



The Shape-stabilized
Phase Change
Materials for Heat Storage

定形相变 储热材料

冯利利 李星国 王崇云 著

 机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS

定形相变储热材料

冯利利 李星国 王崇云 著



机械工业出版社

本书共8章。第1章绪论,概述了储热、相变储热材料的分类及应用、定形相变材料和复合相变材料的热导率;第2章多孔基体对PEG基定形相变材料的影响,介绍多孔基体的材质和孔结构对定形相变材料定形性、结晶性、相变行为和热性能的影响规律及机制;第3章PEG/多孔炭定形复合相变材料,介绍活性炭、泡沫炭、氮化碳3种基体对PEG基定形相变材料结构和热性能的影响;第4章PEG/GO定形复合相变材料,介绍3种具有不同界面性质的定形复合相变材料中,石墨烯氧化物(GO)、羧基化石墨烯氧化物(GO-COOH)和还原石墨烯氧化物(rGO)基体与PEG相变材料之间化学和非化学界面作用对PEG相变行为和热性能的影响及作用机制;第5章PEG/MWCNT定形相变材料,介绍本征MWCNT和不同官能团(羟基、氨基、羧基)修饰MWCNT基体对定形相变材料中PEG相变行为、储-放热性能和热传导的影响及作用机制;第6章PEG/矿物材料定形相变材料,介绍硅藻土和蒙脱土两种矿物材料对定形相变材料结构和热性能(储-放热、热稳定性、热循环性)的影响;第7章PEG/SiO₂凝胶定形相变材料,介绍SiO₂骨架对定形相变材料结晶性和热力学性质的限域效应及相变模型;第8章正二十烷@SiO₂微胶囊定形相变材料,介绍合成的微胶囊相变材料的微纳结构特征,以及rGO对微胶囊相变材料热导率和微胶囊形成过程的影响。

本书内容详实,既系统介绍了作者在定形相变材料领域的研究成果,又不乏深入的理论知识和丰富的实验技能,可作为材料、能源、热动、化工、化学等专业本科生、研究生教材,也可作为相关科技工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

定形相变储热材料/冯利利,李星国,王崇云著. —北京:机械工业出版社, 2018. 12

ISBN 978-7-111-61785-3

I. ①定… II. ①冯…②李…③王… III. ①定形-相变-热吸收-功能材料 IV. ①TB34

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第007858号

机械工业出版社(北京市百万庄大街22号 邮政编码100037)

策划编辑:顾谦 责任编辑:阎洪庆 顾谦

责任校对:肖琳 封面设计:马精明

责任印制:郜敏

北京圣夫亚美印刷有限公司印刷

2019年3月第1版第1次印刷

184mm×260mm·10.5印张·250千字

0 001—2 000册

标准书号:ISBN 978-7-111-61785-3

定价:59.00元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社发行部调换
电话服务 网络服务

服务咨询热线:010-88361066

机工官网:www.cmpbook.com

读者购书热线:010-68326294

机工官博:weibo.com/cmp1952

010-88379203

金书网:www.golden-book.com

封面无防伪标均为盗版

教育服务网:www.cmpedu.com



前 言

能源是人类赖以生存的基础。能源危机以来,为了解决矿物能源的枯竭以及伴随而来的环境污染等问题,人们开始注重提高能源使用效率并致力于开发可再生能源,储能技术应运而生。储能技术可以解决能源供给和需求在时间和空间上不匹配的矛盾,从而提高能源利用效率。储热是提高能源利用效率的重要方法之一。储热是一种重要的储能方式,它通过材料内能的改变实现热量的存储与释放。储热包括显热存储、热化学储能和潜热存储(相变储热),其中相变潜热储能是近年来的研究热点,它利用材料在相变时吸热或放热来储能或释能,这种材料不仅能量密度较高,而且所用装置简单、体积小、设计灵活、使用方便且易于管理。另外,这类材料通过相变储热或放热的过程几乎是在近于恒温的条件下进行的。因此相变材料可以调整、控制工作热源或材料周围环境的温度,也可以减轻能源的供给与需求之间在时间、空间和速度上的不匹配程度。由于潜热储能的上述优势使得潜热储能成为最具有实际发展前途,也是目前应用最多和最重要的储能方式。

定形相变储热材料是近年来国内外在能源利用和材料科学方面研发十分活跃的领域。这类材料为复合材料,一般由固-液相变材料和基体材料构成,相变材料是复合材料中执行相变储能的功能体,基体材料是相变材料的载体。在相变过程中,相变材料发生相变,实现储热和放热;而基体材料限制了液体相变材料的流动,阻止了液体渗漏,使得复合材料在相变过程中保持为宏观上的固体形态,其相变性质介于固-固相变材料和固-液相变材料之间。定形相变材料利用基体材料和相变材料协同增强、优势互补,能够实现限域效应作用下的温度调节储热-控热,同时具有固-液相变材料储能密度大和固-固相变材料无液体渗漏的优点。本书系统地总结了作者在定形相变储热材料方面的研究工作,共有8章内容。

第1章概括介绍了相变储热材料的分类及应用、定形相变材料的制备方法、三种常见的定形相变材料以及复合相变材料的热导率;第2章介绍了多孔基体的材质和孔结构对定形相变材料的影响;第3~7章介绍物理共混浸渍法制备的PEG基定形相变材料,基体材料涉及多孔炭(活性炭、泡沫炭、氮化碳,见第3章)、石墨烯氧化物(GO、GO-COOH、rGO,见第4章)、MWCNT(本征多壁碳纳米管和-OH、-COOH、-NH₂官能团修饰多壁碳纳米管,见第5章)、矿物材料(硅藻土和蒙脱土,见第6章)以及SiO₂凝胶(见第7章);第8章介绍了正二十烷@SiO₂微胶囊相变材料,探讨了rGO对微胶囊相变材料热导率及微胶囊形成的影响。

上述研究工作在北京大学化学与分子工程学院李星国教授的指导下,由冯利利、王崇云、王维、杨华哲共同完成。其中,第2章研究工作完成人为冯利利、王崇云,第3章研究工作完成人为冯利利,第4章研究工作完成人为王崇云,第5章研究工作完成人为冯利利,第6章研究工作完成人为冯利利、王杰(冯利利指导),第7章研究工作完成人为杨华哲、冯利利,第8章研究工作完成人为王维。全书由冯利利、李星国、王崇云著,冯利利整理和统稿。

感谢国家科技部973项目“智能控热纳米复合体系的优化”(2009CB939902)、国家自

IV 定形相变储热材料

然科学基金项目“多孔碳基定形相变复合体系的热性能与温控相变机理”(51206009)和中国矿业大学(北京)中央高校基本科研业务费(2017QH)对本书研究工作及出版的资助!感谢工作开展过程中曾经给予帮助和支持的各位老师和同学,他们是北京大学郑捷副教授、林建华教授、李伟博士、范欣欣博士和宋萍博士,《中国科学》杂志社王维博士,中国科学技术大学谢毅教授,北京科技大学田文怀教授,南京大学闫世成教授,中国医科大学杨华哲副教授及北京建筑大学张晓然和刘建伟副教授!

作者

目 录

前 言

| | |
|--|----|
| 第 1 章 绪论 | 1 |
| 1.1 储热 | 1 |
| 1.2 相变储热材料的分类及应用 | 2 |
| 1.2.1 相变储热材料的分类 | 2 |
| 1.2.2 相变储热材料的应用 | 6 |
| 1.3 定形相变材料 | 8 |
| 1.3.1 概述 | 8 |
| 1.3.2 定形相变材料的制备方法 | 8 |
| 1.3.3 三种常见的定形相变材料 | 12 |
| 1.3.4 复合相变材料的热导率 | 16 |
| 参考文献 | 19 |
| 第 2 章 多孔基体对 PEG 基定形相变材料的影响 | 26 |
| 2.1 简介 | 26 |
| 2.1.1 多孔材料的分类 | 26 |
| 2.1.2 多孔基体在定形相变材料中的应用 | 26 |
| 2.2 材质对 PEG 基定形相变材料的影响 | 27 |
| 2.2.1 原料 | 27 |
| 2.2.2 PEG/介孔基体复合相变材料的制备 | 28 |
| 2.2.3 PEG/介孔基体复合相变材料的性能测定 | 28 |
| 2.2.4 PEG/介孔基体复合相变材料的化学性质 | 29 |
| 2.2.5 PEG/介孔基体复合相变材料的结晶性 | 30 |
| 2.2.6 PEG/介孔基体复合相变材料的热性能 | 33 |
| 2.2.7 本节小结 | 36 |
| 2.3 孔结构对 PEG 基定形相变材料的影响 | 36 |
| 2.3.1 PEG/不同孔结构炭基体定形相变材料的制备 | 36 |
| 2.3.2 热学性质及其他表征 | 37 |
| 2.3.3 多孔炭材料的形貌与孔道结构 | 37 |
| 2.3.4 多孔炭材料对 PEG 的定形能力 | 38 |
| 2.3.5 多孔炭材料与 PEG 的界面相互作用及其对结晶性能的影响 | 39 |
| 2.3.6 PEG/多孔炭复合相变材料的热学性能 | 40 |
| 2.3.7 本节小结 | 45 |
| 参考文献 | 45 |
| 第 3 章 PEG/多孔炭定形复合相变材料 | 47 |
| 3.1 PEG/AC 定形相变材料 | 47 |

VI 定形相变储热材料

| | |
|---|-----------|
| 3.1.1 概述 | 47 |
| 3.1.2 PEG/AC 定形相变材料的制备 | 48 |
| 3.1.3 PEG/AC 定形相变材料的表征 | 48 |
| 3.1.4 PEG/AC 定形相变材料的结构性质 | 48 |
| 3.1.5 PEG/AC 定形相变材料的热性能 | 51 |
| 3.2 PEG/CF 定形相变材料 | 55 |
| 3.2.1 概述 | 55 |
| 3.2.2 PEG/CF 定形相变材料的制备 | 56 |
| 3.2.3 PEG/CF 定形相变材料的表征和热性能测试 | 56 |
| 3.2.4 PEG/CF 定形相变材料的表征结果 | 57 |
| 3.2.5 PEG/CF 定形相变材料的热性能 | 60 |
| 3.2.6 本节小结 | 65 |
| 3.3 PEG/CN 定形相变材料 | 65 |
| 3.3.1 概述 | 65 |
| 3.3.2 PEG/CN 定形相变材料的制备 | 66 |
| 3.3.3 PEG/CN 定形相变材料的性能分析 | 66 |
| 3.3.4 PEG/CN 定形相变材料的结构性质 | 67 |
| 3.3.5 PEG/CN 定形相变材料的热性能 | 70 |
| 3.3.6 本节小结 | 71 |
| 参考文献 | 72 |
| 第4章 PEG/GO 定形复合相变材料 | 75 |
| 4.1 简介 | 75 |
| 4.2 PEG/GO 定形复合相变材料 | 75 |
| 4.2.1 GO 及 PEG/GO 复合相变材料的制备 | 75 |
| 4.2.2 材料的结构和热学性质表征 | 76 |
| 4.2.3 GO 的形貌与结构 | 76 |
| 4.2.4 PEG 与 GO 的界面作用及化学相容性 | 78 |
| 4.2.5 PEG/GO 复合相变材料的熔点变化 | 80 |
| 4.2.6 PEG/GO 复合相变材料的储热性能 | 83 |
| 4.2.7 PEG/GO 复合相变材料的热稳定性 | 84 |
| 4.2.8 本节小结 | 84 |
| 4.3 修饰后的 GO 对 PEG 相变行为的影响 | 85 |
| 4.3.1 样品的制备 | 85 |
| 4.3.2 材料的结构和热学性质表征 | 86 |
| 4.3.3 GO - COOH 和 rGO 的化学结构 | 86 |
| 4.3.4 PEG - g - GO 的相变行为 | 89 |
| 4.3.5 PEG 与 GO、GO - COOH 和 rGO 的界面相互作用力 | 93 |
| 4.3.6 GO、GO - COOH 和 rGO 对 PEG 熔点的影响 | 93 |
| 4.3.7 GO、GO - COOH 和 rGO 对 PEG 相变焓的影响 | 96 |
| 4.3.8 PEG 与基体材料的界面面积对 PEG 相变行为的影响 | 97 |
| 4.3.9 本节小结 | 98 |
| 参考文献 | 98 |

| | |
|---|-----|
| 第 5 章 PEG/MWCNT 定形相变材料 | 100 |
| 5.1 简介..... | 100 |
| 5.2 PEG/MWCNT 定形相变材料的制备..... | 100 |
| 5.3 PEG/MWCNT 定形相变材料的性能测试..... | 100 |
| 5.4 PEG/MWCNT 定形相变材料的化学性质..... | 101 |
| 5.5 PEG/MWCNT 定形相变材料的形貌特征..... | 101 |
| 5.6 PEG/MWCNT 定形相变材料的热性能..... | 102 |
| 5.7 PEG/MWCNT 定形相变材料的热导率..... | 104 |
| 5.8 小结..... | 107 |
| 参考文献..... | 108 |
| 第 6 章 PEG/矿物材料定形相变材料 | 109 |
| 6.1 PEG/硅藻土定形相变材料..... | 109 |
| 6.1.1 概述..... | 109 |
| 6.1.2 PEG/硅藻土定形相变材料的制备..... | 109 |
| 6.1.3 PEG/硅藻土定形相变材料的性能测试..... | 110 |
| 6.1.4 PEG/硅藻土定形相变材料的表征结果..... | 110 |
| 6.1.5 PEG/硅藻土定形相变材料的热性能..... | 112 |
| 6.1.6 本节小结..... | 115 |
| 6.2 PEG/蒙脱土定形相变材料..... | 116 |
| 6.2.1 概述..... | 116 |
| 6.2.2 PEG/蒙脱土定形相变材料的制备..... | 117 |
| 6.2.3 PEG/蒙脱土定形相变材料的性能测试..... | 117 |
| 6.2.4 PEG/蒙脱土定形相变材料的表征结果..... | 117 |
| 6.2.5 PEG/蒙脱土定形相变材料的热性能..... | 119 |
| 6.2.6 本节小结..... | 124 |
| 参考文献..... | 124 |
| 第 7 章 PEG/SiO₂ 凝胶定形相变材料 | 126 |
| 7.1 简介..... | 126 |
| 7.2 PEG/SiO ₂ 定形相变材料的制备..... | 126 |
| 7.3 PEG/SiO ₂ 定形相变材料的性能测试..... | 126 |
| 7.4 PEG1500/SiO ₂ 定形相变材料..... | 127 |
| 7.5 不同 PEG 相对分子质量的 PEG/SiO ₂ 定形相变材料..... | 130 |
| 7.6 小结..... | 134 |
| 参考文献..... | 134 |
| 第 8 章 正二十烷@SiO₂ 微胶囊定形相变材料 | 136 |
| 8.1 胶囊相变材料..... | 136 |
| 8.2 正二十烷@SiO ₂ 微胶囊材料的合成及微纳结构表征..... | 138 |
| 8.2.1 实验部分..... | 138 |

VIII 定形相变储热材料

| | | |
|-------|--------------------------------------|-----|
| 8.2.2 | 正二十烷@ SiO ₂ 微胶囊材料的形貌及热学性能 | 139 |
| 8.2.3 | 正二十烷@ SiO ₂ 微胶囊材料的微纳结构 | 141 |
| 8.2.4 | 本节小结 | 145 |
| 8.3 | rGO 对胶囊材料热导率的影响 | 146 |
| 8.3.1 | 实验部分 | 146 |
| 8.3.2 | 微胶囊/rGO 复合材料的形貌及结构表征 | 147 |
| 8.3.3 | 微胶囊/rGO 复合材料的热学性质 | 149 |
| 8.3.4 | 本节小结 | 151 |
| 8.4 | rGO 对微胶囊材料形成过程的影响 | 152 |
| 8.4.1 | 实验部分 | 152 |
| 8.4.2 | 复合相变材料的结构表征 | 153 |
| 8.4.3 | 复合相变材料的热学性质 | 155 |
| 8.4.4 | 本节小结 | 156 |
| | 参考文献 | 157 |

第 1 章 绪 论

1.1 储热

能源是人类赖以生存的基础。能源危机和环境污染问题促使人们开发可再生能源，提高能源利用效率。储能技术可以解决能源供给和需求在时间和空间上的不匹配的矛盾，从而达到提高能源利用效率的目的。能量存储的方式包括以下几种：机械能、电磁能、化学能和热能等。机械能存储通常以动能或势能的形式存储，存储方法包括压缩空气储能、抽水蓄能和飞轮储能等。大规模的机械能存储主要是利用压缩空气储能和抽水蓄能。电能的存储主要以化学能的形式存储于蓄电池中。电池一般分为原电池和蓄电池。原电池只能一次使用，不能再充电，又称一次电池；蓄电池则能多次充电循环使用，又称二次电池。因此只有蓄电池能通过化学能的形式存储电能，实现储能目的。蓄电池是利用电化学原理，充电存储电能时，在其内发生一个可逆吸热反应将电能转换为化学能；放电时，在蓄电池中的反应物在一个放热的化学反应中化合并直接产生电能。

储热是另一种重要的储能方式。储热是通过材料的内能的改变实现热量的存储与释放。储热包括显热存储、热化学储能和潜热存储（又称为相变储热）。储热是提高能源利用效率的重要方法之一。

显热存储是通过使蓄热材料温度升高来达到储热的目的。储热材料的比热容越大，密度越大，其存储的热量也就越多，可以通过式 (1.1) 来计算存储的热量。在众多显热储热材料中，水因其比热大、廉价易得，是一种广泛应用的显热储热材料。当储能过程中使用温度较高时，显热储热材料主要是油、熔融盐或熔融金属。显热储热材料使用方便，但在储热过程中其温度会随着热能的存储与释放而不断变化，无法实现控制温度的目的。另外，此类材料储能密度低，从而使得相应的盛装体积庞大，使用条件要求较高，因此这类材料的使用范围有限，应用价值不高。

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} mC_p dT \quad (1.1)$$

热化学储能是利用材料在受热和受冷时发生可逆化学反应的反应焓进行储能，实现对外储能和释能。热化学储能的储能密度与储热材料、反应焓和反应进行的程度有密切关系 [见式 (1.2)]。这种储能方式虽然储能密度较大，但是需要复杂的技术，对反应条件要求苛刻，且使用不方便，在实际中难以得到较好的应用。

$$Q = a_r m \Delta h_r \quad (1.2)$$

潜热存储，又称相变储热，它是利用相变材料（Phase Change Material, PCM）在物态变化（固-液、固-固或气-液）时，吸收或放出大量相变潜热而实现储热。在相变过程中，相变温度恒定，可实现控温的目的。其存储的热量可以由式 (1.3) 计算得出。

$$Q = \int_{T_i}^{T_m} mC_p dT + ma_m \Delta h_m + \int_{T_m}^{T_f} mC_p dT \quad (1.3)$$

在众多的储热技术中，相变储热材料具有储热密度大、相变温度恒定等优点，可实现储能与控温的双重目的，是一种极具潜力的储热技术。

1.2 相变储热材料的分类及应用

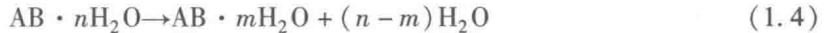
1.2.1 相变储热材料的分类

相变材料的分类方法很多，常见的分类方式有两种：按材料的化学组成分类和按材料在相变过程中相态的变化分类。从材料的化学组成来看，相变材料主要包括无机相变材料、有机相变材料和共晶相变材料三类，如图 1.1 所示；从储热过程中材料的相态的变化方式来看，又分为固-液相变材料、固-固相变材料、固-气相变材料、液-气相变材料。固-气相变材料、液-气相变材料发生相变时，体积变化很大，不利于实际应用，目前没有相关研究。根据相变材料的现状和发展，主要介绍固-固相变材料和固-液相变材料。

1.2.1.1 固-液相变材料 (Solid-Liquid PCM)

(1) 无机相变材料

无机相变材料可以进一步分为结晶水合盐、熔融盐、金属合金等无机物；使用较多的主要是碱及碱土金属的卤化、硝酸盐、磷酸盐、碳酸盐及醋酸盐的水合物等。结晶水合盐类可以视为是水和无机盐形成的 $AB \cdot nH_2O$ 晶体，其相变过程是无机盐的水合物晶体的脱水与形成，如式 (1.4) 或式 (1.5) 所示。



结晶水合盐是中、低温相变材料中的重要类型，其相变温度一般在 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ 不等，具有较大的熔解热和固定的相变温度。它们具有广泛的使用范围、较大的热导率、较高的储热密度、较小的相变体积变化、中性无毒和使用成本低廉等优点^[1]。但是这类相变材料通常存在两个限制其广泛应用的问题，即过冷现象和相分离。结晶水合物成核率低，当相变材料冷凝到“冷凝点”时并不会结晶，而必须到“冷凝点”以下的一定温度时才开始结晶，与

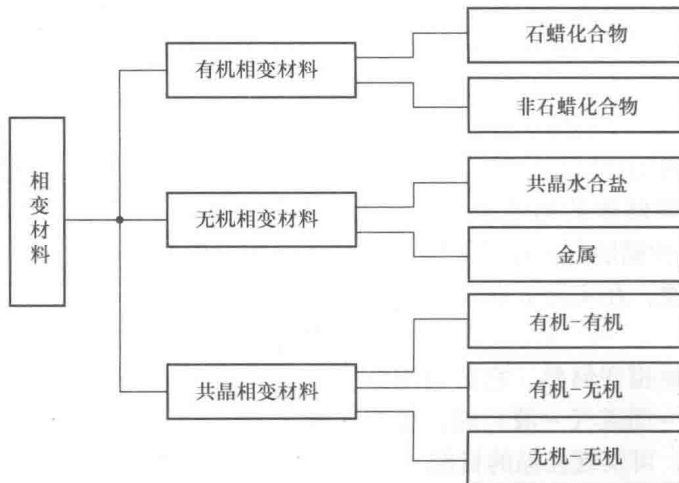


图 1.1 按材料化学组成分类的相变材料

此同时结晶过程中释放的结晶潜热又会使温度上升到“冷凝点”，延缓了相变材料结晶过程，因此结晶水合物的结晶过程有较大的过冷度。目前主要是通过提高成核速率的方法解决，常用的方法有：①加成核剂，即加入微粒结构与结晶盐类似的物质作为成核剂；②冷指法，即保持一部分冷区，使未熔化的一部分晶体作为成核剂。结晶水合物作为相变储热材料的另一个问题是出现相分离，即加热时结晶水合物变成无机盐和水时，加热生成的自由水不能完全溶解无机盐，由于密度差而沉于容器底部，冷却时也不与结晶水结合而形成分层，导致溶解的不均匀性，从而造成储能密度急剧下降^[2]。针对这一问题，常用的解决方法有：①加入某种增稠剂^[3]；②加入晶体结构改变剂^[4, 5]；③盛装相变材料采用薄层结构；④机械摇晃或搅动^[6]；⑤采用胶囊封装^[7]；⑥加入过量的水^[8]。

金属合金及熔融盐由于其相变温度较高，在实际中应用较少，对于这类相变材料的关注和研究也较少。

(2) 有机固-液相变材料

有机固-液相变材料主要包括石蜡、羧酸、酯、多元醇等有机物，通常分为石蜡类相变材料和非石蜡类相变材料。

石蜡类相变材料由不同碳原子数构成的直链烷烃组成。烷烃分子链的结晶过程将释放出大量的相变潜热。石蜡类相变材料的相变温度和相变焓，会随着碳链长度的增加而增加，因此，石蜡类化合物作为相变材料，其相变温度范围广，能满足不同工作温度的需求。此外，石蜡类相变材料还具有可靠性高、价格便宜和无腐蚀性等特点。它是化学惰性的，在500℃下稳定，在熔化和结晶过程中体积变化小，有较好的热循环性能，使得石蜡成为极具潜力的一种相变材料^[9]。石蜡作为相变材料也有一些缺点：①热导率低；②与容器的相容性差；③易燃。对石蜡类相变材料的研究，主要集中在提高其热导率和阻燃性等方面。

非石蜡类相变材料主要有脂肪酸及其酯类、盐类、醇类、芳香烃类、芳香酮类、酰胺类、氟利昂类和多羟基碳酸类等。另外，高分子类有聚多元醇类、聚烯醇类、聚烯酸类、聚酰胺类以及其他的一些高分子。与石蜡类相变材料不同，上述的每一种有机相变材料都有自己独特的性质。Abhat等^[10]和Buddhi与Sawhney等^[11]系统地总结了多元酯、脂肪酸和多元醇用于储热的优缺点。这类有机物作为相变材料，具有较高的熔化焓、较低的热导率、易燃、有不同程度的毒性、低闪点和高温不稳定等特点。这类有机相变材料的相变温度与其碳链长度相关。一般来说，同系有机物随着碳链长度的增加，其相变温度和相变焓也逐渐升高，因此通过控制有机物的碳链长度可以得到具有一系列相变温度和相变焓的储热材料。但是随着有机物碳链的增加，相变温度的增加幅度逐渐降低。通过将几种有机物混合得到多元有机储热材料可以扩大储热温度范围，调控多元有机储热材料的组分，可以得到具有合适相变温度和较高相变焓的复合相变材料^[12, 13]。

非石蜡类相变材料可进一步划分为硬脂酸和其他非石蜡类相变材料。与其他相变材料相比，硬脂酸有更高的相变潜热，热循环性能优异，没有过冷度^[14, 15]。硬脂酸的化学通式为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{2n}\text{COOH}$ 。作为相变材料，硬脂酸存在成本高的缺点，其成本是用于相变材料的工业纯的石蜡的2~2.5倍，这就极大地限制了广泛应用。

有机储热材料熔化成液体后，其流动性造成使用上的不便，为克服此种不利现象，可用一些起承载作用的固体基质浸渍液体储热材料或与储热材料一起熔融混合，如聚乙烯、乙烯A-烯烃共聚物等高聚物，以及石膏等无机物。直接作为储热材料的聚合物多采用结晶型聚

烯烃类等材料,其相变温度及相变热可以用聚合度控制。与无机相变储热材料相比,有机相变储热材料相变过程中对盛装容器的腐蚀性小,具有优异的化学稳定性,几乎不发生相分离,同时它还具有价格低廉等优点。但有机相变材料的热导率低,由此导致储能系统的传热性能差,降低了储能系统的储能效率和利用率。

总之,固-液相变材料具有储热密度大、价格便宜等优点。但是在相变储能过程中存在过冷和相分离等缺点,极大地恶化了其储热性能。另外,其相变过程中易产生液相渗漏,污染环境,腐蚀性较大,因此对封装容器要求较高,使得其使用成本大幅升高。

1.2.1.2 固-固相变材料 (Solid-Solid PCM)

固-固相变材料是通过其结构的有序-无序转变,实现可逆的储能与释能。固-固相变材料作为一种理想的储热材料,在相变过程中具有不生成液相、相变前后体积变化小、无腐蚀性、传热效率高和循环性能好等特点。固-固相变材料目前主要有:多元醇、高分子聚合物、层状钙钛矿以及无机盐类等。

(1) 多元醇

多元醇是一类很具有潜力的相变储热材料,具有多种相变温度,固-固相变时有较高的相变焓,适合于中、高温储能的应用,转变时体积变化小,过冷度低,以及无腐蚀性,热效率高,使用寿命长。多元醇储能原理是利用晶型之间的转变来吸热或放热。Benson等^[16]给出了3种多元醇随温度的升高由低对称的晶体结构转变为高对称的面心立方结构,提出了固-固转变时低温晶相中氢键被部分破坏而使分子获得振动和转动自由度的理论。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。将两种或多种多元醇混合进而可以得到二元体系或多元体系的“合金”。这类多元体系“合金”的相变温度低于其组元的相变温度,而且改变多元体系中不同组元的比例,可以有效地改变多元体系的相变温度,进而得到具有较宽的不同相变温度的多元体系“合金”储热材料,以满足不同温度要求的应用^[17-19]。

多元醇作为相变储热材料,存在以下缺点:使用成本高;与结晶水合盐一样,存在过冷现象,并因此导致储热的效能降低,但与某些水合盐相比,多元醇类固-固相变材料的过冷度不算严重,通过添加成核剂可有效减轻过冷度,降低对储热实际使用的影响。另外,多元醇在升温过程中,它们的固-固相变是由晶态固体转变为塑晶,塑晶具有很高的固体饱和蒸汽压,在温度较高时会发生升华,变为气体逸出,经多次循环后相变体系即逐渐分解而失效。

(2) 高分子聚合物

高分子固-固相变材料因具有储热容量大、容易制成各种形态、可以直接用作系统的结构材料等特点成为相变储热材料最有发展前途的研究领域。高分子固-固相变材料主要为交联型结晶聚合物相变材料,如交联聚烯烃类和交联聚缩醛类。高密度聚乙烯是使用最多的聚烯烃类相变材料之一,其结晶熔点为135℃,相变潜热为210J/g;其价格低廉,易于加工,可以制成多种形态以满足不同的使用要求。相对分子质量较高的高密度聚乙烯的粘流温度高于结晶熔点,在结晶熔融后聚合物无液相产生,仍处于高弹态,在一定的温度范围内保持了固态。因此这类高相对分子质量的聚乙烯可以用作固-固相变储能和温控材料^[20]。高分子类相变材料种类较少,尚处于研究开发阶段。

高分子固-固相变材料呈现出了完全可逆的相变,它通过有序态与无序态之间的转变,吸放热的容量可达数十焦/克以至数百焦/克,比通常的热容储热系统高数十倍。高分子固-固相变材料在相变过程中无液相生成,无需盛装容器,降低了使用成本;相变前后体积变化小,易与其他材料结合使用,甚至可直接用作系统的基体材料。由于这类相变材料的相变温度与其分子链的长度相关,可以通过选择合适相对分子质量的相变材料,使其相变温度适宜;其有序-无序的相变过程,使其具有优异的稳定性,循环性能良好,无过冷和相分离现象等缺点。高分子固-固相变材料加工性能优异,便于加工成所需要的形态,且力学性能好,是真正意义上的固-固相变材料,具有很大的实际应用价值,成为相变储热材料研究的热点。但高分子固-固相变材料的种类少,无法满足对其巨大的需求;同时与固-液相变材料相比,相变焓较小;与其他有机相变材料一样,其导热性能差。这些缺点限制了实际应用。

(3) 层状钙钛矿

层状钙钛矿相变材料是一类有机金属化合物,因这些化合物的夹层状晶体结构与矿物钙钛矿的结构相似^[21],故而得名。它们的化学通式为 $(n - C_xH_{2x+1}NH_3)MY_4$ 。式中, 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。这类相变材料具有层状晶体结构,与 $CaTiO_3$ 矿石的层状晶体结构类似,故称为层状钙钛矿类相变材料。这种金属有机复合物的层状晶体结构类似三明治,层与层之间胶体为无机物(薄层)和有机物(厚层)。无机层由 $[MCl_4^-]$ 构成,对于 $M = Cd、Cu、Fe(II)、Hg、Mn$ 的化合物, $[MCl_4^-]$ 是八面体,缔合成骨架,而对于 $M = Co、Zn$ 的化合物, $[MCl_4^-]$ 是四面体,以离子的形式存在。有机物层包括含有 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。Busico 等^[22]、阮德水等^[23-25] 对这类化合物做了研究,通过差示扫描量热(DSC)和傅里叶变换红外光谱(FT-IR)分析,发现这类化合物固-固相变是有机层结构的有序-无序转变,低温下有机层中的烷基链形成有序结构,以平面曲折排列;在较高温度时,则变为无序结构 n -烷基链,在整个过程中无机层的晶体结构则保持不变。

层状钙钛矿相变材料是常温下(0~120℃)可利用的固-固相变储热材料。它们的固-固相变是可逆的,具有较高的转变焓,相变温度选择范围较宽。该金属有机复合物的相变在经历 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℃ 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,与高分子材料混合,成为具有储热和温控功能的复合高分子材料。

(4) 无机盐类

无机盐类相变储热材料主要是利用固态下不同晶型的转变实现吸热和放热,通常相变温度较高,适合于高温范围内的储能和控温。无机盐类固-固相变材料的种类较少,且这类固-固相变材料(如 Na_2MoO_4 、 KHF_2 、 Na_2CrO_4 等)的相变温度较高,相变行为是由晶格畸变引起的,如硫氰化铵(NH_4SCN)在升温过程中存在多个相变行为,其固-固相变是由分子晶体内相邻的氢键断裂,晶型由低对称转变为高对称并引入振动和转动无序引起的^[26, 27]。

1.2.2 相变储热材料的应用

由于相变储热材料在相变过程中能吸收和释放巨大潜热,而且相变过程中温度几乎保持不变,因而相变材料可以广泛应用于能量存储和温度控制。目前,相变材料在太阳能、废热、废冷等节能领域中有着广阔的应用前景^[28, 29]。具体的应用包括以下几个领域。

1.2.2.1 储热领域

(1) 电力调峰

随着经济的发展和人民生活水平的提高,我国在用电高峰期供电形势紧张程度日趋严重,与电力供应高峰不足相反的是用电低谷时电力过剩,电力需求与供应的矛盾日益严重。各大电网的峰谷差均已超过最大负荷的30%,个别甚至达到50%,给电网的安全性和经济性带来很大的影响。人们利用采暖或空调的目的是平衡室内温度及增加室内的舒适度。如果将相变材料用于储能或控温,将很好地起到或者增加这种作用。美国、日本和欧洲许多国家在20世纪80年代中期开始大规模推广使用储能空调技术,我国从20世纪90年代中期开始利用这项技术^[30]。储能空调的主要形式有冰蓄冷、水蓄冷和相变材料蓄冷,目前普遍使用冰为蓄冷材料,也有使用相变点在5℃以上的储冷材料以便提高制冷机的效率。此外,相变储冷技术还提高燃气轮机的功率^[31]。根据热力学定律,燃气轮机的输出功率与燃气轮机进口空气温度呈反向变动关系,燃气轮机的进口空气温度越低,输出功率越高。为缓解电力供应与需求在时间上不匹配,电力公司用燃气轮机实现夏季的调峰。电力需求高峰期一般为夏季午后到傍晚的短短4h,这是由于在这个时间段,气温较高,空调制冷的电力需求增大,电网负荷加大。为了满足电力需求,需要燃气轮机输出最大功率。在此时间段,由于气温较高,空气密度小,燃气轮机吸入的空气质量小,输出功率低。此时间段气温高,一方面空调制冷的电力需求增大需要燃气轮机最大功率输出;另一方面空气密度最小导致燃气轮机输出功率最小,这构成了一对突出的矛盾。利用相变材料的储冷技术,可以缓解这一矛盾,即利用相变储冷系统降低燃气轮机进口空气的温度,以实现提高燃气轮机输出功率的目的。

(2) 太阳能和热能的存储

太阳能是巨大的能源宝库,是解决当前能源危机和环境污染的理想能源。太阳能的利用受到地理、季节、昼夜以及天气等诸多因素的制约,且到达地球表面的太阳辐射能量密度较低,难以直接利用,因此太阳能具有不稳定性、间断性和稀薄性等特点。为了实现供热或者供电装置不间断地稳定运行,需要采用相变储能系统实现削弱热流波动幅度,即在能量富裕时存储能量,在能量欠缺时释放能量,以此保证能源的稳定供应。人们已将氯化钙($\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)和赤藻糖醇(erythritol, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_4$)作为相变材料,有效地用于存储太阳能,并取得了良好的效果^[32]。

(3) 空调储冷

将具有合适相变温度的相变材料封装于同心圆管之间,当内管中流过适当温度的冷介质或热介质,管之间的相变材料发生相变,从而实现储冷或储热的目的。将多根类似的同心管通过串联或并联组合,可制成具有换热器形状的相变储能系统,用于各种储能工程。如果同心管之间的相变材料为共晶盐,即无机盐与水的混合物,这类相变材料的熔融或凝固温度一般为4~90℃,该相变温度区间覆盖了空调系统的冷却水、风冷冷凝和热水储热与热回收等广泛应用的温度范围^[33]。因此这种储能系统在空调储冷、储热、热回收等系统中有着广阔

的应用前景。

(4) 工业余热利用

冶金、玻璃、水泥、陶瓷等高能耗行业都有大量的各式高温窑炉，这些高温窑炉耗能巨大，但热效应通常低于30%。降低能耗的重要途径就是回收烟气余热（高达50%）。传统的回收余热的方法是利用耐火材料的显热容来实现储热，但由于显热储热密度低，设备体积巨大，储热效果不明显。将高温相变材料用于工业余热的回收，储热设备体积可减小30%~50%，同时可节能15%~45%，还可以起到稳定运行的作用^[34]。

1.2.2.2 温度调控领域

(1) 航天器仪器恒温

人造卫星等航天器在运行中，有时处于太阳的照射之下，有时被地球遮蔽而处于黑暗之中，在这两种极端情况下，人造卫星所处环境的温度相差达到几百摄氏度。为了保证航天器的仪器、仪表在特定的温度下工作，航天器的恒温控制问题早在20世纪50年代就已开始展开。由于相变材料的相变储能具有调控温度的功能，利用相变储热材料在特定温度下吸热与放热来控制温度，成为人们研制的众多温控装置的一类。当环境温度高于特定温度时，相变储热材料熔融，吸收大量的热量；与之相反，当环境温度低于特定温度时，相变储热材料凝固结晶，释放大量的热量，从而实现航天器内部温度恒定在30℃左右^[35]。

(2) 纺织品调温

随着科学技术的进步，利用相变储热材料使得纺织品具有调温功能。固-液相变材料在发生相变时有液相产生，易于流动散失，因此在纺织品上一般采用微胶囊形式对相变储热材料进行封装，避免液相相变储热材料的流动散失，即微胶囊相变材料（MPCM）^[36]。微胶囊化是将直径1~1000μm的固体或液体粒子埋入硬壳的物理和化学过程。制备微胶囊的物理工艺包括喷射烘干、离心流动床或涂层处理^[37]。将微胶囊相变材料在纺织工艺流程中嵌入到纺织品中，得到具有调温功能的纺织品。当环境温度或者人体皮肤温度上升达到微胶囊相变材料的熔点，相变材料发生固-液相变，吸收热量；当环境温度或者人体皮肤温度降低达到微胶囊相变材料的凝固结晶温度，微胶囊中液相相变材料发生结晶凝固，释放出结晶潜热。相变材料的吸热与放热，能对环境温度的变化起到缓冲作用，降低皮肤温度的变化，实现调控温度的功能，能提升穿戴者的舒适感。

(3) 建筑控温与农业温室

将相变储热材料与建筑材料复合，得到相变建筑材料。这类复合材料构建的墙体和地板，可利用其中的相变材料组分实现储能和控温的作用，减小室内温度波动，提高舒适度。相变材料应用于建材的研究始于1981年，由美国能源部太阳能公司发起，1988年由美国能量存储分配办公室推动此项研究。美国管道系统公司应用CaCl₂·6H₂O作为相变材料支撑储热管，用来存储太阳能和回收工业中的余热^[38]。

在农业上，相变储热材料主要应用于果树大棚，利用相变材料储热与控温功能，实现果蔬大棚的温度调节。一种被称为“大棚太阳能自动储热袋”的新产品在果蔬大棚里得到推广应用。该产品采用高性能的相变储热材料制成，储热密度大，储热量为同体积水的储热量的10倍，同时还具有明显的控温效果。这种产品白天吸收太阳能并以相变潜热形式存储，同时避免了大棚内的温度过高；晚上释放相变潜热，明显提高了大棚内的温度，温控效果明显^[39]。

1.2.2.3 其他应用领域

相变储热材料在其他领域也有广泛的应用,如军事工业中的伪装材料;家用电器领域,可以用于制备储能节能电器,相变温度在 100℃ 或更高温度的相变材料已制成储能的电饭锅、电熨斗^[40];大功率电子元器件的温控,应用相变材料可制成用于计算机微处理器、大功率输出电子元器件的吸热池和界面传热材料,可使微处理器及电子元器件的工作温度下降而延长工作寿命;可用于多次记录和删除的光记录材料^[41]。

1.3 定形相变材料

1.3.1 概述

在固-液相变储热材料中,无机类相变储热材料具有较大的热导率、较高的储能密度、较低的价格以及中性等优点,但存在过冷现象和相分离现象的缺陷,同时在相变储能过程中有液相产生,需要额外的容器盛装,部分材料对容器材质要求高,这些缺点制约了其广泛使用。无机盐类相变储热材料的相变温度普遍较高,在中低温范围内储热材料种类较少,适合高温范围内的控温与储能,使用范围有限。有机类相变储热材料的热导率小、体积储能密度低,易挥发、易燃烧甚至爆炸,在空气中易老化,由于有液相产生,也需要容器盛装。在固-固相变储热材料中,多元醇类相变材料在固-固相变温度以上时,由晶态转变为塑晶晶体,塑晶有很高的蒸汽压,易挥发而损失,其应用范围有限。高分子类相变材料则因为种类少、储能密度低、热导率小,在实际使用中储能效率不高。综上所述,研制具有相变温度适宜、储能密度大、性能稳定的定形相变材料成为该研究领域的热点和难点。

近年来,人们开发出一类新的相变材料,其相变性质介于固-固相变材料和固-液相变材料之间,称为定形相变材料(Shape-stabilized PCM)。该类材料为复合材料,一般由固-液相变材料和载体材料构成,相变材料是复合材料中执行相变储热的功能体,载体材料是相变材料的载体^[42]。在相变过程中,相变材料发生相变,实现储热和放热功能;而载体物质限制了液体相变材料的流动,阻止了液体渗漏,使得复合材料在相变过程中保持为宏观上的固体形态^[43]。合成这类复合相变储热材料的关键是选取合适的相变材料和载体材料以及将这两种材料复合在一起的方法。定形相变材料同时具有固-液相变材料储能密度大和固-固相变材料无液体渗漏的优点,其相变温度可以由选取不同的相变材料实现调控。因此,定形相变材料是近年来国内外在能源利用和材料科学方面研发十分活跃的领域。

定形相变材料由工作物质和载体材料组成,工作物质发生相变时其外形保持固体形态不变,此特性使其具有广阔的应用前景。从近年定形复合相变材料的合成发展状况来看,主要制备方法可大致归为吸附法、熔融共混法、微胶囊法、溶胶-凝胶法、插层法、烧结法和接枝法。

1.3.2 定形相变材料的制备方法

1.3.2.1 吸附法

吸附法是将多孔基体和相变材料采用浸泡法或混合法复合制备成定形相变材料。浸泡法是将由多孔材料制成的一定形状的物体浸泡在液体相变材料中,通过毛细管吸附作用制得定