复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0143-05

凹凸棒土吸附相变储能复合材料制备及其热物理性能表征

施 韬，孙 伟*，王倩楠

（东南大学 材料科学与工程学院 江苏省土木工程材料重点实验室，南京 211189）

摘 要： 基于凹凸棒土对有机物的良好吸附性能，以凹凸棒土为吸附介质、石蜡为吸附对象，制备有机/无机复合相变材料。由于有机相变材料被吸附到微孔中，使其相变在固定的空间内进行，从而避免了材料在液相状态下的流动和渗漏问题。试验结果显示，坡缕石占 80%的凹凸棒土吸附石蜡的最优质量比为 2∶1。DSC 的测试显示，复合相变材料的焓变值与凹凸棒土和石蜡的吸附比例相关，凹凸棒土中坡缕石的含量越高，凹凸棒土的吸附能力就越强，复合相变材料的焓变值也就越大。温度循环试验的结果显示，复合相变材料具有良好的储(放)热性能，在环境温度上升和下降的过程中，能够储存和释放热量，这不仅增加了环境温度的惰性，也使能量能够在不同的时间和空间进行迁移，从而达到一定的节能效果。

关键词： 凹凸棒土；坡缕石；相变材料；储能；石蜡

中图分类号： TU5；TB33；TB34 **文献标志码：** A

Study on preparation and thermal performance tests of attapulgite-based phase change composites for energy storage

SHI Tao, SUN Wei*, WANG Qiannan

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu Key Laboratory of Construction Materials, Southeast University, Nanjing 211189, China)

Abstract: The attapulgite clay with pore-network structures has favorable adsorption performance toward organic materials. According to its adsorption properties, the attapulgite clay was compounded with paraffin wax to produce phase change composites for energy storage (PCCES). As the paraffin was adsorbed into the pores and changed phase in a fixed space, the problems like leakage or flowage were avoided. The experimental results show that the optimal adsorption effect emerges when the mass ratio of attapulgite containing 80% palygorskite to paraffin wax is 2∶1. The DSC tests indicated that the quantity of composites latent heat is related with the proportion of attapulgite and paraffin. The quantity of palygorskite in the composites is the main factor to affect the ability of adsorption. It can be learned from the temperature circle tests that the PCCES can absorb certain amount of heat when the environmental temperature rises, and release it during the cooling process. These properties may be developed and find applications in the energy saving field.

Keywords: attapulgite clay; palygorskite; phase change materials; energy storage; paraffin wax

相变材料(Phase change materials，PCMs)在其本身发生相变的过程中，可以吸收环境的热(冷)量，并在需要时向环境放出热(冷)量，从而达到控制周围环境温度的目的。利用相变材料的相变潜热(Latent heat storage，LHS)来实现能量的贮存和利用，有助于开发环保节能型的相变储能复合材料(Phase change composites for energy storage，PCCES)，是近年来材料科学和能源利用领域中一个十分活跃的学科前沿[1-4]。鉴于固-液相变材料在相变过程中容易产生液相的流动和渗漏等问题，控制和固定相变材料在一定的空间范围内进行相变是必需思考的问题。以现有的技术，通过无机多孔材料

收稿日期： 2008-09-23；**收修改稿日期：** 2008-12-03
基金项目： 国家自然科学基金(50808044)；中国博士后基金(20070420961)；江苏省博士后科研资助项目(0702005B)
通讯作者： 孙 伟，教授，中国工程院院士，主要从事高等建筑材料研究 E-mail：hzshitao@163.com

对有机相变材料进行吸附处理是比较理想的解决方案[5]。凹凸棒土(Attapulgite clay)是一种层链状过渡结构的、以含水富镁硅酸盐为主的黏土类矿物，其主要矿物成分为坡缕石(Palygorskite)[6-7]，因其特殊的形态、结构和物理化学性质而具有较强的吸附作用。在我国已探明的凹凸棒土矿储量巨大[8]，可以考虑在相变储能复合材料的制备中进行广泛应用。

本文中通过含有较高坡缕石的凹凸棒土作为吸附介质，以有机相变材料作为吸附对象，探索了采用等温吸附处理工艺制备新型有机/无机复合相变材料的方法，并对该复合相变材料的储(放)热性能进行了表征。

1　凹凸棒土的化学组成及矿物含量分析

所用凹凸棒土产自江苏盱眙，其化学组成如表1所示。从表1中可见，凹凸棒土富含镁铝质的特点明显。凹凸棒土的XRD谱线如图1所示(测试仪器为日本岛津产XD-3A型XRD衍射仪，Cu靶)。根据纯坡缕石的XRD标准卡片，(110)面的峰值最大，其2θ角位于8.5°的位置，若其他2θ角基本对应，则矿物中应有坡缕石。在图1中坡缕石的特征峰明显，此外，也有蒙脱石和白云石等矿物存在。

根据XRD的内插标样法，以石英为稀释剂，刚玉为内插标准物质，通过系统测定稀释后的坡缕石(110)衍射峰和刚玉(113)衍射峰的积分强度比($\sum I_{\mathrm{PAL\ d(110)}}/\sum I_{\mathrm{COR\ d(113)}}$)，拟合得出线性方程[9]：

$$Y = 0.0123X - 0.00889$$

其中：Y为凹凸棒土中坡缕石的质量分数；$X=\sum I_{\mathrm{PAL\ d(110)}}/\sum I_{\mathrm{COR\ d(113)}}$。根据上述方法计算得出本文凹凸棒土中坡缕石含量为82.6%，表明该凹凸棒土矿物中坡缕石的含量较为丰富。

坡缕石的吸附作用主要包括物理吸附和化学吸附。物理吸附的实质是通过范德华力将吸附物质分子吸附在坡缕石的内外表面。根据已有文献中几种常见层状硅酸盐矿物的对比可以看出，坡缕石的比表面积>150 m^2/g，孔体积>0.2 m^3/g[10]，远远大于高岭石、蒙脱土等矿物，因此，仅仅通过物理吸附作用，就可使许多阳离子、水分子和一定尺寸的有机分子直接被吸附进坡缕石的孔隙中。另外，坡缕石中硅氧键的断裂可以与其他被吸附物质形成共价键，坡缕石表面电荷分布的不均衡以及晶体中离子的交换也会产生较强吸附效应[11]。

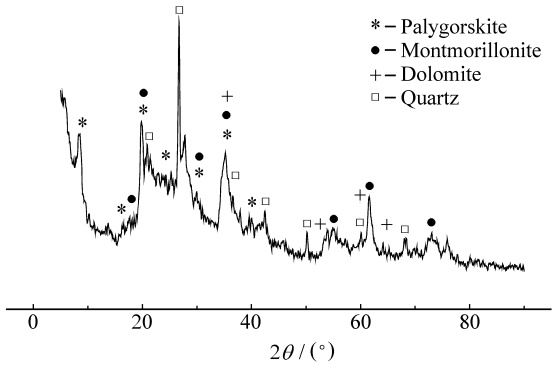

图1　凹凸棒土的XRD图谱

Fig. 1　XRD pattern of attapulgite clay

2　相变材料的选取及其热物理性能表征

相变材料的选择需要考虑热力学性能、动力学性能、化学性能和经济性能等几方面因素[12-13]。本文中选取上海产58#切片石蜡(Paraffin wax)作为相变材料，其优点主要有：相变潜热高，相变温度范围合理，有利于实际应用，无毒、无腐蚀，化学性能稳定，固化时没有明显的过冷现象，与其他材料的兼容性也较好。

图2为石蜡的DSC测试结果(测试仪器为美国TA公司产Q10型DSC测试仪)，图2中下部曲线为升温过程，上部曲线为降温过程。升温和降温过程都包含了固-固相变和固-液相变，两者的焓变值总和构成了石蜡潜热储能的量。但固-固相变的焓变值较小，处于次要地位；固-液相变的焓变值大，是材料发挥潜热储能作用的主体。如图2中所示，石蜡在升温和降温过程中总的焓变量分别达到194.1 J/g和191.3 J/g，是比较优良的相变储能材料。

表1　凹凸棒土的化学组成

Table 1　Chemical composition of attapulgite clay

Composition	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	Na_2O	SiO_2	P_2O_5	SO_3	TiO_2	MnO_2	Loss
Mass fraction/%	11.72	1.75	8.49	1.71	5.46	0.20	54.72	0.27	0.08	1.39	0.25	14.70

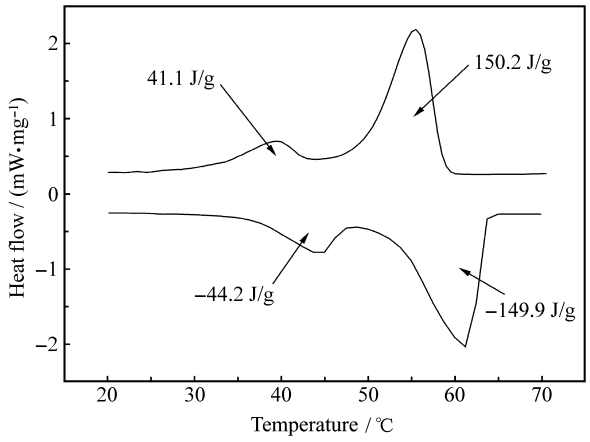

图 2　石蜡的 DSC 测试图谱

Fig. 2　DSC curves of paraffin wax

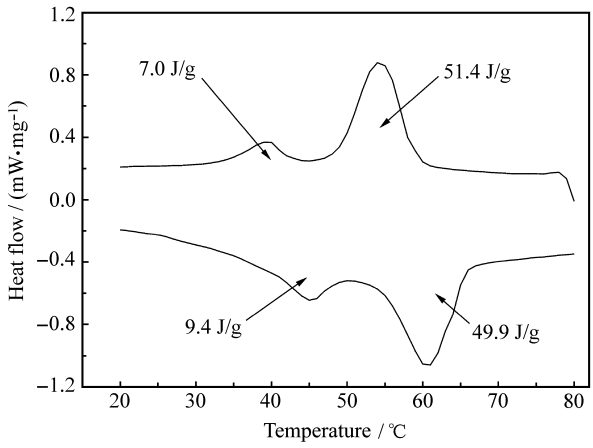

图 3　复合相变材料的 DSC 测试结果

Fig. 3　DSC curves of phase change composites

3　凹凸棒土吸附相变储能复合材料的制备

相变储能复合材料的制备以凹凸棒土对切片石蜡的吸附为主要过程。将有机相变材料吸附进入坡缕石的层状孔隙中，使相变材料的相变过程在一定的约束环境内进行，以防止相变材料在液相状态下的流动和渗漏等问题。为获得凹凸棒土对有机相变材料的最优吸附比例，先进行如下试验：称取凹凸棒土试样 8 份，质量分别为 2.0、2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0、5.5 g，分别装入容量为 50 mL 的 8 个烧杯中并编号；同时，将切片石蜡切成碎末状，然后称取石蜡试样 8 份，每份质量均为 2 g，分别均匀地铺在 8 个烧杯中的凹凸棒土上；然后将烧杯密封，放入烘箱内在 80℃恒温状态下吸附 24 h，期间每隔 8 h 将烧杯手工振荡一次，以保证其均匀快速吸附；待烧杯冷却，将其依次取出进行观察。若凹凸棒土仍有大量颜色较浅，表面干燥，则说明凹凸棒土过量，被吸附的石蜡不够；若凹凸棒土颜色变深，甚至有部分结块，烧杯壁上也有石蜡粘附，则说明石蜡过量。试验结果显示，当凹凸棒土的质量为 4 g 时，石蜡能够被充分吸附且没有任何结块，烧杯壁上也没有多余石蜡粘附。因此，凹凸棒土和石蜡按照质量比 2∶1 的比例进行吸附效果最优。

相变储能复合材料的 DSC 测试图谱如图 3 所示，其升温和降温的焓变总值分别为 59.3 J/g 和 58.4 J/g，与纯石蜡试样的焓变值比较，分别降低了 69.4%和 69.5%，和凹凸棒土与石蜡的吸附比例基本一致。由此可见，复合相变材料的潜热储能效果与吸附介质和被吸附对象的比例密切相关。凹凸棒土中坡缕石的含量越高，杂质越少，凹凸棒土的吸附能力就越强，复合相变材料的储能效果也就越明显。

4　凹凸棒土吸附相变储能复合材料储(放)行为的表征

凹凸棒土吸附相变储能复合材料的储(放)热性能是该材料最重要的热物理性能指标。该性能的表征可以通过温度循环试验来测定。测试过程中以凹凸棒土原样和复合相变材料进行对比，测试流程如图 4 所示。首先预备 2 个圆形容器，分别装入相同质量的凹凸棒土和复合相变材料，容器加盖，盖子中部钻孔用以插入热电偶。热电偶的探头没入凹凸棒土(或复合相变材料)中并作适当的固定处理，热电偶的另一头连接在一台温度巡检仪上。圆形容器放置在一个控温箱内，控温箱可以进行升温和降温控制(升温速率和降温速率控制在 3℃/min)。温度巡检仪负责温度数据的采集工作，采集到的数据通过连接串口输入到 PC 机中，通过相应的软件对数据进行处理后可以得到试验的温度-时间曲线。

试验的测试结果如图 5 所示，其中图 5(a)为升温试验曲线，图 5(b)为降温试验曲线。在图 5(a)中，虽然凹凸棒土试样和复合相变材料试样的初始温度和末端温度基本相同，但是中间温度变化的过程完全不一样。简单而言，随着环境温度的上升，凹凸棒土试样的升温速率较快，达到预期峰值后便趋于稳定。复合相变材料试样的升温速率慢于凹凸棒土试样，且在 55～65℃之间有明显的变缓趋势，显然，在温度达到这一阶段时，相变材料的储能效

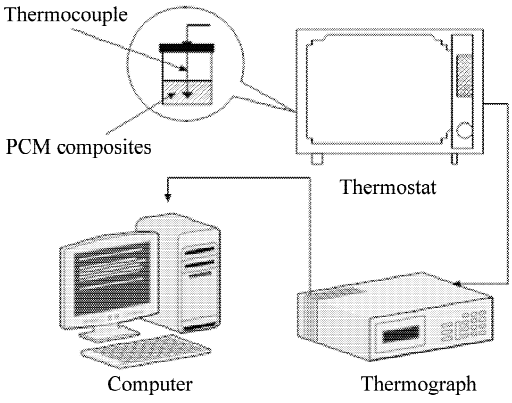

图 4　复合相变材料储(放)热性能表征示意图

Fig. 4　Diagram of heat storage properties test of PCMs composites

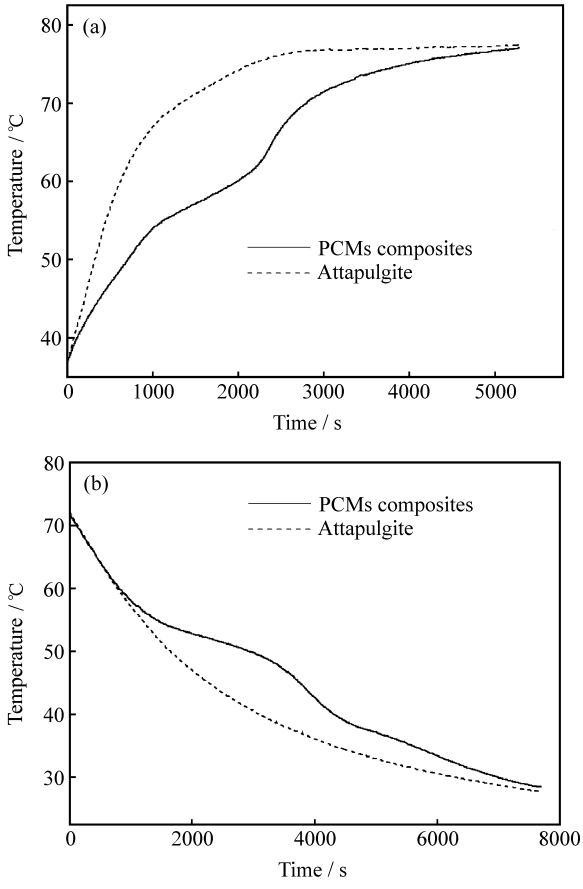

图 5　相变储能复合材料的温度循环试验结果

Fig. 5　Heat storage (release) performance of PCMs composites

果开始体现；当相变储能材料吸收的热量达到饱和时，材料内部温度已基本高于 65℃，此时，体系的温度开始继续以较快的速率上升，直至达到控温箱设定的最高温度并保持恒定。图 5(b)可以认为是图 5(a)的一个逆过程，复合相变材料有一个明显的放热过程，从而使体系的降温速率也小于凹凸棒土试样。

由上可知，凹凸棒土吸附复合相变材料在环境温度上升时能够吸收一定的热量，在环境温度下降时又能将其释放出来，这样将有助于增加环境温度的惰性，并实现能量在不同时间和空间上的迁移。复合相变材料的这些特性在建筑节能、废弃热能的利用等领域都有着重要的开拓价值。

5　结　论

(1) 凹凸棒土是一种具有较强吸附性能的黏土类矿物，以凹凸棒土为吸附介质吸附有机相变材料，可以避免固-液相变材料在液相状态下的流动和渗漏问题。坡缕石含量>80%的凹凸棒土能够很好地吸附石蜡，最优吸附比例为凹凸棒土∶石蜡＝2∶1(质量比)。

(2) 凹凸棒土吸附相变储能复合材料的焓变值与凹凸棒土和石蜡的吸附比例相关，一般而言，凹凸棒土中坡缕石的含量越高，凹凸棒土的吸附能力就越强，复合相变材料的焓变值也就越大。

(3) 凹凸棒土吸附相变储能复合材料具有良好的储(放)热性能，在环境温度上升和下降的过程中，能够储存和释放热量，这不仅增加了环境温度的惰性，也使能量能够在不同的时间和空间进行迁移，从而达到一定的节能效果。

参考文献：

[1] 施　韬，孙　伟. 相变储能建筑材料的应用技术进展 [J]. 硅酸盐学报，2008，36(7)：1031-1036.
Shi Tao，Sun Wei. Review on application technology progress of phase change building materials [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society，2008，36(7)：1031-1036.

[2] 张　东，周剑敏，吴科如，等. 颗粒型相变储能复合材料 [J]. 复合材料学报，2004，21(5)：103-109.
Zhang Dong，Zhou Jianmin，Wu Keru，et al. Granulated phase changing composite for energy storage [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2004，21(5)：103-109.

[3] 陈云深，陈　凯，沈斌君，等. 交联定形相变储能材料的研制 [J]. 复合材料学报，2006，23(3)：67-70.
Chen Yunshen，Chen Kai，Shen Binjun，et al. Preparation of cross-linked shape-stabilized phase change materials [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(3)：67-70.

[4] 宋晓庆，姜猛进，叶光斗，等. 石蜡/聚乙烯醇相变储能纤维的制备与表征 [J]. 复合材料学报，2008，25(1)：17-22.
Song Xiaoqing，Jiang Mengjin，Ye Guangdou，et al. Preparation and characterization of paraffin/polyvinyl alcohol phase change fibers for energy storage [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2008，25(1)：17-22.

[5] Fang Xiaoming, Zhang Zhengguo, Chen Zhonghua. Study on preparation of montmorillonite-based composite phase change materials and their applications in thermal storage building materials [J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(4): 718-723.

[6] Murray Haydn H. Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: A general overview [J]. Applied Clay Science, 2000, 17(5/6): 207-221.

[7] Murray Haydn H. Overview-clay mineral applications [J]. Applied Clay Science, 1991, 5(5/6): 379-395.

[8] 陈天虎，彭书传，黄川徽. 从苏皖凹凸棒石粘土制备纯凹凸棒石 [J]. 硅酸盐学报，2004，32(8)：965-969.
Chen Tianhu, Peng Shuchuan, Huang Chuanhui. Preparation of pure palygorskite from palygorskite clays in Jiangsu and Anhui [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(8): 965-969.

[9] 熊　飞，尹　琳，蔡元峰. 凹凸棒粘土中坡缕石的内标法 X 衍射定量分析研究 [J]. 高校地质学报，2005，11(3)：453-458.
Xiong Fei, Yin Lin, Cai Yuanfeng. Quantitative analysis of X-ray diffraction for palygorskite within attapulgite clay [J]. Geological Journal of China Universities, 2005, 11(3): 453-458.

[10] 陆现彩，尹　琳，赵连泽. 常见层状硅酸盐矿物的表面特征 [J]. 硅酸盐学报，2003，31(1)：60-65.
Lu Xiancai, Yin Lin, Zhao Lianze. Surface characteristics of general phyllosilicate minerals [J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2003, 31(1): 60-65.

[11] 马玉恒，方卫民，马小杰. 凹凸棒土研究与应用进展 [J]. 材料导报，2006，20(9)：43-46.
Ma Yuheng, Fang Weimin, Ma Xiaojie. Advances in attapulgite research and application [J]. Materials Review, 2006, 20(9): 43-46.

[12] Khudhair Amar M, Farid Mohammed M. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials [J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45(2): 263-275.

[13] Pasupathy A, Velraj R, Seeniraj R V. Phase change material-based building architecture for thermal management in residential and commercial establishments [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(1): 39-64.