的前提。将样品放到定性滤纸上, 并置于鼓风干燥箱中在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下鼓风干燥 60 min 后, 观察滤纸上的 PCM 泄漏情况。对 LA-MA-SA/10% EG 和 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 进行泄漏测试实验。LA-MA-SA/10% EG 在鼓风干燥后滤纸表面有些许 PCM 泄漏, 而添加了 DE 的 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 材料, 滤纸表面几乎没有 PCM 的泄漏痕迹, 也说明了 DE 起到了良好的定型作用。

图 2a~图 2d 为 LA-MA-SA/10% EG 和 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 的 SEM 照片。对于 LA-MA-SA/10% EG, 大部分 PCM 都被吸附到 EG 的层状结构中, 但由于采用的熔融浸渍法, 同时 EG 的添加量有限, 因此有部分 PCM 未被完全的吸附到 EG 中。对于添加 10% DE 的复合 PCM, DE 是一种多孔的盘状饼状结构, 在与 PCM 结合后其表面被有效覆盖。通过与未添加 DE 的 LA-MA-SA/10% EG 相比, LA-MA-SA/10% EG/10% DE 中的 LA-MA-SA 基本都被 DE 和 EG 通过毛细作用吸附到孔隙中, 表面更加光滑平坦。有着丰富的多孔结构的 EG 和 DE 对 LA-MA-SA 起到了一定的定型作用。

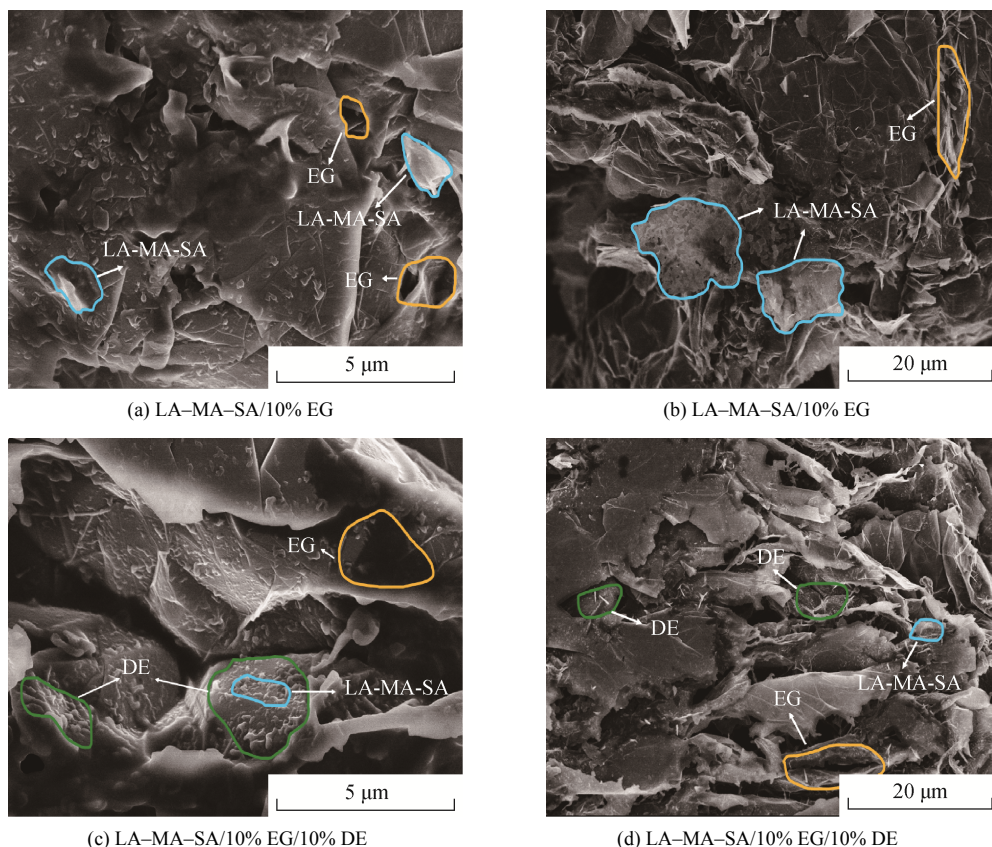


图 2 复合相变材料微观结构照片

Fig. 2 Microstructure pictures of composite PCMs

2.2 复合 PCMs 的 Fourier 变换红外光谱

图 3 为复合相变材料 FTIR 曲线。由图 3 可见, 观察 LA-MA-SA、LA-MA-SA/EG 和 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 定型复合 PCM 的吸收峰, 其峰值大小随着 EG 的增加而略有减小, 定型复合 PCM 由于添加了 DE, 在 470 、 792 cm^{-1} 处有新的峰出现, 1710 、 2854 cm^{-1} 和 2925 cm^{-1} 处也只是峰的位置和强弱稍有偏移和变化, 并没有出现新的特征峰。

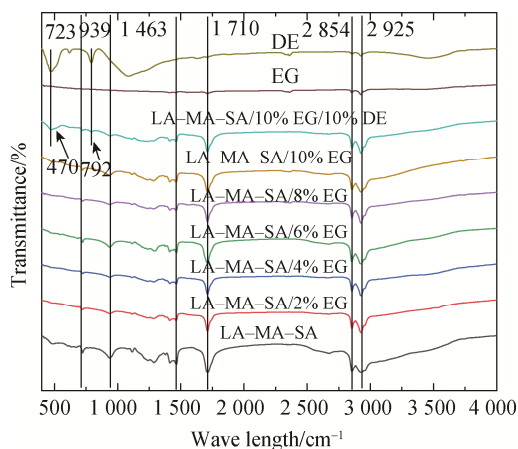


图 3 复合相变材料 FTIR 曲线

Fig. 3 FTIR curves of composite PCMs

因此, LA-MA-SA 与 EG 和 DE 只是单纯的物理结合过程, 各种组分之间依然良好的保持着各自的化学结构。

2.3 材料热导率

复合 PCM 热导率的高低影响着其使用场景, 因此对于热导率的准确测量非常重要。目前主要分为瞬态法和稳态法, 瞬态法主要适用于高导热系数和高温下的测试, 并且对于复合相变材料的测量误差较大。而稳态法, 主要适用于中低温条件下测量低热导率的材料, 其原理是基于 Fourier 导热定律。本次复合 PCM 的热导率测量和计算是基于 Xiao 等^[31]先前所研究的稳态测量方法, 通过低温恒温槽和加热块使测试柱形成冷热表面, 真空泵和防辐射棉分别减少热量传递过程中的热对流和热辐射, 安捷伦采集仪得到测试柱不同高度下的温度值。该稳态测量方法有效降低了接触热阻对材料热导率测量结果的影响, 提高测量的准确性。

2.3.1 热导率的测量原理 测试腔体如图 4 所示, 上部加热块提供热量, 沿着测试柱方向分别是标准 304 不锈钢圆柱、待测样品、标准 304 不锈钢

圆柱, 其中在标准 304 不锈钢圆柱中, 等间距的在 $T_1 \sim T_8$ 位置分别插入 8 个铂电阻来测试温度。为了保证测试柱仅沿着竖直方向进行一维热传导, 装置采用与 Xiao 等^[31]同样的方法, 减少对流与辐射换热, 确保在试验腔体中热量是沿着一维进行热传导, 可以使用 Fourier 导热定律。

根据上、下不锈钢测试圆柱各铂电阻的测点温度得出温度梯度和不锈钢测试圆柱的定性温度 T_s , 由已知的标准 304 不锈钢的热导率计算公式(1)^[31], 进而得出流经整个测试柱的热流密度。根据定性温度和不锈钢在该温度下的热导率反推出待测样品两端点的温差, 进而求出总的热阻。

$$\lambda_s = 11.05 + 0.052 \times T_s \quad (1)$$

经过计算得出的总热阻包括待测样品的热阻和待测样品上下表面与标准 304 不锈钢的接触热阻。为了减少接触热阻, 在待测样品的表面均匀涂抹导热硅脂以减少误差。为更准确得出复合相变材料的热导率, 分别对同种材料制备了 3 个不同厚度(约为 10、20、30 mm)的相同横截面积的圆柱体进行测试。这样根据样品的厚度差和热阻差得出材料的热导率^[32], 如式(2)所示。

$$\lambda = \frac{t_h - t_l}{A(R_h - R_l)} \quad (2)$$

其中: λ 为待测样品的热导率; t_h 和 t_l 分别为样品的不同厚度; R_h 和 R_l 分别为样品不同厚度相对应的热阻; A 为测试圆柱的横截面积。为验证热导率试验台的准确性, 对标准 304 不锈钢进行热导率测量验证。结果表明, 在 10、15、20 V 电压下, 不同厚度的不锈钢的热导率测量误差在均 2.31% 之内, 测量结果符合工程实际应用。

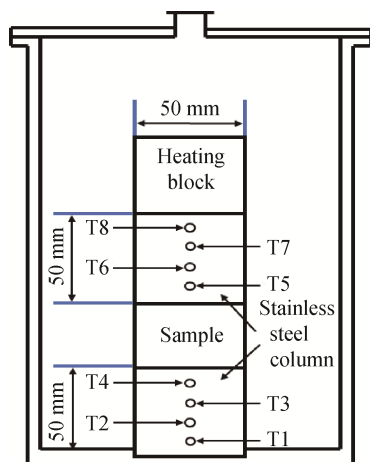


图 4 热导率测试腔体

Fig. 4 Test chamber of thermal conductivity

2.3.2 石墨及硅藻土基三元脂肪酸热导率 图 5 为 32.55 mm 厚度的 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 的温度变化曲线, 对曲线中温度稳定阶段(稳定 15~25 min 区间的温度平均值)进行计算分析可得出材料的热阻。

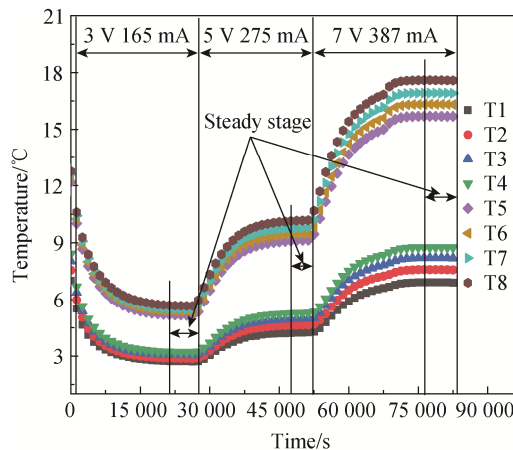
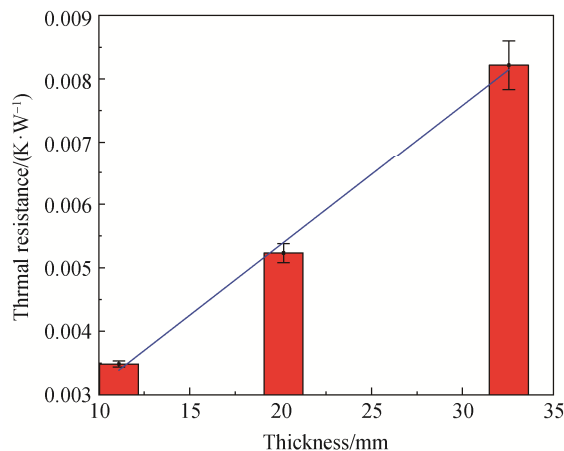


图 5 LA-MA-SA/10% EG/10% DE-32.55 mm 的温度曲线
Fig. 5 Temperature curves of LA-MA-SA/10% EG/10% DE-32.55 mm

图 6 为 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 的热导率拟合图。图 7 为复合 PCM 的热导率变化情况, 同时给出拟合过程的热导率误差限。其中, 纯脂肪酸 LA-MA-SA 的热导率为 $0.559 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 在添加 2%、4%、6%、8%、10% 的 EG 后, 复合 PCM 的热导率分别为 0.725 、 1.011 、 2.037 、 3.729 、 $4.518 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 相对于三元纯脂肪酸有效的增强了 29.7%、80.9%、264.4%、567.1%、708.2%。由于 DE 的热导率较小, 因此 LA-MA-SA/10% DE 的热导率为 $0.546 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 比 LA-MA-SA 略低。对于 LA-MA-SA/10% EG/10% DE, 其热导率为 $4.507 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。



Correlation coefficient is 0.99 628.

图 6 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 的热阻拟合图

Fig. 6 Thermal resistance fitting curve of LA-MA-SA/10% EG/10% DE

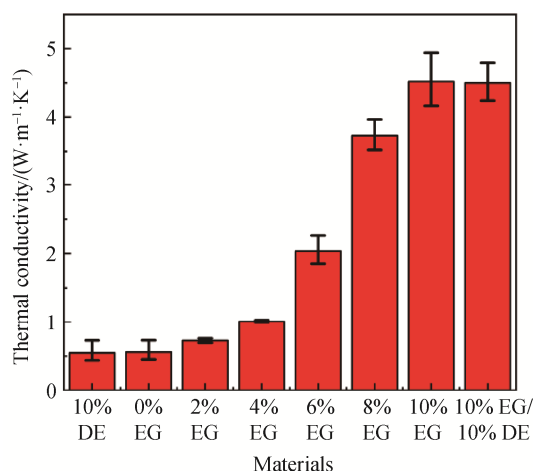


图 7 复合相变材料的热导率变化图

Fig. 7 Variation of thermal conductivity of composite PCMs

2.4 相变温度和相变潜热

图 8 为 LA-MA-SA 和添加 EG 和 DE 的 LA-MA-SA 复合 PCM 的 DSC 曲线。由图 8 可见, 添加 EG 后 LA-MA-SA 的峰值均相应的降低, 峰的面积会随着下降, 但峰形成的开始和结束的位置变化不大, 也说明添加的 EG 不参与材料的相变过程。

表 1 为复合 PCMs 相变温度和相变潜热值。由表 1 可见, LA-MA-SA 的熔融温度为 29.74 °C, 熔融潜热最大为 151.64 kJ·kg⁻¹, 相较于 Schroeder 公

式计算的熔融温度和熔融潜热理论值 31.84 °C 和 167.36 kJ·kg⁻¹ 分别降低了 2.1 °C 和 9.39%。分析原因可能是由于材料本身的性质或者公式本身的偏差所导致的。但在添加 EG 后, LA-MA-SA/EG 复合 PCM 的熔融温度为 29.53~30.79 °C, 温度波动值在合理范围内, 同时发现添加 EG 后复合 PCM 的过冷度均有所改善, 其中, 添加 2%、4%、6% EG 的复合 PCM 以及 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 定型复合 PCM 过冷度均在 ±1 °C 之内。

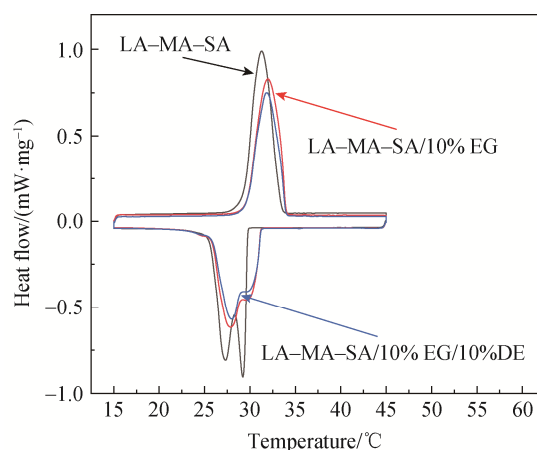


图 8 复合相变材料 DSC 曲线

Fig. 8 DSC curves of composite PCMs

表 1 复合 PCMs 相变温度和相变潜热值

Table 1 Phase change temperature and latent heat of composite PCMs

PCMs	Melting temperature/°C	Freezing temperature/°C	Latent heat of melting/(kJ·kg ⁻¹)	Latent heat of freezing/(kJ·kg ⁻¹)	Degree of supercooling/°C
LA-MA-SA	29.74	27.07	151.64	146.45	2.67
LA-MA-SA /2% EG	29.33	29.91	148.32	145.42	-0.58
LA-MA-SA /4% EG	29.44	30.01	144.26	140.83	-0.57
LA-MA-SA /6% EG	30.68	30.21	138.94	130.90	0.47
LA-MA-SA /8% EG	29.66	31.24	138.30	136.40	-1.58
LA-MA-SA /10% EG	29.63	30.53	133.80	129.03	-0.90
LA-MA-SA /10% EG/10% DE	29.67	30.27	117.06	114.24	-0.60

2.5 复合 PCMs 热稳定性

图 9 为复合相变材料 TGA 曲线。由图 9 可见, 对 LA-MA-SA、LA-MA-SA/EG 和添加质量分数为 10% DE 的定型复合 PCM 进行热重分析测试, 在 50~400 °C 的温度范围内, 复合 PCM 的质量先大致稳定后逐渐降低直到最后趋于稳定。其中在 50~175 °C 范围内, 所有材料质量均无明显下降; 材料的质量损失区间集中在 175~280 °C 的温度范围

内, 这是由于三元脂肪酸的挥发导致样品质量的急剧下降。在质量损失阶段, 各个复合 PCM 的 TGA 曲线的下降速率、起始和终止温度都保持着较好的一致性, 脂肪酸质量损失结束后的阶段, 样品的剩余质量大致也随着 EG 和 DE 的增加而增加, 也说明了剩余的物质均为多孔载体材料。TGA 曲线也说明, 该三元脂肪酸复合 PCM 在建筑使用温度范围下有着出色的热稳定性。

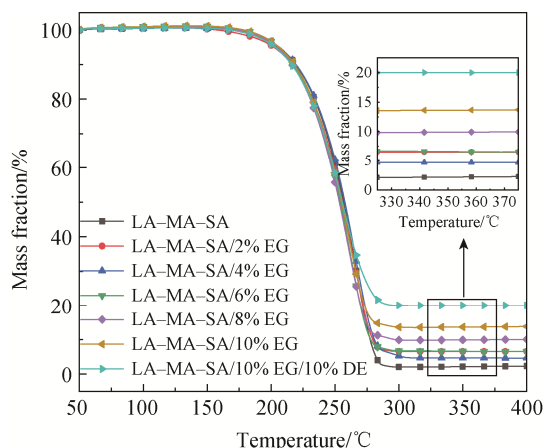


图9 复合相变材料 TGA 曲线
Fig. 9 TGA curves of composite PCMs

表2 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 的 DSC 循环稳定性

Table 2 Cycling stability of LA-MA-SA/10% EG/10% DE

Number of cycles	Melting temperature/°C	Freezing temperature/°C	Latent heat of melting/(kJ·kg ⁻¹)	Latent heat of freezing/(kJ·kg ⁻¹)
1	29.67	30.27	117.06	114.24
20	29.62	30.08	117.21	115.45
40	29.64	30.07	118.14	114.98
60	29.65	30.08	117.55	114.94
80	29.66	30.11	117.20	116.76
100	29.61	30.10	117.04	115.17

3 复合 PCMs 石膏板蓄/放热试验

将较高热导率的复合 PCM 与石膏板结合, 可以较快速的满足室内人员对热舒适性的要求。因此采用直接混合法将 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 直接与石膏粉混合制备了相变石膏板。首先将 400 g 复合 PCM 与 2 000 g 石膏粉放在烧杯中搅拌均匀后倒入模具内, 加入 800 g 的水搅拌均匀, 随后震荡模具至表面平整。趁石膏未初凝, 在石膏板内部厚度为 0.5、1.5、2.5 cm 处布置铂电阻用以采集温度。随后置于鼓风干燥箱中至 24 h 内质量变化小于 1% 即可。纯石膏板与上述类似, 石膏粉与水的质量比是 5:2。

图 10 为在 5 000 倍的放大倍率下的 LA-MA-SA/10% EG/10% DE/石膏的 SEM 照片。由图 10 可见, 被填充的石膏整体呈现出板状、片状结构, 而从圈出的 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 部分中发现, 复合 PCM 被填充在石膏层状结构之间, 但也只是简单的物理贴合, 其界面处存在一定的间隙。将尺寸为 11.0 cm×8.4 cm×3.0 cm 的纯石膏板和 PCM 石膏板置于压片机(769YP-15A 型)上进行抗压强度测试发现, 纯石膏板的最大抗压强度为 9 MPa, PCM 石

2.6 复合 PCMs 循环稳定性

将复合 PCM 应用于建筑墙体中, 循环稳定性是决定其能否长期广泛使用的一项重要因素。其中 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 循环测试前后的相变温度和相变潜热的变化情况见表 2。经过 100 次循环后 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 的熔融和凝固温度分别为 29.61 °C、30.10 °C, 熔融和凝固潜热分别为 117.04、115.17 kJ·kg⁻¹。对比循环前, LA-MA-SA/10% EG/10% DE 的熔融和凝固温度分别变化了 0.06 °C 和 0.17 °C, 熔融和凝固潜热分别变化了 0.02% 和 0.81%。经过 100 次冷热循环后定型复合 PCM 的相变温度和相变潜热变化范围均小于 0.1%, 整体表现出良好的循环稳定性。

膏板的抗压强度略有下降, 最大承受压力为 5 MPa, 相对纯石膏板下降了 44%, 与文献[28]中掺量 20% 的复合相变石膏板的抗压强度测试结果类似, 其抗压强度较纯石膏板下降了 57%。分析原因可能是由于复合 PCMs 的掺入, 影响了石膏的水化过程, 破坏了石膏晶体与水化产物间密集的结构, 降低了石膏的水化过程, 从而降低了石膏板的力学强度。

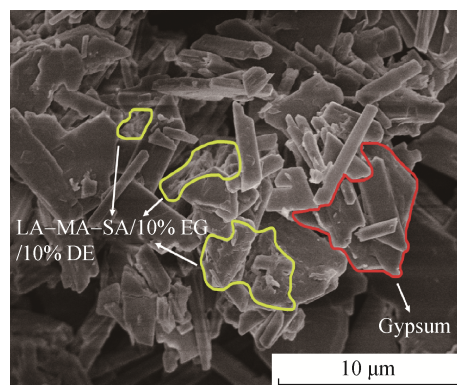


图 10 复合 PCM 石膏的微观结构照片
Fig. 10 Microstructure picture of composite PCM/gypsum

加热冷却石膏板的能量由恒温槽外接水箱提供, 且水箱一面与石膏板贴合。图 11 为纯石膏板与相变石膏板在板内部距水箱 2.5 cm 处的蓄/放热曲

线。由图 11 可见, 复合 PCM 石膏板加热和冷却曲线在 30 °C 附近有着较明显的温度缓冲平台, 即蓄能和放能过程。在温度区间为 23.5~32.0 °C 范围内, 加热段, 纯石膏板所用时间为 3 150 s, 而 PCM 石膏板为 5 005 s。冷却段, 纯石膏板所用时间为 4 620 s, 而 PCM 石膏板所用时间为 5 715 s, 因此, 在加热冷却总时长为 33 020 s 时间下, 在 40 °C 的加热温度和 15 °C 的冷却温度下, LA-MA-SA/10% EG/10% DE 石膏板的相对较舒适的温度延长了约 2 950 s。

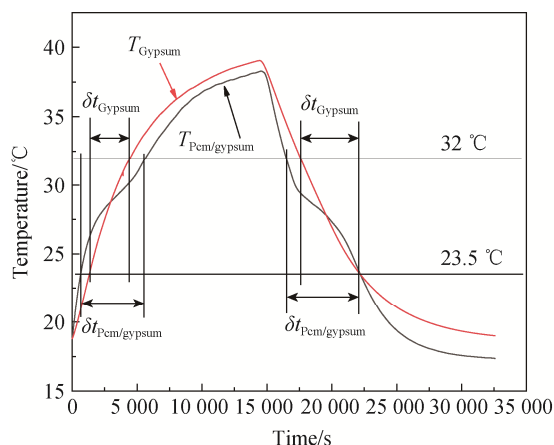


图 11 相变石膏板和纯石膏板的蓄/放热曲线

Fig. 11 Heat storage and retrieval curves of phase change gypsum board and pure gypsum board

4 结论

1) 三元脂肪酸相变材料 LA-MA-SA (质量比为 55.61:33.64:10.75), 其相变温度为 29.74 °C, 符合建筑使用温度。通过结构性分析, PCM 被牢牢的吸附到多孔 EG 的孔隙中, 同时添加 DE 后, 可使其材料表面变得更加光滑。FTIR 测试表明 PCM 与 EG 和 DE 是物理结合过程。

2) 添加了质量分数为 2%、4%、6%、8%、10% 的 EG, 通过稳态法测量, LA-MA-SA 材料热导率随着 EG 的增加而增大, 最大可增加 708.2%。同时发现添加 EG 可以适当减少复合 PCM 的过冷度。

3) 泄漏测试发现了 DE 表现出了良好的定型效果, 同时 LA-MA-SA/10% EG/10% DE 的循环稳定性测试发现材料的熔融温度只下降了 0.06 °C, 熔融潜热下降了 0.02%, 表现出良好的循环稳定性。

4) 对添加 16.7% 复合 PCM 的相变石膏板进行蓄/放热试验, 对比纯石膏板发现, PCM 石膏板在相变温度范围内有着较明显的蓄热区域。PCM 石膏板表现出更好的蓄热性能和更长的热舒适时间。

参考文献:

- [1] RAO V V, PARAMESHWARAN R, RAM V V. PCM-mortar based construction materials for energy efficient buildings: A review on research trends[J]. *Energy Build*, 2018, 158: 95-122.
- [2] GUO X, HUANG Y H, CAO J Z. Performance of a thermal energy storage composite by incorporating diatomite stabilized paraffin as phase change material[J]. *Energy Build*, 2018, 158: 1257-1265.
- [3] XU T, LI Y T, CHEN J Y, et al. Preparation and thermal energy storage properties of LiNO₃-KCl-NaNO₃/expanded graphite composite phase change material[J]. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2017, 169: 215-221.
- [4] 李佳龙. 定型癸酸/硬脂酸相变材料在蓄热混凝土中的应用研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2017.
- [5] LI Jialong. Study on application of stabilized capric acid/stearic acid phase change material in thermal storage concrete (dissertation, in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2017.
- [6] WANG R, REN M, GAO X J, et al. Preparation and properties of fatty acids based thermal energy storage aggregate concrete[J]. *Constr Build Mater*, 2018, 165: 1-10.
- [7] 刘凤利, 朱教群, 马保国, 等. 相变石膏板制备及其在建筑墙体中应用的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2016, 44(8): 1178-1191.
- [8] LIU Fengli, ZHU Jiaoqun, MA Baoguo, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2016, 44(8): 1178-1191.
- [9] 彭立华, 顾晓滨, 刘鹏, 等. 硅藻土基相变储能材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(5): 1006-1015.
- [10] PENG Lihua, GU Xiaobin, LIU Peng, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(5): 1006-1015.
- [11] LAMRANI B, JOHANNES K, KUZNIK F. Phase change materials integrated into building walls: An updated review[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2021, 140, 110751.
- [12] 樊铁林, 陈蜜蜜, 檀星, 等. 脂肪酸/废加气块定形相变储能集料制备及性能[J]. *化工进展*, 2017, 36(3): 996-1002.
- [13] FAN Tielin, CHEN Mimi, TAN Xing, et al. *J Chem Ind Eng Prog (in Chinese)*, 2017, 36(3): 996-1002.
- [14] WEN R L, ZHANG X G, HUANG Y T, et al. Preparation and properties of fatty acid eutectics/expanded perlite and expanded vermiculite shape-stabilized materials for thermal energy storage in buildings[J]. *Energy Build*, 2017, 139: 197-204.
- [15] ZHANG N, YUAN Y P, WANG X, et al. Preparation and characterization of lauric-myristic-palmitic acid ternary eutectic mixtures/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage[J]. *Chem Eng J*, 2013, 231: 214-219.
- [16] JIN W Z, JIANG L H, CHEN L, et al. Enhancement of thermal conductivity by graphene as additive in lauric-stearic acid/treated diatomite composite phase change materials for heat storage in building envelope[J]. *Energy Build*, 2021, 246: 111087.
- [17] HEKIMOGLU G, NAS M, OUIKHALFAN M, et al. Thermal management performance and mechanical properties of a novel cementitious composite containing fly ash/lauric acid-myristic acid as form-stable phase change material[J]. *Constr Build Mater*, 2021, 274: 122105.
- [18] WEN R L, LIU Y F, YANG C, et al. Enhanced thermal properties of stearic acid/carbonized maize straw composite phase change material for thermal energy storage in buildings[J]. *J Energy Storage*, 2021, 36: 102420.
- [19] 袁亚光, 袁艳平, 张楠, 等. 月桂酸-棕榈酸-硬脂酸/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能[J]. *化工学报*, 2014, 65(S2): 286-292.

- YUAN Yaguang, YUAN Yanping, ZHANG Nan, et al. J CIESC J(in Chinese), 2014, 65(S2): 286–292.
- [16] LIU F L, ZHU J Q, LIU J H, et al. Preparation and properties of capric-stearic acid/White Carbon Black composite for thermal storage in building envelope[J]. Energy Build, 2018, 158: 1781–1789.
- [17] RATHORE P K S, SHUKLA S K. Enhanced thermophysical properties of organic PCM through shape stabilization for thermal energy storage in buildings: A state of the art review[J]. Energy Build, 2021, 236: 110799.
- [18] MARTÍN M, VILLALBA A, INES FERNANDEZ A, et al. Development of new nano-enhanced phase change materials (NEPCM) to improve energy efficiency in buildings: lab-scale characterization[J]. Energy Build, 2019, 192: 75–83.
- [19] KHODADADI J M, FAN L W, BABAEI H. Thermal conductivity enhancement of nanostructure-based colloidal suspensions utilized as phase change materials for thermal energy storage: A review [J]. Renew Sust Energ Rev, 2013, 24: 418–444.
- [20] FEI H, DU W Q, HE Q, et al. Study of phase-transition characteristics of new composite phase change materials of capric acid-palmitic acid/expanded graphite[J]. ASC Omega, 2020, 5(42): 27522–27529.
- [21] 吴韶飞, 闫霆, 蒯子函, 等. 高导热膨胀石墨/棕榈酸定形复合相变材料的制备及储热性能研究[J]. 化工学报, 2019, 70(9), 3553–3564.
- WU Shaofei, YAN Ting, KUAI Zihan, et al. J CIESC J(in Chinese), 2019, 70(9): 3533–3564.
- [22] WEN R L, ZHANG X G, HUANG Z H, et al. Preparation and thermal properties of fatty acid/diatomite form-stable composite phase change material for thermal energy storage[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2018, 178: 273–279.
- [23] SUN W C, HUANG R, LING Z Y, et al. Two types of composite phase change panels containing a ternary hydrated salt mixture for use in building envelope and ventilation system[J]. Energy Convers Manag, 2018, 177: 306–314.
- [24] FANG Y T, DING Y F, TANG Y F, et al. Thermal properties enhancement and application of a novel sodium acetate trihydrate-formamide/expanded graphite shape-stabilized composite phase change material for electric radiant floor heating[J]. Appl Therm Eng, 2019, 150: 1177–1185.
- [25] 谢宝珊, 李传常, 张波, 等. 硅酸盐矿物储热特征及其复合相变材料[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(1): 143–152.
- XIE Baoshan, LI Chuanchang, ZHANG Bo, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(1): 143–152.
- [26] KONUKLU Y, OSTRY M, PAKSOY H O, et al. Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications[J]. Energy Build, 2015, 106: 134–155.
- [27] LI C C, WANG M F, XIE B S, et al. Enhanced properties of diatomite-based composite phase change materials for thermal energy storage[J]. Renew Energ, 2020, 147: 265–274.
- [28] 石文华. 硅藻土基体相变储能石膏板的制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- SHI Wenhua. Study on the preparation and properties of diatomite based phase change energy storage plasterboard (dissatation, in Chinese). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2018.
- [29] JEONG S-G, WI S, CHANG S J, et al. An experimental study on applying organic PCMs to gypsum-cement board for improving thermal performance of buildings in different climates[J]. Energy Build, 2019, 190: 183–194.
- [30] ABDEN M J, TAO Z, PAN Z, et al. Inclusion of methyl stearate/diatomite composite in gypsum board ceiling for building energy conservation[J]. Appl Energy, 2020, 259: 114113.
- [31] XIAO X, ZHANG P, LI M. Effective thermal conductivity of open-cell metal foams impregnated with pure paraffin for latent heat storage[J]. Int J Therm Sci, 2014, 81: 94–105.
- [32] SADEGHI E, HSIEH S, BAHRAMI M. Thermal conductivity and contact resistance of metal foams[J]. J Phys D, 2011, 44(12): 125406.