

DOI:10.3969/j.issn.1674-1951.2020.04.003

# 四元硝酸盐/MCM41 多孔复合蓄热材料的制备及稳定性研究

Study on preparation for quaternary nitrates/MCM41 porous composite  
heat-storage material and its stability

李进<sup>1</sup>, 王峰<sup>1,2\*</sup>, 张世广<sup>1</sup>, 吴玉庭<sup>3</sup>  
LI Jin<sup>1</sup>, WANG Feng<sup>1,2\*</sup>, ZHANG Shiguang<sup>1</sup>, WU Yuting<sup>3</sup>

(1. 内蒙古工业大学 能源与动力工程学院, 呼和浩特 010051; 2. 内蒙古工业大学 太阳能应用技术工程中心,  
呼和浩特 010051; 3. 北京工业大学 环境与能源工程学院, 北京 100124)

(1. College of Energy and Power Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China; 2. Engineering  
Center of Solar Energy Utilization Technology, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China;  
3. College of Environmental and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

**摘要:** 为获得稳定性良好的复合蓄热材料, 以四元硝酸盐为相变材料, MCM41 为基体材料, 按照四元硝酸盐与 MCM41 不同质量配比, 制备得到四元硝酸盐/MCM41 多孔复合蓄热材料。经过 100 次热循环试验后验证了复合材料的化学稳定性及热稳定性。X 射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)表征结果表明, 复合材料在热循环前后化学组分没有变化, 具有较好的化学稳定性。差示扫描量热法(DSC)曲线分析结果表明, 复合材料熔点、熔化潜热值在热循环实验前后变化不大, 热稳定性较好。复合材料密度随四元硝酸盐比例增加而增大, 抗压强度在四元硝酸盐与 MCM41 质量比为 6:4 时最大。结合材料的热物性及密度和抗压强度参数, 认为四元硝酸盐与 MCM41 质量比为 6:4 时是最优配比。

**关键词:** 四元硝酸盐; MCM41; 相变; 多孔复合材料; 化学稳定性; 热稳定性; 熔化潜热; 蓄热

**中图分类号:** TK 512 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-1951(2020)04-0017-06

**Abstract:** To obtain a composite heat-storage material with good stability, quaternary nitrates/MCM41 porous composite heat-storage material was prepared with quaternary nitrates as its phase change material and MCM41 as its matrix material. The chemical and thermal stability of the composite material with different mass ratios of quaternary nitrates to MCM41 was verified by 100 thermal cycling experiments. XRD and FT-IR characterization results indicated that the chemical composition of the composite material was unchanged after the experiments and was of positive chemical stability. Its DSC curves showed that the melting point and latent heat of fusion after the thermal cycling experiments were similar with that before the experiments, which confirmed the good thermal stability of the composite material. The density of the composite material was increased with the growth of quaternary nitrate's mass ratio, and its compressive strength was maximum when the mass ratio of quaternary nitrate to MCM41 was 6:4. Considered the thermal properties, density and compressive strength of the composite material comprehensively, the optimal mass ratio for quaternary nitrate to MCM41 is 6:4.

**Keywords:** quaternary nitrates; MCM41; phase change; porous composite material; chemical stability; thermal stability; melting latent heat; heat storage

## 0 引言

储热技术是一项有效提高能量利用率的重要技术。在诸多的蓄热材料中, 熔融盐因其成本低、

使用范围广、储热密度高等优点常常被应用于太阳能热发电系统、工业余热回收利用和建筑节能中<sup>[1]</sup>。但熔融盐在使用过程中容易发生泄漏, 高温腐蚀性强, 长期使用会对设备造成损坏。因此很多研究者对复合蓄热材料开展大量研究。目前主要以陶瓷基<sup>[2-3]</sup>、硅藻土<sup>[4-5]</sup>、膨胀石墨<sup>[6]</sup>以及硅基材料<sup>[7-8]</sup>等为基体材料制备复合蓄热材料。文献[4]制备的 NaNO<sub>3</sub>/硅藻土基复合相变储热材料, 经过 100 次热

收稿日期: 2020-01-10; 修回日期: 2020-03-20  
基金项目: 风能太阳能利用技术教育部重点实验室开放基金  
(2017MS04); 内蒙古自然科学基金(2019MS05071);  
国家自然科学基金(51966012)

循环试验后仍然具有较好的稳定性。文献[5]以硅藻土为基材吸附硝酸锂( $\text{LiNO}_3$ ),也得到稳定性较好的相变复合材料,其负载量可达60%。文献[1,6]制备了多种多孔复合相变材料(硬脂酸-乙酰胺/膨胀石墨、五水合硫代硫酸钠/二氧化硅等)并系统研究了材料的热物性及化学稳定性。

对复合材料中的相变材料部分来说,单一熔融盐作为相变材料熔点较高,导致其应用范围窄,而多元混合硝酸盐可以有效降低熔点且具有较大的温度范围和潜热<sup>[9]</sup>。文献[10-11]配制的二元混合硝酸盐及四元混合硝酸盐熔点低、分解温度、平均比热和导热系数都较高。文献[3]以二元、三元碳酸盐为相变材料,氧化镁为基体材料,添加了石墨后,复合材料的比热和潜热值均随着混合碳酸盐含量的增加而提高。文献[12]利用真空浸渗法制备了硝酸钠-硝酸钾/碳化硅复合蓄热材料,其相变潜热为72.8 J/g。文献[13]利用四元硝酸盐 $\text{LiNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$ - $\text{KNO}_3$ - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 为相变材料,硅酸钙为基体,得到具有较宽使用温度范围、较低熔点的复合材料。因此以熔融盐为相变材料,通过引入基体材料,可以得到多种复合相变材料而材料热物性的改变,使得复合材料拥有更宽泛的使用范围,降低了熔融盐的腐蚀性和使用过程中的泄漏。

在众多的基体材料中,以介孔材料为基材进行功能材料的组装引起越来越多的关注。将相变材料组装到高比表面积、孔道有序、孔径可调的介孔材料中,形成具有新物理或化学特性的复合材料,成为研究复合相变材料技术发展的一个新方向<sup>[8]</sup>。文献[7-8,14-15]在以介孔MCM41及SBA-15为基材的复合相变材料的相变及热输运过程方面进行了大量研究,得到了介孔结构的热传递机理以及介孔结构参数对材料热物性的影响规律等结果。

本文以介孔硅基的代表性材料,具有六方长程有序的MCM41为基体,选取四元混合硝酸盐按照一定质量配比为相变材料,制备了四元硝酸盐/MCM41复合相变蓄热材料。采用X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、差示扫描量热法(DSC)等方法对样品进行表征,分析了复合材料的化学组分及热物性,经过热循环试验考察了复合材料的化学稳定性及热稳定性。

## 1 试验材料和方法

### 1.1 四元熔盐制备

试验所用硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、硝酸钾( $\text{KNO}_3$ )、硝酸钙( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ )、亚硝酸钠( $\text{NaNO}_2$ )试剂均为分析纯,MCM41平均孔径2.6 nm。

按一定质量比称取上述4种硝酸盐放入烘箱中干燥后,用超声波粉碎机进行混合搅拌,然后倒入坩埚放置于马弗炉内,以10 K/min的升温速率升温至500 ℃,保持恒温2 h,待自然冷却后得到四元硝酸盐。

### 1.2 多孔复合材料制备

将上述制备得到的四元熔盐用超声速粉碎机进行粉碎至样品细度为100~200目。分别按一定质量比将四元硝酸盐和MCM41进行机械混合,然后用压力机压制成型,压力50 MPa,保压60 s,成型后样品直径12.5 mm,高2.5 mm。再将样品放入马弗炉中分2步煅烧:首先以10 ℃/min的升温速率升至150 ℃,之后再以20 ℃/min的速率升至500 ℃并保持恒温1 h。最终冷却后得到四元硝酸盐/MCM41多孔复合蓄热材料(以下简称复合材料)。

在试验中发现,四元硝酸盐与MCM41的质量比为1:9,2:8时,无法压制成型,而质量比为9:1,8:2时,在烧结过程中样品存在泄漏现象,这是由于四元硝酸盐的比例过大,不仅超出了MCM41载体的吸附能力,而且在相变过程中体积变大,造成了过多的熔盐与载体分离。而质量比为3:7,4:6时,复合材料热物性较差,明显低于四元硝酸盐,故最后选取质量比为5:5,6:4,7:3时合成的复合材料做热物性分析。

### 1.3 测试与分析条件

复合材料的热物性使用同步热分析仪测量分析。测量时采用氮气气氛升温速率10 ℃/min,材料的熔化潜热、熔点等根据DSC曲线计算分析得到。利用XRD仪和FT-IR仪对材料化学组分和官能团进行表征。密度测试采用ZMD-1密度仪,抗压强度试验采用无衬垫仲裁试验方法。热循环试验过程如下:将制备得到的样品放置在马弗炉中,并以10 ℃/min的升温速率升温至550 ℃,保持恒温1 h,然后自然冷却至室温,此为1个热循环。文中选取100次热循环后的样品进行讨论。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热循环前后化学稳定性分析

#### 2.1.1 XRD分析

复合材料(以四元硝酸盐与MCM41质量比为6:4的样品为例)热循环前后的XRD谱图如图1所示。从图中可以看出复合材料的主要化学组分包含四元硝酸盐中的K( $2\theta=19.0^\circ, 23.5^\circ, 27.3^\circ$ ),Na( $2\theta=29.3^\circ, 47.9^\circ$ )及Ca( $2\theta=34.0^\circ$ )元素,以及MCM41的主要元素Si( $2\theta=38.9^\circ$ )的存在( $\theta$ 为入射X射线与晶面的夹角,又称布拉格角)。

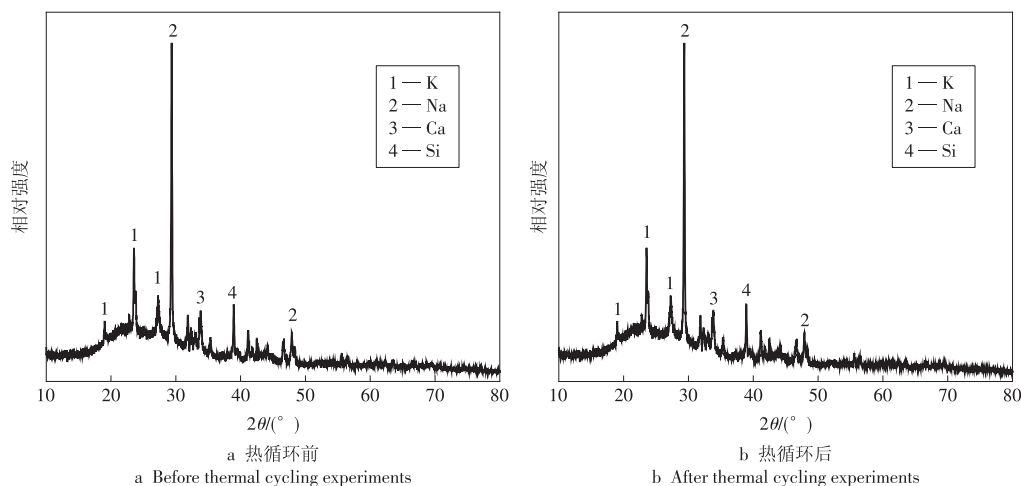


图1 四元硝酸盐/MCM41 复合材料XRD谱图

Fig. 1 XRD patterns of the quaternary nitrates/MCM41 composite material

对比图1 a,b可以看出,复合材料经热循环试验后XRD谱图中各特征峰没有发生改变,因此该复合材料具有较好的化学稳定性。

### 2.1.2 FT-IR 分析

热循环试验前后复合材料(以四元硝酸盐与MCM41质量比为6:4的样品为例)的FT-IR图如图2所示。由于 $\text{NO}_3^-$ 基本以正三角形的空间构型存在,因此,在图2中可以看出 $\text{NO}_3^-$ 的反对称伸缩振动的强谱带( $1353\text{ cm}^{-1}$ )和1个较弱的面外弯曲振动( $837\text{ cm}^{-1}$ 处),证明复合材料体系中硝酸盐的存在。在 $1089\text{ cm}^{-1}$ 位置的Si-O-Si的反对称伸缩振动强吸收带和在 $800\text{ cm}^{-1}$ 处及 $781\text{ cm}^{-1}$ 处出现的Si-O-Si对称伸缩振动发生分裂,以及其在 $696\text{ cm}^{-1}$ 处出现的不对称变角的振动频率,都证明了复合材料中MCM41的存在。对比热循环前后的曲线可知,复合材料中官能团基本没有明显变化,化学稳定性良好。

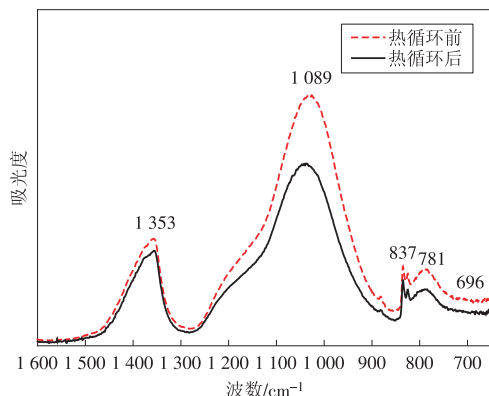


图2 四元硝酸盐/MCM41 复合材料FT-IR图

Fig. 2 FT-IR spectrum of the quaternary nitrates/MCM41 composite material

## 2.2 热循环前后热物性分析

### 2.2.1 DSC 分析

四元硝酸盐的DSC曲线如图3所示,热循环试

验前后不同配比的四元硝酸盐/MCM41复合材料的DSC曲线如图4所示。所有材料在图中均出现2个熔融峰,这是由于四元硝酸盐为非共晶盐所致。通过分析DSC曲线可分别得到样品的熔点和熔化潜热,具体数值见表1。其中熔化潜热值依据以下公式计算<sup>[16]</sup>,

$$\Delta h = \varphi \Delta h_p, \quad (1)$$

式中: $\Delta h$ 为复合材料的熔化潜热值, $\text{J/g}$ ;  $\varphi$ 为复合材料中相变材料的含量,%; $\Delta h_p$ 为相变材料的熔化潜热值, $\text{J/g}$ 。

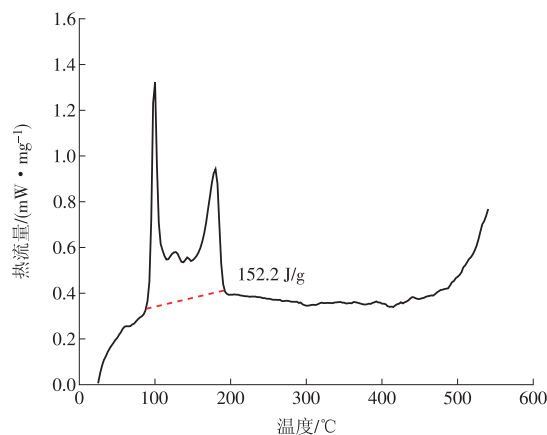


图3 四元硝酸盐的DSC曲线

Fig. 3 DSC curve of quaternary nitrates

由图3计算分析得到四元硝酸盐熔点为 $89.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,熔化潜热为 $152.2\text{ J/g}$ 。图4的DSC曲线计算分析得出:与MCM41形成复合相变材料后,相变材料的熔点均略高于四元硝酸盐,而熔化潜热值都低于四元硝酸盐(见表1)。这是由于基体材料MCM41不是相变材料,且多孔的内部结构阻碍了热量的传递。

比较不同配比的复合材料(图4 a,c,e)表明,相变材料四元硝酸盐的比例越高,熔化潜热越大。四

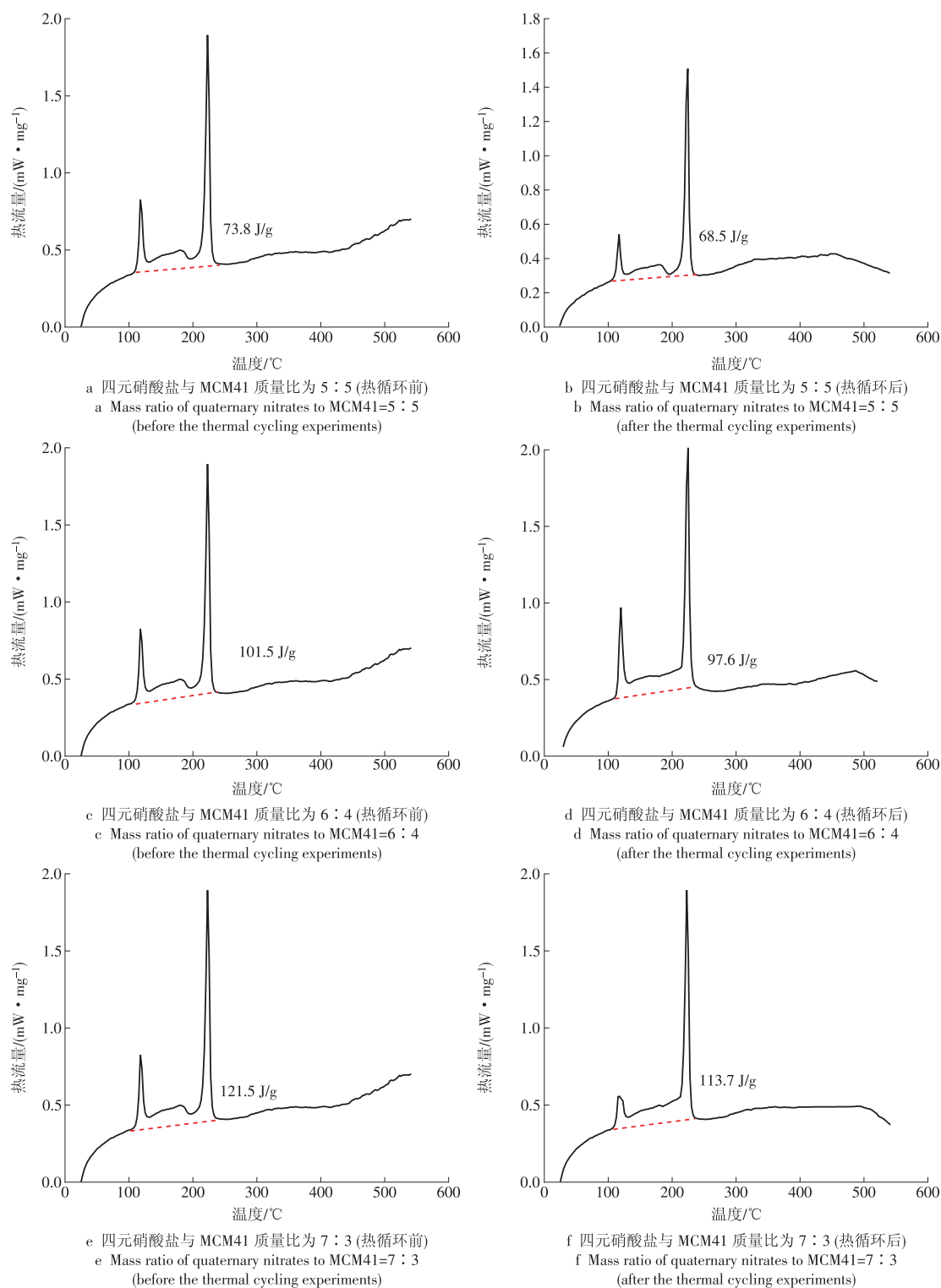


图4 热循环前后不同质量配比的四元硝酸盐/MCM41复合材料的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of quaternary nitrates/MCM41 composite material with different mass ratios before and after the thermal cycling experiments

元硝酸盐与MCM41的质量比为5:5,6:4,7:3时,熔化潜热分别为73.8,101.5,121.5 J/g,即材料的熔化潜热取决于相变材料的含量。但熔点变化不大,说明MCM41的介孔结构对其初熔过程影响不大。

以相同配比的复合材料为研究对象,对比样品热循环试验前后的结果(图4 a与b,c与d,e与f)发现,复合材料的熔点变化不大,均略有升高,但是熔

化潜热都有降低,分别由73.8,101.5,121.5 J/g降低为68.5,97.6,113.7 J/g,究其原因可能是原样品中含有少量吸附水,在多次热循环试验后被去除造成一定偏差。与表1中样品的熔化潜热计算值比较,比例为5:5的复合材料实测值低于计算值。这应该是由于多孔结构的MCM41材料本身潜热值低,不利于热传导,复合材料中的相变芯材比例小,导



表 1 热循环前后不同质量配比的四元硝酸盐/MCM41 复合材料的熔点及熔化潜热

Tab. 1 Melting point and latent heat of quaternary nitrates/MCM41 composite material with different mass ratios before and after the thermal cycling experiments

四元硝酸盐与 MCM41 质量比	熔点/℃		熔化潜热/(J·g <sup>-1</sup> )		
	热循环 前	热循环 后	热循环 前	热循环 后	计算值
5:5	105.7	110.4	73.8	68.5	76.1
6:4	109.5	110.7	101.5	97.6	91.3
7:3	109.3	113.1	121.5	113.7	106.5

致整体复合材料潜热值低造成的。当相变材料比例增大为 6:4 和 7:3 时,复合材料的潜热值高于计算值。由此可见,相变材料与载体的质量配比是复合材料热物性的关键因素。

2. 2. 2 密度和抗压强度

密度的大小和导热系数密切相关,抗压强度的大小直接影响复合材料机械性能的好坏。图 5 为复合材料的密度和抗压强度随四元硝酸盐配比变化的曲线。如图 5 所示,复合材料的密度随着四元硝酸盐配比的增加而升高,当四元硝酸盐配比达到 7 时(即四元硝酸盐与 MCM41 质量比为 7:3),复合材料密度达到最大值 1.87 g/cm<sup>3</sup>。该结果说明作为相变材料的四元硝酸盐都填充到 MCM41 孔隙中,造成复合材料密度变大。

由图 5 可知,复合材料的抗压强度随四元硝酸盐配比的增加呈现先增大后减小的趋势。当四元硝酸盐配比为 6 时,即四元硝酸盐与 MCM41 质量比为 6:4,抗压强度达到最大值 5.7 MPa。这是由于复合材料中相变材料制备时经过烧结冷却过程,填充到介孔材料 MCM41 孔隙中的四元硝酸盐越多,二者之间作用力越紧密,因而抗压能力越强,这与密度曲线得到结果保持一致。但质量比为 7:3 时,抗压强度却明显下降,这种现象可能归因于复合材料中的相变材料与载体在烧结过程中存在正负两方面的影响:二者配比在一定范围内,四元硝酸盐在高温下成为液相,由于黏性流动和毛细管的作用,加快了传质过程,促进了复合材料的烧结,使得烧结后样品更加致密,抗压强度更高,如质量比为 7:3 至 6:4 的样品;另一方面,过多的液相会增加固体颗粒扩散的自由程,不利于 MCM41 颗粒间隙成孔结构对液相的吸附,同时液相的熔融盐转变为固相时体积收缩,会在烧结样品内部产生空洞缺陷。因此推测当质量比为 6:4 时,介孔材料 MCM41 内部有序的六方结构的孔道应趋于饱和,当过多的相变材料被载体吸附时,可能会吸附到 MCM41 颗粒与颗粒之间的

间隙孔,即此时 MCM41 对四元硝酸盐的吸附不仅包括载体骨架内吸附,也存在于 MCM41 颗粒表面的吸附,这种情况造成了整体的复合材料虽然密度增大,但是抗压强度明显下降的结果。

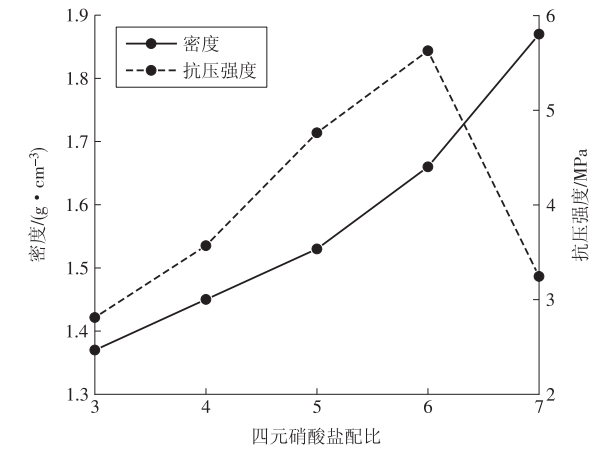


图 5 复合材料密度/抗压强度随四元硝酸盐 配比变化的曲线

Fig. 5 Density/compressive strength of the composite material varying with the ratio of quaternary nitrates

结合以上复合材料的热物性参数及密度和抗压强度试验结果,最终选择四元硝酸盐与基体材料 MCM41 的质量比 6:4 为最优配比。

2. 2. 3 失重率分析

采用四元硝酸盐与 MCM41 的质量比为 6:4 时得到的复合材料为样品,在 500 ℃高温条件下分别进行热循环 0,10,20,30,50,70,100 次后,对所得样品称重后按式(2)计算失重率,计算所得数据见表 2。

失重率 =  $\frac{W - W_0}{W} \times 100\%$ , (2)

式中:W 为复合材料的初始样品质量,g;W<sub>0</sub>为复合材料经过热循环试验后的样品质量,g。

表 2 经过多次热循环实验后样品的失重率

Tab. 2 Weight loss rate of samples after thermal cycling experiments %

热循环次数	0	10	20	30	50	70	100
失重率	0	20.23	20.80	21.20	21.31	21.34	21.36

当热循环在 0~50 次之间时失重率的变化较大,热循环 50 次之后,失重率变化趋于稳定,从 21.31% (50 次)增加到 21.36% (100 次)。因此证明本文选用 100 次热循环后的样品进行上述分析合理。

3 结论

本文以四元硝酸盐为相变材料,选用介孔材料 MCM41 为基体,制备得到四元硝酸盐/MCM41 多孔复合蓄热材料。经过失重率分析,选取 100 次热循环为试验条件,考察复合材料的热稳定性,结果

如下。

(1)对比热循环试验前后样品的 XRD 及 FT-IR 结果表明样品化学组分、官能团没有变化,化学稳定良好。

(2)DSC 分析结果表明四元硝酸盐和 MCM41 质量比为 5:5,6:4,7:3 的样品熔点和熔化潜热值在热循环试验前后变化不大,说明复合材料的热稳定性良好。

(3)复合材料的密度及抗压强度试验结果表明四元硝酸熔盐和 MCM41 质量比为 7:3 时复合材料密度最大;质量比为 6:4 时抗压强度最好。而二者熔点与熔化潜热值较接近,虽然配比为 6:4 的复合材料热物性略低于配比为 7:3 的样品,但综合考虑以上因素优选配比为 6:4 的样品。

#### 参考文献:

- [1]刘臣臻,饶中浩.相变储能材料与热性能[M].徐州:中国矿业大学出版社,2019.
- [2]PETRI R J, CLAAR T D, ONG E T. High-temperature salt/ceramic thermal storage phase - change media [C]//18th IECEC Proceedings. New York: American Institute of Chemical Engineerings, 1983: 1769-1774.
- [3]桑丽霞,李锋.碳酸盐复合蓄热材料的制备及热物性研究[J].化工学报,2018,69(S1):129-135.  
SANG Lixia, LI Feng. Study on preparation and thermal properties of carbonates composite heat storage materials[J]. CIESC Journal, 2018, 69(S1): 129-135.
- [4]秦月.硅藻土基中高温复合相变储能材料工艺及性能的研究[D].北京:中国地质大学,2014.
- [5]QIAN T, LI J, MIN X, et al. Diatomite: A promising natural candidate as carrier material for low, middle and high temperature phase change material[J]. Energy Conversion & Management, 2015, 98(7): 34-45.
- [6]ZHANG S, WU W, WANG S. Preparation, thermal properties and thermal reliability of a novel mid-temperature composite phase change material for energy conservation [J]. Energy, 2017, 130: 228-235.
- [7]黄丛亮,冯妍卉,张欣欣,等.介孔材料MCM-41的导热研究[J].物理学报,2011,60(11):425-432.  
HUANG Congliang, FENG Yanhui, ZHANG Xinxin, et al. Thermal conductivity of mesoporous material MCM-41 [J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(11): 425-432.
- [8]冯妍卉,冯黛丽,张欣欣.介孔复合材料的相变及热输运特性[M].北京:科学出版社,2019.
- [9]AKTAY K S D C, TAMME R, MÜLLER-STEINHAGEN H. Thermal Conductivity of high - temperature multicomponent materials with phase change [J]. International Journal of Thermophysics, 2008, 29(2): 678-692.
- [10]吴玉庭,王涛,马重芳,等.二元混合硝酸盐的配置及性能[J].太阳能学报,2012,33(1):152-156.  
WU Yuting, WANG Tao, MA Chongfang, et al. Preparation and experimental study of binary nitrate salts [J]. Journal of Solar Energy, 2012, 33(1): 152-156.
- [11]韩燕,吴玉庭,马重芳.混合硝酸盐热物性对比分析[J].储能科学与技术,2019,8(6):1224-1229.  
HAN Yan, WU Yuting, MA Chongfang. Comparative analysis of thermophysical properties of mixed nitrates [J]. Energy Storage Science and Technology, 2019, 8 (6) : 1224-1229.
- [12]LI Y, GUO B, HUANG G, et al. Characterization and thermal performance of nitrate mixture/SiC ceramic honeycomb composite phase change materials for thermal energy storage [J]. Applied Thermal Engineering, 2015, 81 (2): 193-197.
- [13]ZHU J, LENG G, YE F, et al. Form-stable LiNO<sub>3</sub>-NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub>-Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/calcium silicate composite phase change material (PCM) for mid - low temperature thermal energy storage [J]. Energy Conversion and Management, 2015, 106: 165-172.
- [14]袁海波.介孔二氧化硅负载十七烷的复合相变材料热特性的影响[D].北京:北京科技大学,2015.
- [15]冯黛丽,冯妍卉,石珺.介孔复合材料声子输运的格子玻尔兹曼模拟[J].物理学报,2016,65(24):1-7.  
FENG Daili, FENG Yanhui, SHI Jun. Lattice Boltzmann model of phonon heat conduction in mesoporous composite material [J]. Acta Physica Sinica, 2016, 65(24): 1-7.
- [16]XIAO M, FENG B, GONG K. Preparation and performance of shape stabilized phase change thermal storage materials with high thermal conductivity [J]. Energy Conversion & Management, 2002, 43(1): 103-108.

(本文责编:张帆)

#### 作者简介:

李进(1994—),男,吉林白城人,在读硕士研究生,从事储热材料研究工作(E-mail:782363799@qq.com)。

王峰(1981—),女,内蒙古包头人,副教授,工学博士,从事储热材料及储热利用技术方面的研究工作(E-mail:wangfeng@imut.edu.cn)。

张世广(1995—),男,河北石家庄人,在读硕士研究生,从事储热技术研究工作(E-mail:1160807926@qq.com)。

吴玉庭(1970—),男,河北井陉人,研究员,博士生导师,工学博士,主要从事高温高热流传热蓄热、低品位能源高效热功转换、先进制冷技术、太阳能热发电等方向的研究(E-mail:wuyuting@bjut.edu.cn)。