

相变储能材料的研究及应用新进展

周建伟¹, 刘星²

(1.平原大学能源与燃料研究所, 河南新乡 453000; 2.河南工业大学化学化工学院, 河南郑州 450001)

摘要: 综述了近年来相变储能材料的研究和应用新进展。介绍了相变材料的种类及各类相变材料特点, 并对各类相变材料的性能、储能机理和优缺点进行了讨论; 探讨了相变材料在太阳能利用、建筑节能等领域的应用; 展望了未来相变材料的发展方向和前景。

物质的相变过程一般是一个等温过程, 相变过程中伴随有大量的能量吸收或释放, 这部分能量称为相变潜热。利用某些物质在相变过程中的吸热和放热现象可进行热能储存和温度调控, 具有热能储存调控功能的这类物质称为相变材料(PCM)或潜热储能材料(LTES)。与显热储能材料相比, 潜热储能材料不仅能量密度较高, 而且所用装置简单、使用方便且易于管理。

根据相变材料的组成, 一般可将其分为无机化合物、有机化合物及无机—有机复合相变材料; 根据相变材料相变形式一般又可分为固—固、固—液、液—气、固—气四类; 按相变温度范围分为高温(>250°C)、中温(100~250°C)和低温(<100°C)储能材料。利用相变材料储能是提高能源利用效率和保护环境的重要手段之一, 可以解决热能供给与需求失配的矛盾, 在能源、航天、军事、农业、建筑、化工等领域展现出十分广阔和重要的应用前景。常低温相变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。

1 相变材料的研究进展

1.1 无机相变材料

许多无机结晶水合盐通常有较大的相变热及固定的熔点, 它们在熔化时生成无水或低级的水合盐和水, 熔化热大多在150~300J/g, 且价格便宜, 所以常作为潜热型储热材料使用。使用较多的主要是碱土金属卤化物、硝酸盐、磷酸盐、碳酸盐及醋酸盐等水合盐。其中醋酸盐类主要有 $\text{CH}_3\text{OONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OONa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等; 硝酸盐类有 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等; 硫酸盐类有 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等; 磷酸盐类有 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等; 碳酸盐类有 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 等; 卤化物类有 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KF} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 等。

硫酸钠水合盐的熔点为32.4°C, 溶解潜热为250.8J/g, 它具有相变温度不高、潜热值较大两个优点。硫酸钠类储热剂不仅储热量大, 而且成本较低, 温度适宜, 常用于余热利用的场合; 但十水硫酸钠在经多次熔化—结晶的贮放热过程后, 会发生相分离, 为了解决这个问题, 可加入防相分离剂。三水醋酸钠的熔点为58.2°C, 溶解热为250.8J/g, 属于中低温储热材料。三水醋酸钠作为储热材料, 其最大的缺点是易产生过冷, 使释热温度发生变动, 通常要加入防过冷剂。为防止无水醋酸钠在反复熔化—凝固可逆相变操作中析出, 还要加入明胶、树胶或阳离子表面活性剂等防相分离剂。

氯化

钙的含水

盐的过冷非常严重

, 有时甚至在0°C时其液态熔融物仍不

能凝固。常用的防过冷剂有 BaS 、 CaHPO_4 、 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

及某些碱土金属过渡金属的醋酸盐类等。此类水合盐熔点接近于室温, 无腐蚀、无污染, 溶液是中性, 所以最适合于温室、暖房、住宅及工厂低温废热的回收。

磷酸氢二钠的十二水盐的熔点为35°C, 溶解热为205J/g。它的过冷温差较大, 凝固的开始温度通常为21°C。一般可利用粉末无定形碳或石墨、分散的细铜粉、硼砂以及 CaSO_4 、 CaCO_3 等无机钙盐作为防过冷剂。这类储热剂较适合于人体的应用, 在太阳能储热、热泵及空调等使用系统中也经常得到应用。

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、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;再者,无机盐在熔化时存在相分离现象。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 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

中加入成核剂硼砂;②冷指法,即保持一部分冷区使未融化的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 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

中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搅动等。

1.2 有机相变材料

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。

与水合盐相比,石蜡具有很理想的熔解热。选择不同的碳原子个数的石蜡类物质,可获得不同的相变温度,相变潜热大约在 $160 \sim 270 \text{ kJ/kg}$ 之间。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,目前常采用的解决方法为:

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。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。

②物理共混法。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,常被称为定形相变材料(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;因此该方法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。

脂肪酸类储热相变材料,其性能和特点以及应用方法与石蜡相似。脂肪酸类相变材料的研究与应用也受到国内外学者的重视,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,可形成以硅酸盐为核、周围吸附着脂肪酸分子的稳定结构。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 $50 \sim 150 \text{ J/g}$,相变温度与脂肪酸的碳原子个数有关,范围为 $-15 \sim 70^\circ\text{C}$ 。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。

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,可供选择使用的相变温度较多,转变时体积变化小,过冷度低,以及无腐蚀、热效率高、使用寿命长等优点。该相变材料储能原理同无机盐一样,也是利用晶型之间的转变来进行吸热或放热的。

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。多元醇的相变温度较高,很大程度上限制了其使用。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,以适应对温度有不同要求的应用。多元醇相变材料的缺点是将其加热到固—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,从而导致其使用时仍需容器封装。

高分子相变材料主要是指一些高分子交联树脂,如交联聚烯烃类、交联聚缩醛类和一些接枝共聚物。目前使用较多的是聚乙烯。聚乙烯价廉,易于加工成各种形状,表面光滑,易于与发热体表面紧密结合,导热率高,且结晶度越高其导热率也越高。尤其是结构规整性较高的聚乙烯,具有较高的结晶度,因而单位重量的熔化热值较大。

高密度聚乙烯的熔点一般都在125℃以上，但通常在100℃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℃以上，而晶体的转变却在120~135℃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，具有较大的实际应用价值。

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，可以得到主链侧链型的固—固相变材料，该相变材料具有很好的热稳定性。但作为固—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，不宜进行热加工和热成型。

2相变材料的应用

2.1在太阳能供暖系统上的应用

相变储热材料用于储热具有环保、高效、节能、安全等多项优势，非常适合于太阳能供暖系统储热，以替代传统的取暖设备。组合式相变储热单元换热器为方形结构，主要由钢板、折流板、高密度聚乙烯管组成。相变储热材料用石蜡封装在管内，每根管内都留有5%~10%的空余空间，用来避免储热材料受热膨胀将管胀裂，这种供暖系统在实际中已有应用。

2.2在工业加热过程的应用

在工业加热设备的余热利用系统中，传统的储热器通常是采用耐火材料作为吸收余热的储热材料，由于热量的吸收仅仅是依靠耐火材料的显热容变化，这种储热室具有体积大、造价高、热惯性大、输出功率逐渐下降等缺点，在工业加热领域难以普遍应用。相变储热系统是一种可以替代传统储热器的新型余热利用系统，它主要利用物质在固/液两态变化过程中潜热的吸收和释放来实现热能的贮存和输出，潜热与显热容相比较不仅包含有更大的能量，而且潜热的释放是在恒定温度下进行。与常规的储热室相比，相变储热系统体积可以减少30%~50%；因此，利用相变储热系统替代传统的储热器，不仅可以克服原有蓄热器的缺点，使加热系统在采用节能设备后仍能稳定地运行，而且有利于余热利用技术在工业加热过程的广泛应用。

2.3在纺织行业中的应用

在服装中加入相变材料可以增强服装的保暖功能，甚至使其具有智能化的内部温度调节功能。根据使用要求可以生产具有不同的相变温度的产品，如用于严寒气候的41级纤维的相变温度在18.3~29.4℃，用于运动服装的43级纤维的相变温度在32.2~43.3℃。相变储能纤维的智能调温机理是：当人体处于剧烈活动阶段会产生较多的热量，利用相变材料将这些热量储藏起来，当人体处于静止时期，相变材料储藏的热量又会缓慢地释放出来，用于维持服装内的温度恒定。

2.4在建筑领域的应用

建筑围护结构的相变墙体，是由适宜的相变材料与建材基体复合而成。这种墙体可充分利用夜间低价电蓄热，供次日白天作辅助热源，降低采暖系统的投资与能耗，改善室内环境。相变墙体的研制，选择合适的相变材料至关重要。因此，人们往往先考虑有合适的相变温度和有较大相变潜热的相变材料，而后再考虑各种影响研究和应用的综合性因素。近年来，国际上出现了一类新型相变材料即定形相变储热材料。这类材料的出现，使建筑行业中利用墙体储热成为可能。这类相变材料在相变前后均能维持原来的形状(固态)，它对容器要求很低，大大降低了相变储热系统的成本；而且某些性能优异的定形相变材料可以与传热介质直接接触，使换热效率得到很大提高。

3对相变材料的未来展望

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开发的热点，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等。随着纳米材料和纳米技术的发展，研究人员也有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，对提高能源利用效率、保护环境具有十分重要的现实意义。

目前，关于相变材料的研究和应用还有很多工作要做，它们的分子结晶态及能量的转变过程机理还有待进一步探明

，其热性能、机械性能、化学稳定性也有待进一步提高。但是，由于其相变过程独有的优点，可以预见，固—固相变材料在建筑节能领域将是很有应用前途的一类相变材料，相变墙体的出现将对储能材料的建筑节能有很大的推动作用，使居民住房逐渐走向绿色环保化。同时由于矿物具有天然多孔性能，固—固相变储热材料也将和矿物有更紧密的结合。

相变储能材料今后研究的方向主要有：①研制出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；⑥降低成本，实现工业化。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/91765.html>