

综述与专论

相变材料的新兴应用

周正强 洪海志* 孙寒雪 魏慧娟 牟 鹏 李 安

(兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050)

摘 要 相变材料是一类有着稳定的相变温度、且具有较大相变潜热的材料,其广泛应用在建筑节能和室内保暖方面。简要阐述了相变材料在传统建筑方面的应用,重点介绍了相变材料在药物缓释、数据存储和可穿戴设备等方面的新兴应用,从而为拓展相变材料的应用提供参考价值。

关键词 相变材料,建筑节能,药物缓释,数据存储,可穿戴设备

New application of phase change material

Zhou Zhengqiang Hong Haizhi Sun Hanxue Wei Huijuan Mou Peng Li An

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050)

Abstract Phase change material (PCM), which has been widely used in building energy efficiency and indoor warmth, is a kind of material with stable phase transition temperature and large latent heat. The application of phase change materials in traditional architecture was briefly introduced, emphatically focused on the application of drug release, data storage and wearable devices, so as to provide reference for the expanding application of phase change materials.

Key words phase change material, building energy saving, drug release, data storage, wearable device

在世界经济高速发展的今天,人类对能源的依赖一直从未减少过。考虑到化石资源的有限性,为了人类子孙后代的福祉,为了地球的生态环境,人类开始寻求可持续发展。为了提高能源的利用效率,建设资源节约型社会,以相变材料为代表的储能材料应运而生。

相变材料(PCM)是一种可以提供大量潜热的材料,当温度发生变化时,其状态也会发生变化,且具有几乎固定的相变温度,例如石蜡、水。通常,相变材料在储能方面的工作原理是:当环境温度高于相变温度时,其进行热量的储存;当环境温度低于相变温度时,它会释放其所储存的能量。相变材料一般按其成分可以分为有机的、无机的、复合的和金属相等^[1],其相变形式主要有 4 种^[2]:固-固、固-液、固-

气和液-气。

1 相变储能材料的类型

一般情况下,无机物如结晶水合盐都具有腐蚀性,过冷现象严重;有机物如脂肪酸、长链烷烃等通常具有较低的导热系数和传热性能。另外,由于过去的保温材料蓄热能力达不到理想的效果,从而限制了其在工业化中的大规模应用。因此,对复合材料的研究便成为焦点。

复合材料通常由工作介质和载体物质两部分组成^[3]。其中,工作介质是由不同类型的相变储能物质组成,用的较多的为固-液类型。近年来,研究载体物质的文献有很多。于是,根据物质的不同,载体的种类可分为:多孔基相变复合材料、微胶囊型相变

基金项目:国家自然科学基金(51663012 和 51462021)

作者简介:周正强(1974-),男,高级工程师,主要研究方向为节能与水处理材料。

联系人:洪海志,男,硕士研究生,主要从事相变材料的研究。

材料以及其他类。

1.1 多孔基相变复合材料

陈立萌等^[2]考虑到相变复合材料具有多孔基体的特点和兼容性,根据应用的广泛度,重点研究了四类多孔基体:膨胀石墨(EG)基体、膨胀珍珠岩基体、多孔陶瓷基体和多孔金属基体。

膨胀石墨的结构是疏松、多孔的,由石墨经过高温膨化形成,平面的网状结构也变成了卷曲的网状。不仅如此,膨胀石墨还因具有良好的导热性、生物相容性和稳定性,得到广泛的研究和应用。

Sari 等^[4]制备了膨胀石墨含量不同的石蜡/膨胀石墨的复合物,并研究了膨胀石墨添加量对复合物热导率、熔融时间、熔融温度和石蜡潜热能力的影响。结果发现:由于膨胀石墨的多孔结构使得液体石蜡很容易浸渍其中,从而成功制备了石蜡/膨胀石墨复合物。在添加 10%(wt,质量分数,下同)膨胀石墨后,制备出了形状稳定的相变材料复合物,并且在固-液相变过程中没有石蜡泄漏,其导热率为 0.82 W/(m·K)。随着膨胀石墨含量的增加,相变材料复合物的热导率也逐渐增大,而熔融时间则随之降低。

上述 4 种多孔基体都归属为多孔材料,但还有一类特殊的多孔材料更受人们青睐,那便是气凝胶。气凝胶属于轻质材料,因为它的密度较小,是水凝胶或者有机凝胶经过干燥后的产物,并且其孔隙率高达 90%以上^[5]。它和普通多孔材料最大的区别在于,其拥有微米级和纳米级的孔洞,从而也使得它具有更高的比表面积。

王华敏等^[6]很好地概括了纳米纤维素气凝胶的制备和纤维素复合相变储能材料的制备,并阐述了以农业生物质为原材料制备纳米纤维素的方法,加上纤维素气凝胶优异的性能,给纤维素复合相变储能材料提供了潜在的开发利用价值。

1.2 微胶囊型相变材料

微胶囊型相变材料的研究已经很普遍、很成熟了。对于固-液类型的相变材料,由于其在相变过程中,会转化成液态,很容易发生泄漏,因此就需要用微胶囊进行封装。微胶囊型相变材料,通俗的说就是以相变物质为核,以其他材料为壳或者壁来进行包裹。

张焕芝^[7]对微胶囊相变材料做了一个很全面的研究和介绍。介绍了微胶囊复合相变储能材料的工作原理、制备方法,并且研究了在微胶囊制备过程中影响表面活性剂性质及稳定性的因素。微胶囊的制

备方法一般有三类:化学法、物理法及物理化学法。其中,界面聚合、悬浮聚合、煅烧、乳液聚合和喷雾干燥是目前最常用的制备方法。Jamekhorshid 等^[8]对微胶囊型相变材料的制备方法做了更加细致的研究,结果见表 1。由表可知,相变温度范围从 -10℃ 到 80℃ 的物质都可以进行微胶囊化。微胶囊技术的采用取决于所用材料的物理化学性质。

表 1 关于制备相变材料的微胶囊技术^[8]

微胶囊 工艺	颗粒尺寸 范围/ μm	胶囊化 百分比/%	常见壳材料	常见相 变物质
喷雾干燥	0.1~5000	38~63	低密度聚乙烯/乙烯-酯 酸乙烯共聚物、明胶/阿 拉伯树胶、 TiO_2	石蜡
凝聚	2~1200	6~68	明胶/阿拉伯树胶、丝素 蛋白/壳聚糖	石蜡、 脂肪酸
溶胶-凝胶	0.2~20	30~87	SiO_2	石蜡
界面聚合	0.5~1000	15~88	聚氨酯、尿素/甲醛、三 聚氰胺/甲醛	石蜡
悬浮聚合	2~4000	7~75	聚苯乙烯、聚甲基丙烯 酸甲酯、甲基丙烯酸甲 酯/苯乙烯	石蜡
乳液聚合	0.05~5	14~67	聚苯乙烯、聚甲基丙烯 酸甲酯	石蜡

2 相变材料的新型应用

相变材料有两个很独特的特点:在特定的温度下发生相变和相变时会有热能传递。因此,不仅可以利用相变过程中的潜热,而且可以利用相变时形态的改变,还有其固定的相变温度和相变热来进行应用拓展。

2.1 相变材料在传统建筑节能中的应用

由于相变材料在其相态变化的过程中,可以从外部环境中吸收和释放大量的相变潜热,且具有储能密度高、可重复使用的特点,从而被广泛应用于建筑节能和室内采暖。钟开红等^[9-10]对相变材料的发展历史及其在建筑节能中的应用做了一个系统的阐述。相变材料作为建筑材料的研究至少已有 30 年的历史,尽管我国从 20 世纪 70 年代末才开始研究。通过浸渍法、直接渗入法和微胶囊法等方法,将相变材料与建材基底进行结合,从而制备出相变节能的材料,如砖、混凝土、地板、墙体板材等。Sharma 等^[11]不仅研究了具有相变保温的墙体和天花板,还

对百叶窗和地热系统等设施也采用相变材料,并调查了其对调节室内温度的影响,结果显示:设施中引入相变材料对室内温度具有很明显的调节作用。

2.2 相变材料在药物缓释方面的应用

Choi 等^[12]以熔融的十四醇(熔化温度 38~39℃)作为不连续相,并在连续相里添加带有荧光素-右旋糖苷(FITC-dextran)的明胶颗粒,再加入聚乙烯醇作为连续相,通过液流装置制备并收集了灵敏可调控的药物缓释相变材料。

He 等^[13]以制备的 Cu_9S_5 为核心,再与正硅酸乙酯等进行反应,从而得到了 SiO_2 包覆的小球结构。然后,将盐酸阿霉素(DOX)沉积在孔道中,最后通过热熔 1-十四醇(TD)对 DOX 进行封堵。

2.3 相变材料在数据存储方面的应用研究

Wuttig 等^[14]对相变材料用于可重写数据存储做了深入的研究,主要目的是探究相变记录的原理和筛选出能够满足可重写数据存储要求的材料。在过去的几十年,相变合金材料在非易失性电子数据存储方面的潜在应用得到了广泛的讨论和研究。一个小的电流脉冲就可以让其无定形区域部分结晶。由于结晶区域有更高的电导率,所以读取存储的信息相当容易。

Wuttig 等^[14]研究发现经短脉冲聚焦的高强度激光加热至熔点以上的某些相变材料在快速淬火冷却后会呈现一种无规律和无定形的相态,这种无定形状态与周围的结晶态相比具有不同的光学特性。因此,利用低强度激光束就可以检测出无定形态的区域,并且为了擦除存储的信息,只需要用一个中等能量的激光脉冲。

很多材料都可以在熔融淬火下形成无定形态,但只有很少一部分材料是经光照后就会产生明显的区别,即从无定形态转为结晶态。因此,相变合金材料便可以用来进行光学数据的存储。目前,利用第一性原理从头计算相变合金的特性,具有光学存储潜能的主要是锗锑碲的合金,如 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 。

Lencer 等^[15]通过前人的资料对相变材料进行了系统研究,考察了在无定形态和结晶形态下材料的结构和化学键,并以相变材料的振动和热性能、电性质等特性为研究基础,认为相转变的动力学决定了状态的稳定性(数据保留)和转变时间(装置响应速度)。在探讨成核机理、原子建模和电热建模相转变后,他们认为相变合金材料不仅可以满足光学数据、电子信息存储,还可以和其他材料复合应用在其他领域上。

2.4 相变材料在可穿戴设备上的应用研究

McFarlin 等^[16]通过让 14 位志愿者穿着两件外表相同的衬衫,并让他们在潮湿闷热的环境中 $[(35\pm 1)^\circ\text{C}; \text{相对湿度 RH}(55\pm 6)\%]$ 进行 45min 的跑步运动,分别在低(5.0)、中高(7.5)和极限(9.0)水平的运动能力下测试穿着含有多级 PCM/ACC(相变材料和主动冷却组分,PCM 是通过商业购买的,熔点在 26~32℃ 之间,熔融潜热在 100~200J/g)的衬衫对生理应变指数(PSI)的影响。结果发现,PSI=7.0~9.0 之间的运动能力对含有 PCM/ACC 的衬衫具有很大的提高,尤其对中高水平的运动能力来说,可以提高 8%,且穿着含有相变材料衬衫的志愿者,对感知热评级和感知舒适度评级相比于未穿着相变材料衬衫有很明显地降低。

Hu 等^[17]研究了在不同厚度和不同位置中嵌入相变材料的消防防护服的温度变化情况,并对相变材料的熔融状态及人体不可逆灼伤一维模型分别进行了研究和模拟,结果见图 1。研究表明:相变材料固定在位置 B 比位置 A 好,是因为相变材料需要一定的时间来反应;当相变材料的厚度在 2mm 以上时,随着相变材料用量的增多,在内层和空气层的表面温度会更低,从而给消防员提供了更持久的保护,可以尽可能的避免二度烧伤。

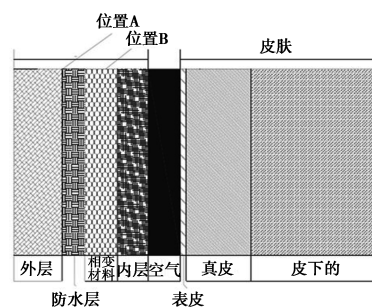


图1 应用在一维模型中的多层织物和皮肤组织示意图^[17]

3 结语

相变材料的应用不仅可以有效地提高能源的利用效率,减轻能源危机压力,还可以给我们的生活带来极大的便利。尽管如此,其应用仍不够成熟,应用领域也仍在不断的开发和拓展之中。今后科研工作者依然可以从以下几个方面进行改善:

(1)从相变材料的自身来看,适宜的相变温度范围、高的能量密度和高的循环利用次数仍是追求的目标。

(2)从相变材料的类型来看,复合材料是大势所趋,但复合材料的物理化学性质及其在实际应用中的稳定性以及对环境的影响还需要进一步研究。另外,除了简单的复合之外,深度复合形成商业化的设备也需要努力改进。

(3)从相变材料的应用领域来看,除了医学领域的药物缓释和 IT 行业的数据存储外,还有很多潜在的应用领域,比如航天领域的吸热以及保温、军事领域的红外伪装等。

参考文献

- [1] 叶锋,曲江兰,仲俊瑜,等.相变储热材料研究进展[J].过程工程学报,2010,10(6):1231-1241.
- [2] 陈立萌,朱孝钦,周新涛,等.多孔基复合相变材料的制备与研究进展[J].材料导报,2016,30(4):127-132.
- [3] 李金辉,刘晓兰,张荣军,等.新型相变储能材料研究进展[J].化工新材料,2006,34(8):18-21.
- [4] Sari A, Karaipekli A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material[J]. Applied Thermal Engineering, 2007, 27(8-9): 1271-1277.
- [5] 陶丹丹,白绘宇,刘石林,等.纤维素气凝胶材料的研究进展[J].纤维素科学与技术,2011,19(2):64-75.
- [6] 王华敏,刘志明,彭涛.纳米纤维素复合相变储能气凝胶制备进展[J].广东化工,2013,40(23):88-89.
- [7] 张焕芝.复合相变储能材料的自组装合成及性能研究[D].北京:北京化工大学,2010.
- [8] Jamekhorshid A, Sadrameli S M, Farid M. A review of micro-encapsulation methods of phase change materials (PCMs) as a thermal energy storage (TES) medium[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 31: 531-542.
- [9] 钟开红.相变储能材料在建筑节能中的应用综述[J].广州建筑,2006(2):37-39.
- [10] 张巨松,金亮,吴晓丹.相变材料发展及在建筑节能工程中的应用[J].辽宁建材,2010(2):38-44.
- [11] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.
- [12] Choi S W, Zhang Y, Xia Y. A temperature-sensitive drug release system based on phase-change materials [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2010, 49(43): 7904-7908.
- [13] He F, Chen Y, Li C, et al. Controllable drug release system based on phase change molecules as gatekeepers for bimodal tumor therapy with enhanced efficacy [J]. RSC Advances, 2016, 6(70): 65600-65606.
- [14] Wuttig M, Yamada N. Phase-change materials for rewritable data storage[J]. Nature Materials, 2007, 6(11): 824-832.
- [15] Lencer D, Salinga M, Wuttig M. Design rules for phase-change materials in data storage applications[J]. Advanced Materials, 2011, 23(18): 2030-2058.
- [16] McFarlin B K, Henning A L, Venable A S, et al. A shirt containing multistage phase change material and active cooling components was associated with increased exercise capacity in a hot, humid environment[J]. Ergonomics, 2016, 59(8): 1019-1025.
- [17] Hu Y, Huang D, Qi Z, et al. Modeling thermal insulation of firefighting protective clothing embedded with phase change material[J]. Heat and Mass Transfer, 2012, 49(4): 567-573.

收稿日期:2017-02-21

修稿日期:2017-05-25

新型水凝胶可按病情释放药量

英国《自然·通讯》杂志近日发表了一项生物学工程最新成果:美国科学家利用小鼠模型成功展示了一种可响应疾病活动性的释药凝胶,其可装载不同的小分子,能“聪明”地根据疾病发作的不同严重程度释放相应的剂量,或将开启未来的新型治疗方案。

很多疾病的发作情况是时轻时重的,而目前传递剂量保持不变的药物治疗方法,很可能无法达到最优用量,容易贻误病情或过度治疗。

有鉴于此,美国布莱根妇女医院研究人员杰弗里·卡普及其同事研发出一种响应发作的水凝胶,可装载不同的小分子,根据疾病发作的严重程度释放相应剂量的药物。他们在炎症性关节炎的细胞和小鼠模型中进行实

验,当凝胶接触到关节炎相关酶时,便会分解。释放出一种用于治疗关节炎的皮质类固醇,这时可观察到关节炎活动性降低。

关节炎病因十分复杂,虽然并不致命,但严重者可导致关节残疾,影响患者生活质量。而且,炎症性关节炎患者的病情通常时缓时急,急的时候也就是疾病发作。研究团队称,响应型水凝胶是一种潜在的治疗炎症性关节炎的有效方法。

但研究人员也谨慎提出,需要更多的研究来优化凝胶的成分,并有必要在大型动物上测试,之后才可以考虑人类临床试验。他们认为,这项成果或是医学界设计响应疾病活动性治疗方案迈出的第一步。

(新型)