

以棕榈酸为基的复合相变材料的制备和表征

张 静, 孟氏, 陈念贻
(上海大学理学院, 上海 200444)

摘要: 采用溶胶—凝胶法, 以正硅酸乙酯(TEOS)和棕榈酸(PA)为主原料, 制备了一种有机—无机纳米复合相变材料(CPCM)。在研究了加水量、溶剂量、pH值、温度以及PA的百分含量对材料制备影响的基础上, 进行了实验条件的优化。用扫描电镜、红外光谱分析、差示扫描量热分析研究了其结构与性能, 结果表明, 该复合材料为纳米级颗粒的聚集体, 具有良好的储热能力和循环热稳定性, 有望用于太阳能利用等领域。

关键词: 棕榈酸; 溶胶—凝胶法; 复合材料; 相变; 储热

中图分类号: TK02

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X(2006)01—0009—05

相变储能材料是利用材料在相变时吸热或放热来进行储能或释能的, 这种材料的能量密度较高, 而且利用其在相变时温度近似恒定的特性, 可以控制体系的温度。目前它们已经应用于太阳能利用^[1]、节能建筑材料和构件^[2]、废热余热的回收利用^[3]、冷藏系统^[4]、保温服装^[5]等领域。目前研究较多的相变材料有结晶水合盐类、石蜡和脂肪酸类等。但现有的一些单组分相变材料在使用中存在着种种不足, 例如: 结晶水合盐通常存在过冷和相分离现象; 而有机类的相变材料则导热性能较差、易挥发、易燃烧等。随着应用研究的不断深入, 现有的单组分相变材料由于种类有限或所存在的不足难以满足实际应用的需要, 因而研究开发复合相变材料已引起研究者的关注。复合相变储能材料主要指性质相似的二元或多元化合物的一般混合体系或低共熔体系^[6, 7, 8]、形状稳定的固—液相变材料^[9]、无机—有机复合相变材料^[10]等。由于当材料达到纳米级之后, 材料的表面、界面以及晶粒的内部结构都发生了显著的变化, 以致材料的性能也产生较大的变化。因此, 探索制备纳米结构的复合相变储能材料有着重要的意

义。

溶胶—凝胶(Sol-gel)法合成纳米复合材料的特点是反应条件温和, 两相分散均匀, 改变反应组分可制备多种具有不同性能的聚合物基纳米复合材料。用正硅酸乙酯(TEOS)和硬脂酸通过Sol-gel反应制备纳米复合相变材料已见报导^[11]。但由于硬脂酸容易挥发, 在制备和实际应用过程中会造成一些不便。本工作选择相变潜热大、无毒无腐蚀、不挥发且价格较便宜的棕榈酸(PA)作为主储热材料, 采用溶胶—凝胶法, 制备了以棕榈酸为基的硅系纳米复合相变材料并进行了储热性能的表征。

1 实验部分

1.1 实验试剂和仪器

PA(分析纯, 上海来泽精细化学品厂出品); TEOS(分析纯, 中国医药集团上海化学试剂公司); 无水乙醇(分析纯, 上海振兴化工一厂); 盐酸(分析纯, 上海振兴化工二厂); 去离子水。

85—2型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器

收稿日期: 2005—08—03

作者简介: 张静(1979—), 女, 河北黄骅市, 硕士, 从事物理化学研究。

厂); DHG-9023A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司); AVATAR370 型傅立叶红外光谱仪(美国), JSM-6700 型场发射高分辨扫描电子显微镜(日本电子 JEOL) 和 STA409PC 综合热分析仪(德国耐驰)。

1.2 实验方法

采用 TEOS 为前驱体, 以 PA 为相变材料的主体, 无水乙醇为溶剂, 盐酸为催化剂进行溶胶-凝胶反应。按一定比例取 TEOS、无水乙醇、去离子水若干毫升置于烧杯中, 然后加入盐酸调节 pH 值。将溶液置于磁力搅拌器上加热搅拌, 随后称取一定量的 PA, 使之熔融备用。加热搅拌 90 min 后, 把熔融的 PA 加入溶液中, 继续搅拌 60 min 后停止。先将溶胶置于水浴中陈化得到湿凝胶, 然后放入烘箱中于 80 °C 下烘干直至产品恒重, 得到白色固体。

2 结果及讨论

2.1 实验条件的控制与复合相变材料的结构表征

2.1.1 实验条件的优化

在 Sol-gel 法过程中, 终产品的结构已在

溶胶中初步形成, 先驱体正硅酸乙酯的水解和聚合反应是确定溶胶结构的主要反应。加水量过大, 溶质水化度增加, 胶体中含水量增大, 粘度小, 凝胶时间延长; 而加水量过小时, 其粘度变化很快, 出现凝聚不均而转变为沉淀状态。实验过程中, 有时会出现复合材料外观不均匀的现象, 即胶体出现分层现象, 这与溶胶合成过程中乙醇的量有密切关系。乙醇加入过多, 陈化时间长, 而且凝胶形成后会包裹大量的醇, 使之在干燥过程中随着醇的大量挥发而导致凝胶质量变差; 如果醇量过少则不能使溶质充分分散, 产生分层现象, 得到透明度和硬度均不同的混合颗粒。大量实验表明, 当乙醇与 TEOS 的摩尔比为 3~4 时所得到的复合材料比较均匀。

本实验研究了盐酸催化 pH 值在 1~5 范围内的酸性条件和氨水催化 pH 值大于 7 的碱性条件下, pH 值的变化对溶胶-凝胶性质的影响, 见表 1。pH 值对陈化时间及凝胶质量有较大的影响, 溶胶-凝胶转化速度随 pH 值增大而加快。在 pH 值大于 7 的碱性条件下进行反应, 会引起溶胶凝聚, 溶胶被迅速破坏生成白色不透明的胶状。可见, 以盐酸作催化剂, pH 值约为 3 时, 溶胶在较短的陈化时间内能形成高质量的凝胶。

表 1 pH 值变化对溶胶凝胶性质的影响

Table 1 Effect of changes of pH on sol-gel properties

pH 值	1	2	3	4	5	>7
凝胶时间/h	200	90	45	30	22	很短
凝胶状况	析晶	透明块状	透明块状	有少量粉末	有较多粉末	粉末状

温度对溶胶的稳定性、溶胶向凝胶的转化及凝胶质量影响较大。因此控制合适的温度, 对溶胶的稳定及胶凝时间是非常重要的。本实验选择在 60 °C 下进行反应, 陈化时间较短, 且所得凝胶质量较好。

2.1.2 复合材料的结构表征

将实验制得的复合相变材料(CPCM)、二氧化硅(SiO₂)和实验用 PA 进行红外光谱测试, 其谱图如图 1 所示。从图 1 可知, 第一条曲线与纯二氧化硅的红外光谱图相吻合, 第二条曲线为 PA 的红外光谱图, 第三条曲线在出峰位置

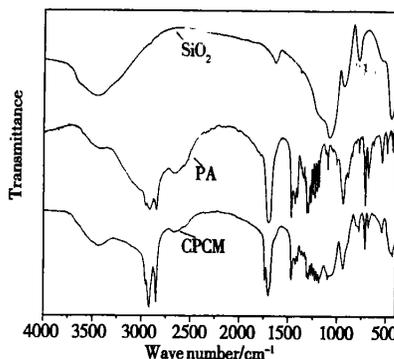
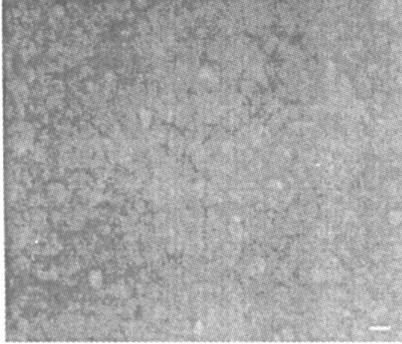


图 1 样品的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of the samples

上是前两条曲线的叠加, 没有新的特征峰出现。说明在所制得的复合材料中并没有新的基团生成, 棕榈酸与二氧化硅仅仅是嵌合的关系, 没有生成新的物质。

将实验制得的复合相变材料用扫描电镜观



(a)



(b)

图 2 复合材料扫描电镜图

Fig. 2 SEM photograph of the composite material

2.2 复合相变材料的储热性能

2.2.1 PA 百分含量对相变温度与相变潜热的影响

采用差示扫描量热法(DSC)分析测定复合材料的相变温度及相变潜热。图 3(a)和(b)分别是纯棕榈酸和 PA 添加量为 43.2% 的复合材料的 DSC 曲线图。纯棕榈酸的相变温度为 65.1 °C, 相变潜热为 204.7 J/g。

主储热材料 PA 的含量直接影响复合材料的储热性能。将在相同的母体材料中加入不同量的 PA 所制得的复合材料作 DSC 测试, 结果表明复合材料的相变温度与纯棕榈酸相比, 均有一定程度的下降。较低的相变温度有利于材料在太阳能领域的应用。PA 质量百分含量为 11.4%、22.2%、32.9%、43.2% 和 53.3% 时, 复合材料的相变热分别为 54.1 J/g、98.6 J/g、136.7 J/g、180.6 J/g 和 142.5 J/g。可知, 当 PA 含量小于 43.2% 时, 复合材料的储热能力与 PA 含量成正比例关系; 当 PA 为 53.3% 时, 相变热有所下降。此外, 复合材料的相变热均比 PA 与二氧化硅相同比例简单混合物的相变热高, 这与文献^[11]中报道硬脂酸-二氧化硅复合材

料所得结论是相似的。如图 2, (a) (放大 4 000 倍) 和 (b) (放大 3 000 倍) 分别是 PA 质量百分数为 22.2% 和 53.3% 的复合材料的 SEM 图。由图上标尺(长度代表 100 nm)可知颗粒大小主要分布在 50 ~ 70 nm 之间。

料所得结论是相似的。

从图 2 可知, 复合材料中 PA 与二氧化硅是在纳米级水平上复合形成的。复合前后材料发生的都是 PA 纯物质的相变行为, 但从微观上来说, 形成复合材料后, PA 相当于是在 SiO₂ 的纳米结构孔洞中发生的相变行为, 与纯物质宏观的结晶相变行为有着本质的区别, 从而可能导致材料热性能上的变化。一定量的二氧化硅所能包裹的 PA 量是有限的, 当达到饱和之后, 过量的 PA 会附着在颗粒的表面, 如图 2(a) 中颗粒比较均匀致密, 而图 2(b) 中可见材料不均匀, 且有较多白色物质即过量的 PA 附着。

2.2.2 复合相变材料的循环热稳定性

结合上面的讨论, 我们选择质量较好、相变潜热较高的几个复合材料样品进行循环热稳定性的测试。在 0 °C 的低温环境和 80 °C 的温度下分别进行 10 次、30 次、60 次、100 次和 150 次储放热循环之后, 再进行 DSC 测试。结果表明 PA 质量百分数分别为 22.2%、32.9%、43.2% 的 CPCM 在经历 150 次储放热期间, 相变温度变化范围分别为 -0.6 ~ 0.3 °C、-0.5 ~ 0.1 °C、-0.5 ~ 0.4 °C; 相变潜热变化范围分别为 -1.8% ~ 0.4%、-4.2% ~ -0.1%、-3.4% ~ -0.4%,

相变潜热变化情况如表 2。从分析结果来看,随着储放热循环次数的增多,CPCM 的相变温度和相变潜热的变化不是很规则的,但都在很

小的范围内,初步证明这三种组成的材料储热能力稳定,有进一步研究的价值。

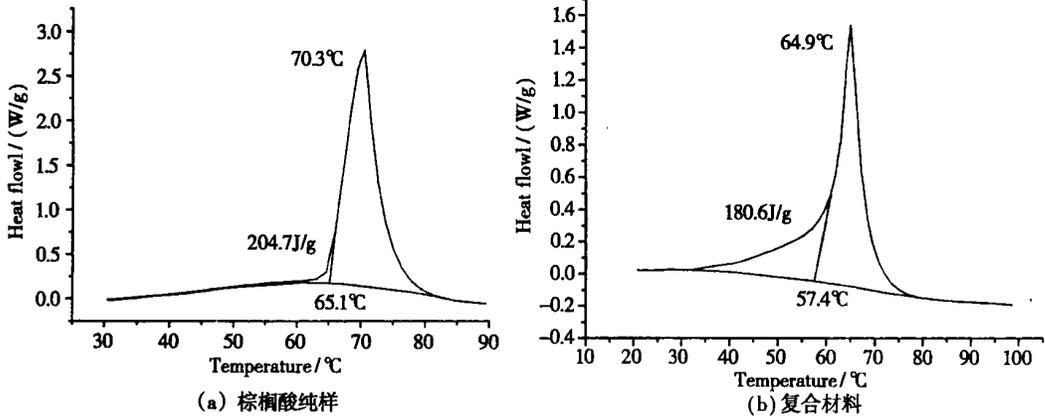


图 3 样品的 DSC 曲线图(J/g)

Fig. 3 DSC curve of the samples

表 2 多次储放热循环后的相变潜热

Table 2 Fusion heats(J/g) of the CPCM^s after repeated thermal cycles

PA/ %	储放热循环次数					
	0	10	30	60	100	150
22.2%	98.6	99.0	98.2	98.0	96.8	97.1
32.9%	136.7	136.5	134.0	134.2	132.5	130.8
43.2%	180.6	179.8	178.3	176.1	174.4	175.5

3 结 论

采用溶胶—凝胶法制备了 PA—SiO₂ 纳米复合相变材料。讨论了加水量、溶剂量、pH 值、温度以及 PA 百分含量对材料制备的影响,用扫描电镜、红外光谱分析、差示扫描量热法对材料进行了表征,并分析了几种材料的循环热稳定性。结果表明:在 60℃ 下,各组分配比 (TEOS :无水乙醇 :去离子水摩尔比) 为 1 :4 :8 时,PA 质量百分数分别为 22.2%、32.9%、43.2% 的 CPCM 储热量较大,储热能力稳定。该系列 CPCM 中棕榈酸的储热能力相对比纯棕榈酸强,储热量大,这说明棕榈酸与二氧化硅复合后提高了其单位储热能力。而且,由于二氧化硅的导热系数较大,相应地复合材料的导热系数比纯有机酸的导热系数大,提高了相变储

热材料的储放热速度,从而提高了相变储热材料对热能储存的利用效率。有关这种相变材料的传热特性和工程实际应用有待进一步研究。

参考文献:

- [1] D. Buddhi, S. D. Shama, Atul Shama. Thermal performance evaluation of a latent heat storage unit for late evening cooking in a solar cooker having three reflectors[J]. Energy Conversion and Management, 2003, 44: 809—817.
- [2] T. Lee, D. W. Hawes, D. Banu, et al. Control aspects of latent heat storage and recovery in concrete[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 62: 217—237.
- [3] K. Nagano, K. Ogawa, T. Mochida, et al. Thermal characteristics of magnesium nitrate hexahydrate and magnesium chloride hexahydrate mixture as a phase change material for effective utilization of urban waste heat[J]. Applied Thermal Engineering, 2004, 24: 221—232.
- [4] S. B. Riffat, S. A. Omer, Xiaoli Ma. A novel thermoelectric refrigeration system employing heat pipes and a phase change material: an experimental investigation[J]. Renewable Energy,

- 2001, 23; 313—323.
- [5] 何厚康, 张瑜, 闫卫东, 等. 相变纤维的研究与发展[J]. 合成纤维, 2002, 31(2): 18—21.
- [6] 庄正宁, 曹念, 李江荣. NaOH/KOH 二元体系蓄热性能的研究[J]. 西安交通大学学报, 2002, 36(11): 1133—1137.
- [7] B. D. Babaev. System NaF—NaCl—NaNO₃[J]. Inorganic Materials, 2002, 38(1): 83—84.
- [8] B. D. Babaev, A. M. Gasanaliyev. Phase Diagram of the System LiF—NaF—CaF₂—BaF₂—BaMoO₄[J]. Inorganic Materials, 2003, 39(11): 1203—1207.
- [9] Yong J, Enyong D, Guokong L. Study on transition characteristics of PEG—CDA solid—solid phase change materials[J]. Polymer, 2002, 43: 117—122.
- [10] 武克忠, 张建玲, 赵慧敏, 等. 蒙脱石复合贮热材料的制备[J]. 矿产综合利用, 2000, 2: 15—18.
- [11] 林怡辉, 张正国, 王世平. 一种新型相变蓄热材料的实验研究[J]. 江汉石油学院学报, 2001, 23(4): 81—83.

Preparation and Characterization of a Kind of Composite Phase Change Material Based on Palmitic Acid

ZHANG Jing, DING Yi-min, CHEN Nian-yi

(College of Sciences, Shanghai University, Shanghai, 200444, China)

Abstract: Palmitic acid—silicon dioxide nano—composite phase change material (CPCM) was prepared by sol—gel process from tetraethyl orthosilicate (TEOS) and palmitic acid (PA). Experimental conditions were optimized on molar ratios of water and solvent to TEOS, pH value, temperature and PA content. Its structure and properties were investigated by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the composite material was nanometric and had favorable heat capacity. It is expected to be used in the application of solar energy and others.

Key words: Palmitic acid; Sol—gel process; Composite material; Phase change; Heat storage