

文章编号: 1671-6612 (2023) 05-650-06

# 一种基于膨胀珍珠岩的 相变骨料的制备及其性能与结构

邱泊凯 张楠

(西南交通大学机械工程学院 成都 610031)

**【摘要】** 相变储能材料通过吸收大量热量的特性在相态转变过程中储能能力优异, 因此成为一类优秀的储能材料。将其应用于混凝土中可获得储能性能卓越的新型混凝土材料, 从而实现能量在空间和时间上的合理应用。以石蜡为相变材料, 膨胀珍珠岩为定形基底, 利用真空吸附法使石蜡包裹在膨胀珍珠岩内, 制作成相变骨料。最后使用差式扫描量热分析, 扫描电子显微镜分析、红外光谱分析以及热可靠性分析等分析方法, 对定相变骨料的结构、储热性能及稳定性进行表征分析。

**【关键词】** 相变材料; 相变骨料; 热性能  
中图分类号 TU55+1.34 文献标识码 A

## Preparation, Properties and Structure of a Phase Change Aggregate Based on Expanded Perlite

Qiu Bokai Zhang Nan

(School of Mechanical Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu, 610031)

**【Abstract】** Phase change energy storage materials have excellent energy storage capacity during phase transition by absorbing large amounts of heat, making them an excellent class of energy storage materials. By applying them to concrete, new concrete materials with excellent energy storage performance are obtained, thus realizing the rational application of energy in space and time. In this paper, a shaped phase change material consisting of paraffin as the phase change material and expanded perlite as the substrate material was prepared using a vacuum adsorption method, and the structure and properties of the shaped phase change material were comprehensively analyzed.

**【Keywords】** Phase change material; phase change aggregate; thermal performance

## 0 引言

在建筑结构中, 相变材料常被用来提高建筑围护结构的蓄热能力, 以储存并充分利用多余的热能以解决能量供应在时间上与空间上不匹配的矛盾, 从而减少大型建筑的能源消耗。通常, 相变材料会被添加到建筑物的墙壁、地板、天花板、屋顶、窗户或者光伏冷却系统中, 以改善它们的热特性<sup>[1]</sup>。Sukontasukkul 等<sup>[2]</sup>在多孔轻骨料中添加 24% 的聚乙二醇后, 用相变骨料取代普通轻骨料。研究发现

当相变骨料的替换率从 25% 增加到 100% 时, 潜热增加了 64%。Memon 等<sup>[3]</sup>制备了一种新型结构化混凝土, 通过利用相变微胶囊填充轻骨料技术, 使其具有了温度控制功能。经过室内外温度测试, 证实包含相变微胶囊的轻骨料混凝土具有良好的热工性能, 结果表明该技术能够可靠地用于建筑中, 同时还具有优异的热防护效果。蒋俊<sup>[4]</sup>等使用微纳米级水泥基多孔材料作为载体, 以石蜡为相变材料, 通过真空浸渍工艺制备了相变骨料和相变骨料水泥砂浆, 并对相变水泥

砂浆的性能进行了研究。研究表明: 石蜡可以被高效地吸附到水泥基多孔材料中, 且最大负载率为 65%。随着真空度的增加和浸渍时间的延长, 相变骨料泄漏率逐渐降低。此外, 随着相变骨料取代率的增加, 相应砂浆的导热系数也会下降, 并且还能有效延迟和降低温度峰值效应。杨籍等<sup>[5]</sup>采用癸酸-月桂酸二元低共熔物/改性硅藻土作为相变蓄热介质, 通过共混搅拌法将其掺入水泥砂浆中, 制成相变控温砂浆, 利用相变材料的相变潜热和热学性能来提高建筑围护结构的保温性能。钱利姣等<sup>[6]</sup>针对夏热冬冷地区中建筑物外墙不保温和有机保温材料易燃的问题, 采用月桂酸和肉豆蔻酸形成的最低共熔物(脂肪酸)作为相变材料, 以膨胀珍珠岩为无机载体, 采用吸附法制备相变骨料, 并对其进行包裹。随后, 使用相变珍珠岩骨料制备了相变砂浆, 并通过砂浆板控温模拟实验评价其热性能。研究表明, 相变珍珠岩基砂浆板表现出较好的控温效果, 且脂肪酸掺量越高, 则有效热量值降低越多, 温度延时越长, 降温幅度越大, 即控温效果越明显。

近年来, 利用相变材料的相变潜热实现能量的蓄存与利用已成为能源科学、材料科学和建筑节能领域一个重要的研究与发展方向。相变建筑围护结构的热工性能与应用技术研究对于建筑节能、改善室内热环境具有重要意义。由于固-液相变材料在工作过程中会因为由固体变为液体而产生流动性,

这就导致相变材料很容易发生泄漏, 从而大大影响墙体整体的调温效果、使用寿命和强度。因此本文以石蜡为相变材料, 膨胀珍珠岩为定形基底, 利用真空吸附法使石蜡包裹在膨胀珍珠岩内, 制作成相变骨料, 以解决相变材料在使用过程中因泄露的问题。最后使用差式扫描量热分析, 扫描电子显微镜分析、红外光谱分析以及热可靠性分析等分析方法, 对相变骨料的结构、储热性能及稳定性进行表征分析, 以探究相变骨料的热物理性质。

## 1 实验所用到的材料及制备过程

### 1.1 相变材料的选择

常见的相变材料主要包括脂肪酸、石蜡和多元醇等有机相变材料以及水和盐等无机相变材料。石蜡(PW)是一种烃类混合物, 其原子数约为 18~30。石蜡是石油工业的副产物, 原油蒸馏所得的润滑油馏分经过溶剂精制、脱蜡或经蜡冷冻结晶、压榨脱蜡等过程得到蜡膏, 再经脱油、精制而得的片状或针状结晶<sup>[7]</sup>。同时石蜡几乎没有过冷度, 腐蚀性小, 稳定性好, 且相变时体积变化很小。根据我国现行的室内空气质量标准(GB/T188883-2002)<sup>[8]</sup>, 夏季室内空气的设计温度范围为 22~28℃, 考虑到相变骨料实际的温度范围本研究选择相变温度为 25℃左右的石蜡作为相变材料, 石蜡由杭州会凌科技有限公司提供, 供应商提供的基本参数见表 1。

表 1 石蜡(PW)的基本性能参数

Table 1 Parameters of paraffin wax (PW)

名称	比热容 (kJ/kg)	热导率 [W/(m·°C)]	固态密度 (15℃) [g/mL]	液态密度 (40℃) [g/mL]	体积膨胀 系数 (%)	稳定性
石蜡	2.00	0.2	0.88	0.83	5~6	良好

### 1.2 定形材料的选择

用于相变材料定形的定形基底种类繁多, 通常包括无机多孔材料、聚合物、微胶囊等等。膨胀珍珠岩(Expanded perlite, EP)是一种具有多孔结构的粒状材料, 同时也是一种常见的建筑保温材料,

其热导率低, 密度低轻, 同时还有这隔热、吸音、化学稳定性好、孔隙率高等特点。本实验使用的膨胀珍珠岩有河北亿鑫节能保温建材公司提供, 其主要化学成分由表 2 所示。

表 2 膨胀珍珠岩(EP)的主要化学成分

Table 2 Main chemical constituents of expanded perlite (EP)

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
质量比 (%)	70-75	12-15	3-4	3-5	0.5-2	0.2-0.7

### 1.3 实验所用到的方法及仪器

#### (1) 真空吸附法

真空吸附法是一种被广泛采用的相变材料定

形法, 其原理是将相变材料以及基底材料混合并置于真空干燥箱内, 并通过真空泵抽取真空并产生负压, 使相变材料在气压的作用下吸附到多孔材料之

中。由于相变材料只有在高于相变点的温度下才能完全融化成液体被其多孔材料吸附，真空干燥箱的温度设定为 70℃。

### (2) 差式扫描量热法

差式扫描量热分析 (DSC) 是一种常用的热分析技术，本节使用 DSC 对真空吸附前后膨胀珍珠岩的热物性进行分析对比，通过测量相同样品和参照物温度升高同样温度所需热量的差值随温度的变化函数，来确定样品的比热容或者是相变焓。测试时先以 5℃/min 的温度变化速率运行一个循环以消除历史的影响，然后再以同样的温度变化速率测试样品的 DSC 曲线。测试过程的氮气流速为 50mL/min，测试的温度范围为 0 到 70℃。本文将第一个吸热峰出现时的温度定义为相变温度。DSC 相变峰与基线所围成的积分面积得到值为相变焓的大小。

### (3) 红外光谱分析法

红外光谱分析 (FT-IR) 一种使用红外光的物理分析方法，通常使用波长为 800 纳米到 1 毫米之

间的红外射线照射到物质上，其中每一种化学键都会被特定波长的红外射线吸收，通过这种方式得到的红外光谱可以对物质分子进行分析。实验采用的是 KBr 压片，测试的频率范围为 400cm<sup>-1</sup>~4000cm<sup>-1</sup>。

### (4) 扫描电子显微镜

扫描电子显微镜 (SEM) 利用了聚焦的高能电子束射到固体样品的表面时会产生各种信号的特性，通过分析电子和样品之间作用产生的信号得到和样品外部形态，化学成分和晶体结构等关系，并在荧光屏上显示其表面的立体图像。本实验 SEM 的放大倍数为 60 倍、150 倍和 2000 倍。

### (5) 金属浴热循环

相变材料在循环使用后能否保持其蓄放热性能的稳定是衡量相变材料可靠性的重要标准。本章使用干式恒温金属浴器对 PW/EP 进行 200 次和 500 次的吸热放热循环测试以探究相变骨料的热可靠性。冷热温度分别设置为 10℃ 和 40℃，达到预设温度后恒温 5 分钟。表 3 列出了实验所涉及仪器的相关信息。

表 3 实验所涉及仪器

Table 3 Instruments involved in the experiment

仪器	公司	产地	型号
真空泵	巩义市予华仪器有限公司	中国	SHZ-D.III
真空干燥箱	北京中兴伟业仪器	中国	ZF-6020
差式扫描量热仪	TA Instruments	美国	TAQ20
扫描电子显微镜	Thermo Fisher Scientific	美国	Nicolet iS50
干式恒温金属浴器	博日公司 ThermoQ	中国	CHB-T2-E

## 1.4 相变骨料的制备

基底材料的微观结构决定了它有着出色的吸附能力，而不同的基底材料的吸附能力对于不同的相变材料来说存在着很大的差异。若基底材料所占的比例过低，则会超过基底材料的吸附极限，从而导致相变材料无法全部被吸附，工作过程中很容易发生泄漏；若相变材料所占的比例过低，则会导致相变骨料蓄热密度下降，结合先前的实验数据选择 45:55 作为实验中石蜡/膨胀珍珠岩相变骨料 (PW/EP) 的最佳质量比<sup>[4]</sup>。

相变骨料实验的具体实施步骤如下：

(1) 称取一定质量的相变材料置于烧杯之中，并将烧杯放置于水浴锅之中，设置温度为 60℃，水浴加热直至其完全熔化。

(2) 称取适量的洗净并烘干后的 EP，均匀滴入石蜡。

(3) 将 EP 和石蜡放入真空干燥箱，设置温度 60℃ 并抽取真空。

(4) 抽取真空 0.5h 后取出样品，用玻璃棒进行搅拌，重复操作 2 次，得到 PW/EP。

## 2 相变骨料的结构及性能

### 2.1 热物性分析

图 1 展示了 PW 与 PW/EP 的 DSC 曲线图。吸热过程时，PW 的相变温度为 25.57℃，相变潜热为 183.40J/g；而 PW/EP 的相变温度为 25.22℃，相较于 PW 下降了 0.35℃，相变潜热为 83.40J/g；放热过程时，PW 相变温度为 19.69℃，相变潜热为

181.50J/g; 而 PW/EP 的相变温度为 19.15°C, 下降了 0.19°C, 相变潜热为 83.85J/g。通过对比可以发现吸附前后材料的相变温度变化并不大。

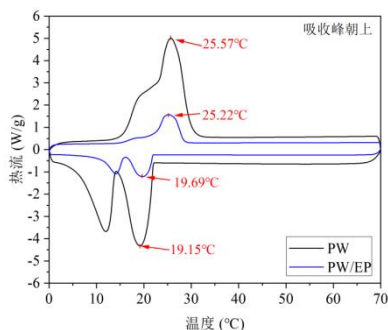


图 1 PW 和 PW/EP 的 DSC 图

Fig.1 DSC diagram of PW and PW/EP

PW/EP 的理论潜热值的计算公式:

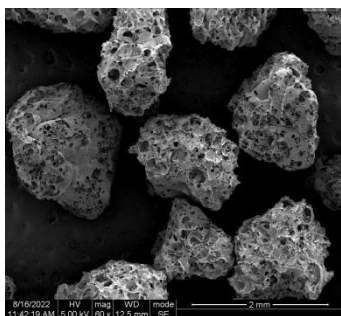
$$L_{p,SSPCM} = L_{p,PCM} \times \frac{m_1}{m_2} \quad (1)$$

式中,  $L_{p,SSPCM}$  为相变骨料的潜热, J/g;  $L_{p,PCM}$  为石蜡的潜热, J/g;  $m_1$  为相变骨料中石蜡的质量, g;  $m_2$  为相变骨料的质量, g。

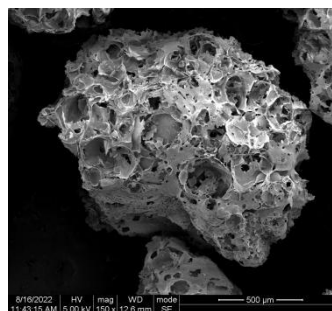
根据先前实验设置的 PW/EP 质量比例 (45:55), 计算得到 PW/EP 的理论潜热值计算为 82.53J/g, 这一数字略低于 DSC 的实际测试值 83.40J/g, 但总体而言相差不大。

### 2.2 微观结构分析

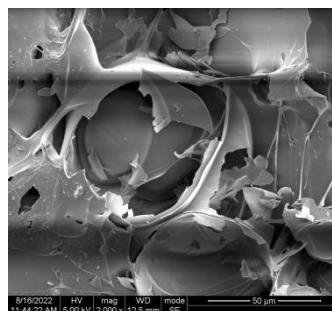
EP 和 PW/EP 的 60 倍、150 倍和 2000 倍数的放大图分别如图 2 和图 3 所示。EP 的粒径大约在 1 到 2mm 之间, 其表面充满了大量的呈现出蜂窝状结构的孔洞, 主要呈现出椭球状, 这些孔洞有效增加了 EP 的比表面积, 并为相变材料提供充足的相变空间。除此之外, EP 的孔密度都非常的高, 且内部的空间非常的大, 说明 EP 有着非常强大的吸附能力。



(a) 60 倍



(b) 150 倍

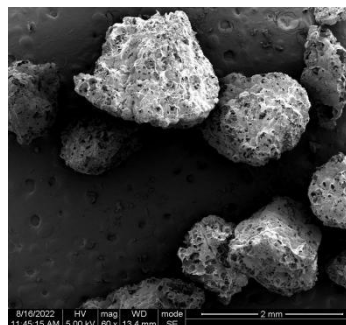


(c) 2000 倍

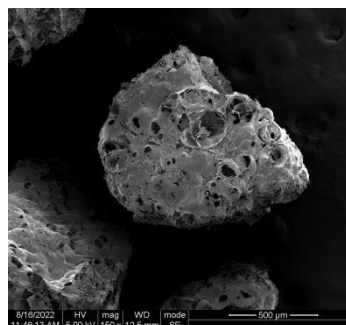
图 2 不同放大倍数下的 EP

Fig.2 EP under different magnification

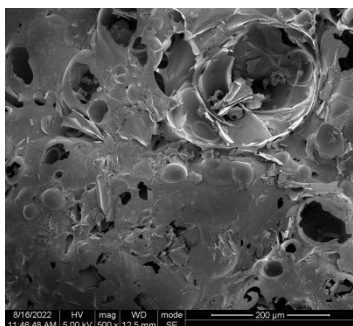
图 3 显示了在扫描电镜下不同放大倍数的 PW/EP 相变骨料图片。EP 具有强大的吸附能力, 可以让石蜡填充其孔隙, 但并不能完全填满。相变材料会在真空作用下附着在无机多孔材料的表面, 而无机多孔材料的孔结构和表面张力可以阻止相变材料的流动, 从而形成宏观上的相变骨料。



(a) 60 倍



(b) 150 倍



(c) 2000 倍

图 3 不同放大倍数下的 PW/EP

Fig.3 PW/EP under different magnification

### 2.3 化学结构分析

图 4 展示了 PW、EP 和 PW/EP 的红外光谱图。EP 的主要成分为 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物，石蜡的主要成分则为烷烃。3443cm<sup>-1</sup>、1640cm<sup>-1</sup>、1055cm<sup>-1</sup>、460cm<sup>-1</sup> 处为 EP 的主要吸收峰；2926cm<sup>-1</sup>、2854cm<sup>-1</sup>、1470cm<sup>-1</sup>、1381cm<sup>-1</sup>、891cm<sup>-1</sup>、721cm<sup>-1</sup> 处为 PW 的主要吸收峰。而 PW/EP 的吸收峰则出现在 3366cm<sup>-1</sup>、2925cm<sup>-1</sup>、2852cm<sup>-1</sup>、1641cm<sup>-1</sup>、1468cm<sup>-1</sup>、1380cm<sup>-1</sup>、1060cm<sup>-1</sup>、891cm<sup>-1</sup>、721cm<sup>-1</sup>、460cm<sup>-1</sup>。

由于 EP 主要由 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等氧化物构成，EP 的 Si-O-H 和孔隙内水分子 H-O-H 的通过伸缩振动在高频区 3443cm<sup>-1</sup> 引起吸收峰，而中波段区 1640cm<sup>-1</sup> 的 H-O-H 则与之相对应。而中频区 1055cm<sup>-1</sup> 出现的一处强吸收峰则与 Si-O-Si 的反对称伸缩振动有关。

而 PW 的主要成分为烷烃，C-C 和 C-H 键占绝大多数，-CH<sub>2</sub>-对应了 2926cm<sup>-1</sup> 和 2854cm<sup>-1</sup> 的吸收峰，主要为不对称和对称伸缩振动吸收峰。1470cm<sup>-1</sup> 和 1381cm<sup>-1</sup> 出现的变形振动吸收峰则与烷烃 C-H 有关。

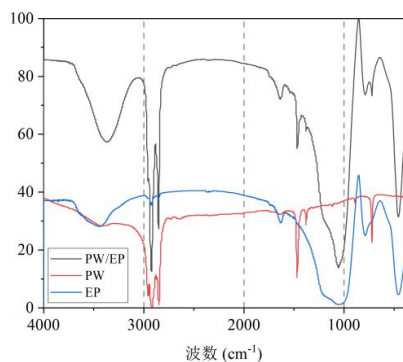


图 4 PW、EP 和 PW/EP 的红外光谱图

Fig.4 Infrared spectra of PW, EP and PW/EP

通过对 PW/EP 的红外光谱图以及 PW 和 EP 的红外光谱图进行对比分析可以发现，PW/EP 的特征吸收峰可以看做是 PW 和 EP 的叠加，并没有出现吸收峰的增加或者减少的现象，这说明在 EP 吸附 PW 的过程中只涉及到物理作用，没有发生化学反应产生新的物质。

### 2.4 热可靠性分析

图 5 对比了 PW/EP 经过 0 次、200 次、500 次循环后的 DSC 图，可以看出再经过一定次数的循环后，相变骨料的 DSC 曲线峰值和峰形状都没有明显变化。表 4 则对比了它们在经过吸热放热循环前后吸热过程和放热过程中相变温度和相变潜热。经过 200、500 次循环后吸热过程的相变温度变化大小分别为 +2.57℃、+1.52℃，相变潜热则分别为 0.43J/g、1.78J/g；放热过程的相变温度变化大小分别为 -0.41℃、-0.61℃，相变潜热则分别为 0.60J/g、1.42J/g。分析结果可以发现，经过多次吸热放热循环后相变材料的蓄放热性能特性依旧能保持稳定，这可以说明相变骨料 PW/EP 有着出色的热可靠性。

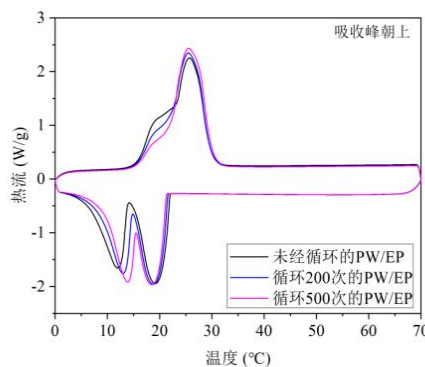


图 5 PW/EP 热循环前后的 DSC 对比图

Fig.5 DSC diagram of PW/EP before and after thermal cycles

表 4 PW/EP 循环前后蓄放热特性对比

Table 4 Comparison of heat storage and release characteristics of PW/EP before and after thermal cycles

循环次数	吸热过程		放热过程	
	相变潜热 (J/g)	相变温度 (°C)	相变潜热 (J/g)	相变温度 (°C)
0	83.40	25.69	83.85	19.19
200	82.97	25.42	83.25	18.78
500	81.62	25.41	82.43	18.58

### 3 结束语

本文首先以 PW 为相变材料, 以 EP 为吸附基体材料, 通过真空吸附法制备了 PW/EP 相变骨料。通过 DSC、SEM、FT-IR 以及吸热放热循环等方法从不同角度综合分析了相变骨料的结构和性能。主要结论如下:

(1) 相变骨料的相变温度与纯相变材料相比, 放热过程的相变温度只相差了 0.35℃, 吸热过程为 0.19℃, 相变潜热的计算值接近于理论值。

(2) EP 的蜂窝状多孔结构使其有能力可以利用毛细作用和表面张力吸附相变材料, 使相变骨料在温度升高的情况下也能保持形态稳定, 从而达到定形的效果。

(3) 在使用寿命方面, 相变骨料还表现出良好的热可靠性, 说明其能够安全反复吸收热环境中的热量。

#### 参考文献:

- [1] Yu H, Li C, Zhang K, et al. Preparation and thermophysical performance of diatomite-based composite PCM wallboard for thermal energy storage in buildings[J]. *Journal of Building Engineering*, 2020,32: 101753.
- [2] Sukontasukkul P, Uthaichotirat P, Sangpet T, et al. Thermal properties of lightweight concrete incorporating high contents of phase change materials[J]. *Construction and Building Materials*, 2019,207:431-439.
- [3] Memon SA, Cui H, Zhang H, et al. Utilization of macro encapsulated phase change materials for the development of thermal energy storage and structural lightweight aggregate concrete[J]. *Applied Energy*, 2015,139:43-55.
- [4] 蒋俊,金超,雷洛,等.基于微纳米级水泥基多孔材料的相变骨料砂浆性能研究[J]. *混凝土与水泥制品*, 2022(8):12-15,21.
- [5] 杨籍,孟多,王安琪,等.相变控温砂浆用于改善建筑围护结构保温性能的研究[J]. *新型建筑材料*, 2020, 4(1):104-107.
- [6] 钱利姣,张雄,宋钦.相变珍珠岩工艺研究和相变砂浆控温模拟[J]. *硅酸盐学报*, 2013,41(7):987-993.
- [7] 王小鹏,张毅,沈振球,等.复配石蜡/膨胀珍珠岩相变颗粒的热性能研究[J]. *新型建筑材料*, 2011,38(4):75-78.
- [8] GB/T18883-2002, 《室内空气质量标准》实施指南[S]. 北京:中国标准出版社, 2003.
- [9] and Society, 2019,46:101445.
- [10] Ogunleye O, Singh R M, Cecinato F, et al. Effect of intermittent operation on the thermal efficiency of energy tunnels under varying tunnel air temperature[J]. *Renewable Energy*, 2020,146:2646-2658.
- [11] Cousin B, Rotta Loria A F, Bourget A, et al. Energy performance and economic feasibility of energy segmental linings for subway tunnels[J]. *Tunnelling and Underground Space Technology*, 2019,91:102997.
- [12] Yang C, Peng F L, Xu K, et al. Feasibility study on the geothermal utility tunnel system[J]. *Sustainable Cities*
- [13] 林瑜,石伟,刘剑波,等.某地区防护工程内部设备防潮研究[J]. *洁净与空调技术*, 2016,(4):95-97.
- [14] 郑炎耀.防护工程常态化维护[J]. *指挥信息系统与技术*, 2015,6(2):88-90.
- [15] 李超峰,维,李娟,等.防护通风系统现状及展望[J]. *防护工程*, 2020,(4):51-55.
- [16] 羊雷,奉林,王强,等.防护工程口部结露分析及组合除湿数值模拟[J]. *防护工程*, 2019,(3):8-13.
- [17] GB 50366-2005,地源热泵系统工程技术规范[S]. 北京:中国建筑工业出版社, 2005.

(上接第 649 页)