北京林业大学学报
JOURNAL OF BEIJING FORESTRY UNIVERSITY

锡铋合金/肉豆蔻酸制备具有金属外壳的储能木材

韦溶军 王志闯 王雪纯 王婷欢 王振宇 何正斌 伊松林

Preparation of energy storage wood with metallic shell by Sn-Bi alloy/myristic acid

Wei Rongjun, Wang Zhichuang, Wang Xuechun, Wang Tinghuan, Wang Zhenyu, He Zhengbin, Yi Songlin

引用本文:
韦溶军, 王志闯, 王雪纯, 王婷欢, 王振宇, 何正斌, 伊松林. 锡铋合金/肉豆蔻酸制备具有金属外壳的储能木材[J]. 北京林业大学学报, 2024, 46(8):25-33. doi: 10.12171/j.1000-1522.20240084
Wei Rongjun, Wang Zhichuang, Wang Xuechun, Wang Tinghuan, Wang Zhenyu, He Zhengbin, Yi Songlin. Preparation of energy storage wood with metallic shell by Sn-Bi alloy/myristic acid[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(8):25-33. doi: 10.12171/j.1000-1522.20240084

在线阅读 View online: https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20240084

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

填缝型微波膨化木基金属复合材料制备及其性能表征

Preparation and property characterization of crack-filled type microwave puffed wood based metal composites

北京林业大学学报, 2021, 43(10): 118-125. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20210209

木基金属功能复合材料研究进展

Progress of wood based metal functional composites

北京林业大学学报, 2019, 41(3): 151-160. https://doi.org/10.13332/j.1000-1522.20180382

植酸改性木粉制备及其吸附性能研究

Preparation and adsorption property of phytic acid modified wood flour

北京林业大学学报, 2022, 44(2): 131-140. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20210273

以Cu颗粒强化导热的木质基复合相变储热材料性能研究

Properties of wood-based composite phase change heat storage materials with Cu particles to enhance heat conduction

北京林业大学学报, 2022, 44(12): 132-141. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20220228

复合硅改性热处理杨木的制备及性能

Preparation and properties of heat-treated poplar wood modified with composite silicon modifier

北京林业大学学报, 2021, 43(1): 136-143. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20200266

MIL-100(Fe)处理杨木的阻燃性能研究

Flame retardant properties of MIL-100 (Fe) treated poplar wood

北京林业大学学报, 2024, 46(1): 152-162. https://doi.org/10.12171/j.1000-1522.20230225

DOI:10.12171/j.1000−1522.20240084

锡铋合金/肉豆蔻酸制备具有金属外壳的储能木材

韦溶军 王志闯 王雪纯 王婷欢 王振宇 何正斌 伊松林
（林木资源高效生产全国重点实验室，木材科学与工程北京市重点实验室，木质材料科学与应用教育部重点实验室，
北京林业大学材料科学与技术学院，北京 100083）

摘要:【目的】利用锡铋合金对肉豆蔻酸浸渍材进行热处理，在热的驱动下将锡铋合金引入木材内部，以解决木基相变储能材料面临的液体泄漏和导热性差问题。**【方法】**以浸渍了肉蔻豆酸的杨木为基材，通过高低温交替热处理将锡铋合金与基材结合，制备具有金属外壳的储能木材。利用扫描电镜、邵氏硬度计、万能力学试验机、导热系数仪、差式扫描量热仪对储能木材的微观形貌、端面硬度、顺纹抗压强度和热性能进行测试。**【结果】**在 160～220 ℃ 热处理 1～5 min 下试样质量增长效果显著，力学性能与热性能随着热处理温度的上升与时间的延长而提升，顺纹抗压强度和端面硬度相较于未处理材分别提升了 120.02%～149.59%、13.53%～46.93%，轴向、径向导热率分别提升了 34.18%～165.67%、38.11%～80.70%。在 190 ℃ 热处理 5 min 条件下锡铋合金的填充效果最佳，端面硬度、轴向、径向导热率达到最高值 62.65 HD、0.532 4 和 0.298 7 W/(m·K)。木材内部肉豆蔻酸的留存率介于 27.54%～63.68% 之间，经过 160℃ 热处理 3 min 后储能密度最高（59.38 J/cm^3）。**【结论】**高低温交替热处理促使锡铋合金进入到木材的导管内，实现了不同程度的渗透。木材的三维孔隙结构与外层填充的锡铋合金解决了相变材料的液体泄漏及导热性差问题。制备的储能木材综合了木材、金属与相变材料的优势，具有更优异的端面硬度、顺纹抗压强度与热性能，有望应用于建筑墙体和储能地板等领域。

关键词：复合材料；储能；相变；杨木；肉豆蔻酸；锡铋合金；金属外壳
中图分类号：TB333；S781.7 **文献标志码：**A **文章编号：**1000−1522(2024)08−0025−09
引文格式：韦溶军，王志闯，王雪纯，等. 锡铋合金/肉豆蔻酸制备具有金属外壳的储能木材［J］. 北京林业大学学报，2024，46(8)：25−33. Wei Rongjun, Wang Zhichuang, Wang Xuechun, et al. Preparation of energy storage wood with metallic shell by Sn-Bi alloy/myristic acid[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2024, 46(8): 25−33.

Preparation of energy storage wood with metallic shell by Sn-Bi alloy/myristic acid

Wei Rongjun Wang Zhichuang Wang Xuechun Wang Tinghuan
Wang Zhenyu He Zhengbin Yi Songlin
(State Key Laboratory of Efficient Production of Forest Resources, Beijing Key Laboratory of Wood Science and Engineering, Key Laboratory of Wooden Material Science and Application of Ministry of Education, School of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

Abstract: ［**Objective**］ In order to solve the problems of liquid leakage and poor thermal conductivity faced by wood-based phase change energy storage materials, we heat-treated myristic acid impregnated wood using Sn-Bi alloy, and introduced it into the wood under the drive of heat. ［**Method**］ Taking poplar wood impregnated with myristic acid as matrix, Sn-Bi alloy was combined with the matrix by alternating high and low temperature heat treatments to prepare energy storage wood with metal shells. Scanning electron microscope, Shore hardness tester, universal mechanics tester, thermal conductivity meter and differential scanning calorimeter were used to test the micro-morphology, surface hardness, compressive strength parallel to grain and thermal properties of the energy storage wood. ［**Result**］ The mass gain of

收稿日期: 2024−03−20 **修回日期:** 2024−06−04
基金项目: 大学生创新创业训练计划（S202310022157），国家重点研发计划（2018YFD0600305）。
第一作者: 韦溶军。主要研究方向：木材热加工。Email: rj26316@163.com 地址：100083 北京市海淀区清华东路 35 号北京林业大学材料科学与技术学院。
责任作者: 何正斌，博士，副教授。主要研究方向：木材热加工。Email: hzbcailiao@bjfu.edu.cn 地址：同上。
本刊网址: http://j.bjfu.edu.cn; http://journal.bjfu.edu.cn

samples during heat treatment at 160−220 ℃ for 1−5 min was significant. The mechanical and thermal properties of samples were improved with the increase of heat treatment temperature and time. Compared with untreated wood, the compressive strength parallel to grain and surface hardness were increased by 120.02%−149.59% and 13.53%−46.93%, respectively, and the axial and radial thermal conductivity were increased by 34.18%−165.67% and 38.11%−80.70%, respectively. The Sn-Bi alloy was filled best when heat-treated at 190 ℃ for 5 min, with surface hardness, axial and radial thermal conductivity reaching the highest values of 62.65 HD, 0.532 4 and 0.298 7 W/(m·K). Retention of myristic acid within the wood ranged from 27.54% to 63.68%, and the highest energy storage density of 59.38 J/cm^3 was achieved after heat treating at 160 ℃ for 3 min. [**Conclusion**] Alternating high and low temperature heat treatment prompts the Sn-Bi alloy entering into the vessel of the wood, achieving different degrees of penetration. Three dimensional pore structures of wood and Sn-Bi alloy filled outside solves the problems of liquid leakage and poor thermal conductivity of phase change materials. The prepared energy storage wood combines the advantages of wood, metal and phase change materials, with better surface hardness, compressive strength parallel to grain and thermal properties, making it prospective for applications in building walls and energy-storage floors.

Key words: composite materials; energy storage; phase transitions; poplar wood; myristic acid; Sn-Bi alloy; metallic shells

相变材料(phase change material, PCM)能在可控的温度范围内通过相态的转变吸收或释放大量潜热，被广泛应用于建筑材料以营造舒适的室内环境[1]。利用相变材料对热能进行存储与管理，可以有效解决太阳能、风能等清洁能源面临的间歇性与能量密度低等问题，是缓解能源供需矛盾，助力“双碳”战略目标实施的有效举措之一[2]。肉豆蔻酸是一种常见的有机固–液相变材料，具有储热密度高、价格低廉、化学稳定性好等特点，近年来备受关注[3]。然而，此类有机相变材料在应用过程中面临着泄漏和导热性差的问题[4]。研究表明木材内部具有三维层级多孔结构，借助毛细管力与氢键作用对有机相变材料进行吸附，可以解决其相态转换过程中的泄露问题[5−6]。基于木材环境友好的天然特性和构造特征，科研人员们开发了多种木基相变储能材料[7−9]。此外，一些研究将相变材料与有利于传热的微粒(如氮化硼[10]、石墨烯[11]、Fe_3O_4[12]等)进行混合，以提高材料的整体传热效率。然而，这些方式受限于高昂的原料成本以及复杂的制备工艺，且添加的纳米微粒容易在多次加热与冷却中团聚或沉淀，引起局部传热不均匀，阻碍了木基储能材料的长周期使用[13]。

锡铋合金拥有较高的导热系数和力学强度，将此类低熔点合金与木材进行结合制备得到的金属木材，充分综合了两者的优势[14]。熔融的锡铋合金表面张力巨大，通常需要借助外力才能与木材进行结合。例如：Wan 等[15]在 250 ℃ 条件下通过抽真空处理将锡铋合金填充到椴木孔隙中，制备得到的金属木复合材料呈现出导电与导热各向异性，其机械强度较天然木材大幅度提升；Chai 等[16]通过高能微波膨化木真空浸渍锡铋合金，制备了木材–金属功能复合材料，结果表明锡铋合金完整填充到了木材的膨化裂隙中，复合材料的顺纹抗压强度、断裂模量与导热率相较于未处理材分别提升了 120%、278.8% 和 2 750%；Wang 等[17]利用稀氨预处理椴木以在木材内部暴露更多孔隙结构，随后通过高温抽真空促使锡铋合金进入到木材的细胞腔中，制备得到的金属化椴木电磁干扰屏蔽总效能在 45 dB ~ 70 dB 之间。因此，将锡铋合金与木材结合可以促进复合材料物理、机械和热性能的全面提升[18]。此外，利用锡铋合金填充木基相变储能材料外部，不仅实现了对内部有机相变材料的宏观封装，有效缓解其相态转换过程中出现的泄露问题，还能促进传热性能的提升，赋予材料优异的力学与储能特性。然而，上述研究中金属木材的制备需要借助长时间抽真空或高能微波预处理，能量消耗较大，不利于大规模工业生产。此外，关于金属木材与有机相变材料复合的研究鲜有报道。研究表明通过简单的高低温交替热处理工艺，可以让木材内部产生局部负压，促使锡铋合金克服本身的表面张力从而进入到木材孔隙结构中[19]。同时，这种制备方式不需要化学试剂对木材进行预处理，是一种绿色环保的制备工艺。

因此，本研究以杨木为基材，以肉豆蔻酸为相变材料，通过简单的高低温交替热处理工艺将锡铋合金与肉豆蔻酸浸渍材结合，制备内部为有机相变材料，外部为锡铋合金的储能木材。通过控制高低温交替热处理的温度与时间，实现储能木材传热性能

的提升与相变材料的有效封装。

1　材料与方法

1.1　材　料

杨木取自河南省漯河市，绝干密度为 0.45 g/cm^3，尺寸为 20 mm（弦向）× 20 mm（径向）× 20 mm（轴向），无开裂、节子、腐朽等缺陷，将其在 103 ℃ 下干燥得到绝干杨木（over-dried poplar wood，NW）。肉豆蔻酸（myristic acid，MA）为广州穗欣化工有限公司生产，熔点范围 50 ~ 55 ℃，日化级。锡铋合金购自中国长葛朔辰金属有限公司，主要成分是 Sn 和 Bi，熔点为 70 ℃。

1.2　肉豆蔻酸浸渍材的制备

绝干杨木置入 60 ℃ 肉豆蔻酸中浸渍 4 h，随后抽真空至−0.1 MPa，每 2 min 进行一次放气与抽真空，重复 3 次。真空干燥箱尺寸 45 cm × 45 cm × 45 cm，每次处理 30 个试样，除去杨木表面多余的肉豆蔻酸得到肉豆蔻酸浸渍材（myristic acid impregnated wood，IW）。IW 的浸渍率按式（1）计算。

$$\omega = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \times 100\% \tag{1}$$

式中：ω为浸渍率，%；m_1 为杨木经过肉豆蔻酸浸渍处理后的质量，g；m_0为绝干杨木的质量，g。

1.3　金属外壳储能木材的制备

储能木材的制备流程图如图 1 所示。设置两个不同温度的锡铋合金，其中低温为 90 ℃，高温分别为 130、160、190、220 ℃。依次将 IW 在高温、低温锡铋合金中进行交替热处理，每次热处理时间为 t。除去处理后试样表面多余的锡铋合金，冷却得到具有金属外壳的储能木材（energy-storage wood，TW）；根据热处理温度与时间将试样命名为“TW 温度–时间”。其中，热处理时间取值为 1、3、5 min。TW 质量变化率按式（2）计算。

$$R = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \tag{2}$$

式中：R为质量变化率，%；m_2 为 IW 在不同温度的锡铋合金中交替热处理后的质量，g。

为了探究 TW 内部有机相变材料含量，将 TW 切成小块（5 mm × 5 mm × 20 mm），用无水乙醇在 60 ℃ 水浴环境中浸渍处理 5 h，经去离子水反复冲洗干净后在 60 ℃ 环境中烘至绝干，记录样品质量 m_3。TW 内部肉豆蔻酸留存率按式（3）计算。

$$P = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_0} \times 100\% \tag{3}$$

式中：P为肉豆蔻酸留存率，%；m_3为 TW 经过无水乙醇处理后的质量，g。

1.4　金属外壳储能木材的性能检测

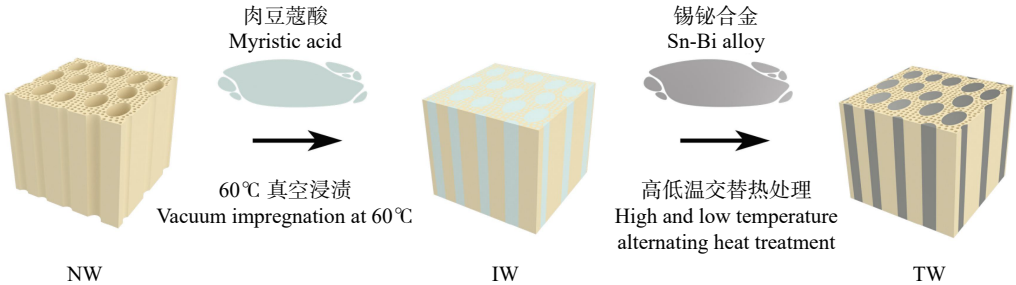
利用场发射扫描电子显微镜（SEM，SU8010）检测试样的微观形貌，加速电压为 3 kV，样品在检测前进行了喷金处理。

通过导热系数测量仪（DRE-2C）依据 GB/T 32064—2015《建筑用材料导热系数和热扩散系数瞬态平面热源测试法》测量复合材料的外层导热系数（轴向与径向，4 mm），每组测试进行 5 次并取均值。

利用万能力学试验机参照 GB/T 1935—2009《木材顺纹抗压强度试验方法》进行顺纹抗压强度测试，试件尺寸为 30 mm × 20 mm × 20 mm。采用邵氏硬度计（TH210）测量试样的端面硬度，每组样品测试 5 次并取均值。

将完整样品切分后放入粉碎机粉碎，并通过 80 目的网筛（孔径为 0.18 mm）筛选。随机取 5 ~ 6 mg 样品置于坩埚，利用差示扫描量热仪（differential scanning calorimeter，DSC，TA250）在 50 mL/min 氮气保护条件下检测试样的相变温度与相变焓，升降温速率维持 5 ℃/min。

在鼓风干燥箱中利用温度采集系统对 TW 升温时中心点的温度数据进行采集，采集间隔为 5 s。干燥箱温度设定为 65 ℃，温度稳定时实测温度为（61 ± 0.5）℃。温度采集系统由温度传感器（K 型热电偶），温度巡检仪（XSL/D-16ES2V0）和在线温度采



NW. 绝干杨木；IW. 肉豆蔻酸浸渍材；TW. 储能木材。NW. Over-dried poplar wood; IW. Myristic acid impregnated wood; TW. Energy-storage wood.

图 1　储能木材的制备流程图

Fig. 1　Preparation diagram of energy-storage wood

集系统(M400)组成。在 65 ℃ 环境中将试样加热 30 min 后自然冷却至室温，共进行 5 次加热—冷却处理，通过对比加热前后质量变化情况以评估 TW 的防泄漏性能。

2 结果与分析

2.1 不同处理条件对储能木材质量变化率的影响

肉豆蔻酸浸渍材的浸渍率达 40% ~ 50%，大量存在的肉豆蔻酸有利于实现锡铋合金在木材内的填充。经过锡铋合金交替热处理后，试样质量变化率介于(−3.81 ± 0.42)% ~ (80.62 ± 20.77)% (表 1)。在较低热处理温度(130 ℃、1 ~ 5 min)及较短时间(160 ℃、1 min)下，肉豆蔻酸熔化并从杨木内流出，锡铋合金填充效果不佳，因此质量变化率数值较低甚至为负值。随着温度的上升及时间的延长，高低温交替热处理产生的负压促进了锡铋合金在 IW 中的渗透。提升温差(高温为 190 ~ 220 ℃)有利于锡铋合金与 IW 结合，且质量增长效果更为显著。在 190 ℃ 热处理 5 min 条件下 IW 质量增长效果最好，质量变化率达(80.62 ± 20.77)%。然而，最高温度(220 ℃)下质量变化率显然降低，这可能是因为更高的温度会导致肉豆蔻酸过度沸腾，从而影响了锡铋合金在木材内的填充。

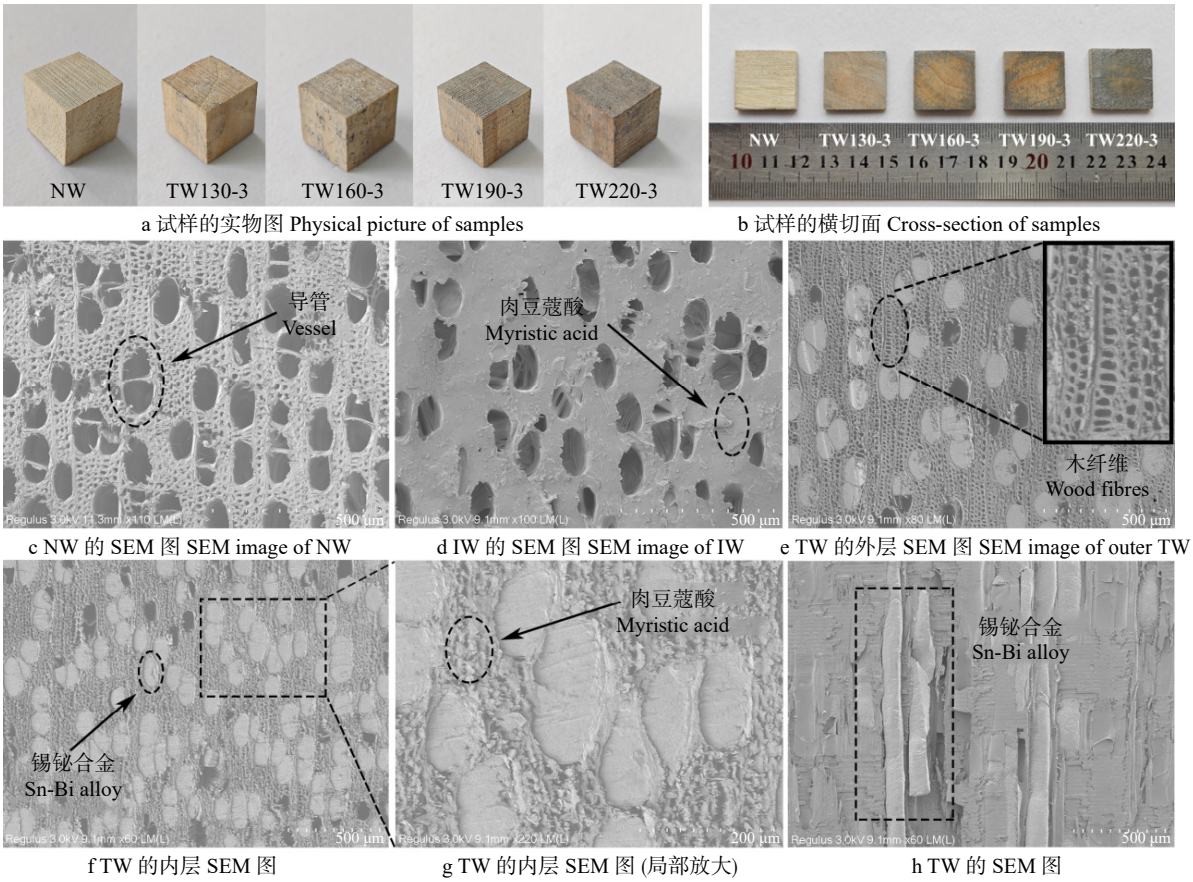
2.2 储能木材的形貌特征

图 2a 和 2b 为绝干杨木和储能木材的实物图以及几何中心横切面图。TW130-3 的横切面边缘仅出

表 1 不同热处理条件下储能木材的质量变化率

Tab. 1 Mass variation rates of energy-storage wood under different heat treatment conditions

热处理温度 Heat treating temperature/℃	质量变化率 Mass variation rate/%		
	热处理1 min Heat treating for 1 min	热处理3 min Heat treating for 3 min	热处理5 min Heat treating for 5 min
130	−3.81 ± 0.42	−2.83 ± 0.76	1.13 ± 1.38
160	−2.07 ± 1.24	15.28 ± 13.26	41.71 ± 17.83
190	32.02 ± 11.99	60.79 ± 8.99	80.62 ± 20.77
220	42.03 ± 14.71	47.55 ± 13.35	58.04 ± 19.63



a 试样的实物图 Physical picture of samples　b 试样的横切面 Cross-section of samples

c NW 的 SEM 图 SEM image of NW　d IW 的 SEM 图 SEM image of IW　e TW 的外层 SEM 图 SEM image of outer TW

f TW 的内层 SEM 图 SEM image of inner TW　g TW 的内层 SEM 图 (局部放大) SEM image of inner TW (partial enlargement)　h TW 的 SEM 图 SEM image of TW

试样命名方式为 TW 温度–时间。Sample naming convention is TW temperature-time.

图 2 试样的实物图与 SEM 图

Fig. 2 Physical and SEM images of samples

现了少量锡铋合金（图中灰黑色部分），而 TW220-3 中锡铋合金几乎到达了木材中心。随着热处理温度的提升，锡铋合金的渗透程度呈现出由浅到深的效果，即在 TW 外部形成了由薄到厚的金属外壳。形貌对比直观呈现了锡铋合金在木材内的填充效果。图 2c 显示绝干杨木具有层次分明的垂直孔隙结构，杨木内部均匀分布着许多导管与木纤维，这些丰富的孔隙结构为物质的填充提供了充足的容纳空间。此外，木材巨大的比表面积有利于吸附肉豆蔻酸。图 2d 显示：IW 横切面中除了部分导管外，大部分孔隙结构均被占据，呈现出明显的填充效果。经过锡铋合金高低温交替热处理后，原先填充在 TW 外部木纤维中的肉豆蔻酸减少，大部分导管被锡铋合金填充（图 2e）。图 2f 和 2g 表明在 TW 的中心部位，其横切面相较于外部粗糙，更为充实的细胞腔表明肉豆蔻酸得以保留。此外，TW 纵切面 SEM 图（图 2h）表明：锡铋合金将导管孔填充后，在木材纵向形成了许多完整且连续的金属通路。

2.3　锡铋合金对储能木材力学性能的影响

锡铋合金作为一种金属材料，拥有比木材更优异的力学性能与导热系数。图 3 为不同处理条件下试样的顺纹抗压强度与端面硬度，仅对质量增长效果显著的 160、190、220 ℃ 处理组进行分析。绝干杨木的顺纹抗压强度为 34.36 MPa，端面硬度为 42.64 HD。相比之下，TW 的顺纹抗压强度与端面硬度发生了显著变化，相较于 NW 分别提高了 120.02% ~ 149.59%、13.53% ~ 46.93%。力学性能的提升归因于锡铋合金占据了木材中的部分孔隙结构，促进了纵向承受能力的提升[19]。此外，木材内部丰富的羟基可以与肉蔻豆酸形成紧密的氢键结合，有助于提升 TW 的密实程度[20]。在相同处理温度条件下，延长热处理时间有助于锡铋合金进入木材内，促进材料密度的提升。因此，试样的顺纹抗压强度与端面硬度随处理时间的延长而增加，这与相同温度条件下 TW 的质量变化率一致。此外，锡铋合金的填充量越高，对端面硬度的促进效果越好。在 190 ℃ 热处理 5 min 后，端面硬度最高达 62.65 HD，此时 TW 质量变化率最高。尽管 TW190-5 的顺纹抗压强度略有降低，但与同一温度条件下其余试样不存在明显差异。TW160-5 的顺纹抗压强度最高（85.76 MPa），这可能是因为此时锡铋合金在木材的孔隙结构中形成了更多连续且均匀的金属通道，提升了木材轴向抵抗外力的强度。然而，当温度达到 220 ℃ 时，顺纹抗压强度与端面硬度明显降低，且下降幅度随着热处理时间的延长而增大。这可能是因为此时热处理温度超过了 200 ℃，半纤维素与纤维素非结晶区降解程度加剧，促使木材力学性能下降[21−22]。此外，过高的温度影响了锡铋合金的填充，这也是顺纹抗压强度与端面硬度降低的原因之一。

2.4　锡铋合金对储能木材导热率的影响

导热率是衡量材料传热性能的重要因素。木材的导热率与自身构造紧密相关，通常轴向导热率大于横向，径向与弦向导热率相近[23]。肉豆蔻酸导热率为 0.153 0 W/(m·K)，对热的传导几乎不起作用[24]。绝干杨木的轴向、径向导热率分别为 0.200 4、0.165 3 W/(m·K)。相比之下，TW 轴向、径向导热率分别提高了 34.18% ~ 165.67%、38.11% ~ 80.70%，且导热率随着热处理温度的提升与时间的延长逐渐上升（图 4）。然而，热的传导主要依靠声子振动。材

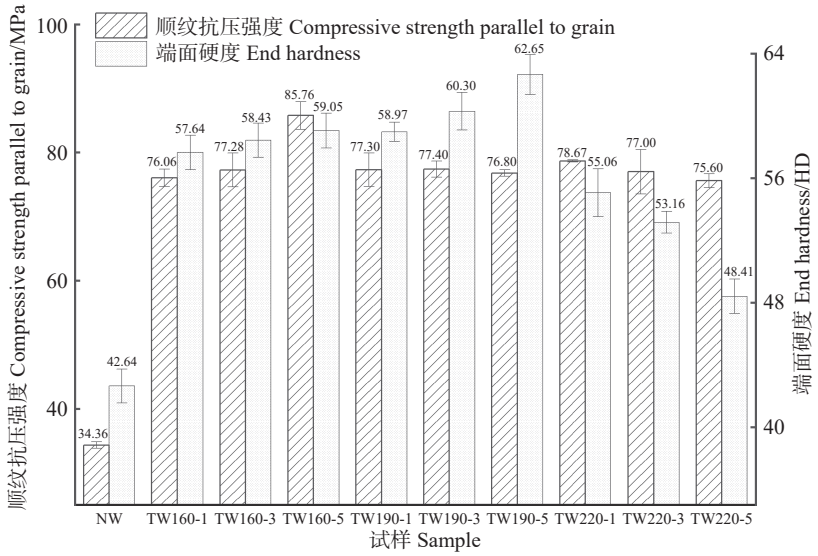


图 3　不同处理条件下储能木材的顺纹抗压强度与端面硬度

Fig. 3　Compressive strength parallel to grain and end hardness of energy-storage wood under different treatment conditions

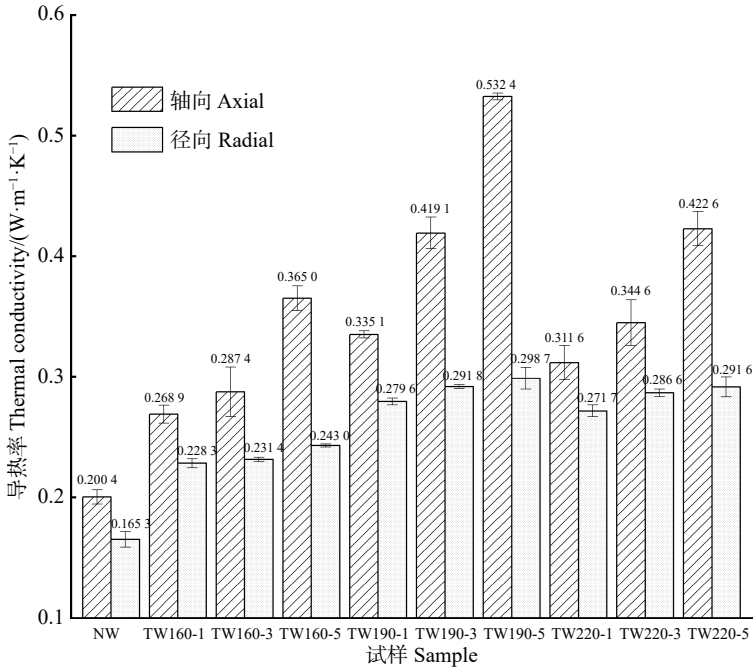


图 4 不同处理条件下储能木材的导热率

Fig. 4 Thermal conductivity of energy-storage wood under different treatment conditions

料的导热性能与振动强烈程度正相关，并非质量变化率越高导热率就越高[25]。在 190 ℃ 热处理 5 min 下，TW 的轴向、径向导热率最高分别达到了 0.532 4、0.298 7 W/(m·K)，同样说明此时锡铋合金在木材内的填充效果最好。锡铋合金填充量的增加，有助于提高 TW 对热刺激的响应速度[26]。

不同热处理参数对应着 TW 内部不同的锡铋合金填充量，并直接影响木材的外层导热率。通过对不同热处理温度、热处理时间下得到的导热率进行拟合，得到热处理温度、热处理时间与轴向、径向导热率的关系式。

$$\frac{1}{K_1} = 16.83 - 899\,075.09\frac{\ln T}{T^2} + \frac{4\,265\,608}{T^2} + 1.7t\ln t - 1.44t^{1.5},\ R^2 = 0.990 \tag{4}$$

$$\frac{1}{K_2} = -901.63 + 85.28\ln T + \frac{2\,397.88}{\ln T} + \frac{1.40}{\sqrt{t}} - \frac{0.66}{t},\ R^2 = 0.990 \tag{5}$$

式中：T 为高温热处理的温度，℃；t 为单一温度场热处理时间，min；K_1、K_2 分别为轴向、径向导热率，W/(m·K)。

2.5 储能木材升温特性和内部肉豆蔻酸的留存率

根据纯肉豆蔻酸相变温度及实际升温特性，将 TW 升温过程分为 3 个阶段：第一阶段为显热储热，介于 0 ~ 50 ℃，储能材料中心点温度缓慢上升；第二阶段为潜热储热，介于 50 ~ 54 ℃，中心点温度基本维持不变且呈现出明显的相变平台，此时 TW 内部的肉豆蔻酸由固态向液态转变；第三阶段为显热储热阶段，此时肉豆蔻酸已完全熔化，TW 温度持续上升并不断接近环境温度(图 5)。表 2 显示：不同处理条件下 TW 中心点的相变平台持续时间存在差异，整体介于 347 ~ 1 290 s 之间。这是因为只有肉豆蔻酸完全由固态转换为液态后，中心点的温度才能继续上升[27]。在相同处理温度下，相变平台持续时间随着处理时间的增加而减少，这与木材内部肉豆蔻酸含量变化情况一致，说明更多肉豆蔻酸从木材内流出。然而，并非热处理温度越高，中心点相变时间就越短。这是因为锡铋合金在木材表层形成了连续的导热通道，不同含量的锡铋合金形成了不同的传热效果。此外，潜热时间与相变材料的含量有关。对于相变材料含量高的 TW，其内部的肉豆蔻酸需要更多时间才能完成由固态到液态的转换。

肉豆蔻酸与木材抽提物均能溶于无水乙醇、甲醇、石油醚等有机溶剂[28]。为了探究肉豆蔻酸的留存率，将 TW 切成小块后利用无水乙醇进行水浴处理，同时以相同方式处理绝干杨木以排除抽提物对试验的影响。以 IW 为例，绝干杨木经过肉豆蔻酸浸渍处理后质量增加了 2.80 g，即 $m_1 - m_0 = 2.80$ g；而经过无水乙醇浸渍处理、水洗和干燥后，TW 质量减轻了 2.61 g，即 $m_2 - m_3 = 2.61$ g。由浸渍处理或无水乙醇清洗引起肉豆蔻酸质量变化，两者相对误差为 6.79%，说明无水乙醇能有效将木材与肉豆蔻酸分离。表 2 统计了 TW 内部肉豆蔻酸的留存率，绝干杨木中抽提物质量分数为 2.28%。随着热处理温度的提升，肉豆蔻酸留存率逐渐降低，说明高温促进了木材内肉豆蔻酸的流出。通过控制热处理温度和

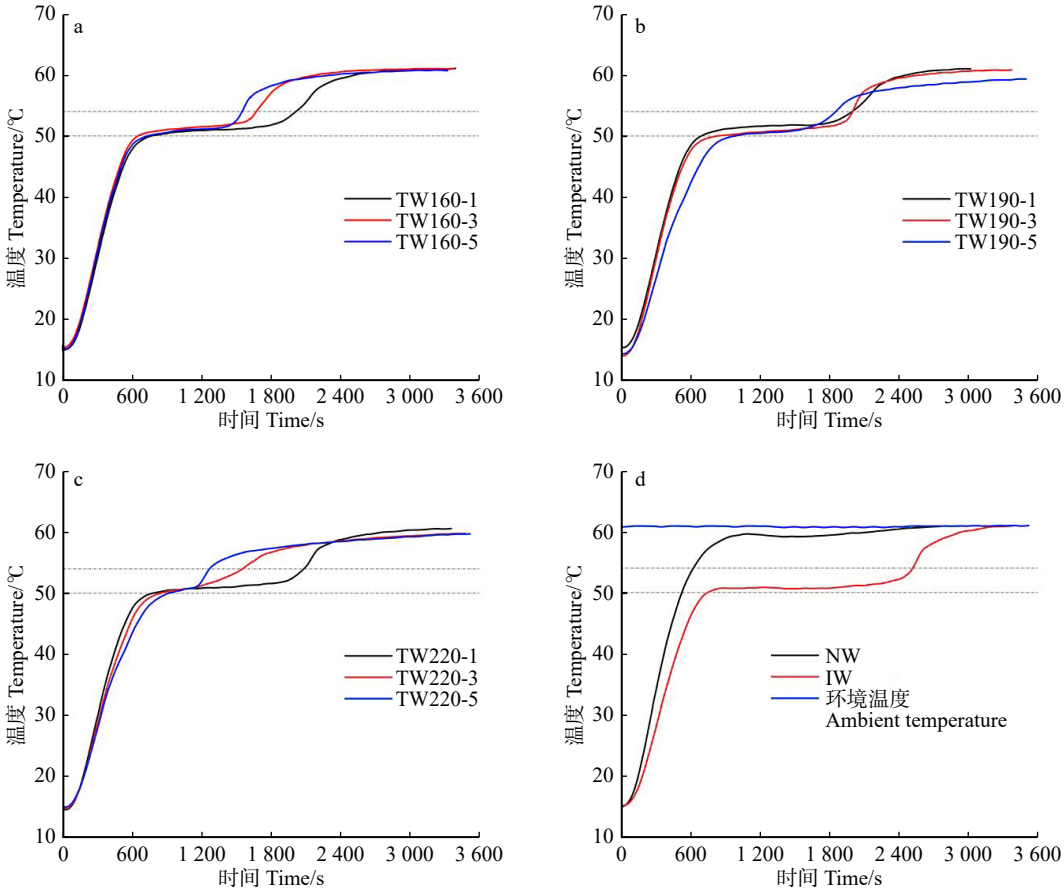


图 5　储能木材升温过程中心点温度变化情况

Fig. 5　Temperature variation of center point during energy-storage wood heating

表 2　储能木材相变时间和内部肉豆蔻酸留存率

Tab. 2　Phase change time of energy-storage wood and its internal myristic acid retention rate

温度 Temperature/℃	试样 Sample	相变时间 Phase change time/s	留存率 Retention rate/%
160	TW160-1	1 082	63.68
	TW160-3	1 015	57.53
	TW160-5	821	62.72
190	TW190-1	1 290	63.57
	TW190-3	1 098	49.06
	TW190-5	838	43.75
220	TW220-1	1 252	45.41
	TW220-3	700	35.46
	TW220-5	347	27.54

时间，可以将 TW 内部的肉豆蔻酸留存率控制在 27.54% ~ 63.68%，实现储热与传热性能的综合。值得注意的是，相较于 TW160-3，TW160-5 的肉豆蔻酸留存率有了提升，这主要是因为试验时其浸渍率高于同组试样。正常情况，在相同处理温度下，从 TW160-5 内流出的肉豆蔻酸更多。这与 190、220 ℃下，留存率随处理时间延长而下降的趋势对应，即更多肉豆蔻酸流出。

2.6　储能木材的储热性能

由于短时间热处理后锡铋合金渗透木材的效果不显著，而长时间热处理会使大量的肉豆蔻酸流出，难以维持试样的储能特性。因此，仅对热处理 3 min 的试样进行 DSC 测试（结果见表 3 和图 6）。对于经过 3 min 高低温交替热处理的 TW，其熔化过程的相变温度介于 53.54 ~ 54.12 ℃，熔化潜热值为 35.20 ~ 53.70 J/g。通过潜热值、材料质量与体积之间的关系，换算出 TW 的储能密度介于 45.49 ~ 59.38 J/cm^3 之间（表 3）。在 160 ℃ 热处理 3 min 条件下，TW 的储能密度最高达到了 59.38 J/cm^3。此外，在 65 ℃ 环境中（高于肉豆蔻酸相变温度）对 TW 进行防渗漏测试，结果表明测试前后试样质量未发生明显变化，说明木材的三维孔隙结构与外层填充的锡铋合金可以有效防止木材内部肉豆蔻酸的泄漏。

图 6a 加热过程位于 52 ~ 60 ℃ 的吸收峰属于肉豆蔻酸的潜热储热过程。值得注意的是，在 TW160-3、TW190-3 和 TW220-3 在 65 ~ 70 ℃ 的位置出现了微小的吸收峰，这是锡铋合金潜热储热的过程。然而，锡铋合金的潜热值相较于肉豆蔻酸十分微小，基本可以忽略不计。结合前述，锡铋合金在木材内的作用主要为促进传热和提升力学性能。DSC 测试（图 6）显示：随着热处理温度的提升，曲线中代表肉豆蔻酸潜热值的积分面积逐渐减少，对应于 TW 潜

表 3 储能木材的相变温度与潜热值

Tab. 3 Phase change temperature and latent heat of energy-storage wood

试样 Sample	熔化过程 Melting process			冷却过程 Cooling process		
	T_m/℃	ΔH_m/(J·g^{-1})	ρ/(J·cm^{-3})	T_c/℃	ΔH_c/(J·g^{-1})	ρ/(J·cm^{-3})
肉豆蔻酸 Myristic acid (MA)	53.66	180.25		51.63	183.60	
TW130-3	54.14	53.70	45.49	51.49	51.74	43.83
TW160-3	53.86	52.80	59.38	48.08	39.76	44.71
TW190-3	53.65	38.39	53.10	47.86	27.95	38.65
TW220-3	53.54	35.20	54.12	47.01	21.20	32.59

注：T_m和T_c分别为熔化与冷却过程的相变温度；ΔH_m和ΔH_c分别为熔化与冷却过程的潜热值；ρ为储能密度。Notes: T_m and T_c are the phase change temperatures for the melting and cooling processes, respectively; ΔH_m and ΔH_c are the latent heat for the melting and cooling processes, respectively; and ρ is the energy storage density.

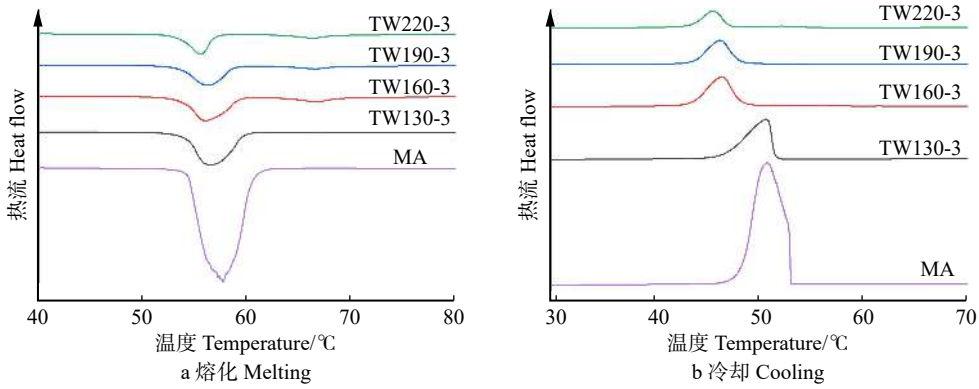


图 6 储能木材的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curves of energy-storage wood

热值的降低。这与中心点升温测试中 TW 第二阶段相变时间变化规律一致。不同处理条件下潜热值存在明显差异，这主要是因为热处理温度控制了肉豆蔻酸在试样中的质量分数，而不同质量分数的肉豆蔻酸对应着不同的潜热值。此外，密度较大的锡铋合金进入到木材内，对材料的潜热值影响较大。

3 结 论

本研究通过简单的高低温交替热处理工艺，制备了具有金属外壳的储能木材。结果表明：在 160～220 ℃ 热处理 1～5 min 下，锡铋合金克服了自身巨大的表面张力，实现了在木材内部不同程度的渗透。杨木的三维孔隙结构与外层填充的锡铋合金解决了相变材料的液体泄漏和导热性差问题。随着热处理温度的上升与时间的延长，金属外壳呈现出由薄到厚的制备效果。锡铋合金在木材内的填充促使储能木材的力学性能和热性能大幅提升，顺纹抗压强度和端面硬度相较于未处理材分别提升了 120.02%～149.59%、13.53%～46.93%，纵向、径向导热率分别提升了 34.18%～165.67%、38.11%～80.70%。在 190 ℃ 热处理 5 min 条件下锡铋合金的填充效果最佳，试样的端面硬度、轴向、径向导热率均达到最高值。不同处理条件下木材内部肉豆蔻酸的留存率介于 27.54%～63.68% 之间，在 160 ℃ 热处理 3 min 条件下储能密度最高达 59.38 J/cm^3。本研究制备的储能木材综合了木材、金属与有机相变材料的优势，拥有优异的端面硬度、顺纹抗压强度与热性能，有望应用于建筑墙体与储能地板等方面。

参 考 文 献

[1] Wang X N, Li W G, Luo Z Y, et al. A critical review on phase change materials (PCM) for sustainable and energy efficient building: Design, characteristic, performance and application[J]. Energy and Buildings, 2022, 260: 111923.

[2] 王琰, 彭尧, 曹金珍. 木基相变蓄热材料研究进展 [J]. 世界林业研究, 2021, 34(6): 45−49.
Wang Y, Peng Y, Cao J Z. Research progress in wood-based phase change materials for thermal storage[J]. World Forestry Research, 2021, 34(6): 45−49.

[3] 杨磊, 姚远, 张冬冬, 等. 有机相变储能材料的研究进展 [J]. 新能源进展, 2019, 7(5): 464−472.
Yang L, Yao Y, Zhang D D, et al. Progress of organic phase change energy storage materials[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2019, 7(5): 464−472.

[4] Umair M M, Zhang Y, Iqbal K, et al. Novel strategies and supporting materials applied to shape-stabilize organic phase change materials for thermal energy storage: a review[J]. Applied Energy, 2019, 235: 846−873.

[5] 何林韩, 凌凯莉, 任瑞清, 等. 以 Cu 颗粒强化导热的木质基复合相变储热材料性能研究 [J]. 北京林业大学学报, 2022, 44(12): 132−141.
He L H, Ling K L, Ren R Q, et al. Properties of wood-based composite phase change heat storage materials with Cu particles to enhance heat conduction[J]. Joumal of Beijing Forestry

University, 2022, 44(12): 132−141.

[6] Sulaiman N S, Amini M H M. Review on the phase change materials in wood for thermal regulative wood-based products[J]. Forests, 2022, 13(10): 1622.

[7] Wen R L, Liu Y F, Yang C, et al. Enhanced thermal properties of stearic acid/carbonized maize straw composite phase change material for thermal energy storage in buildings[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 36: 102420.

[8] Sun J M, Zhao J Q, Wang B B, et al. Biodegradable wood plastic composites with phase change microcapsules of honeycomb-BN-layer for photothermal energy conversion and storage[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 448: 137218.

[9] 朱祥宁, 冯黛丽, 冯妍卉, 等. 木基生物质碳化骨架负载聚乙二醇相变材料及表面修饰对蓄传热性能的强化 [J]. 物理学报, 2023, 72(8): 326−335.
Zhu X N, Feng D L, Feng Y H, et al. Enhanced heat storage and heat transfer performance of wood-based biomass carbonized skeleton loaded with polyethylene glycol phase change material by surface modification[J]. Acta Physica Sinica, 2023, 72(8): 326−335.

[10] Shi X T, Meng Y, Bi R, et al. Enabling unidirectional thermal conduction of wood-supported phase change material for photo-to-thermal energy conversion and heat regulation[J]. Composites Part B: Engineering, 2022, 245: 110231.

[11] Ma L Y, Wang Q W, Li L P. Delignified wood/capric acid-palmitic acid mixture stable-form phase change material for thermal storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2019, 194: 215−221.

[12] Yang H Y, Chao W X, Di X, et al. Multifunctional wood based composite phase change materials for magnetic-thermal and solar-thermal energy conversion and storage[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 200: 112029.

[13] Xu C L, Zhang H, Fang G Y. Review on thermal conductivity improvement of phase change materials with enhanced additives for thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2022, 51: 104568.

[14] 柴媛, 陶鑫, 梁善庆, 等. 填缝型微波膨化木基金属复合材料制备及其性能表征 [J]. 北京林业大学学报, 2021, 43(10): 118−125.
Chai Y, Tao X, Liang S Q, et al. Preparation and property characterization of crack-filled type microwave puffed wood based metal composites[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2021, 43(10): 118−125.

[15] Wan J Y, Song J W, Yang Z, et al. Highly anisotropic conductors[J]. Advanced Materials, 2017, 29(41): 1703331.

[16] Chai Y, Liang S Q, Zhou Y D, et al. Low-melting-point alloy integration into puffed wood for improving mechanical and thermal properties of wood–metal functional composites[J]. Wood Science and Technology, 2020, 54(3): 637−649.

[17] Wang Z L, Bao Y P, Wang M, et al. Highly anisotropic metallized wood obtained by filling basswood channels with low-melting-point Sn-Bi alloy[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 189: 115864.

[18] 柴媛, 傅峰, 梁善庆. 木基金属功能复合材料研究进展 [J]. 北京林业大学学报, 2019, 41(3): 151−160.
Chai Y, Fu F, Liang S Q. Progress of wood based metal functional composites[J]. Journal of Beijing Forestry University, 2019, 41(3): 151−160.

[19] Zhao X Y, He L X, Zhang T F, et al. Development of metallic wood with enhanced physical, mechanical, and thermal conduction properties based on a self-driven penetration mechanism[J]. Industrial Crops and Products, 2022, 183: 114960.

[20] Liu S, Wu H, Du Y, et al. Shape-stable composite phase change materials encapsulated by bio-based balsa wood for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2021, 230: 111187.

[21] Borůvka V, Zeidler A, Holeček T, et al. Elastic and strength properties of heat-treated beech and birch wood[J]. Forests, 2018, 9(4): 197.

[22] 蒋军, 杜静静, 徐信武, 等. 热处理木材性能改良与工艺优化研究进展 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(4): 1712−1725.
Jiang J, Du J J, Xu X W, et al. Research progress on performance improvement and process optimization of thermally treated wood[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(4): 1712−1725.

[23] 刘世培, 刘文静, 王斌, 等. 热处理木材细胞壁空隙结构与导热系数的研究 [J]. 林业科技, 2022, 47(4): 29−33.
Liu S P, Liu W J, Wang B, et al. The cell wall pore structure and thermal conductivity of heat-treated wood[J]. Forestry Science & Technology, 2022, 47(4): 29−33.

[24] Yuan Y P, Zhang N, Tao W Q, et al. Fatty acids as phase change materials: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 29: 482−498.

[25] Li X Q, Wei H T, Lin X S, et al. Preparation of stearic acid/modified expanded vermiculite composite phase change material with simultaneously enhanced thermal conductivity and latent heat[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 155: 9−13.

[26] 柴媛, 陶鑫, 梁善庆, 等. 锡铋合金/微波膨化木复合材料表面温度变化规律及影响因素 [J]. 林业工程学报, 2022, 7(2): 52−58.
Chai Y, Tao X, Liang S Q, et al. Change law of surface temperature and influencing factors on Sn-Bi alloy/microwave puffed wood composites[J]. Journal of Forestry Engineering, 2022, 7(2): 52−58.

[27] 董金美, 刘启元, 吴芳, 等. 脂肪酸类二元储能材料的相变特性与配比调节 [J]. 储能科学与技术, 2023, 12(2): 349−356.
Dong J M, Liu Q Y, Wu F, et al. Phase change characteristics and proportion adjustment of fatty acid binary energy storage materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(2): 349−356.

[28] 王永福, 周荣琪, 段占庭. 脂肪酸分离研究进展 [J]. 中国油脂, 2001(5): 78−80.
Wang Y F, Zhou R Q, Duan Z T. Recent development of research on separation of fatty acids[J]. China Oils and Fats, 2001(5): 78−80.

（责任编辑　吴　娟
责任编委　曹金珍）