

Research on the Capric Acid/Paraffin and Sepiolite Combination as Phase Change Energy Storage Materials

Zhen-hua Guo, Ya-ke Jia, Xin Wang

School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin, China

Email: guozhh2259@eyou.com

Abstract: Preparation of capric acid and paraffin phase change material by using the principle of the low melting point, through the cooling curve test to find out the most satisfactory phase temperature. Mixed the capric acid / paraffin phase change material with the activation of sepiolite fibers together, through these processes like heating, melting and vacuum pumping etc, then capric acid / paraffin with sepiolite fibers composite phase change material can be obtained. To give out a systematic description of the change in the microstructure, appearance and properties of the sepiolite activation and composite phase change material by using SEM, DSC and TGA, and further discussed the effect of capric acid, paraffin and sepiolite on the function and performance of phase change material. The Research shows that when the mass fraction of 80% capric acid phase change material and sepiolite fibers composite melt mass ratio of 1:1 be compounded, the phase-change temperature of the obtained capric acid / paraffin sepiolite fibers composite phase change material becomes 26.4 °C, the phase change enthalpy is 84.5J/g. The thermal stability and latent heat both increase significantly.

Keywords: phase change ; sepiolite fiber; activation; energy-storage materials; performance

癸酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料的研究

郭振华, 贾亚可, 王鑫

河北工业大学能源与环境工程学院, 天津, 中国, 300132

Email: guozhh2259@eyou.com

摘要: 利用低共熔点原理制备癸酸和石蜡复合相变材料, 通过步冷实验找出最佳相变温度。将癸酸/石蜡相变材料与活化海泡石纤维混合, 经加热、融化和抽真空等过程, 可制得癸酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料。并采用SEM、DSC和TGA等对海泡石活化及复合前后的显微结构、形貌及特性进行较系统的描述, 探讨了癸酸、石蜡和海泡石纤维对相变储能材料的性能影响。研究表明, 质量分数为80%癸酸的相变材料与海泡石纤维质量比为1:1熔融复合时, 制得癸酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料的相变温度为26.4℃, 相变焓为84.5J/g。其热稳定性和潜热量都有显著提高。

关键词: 相变; 海泡石纤维; 活化; 储能材料; 性能

1 引言

随着经济的快速发展, 对能源的需求越来越大, 但能源的储量却日益减少, 加上对能源的利用率不高, 使得能源日趋紧张。节约能源, 展开相变储能材料研究显得尤其重要。相变材料^[1] (Phase Change Material, PCM) 是随温度改变而吸收或释放热量来调节周围环境温度的材料。分为有机和无机相变材料。有机相变材料包括脂肪酸、石蜡、多元醇等有机物质^[2], 在相变过程中不存在过冷及相分离现象, 化学性

能稳定, 热传导率低, 易燃。而无机相变材料包括 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等无机物质, 其特点是有固定熔点, 相变焓较大, 导热系数大, 易于吸热和放热, 密度大, 但存在分层和过冷现象。因此, 采用单一相变材料难以满足实际应用的要求, 对相变材料的改进, 向着二元或多元复合的方向发展是必然的趋势^[3-5]。新型相变材料不仅拓宽了所需要的温度范围, 而且在太阳能领域、储热储冷领域、空调建筑领域、以及航空航天领域中有着广泛的应用前景^[6]。

本文以癸酸和石蜡作为有机相变材料, 在高于其熔点条件下与活化海泡石纤维进行共混熔融, 使得癸酸和石蜡混合物嵌入海泡石纤维孔道里, 制备出定形

基金项目: 河北省教育厅基金项目 (402038); 河北省科委公关项目 (06215122)

癩酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料。该材料是集癩酸/石蜡储能和海泡石纤维填料功能于一体的新型有机/无机复合材料,克服了传统材料相变过程中泄漏、腐蚀性、油化外观等问题^[7,8]。并利用扫描电镜(SEM)观察海泡石纤维活化及复合前后微观结构、形貌特征,探讨复合储能材料的表面作用机理。通过DSC和TGA表征分析研究复合储能材料的热化学性能。

2 实验

2.1 实验材料

2.1.1 相变材料:

石蜡(化学纯52[#],上海华灵康复器械厂);癩酸(化学纯C₁₀H₂₀O₂,天津市光复精细化工研究所)其相关性能参数见表1。

2.1.2 载体材料:

天然海泡石(河北易县白马店产),其成分:SiO₂ 54.30%, MgO 24.5%, CaO 0.94%, Al₂O₃ 0.16%, Fe₂O₃ 0.37%^[9]。经粉碎、剪切、风选等工艺制的海泡石纤维。

2.2 实验方法

2.2.1 海泡石纤维活化处理

将提纯后的海泡石纤维以固液质量比1:10放入浓度为0.2mol/L的盐酸溶液中,室温下搅拌12h后,洗涤、抽滤及干燥后,置于KSW-4D-11电阻炉(上海跃进医疗器械厂)内,420℃恒温下加热6h,取出放置在干燥器中冷却。并采用Hitachi,Ltd S-4800扫描电子显微镜(SEM)观察其微观结构。

2.2.2 癩酸/石蜡相变材料制备

用AW220分析天平(Shimadzu Corporation)分别称取癩酸质量分数为10%、20%、30%、……、90%的癩酸、石蜡混合物各10g,装入50ml小烧杯中,利用水浴加热熔化并搅拌均匀,随后移入冷却槽并继续搅拌,同时使用数显温度计(精确度为0.1℃)每隔20s测试冷却温度变化,记录时间和温度,实验装置见图1。以时间为横坐标,画出T-t步冷曲线。根据相图与步冷曲线的对应关系得出T-X相图。

Table 1. Basic properties of paraffin and capric acid

表 1. 癩酸与石蜡的基本性能

名称	外观	纯度(%)	折光度	相变温度(℃)	相变潜热(J/g)
石蜡	白色固体	99.8	1.4270	52	250
癩酸	淡黄晶体	99.0	1.0405	28.5	145.5

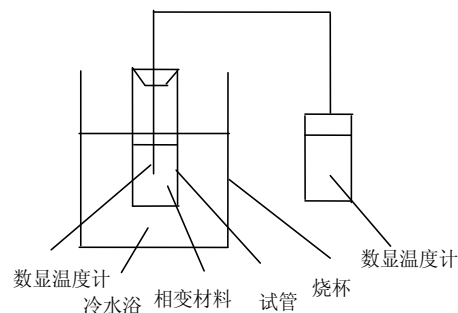


Figure 1. The sketch figure of cooling curve experiment equipment

图 1. 步冷曲线实验装置图

2.2.3 癩酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料的制备

将癩酸/石蜡相变材料与活化海泡石纤维按不同比例混合,在80℃条件下,恒温加热并真空复合,可制备癩酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料。

2.2.4 癩酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料的性能实验

(1) 将制得的癩酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料各10g在70℃下加热1h,用ZZ-100纸张表面吸收重量测定仪(长春市纸张试验机厂产)来观察其渗透情况。随后将最佳复合比例的储能材料,用SDT-Q600热分析仪(美国TA公司,TGA)将其从室温(20℃)加热到500℃,气氛为氮气,加热速率30℃/min,测试其质量变化情况,从而确定相变材料在海泡石机体中的稳定性。

(2) 采用DSC2920差示扫描量热仪(美国TA公司),气氛是氮气,升温速率是10℃/min,流速是80ml/min,测试癩酸/石蜡相变材料及癩酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料的相变焓及相变温度。

3 结果与分析

3.1 海泡石纤维的活化和储能材料复合前后显微结构及形貌表征分析

利用Hitachi,Ltd S-4800扫描电子显微镜(SEM)对天然海泡石纤维形貌表征,见图2所示。由图2可见纤维表面微观结构,大多呈现紧密束状且有序排列,表面光滑,纤维之间缝隙狭小,孔洞不明显。从晶体内部结构看,海泡石是层链状2:1型含水的铝镁硅酸盐矿物,单层孔洞最大可以达到 $5.6 \times 11.0 \text{ nm}^2$,以便

可容纳更多的水分子(孔隙水)^[9]。由于晶体中的三维结构是通过 Si-O-Si 键结合的,使其晶形具有一维延长的特点,故纤维颗粒呈束状,再加上晶体结构的孔道与晶体长轴平行,使得这种孔道的吸附性能很强。

由经过活化处理的海泡石纤维 SEM 图 3 可见,海泡石微观形貌发生了改变,虽然仍呈纤维状但纤维之间不再紧密相连,连接的部分分离开来,使得纤维变得凌乱疏松,层间空隙增大,原因是酸活化去除了海泡石中的杂质方解石及镶嵌在海泡石空间网络结构中的部分碱性基团,另外四面体中的少量阳离子如 Na^+ 、 K^+ 及 Ca^{2+} 等被 H^+ 所置换,脱除了骨架镁,打通了晶体内部孔道,提高了其吸附能力,再经过 420°C 热活化后,失去了表面和内部的沸石吸附水及配位结晶水,微孔变为中孔,同时增大了比表面积。

由活化海泡石纤维吸附熔融 PCM 样品的 SEM 图 4 可见,白色相变材料附着在海泡石纤维缝隙内,少数搭载在纤维表面并与基体材料结合为一体,这主要因为海泡石经活化后,增大了吸附性能和微孔结构,再加

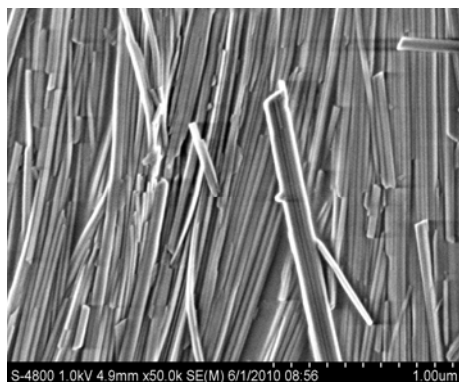


Figure 2. Before the activation of sepiolite fibers

图 2. 活化前海泡石纤维

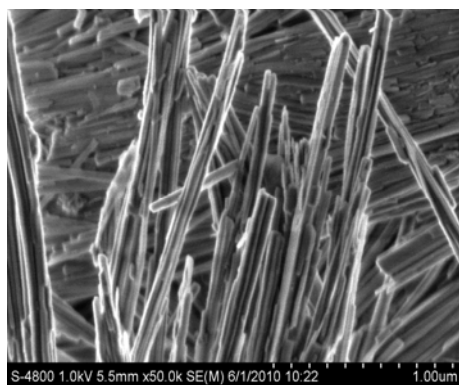


Figure 3. After the activation of sepiolite fibers

图 3. 活化后海泡石纤维

之表面羟基增多,可形成氢键,使得相变材料与纤维基体材料之间的相互作用力增强,进而牢牢的结合在一起。

3.2 癸酸含量对癸酸/石蜡相变材料的影响

由不同组成癸酸/石蜡相变材料的步冷曲线图 5 和图 6,结合步冷曲线与相图的对应关系图 7,绘出二者的固液平衡 T-X 相图 8,由图 8 知当癸酸/石蜡相变材料低共熔体系中癸酸含量为 80%时,其具有低共熔点 25.1°C 左右。在此组分之前,其结晶温度随着癸酸所占比例的增大而降低;之后随着其所占比例的增大而升高。

3.3 复合相变储能材料的表面作用机理

天然海泡石纤维经过酸活化及热活化后,除去了碳酸盐及层间孔道中的杂质分子,疏通了晶体间的通道,使吸附性增强,比表面积增大,扩展了微孔孔径^[10-12]。另外,与相变材料熔融吸附复合时,通过微孔的毛细作用力将液态相变材料(高于相变温度条件下)吸入微孔及缝隙内,形成有机/无机复合相变储能材料。

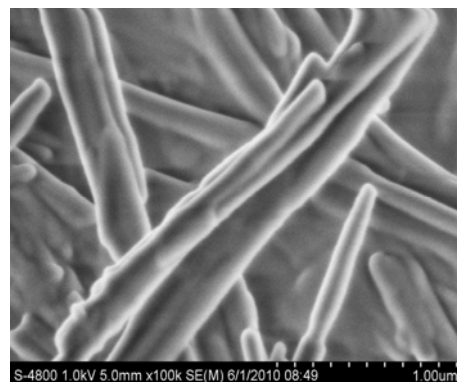


Figure 4. Sepiolite fibers adsorb PCM

图 4. 海泡石吸附PCM

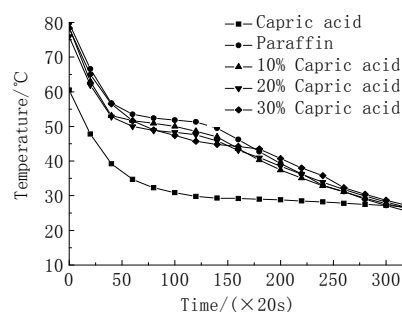


Figure 5. Cooling curves of capric acid/paraffin at different component (0-30% Capric acid)

图 5 癸酸/石蜡不同组成时的步冷曲线图 (0-30%癸酸)

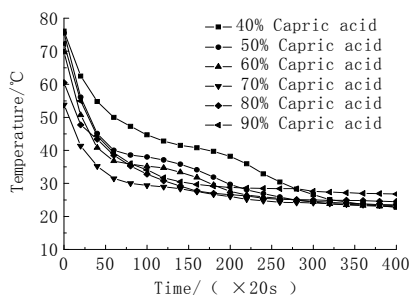


Figure 6. Cooling curves of capric acid/paraffin at different component (40-90% Capric acid)

图 6. 癸酸/石蜡不同组成时的步冷曲线图 (40-90%癸酸)

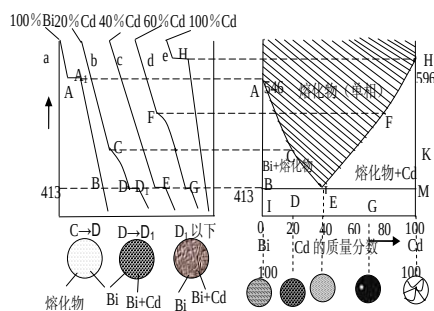


Figure 7. The relationship between phase diagram and cooling curves of Bi-Cd

图 7. Bi-Cd步冷曲线与相图的对应关系

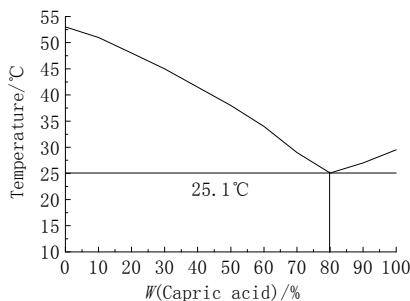


Figure 8. The T-X phase diagram of capric acid/paraffin

图 8. 癸酸/石蜡相变材料T-X相图

当相变材料小分子在微孔内发生固-液相变时, 由于毛细管吸附力的作用, 液态的相变材料很难从微孔中溢出, 宏观上仍为定型相变材料, 解决了相变材料的封装问题, 便于建筑领域的应用。

3.4 不同相变材料的性能比较分析

由含癸酸量为80%的癸酸/石蜡相变材料DSC图9知, 相变温度为25.5°C, 相变焓144.7J/g, 与单一的石

蜡、癸酸相比, 合成的相变材料由于发生了相变导致相变焓降低。与癸酸/月桂酸相变材料相比相变温度高^[13], 相变焓增大, 较之多元醇相变材料性能稳定^[14], 由癸酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料DSC图10知其相变温度为26.4°C, 相变焓为84.5J/g, 相变过程中无液体渗出, 冷热循环后, 稳定性良好。与癸酸/海泡石复合相变储能材料相比相变温度降低, 更适合建筑室内使用^[15]。

通过反复实验知当癸酸/石蜡相变材料与海泡石纤维比例为1:1时无渗透, 复合良好, 由癸酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料的TGA图11可知在145°C开始质量损失, 直到400°C才达到稳定, 失重为52%, 几乎失去了所有的相变材料, 因此可知, 此复合储能材料在使用温度范围内没有质量损失, 即具有很好的稳定性。

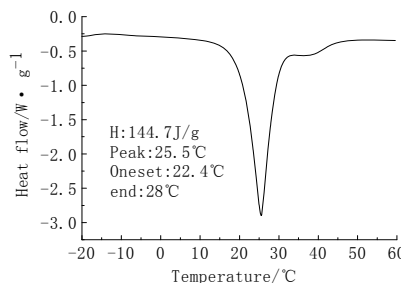


Figure 9. The capric acid/paraffin at DSC

图 9. 癸酸/石蜡相变材料的 DSC

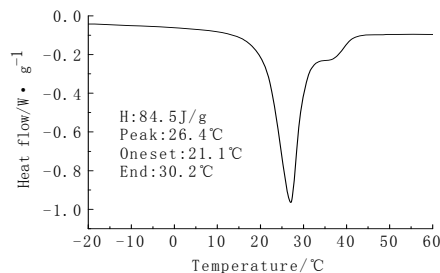


Figure 10. The capric acid/paraffin composite sepiolite at DSC

图 10. 癸酸/石蜡复合海泡石 DSC

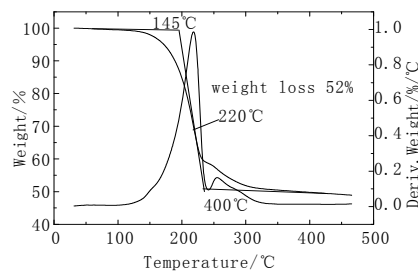


Figure 11. The capric acid/paraffin

图 11. 癸酸/石蜡复合海泡石的 TGA

4 结论

根据低共熔点原理及动力学理论,制备癸酸/石蜡相变材料,找出最佳配比的相变温度和相变焓,将其与一定量的活化海泡石纤维复合,可制得定形癸酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料。通过SEM、DSC和TGA等表征分析,可得出以下结论:

(1)海泡石纤维经活化后,表面羟基增多,孔径增大,为癸酸/石蜡相变材料搭载复合提供了场所。当癸酸/石蜡相变材料与海泡石纤维作用时,海泡石纤维可通过表面羟基形成氢键,同时又可通过毛细孔的吸附作用与癸酸/石蜡混熔体结合,形成定形相变储能材料。

(2)由步冷实验和相图分析可知,癸酸/石蜡相变材料最低相变点 25.1°C ,此时癸酸质量分数为80%。与DSC测试相变点 25.5°C 有较小误差,原因是与实验操作及测试条件(升温速率、试样量、粒径)有关。

(3)癸酸/石蜡相变材料与海泡石纤维复合质量比为1:1时,制得癸酸/石蜡复合海泡石纤维相变储能材料的相变温度为 26.4°C ,相变焓为 84.5J/g 。其热相变过程中无液体渗出,同时热稳定性良好。

References (参考文献)

- [1] F. Paradelo, A. J. Queimada, I. M. Marrucho, C. P. Neto, and J. A. P. Coutinho. Modeling the Thermal Conductivity of Pure and Mixed Heavy *n*-Alkanes Suitable for the Design of Phase Change Materials[J]. International Journal of Thermophysics, 2005, 26(5): 1461-1475.
- [2] Yan Shang, Xiong Zhang, et al. The application and Study Progress of phase change energy storage materials[J]. Materials Review, 2005 (19): 265-268.
尚燕, 张雄, 等. 相变储能材料的应用及研究现状[J]. 材料导报, 2005 (19): 265-268.
- [3] Yi Zhang, Xiaosong Zhang, et al. The development of the study of energy storage using organic phase change materials [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2006, 27 (7) 725-730.
张奕, 张小松, 等. 有机相变材料储能的研究进展[J]. 太阳能学报, 2006, 27 (7) 725-730.
- [4] Xiaowu Wang. Experimental study on thermal energy storage performance of binary systems of NPG/PE and NPG/TAM consisting of neopentyl glycol, pentaerythritol and trihydroxy methyl aminomethane [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 1999, 20(1): 44-48.
王小伍. 多元醇NPG/PE 和NPG/TAM 二元体系贮热性能的实验研究[J]. 太阳能学报, 1999, 20(1): 44-48.
- [5] Hua Li, Xiaoguang Ma, Xiaolin Zhang, et al. Composite of phase change materials and automatic temperature conditioning textiles made thereof [J]. Journal of Textile Research, 2007, 28 (1): 68-80.
李桦, 马晓光, 张晓林, 等. 相变材料的复合及其调温纺织品[J]. 纺织学报, 2007, 28 (1): 68-80.
- [6] Dimanno M N R, Watanabe T. The capric and lauric acid mixture with chemical additives as latent heat storage materials for cooling application[J]. Energy, 2002, 27 : 869-888.
- [7] J. L. Zeng, J. Zhang, Y. Y. Liu, Z. X. Cao, Z. H. Zhang, F. Xu and L. X. Sun, Polyaniline/1-tetradecanol composites form-stable PCMS and electrical conductive materials [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008, 91(2): 455-461.
- [8] Ying Zhang, Xiaoguang MA, Shixiong YI, Hua LI, et al. Effect of silicane coupling agent on properties of composite phase change materials [J]. Journal of Textile Research, 2009, 30 (3) : 76-81.
张莹, 马晓光, 易世雄, 李桦, 等. 硅烷偶联剂对复合相变材料性能的影响[J]. 纺织学报, 2009, 30 (3) : 76-81.
- [9] COZAI EZL, IBARRAL M, MOYAJIS, et al. Fibrous silica gel obtained from sepiolite by HCl attack [J]. Clay Miner, 1984, 19 : 93-98.
- [10] Zhenhua Guo, Deku Shang, Jinsheng Liang, et al. Effect of activated temperature on self-adjustment humidity performance of sepiolite fibers [J]. Journal of the Chinese ceramic society, 2004, 32 (11): 1405-1409
郭振华, 尚德库, 梁金生, 等. 活化温度对海泡石自调湿性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32 (11): 1405-1409.
- [11] Shengming Jin, Weijun Yang, Motang Tang, et al. Study on sepiolite surface modification by acidic processing [J]. Modern Chemical Industry, 2001, 1: 26-28.
金胜明, 阳卫军, 唐谟堂, 等. 海泡石的表面改性酸法处理研究[J]. 现代化工, 2001, 1: 26-28.
- [12] Zhaoping Chen, Laitao Luo, Yongxiu Li, et al. Effect of HCL treatment on the surface characteristic of sepiolite [J]. Journal of Nanchang University, 2000, 24(3): 68-72.
陈昭平, 罗来涛, 李永秀, 等. 酸处理对海泡石表面及其结构性质的影响[J]. 南昌大学学报, 2000, 24 (3) : 68-72.
- [13] Maria Natalia R. Dimaano, Tarayuki Watanabe. The capric-lauric acid and pentadecane combination as phase change material for cooling applications [J]. Applied Thermal Engineering, 2002, 22: 365-377.
- [14] Shehui Lv, Yuanqiang Guo, Mingcai Chen, He Tao, et al. Progress in studies of polymer composites phase change materials [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2004, 20 (3) : 37-40.
吕社辉, 郭元强, 陈鸣才, 何涛, 等. 复合高分子相变材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (3) : 37-40.
- [15] Acosta J L, Ojeda M C, Morales E, et al. Morphological, Structural, and interfacial changes Produced in composites on the basis of polypropylene and surface treated sepiolite with organic acids II [J]. Thermal Properties. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 31(6): 1869-1878.