

文章编号:0253-4339(2016)01-0060-05

doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2016.01.060

月桂酸-癸酸/十四醇-十二烷复合相变 储能材料的制备与性能研究

章学来 徐蔚雯 刘田田 梁笑阳 丁锦宏

(上海海事大学蓄冷技术研究所 上海 201306)

摘要 本文研制了一种用于相变温度为 5 ~ 15 °C 的储能系统的相变储能材料,该材料由月桂酸(LA)、癸酸(DA)、十四醇(TA)与十二烷(DD)按比例混合经超声波振荡后制得,质量配比为 27.1:28.5:29.6:14.8。相变储能材料的性质通过步冷曲线法、差示扫描量热法(DSC)以及热稳定循环测试法等方法来研究。实验结果表明,本相变储能材料的过冷度接近 0 °C,可忽略不计;在流速为 10 mL/min 的液氮氛围以及 5 °C/min 的温度变化速率下,相变温度为 5.13 °C,相变潜热为 154 J/g;本材料循环 600 次后偏离了共融状态,但无分层,具有较好的循环稳定性;通过一系列性能测试,得到了本材料的基本物理性质及热性能。由此可得,本相变复合材料具有较高的潜热、合适的相变温度、较好的热稳定性以及较低的成本,在储能系统尤其是空调系统中表现出了极大的潜力。

关键词 储能系统;相变材料;差示扫描量热法;热性能

中图分类号:TB34;TK02

文献标识码:A

Preparation and Properties of Lauric Acid-decanoic/Tetradecyl Alcohol-dodecane Composite as PCMs for Thermal Energy Storage

Zhang Xuelai Xu Weiwen Liu Tiantian Liang Xiaoyang Ding Jinhong

(Institute of Cooling Energy Storage Technology, Shanghai Maritime University, Shanghai, 201306, China)

Abstract The composite phase change material (PCMs) used in thermal energy storage with phase change temperature of 5 - 15 °C are proposed in this paper. The material consists of lauric acid (LA), decanoic acid (DA), tetradecyl alcohol (TA) and dodecane (DD), and the mass ratio of its ingredients is 27.1:28.5:29.6:14.8, respectively. The composite was prepared by ultrasonic oscillations. The properties of the composite were characterized by cooling process, DSC (differential scanning calorimetry), thermal cycling test and so on. The results show that degree of superheat of the composite is close to zero so that it can be ignored; phase change temperature and latent heat of the composite are 5.13 °C and 154 J/g at 5 °C/min under a constant and steady stream of nitrogen atmosphere at a flow rate of 10 mL/min, respectively; the composite after 600 cycles deviates the eutectic point without phase separation, so it has better thermal stability; basic physical properties and thermal properties of the composite were gained by a series of property test. Hereby, the composite shows large potential in thermal energy storage, especially in air-conditioning systems, because of high latent heat, suitable phase change temperature, good thermal stability and low cost.

Keywords thermal energy storage; phase change materials; differential scanning calorimetry; thermal properties

随着全球能源危机的发展,可再生能源以及储能材料的研究已经成为目前最热门的研究领域之一^[1-4]。由于相变储能材料(PCMs)具有单位储能密度高、蓄放能温度稳定以及占地体积小等特点,在潜热储能系统(LHTES)中运用相变储能材料是极具可行性以及前景的技术。近几年来,相变储能材料被广泛应用于太阳能储能系统、建筑节能、工业余热回收及空调系统中^[5-6]。

根据化学性质,相变储能材料主要分为有机材

料、无机材料以及混合材料。其中熔融盐以及合金等无机相变储能材料主要受限于过冷以及相分离现象,混合相变储能材料对相分离现象以及热稳定性问题同样不可避免。因此,尽管有机相变储能材料导热系数较低且具有泄漏问题,诸如石蜡以及脂肪酸等材料,仍广泛应用于运行周期长且大规模的场合^[7-8]。本文研究的材料组分完全取自于石蜡(TA与DD)和脂肪酸(DA与LA),无相分离现象,且具有适宜的相变温度、高相变潜热、低成本、便于

获得、无腐蚀、无毒、低蒸气压、低体积膨胀系数、自成核性以及多次循环后的良好热稳定性等优良性质^[9-11]。

由于较低的初投资和运行成本、简单的设备装置以及稳定的冷量供应,空调水蓄冷系统渐渐在全世界范围内推广,但其发展依旧深受低单位储能密度的限制。本文所提出的新型材料为解决该问题打开了一个新视角。在水箱中投入本相变储能材料可提高设备的储能容量,改善释冷期间水箱内部的水分层。本相变储能材料由高密度聚乙烯(HDPE)封装以防止材料的泄漏。

1 材料的研制

1.1 相变材料的选择

李志广等^[12]发现相变温度为 32 °C 的癸酸与相变温度为 38 °C 的正十四醇复合后,复合相变材料的相变温度约为 19 °C,而由杨颖等^[13]研究的辛酸(相变温度在 17 °C)与十四醇的低共熔复合相变蓄冷材料的起始融化温度为 6.9 °C,相变潜热为 151 kJ/kg。根据月桂酸 + 癸酸(摩尔分数 45% ~ 55%)^[14]可制出相变温度在 21 °C,相变潜热在 143 kJ/kg 的相变材料,可推测月桂酸 + 癸酸 + 正十四醇的适度混合有可能复合成相变温度在 7 ~ 10 °C 的相变储能材料,经多次实验最终确定组分见表 1。

1.2 复合材料的制备

根据质量比例将配好的 20 g 复合材料放入试管中,通过恒温槽加热至 70 °C,恒温 5 min,经过 30 min 超声波振荡后,冷却得到所需要的相变储能材料 LA-DA-TA-DD。

表 1 材料组分及性能

Tab.1 The performance of ingredients

试剂	规格	相变温度 $T/^\circ\text{C}$	相变潜热 $\Delta H/(\text{kJ/kg})$
月桂酸	CP	44.0	199.2
癸酸	CP	32.0	153.0
十四醇	AR	38.0	205.0
十二烷	AR	-9.6	153.0

2 材料性能实验

通过分析多次 -10 ~ 40 °C 的步冷曲线,可得材料的过冷度以及初步相变温度,测试实验台见图 1。通过 DSC 测试,可得材料准确的相变温度以及相变潜热;在测试之前用钢标准来校核 DSC 测试仪,测温范围为 -40 ~ 40 °C,升温速率为 5 °C/min,液氮的喷射流速为 10 mL/min,样品质量为 0.35 mg,坩埚采用打孔的密封铝坩埚,在上述条件下对样品多次测量取平均值;为了消除热应力影响,从第 2 次测量开始 DSC 记录。通过恒温槽对样品进行 600 次冷热循环,DSC 分析可得材料的循环稳定性,所有实验仪器详情见表 2。

3 实验结果与分析

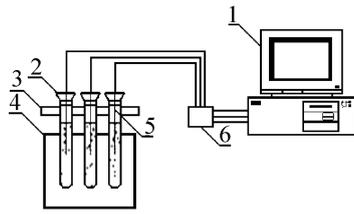
3.1 单位时间冷却实验

由图 2 可知,相变储能材料的过冷度约为 0.3 °C,相变温度约为 8 °C。相变储能材料的过冷度接近 0 °C,与空调系统常用水 7 ~ 8 °C 的过冷度相比,本材料的储能容量可以得到充分的利用。

表 2 主要实验设备一览表

Tab.2 The main experiment equipment

实验	实验设备	生产厂家
材料制备	HH-SA 高温恒温槽 1 台精度 $\pm 1^\circ\text{C}$	上海篮凯仪器仪表有限公司
材料制备	SY-200 超声波分散仪 1 台	上海宁商超声仪器有限公司
材料制备	FA2004 分析天平 1 台精度 $\pm 0.0001\text{ g}$	上海志荣电子有限公司
材料制备	HH-SA 高温恒温槽	上海篮凯仪器仪表有限公司
导热系数与比热测试	热物性分析仪	瑞典 Hot Disk
DSC 测试	DSC-200PC Phox 差示扫描量热仪	上海方瑞仪器有限公司
粘度测试	LVDV-1 粘度计	上海方瑞仪器有限公司
密度测试	MDY-1 电子密度仪	上海方瑞仪器有限公司
表面张力测试	Q100 全自动表面张力仪	上海方瑞仪器有限公司



1 计算机数据采集系统 2 试管及试管塞 3 试管架
4 恒温槽 5 热电阻 6 数据采集模块
图 1 融化-凝固曲线测定系统图

Fig. 1 Melting and solidification curve measurement system

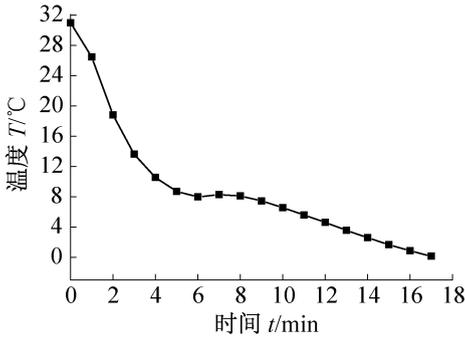


图 2 LA-DA/TA-DD 的步冷曲线

Fig. 2 Cooling process of LA-DA/TA-DD

3.2 DSC 测试

根据国际标准,有机材料以 DSC 曲线中的峰值温度为相变温度。由图 3 可知:当升温速率为 5 °C/min,液氮(保护气与制冷剂)的喷射流速为 10 mL/min 时,材料的融化温度为 14.2 °C,凝固温度为 5.13 °C,相变潜热为 154 J/g。四种组分的配方比例较共融点的细微偏离可能是导致 DSC 曲线出现 1 个凝固峰、2 个融化峰的主要原因,也可能是导致材料不稳定性原因。将本文研制材料与取自脂肪酸和石蜡的相变储能材料对比可知,本文所研制的相变储能材料的相变潜热在文献[15-19]中处于较高水平,相变潜热位于空调水蓄冷系统的适用范围(5~15 °C)内。尽管

本材料的相变潜热与第 3~5 种材料相比较低,但是该材料的成本与第 5 种相比大大减少,且其过冷度远远低于其余两种材料的过冷度,其余详情见表 3。通过上述分析可知,本材料在现有的相似材料中具有一定的优势。此外,诸如十二烷、十四烷以及十六烷等烷类材料是上述材料成本提高的主要原因,烷类对材料的潜热并无太大的提高,因此建议在之后的材料配选上尽可能避免。

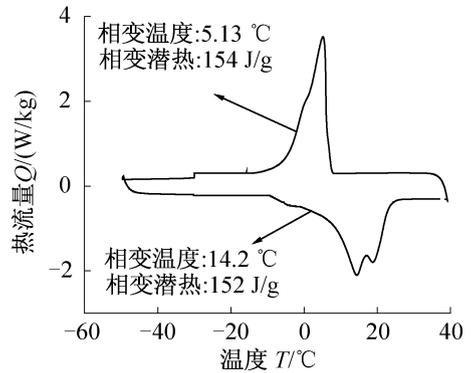


图 3 LA-DA/TA-DD 的 DSC 测试结果

Fig. 3 DSC process of LA-DA/TA-DD

3.3 热稳定性循环测试

图 4 所示为相变储能材料 600 次循环后的 DSC 曲线,可知材料已经偏离了共融状态,在融化与凝固过程中都出现了 2 个峰值。根据现象推测,十二烷的成核对其他 3 种材料的成核状态有较大影响,可能是导致材料多次循环后脱离共融状态的原因。由此可知,材料的组分应该越少越好。石蜡与脂肪酸分子的不同结构可能是导致峰分离的另一个原因。如果材料组分的结构与性质越接近,复合材料的热稳定性就越好。观察相变储能材料 600 次循环后 DSC 曲线中较大的峰值发现,材料的相变潜热(125 J/g)在有机材料中依旧保持较高的水平,材料的融化温度(3.93 °C)以及凝固温度(13.63 °C)已经超出了空调水蓄

表 3 相似相变储能材料的热性能比较

Tab. 3 Comparison of thermal properties of some similar composite PCMs

材料	相变温度 T/ °C	相变潜热 ΔH/ (kJ/kg)	参考文献	相对价格	过冷度/ °C
月桂酸-癸酸(vol% 60%~90%)/十四烷(vol% 40%~10%)	5	142	[15]	2.83	—
辛酸-棕榈酸(wt% 90%)	11.3	116	[16]	0.20	—
丙烯酸/月桂醇(wt% 51.4%)	6	179	[17]	0.18	2.5
癸酸/月桂醇(wt% 44.2%)	10.5	162	[18]	0.16	1
十四醇-十六烷(vol% 43.33%)	9.3	180	[19]	7.13	—
月桂酸-癸酸/十四醇-十二烷(wt% 27.1:28.5:29.6:14.8)	5.13	154	本文研究	1.00	0.3

冷系统的运用范围,但是材料依旧可以考虑用于诸如食品冷藏等其他场合。图 5 所示为 LA-DA-TA-DD 600 次循环后的材料分层图。由图 5 可知,相变蓄冷材料 600 次循环后常温下无分层现象,因此本材料热稳定性依旧超过大多数现有材料。综上所述,本材料在热循环稳定性方面具有一定优势。

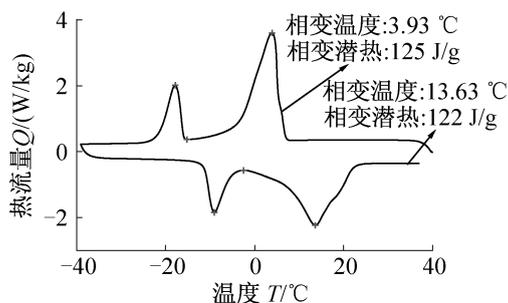


图 4 LA-DA-TA-DD 600 次循环后的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC process of LA-DA-TA-DD after 600 thermal cycles



图 5 LA-DA-TA-DD 600 次循环后的材料分层
Fig. 5 Appearance of LA-DA-T

3.4 其他性能测试

由表 4 可知,本文研究的相变储能材料的导热系数较小,但仍处于有机相变材料的普遍范围之内,可做进一步研究。根据材料的弱碱性 ($\text{pH} = 5$), HDPE 封装足以解决材料的腐蚀问题,金属封装能够提高装置的整体导热性,也可做一定考虑。该材料体积膨胀系数很小,可忽略不计,适于小型封装。综上所述,该相变储能材料在空调水蓄冷系统中具有较高的适用性。

4 结论

本文研究了 LA-DA/TA-DD 材料的制备方法及其性质。通过步冷曲线可知,本材料有明显的相变平台,过冷度接近 $0\text{ }^\circ\text{C}$,可忽略不计;通过 DSC 测试可知,在升温速率为 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$,液氮的喷射流速为 10

mL/min 的条件下,本材料的融化温度与凝固温度分别为 $5.13\text{ }^\circ\text{C}$ 与 $14.2\text{ }^\circ\text{C}$,融化与凝固时的潜热分别为 154 J/g 与 152 J/g ;结合成本与过冷度可知,本材料与现有的相似材料相比,具有一定的优势;通过热稳定性循环测试可知,本材料循环 600 次后偏离了共融状态,但无分层,循环稳定性依旧具有一定优势;通过其他一系列性能测试,得到基本物理性能及热性能,为实际工程应用提供了一定的理论基础。

表 4 LA-DA/TA-DD 的其他性质
Tab. 4 Other properties of LA-DA/TA-DD

热性能参数	数值
导热系数/ $(\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}))$	0.24
比热/ $(\text{J}/(\text{kg}\cdot\text{K}))$	7.67×10^{-3}
pH 值	5
体积膨胀系数/ $(1/\text{K})$	9.22×10^{-4}
粘度/ $(\text{mPa}\cdot\text{s})$	96
密度/ (g/cm^3)	0.86
表面张力/ (mN/m)	26.5

综上所述,本材料具有较高的相变潜热,合适的相变温度,良好的热稳定性,较小的过冷度与体积膨胀系数,较弱的碱性以及较低的成本,因此该材料在相关领域具有较大的发展潜力。

本文受上海市教委重点项目(12ZZ154)——利用相变蓄热余热回收的移动供热关键技术研究资助。(The project was supported by the Project of Shanghai Ministry of Education (No. 12ZZ154); Key Technology Research of Mobile Heating with PC-Ms and Waste Heat Recovery Systems.)

参考文献

[1] Panwar N L, Kaushik S C, Kothari S. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011, 15 (3): 1513-1524.

[2] Li G, Hwang Y, Radermacher R, et al. Review of cold storage materials for subzero applications [J]. Energy, 2013, 51(1): 1-17.

[3] Tan H B, Li Y Z, Tuo H F, et al. Experimental study on liquid/solid phase change for cold energy storage of liquefied natural gas (LNG) refrigerated vehicle[J]. Energy, 2010, 35(5): 1927-1935.

[4] Mccann J T, Marquez M, Xia Y. Melt coaxial electrospinning: a versatile method for the encapsulation of solid materials and fabrication of phase change nanofibers [J].

- Nano Letters, 2006, 6(12): 2868-2872.
- [5] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.
- [6] Tyagi V V, Buddhi D. PCM thermal storage in buildings a state of art[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2007, 11(6): 1146-1166.
- [7] San A, Biçer A, Karaipekli A. Synthesis, characterization, thermal properties of a series of stearic acid esters as novel solid-liquid phase change materials[J]. Materials Letters, 2009, 63(13/14): 1213-1216.
- [8] Alkan C, Kaya K, San A. Preparation and thermal properties of ethylene glycole distearate as a novel phase change material for energy storage[J]. Materials Letters, 2008, 62(6/7): 1122-1125.
- [9] Song S K, Dong L J, Chen S, et al. Stearic-capric acid eutectic/activated attapulgiate composite as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2014, 81: 306-311.
- [10] San A. Thermal reliability test of some fatty acids as PCMs used for solar thermal latent heat storage applications[J]. Energy Conversion and Management, 2003, 44(14): 2277-2287.
- [11] Mehrli M, Latibari S T, Mehrli M, et al. Preparation and properties of highly conductive palmitic acid/graphene oxide composites as thermal energy storage materials[J]. Energy, 2013, 58(1): 628-634.
- [12] 李志广, 黄红军, 万红敬, 等. 相变材料十四醇-脂肪酸二元体系的DSC测定[J]. 功能材料, 2008, 39(Suppl.): 338-339. (LI Zhiguang, HUANG Hongjun, WAN Hongjing, et al. The DSC of PCM with tetradecyl alcohol and fatty acids[J]. Journal of Functional Materials, 2008, 39(Suppl.): 338-339.)
- [13] 杨颖, 张伟, 董昭, 等. 冷藏车用新型复合相变蓄冷材料的制备及热性能研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(11): 41-43. (YANG Ying, ZHANG Wei, DONG Zhao, et al. The development and performance research of new compound PCM used in refrigerator car[J]. New Chemical Materials, 2013, 41(11): 41-43.)
- [14] 张仁元. 相变材料与相变储能技术[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 129-130.
- [15] 方贵银, 李辉. 小型蓄冷空调系统及蓄冷材料研究[C]//2004 空调器、电冰箱(柜)及压缩机学术交流会论文集. 青岛: 中国制冷学会小型制冷机低温生物医学专业委员会, 2004: 159-163.
- [16] 方贵银, 邢琳, 杨帆, 等. 相变蓄冷材料制备及热性能研究[J]. 低温与超导, 2006, 34(1): 68-70. (FANG Guiyin, XING Lin, YANG Fan, et al. Preparation and thermal property research of the PCMs[J]. Cryogenics and Superconductivity, 2006, 34(1): 68-70.)
- [17] 王守涛. 蓄能式空调系统中有机相变材料的研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2008.
- [18] 胡孝才. 有机二元混合相变蓄冷材料实验研究[D]. 广州: 广州大学, 2010.
- [19] Bo H, Gustafsson E M, Setterwall F. Tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials for cool storage in district cooling system[J]. Energy, 1999, 24(12): 1015-1028.

通信作者简介

徐蔚雯,女,硕士研究生,上海海事大学蓄冷技术研究所,15021825356,E-mail: 403936834@qq.com。研究方向:相变储能材料研制与性能研究,余热回收储能系统。

About the corresponding author

Xu Weiwen, female, master candidate, Institute of Cooling Energy Storage Technology, Shanghai Maritime University, + 86 15021825356, E-mail: 403936834@qq.com. Research fields: preparation and properties research of phase change materials for thermal energy storage and thermal energy storage systems for waste heat recovery.