

## 棕榈酸甲酯/硬脂酸甲酯建筑节能相变材料\*

董凯军<sup>1,2,3</sup>, 管海凤<sup>1,2,3†</sup>, 刘劭博<sup>1,2,3</sup>, 黄志林<sup>1,2,3</sup>, 任俊<sup>4</sup>, 陈喜明<sup>4</sup>

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;

3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640; 4. 深圳市建筑科学研究院股份有限公司, 广东 深圳 518049)

**摘要:** 本文研究一种适用于夏热冬暖地区建筑围护结构的相变材料, 该材料为棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯按一定比例混合而成, 通过 DSC 检测相变温度及相变潜热, 分析棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯不同比例时相变材料的性能。棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯质量比为 4:1 时, 相变材料的熔融温度为 22.4℃, 熔化潜热为 188.7 J/g, 该相变材料综合性能最佳, 相变温度符合夏热冬暖地区建筑围护结构使用要求。将该相变材料与建筑材料结合制得相变墙体材料, 能调控室内温度, 从而降低空调能耗, 在建筑节能领域具有可观的应用前景。

**关键词:** 相变材料; 棕榈酸甲酯; 硬脂酸甲酯; 建筑节能

中图分类号: TK245, TQ2

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.03.008

## Methyl Palmitate/Methyl Stearate Building Energy Saving Phase Change Material

DONG Kai-jun<sup>1,2,3</sup>, GUAN Hai-feng<sup>1,2,3</sup>, LIU Shao-bo<sup>1,2,3</sup>, HUANG Zhi-lin<sup>1,2,3</sup>, REN Jun<sup>4</sup>, CHEN Xi-ming<sup>4</sup>

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

4. Shenzhen Institute of Building Research Co. Ltd, Shenzhen 518049, China)

**Abstract:** This paper studies a phase change material for building envelope in hot summer and warm winter area, which is the mixture of methyl palmitate and methyl stearate with a certain ratio. Phase change temperature and latent heat of phase change material was detected by DSC. When the mass ratio of methyl palmitate and methyl stearate was 4 to 1, the phase transformation temperature of the material was 22.4°C, and the latent heat was 188.7 J/g, which presents the best performance and the phase transition temperature meets the requirements of the building envelope in hot summer and warm winter area. This phase change wall material is prepared by composing of phase change material and building material, which can control indoor temperature and reduce energy consumption of air conditioner. It may have good application prospect in the field of building energy conservation.

**Key words:** phase change materials (PCMs); methyl palmitate; methyl stearate; building energy conservation

## 0 引言

建筑能耗与交通、工业能耗并列为三大能耗, 在我国能源总消耗量中所占的比例从 1978 年的 10% 上升到目前的 27.5% 左右, 一线城市的建筑能耗所占比例甚至超过 40%<sup>[1]</sup>。建筑能耗包括建造能耗、生活能耗、采暖空调能耗等, 其中采暖空调能耗是建筑能耗的重要组成部分, 占 55%。由于建筑采暖

空调能耗源自补偿建筑围护结构的失热或得热量, 因此, 提高建筑围护结构热性能对于维持建筑室内舒适性意义重大。

针对夏热冬暖地区, 由于气候的特殊性, 用于制冷降温的能耗为建筑的主要能耗。目前, 夏热冬暖地区建筑围护结构的节能工作大部分趋向于关注窗户和遮阳等节能技术的提升, 建筑外墙大多数采用自保温技术, 保温系统一般采用蒸压加气混凝土

\* 收稿日期: 2017-01-03 修订日期: 2017-03-28

基金项目: 广东省自然科学基金项目(2015A030310408); 深圳市科技计划项目(20140903152243524); 广东省科技计划项目(2015A040404039)

† 通信作者: 管海凤, E-mail: guanhf@ms.giec.ac.cn

砌块为基层墙体材料，对于建筑围护结构节能技术的研究进展缓慢。相变材料（phase change material, PCM）由于自身的储能特性使其比普通保温隔热材料具有更多的优点，在一定温度范围内，能够以环境和材料的温度差作为推动力改变其物理状态，实现储热或放热。这一储热特性使其在建筑围护结构、供暖储热系统和空调储冷系统等建筑节能方面的应用具有非常广的前景<sup>[2]</sup>。

本文研究一种以棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯为原料，适用于夏热冬暖地区建筑围护结构的相变材料，该相变材料与围护结构结合，利用相变材料较好的蓄热性能增加围护结构的热容，并增加围护结构的传热面积，增加贮能量。当夜间室外气温低于室温时，利用相变墙、相变吊顶等相变建筑构件将冷量贮存起来并在日间释放，可以降低空调系统的冷负荷<sup>[3]</sup>，从而降低建筑能耗；同时，使得房间内的温度更平稳，提高人体舒适度。

本研究在实验的基础上建立混凝土墙体的几何模型，模拟了普通混凝土墙体和相变混凝土墙体在外侧受到恒定热流密度、其余三面绝热的情况下熔化和凝固过程的温度变化。

## 1 棕榈酸甲酯/硬脂酸甲酯相变材料的制备

棕榈酸甲酯（熔点 28.3℃，相变潜热 166.2 J/g，上海一基实业有限公司，分析纯）；硬脂酸甲酯（熔点 38.0℃，相变潜热 170.2 J/g，上海一基实业有限公司，分析纯）。两种材料都具有相变潜热较高、相变过程中体积变化小、与建筑材料融合性好、价格低廉、化学稳定性好等优点。

对于给定气候条件的建筑，合适的相变温度接近该季节的平均室温<sup>[3]</sup>，夏热冬暖地区使用空调的季节平均室温约为 21~25℃。棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯的相变温度均高于夏热冬暖地区建筑围护结构适用的相变温度，不能满足建筑墙体节能的使用要求，不能直接作为应用于建筑围护结构相变材料使用。因此，通过实验配制出相变温度在 21~25℃ 的相变材料，该温度接近平均舒适室温，且高于夜间室内平均温度，从而满足夏热冬暖地区建筑节能材料的需求。

将棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯按照质量比 4:1、3:2、1:1、2:3、1:4 分别加入到三口烧瓶中，放在恒温水浴（宁波新芝生物科技股份有限公司，

SC-20B）中加热，恒温水槽温度设为 60℃；使用电动搅拌器（上海标本模具厂，JB90-SH）搅拌 30 min，搅拌器转速为 100 r/min，充分搅拌混合后冷却至室温，得到不同质量比的棕榈酸甲酯/硬脂酸甲酯相变材料。

## 2 棕榈酸甲酯/硬脂酸甲酯相变材料性能测试

使用差示扫描量热法（DSC Q20，美国 TA 公司）测定棕榈酸甲酯/硬脂酸甲酯相变材料的相变温度和相变潜热<sup>[4]</sup>，测试温度范围为 -50~60℃，温度精确度为 0.1℃，测试结果见表 1 和图 1~图 5。

由图 1 可知，棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯质量比为 4:1 时，相变过程为单一吸收峰，无相分离现象，两种材料完全共熔，相变材料的熔融温度  $T_m$  为 22.4℃，熔化潜热  $H_m$  为 188.7 J/g，其相变温度  $T_m$  为 21.1℃，介于 21~25℃ 之间，且具有足够大的相变潜热，是适宜温度情况下理想的应用于建筑围护结构的相变材料。图 2~图 5 表明，其余四种配比相变材料的相变过程均出现了相分离现象，说明两种材料未完全融合。

表 1 相变材料的相变温度和相变潜热

Table 1 Phase transformation temperature and latent heat of phase change materials

棕榈酸甲酯 硬脂酸甲酯（质量比）	硬脂 酸甲酯（质量比）	熔融温度 /	结晶温度 /	相变潜热 /(J/g)
4	1	22.4	21.1	188.7
3	2	21.7	22.2	186.8
1	1	15.2	24.0	177.7
2	3	22.3	24.6	184.1
1	4	15.3	24.1	164.8

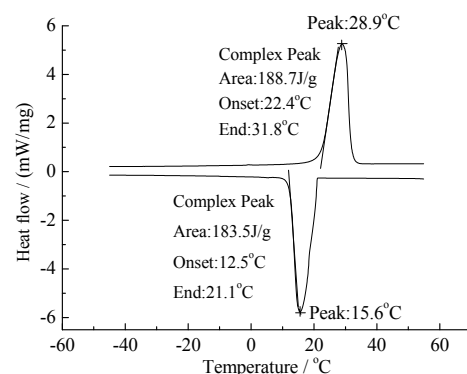


图 1 相变材料 DSC 测试图 (4:1)

Fig. 1 DSC curves of phase change material (4:1)

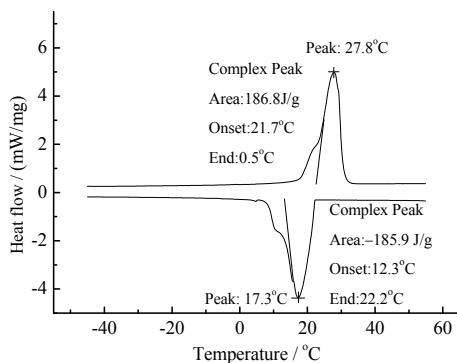


图 2 相变材料 DSC 测试图 (3:2)

Fig. 2 DSC curves of phase change material (3:2)

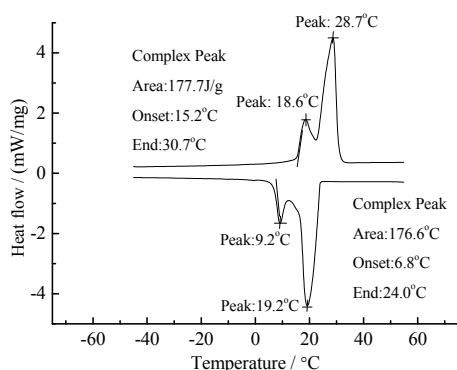


图 3 相变材料 DSC 测试图 (1:1)

Fig. 3 DSC curves of phase change material (1:1)

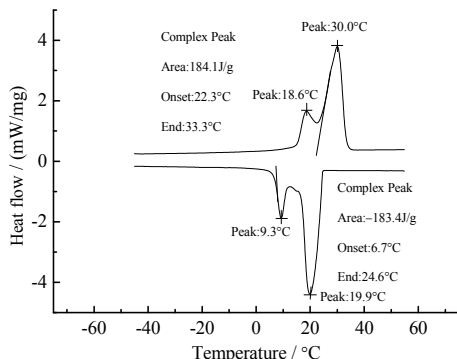


图 4 相变材料 DSC 测试图 (2:3)

Fig. 4 DSC curves of phase change material (2:3)

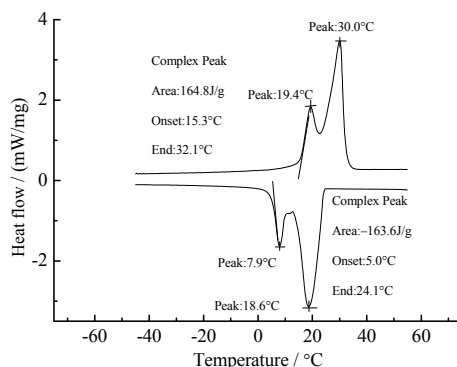


图 5 相变材料 DSC 测试图 (1:4)

Fig. 5 DSC curves of phase change material (1:4)

### 3 相变材料与围护结构的复合及应用

目前,相变材料和围护结构的复合主要包括直接混合、浸泡和封装三种<sup>[5]</sup>。FELDMAN 等<sup>[6]</sup>1991年在石膏板中混入相变材料制成相变石膏板,贮能量提高十倍,在白天最大能降低室温 4℃。HEIM 等<sup>[7]</sup>对墙体内表面使用相变石膏板的建筑进行了模拟,结果表明可降低冬季采暖能耗约 90%。封装包括宏观封装和微胶囊封装,直接封装是直接相变材料装在适宜的容器中,微胶囊封装是将相变材料先分散为固态或液态的球形微小颗粒,再在表面封装上一层性能稳定的高分子薄膜,得到微囊包封相变材料再与建筑材料复合<sup>[8]</sup>。ZHANG 等<sup>[9]</sup>开发了将石蜡宏观封装后的相变框架墙,表面热流最大减小 38%。FARID 等<sup>[10]</sup>采用微胶囊技术封装  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  制备相变储能地板,相变蓄热地板比普通地板的表面温度波动较小,热舒适性较好。浸泡法由于相变材料多年使用后可能出现渗漏问题而较少应用<sup>[11]</sup>。

根据前人研究的经验,结合本研究相变材料的特性,采用直接混合法或者宏观封装法将制得的相变材料与围护结构进行复合。具体如下:

(1) 将上文制得的棕榈酸甲酯/硬脂酸甲酯相变材料(质量比 4:1)直接混合在建筑材料中制成相变墙板。如图 1 所示,相变材料发生相变反应吸收热量,可降低建筑室内温度波动幅度,改善室内环境的热舒适度;提高建筑围护结构的隔热能力,降低建筑室内热负荷,从而减少空调系统的投资、运行和维护费用;对室外热量向室内的传递起到一定的延迟和衰减作用。



图 6 相变材料宏观胶囊

Fig. 6 Composite phase change material macro capsule

(2) 将上文制得的棕榈酸甲酯/硬脂酸甲酯相变材料(质量比 4 : 1)用宏观胶囊进行封装,如图 6 所示。应用到建筑内墙板、吊顶等建筑材料中,如图 7 所示,当室内温度高于相变材料的相变温度时,相变墙板中的相变材料发生相变,吸收房间里多余的冷量,当室内温度低于相变温度时,相变材料发生相变,又释放出储存的冷量,可以降低空调系统的冷负荷。

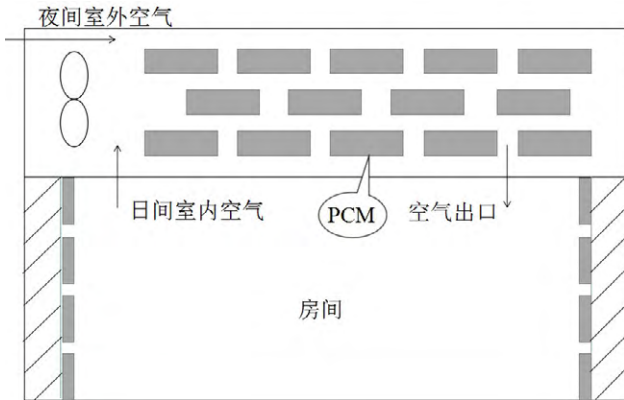


图 7 相变吊顶/相变墙体示意图  
Fig. 7 Schematic diagram of phase change suspended ceiling and phase change wall

下文将对相变材料与围护结构进行复合后的墙体进行模拟,比较相变混凝土墙体和普通混凝土墙体的温度变化情况。

## 4 物理模型模拟

### 4.1 物理模型

建立相变混凝土墙体模型,建模工具使用 Gambit 6.2.3,模拟计算软件为 Fluent 6.2.3。墙体厚

表 2 墙体材料的物性参数

Table 2 Physical properties of wall materials

材料	相变温度/ °C	相变潜热/( J/g)	密度/(kg·cm <sup>-3</sup> )	导热系数/(W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	比热容/(J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
棕榈酸甲酯/硬脂酸甲酯相变材料	22.4	188.7	861.7	0.155	2490
混凝土	-	-	2165.0	1.100	380

注:棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯质量比为 4 : 1。

### 4.2 数学模型

基于上述物理模型的假设和 Fluent 凝固/融化模型的基本理论建立数学模型。不考虑相变材料内部对流换热,因此方程均为能量方程。根据体积平均理论,可知加入相变材料墙体能量方程为:

度为 25 mm,中间夹层为相变材料层,厚度为 5 mm,相变材料层两侧均为混凝土层,厚度为 10 mm。相变材料是棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯按照质量比 4 : 1 制备,墙体材料的物性参数见表 2。

相变混凝土墙体示意图见图 8,左侧是热流密度为 100 W/m<sup>2</sup>的恒热流,墙体上下侧及右侧绝热。普通混凝土墙体则不添加相变材料。对模型做出如下假设:

- (1) 相变材料各向同性;相变材料融化后的流体为不可压缩牛顿流体,密度符合 Boussinesq 假设;
- (2) 不考虑固液两相密度差诱发的流动;
- (3) 忽略相变材料由于发生相变而引起的速度变化以及表面张力的影响;
- (4) 相变材料物性参数在各相中不随温度变化。

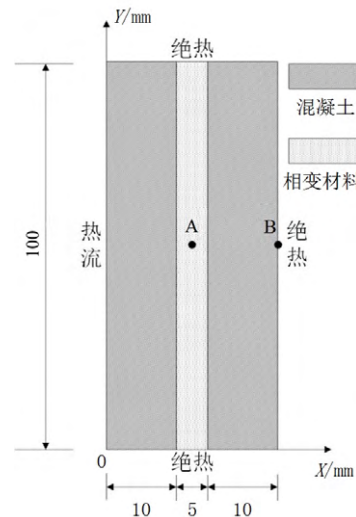


图 8 相变混凝土墙体示意图  
Fig. 8 Schematic diagram of phase change wall

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \{ \epsilon [\gamma \rho_l H_l + (1-\gamma) \rho_s H_s] + (1-\epsilon) \rho_g H_g \} = \nabla \cdot (\lambda_{\text{eff}} \nabla T)$$

没有加入相变材料的普通墙体能量方程为:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} [ \epsilon \rho_k H_k + (1-\epsilon) \rho_g H_g ] = \nabla \cdot (\lambda_{\text{eff}} \nabla T)$$

其中当量导热系数为：

$$\lambda_{\text{eff1}} = \varepsilon [\gamma \lambda_l + (1 - \gamma) \lambda_s] + (1 - \varepsilon) \lambda_g, \\ \lambda_{\text{eff2}} = \varepsilon \lambda_k + (1 - \varepsilon) \lambda_g$$

初始边界条件为： $T(x, y, 0) = T_{\text{init}}$

边界条件如下：

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0 \quad \tau > 0; y = 0, y = y1 \\ -\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = q \quad \tau > 0; x = 0 \\ \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad \tau > 0; x = x1$$

### 4.3 数值模拟结果

图 9、图 10 分别为墙体内 A ( $x = 12.5 \text{ mm}$ ,  $y = 50 \text{ mm}$ ) B ( $x = 25 \text{ mm}$ ,  $y = 50 \text{ mm}$ ) 两点融化过程的温度分布图。普通混凝土墙体的温度始终高于相变混凝土墙体的温度。在起始阶段，两墙体的温差范围在 5 K 以内，经过 2000 s 后，相变墙体开始进入相变阶段，温度基本不变，而普通混凝土墙体的温度则随着时间一直上升，相变混凝土墙体与普通混凝土墙体之间的温差不断增大。

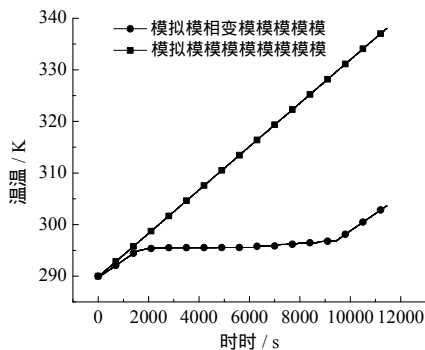


图 9 A 点融化温度曲线图  
Fig. 9 Melting temperature diagram of point A

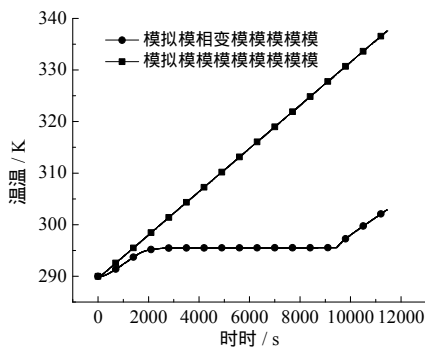


图 10 B 点融化温度曲线图  
Fig. 10 Melting temperature diagram of point B

图 11 和图 12 分别为墙体内 A、B 两点凝固过程的温度分布图。普通混凝土墙体的温度始终低于相变混凝土墙体的温度。在起始阶段，两墙体的温差范围在 5 K 以内，经过 2000 s 后，相变墙体开始进入相变阶段，温度基本不变，而普通混凝土墙体的温度则随着时间一直下降，相变混凝土墙体与普通混凝土墙体之间的温差不断增大。

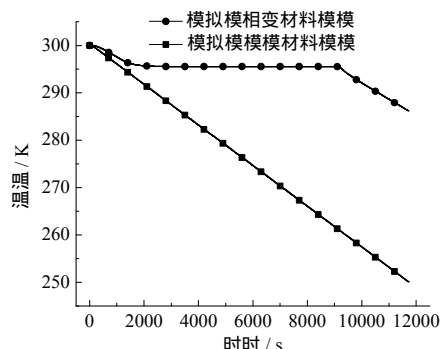


图 11 A 点凝固温度曲线图  
Fig. 11 Coagulation temperature diagram of point A

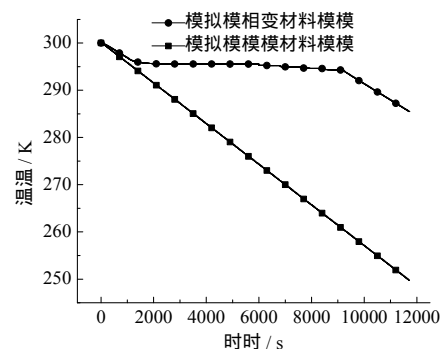


图 12 B 点凝固温度曲线图  
Fig. 12 Coagulation temperature diagram of point B

棕榈酸甲酯/硬脂酸甲酯相变材料加入到墙体中能显著增加墙体热阻，阻碍外界热流量对墙体温度的影响，相变材料在相变过程中吸收热量，并储存潜热，墙体温度基本保持不变。因此在相变材料发生相变的过程中，相变混凝土墙体有利于降低建筑室内温度波动幅度，改善室内环境的热舒适性，降低建筑室内热负荷，从而减少空调系统的投资、运行和维护费用。

## 5 结 论

本文以棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯为原料制得应用于夏热冬暖地区建筑建筑围护结构的相变材料。

采用差示扫描量热仪分析相变材料的相变温度和相变潜热，由相图分析得知，当棕榈酸甲酯和硬脂酸甲酯质量比为 4 : 1 时，相变材料的熔融温度为 22.4 ℃，熔化潜热为 188.7 J/g。该二元相变材料在建筑节能领域可用于建筑墙体或者吊顶等。但该相变材料在建筑节能工程中得到实际应用，还需要对许多问题作更深入的研究，今后研究需要解决的主要问题有：

(1) 相变材料与围护结构复合后的应用性能研究；

(2) 针对不同的室内外环境条件，长期使用过程中材料的物理化学性状稳定性的提升研究；

(3) 在掺入相变材料多次储能/释能循环后的劣化和相变物质与基体材料的相容性、防火、污染问题研究。

#### 参考文献：

- [1] 住房和城乡建设部标准定额研究所. 公共建筑能耗标准研究[S]. 2014: 5.
- [2] 张寅平, 胡汉平, 孔祥东. 相变储能-理论和应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996: 11.
- [3] 张云坤, 刘东. 蓄能、热回收技术及其在空调工程中的应用[J]. 节能技术, 2003, 21(3): 28-30. DOI: 10.3969/j.issn.1002-6339.2003.03.013.
- [4] 张玉辉, 刘海波, 赵丰东. 探讨用差示扫描量热法(DSC)测量相变材料相变温度和相变焓[J]. 中国建材科技, 2006, 15(4): 35-37. DOI: 10.3969/j.issn.1003-8965.2006.04.011.
- [5] HAWES D W, FELDMAN D, BANU D. Latent heat storage in building materials[J]. Energy and buildings, 1993, 20(1): 77-86. DOI: 10.1016/0378-7788(93)90040-2.
- [6] FELDMAN D, BANU D, HAWES D, et al. Obtaining an energy storing building material by direct incorporation of an organic phase change material in gypsum wallboard[J]. Solar energy materials, 1991, 22(2/3): 231-242. DOI: 10.1016/0165-1633(91)90021-C.
- [7] HEIM D, CLARKE J A. Numerical modelling and thermal simulation of PCM-gypsum composites with ESP-r[J]. Energy and buildings, 2004, 36(8): 795-805. DOI: 10.1016/j.enbuild.2004.01.004.
- [8] 毛华军, 晏华, 谢家庆. 微胶囊相变材料研究进展[J]. 功能材料, 2006, 37(7): 1022-1026. DOI: 10.3321/j.issn:1001-9731.2006.07.002.
- [9] ZHANG M, MEDINA M A, KING J B. Development of a thermally enhanced frame wall with phase-change materials for on-peak air conditioning demand reduction and energy savings in residential buildings[J]. International journal of energy research, 2005, 29(9): 795-809. DOI: 10.1002/er.1082.
- [10] FARID M, KONG W J. Underfloor heating with latent heat storage[J]. Proceedings of the institution of mechanical engineers, part A: journal of power and energy, 2001, 215(5): 601-609. DOI: 10.1243/0957650011538839.
- [11] SCHOSSIG P, HENNING H M, GSCHWANDER S, et al. Micro-encapsulated phase-change materials integrated into construction materials[J]. Solar energy materials and solar cells, 2005, 89(2/3): 297-306. DOI: 10.1016/j.solmat.2005.01.017.

#### 作者简介：

董凯军(1971-), 男, 博士, 教授级高工, 主要从事建筑节能和空调节能技术的研究。

管海凤(1979-), 女, 硕士, 助理研究员, 主要从事建筑节能材料的研究和开发。