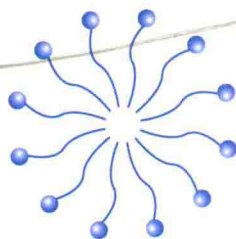
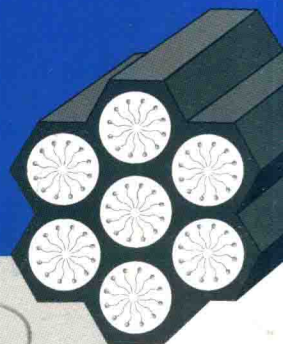


介孔复合材料的相变及 热输运特性

冯妍卉 冯黛丽 张欣欣 著

PHASE CHANGE AND
THERMAL TRANSPORT PROPERTIES OF
MESOPOROUS HETEROGENEOUS
COMPOSITE MATERIALS



科学出版社

介孔复合材料的相变及 热输运特性

**Phase Change and Thermal Transport Properties of
Mesoporous Heterogeneous Composite Materials**

冯妍卉 冯黛丽 张欣欣 著

000021001
科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书重点介绍以有序介孔基材(如介孔硅 MCM-41、SBA-15、介孔碳 CMK-3、FDU-15 等)及纳米级填充物(金属银、铝纳米颗粒、聚乙二醇、十七烷等)为代表的典型介孔复合材料热传输特性与相变特性。全书共 7 章,第 1 章介绍介孔复合相变材料的研究现状与发展前景;第 2 章列举目前应用于微纳尺度相变、导热研究理论的方法和实验测量方法;第 3 章和第 4 章介绍可作为相变填充材料的金属纳米颗粒/线/团聚体以及有机纳米链段的相变尺度效应;第 5 章以硅基、碳基等典型介孔基材的导热特性及声子输运机理开展了详细的阐述;第 6 章考虑在介孔受限空间内相变填充材料尺度效应、界面效应的耦合作用机制;第 7 章探讨纳米复合材料粉体综合热导率模型和测量方法。

本书可以为工程热物理及新能源领域从事科研、教学和学习的学者、教师、研究生提供可参考的资料和有益的帮助。

图书在版编目(CIP)数据

介孔复合材料的相变及热输运特性 = Phase Change and Thermal Transport Properties of Mesoporous Heterogeneous Composite Materials / 冯妍卉, 冯黛丽, 张欣欣著. —北京: 科学出版社, 2019.5

ISBN 978-7-03-061166-6

I. ①介… II. ①冯… ②冯… ③张… III. ①多孔性材料-相变-研究 ②多孔性材料-热传导-研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆CIP数据核字(2019)第086921号

责任编辑: 范运年 / 责任校对: 彭珍珍
责任印制: 师艳茹 / 封面设计: 蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2019 年 5 月第 一 版 开本: 720 × 1000 1/16

2019 年 5 月第一次印刷 印张: 17

字数: 340 000

定价: 138.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

序

以太阳能、风能、生物质能、潮汐能、地热能等可再生能源取代传统化石能源，是能源可持续发展的必由之路，而储能技术则是实现可再生能源高效合理利用的必然选择。先进的相变储能材料作为推动储能技术发展的核心、解决新能源利用中间歇性、供需在时间空间上的不同步等问题的最有效手段而备受关注。

随着纳米科技的发展，借助多孔体固载相变材料可以有效解决固液态转变时的液体渗漏问题，但与此同时引入一系列难以准确预测的新问题：多孔载体有可能导致有机相变芯体链段柔性下降无法聚合结晶相变、纳米级分散相高表面能下的自由聚并导致熔点迅速攀升、固载后芯体的相变物性尺度效应变异(包括比热、热导率、潜热等)而无法满足初始期望。而追本溯源这一系列问题的核心则在于微纳尺度下的相变、导热机理尚不明晰。当前，人们迫切需要了解和掌握材料热物理性能与微细结构、主体-客体相互作用之间的关联机制，从而有望突破目前储能材料研发因反复试制导致的周期长且成本高昂的瓶颈。

不同于储能材料领域的其他著作侧重于材料制备、表征和测量方法的介绍，《介孔复合材料的相变及热输运特性》这本书是基于新兴介孔材料，重点探讨微纳尺度热物理新现象、阐述内在机理，从而归纳总结可用于指导相变材料定向热设计的方法和原理。

中国作为全球第二大经济体，在推动新能源利用中扮演着非常重要的角色。而如何在世界范围内的能源博弈中抢占先机，需要材料领域、能源领域的科技工作者的共同努力。希望读者能从本书中得到有益的启示，更积极地推进以纳米科技为代表的能源、材料领域的知识与技术创新。

是为序！



2019年2月20日

前 言

纳米材料一经问世,便以其特异的现象和功能催生了一场材料学的革命,与此同时,也给构筑在宏观认识的物理学世界打开了一个崭新的局面,并借助日新月异的纳米技术,迅速攀登上了科技发展的制高点。纳米金属材料、纳米管、纳米半导体薄膜、纳米陶瓷、纳米生物医学材料等相继问世,不仅推动了能源、信息、环境、国防、生物技术与先进制造业等领域的飞速发展,也让人们更多地关注到,微观物质由于所包含粒子数的量级极大而偏离经典物理化学体系,所以适合纳米体系的物理化学理论和实验测量方法是基于宏观经典理论的拓展,还是破旧立新,将成为 21 世纪研究者们重点需要思考和探索的问题。

介孔异质复合体作为近年来材料科学和凝聚态物理兴起的一个前沿领域,吸引了国内外无数科学家的目光。已有研究表明,介孔异质复合体具有许多奇特的电、光、磁等特性。如银纳米颗粒填充到二氧化硅介孔基体所构成的复合体,其导电性非同寻常,可以使复合体在还原性与氧化性交替变换的气氛中表现出记忆效应和电学开关效应;将超微半导体颗粒置入二氧化硅介孔固体孔中使其高度弥散,可表现出光学非线性和光学开关的现象;将磁性纳米颗粒组装到介孔二氧化硅中,可得到应用前景广阔的透明磁性材料,与透明高分子磁性材料相比,它们具有更强的磁性、更好的透明性、更好的光热稳定性与机械强度。此外,还有研究发现,由于界面耦合作用,半导体/介孔复合体吸收边和荧光的光谱峰产生频移且吸收谱线上表现出量子效应。正因为如此,学术界普遍认为:介孔异质复合体材料所呈现出的各种特异性能,将对太阳能电池、固体电池、化学传感、红外传感器、电极材料、气敏材料、非线性光学材料等领域关键器件的设计与研发产生深远影响,然而,目前的研究并未过多关注其热物理特性。

本书作者所在课题组从 2005 年开始微纳尺度传热传质的研究,关注到介孔异质复合体、含缺陷或填充异质基元的碳纳米管等新材料不仅在力学、电学、光学性质上展现出了独特的功能,其在热物理性质上的新现象和新规律也为我们研发热功能材料提供了思路。我们最初的设想是希望充分利用这些具有巨大比表面积、孔体积且孔道均匀有序排布的介孔材料,引入金属纳米基元、有机纳米链段等具有相变功能的低维结构组装复合。一方面,介孔材料能提供较大的反应界面及物质传输的通道,可为客体物质的快速吸附、良好分散、规则排

布提供足够的空间,提高客体材料的利用率;另一方面,功能性组分在介孔限域空间内的尺度效应及其与介孔材料界面间的相互作用必将极大限度得以发挥。因此,课题组对此开展了十余年的研究工作,并将成果汇编成本书,揭示客体材料的低维材料及其引入到介孔体系后的键合特性、运动行为、结构演变,尤其是热特性的改变所关联的新的物理机制。课题组研究成果不仅是对凝聚态物理理论认知的合理补充,亦是对相变储能领域的探索以及提供相变复合体热设计与制备的理论支撑,希望能够从材料组装体系及微尺度热物性研究体系两个方面形成一个系统性的知识构架,以供工程热物理及新能源领域从业、学习者参考。

全书围绕新兴介孔纳米复合材料,对象相对集中和具体,无论是骨架材料还是填充材料,纳米尺度激发的微尺度特性、异相/异质特性都是领域内的研究热点和亟待解决的难题,关于相变热特性理论方法和实验方法的系统介绍及已获得同行专家认可的研究成果都纳入本书之中。本书具体内容涉及金属纳米基元、有机相变体、介孔基材的微尺度相变、热传输,关注的特性主要包括相变点、比热、潜热以及热导率。据我们了解,目前还并未有相关内容的专著。

从结构体系上,本书按照纳米填充体、介孔基体以及复合后材料的相变热输运特性分别进行详细阐述。首先介绍金属纳米基元及有机相变体的微尺度效应,如熔点尺度效应、凝固滞后、比热增加等;接下来介绍介孔材料的多尺度物性,即建立纳米尺度到宏观块材尺度的热导率模型;最后考虑两者复合之后,基材与填充材料因界面效应等相互作用所引起的相变热输运变异。此外,在以分子动力学模拟为主的研究手段上,拓展了玻尔兹曼输运方法对介孔复合材料声子输运的探讨,以及在宏微观实验表征测量上所做的一些尝试。本书整体结构是按照科学研究的严谨逻辑思路展开,从单体到复合体,从单结构变量到复合结构变量,研究方法也是逐步深入,符合科研工作的惯性思路。

总体来说,本书内容精简深入,侧重前沿科学问题、微尺度研究方法及机理分析介绍,而非以基础知识和基本概念为立足点,希望能够反映工程热物理与新能源材料交叉领域的最新研究成果。相交于科普著作而言,本书更大的价值可能在于吸引更多的同领域学者进行切磋探讨。

十余年研究,终成此书。感谢国家自然科学基金优秀青年项目(No.51422601)、面上项目(No.51876007)以及青年项目(No.51606008)对本书所涵盖的研究工作的大力支持。同时,衷心感谢我们课题组历届研究生对科研工作的投入,他们是黄从亮、袁思伟、袁海波、张建睿、王琛、魏润枝、石珺,感谢参与本书汇编整理的课题组老师邱琳、黄志以及研究生于泽沛、张伟硕、欧阳裕新、林凡、孔吉海、桑大伟、李培、臧煜阳。

感谢一直坚持不懈奋战在科研一线的所有人,也衷心希望本书能够抛砖引玉,吸引更多的科技工作者投身工程热物理领域,在这个科技创新地位和作用更加凸显的时代,大显身手。

作者

2019年1月31日

目 录

序

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 相变蓄热技术与相变蓄热材料	2
1.1.1 蓄热技术概述	2
1.1.2 相变蓄热材料的分类	3
1.1.3 相变蓄热技术研究与应用现状	6
1.2 介孔异质纳米复合体	9
1.2.1 介孔基体材料的定义与分类	9
1.2.2 介孔异质复合相变材料的研究现状	16
参考文献	34
第 2 章 微尺度热特性的研究方法	43
2.1 分子动力学方法与热导率计算	43
2.1.1 分子动力学原理	43
2.1.2 平衡态分子动力学方法	50
2.1.3 非平衡态分子动力学方法	51
2.2 热容理论与模拟	51
2.2.1 爱因斯坦模型	51
2.2.2 德拜模型	52
2.2.3 分子动力学求解比热	53
2.3 相变点的计算方法	53
2.3.1 势能温度函数法	53
2.3.2 基于自扩散系数计算相变点	54
2.3.3 伪超临界路径方法计算相变点与潜热	54
2.4 热物性测试方法	56
2.4.1 3ω 法	57
2.4.2 瞬态平面热源法	58
2.4.3 闪光法	59
2.4.4 扫描热显微法	60
2.5 比热、熔点及潜热测试方法	60
2.5.1 差示扫描量热法	60

2.5.2 绝热量热法	61
2.5.3 差热分析法	62
参考文献	63
第3章 金属纳米基元的相变热特性	64
3.1 金属纳米基元的相变行为	64
3.1.1 零维金属纳米颗粒的相变行为	64
3.1.2 一维金属纳米线的相变特性	73
3.1.3 金属颗粒团聚对纳米尺度熔化行为的影响	79
3.1.4 金属纳米颗粒相变过程的表征和测试	86
3.2 金属纳米基元的热导率	93
3.2.1 电子和声子(晶格)热导率	93
3.2.2 金属纳米线/颗粒/膜的电子平均自由程	94
3.2.3 银、铜和铝纳米颗粒的热导率	102
3.2.4 圆截面铜纳米线热导率	105
参考文献	111
第4章 有机类材料相变热特性	117
4.1 烷烃类相变材料	117
4.2 有机聚合物类相变材料	124
4.2.1 概念	124
4.2.2 晶相及相转变	125
4.2.3 受限空间下的聚合物	127
4.2.4 伪超临界路径方法计算聚合物相变点	129
4.2.5 PEG 纳米线的相变特性	132
4.2.6 PEG 热导率的多尺度特性	132
参考文献	138
第5章 典型介孔材料的传热特性	140
5.1 硅基和碳基介孔材料热特性	140
5.1.1 结构表征及重构	140
5.1.2 多孔骨架热导率的分子动力学模型	143
5.1.3 考虑孔道边界散射的理论模型	148
5.1.4 纳米孔道受限空气热导率	151
5.1.5 介孔材料气固耦合有效热导率模型	152
5.2 介孔氧化铝的比热和热导率	163
5.2.1 结构表征	163
5.2.2 介孔材料热特性格子玻尔兹曼模拟	164
5.2.3 介孔材料热导率和比热	175

参考文献	182
第 6 章 介孔碳受限孔道内低维纳米材料的相变	185
6.1 碳基类复合相变材料	185
6.1.1 铝@介孔碳 (Al@CMK-3) 热导率	185
6.1.2 银@碳纳米管 (Ag@CNT) 相变特性	190
6.1.3 十二酸@碳纳米管 (LA@CNTs) 热导率及相变特性	197
6.2 硅基类复合相变材料	205
6.2.1 十七烷@介孔二氧化硅 ($C_{17}H_{36}$ @MCM-41) 热导率及相变特性	206
6.2.2 PEG@MCM-41 的修饰改性	212
6.2.3 铜@介孔二氧化硅 (Cu@MCM-41) 热导率	220
6.2.4 铝@介孔二氧化硅 (Al@MCM-41) 热导率	222
参考文献	224
第 7 章 纳米复合材料的综合热导率	226
7.1 纳米颗粒压片的综合热导率	226
7.1.1 二氧化硅纳米颗粒的有效热导率	226
7.1.2 纳米颗粒压片的综合热导率模型	227
7.1.3 结果与分析	230
7.2 组装导电聚合物介孔复合材料热导率	233
7.2.1 材料的制备与结构表征	233
7.2.2 双流计法测量压片复合热导率	234
7.2.3 实验结果与讨论	237
7.3 纳米颗粒烧结的多孔陶瓷热导率	240
7.3.1 材料的制备与结构表征	240
7.3.2 基于独立探头的 3ω 法测量热导率	242
7.3.3 硅氧碳多孔陶瓷的热导率模型	244
7.3.4 结果与分析	245
参考文献	246
附录 I 主要符号表	248
附录 II 名词表	255

第1章 绪 论

世界经济的高速发展得益于化石能源,如石油、天然气与煤炭的广泛应用。随着不可再生能源的不断消耗,能源枯竭以及能量利用中引发的严重环境污染等诸多问题日益凸显。开发和利用可再生能源已成为人类面临的又一次工业革命,不仅基于人类生存生活所需,而且关系到世界经济的可持续发展。然而新能源由于能量密度低,易受地理位置、天气等环境因素的影响,不可避免地存在随机性、间歇性与波动性等缺点,引发能量供需在时间和空间上失配,能量利用率低,造成能源的巨大浪费以及高昂的运营成本。相变储能技术正是解决新能源利用技术瓶颈的最有效手段之一。通过利用相变材料(phase change material, PCM),将不连续、随机性强的新能源以热能的形式储存起来,并在需要的时候释放,有效地实现能量的合理利用,成为近年来能源科学与材料科学领域中一个世界范围的研究热点。

相变材料中应用最为广泛的是固-液型相变材料,发展初期主要研究对象为单一无机或有机无定形相变材料。无机相变材料由于腐蚀性强(高温下更为强烈)、相分离和易过冷等缺陷,难以实现工业应用和商业推广,而有机相变材料能够克服上述缺点,但其本身热导率极低,严重阻碍相变储能系统蓄、放热效率的提升。因此,开发新型定形相变材料,以突破传统单一相变材料在性能上的固有局限,成为该领域的主要诉求。

定形相变材料的发展主要历经了胶囊封装型、高分子定形及多孔基复合型 3 个阶段。胶囊封装型相变材料封装壳体极低的热导率及壳层引入的接触热阻严重制约了其传热性能的进一步提升。对于高分子定形相变材料,在相变介质中加入热导率较低的聚合物载体后,导致原本热导率就不高的有机相变材料热导率更低。常规多孔基材孔道不规整,孔径大小不一,且内部贯通性不好,严重影响其导热增强的效果。除此之外,上述材料都无法实现结构的可设计性和可调控性。归根结底,复合相变材料的进一步发展受基体材料性能的掣肘。

纳米科技的诞生和发展为相变储能领域带来了新的契机。近十年来,介孔异质复合体成为纳米领域新的研究热点。该材料通过一定的物理、化学手段,将异质纳米基元(纳米颗粒/线)组装到介孔材料(孔径为 2~50nm)中。其中,介孔材料按孔道结构可分为无序和有序两种,异质纳米基元为分散相,为功能性材料。纳米基元由于具有宏观量子隧道效应、小尺寸效应及表面效应等,表现出一系列不同于宏观块体相变材料的热特性(超导热/绝热、比热容提升等)。介孔基材由于其

孔道结构均匀有序、孔隙尺度小、表面官能团丰富、稳定性良好，能够成为相变材料的优良载体。通常情况下，纳米基元在介孔孔道内通过分子力、配位键、氢键以及化学键等多种作用力与基体复合。由于介孔基体中存在均匀有序分布的孔道，能够将被组装的相变材料良好分散，同时，纳米粒子尺寸(即孔道)可控，能极大发挥纳米材料的各种微尺度优异特性，进一步激发奇异的光学、磁学、电学、热学、化学等方面特性，在化学催化、光电子器件、吸附及生物医学等领域有着广阔的应用潜力。

借鉴介孔异质复合体的设计思路，将适用于相变储能的纳米级金属微颗粒/线、有机体及聚合体组装到有序介孔孔道中，有望获得高效蓄/传热复合相变材料。微纳尺度下的相变材料在表面效应、尺度效应等作用下异于宏观的相变行为，以及组装到介孔基材中两者由于相互作用激发的相变机理和热物理机制的变异，必然使其表现出非同寻常的相变蓄/传热特性。

1.1 相变蓄热技术与相变蓄热材料

1.1.1 蓄热技术概述

蓄热技术^[1]是实现能源效率提高、新能源合理高效利用和环境保护的重要技术之一，可以有效解决能源供需在时空和强度上失配的矛盾，在太阳能利用、建筑节能、工业余热回收、电力的“移峰填谷”及民用采暖与空调的节能等领域有广阔的应用前景^[2-4]。

蓄热技术能够将不连续的、随机性较强的能量在特定的条件下以热能的形式储存在蓄热材料当中，并在需要的时候进行放热加以利用，因此能够达到能量供给与生产生活需求相一致的目的，进而实现节能降耗的目标。

按照能量储存的方式，蓄热方式可分为显热型、化学反应型、潜热型和吸附型，见表 1.1。

表 1.1 蓄热技术比较

蓄热方式 \ 特点	储热容量	复原性	隔热措施
显热型	小	可变温度下	需要
化学反应型	大	可变温度下	不需要
潜热型	适中	固定温度下	需要
吸附型	大	可变温度下	不需要

显热型的蓄热方式在蓄放热的过程中温度连续变化,无法达到精确控温的目的,且能量密度较低,应用价值不高。化学反应型的蓄热方式通过可逆化学反应,实现热能-化学能的相互转化进行蓄放热,该蓄热方式虽然能量密度大,但是在使用过程中存在技术难度大、一次性投资高及整体效率低等缺点,从而限制了该技术的发展。潜热型蓄热是通过蓄热材料在相变时吸热/放热的循环,实现能量的储存与利用以及温度的调节控制,这类蓄热方式不仅具有蓄热密度大、设备简单、体积小、设计灵活、使用便捷、易于管理等优点,而且在蓄放热过程中相变材料温度波动小,能够较为精确地控制体系的温度。吸附型蓄热是通过吸附工质来对吸附/脱附循环过程中伴随产生的热进行储存和转化,具有蓄热密度高(可高达 $800\sim 1000\text{kJ/kg}$)、无热损且无毒无污染的优点,但吸附材料通常为多孔材料,热传导性能较差,而且吸附蓄热技术过程与机理较为复杂,技术发展与应用难度大,是现阶段重点研究的方向。在上述各类蓄热方式中,潜热型是目前应用最多和最重要的蓄热方式。

潜热型蓄热可以分为4类:固-固相变、固-液相变、固-气相变及液-气相变。后两种相变方式在相变过程中伴随有大量气体的产生,材料体积变化较大,对封装材料的抗压性与密封性有着较高的要求,因此尽管具有很大的相变热,但在潜热型储能系统的研究与实际应用中很少作为备选材料。固-固相变和固-液相变是目前研究领域的热点,尤其是固-液相变,它具有比固-固相变更高的储热密度,因此,本书的研究对象为固-液相变材料。

1.1.2 相变蓄热材料的分类

相变材料的种类繁多,其分类方式亦多种多样。按照材料的相变温度,可分为低温相变材料($-50\sim 90^{\circ}\text{C}$)、中温相变材料($90\sim 150^{\circ}\text{C}$)及高温相变材料(温度范围 $>150^{\circ}\text{C}$)。低温相变材料主要应用于太阳能储存、余热回收、建筑节能以及民用供暖和空调系统;中温相变材料则主要应用于槽式太阳能热发电站、有机朗肯循环联合蓄热、移动蓄热等新兴技术;高温相变材料可用于热机、磁流体发电、太阳能电站以及人造卫星等方面^[5]。另一种分类方式是按照材料的化学组成进行划分,分为有机类相变材料和无机类相变材料,分类示意如图1.1所示。

无机类相变材料主要包括结晶水合盐类、高温熔融盐类、碱金属与合金类,以及混合盐类等,具有熔解热大、相变时体积变化小、能量密度高、几乎无毒、大多呈中性等优点,但缺点一样突出,易腐蚀(尤其高温下)、易过冷和相分离等,增加了该技术的发展和應用难度。

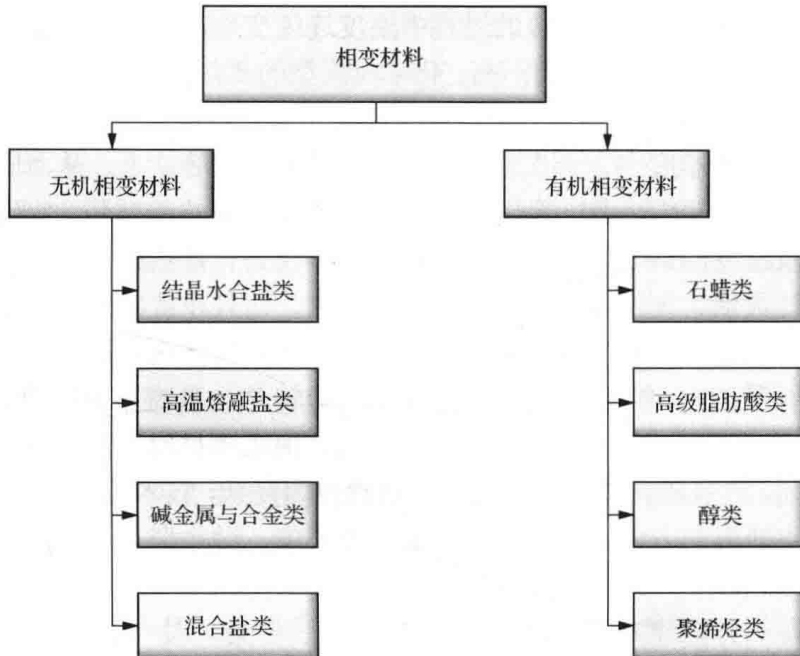


图 1.1 相变材料分类

有机类相变材料主要包含石蜡类、高级脂肪酸类、醇类及聚烯烃类等，具有固体成形好、不易相分离及过冷、腐蚀性较小、性能比较稳定、几乎无毒等优点。而且，有机相变材料成本低廉、来源广泛、制备方法简单，因而在储能系统中具有广泛的应用前景。但有机相变材料应用最大的瓶颈在于热导率极低(如石蜡的热导率约为 $0.2\text{W}/(\text{K}\cdot\text{m})$)，严重限制了有机材料相变储能系统的蓄/放热效率。

为了改善单一相变材料性能的不足，复合相变材料应运而生，既能有效克服单一的无机物或有机物相变储热材料存在的缺点，又可以改善相变材料的应用效果以及拓展其应用范围，因此，研制复合相变储热材料已成为储热材料领域的关键。复合相变材料主要有两种形式：性质相似的二元或多元化合物的一般混合体系或低共熔体系、形状稳定的固液相变材料及无机有机复合相变材料等^[6]。相应的，复合相变材料包含两种复合方式：一种是两种相变材料进行物理混合，一种是定形相变材料。两种相变材料物理混合的制备方法相对简单，但同一般相变材料一样，容易发生泄漏，需要封装，在应用过程中也不安全。而定形相变材料的出现为相变储能领域带来了发展契机。

定形相变材料的本质是将热物性相对较差或是相变过程无定形的相变材料作为芯材负载在具有较好热物性的基材中，在提高蓄热材料热物性的同时，使相变过程产生的熔融芯材束缚在固体基材中从而克服相变过程的无定型化。众所周知，当某种材料的尺寸达到纳米级别时，相应会产生很多优异的性能，例如，可极大

地强化流体的传热性能,改善磨损破裂、堵塞管道等现象,所以蓄热材料的研究也开始从宏观迈向微观领域。

定形相变材料主要包括胶囊封装型和多孔复合型。相变胶囊一般是由相变材料与高分子壳材组装,相变材料一般为石蜡或者有机酸等,高分子壳材一般为高密度聚乙烯,后者作为密封和支撑材料将相变材料包裹在其内部,形成一个个微小“胶囊”,因此在相变材料发生相变时,胶囊型定性相变材料能保持一定的形状,且不易发生泄漏。同普通相变材料相比,它不需要额外的封装器具,降低了封装成本及封装难度,避免了材料发生泄漏的危险,增加了使用安全性,且减少了材料与容器的传热热阻,有利于提高蓄放热系统的传热效率,但有机物壳体极低的热导率严重限制了相变蓄放热效率。多孔相变材料借助多孔载体的毛细作用力,将相变材料牢固束缚在多孔载体中,同时,由于多孔载体本身所具有的特异性能,可将高导热性、阻燃性、磁-热转换特性及光电转化特性引入相变复合材料。

近几年来,多孔相变储能材料的研究主要集中在多孔载体的精选和优化上,例如,选择具有孔径小、孔道规整等结构优势的载体材料(介孔分子筛、活性炭等),或是选择能够强化蓄传热性能的载体材料(泡沫金属、碳基多孔体)进行复合相变体试制备。多孔载体经历了从宏观孔到微米孔再到纳米孔以致纳米孔以下的发展(图 1.2),多孔载体呈现出孔径尺寸越来越小、孔道结构越来越有序、比表面积越来越大的趋势。

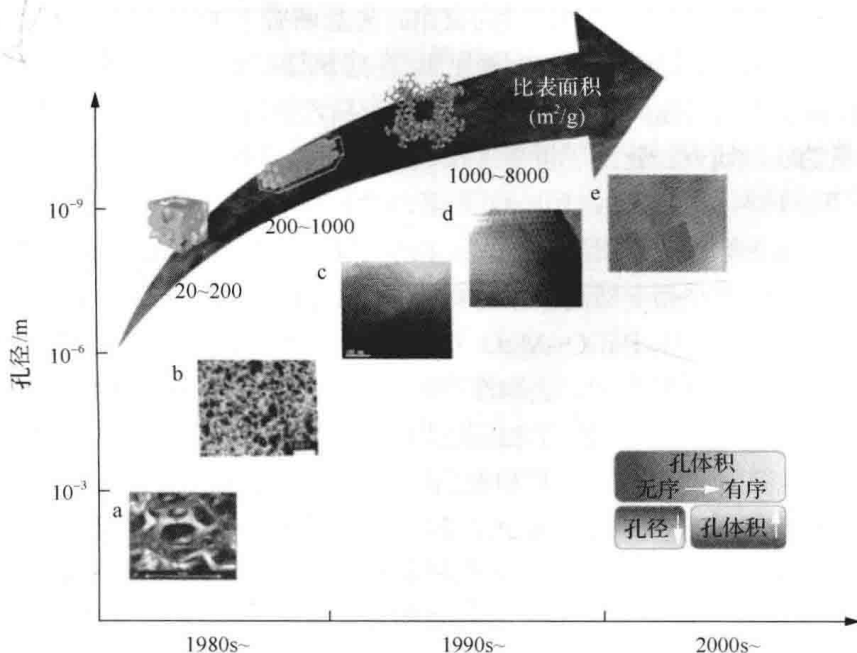


图 1.2 多孔载体的发展趋势

利用相变材料进行储热, 具有蓄热密度大、温度变化小等优点。为得到性能优异的相变材料, 需综合考虑相变储能材料热物性以及储热系统性能的各项要求。主要的筛选原则包括以下几个方面。

(1) 热物性要求: 合适的相变温度(基于应用环境所需)、较大的相变潜热、较大的比热容、较大的热导率、有效相变成分占比高以保证较大的体积能量密度、相变过程体积变化较小。

(2) 化学性能要求: 化学性质稳定, 相变过程无化学反应发生; 相变过程中无析出现象; 相变温度区间较小; 无毒、无腐蚀性; 对环境无污染^[7]。

(3) 相变动力学要求: 凝固过程中无过冷或过冷度极小; 较大的凝固结晶速率; 相平衡性质良好, 无相分离。

(4) 其他要求: 价格便宜, 原料易得, 制备方便。

但是, 在实际应用过程中, 要找到同时满足上述条件的相变材料十分困难, 因此人们往往先要进行取舍, 优先考虑其中最关键的两项: 适宜的相变温度及较大的相变潜热, 然后再考虑其他各种影响应用和研究的综合性因素^[8]。

1.1.3 相变蓄热技术与应用现状

相变蓄热技术的应用可追溯到很久以前。人类自古就利用冰来蓄冷, 用于蔬菜水果的保鲜及消暑降温。20 世纪 70 年代以来, 随着能源危机的爆发, 西方发达国家便积极开展蓄热技术的理论和实验研究, 并广泛地应用于各个领域。在蓄热技术的研究领域中, 尤其以美国的研究成就最为突出。先后研究 500 多种相变材料的性能, 并首次在登月飞船“阿波罗-15”中使用^[9]。在建筑储能领域, 美国麻省理工学院的 Telkes 博士做了大量工作, 第二次世界大战结束后, 他对水合盐, 尤其是十水硫酸钠进行了大量的实验研究, 建成了世界上第一座相变材料被动太阳房^[10]。1982 年美国成功研制出一种利用 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 共熔混合物做蓄热芯料的建筑太阳能板^[11]。1983 年由 Lane 主编的《太阳能热贮存: 相变材料》(Solar Heat Storage: Latent Heat Material) 出版, 该书是相变储能技术与材料领域中前人工作的集大成之作^[12]。Claar 等^[13]成功合成了 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-BaCO}_3\text{-MgO}$ 复合材料, 研究结果表明可以重复使用这种材料, 在高温情况下比较稳定, 热物性参数变化不大, 在工业余热和建筑节能方面可以得到充分的运用。2017 年, DLR 集团研发计划资助的“Thermal Mass 2.0”开始实施, 旨在证明相变材料在冷却和加热设施中的有效性及提高其热舒适性。

日本在此方面的研究也毫不逊色。20 世纪 70 年代初, 日本东京电力公司和三菱电子公司联合进行地热采暖的相变材料的研究工作, 发明了一种防止地面冻结的相变蓄热材料, 由水合硝酸盐等物质组成, 其固化点为 $0\sim 20^\circ\text{C}$, 将此材料装入蓄热垫, 并把蓄热垫铺在地面, 通过蓄热垫放热来保证地面不冻结^[14], 用 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{OONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作相变材料, 用硼砂作过冷抑

制剂,用交联聚丙烯酸钠作防相分离剂,制成在 20℃ 相变的蓄热材料,该材料已广泛应用于园艺温室的保温^[15]。

此外,德国也进行了大量相关的研究工作。Krichel 绘制出大量相变材料的热物性图表,他认为石蜡、饱和盐和水合盐是 100℃ 以下最佳的相变蓄能的候选材料^[12]。德国西门子公司在相变材料的研制上也颇有建树,不仅对水合盐相变材料做了大量研究工作,还研究了在多孔陶瓷材料中负载相变材料的技术,用于高温蓄热^[12]。Hnme 等^[16]以 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 为材料,制成能够应用在太阳能蓄热系统中的高温传热砖,并运用在太阳能中央接收塔的蓄热系统,对其进行试验测试,研究结果显示含 200wt% (质量分数,下同) 无机盐的陶瓷体的蓄热量比同体积的纯陶瓷的蓄热量提高 2.5 倍。

我国在相变蓄热技术方面的研究与应用工作起步较晚,但近年来发展迅猛,并已取得丰硕的成果。20 世纪 70 年代末,中国科技大学、中国科学院广州能源研究所等高校与科研院所就已开展无机水和盐、无机盐、金属等相变材料的相关研究。1994 年起,阮德水等^[17,18]对各种典型的无机水和盐的相图、储存、热物性、成核过冷问题等进行了科学系统的研究。2004 年,叶宏等^[19]在北京采暖季节对以高密度聚乙烯为载体、石蜡为相变主体的定形相变材料相变储能式地板辐射采暖系统进行了试验研究。上海交通大学 Zhao 等^[20-22]研究了用金属泡沫和膨胀石墨来提高高温热能储存系统传热能力的可行性,结果显示,使用这些多孔材料可以增强传热,从而缩短了充放电时间。具有较小孔径和孔隙率的金属泡沫具有比较大孔径和孔隙率的金属泡沫更好的传热性能,并且金属泡沫的蓄热量密度要优于膨胀石墨,但是多孔介质的存在在一定程度上抑制了相变材料的自然对流。冯国会等^[23]用浸泡法将相变材料放入建筑基体中,通过微孔的毛细作用力,将液态的相变储热材料吸入到微孔内,使其在发生相变时不发生液体的泄漏,这样的相变房间在东北地区气候条件下进行了测试,相变房间可以在供电低谷期储存热量,而在供电高峰期放出热量。近年来,李志永等^[24]在北京搭建了太阳能一相变蓄热一新风供暖系统,将全玻璃真空管集热器收集到的太阳能,通过热媒介质—水储存到填充定形相变材料板的相变蓄热装置内,并建立了太阳能一相变蓄热一新风供暖系统的耦合传热模型,分析了太阳辐射,集热器面积等对相变蓄热装置温度场及出口温度的影响规律,提出了系统运行控制策略和控制条件。Zhou 等^[25]研究了地板结构中具有不同储热材料(沙子和相变材料)和加热管(聚乙烯塑料管和毛细管网)的低温辐射地板加热系统的性能,将相变材料独立封装于供暖管周围,进行了多种工况分析对比,并用软件进行了流体模拟验证,结果显示相变材料作为储热材料时放热时间为 9~11h,大约是使用沙子作为储热材料放热时间的 2 倍,验证了相变材料应用于地板辐射采暖增强了建筑热惰性。巫江虹等^[26]对比分析了石蜡与三水醋酸钠的蓄热能力,并分别采用添加增稠剂和成核剂、膨胀石墨对其