

行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

包覆混合 PCM 膠囊的製備與其共晶點變化之探討

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC94-2216-E-034-003-

執行期間：94 年 08 月 01 日至 95 年 07 月 31 日

執行單位：中國文化大學紡織工程學系

計畫主持人：張志鵬

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 95 年 10 月 27 日

包覆混合 PCM 膠囊的製備與其共晶點變化之探討

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 94-2216-E-034-003-

執行期間：2005 年 08 月 01 日至 2006 年 07 月 31 日

計畫主持人：張志鵬

共同主持人：

計畫參與人員：周東鴻、林育彥、林逸瑋、陳忠益、高韻琳、張毓鼎

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

- 赴國外出差或研習心得報告一份
- 赴大陸地區出差或研習心得報告一份
- 出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份
- 國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、列管計畫
及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：中國文化大學紡織工程學系

中華民國九十五年十月二十八日

中文摘要

本研究針對含 12 個結晶水之磷酸氫鈉($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$)與 10 個結晶水之硫酸鈉($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)兩種高儲能性相變化材料以不同比率混合而得之共晶儲能材料進行熱力分析。接著添加少許鹽類化合物，嘗試改變相變材料的凝固溫度。最後添加凝集劑觀察相分離情形。將前述所得最後配比之共晶相變化材料以界面縮合聚合法製備相變材料微膠囊，文中探討包覆方法的製造條件，目的在建立合理的製程。所製得之共晶材料與微膠囊包覆後之樣本經由 DSC 儀器測試其液化溫度、共晶溫度及潛熱值，並經由掃描式電子顯微鏡(SEM)觀測，驗證此種包覆方法可以完整的包覆相變化材料，並經由傅立葉轉換紅外線光譜儀(FTIR)進行結構鑑定，粒徑分析儀測定微膠囊粒徑大小，差分掃描熱卡計(DSC)與熱重損失儀(TGA)進行熱性質的測試。結果顯示，共晶組成約為 40wt%，共晶溫度約為 25.1°C。添加鹽類可降低材料之凝固點，加入陰離子凝集劑或陰離子混合陽離子之凝集劑可明顯的改善相分離現象。以界面縮合聚合法製造的相變材料微膠囊具有良好的相變潛熱吸收及儲存功能。而在環境溫度 0°C 下，將相變化材料進行蓄熱性能測試，凝固溫度隨著增加鹽類添加量可降至越低，當添加過多時，會產生嚴重的過冷現象而縮短恆溫時間。

關鍵字：相變材料，共晶溫度，微膠囊包覆、熱性質

Abstract

The eutectic compound we discussed in this study were $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mixtures. The solid temperature could be changed by add a lot of chemical compound of salts, a lot of thickeners to improve the situation of phase separated. Microencapsulated phase-change materials were prepared by interfacial polycondensation. The process parameters of the microcapsule were studied. The samples of liquid temperature, eutectic temperature and latent heat value of eutectic compound and after microencapsulated were measured by DSC. Microstructure and chemical composition of the microcapsules were characterized by SEM and FTIR, size and weight lost were measured by Mastersizer and TGA. The results reveal that the eutectic composition were 40wt%，the eutectic temperature were 25.1°C. The solid temperature could be lowered by add chemical compound of salts. The situation of phase separate could be improved by add anion and anion mixture cation thickeners. The good microencapsulation can be achieved by interfacial polycondensation. The liquid temperature can be lowered when increase the weight of salts, which setting the temperature at 0°C. There will have a serious super cooling to shorten the constant temperature time when added too much salts.

Keywords: PCM, Eutectic temperature, Microencapsulation, Thermal properties

1、前言

儲能材料 (Energy Storage Materials, ESM) 即為具有高潛熱值的材料，如無機鹽類、有機鹽類及某些烴類氧化物和氟化物等，特別是一些無機鹽的結晶水鹽類 (inorganic salt hydrate)，其除了具有較高潛熱值特性外，並且其凝固點的溫度範圍廣大，可運用於各種不同的儲能系統。利用無機鹽水合物(即帶結晶水之無機鹽)、無機鹽與水溶液或二種以上之無機鹽水合物混合溶液，在形成固液相平衡時，其共晶物組成具有低共晶溫度點(eutectic point)及高潛熱值(latent heat)之性能，且此種共晶物具有恆溫融化的特性，可以保持環境長期之定溫，為良好之儲能材料。然而大部分的儲能材料都會有不理想的相分離(Phase Separation)現象及過冷現象(Super cooling)。為了改善在 PCMs 使用時的相分離現象，通常是在容器中加入一個攪拌的設備，使其不斷攪拌而獲得較穩定的狀態；但我們無法在使用中加入一個攪拌設備，所以此種解決方法對於共晶蓄冷材料方面來說是較不合乎實際。

先前文獻中之實驗曾試圖針對溶液的物理性質方面改善，添加凝集劑(Thickener)來促使溶液的濃度變高，讓結晶鹽類在水溶液中呈現均勻懸浮的狀態，進而改善相分離的情況。如圖 4 上所示即為產生相分離現象之配方，可以看到上方與下方有明顯分層的狀態。而圖 4 下為經過同樣時間久置之配方，但其並未產生相分離現象，還是十分清澈。因此，將蓄冷材料製成膠狀，除了具有前面提到關於製作成本的優點之外，還可以改善其相分離現象。

為求得最高效果的能量儲存，必須使用具有較大的固液體潛熱值及有效共晶溫度範圍之材料。相關此方面的共晶溫度及固液體潛熱值之測量，可以經由熱示差掃描熱量計(Differential Scanning Calorimetry, DSC)量測而獲得。

2、研究方法

2-1 樣本製造

首先將 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 配製各種不同之組成，進行DSC熱力分析，然後依照DSC量測所得到的結果繪製二元成分系相圖。然後添加不同比率之陰離子、陽離子等凝集劑別於 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 與共晶成分組成中，進行DSC熱力分析。最後添加不同比率之 K_2CO_3 、 KNO_3 、 NaCl 、 NaNO_3 等鹽類分別於 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 與共晶成分組成中，進行DSC熱力分析。

2-2 放熱性能測試設備與放熱評估方法

本實驗設置目的是為了測試儲能材料之放熱能力，其機構如圖 1 所示。操作程序為：首先將待測樣本置於一般恆溫水槽中加熱，溫度設定必需超過材料本身的熔點，使樣本呈現液相狀態。接著將放熱性能測試槽之溫度，經由循環冷凍機將外槽溫度控制在 0°C ，然後迅速將樣本從恆溫水槽取出並置入測試槽中，開始記錄樣本溫度之變化。所測得之結果如圖 2 所示。

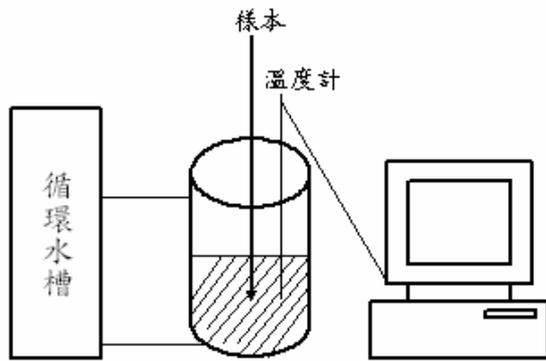


圖 1 放熱性能測試示意圖

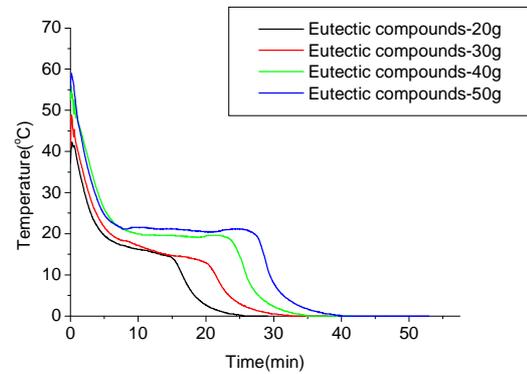


圖 2 環境溫度 0°C 下蓄能材料之放熱性能測試

3、結果與討論

3-1 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 相圖探討

圖 3 為由 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 兩種無機鹽結晶水所構成之二成份系相圖，建構相圖資料是經由 DSC 量測樣本的共晶溫度及液化溫度所得到之結果，組成成分從 0%~100%，其中 0% 表示的為使用純 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，100% 表示所使用的樣本為純 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。由圖可知，共晶組成約為 40wt%，共晶溫度約為 25.1°C 附近。

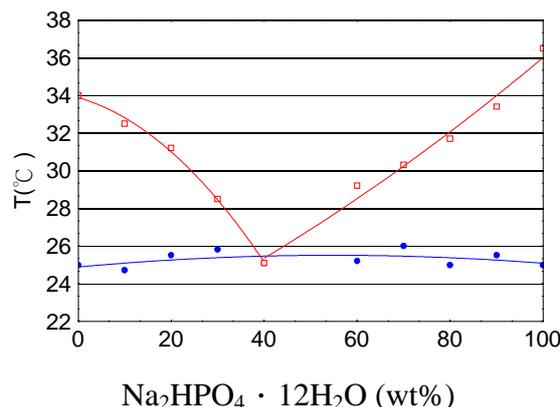


圖 3 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 二成份系相圖 ●- Liquid temperature □-Eutectic temperature

3-2 添加不同凝集劑對相分離的影響

一般的共晶蓄冷材料通常都有相分離的現象產生，造成使用上的不方便，而且會對本研究後續微膠囊包覆情況有所影響，因為在微膠囊包覆中，芯材(Core)必須要在均勻的狀態下進行包覆作用，如果不均勻的話，則會導致製造出來微膠囊與芯材本身的性質有所差異。因此，為了改善在共晶蓄冷材料使用時的相分離現象與防止製造微膠囊時芯材之性質改變，本研究嘗試添加陽離子、陰離子、丙烯酸、碳酸甲基纖維凝集劑以改善相分離的現象，並以 DSC 量測其熱性質，以利接下來微膠囊的製作。

圖 4 上為未添加凝集劑之 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 圖示，圖中可以明顯觀察出嚴重的相分離現象發生。圖下為添加凝集劑於共晶成分經過靜置 2 星期後之圖示，圖中可以觀察出加入凝集劑可明顯改善相分離現象。其中，當加入陰離子或陰離子混合陽離子於 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 與共晶成份當中皆可明顯的改善相分離現象。添加凝集劑於共晶組成後經由 DSC 量測所得到的升溫及降溫曲線圖，添加凝集劑的圖形皆與未添加相似。由此

可知，液化及結晶溫度皆無太大的改變，添加凝集劑的潛熱值較未添加的低一些。因此，添加適當的凝集劑確實可改善相變化轉換過程時所產生的相分離現象。

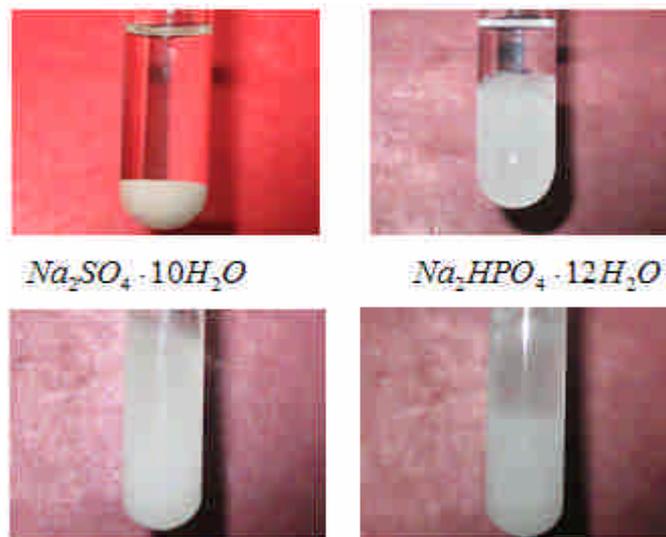


圖 4 上之 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ 與 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 實物相片，而圖 4 下分別為添加陰離子凝集劑與添加陰離子混合陽離子凝集劑之共晶組成實物相片。

3-3 添加不同鹽類對共晶物的熱性質影響

本研究嘗試添加 NaCl 與 $NaNO_3$ 金屬鹽類於共晶組成成份中，探討其液化溫度、結晶溫度(凝固點)和熱量的變化。在共晶組成中各添加 10%與 20% NaCl 與 $NaNO_3$ 後，結果顯示，隨著 NaCl 添加量的增加，液化溫度有下降的情形，結晶溫度無太大的變化，液化潛熱增加，結晶潛熱有些微降低的現象產生。如表 1 所示，添加 10%與 20%NaCl 的液化溫度分別為 $21.9^{\circ}C$ 與 $18.1^{\circ}C$ ，相差了 $3.8^{\circ}C$ ，結晶溫度 $4.4^{\circ}C$ 與 $4.0^{\circ}C$ ，相差了 $0.4^{\circ}C$ 。液化及結晶潛熱值分別相差 31.6%與 4.6%，皆比純共晶組成之液化(216.2 j/g)及結晶(-133.2 j/g)潛熱值低。由上述結果可知，添加 NaCl 可增加過冷現象，降低凝固點至 $4^{\circ}C$ 左右，潛熱值也會降低。當 NaCl 含量增加至 20%時，無法再增加過冷現象，凝固點也不會再降低。

而隨著 $NaNO_3$ 添加量的增加，液化及結晶溫度皆有下降的情形，液化潛熱增加，結晶潛熱有些微降低的現象產生。如表 1 所示，添加 10%與 20% $NaNO_3$ 的液化溫度分別為 $22.9^{\circ}C$ 與 $18.1^{\circ}C$ ，相差了 $4.8^{\circ}C$ ，結晶溫度 $7.7^{\circ}C$ 與 $4.2^{\circ}C$ ，相差了 $3.5^{\circ}C$ 。液化及結晶潛熱值分別相差 22.2%與 3.0%，皆比純共晶組成潛熱值低。由上述結果可知，添加 $NaNO_3$ 可增加過冷現象，凝固點隨著添加量的增加而逐漸降低，當含量增加至 20%時，凝固點可降低至 $4.2^{\circ}C$ 。

因此，添加某些鹽類確實可增加共晶儲能材料的過冷現象與降低材料之凝固點。當增加 $NaNO_3$ 含量時，凝固點也會逐漸降低，這是添加其他其他鹽類所沒有的現象。本研究後續實驗中皆添加 $NaNO_3$ 為控制液化及結晶潛熱的添加劑。

表 1 添加不同鹽類於共晶組成之各項熱性質數據

Sample	Added ratio (%)	液化溫度 ($^{\circ}C$)	結晶溫度 ($^{\circ}C$)	液化潛熱 (j/g)	結晶潛熱 (j/g)
EC	---	25.1	8.7	216.2	-133.4
EC+NaCl	10	21.9	4.4	55.6	-73.9

	20	18.1	4.0	106.8	-66.2
EC+NaNO ₃	10	22.9	7.7	60.7	-73.3
	20	18.1	4.2	95.1	-68.9

EC: Eutectic Composition

3-4 放熱性能測試比較

本實驗將鹽類加入 Na₂HPO₄ · 12H₂O 及共晶組成中，測試當環境溫度為 0°C 時材料的放熱時間。將測試結果所得之共晶材料重量與放熱時間數據以線性迴歸方式作圖如圖 5 所示。圖中的點為實測之數值，直線為理論迴歸線，明顯可看出實測值與理論值相當一致(R 值皆大於 0.99)。因此以此線性方程式來判斷材料重量與放熱時間枝相關性具有其可信度。Na₂HPO₄ · 12H₂O 與共晶組成放熱性能之線性迴歸方程式分別為 Y=0.351X 與 Y=0.443X，Y 為放熱時間，X 為樣本重量。由此兩個方程式可知，共晶組成之斜率較 Na₂HPO₄ · 12H₂O 大，顯示在相同樣本重量下，共晶組成可維持較長之放熱時間。

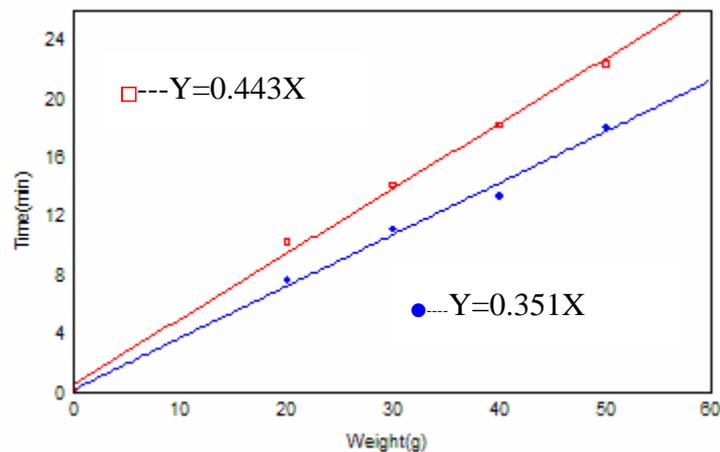


圖 5 Na₂HPO₄ · 12H₂O 與共晶組成放熱性能之線性迴歸圖 (●- Na₂HPO₄ · 12H₂O □- 共晶組成)

4、結論

1. 由 Na₂SO₄ · 10H₂O 與 Na₂HPO₄ · 12H₂O 兩種無機鹽結晶水所構成之二成份系相圖，共晶組成約為 40wt%，共晶溫度約為 25.1°C 附近。
2. 添加凝集劑可以改善共晶儲能材料之相分離現象。添加陰離子凝集劑於 Na₂SO₄ · 10H₂O 中對熱性質影響不大，添加了陰離子與陽離子兩種凝集劑時，潛熱值會些微降低。而當添加凝集劑於共晶組成中時，潛熱值皆會有些微降低的現象。
3. 添加鹽類可增加共晶儲能材料的過冷現象與降低材料之凝固點。增加 NaNO₃ 含量，凝固點也會逐漸降低，這是添加其他其他鹽類所沒有的現象。添加鹽類於 Na₂HPO₄ · 12H₂O，凝固點有明顯的下降。當添加鹽類於共晶組成，凝固溫度並沒有明顯下降。
4. 放熱性能測試中，共晶組成之凝固溫度約在 20°C，比 Na₂HPO₄ · 12H₂O 低 10°C。放熱時間也比 Na₂HPO₄ · 12H₂O 久，同樣於 50g 情形下，共晶組成多了約 4.2min。
5. 將共晶材料使用量與放熱時間以線性迴歸方式求取線性方程式，發現共晶組成之斜率較 Na₂HPO₄ · 12H₂O 大，顯示在相同樣本重量之下，共晶組成可維持較長之放熱時間。

參考文獻

1. Kürklü, A., "Energy Storage Applications in Greenhouses by Means of Phase Change Materials: a Review," *Renewable Energy*, Vol. 13, No. 1, pp. 89-103, 1998.
2. Mulligan, J. C., Colvin, D. P. and Bryant, Y. G., "Microencapsulated Phase-Change Material Suspensions for Heat Transfer in Spacecraft Thermal Systems," *J. Spacecraft and Rockets*, Vol. 33, No. 2, pp.278-284,1996.
3. Bellettre, J., Sartre, V., Biais, F. and Lallemand, A., "Transient State Study of Electric Motor Heating and Phase Change Solid-Liquid Cooling," *Applied Thermal Engineering*, Vol. 17, No. 1, pp. 17-31, 1997.
4. Magill M.C., "An Overview of the OUTLAST[®] Temperature Regulation Technology," OUTLAST[®], <http://www.outlast.com/>, 2000.
5. Hale, D. V., Hoover, M. J. and O'Neill, M. J., "Phase Change Material Handbook," NASA CR-61363, 1971.
6. Roy, S. K., and Sengupta, S., "An Evaluation of Phase Change Microcapsules for Use in Enhanced Heat Transfer Fluids," *Int. Comm.Heat Mass Transfer*, Vol. 18, pp. 495-507, 1991.
8. Chowdary, K. P. R. and Sri, R. M. A., "Microencapsulation in Pharmacy," *Indian Drugs*, Vol. 25, p. 389, 1998.
9. Das, K. G., "Bioengineering Aspects," *Controlled Release Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1983.
10. H. W. Ryu, Prevention of Supercooling and Stabilization of Inorganic Salt Hydrates as Latent Heat Storage Materials, *Solar energy materials and solar cells*, 161-172, 1992
11. Jaroslan N., *Solid-Liquid Phase Equilibrium*, 141, 1997
12. Weast, R. C. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 61st*. CRC Press, Florida, 1980
13. John A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, N. Y. McGraw-Hill, 71-81, 1989
14. Nazzareno Santilli, Paolo De Filippis, *Solid-Liquid Phase Diagram of The Binary System: Benzil+ 2,2-Di -methoxy-1,2-Diphenylethanone*, *J. Chem. Eng. Data*, Vol.39, No.1, 179-180, 1994
15. M. A. Hamdan, F. A. Elwerr, *Thermal Energy Storage Using a Phase Change Material*, *Solar Energy*, Vol.56, No.2, 183-189, 1996
16. Xiaoyan Ji, *A Further Study of Solid-Liquid Equilibrium for the NaCl-NH₄Cl-H₂O System*, *Chemical Engineering Science*, Vol.55, 4993-5001, 2000
17. L. F. Chiu and M. H. Lee, *Measurements of Heat Capacity of Alkanolamine Aqueous Solutions*, Chung Yuan Christian University, 1998
18. C. C. Huang, *Experimental and Theoretical Study of the Solid-Liquid and Solid-Supercritical Fluid Phase Equilibria*, National Taiwan University, 2000
19. R .C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Florida, 1989
20. Elwerr F. *New Mathematical Analytical Method for Solving Phase-change Problem*. MS thesis, Univ. of Jordan, 1993
21. Gray, A. P. *Analytical Chemistry*. Plenum Press, NY, 209, 1968

22. Thies, C., "Microencapsulation," Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York, 4th ed., Vol. 16, pp. 470~493, 1991.
23. Vandegaer, J. E. and Wayne, N. J., "Encapsulation by Interfacial Polycondensation," United States Patent, US3577515, 1971.
24. Hiestand, E. N., Wagner, J. G. and Knoechel, E. I., "Coating by Phase Separation," United States Patent, US3242051, 1966.
25. Matson, G. W., "Microcapsules and Process of Making," United States Patent, US3516941, 1970.

計畫成果自評 (檢驗計畫中預期成果)

- (1) 完成混合PCM 之共晶點探討
 - 已經找出 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 與 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的共晶點
- (2) 找出混合PCM 之最佳吸放熱條件
 - 共晶點的吸放熱量有些微下降趨勢
- (3) 建立封閉型微膠囊
 - 以PU為殼可以順利製得封閉型微膠囊
- (4) 建立耐熱型高分子的成膜技術
 - PU耐熱可達 250°C 以上
- (5) 建立吸放熱型PCM 包覆微膠囊之熱延緩方法
 - 藉由添加緩釋劑的方式可延長吸放熱時間
- (6) 至少培養一位碩士級學生投入微膠囊製造與應用領域
 - 目標達成 (就業於南亞電路板公司)
- (7) 至少培養兩位學士級學生投入微膠囊製造與應用領域
 - 目標達成 (一位考上文化材料研究所碩士班將繼續PCMMC之研究, 另一位服役中)
- (8) 至少參加兩次國內研討會並發表論文
 - 部份內容已經發表於200505於領東技術學院舉辦的纖維紡織科技研討會
 - 準備參加並發表論文於200701高分子研討會
- (9) 至少參加一次國外研討會並發表論文
 - 準備參加並於逢甲大學舉辦之亞太紡織會議(ATC)發表論文
 - 會後預定將成果投稿於SCI收錄之國際期刊