

相变储能材料及其应用研究进展

Research status and application of phase change materials

陈 颖,姜庆辉,辛集武,李 鑫,孙兵杨,杨君友
(华中科技大学 材料科学与工程学院,武汉 430074)
CHEN Ying,JIANG Qing-hui,XIN Ji-wu,LI Xin,
SUN Bing-yang,YANG Jun-you
(School of Materials Science and Engineering,Huazhong
University of Science and Technology,Wuhan 430074,China)

摘要: 人类在面临化石能源枯竭的同时,对能量的利用率依然还停留在较低的水平。因此,在大力发展新能源的同时,着力研发节能环保新材料新技术具有十分重要的意义。相变材料(phase-change materials, PCM)是一种节能环保的储能材料,它在蓄热与温控等领域具有大规模商业应用的潜力。本文首先对相变储能材料的基本特征、工作原理以及分类等方面作了简要的介绍;并就相变储能材料在温控与蓄热等领域的应用与发展情况进行了具体的分析,指出了 PCM 的性能是制约其深入广泛应用的主要技术障碍。在此基础上,详细评述了 PCM 存在的主要问题以及针对这些问题开展的相关研究工作和最新发展动态,指出通过功能复合等新技术优化材料性能、设计新材料体系、拓展新的应用领域将是相变储能材料未来的主要发展方向。

关键词: 相变材料;相变储能;热管理;蓄热;节能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.000876

中图分类号: TK11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2019)07-0001-10

Abstract: Currently, the utilization efficiency of energy still remains at a low level, although the depletion of fossil fuel is approaching. Therefore, it is of great significance to develop new materials and technologies for energy-saving and environment protection. Phase-change materials (PCM), which can absorb or release heat through inversible phase change, are very promising in the fields of heat storage and thermal management. In this paper, the characteristics and classification of PCM were introduced briefly in the first section, and then the application and development status of PCM were reviewed and analyzed detailedly. In the third part, the main problems of PCM were pointed out, and the related research work and recent research progress were analyzed and discussed. Finally, it was pointed out that optimizing material properties through new functional composite technology, designing new material system, expanding new application fields are the main development directions of phase change energy storage materials.

Key words: phase change material; phase change energy storage; thermal management; heat storage; energy efficiency

随着全球人口的快速增长和经济发展,石油天然气等不可再生能源日益枯竭,能源危机日趋严重^[1]。然而,在能源的开采与利用过程中,能量利用率低的问题却依然没有有效的解决办法。例如,燃油汽车中,燃料中 50% 以上的能量以废热的形式散失到空气中^[2];工业生产中,大量的热量以余热的形式耗散^[3]。能量以热的形式散失到空气,在造成资源损耗的同时,引起全球气候变暖。因此,研发新型储能材料,提高能量利用率是近几年科学界重要的研究课题^[4-5],可望有效减

缓资源流失与环境恶化带来的巨大压力。相变材料(phase-change materials, PCM)是一种新型绿色的能源材料^[6],它虽然自身不能产生任何形式的能量,但是可以利用其相变热效应,将外界环境中损失的热量以潜热的形式储存起来,在合适的条件下自主地将能量释放利用,达到提高能量高利用率的目的。此外,利用相变储能技术,收集储存太阳光中的热能^[7],代替传统化石燃料燃烧供能,也可为日常生产生活的能量来源提供新的途径。

同时,PCM也能依靠其在发生相转变的过程中吸收或释放大量的能量而自身的温度仅有小幅度波动的特性,将周围环境温度控制在相变点附近,达到控温的目的^[8]。与传统的热管理方式相比,这种热管理技术能在不借助任何能量输入的情况下,高效地将热量从热源中带走的同时,保证自身的温度仅有小幅度的波动^[9]。凭借高效节能环保的优点,相变材料热管理技术在新能源汽车、大型储能电池等热管理领域有着重要的发展前景。

1 相变储能材料概述

1.1 相变储能原理

相变材料是一种绿色环保可循环使用的储能材料,具有极高的相变潜热,在相变过程中可以吸收或释放大量的能量。从热力学角度分析,相变材料蓄热的原理可分为两种情况^[10-11]:

(1)材料内分子的排布状况发生变化:分子有序排列时,分子间振动慢、内能低;分子间无序排列时,分子间振动快、内能高。如图1所示,当分子排列从有序排列向无序排列转变时,宏观上材料表现为吸热;反之则为

放热。这种反应属于物理反应,宏观上表现为材料的熔化凝固等现象,代表有石蜡等有机相变材料的固液反应。

(2)材料内发生键的断裂与重组:如图2所示,分子内发生键的断裂时,需要提供大量的能量来克服原子间的相互作用力;反之,当原子间成键时,会使得系统内能降低,放出大量热量。这种反应属于化学反应,代表有无机水合物等无机相变材料失水吸水,大部分为固-固相变。

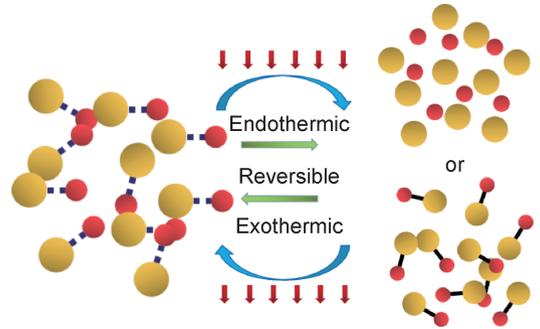


图2 化学相变原理图

Fig. 2 Schematic diagram of chemical phase change

1.2 相变储能材料的选择与分类

相变材料的种类繁多,按照材料结构分类,相变材料分为有机相变材料,无机相变材料与金属材料^[12-13]。其中,金属材料的相变温度一般在几百甚至是几千摄氏度以上,实际应用意义不大。一般仅有有机相变材料和无机相变材料中相变潜热较大,热稳定性好的部分可用于相变储能。此外,在实际生产生活中,相变温度是对相变材料选择的一个重要参数。在相变材料控温领域,相变材料的相变温度应在所需最佳温度范围内;在相变材料蓄热领域内,相变温度要适应环境的变化,同时满足吸热与放热的需求。常见相变材料的基本参数与物化性质如表1所示。

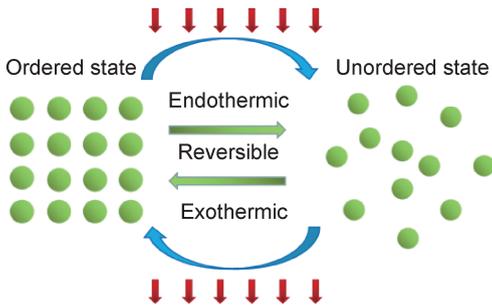


图1 物理相变原理图

Fig. 1 Schematic diagram of physical phase transition

表1 常见相变材料的分类^[15-19]

Table 1 Classification of common phase change materials^[15-19]

Species	Name	Melting point/°C	Latent heat/(J · g ⁻¹)	Property	
Inorganic	CaCl ₂ · 6H ₂ O	25.8	125.9	High latent heat and thermal conductivity, low thermal expansion, non-inflammable, non-toxic, corrosive, poor invertibility, obvious phase supercooling	
	H ₃ PO ₄	26	147		
	LiNO ₃ · 2H ₂ O	30	296.8		
	LiNO ₃ · 3H ₂ O	30	189		
	NaSO ₄ · 10H ₂ O	32.4	257		
	Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	48.5	210		
	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O	78	264		
	NaNO ₃	307	172		
	MgCl ₂	714	452		
	MgF ₂	1263	938		
Organic	Paraffin	28	243	High latent heat, low thermal conductivity, good stability, no-corrosion, good invertibility, not obvious supercooling	
		C ₁₈ H ₃₈	44.4		249
		C ₂₂ H ₄₆	56.1		256
		C ₂₆ H ₅₄	26		184
		C ₃ H ₈ O ₃	29		205
		C ₁₇ H ₃₄ O ₂	43		177
		C ₁₂ H ₂₄ O ₂	57		242.85

在实际生产生活应用中,对相变材料的选择应结合实际工作环境与条件的需求,在最大限度发挥其优点的同时,也要考虑 PCM 在物化性质上的缺点^[14]。例如,在动力电池热管理系统相变材料的选择上,首先要考虑材料的相变潜热与热导率必须足够大,相变温度应在电池最佳工作温度范围内,满足电池散热的需求;其次由于动力电池循环充放电的使用次数多,考虑相变材料的热稳定性应满足基本循环使用条件;最后,应考虑电池实际的工作需求,优先考虑对电池壳体、电池组封装材料无腐蚀性,对环境无污染的相变材料,免去对相变材料做特殊封装的工序。

2 相变储能材料的应用

2.1 相变材料温控技术

PCM 在相变过程中可以吸收或放出大量热量。若能将其合理的利用,可以实现对周围环境温度的自动温控,这个过程基本不涉及任何其他形式能量的输入。基于 PCM 的温控技术与传统强制对流风冷、循环液冷技术相比,具有高效、绿色、环保的特性^[20-22]。

2.1.1 热管与均热板

热管是基于 PCM 蒸发吸热、冷凝放热的一种高效控温器件。其工作原理如图 3 所示,PCM 工质(通常为低温相变材料,如水、乙二醇等)在高温端吸热蒸发,扩散到低温端,低温端常设计成散热良好的翅片状;蒸气在低温段液化放热,热量通过翅片传递到外界环境中;液化的 PCM 在重力与毛细作用下,重新回流到高温端;其中,工质的相变温度选取在热管的启动温度附近。整个过程以低温相变材料工质为载体,将热量源源不断地向外界环境中传递,直至冷热端温差消失。

均热板只是一种真空超导热器件^[23],它的工作原理与热管相同,用低温相变材料工质才能传递热量。如图 4 所示,上下盖板件设有毛细结构的铜网,PCM 在铜网中通过毛细作用实现回流。热管与均热板技术均是基于 PCM 发展起来的一种温控技术,借助 PCM 的相变特性,达到了超导热目的。它们的导热系数可到几万到几十万数量级,是现存任何金属材料所无法比拟的。

2.1.2 PCM 热管理技术

传统热管理方式有强制风冷,循环泵液冷等技术。PCM 控温是一种新型高效节能的热管理技术。它的特点主要特质体现在以下两个方面:首先,PCM 相变材料直接与热源接触,当电池的温度达到 PCM 材料的相变点时,热量直接被吸收,以相变潜热的形式存在于 PCM 中,它在吸收大量热量的同时自身的温度仅

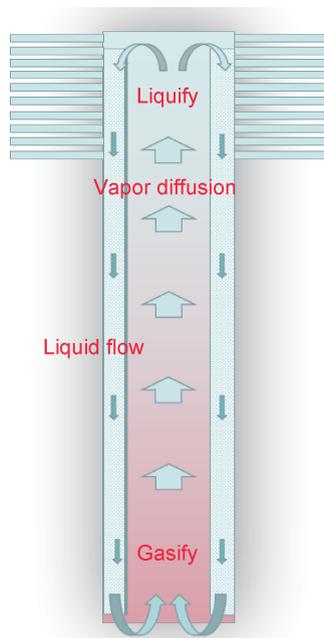


图 3 热管工作原理

Fig. 3 Working principle of heat pipe

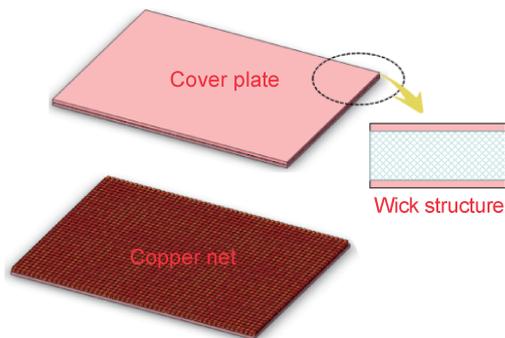


图 4 均热板结构图

Fig. 4 Structure diagram of vapor chamber

有小幅度的波动,散热降温效率极高;其次,PCM 电池热管理系统在正常工作的时候,不需要任何其他形式的能耗来维持系统工作,这也是传统风冷与液冷热管理技术无法比拟的。此外,PCM 热管理系统的结构设计较为简单,实现与维护成本也较低^[24]。

PCM 热管理技术常用于动力电池热管理。近几年,大量科学研究证明,基于 PCM 电池温控技术被认为是行之有效的热管理方式,具有在新能源汽车动力电池热管理领域普及的潜力,被认为是一种能替代传统风冷、液冷技术,成为新能源汽车电池热管理市场主流的控温技术^[25-27]。PCM 动力电池热管理系统模型如图 5 所示,复合相变材料(phase change composition, PCC)板一般是由基体石蜡复合高热导率的材料后,压制而成;单电池组包覆在 PCC 复合材料板内部,二者形成良好的热接触。电池在工作过程中,产生的

热量直接传导到 PCC 复合材料板中,以潜热的形式储存,后在合适的时候从 PCM 中导入外界环境中;在极端低温情况下,PCM 又能释放一定的热量给电池组,其起到了一定的保温缓冲的作用^[28];其中,复合材料的相变温度点选取在电池的最佳工作温度范围内。

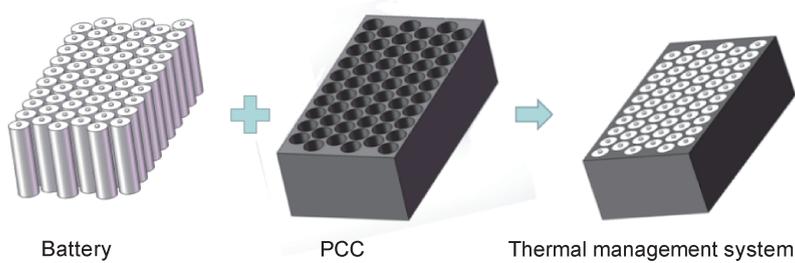


图5 复合相变材料热管理^[31]

Fig. 5 PCC thermal management^[31]

此外,PCM 热管理技术在某些大型电站的蓄电池和太阳能光电面板的热控制上已经有较为广泛的应用^[30]。

2.1.3 PCM 保温技术

PCM 潜热大,蓄热蓄冷能力强,能将周围局部环境温度保持在其相变温度附近。因此,PCM 常用在保温技术上,它不借助任何外界能量输入的情况下,实现节能环保控温功能。PCM 保温技术常用在建筑材料与自动控温服装设计上。

PCM 保温技术常用在建筑材料上。凭借 PCM 蓄冷蓄热能力强的特征,将建筑室内温度自动控制在人体舒适的范围内,从而降低了传统空调制冷取暖的能耗。李胜等^[32]设计了一种由固体石蜡、液体石蜡、十二醇、氯化石蜡、石墨纤维等为原材料的建筑调温相变材料,成功地模拟室内状态下的温度,温度在 25℃ 附近。Boussaba 等^[33]研究了一种石膏、石墨粉和纤维素纤维基质的石蜡复合建筑保温 PCM,石蜡的相变温度为 32.5℃,该材料的稳定性良好,能在持续热源作用下稳定的工作。Piti 等^[34]研究了石蜡与聚乙二醇的添加对建筑外墙用抹灰砂浆性能的影响,结果表明适量 PCM 的添加对砂浆的物理性能、热性能与使用性能均有较好的影响。此外,PCM 保温技术也应用到某些自动温控的服装上,利用其较强的蓄冷蓄热能力,实现冬暖夏凉的目的。现阶段,此项技术常用于航空服的制造上。

2.2 PCM 蓄热技术

为了减缓能源危机带来的巨大压力,在致力于开发新能源的同时,也需要提高能量的利用率。而现如今,地球上大量的能量输入以热量的形式损耗浪费。

2017年,Wu 等^[29]设计了一种基于 PCM,辅助强制风冷热管散热系统;整个系统分层段工作,正常工况下,PCM 储存吸收电池的热量;极端情况下,强制风冷热管系统启动,辅助散热;整个系统可将电池的最高温度和最大温差维持在合适的范围内。

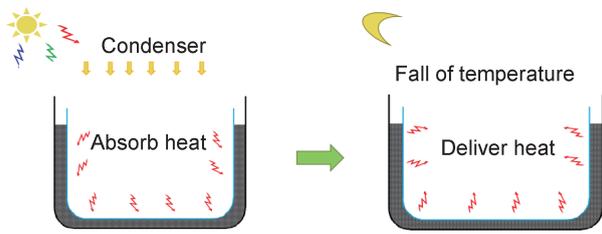
相变材料利用其较高的相变潜热,能在相变点以上某个合适的温度吸收储存大量热量,在相变温度以下时几乎将吸收的热量全部释放,达到对能量高效利用的目的。相变蓄热技术常用于太阳能的高效利用与余热的回收。

2.2.1 太阳能的储存

太阳以红外、紫外与可见光 3 种形式向地球辐射能量。其中,PCM 可以吸收红外光辐射,储存热量;在环境温度降低的时候,又将热量释放,可供日常生活使用。Gianluca 等^[35]设计了一种太阳能蓄热的箱式炊具,白天强光照的情况下,利用集光器将太阳光引入蓄热装置中,PCM 吸收红外光储存能量;在黑夜或者阴雨天等环境温度较低的情况下,热量向外界释放,可用于日常的烹饪,如图 6 所示。其中,PCM 选用 53% (质量分数,下同) KNO_3 , 40% NaNO_2 , 7% NaNO_3 的共晶混合物,相变温度为 145℃。Mohammad 等^[36]对一种利用 PCM 储存太阳能来进行发电的系统进行了研究,该系统是利用 PCM 储存热量加热液体,形成蒸汽推动叶片运动,进而产生电能。此外,太阳能热电厂利用 PCM 在光照高温的情况下收集热量,夜间利用 PCM 与环境的温差发电,这为太阳能转换为电能提供了新思路^[37]。相变储能技术的发展可以大幅度提高人类对太阳能的利用率,减少了天然气等某些不可再生化石能源的消耗,促进社会友好健康的发展。

2.2.2 余热的回收

化石能源在燃烧的过程中,会产生大量的热量满足人类生产生活的需求,而这些热量并不能被完全有效的利用,大部分释放到大气环境中浪费掉。这既不

图 6 太阳能蓄热装置^[35]Fig. 6 Solar energy storage device^[35]

符合节能的需求,又给全球气候变暖增加负担。PCM 可以实现对余热的回收与二次利用,提高不可再生化石能源的利用率。金翼等^[38]研究了一种基于 PCM 储热材料的工业余热回收技术,建立了一套可有效将间歇性钢铁工业余热回收的系统。此外,利用相变储能蓄热技术结合塞贝克效应,可以利用汽车尾气与工业余热和环境的温差来进行发电,大幅度拓展了余热的回收途径。

此外,相变储能技术可以实现电能的分时段利用,在用电低谷期将电能转换为热能储存,高峰期再将能量释放,可成功地缓解高峰期电网的压力。

3 PCM 主要问题及其研究现状

PCM 是一种绿色环保的储能材料,在温控与蓄热等新型领域具有极其广阔的商业应用前景。但同时,热导率低、液态 PCM 泄露等问题阻碍了其大规模的应用普及。近几年,科学工作者们对阻碍 PCM 应用的技术壁垒做出了大量的研究,推动了相变储能材料的快速发展。其中有机 PCM 的导热能量差;此外,它一般是固-液相变材料,材料在使用过程中存在泄露的风险。常用低温无机 PCM 大多是利用配位键断裂来吸收与释放能量,同样,它也存在着过冷、易腐蚀、相分离等缺点;高温 PCM 是利用其固液相变过程来吸放热,由于其相变温度过高,实际应用较少。另外,PCM 发生吸热转变后,一般呈液态或熔融态,力学性能较差。

3.1 热导率低

大部分相变材料的热导率极低。例如,石蜡类相变导热系数仅有 $0.1\sim 0.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,是液态水的 $1/4$,固态冰的 $1/15$;因此,在实际应用的过程中,容易出现靠近热源部位的材料吸热完全熔化后,吸收的热量以显热的形式存在,这导致该部位温度急剧上升;而同时远离热源部位的材料还未发生相变。不同部位状态的不协调大幅度降低了材料的实际应用的效果。现阶段,提高石蜡类 PCM 热导率的研究主要集中在两方

面:使用高导热的骨架和掺入高热导率的粒子,如图 7 所示,高导热材料的添加使得复合材料整体热阻降低,热量沿着高导热材料迅速传递,相变材料的导热能量增强。高导热骨架复合的研究主要集中在石墨与金属泡沫骨架上。在熔融石蜡中,放入高导热性能的骨架,通过吸附的方式来获得复合材料。Zhang 等^[39]研究了石蜡膨胀石墨(expand graphite, EG)复合材料的性能,将石蜡分散在 EG 的层片间,得出结论:EG 对石蜡最大的吸附率为 92% ;PCC 的相变温度与石蜡相比基本保持不变,但相变潜热随着石墨体积分数的增大略有减小。2015 年,Wu 等^[40]同样用 20% 的 EG 将 PCM 的导热系数提高到 $7.654\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,同时保证了 $141.74\text{J}/\text{g}$ 的相变潜热。同年,Wang 等^[41]用孔隙率为 78.95% 的开孔泡沫铝充分吸附石蜡后,将 PCM 的热导率提高了 128 倍,而蓄热能力仅降低了 25% 左右。2018 年,Yang 等^[42]用炭化木吸附 73.4% 的 1-十四醇,将材料的热导率提高了 114% 。

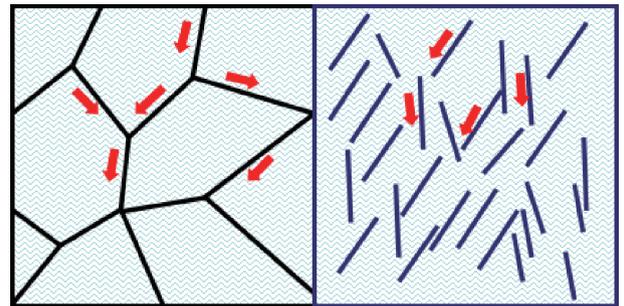


图 7 热导率提高原理图

Fig. 7 Schematic diagram of thermal conductivity improvement

近几年,在石蜡中掺入高导热性能的粒子来提高相变石蜡的导热系数也取得了一定的效果。2013 年,Mehrali 等^[44]用 51.7% 的氧化石墨烯将石蜡的导热率提高到 $0.985\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,提高了 3 倍。Babapoor 等^[50]用 2mm 长, 0.46% 的碳纤维复合材料将电池模块的最高温度降低了 45% 。2016 年,Samimi 等^[46]用 0.69% 的碳纤维将石蜡的平均热导率提高了 105% 。香港科技大学 Hussain 等^[47]用化学气相沉积法在多孔镍金属壁上镀一层石墨烯后,将 PCM 的热导率提高了 23 倍。关于相变复合材料热导率的研究概况如表 2 所示。

3.2 PCM 泄露

固液 PCM 在吸热后,熔化为液态,大幅度降低了材料的实用性与安全性。现阶段解决相变泄露的问题主要通过两个途径:定形 PCC 与微胶囊法。

表 2 相变复合材料热导率研究进展

Table 2 Progress in thermal conductivity of phase change materials

Date	Technology	Thermal conductivity of matrix material/ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	Thermal conductivity of composites/ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	Times	Ref.
2013	51.7% graphene oxide compound paraffin	0.287	0.932	3.2	[44]
2014	20%EG compound paraffin	0.25	45	180	[45]
2015	Aluminum with a porosity of 78.95% compound paraffin	0.29	46.12	159	[41]
2016	0.69% carbon fiber with paraffin	0.21	—	2	[46]
2018	Porous nickel with graphene deposited on the inner wall of paraffin composition	0.19	4.6	24.2	[47]
2018	2.5% graphene nanoplate composite of $Ba(HO)_2 \cdot 8H_2O$	0.618	2.077	3.361	[43]
2018	0.3% carbon nanotubes and 0.7%EG	0.32	0.87	2.124	[48]
2018	26.4% carbonized wood composite of 1-tetradecyl alcohol	0.312(50℃)	0.669(50℃)	2.114	[42]
2018	10% Co_3O_4 /EG composite stearic acid	0.33	2.53	7.67	[49]

定形 PCC 的途径主要有两种:首先,用熔融吸附法,在膨胀石墨、泡沫金属等多孔骨架内注入液态 PCM,由于毛细作用,骨架将液态材料吸附在内部空腔中,从而减轻了 PCM 的泄露。如图 8 所示,石墨经高温膨化后形成多孔空腔结构,与熔化后的石蜡经搅拌吸附冷却后形成图 9 所示的结构。石蜡熔化后,由于毛细吸附作用,液态石蜡会吸附在孔隙内。其次,在 PCM 中加入一定量的定型剂,起到对液态 PCM 覆盖锁定的作用。2016 年,Lv 等^[51]用 30% 的低密度聚乙烯将石蜡石墨复合材料在 50℃ 工作时的泄漏率从 8.58% 降低到 1.01%。2017 年,Li 等^[52]用溶胶凝胶法制得非晶态 SiO_2 粉末,将其加入石蜡石墨 PCC 中,在石蜡表面形成一层硅胶覆盖物,能够有效地将液态石蜡锁定在石墨孔洞中。2018 年,Li 等^[49]用 Co_3O_4 /EG 复合硬脂酸,有效地防止了相变材料的泄露。

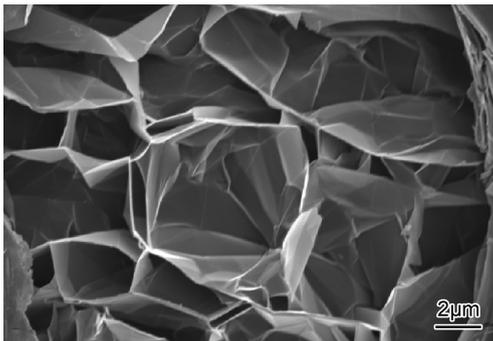


图 8 多孔膨胀石墨

Fig. 8 Porous expanded graphite

微胶囊法是用高分子材料与 PCM 形成包覆结构,如图 10 所示,在相变材料粒子的表面形成一层外壳,使得石蜡熔化为液态后被胶囊外壳锁定住,从而避免了石蜡泄露的缺点,同时提高材料的热导率^[53]。但

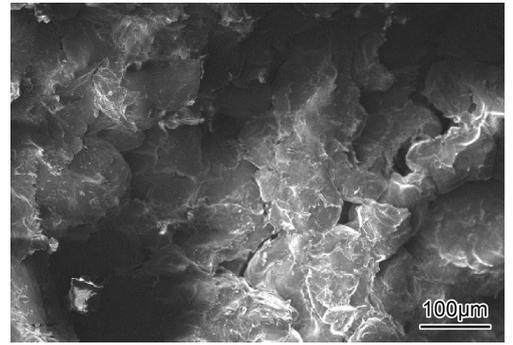
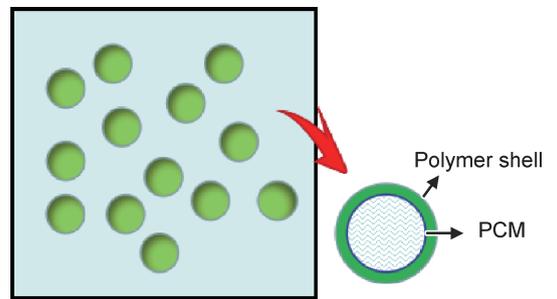


图 9 石蜡膨胀石墨复合材料

Fig. 9 Paraffin/EG composites

微胶囊法会使得相变材料的过冷度增大^[54],同时它的成本也限制了它的实际应用。

图 10 微胶囊相变材料^[53]Fig. 10 Microcapsule phase change material^[53]

3.3 力学性能差

汽车在行驶过程中,会使电池组模块受到一定的冲击。因此,在 PCM 汽车动力电池热管理系统的设计时,应对所选 PCM 的力学性能有一定的要求。而现阶段常见的一些 PCC,特别是石蜡复合类 PCM 的力学性能较差,并不能满足实际情况的需求。Lv 等^[51]将质量分数为 30% 的低密度聚乙烯添加到石蜡

石墨 PCC 中,将其弯曲强度,冲击强度和硬度从 0.115MPa , $3.89\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 6.58HD 提高到 1.82MPa , $4.26\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$, 23.0HD ;该 PCM 配合翅片加强散热后,能将电池组的最高温度和最大温差分别控制在 50°C 和 5°C 范围内。Li 等^[52]将石蜡石墨基 PCC 在 6MPa 的压力下注入开孔泡沫铝中,在提高材料热导率的同时,也大幅度提高了材料的韧性与抗压强度。

3.4 相变延迟

材料在相转变过程中,由于转变热学条件,需要一定的过冷度来提供相转变的动力(图 11)。当温度处于理论相变点(theoretical phase change point, TPP)时,两相处于一种热力学平衡状态;当环境温度达到实际相变点(actual phase change point, ATP)时,两相间产生能量差,相变发生。大部分的 PCM,特别是无机 PCM,在相转变的过程中都存在过冷的问题。现阶段,研究者常用在材料中添加形核剂的方法,减少形核动力学要求,促进形核,达到降低过冷度的目的^[55]。

此外,部分 PCM 由于在相变时,发生晶格的重组,原子间的距离发生改变,从而导致相变前后材料的体积发生变化。

3.5 热稳定性差

材料在相变过程中若存在两相或多相,就会存在相分离的问题。由于重力的存在,低密度相上浮,高密度相下移,从而使得材料的循环吸放热能力下降,相变蓄热能力降低,如图 12 所示。当不同原子间以键的形

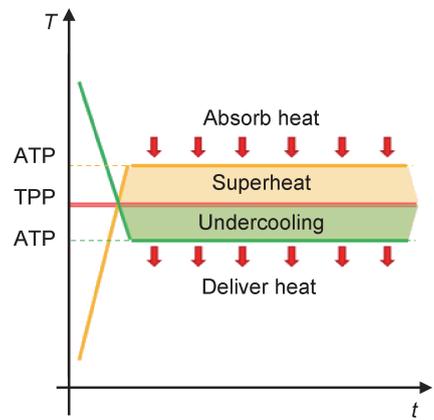


图 11 相变延迟

Fig. 11 Delay of phase change

式相结合时,粒子密度相等,能在重力场中稳定存在;而在相变过程中,结合键断裂,产生密度不同的两相,在重力的作用下,两相分离。 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 共融体在 200 次放热循环后,相变潜热降低了 50% ^[56]。此外,在高导热纳米粒子复合材料中,也存在相同的问题,由于导热粒子与基体相间的密度存在差异,会导致复合粒子上浮或下沉,如图 13 所示。Saydam 等^[57]对碳纳米管、石墨烯纳米片、纳米 Al_2O_3 复合石蜡 PCM 的分散稳定性也作了相关研究,发现 3 种复合材料在 100min 后都存在纳米粒子沉积的问题,材料的热循环能力差。此外,骨架支撑法和微胶囊法都有助于提高纳米粒子的分散稳定性。

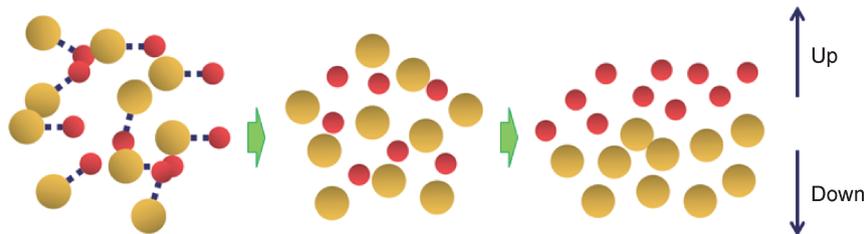


图 12 相分离

Fig. 12 Separation of phase

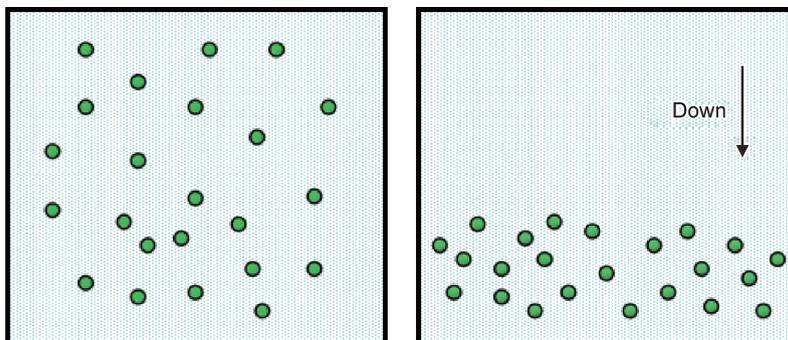


图 13 导热粒子下沉^[57]

Fig. 13 Sinking of heat conducting particles^[57]

2018年, Ling等^[56]用膨胀石墨将 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 相变材料的潜热稳定在 $95.6\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 复合材料的相变温度点也趋于稳定。

3.6 相变膨胀

部分 PCM 由于在相变时, 发生晶格的重组, 原子间的距离发生改变, 从而导致相变前后材料的体积发生变化。实际生产生活中, 尽量选择相变前后体积变化较小的材料, 或者将其进行特殊的封装, 避免体积的变化给实际的工作环境带来严重的影响。

研究者在致力于解决以上 PCM 存在的主要问题的同时, 也致力于开发新型性能优良的 PCM。2018年, Hong等^[58]制备了一种新型水性聚氨酯固-固相变材料, 探讨了制备工艺对材料热性能与力学性能的影响, 得出结论: 优化制备工艺条件使得 PCM 避免了传统固-液相变石蜡泄露的问题同时, 也保证了材料较好的力学性能与热性能。

4 结束语

人类在面临化石能源日益枯竭的同时, 却仍然难以解决能量利用率低的问题。PCM 凭借其较高相变潜热的特性, 具有良好的蓄热蓄冷能力, 可广泛应用于控温与储能领域。PCM 在发展的进程中, 同样存在低热导率, 热稳定性差的问题。这给 PCM 的实际应用与商业推广带来了巨大的阻力。近几年, 在大量科学工作者的研究下, PCM 存在的问题也得到了有效的解决, 但是大规模的商业应用上仍存在这些问题, 今后的发展主要在以下两个方向:

(1) 优化材料的性能: 在现存材料的基础上, 通过复合改性等方法提高 PCM 的热导率, 改善材料泄露, 防止相分离等。此时研究者应注意, 在提高材料某一方面性能的同时, 应尽量协调好材料的整体性能, 考虑材料的实际应用能力, 例如: 在通过添加高导热粒子提高热导率时, 应充分考虑循环吸放热条件下粒子分散的稳定性。

(2) 开发新型相变储能材料: 现存 PCM 很难同时满足相变潜热、热导率、热稳定性、无泄漏等方面的要求。通过物理化学的手段, 开发出新型材料, 满足实际生产生活的需求。

PCM 的应用领域广泛。在控温领域的应用上, PCM 衍生的热管, PCM 温控技术等, 由于其高效节能环保的特性, 有望代替传统的液冷、风冷冷却技术, 成为温控领域的首选。在储能领域上, PCM 可以成功地实现对能量的回收利用, 在提高化石能源利用率的同时, 也能提高人类对太阳能的利用效率。因此, 可以说

PCM 是一种节能环保的绿色材料, 若能成功地协调好材料各方面性能的要求, 相变储能材料将在人类社会绿色健康发展的进程中发挥巨大的作用。

参考文献

- [1] 马丽梅, 史丹, 裴庆冰. 中国能源低碳转型(2015-2050): 可再生能源发展与可行路径[J]. 中国人口·资源与环境, 2018, 28(2): 8-18.
MA L M, SHI D, PEI Q B. Low-carbon transformation of China's energy in 2015-2050: renewable energy development and feasible path[J]. China Population, Resources and Environment, 2018, 28(2): 8-18.
- [2] 任杰德, 董小瑞, 张鹏程, 等. 基于热管技术的柴油机燃油加热系统性能分析[J]. 内燃机工程, 2018, 39(1): 56-62.
REN J S, DONG X R, ZHANG P C, et al. Performance analysis of the diesel engine fuel heating system based on heat pipe technology [J]. Chinese Internal Combustion Engine Engineering, 2018, 39(1): 56-62.
- [3] 王生刚. 火力发电厂能量损耗及节能措施[J]. 电子测试, 2017, 13: 101-102.
WANG S G. Energy loss and energy saving measures in thermal power plants [J]. Electronic Test, 2017, 13: 101-102.
- [4] MIAO C L, FANG D B, SUN L Y, et al. Driving effect of technology innovation on energy utilization efficiency in strategic emerging industries [J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 170: 1177-1184.
- [5] STEPHANE R C, PUDLEINER D, PIELLI K. Energy efficiency as a means to expand energy access: a Uganda roadmap[J]. Energy Policy, 2018, 120: 354-364.
- [6] VEERAKUMAR C, SREEKUMAR A. Phase change material based cold thermal energy storage: materials, techniques and applications-a review[J]. International Journal of Refrigeration, 2016, 67: 271-289.
- [7] MOHAMED H K, MOHAMED E M, OSAMA S, et al. An experimental evaluation of direct flow evacuated tube solar collector integrated with phase change material[J]. Energy, 2017, 139: 1111-1125.
- [8] ZHANG Q N, HUO Y T, RAO Z H. Numerical study on solid-liquid phase change in paraffin as phase change material for battery thermal management[J]. Science Bulletin, 2016, 61(5): 391-400.
- [9] AN Z J, JIA L, DING Y, et al. A review on lithium-ion power battery thermal management technologies and thermal safety[J]. Journal of Thermal Science, 2017, 26(5): 391-412.
- [10] 饶中浩, 汪双凤, 张艳来, 等. 相变材料热物理性质的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2013, 62(5): 331-336.
RAO Z H, WANG S F, ZHANG Y L, et al. Molecular dynamics simulation of thermal physical properties of phase transition materials [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(5): 331-336.
- [11] 孙小琴. 相变材料蓄放热机理及其基站冷却的能效研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2014.
SUN X Q. Study on heat storage and release mechanism of phase-change materials and energy efficiency of base station

- cooling[D]. Changsha: Hunan University, 2014.
- [12] ZALBA B, MARIN J M, CABEZA L F, et al. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and application[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2003, 23: 251-283.
- [13] 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: 318-345.
- [14] WEI G S, WANG G, XU C, et al. Selection principles and thermophysical properties of high temperature phase change materials for thermal energy storage: a review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 81(2): 1771-1786.
- [15] 袁亚光, 袁艳平, 张楠, 等. 月桂酸-棕榈酸-硬脂酸/膨胀石墨复合相变材料的制备及性能[J]. *化工学报*, 2014, 65(增刊 2): 286-292.
- YUAN Y G, YUAN Y P, ZHANG N, et al. Preparation and properties of lauric acid-palmitate-stearic acid/expanded graphite composite phase transition materials [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2014, 65(Suppl 2): 286-292.
- [16] 黄金, 柯秀芳. 无机水合盐相变材料 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的研究进展[J]. *材料导报*, 2008, 22(3): 63-67.
- HUANG J, KE X F. Research progress of inorganic hydrate phase transition material $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Materials Review*, 2008, 22(3): 63-67.
- [17] 任迎蕾, 纪珺, 章学来, 等. 八水合氢氧化钡复合相变材料的制备及热力学性能研究[J]. *材料导报*, 2016, 30(增刊 2): 194-197.
- REN Y L, JI J, ZHANG X L, et al. Preparation and thermodynamic properties of barium hydroxide composite phase transition materials with octahydrate [J]. *Materials Review*, 2016, 30(Suppl 2): 194-197.
- [18] 苑坤杰, 张正国, 方晓明, 等. 水合无机盐及其复合相变储热材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(6): 1820-1826.
- YUAN K J, ZHANG Z G, FANG X M, et al. Research progress of hydrated inorganic salt and its composite phase change heat storage materials [J]. *Chemical Progress*, 2016, 35(6): 1820-1826.
- [19] 盛强, 邢玉明. $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ /泡沫铜相变复合材料的制备及传热性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(6): 1566-1572.
- SHENG Q, XING Y M. Preparation and heat transfer properties of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ /foamed copper phase transition composites [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(6): 1566-1572.
- [20] RAO Z, QIAN Z, KUANG Y, et al. Thermal performance of liquid cooling based thermal management system for cylindrical lithium-ion battery module with variable contact surface[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 123: 1514-1522.
- [21] ZHAO R, GU J, LIU J. Optimization of a phase change material based internal cooling system for cylindrical Li-ion battery pack and a hybrid cooling design[J]. *Energy*, 2017, 135: 811-822.
- [22] LIU Z, WANG Y, ZHANG J, et al. Short cut computation for the thermal management of a large air-cooled battery pack[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 6(1/2): 45-452.
- [23] 彭毅. 基于植物叶片结构的仿生均热板研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- PENG Y. Study on bionic heat equalizer based on plant leaf structure [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.
- [24] YAN J, WANG Q, LI K, et al. Numerical study on the thermal performance of a composite board in battery thermal management system[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 106: 131-140.
- [25] MAO D L, PENG L. Simulation analysis of battery thermal management system using phase change material (PCM) [J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2013, 2755 (433): 2107-2112.
- [26] RAMANDI M Y, DINCER I, NATERER G F. Heat transfer and thermal management of electric vehicle batteries with phase change materials[J]. *Heat and Mass Transfer*, 2011, 47(7): 777-788.
- [27] YAN J, LI K, CHEN H, et al. Experimental study on the application of phase change material in the dynamic cycling of battery pack system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 128: 12-19.
- [28] 凌子夜. 基于膨胀石墨基复合相变材料的动力电池热管理系统性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2016.
- LING Z Y. Study on the performance of thermal management system for power cells based on expanded graphite-based composite phase transition materials [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2016.
- [29] WU W, YANG X, ZHANG G, et al. Experimental investigation on the thermal performance of heat pipe-assisted phase change material based battery thermal management system[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 138: 486-492.
- [30] NOUIRA M, SAMMOUDA H. Numerical study of an inclined photovoltaic system coupled with phase change material under various operating conditions[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 141: 958-975.
- [31] 严佳佳. 基于相变散热的动力电池热管理系统研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- YAN J J. Study on thermal management system of power battery based on phase-change heat dissipation [D]. Hefei: China University of Science and Technology, 2017.
- [32] 李胜, 刘立磊, 王宇彤, 等. 基于复合相变材料的室内自调温系统设计[J]. *新型建筑材料*, 2018, 45(2): 83-87.
- LI S, LIU L L, WANG Y T, et al. Design of indoor self-tempering system based on composite phase transition materials [J]. *New Building Materials*, 2018, 45(2): 83-87.
- [33] BOUSSABA L, MAKHLOUF S, FOUFA A A. Experimentation of a novel composite phase change material for thermal comfort improvement and energy saving in buildings[J]. *Journal of Building Materials and Structures*, 2018, 5(1): 43-54.
- [34] PITI S, TIDARAT S, WONCHALERM C, et al. Improving thermal properties of exterior plastering mortars with phase change materials with different melting temperatures: paraffin and polyethylene glycol [J]. *Advances in Building Energy Research*, 2018: 1-12.
- [35] GIANLUCA C, GIOVANNI D N, SEBASTIANO T, et al. Experimental validation of a high-temperature solar box cooker

- with a solar-salt-based thermal storage unit[J]. *Solar Energy*, 2018, 170: 1016-1025.
- [36] MOHAMMAD R K, EHSAN B, MEHDI M D. Numerical analysis of a new thermal energy storage system using phase change materials for direct steam parabolic trough solar power plants [J]. *Solar Energy*, 2018, 170: 594-605.
- [37] 魏高升,邢丽婧,杜小泽,等. 太阳能热发电系统相变储热材料选择及研发现状[J]. *中国电机工程学报*, 2014, 34(3): 325-335. WEI G S, XING L J, DU X Z, et al. Selection and research and development status of phase change heat storage materials for solar thermal power generation system [J]. *China Journal of Electrical Engineering*, 2014, 34(3): 325-335.
- [38] 金翼,冷光辉,叶锋,等. 中高温相变储热技术在工业余热回收中的应用[C]//上海:第一届全国储能科学与技术大会摘要集, 2014:1. JIN Y, LENG G H, YE F, et al. Application of medium-high temperature phase change heat storage technology in industrial waste heat recovery [C]// Shanghai: Summary of the First National Energy Storage Science and Technology Conference, 2014: 1.
- [39] ZHANG Z, ZHANG N, PENG J, et al. Preparation and thermal energy storage properties of paraffin/expanded graphite composite phase change material[J]. *Applied Energy*, 2012, 91: 426-431.
- [40] WU W, ZHANG G Q, KE X, et al. Preparation and thermal conductivity enhancement of composite phase change materials for electronic thermal management[J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 101: 278-284.
- [41] WANG Z, ZHANG Z, LI J, YANG L. Paraffin and paraffin/aluminum foam composite phase change material heat storage experimental study based on thermal management of Li-ion battery[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 78: 428-436.
- [42] YANG H, WANG Y, YU Q. Low-cost, three-dimension, high thermal conductivity, carbonized wood-based composite phase change materials for thermal energy storage[J]. *Energy*, 2018, 159: 929-936.
- [43] CUI K X, LIU L Q, MA F K. Enhancement of thermal conductivity of $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ phase change material by graphene nanoplatelets[J]. *Materials Research Express*, 2018, 5(6): 065522.
- [44] MEHRALI M, TAHAN S L, SIMON H, et al. Shape-stabilized phase change materials with high thermal conductivity based on paraffin/graphene oxide composite[J]. *Energy Conversion and Management*, 2013, 67: 275-282.
- [45] GOLI P, LEGEDZA S, DHAR A, et al. Graphene-enhanced hybrid phase change materials for thermal management of Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 37-43.
- [46] SAMIMI F, BABAPOOR A, AZIZI M, et al. Thermal management analysis of a Li-ion battery cell using phase change material loaded with carbon fibers[J]. *Energy*, 2016, 96: 355-371.
- [47] HUSSAIN A, ABIDI I H, TSO C Y, et al. Thermal management of lithium ion batteries using graphene coated nickel foam saturated with phase change materials[J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2018, 124: 23-35.
- [48] ZOU D, MA X, LIU X, et al. Thermal performance enhancement of composite phase change materials (PCM) using graphene and carbon nanotubes as additives for the potential application in lithium-ion power battery[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 120: 33-41.
- [49] LI D, CHENG X M, LI Y Y, et al. Effect of MOF derived hierarchical Co_3O_4 /expanded graphite on thermal performance of stearic acid phase change material[J]. *Solar Energy*, 2018, 171: 142-149.
- [50] BABAPOOR A, AZIZI M, KARIMI G. Thermal management of a Li-ion battery using carbon-fiber-PCM composites[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 82: 281-290.
- [51] LV Y, YANG X, LI X, et al. Experimental study on a novel battery thermal management technology based on low density polyethylene-enhanced composite phase change materials coupled with low fins[J]. *Applied Energy*, 2016, 178: 376-382.
- [52] LI J, HUANG J, CAO M. Properties enhancement of phase-change materials *via* silica and Al honeycomb panels for the thermal management of LiFeO_4 batteries[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 131: 660-668.
- [53] LIU C, RAO Z, ZHAO J, et al. Review on nanoencapsulated phase change materials: preparation, characterization and heat transfer enhancement[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 814-816.
- [54] SANA A, ALKAN C, BILGIN C, et al. Preparation characterization and thermal energy storage properties of micro/nano encapsulated phase change material with acrylic-based polymer [J]. *Polymer Science*, 2018, 1: 58-68.
- [55] HARI K S, BUDDHI D. Experimental investigation on $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ for subcooling behavior and its correction for low temperature thermal energy storage[J]. *International Journal of Applied Engineering Research*, 2018, 13: 9858-9867.
- [56] LING Z Y, LI S M, ZHANG Z G, et al. A shape-stabilized $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /expanded graphite composite phase change material with high thermal conductivity and stability[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2018, 48(10): 1131-1138.
- [57] SAYDAM V, DUAN X. Dispersing different nano-particles in paraffin wax as enhanced phase change materials[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 135(2): 1135-1144.
- [58] HONG W, ZHANG C T, SUN J, et al. Preparation and research of waterborne polyurethane phase change material [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2018, 189: 175-188.

基金项目:国家自然科学基金面上项目(51872102)

收稿日期:2018-07-19;修订日期:2019-04-29

通讯作者:杨君友(1969—),男,博士,教授,研究方向:热电材料及其器件、太阳能电池、新能源材料,联系地址:湖北省武汉市珞瑜路1037号华中科技大学材料科学与工程学院(430074),E-mail: jyyang@hust.edu.cn

(本文责编:高磊)