

固固相变贮能材料研究现状与进展

于少明 蒋长龙 杭国培 周爱萍 梅建国 万勇

(合肥工业大学化工学院, 合肥 230009)

摘要 本文综述了固固相变贮能材料的研究现状, 详细讨论了其分类、性能及优缺点, 展望了该领域的研究发展前景。

关键词 贮能材料, 固固相变, 多元醇

Current situation and progress in studies of solid – solid phase change materials for energy storage

Yu Shaoming Jiang Changlong Hang Guopei Zhou Aiping Mei Jianguo Wan Yong

(College of Chemical Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract The current situation in studies of solid – solid phase change material(PCMs) for energy storage were discussed in this paper and the classification ,characteristic of PCMs were described. Some prospective development in studies of PCMs were anticipated.

Key words energy storage materials ,solid – solid phase change ,polyhydric alcohols

如何开发新的能源及有效利用现有能源始终是工业发展的重要课题。利用相变材料的潜热控制能量吸收及释放, 可提高能源的利用率。目前, 相变贮能材料已得到较广泛的研究^[1~3], 并已在太阳能利用、相变贮能型空调、保温服装、贮能炊具等领域得到较广泛的应用^[4~8]。

根据相变方式的不同, 相变材料一般可分为 4 类: 固固相变材料、固液相变材料、固气相变材料及液气相变材料。因后 2 种相变过程中伴有大量气体产生, 材料体积变化较大, 虽然有很大的相变焓, 但实际中很少被使用。前 2 种材料是目前研究的重点。

固固相变材料是通过材料的固固相变进行贮能与释能, 相变过程中无液体或气体产生或吸收, 与固液相变材料相比, 具有较大的优点: (1) 它不需要容器盛装, 可以直接加工成型; (2) 相变膨胀系数及体积变化小; (3) 无过冷及相分离现象; (4) 性能稳定,

使用寿命长; (5) 无毒、无腐蚀、无污染; (6) 使用方便, 装置简单。因此, 固固相变贮能材料在相变材料领域很有发展前途。

1 固固相变贮能材料研究现状

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

1.1 多元醇类^[9~13]

多元醇是一类具有较大技术和经济潜力的固固相变贮能材料。因有较宽的相变温度、较高的相转变焓、固固转变不生成液态(故不会泄漏)、转变时体积变化小、过冷度低, 以及无腐蚀、热效率高、使用寿命长等优点而受人瞩目。

1.1.1 一元体系

已研究过的一元体系多元醇有: 季戊四醇(PE)、新戊二醇(NPG)、二羟甲基乙烷(PG)、2 - 乙

基 2-甲基 1,3-丙二醇(AMP)及三羟甲基氨基甲烷(TAM)等。表 1 列出了几种多元醇的贮能性能数据。从表中可见,多元醇固固相变时有较高的转变焓,可与固液相变媲美,是一类较好的贮能材料。

1.1.2 二元体系

单组分多元醇的固固相转变温度偏高,不适于低温使用。但这类化合物可以形成较低转变温度的“合金”,即用 2 种或多种不同转变温度的多元醇按不同比例混合而得到的混合物,以此来调节转变温度,使其既具有不同的与较宽的转变温度范围,又有较高的转变焓,以适应不同的需要。表 2~4 列出了部分二元体系多元醇的贮能性能数据。

表 1 几种一元体系多元醇的贮能性能

物质	固固转变		固液转变	
	转变温度/°C	转变焓/J·g ⁻¹	转变温度/°C	转变焓/J·g ⁻¹
PE	185.45	209.45	257.07	33.6(加热)
	165.19	180.93	244.99	13.7(冷却)
NPG	44.09	116.54	123.05	28.8(加热)
	17.51	81.90	119.04	25.6(冷却)
AMP	56.96	114.06	108.72	28.0(加热)
	过冷	—	102.25	10.4(冷却)
PG	81.76	172.58	199.63	42.6(加热)
TAM	133.83	270.31	171.72	24.9(加热)

表 2 PE-NPG 二元体系的贮能性能

PE(wt%)	转变焓/J·g ⁻¹	转变温度/°C	
		起始	终点
0	116.5	37.0	44.0
16	99.0	34.0	42.0
20	57.7	33.5	41.0
28	26.0	33.5	41.5
30	13.4	33.0	41.0
40	13.0	35.0	39.5
60	10.7	32.0	38.5
80	—	32.0	42.0
90	—	35.0	40.0

表 3 PG-NPG 二元体系的贮能性能

PG(wt%)	转变焓/J·g ⁻¹		转变温度/°C	
	起始	终点	起始	终点
0	116.54	—	44.09	—
30	73.55	42.23	31.14	81.85
50	55.28	71.87	38.09	82.60
70	27.79	85.70	40.32	81.74
89	61.8	127.25	36.62	82.10
100	172.58	—	81.76	—

多元醇类在常温时一般为低对称的层型晶体,

升高温度发生固固相转变为高对称的面心立方结构。同时分子中氢键发生断裂,导致了旋转无序和振动无序,故要吸收较高的热能。

表 4 NPG-TAM 二元体系的贮能性能

NPG(wt%)	始态温度/°C	终态温度/°C	转变温度/°C	峰温/°C	转变焓/J·g ⁻¹
0.00	132.36	140.27	134.73	137.17	280.49
11.53	35.02	42.09	37.97	39.04	9.28
28.67	32.12	41.76	37.15	38.67	21.02
39.60	31.88	41.83	37.96	39.50	38.20
49.44	31.04	41.90	37.64	39.39	53.41
69.11	31.50	42.65	37.75	39.49	76.78
80.23	31.66	42.94	36.75	39.60	92.43
89.02	31.40	42.61	37.36	39.72	101.17
100.00	41.39	49.26	42.85	45.72	115.97

尽管此类相变材料有许多优点,但也存在如下一些缺点:

(1) 过冷。因为过冷,放出的热部分要用于使过冷相变材料达到相平衡温度,故相变放热比贮热时吸收热量要少。与有些水合盐比较,固固相变材料的过冷度不算严重,对贮热的实际使用影响不大。可加成核剂以减轻过冷。

(2) 塑晶。将多元醇加热到固固转变温度以上时,它们就由晶态固体变塑性晶体(即塑晶)。塑晶有很高的固体蒸气压,易挥发损失。

1.2 无机盐类^[14~16]

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、NH₄SCN、LiSO₄、KHF₂ 等物质。

1.2.1 层状钙钛矿

这是一类有机金属化合物,是常温下(0~12°C)可利用的固固相变贮能材料。它们的固固相变可逆,具有较高的转变焓,有较宽的相转变温度选择范围。它们的化学通式为(n-C_nH_{2n-1}NH₃)₂MX₃(简称为C_nM),其中M为金属,X为氯,n为碳原子数(n=8~18)。M=Mn、Cu、Fe、Cd、Hg、Zn、Co等二价金属。XRD已揭示该物质的结构为层状晶体,类似于钙钛矿(CaTiO₂)结构,故又称“层状钙钛矿”。DSC测试结果显示,这类化合物固固相转变是结构中有序—无序的转变。低温下,长的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-烷基链熔化较容易,无机层的结构保持不

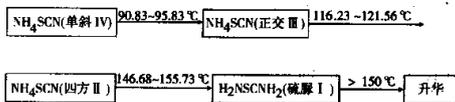
变。表 5 列出几种层状钙钛矿的贮能性能数据。

表 5 几种层状钙钛矿的贮能性能

物质	转变温度/K	ΔH (kJ/mol)		ΔS (J/mol·K)	
C ₁₂ Mn	327	42.28	46.03	129.30	140.70
	329	3.75		11.40	
C ₁₂ Co	337	19.32	53.29	57.33	151.46
	361	33.98		94.13	
C ₁₀ Mn	306	36.17		118.20	
C ₁₀ Co	351	38.49		109.66	

1.2.2 硫氰化铵

硫氰化铵(NH₄SCN)从室温加热到 150℃发生相变时,没有液相生成,相转变焓较高,相转变温度范围宽,过冷程度轻,稳定性好,不腐蚀,是一种很有发展前途的贮能材料。DSC 法研究表明,从室温到 150℃,曲线上有 3 个明显的吸热峰,为可逆固固相变峰。各步相变为:



其中前二步相变为同质多相之间的可逆相变,而 II → I 相变实为化学反应,生成硫脲。3 个相变焓总和为 177.88kJ·kg⁻¹,低温区贮能与固液相变焓相当,其贮能性能数据如表 6 所示。

表 6 NH₄SCN 固固相变的贮能性能

相态	始态温度 /℃	终态温度 /℃	转变温度 /℃	峰值 /℃	转变焓 / (kJ·kg ⁻¹)
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

无机盐类固固相变材料相变温度较高,适于高温范围内的贮能与控温,不适于常温范围内的使用,且由于其相变焓一般较小,难以满足实际需要,因此目前在实际中使用不多。

1.3 高分子类^[17]

此类贮能材料一般又分为交联高分子树脂类(如交联聚烯烃、交联聚缩醛等)和接枝共聚物类(如聚苯乙烯接枝共聚物、纤维素接枝共聚物等)。其中接枝共聚物类是通过性能较好的固液相变材料进行共混或化学反应改性,从而得到既有固固相变特性,又有高分子类材料机械性能好、易加工成型等特点的贮能材料,故有很好的发展前途并有望在实际

中得到应用。表 7 列出了纯聚乙二醇(PEG)及其与二醋酸纤维素共混改性和化学改性所得材料的贮能性能数据。

表 7 纯 PEG 及 2 种改性材料贮热性能

物质	起始温度/K	终止温度/K	相转变温度/K	相变峰宽/K	相变焓 / (J·g ⁻¹)
纯 PEG 原料	317.1	337.05	328.85	19.95	185.7
共混改性材料	299.65	330.81	311.73	31.16	104.5
化学改性材料	289.69	319.6	308.31	29.91	73.6

2 固固相变贮能材料研究展望^[18,19]

固固相变贮能材料因其良好的特点,现已得到较广泛的应用。然而,从上面讨论中不难看出,现有的材料也有其不足,如:多元醇类固固相变贮能材料因存在塑晶而限制了它的使用;无机盐类相变材料中低温范围内可供选择的材料较少;高分子类品种少、相变焓较小、导热性能差等。通过有机-无机复合制备的相变贮能材料因能将两者的特性充分地结合起来,具有挥发性小、导热性能好、易于加工成型、品种较多、相变温度范围较宽、能适应不同的需要等特点,因而受到了人们的关注,正成为该领域研究的一个新热点。

参考文献

- 张寅平等. 相变贮能—理论和应用. 合肥:中国科学技术大学出版社,1996
- 姜勇等. 广州化学,1999(3):48
- Abhat A. Solar Energy, 1983, 30(4):313
- 唐钰成. 新能源,1990,15(4):29
- Kuuranen P 等著,刘景兰译. 新能源,1993,15(4):24
- 郑贤法等. 江苏暖通空调制冷专刊,1995(2):22
- CN 2244161Y
- Colcin D P, Bryant Y G. Protective clothing containing encapsulated phase change materials. HTD (Am. Soc. Mech. Eng), 1998, 362:123
- US A 572,864
- 阮德水等. 太阳能学报,1994,15(1):19
- 邢登青等. 太阳能学报,1995,16(2):131
- Benson D K. et al. Sol Energy Mater, 1986, 13(2):133
- Font J, et al. Sol Energy Mater, 1987, 15:299
- Li W P, et al. Thermochim Acta, 1999, 326(1~2):183
- 张道圣等. 新能源,1994,16(10):39
- 武克忠等. 太阳能学报,1999,20(3):290
- 姜勇等. 纤维素科学与技术,2000,8(1):17
- CN 211605A
- CN 1241607A

收稿日期:2002-3-25