

癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的制备与表征

尚建丽, 张浩*

(西安建筑科技大学 材料与矿业学院, 西安 710055)

摘要: 以 SiO₂ 为载体, 癸酸-棕榈酸为相变材料, 采用溶胶-凝胶法制备了癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料, 利用等温吸放湿法、步冷曲线法、FTIR、SEM、激光粒度分析仪(LPSA)、BET、TGA 和 DSC 等对其进行性能测试和表征。结果表明: 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的载体材料 SiO₂ 具有“笼”结构, 其大量微孔形成三维空间网格结构既可以通过癸酸-棕榈酸与 SiO₂ 的物理嵌合方式包裹与束缚相变材料, 又可以通过 SiO₂ 的亲水性能吸附水分子, 具有良好的热湿性能。癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料表面光滑圆润无明显凹陷, 颗粒粒径较小且均匀性较好(粒径为 820.14 nm、孔体积为 0.010 7 mL/g、孔比表面积为 25.16 m²/g、孔平均直径为 26.63 nm), 属于纳米级有机相变芯材/无机基体复合材料; 相变温度为 19.88~23.13 °C、相变潜热为 38.55~42.56 J/g, 癸酸-棕榈酸的质量分数约为 31.59%, 满足人体舒适度的温度范围, 适合在建筑领域中广泛应用。

关键词: 癸酸-棕榈酸; SiO₂; 复合材料; 吸放湿; 控温

中图分类号: TU522.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2016)02-0341-09

近年来研究较多的一类相变材料是脂肪酸, 但是单一脂肪酸由于相变温度较高, 限制了其应用范围, 往往需要利用低共熔原理将 2 种或 2 种以上脂肪酸进行复合, 以期获得适宜的建筑应用相变温度范围^[1-2]。同时, 在实际使用过程中脂肪酸在发生固-液相变时容易发生泄漏, 因此须采用合适的载体进行封装定型。以低廉的多孔无机材料 SiO₂ 作为载体, 与适宜建筑相变温度的脂肪酸复合, 利用具有三维网络结构的纳米 SiO₂, 使得其具有独特的纳米效应, 平均粒径小、比表面积大、表面能高, 能够实现脂肪酸的有效固定, 既可以保证脂肪酸反复吸放热后热性能不被损耗, 大幅提高脂肪酸的稳定性和应用潜力, 又可以发挥无机建筑材料之间的相容性, 这已经成为 SiO₂ 复合相变材料研究的热点。如 Motahar 等^[3]研究了分散于介孔二氧化硅的正十八烷复合相变材料的热稳定性和导热系数; Wang 等^[4]研究了采用无机 SiO₂ 型乳液封装相变材料微胶囊的制备方法和形成机制; 张鸿等^[5]利用热渗法对月桂酸/十六醇/SiO₂ 复合相变材料的

结构、性能和热稳定性进行了分析研究; 付路军等^[6]利用凝胶-溶胶法对二元脂肪酸/SiO₂ 复合相变储能材料的热性能进行了研究。根据上述研究可知, 对于 SiO₂ 复合相变材料的研究主要集中在制备工艺及热性能方面, 但是对纳米 SiO₂ 网络孔隙结构可能具有吸放湿性能的研究极少, 从而导致所制备的 SiO₂ 基复合相变材料调节性能单一。

鉴于上述分析, 旨在寻找价格低廉、吸放湿性能好、控温性能强和能够真正在建筑领域中推广应用的相变储湿材料, 本文借鉴课题组前期在相变储湿材料制备方面取得的成果^[7-10], 即基于均匀设计优化制备 SiO₂ 基复合相变材料的工艺参数, 以 SiO₂ 作为载体材料, 癸酸-棕榈酸作为相变材料, 采用溶胶-凝胶法^[11-12]制备癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料, 利用 FTIR、SEM、激光粒度分析仪(LPSA)、BET、TGA 和 DSC 等表征癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的组成结构、微观形貌、粒径分布、孔结构、热重和热性能, 并且通过等温吸放湿法和步冷曲线法研究癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储

收稿日期: 2015-02-06; 录用日期: 2015-04-13; 网络出版时间: 2015-04-17 13:56

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20150417.1356.004.html

基金项目: 国家自然科学基金(51172176); 陕西省科技统筹创新工程计划(2013KTCL03-17); 陕西省重点科技创新团队项目(2012KCT-11)

通讯作者: 张浩, 博士, 讲师, 研究方向为环保型建筑节能材料。 E-mail: fengxu19821018@163.com

引用格式: 尚建丽, 张浩. 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的制备与表征[J], 复合材料学报, 2016, 33(2): 341-349. SHANG J L, ZHANG H. Preparation and characterization of decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(2): 341-349 (in Chinese).

湿复合材料的吸放湿性能和控温性能,为提高相变储湿材料的性能,以及为其在建筑节能领域中的应用提供理论基础和技术支持。

1 实验材料与方法

1.1 试剂

本实验所使用的主要试剂有:正硅酸乙酯,AR(天津市福晨化学试剂厂);无水乙醇,AR(西安三浦化学试剂有限公司);癸酸,AR(国药集团化学试剂有限公司);棕榈酸,AR(天津市福晨化学试剂厂);盐酸,AR(上海山浦化工有限公司);氨水,AR(上海山浦化工有限公司);实验用水均为去离子水。

1.2 实验方法

相变材料制备方法为:将癸酸与棕榈酸按质量分数 85.5% : 14.5% 的比例混合并放入烧杯中,在 60 ℃ 水浴条件下溶解并搅拌 2 h 使其分散均匀,得到相变材料——癸酸-棕榈酸。

载体材料的制备方法为:将 0.15 mol(31.25 g)的正硅酸乙酯与 0.78 mol(35.98 g)的无水乙醇和 1.45 mol(26.10 g)的去离子水依次称量加入烧杯中,用恒温磁力搅拌器在中速、60 ℃ 水浴条件下搅拌 10 min;将得到的混合液放入超声波功率为 100 W 的超声波细胞破碎仪中分散 15 min,用盐酸和氨水调整混合液到相应的 pH 值为 3.62 后,继续放到超声波功率为 100 W 的超声波细胞破碎仪中分散 15 min 后取出,得到载体材料——SiO₂溶胶。

癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的制备方法为:将 0.078 7 mol 的癸酸-棕榈酸加入到 SiO₂ 溶胶中;用恒温磁力搅拌器在高速、60 ℃ 水浴条件下搅拌 15 min;再一次放入超声波功率为 100 W 的超声波中分散 45 min,使癸酸-棕榈酸均匀分散,以便其嵌入到 SiO₂ 溶胶间隙中,将得到的水溶胶放到 60 ℃ 恒温水浴锅中陈化得到凝胶,再将凝胶放在干燥箱中 80 ℃ 下烘干 8 h 得到癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料。

1.3 性能测试及表征

1.3.1 湿性能测试

选取万分之一精密天平作为主要测试仪器,采用等温吸放湿法^[13-14],其测试步骤如下:首先,称取 5 g 试样置于干燥箱中干燥,当试样间隔 24 h 的 3 次连续称量质量差小于 0.1% 时则认为试样完全干燥。其次,将干燥后的试样放置在干燥皿中饱和

盐溶液挡板的上方,当某一相对湿度条件下,试样间隔 24 h 的 3 次连续称量质量差小于 0.1% 时则认为试样吸湿达到平衡,然后将试样放置在另一相对湿度环境中。再次重复上述步骤,周期称量试样在每种湿度环境中达到平衡后的质量并记录。上述测试过程共有 7 种相对湿度环境(饱和盐溶液的相对湿度(25 ℃)见表 1),变化范围为 32.78% ~ 97.30%。放湿试验步骤同上。用试样的平衡含湿量表示试样储湿性能的强弱,计算公式为

$$u = \frac{m - m_0}{m_0} \tag{1}$$

式中:u 为试样平衡含湿量, g/g; m₀ 为干燥状态下试样质量, g; m 为吸放湿后试样质量, g。

表 1 饱和盐溶液的相对湿度(25 ℃)
Table 1 Relative humidities of saturated salt solution (25 ℃)

Molecular formula	Relative humidity/%
MgCl ₂	32.78
K ₂ CO ₃	43.16
Mg(NO ₃) ₂	52.89
CoCl ₂	64.92
NaCl	75.29
KCl	84.34
K ₂ SO ₄	97.30

1.3.2 热性能测试

选取热电偶作为主要仪器,采用步冷曲线法^[15],其测试步骤如下:称取 2.5 g 试样放入试管,将热电偶的温度探头没入试样中(注意:在对多个样品分别进行测试时,热电偶的温度探头没入位置应保持一致),将试管放入 40 ℃ 水浴中,待试样温度升至 30 ℃,取出试管放入 10 ℃ 水浴中,待试样温度降至 15 ℃。30 ~ 15 ℃ 降温过程中热电偶每 5 s 对试样的温度采点 1 次,然后作图,用 30 ~ 15 ℃ 降温过程所需的时间表示试样控温性能的强弱。

1.3.3 表征

采用德国 BRUKER VECIOR22 型傅里叶变换红外光谱仪分析癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的组成结构;采用日本 JSM-6510LV 型扫描电镜分析癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的微观形貌;采用德国 NANOPHOX 型激光粒度分析仪分析癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的粒径分布;采用美国 Autosorb-1 型比表面积及孔径测定仪分析癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的孔隙结构;采用美国 TA 仪器公司 Q600 型热重分析

仪分析癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的热稳定性能;采用美国 TA2910 型差示扫描量热仪分析癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的热性能。

2 结果与讨论

2.1 组成结构

图 1 为 SiO₂、癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的 FTIR 谱图。可以看出,图 1(a)在 1 056.67 cm⁻¹处为环状 Si—O—Si 的反对称伸缩振动吸收峰,803.60 cm⁻¹处为 Si—O—Si 的对称伸缩振动吸收峰,在 1 612.00 cm⁻¹处为 H—O—H 的弯曲振动吸收峰,在 3 659.00 cm⁻¹和 935.73 cm⁻¹处出现 Si—OH 的弯曲振动吸收峰,说明所获得的 SiO₂ 固体颗粒为无定形态。图 1(b)在 2 917.08 cm⁻¹和 2 849.56 cm⁻¹处为—CH₃ 和—CH₂ 的反对称伸缩振动、对称伸缩振动引起的 C—H 键伸缩振动峰,在 1 430.48 cm⁻¹和 943.09 cm⁻¹处为—OH 面内弯曲和面外弯曲振动引起的吸收峰,同时在 1 694.35 cm⁻¹处为 C=O 伸缩振动吸收峰,说明癸酸-棕榈酸主要以羧酸二聚体的形式存在。对比图 1(a)和图 1(b)可知,图 1(c)在 2 918.70、2 852.00、1 708.20、1 430.72、1 055.99、937.62 和 797.88 cm⁻¹处出现无定形态 SiO₂ 和癸酸-棕榈酸的吸收峰特征峰,其他特征峰只是位置发生转移或强弱发生变化,并且没有新特征峰的产生,说明癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料中癸酸-棕榈酸与 SiO₂ 未发生明显的化学反应,仅仅是物理嵌合。

2.2 微观形貌

图 2 为 SiO₂ 和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的 SEM 照片。可以看出,图 2(a)中作为载体材料的 SiO₂,其整体呈海绵状,颗粒通过聚集和短颈相连形成一种三维网络结构,颗粒之间形成了大量的蚯蚓状和球状孔隙,孔结构清晰且尺寸极小,因此具有较低的导热系数和良好的隔热性能,为负载癸酸-棕榈酸提供了足够的存储空间。图 2(b)中癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料外观呈现近球体,表面光滑圆润无明显凹陷,颗粒粒径较小且均匀性较好,不存在多个小球体串连现象和大面积薄层状有机物出现。说明癸酸-棕榈酸在表面张力和毛细管的作用下,被很好地包覆于 SiO₂ 的网络孔隙结构中,在载体材料 SiO₂ 表面无残留;同时载体材料 SiO₂ 形成的 Si—O—Si 骨架,

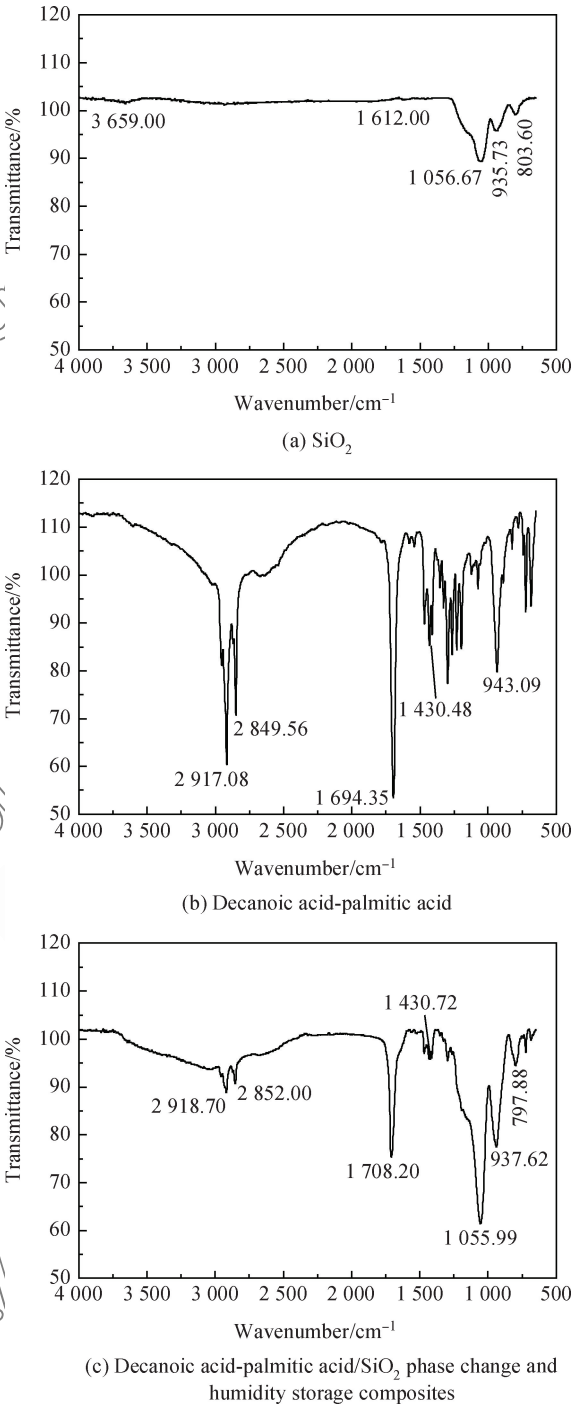
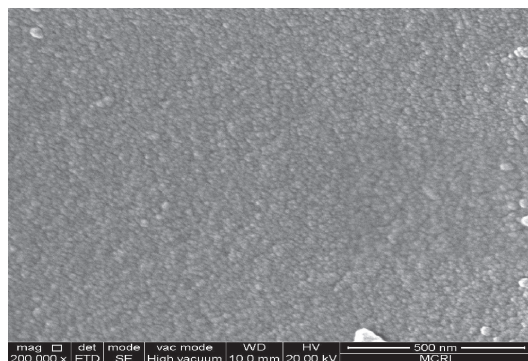


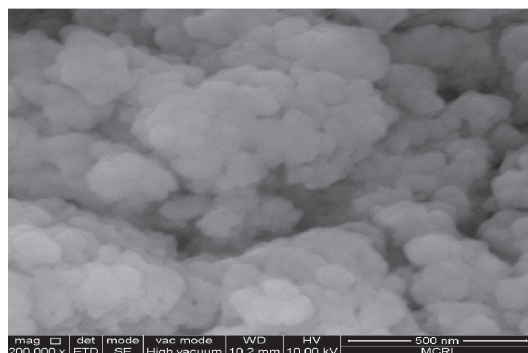
图 1 SiO₂、癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of SiO₂, decanoic acid-palmitic acid and decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites

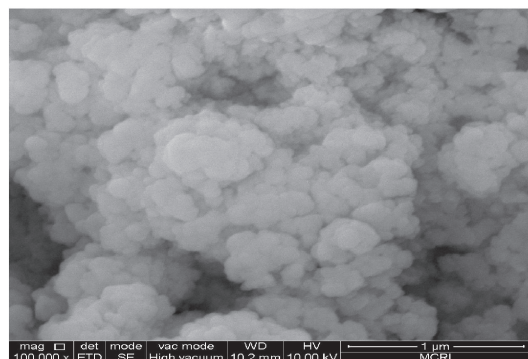
不仅提供一定的机械强度,而且起到定形的作用,有效解决了相变材料在相变发生时的液相渗漏和溢出问题,在宏观上始终保持癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料为固体状态。图 2(c)中由于采用溶



(a) SiO_2



(b) Decanoic acid-palmitic acid/ SiO_2 phase change and humidity storage composites, high magnification



(c) Decanoic acid-palmitic acid/ SiO_2 phase change and humidity storage composites, low magnification

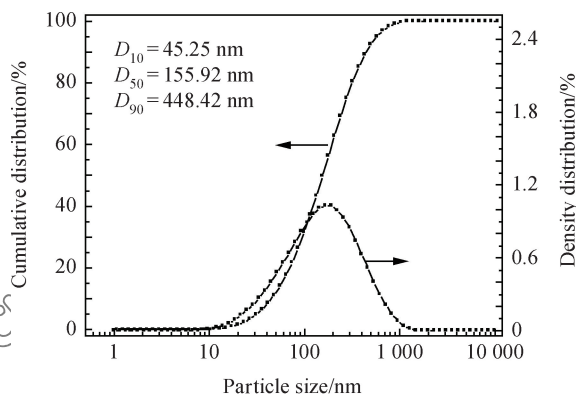
图2 SiO_2 和癸酸-棕榈酸/ SiO_2 相变储湿复合材料的 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of SiO_2 and decanoic acid-palmitic acid/ SiO_2 phase change and humidity storage composites

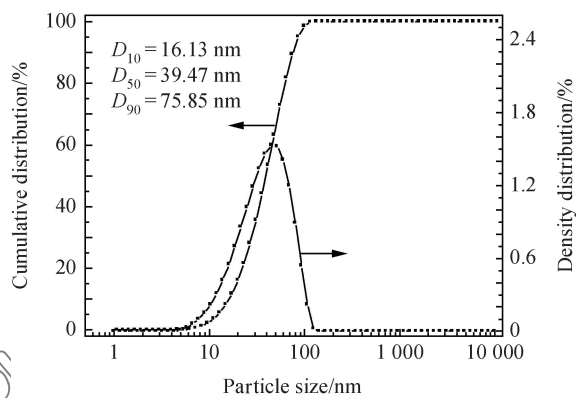
胶-凝胶法制备癸酸-棕榈酸/ SiO_2 相变储湿复合材料,其颗粒表面形成吸附层,使复合材料颗粒之间形成较小规模的团聚体,导致复合材料粒径比 SiO_2 粒径有所增大,但是癸酸-棕榈酸/ SiO_2 相变储湿复合材料粒径主要分布在 100 nm 左右,属于纳米级有机相变芯材/无机基体复合材料。

2.3 粒径分布

图3为以无水乙醇和去离子水为分散介质的 SiO_2 的 LPSA 测试结果。可以看出,图3(a)中分



(a) Dispersion medium is absolute ethanol



(b) Dispersion medium is deionized water

图3 SiO_2 的 LPSA 测试结果

Fig. 3 LPSA test results of SiO_2

散介质为无水乙醇,测得 SiO_2 的 $D_{10} = 45.25$ nm、 $D_{50} = 155.92$ nm 和 $D_{90} = 448.42$ nm,明显与图2(a)测试结果不符合。图3(b)中分散介质为去离子水,测得 SiO_2 的 $D_{10} = 16.13$ nm、 $D_{50} = 39.47$ nm 和 $D_{90} = 75.85$ nm,基本与图2(a)测试结果符合。这表明在相同分散条件下,去离子水对 SiO_2 的分散效果明显优于无水乙醇。这主要是因为去离子水是极性较强的分子,其极性值为 10.2,而无水乙醇是有机物,其极性值仅为 4.3, SiO_2 具有一定的极性,根据相似相容原理,极性介质——去离子水对 SiO_2 的分散作用较好。图4为以无水乙醇和去离子水为分散介质的癸酸-棕榈酸/ SiO_2 相变储湿复合材料的 LPSA 测试结果。可以看出,图4(a)中分散介质为无水乙醇,测得癸酸-棕榈酸/ SiO_2 相变储湿复合材料的 $D_{10} = 48.29$ nm、 $D_{50} = 257.98$ nm 和 $D_{90} = 1444.28$ nm,明显与图2(b)和图2(c)测试结果不符合。图4(b)中分散介质为去离子水,癸酸-棕榈酸/ SiO_2 相变储湿复合材料的 $D_{10} = 50.55$ nm、 $D_{50} = 82.14$ nm 和 $D_{90} = 125.15$ nm,

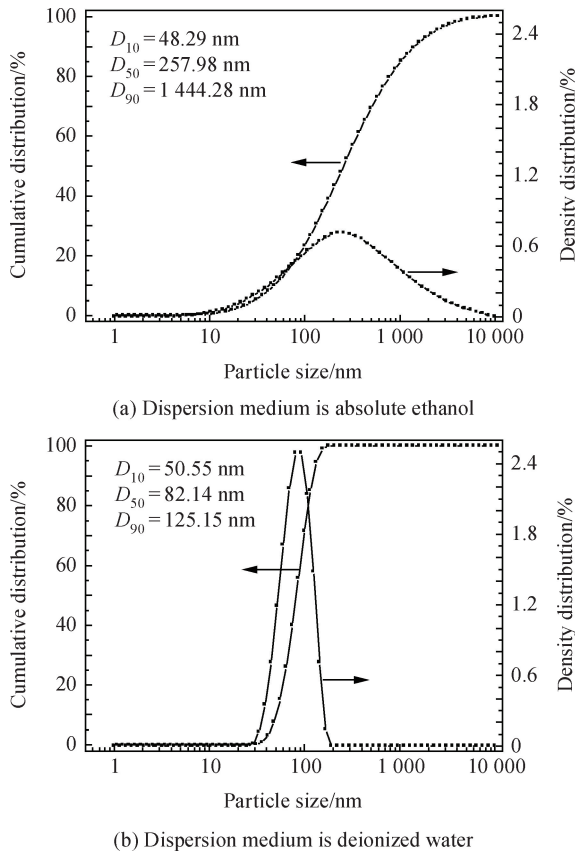


图 4 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的 LPSA 测试结果
Fig. 4 LPSA test results of decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites

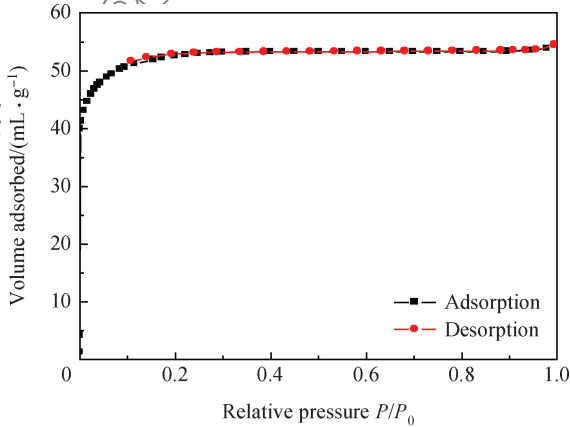
基本与图 2(b)和图 2(c)测试结果符合。癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的 LPSA 测试结果与 SiO₂ 的 LPSA 测试结果基本一致, 说明癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料与 SiO₂ 一样具有较好的亲水性, 在有机溶液中分散性差。从而进一步验证了癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料中癸酸-棕榈酸被包覆于 SiO₂ 的网络孔隙结构中, 癸酸-棕榈酸无泄漏, 在 SiO₂ 表面无残留。

2.4 孔结构

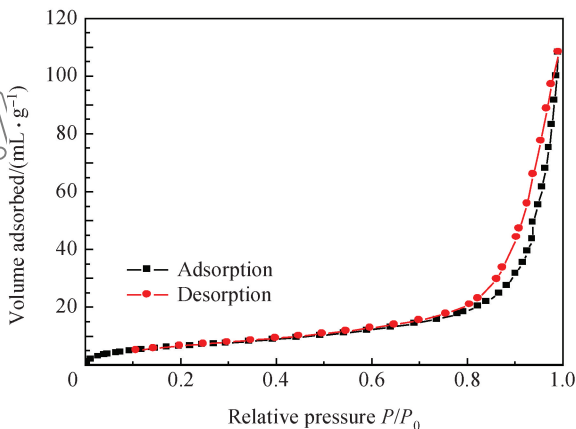
图 5 为 SiO₂ 和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的吸附等温曲线。图 5(a)中 SiO₂ 曲线与吸附等温线的 BET(Brunauer、Emmett 和 Teller)分类中 I 型吸附等温线(Langmuir 等温线)相似; 在吸附曲线前段, 吸附量随相对压力的增加而急剧上升, 随后增加放缓, 并出现吸附平台, 表明是窄孔进行吸附, 其外表面积比孔内表面积小很多, 吸附容量受孔体积控制。图 5(b)中癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料曲线与吸附等温线的 BET 分类

中 III 型吸附等温线接近; 在吸附曲线前段的低压区, 吸附量较少, 且不出现拐点, 表明吸附剂和吸附质之间的作用力较弱; 在吸附曲线后段的高压区, 吸附量随相对压力的增加而急剧上升, 表现出有孔充填。进一步分析图 5, 图 5(b)中癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料吸附等温线的吸附曲线和脱附曲线在压力较高的部分不重合, 形成吸附回线, 同时根据 de Boer 提出的吸附回线分类和国际纯化学与应用化学联合会(IUPAC)在此基础上推荐的分类可知^[16], 所呈现的吸附回线与 de Boer 提供的 B 类回线和 IUPAC 推荐的 H3 型回线接近, 表明癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料孔隙主要由纳米孔组成, 且结构具有一定的无规则(无定形)孔特征, 颗粒内部孔结构具有平行壁的狭缝状孔特征, 与图 2 测试结果基本一致。

根据吸附等温曲线, 同时依据 DR(Dubinin 和



(a) SiO₂



(b) Decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites

图 5 SiO₂ 和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的吸附等温曲线
Fig. 5 Adsorption isotherms of SiO₂ and decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites

Radushkevich)法、T-Plot 法和 BET 模型^[17-18]对 SiO₂ 和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的孔进行分析,通过计算可知 SiO₂ 的孔体积为 0.083 3 mL/g、孔比表面积为 163.47 m²/g、平均孔直径为 2.06 nm,癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的孔体积为 0.010 7 mL/g、孔比表面积为 25.16 m²/g、平均孔直径为 26.63 nm,表明癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的孔体积和孔比表面积大幅减小。这是因为:一方面癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的粒径较大;另一方面癸酸-棕榈酸被较好地填充于载体材料 SiO₂ 的网络孔隙结构。

2.5 热稳定性能

图 6 为 SiO₂、癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的 TGA 曲线。可以看出,癸酸-棕榈酸的初始失重温度为 80 ℃左右,100~225 ℃ 是其主失重区间,主要是由癸酸-棕榈酸的挥发所引起的,225 ℃时癸酸-棕榈酸的失重率已经达到 95%以上,700 ℃时癸酸-棕榈酸的失重率为 98.48%,基本完全挥发。载体材料 SiO₂ 在 700 ℃时的质量损失率仅为 10.50%,这是由 SiO₂ 中所吸附的水分和残存的有机基团挥发所导致。癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的初始失重温度明显后延,即 120 ℃左右,并且失重区间大幅延长,说明作为载体材料的 SiO₂ 对癸酸-棕榈酸的挥发起到一定的抑制作用。同时可以看出癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的失重分为 3 个过程:第 1 阶段失重约为 10.27%,主要是试样中残留的乙醇和水分所造成的;第 2 阶段为 185~250 ℃,其失重速率

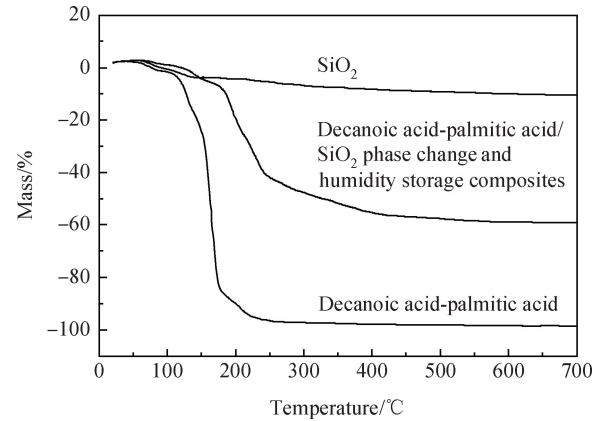


图 6 SiO₂、癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的 TGA 曲线

Fig. 6 TGA curves of SiO₂, decanoic acid-palmitic acid and decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites

最高,失重约为 31.59%,主要是由癸酸-棕榈酸的挥发所引起的;第 3 阶段失重约为 17.40%,主要是由样品中缔合羟基脱水以及杂质挥发所造成的。进一步分析图 6 可知,癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料在 120 ℃以下具有良好的热稳定性,但是当环境温度高于 120 ℃时,所包裹的癸酸-棕榈酸容易分解挥发而产生质量损失,这会严重影响癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的蓄热性能。因此,癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料适用于室温相变蓄热领域材料,尤其是室温调节以及相变建筑材料。

2.6 热性能

图 7 为癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的 DSC 曲线,下部曲线为癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料升温过程,这一过程应为固-液相变过程;上部曲线为癸酸-

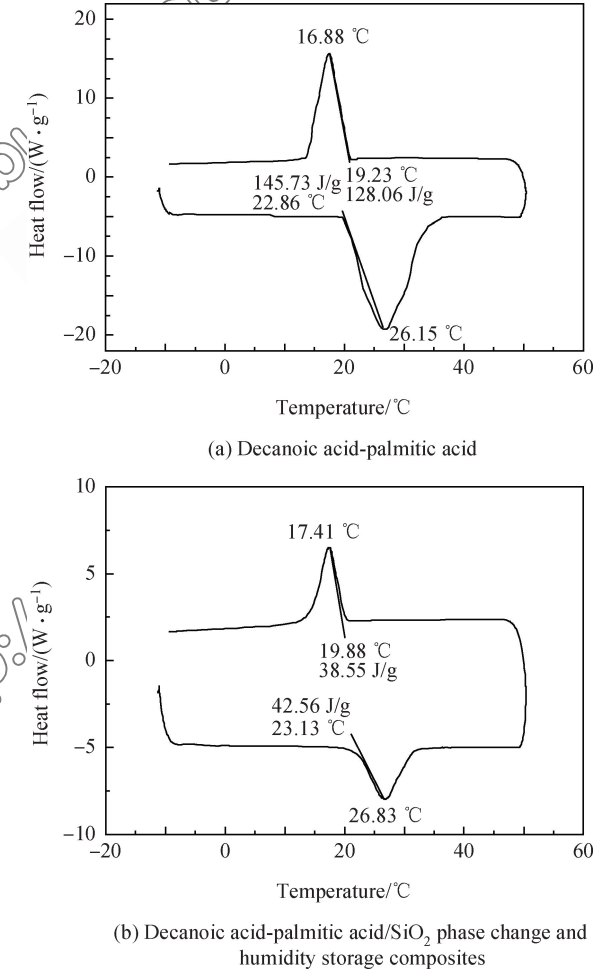


图 7 癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of decanoic acid-palmitic acid and decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites

棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料降温过程, 是升温过程的逆过程。由图 7(a)可以看出, 从 0~50 ℃ 的升温过程中, 癸酸-棕榈酸的相变温度为 22.86 ℃, 相变潜热为 145.73 J/g; 从 50~0 ℃ 的降温过程中, 癸酸-棕榈酸的相变温度为 19.23 ℃, 相变潜热为 128.06 J/g。由图 7(b)可以看出, 从 0~50 ℃ 的升温过程中, 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的相变温度为 23.13 ℃, 相变潜热为 42.56 J/g; 从 50~0 ℃ 的降温过程中, 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的相变温度为 19.88 ℃, 相变潜热为 38.55 J/g。进一步分析可知, 根据癸酸-棕榈酸和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的相变潜热可以推算出, 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料中癸酸-棕榈酸的质量分数为 29.21%~30.10%, 与图 6 的 TGA 测试结果, 即第 2 阶段失重约为 31.59% 基本一致; 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的相变温度为 19.88~23.13 ℃, 相变潜热为 38.55~42.56 J/g, 满足人体舒适温度范围, 具有较强的控温性能, 适合在建筑领域中广泛应用。

2.7 相变储湿性

图 8 为 SiO₂ 和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的平衡含湿量。对比 SiO₂, 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料具有较好的吸放湿性能, 在相对湿度为 97.30% 时, 其平衡含湿量达到 0.303 2~0.304 5 g/g, 而且在舒适湿度范围 40%~65% 之间的吸湿平衡含湿量为 0.152 6~0.180 6 g/g, 放湿平衡含湿量为 0.171 0~0.199 2 g/g。这是因为尽管 SiO₂ 具有较大的孔体积和孔比表面积, 但是平均孔直径仅为 2.06 nm, 过小的孔径导致吸附容量受孔体积控制, 不利于水分子的多层吸附; 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的平均孔直径为 26.63 nm, 适合对水分子进行多层吸附, 从而提高了吸放湿性能。

图 9 为 SiO₂ 和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的步冷曲线。可以看出, SiO₂ 的步冷曲线在降温过程中呈现线性变化, 表明 SiO₂ 不具有潜热性能; 癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的步冷曲线在温度降至 23 ℃ 处出现明显的相变平台, 且持续时间较长, 表明癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料具有较好的控温性能, 并且完全满足人体舒适温度区间的要求。这是载体材料 SiO₂ 包裹与束缚相变材料的结果。

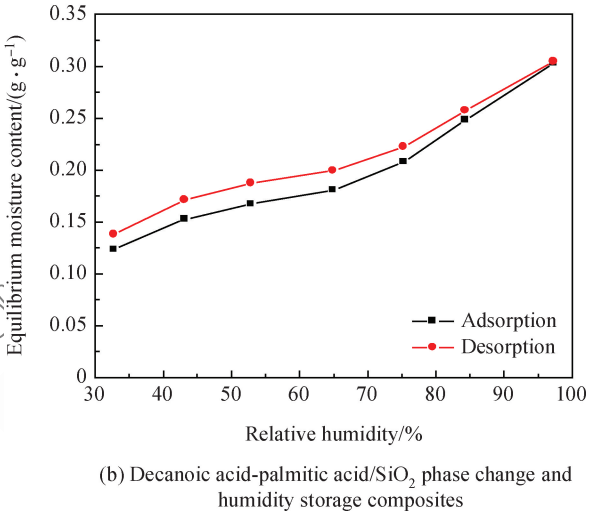
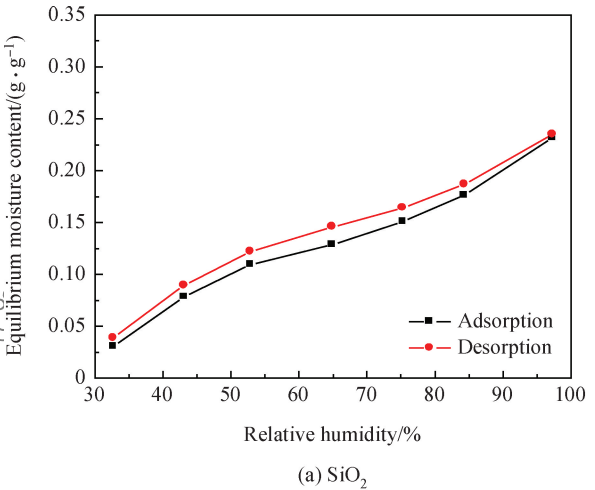


图 8 SiO₂ 和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的平衡含湿量
Fig. 8 Equilibrium moisture contents of SiO₂ and decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites

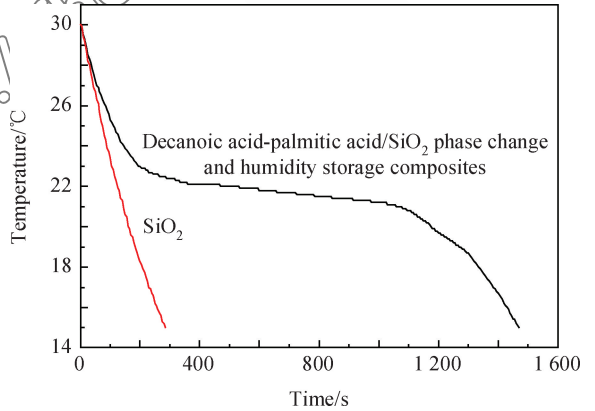


图 9 SiO₂ 和癸酸-棕榈酸/SiO₂ 相变储湿复合材料的步冷曲线
Fig. 9 Cooling curves of SiO₂ and decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites

综上所述,癸酸-棕榈酸/SiO₂相变储湿复合材料具有较好的吸放湿性能和控温性能,其原因是载体材料SiO₂具有“笼”结构,其大量微孔形成三维空间网格结构既可以包裹与束缚相变材料,又可以吸附水分子,具有优良的相变储湿性能,可以有效降低室内环境温度和相对湿度的波动,提高室内环境舒适度。

3 结 论

(1) 以SiO₂作为载体材料,癸酸-棕榈酸作为相变材料,采用溶胶-凝胶法成功制备出了癸酸-棕榈酸/SiO₂相变储湿复合材料,热湿性能测试表明:该复合材料不但具有良好的热性能,同时具备了优良的湿性能。

(2) 癸酸-棕榈酸/SiO₂相变储湿复合材料中载体材料SiO₂为无定形态,癸酸-棕榈酸主要以羧酸二聚体的形式存在,癸酸-棕榈酸与SiO₂未发生明显的化学反应,仅仅是物理嵌合。

(3) 癸酸-棕榈酸/SiO₂相变储湿复合材料外观呈现近球体,表面光滑圆润无明显凹陷,颗粒粒径较小且均匀性较好,无多小球状体串连现象和大面积薄层状有机物出现。癸酸-棕榈酸/SiO₂相变储湿复合材料粒径主要分布在100 nm左右,属于纳米级有机相变芯材/无机基体复合材料。

(4) 以去离子水为分散介质,癸酸-棕榈酸/SiO₂相变储湿复合材料的分散性较好,其颗粒粒径 $D_{10}=50.55$ nm、 $D_{50}=82.14$ nm和 $D_{90}=125.15$ nm,进一步验证了载体材料SiO₂对癸酸-棕榈酸良好的包裹效果。

(5) 癸酸-棕榈酸/SiO₂相变储湿复合材料孔隙主要由纳米孔组成,且结构具有一定的无规则(无定形)孔特征,颗粒内部孔结构具有平行壁的狭缝状孔特征;孔体积为0.010 7 mL/g、孔比表面积为25.16 m²/g、孔平均直径为26.63 nm。

(6) 癸酸-棕榈酸/SiO₂相变储湿复合材料的初始失重温度明显后延,并且失重区间大幅延长,说明作为载体材料的SiO₂对癸酸-棕榈酸的挥发起到一定的抑制作用。通过对比,可粗略估算出癸酸-棕榈酸在癸酸-棕榈酸/SiO₂相变储湿复合材料中的质量分数约为31.59%。

(7) 癸酸-棕榈酸/SiO₂相变储湿复合材料的相变温度为19.88~23.13 ℃,相变潜热为38.55~42.56 J/g,满足人体舒适度的温度范围,适合在建

筑领域中的广泛应用。

参考文献:

- [1] LI M, KAO H T, WU Z S, et al. Study on preparation and thermal property of binary fatty acid and the binary fatty acids/diatomite composite phase change materials[J]. Applied Energy, 2011, 88(5): 1606-1612.
- [2] LI M, KAO H T, WU Z S. Study on preparation and thermal properties of binary fatty acid/diatomite shape-stabilized phase change materials[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2011, 95(8): 2412-2416.
- [3] MOTAHAR S, NIKKAM N, ALEMRAJABI A A, et al. A novel phase change material containing mesoporous silica nanoparticles for thermal storage: A study on thermal conductivity and viscosity[J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2014, 56: 114-120.
- [4] WANG L Y, TSAI P S, YANG Y M. Preparation of silica microspheres encapsulating phase-change material by sol-gel method in O/W emulsion[J]. Journal of Micro Encapsulation, 2006, 23(1): 3-14.
- [5] 张鸿, 武晓华, 王晓磊, 等. 月桂酸/十六醇/二氧化硅复合相变材料的结构与性能[J]. 材料科学与工程学报, 2010, 28(5): 672-674.
ZHANG H, WU X H, WANG X L, et al. Structure and properties of lauric acid/cetyl alcohol/silicon dioxide composite phase change material[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2010, 28(5): 672-674 (in Chinese).
- [6] 付路军, 董发勤, 杨玉山, 等. 二硬脂酸/SiO₂复合相变储能材料的制备与表征[J]. 功能材料, 2013, 44(4): 1-4
FU L J, DONG F Q, YANG Y S, et al. Preparation and characterization of binary fatty acid/SiO₂ composite phase change energy storage materials[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(4): 1-4 (in Chinese).
- [7] 尚建丽, 张浩, 董莉, 等. 双壳微纳米相变胶囊制备影响因素的研究[J]. 材料研究学报, 2015, 29(2): 135-142.
SHANG J L, ZHANG H, DONG L, et al. Study of influential factors in double-shell phase change micro-nano capsules preparation[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(2): 135-142 (in Chinese).
- [8] 尚建丽, 王思, 董莉. PAR/POL/SOD复合微胶囊的制备及热湿性能研究[J]. 功能材料, 2013, 44(8): 1141-1144.
SHANG J L, WANG S, DONG L. Prepared of PAR/POL/SOD-composite-wall microencapsulated and research of energy storage and humidity-control performance[J]. Functional Materials, 2013, 44(8): 1141-1144 (in Chinese).
- [9] SHANG J L, LI Q M, WANG Z J, et al. Preparing and studying of phase change energy storage materials[J]. Journal of Shanghai Jiaotong University (Science), 2010, 15(6): 668-670.

- [10] 尚建丽, 张浩, 熊磊, 等. 基于均匀设计优化制备癸酸-棕榈酸/SiO₂ 复合相变材料[J]. 材料工程, 2015, 43(9): 94-102.
- SHANG J L, ZHANG H, XIONG L, et al. Optimizing preparation of decanoic-palmitic acid/SiO₂ composite phase change materials based on uniform design[J]. Journal of Materials Engineering, 2015, 43(9): 94-102 (in Chinese).
- [11] 张浩, 何兆芳, 黄新杰. Cu-Ce/TiO₂ 的制备及其在室内甲醛气体中的光催化性能[J]. 稀土, 2014, 35(6): 72-78.
- ZHANG H, HE Z F, HUANG X J. Preparation and indoor formaldehyde photocatalytic property of Cu-Ce/TiO₂ [J]. Chinese Rare Earths, 2014, 35(6): 72-78 (in Chinese).
- [12] 张浩, 黄凯, 黄新杰. Ce-TiO₂ 光催化涂料降解甲醛溶液的性能研究及预测模型[J]. 稀土, 2014, 35(4): 18-24.
- ZHANG H, HUANG K, HUANG X J. Study on degradation effect of Ce-TiO₂ photocatalyst coating on formaldehyde solution and its prediction model[J]. Chinese Rare Earths, 2014, 35(4): 18-24 (in Chinese).
- [13] 李魁山, 张旭, 韩昱, 等. 建筑材料等温吸放湿曲线性能实验研究[J]. 建筑材料学报, 2009, 12(1): 81-84.
- LI K S, ZHANG X, HAN X, et al. Experimental research of isothermal sorption curve of building materials[J]. Journal of Building Materials, 2009, 12(1): 81-84 (in Chinese).
- [14] 黄子硕, 于航, 张美玲. 建筑调湿材料吸放湿速度变化规律[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2014, 42(2): 310-314.
- HUANG Z S, YU H, ZHANG M L. Humidity-control materials and their humidity absorption and desorption rate variation[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2014, 42(2): 310-314 (in Chinese).
- [15] 于永生, 井强山, 宋方方. 十六醇/十六酸/十二酸三元复合相变体系研究[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(1): 97-101.
- YU Y S, JING Q S, SONG F F. Study on the ternary phase change system of H/PA/LA[J]. Journal of Building Materials, 2013, 16(1): 97-101 (in Chinese).
- [16] DE BOER J H. The structure and properties of porous materials[M]. London: Butter Worth, 1958: 77-79.
- [17] ZHANG Y J, CHAI Q. Alkali-activated blast furnace slag-based nanomaterial as a novel catalyst for synthesis of hydrogen fuel[J]. Fuel, 2014, 115: 84-87.
- [18] CHEN S J, WANG R S. Surface area, pore size distribution and microstructure of vacuum getter[J]. Vacuum, 2011, 85(10): 909-914.

Preparation and characterization of decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites

SHANG Jianli, ZHANG Hao*

(College of Materials and Mineral Resource, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: With SiO₂ as the carrier, decanoic acid-palmitic acid as phase change material, decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites were prepared by sol-gel method. The performance were tested and characterized by using isothermal moisture adsorption and desorption method, cooling curve method, FT-IR, SEM, laser particle size analyzer(LPSA), BET, TGA and DSC etc. The results show that carrier material SiO₂ of decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites with cage structure have a large number of microporous forming 3D space grid structure. It can both package and constraint with phase change materials by physical chimeric way of decanoic acid-palmitic acid and SiO₂, and adsorb water molecules by hydrophilic properties of SiO₂. It has good heat-moisture property. Decanoic acid-palmitic acid/SiO₂ phase change and humidity storage composites have smooth surface with no obvious depression, particle size is small and has good uniformity (particle size is 82.14 nm, micropore volume is 0.010 7 mL/g, micropore specific surface area is 25.16 m²/g, micropore average diameter is 26.63 nm), and it belongs to nanoscale organic phase change core material/inorganic matrix composite; phase change temperature is 19.88-23.13 °C, phase change latent heat is 38.55-42.56 J/g, mass fraction of decanoic acid-palmitic acid is about 31.59%, it meets the comfort of the human body temperature range and is suitable for widely use in construction field.

Keywords: decanoic acid-palmitic acid; SiO₂; composites; moisture adsorption and desorption; temperature control