

文章编号:0253-4339(2016)01-0052-08

doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2016.01.052

有机相变蓄冷材料的研究进展

陶文博 谢如鹤

(广州大学土木工程学院 广州 510006)

摘要 本文概述了有机相变蓄冷材料和有机-无机复合相变蓄冷材料的研究进展,探讨了采用公式指导低共融物相变蓄冷材料配比和提高有机相变材料导热能力的方法,介绍了相变材料在太阳能利用、电力的峰谷平衡、空调节能与冷藏运输等方面的应用研究。指出相变材料的性能特性、相变机理、传热理论模型及复合技术是有机相变蓄冷材料研究的重点内容,有机复合相变蓄冷材料是今后有机相变材料的重点发展方向。

关键词 相变材料;导热系数;蓄冷技术;应用

中图分类号:TB34;TK02

文献标识码:A

Research and Development of Organic Phase Change Materials for Cool Thermal Energy Storage

Tao Wenbo Xie Ruhe

(College of Civil Engineering, Guangzhou University, Guangzhou, 510006, China)

Abstract Research and development of organic phase change materials (PCMS) and inorganic-organic PCMS are reviewed. The method of using the formula to guide the ratio of low eutectic phase change thermal storage material is discussed, and a method is presented to improve thermal conductivity of organic phase change materials. The application of phase change materials in the fields of solar energy utilization, electricity peak shift, air conditioning energy conservation and refrigerated transport is stated. It is pointed out that performance characteristics, theoretical model of heat transfer, phase transition mechanism and composite technology of PCMs should be focused on, and organic composite phase change thermal storage material is the key development direction of organic phase change materials in the future.

Keywords phase change materials; thermal conductivity; cooling energy storage technology; application

蓄冷技术是指在工质状态变化过程中,将其中的显热、潜热或化学反应中的反应热进行高密度储存,从而调节和控制环境温度的高新技术。其中,利用材料的相变潜热来储能的蓄冷技术,具有储能密度大、蓄冷温区范围宽、放冷时近似恒温及放冷过程易于控制等优点,成为一种发展潜力大,性价比高的蓄冷方式,在电力的峰谷平衡、空调节能与冷藏运输等领域具有重要的应用价值和广阔的发展前景^[1]。

相变材料(PCMs)按照相变方式一般可分为固-固相变材料、固-液相变材料、固-气相变材料和液-气相变材料。固-固相变材料的相变温度一般较高,难以达到实际应用中的低温要求。相较于固-固和

固-液相变材料,固-气和液-气相变材料的相变潜热更大,但是由于在相变过程中有气体产生,相变材料会发生较大的体积变化,因此难以应用于实际工程中^[2]。固-液相变材料的相变温度较低,潜热也比较大,而且相变时的体积变化较小,因此被广泛应用^[3]。

目前国内外研究较多的固-液相变材料主要包括无机类和有机类。无机物相变材料主要包括结晶水合盐、熔融盐、金属及合金类。无机物相变材料的应用较多,技术相对成熟,但在相变过程中容易出现过冷和相分离现象,影响其蓄冷能力,此外大多数无机物对金属容器具有较大的腐蚀性;与无机类相比,有

基金项目:国家自然科学基金(71172077)和“十二五”农村领域国家科技计划课题(2013BAD19B01-1-4)资助项目。(The project was supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 71172077) and “Twelfth Five Year Plan” in Rural Areas of China National Science and Technology Planning Issues (No. 2013BAD19B01-1-4).)

收稿日期:2015年3月10日

机类相变材料的导热系数小、储能密度小,但在相变温度和理化性能上具有明显的优势。单一的材料并不能很好地满足相变蓄冷的性能要求,而有机-无机复合相变蓄冷材料能有效克服单一相变蓄冷材料的缺点,并进一步改善相变材料的应用效果以及拓展其应用范围。本文就近年来国内外对有机和有机-无机复合相变蓄冷材料的研究进展做出回顾和论述,对今后相变蓄冷材料的研究方向做出简要评述。

1 有机相变蓄冷材料

有机物相变材料按照组分可分为单组分和低共融混合物两类。有机类相变材料具有过冷度小、无相分离现象、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;缺点是导热系数小、相变潜热低、储能密度小,很大的影响了相变材料的应用效果和用范围^[4]。

1.1 单组分有机相变蓄冷材料

有机物的种类繁多,但是作为储存冷量的介质,蓄冷材料必须具备良好的热力学性能和化学性能,此

外经济性和运用可行性也是决定其能否作为相变蓄冷材料应用的因素之一。通过以上的筛选原则,目前合适的有机相变蓄冷材料主要有高级脂肪烃、脂肪酸及其酯类、醇类、芳香烃类及高分子聚合物类等。表 1 列举了部分有机物相变蓄冷材料的物性参数。

Alkan C 等^[5]以硬脂酸和乙二醇为原料,通过酯化反应合成了乙二醇二硬脂酸酯 PCMs,该材料的相变焓为 215.43 ~ 216.45 J/g,熔点和凝固点分别为 65.35 °C 和 65.83 °C。Sari A 等^[6]按照质量比 1:1 将硬脂酸和正丁醇、异丙醇和甘油两组材料通过 Fischer 酯化反应分别制得了相变温度为 23 ~ 63 °C、相变潜热为 121 ~ 149 J/g 和相变温度为 24 ~ 64 °C,相变潜热为 128 ~ 151 J/g 的系列酯类 PCMs,其导热系数为 0.15 ~ 0.23 W/(m·K),经 1000 次循环实验后变化不大,热稳定性好。Alkan C 等^[7]利用脂肪酸(硬脂酸、棕榈酸、肉豆蔻酸、月桂酸),与 PMMA 合成了微胶囊复合材料,实验结果表明,硬脂酸/PMMA 微胶囊具有较好的相容性,由于材料制备成本有所降低,因此该复合材料在储能领域有较好的应用前景。

表 1 部分有机相变材料的物性参数
Tab. 1 Thermal parameters of some PCMS

相变材料	相变温度/°C	相变焓/(kJ/kg)	导热率/(W/(m·k))	分子量
辛酸	16.5	148.3	—	144.2
壬酸	11 ~ 12.5	112	—	158.2
癸酸	30.1 ~ 36	150.8 ~ 168	0.153 ~ 0.16	172.3
十二醇	24	207.3	—	186.4
叔戊醇	-8.8	52.75	—	88.2
乙二醇	-13 ~ -11	187.2	0.3	62.7
正十二烷	-9.6	135	—	170.3
正十四烷	5.8	227	—	198.4
正十五烷	9.6	168	0.182(固)0.15(液)	212.4
正十六烷	18.1	236	—	226.4

为了改善有机相变材料的导热能力,目前通常采用的措施是以一定方式和比例将纳米级金属、金属氧化物粒子、石墨粉、碳纤维等添加到相变材料中,构成纳米复合相变材料^[8]。纳米粒子通过改变材料基液的结构和粒子与液体间的微对流现象加强能量传递,从而增大相变材料导热系数^[9]。李新芳等^[10-11]对 Cu-H₂O 纳米流体进行换热性能实验,结果表明纳米流体换热系数主要受流体的导热系数、粘度以及纳米颗粒迁移的影响。相变材料的悬浮稳定性受到溶液

pH 值和分散剂性质影响,通过添加分散剂可以改善纳米石墨在液态介质中的分散稳定性。刘玉东等^[12]发现,在 pH = 10 的条件下向 TiO₂-BaCl₂-H₂O 纳米复合材料中添加分散剂,纳米粒子表现出良好的分散特性。孙甲鹏等^[13]通过向有机相变蓄冷材料中添加碳纳米管后进行超声波震荡来提高导热性能,当碳纳米管质量浓度为 0.4 g/L 时,相变材料的导热系数提高了 21.9%,强化了流体的传热。Seki Y 等^[14]将纳米石墨按质量分数 0.5%、1.0% 和 2.0% 加入二十烷酸

中制成复合相变材料,结果发现与添加纳米石墨前相比,相变材料的热导率分别增长了 15%、30%、43%。

1.2 低共融物相变蓄冷材料

为了弥补单一有机相变材料的不足,得到相变温度合适、潜热值高、性能稳定的蓄冷材料,通常会将几种有机相变材料复合以两组分(或多组分)有机物混合形成低共融混合物。如果将该混合物冷却,则在低共融点全部凝固,低共融点也就是低共融混合物的相变温度^[15]。

胡孝才等^[16-18]根据 Schrade 公式对部分低共融混合物的混合比例及相变温度进行计算,并利用公式(3)计算了混合物的相变潜热值。

$$\ln x_i = \frac{H_i}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_M} \right) \quad (1)$$

式中: x_i 为混合物主要组分 i 的摩尔分数; H_i 为纯物质 i 的融化潜热, J/mol; T_i 为纯物质 A 的熔点, K; T_M 为混合物的熔点, K; R 为理想气体常数, 8.315

J/(mol·K)。

低共融混合物的潜热可表示为:

$$H_M = T_M \sum_{i=1}^n \left[\frac{x_i H_i}{T_i} + x_i (c_{p,l} - c_{p,s}) \ln \frac{T_M}{T_i} \right] \quad (2)$$

式中: H_M 为低共融混合物的融化潜热, J/mol; $c_{p,l}$ 为纯物质 i 的液态时的定压比热; $c_{p,s}$ 为纯物质 i 的固态的定压比热容。

当各组分分子式较大时,可忽略显热项带来的误差,利用式(3)计算潜热:

$$H_M = T_M \sum_{i=1}^n \left(\frac{x_i H_i}{T_i} \right) \quad (3)$$

为验证上述公式的准确性,胡孝才^[16]和 Sari A 等^[19]通过 DSC 实验测定了各混合物的融化潜热和熔点,与计算值的比较如表 2 所示,可以看出实验值与计算值相差很小,通过公式(1)与公式(3)的理论计算,可以为二元低共融混合物的配比比例提供指导。

表 2 部分低共融混合物参数的计算值与实验值对比

Tab. 2 Comparison between calculated parameters of some eutectic mixtures and experimental data

名称	混合比 例理论 计算值/%	混合比 例实验 值/%	融点理 论计算 值/℃	融点实 验值/℃	融化潜热 理论计算 值/(J/g)	融化潜热 实验值 /(J/g)	融点 绝对 误差/℃	融化潜 热绝对 误差/(J/g)
肉豆蔻酸/棕榈酸(MA/PA)	58.2:41.8	58.0:42.0	42.1	42.6	178.2	169.7	0.5	8.5
十二醇/癸酸(DO/CA)	53.8:46.2	55.8:44.2	11.85	7.5	173.5	161.5	4.4	12.0
十二醇/壬酸(DO/NA)	30.8:69.2	34.8:65.2	1.05	-1.4	132.9	138.9	2.5	6.0
十二醇/癸醇(DO/DE)	29.6:70.4	27.6:72.4	0.25	-1.9	189.1	200.2	2.2	11.1
十二醇/辛酸((DO/CL)	38.6:61.4	38.6:61.4	4.15	3.6	161.8	158.4	0.6	3.4
癸醇/癸酸(DE/CA)	68.3:31.7	68.3:31.7	-0.35	-3.8	172.1	167.9	3.5	4.2
辛酸/癸酸(CL/CA)	61.2:38.8	57.2:42.8	4.05	1.4	141.2	126.7	2.7	14.5

杨颖等^[20]将十六醇与癸酸的低共融相变材料与作为封装基质的粉煤灰进行熔融,得到另一种相变储能材料,测得其熔点为 22.7℃,潜热为 70.51 J/g,相变材料在粉煤灰中的质量分数为 48%。SFM 和比热分析表明,相变材料与粉煤灰相容性良好,其比热比纯粉煤灰高出 1.07 倍;经过 500 次凝固/融化循环后其稳定性较好。添加质量分数为 6% 的石墨后,相变材料的冷凝与融化时间分别减少 20% 和 15%,传热性能得到提高。实际应用测试表明,这种材料能起到很好的隔热保温作用。

袁园等^[21]针对目前市场上稀缺 -40℃ 温度段相变蓄冷材料的现状,通过相图得到乙二醇/正庚醇溶液(质量比为 28:72)的低共融点为 -42℃,并在

此基础上加入膨胀石墨进行性能优化,研制出质量比为 6.1:26.3:67.6 的膨胀石墨/乙二醇/正庚醇低温相变蓄冷材料,其相变温度为 -43.3℃,相变潜热 102 kJ/kg,并发现加入膨胀石墨后,相变材料的充冷时间较之前缩短了 32%,材料的膨胀率也有所下降。该材料充冷时间快,在冷板冷藏车系统中具有良好的应用前景。

2 有机-无机相变蓄冷材料

有机相变材料可以通过添加高导热率材料如纳米级粒子、石墨、碳纤维来改善导热能力,但其单位体积储能能力小的缺点还有待提高。通过将有机类相变材料与无机类相变材料相混合,既可以弥补单纯有

机物相变材料的潜热值低和导热系数小的缺点,又能弥补单纯无机类相变材料的过冷度大和易出现相分离的缺点。李夔宁等^[22]研制了一种质量比为 1:1:8 的丙三醇/乙酸钠/水的新型三元复合相变蓄冷材料,利用 DSC 测得该相变材料的相变温度为 $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热为 172 kJ/kg ,且材料价格便宜,无毒无腐蚀性,可以大规模应用于低温物流、冷库冷藏等领域。杨颖等^[23]将乙二醇和氯化铵相混合配制出一种复合低温相变蓄冷材料,其相变温度为 $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热在 $206\sim 222\text{ kJ/kg}$,该复合材料性能稳定,有较高的潜热值,适宜作为相变蓄冷材料使用。唐志伟等^[24]研制出质量比为 1:4 的硬脂酸/ $\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 复合相变蓄冷材料,两种结晶材料的化学相容性好,有机材料与无机材料的混合减轻了水合盐的过冷问题,并改善了硬脂酸的比热容偏小的缺点,具有互补优势。

目前除了改变材料组分,研制出新型相变蓄冷材料来达到适宜的相变温度外,学者们也在对相变材料的结构进行改善。针对固-液相变材料在相变过程中由于应力作用而发生液相泄漏的问题,通过将相变材料基液嵌入囊材或吸附于多孔介质及在基液中添加粒子等方法来形成复合相变材料,达到所需的热物性能。不仅可以保持复合相变材料的蓄冷特性,而且稳定性和导热系数也能提高^[25]。

McLauchlin A R 等^[26]通过浸渗法将多乳酸与改性后的纳米膨润土复合,研制出具有相变蓄能功能多乳酸/纳米膨润土有机-无机复合相变材料。Fang G Y 等^[27]采用溶胶-凝胶法研制出月桂酸与多孔 SiO_2 的复合物,月桂酸在表面张力和毛细管力的作用下可以很好分散在 SiO_2 的孔状网格中,该复合材料经过循环测试后无泄漏现象,具有良好的热稳定性。Sari A 等^[28]利用乳液聚合法制备了以正十八烷为核材,聚甲基丙烯酸甲酯为壳材的有机-无机复合相变材料,研究表明该材料热稳定性好,相变潜热较高。Tumirah K 等^[29]以苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物为壳材,采用乳液原位聚合法将正十八烷作为囊芯制成纳米微胶囊复合相变材料,通过 DSC 测得该材料熔点为 $29.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,融化潜热为 107.9 J/g ,热重分析图谱表明其具有良好的化学稳定性,适用于建筑领域。Liu Z 等^[30]利用吸附法在碳纳米管的多孔阵列中吸收正十二烷来制备有机-无机复合相变材料,并将聚合物填满碳纳米管的阵列空隙来保持基体的连接性。由于碳纳米管使得复合物的导热系数有所提高,并且复合物具有较高潜热值,因此能够实现电热转换,其电热储存效率为 74.7% ,经过多次循环后无衰减现象。

尽管无机-有机复合相变材料有很多优点,但目

前此方面的研究不是太多,蓄冷机理还不清楚,只是对其复合后的稳定性进行实验研究,如果将其与不同的载体及基体材料结合后,再进行性能研究,将会开辟相变蓄冷材料的新领域。

3 相变蓄冷材料的应用研究

3.1 空调蓄冷领域中的应用研究

空调蓄冷技术的应用将有效平衡我国电能消耗,有利于节能减排,协调经济、环境和能源的综合发展。空调蓄冷技术的关键在于蓄冷材料的选用,材料相变温度应与空调系统蒸发温度相匹配,对空调蓄冷系统而言,要求相变温度在 $5\sim 10\text{ }^{\circ}\text{C}$;相变潜热较高,导热性能良好;化学性能稳定,尤其是相变温度能够保持恒定,凝结过程中不产生过冷与相分离;各组分较易获得,价格低廉。有机相变材料具有相变温度合适及化学稳定性良好等特点,但同时存在相变潜热较小、热导率小的弊端,使得蓄冷装置体积变大,蓄放冷时间变长,降低了蓄冷效率。

武卫东等^[31]针对目前空调用有机相变蓄冷材料热导率低的问题,将具有高导热性的纳米材料(MWNTs, Al_2O_3 , Fe_2O_3)添加到质量比 73.7:26.3 的辛酸/肉豆蔻醇二元复合有机蓄冷材料中。结果表明,与原二元复合有机相变蓄冷材料相比,添加 0.3% 的 MWNTs,热导率提高 26.3%;添加 0.4% 的 Al_2O_3 ,热导率提高 13.1%;添加 0.8% 的 Fe_2O_3 ,热导率提高 32.1%;添加不同的纳米粒子对蓄冷材料的相变温度和相变潜热影响很小,相变温度变化波动最大为 $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热变化波动范围最大为 1.4%,通过添加价格低廉的纳米材料,可有效提高蓄冷材料的热导率,利于有机相变蓄冷材料在空调领域的推广应用。

章学来等^[32]将月桂酸、正辛酸以不同的质量比例进行配比,利用步冷曲线法绘制出月桂酸-正辛酸溶液的相图,并得到月桂酸-正辛酸溶液的低共熔点为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}$,该点时的质量比为 21:79。经过 DSC 测试得到其熔点为 $7.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热 130.8 kJ/kg ,经过 40 次的充放冷实验后,DSC 测得其熔点为 $7.73\text{ }^{\circ}\text{C}$,相变潜热 134.0 kJ/kg ,该材料性能稳定,潜热值较大,适宜用于蓄冷空调系统。

3.2 冷藏运输领域中的应用研究

随着人们对易腐食品的需求量及品质要求的不断提高,冷藏运输工具作为食品冷藏链的关键环节,必须具备优良的性能,相较于传统机械式冷藏车,蓄冷式冷板冷藏车有制冷可靠性高、温度场均匀、运行成本低、绿色环保等优点,使冷板冷藏车有更好的冷

藏保鲜效果,而选用合适的蓄冷材料是冷板冷藏车设计中最关键点。国内外研究较多的固液相变材料,主要有结晶水合盐和有机物类。结晶水合盐具有相变潜热较大、导热系数高、相变时体积变化小、价格便宜等优点,但实际应用过程中容易出现过冷现象,成核剂的添加虽然减少了过冷度,却需要增稠剂阻止成核剂的沉淀,同时结晶水合盐会出现相分离的情况。

高斯^[33]将氯化钠和氯化钾溶液作为降温剂,同时针对无机盐溶液在相变过程中易出现过冷现象的缺点,向氯化钠溶液与氯化钾溶液中分别添加 0.5% 的四硼酸钠与 0.02% 的硅藻土作为成核剂来降低过冷度,并在已加入成核剂的降温剂中按照 18:1:1 的质量比分别加入浓度为 7% 的聚乙烯醇溶液、浓度为 3% 的戊二醛溶液及浓度为 3% 的柠檬酸溶液进行交联反应,在温水中搅拌后得到凝胶状的蓄冷剂,该蓄冷剂的潜热值较高,凝胶性能稳定,可以有效保护产品,大大降低了由于泄漏对产品造成的污染,适宜应用到保温包装领域。杨颖等^[34]以辛酸与十四醇为原料制备了一种新型低共融复合相变蓄冷材料,相变温度为 6.9 °C,相变潜热 151 kJ/kg,经过多次吸放热循环测试后发现该复合相变材料的稳定性很好,并在加入质量分数 6% 的石墨后凝固时间大大缩短,可以大规模应用于冷藏运输温度在 10 °C 以上的低温物流行业。吴丽媛^[35]认为低温蓄冷材料在低温冷库系统中具有良好的发展前景,可以夜间利用蓄冷池中相变温度为 -20 ~ -30 °C 的低相变蓄冷材料放热凝固后存储冷量,白天利用载冷剂与相变材料换热后将冷量运输并释放至冷库;也可以将相变蓄冷材料封装于蓄冷板中,布置于冷库内壁或直接作为冷库的内墙体材料。由于该冷库系统利用夜间低谷电力蓄冷并且不需要另设蓄冷池,因此降低了蓄冷系统的运行成本和初投资,同时也降低了冷库应用蓄冷技术的要求,结构如图 1 ~ 图 2 所示。

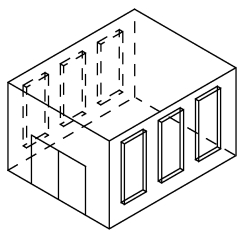


图 1 侧置蓄冷板冷库结构图

Fig. 1 The diagram of hold-over plate set on the side of freezer

3.3 太阳能领域中的应用研究

针对太阳能空调系统易受天气因素影响,在使用

上受到制约这一缺点,将相变蓄冷技术应用于太阳能空调系统中,在日照充足时利用太阳能制冷机给相变蓄冷材料充冷,在夜间或日光不充足时,相变蓄冷材料为空调房间提供冷量,从而扩大了太阳能空调系统的适用范围^[36]。蓄冷型太阳能空调系统的一般结构如图 3 所示。

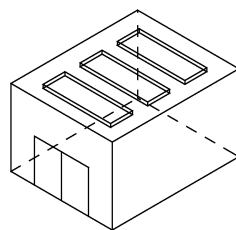
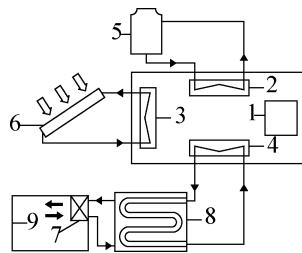


图 2 顶置蓄冷板冷库结构图

Fig. 2 The diagram of hold-over plate set on the top of freezer



- 1 太阳能吸收式制冷机 2 冷凝器 3 发生器
- 4 蒸发器 5 冷却塔 6 太阳能集热器
- 7 风机盘管 8 相变蓄冷器 9 空调房间

图 3 蓄冷型太阳能空调系统原理图

Fig. 3 System principle diagram of cold storage solar air-conditioning system

翟晓强等^[37]发明了一种基于相变蓄冷的太阳能吸附式空调系统,包括太阳能制冷系统、热水蓄存系统、相变蓄冷及辐射吊顶加独立除湿空调系统、地板供暖系统、生活热水系统。将相变蓄冷设备与太阳能制冷系统相结合,可以发挥相变蓄冷密度大的特点,保证冷量的持续供应,降低系统对外界热源的依赖。该系统可以满足医疗、制药、化学、食品加工等场所的蓄冷需要,并可广泛应用于住宅和办公空调系统^[38]。

3.4 其他领域中的应用研究

在纺织纤维填料和纺织品涂层中添加相变蓄冷材料,通过相变蓄冷材料与环境的热交换,可以有效改善服装对外界环境温度的适应性能,减缓皮肤温度的变化,使得穿着者的舒适感增强,该项技术已经得到广泛的研究,有待进一步大规模进行生产应用^[39]。孙文娟等^[40]为解决矿井人员的防暑降温问题,研制了一种复合相变蓄冷材料作为矿工降温服的重要组成部分,利用差示扫描量热仪(DSC)测定了该材料相

变温度为 $-5.1\text{ }^{\circ}\text{C}$,融解潜热 242.1 kJ/kg ,并通过低温冰箱测试得出了材料在凝固融化过程中具有良好的稳定性,该复合相变蓄冷材料具有相变潜热大、相变温度适宜且稳定性良好的特点,能够满足矿工降温服的蓄冷需要。

Sá A V 等^[41]将潜热为 200 J/g 、融化温度在 $24\sim 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的PCM与抹灰砂浆相混合,可以有效提高办公室空调系统的舒适度,与标准抹灰砂浆相比,可以降低15%的制冷能耗。Jaworski M^[42]在含有27%微胶囊复合相变蓄冷材料的天花板中设置内部空气流动通道,使得天花板成为建筑通风系统的一部分——当室外空气流经通道时会与建筑材料交换热量后进入室内。白天空气的温度高于相变蓄冷材料的融化温度时,空气降温后进入室内,提高了房间的热舒适性。

4 有机相变蓄冷材料未来的发展趋势和展望

相变蓄冷材料在电力的峰谷平衡、太阳能利用、空调节能与冷藏运输等方面的应用前景非常广阔,是解决未来能源的供给、可持续发展问题的一种有效办法。虽然国内外学者对各种有机物及有机-无机复合相变材料的研究已经取得极大的进展,但由于有机相变材料自身特点的限制,离大规模实际应用还有很长的距离。今后相变蓄冷材料的重点研究方向为:

1) 筛选出价格低廉的原料,开发无污染、稳定性好的相变蓄冷材料,减少相变材料在使用过程中分解放出的有毒气体对人体健康的危害。

2) 有机-无机复合相变材料能够克服单一的有机物或无机物相变蓄冷材料存在的缺点,但其相变机理仍然不清楚。今后的研究工作应着重于研究有机-无机相变蓄冷材料,找出相变机理,为配制出性能优良的蓄冷材料提供依据。

3) 有机物在固态和液态时的导热系数较低,而其液态时的粘度较大,所以纯有机物的传热能力很差。目前提高导热系数较为有效的方法是添加良导热体和制备复合材料,但传热能力不只受导热系数的影响,应建立适合相变材料应用的传热理论模型。

4) 在研制复合相变材料过程中,不同的复合技术对性能有不可忽视的影响,通过研究复合机理来探索制备高性能复合相变材料是未来的方向之一。

参考文献

[1] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2009, 13

(2):318-345.
[2] 张伟,张薇,张师军. 聚合物基相变储能材料的研究与发展[J]. 塑料,2008,37(1):56-61. (ZHANG Wei, ZHANG Wei, ZHANG Shijun. Status and development trend of phase change materials of energy storage [J]. Plastics, 2008,37(1):56-61.)
[3] 于欣,胡晓峰,黄占华. 有机/复合相变储能材料研究进展[J]. 功能材料,2012,43(Suppl. 1):16-21. (YU Xin, HU Xiaofeng, HUANG Zhanhua. Progress in studies of organic phase change materials (PCMs) [J]. Functional Materials, 2012,43(Suppl. 1):16-21.)
[4] 于永生,井强山,孙雅倩. 低温相变储能材料研究进展[J]. 化工进展,2010,29(5):896-900,913. (YU Yongsheng, JING Qiangshan, SUN Yaqian. Progress in studies of low temperature phase-change energy storage materials [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010,29(5):896-900,913.)
[5] Alkan C, Kaya K, Sari A. Preparation and thermal properties of ethylene glycole distearate as a novel phase change material for energy storage [J]. Materials Letters, 2008, 62 (6/7):1122-1125.
[6] Sari A, Bicer A, Karaipekli A. Synthesis, characterization, properties of a series of stearic acid esters as novel thermal solid-liquid phase change materials [J]. Materials Letters, 2009,63(13/14):1213-1216.
[7] Alkan C, Sari A. Fatty acid/poly (methyl methacrylate) (PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage [J]. Solar Energy, 2008, 82(2):118-124.
[8] 孙甲朋,周孝清,吴会军. 有机相变蓄冷材料中纳米石墨添加剂性能实验研究[J]. 科技情报开发与经济,2012,22(1):119-122. (SUN Jiapeng, ZHOU Xiaoqing, WU Huijun. Experimental study on the performance of organic phase-change cold storage material with nano-graphite additives [J]. Sci-Tech Information Development & Economy, 2012,22(1):119-122.)
[9] 王晓霖. 相变蓄冷及其在太阳能空调中的应用研究 [D]. 上海:上海交通大学,2013.
[10] 李新芳,朱冬生. 纳米流体强化对流换热的实验研究 [J]. 制冷学报,2009,30(3):6-10. (LI Xinfang, ZHU Dongsheng. Experimental study on enhanced convection heat transfer of nanofluid [J]. Journal of Refrigeration, 2009,30(3):6-10.)
[11] 陈强,王宗廷,刘煜,等. 纳米石墨在液态介质中分散行为的研究进展 [J]. 化工时刊,2010,24(1):62-65. (CHEN Qiang, WANG Zongting, LIU Yu, et al. Development of dispersive behavior of nano-graphite in liquid medium [J]. Chemical Industry Times, 2010,24(1):62-65.)
[12] 刘玉东,孙锐,刘东方,等. 潜热型纳米流体粘度特性的

- 实验研究[J]. 制冷学报, 2011, 32(1): 43-45. (LIU Yudong, SUN Rui, LIU Dongfang, et al. Experimental investigation on viscosity of latent heat nanofluids[J]. Journal of Refrigeration, 2011, 32(1): 43-45.)
- [13] 孙甲朋, 周孝清, 吴会军. 有机相变蓄冷材料中碳纳米管添加剂性能实验研究[J]. 化工时刊, 2012, 26(2): 9-13. (SUN Jiapeng, ZHOU Xiaoqing, WU Huijun. Experimental study on the performance of organic phase-change cold storage material with carbon nanotube additives[J]. Chemical Industry Times, 2012, 26(2): 9-13.)
- [14] Seki Y, Ince S, Ezan M A, et al. Development and evaluation of graphite nanoplate (GNP)-based phase change material for energy storage applications[J]. International Journal of Energy Research, 2015, 39(5): 696-708.
- [15] 吉冈甲子郎, 荻野一善. 物理化学计算[M]. 郑州: 河南科技出版社, 1981.
- [16] 胡孝才. 有机二元混合相变蓄冷材料实验研究[D]. 广州: 广州大学, 2010.
- [17] 袁艳平, 白力, 牛森. 脂肪酸二元低共熔混合物相变温度和潜热的理论预测[J]. 材料导报, 2010, 24(2): 111-113. (YUAN Yanping, BAI Li, NIU Ben. Theoretic prediction of phase change temperature and latent heat of fatty acids eutectic mixture[J]. Materials Review, 2010, 24(2): 111-113.)
- [18] Wang L J, Meng D. Fatty acid eutectic/polymethyl methacrylate composite as form-stable phase change material for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2010, 87(8): 2660-2665.
- [19] Sari A, Sari H, Onal A. Thermal properties and thermal reliability of eutectic mixtures of some fatty acids as latent heat storage materials[J]. Energy Conversion Management, 2004, 45(3): 365-376.
- [20] 杨颖, 董昭, 董明伟, 等. 十六醇-癸酸/粉煤灰定形相变材料的制备及热性能分析[J]. 化工新型材料, 2014, 42(5): 95-98. (YANG Ying, DONG Zhao, TONG Mingwei, et al. Preparation and thermal performance characteristics of cetylalcohol-decyllic acid/fly ash shape-stabilized phase change materials[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(5): 95-98.)
- [21] 袁园, 章学来. -43℃新型复合低温相变材料的制备及热性能研究[C]//中国制冷学会学术年会论文集. 武汉: 中国制冷学会, 2013.
- [22] 李夔宁, 郭宁宁, 王贺. 有机相变蓄冷复合材料的研究[J]. 化工新型材料, 2009, 37(4): 87-88. (LI Kuining, GUO Ningning, WANG He. Research on the organic phase change material for energy storage[J]. New Chemical Materials, 2009, 37(4): 87-88.)
- [23] 杨颖, 沈海英. 复合低温相变蓄冷材料的实验研究[J]. 低温物理学报, 2009, 39(2): 144-147. (YANG Ying, SHEN Haiying. Investigation on cryogenics cool thermal energy storage phase change composition material[J]. Journal of Low Temperature Physics, 2009, 39(2): 144-147.)
- [24] 唐志伟, 赵化涛, 陈志锋. 硬脂酸与 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 混合相变材料储能性能[J]. 北京工业大学学报, 2009, 35(6): 809-814. (TANG Zhiwei, ZHAO Huatao, CHEN Zhifeng. Energy storage performance of stearic acid- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mixed phase change materials[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2009, 35(6): 809-814.)
- [25] 王毅, 夏天东, 冯辉霞. 有机相变储热材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(2): 66-74. (WANG Yi, XIA Tiandong, FENG Huixia. Research and development of heat storage using organic phase change materials[J]. Materials Review, 2011, 25(2): 66-74.)
- [26] McLauchlin A R, Thomas N L. Preparation and thermal characterisation of poly(lactic acid) nanocomposites prepared from organoclays based on an amphoteric surfactant[J]. Polymer Degradation and Stability, 2009, 94(5): 868-872.
- [27] Fang G Y, Li H, Liu X. Preparation and properties of lauric acid/silicon dioxide composites as form-stable phase change materials for thermal energy storage[J]. Materials Chemistry and Physics, 2010, 122(2/3): 533-536.
- [28] Sari A, Alkan C, Karaipekli A. Preparation, characterization and thermal properties of PMMA/n-heptadecane microcapsules as novel solid-liquid microPCM for thermal energy storage[J]. Applied Energy, 2010, 87(5): 1529-1534.
- [29] Tumirah K, Hussein M Z, Zulkarnain Z, et al. Nano-encapsulated organic phase change material based on copolymer nanocomposites for thermal energy storage[J]. Energy, 2014, 66(4): 881-890.
- [30] Liu Z, Zou R, Lin Z, et al. Tailoring carbon nanotube density for modulating electro-to-heat conversion in phase change composites[J]. Nano Letters, 2013, 13(9): 4028-4035.
- [31] 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. (WU Weidong, TANG Hengbo, MIAO Pengke, et al. Preparation and thermal properties of nano-organic composite phase change materials for cool storage in air-conditioning[J]. CIESC Journal, 2015, 66(3): 1208-1214.)
- [32] 章学来, 杨阳. 月桂酸-正辛酸低温相变材料的制备和循环性能[J]. 化学工程, 2013, 41(11): 10-13. (ZHANG Xuelai, YANG Yang. Preparation and cycling performance of lauric acid-caprylic acid as cool storage phase change material[J]. Chemical Engineering, 2013, 41(11): 10-13.)
- [33] 高斯. 保温包装中蓄冷剂的研制[D]. 无锡: 江南大学,

2012.

[34] 杨颖,张伟,董昭,等. 冷藏车用新型复合相变蓄冷材料的制备及热性能研究[J]. 化工新型材料, 2013, 41(11):41-43. (YANG Ying, ZHANG Wei, DONG Zhao, et al. Preparation and thermal performance of new composite phase change storage materials for refrigerator car [J]. New Chemical Materials, 2013, 41(11):41-43.)

[35] 吴丽媛,宋文吉,肖睿,等. 相变蓄冷技术在低温冷库系统的应用前景[C]//第七届全国食品冷藏链大会论文集. 青岛:中国制冷学会, 2010.

[36] 王晓霖,翟晓强,王聪,等. 空调相变蓄冷技术的研究进展[J]. 建筑科学, 2013, 29(6):98-106. (WANG Xiaolin, ZHAI Xiaoqiang, WANG Cong, et al. Review on phase change cool storage in air-conditioning system[J]. Building Science, 2013, 29(6):98-106.)

[37] 翟晓强,李悦. 基于相变蓄冷的太阳能吸附式空调系统, 201010255495. 4[P]. 2010-11-24.

[38] Chidambaram L A, Ramana A S, Kamaraj G, et al. Review of solar cooling methods and thermal storage options [J]. Energy Reviews, 2011, 15(6):3220-3228.

[39] 路宽. 复合相变储能材料的制备及其性能研究[D]. 新乡:河南师范大学, 2012.

[40] 孙文娟,梁国治. 矿工降温服蓄冷材料的实验研究[J]. 化学工程与装备, 2010(4):36-39. (SUN Wenjuan, LIANG Guozhi. Experimental investigation on cooling energy

storage materials of miner's cool suit [J]. Chemical Engineering & Equipment, 2010(4):36-39.)

[41] Sá A V, Almeida R M S F, Sousa H, et al. Numerical analysis of the energy improvement of plastering mortars with phase change materials [J]. Advances in Materials Science & Engineering, 2014, 50(1):1-12.

[42] Jaworski M. Thermal performance of building element containing phase change material (PCM) integrated with ventilation system-an experimental study [J]. Applied Thermal Engineering, 2014, 70(1):665-674.

通信作者简介

谢如鹤,男,教授/博士生导师,广州大学工商管理学院, 13342886983, E-mail:583385752@qq.com. 研究方向:低温物流与运输. 现在进行的研究项目有:国家自然科学基金(71172077)——生鲜农产品冷链物流安全可靠度及其动态优化.

About the corresponding author

Xie Ruhe, male, professor/ Ph. D. supervisor, College of Business Administration, Guangzhou University, +86 13342886983, E-mail:583385752@qq.com. Research fields: Low temperature logistics and transport. The author takes on project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 71172077); fresh agricultural products cold chain logistics safety reliability and dynamic optimization.

(上接第44页)

[12] 清华大学,丹佛斯(天津)有限公司,广东欧科空调制冷有限公司,等. GB/T 18837 多联式空调(热泵)机组(报批稿)[S]. 2014.

[13] 合肥通用机械研究院,清华大学,南京五洲制冷集团,等. GB/T 17758—2010 单元式空气调节机[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.

[14] 赵伟,周德海,石文星. 多联机空调系统的性能域[J]. 暖通空调, 2010, 40(7):98-102. (ZHAO Wei, ZHOU Dehai, SHI Wenxing. The performance region of multi-split air conditioning system [J]. Journal of HV&AC, 2010, 40(7):98-102.)

[15] 吴成斌,钟瑜,石文星. 多联机季节运行性能评价指标的差异性分析[J]. 制冷与空调(北京), 2012, 12(5):102-107. (WU Chengbin, ZHONG Yu, SHI Wenxing. Difference analysis of seasonal performance evaluation indexes of multi-split air conditioner [J]. Refrigeration and Air-conditioning, 2012, 12(5):102-107.)

[16] 约克(无锡)空调冷冻设备有限公司,合肥通用机械研究院,特灵空调系统(江苏)有限公司,等. GB/T18430.1——2007 蒸气压缩循环冷水(热泵)机组 第1

部分工业或商业用及类似用途的冷水(热泵)机组[S]. 北京:中国标准出版社, 2008.

[17] 石文星,王宝龙,邵双全. 小型空调热泵装置设计[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2013.

[18] 陆耀庆. 实用供热空调设计手册(上册)[M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2008.

[19] 中国建筑科学研究院空气调节研究所. GB/T 19232——2003 风机盘管机组[S]. 北京:中国标准出版社, 2003.

通信作者简介

石文星,男,博士,教授,清华大学建筑技术科学系, (010) 62796114, E-mail: wxshi@tsinghua.edu.cn. 研究方向:制冷与热泵技术、蓄能与可再生能源利用技术.

About the corresponding author

Shi Wenxing, male, Ph. D., professor, Department of Building Science, Tsinghua University, +86 10-62796114, E-mail: wxshi@tsinghua.edu.cn. Research fields: refrigeration and heat pump; energy storage and utilization of renewable energy.