

The Application of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ as a Promising Phase Change Material for the PCM Wall

Liangkan Lin^{1*}, Wentao Zhen², Fukun Ma¹, Chuang Xing¹, Wenjie Tan¹

¹School of Material Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan Shandong

²Shandong Academy of Building Research Co., Ltd., Jinan Shandong

Email: ¹linliangkan163@163.com, mafukun18@sdjzu.edu.cn

Received: Dec. 14th, 2019; accepted: Dec. 27th, 2019; published: Jan. 3rd, 2020

Abstract

In this paper, sodium phosphate dibasic dodecahydrate ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) is selected as phase change material (PCM) characterized with considerable thermal latent heat and consistent heat storage performance. 1 wt% graphene nanoplatelets (GN) is added in the system to improve the thermal efficiency and reduce the supercooling degree of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Subsequent to the addition of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ composite as phase change material layer, the PCM wall is built. The corresponding experimental analysis is conducted to compare the temperature adjustment of PCM wall and ordinary wall under different conditions. As a result, the cooling rate of PCM wall is 39.41% lower than that of ordinary wall and the heating rate of PCM wall is 27.83% lower than that of ordinary wall. The experiment demonstrates that the application of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ as PCM for the wall is an effective way to regulate the room temperature.

Keywords

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Graphene Nanoplatelets, Heat Release Time, Regulation of Room Temperature, Phase Change Material

新型相变材料十二水磷酸氢二钠/石墨烯微片在相变墙体中的应用

林良侃^{1*}, 郑文涛², 马福坤¹, 邢 闯¹, 谭文杰¹

¹山东建筑大学, 材料科学与工程学院, 山东 济南

²山东省建筑科学研究院有限公司, 山东 济南

*通讯作者。

摘要

伴随着全球能源日益紧张, 能源如何得到有效利用成为当前研究的热点。无机水合盐相变材料(PCM)作为一种性能优良的储热材料被广泛研究。本文选用了相变潜热大, 热学性能稳定的十二水磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)作为研究对象。通过添加1%的石墨烯微片(GN)降低十二水磷酸氢二钠的过冷度, 同时提高导热效率。使用差热扫描量热仪对 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 复合材料进行了热学性能测试。随后将制成的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 复合材料作为相变层添加到墙体中进行模拟实验。通过相应的实验分析, 比较了不同条件下PCM墙体与普通墙体的温度调节情况。结果表明, PCM墙体的冷速比普通墙体低39.41%, 热速比普通墙体低27.83%。试验结果表明, 采用 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 作为相变储热层的墙体可以有效调节室内温度。

关键词

十二水磷酸氢二钠, 石墨烯微片, 吸热时间, 室温调节, 相变材料

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

全球能源需求的快速增长给能源供应和环境问题带来了巨大的挑战, 包括臭氧层损耗、全球变暖、能源短缺等。在发达国家, 住宅和商业建筑的能源消耗在增加, 占全球总能源消耗的 20%到 40% [1]。热能可以根据其温度的高低分为低品位能源和高品位能源。高品位能源是指电力、机械功、燃气和液体燃料等。低品位能源包括热能、生物能等。在建筑能耗中, 采暖、制冷是最耗能的, 占整体比例的 60%以上[2]。这些能耗可以靠太阳能、地热能等低品位能源提供。因此, 如何有效地利用低品位能源并将其储存起来是目前亟待解决的问题。目前储热的方式主要分为三种: 显热储热, 潜热储热以及化学反应储热。与其他两种储热方式相比, 潜热储热不仅拥有较大储热密度, 而且设备投资较少, 热量释放时更加容易控制。其中, 盐水合物是常用的潜热储热材料, 其热容量大, 熔融过程中体积变化小[3]。

相变储热材料可用于温室墙体, 进行温度调节, 较少温度波动。对于一些植物来说, 35 度是最好的生长温度[4]。因此, 选择能够保持温室最佳温度的 PCM 具有重要意义。 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 是一种典型的无机水合盐材料相变材料, 相变温度为 35.4℃, 具有相变潜热大、来源广泛、成本低、安全可靠等优点。然而, 由于 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 自身的导热率较差, 过冷度较大等原因, 阻碍了其广泛应用[5]。石墨烯微片具有大量孔隙的层状结构, 加入相变材料可以促进相变材料的吸放热效率[6]。因此, 许多学者都研究了石墨在相变材料中的导热性能。本文的创新性为研究了 GN 对 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 过冷度以及放热时间的影响。并首次通过将 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 复合材料作为相变层嵌入墙体进行了对比实验, 分析了不同条件下 PCM 墙和普通墙对室内温度变化的影响。

2. 实验与分析

2.1. 实验

2.1.1. 实验试剂

十二水磷酸氢二钠(工业级), 山东鼎欣生物科技有限公司; 膨胀石墨(10 μm), 青岛岩海碳材料有限公司。

2.1.2. 实验仪器

DSC25 差示扫描量热仪(美国 TA 公司), 恒温加热槽(郑州华特仪器有限公司), 低温恒温槽(宁波天恒仪器厂), PT100 (颜历自动化仪表有限公司), 无纸记录仪(厦门希科自动化科技有限公司)。

2.1.3. 实验方案

称取一定量的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (30 g) 分别置于试管中。然后将探针式 100 热阻(PT100)插入试管中检测温度。恒温 60 度恒温水浴恒温融化, 10 度恒温水浴恒温冷却。每隔 5 秒用 pt100 记录一次样品温度, 然后生成步冷曲线。

本文制备了含有不同石墨烯微片添加量的样品。首先, 将 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 加热至 60°C 保温, 直至样品完全融化。然后分别向熔融样品中加入不同含量石墨烯微片。机械搅拌 10 分钟, 使石墨烯微片分布均匀。将混合均匀的复合材料移至 10°C 的低温恒温冷却槽中冷却直至完全结晶。对 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 复合材料进行了循环稳定性实验。

根据 PCM 墙的原理图(图 1), 对 PCM 墙和普通墙的实验装置进行了设计。选择 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 复合材料作为相变蓄热层, 封装后嵌入墙体。复合材料的含量为 4.6 kg/m^2 。高温相变蓄热, 温度降低时释放热量。为了测试不同墙体周围的温度, 在墙体表面安装了温度测量仪。首先, 在高温条件下进行了模拟。将墙体周围的环境温度加热至 50°C , 墙体加热至 40°C 时停止记录。然后进行降温模拟实验, 将墙体的环境温度控制在 10°C 左右, 墙体温度冷却至 25°C 时停止记录。

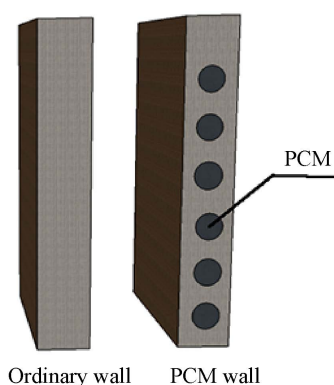


Figure 1. Schematic diagram of ordinary wall and PCM wall

图 1. 普通墙体和相变墙体原理图

2.2. 纯十二水磷酸氢二钠的过冷度测试

结果如图 2 所示。从图中可以看出, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 在 29.3°C 方向上开始放热, 且有明显的放热峰。放热峰的出现是由于结晶产生的热量不能及时释放, 导致温度突然升高。分析可知, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度为 6.1°C 。

2.3. 添加不同含量石墨烯微片对十二水磷酸氢二钠的影响

一般将相变材料吸热时间和放热时间的长短作为其应用性能的评价标准之一。在大多数情况下,添加石墨烯微片的目的是缩短吸放热时间。石墨烯微片含量分别为 0.5 wt%、1.0 wt%、1.5 wt% 的样品升温与降温曲线如图 3 所示。图 3(a) 为不同石墨烯微片含量的样品在 25℃ 至 60℃ 的升温曲线。石墨烯微片含量为 0.5 wt%、1.0 wt%、1.5 wt% 的样品加热至相同温度所需时间分别为 1600 s、1400 s、1320 s。如图 3(b) 所示为 60℃ 至 25℃ 的降温曲线。1450 s、1300 s、1260 s 分别为石墨烯微片含量 0.5 wt%、1.0 wt%、1.5 wt% 样品的冷却时间。从图中可以看出,当石墨烯微片的含量达到 1.5 wt% 时,加热时间比 1wt% 的样品缩短了 80 s,冷却时间缩短了 40 s。实验结果表明,向十二水磷酸氢二钠中加入石墨烯微片可以有效缩短其相变时间。但是随着石墨烯微片含量的增加,相变时间的缩短不明显,而相变材料的含量降低,减少了潜热。因此,添加 1wt% 石墨烯微片较为合适。同时石墨烯微片起到了形核剂的作用,Na₂HPO₄·12H₂O/GN 的过冷度减小为 1℃。

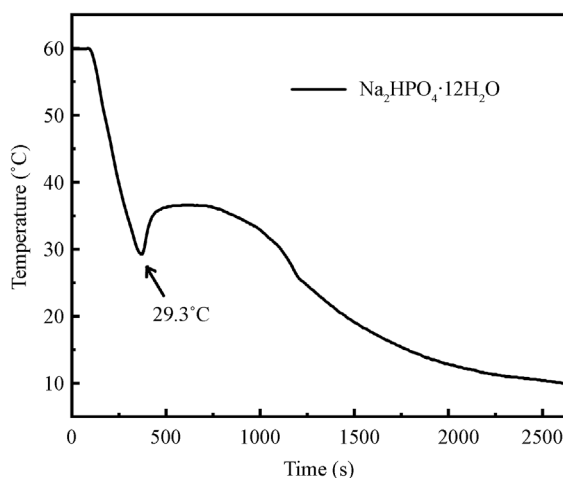


Figure 2. Step cooling curves of pure Na₂HPO₄·12H₂O
图 2. 纯十二水磷酸氢二钠的步冷曲线

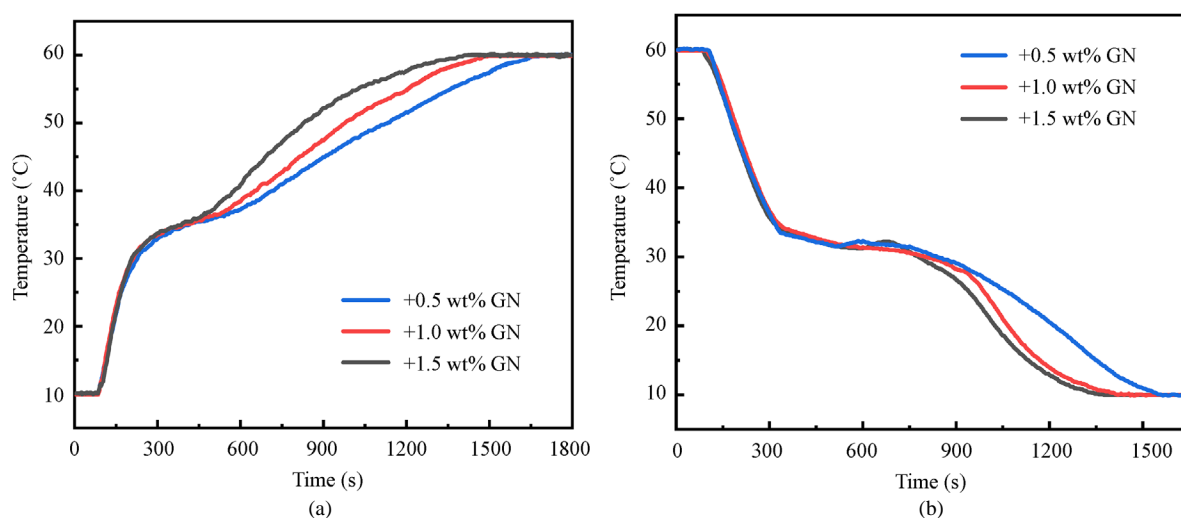


Figure 3. System heating and cooling curves of different graphene nanoplatelets contents (a. Heating curves, b. Cooling curves)

图 3. 不同石墨烯纳米片含量的复合材料加热和冷却曲线(a. 加热曲线, b. 冷却曲线)

2.4. 十二水磷酸氢二钠及 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 复合材料的潜热分析

相变材料的潜热是评价其蓄热能力的一个重要因素。为了对样品的潜热进行测试,本文采用了差示扫描量热仪(DSC)。测试温度在 10°C 至 60°C 之间,扫描速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,保护气体选用氮气。测试结果如图 4 所示, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的相变温度为 35.4°C ,潜热为 246 J/g 。 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 相变温度为 34.2°C ,相变潜热为 232 J/g 。 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 的相变温度和潜热均低于 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。这是由于石墨烯微片孔隙结构的影响,包括孔隙大小分布、几何形状、网络相互连接以及内部表面的官能团[7]。尽管如此, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 具有较好的相变温度,与其他无机水合盐材料相变材料相比仍能保持较高的潜热。因此,本实验选择 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 作为相变蓄热层。

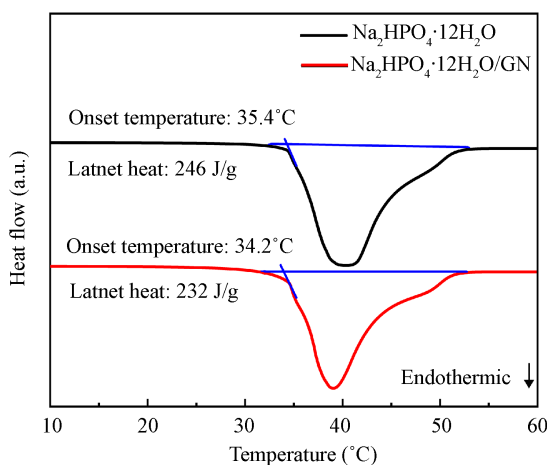


Figure 4. DSC curves

图 4. DSC 测试曲线

2.5. $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 复合材料的循环稳定性

复合材料的循环稳定性对复合材料的长期应用至关重要。为了降低成本同时提高相变效率,选择了添加 $1 \text{ wt}\%$ 石墨烯微片的十二水磷酸氢二钠作为相变层。对 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 复合材料经过多次加热和冷却循环,以测试其耐久性和稳定性。图 5 为经过 20 次循环的步冷曲线。从图中可以看出,复合材料的熔化温度为 34°C ,析晶温度为 33.5°C ,过冷度为 1.5°C 。复合材料经过 20 个循环后仍能保持稳定。

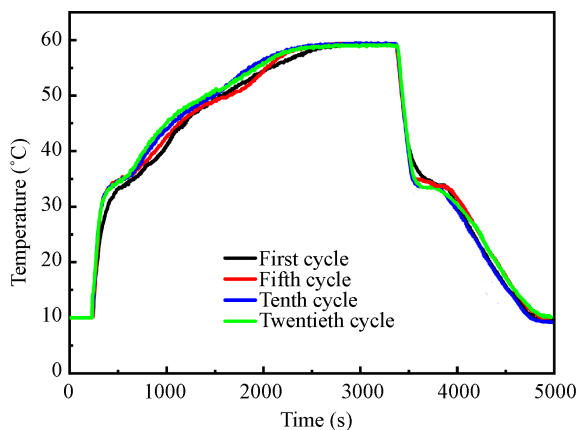


Figure 5. Multiple cycles curves of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$

图 5. 复合材料多次循环温度曲线

2.6. PCM 墙体的热学性能测试

实验结果如图 6 所示, PCM 墙体的温度变化明显减慢。高温条件下(图 6(a)), 墙体温度由 25℃左右上升到 40℃左右, 普通墙体的升温速率约为 1.15℃/h, PCM 墙体的升温速率约为 0.83℃/h。低温条件下(图 6(b)), 墙体温度由 40℃左右降至 25℃左右, 普通墙体冷却速率为 1.70℃/h, PCM 墙体冷却速率为 1.03℃/h。与普通墙体相比, PCM 墙体的升温率降低了 27.83%, 温率降低了 39.41%。因此, PCM 墙体比普通墙体具有更强的温度调节能力, 有利于维持环境温度的稳定。

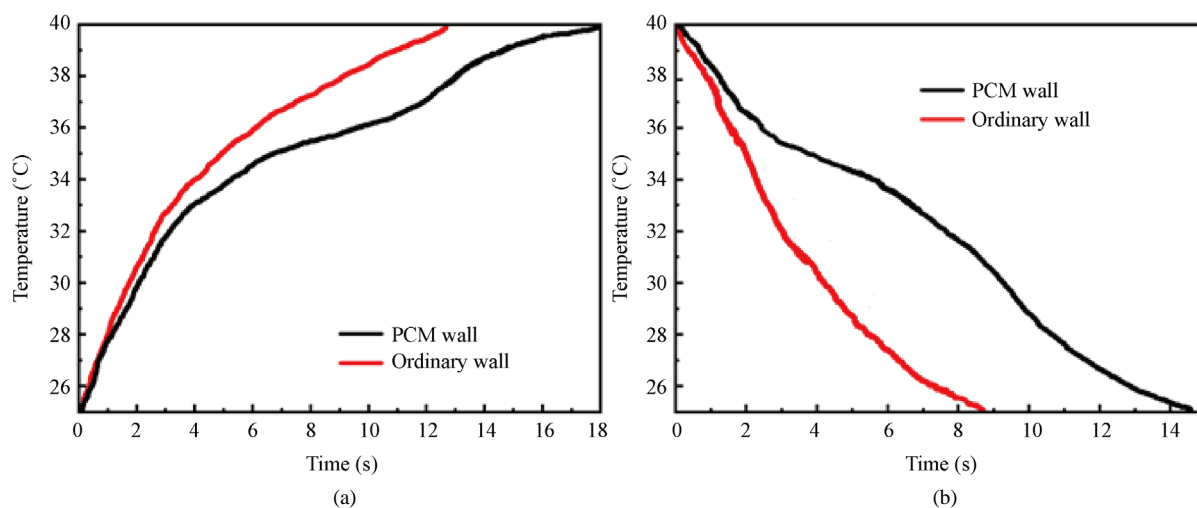


Figure 6. Comparison of temperature with different walls in different conditions (a. High temperature condition, b. Low temperature condition)

图 6. 不同条件墙体温度变化曲线(a. 高温条件, b. 低温低温条件)

3. 结论

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 具有成本低、热性能好等优点, 适用于推广应用。实验结果表明, 添加 1 wt% GN 有效地提高了 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的放热效率, 同时将过冷度降低到 1℃。根据 DSC 分析结果, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 的相变温度为 34.2℃, 相变潜热为 232 J/g。经过 20 次热循环试验, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}/\text{GN}$ 复合材料保持稳定。PCM 墙体可以有效地减小温度的波动。本文为 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的实际推广应用提供了实验依据。

参考文献

- [1] Zhou, D., Zhao, C.Y. and Tian Y. (2012) Review on Thermal Energy Storage with Phase Change Materials (PCMs) in Building Applications. *Applied Energy*, **92**, 593-605. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.08.025>
- [2] 唐文娟. 浅谈中国建筑能耗现状[J]. 城乡建设, 2010(25): 86.
- [3] Su, W., Darkwa, J. and Kokogiannakisc, G. (2015) Review of Solid-Liquid Phase Change Materials and Their Encapsulation Technologies. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **48**, 373-391. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.044>
- [4] Kumari, N., Tiwari, G.N. and Sodha, M.S. (2006) Effect of Phase Change Material on Passive Thermal Heating of a Greenhouse. *International Journal of Energy Research*, **30**, 221-236. <https://doi.org/10.1002/er.1132>
- [5] Safari, A., Saidur, R., Sulaiman, F.A., Xu, Y. and Dong, J. (2017) A Review on Supercooling of Phase Change Materials in Thermal Energy Storage Systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **70**, 905-919. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.272>
- [6] Sun, M., *et al.* (2018) Investigating the Effect of Graphene Nanoplatelets on the Thermal Conductivity of

$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. *Materials Research Express*, **5**, 045513. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aabdd6>

- [7] Wang, C., *et al.* (2012) Shape-Stabilized Phase Change Materials Based on Polyethylene Glycol/Porous Carbon Composite: The Influence of the Pore Structure of the Carbon Materials. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **105**, 21-26. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.05.031>