

功能材料

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ / SiO_2 复合定形相变材料的制备及应用

王璇, 李再超, 吴亚楠, 唐炳涛, 张宇昂*

(大连理工大学 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 以 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (SCD)、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (DHPD) 为相变主体制备了共晶体系, 通过绘制凝固点变化图与 DSC 测试共同确定在 $m(\text{SCD}) : m(\text{DHPD}) = 4 : 6$ 时形成共晶, FTIR 和 XRD 结果显示, 2 种水合盐间没有发生化学反应, 但其晶型结构发生改变。通过添加质量分数为 2% 的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为成核剂降低体系的过冷度, 且经历 50 次相变循环体系未出现相分离, 相变焓值仅下降 0.25%。进一步使用质量分数为 25% 的气相 SiO_2 作为支撑材料, 采用浸渍法制备了相变前后形状稳定的共晶水合盐/ SiO_2 定形相变材料 (SSPCM)。所得 SSPCM 的相变温度为 24.08 °C, 相变焓值为 146.6 J/g, 过冷度为 0.55 °C, 热导率为 0.4571 W/(m·K)。同保温泡沫相比, 其可将模拟房内部中心温度的升温时间延长了 1.81 倍, 降温时间延长了 0.39 倍。

关键词: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 共晶水合盐; 复合相变材料; 建筑节能; 功能材料

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2024) 03-0623-07

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Preparation and application of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ / SiO_2 composite shape-stabilized phase change materials

WANG Xuan, LI Zaichao, WU Yanan, TANG Bingtao, ZHANG Yuang*

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: The eutectic system was prepared from $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (SCD) and $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (DHPD) phase change materials, and it was found that the eutectic system was formed when $m(\text{SCD}) : m(\text{DHPD}) = 4 : 6$ by a solidification point variation diagram construction and DSC test. FTIR and XRD results revealed that the crystal structure was changed though there was no chemical reaction between the two hydrated salts. $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ with a mass fraction of 2% was added as nucleating agent to reduce the undercooling of the system. Meanwhile, the system showed no phase separation and only a 0.25% decrement in enthalpy after undergoing 50 cycles of phase transition. Furthermore, a shape-stabilized phase change material (SSPCM) consisting of eutectic hydrate/ SiO_2 with a mass fraction of 25% was prepared by impregnation. The obtained SSPCM exhibited a phase transition temperature of 24.08 °C, an enthalpy of 146.6 J/g, an undercooling of 0.55 °C, and a thermal conductivity of 0.4571 W/(m·K). Compared with conventional insulation foam, the SSPCM extended the heating time to raise the simulated indoor core temperature by 1.81 times and prolonged the cooling time by 0.39 times.

Key words: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; eutectic hydrate salts; composite phase change materials; building energy conservation; functional materials

随着经济的发展与生活水平的提升, 人们对建筑舒适性提出了更高要求, 但建筑能耗占能源总消耗量的 32% 以上^[1], 其节能降耗任务紧迫而艰巨。

其中, 建筑能耗大部分用于供暖和制冷, 尤其对于发展中国家而言, 到 2050 年, 建筑中的冷却能耗预计将增加 300%~600%^[2]。因此, 建筑节能降耗对达

收稿日期: 2023-05-11; 定用日期: 2023-07-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230383

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFB3806500); 国家自然科学基金项目 (22108026、22108050)

作者简介: 王璇 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: wangxuan111@mail.dlut.edu.cn。联系人: 张宇昂 (1993—), 女, 助理研究员, E-mail: zhangyuang@dlut.edu.cn。

成“碳达峰、碳中和”的国家碳排放总体目标具有重要的意义。建筑能耗如此之高的主要原因是热能供应和需求之间的不匹配,而热能存储是解决该问题的有效方式^[3]。热能的存储方式主要分为 3 种:显热储能、潜热储能、化学反应储能^[4]。潜热储能是利用物质的相变过程吸收或者释放大热量能,储能效率高,温度变化小,在热管理领域得到了广泛关注^[5]。潜热储能的核心是相变储能材料(PCM),而用于建筑的相变材料的相变温度需要在 25 ℃左右,相变焓值应尽可能高。

相关研究报道,Na₂CO₃•10H₂O(SCD)的相变温度为 33 ℃,相变焓值为 247 J/g^[6];而 Na₂HPO₄•12H₂O(DHPD)的相变温度为 35 ℃,相变焓值为 256.6 J/g^[7]。这些材料均具有相变温度较低、相变焓值高的特点,但其相变温度仍高于理想的建筑要求温度。共晶水合盐是两种或多种水合盐相变材料共同熔化或者结晶形成的混合物,共晶之后的相变温度低于任意单一组分的相变温度,且相变焓值也与单一组分相近^[8-9]。因此,可以利用共晶现象调节相变体系的相变温度以满足应用需求^[10]。然而,无机水合盐类相变材料存在过冷和相分离这两个关键问题^[11-13]。其中,过冷是指水合盐在结晶温度时并未结晶,而是继续下降到更低温度才开始结晶的现象^[14]。过冷现象可以通过添加成核剂的方式进行改善,根据 TELKES^[15]提出的理论,单位晶格参数变化在 15% 以内的物质适合作成核剂。相分离是某些水合盐由于其自身溶解度低或是水分有所损失而造成的现象,在多次熔化-凝固后会逐渐严重,然后使水合盐完全失去储热性能^[16],向体系内添加增稠剂是最常用的解决相分离方法^[17]。最后利用多孔材料对相变体系进行吸附,解决固-液相变材料的泄漏问题,制备出无机水合盐定形相变材料。WU 等^[18]制备了质量比为 1:1 的 Na₂SO₄•10H₂O 与 DHPD 复合水合盐体系,将其浸渍到膨胀石墨(EG)中,并进一步涂覆石蜡,开发了一种形状稳定的相变材料。涂层复合相变材料的相分离被抑制,过冷现象得到减弱。涂层复合 PCM 的相变温度为 32.05 ℃,相变焓值为 140.8 J/g,热导率为 3.643 W/(m·K)。XIE 等^[19]制备了一种质量比为 1:1 的 Na₂SO₄•10H₂O 与 SCD 二元共晶水合盐,添加质量分数为 2% 的硼砂改善过冷。复合相变材料的相变温度为 25.04 ℃,熔化焓为 198.6 J/g。将此复合相变材料浸渍到膨胀蛭石(EV)中,泄漏实验确定,使用质量分数为 40% (以材料总质量计,下同)的 EV 能够完全吸附盐水合物,且熔化焓为 110.3 J/g。LIU 等^[20]制备了 $m(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) : m(\text{DHPD}) = 1 : 4$ 复合相变材料,添加质量分数为 4.5% 的纳米

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,将复合材料的过冷度从 7.8 ℃降至 1.6 ℃,相变温度为 31.6 ℃,相变焓值为 256.9 J/g,同时也提高了热导率。目前,已有研究工作主要以提高热导率为目标,但应用于建筑体系的热缓冲相变材料如果热导率过高会使传热过程变快^[21],不利于室温保持相对稳定。

针对水合盐相变材料温度较高、过冷度大、相分离、可能出现泄漏等问题^[22],本研究拟选择 SCD 和 DHPD 为主体相变材料,与有机材料相比,其具有不可燃的特性,可以显著降低建筑物的失火风险。通过添加成核剂改善其过冷问题,利用低热导率的气相 SiO₂ 对共晶体系进行吸附,并测试其在模拟环境下的热缓冲效果。旨在制备出相变温度适宜、相变焓值高的定形相变体系,将其作为一种可以提升建筑舒适度的新型建筑材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

SCD、DHPD, AR、羧甲基纤维素钠(CMC,黏度 2500~4500 mPa·s, AR)、亲水型气相二氧化硅(比表面积 400 m²/g),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;九水合硅酸钠, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司;DHG-9053A 电热鼓风干燥箱、DZF-6030A 真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;SK-130 无纸化记录仪,江苏苏科仪表有限公司;SB 手扳式制样机,湘潭湘仪仪器有限公司;WK-06 智能温度控制器,科迪博有限公司;FTIR-6700 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),日本 JASCO 公司;DSC204 型差示扫描量热仪(DSC)、TG209 型热重分析仪,美国 TA 仪器公司;D/Max2400 型 X 射线衍射仪,荷兰 PANalytical 公司;NOVA Nano SEM 450 型扫描电子显微镜(SEM),美国 FEI 公司;LFA467 型激光导热仪,德国耐驰公司。

1.2 共晶体系的制备

为了确定 SCD 与 DHPD 二元共晶水合盐的共晶比,控制二者总质量为 10 g,按照 $m(\text{SCD}) : m(\text{DHPD}) = 9 : 1 \sim 1 : 9$ (DHPD 质量分数在 10%~90% 之间)称取药品置于 20 mL 样品瓶中,然后,将样品瓶放置于 50 ℃ 恒温水浴中进行融化,之后恒温磁力搅拌 1 h,确保体系完全混合均匀之后结束搅拌,最后将得到的共晶水合盐冷却并置于 10 ℃ 环境中保存。

1.3 定形相变材料体系的制备

采用浸渍法制备了气相 SiO₂/共晶水合盐定形相变材料,并命名为 SSPCM。在制备过程中,称取

0.667 g (0.011 mol) 气相 SiO_2 于烧杯中, 并缓慢滴加 2.000 g 添加含成核剂的共晶水合盐, 边滴加边搅拌, 使气相 SiO_2 充分吸附共晶水合盐, 滴加完全之后继续搅拌 10 min, 随后置于 50 °C 的电热鼓风干燥箱中加热 30 min, 取出后再进行 10 min 的搅拌。重复此流程 3 次, 制备出气相 SiO_2 质量分数为 25% 的定形相变材料, 记为 SSPCM, 将其密封后常温储存。

改变气相 SiO_2 的质量, 按照同样的方法分别制备了气相 SiO_2 质量分数为 15%、20%、30% 的定形相变材料。

1.4 性能测试和表征方法

1.4.1 步冷曲线测试

步冷曲线的测试方法如图 1 所示。将温度探头插入样品瓶中, 确保其位置不碰瓶底、壁, 然后将样品瓶置于 50 °C 恒温水浴中加热至样品温度稳定, 待温度稳定后将样品取出置于冰水浴盆中进行冷却, 使用无纸记录仪记录温度, 并根据所得数据绘制步冷曲线, 无纸化记录仪温度采集间隔为 4 s。



图 1 步冷曲线测试示意图

Fig. 1 Schematic diagram of step cooling curve test

1.4.2 热分析测试

利用 DSC 测定相变材料的相变温度和相变焓值, 升降温范围 -30~70 °C, 升降温速率 5 °C/min, 氮气氛围。

1.4.3 FTIR 测试

采用 FTIR 对材料进行测试, 波数范围为 4000~500 cm^{-1} 。

1.4.4 XRD 测试

采用 XRD 测试共晶水合盐的结晶情况, 扫描范围为 5°~80°, 扫描速率 5 (°)/min。

1.4.5 定形效果测试

分别称取 2 g 左右凝固后的共晶水合盐样品和 SSPCM 样品, 置于手板式制样机中, 在 5 MPa 压力下压制直径 2.5 cm、厚度 2.0 mm 的圆片, 然后将其置于 50 °C 的电热鼓风干燥箱中, 每 10 min 取出用数码相机记录不同时间下相变材料形状的变化。

1.4.6 形貌表征

使用 SEM 表征材料的形貌和结构, 测试前对样品进行喷金处理, 测试电压为 10 kV。

1.4.7 热导率测试

按照参考文献[13]的方法测试样品的热导率, 测试温度为 20 °C。使用激光闪光法测试样品的热扩散系数 (α , m^2/s); 使用蓝宝石测试法测试比热

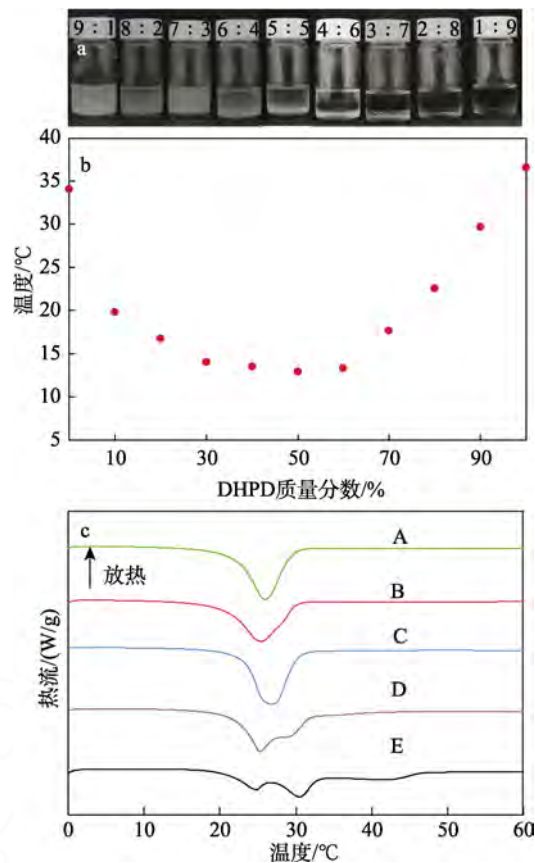
容 [c , $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$]; 利用密度计测试密度 (ρ , kg/m^3); 根据式 (1) 计算热导率 [λ , $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]。

$$\lambda = \alpha \times c \times \rho \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 共晶组成的确定

不同 SCD/DHPD 质量比体系的数码照片如图 2a 所示。



A—DHPD 质量分数 40%; B—DHPD 质量分数 50%; C—DHPD 质量分数 60%; D—DHPD 质量分数 70%; E—DHPD 质量分数 80%

图 2 SCD 与 DHPD 不同质量比混合的数码照片 (a); DHPD 不同质量分数体系凝固点变化图 (b); DHPD 质量分数为 40%~80% 体系的 DSC 吸热曲线 (c)

Fig. 2 Digital photos of SCD and DHPD mixed with different mass fractions (a); Solidification point variation chart of systems with different mass fractions (b); Endothermic curves of DHPD mass fractions ranging from 40% to 80% in DSC (c)

由图 2a 可知, 随着 DHPD 质量分数的增加, 溶液逐渐变澄清, 这是因为, DHPD 带有更多的结晶水, 在熔融后, Na^+ 浓度不足以让其以固体形式析出。为了确定共晶组成, 进行了步冷曲线测试, 并以最低过冷温度作为凝固点绘制凝固点变化图, 如图 2b 所示。凝固温度随着 DHPD 质量分数的增加而降低, DHPD 质量分数为 40% 组分的凝固温度为

13.48 °C, 50%时为 12.91 °C, 60%时为 13.32 °C。随着 DHPD 质量分数的进一步增加, 凝固温度开始上升, 并达到纯 DHPD 的相变温度 36.5 °C。根据共晶理论, 凝固温度最低点对应的组成即为共晶组成^[22], 由于 DHPD 质量分数为 40%、50%、60%时的凝固温度比较接近, 需要 DSC 测试进一步确定共晶组成。当两组分形成共晶时, DSC 曲线应呈现出单一的峰。选取 DHPD 质量分数为 40%~80%的组分进行 DSC 测试, 结果如图 2c 所示。DSC 测试所得出的熔化温度和相变焓值列于表 1。

表 1 不同组成的熔化温度与相变焓值

Table 1 Melting temperatures and enthalpy values of phase change of fusion for different compositions

DHPD 质量分数/%	熔化温度/°C	相变焓值/(J/g)
40	25.95	172.9
50	25.44	168.2
60	25.34	201.7
70	25.30	185.5
80	30.48	168.8

由图 2c 可见, DHPD 质量分数为 60%的 DSC 曲线呈单一的吸热峰。从表 1 可以看出, DSC 测试所显示的相变温度变化也符合共晶理论。DHPD 质量分数为 60%的相变焓值为 201.7 J/g, 高于其他组成的相变焓值, 同时, 其唯一的吸热峰显示了 SCD 与 DHPD 形成了共晶体系。其相变峰值温度为 25.34 °C, 在人体的舒适温度范围 22~28 °C 之内^[23], 可以视作良好的可应用于建筑中的水合盐共晶相变体系, 将制备的 $m(\text{SCD}) : m(\text{DHPD}) = 4 : 6$ 的共晶体系命名为 EHS。

对 SCD、DHPD、EHS 进行了 FTIR 测试, 结果如图 3 所示。

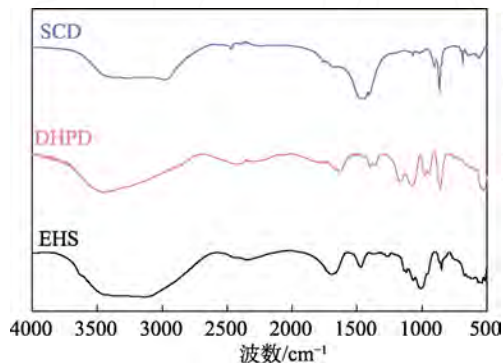


图 3 SCD、DHPD、EHS 的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of SCD, DHPD and EHS

由图 3 可以发现, 三者在 2500~4000 cm^{-1} 处的吸收峰为水合盐中结晶水的特征吸收峰。SCD 的 FTIR 谱图中 695、869 cm^{-1} 处的特征峰为 CO_3^{2-} 的面

内弯曲振动和面外弯曲振动, 1451 cm^{-1} 处的吸收峰是由 CO_3^{2-} 的反对称拉伸振动产生。DHPD 谱中 967、1075 cm^{-1} 处的特征峰对应于 P—O 键的对称和反对称振动, 860、1087 cm^{-1} 处的特征峰分别对应 P—OH 和 P=O 键的拉伸振动, 534 cm^{-1} 处的特征峰代表 PO_4^{3-} 的对称拉伸振动。在 EHS 的谱图中所有的特征峰均可以在 DHPD 与 SCD 的 FTIR 谱图中找到, 没有旧峰的消失与新峰的生成, 说明 EHS 是由两种物质通过物理作用形成的, 没有发生化学反应。

3 种材料的 XRD 谱图如图 4 所示。

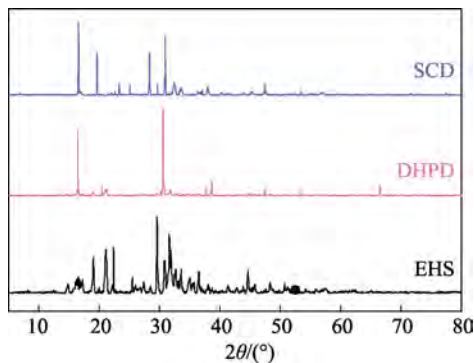


图 4 SCD、DHPD、EHS 的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of SCD, DHPD and EHS

由图 4 可知, SCD 与 DHPD 均存在 $2\theta=16.5^\circ$ 的强衍射峰, 其在 EHS 体系中变为了较弱的特征峰群, 同时, EHS 体系在 $2\theta=18.1^\circ\sim 29.1^\circ$ 产生了 SCD 与 DHPD 均没有的特征峰群, DHPD 在 $2\theta=30.2^\circ$ 的强衍射峰得到了一定程度上的保留。SCD 在 $2\theta=30.8^\circ$ 的特征衍射峰变弱, 并在周围形成新的特征峰群。EHS 体系与原料相比伴随着新峰的产生与旧峰的消失, 说明晶型发生了改变, 共晶体系的结晶衍射峰并不是两种原料特征峰的简单加和, 而是产生了新的不同的晶型结构。进一步说明在 $m(\text{SCD}) : m(\text{DHPD}) = 4 : 6$ 时形成了共晶水合盐。

2.2 成核剂添加量的筛选

尽管制备的 EHS 相变温度适宜且相变焓值较为理想, 但是共晶水合盐仍可能存在过冷和相分离两个固有缺陷。其中, 过冷是指在缺少成核位点和成核推动力的情况下, 共晶水合盐不能在理想的结晶温度进行结晶。为了减小过冷度, 可采用向体系中添加成核剂的方法。在 SCD 与 DHPD 共晶体系中, 出于成核剂选取的晶格参数相差应在 15% 以内的理论^[15,24], 选取 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为成核剂。添加量由实验确定, 不添加成核剂时, EHS 的过冷度为 6.66 °C, 向体系中分别加入质量分数为 1%、2%、3%、4%、5% 的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 分别测定 EHS 步冷曲线

汇总于图 5a, 比较不同质量分数成核剂降低过冷的效果, 结果对比如图 5b 所示。

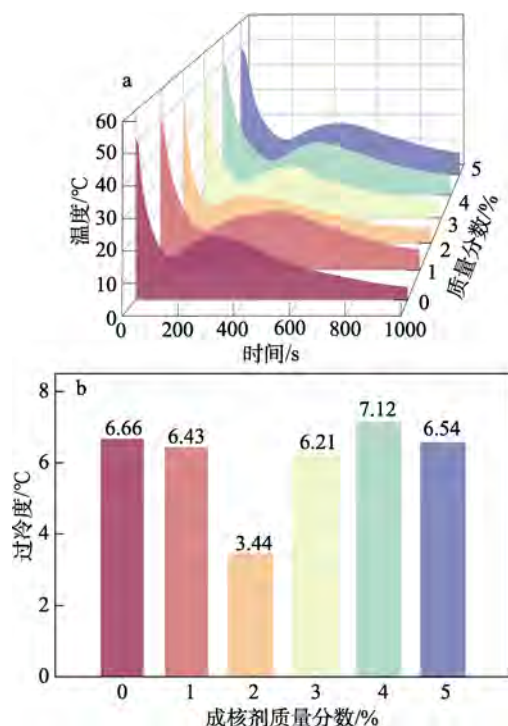


图 5 添加不同质量分数成核剂后 EHS 的步冷曲线 (a) 及过冷度对比图 (b)

Fig. 5 Step-cooling curves (a) and undercooling comparison diagram (b) of EHS after addition of different mass fractions of nucleating agents

由图 5 可知, 添加 1%、2%、3%、4%、5% 的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 可以分别将过冷度改变至 6.43、3.44、6.21、7.12、6.54 °C。显然, 添加质量分数为 2% 的成核剂改善过冷效果最佳。因此, 选定质量分数为 2% 的 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为最佳成核剂添加量。

2.3 相分离与循环稳定性

水合盐相变材料经多次相变之后, 相分离问题可能会逐渐加剧。于是采用循环后观察是否出现相分离的方式来确定是否需要添加增稠剂。EHS 体系常用的增稠剂为 CMC^[25], 向添加成核剂的 EHS 中添加质量分数为 1%、2% 的 CMC, 并与添加了成核剂但未添加 CMC 的 EHS 进行对比, 添加增稠剂后的数码照片如图 6a 所示, 经历 50 次循环后的数码照片如图 6b 所示。

由图 6 可以看出, 循环后未添加增稠剂的纯 EHS 体系无明显变化; 添加 1% 的增稠剂的 EHS 整体呈絮状凝胶状态; 添加 2% 增稠剂的共晶体系在经历循环后, 增稠剂聚集形成团簇状的固体凝胶, 增稠效果不佳。综合上述现象, 纯 EHS 体系循环稳定性良好, 经历 50 次循环后无明显相分离现象, 故无需额外向该体系内添加增稠剂。由图 6c 和图 6d 可知, 体系经循环后的过冷度为 3.08 °C, 与未循环前

相比略有减小。DSC 测试显示, 体系相变温度点基本没有变化, 相变焓值为 201.2 J/g, 相变焓值仅下降 0.25%, 说明 EHS 具有较好的稳定性。后续以添加成核剂的 EHS 来制备定形相变材料。

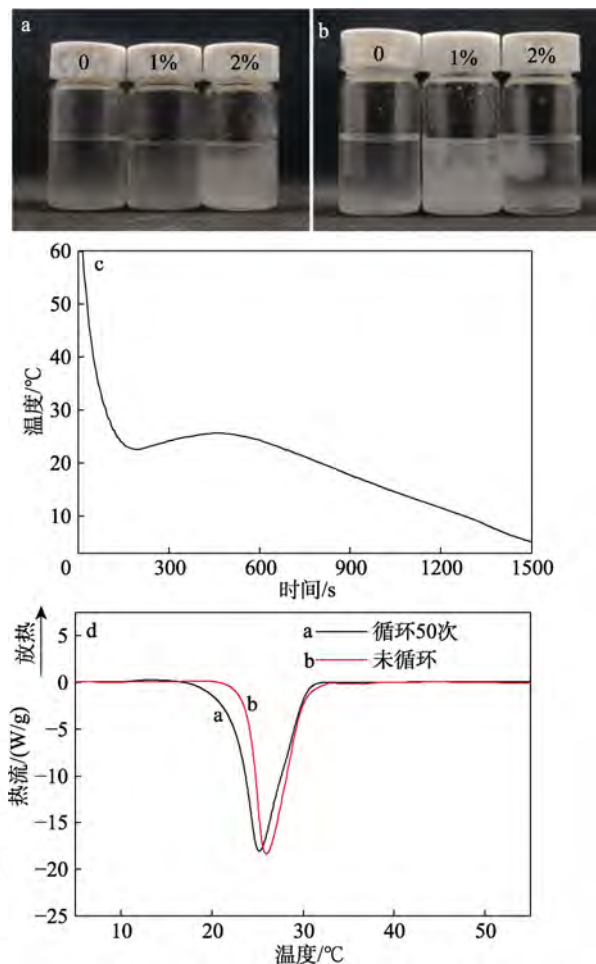


图 6 添加质量分数为 0、1%、2% CMC 的 EHS 数码照片 (a) 及其循环 50 次后的数码照片 (b); EHS 循环之后的步冷曲线 (c); EHS 循环前后的 DSC 曲线 (d)

Fig. 6 Digital photos of EHS with mass fractions of 0, 1% and 2% CMC (a); Digital photos of EHS after 50 cycles (b); Step cooling curve of EHS after cycling (c); DSC curve of EHS before and after cycling (d)

2.4 定形相变体系的制备

气相 SiO_2 又称“白炭黑”, 是一种多孔材料, 具有低导热、比表面积大、价格低廉等特点。本实验利用浸渍法使用气相 SiO_2 吸附相变材料对其进行封装, 避免材料在相变过程中泄漏。负载前后的 SEM 图见图 7a 和图 7b, EHS 的泄漏及 SSPCM 样品的定形效果照片见图 7c 和图 7d。

由图 7a 和图 7b 可知, 纳米 SiO_2 颗粒呈球形, 且颗粒之间有很大空隙, 整体上呈现疏松的多孔结构。负载水合盐相变材料后, 在氢键、毛细管力、表面张力等作用力^[26]的共同作用下, 相变材料与

SiO₂ 颗粒形成复合结构, 将相变材料限制在 SiO₂ 形成的空隙中, 解决了固-液相变材料的泄漏问题。由图 7c 和图 7d 可知, 10 min 时 EHS 样品已经开始熔化, 30 min 时已经完全熔化, 而 SSPCM 体系在 30 min 内没有明显的形貌变化。移除样品后, 滤纸上也没有出现泄漏痕迹, 说明负载效果良好, 有效地解决了固液相变材料泄漏的问题。

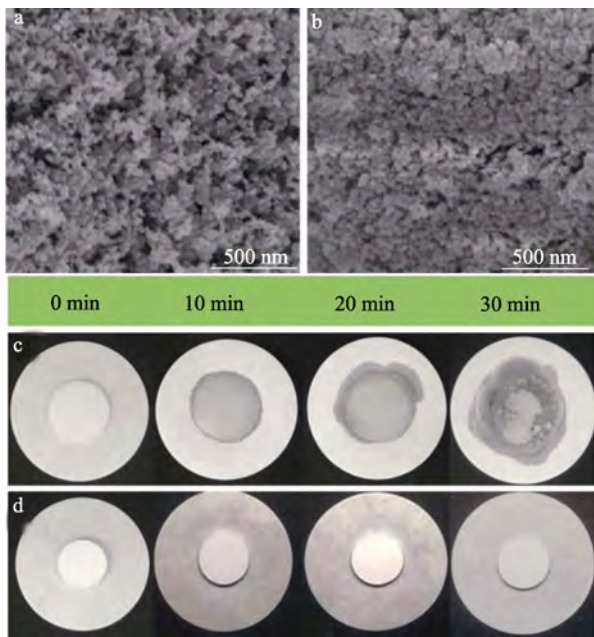


图 7 气相 SiO₂ (a) 和 SSPCM (b) 的 SEM 图; EHS 的泄漏 (c) 及 SSPCM 样品的定形效果照片 (d)
Fig. 7 SEM images of gas-phase SiO₂ (a) and SSPCM (b); Photos of leakage of EHS (c) and shape-stabled SSPCM (d)

利用泄漏实验确定气相 SiO₂ 在相变材料中的最大质量分数, 制样方法同 1.4.5 节。称取制得的圆形样品质量为质量 (m_1), 然后将其置于 50 °C 的恒温环境中, 2 h 后取出称量质量 (m_2), 根据质量损失 (Δm) 确定气相 SiO₂ 的最大质量分数, 结果如表 2 所示。

表 2 SiO₂ 质量分数对样品质量损失的影响

Table 2 Effect of SiO₂ mass fraction on sample mass loss

SiO ₂ 质量分数/%	m_1 /g	m_2 /g	Δm /g
30	2.04	2.04	0
25	2.01	2.01	0
20	1.96	1.91	0.05
15	2.06	1.96	0.10

由表 2 可知, 随着 SiO₂ 质量分数的减少, 圆形样品的质量损失增加。这是因为, SiO₂ 质量分数过少, 各种作用力不足以将 EHS 限制住, 从而导致 SiO₂ 不能完全吸附 EHS。使用质量分数为 25% 的 SiO₂ 吸附 EHS 制备的定形相变材料体系没有质量损失, 继续增加 SiO₂ 质量分数仍然没有质量损失, 表明质量分数为 25% 的 SiO₂ 就足以完全吸附 EHS。

SSPCM 的步冷曲线及 DSC 曲线见图 8。

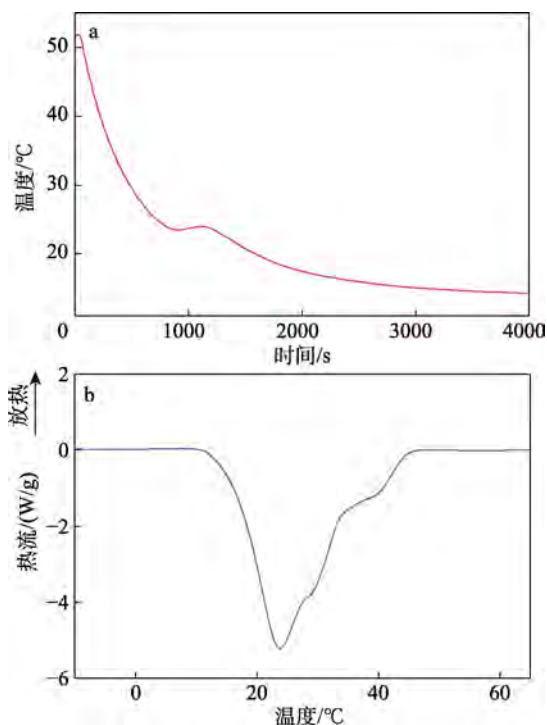


图 8 SSPCM 的步冷曲线 (a) 及 DSC 曲线 (b)
Fig. 8 Step cooling curve (a) and DSC curve (b) of SSPCM

由图 8a 可知, SSPCM 过冷度仅有 0.55 °C, 原因是气相 SiO₂ 的表面具有丰富的 Si—OH 基团, 因此与 EHS 有良好的相容性, 其颗粒状的蓬松结构具有很大的比表面积, 所以表面易作为非均匀成核的成核位点, 有利于 EHS 的结晶, 进而使得过冷度明显降低。由图 8b 可知, SSPCM 相变温度为 24.08 °C, 相变焓值为 146.6 J/g, 由于采用质量分数为 25% 的不具备相变性质的 SiO₂ 来负载 EHS, 所以理论焓值应为 151.28 J/g, 相较于理论焓值有差异, 原因是 EHS 与 SiO₂ 之间存在一层不发生相变的“防冻层”^[26-27], 其会导致相变焓值的小幅度下降。

2.5 应用效果的测试

利用 1.4.7 节方法对 EHS、SiO₂、SSPCM 进行热导率测试, 结果如图 9 所示。

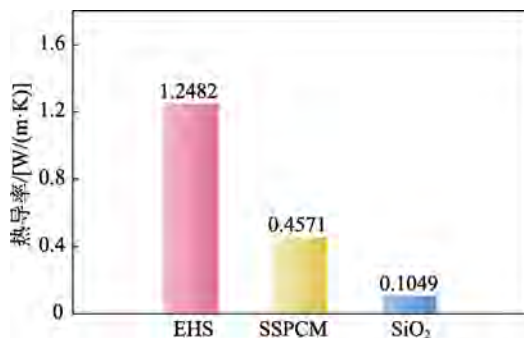


图 9 EHS、SSPCM 与气相 SiO₂ 的热导率
Fig. 9 Thermal conductivity of EHS, SSPCM and gas phase SiO₂

由图 9 可知, EHS 的热导率较高, 为 $1.2482 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 气相 SiO_2 的热导率为 $0.1049 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 气相 SiO_2 与 EHS 复合之后形成的 SSPCM 热导率为 $0.4571 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。气相 SiO_2 降低了相变体系的热导率, 说明将其应用于建筑保温领域是可行的, 并且其 25°C 的相变温度可以在炎热的天气下保持建筑内部温度较为稳定, 提供一个“热缓冲”的效果, 让建筑内的温度保持在一个舒适的区间内, 节约建筑制冷或制热能耗。基于此, 本研究搭建了简易的建筑模型, 测试 PCM 体系作为建筑“热缓冲”材料的效果。

以 0.2 cm 厚的有机玻璃为原料制备了一个长宽高为 $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 6 \text{ cm}$ 的外模型, 一个长宽高比为 $8 \text{ cm} \times 8 \text{ cm} \times 5.8 \text{ cm}$ 的内模型, 在两个模型嵌套后形成的夹层中依次添加低导热系数的塑料泡沫和相变材料, 称为泡沫模型和 PCM 模型。将其置于 30°C 的恒温恒湿箱中, 测试模型中心温度上升至稳定所需的时间, 再在春季室温 (20°C) 条件下冷却, 比较模型中心温度下降至稳定所需的时间, 从而判断 PCM 体系的热缓冲效果。

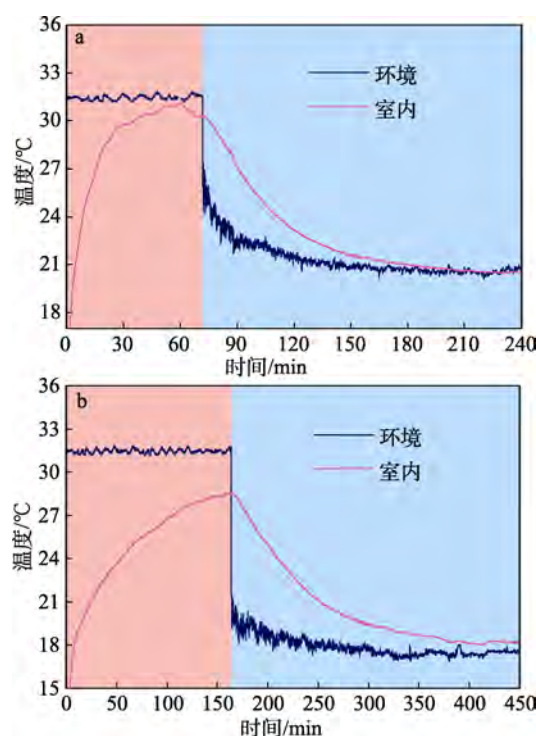


图 10 泡沫建筑模型 (a) 及 PCM 建筑模型 (b) 的热缓冲效果测试

Fig. 10 Thermal buffering effect test of foam building model (a) and PCM building model (b)

由图 10 可知, 在相对稳定的环境温度下, 泡沫模型的中心温度在 59.9 min 左右即升温至 31.1°C , 而 PCM 模型中心温度升至最高温度 28.5°C 则用了 168.4 min 。与泡沫模型相比, PCM 模型的升温时间

延长了 1.81 倍, 且最终温度要低 2.6°C 。图 10a 所示的冷却过程中, 泡沫模型中心温度冷却至 20°C 需要 163.0 min , 图 10b 所示的 PCM 模型中心温度冷却至室温需 227.0 min , 降温时间延长了 0.39 倍。主要原因是通过低热导率和相变潜热协同作用, 赋予了其良好的保温效果。综合来看, PCM 可以延迟建筑内部的升温 and 降温时间, 且可以降低建筑内部温度, 具有很好的建筑“热缓冲”能力, 有较大的实际应用价值。

3 结论

本文制备了 $m(\text{SCD}) : m(\text{DHPD}) = 4 : 6$ 的二元共晶水合盐, 其熔化温度为 25.34°C , 相变焓值 201.7 J/g 。FTIR 测试表明, 其相互之间没有发生反应; DSC 测试和 XRD 测试表明, 该混合物形成二元共晶。其过冷度为 6.66°C , 通过加入质量分数为 2% 的成核剂 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 可将体系过冷度降低至 3.44°C 。体系经 50 次循环未发生相分离, 且相变焓值衰减可忽略不计 (201.2 J/g)。再利用质量分数 25% 的气相 SiO_2 负载 EHS, SEM 结果表明, EHS 很好地被气相 SiO_2 吸附, 成功制备了定形相变材料 SSPCM, 气相 SiO_2 的存在进一步降低过冷度至 0.55°C 。定形相变材料相变温度为 24.08°C , 相变焓值为 146.6 J/g 。其较低的热导率和高潜热使复合材料具有很好的保温性能, 在建筑模型热缓冲测试中, 发现 PCM 模型的内部升温时间较长, 冷却时间也更长, 说明 PCM 具有十分优异的“热缓冲”效果, 可以使室内温度更加稳定, 具有非常广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] NAVARRO L, DE GRACIA A, NIAL D, *et al.* Thermal energy storage in building integrated thermal systems: A review. Part 2. Integration as passive system[J]. Renewable Energy, 2016, 85: 1334-1356.
- [2] RATHORE P K S, GUPTA N K, YADAV D, *et al.* Thermal performance of the building envelope integrated with phase change material for thermal energy storage: An updated review[J]. Sustainable Cities and Society, 2022, 79: 103690.
- [3] LIU L, FAN X Q, ZHANG Y A, *et al.* Novel bio-based phase change materials with high enthalpy for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2020, 268: 114979.
- [4] HAO Y P (郝玉鹏), LIU L (刘璐), ZHANG Y A (张宇昂), *et al.* Preparation and properties of electrically driven PEG/EG composite phase change materials[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(3): 513-518.
- [5] ZHANG Y A, UMAIR M M, ZHANG S F, *et al.* Phase change materials for electron-triggered energy conversion and storage: A review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(39): 22218-22228.
- [6] DIXIT P, REDDY V J, PARVATE S, *et al.* Salt hydrate phase change materials: Current state of art and the road ahead[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 51: 104360.
- [7] WANG P X (王佩祥), FENG X J (冯秀娟), ZHU Y C (朱易春), *et al.* Improvement of heat storage performance of disodium hydrogen phosphate dodecahydrate composite phase change materials with expanded graphite[J]. Materials Reports (材料导报), 2020, 34(18): 18044-18048.

(下转第 656 页)

- Chemistry Reviews, 2020, 408: 213173-213215.
- [10] LIANG J, HUANG Y B, CAO R. Metal-organic frameworks and porous organic polymers for sustainable fixation of carbon dioxide into cyclic carbonates[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 378: 32-65.
 - [11] LUO R C, CHEN M, LIU X Y, *et al.* Recent advances on CO₂ capture and simultaneous conversion into cyclic carbonates over porous organic polymers having accessible metal sites[J]. Journal Materials Chemistry, 2020, 8(36): 18408-18424.
 - [12] LUO X F (罗晓菲), ZHI Y F (支云飞), SHAN S Y (陕绍云), *et al.* Research progress of porous materials in the cycloaddition of CO₂ and epoxides[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(12): 2415-2425.
 - [13] CHEN Y J (陈亚举), REN Q G (任清刚), ZHOU X T (周贤太), *et al.* Recent advances in porous organic polymers for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2021, 40(7): 3564-3582.
 - [14] LUO R C, LIU X Y, CHEN M, *et al.* Recent advances on imidazolium-functionalized organic cationic polymers for CO₂ adsorption and simultaneous conversion into cyclic carbonates[J]. ChemSusChem, 2020, 13: 3945-3966.
 - [15] XIE Y, WANG T T, LIU X H, *et al.* Capture and conversion of CO₂ at ambient conditions by a conjugated microporous polymer[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1960-1967.
 - [16] CHEN Y J, LUO R C, XU Q H, *et al.* State-of-the-art aluminum porphyrin-based heterogeneous catalyst for the chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates at ambient conditions[J]. ChemCatChem, 2017, 9(5): 767-773.
 - [17] ZHANG X F, LIU H T, AN P F, *et al.* Delocalized electron effect on single metal sites in ultrathin conjugated microporous polymer nanosheets for boosting CO₂ cycloaddition[J]. Science Advances, 2020, 6(17): 10.
 - [18] CHEN M, LIU X Y, YANG Y Y, *et al.* Aluminum porphyrin-based ionic porous aromatic frameworks having high surface areas and highly dispersed dual-function sites for boosting the catalytic conversion of CO₂ into cyclic carbonates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 6: 8263-8274.
 - [19] LIU X Y, YANG Y Y, CHEN M, *et al.* High-surface-area metalloporphyrin-based porous ionic polymers by the direct condensation strategy for enhanced CO₂ capture and catalytic conversion into cyclic carbonates[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15(1): 1085-1096.
 - [20] DING X S, HAN B H. Metallophthalocyanine-based conjugated microporous polymers as highly efficient photosensitizers for singlet oxygen generation[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 127(22): 6636-6639.
 - [21] HE W L, WU C D. Incorporation of Fe-phthalocyanines into a porous organic framework for highly efficient photocatalytic oxidation of arylalkanes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 234: 290-295.
 - [22] ZHANG T, WANG X F, HUAN X L, *et al.* Bifunctional catalyst of a metallophthalocyanine-carbon nitride hybrid for chemical fixation of CO₂ to cyclic carbonate[J]. RSC Advances, 2016, 6(4): 2810-2818.
 - [23] MAYA E M, VALVERDE-GONZALEZ A, IGLESIAS M. Conversion of CO₂ into chloropropene carbonate catalyzed by iron (II) phthalocyanine hypercrosslinked porous organic polymer[J]. Molecules, 2020, 25(20): 4598.
 - [24] NAZERI M T, JAVANBAKHT S, RAMEZANI M, *et al.* A facile and green synthesis of cobalt phthalocyanine-conjugated multiwall carbon nanotube by the Ugi reaction: As an efficient CO₂ fixation catalyst[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2022, 136: 104428.
 - [25] WANG S L, SONG K P, ZHANG C X, *et al.* A novel metalloporphyrin-based microporous organic polymer with high CO₂ uptake and efficient chemical conversion of CO₂ under ambient conditions[J]. Journal Materials Chemistry A, 2017, 5: 1509-1515.

(上接第 629 页)

- [8] BAETENS R, JELLE B P, GUSTAVSEN A. Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review[J]. Energy and Buildings, 2010, 42(9): 1361-1368.
- [9] WANG X, FANG J H, WU J, *et al.* Preparation and modification of novel phase change material Na₂SO₄·10H₂O Na₂HPO₄·12H₂O binary eutectic hydrate salt[J]. Energy Sources, 2019, 44(1): 1842-1853.
- [10] WANG X N, LI W G, LUO Z Y, *et al.* A critical review on phase change materials (PCM) for sustainable and energy efficient building: Design, characteristic, performance and application[J]. Energy and Buildings, 2022, 260: 111923.
- [11] ZALBA B, MARÍN J M A, CABEZA L F, *et al.* Review on thermal energy storage with phase change: Materials, heat transfer analysis and applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23: 251-283.
- [12] ABAHT A. Low temperature latent heat thermal energy storage: Heat storage materials[J]. Solar energy, 1982, 30: 313-332.
- [13] ZHANG Y A, WU P, MENG Y, *et al.* Flexible phase change films with enhanced thermal conductivity and low electrical conductivity for thermal management[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 464: 142650.
- [14] ZAHIR M H, MOHAMED S A, SAIDUR R, *et al.* Supercooling of phase-change materials and the techniques used to mitigate the phenomenon[J]. Applied Energy, 2019, 240: 793-817.
- [15] TELKES M. Nucleation of supersaturated inorganic salt solutions[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1952, 44(6): 1308-1310.
- [16] MOHAMED S A, AL-SULAIMAN F A, IBRAHIM N I, *et al.* A review on current status and challenges of inorganic phase change materials for thermal energy storage systems[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 70: 1072-1089.
- [17] TANG Y F (汤瑜凤). Preparations and properties of sodium sulfate decahydrate-disodium hydrogen phosphate dodecahydrate room temperature eutectic salt form-stable composite phase change material[D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2019.
- [18] WU Y P, WANG T. Hydrated salts/expanded graphite composite with high thermal conductivity as a shape-stabilized phase change material for thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 101: 164-171.
- [19] XIE N, LUO J M, LI Z P, *et al.* Salt hydrate/expanded vermiculite composite as a form-stable phase change material for building energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 189: 33-42.
- [20] LIU Y S, YANG Y Z. Use of nano- α -Al₂O₃ to improve binary eutectic hydrated salt as phase change material[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 160: 18-25.
- [21] LIU Z L (刘子路), ZHANG Y A (张宇昂), TANG B T (唐炳涛), *et al.* Properties of solid-liquid phase change materials based on copper nanoaggregates with enhanced thermal conductivity for storing thermal energy[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(12): 2409-2416.
- [22] PUROHIT B K, SISTLA V S. Inorganic salt hydrate for thermal energy storage application: A review[J]. Energy Storage, 2021, 3: e212.
- [23] SONG M J, NIU F X, MAO N, *et al.* Review on building energy performance improvement using phase change materials[J]. Energy and Buildings, 2018, 158: 776-793.
- [24] WANG W X (王温馨). Preparation and properties of hydrated salt phase change energy storage materials[D]. Shanghai: Shanghai University (上海大学), 2021.
- [25] CHEN Z B, ZHANG X L, JI J, *et al.* A review of the application of hydrated salt phase change materials in building temperature control[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 56: 106157.
- [26] FU W W, ZOU T, LIANG X N, *et al.* Preparation and properties of phase change temperature-tuned composite phase change material based on sodium acetate trihydrate-urea/fumed silica for radiant floor heating system[J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 162: 114253.
- [27] NOMURA T, ZHU C Y, SHENG N, *et al.* Shape-stabilized phase change composite by impregnation of octadecane into mesoporous SiO₂[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015, 143: 424-429.