

# SiO<sub>2</sub> 包覆 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 相变纳米复合材料的制备及表征

周龙祥<sup>1</sup>, 刘咏<sup>1</sup>, 张利珍<sup>2</sup>, 吴照洋<sup>2</sup>, 王保明<sup>1</sup>, 化全县<sup>1</sup>, 刘丽<sup>1</sup>, 汤建伟<sup>1\*</sup>

(1. 郑州大学化工与能源学院, 国家钙镁磷复合肥技术推广中心, 河南 郑州 450001;

2. 中国地质科学院郑州矿产综合利用研究所, 河南 郑州 450001)

**摘要:** 结晶水合物盐是一类无机相变储能材料, 其存在相分离、过冷等现象, 无法获得实际应用。通过溶胶-凝胶法制备 SiO<sub>2</sub> 包覆 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 相变纳米复合材料, 并通过 XRD、EDS、SEM 和 TEM 对样品进行表征。DSC 和 STA 分析结果表明, 样品具有良好的储热性能和热稳定性。样品的相变温度为 75.8℃, 相变焓为 52.89 J/g。热循环实验表明其具有良好的热循环性能。水合盐的相分离、过冷现象得到了有效抑制和减轻, 这是由于介孔限域效应的作用结果。

**关键词:** 溶胶-凝胶法; CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; 相变纳米复合材料; 热性能; 介孔限域效应

**中图分类号:** TQ316.64; TB34

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2020)01-0115-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.01.025

## Preparation and characterization of SiO<sub>2</sub> coated CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O phase change nanocomposites

ZHOU Long-xiang<sup>1</sup>, LIU Yong<sup>1</sup>, ZHANG Li-zhen<sup>2</sup>, WU Zhao-yang<sup>2</sup>, WANG Bao-ming<sup>1</sup>,  
HUA Quan-xian<sup>1</sup>, LIU Li<sup>1</sup>, TANG Jian-wei<sup>1\*</sup>

(1. National Research & Popularization Centre of Calcium Magnesium Phosphate Compound Fertilizer Technology, School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Zhengzhou Research Institute for Comprehensive Utilization of Mineral Resources, China Academy of Geological Sciences, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Crystalline hydrated salts are a class of inorganic phase change energy storage materials, which cannot be practically applied due to phase separation, overcooling and the like problems. SiO<sub>2</sub> coated CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O phase change nano-composites are prepared by means of sol-gel method. The samples are characterized by XRD, EDS, SEM and TEM. DSC and STA analysis results indicate that the sample has good heat storage performance and thermal stability. The sample can be melted at 75.8℃ with a latent heat of 52.89 J·g<sup>-1</sup>. Thermal cycling experiments show that it has good thermal cycling properties. The phase separation and overcooling of the hydrated salt are effectively suppressed and mitigated due to the mesoporous confinement effect.

**Key words:** sol-gel method; CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; phase change nano-composites; thermal properties; mesoporous confinement effect

无机水合盐是一类重要的、可用于储热和回收的相变储能材料(PCMs)<sup>[1]</sup>,具有相变温度低、相变潜热大、不易燃、成本低等优点<sup>[2]</sup>。在实际储能应用中,无机水合盐遇到储热效果差、热循环困难等严重问题<sup>[3]</sup>,这是因为无机水合盐拥有相分离、过冷的缺点<sup>[4]</sup>。研究人员采取添加成核剂、增稠剂和额外的水等措施来解决这些问题,但尚未得到根本解决,储热效果也不令人满意。近年来,研究者们开始尝试包覆结晶水合物盐来克服上述缺点。

Huang 等<sup>[5]</sup>通过悬浮共聚-溶剂挥发法制备了改性聚甲基丙烯酸甲酯包覆七水磷酸氢二钠相变微

胶囊,结果表明过冷得到了有效减轻。微胶囊相变温度为 51℃,相变焓为 150 J/g,具有良好的储热性能和热稳定性。Zhang 等<sup>[6]</sup>通过原位聚合法制备了二氧化硅包覆十水硫酸钠智能储热纳米碗,样品相变焓达到 180.7 J/g,热循环 60 次之后吸热和放热曲线之间没有明显变化,具有良好的储热性能和热循环性能。

笔者以无机水合盐为工作物质,二氧化硅为载体基质,制备了相变纳米复合材料。通过将无机水合盐限制在二氧化硅壳材狭小的内部空间内,极大地降低了热传递距离,最大限度地减轻了导热系数

收稿日期:2019-03-11;修回日期:2019-11-11

基金项目:地质调查项目(DD20190590);国家自然科学基金(21576246)

作者简介:周龙祥(1992-),男,硕士研究生,研究方向为相变储能微胶囊技术,1662919732@qq.com;汤建伟(1964-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为磷化工及资源综合利用,通讯联系人,tangjw@126.com。

低带来的传热速率慢的问题。此外,由于介孔限域效应<sup>[7]</sup>、相分离和过冷等缺点得到了克服,相变纳米复合材料具有良好的储热性能。通过溶胶-凝胶法制备了以二氯化钙为相变材料,二氧化硅为包覆基质的相变纳米复合材料。通过 XRD、EDS、SEM 和 TEM 研究了样品的原子组成、形态和微观结构。通过 DSC 和 STA 测量  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和样品的储热性能和热稳定性。该实验还测试了样品的热循环性能。

## 1 材料与仪器

### 1.1 实验材料

无水氯化钙,AR,天津科密欧化学试剂有限公司生产;环己烷,AR,国药集团化学试剂有限公司生产;十二烷基硫酸钠(SDS),AR,天津市大茂化学试剂厂生产;正戊醇,AR,广东光华科技股份有限公司生产;正硅酸乙酯(TEOS),AR,天津市大茂化学试剂厂生产;3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS),AR,上海麦克林生化科技有限公司生产;无水乙醇,AR,天津市风船化学试剂科技有限公司生产。

### 1.2 实验仪器

X 射线衍射仪(XRD),D8 Advance 型,德国 Bruker 公司生产;能量色散 X 射线光谱(EDS),SIGMA 500 型,德国 ZEISS 公司生产;场发射扫描电镜(SEM),SIGMA 500 型,德国 ZEISS 公司生产;透射电子显微镜(TEM),Talos F200S 型,美国 FEI 公司生产;差示扫描量热仪(DSC),DSC 214 型,德国 NETZSCH 公司生产;同步热分析仪(STA),STA 449 F3 型,德国 NETZSCHU 公司生产;三口反应器,定制;加热循环浴槽,CW3-10 型,上海沉汇仪器有限公司生产;数显电动搅拌器,JJ-1B 型,常州新瑞仪器厂生产;pH 计,PHSJ-4F 型,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;循环真空泵,SHZ-D9(Ⅲ)型,上海远怀化工科技有限公司生产;自动程控烘箱,DDG-9023AD 型,济南恒旭试验机技术有限公司生产;高低温交变湿热试验箱,GP/TH-150 型,上海广品实验设备制造有限公司生产。

## 2 实验方法

### 2.1 相变储能微胶囊的制备

在三口反应瓶中加入 125 mL 环己烷、1.0 g 十二烷基硫酸钠(SDS)、20 mL 无水氯化钙溶液(7 mol/L),于 60℃、200 r/min 的条件下搅拌 20 min。然后加入 25 mL 正戊醇,于 60℃、1 000 r/min 的条

件下搅拌 1 h。陈化 1 h 之后,向其中加入 15.537 0 g 正硅酸乙酯(TEOS),然后用 3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTS)将 pH 调至 8.0,继续高速乳化 3 h。将产物过滤,并用无水乙醇洗涤 3 次,在 40℃ 下干燥 24 h。

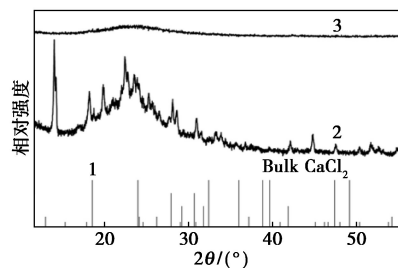
### 2.2 表征

利用 X 射线衍射仪测试无水氯化钙、样品的晶相,扫描速率为 5°/min,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 5~80°。利用能量色散 X 射线光谱测量样品的原子组成,将少量产品用牙签均匀添加到贴有导电胶的样品台上真空喷碳,进行元素成分扫描分析。利用场发射扫描电镜测微胶囊的表观形貌,将少量产品用牙签均匀添加到贴有导电胶的样品台上真空喷碳,观察其表观形貌。利用透射电子显微镜测量样品的形态和微观结构,取少量粉末样品置于无水乙醇中,超声分散,然后用移液枪滴于支持膜上,待干燥后进行观察。利用用差示扫描量热仪测试纯  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及样品的储热性能,测试温度区间 20~100℃,升降温速率为 5℃/min,保护氮气流量为 60 mL/min,吹扫氮气流量为 40 mL/min。利用同步热分析仪测试纯  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  及样品的热稳定性能,在室温至 600℃,恒定氮气流,升温速率为 10℃/min,保护气体流量为 60 mL/min,吹扫气体流量为 40 mL/min 的条件下进行测试。

## 3 结果与分析

### 3.1 样品和二氧化硅的 XRD 分析

样品和二氧化硅的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 中可以看出,在样品 XRD 谱图中,能够匹配大部分纯  $\text{CaCl}_2$  的不同衍射角度的衍射峰,剩余部分的衍射峰未能匹配<sup>[8]</sup>。原因是在制备样品过程中加入了其他物质,而这些物质掩盖了样品中  $\text{CaCl}_2$  的 XRD 衍射峰。在低衍射角度下表现出来的无定形特性,则是由于非晶结构的  $\text{SiO}_2$  的存在。为进一



1—JCPDs 39-1233;2—样品;3— $\text{SiO}_2$

图 1 样品和  $\text{SiO}_2$  的 XRD 图谱

步证明样品中的物质成分,接下来进行样品的 EDS 测试。

### 3.2 样品的 EDS 分析

所得样品的 EDS 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,样品中含有 C、O、Si、S、Cl、Ca、Cu 共 7 种元素,其中主要成分是 C、O、Si、Cl、Ca。Ca 和 Cl 的原子比约为 1:2,显然,其来自上述 XRD 检查证实的 CaCl<sub>2</sub> 晶体,标准样品标签也显示其成分为 CaCl<sub>2</sub>。另外,标准样品标签显示样品中存在 SiO<sub>2</sub>,然而 O 和 Si 的原子比大于 2,这主要来自于样品中存在的 CaCl<sub>2</sub> 水合物中的结晶水。样品中还含有较多的 C 元素,这是由于 EDS 测试之前样品进行了喷碳处理以及实验过程中加入的试剂中本身含有 C 元素的缘故。而少量的 S 元素则来自十二烷基硫酸钠(SDS),Cu 元素的存在暂时还未知道。综上所述,样品主要是由 SiO<sub>2</sub> 和 CaCl<sub>2</sub> 的结晶水合物组成。

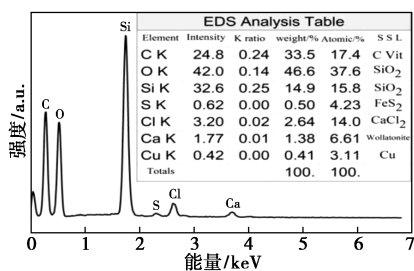


图 2 样品的 EDS 图谱

### 3.3 样品的微观形貌分析

利用扫描电子显微镜观测所得样品的表观形貌,结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,样品表面凹凸不平<sup>[9]</sup>。利用透射电子显微镜进一步研究样品的微观结构,结果如图 4 所示。由图 4 中可以看出,工作物质颜色较暗,载体基质颜色较轻,样品为相变储能纳米复合材料<sup>[10]</sup>。这些分散的较暗物质在电子束的辐射下立即变亮,这是因为 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 晶体溶解在其结晶水中<sup>[11]</sup>。通过上述 XRD、EDS、SEM、TEM 测试证实,所得样品是相变储能纳米复合材料。

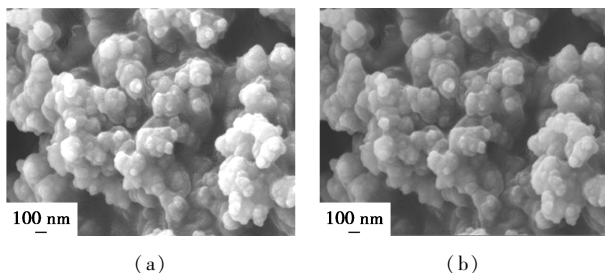
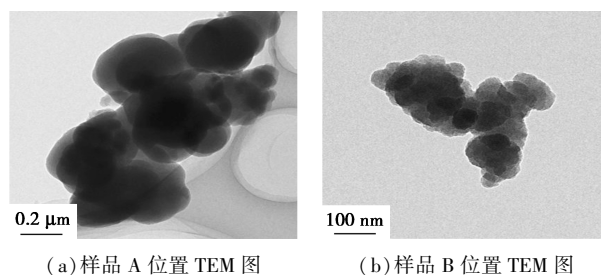


图 3 样品的 SEM 照片(×40 000)

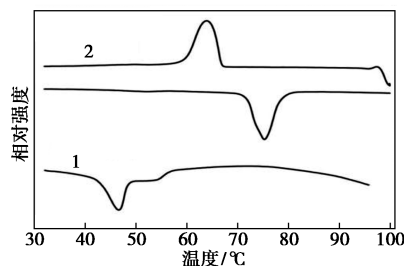


(a) 样品 A 位置 TEM 图 (b) 样品 B 位置 TEM 图

图 4 样品的 TEM 图

### 3.4 样品的储热性能和热循环性能

CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub> 相变纳米复合材料、纯 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的熔融过程和结晶过程的 DSC 曲线如图 5 所示<sup>[12]</sup>。为了更清楚地表示纯 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的熔融过程,还测定了其在 20~400℃ 范围内的升温 DSC 曲线,如图 6 所示。由图 6 可以看出,纯 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 在 20~400℃ 范围内有 2 个吸热峰,相变储能纳米复合材料升温曲线和降温曲线均只有 1 个峰<sup>[13]</sup>。说明 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的相分离得到了有效抑制,同时,过冷现象也得到了有效缓解。



1—CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; 2—CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O@SiO<sub>2</sub>

图 5 在低温范围内纯 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 及样品的 DSC 图谱

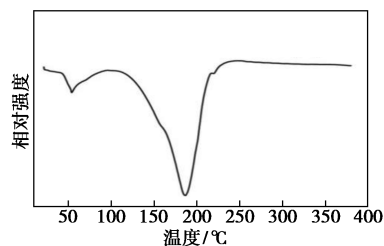


图 6 在高温范围内纯 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的 DSC 图谱

样品和纯 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的储热性能数据如表 1 所示。由表 1 中可以看出,样品的相变温度和相变焓分别为 75.8℃、52.89 J/g,结晶温度和结晶焓分别为 64.1℃、56.99 J/g。显然,这是一个良好的热性能表现,由于 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 的相变温度约为 45~175℃,进一步证明了工作物质为 CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O。其中,相变储能纳米复合材料的结晶温度低于相变温

度,证明纯  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  存在着过冷现象。纯  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  则有 2 个熔融峰,分别在  $46.7^\circ\text{C}$  和  $187.6^\circ\text{C}$ 。值得注意的是,在测定纯  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的 DSC 曲线时只能测出升温过程的熔融曲线,却无法在降温过程中测出结晶曲线。说明其具有强的相分离现象。

表 1 样品及纯  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的 DSC 数据

| 样品  | 熔化过程                    |  | 凝固过程                     |  |
|---|-------------------------|--|--------------------------|--|
|   | 熔点/<br>$^\circ\text{C}$ | 熔融焓/<br>$(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | 凝固点/<br>$^\circ\text{C}$ | 结晶焓/<br>$(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ |
| PCMs                                      | 75.8                    | 52.89                                    | 64.1                     | 56.99                                    |
| $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 46.7                    | 85.03                                    |                          |  |
|   | 187.6                   | 254.6                                    |                          |  |

对同一相变储能纳米复合材料进行熔融-结晶循环次数分别为 1、15、30、45、60 的热循环测试,结果如图 7 所示<sup>[14]</sup>。结果表明,循环 60 次之后,升温曲线和降温曲线没有发生明显变化<sup>[15]</sup>,相变储能纳米复合材料的热循环性能良好,这对于其储能应用非常重要。

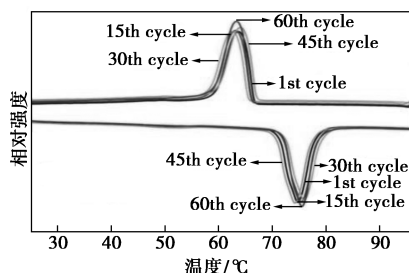


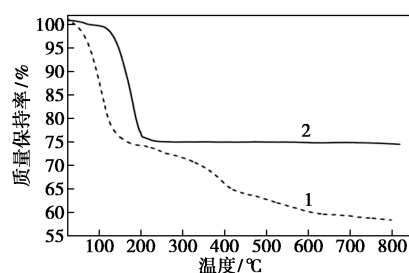
图 7 样品热循环 1、15、30、45、60 次的 DSC 图谱

样品良好的储热性能和热循环性能是由于介孔限域效应的作用<sup>[16]</sup>。由于正硅酸乙酯 (TEOS) 和 3-氨丙基三乙氧基硅烷同步水解<sup>[17]</sup>,过饱和无水氯化钙溶液逐渐结晶成核,最终以结晶水合盐的形式包覆在  $\text{SiO}_2$  基质中。在结晶过程中,粗糙的  $\text{SiO}_2$  基质表面是  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  良好的异质成核位点。在加热过程中, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的水分子被限制在  $\text{SiO}_2$  壳材的微小空间内。 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  熔融在微胶囊空间内产生更大的压力,缩短了他们的分子间间距。同时,增强了水分子和基质内表面之间弱相互作用(包括氢键和静电力),加强水分子和基质内表面之间的结合程度。显然, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的非均相成核和介孔限域效应的共同作用有效抑制了本身的相分离和减轻了过冷。

### 3.5 样品及纯 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热稳定性

样品和纯  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的 TGA 曲线如图 8 所

示。由图 8 可以看出,纯  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  从室温开始逐渐热降解,在  $205^\circ\text{C}$  时热降解结束,曲线趋于稳定。这个热降解是纯  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  逐渐失水的过程,在  $205^\circ\text{C}$  时,结晶水全部丧失,失重率为 24.01%。样品在  $80^\circ\text{C}$  时,只丧失了 5.65% 的质量,这是由于附着在纳米胶囊表面的物质热降解的结果。这种物质是 APTS 水解生成的反应性硅醇与  $\text{SiO}_2$  反应的产物。然而,微胶囊应用于建材来使用的工作温度约为  $40 \sim 80^\circ\text{C}$ <sup>[18-19]</sup>。所以  $\text{SiO}_2$  壳可以有效阻止  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  结晶水的热降解。非定形相变储能具有用于热能储存良好的热稳定性<sup>[20]</sup>。



1—样品;2—纯  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

图 8 样品及纯  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的 TGA 曲线

## 4 结论

采用溶胶-凝胶法成功制备了  $\text{SiO}_2$  包覆  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  相变储能纳米复合材料。利用 TEOS 和 APTS 的同步水解,液滴微反应器中的水分不断被消耗, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  逐渐结晶沉淀。随后,水解形成的  $\text{SiO}_2$  逐渐覆盖到  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  表面,直至完全包覆。XRD、EDS、SEM、TEM 的分析结果表明,所得样品是相变储能纳米复合材料。基于 DSC 和 TGA 的结果,相变纳米复合材料的相变点为  $75.8^\circ\text{C}$ ,相变潜热达到  $52.89 \text{ J/g}$ 。相变纳米复合材料具有良好的热稳定性。热循环试验结果表明,相变纳米复合材料具有良好的热循环性能。综上所述,相变纳米复合材料是一种理想的储热材料,具有非常好的应用前景,并会对日益严重的能源危机起到一定缓解作用。

## 参考文献

- [1] 张向倩.相变储能材料的研究进展与应用[J].现代化工,[2019-02-25].<http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2172.TQ.20190222.1421.073.html>.
- [2] 夏永鹏,崔韦唯,张焕芝,等.复合相变储能材料的制备及强化传热研究进展[J].现代化工,2017,37(6):15-21.
- [3] Su W G,Darkwa J,Kokogiannakis G.Review of solid-liquid phase

- change materials and their encapsulation technologies [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 48(8): 373-391.
- [4] Cunha J P D, Eames P. Thermal energy storage for low and medium temperature applications using phase change materials-A review [J]. *Applied Energy*, 2016, 177(9): 227-238.
- [5] Huang J, Wang T Y, Zhu P P, *et al.* Preparation, characterization, and thermal properties of the microencapsulation of a hydrated salt as phase change energy storage materials [J]. *Thermochemica Acta*, 2013, 557(4): 1-6.
- [6] Zhang J, Wang S S, Zhang S D. In situ synthesis and phase change properties of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> center dot 10H<sub>2</sub>O@ SiO<sub>2</sub> solid nanobowls toward smart heat storage [J]. *Physical Chemistry C*, 2011, 115(9): 20061-20066.
- [7] Wang B H, Xi H A, Yin J. Molecular orbital confinement effect of mesoporous silica of MCM-41 on conjugated polymer [J]. *Synthetic Metals*, 2003, 139(8): 187-190.
- [8] Cao L, Tang F, Fang G Y. Synthesis and characterization of microencapsulated paraffin with titanium dioxide shell as shape-stabilized thermal energy storage materials in buildings [J]. *Energy and Building*, 2014, 72(4): 31-37.
- [9] Katouezadeh E, Zebarjad S M. Investigating the effect of synthesis conditions on the formation of urea-formaldehyde microcapsules [J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2018, 01(8): 541-552.
- [10] Sheng M F, Zhang L P, Wang D. Fabrication of dye-doped liquid crystal microcapsules for electro-stimulated responsive smart textiles [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 158(11): 1-11.
- [11] Zhang J, Wang S S, Zhang S D. In situ synthesis and phase change properties of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> center dot 10H<sub>2</sub>O@ SiO<sub>2</sub> solid nanobowls toward smart heat storage [J]. *Physical Chemistry C*, 2011, 115(9): 20061-20066.
- [12] Li L Y, Zou D Q, Ma X F. Preparation and flow resistance characteristics of novel microcapsule slurries for engine cooling system [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 135(3): 170-177.
- [13] Li W, Zhang X X, Wang X C. Preparation and characterization of microencapsulated phase change material with low remnant formaldehyde content [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 106(12): 437-442.
- [14] Chen Y B, Zhao L F, Shi Y. Preparation of polyvinyl chloride capsules for encapsulation of paraffin by coating multiple organic/inorganic layers [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 77(8): 177-186.
- [15] Tyagi V V, Buddhi D. Thermal cycle testing of calcium chloride hexahydrate as a possible PCM for latent heat storage [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2008, 92(8): 891-899.
- [16] Zhang J, Wang S S, Zhang S D. In situ synthesis and phase change properties of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> center dot 10H<sub>2</sub>O@ SiO<sub>2</sub> solid nanobowls toward smart heat storage [J]. *Physical Chemistry C*, 2011, 115(9): 20061-20066.
- [17] Zhao L, Yu J G, Cheng B. Preparation and formation mechanisms of monodispersed silicon dioxide spherical particles [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2003, 61(4): 562-566.
- [18] Fu L L, Wang Q H, Ye R D. A calcium chloride hexahydrate/expanded perlite composite with good heat storage and insulation properties for building energy conservation [J]. *Renewable Energy*, 2017, 114(12): 733-743.
- [19] Cao L, Tang F, Fang G Y. Synthesis and characterization of microencapsulated paraffin with titanium dioxide shell as shape-stabilized thermal energy storage materials in buildings [J]. *Energy and Building*, 2014, 72(4): 31-37.
- [20] Konuklu Y, Ostry M, Paksoy H O. Review on using microencapsulated phase change materials (PCM) in building applications [J]. *Energy and Building*, 2015, 106(11): 134-155. ■

(上接第 114 页)

性能在高速率剪切后变化较小,并且耐温耐剪切性能(可达 160℃)良好。该压裂液能彻底破胶,表面张力低于 26 mN/m,并且几乎无残渣(3 mg/L 以下),破胶液与某井的原油样品在 4 h 内破乳率可达 100%。

(2)该压裂液已在现场成功应用数井次,进行过压裂液连续混配施工,施工顺利,加砂率高,并且采取措施后破胶液返排率较高,在满足连续混配压裂施工要求的同时,对储层的伤害很小。反相微乳液型聚合物压裂液在连续混配施工以及降低储层伤害等方面优势明显。

### 参考文献

- [1] 崔会杰,李建平,王立中.清洁压裂液室内研究[J]. *钻井液与完井液*, 2005, 22(3): 41-43.
- [2] 王磊,张建强,李瑞冬,等.丙烯酸胺类反相微乳液聚合研究及应用进展[J]. *油田化学*, 2009, 26(4): 458-463.
- [3] 张林.聚合物压裂液的合成及压裂关键技术研究[D].西安:陕西科技大学, 2014.
- [4] 林波,刘通义,赵众从,等.抗高温无残渣压裂液的研究与应用[J]. *钻井液与完井液*, 2012, 29(5): 70-73.
- [5] 王建莉,王金良,周晓楠,等.乳液聚合在油田开发应用中的研究进展[J]. *石油化工*, 2013, 42(2): 243-247.
- [6] 刘通义,向静,赵众从,等.滑溜水压裂液中减阻剂的制备及特性研究[J]. *应用化工*, 2013, 42(3): 484-487.
- [7] 马玄,岳前升,吴洪特,等.国内外水力压裂减阻剂研究进展及展望[J]. *中外能源*, 2014, 19(12): 32-36.
- [8] 顾行彦,冯玉军,吕永利,等.一种功能复合型乳液态聚合物压裂液及其制备方法;CN, 105238381A [P]. 2016-01-13.
- [9] 林波,刘通义,陈光杰.一种海水基清洁压裂液体系研究[J]. *油田化学*, 2015, 32(3): 336-340.
- [10] 刘通义,谭坤,陈光杰.交联压裂液抗剪切性能评价方法探讨[C]. *全国流变学学术会议*, 2002: 409-413.
- [11] 张红,李国锋,刘洪升,等.表面活性剂在水基压裂液中的应用[J]. *钻井液与完井液*, 2003, 20(1): 24-26.
- [12] 张佳华.压裂助剂对乳状液稳定性影响及压裂乳状液破乳研究[D].天津:天津工业大学, 2014.
- [13] 苏文强,杨开吉,沈静. DADMAC/AM/AA 反相微乳液聚合体系的稳定性[J]. *石油化工高等学校学报*, 2006, 19(4): 56-59.
- [14] 王忠民.破乳剂在处理油田压裂液中的应用[J]. *当代化工*, 2011, 40(2): 136-138. ■