



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107523272 A

(43)申请公布日 2017. 12. 29

(21)申请号 201610495551.9

(22)申请日 2016.06.21

(71)申请人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西
大直街92号

(72)发明人 刘雨时 杨英姿 高小建

(51) Int. Cl.

C09K 5/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图4页

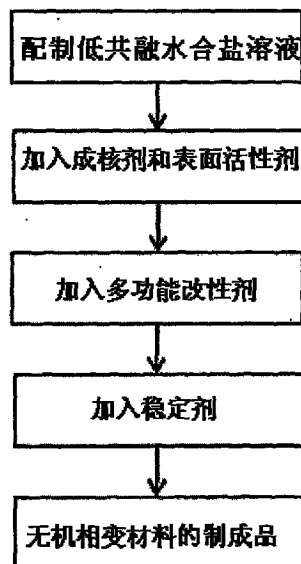
(54)发明名称

一种高导热二元低共融水合盐相变材料及其制备方法

(57)摘要

一种高导热二元低共融水合盐相变材料及其制备方法,它涉及一种无机水合盐相变材料及其制备方法。现有相变温度在30℃左右的水合盐相变材料在使用过程中存在热导率较低,过冷程度高和相分层的缺点,该相变材料的制备过程繁琐且操作复杂。本发明按重量份数是由23~26份的芒硝、70~75份的十二水合磷酸氢二钠、0.5~1.5份的成核剂、1~2.25份的表面活性剂、3~4.5份多功能改性剂和1~2.25份稳定剂组成的溶液。本发明中的制备方法是按重量份数比将芒硝、十二水合磷酸氢二钠、成核剂、表面活性剂、多功能改性剂和稳定剂逐一混合溶解,最终形成高导热二元低共融水合盐相变溶液的过程。本发明用于材料化学技术领域。

CN 107523272 A



1. 一种高导热二元低共融水合盐相变材料,其特征在于:该高导热二元低共融水合盐相变材料是由重量份数为23~26份的芒硝、70~75份的十二水合磷酸氢二钠、0.5~1.5份的成核剂、1~2.25份的表面活性剂、3~4.5份多功能改性剂和1~2.25份稳定剂组成的溶液。

2. 根据权利要求1所述的一种高导热二元低共融水合盐相变材料,其特征在于:芒硝和十二水合磷酸氢二钠之间的重量份数比为1:3。

3. 一种高导热二元低共融水合盐相变材料的制备方法,其特征在于:该制备方法是按照以下步骤进行的:

步骤一:按重量份数称取23~26份的芒硝、70~75份的十二水合磷酸氢二钠、0.5~1.5份的成核剂、1~2.25份的表面活性剂、3~4.5份多功能改性剂和1~2.25份稳定剂;

步骤二:将23~26份的芒硝和70~75份的十二水合磷酸氢二钠倒入容器中混合,50~70°C的条件下加热至融化完全,再搅拌均匀制备成低共融水合盐溶液;

步骤三:在低共融水合盐溶液搅拌条件下,依次加入0.5~1.5份的成核剂、1~2.25份的表面活性剂直至二者完全溶解,形成初步改性溶液;

步骤四:在初步改性溶液中加入3~4.5份的多功能改性剂,搅拌后超声,使其分散均匀,形成终改性溶液;

步骤五:在终改性溶液中加入1~2.25份的稳定剂,搅拌至完全溶解,最终形成高导热二元低共融水合盐相变溶液。

4. 根据权利要求3所述的一种高导热二元低共融水合盐相变材料的制备方法,其特征在于:成核剂为硼砂、硅酸钠或碳酸钾中的一种或其中几种的组合。

5. 根据权利要求4所述的一种高导热二元低共融水合盐相变材料的制备方法,其特征在于:表面活性剂为海藻酸钠、羧甲基纤维素钠或木质素磺酸钠中的一种或其中几种的组合。

6. 根据权利要求5所述的一种高导热二元低共融水合盐相变材料的制备方法,其特征在于:多功能改性剂为 α -Al₂O₃纳米粒子。

7. 根据权利要求6所述的一种高导热二元低共融水合盐相变材料的制备方法,其特征在于:稳定剂为羟乙基纤维素或聚乙烯吡咯烷酮中的一种或其中几种的组合。

一种高导热二元低共融水合盐相变材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种无机相变材料及其制备方法,属于材料化学技术领域。

背景技术

[0002] 相变材料在发生相转变的过程中可以吸收外界过剩的热能,并且在外界需要热能补给时,将吸收的热能释放出来,从而达到调节环境温度的效果。在建筑和农业温室领域,对环境温度的要求较高,因此产生了过多的能耗。如果将相变材料应用于农业温室和建筑中,由于其储能和释放能量的性质,不但可以降低能耗,起到节能的作用,而且还能达到改善和控制温室环境的目的。

[0003] 在建筑和农业温室领域,最常用的相变材料属于固-液相变材料。固-液相变材料主要分为两大类,一类是有机相变材料,另一类是无机相变材料。有机相变材料主要包括有机酸、醇和高级烷烃等,有机相变材料的优点是相变温度可控,性质稳定,几乎无过冷现象和相分层,腐蚀性较小。但也存在一些缺点:热导率很低,相变潜热较低。无机相变材料主要包括碱及碱土金属的卤化物、无机水合盐、金属及合金。其中,在低温应用领域,无机水合盐相变材料受到极大关注,其最大的优点是价格低廉,丰富易得,相变潜热高,但也有几个缺点:过冷现象,相分层和热导率较低,其中过冷和相分层这两个缺点是致命的,极大的影响了无机水合盐相变材料的应用。若能通过合适的材料改性和材料合成,克服其过冷和相分层等缺点,无机相变材料势必具有广阔的应用前景。

[0004] 现阶段,对于无机水合盐相变的研究仍然较少,尤其是相变温度在30℃左右的水合盐相变材料更加少见。目前比较常见的,该温度范围的无机水合盐相变材料主要有六水氯化钙、十水碳酸钠和十水硫酸钠。遗憾的是,它们均存在热导率较低,过冷和相分层的缺点且难以克服。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种高导热二元低共融水合盐相变材料及其制备方法,以解决现有相变温度在30℃左右的水合盐相变材料在使用过程中存在热导率较低,过冷程度高和相分层的缺点,该相变材料的制备过程繁琐且操作复杂的问题。

[0006] 本发明为解决上述技术问题采取的技术方案是:

[0007] 一种高导热二元低共融水合盐相变材料,该高导热二元低共融水合盐相变材料是由重量份数为23~26份的芒硝、70~75份的十二水合磷酸氢二钠、0.5~1.5份的成核剂、1~2.25份的表面活性剂、3~4.5份多功能改性剂和1~2.25份稳定剂组成的溶液。

[0008] 一种高导热二元低共融水合盐相变材料的制备方法,该制备方法是按照以下步骤进行的:

[0009] 步骤一:按重量份数称取23~26份的芒硝、70~75份的十二水合磷酸氢二钠、0.5~1.5份的成核剂、1~2.25份的表面活性剂、3~4.5份多功能改性剂和1~2.25份稳定剂;

[0010] 步骤二:将23~26份的芒硝和70~75份的十二水合磷酸氢二钠倒入容器中混合,

50~70℃的条件下加热至融化完全,再搅拌均匀制备成低共融水合盐溶液;

[0011] 步骤三:在低共融水合盐溶液搅拌条件下,依次加入0.5~1.5份的成核剂、1~2.25份的表面活性剂直至二者完全溶解,形成初步改性溶液;

[0012] 步骤四:在初步改性溶液中加入3~4.5份的多功能改性剂,搅拌后超声,使其分散均匀,形成终改性溶液;

[0013] 步骤五:在终改性溶液中加入1~2.25份的稳定剂,搅拌至完全溶解,最终形成高导热二元低共融水合盐相变溶液。

[0014] 本发明具有以下有益效果:

[0015] 1、本制备方法简单易行,其在操作过程中加入成核剂,多功能改性剂,表面活性剂和稳定剂。其中,成核剂和多功能改性剂混合使用能够极大地降低低共融水合盐的过冷度,同时多功能改性剂还能够将高导热二元低共融水合盐相变材料的热导率增加到 $1.27\text{W/m}\cdot\text{K}$ 。表面活性剂能够使多功能改性剂具有较好的分散效果,而稳定剂能够提高相变材料的热循环稳定性。

[0016] 2、通过本制备方法制备的高导热二元低共融水合盐相变材料的相变潜热很大,能够达到 $256.9\sim 262.1\text{kJ/kg}$,相变温度为 $31.4\sim 31.6^\circ\text{C}$,固态和液态导热系数分别达到 $0.64\sim 0.71\text{W/m}\cdot\text{K}$ 和 $1.00\sim 1.27\text{W/m}\cdot\text{K}$,是性能优秀的无机相变储能材料,具有广阔的应用前景。

[0017] 3、本发明中高导热二元低共融水合盐相变材料的储能和释放热量过程平稳,无过冷和相分层现象,长期应用性能稳定。

[0018] 4、本发明中高导热二元低共融水合盐相变材料的价格低廉、无毒无害且无腐蚀,使用方便、安全且可靠。适合推广使用。

附图说明

[0019] 图1为本发明中制备方法的流程框图;

[0020] 图2为高导热二元低共融水合盐相变材料的步冷曲线示意图,图中曲线a为实施例一中的步冷曲线,曲线b为实施例二中的步冷曲线;

[0021] 图3为实施例一中高导热二元低共融水合盐相变材料的DSC曲线示意图;

[0022] 图4为实施例二中高导热二元低共融水合盐相变材料的DSC曲线示意图;

[0023] 图5为高导热二元低共融水合盐相变材料的液态热导率随 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子质量分数变化的示意图;

[0024] 图6为高导热二元低共融水合盐相变材料的固态热导率变化随 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子质量分数变化的示意图;

[0025] 图7为高导热二元低共融水合盐相变材料在100次冷热循环前后的DSC曲线示意图,图中曲线c为冷热循环前的DSC曲线,该DSC曲线的熔化温度是 31.6°C ,相变潜热值是 256.9J/g ;曲线d为冷热循环后的DSC曲线,该DSC曲线的熔化温度是 31.5°C ,相变潜热值是 254.8J/g 。

具体实施方式

[0026] 本发明技术方案不局限于以下所列举具体实施方式,还包括各具体实施方式间的

任意组合。

[0027] 具体实施方式一：结合图1说明本实施方式，本实施方式中该高导热二元低共融水合盐相变材料是由重量份数为23~26份的芒硝、70~75份的十二水合磷酸氢二钠、0.5~1.5份的成核剂、1~2.25份的表面活性剂、3~4.5份多功能改性剂和1~2.25份稳定剂组成的溶液。

[0028] 本发明中芒硝为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，十二水合磷酸氢二钠为 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。

[0029] 具体实施方式二：本实施方式为具体实施方式一的进一步限定，本实施方式中芒硝和十二水合磷酸氢二钠之间的重量份数比为1:3。这个比值为通过多次样品试验得出的芒硝和十二水合磷酸氢二钠之间最佳的重量份数比。

[0030] 具体实施方式三：结合图1说明本实施方式，本实施方式中该制备方法是按照以下步骤进行的：

[0031] 步骤一：按重量份数比称取23~26份的芒硝、70~75份的十二水合磷酸氢二钠、0.5~1.5份的成核剂、1~2.25份的表面活性剂、3~4.5份多功能改性剂和1~2.25份稳定剂；

[0032] 步骤二：将23~26份的芒硝和70~75份的十二水合磷酸氢二钠倒入容器中混合，50~70℃的条件下加热至融化完全，再搅拌均匀制备成低共融水合盐溶液；

[0033] 步骤三：在低共融水合盐溶液搅拌条件下，依次加入0.5~1.5份的成核剂、1~2.25份的表面活性剂直至二者完全溶解，形成初步改性溶液；

[0034] 步骤四：在初步改性溶液中加入3~4.5份的多功能改性剂，搅拌后超声，使其分散均匀，形成终改性溶液；

[0035] 步骤五：在终改性溶液中加入1~2.25份的稳定剂，搅拌至完全溶解，最终形成高导热二元低共融水合盐相变溶液。

[0036] 具体实施方式四：本实施方式为具体实施方式三的进一步限定，成核剂为硼砂、硅酸钠或碳酸钾中的一种或其中几种的组合。

[0037] 具体实施方式五：本实施方式为具体实施方式四的进一步限定，表面活性剂为海藻酸钠、羧甲基纤维素钠或木质素磺酸钠中的一种或其中几种的组合。

[0038] 具体实施方式六：本实施方式为具体实施方式五的进一步限定，所述多功能改性剂为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 纳米粒子。

[0039] 具体实施方式七：本实施方式为具体实施方式六的进一步限定，所述稳定剂为羟乙基纤维素或聚乙烯吡咯烷酮中的一种或其中几种的组合。

[0040] 通过以下实施例验证本发明的有益效果：

[0041] 实施例一：

[0042] 步骤一：将 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 粉末按照75wt%:25wt%的比例混合，置于烧杯中，在60℃水浴加热条件下使其融化完全，并且将溶液在60℃下1000rpm恒温搅拌直到均匀；

[0043] 步骤二：将1.00wt%硼砂和1.50wt%海藻酸钠依次加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 低共溶水合盐溶液中，溶液在60℃下恒温磁力搅拌2小时。随后，将4.50wt%纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末加入溶液中，并且1500rpm搅拌一个小时，然后在120W功率下，超声半个小时。最后，将1.50wt%羟乙基纤维素添加到溶液中，并且1500rpm搅拌2小时，得到高导热二元低共

融水合盐相变材料。

[0044] 实施例二：

[0045] 步骤一：将 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 粉末按照75wt%:25wt%的比例混合，置于烧杯中，在60℃水浴加热条件下使其融化完全，并且将溶液在60℃下1000rpm恒温搅拌直到均匀；

[0046] 步骤二：将1.00wt%硼砂和1.00wt%海藻酸钠依次加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 低共溶水合盐溶液中，溶液在60℃下恒温磁力搅拌2小时。随后，将3.00wt%纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末加入溶液中，并且1500rpm搅拌一个小时，然后在120W功率下，超声半个小时。最后，将1.00wt%羟乙基纤维素添加到溶液中，并且1500rpm搅拌2小时，得到高导热二元低共融水合盐相变材料。

[0047] 根据本领域公知常识可知，相变材料的过冷度小于3℃都可用，而过冷度值越小越好。通过图2可知，实施例一和实施例二的过冷度分别是1.6℃和1.2℃，表现出较好的低过冷性质，在一定程度减少过冷现象。

[0048] 通过图3和图4可知，实施例一的熔化温度是31.6℃，相变潜热值是256.9J/g。实施例二的熔化温度是31.4℃，相变潜热值是262.1J/g。根据图3和图4能够得到高导热二元低共融水合盐相变材料的熔化温度合适，相变潜热很高。

[0049] 根据图5和图6可知，相比于未改性的二元低共融水合盐，实施例一和实施例二的液态热导率分别提高了21.7%和10.3%，固态热导率分别提升了61.3%和26.8%，表现出较大的热导率提升，通过本发明的制备方法得到的高导热二元低共融水合盐相变材料能够体现出较高的储能和释放能量效率。

[0050] 根据图7可知，高导热二元低共融水合盐相变材料在冷热循环前，实施例一中的曲线c的熔化温度是31.6℃，相变潜热值是256.9J/g，经过100次冷热循环后，曲线d的熔化温度是31.5℃，相变潜热值是254.8J/g，由此可知，高导热二元低共融水合盐相变材料经过100次冷热循环，热性质几乎没有损失。因此，高导热二元低共融水合盐相变材料具有较好的冷热循环耐久性，具有较长时间的工作寿命。

[0051] 实施例三：

[0052] 步骤一：将 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 粉末按照75wt%:25wt%的比例混合，置于烧杯中，在60℃水浴加热条件下使其融化完全，并且将溶液在60℃下1000rpm恒温搅拌直到均匀；

[0053] 步骤二：将1.00wt%硼砂和2.25wt%海藻酸钠依次加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 低共溶水合盐溶液中，溶液在60℃下恒温磁力搅拌2小时。随后，将4.50wt%纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末加入溶液中，并且1500rpm搅拌一个小时，然后在120W功率下，超声半个小时。最后，将2.25wt%羟乙基纤维素添加到溶液中，并且1500rpm搅拌2小时，得到高导热二元低共融水合盐相变材料。

[0054] 实施例四：

[0055] 步骤一：将 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 粉末按照75wt%:25wt%的比例混合，置于烧杯中，在60℃水浴加热条件下使其融化完全，并且将溶液在60℃下1000rpm恒温搅拌直到均匀；

[0056] 步骤二：将1.00wt%硼砂和1.50wt%海藻酸钠依次加入 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot$

12H₂O低共溶水合盐溶液中,溶液在60℃下恒温磁力搅拌2小时。随后,将3.00wt%纳米α-A12O₃粉末加入溶液中,并且1500rpm搅拌一个小时,然后在120W功率下,超声半个小时。最后,将1.50wt%羟乙基纤维素添加到溶液中,并且1500rpm搅拌2小时,得到高导热二元低共融水合盐相变材料。

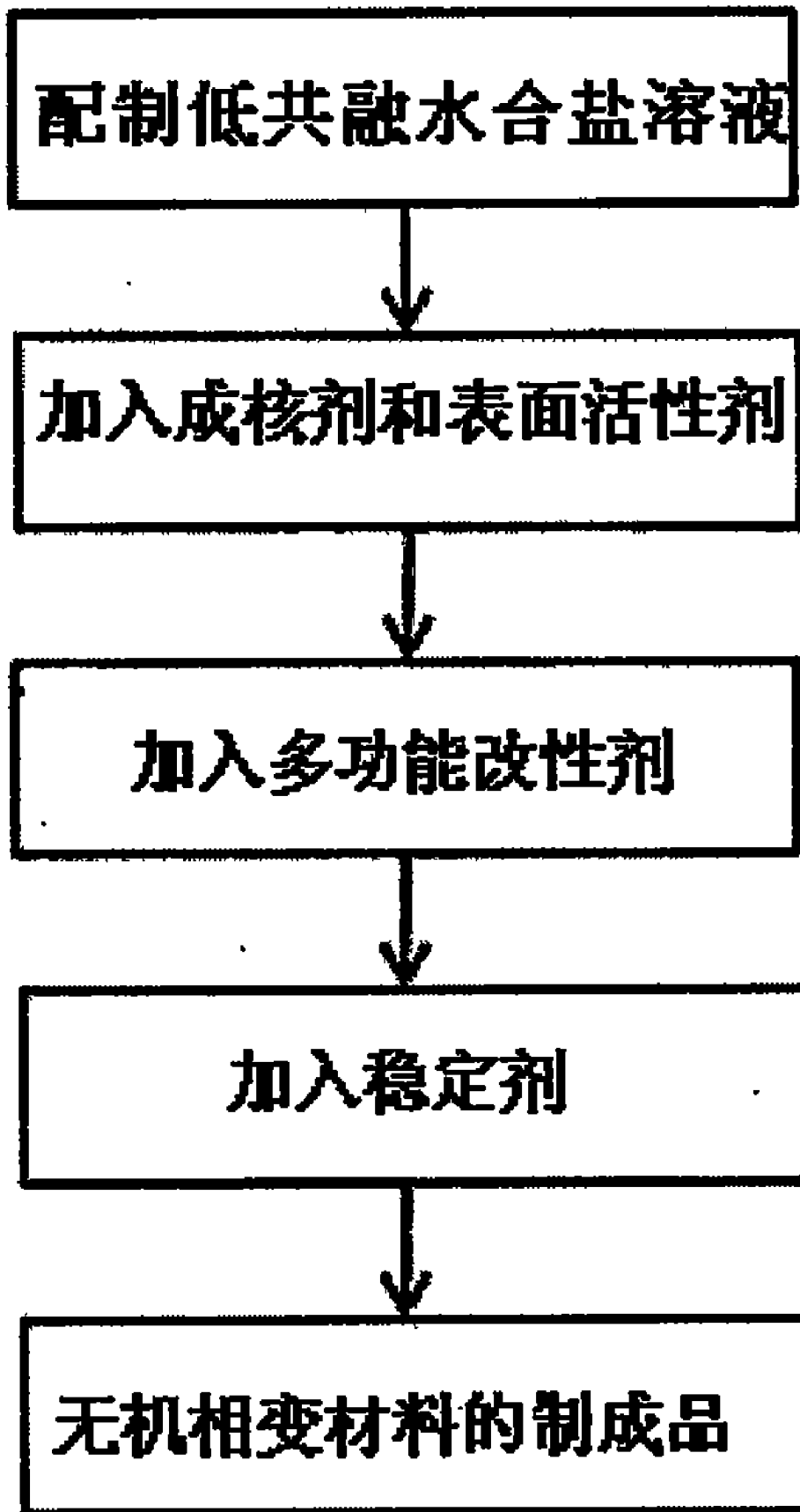


图1

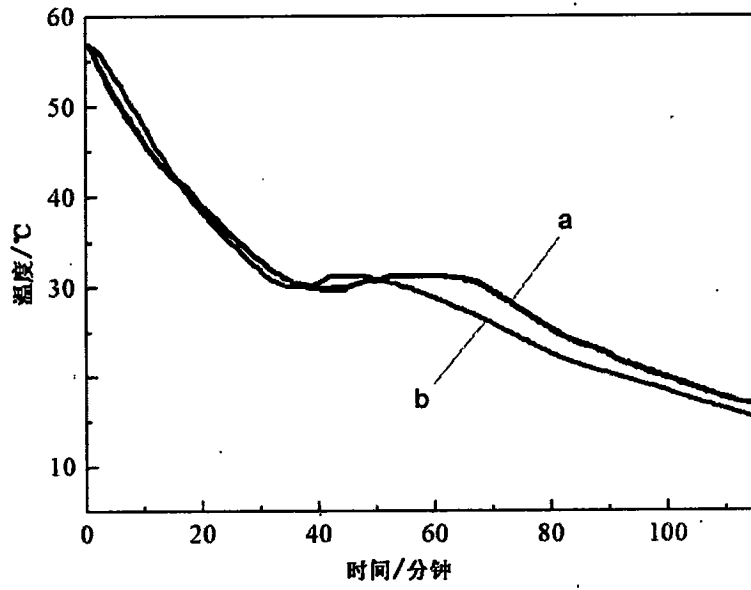


图2

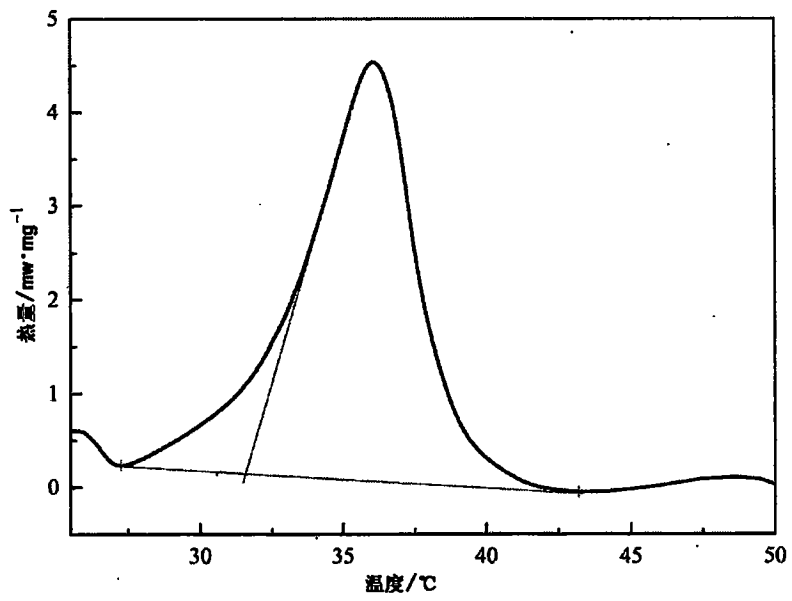


图3

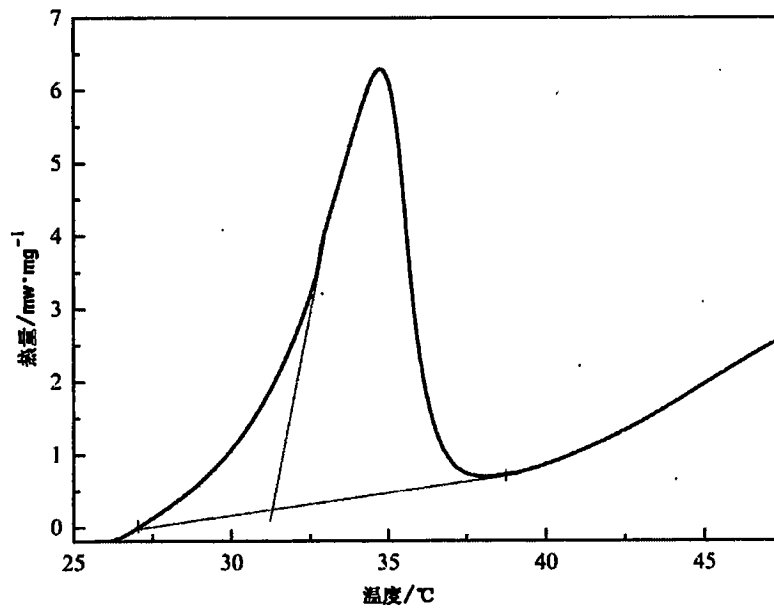


图4

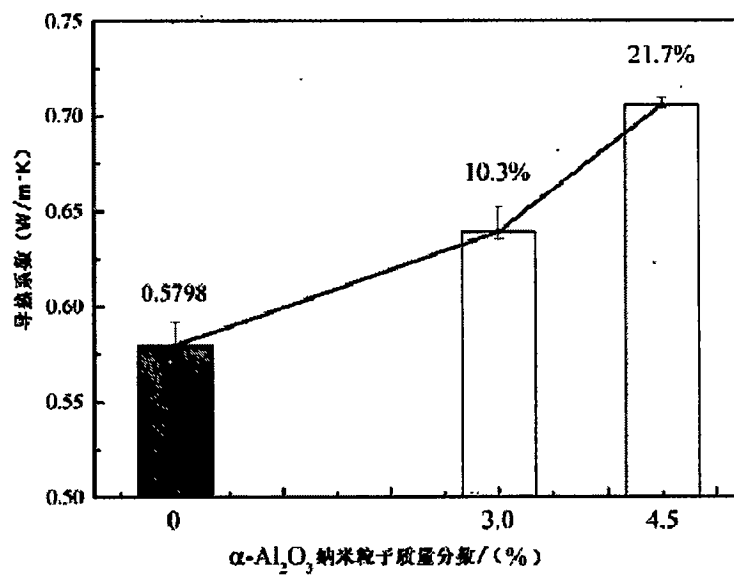


图5

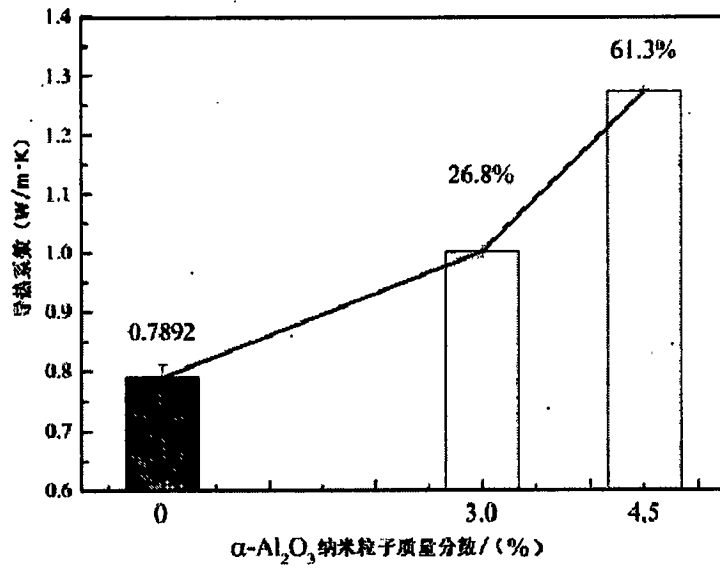


图6

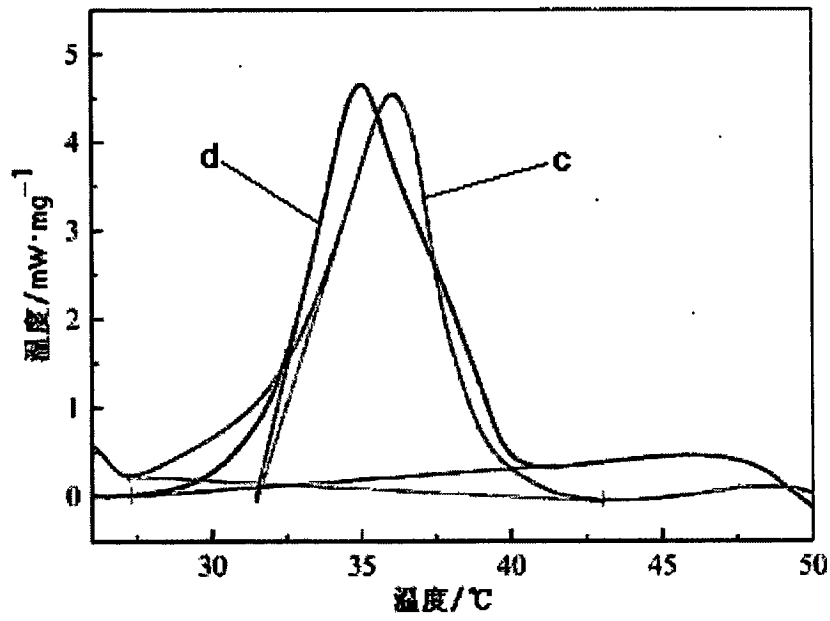


图7