

琼脂糖-刺槐豆胶/水合盐共晶定形 相变材料的制备及性能

张文琪, 王 璇, 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 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (SSD) 和 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (SPDD) 混合盐为二元共晶体系, 加入水以消除体系的相分离, 再加入成核剂 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (SMN) 以降低 SSD/SPDD/ H_2O /SMN 相变体系的过冷度。最后, 以琼脂糖-刺槐豆胶 (AG-LBG) 三维网络结构为支撑骨架, 采用浸渍法负载 SSD/SPDD/ H_2O /SMN 相变体系, 制备了琼脂糖-刺槐豆胶/水合盐共晶定形相变材料 (SSD/SPDD/ H_2O /SMN/AG-LBG)。采用 DSC 测试, 确定了 SSD/SPDD 混合盐的最佳质量比, 通过步冷测试, 确定了最佳的成核剂及添加量, 基于漏液测试和模拟工况实验, 确定了 AG-LBG 支撑骨架的最佳 $m(\text{AG}) : m(\text{LBG})$ 和 SSD/SPDD/ H_2O /SMN 相变体系的最佳负载量。结果表明, 以 $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 52 : 48$, 通过物理复合制备的 SSD/SPDD 混合盐的相变温度为 28.90°C , 相变焓值 216.40 J/g ; 由水添加量 (以 SSD/SPDD 混合盐质量计, 下同) 为 13%、SMN 添加量为 3% 制备的 SSD/SPDD/ H_2O /SMN 相变体系的过冷度最低, 为 0.16°C , 经过 60 次冷热循环后过冷度为 0.18°C ; AG-LBG 支撑骨架的最佳 $m(\text{AG}) : m(\text{LBG}) = 75 : 25$, SSD/SPDD/ H_2O /SMN 相变体系的最佳负载量为 85%; 由上述条件得到的最佳定形相变材料 (SSPCM) 能保持 80 min 不漏液, 其相变温度为 26.40°C , 相变焓值为 147.20 J/g , 热导率为 $0.11 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。在模拟工况实验中, 与泡沫夹层相比, SSPCM 夹层升温时间增加了 2.60 倍, 降温时间延长 1.37 倍。

关键词: 琼脂糖; 刺槐豆胶; 水合盐; 相分离; 建筑保温; 功能材料

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2132-09

Preparation and properties of agarose-locust bean gum/hydrated salt eutectic form-stable phase change materials

ZHANG Wenqi, WANG Xuan, TANG Bingtao, ZHANG Yuang*

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

Abstract: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (SSD) and $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (SPDD) salt mixture, a binary eutectic system, was diluted by water to eliminate the phase separation of the system, and then nucleating agent $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (SMN) was added to reduce the supercooling degree of the SSD/SPDD/ H_2O /SMN phase change system. Finally, an agar-locust bean gum (AG-LBG)/hydrated salt eutectic form-stable phase change material (SSD/SPDD/ H_2O /SMN/AG-LBG) was obtained by impregnating three-dimensional network structure of AG-LBG with SSD/SPDD/ H_2O /SMN. The optimal mass ratio of SSD/SPDD salt mixture was determined by DSC analysis, the optimal nucleating agent as well as its addition amount were determined by step cooling test, while the optimal $m(\text{AG}) : m(\text{LBG})$ and the optimal loading capacity of SSD/SPDD/ H_2O /SMN onto the AG-LBG supporting skeleton were determined based on leakage test and simulated working condition experiment. The results showed that the phase transition temperature and enthalpy of the SSD/SPDD mixture prepared with $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 52 : 48$ by physical composite were 28.90°C and 216.40 J/g , respectively. The SSD/SPDD/ H_2O /SMN phase change system prepared by water addition amount (based on the mass of SSD/SPDD salt mixture, the same below) of 13% and SMN

收稿日期: 2024-09-13; 定用日期: 2024-10-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240700

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: 张文琪 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: zhangwenqi@mail.dlut.edu.cn。联系人: 张宇昂 (1993—), 女, 助理研究员, E-mail: zhangyuang@dlut.edu.cn。

addition amount of 3% displayed the lowest supercooling degree of 0.16 °C, and of 0.18 °C after 60 cold and hot cycles. The optimal $m(\text{AG}) : m(\text{LBG})$ ratio of AG-LBG supporting skeleton was 75 : 25, and the optimal loading capacity of SSD/SPDD/H₂O/SMN phase change system was 85%. The obtained best form-stable phase change material (SSPCM) could maintain 80 min without leakage under the above-mentioned conditions. The phase transition temperature, enthalpy and thermal conductivity of SSPCM were 26.40 °C, 147.20 J/g and 0.11 W/(m·K), respectively. The simulation test of thermal insulation effect in the same time showed that, compared with that of foam sandwich, the heating time of the core temperature inside the building was increased by 2.60 times, and the cooling time was extended to 1.37 times.

Key words: agarose; locust bean gum; hydrated salt; phase separation; building insulation; functional materials

当今社会, 能源消耗和环境污染是影响人类可持续发展的关键问题^[1-3], 而建筑行业是全球能源消耗最大的行业, 占总能源消耗的 1/3 以上^[4]。因此, 开发新技术以提高建筑能源效率、平抑建筑能耗^[5]是全世界共同关注的焦点。在各种新技术中, 热能储存 (TES) 技术被认为是提高能源效率的有效途径^[6], 其解决了热能的时空限制问题, 缩小了能源需求与能源供应的差距。将 TES 技术应用于建筑领域, 可以起到降低能耗, 改善建筑热舒适性的作用^[7-8]。TES 技术主要分为显热储能、潜热储能和化学反应储能^[9]。其中, 基于相变材料 (PCM) 的潜热储能技术操作简单, 温度变化小, 能量存储密度可观, 被认为是最有效的 TES 技术^[10]。由于 PCM 的不断发展, 相变潜热储能技术在建筑温控中的应用越来越受到重视^[11-12]。

与有机 PCM 相比, 无机水合盐具有储热容量大、价格低廉、来源丰富、无毒和不易燃等突出优点。因此, 水合盐以其良好的性能和广泛的热管理应用前景备受关注, 成为储热领域, 尤其是建筑热管理行业的研究热点^[13]。在已报道的研究中, 为了利用 PCM 实现建筑控温, 一般都直接使用接近人体舒适温度区域的单一 PCM^[14]。但是, 相变温度符合建筑物室内热舒适性温度 (18~32 °C) 要求的水合盐较少^[15]。因此, 需要将两种或两种以上水合盐熔融混合后形成共晶熔盐, 拓宽材料相变温度的应用范围。与单一熔盐相比, 共晶熔盐具有稳定性好, 相变温度可控等优点^[16]。Na₂SO₄•10H₂O 是一种来源广泛、成本低、储能密度大的水合盐, 具有良好的建筑使用价值^[17]。但 Na₂SO₄•10H₂O 的相变温度为 32.40 °C, 略高于热舒适温度的要求^[18], 所以在实际应用过程中常将其与其他水合盐复配, 形成相变温度较低的共晶熔盐。SANG 等^[18]以 Na₂SO₄•10H₂O 和 Na₂CO₃•10H₂O 的共晶熔盐为 PCM, 添加聚丙烯酸钠消除相分离现象; 以硼砂为成核剂, 将过冷度降至 3.20 °C; 片状石墨的加入将热导率提高到

0.819 W/(m·K), 相变温度调整为 22.40 °C, 较纯 Na₂SO₄•10H₂O 的相变温度 (32.40 °C) 显著降低。无机水合盐作为 PCM 具有良好的应用前景和价格优势, 但普遍存在相分离和过冷等问题。相分离主要是底部高密度残盐的沉积造成的^[16]。部分水合盐溶解度低, 失去结晶水后固态无机盐与溶液的密度差异较大, 导致固体颗粒发生沉降, 出现分层现象, 并随着水合盐熔化和凝固循环次数的增加而越发严重。该问题可以通过添加增稠剂进行改善。过冷是处于亚稳态的 PCM, 当达到其凝固温度时, PCM 不会出现结晶, 只有继续降低温度, 才出现开始结晶现象^[19]。目前, 解决过冷最有效的方法之一是加入称为“种子晶体”的成核剂, 其是一种晶体结构在晶格间距上与储热材料相似的物质^[20]。此外, 无机水合盐在相变过程中存在的漏液问题也限制了其在建筑领域的进一步应用。

为解决无机水合盐存在的相分离、过冷、漏液及热导率高等问题, 同时考虑材料的化学稳定性、安全性及经济性等因素, 可以从结晶水合盐熔化后固态无机盐能重新溶解到结晶水中的相变机制出发, 设计增加体系中的水量, 使部分未溶解的固态无机盐克服晶格表面离子间引力作用, 完全溶解于水中, 与极性水分子重新结合形成水合离子, 从根本上解决相分离难题。

本文拟以 Na₂SO₄•10H₂O 和 Na₂HPO₄•12H₂O 为主体相变组分, 来制备一种定形 PCM, 希望通过二元共晶降低相变温度; 添加少量 H₂O 缓解相分离现象, 进一步降低 PCM 的使用成本; 添加成核剂 Na₂SiO₃•9H₂O 降低过冷度; 利用来源广泛、无毒安全的天然多糖琼脂糖-刺槐豆胶 (AG-LBG) 三维网络结构为支撑骨架, 消除过冷, 并降低热导率, 同时解决漏液问题。将制备的定形 PCM 进行保温模拟测试, 考察其热缓冲效果, 以期在建筑保温隔热领域 PCM 的制备提供參考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (SSD)、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (SPDD)、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (SMN)、刺槐豆胶 (LBG)、 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (SAT), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 琼脂糖 (AG), 分析纯, 北京索莱宝科技有限公司; 硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 国药集团化学试剂有限公司。

TP700 型多路数据记录仪, 深圳市拓普瑞电子有限公司; SB 型手扳式制样机, 湘潭湘仪仪器有限公司; Nicolet™ iN10 红外显微镜、Axia Chemi 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; DSC3500 型差示扫描量热仪 (DSC), 美国 TA 仪器公司; SmartLab 9 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku 公司; FDM-2000 型冷冻干燥机, 日本 Eyela 公司; LFA 467 HyperFlash 型闪射法导热仪, 德国 Netzsch 公司。

1.2 方法

1.2.1 理论计算

施罗德方程揭示了共晶组分在不同组成下热物理性质的关系^[21]。根据式 (1) 和 (2) 预测理论共晶温度及对应的相变焓值:

$$T_m = \left[\frac{1}{T_i} - R \frac{\ln X_i}{\Delta H_{m,i}} \right]^{-1} \quad (1)$$

$$H_m = T_{eu} \sum \left[\frac{X_i H_i}{T_i} + \left\{ X_i (C_{p,li} - C_{p,si}) \ln \frac{T_{eu}}{T_i} \right\} \right] \quad (2)$$

式中: i 代表 SSD 和 SPDD; T_m (T_{eu}) 为共晶混合物的相变温度, K; T_i 为单个水合盐 i 的相变温度, K; X_i 为组分 i 在共晶体系所占的摩尔分数, %; $\Delta H_{m,i}$ (H_i) 为组分 i 的熔化焓, J/mol; R 为气体平衡常数, 8.314 J/(mol·K); $C_{p,li}$ 、 $C_{p,si}$ 分别为组分 i 的液态和固态比热容, J/(g·K)。根据上式, 以 $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 100 : 0$ 、 $90 : 10$ 、 $80 : 20$ 、 $70 : 30$ 、 $60 : 40$ 、 $50 : 50$ 、 $40 : 60$ 、 $30 : 70$ 、 $20 : 80$ 、 $10 : 90$ 、 $0 : 100$ 计算熔点, 绘制相图, 以确定理论共晶质量比及相应的共晶熔点。理论计算的结果通过 DSC 测试进一步验证, 以确保结果的可靠性。

1.2.2 相变体系的制备

根据理论计算的结果, 制备 $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 51 : 49$ 、 $52 : 48$ 、 $53 : 47$ 、 $54 : 46$ 、 $55 : 45$ 、 $56 : 44$ 、 $57 : 43$ 、 $58 : 42$ 、 $59 : 41$ 的二元混合盐。称取 10.00 g SSD 和 SPDD, 装入 20 mL 玻璃瓶中, 在 50 °C 恒温水浴中熔化 1 h, 随后磁力搅拌 1 h 使二者混合均匀, 得到不同 $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD})$ 的 SSD/SPDD 混合盐; 根据 DSC 测试结果, 选择 $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 52 : 48$ 的 SSD/SPDD 混合盐作为共晶体系, 添加量

(以 SSD/SPDD 混合盐总质量计, 下同) 为 13% 的 H_2O 、3% 的 SMN 制备得到 SSD/SPDD/ H_2O /SMN 相变体系。

采用上述方法和步骤, 调整 SMN 为硼砂、SAT, 分别制备得到 SSD/SPDD/ H_2O /硼砂、SSD/SPDD/ H_2O /SAT 相变体系。

1.2.3 定形 PCM 体系的制备

首先, 制备 AG 与 LBG 复配水凝胶。按照 $m(\text{AG}) : m(\text{LBG}) = 75 : 25$ 分别称取 0.338 g AG 和 0.112 g LBG; 然后, 将其加入到 20 mL 玻璃瓶中; 随后, 加入 14.55 g 去离子水, 在 85 °C 水浴中加热搅拌 30 min; 最后, 室温下冷却, 得到稳定的 AG-LBG 水凝胶。将水凝胶在冰箱中 -17 °C 预冻 12 h 后, 进行冷冻干燥 (-86 °C, 36 h), 得到 AG-LBG 骨架, 记为 AG-LBG(75/25)。

按照上述方法和步骤, 调整 $m(\text{AG}) : m(\text{LBG})$ 比例, 将由 $m(\text{AG}) : m(\text{LBG}) = 100 : 0$ 、 $50 : 50$ 、 $25 : 75$ 制得的 AG-LBG 骨架分别记为 AG-LBG(100/0)、AG-LBG(50/50)、AG-LBG(25/75)。

采用浸渍法制备定形 PCM 体系。分别将 2.20、2.55、3.01 g 熔融状态的 SSD/SPDD/ H_2O /SMN 相变体系, 利用 1 mL 的胶头滴管分批次取样, 逐滴滴加到 AG-LBG 骨架中。通过漏液测试确定骨架对 PCM 的最大负载量, 制备 AG-LBG 骨架的 PCM 负载量分别为 83%、85%、87% 的复合 PCM 体系, 在 50 °C 烘箱中放置 2 h, 测试其漏液情况。最佳 SSD/SPDD/ H_2O /SMN/AG-LBG 定形 PCM 体系, 记为 SSPCM。

1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 步冷曲线测试

将 10 g 样品置于 20 mL 样品瓶中, 将温度记录仪探头固定于样品中间加热至温度稳定, 随后将样品转移到冰水浴中, 采用多路温度记录仪每间隔 1 s 记录 1 次温度, 根据数据绘制步冷曲线。

1.3.2 表征方法

FTIR 测试: 采用全反射模式进行扫描, 波数范围 4000~500 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_α 射线波长为 0.1541 nm, 扫描速率 5 (°)/min, 扫描 2θ 范围 5°~80°。SEM 测试: 样品喷金处理, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20 μA , 电子加速电压 10 kV。DSC 测试: 氮气氛围, 升降温范围 -20~65 °C, 升降温速率 5 °C/min。

1.3.3 漏液测试

称取 3 g 凝固后的 SSD/SPDD/ H_2O /SMN 体系, 利用手板式制样机, 压制成直径 2.5 cm、厚度 2.0 mm 的圆片。将质量约为 3 g SSPCM 同样压制成直径

2.5 cm、厚度 2.0 mm 的圆片。先将样品置于滤纸上, 再将其与滤纸一同置于干净的培养皿中, 用保鲜膜密封后置于 50 °C 的鼓风干燥箱中, 用数码相机记录不同时间 PCM 形状的变化。

1.3.4 热导率测试

通过闪射法导热仪测定样品热扩散系数 (α) (m^2/s); 通过 DSC 测定样品比热容 (C_p) [$\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$]。根据式 (3) 计算热导率 (λ) [$\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]:

$$\lambda = \alpha C_p \rho \quad (3)$$

式中: ρ 为样品密度, kg/m^3 。

1.3.5 模拟工况测试

参照本课题组王璇等^[19]的测试方法, 设计 3 个内外镶嵌的亚克力板, 对夹层中不添加任何东西、添加泡沫保温板以及 SSPCM 后进行升降温性能测试。升温测试在 35 °C 鼓风干燥箱中进行; 降温测试在冰箱 (4 °C) 中进行。

2 结果与讨论

2.1 共晶组成的确定

图 1a 为 SSD/SPDD 混合盐二元共晶相图。

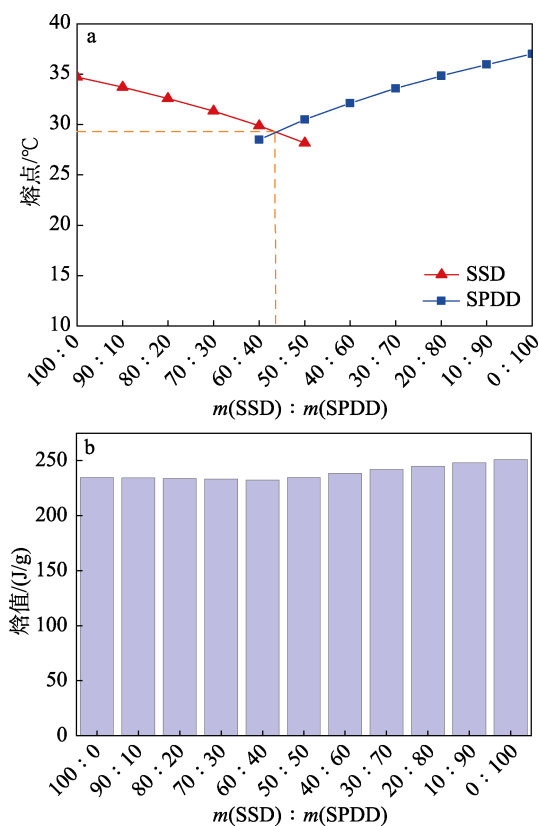


图 1 SSD/SPDD 混合盐二元共晶相图 (a) 和相变焓值 (b)

Fig. 1 Phase diagram (a) and phase transition enthalpy value (b) of SSD/SPDD mixed salt binary eutectic

从图 1a 可以看出, 随着 SSD/SPDD 混合盐中

$m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD})$ 的减小, SSD 的熔点逐渐下降, 而 SPDD 的熔点逐渐上升。两条曲线不断变化, 最终相交于一点, 这个点为共晶点。在共晶点处, SSD/SPDD 二元共晶混合物同时熔化。此时 $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 60 : 40 \sim 50 : 50$, 共晶点的温度在 29 °C 左右, 低于纯水合盐 SSD 和 SPDD 各自的熔点 34.7 和 37.0 °C。这是因为, 混合盐中, 对于 SSD 和 SPDD, 另一种盐就是杂质, 杂质相对含量的增加导致其中熵产生的增加, 从而降低了混合物的熔点^[22]。

图 1b 为 SSD/SPDD 混合盐二元共晶的相变焓值。

共晶 PCM 的另一个重要参数是相变潜热。从图 1b 可以看出, SSD/SPDD 混合盐共晶点处相变焓值在 220~230 J/g。

图 2 为 $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 51 : 49 \sim 59 : 41$ 的混合盐的 DSC 曲线, 表 1 为相变温度和相变焓值。

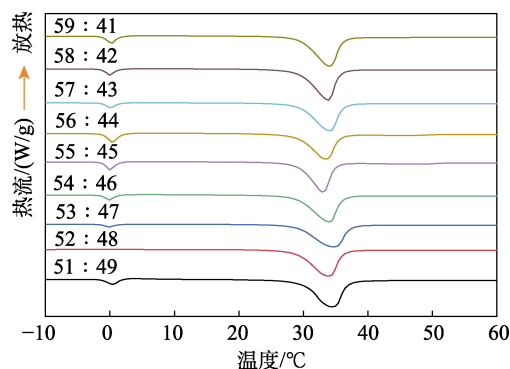


图 2 $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 51 : 49 \sim 59 : 41$ 混合盐的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of salt mixtures with $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 51 : 49 \sim 59 : 41$

表 1 $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 51 : 49 \sim 59 : 41$ 混合盐的相变温度与相变焓值

Table 1 Phase transition temperature and enthalpy values of salt mixtures with $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 51 : 49 \sim 59 : 41$

$m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD})$	相变温度/°C	相变焓值/(J/g)
59 : 41	29.40	227.70
58 : 42	29.30	217.40
57 : 43	29.30	211.70
56 : 44	29.00	209.50
55 : 45	29.20	214.20
54 : 46	28.90	216.60
53 : 47	29.00	202.90
52 : 48	28.90	216.40
51 : 49	30.10	217.80

从图 2 可以看出, SSD/SPDD 混合盐二元共晶中, 只有 $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 52 : 48$ 时, 出现一个单峰; 其余比例下均出现双峰。这可能是因为, 温度降低, 水合盐中的水分子与盐离子之间相互作用减弱,

部分水分子转变为自由水,并在这一温度下发生结晶,出现了水的相变峰。因此,推测 $m(\text{SSD}):m(\text{SPDD})=52:48$ 的 SSD/SPDD 混合盐会出现共晶。在该比例下,混合盐相变温度为 $28.90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (表 1),与预测 ($29\text{ }^{\circ}\text{C}$) 结果基本一致,相变焓值为 216.40 J/g ,略低于计算值 ($220\sim 230\text{ J/g}$)。这可能是因为,实验采用 DSC 测试,测试取样质量在 $5\sim 10\text{ mg}$,对于二元混合物来说,混合过程很难做到理想中的均匀,所以导致取样误差。因此,选择 $m(\text{SSD}):m(\text{SPDD})=52:48$ 的 SSD/SPDD 混合盐(后续简称 SSD/SPDD 混合盐)作为最佳组成进行后续研究。

图 3 为 SSD、SPDD 和 SSD/SPDD 混合盐的 XRD 谱图。

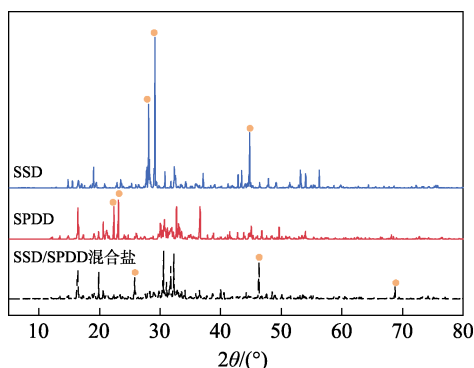


图 3 SSD、SPDD 和 SSD/SPDD 混合盐的 XRD 谱图
Fig. 3 XRD patterns of SSD, SPDD and SSD/SPDD salt mixture

从图 3 可以看出,与 SSD 和 SPDD 相比,SSD/SPDD 混合盐在 $2\theta=25.78^{\circ}$ 、 46.30° 、 68.62° 处出现新的衍射峰,而 SSD 在 $2\theta=27.78^{\circ}$ 、 29.20° 、 44.60° 的强衍射峰以及 SPDD 在 $2\theta=22.24^{\circ}$ 、 23.15° 的强特征峰在混合盐中消失或强度减弱,表明混合盐的衍射峰不是两种盐的简单叠加,证实 SSD 和 SPDD 形成了共晶。

图 4 为 SSD、SPDD 和 SSD/SPDD 混合盐的 FTIR 谱图。

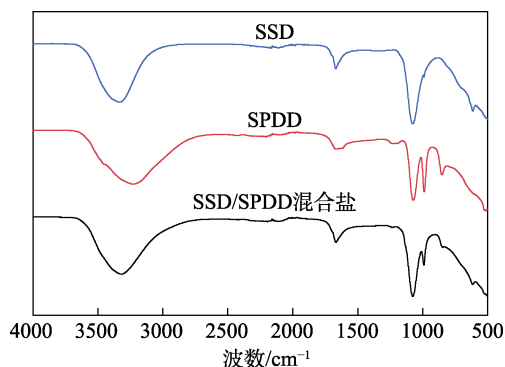


图 4 SSD、SPDD 和 SSD/SPDD 混合盐的 FTIR 谱图
Fig. 4 FTIR spectra of SSD, SPDD and SSD/SPDD salt mixture

从图 4 可以看出,SSD、SPDD 和 SSD/SPDD 混合盐均在 $3600\sim 2900$ 和 $1710\sim 1605\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰,分别为水分子中 O—H 伸缩振动和 H—O—H 弯曲振动;SSD/SPDD 混合盐还出现了 1080 cm^{-1} 处的 SSD 特征峰 (SO_4^{2-} 的不对称拉伸振动)和 989 cm^{-1} 处的 SPDD 特征峰 (P—O 键的伸缩振动)。SSD/SPDD 混合盐中未出现新的特征峰,表明 SSD/SPDD 混合盐为 SSD 和 SPDD 的物理复合而非化学反应制备。

2.2 相分离与循环稳定性分析

图 5 为 SSD/SPDD 混合盐中添加量为 11%、12%、13% 的水,在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热搅拌 1 h 后静置 2 h 的实物照片。

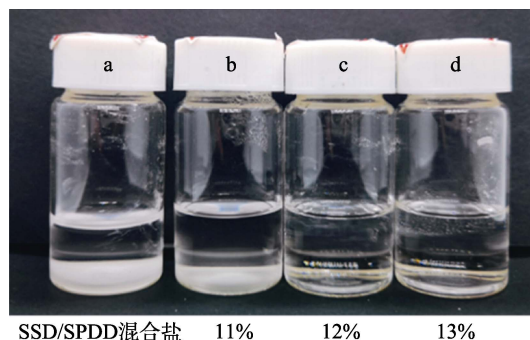


图 5 SSD/SPDD 混合盐 (a) 和添加量为 11% (b)、12% (c)、13% (d) 水的 SSD/SPDD 混合盐的数码照片
Fig. 5 Digital photos of SSD/SPDD salt mixture (a) and SSD/SPDD salt mixture with water addition amount of 11% (b), 12% (c), 13% (d)

为解决共晶盐的相分离问题,以提高相变过程中固态无机盐的溶解度为策略,选择添加额外的水,使析出的盐全部溶解。从图 5 可以看出,添加量为 13% 的水可完全消除相分离现象。

图 6 为添加量为 13% 水的 SSD/SPDD 混合盐 100 次循环加热冷却测试结果。

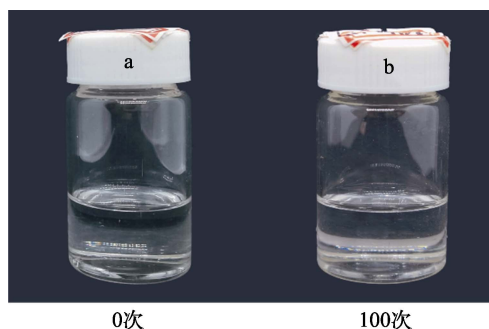


图 6 添加量为 13% 水的 SSD/SPDD 混合盐初始 (a) 和 100 次冷热循环后 (b) 的数码照片
Fig. 6 Digital photos of SSD/SPDD salt mixture with water addition amount of 13% after 0 (a) and 100 hot and cold cycles (b)

从图 6 可以看出, 经过 100 次冷热循环后, 未出现明显相分离现象, 表明添加量为 13% 水的 SSD/SPDD 混合盐稳定性良好。后文将添加量为 13% 水的 SSD/SPDD 混合盐记为 SSD/SPDD 混合盐/H₂O。

2.3 成核剂的筛选

图 7a、b 为 SSD/SPDD/H₂O/SMN、SSD/SPDD/H₂O/硼砂、SSD/SPDD/H₂O/SAT 相变体系的步冷曲线和过冷度。

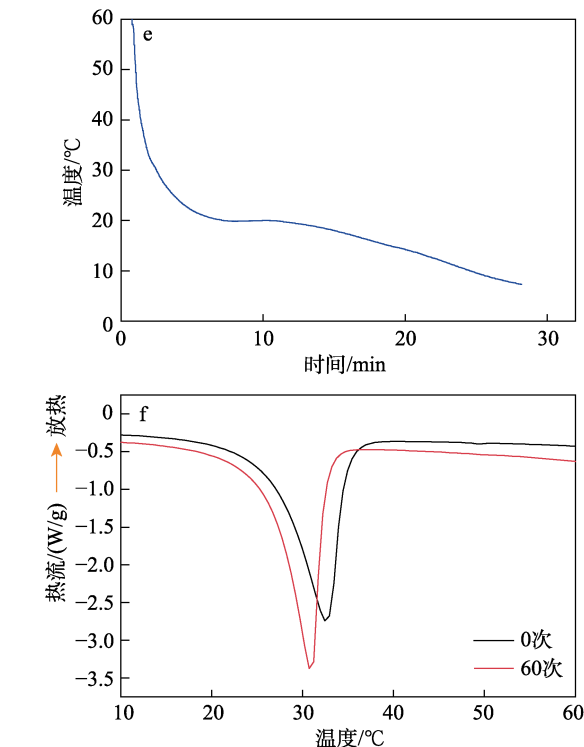
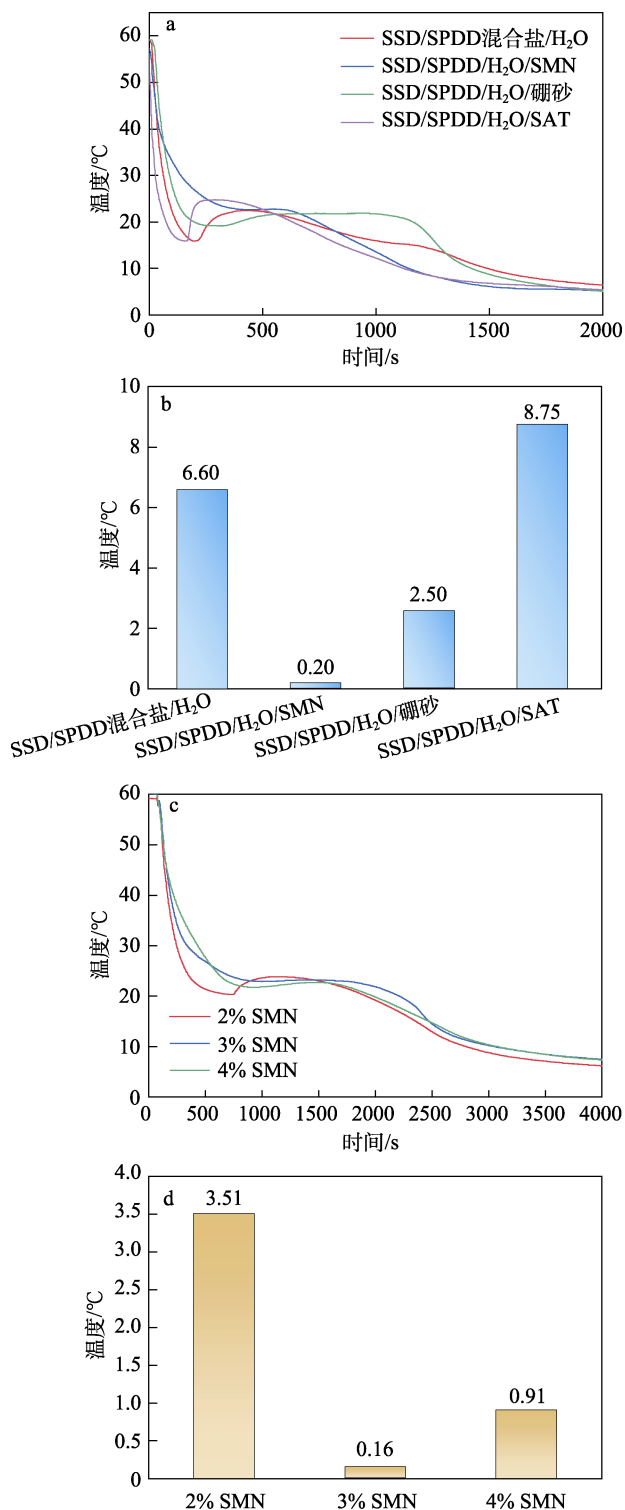


图 7 SSD/SPDD/H₂O/SMN、SSD/SPDD/H₂O/硼砂、SSD/SPDD/H₂O/SAT 相变体系的步冷曲线 (a) 和过冷度 (b); 添加量为 2%、3% 和 4% SMN 的 SSD/SPDD/H₂O/SMN 相变体系的步冷曲线 (c) 和过冷度 (d); SSD/SPDD/H₂O/SMN 经 60 次冷热循环的步冷曲线 (e) 和 DSC 曲线 (f)

Fig. 7 Step cooling curves (a) and subcooling degree (b) of SSD/SPDD/H₂O/SMN, SSD/SPDD/H₂O/borax, SSD/SPDD/H₂O/SAT phase transition systems; Step cooling curves (c) and subcooling degree (d) of SSD/SPDD/H₂O/SMN phase transition systems with 2%, 3% and 4% SMN addition amount; Step cooling curve (e) and DSC curves (f) of SSD/SPDD/H₂O/SMN after 60 hot and cold cycles

从图 7a、b 可以看出, 不添加成核剂的 SSD/SPDD 混合盐/H₂O 的过冷度为 6.60 °C; 分别加入添加量为 3% 的 SMN、硼砂和 SAT 的 SSD/SPDD/H₂O/SMN、SSD/SPDD/H₂O/硼砂、SSD/SPDD/H₂O/SAT 相变体系的过冷度分别为 0.20、2.50、8.75 °C。因此, 选择 SSD/SPDD/H₂O/SMN 相变体系进行后续研究。

图 7c、d 为分别加入添加量为 2%、3% 和 4% 的 SMN 的 SSD/SPDD/H₂O/SMN 相变体系的步冷曲线和过冷度。

从图 7c、d 可以看出, 随着 SMN 添加量 (2%、3% 和 4%) 的增加, SSD/SPDD/H₂O/SMN 相变体系的过冷度先降低后增大, 这可能是因为, 成核剂 SMN 添加量过大会导致团聚, 使成核位点减少。添加量为 3% 的 SMN 样品的过冷度最低, 为 0.16 °C, 后续将以此进行研究, 并标记为 SSD/SPDD/H₂O/SMN。

图 7e、f 为 SSD/SPDD/H₂O/SMN 经 60 次冷热

循环的步冷曲线和 DSC 曲线。

从图 7e 可以看出, 60 次冷热循环后, SSD/SPDD/H₂O/SMN 的过冷度为 0.18 °C, 与循环前的 0.16 °C 相差不大, 表明其稳定性良好。从图 7f 可以看出, 循环前 SSD/SPDD/H₂O/SMN 的相变温度为 26.50 °C, 相变潜热为 174.10 J/g; 60 次循环后相变温度为 26.60 °C, 相变焓值为 170.70 J/g。相变温度在室内舒适性温度 (18~32 °C) 要求范围内, 焓值 > 170 J/g。

2.4 定形相变体系的制备

琼脂糖 (AG) 与刺槐豆胶 (LBG) 是自然界中广泛存在的多糖, 含有丰富的羟基, 具有优异的亲水性。图 8 为 AG 与 LBG 复配胶的凝胶化机理示意图。

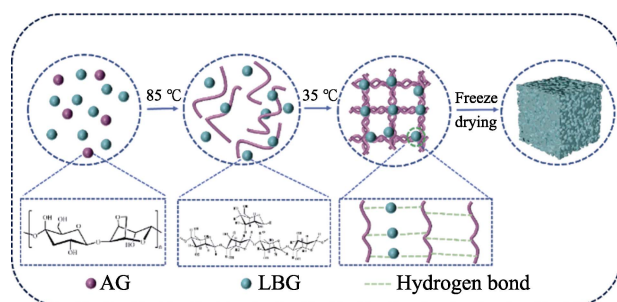


图 8 复配凝胶的原理示意图

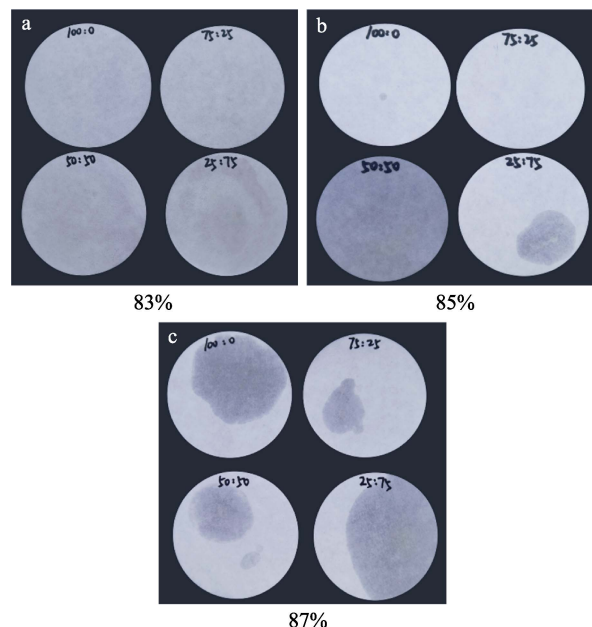
Fig. 8 Schematic diagram of principle of compound gel

从图 8 可以看出, 基于自凝胶特性, AG 在高温溶液中为随机线圈结构, 随着温度的降低, AG 侧基中丰富的羟基提供了大量的氢键和静电作用, 使 AG 链形成双螺旋结构, 随后聚集成束形成凝胶^[23]。LBG 加入后, 其扮演增稠剂和稳定剂的作用^[24], 对 AG 凝胶形成过程起协同作用, 而且其较长的裸露的甘露糖链段可能与 AG 的双螺旋结构形成结合带^[25], 从而改善 AG 的凝胶性能。将 SSD/SPDD/H₂O/SMN 体系通过浸渍的方式与 AG-LBG 骨架复合, 利用骨架的亲水性和丰富的多孔结构对其进行封装, 即得到定形 PCM。

图 9 为 SSD/SPDD/H₂O/SMN/AG-LBG 定形 PCM 体系漏液测试结果。

从图 9 可以看出, PCM 负载量 83% (图 9a) 和 87% (图 9c) 的 AG-LBG 骨架均出现漏液。PCM 负载量 85% 的 AG-LBG(50/50) 和 AG-LBG(25/75) 均出现漏液。这可能是因为, LBG 自身不具有凝胶性质, 随着其相对含量的增大, 溶胶黏度增大, 会阻碍 AG 双螺旋结构的形成, 导致所形成的凝胶孔壁变薄, 凝胶强度下降^[26]。冷冻干燥后形成的骨架很松散, 对 PCM 的束缚力小, 因而导致其负载率低; PCM 负载量 85% 的 AG-LBG(100/0) 同样出现轻微漏液, 这可能是因为, 纯 AG 凝胶孔径大, 浸渍的 PCM 流动性强, 更容易从孔中渗出。而且由于纯 AG 自身脆

性大的问题, 所形成的骨架容易被折断; 只有 PCM 负载量 85% 的 AG-LBG(75/25) 未出现漏液, 这可能是因为, LBG 的加入量对凝胶形成过程的阻碍作用较小, 凝胶结构完整, 而且缓解了纯 AG 凝胶脆性大的问题。因此, 最终选择 PCM 负载量 85% 的 AG-LBG(75/25) 最终体系 SSPCM。



各图上方的比例数字表示 $m(\text{AG}) : m(\text{LBG})$ 制备的 AG-LBG 骨架图 9 PCM 负载量 83% (a)、85% (b) 和 87% (c) 的 AG-LBG 骨架漏液测试结果

Fig. 9 AG-LBG skeleton leak test results for PCM loads of 83% (a), 85% (b) and 87% (c)

图 10 为 SSD/SPDD/H₂O/SMN 和 SSPCM 的漏液测试结果。

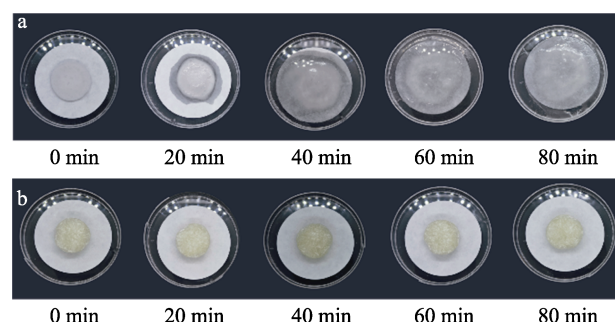


图 10 SSD/SPDD/H₂O/SMN (a) 和 SSPCM (b) 在不同时间点的漏液测试结果

Fig. 10 Test for leakage at different times of SSD/SPDD/H₂O/SMN (a) and SSPCM (b)

从图 10 可以看出, SSD/SPDD/H₂O/SMN 在 20 min 后出现漏液现象, SSPCM 在 80 min 内未出现明显漏液, 表明 AG-LBG 骨架 [AG-LBG(75/25)] 具有良好的定形效果, 可以缓解固-液 PCM 漏液问题。

图 11 为 AG-LBG(75/25) 和 SSPCM 的 SEM 图。

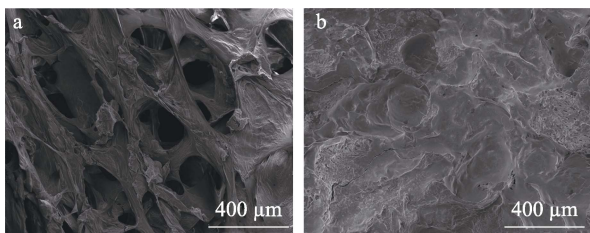


图 11 AG-LBG(75/25) (a) 和 SSPCM (b) 的 SEM 图
Fig. 11 SEM images of AG-LBG(75/25) (a) and SSPCM (b)

从图 11 可以看出, AG-LBG(75/25)作为支撑骨架,具有丰富的孔隙结构(图 11a),为吸附 PCM 提供了足够的空间。浸渍后,PCM 被均匀地吸附在骨架中,骨架表面变得光滑,大部分孔隙结构消失(图 11b),表明 PCM 在骨架中得到了很好的固定,为漏液测试提供了直观解释。

图 12 为 SSPCM 的步冷曲线和 DSC 曲线。

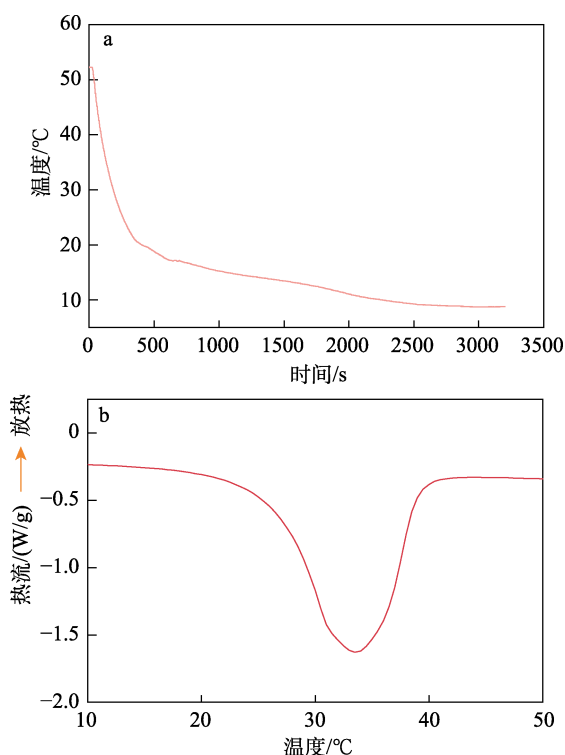


图 12 SSPCM 的步冷曲线 (a) 和 DSC 曲线 (b)
Fig. 12 Step cooling (a) and DSC (b) curves of SSPCM

从图 12 可以看出, SSPCM 无明显过冷,其过冷度从 SSD/SPDD/H₂O/SMN 的 0.16 °C 进一步降至 0 °C (图 12a)。这可能是因为, AG-LBG(75/25)为丰富的多孔结构,可以为 PCM 提供成核位点。SSPCM 相变温度为 26.40 °C,相变焓值为 147.20 J/g。相变温度与理论温度 26.50 °C 基本相同,相变焓值比理论焓值 148 J/g 略低,这是因为, AG-LBG(75/25)本身不具有相变特性,且骨架与 PCM 之间的相互作用力对其相变特性有所约束,导致相变焓值下降。

2.5 应用效果分析

在实际应用中,需要考虑 PCM 传热快慢对建筑

物室内温度波动的影响。在建筑保温领域,通常需要低导热系数的材料,通过降低室内外传热速率,从而提高室内热舒适性。图 13 为 SSD/SPDD 混合盐、AG-LBG(75/25)和 SSPCM 热导率测试结果。

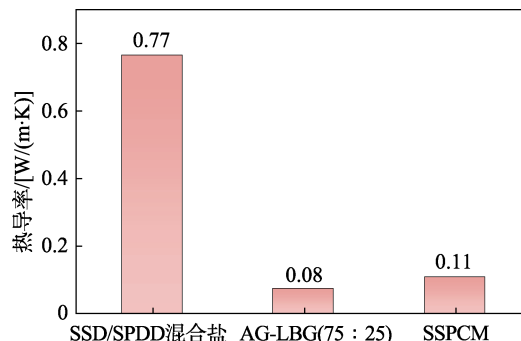


图 13 SSD/SPDD 混合盐、AG-LBG(75/25)和 SSPCM 的热导率

Fig. 13 Thermal conductivity of SSD/SPDD salt mixture, AG-LBG(75/25) and SSPCM

从图 13 可以看出, SSD/SPDD 混合盐具有较高的导热系数,为 0.77 W/(m·K); AG-LBG(75/25)为多孔结构,因此热导率较低,为 0.08 W/(m·K); SSPCM 导热系数与 SSD/SPDD 混合盐相比明显下降,为 0.11 W/(m·K),表明 SSPCM 可以应用在建筑保温领域。

图 14 为模拟工况测试结果。

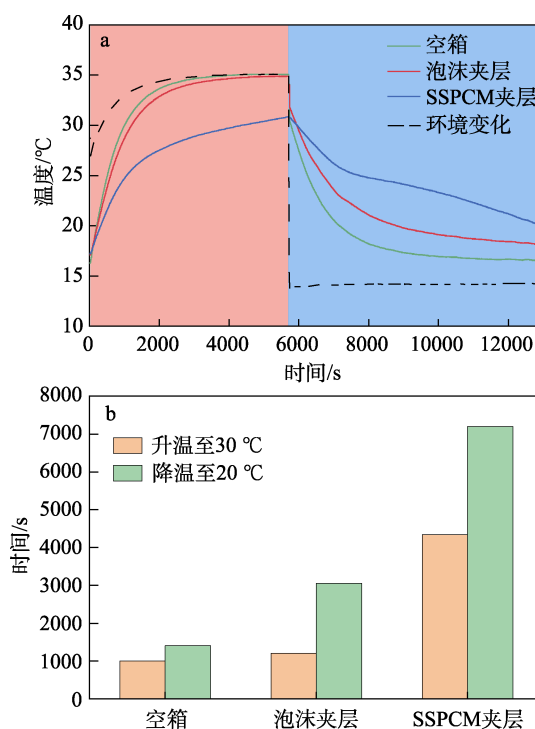


图 14 空箱、泡沫夹层、SSPCM 夹层升降温测试 (a) 和升降温所用时间 (b)

Fig. 14 Heating and cooling test (a) and heating and cooling time (b) for empty container, foam sandwich and SSPCM sandwich

从图 14 可以看出,在相同环境中升温,空箱和泡沫夹层的内部最高温度均可升至 35 ℃左右,而 SSPCM 夹层的内部最高温度仅为 30.74 ℃(图 14a),与前者相比,约降低了 4 ℃。空箱、泡沫夹层、SSPCM 夹层升温至 30 ℃所用时间分别为 1000、1204、4342 s。与泡沫夹层相比,SSPCM 夹层时间增加了 2.60 倍;空箱、泡沫夹层、SSPCM 夹层从最高温度降至 20 ℃所用时间分别为 1404、3045、7203 s,SSPCM 夹层所用时间是泡沫夹层的 2.37 倍,延长了 1.37 倍。上述结果表明,SSPCM 作为夹层能显著延长升降温时间,可以起到降低室内温度波动的作用,具有优异的热缓冲效果。

3 结论

采用浸渍法制备了一种应用于建筑物保温领域的新型定形 PCM (SSPCM)。

(1) 以 $m(\text{SSD}) : m(\text{SPDD}) = 52 : 48$, 通过物理复合制备的 SSD/SPDD 混合盐的相变温度为 28.90 ℃, 相变焓值 216.40 J/g。

(2) 水添加量为 13%, SMN 添加量为 3% 制备的 SSD/SPDD/H₂O/SMN 相变体系的过冷度最低, 为 0.16 ℃。经过 60 次冷热循环后过冷度为 0.18 ℃。

(3) 以 AG-LBG(75/25) 为骨架, PCM 负载量 85% 的 SSPCM 能保持 80 min 不漏液, 其相变温度为 26.40 ℃, 相变焓值为 147.20 J/g, 热导率为 0.11 W/(m·K)。

(4) 与泡沫夹层相比, SSPCM 夹层的升温时间增加了 2.60 倍, 降温时间延长了 1.37 倍。

本文制备的 SSPCM 可以有效减少室内温度波动, 有望在建筑保温隔热领域中应用。

参考文献:

- [1] XIANG B, CAO X L, YUAN Y P, *et al.* A novel hybrid energy system combined with solar-road and soil-regenerator: Sensitivity analysis and optimization[J]. *Renewable Energy*, 2018, 129: 419-430.
- [2] HE Z X, LI M M, LI Y H, *et al.* Electrospun nitrogen-doped carbon nanofiber as negative electrode for vanadium redox flow battery[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 469: 423-430.
- [3] SHAH T R, ALI H M. Applications of hybrid nanofluids in solar energy, practical limitations and challenges: A critical review[J]. *Solar Energy*, 2019, 183: 173-203.
- [4] DEVAUX P, FARID M M. Benefits of PCM underfloor heating with PCM wallboards for space heating in winter[J]. *Applied Energy*, 2017, 191: 593-602.
- [5] MA Y Q, WANG H C, ZHANG L, *et al.* Flexible phase change composite films with improved thermal conductivity and superb thermal reliability for electronic chip thermal management[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2022, 163: 107203.
- [6] TAO J L, LUAN J D, LIU Y, *et al.* Technology development and application prospects of organic-based phase change materials: An overview[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 159: 112175.
- [7] HUANG X B, CHEN X, LI A, *et al.* Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 356: 641-661.
- [8] XI S B, BU Z, KONG G, *et al.* Perspectives on the application of phase change energy storage in building energy efficiency[J]. *ES Energy & Environment*, 2022, 16: 1-3.
- [9] 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.
- [10] AFTAB W, HUANG X Y, WU W H, *et al.* Nanoconfined phase change materials for thermal energy applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(6): 1392-1424.
- [11] WU M Q, WU S, CAI Y F, *et al.* Form-stable phase change composites: Preparation, performance, and applications for thermal energy conversion, storage and management[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 42: 380-417.
- [12] LI T X, WU M Q, WU S, *et al.* Highly conductive phase change composites enabled by vertically-aligned reticulated graphite nanoplatelets for high-temperature solar photo/electro-thermal energy conversion, harvesting and storage[J]. *Nano Energy*, 2021, 89(Part A): 106338.
- [13] YU K Y, LIU Y S, YANG Y Z. Review on form-stable inorganic hydrated salt phase change materials: Preparation, characterization and effect on the thermophysical properties[J]. *Applied Energy*, 2021, 292: 116845.
- [14] 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(Part C): 106157.
- [15] WU Y N (吴亚楠), WANG X (王璇), TANG B T (唐炳涛), *et al.* Preparation and properties of long chain alkyl eutectic phase change materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(7): 1504-1510.
- [16] MAN X, LU H, XU Q, *et al.* Review on the thermal property enhancement of inorganic salt hydrate phase change materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72(Part E): 108699.
- [17] 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.
- [18] SANG G C, ZENG H N, GUO Z Q, *et al.* Studies of eutectic hydrated salt/polymer hydrogel composite as form-stable phase change material for building thermal energy storage[J]. *Journal of Building Engineering*, 2022, 59: 105010.
- [19] WANG X (王璇), LI Z C (李再超), WU Y N (吴亚楠), *et al.* Preparation and application of Na₂CO₃·10H₂O-Na₂HPO₄·12H₂O/SiO₂ composite shape-stabilized phase change materials[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(3): 623-629, 656.
- [20] TANG Y R, GAO D L, GUO Y F, *et al.* Supercooling and phase separation of inorganic salt hydrates as PCMs[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2011, 71/72/73/74/75/76/77/78: 2602-2605.
- [21] KALIDASAN B, PANDEY A K, RAHMAN S, *et al.* Experimental investigation of graphene nanoplatelets enhanced low temperature ternary eutectic salt hydrate phase change material[J]. *Energies*, 2023, 16(4): 1574.
- [22] KALIDASAN B, PANDEY A K, SAIDUR R, *et al.* Expanded graphite intersperse reliable binary eutectic phase change material for low temperature thermal regulation systems[J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 24: 100602.
- [23] CAO L (曹路). Preparation of agarose-based hydrogel and its application in soilless culture[D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2022.
- [24] ZHANG Y A, ZANG Z, LU R W, *et al.* Repeatable instantaneous chromogenic and magnetic-responsive hydrogels based on an agarose-locust bean gum network[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2024, 63(3): 1442-1450.
- [25] VIEBKE C, PICULELL L. Adsorption of galactomannans onto agarose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 1996, 29(1): 1-5.
- [26] SUN C (孙策), LIU X (刘馨). Synergistic interaction between agar and locust bean gum and its slow release property of gel framework material[J]. *China Food Additives (中国食品添加剂)*, 2020, 31(5): 75-81.