

建筑用复合相变材料的性能研究

任俊¹, 陈喜明¹, 董凯军²

(1.深圳市建筑科学研究院股份有限公司, 广东 深圳 518049;

2.中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510650)

摘要 根据相变材料的特性及在建筑工程中的应用要求, 提出了建筑用复合相变材料的热工性能、机械性能及安全性能参数及指标要求。

关键词 相变材料; 性能参数; 指标

中图分类号: TU111.4*8

文献标识码: A

文章编号: 1001-702X(2017)06-0134-04

Research on performance parameters of phase change material objects for building

REN Jun¹, CHEN Ximing¹, DONG Kaijun²

(1.Shenzhen Institute of Building Research Co. Ltd., Shenzhen 518049, China;

2.Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract Based on the characteristics of phase change materials (PCMs) and the requirements in building construction application, this article introduces some of the thermo-physical properties, mechanical properties and safety performances of PCMs and brings forth some of the performance indicators.

Key words phase change material; performance parameters; indicators

0 前言

相变材料(Phase Change Materials, PCMs)在一定温度范围内, 能够以环境和材料的温差作为推动力改变其物理状态(汽-液、固-液等), 实现储热或放热^[1]。利用这一储能特性, 将PCMs与传统建筑材料(如水泥砂浆、石膏墙板等)复合后应用到建筑物中, 可以减少建筑的空调采暖负荷, 降低峰值电能消耗, 从而达到建筑物的节能效果。相变材料还可以提高建筑围护结构的蓄热能力, 降低室内温度的波动性, 提高室内舒适性。可见其在建筑围护结构、供暖储热系统和空调储冷系统等方面具有广阔的应用前景^[2-3]。然而, 目前国内相变材料在建筑节能上的应用仍然停滞不前, 主要原因是建筑用相变材料产品标准缺失, 还缺少科学的相变效果评价方法。

建筑用相变材料有2种不同的用途: 一种是附加到建筑

围护结构中(墙体、屋顶和地板等), 增加建筑围护结构的蓄热或隔热性能; 另一种是采用封装形式吊挂在室内(如天花板等), 调节室内热舒适度。

相变材料PCMs在相变过程中往往会出现非固体状态, 一般需要先经过微胶囊封装或吸附复合^[4], 再通过掺入到水泥砂浆或是石膏等建筑材料的方法^[5-6], 制成复合相变材料产品(Phase Change Material Object, PCM-O)。在工程应用中, 应该根据实际需求, 确定PCM-O的热工性能、物理性能和产品安全性能, 以此选择适用的PCM-O。

1 热工性能

1.1 相变温度

相变温度是材料发生相态转变的温度范围, 包含3个主要温度点: 相变起始温度、相变潜热最大点温度和相变终止温度。在相变温度范围内, 材料吸收热量从固态转变成液态, 或放出热量从液态转变为固态。相变温度是衡量相变材料应用范围的主要热工性能, 应该根据不同的应用类型(室内型和室外型, 蓄热型和蓄冷型)选择相应的相变温度。

作为调节室内热舒适度用途时, PCM-O的相变温度应该选取在人的热舒适度范围内。作为外墙隔热应用时, PCM-O的相变温度不宜过高, 否则会增加相变材料层向室内的传热;

基金项目: 深圳市科技创新委员会科技计划项目

(CXZZ20140903152243524)

收稿日期: 2017-01-12; 修订日期: 2017-05-31

作者简介: 任俊, 男, 1959年生, 山东沂源人, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事建筑材料与技术的研究。地址: 广东省深圳市上梅林梅坳三路29号, E-mail: renjun@ibrcn.com。

也不宜过低,否则会由于相变材料层与室外夜间温差低而难以散发白天储存的热量。

相变温度包括凝固相变温度和融化相变温度,单一 PCM 的相变温度可以采用差示扫描量热法(DSC)测试。而 PCM-O 则由于样品成分分布的不均匀性,一般不能采用 DSC 方法测量,可改用温度历史曲线法(T-history)^[7],将复合相变材料试块先加热到一定温度(高于相变温度 20 °C 以上),置于低温环境中进行放热,记录试块中心温度随时间的变化曲线(见图 1),曲线中间水平部分即为相变凝固温度,PCM-O 测得的凝固相变温度为 27.2 °C。同样,相变融化温度的测试方法是将复合相变材料试块先冷却到低于相变温度以下 10 °C,然后置于高温环境中进行吸热,记录试块中心温度随时间的变化曲线,曲线中间水平部分即为相变融化温度。

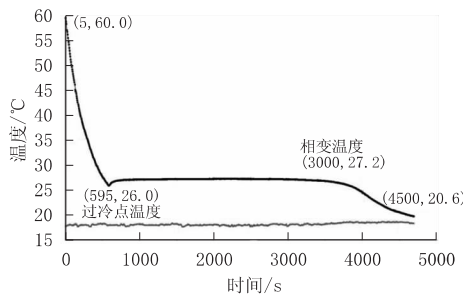


图 1 某种 PCM-O 的温度历史曲线

1.2 相变潜热

相变潜热表示相变材料储存热量的能力,指单位质量的物质在等温等压情况下,从一个相态变化到另一个相态所吸收或放出的热量。材料相变过程具有 2 个重要的特点:一是近似恒温;二是相变潜热大,可为显热的 100 倍以上。相变材料的应用主要基于这 2 个特点,首先利用材料在恒温条件下储存大量的热量/冷量,然后在需要的时间或地点逐步释放出来加以使用,达到节能和调温的效果。在使用中应选用相变潜热大的 PCM-O,以更长时间维持恒定的温度,或减少材料用量。

相变潜热与相变温度的测试方法相类似,其原理是利用补偿方法建立热流量随温度或时间的变化曲线。单一 PCM 可以采用 DSC 方法测试分析。但由于 DSC 方法的取样量极少 (<50 mg),而 PCM-O 在取样量少时其测试结果不能代表材料整体的相变潜热,本文介绍一种 PCM-O 相变潜热的平板热流计测量方法,测试装置见图 2。

在 PCM-O 试块的两面施加相同的温度(温度由循环水控制),当整体温度达到平衡后,将试块两边的温度同时升高(或降低)相同的温度(1~2 °C),使用平板热流计测量在重新达到温度平衡整个过程中经过试块表面的总热流量。通过多次改变试块两边的温度,在相变温度±10 °C 的范围内依次

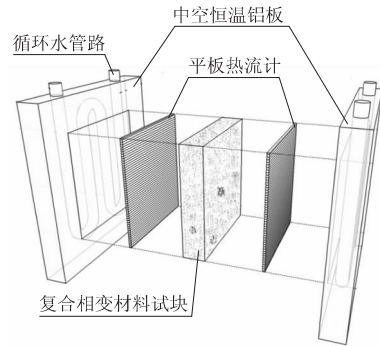


图 2 平板热流计法测试装置示意

测量一系列温度下对应的总热流量,根据热流量计算试块每个阶段升温(或降温)所吸收(或放出)的热量,再扣除热流计和其他材料(如封装材料和保温材料)在此过程中吸收(或放出)的热量,从而可以计算出试块的显热和潜热。

每次升温(或降温)过程中复合相变材料吸收(或放出)的总热量可由式(1)计算得到,将计算得到的每段升温(或降温)的总热量 Q 与每个升温(或降温)阶段对应的温度差 ΔT 作图,可得到试样在整个过程中的吸/放热情况,见图 3。

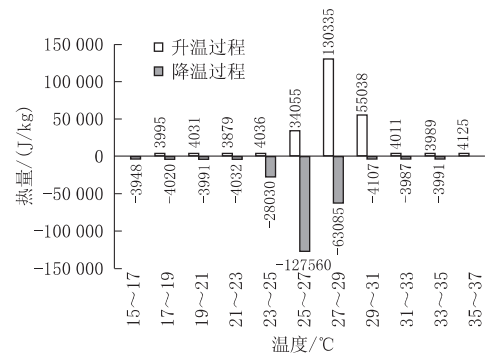


图 3 某 PCM-O 试样的相变潜热测试结果

$$Q = \left[\sum_{i=1}^n \frac{(q_{i,1} - q_{eq,1}) \Delta t A}{m} - C_{p,1} \Delta T \right] + \left[\sum_{i=1}^n \frac{(q_{i,2} - q_{eq,2}) \Delta t A}{m} - C_{p,2} \Delta T \right] - C_o \Delta T \quad (1)$$

式中 h ——升温(或降温)过程中 PCM-O 吸收(或放出)的热量, kJ/kg;

$q_{i,1}, q_{i,2}$ ——2 块平板热流计的测量读数, W/m^2 ;

$q_{eq,1}, q_{eq,2}$ ——2 块平板热流计温度平衡时的基线读数, W/m^2 ;

Δt ——平板热流计测量记录的时间间隔, s;

A ——平板热流计的面积, m^2 ;

m ——试样的质量/kg;

C_{p1}, C_{p2} ——平板热流计的比热容/kJ/(kg·°C);

ΔT ——每段升温/降温的温差/°C;

C_{at} ——其他辅助材料,如试样容器、保温框材料的比热容/kJ/(kg·°C);

n ——测量记录的次数。

1.3 相变循环次数

一个相变循环是指 PCMs 经过一次的融化和凝固的完整过程。在建筑工程中使用 PCM-O 应该承受一定数量的相变循环次数,以保证材料的使用寿命。PCMs 的相变循环次数可以通过 DSC 测试得到,但对于 PCM-O,其样品体积较大,材料内部达到热平衡时间长,DSC 快速升降温的方法不能够使 PCM-O 完成整个相变过程。PCM-O 相变循环次数应采用高低温试验箱法,高低温试验箱设置($T_{pc}-10$ °C)至($T_{pc}+10$ °C)的温度循环(T_{pc} 为相变温度),每经过一定次数的循环后,取出试样对其相变温度范围、潜热和相变材料质量进行分析。

PCM-O 相变循环次数以最大循环次数表示,相比于相变材料初始状态,在经过一定次数的相变循环后,若发生以下任何一种情况,则认为相变材料达到最大循环次数^[8]:

(1)相变潜热下降超过 10%;

(2)对比一定次数的相变循环前后的相变潜热-温度的关系图,当曲线中的相变温度起始点、终止点和最高点中有一个在相变循环前后的偏移超过 1 °C 时;

(3)对于微胶囊封装的相变材料,当其质量在一定次数的相变循环后下降超过 3% 时;对于吸附复合的相变材料,当其质量在一定次数的相变循环后下降超过 10% 时。

1.4 导热系数

导热系数是指在稳定传热条件下,单位厚度的材料、单位温差环境下、单位时间内通过单位面积传递的热量。PCM-O 须具备良好的导热性能以保证其内部温度分布均匀,在蓄热或蓄冷过程中具有较高的传热速度,从而减少蓄热或蓄冷的时间。封装类 PCM-O 的导热系数是指不包括封装等保护层的 PCMs 材料的导热系数,可以采用热线法(Hot wire)进行测试分析;吸附复合类 PCM-O 的导热系数是指复合材料的导热系数,可以采用防护热板法(Guarded Hot Plate)进行测试分析。

1.5 过冷度

液态物质冷却到凝固点以下一定温度时才开始结晶,这种现象称为过冷,凝固温度与过冷点温度之差即为过冷度。相变材料的凝固过程往往存在过冷现象,无机类相变材料过冷度较大,有些高达 10 °C 以上,有机类相变材料的过冷度则小些。相变材料的过冷度会导致蓄冷过程难以及时完成,影响

其使用效果,PCM-O 制备时通过增加成核剂、增稠剂等材料降低过冷度。过冷度也可以通过 T-history 曲线图观察得到,如图 1 所示,该 PCM-O 在凝固前的过冷点温度为 26.0 °C,相变温度为 27.2 °C,则过冷度为 1.2 °C。

1.6 PCM-O 热工性能要求

根据试验研究成果,并参考国内外相关文献,提出 PCM-O 指标要求见表 1。

表 1 PCM-O 热工性能指标值

| 项目 | 室内 | 室外 |
|------------------|-------------------------|-----------|
| 相变温度范围/°C | 蓄热型 18~20; 蓄冷型 24~26 | 隔热型 28~33 |
| 相变潜热/(kJ/kg) ≥ | | 45 |
| 相变循环次数/次 ≥ | | 1000 |
| 导热系数/[W/(m·K)] ≥ | | 0.5 |
| 过冷度/°C ≤ | | 2.0 |

2 物理性能

根据试验研究成果,并参考国内外相关文献,提出 PCM-O 物理性能指标要求。

2.1 密度

作为产品的相变材料一般为封装的或吸附复合板状(或块状)材料,封装材料的密度可以松散堆积密度衡量,根据 PCMs 的性质确定;而板状(或块状)材料的密度可以是体积密度,也可以是面密度,根据复合基材的性质确定。密度和材料的吸水率、强度、导热性能等密切相关。

2.2 抗压强度

对板状(块状)PCM-O,在工程应用时必须具备一定的抗压强度,应该依据使用的部位给出强度指标要求。PCM-O 在墙体使用时,是非承重材料,抗压强度应 ≥ 5.0 MPa;屋面使用时要考虑施工荷载或上人荷载,抗压强度应 ≥ 10.0 MPa。

2.3 断裂荷载

断裂荷载是指板状材料发生断裂时的拉力与断裂横截面积的比值,也称断裂强度。对板状 PCM-O,在工程应用时必须具备一定的断裂荷载(≥ 500 N),减少施工和使用时的破坏。断裂荷载和板材的厚度有关。

3 安全性能

根据试验研究成果,并参考国内外相关文献,提出 PCM-O 安全性能指标要求。

3.1 燃烧性能

燃烧性能是指材料燃烧或遇火时所发生的物理和化学变化,这项性能由材料表面的着火性和火焰传播性、发热、发烟、

炭化、失重以及毒性生成物的产生等特性来衡量,建筑用 PCM-O 大多由有机相变材料和无机基质材料复合而成,应该对 PCM-O 的防火性能提出要求,室内要达到防火 A 级。

3.2 放射性

元素从不稳定的原子核自发地放出射线(如 α 射线、 β 射线、 γ 射线等),逐步衰变形成稳定的元素后停止放射(衰变产物),这种现象称为放射性。相变材料本身没有放射性,PCM-O 的放射性主要来源于复合的无机基质材料,要符合 GB 6566—2010 中对建筑主体材料的规定。

3.3 TVOC 含量

TVOC 是指挥发性有机化合物的总量指标,使用有机物相变材料时会产生一定的挥发性有机化合物,对空气造成一定的污染,由于大多数异味分子来自于挥发性有机化合物,因此可选用控制 TVOC 这个指标来达到控制 PCM-O 挥发性有机化合物污染和异味的目的。室内 TVOC 含量要求 $\leq 0.20 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,室外要求 $\leq 2.00 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

4 结论与展望

相变材料在建筑节能中的应用具有广阔的前景,应该制定相变材料产品控制标准,对材料自身的热物理性能、机械性能、使用寿命、防火性、环保性和经济性等多方面的参数提出合理的性能要求。

此外,PCM-O 的作用在于增加空间或围护结构的蓄热/蓄冷能力,减少使用空间温度的波动,其应用效果需要在 PCM-O 热工性能的基础上,确定合理的评价指标。

(上接第 126 页)

3 如何实现高性能外窗系统

高性能门窗系统区别于普通门窗,不仅在于选用了优质的材料以及材料搭配,而是要将每扇门窗从其设计阶段开始,即根据气候及地域特点的应用需求做了科学的分析与决策,而系统地考虑材料的选用及配置,门窗的加工工艺,过程品质管理,以及安装施工,才能最终实现门窗的高性能。

对于门窗系统的加工,采用规范化的加工设备以及模块化的加工工艺,确保了门窗的加工过程受人为因素的影响降到最低。规范化的加工设备及工艺能够确保加工过程的精密程度,从而能够打造出外形美观,装配精密的门窗产品。

优质的门窗产品只是实现高性能门窗系统的基础,只有采用科学规范的安装施工,才能最终实现门窗系统良好的性能。

参考文献:

- [1] 张仁元.相变储能材料与相变储能技术[M].北京:科学出版社,2009.
- [2] Baetens R, Jelle B P, Gustavsen A. Phase change materials for building applications: A state-of-the-art review[J]. Energy and Buildings, 2010, 42(9): 1361-1368.
- [3] Waqas A, Din Z U. Phase change material(PCM) storage for free cooling of buildings - A review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 18(8): 607-625.
- [4] 张正国,龙娜,方晓明.石蜡/膨胀石墨复合相变储热材料的性能研究[J].功能材料,2009,8(40):1313-1315.
- [5] 杨玉山,董发勤,甘四洋.相变储能混凝土的研究[J].功能材料,2007,38(2):276-278.
- [6] 王立久,孟多.有机相变材料的建筑节能应用和研究[J].材料导报,2009,23(1):97-100.
- [7] Zhang Y P, Jiang Y A. A simple method, the T-history method, for determining the heat of fusion, specific heat and thermal conductivity of phase change materials[J]. Measurement Science and Technology, 1999, 10(3): 201-205.
- [8] Quality & testing specifications for phase change materials (RAL-GZ 896-2013), German Institute for Quality Assurance and Certification, 2013 [EB/OL]. <http://www.pcm-ral.org/pcm/en/quality-testing-specifications-pcm/2017-01-12>. ▲

4 结语

提高节能效果的措施很多而且效果比较明显,而其中最大的薄弱环节是密封性。推拉窗具有很多优点,但是密封性差,严重影响其在节能门窗中的应用。因此,研究提高推拉窗的密封性非常重要,它将对提高整体系统门窗的节能具有重大的意义。

参考文献:

- [1] DGJ 32/J 157—2013 居住建筑标准化外窗系统应用技术规程[S].
- [2] 杨安昌.塑料门窗技术手册[M].北京:机械工业出版社,2010.
- [3] 彭洋,沈佑竹,董军,等.新型铝合金节能窗传热系数和简化计算[J].新型建筑材料,2016(9):111-114. ▲