

常低温相变储热材料的研究和应用

李玉红 焦庆影 夏定国 于志辉
(北京工业大学环境与能源工程学院 北京 100022)

摘要 将常低温相变储热材料分类,介绍了常低温相变储热材料的种类及各自特点,对固-液相变、固-固相变储热材料的性能、优缺点和应用进行了讨论,讲述了目前人们针对常低温相变储热材料的缺陷采取的解决方法。

关键词 相变材料 温度调控 储能

利用某些物质在相转变过程中的吸热和放热现象,进行热能储存和温度调节控制,具有热能储存和温度调控功能的这些物质称为相变储能材料(PCM,Phase Change Materials),据相变材料的性质,一般可分为无机化合物和有机化合物两类。据相变材料相变过程的形态不同,又可分为固-固、固-液、液-气、固-气等4种。其中发展较快的,应用较多的是固-液相变材料。根据相变温度,材料可分为高温、常温、和低温材料。高温材料在200℃~1000℃范围,主要是一些无机盐类,适用于一些特殊的高温环境。常低温材料在20℃~200℃范围,主要是一些无机水合物、有机物、高分子,此温度范围内的相变材料是常用的储能材料,是近年来国内外在能源利用和材料科学方面开发研究十分活跃的领域,得到了人们广泛的重视。本文介绍常低温范围内的相变材料的种类及其应用。

1 常低温固-液相变材料

1.1 无机水合盐类相变材料

许多无机结晶水合盐通常有较大的相变热及固定的熔点(实际是结晶水脱出的温度,脱出的结晶水使盐溶解而吸热,降温时发生逆过程,吸收结晶水放热)。所以常作为潜热型储热材料使用。使用较多的主要是碱及碱土金属的卤化物、硝酸盐、磷酸盐、碳酸盐、硫酸盐及醋酸盐等水合盐^[1]。主要有:

- 醋酸盐类:NaCH₃COO·3H₂O、NaCH₃COO·2H₂O、LiCH₃COO·2H₂O等。
- 硝酸盐类:Mg(NO₃)₂·6H₂O、Mg(NO₃)₂·4H₂O、Ca(NO₃)₂·4H₂O、Zn(NO₃)₂·4H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Zn(NO₃)₂·1H₂O等。
- 硫酸盐类:Na₂SO₄·10H₂O、FeSO₄·7H₂O等。
- 磷酸盐类:Na₂HPO₄·12H₂O、K₃PO₄·7H₂O、Na₃PO₄·12H₂O等。
- 碳酸盐类:Na₂CO₃·12H₂O等。
- 卤化物类:CaCl₂·6H₂O、KF·2H₂O、KF·4H₂O等。

结晶水合盐通常是中低温储热相变材料,其特点是:使用范围广、价格较便宜、导热系数大(与有机相变材料比)、密度较大、单位体积储热密度较大、一般呈中性。其缺点是过冷度大、容易析出。产生过冷现象的原因是大多数结晶水合盐结晶时成核性能差所致。解决过冷的办法通常采用(1)加成核剂,即加入微粒结构与盐类结晶物相类似的物质作为成核剂,如在Na₂SO₄·10H₂O中加入成核剂硼砂(2)冷指法,即保持一

表1 几种常用无机水合盐相变材料热物性

相变材料	熔点/℃	熔解热 kJ/kg	防过冷剂	防相分离剂
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32.4	241	硼砂	高吸水树脂
NaCH ₃ COO·3H ₂ O	58.2	265	CaSO ₃ ·1/2H ₂ O+S	Xanthan gum(黄原胶)
CaCl ₂ ·6H ₂ O	29.0	180	BaCO ₃ ·SrCl ₂ ·SrCO ₃	Hydroxy ethyl Cellulose
Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O	40.0	279	Carvon clack	Starch
Na ₂ CO ₃ ·12H ₂ O	32.0	267	Polyethylene oxide	
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	89.9	167		
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	47.0	153	炭黑	Xanthan gum,Hydroxy ethyl Cellulose ,Poly-acrylic acid

部分冷区使未融化的一部分晶体作为成核剂。对于结晶水合盐的析出问题常采用以下几种解决方法:

(1)加入某种增稠剂,如在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 加入适量的活性白土(2)加入晶体结构改变剂(3)盛装相变材料的容器采用薄层结构(4)摇晃或搅动。几种常用无机水合盐相变材料的热物性见表 1。

1.2 有机储热材料

常用的有机储热材料是高级脂肪烃、醇、羧酸及盐类、某些聚合物,其优点是固体成型好,不易发生相分离及过冷,腐蚀性较小,但与无机储热材料相比其导热系数较小。

1.2.1 石蜡类

石蜡主要由直链烷烃混合而成,可用通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 表示。短链烷烃熔点较低,链增长时,熔点开始增长较快,而后逐渐减慢,如 $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ 熔点是 $65.4\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{C}_{40}\text{H}_{82}$ 熔点是 $81.5\text{ }^\circ\text{C}$,链再增长熔点将趋于一定值。随着链的增长,烷烃的熔解热也增大。由于空间的影响,奇数和偶数的碳原子的烷烃有所不同,偶数碳原子烷烃的同系物有较高的熔解热,链更长时,熔解热趋于相等。在 C_7H_{16} 以上的奇数烷烃和在 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 以上的偶数烷烃在 $7\text{ }^\circ\text{C} \sim 22\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内会产生两次相变,在低温处先发生固-固相变,它是链围绕长轴旋转形成的,略高温时发生固-液相变,总潜热接近于固-液相变时的熔解热,它被看作储热中可利用的热能。石蜡和水合盐相比,石蜡有很理想的熔解热。选择不同的碳原子个数的石蜡类物质,可获得不同相变温度,相变潜热大约在 $160\text{ kJ/kg} \sim 270\text{ kJ/kg}$ 之间。表 2 给出了部分石蜡类物质的热物性^[1]。

表 2 石蜡类物质的热物性

碳原子个数	熔 点 $^\circ\text{C}$	熔解热 kJ/kg	密度 $\text{kg/m}^3(20^\circ\text{C})$	比热 $\text{J/(mol}\cdot\text{K)}$	
				25°C	80°C
20	36.75	248	755(s)	544.3	658
21	40.35	213	758(s)	570.7	698
22	44.15	252	791(s)	598.1	739
30	65.55	252	806(s)	801.2	1037
40	81.65	272	817(s)	1022.0	1411

石蜡作为储热相变材料的优点是:无过冷及析出现象,性能稳定,无毒,无腐蚀性,价格便宜。缺点是导热系数小,密度小,单位体积储热能力差。而且,在相变过程中由固态到液态体积变化较大,凝固过程中有脱离容器壁的趋势,这使传热过程复杂化。

针对石蜡类相变材料的上述问题,目前常采用 2 种方法解决。

(1)微囊包封技术

微囊包封技术是将石蜡或无机水合盐等固-液相变材料先分散为固态或液态的球形微小颗粒,再在表面包封上一层性能稳定的高分子薄膜,即得到微囊包封相变材料^[2-5]。颗粒的直径通常为 $1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$,球形微粒核心的相变材料在高温态时转变为液态,但表面包封的高分子薄层仍保持固态,因此材料的外形仍为固态颗粒。微囊包封的生产工艺成熟,易于大规模生产。主原料为石油工业的副产品,材料易得。微胶囊包封相变材料技术近年来得到迅速发展。目前存在的主要问题是作为核心的固-液态相变材料的相变体积变化高达 15% 以上,反复的吸收和膨胀影响材料的使用寿命。因此要求高分子包封层具有足够的厚度和强度,从而增加了微胶囊的包封成本。另一缺点是该类材料的导热系数低,在许多场合需加入导热添加剂,同样也会增加成本,而且降低了储热容量和温度调控能力。

微胶囊包封相变材料(MPCMs)可以作为涂层剂、纺丝添加剂应用于纺织品,最终加工成具有热调节功能的服装,一般用于飞行保暖手套、军用冷或热气候作战靴、军用民用潜水服、防火装具、冬服、海军陆战队微气候冷却服装、寝具以及赛车服和头盔中等。1992 年,Triangle 公司将正二十一烷和正十八烷双组分 PCM 包覆于微胶囊中,制成微胶囊 PCM,用于宇航设备的降温处理。Outlast 纤维的技术关键也是微胶囊包覆石蜡烃,Gateway 公司称,Outlast 调温产品与同样厚度的隔热材料相比,其隔热效果达到 425%。在直径为 $1\mu\text{m} \sim 60\mu\text{m}$ 的微胶囊的弹性壳的包覆下,石蜡烃类 PCM 与外界环境隔离,保证了其在加工温度下微细形态的稳定性。

(2)物理共混

物理共混法是利用物理相互作用把固-液相变材料固定在载体上,包括吸附作用(分子间作用力或氢键力)或包封技术(网状结构)。该类材料在本质上进行固-液相变,宏观上仍能保持稳定的固态形状。在文献上常被称为定形相变材料(Shape-stabilized PCM or form-stable PCM)。定形相变材料通常由相

变材料和支撑材料组成,在超过相变材料的相变温度时,这种复合相变材料在宏观上仍能保持其固体形态,而在微观上发生固-液相变,是一种不需要封装的相变材料,因此在充热和释热过程中,不存在与容器壁的脱离问题。缺点是相变材料易析出,由于物理作用力相对较小,材料经多次使用时,易发生相变材料与支撑体脱附及渗漏现象。另外此种方法的制备工艺复杂,还需进一步探索适宜的工艺以获得均匀、稳定、力学性能良好的定形相变材料。

Xavier Py 等人研究制备了用石蜡作相变物质多孔石墨作支撑载体的复合相变材料,石蜡的质量百分数可达到 65 % ~ 95 % ,复合相变材料的导热系数相对于纯石蜡类也有很大提高^[6]。另有文献^[7-10]报道把固-液相变材料与适当的高分子材料(如高密聚乙烯)在超过载体溶解温度以后,熔融混合,然后冷却成型,冷却时,高熔点的载体先结晶,形成网状结构,低熔点的相变材料后凝固在网状结构中,石蜡则被束缚其中,由此形成定形相变石蜡。

定形相变材料的研制成功有望成为应用于空调装置、电蓄热地板、建筑材料等采暖用的关键材料,为开发具有中国特色的环保采暖方式提供帮助。

1.2.2 脂酸类

脂酸类也是一种储热相变材料^[1],其性能和特点以及应用方法均与石蜡相似。脂酸类相变材料的研究与应用也受到国内外学者的重视,有报道将硬脂酸及其它脂肪酸经特殊的处理,融入二氧化硅溶胶中,形成了以 SiO₂ 无机盐为核周围吸附着脂肪酸分子的稳定结构^[11]。脂肪酸可以随温度的变化而发生相转变,但不会形成流淌的液体状态。成为一种类似于固-固相变的 PCM 粉末,相变焓约为 50 J/g ~ 150 J/g ,相变温度与脂肪酸的碳原子个数有关,范围为 -15 ℃ ~ 70 ℃。脂肪酸类复合 PCM 的优点是原料易得,成本低,但脂肪酸性能不稳定,容易挥发和分解。

2 固-固相变材料

现已研究与发展的具有技术与经济潜力的固-固相变储能材料主要有 3 类,多元醇类,无机盐类及高分子类。

2.1 多元醇类

多元醇是一类很具潜力的相变储能材料,具有多种相变温度,固-固转变时有较高的相转变焓,可供选择的相变温度较多,转变时体积变化小,过冷度低,以及无腐蚀,热效率高,使用受命长等优点而受人瞩目。常用的多元醇有季戊四醇、新戊二醇、三羟甲基氨基甲烷、三羟甲基乙烷、三甲醇丙烷、2-氨基-2 甲基-1,3 丙二醇等,每一种多元醇都有一定的转变温度和转变热,多元醇之间还可以形成转变温度较低的“合金”,如果将两种多元醇按不同比例混合,可以得到具有不同的较宽相变温度范围的混合储热材料,以应对温度有不同要求的应用^[12-13]。表 3 为几种多元醇的热物性。

表 3 多元醇的热物性

化合物名称	固-固相变温度/℃	固-固相变焓 J/g	熔点/℃
季戊四醇	184	250 ~ 280	255 ~ 259
三羟甲基乙烷	86	161	202
2,2-二甲基-1,3 丙二醇	44	125	123 ~ 127
2,2-二羟甲基丙酸	153	287	189

另据报道,将新戊二醇和三羟甲基丙烷嵌入到经层间改性后的层状硅酸盐的层间,形成纳米复合材料^[14],使其热性能得到提高。对硅酸盐层间改性是有机物或聚合物嵌入的必要条件,硅酸盐层间由于结合有 Ca²⁺、K⁺、Na⁺ 等阳离子,其层间表面具有亲水性和较高的极性,当一些具有两性结构的分子与这些阳离子发生交换(或置换)后,层间亲油性得到提高,表面极性下降。

多元醇相变材料的缺点:成本高(多元醇的价格高);有过冷现象,因为过冷,放出的热量有一部分要用于使过冷相变材料达到相平衡温度,故相变放热比储热时吸收热量要少,与某些水合盐比较,固-固相变材料的过冷度不算严重,对储热的实际使用影响不大,可加成核剂减轻过冷;另外,将多元醇加热到固-固相变温度以上时,它们由晶态固体转变为塑晶,塑晶有很高的固体蒸气压,易挥发。

2.2 无机盐类

此类材料主要是利用固体状态下不同晶型的变化而进行吸热与放热的,已研究过的有层状钙钛矿类、 NH_4SCN 、 KHF_2 等物质。

2.2.1 层状钙钛矿类相变材料

这是一类有机金属化合物,是常温下($0\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 120\text{ }^{\circ}\text{C}$)可利用的固-固相变储能材料。它们的固-固相变可逆,具有较高的转变焓,相转变温度选择范围较宽。因为它们具有 CaTiO_3 矿石类似的层状结晶结构,所以称之为层状钙钛矿类相变材料。它们的化学通式为 $(n-\text{C}_x\text{H}_{2x+1}\text{NH}_3)\text{MY}_4$,其中M是一种二价金属,如Mn、Cu、Fe、Co、Zn、Hg等;Y是一种卤素,如Cl等;碳原子数x为8~18之间。这种金属有机复合物具有类似于三明治的层状结晶结构,层与层之间交替为无机物(薄层)和有机物(厚层)。有机物层包含有n-烷基铵基团的直链烷烃分子所组成,分子链的一端通过离子键与无机层接合。这类化合物固-固转变是结构中有序-无序的转变,低温下烷基链形成有序结构,以平面曲折排列,较高温度时,则变为无序结构n-烷基链,无机层的结构保持不变。

该金属有机复合物的相转变在经历1000次热循环后依然是完全可逆的。在温度不太高时,复合物非常稳定,但在高于 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的空气中,复合物发生缓慢的分解。另外,这种材料是一种易碎的粉末,难以直接利用。为了避免这些缺点,在实际应用时可将这些粉末作为填料,和高分子材料混合,成为具有热储存和温控功能的复合高分子材料。

2.2.2 硫氰化铵

硫氰化铵(NH_4SCN)从室温加热到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 发生多种相变,没有液相生成,相转变焓较高,过冷度小,稳定性好。表4为 NH_4SCN 固-固相变的储能性能。

表4 NH_4SCN 固-固相变的储能性能

相态	始态温度/ $^{\circ}\text{C}$	终态温度/ $^{\circ}\text{C}$	转变温度/ $^{\circ}\text{C}$	峰温/ $^{\circ}\text{C}$	转变焓 kJ/kg
IV-III	90.83	95.83	91.86	92.95	44.33
III-II	116.23	121.56	118.42	119.94	5.33
II-I	146.68	155.73	150.11	151.61	128.22

2.3 高分子类

2.3.1 交联改性聚乙烯类:高密度聚乙烯、聚乙烯醇等

高密度聚乙烯的熔点一般都在 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,但通常在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上时就会软化,经过辐射交联或化学交联之后,其软化点可以提高到 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,而晶体的转变却在 $120\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间。这种材料的使用寿命长、性能稳定、无过冷和层析现象,材料的各种力学性能均较好,便于加工成各种形状,具有大的实际应用价值^[15]。

2.3.2 聚乙二醇/纤维素共混物

聚乙二醇/纤维素共混物也是一种复合固-固相变材料。利用嵌段共聚或接枝共聚等化学方法改性,已成功地得到了主链侧链型的固-固相变材料。该相变材料具有很好的热稳定性。作为固-固相变材料聚乙二醇/纤维素共混物存在两个缺点:一是工艺复杂,二是由于作为基体的纤维素是半刚性分子,与聚乙二醇形成的共混物不具有热塑性,不能进行热加工和热成型^[16-17]。

从前面介绍的各类固-固相变材料的研究状况和各自的特点来看,固-固相变材料具有很大的优越性,是今后储能材料发展的主要方向,近年来,美、日、德等国也发表了许多这方面的专利和研究报告。今后研究的方向主要有(1)研制出一系列相变温度范围的固-固相变材料(2)如何改善相变材料的导热性能和相变速率(3)如何根据相变机理提高其相变焓,研制出高能量密度的相变材料(4)掌握相变材料之间的复合原则以及如何复合来提高材料的性能以弥补不足(5)开发出除具有相变储能功能外还具有其它功能的多功能相变材料,如导电相变材料、可微波加热的相变材料、防水相变材料、可杀菌防虫蛀的相变材料、形状记忆相变材料等等(6)降低成本,实现工业化。

3 相变材料的发展与实际应用

上世纪70年代能源危机以来,相变储能的基础和应用研究在世界发达国家迅速崛起并得到不断发展,其研究和应用涉及材料科学、太阳能、工程热物理、空调和采暖及工业废热利用领域。上世纪60年代,随着载人空间技术的迅速发展,美国NASA大力发展了PCM_s热控技术。阿波罗15号将PCM应用于信号

处理单元 ,驱动控制电子器件和月球通讯中继单元。70 年代早期 ,日本三菱电子公司和东京电力公司联合进行了用于采暖和制冷系统的相变材料的研究。德国也进行了大量相变储能的机理和应用的研究 ,Krichel 绘制了大量 PCM 的物性图表。他认为石蜡、水、盐和水合盐是 100 ℃ 以下储能用相变材料的最佳候选材料。1992 年 ,法国首先宣布在世界上研制了用于储存能量的小球(TSL 系统) ,也就是把状态可变盐盛装在聚合物制成的小球中 ,小球装在容器里 ,应用到实际中来。我国贮能相变材料的理论和应用研究与发达国家相比还较薄弱 ,但也有相变贮能电火锅 ,电饭锅 ;“ 冰箱贮冷器 ” ,“ 速冻保温容器 ” ,“ 相变恒温取暖器 ” 等专利问世。

在能源供给渐趋紧张的今天 ,相变材料以其独特性越来越受到人们广泛的重视 ,越来越多的领域开始应用相变材料。相变材料是利用相变潜热来储能和放能 ,因此在相变材料的研制中 ,选择合适的材料是非常重要的。理想的相变材料应具有以下性质 (1)相变潜热高 (2)相变温度适当 (3)相变的可逆性好 ,能尽量避免过冷过热现象 (4)导热系数大 (5)相变过程有较小的膨胀收缩性 (6)相变材料的密度大 ,比热容大 (7)无毒无腐蚀性 (8)成本低 ,制造方便。

传统的相变材料主要通过固 - 液相变材料进行储能和释能。目前 ,具有特殊功能的相变材料是研究的热点 ,如固 - 固相变材料 ,或者应用物理或化学的方法使固 - 液相变材料转变为具有固 - 固相变材料特性的材料 ,如上文介绍的物理共混法和化学接枝法。随着纳米材料和纳米技术的发展 ,一些研究人员也从此方向入手 ,有人利用插层法在层状硅酸盐中插入有机相变材料制备出有机/无机纳米复合相变材料。有的研究者利用溶胶 - 凝胶法采用二氧化硅作母材 ,有机酸作相变材料 ,合成三维网状纳米复合材料 ,具有良好的储热能力。将纳米技术与复合相变蓄热材料结合 ,制备新型、高效的纳米复合材料蓄能相变材料 ,对提高我国能源利用效率、保护环境具有十分重要的现实意义。

参 考 文 献

[1] 张寅平 ,胡汉平 ,孔祥冬 ,苏跃红. 相变贮能 - 理论和应用. 合肥 :中国科学技术大学出版社 ,1996 9 - 22
[2] Mather R R. 智能纺织品的开发与应用. 国外纺织技术 ,2002 (11) :1 - 4
[3] 石海峰等. 微胶囊技术在蓄热调温纺织品中的应用. 产业用纺织品 ,2001 (12) :1 - 6
[4] 张富丽. 相变材料及其在纺织品上的应用. 上海纺织科技 ,2003 31(1) :8 - 9
[5] 王春莹 ,张兴祥. 调温微胶囊的研制. 印染 ,2002 (6) :13 - 17
[6] Xavier Py ,Régis Olives and Sylvain Mauran. International Journal of Heat and Mass Transfer ,2001 44(14) :2727 - 2737
[7] Inaba ,H ,Tu P. Heat and Transfer ,1997 (32) :307 - 312
[8] Ye Hong and Ge Xin - shi Solar Energy Materials and Solar Cells ,2000 64(1) 37 - 44
[9] Min Xiao ,Bo Feng and Kecheng Gong. Solar Energy Materials and Solar Cells ,January 2002 43(1) :103 - 108
[10] 秦鹏华 ,杨睿 ,张寅平 ,林坤平. 清华大学学报(自然科学版) ,2003 43(6) 833 - 835
[11] 林怡辉 ,张正国 ,王世平. 太阳能学报 ,2001 22(3) 335 - 337
[12] 张建军等. 太阳能学报 ,2000 21(4) 399 - 402
[13] 赵睿新. 光谱实验室 ,2002 19(3) 307 - 309
[14] 张翀 ,陈中华 ,张正国. 高分子材料科学与工程 ,2001 17(5) :137 - 139
[15] Seong Ok Han , Dong Won Lee and Oc Hee Han. Thermal degradation of crosslinked high density polyethylene. Polymer Degradation and Stability ,February 1999 63(2) 237 - 243
[16] 姜勇 ,丁恩勇 ,黎国康. 高分子学报 ,2000 (6) 681 - 687
[17] 姜勇 ,丁恩勇 ,黎国康. 高分子材料科学与工程 ,2001 17(3) :173 - 175

The study and applications of normal and low temperature phase change and Heat storage materials

LI Yuhong JIAO Qingying XIA Dingguo YU Zhihui

(College of Environmental and Energy Engineering , Beijing University of Technology ,100022)

Abstract This paper classified normal and low temperature phase change and heat storage materials ,presented their categories and characteristics ,discussed their properties ,their advantage ,disadvantages and their applications ,meanwhile ,recommend some methods to overcome their disadvantages.

Key words phase change materials(PCMs) ,temperature conditioning ,thermal energy storage