

# 相变蓄热材料应用于太阳能采暖的研究现状

朱传辉, 李保国

(上海理工大学能源与动力工程学院, 上海 200093)



李保国

**摘要:** 随着太阳能的不断开发, 其相关材料的产品也在不断升级革新, 其中应用于采暖的蓄热材料成为目前业界关注的热点之一。相变蓄能材料因具有蓄热密度高、高耐热性、高传导性、低膨胀性、易控制等优点, 在建筑节能、余热的回收以及太阳能供暖系统中被广泛应用。文章概述了相变蓄热材料应用于太阳能采暖的研究进展, 以及中低温相变蓄热材料的划分、应用领域, 同时介绍了一种适宜配合太阳能应用的相变蓄热材料, 并介绍了有关复合相变蓄热材料和相变蓄热材料微胶囊化的种类及发展趋势。并就相变蓄热材料的研究热点进行了分析。相变蓄热技术是解决太阳能不稳定、间歇性问题的关键技术, 是未来太阳能采暖技术推广应用的发展方向。

**关键词:** 太阳能采暖供热; 相变蓄热材料; 蓄热技术

中图分类号: TK512.4 文献标识码: A 文章编号: 1674-3962(2017)03-0236-05

## Research Status of Phase Change Thermal Storage Material Applied for Solar Heating

ZHU Chuanhui, LI Baoguo

(College of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** With the continuing development of solar energy, related productions of solar energy and materials innovation are escalating, and materials applied to the heating storage become the focus of attention in the industry. Due to high storage density, high heat resistance, high conductivity which, low expansion, easy to control, etc., phase change energy storage materials are widely used in building energy efficiency, waste heat recovery and solar heating systems. In this paper, the research progress on phase-change thermal storage materials used in solar energy heating and their classifications and performances were summarized. At the same time, a suitable solar energy application with phase-change thermal storage materials was introduced. The developing trends about phase-change composites materials and phase-change materials microencapsulated were presented, and research focus of the phase-change thermal storage materials was analyzed. The phase-change thermal storage technology is the key to solve the solar energy instability and intermittent problems, and it is the future direction of the solar energy heating technology in promotion applications.

**Key words:** solar energy; phase-change thermal storage materials; thermal storage technology

### 1 前言

全球能源利用日益加剧的今天, 开发更节能的产品, 利用更普遍、更清洁、更可持续应用的太阳能, 成为世界各国关注的重点。太阳能具有不可估量的储量、分布广泛、清洁无污染、经济性等优势, 是最具潜力的一种

能源资源。目前开发利用太阳能的主要方式有光热发电、光伏发电、光化学反应和光热直接利用等。其中, 光转化为热直接利用的技术, 可应用于太阳能采暖方向, 该技术通过太阳能真空管收集太阳能。但是太阳能热利用受到太阳光照的间歇性和季节性影响以及热利用效率低等因素的制约<sup>[1]</sup>。为了能够有效持续的进行采暖, 需要把多余的热量存储起来, 在光照不足的时候再释放出来, 弥补能量的不足, 显然蓄热技术可以很好的解决储热这一关键性问题。相变蓄热材料具有较大的蓄热密度、相对恒定的相变温度且容易控制等优点, 因此其潜在应用前景非常广阔, 成为目前的研究热点<sup>[2]</sup>。相变蓄热技术的核心是相变蓄热材料 PCM(Phase Change Material), 相

收稿日期: 2016-03-05

基金项目: 上海市教委科研创新项目(14ZZ133); 上海市联盟计划资助(LM201364)

第一作者: 朱传辉, 男, 1988年生, 硕士研究生

通讯作者: 李保国, 男, 1961年生, 教授, 博士生导师,

Email: lbaoguo@126.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.2017.03.12

变蓄热材料的工作原理是依靠物质相变过程(固/液态转化)中,必须吸收或放出大量的相变潜热,而进行能量的存储和释放<sup>[3]</sup>,最常见的PCM就是“冰/水”如图1。

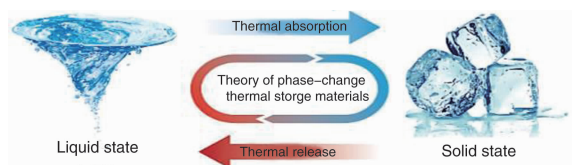


图1 固/液相变材料的相互转化

Fig. 1 The interconversion of solid / liquid phase change material

## 2 相变蓄热材料研究现状

由于相变蓄能材料因蓄热密度高、易控制等优点,而在建筑节能、余热的回收以及太阳能供暖系统中被广泛应用。相变蓄热技术的研究方向可以概述为两类:一类是对材料本身的研究,包括其物理、化学性质、稳定性和使用寿命等。其热物性参数包括相变潜热、比热容、相变温度、膨胀系数、导热系数等。以及对相变传热机理的分析和如何提高相变材料的传热性能等的研究。另一类是研究优化换热装置,包括数值模拟优化相变蓄热器、强化蓄热器的换热效率以及对各种工况的模拟控制等<sup>[4]</sup>。

20世纪80年代,我国才开始有关于相变蓄热材料的研究—无机水合盐类相变材料,但无机水合盐相变材料大多具有腐蚀性,且相分离现象明显,严重制约了储热容器的应用,因此新型复合相变蓄热材料进入了人们的视野。近年来,关于石蜡/膨胀石墨复合相变蓄热材料的研究增多,张正国等人对其物化性质做了深入研究<sup>[6-8]</sup>。其研究表明,复合相变蓄热材料相比于单一的相变蓄热材料,可提高15%~25%的相变速率。高分子材料学的飞速发展研究高分子石蜡复合材料提供了强有力的支持,研究高性能的高分子石蜡复合材料将成为今后的研究热点<sup>[9]</sup>。无机盐/陶瓷基复合相变蓄热材料的研究也取得了较多成果。目前,国内外研究比较多的材料有 $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{BaCO}_3/\text{MgO}$ 和 $\text{NaNO}_3/\text{MgO}$ 等<sup>[10]</sup>;陶瓷蓄热体大部分被制成小球或蜂窝结构,其原料主要包括堇青石、沸石、尖晶石、莫来石、锂辉石、膨胀土、氧化铝、钛酸铝、碳化硅、硅藻土等,这些材料根据其化学性质的不同,可以用来制备不同功能的蓄热体。近年来蜂窝陶瓷蓄热体的研究热点是提高其在高温时的稳定性<sup>[11]</sup>。以原位聚合法制备石蜡为芯材,聚丙烯酸为壁材的MCPCMs微胶囊相变蓄热材料,也是目前研究的热点之一<sup>[12]</sup>。

有关相变材料研究的先驱以美国、德国为代表。1983年,美国Telkes博士对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相变次数

进行了实验,并以此为基础,建立了第一座相变蓄热被动式太阳房。德国Gawron K等对 $-65 \sim 0\text{ }^\circ\text{C}$ 的相变材料进行了大量的相变性研究。美国Terry等成功合成了 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{BaCO}_3-\text{MgO}$ 复合材料,其在高温下比较稳定,可以应用在余热回收和建筑节能方面。德国Hame等以 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2$ 为材料,制成能够应用在太阳能蓄热系统中的高温传热砖<sup>[13]</sup>。欧洲以及日本对化学蓄热体系的研究较为深入,而国内研究则集中在相变储能领域<sup>[14]</sup>。

## 3 太阳能蓄能芯

高性能相变蓄热材料PCM110ZN具有高蓄能密度、高耐热性、高导热性、低膨胀性、无腐蚀性、无毒无害环保等优点,其最高耐热温度为 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,固/液体积变化率小于3%,单位体积贮热量大于 $508\text{ kg/L}$ ,固态导热系数为 $0.9\text{ W}/(\text{m} \cdot \text{k})$ ,并且反复使用无衰减<sup>[15]</sup>。图2所示为以PCM110ZN制成的蓄能芯体。

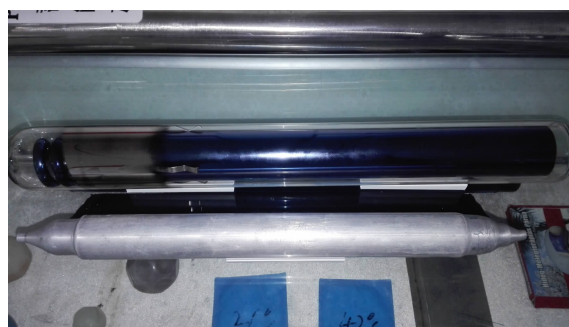


图2 PCM110ZN制成的蓄能芯体

Fig. 2 Storage core production by phase change material PCM110ZN

将PCM110ZN制成不同形状的蓄能芯体,置于太阳能真空管内,可直接将太阳能集热器收集的太阳能储存在该蓄热芯体内。该相变蓄热材料密度为 $1600\text{ kg}/\text{m}^3$ ,相变温度 $89 \sim 93\text{ }^\circ\text{C}$ ,潜热为 $260\text{ kJ/L}$ ,比热容为 $2.2\text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{k})$ ,总蓄热能力可达 $338.5\text{ kJ/kg}$ 。该体系的相变蓄热技术已在内蒙古满洲里边防哨所、包头汉诺威、新疆南山生产力基地以及天津商业大学办公大楼采暖热水工程中得到应用。该技术还被推广应用至农副产品的干燥、温室大棚的供热保温、谷电蓄热等领域<sup>[16]</sup>。

## 4 复合相变蓄热材料

相变材料的导热系数一般较小,相变时存在液体流动性问题<sup>[17]</sup>,因此需要对其进行密封处理并提高导热性。目前,将高导热无机基质与相变材料复合,制备结构稳定的复合相变材料成为研究热点。

### 4.1 膨胀石墨基复合相变材料

膨胀石墨(Expanded Graphite, EG)基复合相变材料

具有蓄热密度大、导热系数高以及相变过程无液体泄漏等优点。膨胀石墨是多孔结构蠕虫状物质,如图 3 所示<sup>[18]</sup>,它既有天然石墨耐腐蚀、耐高温及导热性良好的

优点,同时又具有密度小、压缩性强、体积表面积比较大、吸附性强等特性,被广泛应用在催化反应、军工生产、环境治理等领域<sup>[19]</sup>。

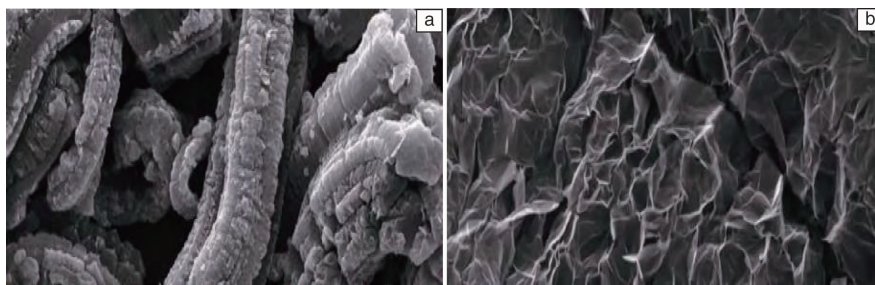


图 3 膨胀石墨扫描电镜图: (a)放大 100 倍, (b)放大 3000 倍

Fig. 3 SEM photographs of expanded graphite: (a) magnified 100 times and (b) magnified 3000 times

以膨胀石墨为吸附基质,吸附加热的熔融液态相变材料,即可制备出膨胀石墨基复合相变材料。液态相变材料在膨胀石墨微孔毛细管吸附力和表面张力共同作用下,被吸附至微孔内,并锁定在微孔中<sup>[20]</sup>,因此解决了相变材料在相变过程中的泄漏问题。膨胀石墨是碳材料的一种,导热性能好,经强压处理后,可进一步提高新形成的复合相变材料的导热性。

Zhang 等以多孔膨胀石墨为吸附基,吸附熔融态石蜡,可得到石蜡/膨胀石墨复合相变材料,经实验分析石蜡最大吸附量可达 91%<sup>[21]</sup>。经 DSC (Differential Scanning Calorimeter) 测试,证实该复合材料的相变温度为 52.2 °C,相变潜热为 170.3 J/g。Zhang 等<sup>[22]</sup>还合成了一种储热水泥砂浆。该水泥砂浆中含有正十八烷/膨胀石墨复合相变材料,其中复合相变材料内正十八烷的最大量可达 90%,熔融温度为 26.37 °C,熔融焓值为 184.8 J/g。Xia 等以膨胀石墨作为基,制备了乙酰胺质量分数为 90% 的乙酰胺/膨胀石墨复合相变材料。该复合材料的导热性是纯乙酰胺的 5 倍<sup>[23]</sup>。康丁等以膨胀石墨为吸附基,吸附不同分子量的聚乙二醇 (Polyethylene Glycol, PEG) 得到的聚乙二醇/膨胀石墨复合相变材料有多种,其中工作介质 PEG2000、PEG4000、PEG6000 的最大质量分数分别为 62%、54% 以及 43%,它们的熔融温度分别为 63.94, 64.57, 65.96 °C,冷却温度分别为 41.63, 42.54, 43.10 °C<sup>[24]</sup>。马烽等以低共熔物的癸酸-月桂酸为相变材料,膨胀石墨为吸附剂,研制出癸酸-月桂酸/膨胀石墨复合相变材料<sup>[25]</sup>。孟新等将癸酸、月桂酸及棕榈酸共混,膨胀石墨作为吸附剂,制备了三元脂肪酸/膨胀石墨复合相变材料<sup>[26]</sup>。Huang 等制备了 LiNO<sub>3</sub>/KCl-膨胀石墨复合相变材料,可应用于太阳能蓄热系统<sup>[27]</sup>。

以膨胀石墨作为吸附剂的复合相变材料,不但可以改善相变材料导热性差的缺陷,还可以定形封装相变材

料,解决了相变材料相变为液相状态时的流行性问题,极大地完善了相变储能材料的应用范围。膨胀石墨基复合相变材料尚待深入研究的方向,主要包括:膨胀石墨的微孔结构,对不同种类相变材料的吸附性强弱规律;以膨胀石墨为基质,压缩而成的复合相变材料,其密度对导热性能及材料稳定性的影响;膨胀石墨基复合相变材料在相变过程中的体积变化特性等。

#### 4.2 陶瓷基复合相变材料

陶瓷基复合相变储热材料具有较高的储热密度、高稳定性等特点,在太阳能光热利用和废热回收中应用较广。其中以无机盐/陶瓷复合相变材料的研究最为热门,由陶瓷基和无机盐构成的复合储能材料所组成的储热系统,可同时利用熔融盐的潜热以及陶瓷与无机盐材料的显热来储存热能,既拥有显热与潜热两项储能能力,又不会过冷或者出现相分离现象。且其使用的温度范围为 450~1400 °C,可用于工业锅炉的蓄热器、炼铁热风炉,还有太阳能电站的中央接受塔等领域<sup>[28]</sup>。Gluck、Tamme 等制备的陶瓷基 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> 复合储热材料,潜热约为 81 kJ/kg,储能密度可达 201 kJ/kg。Tamme 通过建立储热系统储热性能评价体系,发现含 20% 无机盐的陶瓷体的蓄热量比相同体积的纯陶瓷高 2.5 倍<sup>[29]</sup>。

#### 4.3 石蜡基复合相变材料

石蜡也是复合相变材料常用的基质,其优点是具有较高的相变潜热,储热密度大,不存在析出及过冷现象,熔化时蒸汽压力低,石蜡化学性能稳定,在反复吸收、放热后相变温度和相变潜热变化较小,且其无毒性 and 防腐性,成本低。缺点是导热系数差,储热密度小。

为了解决单一石蜡材料存在的问题,复合石蜡相变材料已经进入人们的视野。在石蜡中添加高导热性材料,如铝、铜、石墨等,可以形成高效的复合相变储能材料。形成新的复合相变材料既拥有了石蜡稳定的化学性能,

同时热物性也得到了有效地提高。目前,已有较多研究中的石蜡复合相变材料:AlN/石蜡复合材料、石蜡/SiO<sub>2</sub>气凝胶复合相变材料、Cu/石蜡复合材料、碳纤维/石蜡/膨胀石墨复合相变材料、石墨/石蜡复合材料、聚乙烯/石蜡相变储能材料、棕榈酸/石蜡复合相变储能材料等<sup>[9]</sup>。

## 5 相变蓄热材料微胶囊化

微胶囊是一种粒径在1~300 μm左右,以成膜材料为壁材包覆固体或液滴芯材而成的微小颗粒。将微胶囊技术应用于制备相变蓄热材料领域,可制备能够蓄、放热的微控微胶囊。其成囊结构为内外两部分,内部为相变蓄热材料,称为囊芯;外部为成膜材料,称为囊壁。作为囊芯的相变材料在相变过程中会释放出大量潜热。目前可在室温下使用的相变材料可分为脂肪族烃类、醇类、酯类、脂肪酸类、无机水合盐类。作为囊壁的材料有聚乙烯、聚脲、聚酰胺、三聚氰胺-甲醛树脂、聚苯乙烯、环氧树脂等。此外,有些含有成核剂的微胶囊相变材料,可用来改善相变材料的导热性。作为囊芯的材料应具有相变潜热大,化学性质稳定且不与囊壁反应等特点。目前制备方法主要有原位聚合法、喷雾干燥法、界面聚合法等。

随着对相变储热微胶囊研究的不断深入,相关性能检测手段也日趋完善,但是仍有许多方面需要做进一步实验研究,如相变的潜热量、相变温度范围的控制以及囊壁强度控制等方面<sup>[30]</sup>。

## 6 相变蓄热材料的研究热点分析

在相变蓄热过程中,虽然相变材料具有较多优点,但大多数相变材料的导热系数较低,小于1 W/(m·k),故以高导热性材料作为基质的复合新材料,成为目前研究相变蓄热材料的热点,如硅基载体复合相变蓄热材料、有机-无机复合相变材料、纳米有机复合材料等。对于相变蓄热材料的微胶囊化,机械强度和密封性是其主要的两个性能指标。机械强度差就意味着寿命短,密封性差则会导致某些有毒囊芯材料的泄漏。这两个成为研究改进相变蓄热材料微胶囊化的主要方向。同时研究调制出无毒、相变次数足够多、适用性强的相变蓄热材料也是该领域的研究方向之一<sup>[31-41]</sup>。

## 7 结 语

相变蓄热材料作为一种新型的功能型材料,在太阳能利用与资源环境保护方面发挥着重要的作用。经过国内外学者的不断探索,相变蓄热材料及相变蓄热技术已

取得了一些进展,但在实际应用中还有待探索绿色廉价高效的相变蓄热材料,相变储能封装技术,以及适用于高海拔、高寒太阳能丰富地区的新材料新技术。相变蓄热材料被应用在太阳能采暖系统中,为太阳能光热直接利用指明了发展方向。随着对相变蓄热材料研究和开发的不断深入,相信相变蓄热材料在太阳能光热直接利用中将充当更加重要的角色,使人类能够更加高效地利用太阳能。

## 参考文献 References

- [1] Yu Haitao(于海涛), Gao Jianmin(高建民), Chen Yao(陈瑶). *Energy Storage Science and Technology*(储能科学与技术)[J], 2015, 04: 382-387.
- [2] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. *Renewable Sustainable Energy Rev*[J], 2009, 13(2): 318.
- [3] Zhang Renyuan(张仁元). *Phase Change Heat Storage Technology and Phase Change Material*(相变材料与相变储热技术)[M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [4] Zhang Yanping(张寅平), Hu Hanping(胡汉平), Kong Xiangdong(孔祥东). *Phase Change Energy Storage—Theory and Application*(相变贮能—理论和应用)[M]. Hefei: China University of Technology Press, 1996.
- [5] Yuan Qun(袁群), Shen Xueqiang(沈学强). *Chemistry World*(化学世界)[J], 1994, (4): 173-175.
- [6] Zhang Zhengguo(张正国), Long Na(龙娜), Fang Xiaoming(方晓明). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2009, 8(40): 1212-1315.
- [7] Lv Xuewen(吕学文), Kao Hongtao(考宏涛), Li Min(李敏). *Materials Review*(材料导报)[J], 2011, 2(25): 131-133, 137.
- [8] Xia Li(夏莉), Zhang Peng(张鹏), Zhou Yuan(周圆), et al. *Acta Energetica Solaris Sinica*(太阳能学报)[J], 2010, 5(31): 610-614.
- [9] Wang Shiyu(王诗语), Ling Fengxiang(凌凤香), Sun Jianfeng(孙剑锋), et al. *Contemporary Chemical Industry*(当代化工)[J], 2015, 44(7).
- [10] Ren Xuetao(任雪潭), Zeng Lingke(曾令可), 等. *Journal of Ceramics*(陶瓷学报)[J], 2006, 02: 217-216.
- [11] Zhang Yun(张云), Zheng Huan(郑化安), Su Yanmin(苏艳敏), et al. *Guangdong Chemical Industry*(广州化工)[J], 2014, 42(21).
- [12] Li Shaobing(李少炳), Jing Wenbin(景文斌), Xu Liang(徐亮), et al. *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2013(44): 1034-1038.
- [13] Zhang Qinzheng(张钦真). *Dissertation for Master*(硕士论文)[D]. Inner Mongolia: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2013.
- [14] Yang Xixian(杨希贤), KUBOTA Mitsuhiro(窪田光宏), He Zhaozhong(何兆红), et al. *Journal of Circuits and Systems*(新能源进展)[J], 2014, 2(5).
- [15] Su Shuqiang(苏树强). China, 200610024990. 8, [P]. 2006-08

- 23.
- [16] Tie Shengnian(铁生年), Jiang Zipeng(蒋自鹏). *Bull Chin Ceramic Soc(硅酸盐通报)*[J], 2015, 34(7).
- [17] Zalba B, Marin J M, Cabeza L F, et al. *Applied Thermal Engineering* [J], 2003, 23(3): 251-283.
- [18] Cao Naizhen, Shen wanci. *Materials Science and Technology* [J], 1997, 5(2): 121-123.
- [19] Wang Shuping(王淑萍), Xu Tao(徐涛), Gao Xuenong(高学农), et al. *Energy Storage Science and Technology(储能科技与技术)* [J], 2014, 3(3).
- [20] Zhang Zhengguo, Wen Lei, Fang Xiaoming, et al. *Chemical Industry and Engineering Progress*[J], 2003, 22(5): 462-465.
- [21] Zhang Z, Zhang N, Peng J, et al. *Applied Energy*[J], 2012, 91(1): 426-431.
- [22] Zhang Z, Shi G, Wang S, et al. *Renewable Energy* [J], 2013, 50: 670-675.
- [23] Xia L, Zhang P. *Solar Energy Materials and Solar Cells*[J], 2011, 95(8): 2246-2254.
- [24] Kang Ding, Xi Peng, Duan Yuqing, et al. *New Chemical Materials* [J], 2011, 39(3): 106-108.
- [25] Ma Feng, Wang Xiaoyan, Cheng Liyuan. *Journal of Functional Materials*[J], 2010, (A01): 180-183.
- [26] Meng Xin, Zhang Huanzhi, Zhao Ziming, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*[J], 2012, 33(3): 526-530.
- [27] Huang Z, Gao X, Xu T, et al. *Applied Energy* [J], 2014, 115: 265-271.
- [28] Liu Liangzhen(刘良珍). *Shandong Ceramics(山东陶瓷)*[J], 2011, 34(2).
- [29] Zhang Yelong(张叶龙), Cao Hui(曹惠), Jiang Quanwu(姜全武), et al. *Energy Conservation Technology(节能技术)*[J], 2014, 8.
- [30] Li Qingpan(李清璠), Hong Wei(洪卫), Pan Sheng(潘圣), et al. *Engineering Plastics Application(工程塑料应用)*[J], 2014, 42(12).
- [31] Wu Weidong(武卫东), Tang Hengbo(唐恒博), Miao Pengke(苗朋柯), et al. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)(化工学报)*[J], 2015, 03: 1208-1214.
- [32] Meng Duo(孟多), Liu Aihua(刘爱华), Wang Dongxu(王东旭). *Materials Review(材料导报)*[J], 2015, 03: 55-58.
- [33] Cui Haiting(崔海亭), Sun Kunkun(孙坤坤), Li ning(李宁). *Journal of Hebei University of Science and Technology(河北科技大学学报)*[J], 2015, 02: 219-224.
- [34] Guo Chaxiu(郭茶秀), Hu Gaolin(胡高林), Luo Zhijun(罗志军). *New Carbon Mater(新型炭材料)*[J], 2015, 03: 262-268.
- [35] Cao Zhuo(曹焯). *Energy and Energy Conservation(能源与节能)* [J], 2014, 06: 149-151.

(编辑 盖少飞)