



Y1741386

## 原创性声明

本人声明：所呈交的论文是本人在导师指导下进行的研究工作。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已发表或撰写过的研究成果。参与同一工作的其他同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

签 名： 任研弘 日期： 2010.6.4

## 本论文使用授权说明

本人完全了解上海大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留论文及送交论文复印件，允许论文被查阅和借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容。

(保密的论文在解密后应遵守此规定)

签 名： 任研弘 导师签名： 丁惠民 日期： 2010.6.4

上海大学理学硕士学位论文

# 二元羧酸/无机复合储能材料的研究

姓 名：焦丽红

导 师：丁益民 副教授

学科专业：物理化学

上海大学理学院

2010年5月

A Dissertation Submitted to Shanghai University for the  
Degree of Master in science

**The Research of Binary Carboxylic  
Acid / inorganic Composite Energy  
Storage Materials**

M. D. Candidate: Jiao Lihong

Supervisor: Associate Prof. Ding Yimin

Major: Physical Chemistry

**College of Science, Shanghai University**

**May, 2010**

## 摘 要

相变储能材料 (Phase Change Materials, 简称 PCM) 能在相变温度下发生物相变化, 并且伴随着相变过程吸收或放出大量的热量。利用热能存储技术可以解决能源的供应和需求之间的矛盾, 是目前提高能源利用率和保护环境的重要途径之一。

复合相变储能材料主要包括结晶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、形状稳定的固-液相变材料、纳米复合相变材料等。本文以二元羧酸体系的低共熔物作为复合相变材料的主体, 通过两种复合技术方法, 即溶胶-凝胶法嵌入到二氧化硅纳米空间内与插层法插入到皂土层间, 制备了二元羧酸低共熔物复合相变储能材料, 并对合成的材料的储能性质进行了表征。

本文采用溶胶-凝胶法制备了月桂酸-肉豆蔻酸、月桂酸-硬脂酸、肉豆蔻酸-棕榈酸、肉豆蔻酸-硬脂酸、棕榈酸-硬脂酸等一系列与  $\text{SiO}_2$  复合的相变储能材料, 应用 IR、DTA 等对复合材料进行了表征。得到了一组相变温度在  $32.0\text{-}55.0^\circ\text{C}$ , 相变焓在  $97.65\text{-}141.08\text{J/g}$  的复合储能材料。对复合储能材料进行了储放热性能测试, 经过 800 次连续储放热循环后, 相变焓的衰减率分别为 16.1%、31.6%、29.0%、18.7%、15.2%, 复合储能材料的相变温度和相变焓衰减率变化都不大, 表现出较高的储能稳定性, 具有相对长效的储放热性能。

本文用插层法制备了肉豆蔻酸-棕榈酸/皂土、月桂酸-肉豆蔻酸/皂土复合储能材料。首先用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 对皂土进行有机改性, 用 XRD 测定改性前后皂土的层间距。结果表明, 皂土经改性后, 层间距变宽, 由原来未改性的  $1.467\text{nm}$  增大到  $3.741\text{nm}$ , 且随着 CTAB 量的增加而变宽; 并运用 XRD、IR、DTA 对其进行了表征。复合材料的相变温度和相变焓分别为  $32^\circ\text{C}$ 、 $97.95\text{J/g}$  和  $36^\circ\text{C}$ 、 $132.38\text{J/g}$ , 经过 800 次连续储放热循环后, 相变焓的衰减率分别为 9.9%、26.0%。并对插层法和溶胶-凝胶法制

备的相变储能材料作了初步比较，得出可根据二元羧酸体系的不同选择适宜的复合制备方法的结论，为相变储能材料在建筑保温节能等方面的制备应用提供了一定的依据。

**关键词：**相变储能材料，二元羧酸，溶胶-凝胶法，插层复合法，皂土

## ABSTRACT

Phase Change Materials (PCM) can be changed into another phase, accompanying the energy absorbing or releasing in the process. Thermal energy storage technology, which is one of the important ways in improving energy sources availability and environmental protection, can be applied to solve the contradiction between supply and demand in the field of energy sources.

The composite phase change material includes similar crystalline nature of the dual or multiple compounds, such as the general mixed system or eutectic system, the stability shape solid - liquid phase change materials, the nanometer composite material etc. This paper prepared the composite PCM by two composite technology methods: sol-gel method - by embedding into the silicon dioxide nanometer space and intercalation method - by embedding into the bentonite interlayer, using eutectic mixture of binary carboxylic acid as the main body. After the preparation, the product's properties of storage energy were characterized.

In this paper, a series of composite phase change materials: lauric acid - myristic acid, lauric acid - stearic acid, myristic acid - palmitic acid, myristic acid - stearic acid, palmitic acid - stearic acid binary carboxylic acid mixtures, which are with  $\text{SiO}_2$ , were prepared by sol - gel method and their structure and performance were also analyzed by IR, DTA, etc. The phase transition temperature of the stable energy storage materials and their corresponding enthalpy change were 32.0-55.0°C, 97.65-141.08J/g. The composite heat storage material storage performance test results show that, the decay rates of phase change enthalpy were 16.1%, 31.6%, 29.0%, 18.7%, 15.2% after 800 consecutive heat cycle storage. The change of the phase transition temperature and decay rate of the phase change enthalpy is not large, showing high storage stability. Hence, heat reservoir has a relatively long-term function.

This paper prepared compound energy storage materials: myristic acid -

palmitic acid / bentonite, lauric acid - myristic acid/bentonite, using the intercalation method. First we used cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) to modify bentonite organically, and tested the bentonite layer spacing before and after modification by XRD. The results showed that the layer spacing of bentonite became wider after modification, changing from 1.467nm to 3.741nm. What's more, it became wider as the increasement of the amount of the CTAB. We also characterized it by XRD, IR, DTA, etc. The phase transition temperature and enthalpy of the two composite material were 32°C, 97.95 J/g and 36°C, 132.38J/g respectively and the corresponding decay rate of the phase change enthalpy were 9.9%, 26.0% after 800 consecutive heat cycle storage. Finally, we simply compared the product prepared by the intercalation method to that prepared by sol - gel method and we concluded that binary carboxylic acid can be considered as one of the standards in choosing a more appropriate preparing method. This offered some evidence in its preparation and application in building energy-saving insulation.

**Keywords:** phase change materials, Binary carboxylic acid, sol-gel method, intercalation compound method, bentonite

# 目 录

摘 要 .....	V
ABSTRACT .....	VII
目 录 .....	IX
第一章 绪论 .....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 国内外研究历史及现状 .....	2
1.2.1 储能技术概述 .....	2
1.2.2 相变储能材料的研究历史及现状 .....	3
1.3 相变材料的分类 .....	4
1.3.1 固-固相变储能材料 .....	5
1.3.2 固-液相变储能材料 .....	6
1.3.3 复合定形相变储能材料 .....	7
1.4 相变材料的选择 .....	8
1.5 相变材料的封装方法 .....	9
1.5.1 传统的容器封装法 .....	9
1.5.2 复合封装法 .....	10
1.5.3 胶囊封装技术 .....	13
1.6 相变储能材料的主要应用领域 .....	13
1.6.1 太阳能利用及工业废热、余热的回收利用 .....	13
1.6.2 相变节能建筑材料和构件 .....	15
1.6.3 电力系统的“削峰填谷” .....	16
1.6.4 其它应用 .....	16
1.7 本课题的研究目的和内容 .....	17
1.7.1 研究目的 .....	17
1.7.2 研究内容 .....	17
第二章 溶胶-凝胶法制备二元羧酸复合相变储能材料的研究 .....	19
2.1 二元羧酸热物性的试验研究 .....	19
2.1.1 试验原材料及仪器设备 .....	19
2.1.2 二元羧酸低共熔物的研究 .....	19
2.2 溶胶-凝胶法制备原理 .....	22
2.2.1 溶胶-凝胶法基本原理 .....	23
2.2.2 溶胶-凝胶工艺过程 .....	25

2.3	复合相变储能材料的制备 .....	27
2.3.1	化学试剂及实验仪器 .....	27
2.3.2	溶胶-凝胶法制备相变储能材料 .....	28
2.4	复合相变储能材料的性质表征 .....	29
2.4.1	红外光谱分析 (IR) .....	29
2.4.2	差热分析 (DTA) .....	32
2.4.3	复合相变材料储热性能稳定性的测试 .....	36
2.5	本章小结 .....	38
<b>第三章 插层法制备二元羧酸/无机复合储能材料的研究 .....</b>		<b>39</b>
3.1	改性皂土的制备 .....	39
3.1.1	粘土的结构及选用 .....	39
3.1.2	有机改性剂的选择 .....	41
3.2	化学试剂和实验仪器 .....	41
3.2.1	化学试剂 .....	41
3.2.2	实验仪器 .....	42
3.3	实验方法和工艺流程 .....	42
3.4	皂土的提纯、钠化 .....	43
3.4.1	皂土的提纯 .....	43
3.4.2	皂土的钠化 .....	44
3.5	皂土的有机改性 .....	44
3.6	二元羧酸/无机复合储能材料的制备 .....	44
3.6.1	皂土的改性及层间结构 .....	45
3.6.2	插层法制备二元羧酸/无机复合储能材料 .....	46
3.7	复合相变储能材料的性质表征 .....	47
3.7.1	X 射线衍射分析 .....	47
3.7.2	红外光谱分析 (IR) .....	48
3.7.3	差热分析 (DTA) .....	49
3.7.4	复合相变材料储热性能稳定性的测试 .....	50
3.8	本章小结 .....	52
<b>第四章 结论与展望 .....</b>		<b>53</b>
4.1	结论 .....	53
4.2	展望 .....	54
参考文献 .....		55
作者在攻读硕士学位期间公开发表的论文 .....		61
致 谢 .....		62

# 第一章 绪论

## 1.1 引言

能源是人类生存发展的基础，环境是人类生存发展所需物质和能量的储存场所。能源和环境问题已成为制约人类物质和精神生活进步的严重障碍。自 20 世纪 70 年代的世界能源危机以来，矿物能源的枯竭以及伴随而来的环境污染问题，开始越来越受到人们的关注。提高能源使用效率和开发可再生能源是人类面临的重要课题。

但是能源的供应和需求在很多情况下都有很强的时间依赖性，为了解决热能供给和需求失衡的矛盾、提高能源利用效率和环境保护，储能技术应运而生。储能技术在发达国家迅速崛起，现已成为开发新能源、协调能源供求在时间和强度的不匹配、提高能源利用率的重要技术之一。如太阳能等低成本清洁能源的利用、电力调峰、废热和余热的回收利用以及平衡工业与民用建筑采暖与空调的负荷领域都应用到这一关键技术。

近年来，随着人民生活水平的提高，人们对工作和生活环境提出了更高的要求。采暖、通风和空调（HVAC）用能的急剧增加，造成电力资源严重短缺，同时又严重浪费，导致电网负荷峰谷差不断加大，均已超过最大负荷的 30%，个别甚至达到 50%，给电网的安全性和经济性带来很大的影响<sup>[1]</sup>。目前欧美发达国家的建筑能耗已达到全社会总能耗的 40%，在我国建筑能耗约占全国总能耗的 27.8%<sup>[2]</sup>。随着经济的不断发展，人民生活水平的不断提高，这些能耗的比重将进一步增加。若能把这些浪费的能源回收利用，则可大大缓解能源紧张状况。

本文旨在开发一种高效、无污染、性能稳定、相变潜能大的固-液相变储能材料，以期用于建筑保温节能等方面。

## 1.2 国内外研究历史及现状

### 1.2.1 储能技术概述

常见的储能方式主要有四种：显热储能、潜热储能、化学反应热储能和吸附储能。

利用显热储能时，储能材料在储存和释放热能时，材料自身只是发生温度的变化，而不发生其它任何变化。这种储能方式简单，成本低，但在释放能量时，其温度发生连续变化，却不能维持在一定的温度下释放所有能量。要克服这个缺点，可利用潜热储能。

所谓潜热储能，即是利用储能材料在发生相变时吸收或释放能量来储能或释能，所以也可以称为相变储能。相变可以是固-液、气-液、气-固、固-固相变，虽然气-液和气-固转变的相变潜热值要比液-固和固-固转变时大，但在相变过程中存在容积的巨大变化，使其在实际工程应用中存在很大困难。因此目前的相变潜热储能研究和应用主要集中在固-液和固-固相变两种类型<sup>[3,4]</sup>。由于潜热储能方式具有储能密度较高（一般都可以达到 200kJ/kg 以上），储、放热过程近似等温，过程容易控制等优点，因此相变储能材料是当今储能材料研究和应用的主流。

化学反应储能多利用金属氢化物和氨化物的可逆化学反应进行储能，在有催化剂、温度高和远离平衡态时热反应速度快。国外已利用此反应进行太阳能储热发电的实验研究，但需重点考虑储存容器和系统的严密性，以及生成气体对材料的腐蚀等问题<sup>[5]</sup>。热化学储能材料具有储热密度高和清洁、无污染等优点，但反应过程复杂、技术难度高，而且对设备安全性要求高，一次性投资大，与实际工程应用尚有较大距离。

吸附是指流体相（含有一种或多种组分的气体或液体）与具有多孔的固体颗粒相接触时，固体颗粒(即吸附剂)对吸附质的吸附或持留过程。因吸附剂固体表面的非均一性，伴随着吸附过程产生能量的转化效应，称为吸附热。在吸附/脱附循环中，可通过热量储存、释放过程来改变热量的使用时间，实现制冷、供热以及储能等目的<sup>[6-8]</sup>。吸附储能是一种新型储能技术，研究起步较晚，是利

用吸附工质来对吸附/解吸循环过程中伴随发生的热效应进行热量的储存和转化。吸附储能材料的储热密度可高达 800-1000kJ/kg, 具有储能密度高、储能过程无热量损失等优点。由于吸附储能材料无毒无污染, 是除相变储能材料以外的另一研究热点, 但吸附储能材料通常为多孔材料, 传热传质性能较差, 而且吸附储能较为复杂。

四种类型的储能材料中以潜热型储能材料(即相变储能材料)用的最多、最普遍, 因而也最重要。

### 1.2.2 相变储能材料的研究历史及现状

与其它的储能方式相比, 相变储能以其较高的储能密度、相变过程近似恒温等优点正成为储能技术领域的研究热点。

人们对相变储能的应用最初是在保暖方面, 19 世纪人们就利用相变材料发明了用于人体取暖的“热瓶”。20 世纪 60 年代, 随着载人空间技术的迅速发展, 美国宇航局(NASA)大力发展了 PCMs(相变储能材料)热控技术<sup>[9]</sup>。而相变储能材料作为一种高效率的热能储存介质, 很快得到了各界的重视并迅速发展起来。目前, 在航空航天、太阳能利用、采暖和空调、供电系统优化、医学工程、军事工程、储热建筑等众多领域都具有重要的应用价值和广阔的前景。

美国对于相变储能理论研究一直处于领先地位。在被动式太阳房领域, 美国的 Dr.MariaTelkes 对水合盐, 尤其是十水硫酸钠进行了长期研究, 并在马萨诸塞州建造了第一座 PCM 被动式太阳房。Dr.Telkes 等人在相变材料的配制和性能研究、相平衡、结晶、相变传热、相变材料封装方式、相变储能系统设计等方面作了大量工作。1983 年出版的由 Dr.G.A.Lane 主编的《太阳能贮存: 相变材料》是对这一领域以前工作的总结。

仅次于美国的是日本。70 年代早期, 日本三菱电子公司和东京电力公司联合进行了用于采暖和制冷系统的相变材料的研究, 他们研究了水合盐、磷酸盐、氟化物和氯化钙<sup>[9]</sup>。在近几年公开的储能材料专利技术中, 日本在数量上占有优势。如用  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  作相变材料, 用硼砂作过冷抑制剂, 用交联聚丙烯酸钠作分相防止剂, 制成在 20℃ 相变

的储能材料,用于园艺温室的保温,以及用  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  和焦磷酸作过冷抑制剂,使用  $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$  等相变材料作储热工质制成取暖设备<sup>[10]</sup>。

德国也进行了大量相变储能机理和应用的研究。Krichel 绘制了大量 PCMs 的物性图表,认为石蜡、水合盐和包合盐 (clathrate) 是  $100^\circ\text{C}$  以下储能相变材料的最佳候选材料。德国著名的西门子公司除了对水合盐 PCMs 做了大量研究工作外,还研究了用于高温储能的在多孔陶瓷材料中充填 PCMs 的技术<sup>[9]</sup>。

此外,其他一些国家,如西班牙、韩国、罗马尼亚、瑞典、法国、意大利和前苏联等在相变储能材料的理论和应用研究方面也做了大量工作,取得了不少专利。

我国相变储能材料的理论研究和应用研究与发达国家相比还比较薄弱,但近年来发展迅速,取得不少成果。浙江大学能源工程系的王剑锋教授建立了绍合式柱内封装相变材料熔化-固化循环相变储能系统的物理模型,用有限差分法进行了数值模拟求解,并对相变材料储能体系进行了理论探讨和数值模拟<sup>[11]</sup>。郭文等研究了热储能系统相变材料的多重相变问题<sup>[12]</sup>。中国科学院臧亚南等制备了一种骨架为氯化聚丙烯、支链为聚乙二醇的新型相变材料<sup>[13]</sup>。近年来大量学者对相变材料的应用作了研究<sup>[14-16]</sup>。

### 1.3 相变材料的分类

相变储能材料按相变温度的范围可分为:高温、中温和低温储能材料;按相变的方式一般分为:固-固相变、固-液相变、固-气相变及液-气相变材料。由于后两种相变方式在相变过程中伴随有大量气体的存在,使材料体积变化较大,因此尽管它们有很大的相变焓,但在实际应用中很少被选用。所以,固-固相变和固-液相变被看作是重点研究的对象。按材料的组成成分可分为无机类、有机类(包括高分子类)相变材料。通常,实际应用中的相变材料是由多组分构成的,包括主储热剂、相变点调整剂、防过冷剂、防相分离剂、诱发剂等。

### 1.3.1 固-固相变储能材料

固-固相变储能材料是通过材料的固-固相变进行储能和释能，相变过程中没有液体或气体产生，因而不存在液态泄漏的问题。固-固相变储能材料具有如下优点：

- (1) 不需要容器盛装，可以直接加工成型；
- (2) 相变膨胀系数及体积变化小；
- (3) 无过冷及相分离现象；
- (4) 性能稳定，使用寿命长；
- (5) 无毒、无腐蚀、无污染；
- (6) 使用方便，装置简单。

具有技术和经济潜力的固-固相变储能材料目前有三类：无机盐类、多元醇和有机高分子，它们都是通过有序-无序转变而可逆地储能、释能。其中后两种在实际应用中较多。

无机盐类固-固相变储能材料主要是利用固体状态下不同晶型的变化而进行储能和释能，主要有层状钙钛矿、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{KHF}_2$ 等代表性物质，通常它们的相变温度较高，适合于高温范围内的储能和控温，而中、低温的材料较少，因此不能完全满足人们的需要，目前在实际应用中也不是很多。

多元醇类相变材料主要有季戊四醇、新戊二醇、2-氨基-2-甲基-1, 3-丙二醇、三羟甲基乙烷、三甲羟基氨基甲烷等。这一类相变材料的种类不多，通过两两结合可以配制出二元体系或多元体系来满足不同相变体系的需要<sup>[17-19]</sup>。该类相变材料的相变焓较大，相变温度适合于中、高温储能应用，对低温储能不太适用。多元醇类相变材料的优点是可操作性强，性能稳定，使用寿命长，反复使用也不会分解和分层，过冷现象不严重，对应用影响不大。但是它们有一个严重的缺点，就是将其加热到固-固相变温度以上，由晶态转变成塑性晶体，塑晶有很大的蒸气压，易于升华，从而导致其使用时仍需容器封装，而且是密闭的压力容器，体现不出固-固相变材料的优越性。

目前研究出的高分子固-固相变材料种类有限，制备方法主要有物理共混法和化学接枝法<sup>[20-22]</sup>。这类相变储能材料主要是指一些高分子交联树脂，如交联

聚烯烃类、交联聚缩醛类和一些接枝共聚物。其中，接枝共聚物类是指在一种高熔点的高分子上利用化学键接上大量的另一种低熔点的高分子作为支链而形成的共聚物。在加热过程中，低熔点的高分子支链首先发生从晶态到无定形态的相转变，由于其接枝在尚未融化的高熔点的主链上，虽然它处于无定形态，但是仍然失去了自由流动性，仍可以在整体上保持其固体的状态，从而可以利用低熔点的高分子支链的这种转变来实现储能的目的。这种固-固相变储热材料的相变温度比较适宜，而且它的使用寿命长、性能稳定、无过冷和层析现象、材料的力学性能较好，也便于加工成各种形状。这类材料存在的缺陷有：种类太少难以满足人们的需要、相变焓较小及导热性能较差。目前该类材料仅在保暖纤维中有所应用，与大批量的工业化生产还有距离。

### 1.3.2 固-液相变储能材料

固-液相变储能材料通过材料的固-液相变进行储能与释能。此类材料的相变潜热较大，使用温度范围广，传热效率高及导热系数较大，目前研究相对较多，在实际中也得到一些应用。虽然存在着过冷、相分离等缺点，随着科技的不断发展，这些缺点都可以得到很好解决。

目前国内外研制的固-液相变材料主要包括结晶水合盐类和有机物类<sup>[23,24]</sup>。结晶水合盐类是中、低温相变储能材料中的重要类型，其相变温度一般在 0~150℃之间不等，具有较大的熔解热和固定的熔点<sup>[25-28]</sup>、使用范围广、导热系数大、熔解热较大、储热密度大、相变体积变化小、一般呈中性、毒性小、价格便宜等优点。但是这类材料通常存在着两个问题，一是过冷现象，物质冷凝到“冷凝点”时并不结晶，而须到“冷凝点”以下的一定温度时才开始结晶，同时使温度迅速上升到冷凝点。这就促使物质不能及时发生相变，造成结晶点滞后，成核率降低，目前主要是通过提高结晶速度的方法来解决；另一个问题是出现相分离，即加热使结晶水合物变成无机盐和水时，某些盐类有部分不完全溶解于自身的结晶水，而沉于容器底部，冷却时也不与结晶水结合，从而形成分层，导致溶解的不均匀性，造成储能能力逐渐下降。对于有机类相变材料常用的有高级脂肪烃类、脂肪酸或其酯或盐类、醇类、芳香烃类、芳香酮类、酰胺类、

氟利昂类和多羟基碳酸类等。另外高分子类有聚烯烃类、聚多元醇类、聚烯醇类、聚酰胺类以及其他一些。其中典型的有尿素、 $C_nH_{2n+2}$ 、 $C_nH_{2n}$ 、 $C_{10}H_8$ 、CFC、PE、PEG、PMA、PA 等。有机类相变材料具有的优点是：固体状态成型性较好，一般不容易出现过冷现象和相分离，材料的腐蚀性较小，性能比较稳定，毒性较小。该类材料的缺点是导热系数小（可以采用加入金属粉末的方法加以提高）、密度较小、单位体积的储能能力较小，价格较高，并且有机物一般熔点较低，不适于高温场合中应用，且易挥发、易燃烧甚至爆炸或被空气中的氧气缓慢氧化而老化。

### 1.3.3 复合定形相变储能材料

随着科学的发展，需要应用相变储能材料的领域越来越多。但实际使用中由于现有各种相变储能材料自身的一些缺点与不足而限制了它们的广泛使用。

在固-固相变储能材料中，多元醇类材料因存在塑晶现象，导致实际使用中仍然需要封装的容器盛装，从而限制了它们的使用。无机盐类相变材料中低温范围内可供选择的材料较少，通常它们的相变温度较高，适合高温范围内的储能和控温，难以适合实际的不同使用。高分子类相变材料则因为品种较少，相转变焓较小，导热性能较差，在实际使用中储能效率不高。

在固-液相变储能材料中，无机类材料虽然导热系数大，熔解热较大、储能密度大、一般为中性及价格便宜等优点，但是因存在过冷及相分离现象，在相转变时有液态出现，必须要有容器盛装，而且有机类导热系数小、密度较小、从而单位体积的储能能力较小，要求有容器盛装，并且有机物易挥发、易燃烧甚至爆炸或被空气中的氧气缓慢氧化而老化。这些都限制了其在实际中的广泛使用。

针对上述相变储能材料的单独使用存在的问题，近年来人们在拓展相变材料的应用范围和开发新型实用的储能材料等方面进行研究工作，采用各种复合工艺来制备复合定形相变储能材料。此类材料克服了以上两种材料的缺点，从而适于在实际中使用。

定形相变材料可看作是自动调温材料单元<sup>[29-31]</sup>。其工作介质包括两方面的

物质，一是相变物质，二是载质基体。两者的合理结合就构成了用于自动调温的相变单元，其本质在于将相变材料与载体基质相结合，形成一种形状稳定的固-液相变材料<sup>[32,33]</sup>。这类相变材料采用固-液相变形式，但制成的材料进行相变储能时，在外形上一直可以保持固体形状，不使其有流动性，无需容器封装，使用性能和固-固相变材料近似，可以制成各种所需形状，因此它们在很大程度上可以代替固-固相变材料。这类相变材料的工作物质可以是上述的各种固-液相变材料，但用得较多的主要是有机类的相变材料，主要为羧酸类和石蜡类。对于载体基质，其相变温度一般较高，在工作物质的相变范围内物化性能稳定并能保持其固体的形状和材料性能，且便于加工，并有结构材料的一般特性，如强度、硬度、柔韧性、热稳定性、密封性、耐久性、安全性、传热性能，载体基质和相变材料应具有相容性、无腐蚀、无化学反应以及成本低等。

## 1.4 相变材料的选择

根据使用环境及要求的不同，相变材料的选择也不同，但作为具有实际应用价值的相变储能材料，除了需要满足所要求的热性能、物理和化学性能的要求外，还要求满足经济性能，因此一个具有实际应用价值的相变储能材料应当满足如下条件：

- (1) 合适的相变温度，相变材料的熔化温度应该和应用场合的要求相符合；
- (2) 较大的相变潜热，现在被认为可能被采用的物质潜热应达到 170J/g；
- (3) 合适的导热性能（导热系数一般宜大），这样有助于热量的吸收和释放；
- (4) 相变过程中不应该发生熔析现象，以免导致相变介质化学成分的变化；
- (5) 必须是在恒温条件下融化和固化，必须是可逆相变，无过冷或过冷很小，性能稳定；
- (6) 无毒，对人体及环境无害；
- (7) 与容器材料相容，不腐蚀容器；
- (8) 不易燃；
- (9) 较快的结晶速度和晶体生长速度；
- (10) 低蒸汽压；

- (11) 体积膨胀率较小;
- (12) 储能密度较大;
- (13) 原料易购, 价格便宜, 生产和加工成本低。

目前, 对于相变材料的筛选方法主要有两种, 一是利用现有的文献数据, 对其进行分类和汇总, 然后根据以上的筛选原则, 并结合所选相变材料的使用环境, 最终决定使用的相变物质。利用这种方法得到的相变材料一般都为纯物质, 具有恒定的相变点和相变热, 因此它具有相变可逆性好, 体系成分均一, 有利封装等特点。但同时, 它存在相变点单一, 应用范围窄, 可选择的匹配物少的缺点。为此, 需要拓展其应用范围, 克服其相变点单一的缺点, 研究具有相变点可调的相变储能材料, 这就是第二种研究方法。

## 1.5 相变材料的封装方法

相变材料有着一些固有的缺陷, 如:

- (1) 固-液相变材料的液相具有流动性, 比较常见的如  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  等。
- (2) 相变材料的腐蚀性, 如  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  等。
- (3) 一些有机相变材料对塑料有溶解作用, 如乙酰胺。
- (4) 多元醇类相变材料具有挥发性, 如新戊二醇、季戊四醇、三羟甲基乙烷等。

这些缺陷, 使得相变材料的应用受到了限制。为了能有效利用相变材料, 使其能起到储能节能的目的, 封装方法和技术的发展是至关重要的。传统的封装方法是相变材料装在容器中, 以储能器件的形式解决液态流动等问题, 但随着相变材料应用的越来越广泛, 这种传统的方法已不能满足要求, 所以各式各样的封装方法相继出现。

### 1.5.1 传统的容器封装法

当用容器封装相变材料时, 可以选择的材料很多, 可以是不锈钢、合金、玻璃、塑料等。不同的相变材料, 其封装容器的材料也是不同的, 主要是根据

其化学性质的不同。如不锈钢在氯化物溶液中易产生凹痕和裂隙腐蚀，所以  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  等水合盐类不能用不锈钢来封装； $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  与不锈钢和铜等可以相容，而与铝则不相容，所以不能用铝来封装；而对于乙酰胺，对塑料有溶解作用，最好选用搪瓷或玻璃类容器。

直接用容器封装虽然解决了液相流动的问题，但是用容器封装后，相变材料的导热能力明显下降，使得储热的效率不高，用容器封装相变材料的另一个问题是，用容器封装后，更换相变材料的工艺就比较复杂，成本也高。L.C.chow 和 J.K.Zhong 等人<sup>[34]</sup>提出了增加热导率的方法，其一是把相变材料 LiH 装在各种形状的小容器中，然后再装入圆柱形的充满 Li 的大容器中，其二是在相变材料中加入金属复合，制成 M/PCM 复合材料，如在 LiH 中加入 5% 的 Ni。研究结果证明：在相变材料中加入金属的方法很有效的增加了热导率。J.Banasezk 等人<sup>[35]</sup>研究了把固-液相变材料封装在螺旋形的储热单元中，这种单元高 0.7m，总半径 0.38m，总的热交换面积达  $7.05 \text{ m}^2$  (如图 1-1 所示)，这种单元大大增加了热交换量，提高了储热效率。

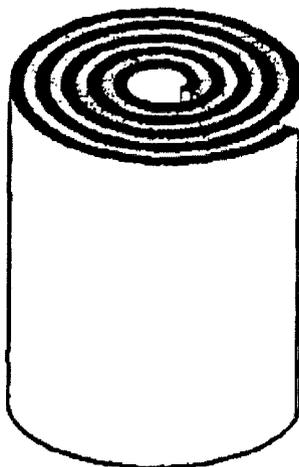


图 1-1 螺旋形储热单元<sup>[35]</sup>

Fig.1-1 Spiral thermal energy storage unit<sup>[35]</sup>

## 1.5.2 复合封装法

### 1. 毛细管法

随着相变材料的发展,其应用也越来越广泛,最初应用在太阳能接收领域,近年来在空调节能领域、建筑领域、航空航天领域和电力等方面都有着一定的应用。因此,简单的用容器封装的方法已经不能满足应用上的要求,出现了多种复合封装技术。

在狭窄的容器如毛细管中,液体的表面成为一个弯月面,由表面张力造成的附加压强显著,使得管中的液面升高或降低,这种现象称为毛细现象。毛细管法是指利用毛细现象将相变材料在液态下引入到毛细管中,由于附加压强的作用,液态的相变材料不会从管中流出,形成外形稳定的复合材料。自然界和日常生活中所见的毛细管多种多样,如纸张、棉布、土壤以及植物的根、茎等等都是<sup>[36]</sup>。HadjiveaM 等人<sup>[33]</sup>研究了把  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  与多孔结构的水泥石复合,多孔结构的水泥石中,存在很多的孔道,这就相当于很多的毛细管,通过毛细管力的作用,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  吸附在水泥石的孔结构中,当  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  固-液相变时,由于表面张力的作用,液态的相变材料很难从微孔中溢出。很类似地, Xavier Py 等人<sup>[37]</sup>研究了把石蜡吸附在具有多孔结构的膨胀石墨内,也取得了成功,并且复合后的储能材料性能有所改善,热导率由原来的  $0.24\text{Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$  增加到  $4-70\text{Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$ 。

毛细管法制得的复合相变材料,相变材料和封装材料之间是物理的结合,不存在化学键的变化,但是时间很长后,封装材料和相变材料之间会有一定的融合作用;提高了相变过程中的稳定性,使得实际运用、设计变得简单;相变焓的大小跟吸入的相变材料的量成正比关系。

## 2. 沉浸法

沉浸法是指把封装材料直接浸入到熔融的相变材料中,吸附饱和后拿出制得复合相变材料的方法。

D Feldmna 等人<sup>[38]</sup>把有机相变材料与石膏板复合,直接用于建筑中,可以调节室内温度,节约能源,他们在石膏生产的混料阶段直接加入 21-23%的相变材料,然后制成石膏板,这种石膏板物理机械性能好,热容是普通石膏板的十倍。通过进一步研究他们采用沉浸的方法<sup>[39]</sup>,把石膏板直接浸入到熔化的有机相变材料中,吸附饱和后取出即可。也可以用水泥块、简单结构的墙体、塑料

板等来代替石膏板,适于这种封装方法的有机相变材料一般都是低温相变材料,譬如脂肪酸类的癸酸、月桂酸、硬脂酸等;烷烃类的十八烷、十五烷、十六烷等;酯类的棕榈酸甲酯、硬脂酸甲酯、硬脂酸丁酯等。

沉浸法操作简单易控制,根据需要加入不同的相变材料,但是制得的复合相变材料稳定性不是很高。

### 3. 共混熔融法

新的研究方向是将有机相变材料与高分子材料进行复合,制备出在相变前后均呈固态且保持形体不变的定形相变材料。Ye Hong 等人<sup>[40]</sup>以石蜡作为有机相变储能材料,与熔点较高的高密度聚乙烯在高于它们的熔点下进行共混熔融,制得定形相变储能材料。肖敏等人<sup>[41]</sup>对这种复合相变材料进行了改进,在这种复合相变材料中加入膨胀石墨,热导率得到了显著提高。姜勇等人<sup>[42]</sup>用化学法和共混法制备了聚乙二醇/二醋酸纤维素相变材料,结果发现,化学法制得的相变材料的相变焓比共混法制得的要低,但是化学法制得的相变材料具有了固-固相变材料的特性,而共混法制得的只是一种形状稳定的固-液相变材料。

武克忠等人<sup>[43]</sup>采用熔融法,将新戊二醇在熔融的条件下嵌入到蒙脱石层间,制备出新戊二醇/蒙脱石复合相变储能材料。该材料是集新戊二醇储能和蒙脱石填料功能于一体的新型有机/无机复合材料。

物理共混法制得的复合相变材料相变过程比较稳定,缺点是热导率较低。熔融法制得的相变材料各项性能都比较好,缺点是工艺比较复杂。

### 4. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶技术是指金属有机或无机化合物经过溶胶-凝胶化和热处理形成氧化物或其他固体化合物的方法。其过程是:用液体化学试剂或溶胶为原料,在液相中混合均匀并进行反应,生成稳定且无沉淀的溶胶体系,放置一段时间后转变为凝胶,经脱水处理,在溶胶或凝胶状态下成型为制品。林怡辉等人<sup>[44]</sup>采用溶胶-凝胶法,利用正硅酸乙酯和硬脂酸成功制备了有机/无机复合储能材料。该复合材料是三维网络状纳米复合材料,具有良好的储热能力。

### 5. 液相插层法

这种封装方法是利用膨润土层间离子的易交换性,把相变材料引入到膨润

土的层间。张翀等人<sup>[45]</sup>先把膨润土改性，然后通过离子交换反应使三羟甲基丙烷和新戊二醇嵌入膨润土层间，制得有机/无机纳米复合相变储能材料。

这种方法制得的复合储能材料化学性能稳定、热性能也稳定，但是其工艺还不是很成熟，制备的效率有待提高。

### 1.5.3 胶囊封装技术

胶囊封装技术分为宏观和微观胶囊封装法，宏观胶囊技术是把相变材料包裹起来，包裹型材可以是管状的、袋状的、球状的等。这些包裹好的相变材料可以直接用于热交换或者加入到建筑材料中使用。微胶囊封装技术是一种用成膜材料把固体或液体材料包覆形成微小粒子的技术，得到的微小粒子叫微胶囊，一般颗粒直径的大小在 2-100nm<sup>[46]</sup>。

宏观胶囊技术不是很成功的原因是由于相变材料热导率低，当相变材料由液态变为固态放出热量时，相变材料的边缘部分先固化，阻碍了热交换的继续进行，大大降低了热交换的效率，所以储能效果不好。但对于微胶囊技术而言，尺寸很小，所以不会有这种现象出现。微胶囊法制得复合相变材料解决了相变材料泄露的问题，稳定性高，且热性能好。其应用也比较简单，根据不同的需要，直接添加到其他的载体中。

## 1.6 相变储能材料的主要应用领域

相变储能材料在许多领域具有应用价值，包括太阳能利用、建筑隔热保温、电力调峰、废热利用、跨季节储热和储冷、食物保鲜、电子器件热保护、纺织服装、农业等等。

### 1.6.1 太阳能利用及工业废热、余热的回收利用

太阳能清洁、无污染，而且取用方便。利用太阳能是解决能源危机的重要途径之一。但是由于到达地球表面的太阳辐射能量密度并不高，而且受地理、昼夜和季节等规律性变化的影响，及阴晴云雨等随机因素的制约，其辐射强度

也不断发生变化；而且具有稀薄性、非连续性和不稳定性。所以为了保持供热或供电装置稳定不间断地运行，就需要通过储热装置把太阳能储存起来，在太阳能不足时再释放出来，从而满足生产、生活用能连续和稳定供应的需要。

S.D. Sharma 等设计开发了一种用于太阳能炊具的圆柱形相变材料储能装置，能够在太阳辐射期间吸收太阳能，傍晚时利用储存的能量做饭。他们分别选用工业级乙酰胺<sup>[47]</sup>、工业级硬酯酸<sup>[48]</sup>和工业级乙酰苯胺<sup>[49]</sup>作相变储热材料，在夏季和冬季的不同日照程度下做了实验，并与常规太阳能炊具（只能在有太阳辐射时使用）作了比较。结果表明，装有相变材料的太阳能炊具在傍晚仍能用来烧饭，而且不影响中午利用其烧饭时的性能。

太阳能空气加热器可用于干燥农产品、纺织品、海产品以及建筑取暖（尤其是在冬季保持一个舒适的环境）。Hassan 等<sup>[50]</sup>设计了一种简单的内置储热系统的太阳能空气加热器。储热装置是由一组内装满相变材料（石蜡）的管子组成。与传统的平板式吸热装置相比，提高了传热表面和传热系数，降低了热能损失。

我国太阳能资源丰富，在 2/3 的国土上，年辐射量超过  $600\text{MJ}/\text{m}^2$ ，每年地表吸收的太阳能大约相当于 17 亿吨标准煤的能量。而且，夏季太阳辐射强烈，与夏季高涨的制冷需求正好相匹配，为此，北京工程热物理学会徐靖中提出了大力发展住宅小型化太阳能热驱动冷暖并供系统的建议<sup>[51]</sup>，这一系统具有相变储能单元，以无机 / 有机复合材料作为相变材料。若推广到全国，再考虑运行费用的降低、物业管理的便利和环境因素的改善所产生的经济价值和社会价值将非常可观。

美国管道系统公司（Pipe System Inc.）应用  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为相变储能材料制成储热管，用来储存太阳能和回收工业中的余热。该公司称：100 根长 15cm、直径 9cm 的聚乙烯储热管就能满足一个家庭所有房间的取暖需要。法国 EIFUnion 公司和美国的太阳能公司（Solar Inc.）用  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  作相变材料来储存太阳能，也都是应用较成功的实例。

### 1.6.2 相变节能建筑材料和构件

随着人们生活水平的提高,人们对室内环境的舒适度要求也愈来愈高,相应的建筑能耗(包括空调制冷采暖能耗)也随之提高,造成能源消耗过快,环境污染加剧。怎样在人的舒适度、能耗、环境中找到合理的平衡点已成为建筑设计、建筑节能领域的永恒主题。相变储能材料与合理利用太阳能的结合提供了一种提高建筑物舒适度、降低能耗和对环境负面影响的有效途径。

相变储热地板-清华大学“超低能耗示范楼”中采用相变储热活动地板。具体做法是将相变温度为 20-22℃的定形相变材料放置于常规的活动地板内作为部分填充物,由此形成的储能体在冬季的白天可储存由玻璃幕墙和窗户进入室内的太阳辐射热,晚上材料相变向室内放出储存的热量,这样室内温度波动将不超过 6℃。

K.A.R. Ismail 等<sup>[52]</sup>人设计了一种装置有相变储能材料的玻璃窗,当温度下降到一定程度时,双层玻璃之间的相变材料开始逐渐凝固,从而阻止室内温度下降。在冷空气和热空气通道之间使用相变储能材料分隔<sup>[53]</sup>,利用其调温能力保持废热空气管道内壁温度在冰点以上,可以避免结霜。

D. Banu 领导的实验小组研究了含 93-95wt%市售棕榈酸甲酯和 7-5wt%市售硬脂酸甲酯的相变材料在建筑水泥墙板中的应用<sup>[39]</sup>,此材料相变温度区间在 23-26.5℃,相变热至少为 180kJ/kg。炎热的夏季,这种墙板可以减小昼夜温差,在 23-26.5℃范围内,其储热能力至少是一般墙板的 12 倍。他们又测试比较分别浸入了市售硬脂酸丁酯(Emerest 2326)和市售石蜡(Unicere 55)的普通水泥板的储热性能<sup>[54]</sup>,研究了空气流通速度对储放热速度的影响。在大规模实验的基础上证明了把适当的相变材料与水泥复合,制造具有储放热功能建筑用水泥板的可行性。而且还进行了大型的应用实验<sup>[55]</sup>,建造了完全相同的、中间用墙隔开的两间房子,其中一间房子的墙和天花板是用一般的水泥板,而另一间用的是吸收了相变材料的水泥板。研究表明,在供暖或制冷系统停止后的时间里,PCM 墙板的储热能力能使室温保持在人体感到舒适的范围内。

将相变材料作为组元引入建筑构件中,采用的方法主要由以下三种:

- (1) 将相变材料密封在合适的容器中;

(2) 将相变材料密封在建筑材料中；

(3) 将相变材料直接与建筑材料混合。

这些具有储热功能的建筑材料及构件可以做成墙、地板、天花板，应用于被动式太阳房中。

### 1.6.3 电力系统的“削峰填谷”

由于电力的供应是连续稳定的，但人们对电力的需求却无法保证稳定。白天和夜晚对用电的需求不一样，结果会造成白天用电高峰时，电网负荷过高，而夜间用电低谷时电能无法充分利用。采用储热技术可以在夜间负荷低谷期间储热，并将热量在次日白天用电高峰时释放使用，达到少用或不用电的目的，从而缓解电网负荷，确保电网负荷平衡<sup>[1]</sup>。

广东工业大学能源材料与技术应用研究所开发的电热相变储能供暖装置，其特点是利用储能密度在 1500MJ/m<sup>3</sup> 以上，无毒、无刺激；经长期热循环 10 年内其储热性能的衰减小于 20%的相变材料，装置寿命可达 10 年以上。目前，已开发的相变储能式家用电器：电热锅、热水器、加热保暖炉、分时计度家用电炉、无线火锅、电饭锅、电暖风机、保温箱等，这些产品的大力推广一定程度上减少电力消费和起到削峰填谷的作用。

### 1.6.4 其它应用

相变材料在汽车上的应用。汽车每年消耗大量的汽油和柴油，在车辆上采用二次能源储能可减少用油量和环境污染，解决高峰负荷时启动和加速的能量不足以及制动能量的回收问题，因而有很强的吸引力。储能装置的体积和重量是储能应用到车辆上的决定因素，因而采用相变材料以潜热的方式储能很适合的。在欧洲曾有人提出在公共汽车和客车的斯特林发动机上采用高温潜热储热装置，在美国也有同样建议。

风力致热。风能是人类取之不尽、用之不竭的天然财富，每年地球上近地表的风能总量约为 $(1\sim 9)\times 10^9$ 兆瓦，其 1%就足以提供人类的生活能耗。风能是一种间歇性能源，风速的波动性很大，因此对于风力致热来说，热量储存是必

不可少的组成部分，否则风力致热系统便无法应用。

另外相变储能材料在纺织服装<sup>[56]</sup>、温室种植<sup>[57]</sup>等领域都有应用。随着相变材料技术和应用研究的不断深入，相变材料应用的深度和广度都将不断拓展。

## 1.7 本课题的研究目的和内容

### 1.7.1 研究目的

随着社会的不断发展，人类对能源的需求日益增加，但是能源的供应与需求都有较强的时间性，在很多情况下还不能合理地利用，从而导致能源的大量浪费。如在工业生产中所产生的热量没有得到利用而浪费掉，而当需要供应热时却有大量的余热被损失掉。这时就需要一些材料将这些热量储存起来，在需要时再将其释放出来，这样的材料就叫做热能储存材料。对热能储存材料的认识及研究仅是近几十年的事情，但由于它的应用十分广泛，已成为一种日益受到重视的新材料。

绿色功能建材是建材产品的发展方向。自动调温相变材料不仅具备传统建筑材料的建材功能，而且具有节能保温的绿色环保功能，是当今国际绿色建材研究的新热点之一，具有广阔的应用前景。我国是一个能耗大国，迫切需要对能源的合理利用和分配，社会一次能源的总消耗的三分之一用于建筑领域，因此，提高建筑领域能源的使用效率，降低建筑能耗，对于整个社会节约能源和保护环境具有显著的经济效益和社会效益，本论文的选题正是立足于这种要求，也是我们研究的意义所在。

### 1.7.2 研究内容

长链有机羧酸作为常用固-液相变储能材料，具有储能密度大、无分层和过冷现象、对人体无任何毒害作用、热性能在长期使用中保持稳定、价格便宜等优点，而且有机羧酸具有较好的相混性，可将两种酸按一定的比例混合形成二元体系，不仅可以降低相变温度，同时具有较高的相变焓，使其可应用于不同的温度范围<sup>[58,59,60,61-63]</sup>。

本课题以高效调温建筑围护结构对材料储能性能的要求为目标，优选出适合室内使用的有机羧酸相变材料，并采用溶胶-凝胶法和插层法将其吸附到无机物的纳米层中，制得适用于建筑的复合相变储能材料。

本课题拟开展的主要研究工作有：

- (1) 选择合适的有机羧酸固-液相变储能材料并对选定的二元有机羧酸进行热物性分析。
- (2) 二元有机羧酸低共熔体系的制备及其储能性能研究。
- (3) 溶胶-凝胶法制备二元羧酸/无机复合相变储能材料。
- (4) 插层法制备二元羧酸/无机复合相变储能材料。
- (5) 对两种方法制备的复合储能材料进行结构表征、储能性能研究及储能效率分析。

## 第二章 溶胶-凝胶法制备二元羧酸复合相变储能材料的研究

### 2.1 二元羧酸热物性的试验研究

#### 2.1.1 试验原材料及仪器设备

本实验所用到的试剂如下:

(1) 月桂酸 (LA), 熔点 41.0-45.0℃, 分子量 200.32, 分析纯, 性状: 白色结晶粉末。国药集团化学试剂有限公司。

(2) 肉豆蔻酸 (MA), 熔点 52.5-54.5℃, 质量百分含量 $\geq 98.0\%$ , 分子量 228.37, 分析纯, 性状: 白色叶片状结晶粉末。国药集团化学试剂有限公司。

(3) 棕榈酸 (PA), 熔点 62.5-64.0℃, 质量百分含量 $\geq 99.0\%$ , 分子量 256.42, 分析纯, 性状: 白色粉状结晶。国药集团化学试剂有限公司。

(4) 硬脂酸 (SA), 熔点 67.0-70.0℃, 质量百分含量 $\geq 99.0\%$ , 分子量 284.48, 分析纯, 性状: 白色结晶性粉末。国药集团化学试剂有限公司。

(5) 正硅酸乙酯 (TEOS), 分子量 208.33, 分析纯, 含量 (以二氧化硅计) $\geq 28.4\%$ , 密度 (g/mL): 0.932-0.936, 性状: 无色透明液体, 遇水逐渐分解而变浑浊。国药集团化学试剂有限公司。

本实验所用到的仪器设备如下:

(1) DHG-9023A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司。

(2) AB104-N 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司。

(3) WCT-1A 型微机差热天平, 北京光学仪器厂。

(4) 85-2 型恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器厂。

#### 2.1.2 二元羧酸低共熔物的研究

通过物理化学知识学习可知, 液态溶液的凝固点不仅与外压有关, 还和液

态的组成及析出固态物质的组成有关。在溶剂 B 与溶剂 A 不生成固态溶液的条件下，当溶剂 A 中有少量溶剂 B 后，则从溶液中析出固态纯溶剂的温度，就会低于纯溶剂在同样外压下的凝固点，这就是凝固点下降原理<sup>[64]</sup>。如图 2-1 所示，三条曲线为一定外压下凝聚相中溶剂 A 的蒸汽压曲线。液态纯溶剂的蒸汽压曲线与固态纯溶剂的蒸汽压曲线相交于 O 点，该点所对应的温度  $t_f^*$ ，即为溶剂的凝固点。根据拉乌尔定律，溶液中的溶剂的蒸汽压曲线位于液态纯溶剂的蒸汽压曲线下方，它与固态纯溶剂的蒸汽压曲线相交于 a 点，a 点所对应的温度  $t_f$  是在该外压下溶液的凝固点，且  $t_f < t_f^*$ 。  $t_f^* - t_f$  被称溶液的凝固点的降低值。

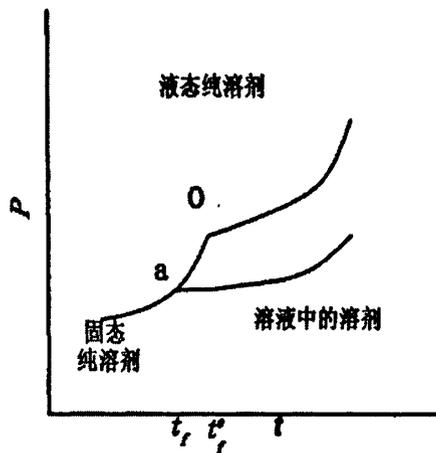


图 2-1 凝固点降低示意图

Fig.2-1 Schematic diagram of Freezing Point Depression

将几种有机羧酸分别互相混合，将其看成理想溶液模型，混合物的熔化温度总是比纯化合物的熔化温度低。两组分体系混合能达到最低的熔点，称为低共熔点。形成的化合物称为低共熔混合物。若将低共熔混合物冷却，则在低共熔混合物熔点全部凝固。两种物质按照不同比例混合，低共熔混合物的性能最稳定，低共熔点即为低共熔混合物的相变温度<sup>[65]</sup>。

通过施罗德(schroder)<sup>[65]</sup>公式计算可得到 A 酸与 B 酸混合形成低共熔物时的混合比及相应的相变温度。将有机羧酸 A 与有机羧酸 B 分别看为溶质 A 和溶剂 B，在定温定压时，为使溶质 A 溶于溶剂 B 所形成的溶液和纯溶质 A 处于平衡，A 在两相中的化学位必须相等，即

$$\mu_A^*(T, P) = \mu_A^l(T, P, x_A)$$

式中  $\mu_A^*(T, P)$  是纯固体溶质 A 的化学位(摩尔吉布斯能)。在平衡时用饱和溶液中溶质 A 的摩尔分数  $x_A$  表示溶解度。

因为是理想溶液模型, 所以  $\mu_A^l = \mu_A^{*(l)} + RT \ln x_A$ , 因此

$$\mu_A^{*(s)} = \mu_A^{*(l)} + RT \ln x_A,$$

对上式两边取全微分:

$$\left[ \frac{\partial \mu_A^{*(s)}}{\partial T} \right] dT = \left[ \frac{\partial \mu_A^{*(l)}}{\partial T} \right] dT + \left[ \frac{\partial \mu_A^{*(l)}}{\partial x_A} \right] dx_A,$$

压力一定时,

$$-S_A^s dT = -S_A^l dT + RT d \ln x_A,$$

$$RT d \ln x_A = (S_A^l - S_A^s) dT = \Delta_s^l S_A dT = \frac{\Delta_s^l H_A}{T} dT$$

$$d \ln x_A = \frac{\Delta_s^l H_A}{RT^2} dT$$

可推出:

$$\ln x_A = \frac{\Delta_s^l H_A}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T} \right), \quad T = \frac{1}{\frac{1}{T_f} - \frac{R \ln x_A}{\Delta_s^l H_A}},$$

式中  $x_A$  为混合物主要成分 A 的摩尔分数;

$\Delta_s^l H_A$  为纯化合物 A 的熔化潜热, J/mol;

$T_f$  为纯化合物 A 的熔化温度, K;

T 为含有化合物 A 的混合物的熔化温度, K;

R 为气体常数, 8.315 J/mol·K;

如果将一种二元混合有机羧酸的熔化温度与混合物成分的关系绘制出来, 便得到液相曲线。两组分的理想溶液曲线相互交叉, 交叉点为混合物的低共熔混合物, 对应的温度为低共熔点。低共熔混合物是等温熔化的, 而等温熔化具有理想的储能性能。按理想溶液计算的有机羧酸二元低共熔物见表 2.1 所示。

表 2.1 有机羧酸二元低共熔物组成及共熔温度的理论计算结果<sup>[81]</sup>

Table 2.1 Binary carboxylic acid eutectic composition and eutectic temperature of the theoretical calculation results

试样名称	组成 (wt%)	共熔温度(°C)
月桂酸	豆蔻酸	53.86-46.14
	棕榈酸	52.33-47.67
豆蔻酸	棕榈酸	51.62-48.38

比较表 2.1 和表 2.2 中的数据可知,有机羧酸二元低共熔物的熔点低于相应组分的各一元有机羧酸的熔点,且熔点是在建筑围护结构所要求的温度范围内。但由于在实验中所选用的有机羧酸二元体系是非理想溶液,故不以理论计算值为依据,而由实验测试数据来确定二元低共熔混合物的组成及其热性能。本文所用的二元羧酸低共熔物是利用现有的文献数据,对其进行分类和汇总,并结合所选相变材料的使用环境,最终选用的相变物质。

表 2.2 各种有机羧酸相变温度和相变焓<sup>[81]</sup>

Table 2.2 Phase change temperature and fusion heats of the various organic acid

试样名称	相变温度 (°C)	相变焓 (J/g)
月桂酸	42.03	154.4
肉豆蔻酸	52.58	170.35
棕榈酸	61.56	176.6
硬脂酸	68.42	184.5

## 2.2 溶胶-凝胶法制备原理

所谓溶胶,是大小在 1~100nm 之间的固体颗粒分散于液体介质中所形成的多相体系。这些固体颗粒一般由  $10^3 \sim 10^9$  个原子组成,称为胶体。当溶胶受到某种作用(如温度变化、搅拌、化学反应或电化学平衡等)而导致体系黏度增大到一定程度,可得到一种介于固态和液态之间的冻状物,它有胶粒聚集成三

度空间网状结构，网络了全部或部分介质，是一种相当黏稠的物质，即为凝胶。

### 2.2.1 溶胶-凝胶法基本原理

溶胶-凝胶法是一种能够在低温下制备功能材料的工艺方法。其制备过程为：将前驱体溶于水和醇中，先制得溶胶，然后前驱体在其中发生水解缩聚，逐渐形成无机网络，向凝胶转变。由于前驱体水解缩聚形成的溶胶胶粒的粒径处于纳米级范围，同时在前驱体形成的溶胶中可以很方便地加入有机单元或聚合物。如果有有机相和无机相之间的相容性和分散性很好，即可制得性能优良的纳米级有机-无机杂化材料<sup>[66]</sup>。

概括而言，溶胶-凝胶法的基本原理可以用三个阶段来表述<sup>[67]</sup>：

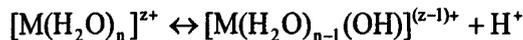
(1) 单体（即先驱体）经水解、缩合生成溶胶粒子（初生粒子、粒径为 2nm 左右）；

(2) 溶胶粒子聚集生长（次生粒子，粒径为 6 nm 左右）；

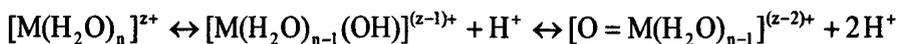
(3) 长大的粒子（次生粒子）相互连接成链，进而在整个液体介质中扩展成三维网络结构，形成凝胶。

溶胶-凝胶法中最基本的反应有：

(1) 溶剂化反应：这一反应主要是针对能电离的反应原料，如对金属无机盐而言。金属无机盐溶于纯水后，电离析出金属阳离子  $M^{z+}$ （其中  $z$  为  $M$  离子的价数）， $M^{z+}$  吸引水分子形成溶剂单元  $[M(H_2O)_n]^{z+}$ ，为了保持  $M$  的配位数，溶剂单元  $[M(H_2O)_n]^{z+}$  有强烈地释放  $H^+$  的趋势，即：



溶液的酸度不同，溶剂单元释放  $H^+$  的程度（亦即为电荷转移的大小）也不同，金属盐在水中的溶剂化反应存在以下平衡关系：



因此，任何金属无机盐的水解产物都可以粗略地写成  $[MO_nH_{2n-h}]^{(z-h)}$ ，其中  $n$  是  $M$  的配位数， $z$  是  $M$  的原子价， $h$  为水解摩尔比。

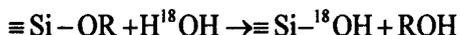
(2) 水解反应：这一反应主要是针对非电离式的反应原料，如对金属醇盐

$M(OR)_n$  而言 (其中  $n$  为  $M$  的原子价), 金属醇盐的水解反应式如下:

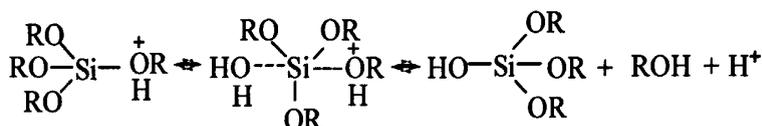


此反应可延续进行, 直至生成  $M(OH)_n$ 。同位素  $O^{18}$  跟踪实验表明: 大多数金属醇盐的水解反应是亲核取代反应, 即是水中的氧原子与金属原子作亲核结合。

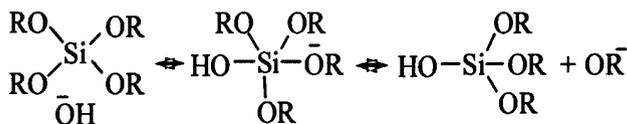
以硅醇盐为例, 水解机理可表示为:



这里同样有溶剂化效应, 溶剂的极性、偶极矩和对活泼质子的获取性对水解反应有重要影响, 并且在不同的介质中金属醇盐的水解反应也有所差异, 以硅醇盐为例: 在酸性介质中,  $H^+$  首先进攻一个  $-OR$  基团并使之质子化, 继而发生亲核取代反应, 即



在碱性介质中, 硅醇盐的水解机理则是  $OH^-$  直接进攻硅原子的亲核取代反应, 即

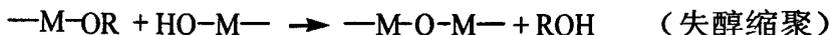


水解反应是可逆反应, 如在反应时排除醇与水的共沸组成, 可以阻止逆反应的进行。另外, 如溶剂的烷基不同于所用金属醇盐的烷基, 体系会产生转移性酯化反应:

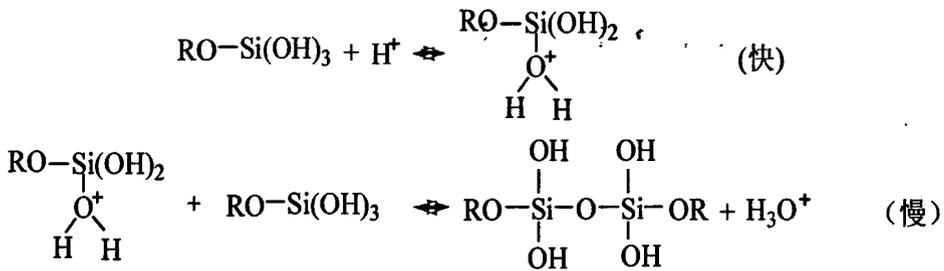


这对合成多组分氧化物是很重要的。

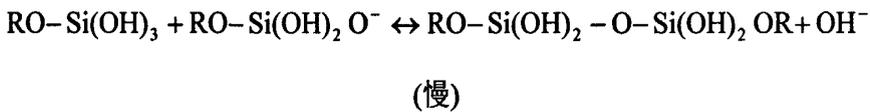
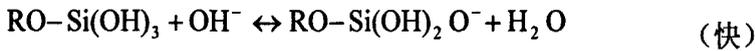
(3) 缩聚反应: 金属醇盐的缩聚反应与水解同时发生, 分为失水缩聚和失醇缩聚两种:



反应机理都属于亲核取代反应, 介质不同, 金属醇盐的缩聚反应机理也稍有差异。以硅醇盐为例: 在酸性介质中缩聚反应的机理为:



在碱性介质中缩聚反应的机理为:



硅醇盐经水解、缩聚反应逐渐形成聚合物粒子,生成稳定溶胶,溶胶颗粒长大连结为链状,组成三维网络而形成凝胶。

本实验采用溶胶-凝胶法制备过程分为两部分:第一步为溶胶的制备,第二步为溶胶的转化。凝胶是指含有微孔和聚合链的相互连接的网络。溶胶-凝胶化过程是液体介质中的基本单元发展为三维网络结构的过程。溶胶-凝胶转化可按有机途径或无机途径进行,这里是采用有机途径进行。在有机途径中,从醇盐制备凝胶是利用醇盐水解聚合而成。

### 2.2.2 溶胶-凝胶工艺过程

先驱体经水解、缩合生成溶胶,溶胶转化成凝胶,凝胶经陈化、干燥、热处理(烧结)等不同工艺处理,就得到不同形式的材料。图 2-2 是典型的溶胶-凝胶工艺流程图。

凝胶的陈化、干燥和烧结是溶胶-凝胶工艺过程中比较重要的步骤,直接影响产品的性能与应用。

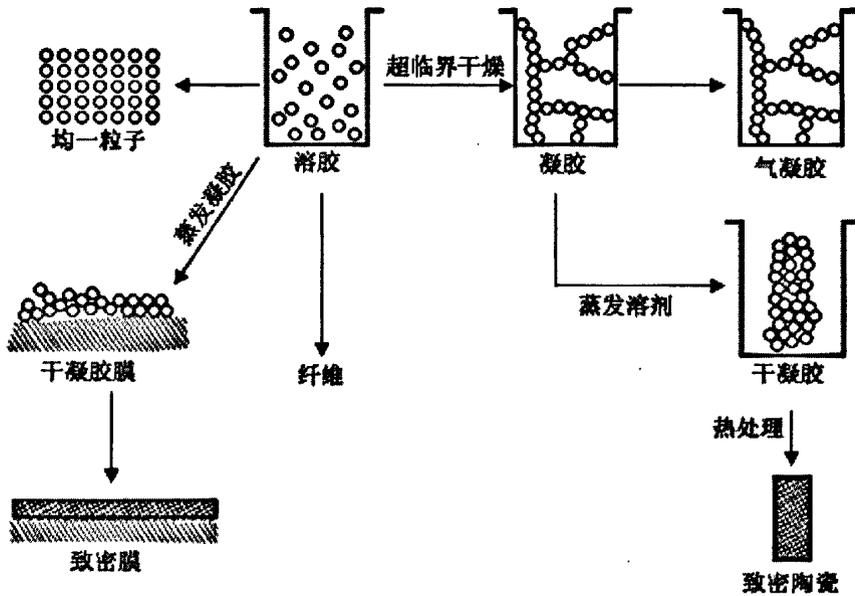


图 2-2 典型的溶胶-凝胶工艺流程图

Fig.2-2 A typical sol-gel process flow diagram

(1) 凝胶的陈化

溶胶-凝胶体系达到凝胶点以后，就进入凝胶的陈化期。在陈化期内，由于水解-缩合反应（主要是缩合反应）的延续，凝胶的强度继续增大，同时也引起凝胶网络的收缩。此外，在陈化期内，凝胶的溶解与再沉淀会引起凝胶网孔的变大，并导致体系内液-液、固-液、固-固相的分离。这些变化对后续的干燥和烧结会产生很大的影响。

(2) 凝胶的干燥

凝胶的干燥是指湿凝胶内的液体（溶剂）通过蒸发排出凝胶体外的过程，干燥过程大致分为三个阶段。首先，凝胶网孔内的液体在凝胶表面直接蒸发，蒸发留下的孔隙通过凝胶的自发收缩来消除，凝胶体的外表面保留气-液界面。其次，当凝胶的强度大到不能收缩后，液体沿网孔向凝胶体内回流，空气进入遗留空隙。尽管空气进入空隙，空隙内壁上的液体膜仍能使内部液体流向外部，从而保持液体在凝胶外部持续蒸发。第三阶段，当凝胶内的液体不能直接流向

外部后，液体在内部蒸发，再向外部扩散，继续维持干燥过程。凝胶在干燥过程中由于毛细管作用，会产生很大的收缩应力，如果蒸发速率控制不当，极易引起凝胶体变形或龟裂。

### (3) 凝胶的烧结

凝胶的烧结过程也就是进行热处理的过程，实质上是由多孔材料的界面能驱动的致密化过程。烧结时，材料通过流动或扩散来消除体系内的空隙，减少固-气界面，实现致密化。

## 2.3 复合相变储能材料的制备

纳米复合材料是指一种或多种组分以纳米量级的微粒，即接近分子水平的微粒复合于基质中构成一种复合材料。纳米复合材料因其分散相尺寸介于宏观与微观之间的过渡区，将给材料的物理和化学性质带来特殊的变化<sup>[68]</sup>。

纳米复合常用的方法有三种：溶胶-凝胶法；嵌入法；纳米微粒填充法。溶胶-凝胶法为低温反应过程<sup>[69]</sup>，允许掺杂大剂量的无机物或有机物，可以制备出多种高纯度和高均匀度的材料，并易于加工成型。其优势在于从过程的初始阶段就可在纳米尺度上控制材料结构。嵌入法是将客体嵌入层状结构的主体中的复合方法，它用来制备多性能材料，尤其在某些特殊场合可获得良好的结晶性，这对要求具有协同作用的材料而言是至关重要的因素。纳米微粒填充法是将纳米粒子与纳米复合材料的合成分步进行<sup>[70]</sup>，可控制纳米粒子形态、尺寸，其难点是粒子的分散问题。

根据上述三种制备纳米复合材料方法的不同特点，本章选择工艺条件温和且能制备出高纯度、高均匀度的溶胶-凝胶法。

### 2.3.1 化学试剂及实验仪器

本实验所用的化学试剂：

(1) 月桂酸 (LA)，熔点 41.0-45.0℃，分子量 200.32，分析纯，性状：白色结晶粉末。国药集团化学试剂有限公司。

(2) 肉豆蔻酸 (MA)，熔点 52.5-54.5℃，质量百分含量 ≥98.0%，分子

量 228.37, 分析纯, 性状: 白色叶片状结晶粉末。国药集团化学试剂有限公司。

(3) 棕榈酸 (PA), 熔点 62.5-64.0℃, 质量百分含量 $\geq 99.0\%$ , 分子量 256.42, 分析纯, 性状: 白色粉状结晶。国药集团化学试剂有限公司。

(4) 硬脂酸 (SA), 熔点 67.0-70.0℃, 质量百分含量 $\geq 99.0\%$ , 分子量 284.48, 分析纯, 性状: 白色结晶性粉末。国药集团化学试剂有限公司。

(5) 正硅酸乙酯 (TEOS), 分子量 208.33, 分析纯, 含量 (以二氧化硅计) $\geq 28.4\%$ , 密度(g/mL): 0.932-0.936, 性状: 无色透明液体, 遇水逐渐分解而变浑浊。国药集团化学试剂有限公司。

(6) 无水乙醇 (EtOH), 分子量 46.07, 分析纯, 百分含量 $\geq 99.7\%$ , 密度 (20℃, g/mL): 0.789-0.791。国药集团化学试剂有限公司。

(7) 盐酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

(8) 去离子水。

本实验所用的实验仪器:

(1) DHG-9023A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司。

(2) AVATAR370 型傅立叶红外光谱仪, 美国。

(3) WCT-1A 型微机差热天平, 北京光学仪器厂。

(4) AB104-N 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

(5) 85-2 型恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器厂。

(6) 76-1A 型恒温玻璃水浴槽。

### 2.3.2 溶胶-凝胶法制备相变储能材料

#### 2.3.2.1 二元羧酸体系的制备

按照比例 (66.0:34.0 wt.%)<sup>[71]</sup>、(75.5:24.5 wt.%)<sup>[72]</sup>、(58.0:42.0wt.%)<sup>[72]</sup>、(75.5:24.5 wt.%)<sup>[71]</sup>、(64.2:35.8wt.%)<sup>[72]</sup>分别称取适量的LA-MA, LA-SA, MA-PA、MA-SA、PA-SA并将其混合于密封容器中, 加热至全部熔融为液体, 搅拌2小时并保温1小时, 使体系充分混合, 再冷却至室温, 将其研磨

分别得到LA-MA、LA-SA、MA-PA、MA-SA、PA-SA二元体系的低共熔混合物。

### 2.3.2.2 复合储能材料的制备

采用 TEOS 为前驱体，以二元羧酸低共熔物为相变材料的主体，无水乙醇为溶剂，盐酸为催化剂进行溶胶凝胶反应。按照 TEOS: 无水乙醇: 去离子水摩尔比为 1: 4: 8 取若干毫升于烧杯中，然后加入盐酸调节 PH 值约为 3。将溶液置于磁力搅拌器上搅拌，随后分别称取一定量的二元羧酸低共熔物，加热、搅拌、熔融备用。加热 90 分钟后，把熔融的混酸加入溶液中，继续搅拌 60 分钟后停止。先将溶胶置于 60℃ 的水浴中陈化得到湿凝胶，然后放入烘箱中于 80℃ 下烘干直至产品恒重，得到对应的白色固体 (PCM)。

## 2.4 复合相变储能材料的性质表征

### 2.4.1 红外光谱分析 (IR)

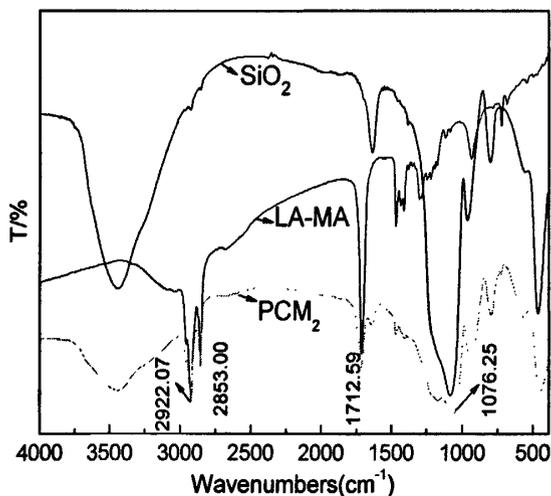


图2-3-1 SiO<sub>2</sub>、LA-MA低共熔物和复合PCM的红外光谱图

Fig. 2-3-1 FT-IR spectrogram of SiO<sub>2</sub>, LA-MA and PCM

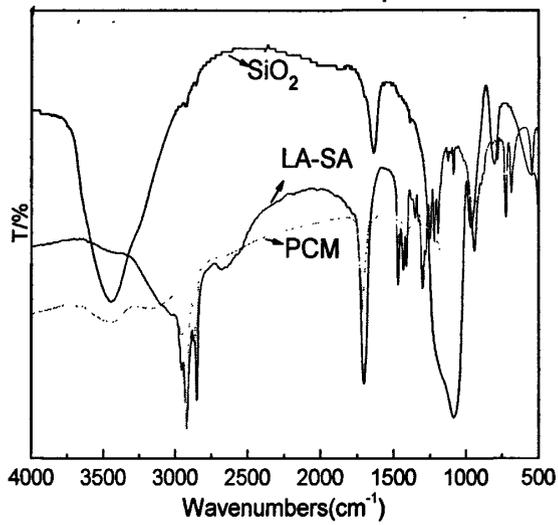


图2-3-2 SiO<sub>2</sub>、LA-SA低共熔物和复合PCM的红外光谱图

Fig. 2-3-2 FT-IR spectrogram of SiO<sub>2</sub>, LA-SA and PCM

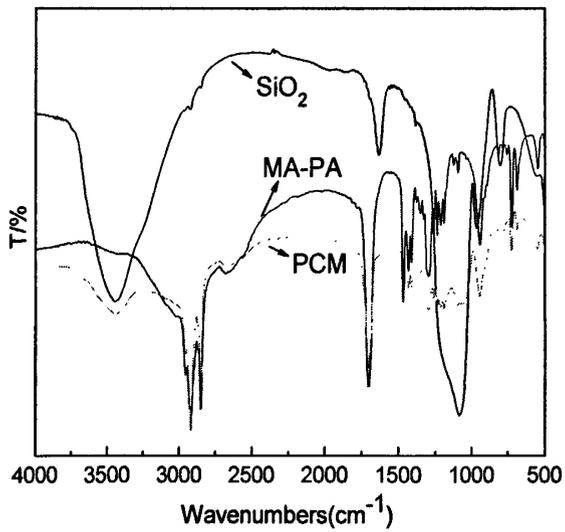


图2-3-3 SiO<sub>2</sub>、MA-PA低共熔物和复合PCM的红外光谱图

Fig. 2-3-3 FT-IR spectrogram of SiO<sub>2</sub>, MA-PA and PCM

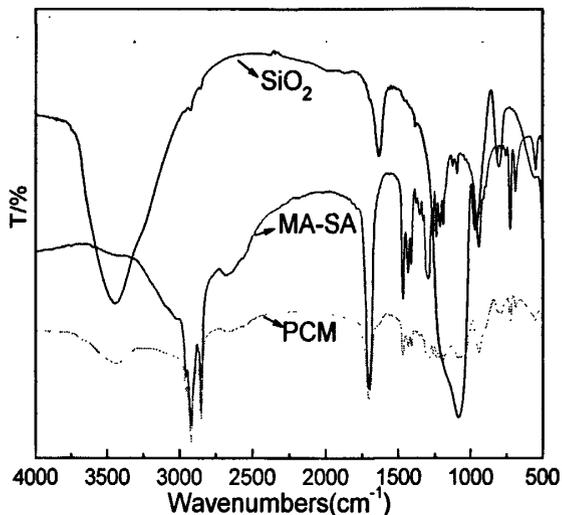


图2-3-4 SiO<sub>2</sub>、MA-SA低共熔物和复合PCM的红外光谱图

Fig. 2-3-4 FT-IR spectrogram of SiO<sub>2</sub>, MA-SA and PCM

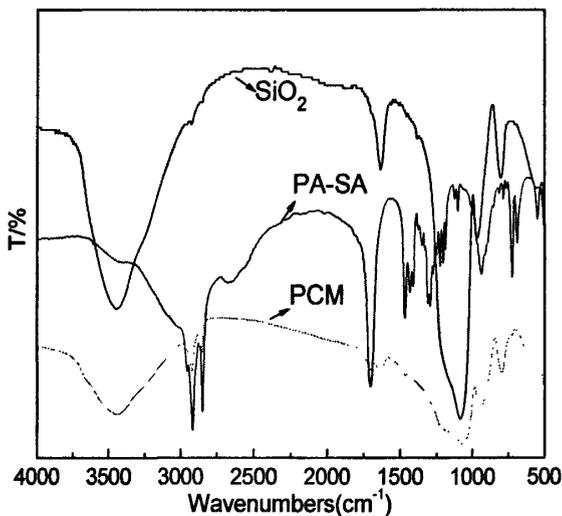


图2-3-5 SiO<sub>2</sub>、PA-SA低共熔物和复合PCM的红外光谱图

Fig. 2-3-5 FT-IR spectrogram of SiO<sub>2</sub>, MA-SA and PCM

将实验制得的复合相变材料 (PCM)、二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 和二元羧酸低共熔物进行红外光谱测试, 其谱图如图 2-3-1 至图 2-3-5 所示 (三条曲线由上而下分别代表二氧化硅、二元羧酸低共熔物和复合材料)。从图中可知, 第一条曲线与纯二氧化硅的红外光谱图相吻合, 二氧化硅的最强吸收峰为 1086cm<sup>-1</sup>, 这是 Si-O 键的振动所致, 位于 796cm<sup>-1</sup>、460cm<sup>-1</sup> 左右的吸收峰也是 Si-O 键的振动所致;

3447 $\text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰表示有水存在；位于 945 $\text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰表明有 $=\text{Si}-\text{OH}$ 的存在；1636 $\text{cm}^{-1}$ 左右的较弱吸收峰对应于残存的有机物。第二条曲线在 2921 $\text{cm}^{-1}$ 、2852  $\text{cm}^{-1}$ 左右处具有很强的吸收峰，它们是由  $\text{CH}_3-$ 、 $\text{CH}_2-$ 键振动所引起的吸收谱带，在 1710 $\text{cm}^{-1}$ 左右的吸收峰表明羰基的存在；第三条曲线在 2922 $\text{cm}^{-1}$ 、2853 $\text{cm}^{-1}$ 、1712 $\text{cm}^{-1}$ 、1076 $\text{cm}^{-1}$ 左右处具有吸收峰，在出峰位置上基本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，二元羧酸低共熔物与二氧化硅仅仅是嵌合的关系，没有生成新的物质。

#### 2.4.2 差热分析 (DTA)

差热分析采用的是北京光学仪器厂生产的WCT-1A型微机差热天平，用标准物铟对差热天平进行温度校准，以 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为参比物，所有被测样品的质量均在10.0-10.5mg范围内，升温速率设置为2.5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ ，DTA的量为 $\pm 25\mu\text{V}$ ，采样间隔为1000 ms，扫描范围大致在20-100 $^\circ\text{C}$ ，由微机自动采集数据。

- (1) 电子天平上精确称量质量在 10.0-10.5mg 范围内的试样，并记录实际质量。将试样和适量参比物 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分别装入  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 小坩锅中，压实或轻轻抖动使之分布均匀。
- (2) 差热天平操作：抬起炉体，将装有参比样品及被测样品的铝坩锅分别置于相应的热偶板上；放下炉体，开启冷却水。
- (3) 进入热分析数据站，输入基本实验参数和升温参数。设置 TG、DTG 量程为 10.0mg，DTA 量程为 $\pm 25\mu\text{V}$ ，调零，按“加热”键，加热指示灯亮，此时热分析系统处于工作状态。采集结束时，屏上箭头指向“停止”钮，并确认。操作电控机箱面板，按压“加热”键，使指示灯灭掉。
- (4) 保存文件，并利用热分析数据分析菜单操作，对所采集的数据进行处理。
- (5) 利用 Origin 软件进行绘图，得到样品的 DTA 曲线。

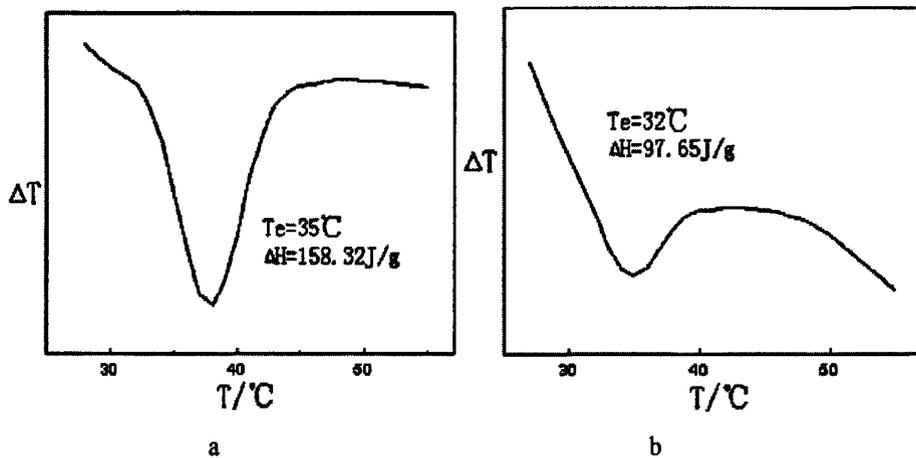


图2-4-1 样品的DTA曲线

Fig. 2-4-1 DTA curve of the samples

a. DTA curve of the LA-MA ; b. DTA curve of the composite PCM

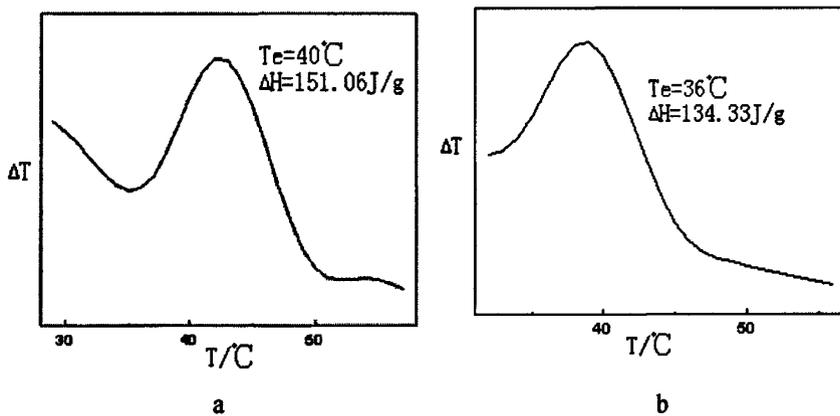


图2-4-2 样品的DTA曲线

Fig. 2-4-2 DTA curve of the samples

a. DTA curve of the LA-SA ; b. DTA curve of the composite PCM

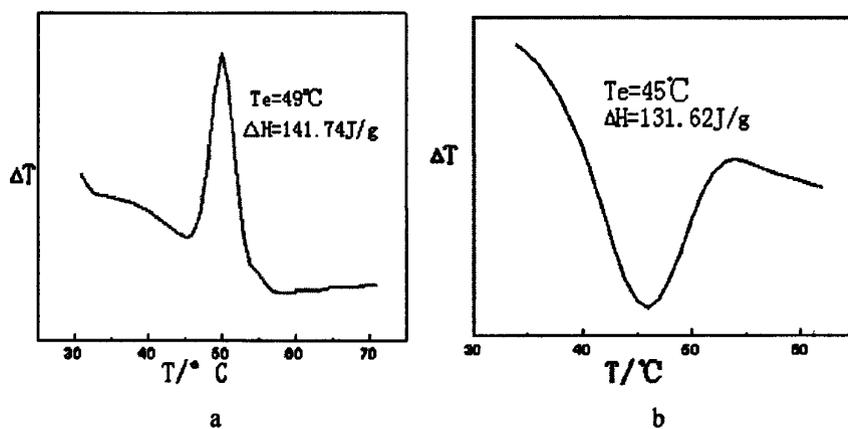


图2-4-3 样品的DTA曲线

Fig. 2-4-3 DTA curve of the samples

a. DTA curve of the MA-PA ; b. DTA curve of the composite PCM

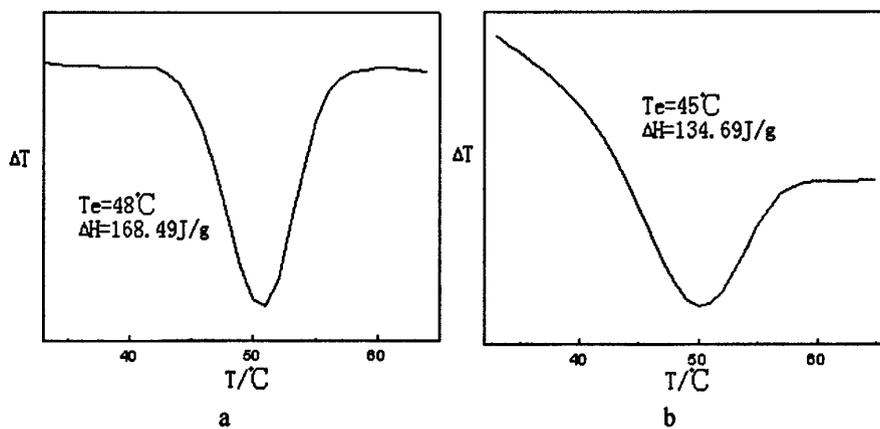


图2-4-4 样品的DTA曲线

Fig. 2-4-4 DTA curve of the samples

a. DTA curve of the MA-SA ; b. DTA curve of the composite PCM

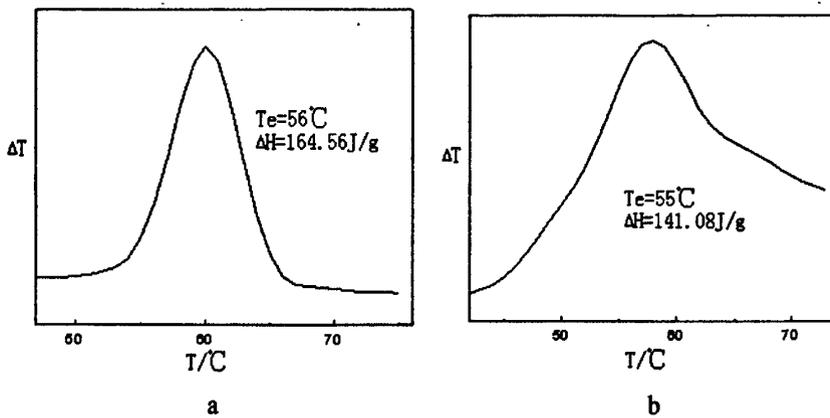


图2-4-5 样品的DTA曲线

Fig. 2-4-5 DTA curve of the samples

a. DTA curve of the PA-SA ; b. DTA curve of the composite PCM

图2-4-1至图2-4-5是二元羧酸低共熔混合物和相对应的复合材料的差热曲线，从图中可以得出对应的相变焓和相变温度，如表2.3所示：

表 2.3 二元羧酸低共熔物和复合材料的相变潜热及相变温度

Table 2.3 Binary carboxylic acid eutectic and composite materials of the latent heat and phase transition temperature

名称	相变焓 ΔH/(J/g)	相变温度 T(°C)	相对应的复 合材料	相变焓 ΔH/(J/g)	相变温度 T(°C)
LA-MA	158.32	35		97.65	32
LA-SA	151.06	40		134.33	36
MA-PA	141.74	49	PCM	131.62	45
MA-SA	168.49	48		134.69	45
PA-SA	164.56	56		141.08	55

由实验结果可知：复合PCMs的相变温度和相变潜热较二元羧酸低共熔物的相变温度和相变潜热都有所降低。而且由于二氧化硅的导热系数较大，相应的复合材料的导热系数比二元羧酸的导热系数大，提高了相变材料的储放热速率，从而提高了相变储热材料对热能储存的利用效率。

### 2.4.3 复合相变材料储热性能稳定性的测试

将复合相变材料加热到其相变温度之上使其发生相变，再让其自然冷却，如此反复进行冷热循环，并测试循环一定次数后复合材料的储热性能，以研究其储热稳定性。表2.4.1至表2.4.5为PCM分别经过200, 400, 600, 800次储放热循环后的相变潜热和相变温度，实验结果表明，经过数百次的连续储放热循环后，PCM的相变焓和相变温度变化较小，说明PCM具有较好的储热性能稳定性。

表2.4.1 PCM (LA-MA)多次储放热循环后的相变潜热和相变温度

Table 2.4.1 Phase change temperature and fusion heats of the PCM's after repeated thermal cycles

循环次数/次	$\Delta H/(J/g)$	衰减率 (%)	$T_e (^{\circ}C)$
0	97.65	--	32
200	97.12	0.5	31
400	95.91	1.8	30
600	90.91	6.9	31
800	81.96	16.1	28

表2.4.2 PCM (LA-SA)多次储放热循环后的相变潜热和相变温度

Table 2.4.2 Phase change temperature and fusion heats of the PCM's after repeated thermal cycles

循环次数/次	$\Delta H/(J/g)$	衰减率 (%)	$T_e (^{\circ}C)$
0	134.33	--	36
200	126.74	5.6	36
400	121.08	9.9	37
600	104.39	22.3	35
800	91.48	31.6	35

表2.4.3 PCM (MA-PA)多次储放热循环后的相变潜热和相变温度

Table 2.4.3 Phase change temperature and fusion heats of the PCM's after repeated thermal cycles

循环次数/次	$\Delta H/(J/g)$	衰减率 (%)	$T_e (^{\circ}C)$
0	131.62	--	45
200	119.92	8.9	47
400	114.84	12.7	45
600	98.15	25.4	47
800	93.49	29.0	44

表2.4.4 PCM (MA-SA)多次储放热循环后的相变潜热和相变温度

Table 2.4.4 Phase change temperature and fusion heats of the PCM's after repeated thermal cycles

循环次数/次	$\Delta H/(J/g)$	衰减率 (%)	$T_e (^{\circ}C)$
0	134.69	--	45
200	129.05	4.2	45
400	124.83	7.3	47
600	113.56	15.7	45
800	109.45	18.7	43

表2.4.5 PCM (PA-SA)多次储放热循环后的相变潜热和相变温度

Table 2.4.5 Phase change temperature and fusion heats of the PCM's after repeated thermal cycles

循环次数/次	$\Delta H/(J/g)$	衰减率 (%)	$T_e (^{\circ}C)$
0	141.08	--	55
200	137.01	2.9	55
400	136.55	3.2	51
600	128.43	9.0	52
800	119.64	15.2	53

## 2.5 本章小结

(1) 本章制备了二元羧酸的低共熔混合物，并测定了低共熔混合物的相变温度和相变焓。

(2) 采用溶胶-凝胶法制备复合相变储能材料，测定了复合储能材料的相变温度和相变焓，得到了一组相变温度在 32.0-55.0℃，相变潜热在 97.65-141.08J/g 的储放热性能稳定的复合储能材料。

(3) 对复合储能材料进行储放热性能测试结果表明，经过 800 次连续储放热循环后，LA-MA、LA-SA、MA-PA、MA-SA、PA-SA 等复合储能材料相变焓的衰减率分别为 16.1%、31.6%、29.0%、18.7%、15.2%，材料的相变温度和相变焓衰减率变化都不大，表现出较高的储能稳定性，具有相对长效的储放热功能。

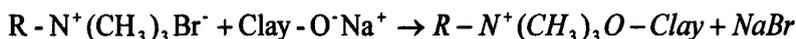
## 第三章 插层法制备二元羧酸/无机复合储能材料的研究

本章采用插层复合法使相变材料嵌插到改性皂土层间，制得复合相变储能材料。与其他制备工艺相比，它有着操作比较简单以及容易工业化等优点。

插层复合法的基本原理是基于改性皂土层间阳离子的亲油性以及可交换性，在一定条件下，当体系温度高于相变材料的熔点时，相变材料将由固态变为液态并均匀的分散嵌插在皂土层间，与皂土形成牢固的复合体，从而制得复合储能材料。

### 3.1 改性皂土的制备

在制备二元羧酸/无机复合储能材料之前，首先要对皂土(蒙脱土的一种)进行有机改性。其原理是基于粘土在水中充分分散后，层与层之间被撑开，层间较小的可交换性阳离子与溶液中体积较大的有机阳离子进行了离子交换，将有机阳离子引入到皂土层间，下式是阳离子表面活性十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与皂土阳离子交换的反应式。



改性后的皂土，层间距明显变大，层间的微环境也改变，使得皂土内外表面由亲水性转化为疏水性，增强了皂土片层与有机分子的亲和性，同时降低了硅酸盐材料的表面能，使得有机分子更容易插入到皂土片层之间形成二元羧酸/皂土复合储能材料。

#### 3.1.1 粘土的结构及选用

自然界中，有很多无机矿物具有层状结构，如石墨、金属氧化物以及层状硅酸盐矿物，这些矿物层间距一般介于几埃(如石墨)到十几埃(蒙脱石)之间。但到目前为止，得到广泛研究应用的只有蒙脱土、高岭土、海泡石等少数

几种层状粘土矿物。其中最主要的原因是绝大多数的层状无机矿物无法利用插层方法扩大其层间距<sup>[73]</sup>。而对于皂土，由于其具有可交换阳离子和较大的初始层间距，可以方便的利用离子交换方法扩大其层间距，所以得到了广泛研究。

皂土的化学式为 $(M_x n H_2 O)(Al_{2-x} Mg_x)(Si_4 O_{10})(OH)_2$ ，为 2:1 型的层状硅酸盐矿物，结构模型如图 3-1，其结构属于单斜晶系  $C_2/m$  空间群， $a_0 \approx 0.523 \text{ nm}$ ， $b_0 \approx 0.906 \text{ nm}$ ， $c_0$  可变。皂土四面体片层中， $Al^{3+}$  可以替换部分  $Si^{4+}$ ，八面体片层中， $Mg^{2+}$  或  $Fe^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$  则可替换  $Al^{3+}$ ，存在一定的同晶置换。由于较低价的正原子置换了较高价的正原子，造成正电荷不足，因此过剩的负电荷则由吸附在晶层表面的阳离子补偿<sup>[74]</sup>。在形成皂土颗粒的叠层中，补偿阳离子位于晶层的两边，不仅存在于颗粒的外表面，而且也存在于层与层的中间。正是由于这些阳离子的存在，使得皂土  $c$  轴间距可以较大幅度的变化<sup>[75]</sup>。

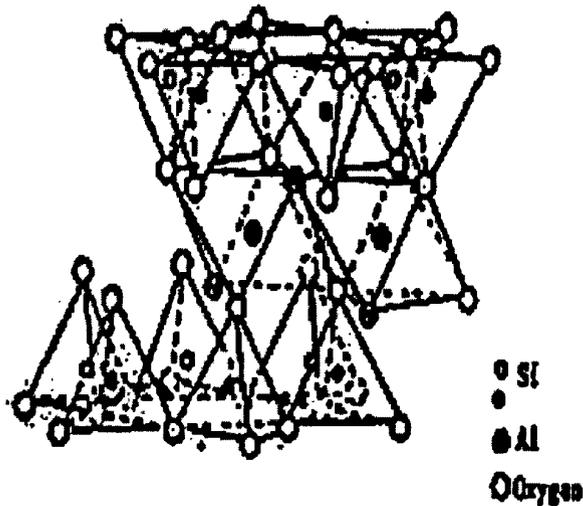


图 3-1 皂土层间结构示意图

Fig.3-1 The structure of bentonite

在各种皂土中，Na 基皂土的阳离子交换能力较强，在水中的膨胀性和分散性较好，因此，在利用插层复合法制备二元羧酸/皂土复合材料时，主要选用 Na 基皂土。

### 3.1.2 有机改性剂的选择

皂土作为一种无机矿物具有亲水疏油的性质，此性质限制了皂土的广泛使用，要对其进行有机改性。皂土为含水硅铝酸盐粘土，具有独特的层状结构，晶片层间存在的过剩负电荷通过静电吸附层间阳离子保持电中性，由于层间阳离子的水合作用，皂土能够稳定分散在水中，其层间阳离子可以同外部的有机和无机阳离子进行离子交换<sup>[76]</sup>。但在非极性或弱极性溶剂中，很难表现出其特性，所以采用有机化方法将体积较大的有机阳离子引入晶层间，取代  $\text{Na}^+$  离子，形成有机皂土，引入的材料一般为阳离子表面活性剂<sup>[77]</sup>。

有机阳离子表面活性剂对皂土进行有机化处理，首先是通过与皂土层间的阳离子进行交换使有机阳离子进入皂土片层之间，使皂土内外表面由亲水性转变为亲油性；其次是降低皂土表面的能量状态，并在空间上扩大片层之间的距离，以利于相变材料的分子链进入皂土片层之间并最终制得复合材料。在实际选择离子交换活性剂时，应符合以下几个条件：

(1) 容易进入硅酸盐晶片 (001 面) 层间的纳米空间，并能显著增大粘土晶片间片层间距。

(2) 有机改性剂分子与相变材料分子应具有较强的物理或化学作用，以利相变材料分子插层反应的进行，并且可以增强粘土片层与相变材料两相间的界面的粘结，有助于提高复合材料的性能。从分子设计的观点来看，有机改性剂阳离子的分子结构应与相变材料相容或具有可参与相变材料分子的基团，这样相变材料基体能够通过化学键同硅酸盐片层相连接，大大提高相变材料与层状硅酸盐间的界面相互作用。

(3) 价廉易得，最好是现有的工业品。目前常用的有烷基铵盐、季铵盐、吡啶类衍生物等<sup>[78]</sup>。

## 3.2 化学试剂和实验仪器

### 3.2.1 化学试剂

(1) 月桂酸 (LA)，熔点  $41.0-45.0^{\circ}\text{C}$ ，分子量 200.32，分析纯，性状：白色

结晶粉末。国药集团化学试剂有限公司。

(2) 肉豆蔻酸 (MA), 熔点 52.5-54.5℃, 质量百分含量 $\geq$ 98.0%, 分子量 228.37, 分析纯, 性状: 白色叶片状结晶粉末。国药集团化学试剂有限公司。

(3) 棕榈酸 (PA), 熔点 62.5-64.0℃, 质量百分含量 $\geq$ 99.0%, 分子量 256.42, 分析纯, 性状: 白色粉状结晶。国药集团化学试剂有限公司。

(4) 无水乙醇 (EtOH), 分子量 46.07, 分析纯, 上海振兴化工一厂。百分含量 $\geq$ 99.7%, 密度 (20℃, g/mL): 0.789-0.791。

(5) 盐酸, 分析纯, 上海振兴化工二厂。

(6) 去离子水。

### 3.2.2 实验仪器

(1) DHG-9023A 型电热恒温鼓风干燥箱, 上海精宏实验设备有限公司。

(2) D/max-2550 型 X-射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司。

(3) AVATAR370 型傅立叶红外光谱仪, 美国。

(4) WCT-1A 型微机差热天平, 北京光学仪器厂。

(5) AB104-N 型电子天平, 梅特勒-托利多仪器 (上海) 有限公司。

## 3.3 实验方法和工艺流程

本章合成二元羧酸/无机复合储能材料均采用如图 3-2 所示的制备流程进行:

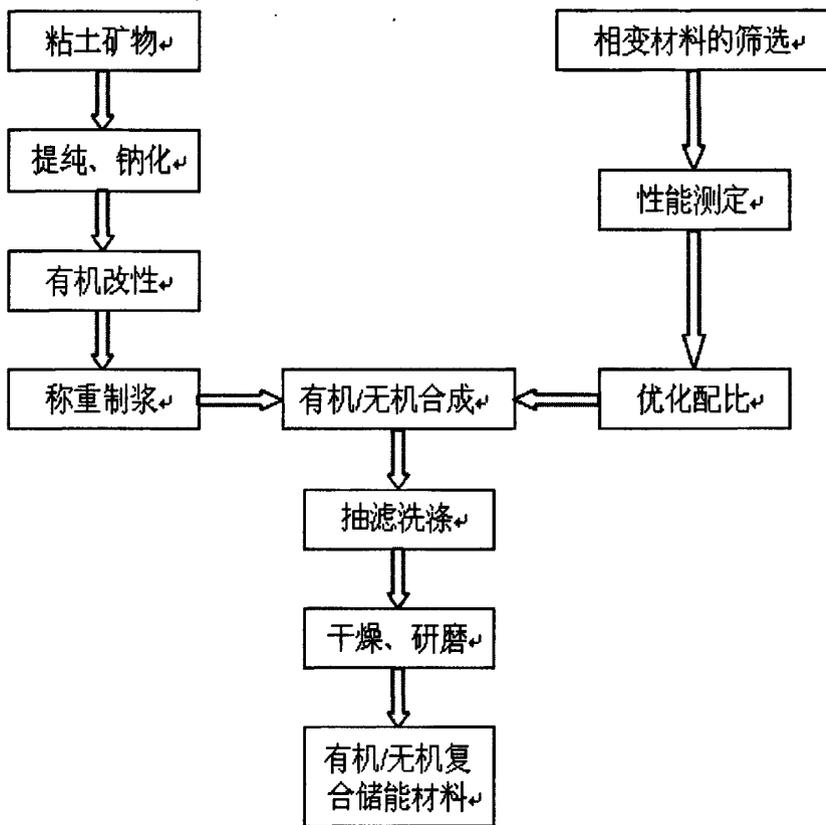


图 3-2 有机/无机复合储能材料的制备流程图

Fig. 3-2 Flow chart of Preparation organic/inorganic composite energy storage materials

### 3.4 皂土的提纯、钠化

#### 3.4.1 皂土的提纯

将 100g 干皂土（化学组成见表 3.1）加入强烈搅拌的去离子水中，搅拌 1 小时使其充分分散后静置，因粘土中含有足够量的可引起絮凝的电解质，因此沉淀很快。用吸管吸去上部澄清液，将沉积物再次分散在去离子水中，重复操作多次，至粘土能长时间悬浮在水中，然后倒出粘土悬浮液除去底部粗矿物杂质。

表 3.1 皂土、钠化皂土化学成分分析表

Table 3.1 The chemical component of smectite、sodium-ionized smectite

样品	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Total
皂土	63.47	0.24	25.19	2.40	2.41	3.35	2.61	0.33	100
钠化皂土	63.31	0.23	25.59	2.36	2.40	0.29	5.39	0.43	100

### 3.4.2 皂土的钠化

通常皂土以钙型为多，由化学组成分析（表 3.1）可知，实验所使用的皂土为钙型皂土。因钠型皂土具有更优越的工艺性，故首先对钙型皂土进行钠化改性，方法如下<sup>[79,80]</sup>。

取一定数量的钙型皂土将其加入 2M 的 NaCl 溶液中，粘土很快絮凝沉积，倒去上部澄清液，反复用 2M 的 NaCl 溶液处理多次，然后抽滤洗净 Cl<sup>-</sup>，（用 0.1M 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液检测），钙型皂土即可转变为钠型皂土。

## 3.5 皂土的有机改性

皂土的有机改性一般步骤如下：

- （1）称取一定量的皂土，根据皂土的阳离子交换容量计算阳离子表面活性十六烷基三甲基溴化铵（CATB）的用量。
- （2）把皂土与 CTAB 用蒸馏水分散后倒入 250ml 容量瓶中，放到恒温磁力搅拌器上，于 80℃ 搅拌 24 小时，抽滤，并用 80℃ 蒸馏水洗至洗涤水中不含溴离子。
- （3）在烘箱中 80℃ 烘干，研磨成粉末，过 100 目筛。

## 3.6 二元羧酸/无机复合储能材料的制备

随着科技的发展，需要利用相变储能材料的领域越来越多，但在实际的应用中由于现有各种相变材料自身的缺点与不足，限制了它们的广泛使用。多元醇材料因存在塑晶现象（将多元醇加热到固-固相转变温度以上时，它们就由晶态固体变为塑性晶体，塑晶有很高的固体蒸汽压，易挥发而损失）<sup>[82]</sup>，使得实

际使用时必须对其进行封装。固-液相变材料由于有液相生成，实际使用的时候也必须对其进行封装。

针对相变储能材料单独使用时存在的问题，近年来人们在拓展相变材料的应用范围和开发新型实用的储能材料等方面进行了研究工作，主要是采用各种复合工艺来制备复合储能材料。

复合储能材料由主体、相变材料和载体组成，可以作为载体的材料有很多，皂土是常用的一类。皂土是一种细分散的、含水的层状构造硅酸盐粘土矿物，具有合适的离子交换容量、在水中易于分散膨胀及层间阳离子易于交换等特性。Na 基皂土的阳离子交换能力较强，在水中的膨胀性及分散性较好，因此，目前主要选用 Na 基皂土制备有机/无机复合储能材料。基于以上考虑，本实验主要选用具有 2:1 层状结构的皂土，经过钠化改性后作为载体，制备有机/无机复合相变储能材料。

### 3.6.1 皂土的改性及层间结构

称取一定量的皂土，根据皂土的阳离子交换容量计算阳离子表面活性剂 CATB 的用量，把皂土与 CATB 用蒸馏水分散后倒入 250ml 容量瓶中，放到恒温磁力搅拌器上，于 80℃ 搅拌 24 小时，抽滤，并用 80℃ 蒸馏水洗至洗涤水中不含溴离子。烘箱中 80℃ 烘干，研磨成粉末，过 100 目筛。

表 3.2 CTAB 与皂土中阳离子的 R<sup>+</sup> mol 比

Table 3.2 The mol ratio of CTAB and R<sup>+</sup>

Sample No.	1	2
CTAB:R <sup>+</sup>	1.4:1	1.6:1

为了测量皂土改性前后层间距的变化，采用粉末法，用 D/max-2500 (Rigaku, Japan) X 射线衍射仪对材料进行测试。测试条件为：Cu-K $\alpha$  靶，管电压：40kV，管电流：40mA，扫描范围：(2 $\theta$ ) 1-10°。

对皂土按不同配比进行改性 (CTAB 与皂土中阳离子 R<sup>+</sup> 的摩尔比分别是 1.6:1

和1.4:1), 所得样品进行X射线衍射测试, 结果如图3-3所示, 皂土的层间距由原来未改性的1.467nm增大到3.741nm, 可见CTAB已进入皂土层间, 使层间距扩大, 这是由于体积较大的有机阳离子通过离子交换取代了层间的水合金属离子, 即季铵盐CTAB插入到皂土的微观夹层中, 并以一定的角度排列, 使体系发生了膨胀<sup>[83]</sup>。同时又发现, 不同配比的改性皂土, 所得到的层间距不同。实验结果表明: 随着十六烷基三甲基溴化铵量的增大, 层间距有变大的趋势, 主要原因可能是随着插入到皂土层间的十六烷基三甲基铵离子浓度的增加, 其在层间的排列方式有所不同, 造成了层间距的变化。改性过的皂土, 其层间距明显增大, 有利于与其它离子或极性基团的交换。同时, 皂土经过改性后, 其内外表面由亲水性转化为疏水性, 亲油性增大, 有利于有机酸进入皂土层间。

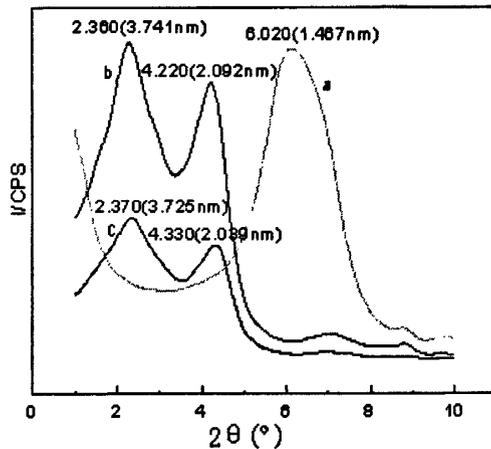


图3-3 X射线衍射图

Fig.3-3 XRD patterns

(a- bentonite; b-CTAB:R<sup>+</sup>=1.6:1; c-CTAB:R<sup>+</sup>=1.4:1)

### 3.6.2 插层法制备二元羧酸/无机复合储能材料

#### 3.6.2.1 二元羧酸体系的制备

按照比例(58.0:42.0 wt.%)<sup>[72]</sup>、(66.0:34.0 wt.%)<sup>[71]</sup>分别称取适量 MA-PA 和 LA-MA, 并将其混合于密封容器中, 加热至全部熔融为液体, 搅拌 2 小时并保温 1 小时, 使体系充分混合, 再冷却至室温, 将其研磨得二元羧酸低共熔物 (MA-PA) 和 (LA-MA)。

### 3.6.2.2 复合储能材料的制备

称取已改性皂土 10g 加入适量无水乙醇中充分搅拌 30 分钟后,再称取适量的 MA-PA 和 LA-MA 低共熔混合物分别溶于无水乙醇配成溶液,倒入改性皂土的分散液中,控温 75°C,搅拌 2 小时,产物经干燥至恒重后,研磨即得 MA-PA/皂土复合相变材料 (PCM<sub>1</sub>) 和 LA-MA/皂土复合相变材料 (PCM<sub>2</sub>)。

## 3.7 复合相变储能材料的性质表征

### 3.7.1 X 射线衍射分析

为了测量皂土改性前后层间距的变化以及低共熔混合物与皂土的复合情况,采用粉末法,用 D/max-2500(Rigaku,Japan)X 射线衍射仪对材料进行测试。测试条件为: Cu-K $\alpha$  靶,管电压: 40kV,管电流: 40mA,扫描范围: (2 $\theta$ ) 1-10°。

对皂土、改性皂土和 PCM<sub>1</sub> 进行 XRD 表征,其结果显示如图 3-4: MA-PA 与改性皂土复合后,001 晶面距进一步增大到 5.449nm,002 晶面距增大到 2.660nm。与改性皂土相比,2 $\theta$  值在 2.3° (3.7nm) 左右的峰消失了,说明 CTAB 的量减少了,MA-PA 低共熔物已进入到改性皂土的片层。

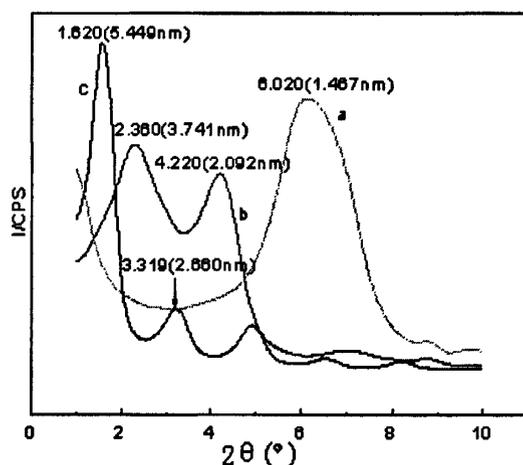


图 3-4 复合材料 PCM<sub>1</sub> 的 XRD 图

Fig.3-4 XRD patterns of bentonite, modified bentonite and PCM<sub>1</sub>

(a- bentonite; b- CTAB:R<sup>+</sup>=1.6:1; c-composite PCM<sub>1</sub>)

图3-5为皂土、改性皂土和PCM<sub>2</sub>的XRD图谱，从图中亦可以看出，LA-MA低共熔混合物与改性皂土复合后，001晶面距进一步增大到5.073nm，002晶面距增大到2.612nm，与改性皂土相比，2θ值在2.3°（3.7nm）左右的峰消失了，说明CTAB的量明显减少了，LA-MA低共熔物已进入到改性皂土的片层。

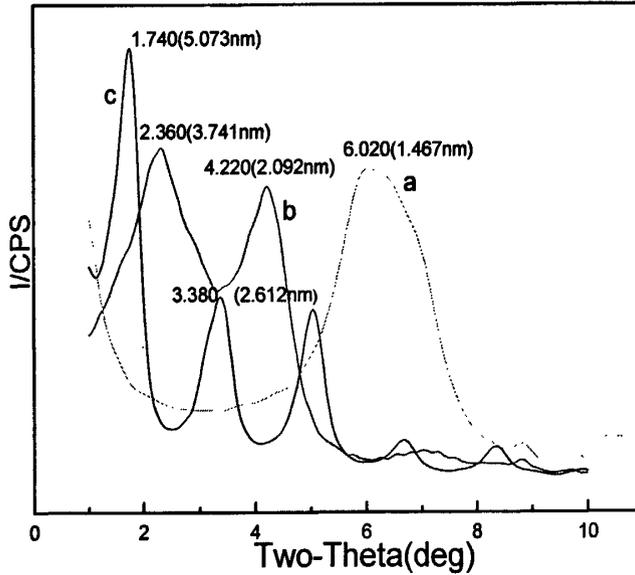


图 3-5 复合材料 PCM<sub>2</sub> 的 XRD 图

Fig.3-5 XRD patterns of bentonite, modified bentonite and PCM<sub>2</sub>

(a-bentonite; b- CTAB:R<sup>+</sup>=1.6:1; c-composite PCM<sub>2</sub>)

### 3.7.2 红外光谱分析 (IR)

为了分析二元羧酸低共熔物与皂土复合的效果，分别对皂土、二元羧酸低共熔物和 PCM<sub>1</sub>、PCM<sub>2</sub> 作了红外光谱的测试表征，结果见图 3-6 和 3-7。由图可见，PCM<sub>1</sub>、PCM<sub>2</sub> 的红外图谱中既含有改性皂土在 3626cm<sup>-1</sup> 附近的 Al-O-H 的伸缩振动和 1040cm<sup>-1</sup> 左右的 Si-O-Si 骨架的伸缩振动，又在 2850cm<sup>-1</sup>、2918cm<sup>-1</sup> 附近出现了明显的 C-H 振动吸收和 1468cm<sup>-1</sup> 附近出现的亚甲基弯曲振动吸收谱带，在 1725cm<sup>-1</sup> 左右处出现了羰基的伸缩振动频率。结合 XRD 谱图，表明：MA-PA、LA-MA 存在于改性皂土的结构中，且仅仅是嵌合的关系而没有生成新的物质，形成了复合相变储能材料。

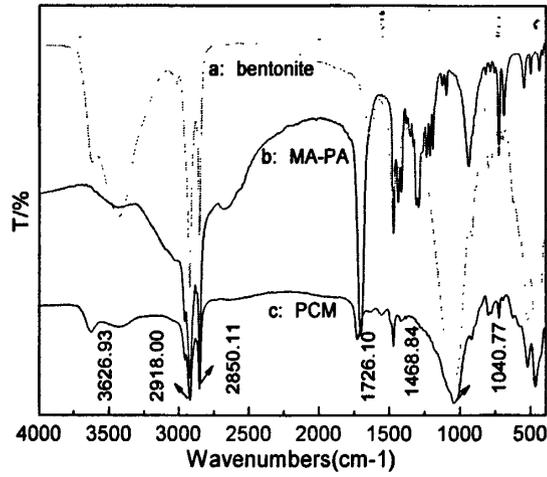


图3-6 皂土、MA-PA和复合PCM<sub>1</sub>的红外光谱图

Fig.3-6 FT-IR spectrogram of bentonite, MA-PA and PCM<sub>1</sub>

(a-bentonite; b-MA-PA; c-composite PCM<sub>1</sub>)

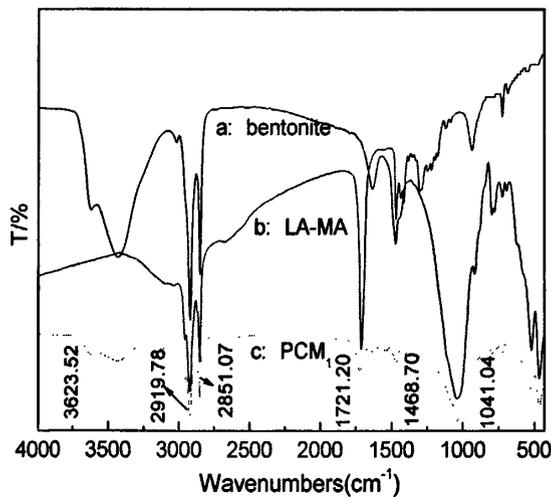


图3-7 皂土、LA-MA低共熔混合物和复合PCM<sub>2</sub>的红外光谱图

Fig.3-7 FT-IR spectrogram of bentonite, LA-MA and PCM<sub>2</sub>

(a-bentonite; b-LA-MA; c-composite PCM<sub>2</sub>)

### 3.7.3 差热分析 (DTA)

利用 WCT-1A 微机差热天平测得两种方法制备的复合相变储能材料的 DTA 曲线。测试条件为：DTA 的量程为 $\pm 25\mu\text{V}$ ，升温速率  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

表3.3为MA-PA低共熔物、PCM<sub>1</sub>（插层复合法制备的）与PCM<sub>1</sub><sup>0</sup>（溶胶凝胶

法制备的)的相变潜热 ( $\Delta H$ ) 和相变温度 ( $T_e$ ), 从表中可以看出, 复合PCM<sub>1</sub>的相变温度有所降低, 可能是由于MA-PA在皂土层间发生相变时受到层间空间的限制所致; 相变焓降低则主要是由于插入皂土层间的MA-PA是有限的, 而皂土本身是显热材料, 潜热很小, 所以复合后材料的相变焓有所降低。而两种复合材料的相变温度跟复合前没有太大变化, 相变稳定。

表3.3 MA-PA低共熔物与PCM<sub>1</sub>的相变潜热和相变温度

Table 3.3 Phase change temperature and fusion heats of the MA-PA and PCM<sub>1</sub>

相变材料	$\Delta H/(J/g)$	$T_e (^{\circ}C)$
MA-PA	141.74	49
PCM <sub>1</sub>	97.95	32
PCM <sub>1</sub> <sup>0</sup>	131.62	45

表3.4为LA-MA低共熔物、PCM<sub>2</sub> (插层复合法制备的) 与PCM<sub>2</sub><sup>0</sup> (溶胶凝胶法制备的) 的相变潜热和相变温度, 从表中可以看出, 两种复合材料的相变温度跟复合前没有太大变化, 相变稳定。

表3.4 LA-MA低共熔物、PCM<sub>2</sub>与PCM<sub>2</sub><sup>0</sup>的相变潜热和相变温度

Table 3.4 phase change temperature and fusion heats of the LA-MA, PCM<sub>2</sub> and PCM<sub>2</sub><sup>0</sup>

相变材料	$\Delta H/(J/g)$	$T_e (^{\circ}C)$
LA-MA	158.32	37
PCM <sub>2</sub>	132.38	36
PCM <sub>2</sub> <sup>0</sup>	97.65	36

### 3.7.4 复合相变材料储热性能稳定性的测试

将复合相变材料加热到其相变温度之上使其发生相变, 再让其自然冷却, 如此反复进行冷热循环, 并测试循环一定次数后 PCM 的储热性能, 以研究其储热稳定性。

表 3.5 为 PCM<sub>1</sub> 和 PCM<sub>1</sub><sup>0</sup> 经过 200, 400, 600, 800 次储放热循环后的相变潜热、相变温度以及焓的衰减率。实验结果表明: 经过数百次的连续储放热循环后, 由插层法制备的复合储能材料 PCM<sub>1</sub>, 相变温度基本不变, 相变焓的衰

减率较小, 稳定性更好, 使用寿命也会更长, 具有较好的储热性能稳定性。这是由于皂土具有较大的比表面积, 对一些有机物具有较强的吸附能力<sup>[83-84]</sup>。在复合材料中, MA-PA 被吸附在皂土的纳米片层, 当发生固-液相变时, 皂土的纳米片层可以阻止液体析出。

表3.5 PCM<sub>1</sub>和PCM<sup>0</sup><sub>1</sub>多次储放热循环后的相变潜热和相变温度

Table 3.5 phase change temperature and fusion heats of the PCM's after repeated thermal cycles

循环次数/次	PCM <sub>1</sub>			PCM <sup>0</sup> <sub>1</sub>		
	ΔH/(J/g)	焓变的衰 减 (%)	Te(°C)	ΔH/(J/g)	焓变的衰 减 (%)	Te(°C)
循环前	97.35	--	32	131.62	--	45
200	93.16	4.3	31	119.92	8.9	47
400	90.05	7.5	34	114.84	12.7	45
600	89.96	7.6	31	98.15	25.4	47
800	87.69	9.9	32	93.49	29.0	44

表 3.6 为 PCM<sub>2</sub>、PCM<sup>0</sup><sub>2</sub> 经过 200, 400, 600, 800 次储放热循环后的相变潜热、相变温度以及焓的衰减率。实验结果表明, 经过数百次的连续储放热循环后, 由溶胶-凝胶法制备的复合储能材料 PCM<sup>0</sup><sub>2</sub>, 相变温度基本不变, 相变焓的衰减率较小, 稳定性更好, 使用寿命会更长。

表3.6 PCM<sub>2</sub>和PCM<sup>0</sup><sub>2</sub>多次储放热循环后的相变潜热和相变温度

Table 3.6 phase change temperature and fusion heats of the PCM's after repeated thermal cycles

循环次数/次	PCM <sub>2</sub>			PCM <sup>0</sup> <sub>2</sub>		
	ΔH/(J/g)	焓变的衰 减 (%)	Te(°C)	ΔH/(J/g)	焓变的衰 减 (%)	Te(°C)
循环前	132.38	--	36	97.65	--	36
200	126.74	4.3	34	97.12	0.5	36
400	118.12	10.8	34	95.91	1.8	36
600	100.64	24.0	36	90.91	6.9	35
800	97.91	26.0	35	81.96	16.1	32

### 3.8 本章小结

(1) 本章用十六烷基三甲基溴化铵对皂土进行了有机改性, 用 XRD、IR、DTA 等对其进行了结构表征。结果表明: 皂土经过十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 改性后, 层间距变宽, 皂土的层间距由原来未改性的 1.467nm 增大到 3.741nm, 且随着 CTAB 量的增加而变宽, 得到了性能较好的有机改性皂土。

(2) 用插层复合法研究制备了 MA-PA/皂土和 LA-MA/皂土复合储能材料, 分别用 XRD、IR、DTA 等对其进行了结构分析及相变储能性能表征。

(3) 对插层法与溶胶-凝胶法制备的相变储能材料作了比较。结果表明: 用插层法制备出的 MA-PA 复合储能材料, 相变温度基本不变, 相变焓的衰减率较小, 稳定性更好, 使用寿命也会更长。而用溶胶-凝胶法制备出的 LA-MA 复合储能材料储热性能较好。由此可以得出, 制备复合储能材料时应根据二元羧酸的不同选择比较适合的制备方法。

## 第四章 结论与展望

### 4.1 结论

相变储能材料是一种以相变潜热进行能量储存和释放的新型材料,它以物相变化的形式与外界环境进行能量交换,从而达到调节周围环境温度的目的。本文在系统的工艺实验与仪器表征的基础上,并结合实验结果进行了分析,得到如下的结论:

1. 本文成功制备了二元羧酸的低共熔混合物,并测定了低共熔混合物的相变温度和相变焓。

2. 用溶胶-凝胶法制备了 LA-MA、LA-SA、MA-PA、MA-SA、PA-SA 等一系列复合相变储能材料。经 X 射线衍射和 IR 技术表征,结果表明:二元羧酸低共熔物与基体二氧化硅仅是嵌合关系,没有新物质的生成。经 DTA 分析得到复合储能材料的相变温度分别为 32℃、36℃、45℃、45℃、55℃,相变焓分别为 97.65J/g、134.33 J/g、131.62 J/g、134.69 J/g、141.08 J/g,经过 800 次连续储放热循环后,相变焓的衰减率分别为 16.1%、31.6%、29.0%、18.7%、15.2%。研究结果表明:溶胶-凝胶法制备的复合材料相变温度低,相变潜热高,焓变衰减率小,表现出较高的储能稳定性,具有相对长效的储放热功能。

3. 利用十六烷基三甲基溴化铵对皂土进行有机改性,以 XRD、IR 技术对其进行结构表征,结果表明:皂土经过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)改性后,层间距变宽,皂土的层间距由原来未改性 1.467nm 增大到 3.741nm,且随着 CTAB 量的增加而变宽,得到了性能较好的有机改性皂土。

4. 用插层法制备了 MA-PA/皂土、LA-MA/皂土复合储能材料,并以 XRD、IR、DTA 等技术对其结构及储能性能进行了表征。结果表明:二元羧酸低共熔物与皂土仅是嵌合关系,没有新物质的生成;两种复合材料的相变温度和相变焓分别为 32℃、97.95 J/g 和 36℃、132.38 J/g。复合材料分别经过 800 次连续储放热循环后,相变焓的衰减率分别为 9.9%、26.0%。

5. 对插层法与溶胶-凝胶法制备的复合相变储能材料作了比较。结果表明：用插层法制备出的 MA-PA 复合储能材料，相变温度基本不变，相变焓的衰减率较小，稳定性更好，使用寿命也会更长。而用溶胶-凝胶法制备出的 LA-MA 复合储能材料储热性能较好。由此可以得出，制备复合储能材料时应根据二元羧酸的不同选择比较适合的制备方法。

## 4.2 展望

以太阳能、废热、余热为主要热源，利用上述几种复合相变储能材料作恒温、保温设备的衬材或各类保温和取暖设备、医疗设备等，预计都将具有良好的应用前景。

上世纪 70 年代能源危机以来，相变储能的基础和应用研究在发达国家迅速崛起并得到不断发展，至今已取得了很大的成就，但在很多方面还不完善，有不少问题尚待解决。对于相变储能材料，今后的研究方向有：改善相变材料的导热性能和相变速率；根据相变机理提高其相变焓，研制出高能量密度的相变材料；掌握相变材料之间的复合原则以及如何复合来提高材料的性能以弥补不足；研发出除具有相变储能功能外还具有其它功能的多功能相变材料，如导电相变材料、防水相变材料、可杀菌防虫蛀的相变材料、形状记忆相变材料等等；降低成本，实现工业化。在应用方面，首先应建立一个相变材料及其物性的数据库，以方便根据实际选择合适的相变材料；拓展更多的应用领域，最大程度地节约能源、保护环境；继续开展模拟研究以及与模拟研究相对应的实验研究，尽快使科学理论转化为实际生产力。

## 参考文献

- 【1】. 王永川, 陈光明, 张海峰等. 相变储能材料及其实际应用. 热力发电, 2004, 11:10~13
- 【2】. 谭羽非. 新型相变蓄能墙体的应用探讨[J]. 新型建筑材料, 2003, 2:3~5
- 【3】. 李金. 混合高级醇固-液相变储热材料的研究. 化学研究与应用, 2006, 18(7):831~833
- 【4】. 栗劲苍, 刘朋生. 高分子固-固相变储能材料的研究与应用. 合成树脂及塑料, 2006, 23(2):77~80
- 【5】. 李爱菊, 张仁元, 周晓霞. 化学储能材料开发与应用. 广东工业大学学报, 2002, 19(1):81~84
- 【6】. 吴会军, 朱冬生. 固体吸附蓄冷在空调工程中的应用展望. 制冷, 2001, 20(3):16~18
- 【7】. 朱冬生, 吴会军, 邹华生等. 除湿系统中固定床内部气体流场的数值分析. 华南理工大学学报, 2002, 30(5):45~48
- 【8】. 王飞, 黄德斌. 固体吸附蓄热技术的研究与开发. 韶关学院学报(自然科学版), 2005, 26(6):46~50
- 【9】. 张寅平, 胡汉东, 孔祥冬. 相变贮能--理论和利用[M]. 合肥:中国科技大学出版社, 1996
- 【10】. 陈爱英, 汪学英, 曹学增. 相变储能材料的研究进展与应用. 材料导报, 2003, 17(5):42~44
- 【11】. 王剑峰, 称光明. 理想均匀等速相变传热机理之研究. 新能源, 1999, 21(8):1~6
- 【12】. 郭文, 卢文强, 马重芳. 热储能系统相变材料多重相变问题的数值模拟--周期性加热冷却第三类边界条件. 太阳能学报, 2002, 23(5):634~640
- 【13】. 减亚南, 丁恩勇. 聚乙二醇/氯化聚丙烯相变材料的制备. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(5):75~77
- 【14】. 冯国会, 高甫生等. 相变墙房间热性能研究现状及发展趋势, 节能, 2005, 7:7~11

- 【15】. 李国建, 冯国会等. 新型相变储能电热地板采暖系统. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2006, 22(2):294~298
- 【16】. 陈慧斌, 沈学忠. 电力调峰和相变储能技术. 陕西电力, 2006, 34(1):50~52
- 【17】. 邢登清, 迟广汕, 阮德水等. 多元醇二元体系固-固相变贮热的研究. 太阳能学报, 1995, 16(2):131~137
- 【18】. 闰全英, 王威. 用于墙体的固-固相变材料储热性能的研究. 能源研究与利用, 2005, 1:19~23
- 【19】. 鲁彬, 高文玲等. 三羟甲基乙烷、新戊二醇及其二元体系固-固相变贮热的动力学研究. 固原师专学报, 2000, 21(3):10~13
- 【20】. Jiang Yong, Ding En-Yong, Li Guo-Kang. Study on transition characteristics of PEG/CDA solid-solid phase change materials[J]. Polymer, 2002, 43:117~122
- 【21】. 张梅, 那莹, 姜振华. 接枝共聚法制备聚乙二醇(PEG)、聚乙烯醇(PVA)高分子固-固相变材料性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(1):170~174
- 【22】. 粟劲苍, 刘朋生. 具有储能功能的聚氨酯固-固相变材料的研究. 华东理工大学学报, 2006, 32(2):197~200
- 【23】. 徐伟亮. 常低温固-液相变材料的研制和应用. 现代化工, 1998, 4:14~16
- 【24】. 许建俊, 华泽钊.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  溶液的特性及其在蓄冷空调技术中的应用. 制冷学报, 1997, 1:2~6
- 【25】. Belen Zalba, Jose M. Marin, Luisa F.Cabeza, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials, heat transfer analysis and applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23:251~283
- 【26】. 阮德水, 张太平, 张道圣等. 水合盐相变热长期贮存的研究[J]. 太阳能学报, 1993, 14(1):16~22
- 【27】. 李卫萍, 阮德水, 胡起柱等.  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  多温截面的研究[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 1998, 32(1):74~76
- 【28】. Luisa F.Cabeza, Gustav Svensson et al. Thermal performance of sodiumacetate-trihydrate thickened with different materials as phase change energy storage material. Applied Thermal Engineering, 2003, 23:1697~1704

- 【29】. 冒东奎. 含相变材料的储能复合材料. 新能源, 1997, 19(11):7~10;
- 【30】. 王岐东, 张学义, 康惠宝. 复合相变储能材料的选择. 北京轻工业学院学报, 1997, 15(1): 61~65
- 【31】. 马芳梅, 相变物质储能建筑材料性质研究的进展. 新型建筑材料, 1997, 8:40~43
- 【32】. 李爱菊, 张仁元, 黄金. 定形相变储能材料的研究进展及其应用. 新技术新工艺, 2004, 2:45~47
- 【33】. Hadjieva M, stoykov R and Filipova Tz. Composite salt- hydrate concrete system for building energy storage. Renewable Energy, 2000, 19:111~115
- 【34】. L.C.Chow, J.k. Zhong, J.E.Beam. Thermal conductivity enhancement for phase change storage media[J]. Int.Comm. Heat Mass Transfer, 1996, 23(1):91~100
- 【35】. J.Banaszek, R.Domanski, M.Rebow. Experimental study of solid- liquid phase change in spiral thermal energy storage unit[J]. Applied Thermal Engineering, 1999, 9:1253~1277
- 【36】. 黄淑清, 聂宜如, 申先甲. 热学教程[M]. 1985年6月1日版. 北京:高等教育出版社, 1985, 305~309
- 【37】. Xavier Py, Regis Olives, Sylvain Mauran. Paraffin/Porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2001, 44(14):2727~2737
- 【38】. Feldman D, Banu D. Obtaining an energy storing building material by direct incorporation of an organic phase change material in gypsum wallboard[J]. Solar Energy Mater, 1991, 22:231~242
- 【39】. Feldman D, Banu D, Hawes D W. Development and application of organic phase change mixtures in thermal storage gypsum wallboard[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1995, 36(2):147~157
- 【40】. Ye Hong, Ge Xinsh. Preparation of polyethylene-paraffin compound as a form-stable solid-liquid Phase change material[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2000, 64(1):37~44
- 【41】. 肖敏, 龚克成. 良导热、形状保持相变蓄热材料的制备及性能[J]. 太阳能学报, 2001, 22(4):427~430

- 【42】. 姜勇, 丁恩勇, 黎国康. 化学法和共混法制备的 PEG/CDA 相变材料的性能比较- 储热性能与链结构的关系[J]. 纤维素科学与技术, 2000, 8(1):17~25
- 【43】. 武克忠, 张建玲, 赵惠敏等. 蒙脱石复合贮热材料的制备[J]. 矿产综合利用, 2000, 2:15~18
- 【44】. 林怡辉, 张正国, 王世平. 溶胶-凝胶法制备新型蓄能复合材料[J]. 太阳能学报, 2001, 22(3):334~337
- 【45】. 张翀, 陈中华, 张正国. 有机/无机纳米复合相变储能材料的制备[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(5):137~143
- 【46】. 苏俊峰, 任丽, 王立新. 微胶囊技术及其最新研究发展[J]. 材料导报, 2003, 17:141~144
- 【47】. S.D. Sharma, D. Buddhi, R.L. Sawhney, et al. Design, development and performance evaluation of a latent heat storage unit for evening cooking in a solar cooker [J]. Energy Conversion & Management, 2000, 41: 1497-1508
- 【48】. D. Buddhi, L.K. Sahoo. Solar cooker with latent heat storage-design and experimental testing [J]. Energy Conversion and Management, 1997, 38(5): 493-498
- 【49】. D. Buddhi, S.D. Sharma, Atul Sharma. 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
- 【50】. Hassan, E.S. Fath. Thermal performance of a simple design solar air heater with built-in thermal energy storage system [J]. Energy Conversion and Management, 1995, 36(10): 989-997
- 【51】. 徐靖中. 大力发展住宅小型化太阳能热驱动冷暖并供系统 [EB/OL]. <http://www.bast.cn.net/zjyy/b21008-02.htm>, 2003-8-27
- 【52】. K.A.R. Ismail, J.R. Henriquez. Thermally effective windows with moving phase change material curtains [J]. Applied Thermal Engineering, 2001, 21:1909-1923
- 【53】. H. El Qarnia, M. Lacroix, Y. Mercadier, et al. Use of a phase change material to prevent frosting in a compact crossflow air exchanger [J]. Energy Conversion and Management, 2001, 42:1277-1296
- 【54】. 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
- 【55】. S. Scalat, D. Banu, D. Hawes, et al. Full scale thermal testing of latent heat storage in wallboard [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 1996, 44:49-61
- 【56】. 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
- 【57】. M. Marinkovic, R. Nikolic, J. Savovic, et al. Thermochromic complex compounds in phase change materials: Possible application in an agricultural greenhouse [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 1998, 51:401-411
- 【58】. Sari A. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44:3227
- 【59】. 张建玲, 张建军, 武克忠, 冯海燕. *新能源*, 1999, 21:5
- 【60】. Shim H, Meculloogh E A, Jones B W. *Research Journal*, 2001, 177:495
- 【61】. Ceden Ao F O, Prieto M M, Espina A, GarcoAa JR. *Thermo chimica Aeta*, 2001, 369:39
- 【62】. Roxas-Dimaano M N, Watanabe T. *Energy*, 2002, 27:869
- 【63】. Zhanga J J, Zhang J L, He S M, Wu K Z, Liu X D. *Thermo chimica Aeta*, 2001, 369:157
- 【64】. 曹叔维. 建筑能耗的综合性指标[J]. *节能*, 1999, 12:10-11
- 【65】. 吉冈甲子狼, 获野一善. *物理化学计算*[M]. 河南科学技术出版社, 1981
- 【66】. 李羲, 孙江勤, 张超灿等. Sol-Gel 制备有机-无机杂化纳米级功能材料. *湖北化工*, 2000, 3:5-7
- 【67】. M.P.J.Peeters, T.N.M.Brnrads and M.J.Van Bommel. O-NMR of sol-Gel Processes of TEOS and TMOS, *J of 501-Gel*, 1998, 13,71~74
- 【68】. 杨勇, 朱子康, 漆宗能. 有机-无机纳米复合材料的研究进展[J]. *上海交通大学学报*, 1998, 10(9):130-133
- 【69】. Yunfa Chen, lianming Jin. Sol-gel processing of organic-inorganic Nanocomposite protective coatings [J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, 13: 735-738
- 【70】. 严海标, 陈名华. 聚合物-无机纳米复合材料的进展 [J]. *石化技术与应用*, 1999, 17(2): 118-120
- 【71】. Sari A. Eutectic mixtures of some fatty acids for low temperature solar heating applications: Thermal properties and thermal reliability[J]. *Applied Thermal*

- Engineering, 2005, 25: 2100-2107 .
- 【72】. Sari A, Sari H, Onal A. Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of some fatty acids as latent heat storage materials [J]. Energy Convers Manage, 2004, 45 (3): 365
- 【73】. S Cheng. From Layer Compounds to Catalytic Materials[J]. Catal Today, 1999, 49(1-3):303-312
- 【74】. 陆佩文等编. 硅酸盐物理化学[M]. 南京:东南大学出版社, 1991
- 【75】. H V Olphen, 许冀泉译. 粘土胶体化学导论[M]. 北京:农业出版社, 1982
- 【76】. 武保华, 王一中, 余鼎声. 有机蒙脱土的制备与表征[J]. 石油化工, 1999, 28(3):153-157
- 【77】. 张树根, 谢志勇, 申少华. 膨润土高层次开发利用研究新进展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2002, 25(1):17-20
- 【78】. 漆宗能, 尚文字. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M]. 北京:化学工业出版社, 002
- 【79】. 达志坚, 闵恩泽. 载铂铝交联蒙脱土的烷烃芳构化特性:1.载铂铝交联蒙脱土对烷烃的择形催化[J]. 催化学报, 1994, 15(3):195-200
- 【80】. 赵东源, 杨亚书, 辛勤等. 混合金属络合物羟基镍铝交联蒙脱土的表面酸性与催化性能[J]. 催化学报, 1993, 14(4):257-293
- 【81】. 赵鹏, 尚健丽. 有机羧酸/多孔基体复合相变储能材料的制备与性能研究. 硕士学位论文, 西安建筑科技大学, 2007
- 【82】. 刑登清, 迟广山, 阮德水等. 多元醇二元体系固-固相变贮热的研究[J]. 太阳能学报, 1995, 16(2):133-137
- 【83】. Vaia R A, Teukolsky R K., Giannelis E P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates[J]. Chem Mater. 1994, 6: 1017
- 【84】. Demirbas A, Sari A, Isildak O. Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite[J]. J Hazard Mater, 2006, 135(1-3): 226

## 作者在攻读硕士学位期间公开发表的论文

- 【1】焦丽红, 丁益民. 豆蔻酸-棕榈酸/皂土复合相变储能材料的制备及储热性能研究. [J] 材料导报, (已接受, 将于 2010.5 发表)
- 【2】专利: 二元脂肪酸/皂土复合相变储能材料的制备方法. 专利申请号: 201010169075.4

## 致 谢

本文是在导师丁益民副教授的悉心指导下完成的，从论文的选题、课题研究工作地展开到论文的撰写及修改，每个环节都凝聚着丁老师的心血。承蒙丁老师的亲切关怀和精心指导，虽然有繁忙的工作，但仍抽出时间给予我学术上的指导和帮助，特别是给我提供了良好的学习环境，使我从中获益非浅。丁老师对学生认真负责的态度、严谨的科学研究方法、敏锐的学术洞察力、勤勉的工作作风、豁达的处事原则以及勇于创新、勇于开拓的精神是我永远学习的榜样，能成为丁老师的学生，是我学生生涯的幸事。值此毕业之际我怀着深切的感激之情，谨向丁老师致以深深的敬意和由衷的感谢！

感谢丁老师在我硕士学习期间给予的多方面的关怀和鼓励！

感谢徐引娟老师、鲁波老师在样品测试上提供的帮助！

感谢师姐吴萍在我论文工作和生活中给予的热情帮助和关心！

感谢闫卫卫、张爱琴、张芬芬等同学在学习和生活中给我的关心和帮助！

还要感谢我的家人，他们在生活上给予我很大的支持和鼓励，是他们给予我努力学习的信心和力量。

最后，谨以此文献给所有关心和帮助过我的亲人、老师和朋友！