

共晶盐低温反复相变的晶体变化

黎涛, 于亮, 宋文吉, 张建军, 冯自平

中国科学院广州能源研究所, 广州 510640

摘要 以氯化钠作为共晶盐研究对象, 探讨共晶盐反复多次的低温液-固相变后的晶体变化趋势。通过 X 射线衍射仪, 对试样相变前后的晶体的晶面间距、粒径等参数进行分析, 判断其晶体结构的变化趋势。通过同步热分析仪、电导率仪, 分析试样相变前后的潜热、电导率的变化趋势。分析结果表明, 共晶盐经过反复多次的相变后, 晶体粒径从微米级逐渐向纳米级转变, 有向无定形非晶体转化的趋势; 同时, 相变温度、潜热与电导率呈下降趋势。

关键词 共晶盐; 低温; 相变; 晶体; 非晶体

中图分类号 TQ115

文献标志码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2013.h2.014

Crystal Changes of Eutectic Salt After Cryogenic Repeated Phase Transition

LI Tao, YU Liang, SONG Wenji, ZHANG Jianjun, FENG Ziping

Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract Sodium chloride was researched as the eutectic salt, and its crystal change after cryogenic repeated liquid-solid phase transition was analyzed by using an X-ray diffractometer. The analysis results show that the crystal grain size changes from micron to nanoscale, having the trend to form amorphous. At the same time, phase-transition temperature, latent heat and conductivity were declining.

Keywords eutectic salt; cryogenic; phase transition; crystal; amorphous

相变蓄能是近年来能源领域提出的新概念, 它是利用相变材料(PCM)在物态变化(主要是固-液变化)时吸收或放出大量潜热的性能来解决热能在供求时间和空间不匹配的矛盾, 如食品冷藏运输、电力负荷峰谷差以及太阳能、风能和海洋能的间隙性、工业窑炉的间断运行等^[1]。共晶盐相变材料(Eutectic Phase Change Materials, EPCM)是目前关注的热点。其中, 氯化钠(NaCl)以其潜热值高、过冷度低、原材料广泛、价格低等特点成为低温相变蓄冷材料, 可应用于低温相变蓄冷冷柜、低温相变蓄冷箱^[2]。而相变蓄冷材料在系统中的固-液变化是循环反复多次进行的, 因此要求具有较好的物质结构稳定性, 以保证系统的正常运行。本文中以 NaCl 作为共晶盐试样, 对其反复相变后的物态在 X 衍射扫描表征, 以其表现的潜热、相变温度和电导率参数, 讨论共晶盐在反复相变后的晶体变化趋势。

1 实验部分

1.1 试剂

NaCl (分析纯, 广州化学试剂厂), 用去离子水配制成 10% 溶液。

1.2 实验装置与条件

X 射线衍射仪: 采用荷兰帕纳科公司(Panalytical)生产的 X'Pert Pro X 射线衍射仪, Cu/K α 靶 ($\lambda=154060\text{\AA}$), X' Celerator 探测器, 管压 40kV, 管流 40mA, Ni 滤波, 连续扫描, 扫描范围 5°~80°, 扫描速度 0.417782°/s, 扫描时间 2.99min。

差示扫描量热仪: 德国 Netzsch 公司 DSC 204F1, N₂ 气氛 (20mL/min), 从室温以 5°C/min 降温至 -70°C, 恒温 5min, 再以 5°C/min 升温至 30°C, 记录升温曲线。

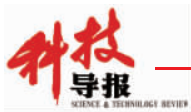
电导率仪: 上海雷磁新泾仪器有限公司 DDS-11A。

低温恒温槽: THD-2030 温控范围为 -50°C~50°C, 冷冻液

收稿日期: 2013-03-28; 修回日期: 2013-05-02

基金项目: 广东省中国科学院全面战略合作重点项目(2012B091100275)

作者简介: 黎涛, 高级工程师, 研究方向为先进蓄能材料的分析和研发, 电子信箱: litao@ms.giec.ac.cn



纯度为大于 99% 的乙二醇。

1.3 样品处理

将 10% 的 NaCl 溶液盛入塑料瓶中，密封，置于低温槽中。低温槽温度降至 -20℃，使 NaCl 溶液转变为固体，保持 -20℃，8h，关闭制冷，使槽温自然回升，瓶内的固相返回液相。如此循环降温升温 50 次后，取出密封瓶，待样品恢复常温后，吸取部分溶液，该溶液即为试样。

将试样分为 3 份，第 1 份置红外灯下烤干，然后在 550℃ 下灼烧 2h，冷却后研磨至 250 目，用 X 射线衍射仪扫描；第 2 份用差示扫描量热仪分析热焓。同时以未做相变处理的 10% NaCl 溶液作为原样，与试样同组处理比对。

2 结果与讨论

2.1 NaCl 相变前后 X 衍射扫描图谱比较

NaCl 相变前的原样与反复相变后的试样经 XRD 扫描后的谱图见图 1。从整体谱图上看，二者无明显差别，但局部放大的衍射峰可发现较大的变化。以晶面 [200] 图 2 为例，试样衍射角前移，晶面间距增加，峰高下降。将各个晶面的衍射角 $\Delta\theta$ 、晶面间距 Δd 、峰高 Δh 、半峰宽 Δf 的相变前后的差值列于

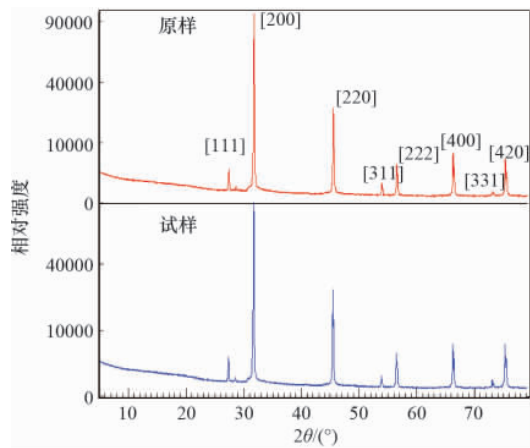


图 1 NaCl 原样与试样的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD spectrogram of NaCl original and tested samples

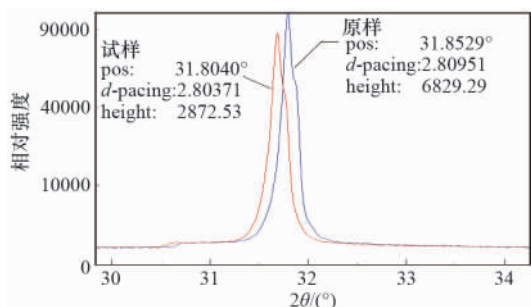


图 2 原样与试样在晶面 [200] 的比较
Fig. 2 Comparison of XRD results at crystal face [200] for original and tested samples

表 1 (表中下标 1 为原样，下标 2 为试样)。从表 1 可以看出，与原样比较，试样大多数晶面的衍射角前移、晶面间距增加、峰强减小、半峰宽增加的趋势。

表 1 NaCl 原样与试样 XRD 各项参数差值

Table 1 Difference of XRD parameters between original and tested samples of NaCl

晶面 (hkl)	$\Delta\theta(2\theta)$ ($\theta_1-\theta_2$)	Δd (d_1-d_2)	Δh (cts) (h_1-h_2)	$\Delta f(2\theta)$ (f_1-f_2)
111	-0.0306	0.00354	79.77	-0.0886
200	-0.0489	0.00420	-3956.76	-0.0296
220	-0.0187	0.00078	-459.92	0
311	-0.0185	0.00054	-0.45	-0.0295
222	-0.0010	0.00002	-154.56	0
400	0.0092	-0.00017	-322.53	0.0885
331	-0.0175	0.00133	-18.46	-0.0778
420	-0.0079	-0.00094	-214.06	0.1044
平均	-0.01674	0.00116	-630.87	-0.004075

2.2 NaCl 相变后晶形变化分析

根据晶体学公式(1)，推算出氯化钠的晶面数据^[3](表 2)。

$$m = \lambda / Bdc \cos\theta \quad (1)$$

表 2 NaCl 原样与试样各晶面参加衍射的晶面数比较
Table 2 Crystal surface number of NaCl original and tested samples

晶面 (hkl)	原样晶面数	试样晶面数
111	4.86	4.78
200	6.98	5.57
220	8.23	10.27
311	12.47	8.30
222	8.79	10.56
400	12.81	12.80
331	10.39	18.16
420	12.62	12.61
平均	9.64	10.38

表 2 显示，经过反复相变后，NaCl 晶体参加反射的晶面数明显增加，晶面数增值 $\Delta m = 5.89$ ，表明试样的单晶数量增加。晶面数量增加但峰强却减小，这两个参数呈反比关系，表明参加反射的晶面数增加但晶面面积却减小了。

从表 1 还可以看出，试样的半峰宽值有增加趋势。根据 X 衍射原理，当晶粒达到 $1\mu\text{m}$ 时，才能形成敏锐的衍射谱图，当晶粒 $< 100\text{nm}$ 以后，由于晶体的结构完整性的下降，无序度增加，衍射峰变宽，布拉格角增加。晶粒越小，宽化越明显，直至转变为散漫峰^[4]。由 Scherrer 公式

$$D = k\lambda / \beta \cos\theta \quad (2)$$

计算晶体粒径，表 3 显示经过 50 次相变后的试样晶体粒径减小了 1.02%。

表1 还显示试样晶面间距增加,根据立方晶系的面间距公式

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad (3)$$

面间距增大,晶面指数不变,晶胞直径增大。

该结果与单晶粒径减小、晶面数增加、衍射角前移的现象结合可以推断:相变行为在晶体内部形成张力,拉长晶胞直径,当张力超过晶体承受极限时,晶体碎裂成较小体积的晶体,同时出现少量无定形的非晶体,参加反射的晶体面积减少,但晶面增加;随着相变次数持续累加,非晶体数量越来越多,晶体数量则越来越少,最后全部转变为非晶体。

表3 NaCl 原样与试样粒径比较(根据晶面半峰宽计算)
Table 3 Granule diameter of NaCl original and tested samples

晶面(hkl)	原样粒径/nm	试样粒径/nm
111	136.3	131.9
200	196.7	133.2
220	139.0	205.1
311	212.2	108.7
222	115.7	145.5
400	153.0	153.0
331	96.0	159.5
420	122.4	122.4
平均	146.4	144.9

2.3 原样与试样 DSC 扫描分析

采用 DSC 扫描第 2 组样品,扫描结果见图 3 和图 4。图 3 显示 10% 的 NaCl 溶液相变潜热为 294.1J/g, 经过 50 次相变后,试样的相变潜热值为 281.4J/g, 比原样降低 4.3%, 相变温度下降 1.1℃, 结果表明反复相变可能导致水合晶体生长减慢及生长起始温度下降。从潜热值的变化推测,试样的相变物质减小,导致储热性能下降^[9]。

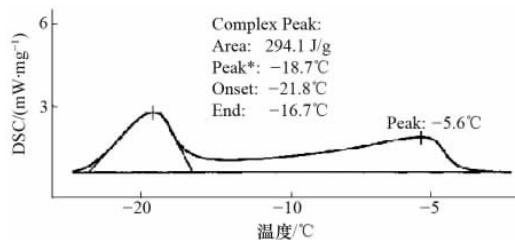


图3 10%NaCl 原样 DSC 扫描图

Fig. 3 DSC scan diagram of 10% NaCl solution

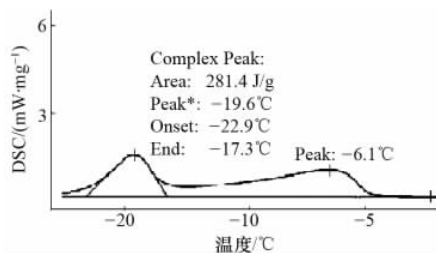


图4 反复相变后的 10%NaCl 试样的 DSC 扫描图

Fig. 4 DSC scan diagram of 10% NaCl after solution repeated phase transition

2.4 原样与试样电导率分析

将经过 10、20、30、40、50 次相变的试样与原样分别稀释 20 倍,测量电导率,结果见图 5。未相变的溶液电导率为 9.16ms·cm⁻¹, 相变 30 次溶液电导率为 9.04ms·cm⁻¹, 相变 50 次溶液电导率为 8.78ms·cm⁻¹, 呈现明显的下降趋势。

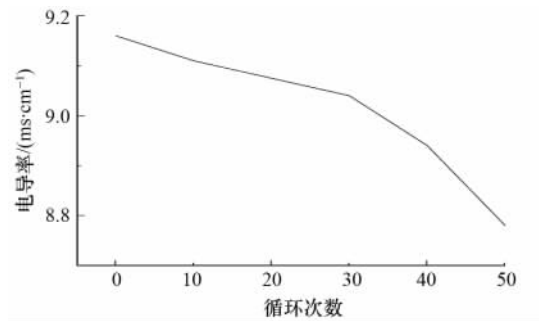


图5 NaCl 溶液反复相变后的电导率

Fig. 5 Conductivity of NaCl after solution repeated phase transition

3 结论

采用氯化钠共晶盐作为相变介质, 经过反复多次的液-固相变后, NaCl 晶体在相变过程产生内应力, 导致晶体碎裂成更细小的晶粒, 相变潜热和相变温度下降, 电导率下降。共晶盐晶体碎裂成较小粒径晶体, 非晶体数量增加, 当相变次数累加到一定程度时, 共晶盐将全部转变为非晶体。本试验表明, 相变行为能够导致共晶盐结构不稳定, 选用共晶盐作为相变材料时应审慎考虑这一点, 同时, 采取针对性的措施延缓相变应力作用是相变材料研发必须考虑的因素。

参考文献 (References)

- [1] 张仁元. 相变材料与相变蓄能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 1-5.
Zhang Renyuan. Phase change materials and phase change energy storage technology[M]. Beijing: Science Press, 2009: 1-5.
- [2] Wang L, Meng D. Fatty acid eutectic/polymethyl methacrylate composite as form-stable phase change material for thermal energy storage [J]. Applied Energy, 2010, 87(8): 2660-2665.
- [3] 周玉, 武高辉. 材料分析测试技术 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007: 42-50.
Zhou Yu, Wu Gaohui. Materials analysis and testing technology [M]. Harbin: Haerbian University Press, 2007: 42-50.
- [4] 祁景玉. X 射线结构分析[M]. 上海: 同济大学出版, 2004: 72-75.
Qi Jingyu. X-ray structure analysis[M]. Shanghai: Tongji University Press, 2004: 72-75.
- [5] Zuo J, Li W, Weng L. Thermal performance of caprylic acid/1-dodecanol eutectic mixture as phase change material (PCM) [J]. Energy and Buildings, 2011, 43: 207-210.
- [6] Alkan C, Canik G, Dunya H, et al. Synthesis and thermal energy storage properties of ethylene dilauroyl, dimyristoyl, and dipalmitoyl amides as novel solid-liquid phase change materials [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95(4): 1203-1207.

(责任编辑 赵业玲)