



(21)申请号 201710869036.7

(22)申请日 2017.09.22

(71)申请人 武汉科技大学

地址 430081 湖北省武汉市青山区和平大道947号

(72)发明人 李享成 石宇恒 陈平安 朱伯铨

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 42222

代理人 张火春

(51)Int.Cl.

C09K 5/06(2006.01)

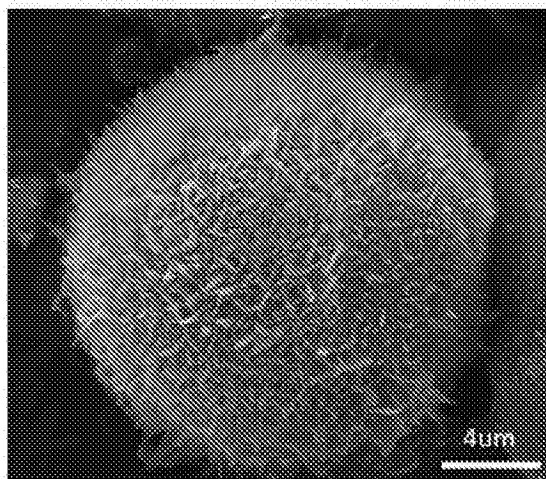
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种高温微胶囊铝硅合金相变材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种高温微胶囊铝硅合金相变材料及其制备方法。其技术方案是：将铝硅合金在0.5~2MPa条件下煮沸0.1~5h,过滤,在50~200℃条件下干燥12~24h;再将干燥后的铝硅合金置入高温炉中,在含氧气氛下,以1~30℃/min的速率升温至700~1100℃,保温0.5~6h,随炉冷却;出炉,超声波分散,在50~100℃条件下干燥,制得高温微胶囊铝硅合金相变材料。所述铝硅合金:Al含量为60~95wt%,Si含量为5~40wt%;粒径为1~100 μm,纯度大于95wt%。本发明具有工艺简单和成本低的特点,所制备高温微胶囊铝硅合金相变材料粒径小、使用温度高和储能密度大。



1. 一种高温微胶囊铝硅合金相变材料的制备方法,其特征在于所述制备方法是:将铝硅合金在0.5~2MPa条件下煮沸0.1~5h,过滤,在50~200℃条件下干燥12~24h;再将干燥后的铝硅合金置入高温炉中,在含氧气氛下,以1~30℃/min的速率升温至700~1100℃,保温0.5~6h,随炉冷却;出炉,超声波分散,在50~100℃条件下干燥,制得高温微胶囊铝硅合金相变材料。

2. 按照权利要求1所述的高温微胶囊铝硅合金相变材料的制备方法,其特征在于所述铝硅合金:Al含量为60~95wt%,Si含量为5~40wt%;粒径为1~100μm,纯度大于95wt%。

3. 按照权利要求1所述的高温微胶囊铝硅合金相变材料的制备方法,其特征在于所述水为去离子水、双蒸水和超纯水中的一种。

4. 按照权利要求1所述的高温微胶囊铝硅合金相变材料的制备方法,其特征在于所述的含氧气氛为氧气、空气中的一种或两种的混合气体。

5. 一种高温微胶囊铝硅合金相变材料,其特征在于所述高温微胶囊铝硅合金相变材料是根据权利要求1~4项中任一项所述高温微胶囊铝硅合金相变材料的制备方法所制备的高温微胶囊铝硅合金相变材料。

一种高温微胶囊铝硅合金相变材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于相变储能材料技术领域。尤其涉及一种高温微胶囊铝硅合金相变材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 相变材料(phase change materials,PCMs)或称为相变储能材料,它属于能源材料的范畴,广泛应用于建筑、纺织和太阳能发电,在能源储存领域受到了越来越多的关注。因为铝基金属材料特别是铝硅合金材料具备合适的相变温度、较高的储能密度、良好的热稳定性和优异的导热性,十分适合做太阳能发电的储能材料。但像其他金属基材料一样,高温下的液相具备强烈的腐蚀性,而且伴随较高的体积膨胀,因此寻求合适的封装材料显得十分重要。硅合金相而微胶囊相变材料将微胶囊技术引入相变材料,增大了传热面积,防止了相变物质与周围环境的反应,控制了相转变时PCMs的体积变化,提高了相变材料的使用效率,具有广阔的应用前景。

[0003] 国内有关高温相变胶囊材料的制备方法有:

“一种偶联剂改性含铝合金制备核壳结构复合相变材料的方法”(CN 102746831 A),该方案先使用仲丁醇铝制备氧化铝溶胶,并用硅烷耦合剂对铝硅合金粉末进行表面改性。然后将其与氧化铝溶胶混合凝胶,经过热处理后得到核壳结构产品,但成本高昂,难以大规模生产并应用。

[0004] “一种高温金属相变储热材料及制备方法”(CN 103273062 A),该方案将铜基金属相变材料进行除油、酸洗处理后,放入滚镀硬铬装置中镀铬后取出;清洗、酸洗后放入滚镀镍装置中镀镍,得到直径约为0.1-6mm、壳层厚度约为10-4000um的核壳材料。但铜基的储能密度要远小于铝基,其潜热值难以提高。

[0005] “一种核壳结构的高温相变蓄热材料制备方法”(CN 106367035 A),该方案首先取 CH_3COONa 、 AlCl_3 和 NaOH 分别溶于无水乙醇,然后将 AlCl_3 乙醇溶液和 NaOH 乙醇溶液同时滴入 CH_3COONa 乙醇溶液中,将混合物转移到高压反应釜中加热,冷却后将沉淀物过滤洗涤、干燥、焙烧,得到 Al_2O_3 包覆 NaCl 的产品;但选择性差、包覆率低和工艺不易控制。

[0006] “一种核壳结构纳米高温储热材料、其制备方法及其用途”(CN 103509528 A),该方案先用银将铜包覆制得 Cu/Ag 纳米颗粒,然后用 SiO_2 包覆 Cu/Ag 纳米颗粒制得 Cu/Ag-SiO_2 纳米颗粒,最后将 Cu/Ag-SiO_2 纳米颗粒中的银去除得到 Cu/SiO_2 纳米高温储热材料。但产物潜热值较低,而且成本非常高。

[0007] “一种无机非金属包壳高温相变储热微胶囊及其制备方法”(CN 105855537 A),该方案将直径为500-2000um的金属相变材料微球装入高温流化床化学气相沉积装置,反应气体采用丙烯和氩气的混合气体,热处理后在金属球表面生成密度为 $0.5-1.5/\text{cm}^3$ 的疏松热解炭层;然后将高温流化床化学气相沉积装置的反应气体切换为丙烯和氩气的混合气体,热处理后可以在表面获得密度为 $1.8-2/\text{cm}^3$ 的致密热解炭层,最后降温并将气体切换成氩气,得到产品。但工艺流程繁杂和过程控制性差。

[0008] 国外有关高温相变胶囊材料的研究有：

如采用了勃姆石化铝硅合金的方法(T. Nomura, N. Sheng, C. Zhu, G. Saito, D. Hanzaki, T. Hiraki, T. Akiyama, Microencapsulated phase change materials with high heat capacity and high cyclic durability for high-temperature thermal energy storage and transportation, Applied Energy, 188 (2017) 9-18),经过纯氧气气氛热处理后形成了 α - Al_2O_3 包覆铝硅合金的微胶囊相变材料;但纯氧气气氛危险系数高,高温下难以推广使用。

[0009] 还有采用硼酸盐玻璃作为壳层材料、硝酸盐和金属铅作为相变材料和使用手工玻璃吹制的方法(P. Gimenez-Gavarrell, S. Fereres, Glass encapsulated phase change materials for high temperature thermal energy storage, Renewable Energy, 107 (2017) 497-507),首先制备出了空心玻璃球,然后填入液相的相变材料后封口,该方法制备的球体直径约为20mm,相变温度为300-400℃,采用透明壳层能够观察其相变过程中的物态变化。但该方法手工操作,可控性和可重复性差,不具备大规模生产价值。

[0010] 再如Mathur(Mathur, A., Kasetty, R., Oxley, J., Mendez, J. & Nithyanandam, K. Using encapsulated phase change salts for concentrated solar power plant. Energy Procedia 49, (2013) 908-915)同样采用了硝酸盐作为相变材料,使用牺牲聚合物的方法,在壳层和核之间留下了空位,用以抵消相变过程中产生的体积膨胀,但其技术并未提到胶囊的储能密度,不具有工业推广价值。

发明内容

[0011] 本发明旨在克服现有技术缺陷,任务是提供一种工艺简单和成本低的制备高温微胶囊铝硅合金相变材料的方法;用该方法制备的高温微胶囊铝硅合金相变材料粒径小、使用温度高和储能密度大。

[0012] 为实现上述目的,本实验所采用的技术方案是:将铝硅合金在0.5~2MPa的条件下煮沸0.1~5h,过滤,在50~200℃条件下干燥12~24h;再将干燥后的铝硅合金置入高温炉中,在含氧气氛下,以1~30℃/min的速率升温至700~1100℃,保温0.5~6h,随炉冷却;出炉,超声波分散,50~100℃条件下干燥,制得高温微胶囊铝硅合金相变材料。

[0013] 所述铝硅合金:Al含量为60~95wt%,Si含量为5~40wt%;粒径为1~100 μm ,纯度大于95wt%。

[0014] 所述水为去离子水、双蒸水和超纯水中的一种。

[0015] 所述的含氧气氛为氧气、空气中的一种或两种的混合气体。

[0016] 由于采取上述技术方案,本发明于现有技术相比具有以下积极效果:

本发明采用了煮沸铝硅合金的方法,使合金表面形成勃姆石(AlOOH),勃姆石在热处理过程中转变成 α - Al_2O_3 ,防止了铝硅液相大量的泄露,少部分泄露的铝硅合金被氧化并固定在壳层表面,在铝硅合金的表面形成了新的 α - Al_2O_3 壳层,所制得的高温微胶囊铝硅合金相变材料能有效地防止铝硅液相凝聚成团,而单纯的加热铝硅合金而不煮沸的工艺会导致热处理后的试样在高温下凝聚严重,无分散性。

[0017] 本发明只需要将铝硅合金加热煮沸、过滤、干燥和热处理,故工艺简便,成本低廉;所制备的高温微胶囊铝硅合金相变材料粒径为1~100 μm ,储能密度最大为200J/g,故粒径

小和储能密度大,具有较高的工业推广价值。

[0018] 因此,本发明具有工艺简单和成本低的特点,所制备高温微胶囊铝硅合金相变材料粒径小、使用温度高和储能密度大。

附图说明

[0019] 图1是本发明所制备的一种高温微胶囊铝硅合金相变材料的XRD图;

图2是图1所示高温微胶囊铝硅合金相变材料的SEM图;

图3是图1所示高温微胶囊铝硅合金相变材料截面的SEM图;

图4是图1所示高温微胶囊铝硅合金相变材料的DSC-TG图。

具体实施方式

[0020] 以下结合具体实施方式对本发明作进一步的描述,并非对其保护范围的限制。

[0021] 本具体实施方式中,所述铝硅合金:Al含量为60~95wt%,Si含量为5~40wt%;粒径为1~100 μm ,纯度大于95wt%。实施例中不再赘述。

[0022] 实施例1

一种高温微胶囊铝硅合金相变材料及其制备方法。本实施例所述制备方法是:将铝硅合金在0.5~2MPa的条件下煮沸0.1~2h,过滤,在50~200℃条件下干燥12~24h;再将干燥后的铝硅合金置入高温炉中,在含氧气氛下,以1~15℃/min的速率升温至700~950℃,保温0.5~3h,随炉冷却;出炉,超声波分散,50~100℃条件下干燥,制得高温微胶囊铝硅合金相变材料。

[0023] 所述水为去离子水。

[0024] 所述的含氧气氛为氧气。

[0025] 本实施例所制备的高温微胶囊铝硅合金相变材料:粒径为1~100 μm ,储能密度为50~130J/g。

[0026] 实施例2

一种高温微胶囊铝硅合金相变材料及其制备方法。本实施例所述制备方法是:将铝硅合金在0.5~2MPa的条件下煮沸1~3h,过滤,在50~200℃条件下干燥12~24h;再将干燥后的铝硅合金置入高温炉中,在含氧气氛下,以5~20℃/min的速率升温至750~1000℃,保温1.5~4h,随炉冷却;出炉,超声波分散,50~100℃条件下干燥,制得高温微胶囊铝硅合金相变材料。

[0027] 所述水为双蒸水。

[0028] 所述的含氧气氛为空气。

[0029] 本实施例所制备的高温微胶囊铝硅合金相变材料:粒径为1~100 μm ,储能密度为100~180J/g。

[0030] 实施例3

一种高温微胶囊铝硅合金相变材料及其制备方法。本实施例所述制备方法是:将铝硅合金在0.5~2MPa的条件下煮沸2~4h,过滤,在50~200℃条件下干燥12~24h;再将干燥后的铝硅合金置入高温炉中,在含氧气氛下,以10~25℃/min的速率升温至800~1050℃,保温2.5~5h,随炉冷却;出炉,超声波分散,50~100℃条件下干燥,制得高温微胶囊铝硅合金

相变材料。

[0031] 所述水为超纯水。

[0032] 所述的含氧气氛为氧气和空气的混合气氛。

[0033] 本实施例所制备的高温微胶囊铝硅合金相变材料：粒径为 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，储能密度为 $120\sim 200\text{J/g}$ 。

[0034] 实施例4

一种高温微胶囊铝硅合金相变材料及其制备方法。本实施例所述制备方法是：将铝硅合金在 $0.5\sim 2\text{MPa}$ 的条件下煮沸 $3\sim 5\text{h}$ ，过滤，在 $50\sim 200^\circ\text{C}$ 条件下干燥 $12\sim 24\text{h}$ ；再将干燥后的铝硅合金置入高温炉中，在含氧气氛下，以 $15\sim 30^\circ\text{C/min}$ 的速率升温至 $850\sim 1100^\circ\text{C}$ ，保温 $3.5\sim 6\text{h}$ ，随炉冷却；出炉，超声波分散， $50\sim 100^\circ\text{C}$ 条件下干燥，制得高温微胶囊铝硅合金相变材料。

[0035] 所述水为去离子水。

[0036] 所述的含氧气氛为空气。

[0037] 本实施例所制备的高温微胶囊铝硅合金相变材料：粒径为 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，储能密度为 $80\sim 160\text{J/g}$ 。

[0038]

本具体实施方式于现有技术相比具有以下积极效果：

本具体实施方式采用了煮沸铝硅合金的方法，使合金表面形成勃姆石(AlOOH)，勃姆石在热处理过程中转变成 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，防止了铝硅液相大量的泄露，少部分泄露的铝硅合金被氧化并固定在壳层表面，在铝硅合金的表面形成了新的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 壳层，所制得的高温微胶囊铝硅合金相变材料能有效地防止铝硅液相凝聚成团，而单纯的加热铝硅合金而不煮沸的工艺，会导致热处理后的试样在高温下凝聚严重，无分散性。

[0039] 本具体实施方式所制备的微胶囊相变材料如附图所示，图1是实施例4制备的一种高温微胶囊铝硅合金相变材料的XRD图；图2是图1所示高温微胶囊铝硅合金相变材料的SEM图；图3是图1所示高温微胶囊铝硅合金相变材料截面的SEM图；图4是图1所示高温微胶囊铝硅合金相变材料的DSC-TG图。从图1可以看出：所制品主要成分为 Al ， Si 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ；从图2和图3可以看出，所制品的显微形貌为球形，粒径约为 $10\mu\text{m}$ ，粒径小，表面由片状的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 构成，内容物为单质 Al 和 Si ；由截面可以看出壳层厚度约为 300nm ，因此储能密度大。从图4可以看出，所制品在DSC-TG的测量过程中，质量维持不变，说明包覆良好，无泄漏。由吸热曲线可以得出产品的相变温度为 580°C ，故使用温度高；同时也可以计算出产品的潜热值，为 $80\sim 200\text{J/g}$ ，故储能密度大。

[0040] 本具体实施方式只需要将铝硅合金加热煮沸、过滤、干燥和热处理，故工艺简便，成本低廉；所制备的高温微胶囊铝硅合金相变材料粒径为 $1\sim 100\mu\text{m}$ ，储能密度最大为 200J/g ，故粒径小和储能密度大，具有较高的工业推广价值。

[0041] 因此，本具体实施方式具有生产过程简便和成本低廉的特点，用该方法制备的微胶囊相变材料粒径小、使用温度高和储能密度大。

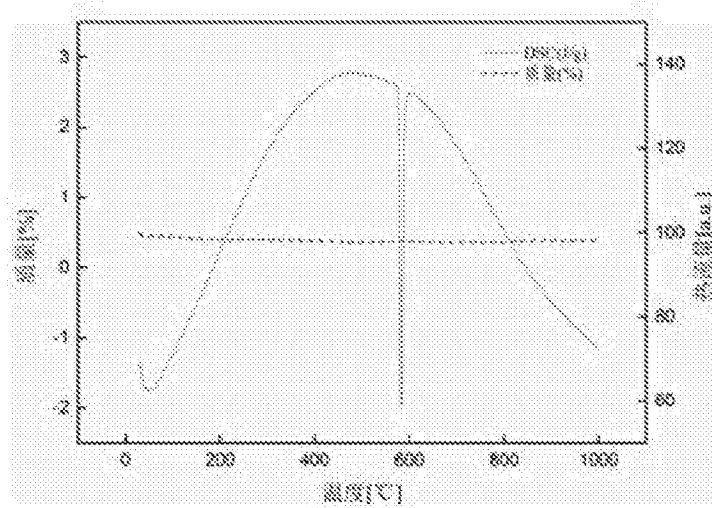


图1

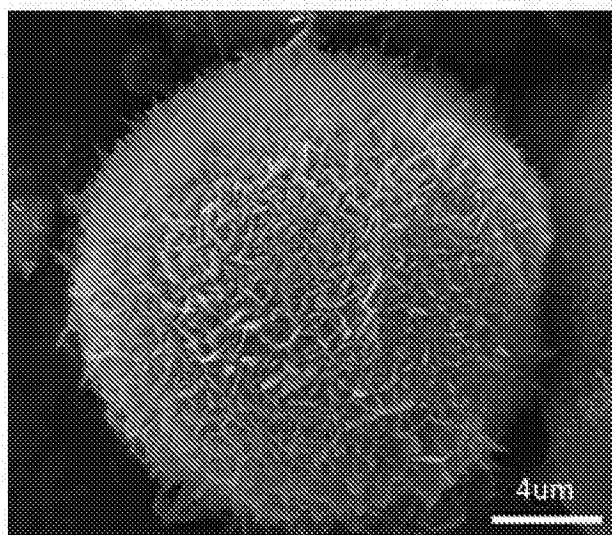


图2

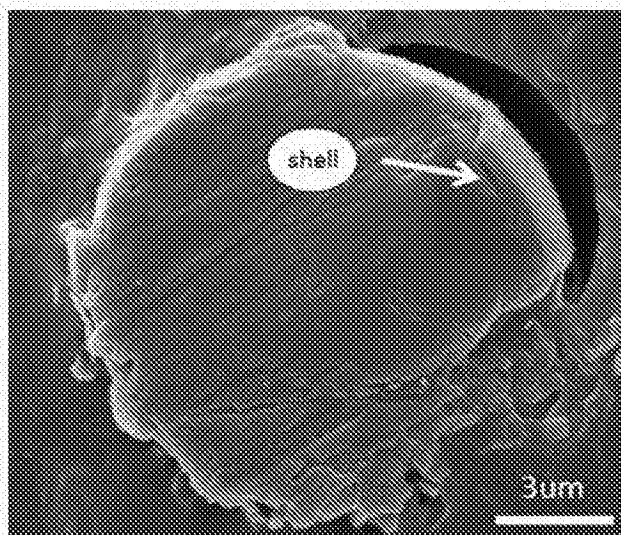


图3

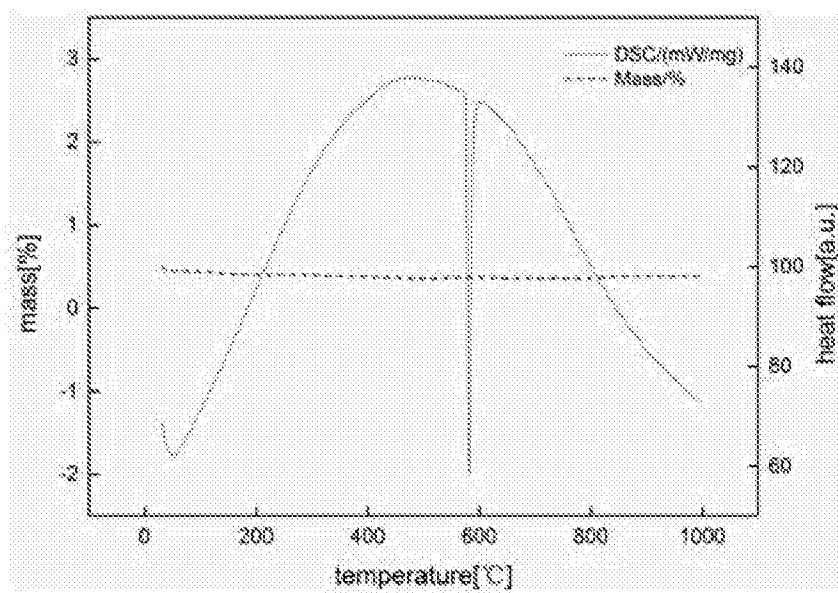


图4