环氧树脂-磷酸氢二钠复合相变储能材料的制备与性能研究

王守绪,杜世发,翁晓龙,邓龙江 (电子科技大学 微电子与固体电子学院,四川 成都 610054)

摘 要: 相变储能具有工艺简单、使用方便、成本低 廉等优点,近年成为能量利用、系统控温等领域中的研 究热点。研究以固化环氧树脂为载体材料、Na2HPO4 •12H2O为相变功能材料,获得了一种定形复合相变 储能材料。实验制备材料的热分析、IR 光谱等研究表 明,获得的复合材料在低于100℃的温度段具有多个 相变峰;总相变潜热较高;固化环氧树脂能较好地将 Na, HPO, •12H, O包裹,它们之间为简单的物理作 用。

关键词: 相变:相变复合材料:相变储能:太阳能 中图分类号: TQ013.1;TG146.2 文献标识码・A 文章编号:1001-9731(2007)04-0646-02

1 引 言

物质在相变过程中,往往伴随着体系能量的变化 (吸热或放热),相变储能材料的工作原理,就是根据材 料相变化时的能量变化特性而设计。由于相变储能材 料具有等温吸收能量或放出能量、储存能量密度大、工 作系统简单等优势,使得相变储能材料具有广泛的应 用领域^[1~4]。另外,近年来国际石油价格的不断上涨、 电子器件散热问题日显重要,也推动了相变材料在能 量储存与利用、系统控温等领域内的研究,成为人们关 注的热点。在民用领域,用相变储能材料设计的太阳 能利用系统、电子器件散热板等已经达到实用推广阶 段,我国的清华大学、中国科学技术大学、同济大学、中 国科学院等单位在这方面做了很多工作。在军事领 域,相变储能材料作为军事装备的一部分,主要用于提 高军事装备的耐候性、红外伪装与仿真体系等领域,部 分技术也已应用于实战。例如在海湾战争中,美军通 过使用含相变材料军事装备,大大地提高了军队在沙 漠地区的作战能力。在国内,电子工程学院的李晓霞 等[5]、东华大学的李发学等[6]、国防科技大学的吴文键 等[7],对相变储能体系在红外伪装与仿真体系中的应 用进行了初步的探索,证实了相变储能材料在该领域 中的应用优势。

实际应用的相变储能材料种类较多,可分为固-液 相变材料、固-固相变材料、液-气相变材料、固-气相变 材料。其中固-液相变材料具有相变潜热大、种类多、 来源丰富、价格相对低廉等优点,在实际中应用最广 泛。但该类材料在处于液态时需要特定的容器盛装,

这直接影响了它们的实际应用。目前解决这一问题的 方法是采用定形化技术对材料进行改良,主要技术途 径有:(1)通过微胶囊技术包裹相变材料[8~10];(2)使用 多孔性物质吸附相变材料[10];(3)化学接枝固定相变 材料[12]。这些方法各具有自己的优点与缺点,如微胶 囊技术虽然技术相对成熟,但囊材的选择、优质胶囊的 制备就不是一件容易的事情。Na2 HPO4 • 12H2O具 有较大的固-液相变储能质量能量密度、过冷度小、环 境友好等优点,是低于100℃相变储能体系中经常采 用的相变储能材料之一。本文采用高分子原位聚合技 术,以固化环氧树脂为载体、Na, HPO, ·12H, O为储 能材料功能单元,制备出一种定形复合相变储能材料。

2 复合材料制备

采用固化环氧树脂(自制)为载体、Na₂HPO, • 12H₂O为相变材料,制备复合相变储能材料。制备工 艺如下:按照实验设计要求,称取需要的环氧树脂(甲 组份)、固化剂(乙组份),将两组份混合均匀。然后向 混合体系中加入预先研磨过的 Na₂ HPO₄ • 12H₂O 固 体、增稠剂、成核剂等,将含有无机盐的混合体系在研 钵中研磨均匀,放置室温固化 48h 以上。最后将固化 定形的复合材料适当地修整外形,即可获得复合相变 储能材料。

研究采用 CRY-2P 差热分析仪(上海精密仪器有 限公司)测试样品(块状)的 DSC 曲线,测试环境为空 气,升温速率为5℃/min,测试温度范围为26~120℃, 实验结果见图 1 所示。采用 FTIR8400S 红外光谱仪 (日本岛津)测试了载体与复合相变储能材料的红外吸 收特性,测试条件为空气、室温,实验结果见图2所示。

3 结果与讨论

从图 1 可见,纯净的固化环氧树脂(载体)在 26~ 120°C范围内的 DSC 曲线基本是一条直线,无明显的 吸热与放热相变出现,表明固化环氧树脂在研究条件 下具有较稳定的热学性能,不会对被固定相变材料的 吸热与放热产生影响,可以作为一种稳定的复合相变 材料载体使用。

比较图1中复合相变储能材料与纯 Na₂ HPO₄ • 12H₂O的DSC曲线以发现,两曲线在低温段的形状很 相似,在43 与74.5℃皆较强的吸热峰,这说明作为相

* 收到初稿日期:2006-11-08

收到修改稿日期:2007-01-30 通讯作者:王守绪 作者简介:王守绪 (1964-),男,四川中江人,讲师,主要从事无机功能材料制备与应用研究。

王守绪 等:环氧树脂-磷酸氢二钠复合相变储能材料的制备与性能研究

变材料的 Na₂ HPO₄ • 12H₂O 与载体之间并未发生化 学反应,属于简单的物理混合,这与实验的预先设计一 致,也印证了图 1 中纯载体的实验结果。但复合相变 储能材料与纯 Na₂ HPO₄ • 12H₂O 的 DSC 曲线在高温 段发生了一定的区别,纯无机盐在 100℃以上具有一 个明显的失水吸热峰,而复合相变储能材料在 100℃ 以上无失水吸热峰。这说明载体材料形成的网状结 构,对复合相变储能材料中的相变功能单元形成了包 裹,阻止了复合相变储能材料中水份损失,稳定了相变 功能单元的化学组成。这对制备复合材料的稳定性、 吸能-放能循环的实现等都具有十分重要的意义。



Fig 1 Thermal analysis curves of sample

同时,与纯 Na₂ HPO₄ • 12H₂O 的 DSC 曲线相比 较,复合材料在 89.95℃的最大吸收峰位置有向高温 方向移动的趋势,这可能是由于复合储能材料的载体 形成密封体系,改变了相变材料的相变环境,当温度升 高时,体系内部的压力会相应升高(固液转化的体积效 应、密封气体的膨胀等因素),从而影响相变点的位置。 这一结果与复合相变储能材料的高温失水吸热峰消失 可相互印证。

在该实验条件下,纯 Na₂ HPO₄ • 12H₂O 化合物 的相变开始温度为 31.1℃,最大吸收峰的位置为 43℃ (完全熔化),相变热为 214. 62J/g。这比文献值 (40℃)的相变点相似,但相变潜热(279J/g)低于文献 值。这可能是测试样品未进行恒温、恒湿处理,而 Na₂ HPO, • 12H₂O 在高于 30.0 C 时就会失水转化为 Na₂HPO₄•7H₂O晶体。在失水风化作用下,测试样 品的化学组成与理论值产生一定的差异,从而影响测 试样品相变潜热的数值。实验测得复合相变储能材料 (含 67%Na₂HPO₄ • 12H₂O)在 43℃相变点吸热峰的 相变潜热大约为 82.31J/g,这比理论的预计值(128.5 J/g)要低一些。产生这一现象的原因,一方面来源于 复合材料中的相变材料发生相变的环境的改变。另一 方面,来源于复合相变材料表面无机盐在固化过程风 化失水作用。从相变潜热的角度来看,本实验制备的 复合相变材料在43℃一个相变峰的相变潜热,与目前 已有报道的复合材料相比较并不算高,但如果将实验 样品(无窥盐含量为 67%)的在测试温度范围内的所 有相变潜热求和(31.1~111.2℃,为 250.6J/g),则可 以发现,本研究制备的复合相变储能材料在相变储能

密度上将具有较明显的优势。

从图 2 可见,载体与复合相变储能材料红外吸收 峰的位置基本一致,这说明载体的化学组成在复合过 程中基本保持不变,加入的无机盐也未对载体的固化 过程产生明显影响,这与 DSC 研究的结果相一致。比 较它们的 IR 图谱,还可以看出,由于复合材料中含有 水份,H₂O 分子相对强的吸收峰,掩盖了载体的部分 特征峰。同时,复合材料没有出现载体中的 2981cm⁻¹ 峰,这是否说明载体与相变材料之间仍然存在一定的 相互作用,这还需要进一步的研究。



4 结 论

利用原位聚合方法,以固化环氧树脂为载体、 Na₂ HPO₄ • 12H₂O 为相变功能单元,制备复合相变储 能材料是可行的。在低于 100℃的条件使用时,复合 材料为固态,不会出现液态物质泄露,且总相变潜热 大。样品的 DSC、IR 研究表明,复合材料的功能单元 Na₂ HPO₄ • 12H₂O 与载体材料-环氧树脂之间为简单 的物理混合,可以方便地改变载体与相变材料之间的 比例,获得具有不同相变潜热的复合材料,以适应实际 使用时多样化的要求。同时,由于载体形成的密封体 系,可阻止复合材料中水份的损失,获得的定形相变储 能材料具有一定的稳定性,但相变潜热比理论计算值 要低。

参考文献:

- Zalba B, Marí J M, Cabeza L F, et al. [J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23; 251-283.
- [2] 李 忠,于少明,杭国培.[J]. 实用节能技术,2004,3:52-56.
- [3] Farid M M, et al. [J]. Enevgy Conversion and Management, 2004, 45: 1597-1615.
- [4] 王守绪,何 为,孙 睿,等.[J].材料导报,2006,20(9): 105-108.
- [5] 李晓霞,张胜虎,凌永顺,等.[J]. 红外技术,2002,24(1): 42-47.
- [6] 李发学,张广平,俞建勇,等.[J]. 纺织学报,2003,24(2): 167-171.

(下转第 651 页)

马 磊 等:晶面择优取向 ZnO 纳米棒阵列膜的制备及其光催化活性研究 37-40. [9]

- [2] Li Z, Zhao Y X, Zhou J Y. [J]. Adv Mater Opt Electron, 1999,9(5):205-209.
- [3] Minne S C, Manalis S R, Quate C F. [J]. Appl Phys Lett, 1995,67(26):3918-3920.
- [4] 刘长友,李焕勇,介万奇.[J].功能材料,2005,36(11): 1753-1756.
- [5] Huang M, Mao S, Feick H, et al. [J]. Science, 2001, 92: 1897.
- [6] Beermann N, Vayssieres L, Lindquist S E, et al. [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147, 2456.
- [7] Wu J J, Liu S C. [J]. Adv Mater, 2002, 14: 215.
- [8] Greene L E, Law M, Yang Peidong, et al. [J]. Nano Lett, 2005,5(7),1231-1236.

- [9] Yu H D, Zhang Z P, Yong H M. [J]. J Am Chem Soc, 2005,127:2378-2379.
- [10] Zhang Z P, Yu H D, Yong H M. [J]. J Chem Eur, 2005, 11, 3149-3154.
- [11] 郭常新,傅竹西,施朝淑.[J].发光学报,1998,19(3): 239-241.
- [12] 宋国利,梁 红,孙凯霞. [J]. 光子学报,2004,33(4): 485-488.
- [13] 宋国利,孙凯霞.[J].光子学报,2005,34(4):590-593.
- [14] 井立强,袁福龙,侯海鸽,等.[J]. 中国科学 B 辑化学, 2004,34(4);310-314.
- [15] Seung B P, Yun C K. [J]. J Aerosik Sci, 1997, 28(1): S473-S474.

Preparation and photocatalytic property of preferred - oriented ZnO nanorod array films

MA Lei¹, LI Xin-yong¹, ZOU Long-jang¹, QUAN Xie¹, CHEN Guo-hua²

(1. Key Laboratory of Industrial Ecology and Environmental Engineering, MOE,

School of Environmental and Biological Science & Technology, Dalian University of Technology, Dalian116024, China;

2. Department of Chemical Engineering, The Hongkong University of Science & Technology, Hongkong China) Abstract: By using a simply and low-temperature wet-chemical method, ZnO nanorod array films with preferred orientation consistence are prepared on a zinc metal. Scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Photoluminescence (PL) technique are used to characterize the ZnO nanorod arrays. The results show that ZnO nanorods are hexagonal wurtzite structures with highly oriented ZnO (002) crystal face, which indicate that as-prepared films were highly c-axis oriented. SEM images show that more than 90% ZnO nanorods have diameter of 80 to 140nm and the typical length is about 4μ m. Photoluminescence spectra of ZnO nanorod array films with excitation wavelength 350nm are measured at room temperature. Three emission bands are observed, one being a narrow violet band with central wavelength of 386nm and the other being wide visible bands with central wavelength of 524,450nm, respectively. Photo degradation of methyl orange in aqueous solution is investigated by using the ZnO nanorods as a photocatalyst. The photocatalytic reaction follows the first-order reaction kinetics and the constant of apparent rate is related to the initial concentration of methyl orange.

Key words: ZnO nanorods; crystal face preferred orientation; zinc foils; photocatalytic; methyl orange

(上接第 647 页)

- [7] 孙 浩,吴文健.石蜡微胶囊的热性能研究[D].长沙;国 防科技大学,2004.
- [8] 郑立辉,方美华,宋光森,等.[J].应用化学,2004,21(2); 200-203.
- [9] Hawlader M N A, Uddin M S, Khin M M. [J]. Applied
- Energy, 2003, 74, 195-202.
- [10] 陈天朗,王守绪.[J].包装工程,1992,19(6):254-257.
- [11] 田胜力,张 东,肖德炎.[J].节能,2005,11,5-8.
- [12] 郭元强, 吕社辉, 陈鸣才, 等. [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 176-180.

Studied for epikote-sodium dihydrogen phosphate complex material of phase change energy storage

WANG Shou-xu, DU Shi-fa, WRMH Xiao-long, DENG Long-jiang

(School of Microelectronics and Solid-State Electronics of UESTC, Chengdu 610054, China)

Abstract: Storage energy by phase change have more advantage, for example, simplify craft, advantageous use, low price costing. It is a focal point in utilization of energy and temperature controlling of system. This study deals with a new preparation method for complex material of phase change storage. Results obtained from DSC and IR showed, that the complex material has more than one peak of phase change among the temperature blow 100°C, and the total latent heat of the complex material is more great. In the complex phase change material, the Na₂ HPO₄ \cdot 12H₂O was encapsulated with epikote. There are no chemical reactions that between the supporter of epikote and the unit of phase change material.

Key words: phase change; phase change complex material; phase change energy storage; solar