

二维蒙脱石纳米片对石蜡的包覆封装及其储热调温性能

吴丽梅, 王 晔, 罗茗遥, 栾 奕, 葛伊然, 唐 宁, 王 晴

(沈阳建筑大学材料科学与工程学院, 沈阳 110168)

摘 要: 相变储能材料应用于建筑保温领域, 以实现温度峰值荷载转移、降低建筑能耗的目的。制备了高度分散的二维蒙脱石纳米片, 利用其孔(空)腔表面吸附作用包覆封装储能材料—石蜡形成了薄壳结构。研究了石蜡浓度和十六烷基三甲基溴化铵浓度等对蒙脱石纳米片及其包覆封装效果的影响规律。分析了相变储能复合材料的热存储性能。将相变储能复合材料应用到建筑保温板中, 通过对相变储能保温板的力学性能和储热调温性能的测试, 表明二维蒙脱石纳米片/石蜡复合相变材料能够在保持保温板力学性能的同时, 有效提升其热阻, 并能延迟峰值温度的出现, 提升了室内居住环境的舒适性。这对新型建筑节能材料的研发和应用具有重要的理论和实践意义。

关键词: 二维蒙脱石纳米片; 石蜡; 相变材料; 保温材料

中图分类号: TU55; TB33 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)11-2941-10

网络出版时间: 2022-09-30



Two-Dimensional Montmorillonite Nanosheets Encapsulating Paraffin and Its Temperature Regulation and Heat Storage Performance

WU Limei, WANG Ye, LUO Mingyao, LUAN Yi, GE Yiran, TANG Ning, WANG Qing

(School of Material Science and Engineering, Shenyang Jianzhu University, Shenyang 110170, China)

Abstract: The phase-change energy storage materials are used in the field of building insulation to achieve a purpose of transferring peak temperature loads and reducing building energy consumption. Well-dispersed two-dimensional montmorillonite nanosheets were prepared, and the energy storage material—paraffin was encapsulated *via* the adsorption on the surface of its pores (cavities) to form a thin shell structure. The effects of paraffin concentration and cetyltrimethylammonium bromide concentration on the montmorillonite nanosheets and their encapsulation were investigated. The thermal storage properties of the phase-change energy storage composites were analyzed. The phase-change energy storage composite material was applied to the building insulation board, and the mechanical properties and heat storage and temperature regulation performance of the phase-change energy storage insulation board were examined. This composite material can effectively improve its thermal resistance, delay the appearance of peak temperature, and improve the comfort of the indoor living environment, while maintaining the mechanical properties of the insulation board. This work could provide a guidance for the development and application of novel building energy-saving materials.

Keywords: two-dimensional montmorillonite nanosheets; paraffin; phase change material; thermal insulation material

随着环境污染和能源危机的不断加重, 建筑能耗作为最大的终端能耗引起了人们的广泛关注^[1]。超过 60% 的热能通过建筑围护结构损失^[2], 因此, 提高建筑围护结构的储热性能对节约能源和提高能源利用效率有着重要意义^[3-4]。在建筑围护结构中加入保温绝热材料和相变材料(PCM)是建筑节能的主

要技术途径之一^[5-6]。此外, 热惰性指标是材料对温度变化的响应性, 影响住宅的能源需求, 并对用户的热舒适性产生积极作用。保温绝热材料对降低平均传热是非常有效的, 但它对围护结构的热惰性指标影响很小^[7], 造成空调和热负荷波动较大, 导致城市电力消耗峰值增加, 加剧了能源供需的不匹配。

收稿日期: 2022-04-06。 修订日期: 2022-05-18。

基金项目: 辽宁省自然科学基金(2020-MS-220)。

第一作者: 吴丽梅(1986—), 女, 博士, 副教授。

通信作者: 王 晴(1965—), 女, 硕士, 教授。

Received date: 2022-04-06. Revised date: 2022-05-18.

First author: WU Limei (1986—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: lmwu@sjzu.edu.cn

Correspondent author: WANG Qing (1965—), female, Master, Professor.

E-mail: wangqingmxy@126.com

PCM 是 1 种能够在特定温度范围内,通过相态变化储存或释放一定热能的材料^[8-9],具有显著的蓄热容量,并且能够显著的提升围护结构热惰性指标^[10-11]。相变材料和保温材料相结合,将能够实现在保证建筑物整体热惰性指标的条件下,增加热阻并减少热流,从而达到建筑节能的目的。以醇、脂、烷烃为代表的固-液有机 PCM,因具有合适的相变温度 16~40 °C^[12],常通过直接掺入或浸渍法被添加到围护结构中。但其在使用过程中存在着液相泄漏的问题,导致其热能存储量降低^[13]。一些矿物材料具有层状空腔或多孔结构和大内比表面积,使其具有优良的吸附能力。PCM 可通过静电作用、毛细效应和疏水作用与矿物相互作用^[14-15],因此可以作为载体来封装 PCM,以解决 PCM 的泄漏问题^[16]。多孔陶瓷^[17]、硅藻土^[18]、膨胀珍珠岩^[19]等多孔材料,已经被广泛的应用在 PCM 载体研究上。傅小伟等^[20]采用直接浸渍法制备了月桂酸/硅藻土复合材料,其熔融温度和冻结温度分别为 40.9 °C 和 38.7 °C,潜热量达到 57.2 J/g,PCM 的质量百分数为 29.78%,具有良好的热稳定性。Ramakrishnan 等^[21]通过将石蜡浸入膨胀珍珠岩颗粒中,开发了一种新型的储能复合材料,相变温度为 22.1 °C,相变潜热值为 60.9 J/g,将复合相变材料加入混凝土中,显著提高了混凝土的热能存储能力。然而,上述多孔材料中的孔隙与 PCM 以毛细效应相结合^[22],这种作用力较弱,经长时间的循环使用后易发生泄露,导致相变材料储热性能下降^[23]。相比之下,高岭石^[24]、蒙脱石^[25]、凹凸棒石^[26]、石墨烯^[27]等层状矿物作为载体时,PCM 既能通过毛细效应与层状矿物作用,还能通过静电

作用与层状矿物相结合,使复合材料具有更优异的结构稳定性和热稳定性,获得更好的长期储热能力^[28]。彭康等^[29]通过疏水作用和静电作用,使蒙脱石和硬脂酸自组装成复合相变材料,相变温度为 52.3 °C,潜热为 118.0 J/g,在 100 个热循环后仍具有优异的热稳定性。Akhiani 等^[30]用长链烷基胺、油胺还原氧化石墨烯吸附棕榈酸,通过疏水作用和毛细效应自组装成了复合相变材料。经过 500 次热循环后,储热性能仍能和循环前的样品保持一致。但层状矿物作为相变材料载体时也有着储能空间小、制备方法困难和生产成本高等问题^[31]。蒙脱石(MMT)作为 1 种常见的层状黏土矿物,其结构是由 1 层铝氧八面体夹在 2 层硅氧四面体之间组成的,且层间具有 Na⁺、K⁺、Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 等可交换阳离子^[32]。当水分子渗透到蒙脱石层间时,具有强水化能力的阳离子会迫使各层分开,造成 MMT 的层间距增加^[33]。MMT 这种水溶胀特性,使其经物理或化学方法处理后可被剥离成二维蒙脱石纳米片(2D-MMT),2D-MMT 是 1 种超薄纳米片,片径尺寸通常在 100 nm 以上,厚度通常只有 1 个或几个原子层的厚度(通常小于 5 nm)^[34]。2D-MMT 具有层状矿物暴露的层间内表面,而使比表面积显著提升,因此,具有良好的表-界面效应和更多的反应活性位点^[35]。剥离后的 2D-MMT 纳米片封装 PCM,可以实现超大储热容量的复合 PCM 的制备。本工作采用机械搅拌法、冷冻/解冻和超声分散法制备 2D-MMT,并以其作为载体包覆封装石蜡(PW)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB),获得了 1 种结构稳定的 2D-MMT/PW 复合材料(见图 1)。并通过差示扫

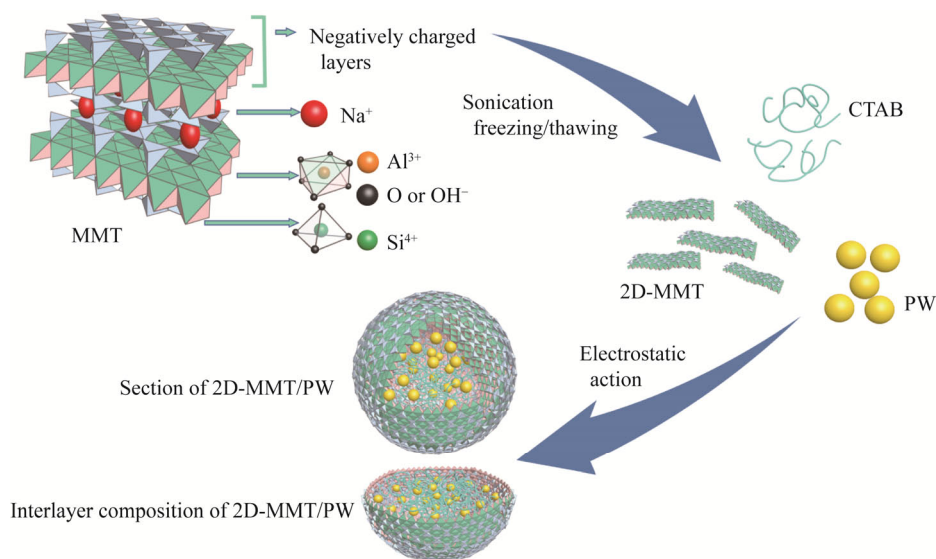


图 1 2D-MMT/PW 结构图

Fig. 1 Structure diagram of 2D-MMT/PW

描量热和热重测试, 探究了 PW 和 CTAB 的浓度比对复合材料储热性能的影响规律, 以获得高性能 2D-MMT/PW 相变储能复合材料优化的制备工艺, 并对 2D-MMT/PW 在膨胀珍珠岩保温板中的应用性能进行了研究。结果显示, 2D-MMT/PW 复合材料具有良好的结构稳定性和热稳定性, 能够实现温度峰值荷载的转移, 提高保温板的热阻, 为建筑节能提供了新的有效技术途径。

1 实验

1.1 原材料

MMT, 主要成分为钠基蒙脱石, 阳离子交换容量为 80 mmol/100 g; CTAB, 分析纯; PW, 熔点 26~30 °C; 水玻璃溶液, 模数 3.3, 质量分数为 26%; 沸石粉, 主要成分为斜发沸石, 粒径 0.3~120.0 nm (中位径 $d_{50}=17.66\ \mu\text{m}$, $d_{90}=60.73\ \mu\text{m}$, $d_{97}=79.27\ \mu\text{m}$); 膨胀珍珠岩, 堆积密度 80~100 kg/m³, 粒径 1.5~

4.0 mm, 吸水率≤10%。

1.2 制备方法

1.2.1 二维蒙脱石纳米片的制备 配置 200 mL 浓度为 15 g/L 的 MMT 溶液倒入烧杯中, 并在 60 °C 条件下, 采用 HJ-6A 型磁力搅拌器搅拌 24 h。将 MMT 溶液移至塑料烧杯中在 -20 °C 条件下冷冻 24 h, 然后在 20 °C 下解冻 24 h。将解冻完全的 MMT 溶液放入超声波清洗仪中, 加热至 60 °C, 并进行超声处理 0.5 h。然后以 5 000 r/min 的速度离心 5 min, 上清液中悬浮固体为 2D-MMT。

1.2.2 2D-MMT/PW 相变储能复合材料的制备 按不同浓度比称取 CTAB 和 PW, 溶于 20 mL 无水乙醇中, 如表 1 所示。将配置的混合溶液与 2D-MMT 溶液混合, 并在 60 °C 条件下磁力搅拌 2.5 h。搅拌完成后, 以 10 000 r/min 的转速离心 10 min。将离心后得到的下层固体放入 LGJ-10 型冷冻干燥机中, 真空干燥 24 h, 获得的粉末为 2D-MMT/PW 相变储能复合材料。

表 1 石蜡(PW)与十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的浓度比

Table 1 Paraffin wax (PW) to hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) concentration ratio

Concentration/(g·L ⁻¹)		Concentration ratio (PW:CTAB)	Concentration/(g·L ⁻¹)		Concentration ratio (PW:CTAB)
CTAB	PW		PW	CTAB	
2.5	7.5	5:15	7.5	2.5	15:5
4.0	7.5	8:15	7.5	4.0	15:8
5.0	7.5	10:15	7.5	5.0	15:10
6.0	7.5	12:15	7.5	7.5	15:15
7.5	7.5	15:15	7.5	10.0	15:20
10.0	7.5	20:15			

1.2.3 相变保温板的制备 将模数为 3.3 的水玻璃溶液、沸石粉和水以 1:4:8 的质量比混合, 采用 JJ-5 型水泥胶砂搅拌机搅拌均匀, 制备成胶凝材料。胶凝材料与膨胀珍珠岩以 1:1 的质量比混合搅拌均匀, 加入不同质量比例的 2D-MMT/PW 相变储能复合材料, 置入 100 mm×100 mm×100 mm 和 250 mm×150 mm×100 mm 模具中, 其中 2D-MMT/PW 的质量分数分别为 0%、2%、5%、10%、15%。采用 YES-2000 型压力机, 以 2:1 的压模比压至成型, 脱模后, 在 80 °C 条件下养护 24 h 得到 100 mm×100 mm×50 mm 和 250 mm×150 mm×50 mm 的相变膨胀珍珠岩保温板(2D-MMT/PW-PL)。参照 GB/T5486—2008 《无机硬质绝热制品试验方法》测量相变保温板抗压、抗折强度。参照 GB/T10303—2015 《膨胀珍珠岩绝热制品》的标准, 测量相变保温板导热系数。在离保温板外表面 15 cm 处以 300 W 的灯泡模拟太阳光照射, 采用 testo 885 红外测温仪记录保温板内

表面的升温与降温情况。

1.3 表征方法

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD), 在 30 mA 和 40 kV 下产生的 Cu-K_α 辐射判断晶体结构、晶面间距。使用 Nicolet is5 型 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR)以透射模式测定样品的化学键及官能团。采用 Merlin 型扫描电子显微镜(SEM)在 10 kV 加速电压下, 对样品的表观形貌进行分析, 并通过 X-Max N20 型能谱仪(EDS)对样品的元素组成及含量进行分析。采用 DSC-Q200 型差示扫描量热仪(DSC)对样品的相变温度、相变潜热值进行测定; 通过 TG-209-F3 热重测试仪(TG)对样品的热稳定性和负载量进行测定。

2 结果与讨论

2.1 相变储能复合材料的基本表征

图 2 为 PW 和 CTAB 浓度比不同条件下制备的 2D-MMT/PW 的 XRD 谱, 蒙脱石的(001)面衍射峰

2θ 为 7.16° , 根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (其中: d 为层间距; θ 为入射角; λ 为入射 X 射线的波长, $\lambda=0.154\text{ nm}$; n 为衍射级数, $n=1$) 可以算出 MMT 的 (001) 面晶面间距为 1.23 nm ; 经过机械搅拌、冷冻/解冻循环和超声分散处理后, 获得的 2D-MMT 的层间距离增加到 3.64 nm ($2\theta=2.42^\circ$)。这是因为蒙脱石层间以 van der Waals 力和静电力这类弱作用力连接^[36], 在机械搅拌和冷冻解冻循环的过程中, MMT 的层间水分子会发生相变而体积膨胀破坏层与层之间的连接, 导致了 2 个连续的 MMT 薄片之间的间距增加^[37], 再经过超声处理后, 可获得高径厚比的 2D-MMT (片径尺寸/片层厚度 ≥ 120)^[38], (001)面在 CTAB 进一步作用下几乎完全宽化消失, 说明了蒙脱石被剥离, 成功的制备出了 2D-MMT 纳米片^[39]。

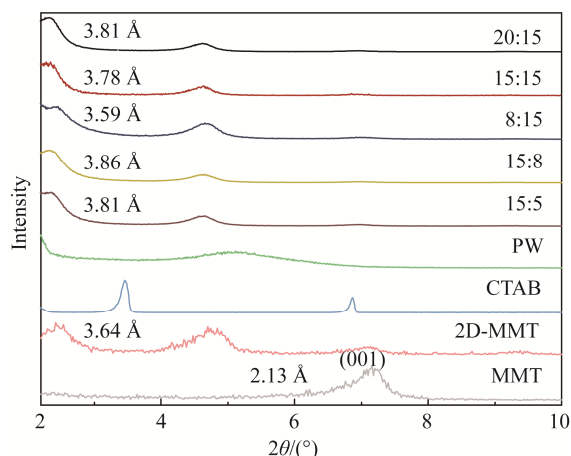


图2 PW、CTAB 和浓度比不同的 2D-MMT/PW 的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of PW, CTAB and 2D-MMT/PW with different concentration ratios

2D-MMT 与 PW 和 CTAB 复合后, 其(001)面晶面间距进一步增加。CTAB 是一种阳离子型有机物, 通过静电作用对 2D-MMT 进行改性, 吸附在 2D-MMT 的表面或层间, 从而吸引亲油性的 PW^[40]。PW 和 CTAB 也可以在 MMT 纳米片之间形成柱撑结构, 扩大 2D-MMT 的(001)面晶面间距^[39]。CTAB 加入量过少时, 能够吸引的 PW 数量有限, 将导致 PW 的包覆量少; 然而 CTAB 加入量过大时, 会使 2D-MMT 表面或层间的充满 CTAB, 反而对 PW 的包覆不利^[41]。因此, PW 和 CTAB 的浓度之比为 15:8 时, 2D-MMT/PW 复合材料的 d_{001} 值增加到 3.86 nm ($2\theta=2.28^\circ$)。另外, 在 CTAB 浓度不变, 随着 PW 浓度的增加, 2D-MMT 的 d_{001} 值逐渐增加。这是由于 PW 已经进入 2D-MMT 的层间, 引起其层间距的增加。综上所述, 机械搅拌、冷冻/解冻循环、超声分

散和 CTAB 改性, 成功制备了 2D-MMT/PW 相变储能复合材料。

为了分析 PW 和 CTAB 与 2D-MMT 的复合效果, 对 PW 和 CTAB 浓度比不同条件下制备的 2D-MMT/PW 进行红外光谱测试, 结果见图 3。在 $3\,628\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,032\text{ cm}^{-1}$ 的谱带分别为 MMT 的 Al—O—H 伸缩振动峰和 Si—O—Si 反对称振动峰, $1\,647\text{ cm}^{-1}$ 谱带为 MMT 层间结合水 H—O—H 的伸缩振动峰^[42]。 $2\,992\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,852\text{ cm}^{-1}$ 的谱带为 PW 和 CTAB 的 —CH₂ 不对称和对称伸缩振动峰^[43], $1\,462\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,375\text{ cm}^{-1}$ 的谱带为 C—H 变形振动峰^[44], 722 cm^{-1} 的谱带为长链烷烃伸缩振动^[45]。综上所述, PW 与 MMT 孔隙表面通过静电作用相嵌合, 各自保持原有的物相结构并未生成新的物质或化学键。

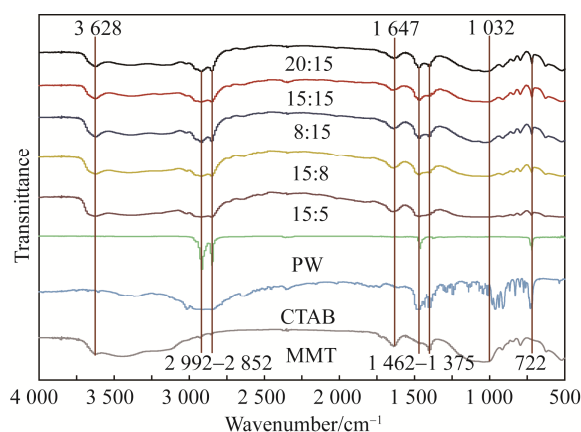


图3 PW、CTAB 和浓度比不同的 2D-MMT/PW 的红外光谱
Fig. 3 FTIR patterns of PW, CTAB and 2D-MMT/PW with different concentration ratios

对 2D-MMT 进行了 SEM 分析, 结果如图 4a 所示, 2D-MMT 厚度约为 5 nm , 尺寸约为 400 nm , 已被剥离成二维纳米片^[34]。对 2D-MMT/PW 复合材料进行了 SEM-EDS 分析, 如图 4b 所示。PW、CTAB 和 2D-MMT 相互作用聚合在一起, 尺寸约为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 左右, 包覆 PW 和 CTAB 后的 2D-MMT 尺寸增大了近 250 倍。2D-MMT/PW 的表面主要由 C、O、Si、Mg、Al、Br 等元素组成, C 的含量为 36.4%, 如图 4c 所示, 结合 CTAB 分子式($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$)和 Br 的含量, 可知这些 C 几乎全部来自于 CTAB。这是因为, 2D-MMT 在包覆 CTAB 和 PW 过程中相互作用, 一部分 CTAB 和 PW 被包覆于 2D-MMT 孔隙内, 而一部分 CTAB 和 PW 通过静电作用吸附在其外表面, 在反复清洗过程中, 破坏了 2D-MMT 外表面未被包覆的 PW 与 CTAB 的连接^[46], 去掉了 PW。因

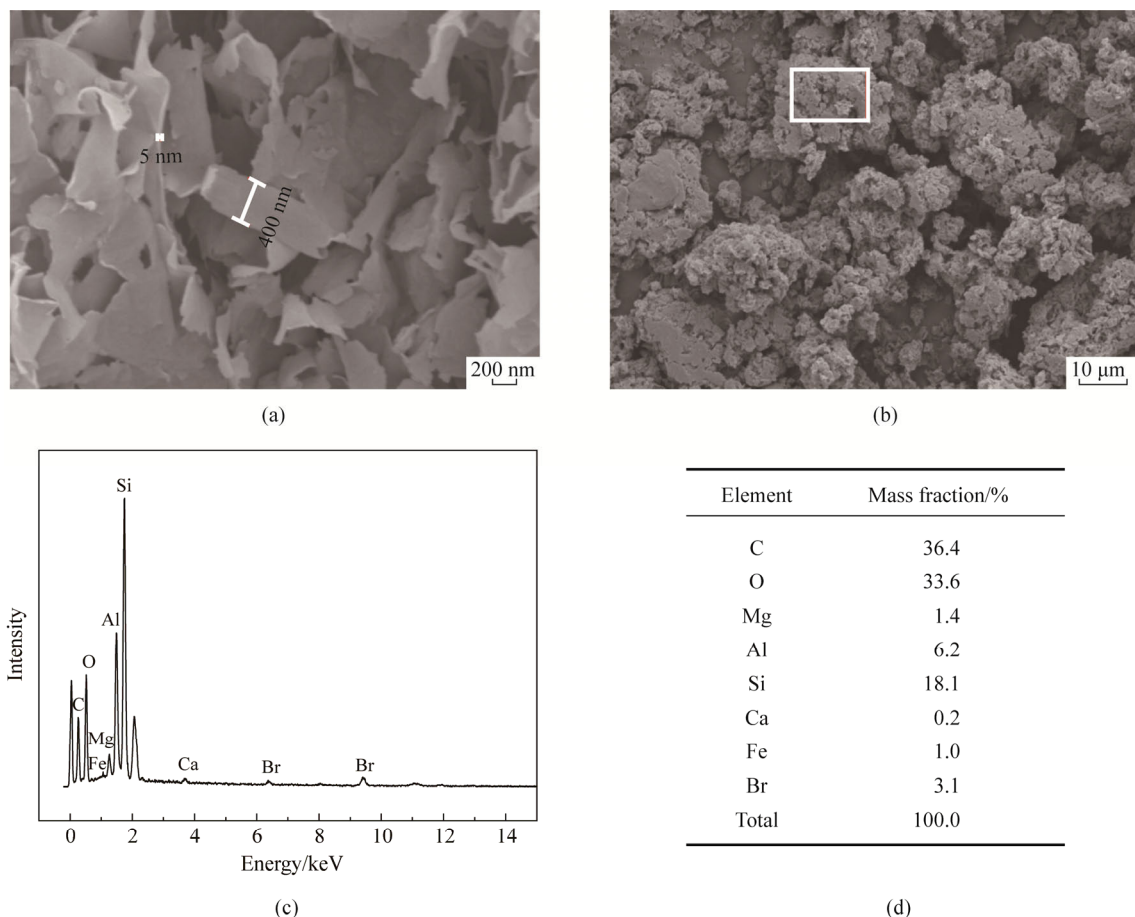


图 4 2D-MMT (a)和 2D-MMT/PW (b, c)的 SEM 和 EDS 谱
Fig. 4 SEM images and EDS spectrum of 2D-MMT (a) and 2D-MMT/PW (b, c)

此, 2D-MMT/PW 中的 PW 全部与 CTAB 共同作用被包覆于 2D-MMT 孔腔内^[47], 能有效避免相变过程中泄漏, 该结论将在循环稳定性结果中进一步证明。

2.2 相变储能复合材料的储能性能

图 5 为 PW 和 CTAB 浓度不同条件下制备的 2D-MMT/PW 的 DSC 曲线。表 2 为相变储能复合材料的相变温度和相变潜热值。相变储能复合材料的潜热值随着 PW 浓度的增加而增大, 最后趋于稳定。其原因是, 当 PW 浓度较低时, 2D-MMT 对 PW 的负载量较少, 导致体系的潜热值较低; 相反, 如果 PW 的浓度过高时会过饱和而析出, 导致 PW 的实际负载量很小, 影响体系潜热值。图 5a 为 PW 浓度不同时制备的 2D-MMT/PW 的 DSC 曲线。当 PW 和 CTAB 的浓度比为 15:15 时相变储能复合材料具有最大相变潜热值 89.86 J/g, 对应的相变温度为 26.34 °C, 此时 PW 的浓度为 7.5 g/L, 接下来对 CTAB 浓度对潜热值的影响规律进行研究。

图 5b 为 PW 浓度固定、不同 CTAB 浓度条件下制备的 2D-MMT/PW 的 DSC 曲线。随着 CTAB 浓度的增加, 潜热值呈先增后减的趋势, 当 PW 和

CTAB 的浓度比为 15:8 时, 具有最大相变潜热值, 为 102.80 J/g, 对应的相变温度为 26.48 °C。其原因归结为 CTAB 含量小于 2D-MMT 层间阳离子时, 2D-MMT 对 PW 的包覆量随着 CTAB 的增加而增加。然而, CTAB 加入量过大时, CTAB 充满在 2D-MMT 表面或层间, 对 PW 的包覆有不利影响, 导致 2D-MMT/PW 潜热值的降低。

图 6 为 PW 和 CTAB 浓度比例不同条件下制备的 2D-MMT/PW 的 TG 曲线。PW 从 100 °C 开始分解, 在 275 °C 时完全分解, PW 和 CTAB 的浓度比为 15:15 和 15:8 时, 也具有相同的趋势。PW 和 CTAB 在 195~280 °C 时, 有共同热分解的过程。根据 PW 和 CTAB 的热分解过程, 计算得出 PW 和 CTAB 浓度比为 15:15 时, 2D-MMT/PW 中 PW 的含量约为 20%~30%; 而浓度比为 15:8 时, PW 的含量约为 35%~50%。结合 DSC 的表征结果, 当 PW 与 CTAB 浓度比为 15:8 时, 2D-MMT 的热存储量最大。

图 7 为 PW 原样和 PW、CTAB 的浓度比为 15:8 条件下制备的 2D-MMT/PW 相变储能复合材料材料的超景深图像。PW 的初始状态为透明固体颗粒,

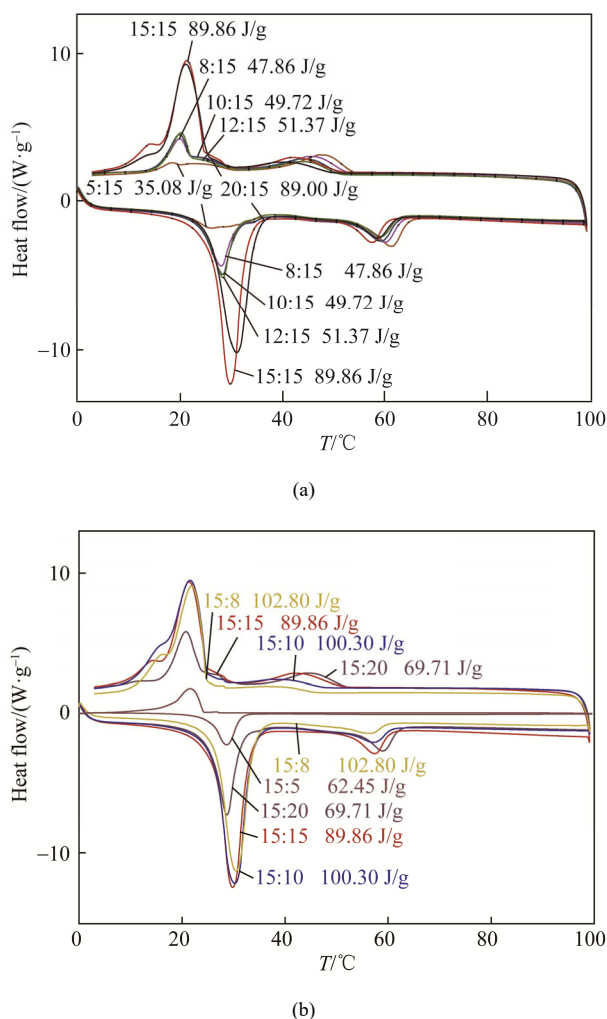


图5 浓度比不同的2D-MMT/PW的DSC曲线

Fig. 5 DSC curves of 2D-MMT/PW with different concentration ratio

表2 PW和CTAB浓度比不同的2D-MMT/PW的DSC数据
Table 2 DSC data of 2D-MMT/PW with different concentration ratio

PCM samples (PW:CTAB)	Melting point/ °C	Freezing point/ °C	Latent heat/(J·g ⁻¹)	
			Solid-liquid melting	Liquid-solid freezing
Paraffin	28.0		169.64	
5:15			35.08	31.38
8:15	23.57	23.26	47.86	38.89
10:15	23.37	23.08	49.72	39.96
12:15	23.94	23.04	51.37	41.48
15:15	26.34	25.09	89.86	76.30
20:15	25.88	25.16	89.00	75.29
15:5	25.40	24.13	62.45	58.03
15:8	26.48	24.80	102.80	87.99
15:10	26.25	25.21	100.30	86.04
15:20	25.16	24.36	69.71	57.56

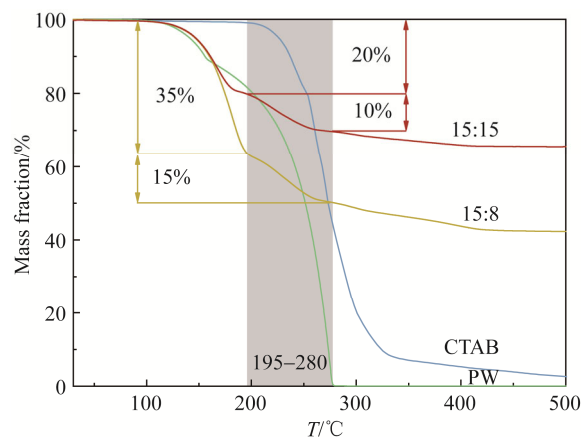


图6 PW、CTAB和浓度比不同的2D-MMT/PW的TG曲线
Fig. 6 TG curves of PW, CTAB and 2D-MMT/PW with different concentration ratios

在 40 °C 条件下持续加热 15 s 后, 呈固液混合态; 持续加热 30 s 时, 完全熔融成液态。而 2D-MMT/PW 复合材料在 40 °C 恒温的过程中一直呈絮状结构, 并未发现泄漏, 说明相变储能材料热稳定性良好。因此, 2D-MMT/PW 是一种具有结构稳定性和热稳定性的复合相变材料, 能够有效的防止 PW 的泄漏。

为研究 2D-MMT/PW 的热稳定性和循环性能, 进行了循环稳定性测试, 图8为 2D-MMT/PW 复合材料经加热/冷却循环的 DSC 曲线。2D-MMT/PW 复合材料的初始潜热值为 102.80 J/g, 经 20 次加热/冷却循环后变为 102.76 J/g, 经 50 次加热/冷却循环后略有下降至 102.37 J/g, 相变潜热值仅减少了 0.418%。以上结果证明, 2D-MMT/PW 复合材料具有良好的热稳定性和循环性能, 在建筑储热调温领域具有优异的应用价值。

2.3 相变储能复合材料应用性能

前文通过对复合相变材料的表征和储热性能的研究, 证明 2D-MMT/PW 具有良好的储热性能及热稳定性, 并确定了 PW 与 CTAB 的最佳浓度比为 15:8。接下来, 将其添加到膨胀珍珠岩保温板中, 并对相变膨胀珍珠岩保温板的性能进行了研究。

图9为 2D-MMT/PW 添加量不同时制备的保温板的抗压抗折强度, 保温板尺寸分别为 100 mm×100 mm×50 mm 和 250 mm×150 mm×50 mm。膨胀珍珠岩保温板的抗压抗折强度随着 2D-MMT/PW 的百分含量的增加而降低。保温板的初始抗压强度为 0.64 MPa, 抗折强度为 0.41 MPa; 当复合材料的掺量为 5% 时, 抗压强度为 0.40 MPa, 抗折强度为 0.29 MPa, 强度分别下降了 37.5% 和 29.3%, 依然满足国家标

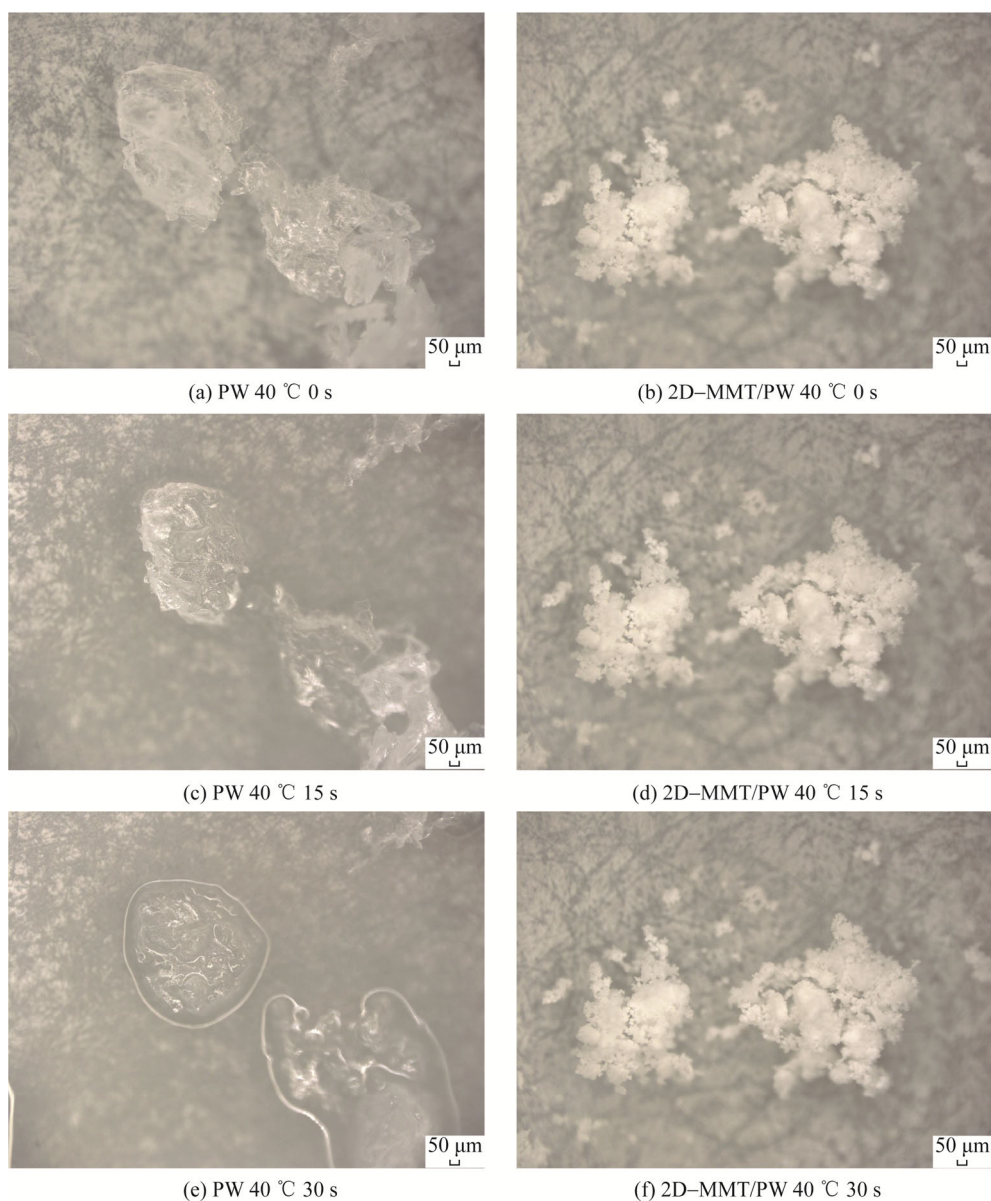


图 7 PW 和 2D-MMT/PW 的超景深图

Fig. 7 Ultra-depth-of-field images of PW and 2D-MMT/PW

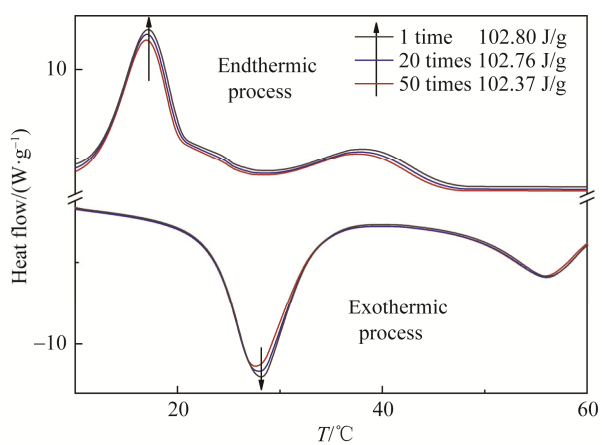


图 8 2D-MMT/PW 的热循环曲线

Fig. 8 DSC curves of heating/cooling cycles. of 2D-MMT/PW

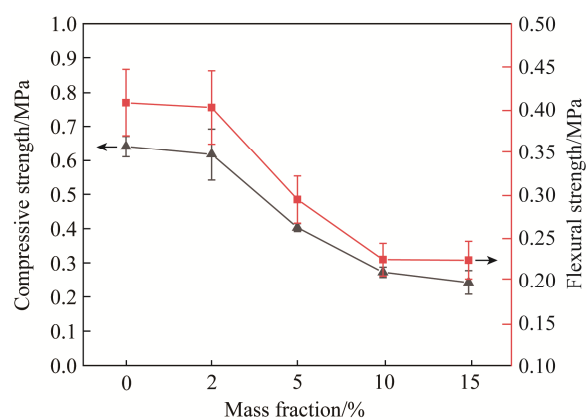


图 9 不同掺量的 2D-MMT/PW 保温板的抗压与抗折强度

Fig. 9 Compressive and Flexural strengths of 2D-MMT/PW thermal insulation material with different contents

准 GB/T5486—2008《无机硬质绝热制品试验方法》对抗压抗折强度的要求(抗压强度 ≥ 0.40 MPa, 抗折强度 ≥ 0.25 MPa); 当复合材料掺量为 10% 时抗压强度为 0.27 MPa, 抗折强度为 0.22 MPa, 强度分别下降了 57.8% 和 46.3%, 此时抗压抗折强度已经不能满足国标要求。抗压抗折强度下降原因归结于 2D-MMT/PW 复合材料与相变保温板其他材料间的碰撞、磨损以及体系中的高 pH 环境^[48]。

图 10 为 2D-MMT/PW 添加量不同时制备的保温板的导热系数。从图 10 可以看出, 随着 2D-MMT/PW 质量分数的增加, 导热率逐渐降低。当 2D-MMT/PW 的掺量 $\geq 5\%$ 时, 满足国家标准 GB/T10303—2015《膨胀珍珠岩绝热制品》对保温绝热材料导热性能的要求[导热系数 ≤ 1.2 W/(m·K)]; 2D-MMT/PW 含量为 15% 时, 导热系数比未添加相变材料的保温板降低了 22.9%。其原因是 MMT 的导热系数和界面传热系数较差, 限制了内部的对流传热^[49]。2D-MMT/PW 的加入, 增加了保温板的热阻, 使保温板具有更加优良的保温绝热性能。在实际应用过程中能够有效减少保温板的厚度与重量。从而减轻围护结构负荷, 节约经济成本。

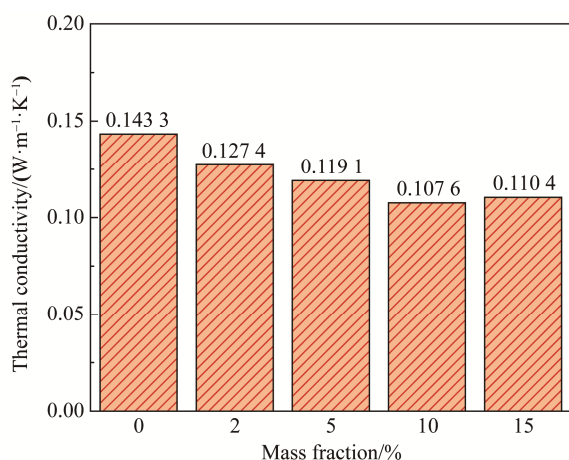


图 10 不同掺量的 2D-MMT/PW 保温板的导热系数

Fig. 10 Thermal conductivity of 2D-MMT/PW thermal insulation material with different content

通过模拟太阳光照射实验, 对 2D-MMT/PW 含量不同的保温板的储热性能进行了测试, 记录了内表面终点温度相同时的温度变化曲线, 如图 11 所示。未掺加复合材料的保温板在 33 min 时到达峰值温度, 冷却至室温所用时间为 53 min; 掺入质量分数为 2% 的复合材料的保温板在 43 min 时到达峰值温度, 冷却至室温所用时间为 70 min, 但此时导热性能不能满足国标要求; 掺入质量分数为 5% 的复

合材料的保温板在 46 min 时到达峰值温度, 冷却至室温所用时间为 71 min。在升温阶段峰值温度延迟了 13 min, 在降温阶段保温时间延长了 18 min, 能够在保证基本力学和导热性能的前提下, 实现热能的存储和温度的调节。相变保温板升到相同温度所用时间, 随添加的复合材料质量分数增加而增加, 相反, 降温的速率随着复合材料质量分数的增加而逐渐减缓。结果表明, 相变保温板具有显著的调节室内温度的能力, 能够在升温阶段明显的延迟峰值温度, 在降温阶段有效的保温。

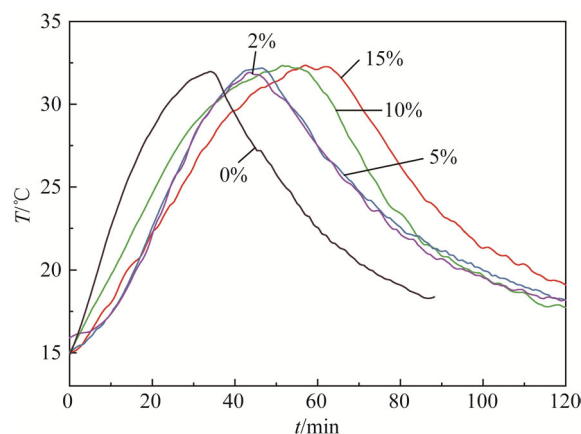


图 11 不同掺量的 2D-MMT/PW 保温板的温度变化曲线

Fig. 11 Temperature curves of 2D-MMT/PW thermal insulation material with different content

3 结论

以高度分散的二维蒙脱石纳米片为载体对石蜡进行封装, 制备了一种新型的 2D-MMT/PW 复合相变材料, 2D-MMT/PW 具有优异的储温调热性能和良好的热稳定性, 将其作为掺料应用于膨胀珍珠岩保温板中, 能够保证保温板力学性能的同时具有优异的热性能。具体结论如下:

1) 通过机械搅拌、冷冻/解冻和超声分散剥离 MMT, 制备了高度分散的二维蒙脱石纳米片 2D-MMT。制备的 2D-MMT 与 MMT 相比, (001) 面晶面间距由 1.23 nm 增加到 3.64 nm, 能够提供更多的吸附位点和更大的存储空间, 为相变材料的封装提供了一种新思路。

2) 探究了 PW 和 CTAB 浓度对复合相变储能材料储热性能的影响, CTAB 浓度固定, 相变复合材料的潜热值随着 PW 浓度的增加而增大, 最后趋于稳定; PW 浓度固定, 随着 CTAB 浓度的增加, 潜热值先增后减。PW 和 CTAB 的浓度比为 15:8 时, 2D-MMT/PW 相变储能复合材料的潜热值为

102.80 J/g, 对应的相变温度为 26.48 °C, PW 的包覆量为 35%~50%, PW 被 2D-MMT 纳米片紧密包覆, 且具有稳定的结构和良好的热稳定性, 可有效防止 PW 泄漏。

3) 将 2D-MMT/PW 应用到建筑保温板中, 保温板的导热系数随着 2D-MMT/PW 含量的增加由 0.143 3 W/(m·K) 下降到 0.107 6 W/(m·K), 有效提高了保温板的热阻, 对减轻保温板的质量和厚度有重要意义。当 2D-MMT/PW 的质量分数为 5% 时, 能够保证保温板力学性能的前提下, 在升温阶段将峰值温度延迟 13 min, 在降温阶段将保温时间延长 18 min, 这为新型建筑节能材料的研发和应用提供了理论和实践基础。

参考文献:

- [1] AGATHOKLEOUS R, BARONE G, BUONOMANO A, et al. Building façade integrated solar thermal collectors for air heating: experimentation, modelling and applications[J]. *Appl Energy*, 2019, 239: 658–679.
- [2] MENG X, YAN B, GAO Y, et al. Factors affecting the in situ measurement accuracy of the wall heat transfer coefficient using the heat flow meter method[J]. *Energy Build*, 2015, 86: 754–765.
- [3] ÁLVAREZ S, CABEZA L F, RUIZ-PARDO A, et al. Building integration of PCM for natural cooling of buildings[J]. *Appl Energy*, 2013, 109: 514–522.
- [4] ZHOU D, ZHAO C Y, TIAN Y. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications[J]. *Appl Energy*, 2012, 92: 593–605.
- [5] KALNÆS S E, JELLE B P. Phase change materials and products for building applications: A state-of-the-art review and future research opportunities[J]. *Energy Build*, 2015, 94: 150–176.
- [6] LIN Y, JIA Y, ALVA G, et al. Review on thermal conductivity enhancement, thermal properties and applications of phase change materials in thermal energy storage[J]. *Renew Sus Energy Rev*, 2018, 82: 2730–2742.
- [7] GAO Y, HE F, XU T, et al. Thermal performance analysis of sensible and latent heat thermal energy storage tanks: A contrastive experiment[J]. *J Build Eng*, 2020, 32: 101713.
- [8] LIU C, RAO Z, ZHAO J, et al. Review on nanoencapsulated phase change materials: Preparation, characterization and heat transfer enhancement[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 814–826.
- [9] SUN X, JOVANOVIĆ J, ZHANG Y, et al. Use of encapsulated phase change materials in lightweight building walls for annual thermal regulation[J]. *Energy*, 2019, 180: 858–872.
- [10] KUZNIK F, VIRGONE J. Experimental assessment of a phase change material for wall building use[J]. *Appl Energy*, 2009, 86(10): 2038–2046.
- [11] AL-SAAD I S N, ZHAI Z. Modeling phase change materials embedded in building enclosure: A review[J]. *Renew Sus Energy Rev*, 2013, 21: 659–673.
- [12] ALVA G, LIN Y, LIU L, et al. Synthesis, characterization and applications of microencapsulated phase change materials in thermal energy storage: A review[J]. *Energy Build*, 2017, 144: 276–294.
- [13] MEMON S A. Phase change materials integrated in building walls: A state of the art review[J]. *Renew Sus Energy Rev*, 2014, 31: 870–906.
- [14] LV P, LIU C, RAO Z. Review on clay mineral-based form-stable phase change materials: Preparation, characterization and applications[J]. *Renew Sus Energy Rev*, 2017, 68: 707–726.
- [15] CÁRDENAS-RAMÍREZ C, GÓMEZ M, JARAMILLO F. Characterization of a porous mineral as a promising support for shape-stabilized phase change materials[J]. *J Energy Storage*, 2019, 26: 101041–101049.
- [16] HUANG X, CHEN X, LI A, et al. Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications[J]. *Chem Eng J*, 2019, 356: 641–661.
- [17] WANG Y, MIAO W, HE X, et al. Stearic-capric acid/porous nanoceramics as a novel form-stable composite phase change material (FSPCM) for thermal energy storage[J]. *Mater Lett*, 2019, 239: 105–108.
- [18] YU H, LI C, ZHANG K, et al. Preparation and thermophysical performance of diatomite-based composite PCM wallboard for thermal energy storage in buildings[J]. *J Build Eng*, 2020, 32: 101753.
- [19] HE Y, ZHANG X, ZHANG Y. Preparation technology of phase change perlite and performance research of phase change and temperature control mortar[J]. *Energy Build*, 2014, 85: 506–514.
- [20] FU X, LIU Z, XIAO Y, et al. Preparation and properties of lauric acid/diatomite composites as novel form-stable phase change materials for thermal energy storage[J]. *Energy Build*, 2015, 104: 244–249.
- [21] RAMAKRISHNAN S, SANJAYAN J, WANG X, et al. A novel paraffin/expanded perlite composite phase change material for prevention of PCM leakage in cementitious composites[J]. *Appl Energy*, 2015, 157: 85–94.
- [22] LI A, WANG J, DONG C, et al. Core-sheath structural carbon materials for integrated enhancement of thermal conductivity and capacity[J]. *Appl Energy*, 2018, 217: 369–376.
- [23] WU L, LIU Q, WANG X, et al. Preparation of two-dimensional nano montmorillonite/stearic acid energy storage composites with excellent stability and heat storage property[J]. *Appl Clay Sci*, 2020, 191: 105614.
- [24] ZHANG S, LIU Q, CHENG H, et al. Combined experimental and theoretical investigation of interactions between kaolinite inner surface and intercalated dimethyl sulfoxide[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, 331: 234–240.
- [25] WANG Y, ZHENG H, FENG H X, et al. Effect of preparation methods on the structure and thermal properties of stearic acid/activated montmorillonite phase change materials[J]. *Energy Build*, 2012, 47: 467–473.
- [26] SONG S, DONG L, CHEN S, et al. Stearic-capric acid eutectic/activated-attapulgite composite as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. *Energy Convers Manag*, 2014, 81: 306–311.
- [27] MEHRALI M, TAHAN LATIBARI S, MEHRALI M, et al. Preparation of nitrogen-doped graphene/palmitic acid shape stabilized composite phase change material with remarkable thermal properties for thermal energy storage[J]. *Appl Energy*, 2014, 135: 339–349.
- [28] YI H, ZHAN W, ZHAO Y, et al. A novel core-shell structural montmorillonite nanosheets/stearic acid composite PCM for great promotion of thermal energy storage properties[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2018, 192: 57–64.

- [29] PENG K, FU L, LI X, et al. Stearic acid modified montmorillonite as emerging microcapsules for thermal energy storage[J]. *Appl Clay Sci*, 2017, 138: 100–106.
- [30] AKHIANI A R, MEHRALI M, TAHAN LATIBARI S, et al. One-step preparation of form-stable phase change material through self-assembly of fatty acid and graphene[J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(40): 22787–22796.
- [31] HU Y, SONG S, LOPEZ-VALDIVIESO A. Effects of oxidation on the defect of reduced graphene oxides in graphene preparation[J]. *J Colloid Interf Sci*, 2015, 450: 68–73.
- [32] HRACHOVÁ J, KOMADEL P, FAJNOR V Š. The effect of mechanical treatment on the structure of montmorillonite[J]. *Mater Lett*, 2007, 61(16): 3361–3365.
- [33] ZHANG X, YI H, ZHAO Y, et al. Study on the differences of Na- and Ca-montmorillonites in crystalline swelling regime through molecular dynamics simulation[J]. *Adv Powder Technol*, 2016, 27(2): 779–785.
- [34] BAI H, ZHAO Y, ZHANG X, et al. Correlation of exfoliation performance with interlayer cations of montmorillonite in the preparation of two-dimensional nanosheets[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(7): 3908–3922.
- [35] YI H, ZHANG X, ZHAO Y, et al. Molecular dynamics simulations of hydration shell on montmorillonite (001) in water[J]. *Surf Interface Anal*, 2016, 48(9): 976–980.
- [36] BRIGATTI M F, GALAN E, THENG B K G. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals[M]. *Developments in Clay Science*, Elsevier, 2006: 19–86.
- [37] CHEN T, YUAN Y, ZHAO Y, et al. Preparation of montmorillonite nanosheets through freezing/thawing and ultrasonic exfoliation[J]. *Langmuir*, 2019, 35(6): 2368–2374.
- [38] CHEN L, ZHAO Y, CHEN T, et al. Correlation of aspect ratio of montmorillonite nanosheets with the colloidal properties in aqueous solutions[J]. *Results Phys*, 2019, 15: 102526.
- [39] ZHONG Y, WANG S-Q. Exfoliation and yield behavior in nanodispersions of organically modified montmorillonite clay[J]. *J Rheol*, 2003, 47(2): 483–495.
- [40] RESENDE R F, LEAL P V B, PEREIRA D H, et al. Removal of fatty acid by natural and modified bentonites: Elucidation of adsorption mechanism[J]. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects*, 2020, 605: 125340.
- [41] MOSLEMIZADEH A, KHEZERLOO-YE AGHDAM S, SHAHBAZI K, et al. Assessment of swelling inhibitive effect of CTAB adsorption on montmorillonite in aqueous phase[J]. *Appl Clay Sci*, 2016, 127–128: 111–122.
- [42] CHEN C, LIU X, LIU W, et al. A comparative study of myristic acid/bentonite and myristic acid/Eudragit L100 form stable phase change materials for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Mater Solar Cells*, 2014, 127: 14–20.
- [43] KRAUSS T N, BARRENA E, LOHMÜLLER T, et al. Growth mechanisms of phthalocyanine nanowires induced by Au nanoparticle templates[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13(13): 5940–5944.
- [44] SARI A. Fabrication and thermal characterization of kaolin-based composite phase change materials for latent heat storage in buildings[J]. *Energy Build*, 2015, 96: 193–200.
- [45] CAI Y, SONG L, HE Q, et al. Preparation, thermal and flammability properties of a novel form-stable phase change materials based on high density polyethylene/poly(ethylene-co-vinyl acetate)/organophilic montmorillonite nanocomposites/paraffin compounds[J]. *Energy Convers Manag*, 2008, 49(8): 2055–2062.
- [46] 孙垦. 天然粘土矿物的有机改性及其对阴离子型 PPCPs 的吸附研究[D]. 中国地质大学(北京), 2016.
- SUN Ken. Organic modification of natural clay minerals and the adsorption study of anionic PPCPs (in Chinese, dissertation). Beijing: China University of Geosciences, 2016.
- [47] 吴良兴. 有机柱撑蒙脱石负载 ZnTiO₃-TiO₂ 复合材料制备、表征及其光催化性能研究[D]. 华南理工大学, 2016.
- WU Liangxing. Preparation, characterization and photoelectrocatalytic performance of ZnTiO₃-TiO₂ loaded by organic pillared montmorillonite (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [48] HUNGER M, ENTROP A G, MANDILARAS I, et al. The behavior of self-compacting concrete containing micro-encapsulated Phase Change Materials[J]. *Cem Concr Compos*, 2009, 31(10): 731–743.
- [49] LIU C, LUO C, XU T, et al. Experimental study on the thermal performance of capric acid-myristyl alcohol/expanded perlite composite phase change materials for thermal energy storage[J]. *Solar Energy*, 2019, 191: 585–595.