

复合相变材料的制备及热性能研究进展

张焕芝^{1,2} 崔韦唯¹ 夏永鹏¹ 徐 芬^{1,2} 孙立贤^{1,2*}

(1.桂林电子科技大学材料科学与工程学院,桂林 541004;
2.桂林电子科技大学广西信息材料重点实验室,桂林 541004)

摘 要 相变材料能够解决能量供求在时间与空间上不匹配的矛盾,是提高能源利用率和余热回收的有效方式。复合相变材料因其稳定的化学性质和较高的储能密度,成为近年来新材料研究的热点。介绍了复合相变材料的主要制备方法:多孔基体吸附法、微/纳胶囊包覆法、溶胶-凝胶法、高分子复合共聚法和静电纺丝法,讨论了各种制备方法的优劣及不足。着重分析了复合相变材料储热性能、热循环稳定性及导热性能的研究进展,为新型高性能复合相变材料的深入研究提供理论依据。

关键词 复合相变材料,制备方法,热性能,研究进展

Research progress in preparation and thermal performance of composite PCMs

Zhang Huanzhi^{1,2} Cui Weiwei¹ Xia Yongpeng¹ Xu Fen^{1,2} Sun Lixian^{1,2}

(1.School of Materials Science and Engineering,Guilin University of Electronic Technology,
Guilin 541004;2.Guangxi Key Laboratory of Information Materials,Guilin University of
Electronic Technology,Guilin 541004)

Abstract Phase change materials (PCMs) play an important role in solving the imbalance between energy demand and supply as they can absorb and release large amount of heat during phase change procedure. Therefore, using PCMs is an efficient way to substantially improve energy utilization and conserve waste heat. Composite PCMs have been extensively researched due to their stable chemical properties and great heat storage capacity. Preparation methods of the composite PCMs were mainly introduced, including the multi-porous substrate adsorption method, micro/nano encapsulation method, sol-gel method, polymer composite copolymerization and electrospinning method. And the advantages and disadvantages of each method were also discussed. In addition, the progress in energy storage performance, thermal reliability and thermal conductivity of different composite PCMs was emphatically analyzed, and it may provide theoretical basis for further research in novel composite PCMs with high properties.

Key words composite phase change materials, preparation methods, thermal performance, research progress

提高能源利用效率和开发利用可再生能源成为全球关注的焦点^[1-2]。相变储能材料(PCMs)在发生物相转变时能吸收环境中能量或向环境中释放能量,利用其吸/放热特性可进行热能储存,从而对温度进行调节控制,解决了能量供求不相匹配的矛盾,可有效提高能源利用率和控制环境温度,从而达到节能减排的目的。尤其是近年来,研究广泛的各类复合 PCMs 能够解决单一 PCMs 液相的泄漏、腐蚀

性问题和导热系数低的缺陷,具有储能密度大、相变储能稳定性好等多种功能,更有利于在各领域的应用。

1 复合相变材料的概述

1.1 PCMs 的含义

PCMs 通常意义上是指物质在相态变化的过程中,吸收环境的热(冷)量进行存储,并在需要时再释

基金项目:国家自然科学基金(51863005,51462006,51102230,5187011196,U1501242,51671062);广西自然科学基金(2018GXNSFDA281051,2014GXNSFAA118401,2013GXNSFBA019244);广西科技项目(AD17195073,AA17202030-1)

作者简介:张焕芝(1981-),女,研究员,硕士生导师,研究方向为相变储能材料,多孔材料和材料热化学等。

联系人:孙立贤(1962-),男,教授,博士生导师,研究方向为相变储能材料,储氢材料等。

放到环境中,从而调控周围环境的舒适度,达到节能减排目的的一类材料。PCMs 是在等温或近似等温的情况下发生相变的,其过程伴随大量能量吸收或释放,并且能重复使用。这一特性使 PCMs 成为提高能源利用率研究热点的理论基础。

1.2 复合 PCMs

研究应用广泛的 PCMs 主要包括无机物和有机物两大类。这两大类材料在应用过程普遍存在两大难点:其一,应用的 PCMs 大多属于固-液 PCMs,材料吸热后变成液态,其流动性一直是实际应用的难题;其二,PCMs 普遍存在导热系数低的缺点,在蓄热应用过程吸/放热响应滞后,导致储能降低,储热和控温效果下降,影响其使用。为了克服 PCMs 纯物质的局限,热稳定性好、高潜热和高导热复合 PCMs 的研制成为当前材料科学领域的研究热点和难点。

复合 PCMs,一般由相变芯材和支撑材料组成,是一种具有相变储能功能的二元或多元复合材料。它借助支撑材料对内部 PCMs 的束缚来保持 PCMs 的固体状态,解决了 PCMs 液体流动泄漏的缺陷,提高了使用的耐久性及稳定性,具有较好的强度。复合 PCMs 可根据实际应用需求,调节体系的组分,从而调控材料的相变温度、储能密度和热稳定性,有效克服单一 PCMs 在应用过程存在的问题,同时扩大 PCMs 的种类、增强其应用效果和稳定性、拓展其应用领域。因此,复合 PCMs 的研制受到科研人员的广泛关注。

2013 年, Sari 等^[3]制备的聚甲基丙烯酸乙酯/脂肪酸复合 PCMs,在实际潜热储存中展示出巨大的应用潜力。2014 年, Huang 等^[4]以硝酸锂(LiNO_3)/氯化钾为 PCMs,膨胀石墨为传热介质,制备了复合 PCMs,材料的传热·蓄热性能大幅度提高。2015 年, Zhang 等^[5]采用蛭石作为支撑材料,月桂酸-棕榈酸-硬脂酸作为 PCMs,制备了一种新的复合 PCMs,经过 1000 次热循环后性能稳定。2016 年, Tang 等^[6]制备的棕榈醇/染料掺杂的聚氨酯复合 PCMs,相变焓可达 229.5J/g。

从研究进展来看,相变温度适当、综合性能优异和能满足应用需求的复合定形 PCMs 成为科研人员研究的焦点。但复合 PCMs 的研究大都停留在实验分析和模拟应用阶段,离规模化应用仍有较大的距离,仍需要加强复合 PCMs 的热稳定性和热传导性能研究,以加快其工业化应用。

2 复合 PCMs 的制备

为制备综合性能更好的复合 PCMs,科研人员采用不同的制备方法对 PCMs 进行性能优化。主要有多孔基体吸附法、微胶囊包覆法、溶胶-凝胶法、高分子复合共聚法和静电纺丝法等。

2.1 多孔基体吸附法

多孔基体吸附法是将具有大比表面积的多孔材料作为吸附基体,利用表面张力和毛细吸附作用,将熔融的 PCMs 吸附至多孔基体的孔道内,从而形成复合 PCMs。在环境温度上升条件下,PCMs 在微孔孔道内发生固-液相变,由于毛细吸附的作用,孔道中的 PCMs 被锁定,不易泄漏,保证了相变过程的稳定性。同时,为了提高 PCMs 的导热性能和热响应速率,多孔支撑基体大多具有较高的导热系数。此类复合 PCMs 具有制备工艺简单、易于工业化、导热系数高和良好的热稳定性等优点。

该方法常用的多孔基体材料主要有膨胀石墨(EG)、泡沫金属、活性炭和硅酸盐类矿物质。Yu 等^[7]将硬脂酸(SA)注入 EG 的多孔结构中,结果显示:熔融的 SA 能完全吸附进 EG 的多孔结构中。在 SA 含量为 90%条件下,复合 PCMs 的熔融和结晶相变焓可达 166J/g,且经 1000 次冷热循环后相变焓仍可达 156J/g,表现出较高的潜热和良好的热循环稳定性。Tang 等^[8]将脂肪酸共晶体封装在硅藻土的网状微孔中,并添加 EG 防止混合物的泄漏及提高材料的热导率。在脂肪酸共晶体与硅藻土的配合比为 2:1,EG 为 5%(wt,质量分数,下同)条件下,相变潜热可达 98.26J/g,且导热系数明显提高。

随着对石墨烯研究的不断深入,石墨烯优异的导热性能[导热系数高达 $5300\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$]、突出的比表面积和高吸附率等优势也日渐显现,并且石墨烯的单层二维结构容易形成导热通道。因此,石墨烯也逐渐成为与 PCMs 进行复合的首选对象。2017 年, Qi 等^[9]采用真空浸渍法制备了石墨烯泡沫(HGF)/固体石蜡(PW)复合 PCMs,结果表明: HGF/PW 复合材料的热导率比 GF/PW 复合材料和纯 PW 分别提高了 87%和 744%。Amin 等^[10]采用超声法制备了蜂蜡/石墨烯复合 PCMs,在石墨烯纳米片的含量为 0.3%(wt,质量分数,下同),复合材料的潜热值提高了 22.5%,导热率达 $2.8\text{W}/(\text{m}\cdot^\circ\text{C})$ 。由此可见,石墨烯在提高复合 PCMs 的热性能方面具有巨大潜力。尽管关于 PCMs 和石墨烯复合的研究已有不少,但是我国对其研究却刚刚起步,部分

结构和理论都还不完善。因此,对 PCMs 与石墨烯的复合技术,及其复合 PCMs 导热和综合热性能的研究还有很大潜力。

2.2 微/纳胶囊包覆法

微/纳胶囊包覆法通常是用一种成膜材料把固体或液体的 PCMs 作为核心物质包覆起来形成具有核壳结构的微米级或纳米级粒子。微/纳胶囊复合 PCMs 的这种核壳结构使 PCMs 的相变过程在胶囊内部进行,对外始终保持为固态,有效解决了 PCMs 在相变过程中的液体流动性,提高了热稳定性,拓展了应用领域^[11]。另外,微/纳胶囊的比表面积较大,增加了热交换面积,有利于提高复合材料的导热性能和蓄/放热速率。因此,微/纳胶囊复合 PCMs 已成为最具发展潜力的一类 PCMs。

微/纳胶囊复合 PCMs 的制备方法,主要包括原位聚合法、界面聚合法和复凝聚法。Chen 等^[12]采用原位聚合法制备了石墨泡沫增强的聚氨酯/聚乙二醇(PEG)微胶囊复合 PCMs,导热率达到 $3.5\text{ W}/(\text{m}\cdot^{\circ}\text{C})$,是 PEG 的 12 倍。Li 等^[13]采用界面聚合法制备了 $200\sim 500\text{ nm}$ 的石蜡/ SiO_2 纳胶囊 PCMs。本研究小组^[14]以不同的胺为水相单体,通过界面聚合法制备了微胶囊复合 PCMs,结果表明,以聚醚胺为单体合成的微胶囊具有更好的相变性能(相变潜热可达 180 J/g)、更高的包覆率及更强的抗渗透性。Malekipirdazari 等^[15]以明胶/阿拉伯树胶为壳材料,采用复凝聚法将石蜡包覆制备成微胶囊,结果表明,微胶囊的最大熔化焓为 116 J/g ,证明了直径和热导率对 PCMs 熔化时间的影响。

原位聚合法是制备微/纳胶囊复合 PCMs 的主要方法,芯材和壁材物质可以根据实际需要进行选择,因此可以得到多种不同性能的微/纳胶囊复合 PCMs。但是该方法主要用于包裹有机类 PCMs。界面聚合法操作方便简单、反应迅速和包覆效果好,且可在常温下进行,因此易于商业化应用,但对壁材要求较高,材料选择方面趋向单一。复凝聚法制备的微/纳胶囊复合 PCMs 强度较差,使用范围极其有限,只可作为原位聚合法和界面聚合法合成微胶囊复合 PCMs 的一种补充。

微/纳胶囊复合 PCMs 虽是最具发展潜力的一类 PCMs,但该方法增加了 PCMs 制备的复杂性,提高了 PCMs 的成本,因此为了加快 PCMs 的工业化应用,今后应探索简化微/纳胶囊复合 PCMs 的制备工艺、降低成本,促进其规模化生产。

2.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法主要是将酯类化合物或金属醇盐在低温下通过溶胶-凝胶过程,采用凝胶的三维网络结构包裹 PCMs,从而制备出复合 PCMs 的工艺方法。Chen 等^[16]采用溶胶-凝胶法制备了 SA/SiO_2 复合 PCMs,在 SA 包覆率为 90.7% 条件下,相变焓为 171.0 J/g ,具有良好的热稳定性。Qian 等^[17]采用溶胶-凝胶工艺制得的 PEG/SiO_2 复合 PCMs,蓄热能力强、热稳定性良好。Liang 等^[18]以正硅酸乙酯为前驱体,采用溶胶-凝胶法制备了 SiO_2 /正十八烷复合 PCMs,通过调节水与乙醇的配合比率可有效控制微胶囊材料的形貌和尺寸,且其相变焓经过 500 次冷热循环只有微小的变化,是一种储热性能优异的材料。

2.4 高分子复合共聚法

为了克服 PCMs 易产生相分离及泄漏的缺陷,科研人员采用高分子复合共聚制备复合 PCMs,主要是采用接枝共聚与嵌段共聚,把具有较高相变潜热及合适相变温度的 PCMs 复合到高分子的主链或侧链上,合成出性能稳定的高分子复合 PCMs。该方法制备的复合 PCMs 热稳定性优良、储能密度高、易于加工成型、物理化学性能稳定、方便使用和应用价值较高。Peng 等^[19]通过二苯甲烷-4,4-二异氰酸酯的连接作用,将长链环糊精与 PEG 接枝共聚,制备了高分子复合 PCMs,该材料具有良好的相变焓、热控性和热稳定性。Chen 等^[20]以 PEG 作为储能功能链段,山梨醇、二季戊四醇及纤维醇作为高分子骨架,制备了具有较大相变焓及较高热稳定性的高分子接枝共聚物。

2.5 静电纺丝法

静电纺丝法由于可以通过改变工艺参数对复合 PCMs 的外观、尺寸、形貌、结构和性能进行调控,并且制备的复合 PCMs 具有相变潜热大、可直接使用的优点,在太阳能、建筑节能和调温纺织品等领域有广阔的应用前景。Cai 等^[21]采用溶液静电纺丝法制备了月桂酸(LA)/聚对苯二甲酸乙二醇酯和 LA/尼龙 6(PA6)超细复合相变纤维,通过工艺参数的变化对其微观结构进行了调控,研究了结构、形貌和性能之间的影响因素。Hu 等^[22]采用溶液-溶液同轴静电纺丝法制备了天然大豆蜡/聚氨酯的相变纤维,其热性能经过 100 次冷热循环,基本保持不变,证明复合纤维具有良好的热稳定性和可靠性。但该方法主要用于中低温固-液 PCMs 的复合,且制备纺丝液需要使用溶剂,存在溶剂回收困难和污染环境

的缺陷。

3 结语

随着能源短缺的问题日益严峻,PCMs 对节能环保、提高能源利用率和保证人们的生活舒适度有不可忽略的意义。复合 PCMs 克服了 PCMs 本身固有的缺陷,同时赋予 PCMs 较高的热稳定性、优异的导热性能和较好的应用持久性,加快了 PCMs 的规模化应用。然而我国的研究起步较晚,对复合 PCMs 的储能稳定性、导热性能与生产成本的研究还有待深入。

要想更好将复合 PCMs 投入到工业化生产,还需要对以下问题进行研究和探索:(1)PCMs 的储能稳定性如何是决定该材料是否可以长期实际使用的关键,复合 PCMs 稳定性的好坏对其在日常生活中的影响更为明显,虽然已研发出的稳定性优异的材料也不少,其中具有高潜热的微胶囊复合 PCMs 可以作为良好的热能存储材料,但仍有待进一步提高;(2)大部分 PCMs 的导热系数比较低,所以如何提高 PCMs 的热能存储速率也是急需解决的问题,石墨烯与 PCMs 的复合有望大幅度提高复合 PCMs 的导热性能和热能存储速率;(3)能否加快 PCMs 在日常生活的广泛使用,关键是如何降低材料的生产成本。

虽然复合 PCMs 还存在很多问题,走向规模化生产应用的道路还很长,但其作为一种新型的功能材料有无可替代的优势。通过进一步研究制备性能优异、成本低廉的复合 PCMs,势必会加快其在日用品领域的规模化应用。

参考文献

- [1] Buker M S, Riffat S B. Solar assisted heat pump systems for low temperature water heating applications; a systematic review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 55: 399-413.
- [2] Kenisarin M, Mahkamov K. Passive thermal control in residential buildings using phase change materials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 55: 371-398.
- [3] Sari A, Karlı A, Alkan C, et al. Polyethyl methacrylate (PEMA)/fatty acids blends as novel phase change materials for thermal energy storage[J]. *Energy Sources, Part A (Recovery, Utilization, and Environmental Effects)*, 2013, 35 (19): 1813-1819.
- [4] Huang Z W, Gao X N, Xu T, et al. Thermal property measurement and heat storage analysis of LiNO_3/KCl -expanded graphite composite phase change material[J]. *Applied Energy*, 2014, 115: 265-271.
- [5] Zhang N, Yuan Y P, Li T Y, et al. Study on thermal property of lauric-palmitic-stearic acid/vermiculite composite as form-stable phase change material for energy storage[J]. *Advances in Mechanical Engineering*, 2015, 7(9): 1687-1694.
- [6] Tang B T, Wang L J, Xu Y J, et al. Hexadecanol/phase change polyurethane composite as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2016, 144: 1-6.
- [7] Yu H T, Gao J M, Chen Y, et al. Preparation and properties of stearic acid/expanded graphite composite phase change material for low-temperature solar thermal application[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124(1): 87-92.
- [8] Tang F, Su D, Tang Y J, et al. Synthesis and thermal properties of fatty acid eutectics and diatomite composites as shape-stabilized phase change materials with enhanced thermal conductivity[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 141: 218-224.
- [9] Qi G, Yang J, Bao R, et al. Hierarchical graphene foam-based phase change materials with enhanced thermal conductivity and shape stability for efficient solar-to-thermal energy conversion and storage[J]. *Nano Research*, 2017, 10(3): 802-813.
- [10] Amin M, Putra N, Kosasih E A, et al. Thermal properties of beeswax/graphene phase change material as energy storage for building applications[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 112: 273-280.
- [11] 于强强, 张丽平. 复合相变材料微胶囊的制备及表征[J]. *化工新型材料*, 2016, 44(2): 189-191.
- [12] Chen R J, Yao R M, Xia W, et al. Electro/photo to heat conversion system based on polyurethane embedded graphite foam[J]. *Applied Energy*, 2015, 152(1): 183-188.
- [13] Li B X, Liu T X, Hu L Y, et al. Fabrication and properties of microencapsulated paraffin/ SiO_2 phase change composite for thermal energy storage[J]. *ACS Sustainable Chemical & Engineering*, 2013, 1(3): 374-380.
- [14] Zhang H Z, Wang X D. Synthesis and properties of microencapsulated *n*-octadecane with polyurea shells containing different soft segments for heat energy storage and thermal regulation[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2009, 93(8): 1366-1376.
- [15] Malekipirbazari M, Sadrameli S M, Dorkoosh F, et al. Synthetic and physical characterization of phase change materials microencapsulated by complex coacervation for thermal energy storage applications[J]. *International Journal of Energy Research*, 2014, 38(11): 1492-1500.
- [16] Chen Z, Cao L, Shan F, et al. Preparation and characteristics of microencapsulated stearic acid as composite thermal energy storage material in buildings[J]. *Energy and Buildings*, 2013, 62: 469-474.

(下转第 43 页)