

# 相变蓄冷材料研究进展

黄 雪<sup>1</sup> 崔英德<sup>2</sup> 尹国强<sup>1</sup> 冯光炷<sup>1\*</sup>

(1.仲恺农业工程学院化学化工学院,广州 510225;2.广州科技职业技术学院,广州 510450)

**摘 要** 相变蓄冷材料因储能密度高,在节能环保和能源高效利用等方面有广阔的应用前景。概述了目前应用最广泛的固体-液体相变蓄冷材料的类型,对不同种类相变蓄冷材料的热物性进行了对比并介绍了相变蓄冷材料在空调蓄冷、冷藏运输、太阳能蓄能等方面的应用。

**关键词** 相变蓄冷材料,蓄冷,应用,进展

## Research progress of phase change materials

Huang Xue<sup>1</sup> Cui Yingde<sup>2</sup> Yin Guoqiang<sup>1</sup> Feng Guangzhu<sup>1</sup>

(1.College of Chemistry and Chemical Engineering,Zhongkai University of Agriculture and Engineering,Guangzhou 510225;2.Guangzhou Vocational College of Science and Technology, Guangzhou 510450)

**Abstract** Phase change material (PCM) is a kind of material which can provide latent heat by changing the phase state of material to keep the system temperature unchanged. In the phase transition process, the material absorbs or releases a large amount of latent heat. Because of its high energy density, phase change cold storage material has a broad application prospect in energy conservation, environmental protection and energy efficient utilization. The most widely used solid-liquid phase change cold storage materials were classified, the thermal properties of different kinds of phase change materials were compared, and their applications were introduced.

**Key words** phase change material, cool storage, application, progress

我国果蔬总产量一直居全球首位,其中水果产量约占全球总产量 30%,蔬菜占 60%,但每年果蔬的损失率高达 25%~30%,约有 8000 万 t 果蔬腐烂,为发达国家的 4~6 倍,其主要原因是我国现有果蔬低温冷藏、冷链运输能力不足,这也是我国果蔬安全的薄弱环节。果蔬等时令食品从采摘到销售,往往要经历长途运输,低温环境是保障果蔬等食品不发生品质变化的最有效手段,低温保鲜也是国际上最有效的果蔬保鲜方法。冷藏集装箱或冷藏车采用制冷机组或干冰制冷模式,成本较高,能耗较大。相变蓄冷材料在相变过程会吸收或释放大量的潜热,是节能环保的最佳载体。相变蓄冷材料在相态改变时吸收热量,可将温度维持在一定范围内,使产品免受热力损坏,且相变蓄冷材料蓄冷以高于显热蓄冷和热化学蓄冷 5~14 倍的储能密度受到了广泛

的关注和研究<sup>[1-2]</sup>。

## 1 相变蓄冷材料的类型及选择

相变蓄冷材料是指维持系统环境温度不变而通过改变物质相态来提供潜热的物质,相态转变过程中,材料吸收或释放大量的潜热。相变蓄冷技术始于 20 世纪 40 年代的美国,于 80 年代得到快速发展,目前相变蓄冷技术在国外的基础设施中均有普遍应用,如商场、写字楼、医院、超市、候车室等,起到了节能和环保的双重作用<sup>[3-5]</sup>。根据相变时材料的形态,可将其分为固体-固体、固体-气体、液体-气体和固体-液体 4 种类型。前 3 种相变蓄冷材料因体积变化显著、相变潜热小等缺点难以实现大规模应用。固体-液体相变蓄冷材料通常具有更好的实用性,其大致可以分为有机相变蓄冷材料、无机相变蓄

**基金项目:**广东省普通高校特色创新项目(自然科学,2016KTSCX059);广东省普通高校创新团队项目(自然科学,2016KCXTD003)

**作者简介:**黄雪(1982-),女,博士,助理研究员,主要从事绿色建筑节能材料研究工作。

**联系人:**冯光炷(1961-),男,博士,教授,主要从事生物物质和功能高分子材料研究工作。

冷材料和共晶相变蓄冷材料三大类。

### 1.1 有机相变蓄冷材料

有机相变蓄冷材料为碳基化合物,可分为烷烃类和非烷烃类相变蓄冷材料。

#### 1.1.1 烷烃类相变蓄冷材料

烷烃类相变蓄冷材料主要包括单一组分烷烃和石蜡类。单一组分烷烃为饱和正烷烃,具有过冷度小、无相分离和过冷现象、腐蚀性小、化学性质稳定、价格低廉且固体状态成型性较好的优点,主要缺点是导热系数小、储能密度小、易燃。烷烃类相变蓄冷材料的相变温度和相变潜热随着碳原子数和烷烃相对分子质量的增加而增加,这样就可以根据需要灵活选择不同的烷烃。

石蜡是石油工业副产物,由多组分烷烃构成,价格低廉且来源充足,已成为当前烷烃类相变蓄冷材料的首选。石蜡的分子链差异对其相变过程有显著影响。通过形成共晶体系,可以达到或接近纯烷烃的相变性能,从而满足实际需要。

#### 1.1.2 非烷烃类相变蓄冷材料

非烷烃类相变蓄冷材料主要包括脂肪酸、多元醇和酯。这类相变蓄冷材料的数量庞大,属性各不相同,但因其易燃而无法在高温、火焰和有氧化剂的场合使用。非烷烃类相变蓄冷材料普遍存在导热系数低、有毒性等缺点,从而限制了其应用。为了提高有机相变蓄冷材料的导热系数,目前普遍采用添加纳米级金属、金属基材料、石墨粉、膨胀石墨及碳纤维等方式来强化换热。

### 1.2 无机相变蓄冷材料

无机相变蓄冷材料主要包括水合盐、无机化合物、金属合金三类,具有价廉、导热系数高、相变潜热大等优点,但存在过冷、相分离和腐蚀等缺点。

#### 1.2.1 水合盐

水合盐的吸水和脱水分别对应相变蓄冷材料的凝固和融化过程,在凝固和融化过程中吸收和释放热量。但水合盐在脱水即融化过程中,有时会失去一部分或全部结晶水,虽然水合盐相变蓄冷材料具有高相变潜热、高热导率、相变体积变化小、低毒性、价廉等优点,但因其相变时存在过冷现象、相分离以及腐蚀金属容器等缺点,因而限制了其应用。目前主要采用成核剂法、冷指法和搅拌法等改善水合盐过冷度较大的缺点;主要采用添加增稠剂、晶体结构改变剂、摇晃容器及搅动等方法改善水合盐相分离问题。

Gu 等<sup>[6]</sup>根据步冷曲线和差示扫描量热(DSC)

测试结果,对六水合氯化钙( $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )的凝固过程和过冷度进行研究。结果表明:添加质量分数 2% 的成核剂六水合氯化锶( $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ),质量分数 1% 的增稠剂羧甲基纤维素,可有效降低  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的过冷度并抑制相分离。Cui 等<sup>[7]</sup>将三水合乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、羧甲基纤维素钠( $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NaO}_8$ )和十二烷基磺酸钠( $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_3\text{S}$ )复配,制备了复合相变蓄冷材料,研究了纳米铜粉添加量对复合相变蓄冷材料过冷度的影响。结果表明:当纳米铜粉添加量为 5% (质量分数) 时,过冷度可降低约  $0.5^\circ\text{C}$ ,原因是纳米铜粉自身较高的导热系数提高了相变蓄冷材料的热导率。柳馨等<sup>[8]</sup>以十水硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )为原料,分别添加纳米铜、纳米铝及纳米碳粉,制备出  $\text{Cu-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{C-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  纳米复合相变蓄冷材料,考察了纳米材料对相变蓄冷材料过冷度及相分离的影响。结果表明,纳米材料的添加使得  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  的过冷度显著降低,其中  $\text{C-Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  在相变时无明显相分离现象。

#### 1.2.2 无机化合物

无机化合物通常指不含碳元素的化合物,应用最早、最普遍、最廉价的就是冰,其具有比热大、相变潜热高、价廉易得、无污染、相变温度恒定和导热系数比水大等优点<sup>[9]</sup>。但由于此类物质的相变潜热普遍较小,且大部分无机化合物(汞、酸、碱、盐)对人体健康有害,或对容器具有强腐蚀性等问题,使其在蓄冷系统中难以普及应用。

#### 1.2.3 金属合金

从金属、铝合金为主体的金属基相变蓄冷材料具有相变潜热大、热导率高、导电性高、热稳定性好、蒸汽压低及体积变化率低等优点,因此金属基相变蓄冷材料在潜热储存系统有极为广阔的应用空间<sup>[10]</sup>,如航空航天<sup>[11]</sup>、激光系统<sup>[12]</sup>、USB 闪存<sup>[13]</sup>及手机冷却<sup>[14]</sup>。金属基相变蓄冷材料的缺点是相变温度普遍较高,高温液态相变蓄冷材料化学活性较强,易与盛装容器发生化学反应,因此相变蓄冷材料与容器的相容性问题是应用金属基相变蓄冷材料需要解决的关键问题。

### 1.3 共晶相变蓄冷材料

共晶相变蓄冷材料主要是由 2 种或 2 种以上的化合物经共混制备出的低共熔体系,可分为有机共晶、无机共晶、有机-无机共晶相变蓄冷材料,其中无机共晶材料主要指共晶盐溶液<sup>[15]</sup>。共晶相变蓄冷材料的最大优势是可以通过调整材料各组分的比例

来控制所需的相变温度。此外,共晶相变蓄冷材料无过冷和相分离等现象,但存在相变潜热小、导热系数低、需要封装、易泄漏,使用不安全等缺点。

#### 1.4 相变蓄冷材料的选择

如何选择相变蓄冷材料对蓄冷系统尤为重要,相变温度是否符合使用要求是选择相变蓄冷材料的第一要素。此外,相变潜热、物理化学性质等都对相变蓄冷材料的使用有不同程度的制约。有机相变蓄冷材料的相变温度一般为 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ ,相变潜热一般为 $55\sim 280\text{J/g}$ ;无机相变蓄冷材料的相变温度普遍高于 $0^{\circ}\text{C}$ ,相变潜热一般为 $10\sim 350\text{J/g}$ 。无机相变蓄冷材料中水的相变潜热最大,其次是水合盐,其他无机相变蓄冷材料的相变潜热均相对较低;有机共晶相变蓄冷材料的相变温度在 $-10\sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间,主要集中在 $5^{\circ}\text{C}$ 左右,相变潜热一般为 $100\sim 285\text{J/g}$ 。

## 2 相变蓄冷材料的应用

### 2.1 空调蓄冷

空调蓄冷技术利用相变蓄冷材料“移峰填谷”的特性,可以有效平衡电能在使用高峰期的使用,协调环境与能源的综合发展。应用于空调系统的相变蓄冷材料其相变温度应在 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ 之间,且材料应具有高相变潜热、高导热性能、物理化学性质稳定、无过冷和相分离现象、材料来源广泛及价廉等优点。有机相变蓄冷材料具有适宜的相变温度和稳定的物理化学性质,但较小的相变潜热和较低的导热系数使得制备的蓄冷装置体积大、蓄放冷时间长,从而降低了使用效率。

吴东波等<sup>[16]</sup>以R22为相变蓄冷材料研制出小型相变蓄冷空调,考察了在制冷剂充注量不同时常规工况以及蓄冷工况下空调的性能。结果表明:当充注量为 $1600\text{g}$ 时,常规工况下空调的制冷量和能效比达到最大。武卫东等<sup>[17]</sup>在辛酸(CA)-肉豆蔻醇(MA)二元复合相变蓄冷材料中添加高导热性纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 材料,以改善空调用相变蓄冷材料导热系数低的缺点。结果表明:添加质量分数 $0.3\%$ 的纳米材料( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量比为 $73.7:26.3$ )后,CA-MA二元复合相变蓄冷材料的热导率提高 $26.3\%$ ;纳米材料的添加对复合相变蓄冷材料的相变温度和相变潜热影响不大,添加导热系数高的纳米材料可有效提高相变蓄冷材料的热导率,克服蓄冷材料蓄/放冷时间长的缺点。徐蔚雯等<sup>[18]</sup>通过添加金属和金属氧化物改善并提高用于空调蓄冷系统的CA-MA二元复合相变蓄冷材料的传热性能。研

究表明:纳米 $\text{CuO}$ 质量分数为 $0.3\%$ 时效果最佳,相变温度可调控至 $7\sim 9^{\circ}\text{C}$ ,导热系数提高 $58.63\%$ ;纳米金属氧化物可以降低CA-MA二元复合相变蓄冷材料的过冷度,而纳米金属的作用则相反。

### 2.2 冷藏运输

随着生活水平的提高,人们对食品品质的要求也不断提高。Lundén等<sup>[19]</sup>通过调查32家超市的冷藏食品发现, $50\%$ 以上需冷藏食品的温度达不到要求,严重影响储存食品的品质和安全。食品可以互相流通,低温冷藏运输设备是关键。相较于传统的机械式冷藏车,相变蓄冷式冷藏车具有制冷可靠性高、温度分布均匀、价廉、绿色、环保等优点,冷藏保鲜效果更显著,而适宜的蓄冷材料是冷藏设计车的关键。目前研究较多的是固体-液体相变蓄冷材料,研究主要集中在结晶水合盐和有机物类相变蓄冷材料。

戴君等<sup>[20]</sup>以溴化铵-氯化铵( $\text{NH}_4\text{Br}-\text{NH}_4\text{Cl}$ )无机盐共混物为储能材料,添加质量分数 $1\%$ 的成核剂氯化锶( $\text{SrCl}_2$ ),质量分数 $5\%$ 的增稠剂黄原胶,制备出相变温度为 $-18\sim 22^{\circ}\text{C}$ 、相变潜热为 $288.7\text{J/g}$ 的相变蓄冷材料。该材料具有过冷度小、无相分离的特点。纪珏等<sup>[21]</sup>在质量分数为 $3\%$ 的甘露醇水溶液中添加成核剂和增稠剂,得到相变温度 $-1\sim -3^{\circ}\text{C}$ 、相变潜热为 $319.5\text{J/g}$ 的有机-无机复合相变蓄冷材料。结果表明:添加质量分数 $0.5\%$ 的硫酸钾( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )、质量分数 $1\%$ 的乙酸钠( $\text{CH}_3\text{COONa}$ )和质量分数 $1\%$ 的成核剂六偏磷酸钠 $[(\text{NaPO}_3)_6]$ 后,可以完全消除甘露醇水溶液的过冷度。增稠剂聚丙烯酸钠(PAAS)质量分数为 $0.4\%$ 时,材料相变平台延长了 $60\%$ 。100次循环实验表明复合相变蓄冷材料的热稳定性良好。

### 2.3 太阳能蓄能

太阳能蓄冷系统受天气变化影响较大,在太阳能蓄冷系统中添加相变蓄冷材料,可以在光照充足时利用太阳能制冷机为相变蓄冷材料充冷,在夜间或光照不足时,由相变蓄冷材料为空调房间提供冷量,拓宽太阳能蓄冷系统的适用范围。

宋景慧等<sup>[22]</sup>以季戊四醇(PE)和三羟甲基乙烷(PG)为原料,采用熔融法制备出用于太阳能中温蓄热的复合相变蓄冷材料PE-PG,其相变温度为 $25^{\circ}\text{C}$ ,过冷度为 $15^{\circ}\text{C}$ 。研究表明,通过添加膨胀石墨可以减小过冷度,大幅提高复合相变蓄冷材料的导热系数。

Helm等<sup>[23]</sup>以 $\text{CaCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为相变蓄冷材料,



将其填充在圆柱形容器中,为一间  $75\text{m}^2$  的实验室采暖。夏季光照强烈,太阳辐射充足时,集热器产生热水用来加热蓄热材料;冬季太阳辐射弱,利用蓄热单元产生热水与热泵蒸发器进行换热供暖。 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  在夏季受热熔化吸收热量,提供温度更低且恒定的冷却水,在冬季通过  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  冷却凝固释放热量为系统提供热能。

郑琳等<sup>[24]</sup>对比了石蜡和石蜡微胶囊 2 种相变蓄冷材料的热物性并对系统进行优化。结果表明,微胶囊化后的相变蓄冷材料具有更好的热物性能,能够提高太阳能空调系统的运行效率和稳定性。

## 2.4 其他应用

相变蓄冷材料在军事、航空、电子、医疗、纺织等领域均有广阔的应用前景。张静蕊等<sup>[25]</sup>对比并评价了高寒地区野战条件下,普通野战运血箱与相变蓄冷材料运血箱对血液保存效果的差别。在室外环境温度为一  $20 \sim 5^\circ\text{C}$  时,公路运输 2h 后记录储血设备温度的变化情况。结果表明:普通野战运血箱对血液的保存时间为 42h,相变蓄冷材料的保存时间为 58h。吴智敏等<sup>[26]</sup>采用溶胶-凝胶法,以癸酸-十八烷酸为相变芯材、 $\text{SiO}_2$  为壁材,制备出癸酸-十八烷酸/ $\text{SiO}_2$  相变微胶囊,再与多孔结构的硅藻土共混制备出兼具调热、调湿功能的新型复合相变调湿材料。测试结果表明,新型复合相变调湿材料可有效平抑室内温湿度波动,降低建筑能耗。吴战宇等<sup>[27]</sup>对比了 3 种相变蓄冷材料对蓄电池低温性能的影响。结果表明:在一  $20^\circ\text{C}$  使用相变蓄冷材料,蓄电池的容量可提高 20%;在一  $28^\circ\text{C}$  低温欠充条件下,循环 110 次后蓄电池容量下降幅度比普通电池低 8%,而局部平均温度较普通电池高  $5.4^\circ\text{C}$ ;相变蓄冷材料在无外加耗能的条件下,可有效提升蓄电池的低温容量和低温欠充循环性能。

## 3 结语

随着社会对冷能需求量的不断增加,相变蓄冷系统因其稳定的相变温度和较高的储能密度,在节能和优化利用能源方面有着广阔的应用前景。目前相变蓄冷系统研究的重点仍是材料的相变温度和相变潜热,其他的参数如比热容、密度、体积、热导率等研究相对不足。因此,精确测定相变蓄冷材料完整的物性参数,建立相变蓄冷材料的物性参数数据库,有利于相变蓄冷材料的实际选用。

## 参考文献

[1] Sarı A, Alkan C, Karaipekli A. Preparation, characterization

and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid-liquid micro-PCM for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2010, 87(5): 1529-1534.

[2] Rathod M K, Banerjee J. Thermal stability of phase change materials used in latent heat energy storage systems: a review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 18(2): 246-258.

[3] Melcer A, Klugmann-Radziemska E, Lewandowski W M. Properties, classification, advantages and disadvantages [J]. Przemysl Chemiczny, 2012, 91(7): 1335-1346.

[4] Kazuhisa M, Gary B, Hugh L. Two methods for calculating the amount of refrigerant required for cyclic temperature testing of insulated packages [J]. Packag Technol Sci, 2007, 20(2): 113-123.

[5] Mahfuz M H, Anisur M R, Kibria M A, et al. Performance investigation of thermal energy storage system with phase change material (PCM) for solar water heating application [J]. International Communications in Heat and Mass Transfer, 2014, 57(10): 132-139.

[6] Gu X, Niu J, Qin S. Antarcticite: a phase change material for thermal energy storage experiments and simulation [C]. Proceedings of the 11th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM), 2015: 125-135.

[7] Cui W, Yuan Y, Sun L, et al. Experimental studies on the supercooling and melting/freezing characteristics of nano-copper/sodium acetate trihydrate composite phase change materials [J]. Renewable Energy, 2016, 99(11): 1029-1037.

[8] 柳馨, 铁健, 铁生年. 纳米粉体对  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  过冷及相分层现象的影响 [J]. 人工晶体学报, 2015, 44(11): 3072-3078.

[9] 刘振利. 低温相变蓄冷材料特性及其应用研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2008.

[10] 杨天润, 孙锲, Wennersten Ronald, 等. 相变蓄冷材料的研究进展 [J]. 工程热物理学报, 2018, 39(3): 567-573.

[11] 邓洁. 金属相变蓄冷材料在太阳能发电中的应用 [J]. 中国锰业, 2017, 35(1): 97-99.

[12] 池伟, 郭建增, 周小红, 等. 致冷镜相变蓄冷材料的实验研究及应用分析 [J]. 强激光与粒子束, 2009, 21(8): 1170-1174.

[13] Ge H S, Liu J. Phase change effect of low melting point metal for an automatic cooling of USB flash memory [J]. Frontiers in Energy, 2012, 6(3): 207-209.

[14] Ge H S, Liu J. Keeping smartphones cool with gallium phase change material [J]. Journal of Heat Transfer, 2013, 135(5): 979-985.

[15] 李传, 李琦, 姜竹, 等. 碳酸锂钠共晶盐复合相变蓄冷材料的储放热特性 [J]. 储能科学与技术, 2017, 6(4): 655-661.

[16] 吴东波, 张泉, 陈晓明, 等. 小型相变蓄冷空调性能的实验研究 [J]. 建筑科学, 2017, 33(6): 62-67.

[17] 武卫东, 唐恒博, 苗朋柯, 等. 空调用纳米有机复合相变蓄冷材料制备与热物性 [J]. 化工学报, 2015, 66(3): 1208-1214.

[18] 徐蔚雯, 章学来, 华维三, 等. 微纳米粒子对辛酸-肉豆蔻酸相变储能体系热物性的影响 [J]. 太阳能学报, 2018, 39(4): 933-939.

(下转第 30 页)