

文章编号:0253-4339(2022)03-0037-08
doi:10.3969/j.issn.0253-4339.2022.03.037

空调蓄冷用相变材料的研究进展

杨 晋 殷勇高

(东南大学能源与环境学院 南京 210096)

摘 要 本文综述了空调用相变蓄冷材料的国内外研究进展,简要介绍了相变蓄冷材料的性能要求和基本分类,总结了已有相变蓄冷材料存在的不足,并指出了优化性能的方法,特别是改善无机类材料的过冷、相分离,有机类材料的导热性能差等问题。对比了无机和有机两类材料在相变蓄冷中的优劣,并对今后空调蓄冷用相变材料的发展方向提出了建议。本文侧重强调满足空调蓄冷温区的材料,并针对典型材料展开深入调研和评述,为更好的改善空调蓄冷用相变材料的性能和推动其实际应用提供依据。

关键词 相变材料;蓄冷;相分离;导热性能

中图分类号:TB64;TU831.6

文献标识码:A

Research Progress of Phase Change Materials for Cold Thermal Energy Storage in Air-conditioners

Yang Jin Yin Yonggao

(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, 210096, China)

Abstract A review of domestic and international research progress on phase change materials (PCM) for cold thermal energy storage in air-conditioners is presented in this paper. The performance requirements and basic classification of PCMs are briefly introduced. The shortcomings of existing PCMs for cold thermal energy storage in air-conditioners are summarized and recent approaches to optimize the properties of PCMs are discussed, especially to remedy the supercooling and phase separation of inorganic materials, as well as the poor thermal conductivity of organic materials. The advantages and disadvantages of inorganic and organic phase change materials in cold thermal energy storage were compared and recommendations for future research and development directions of PCMs for cold thermal energy storage in air-conditioners were proposed. This paper focuses on materials for room-temperature air-conditioning. It equally conducts an in-depth investigation and review of typical materials, which provides a basis for improving the properties of PCMs and promoting their practical applications.

Keywords phase change materials; cold thermal energy storage; phase separation; thermal conductivity

2021 年的政府工作报告将“扎实做好碳达峰、碳中和各项工作”列为重点工作之一,且明确指出要制定 2030 年前碳排放达峰行动方案,以实际行动为全球应对气候变化作出应有贡献。空调系统占公共建筑能耗的 50%~60%,作为影响碳中和目标实现的关键因素之一,其节能降耗成为关系国计民生的大事。空调蓄冷技术可以利用电网峰谷差价实现空调系统经济性运行,储存转化不稳定的可再生能源进而实现可再生能源的高比例利用,应用前景可观,也符合未来国际社会的发展趋势,是实现碳中和的重要技术措施之一。

空调蓄冷技术根据蓄冷介质不同,主要分为水、冰、相变蓄冷 3 种。相变蓄冷是利用无机或有机相变

材料的相变潜热进行蓄冷,相变温度一般高于 0℃,储能密度大,相对冰蓄冷系统制冷机效率较高,且在负荷峰谷进行蓄冷和正常制冷过程均可以利用同一冷水机组,在运行能效和初投资上均具有优势。采用该方式进行蓄冷的空调系统可解决水蓄冷技术蓄冷槽体积大和冰蓄冷技术机组效率低的问题^[1]。相比于水蓄冷和冰蓄冷,相变蓄冷技术更具优势,在空调蓄冷领域具有广阔的应用空间。空调蓄冷系统中采用 5~10℃的相变材料最为合适,因此空调蓄冷领域研究的关键点之一在于调制出相变温度匹配、性能优越的相变蓄冷材料。

本文首先指出空调蓄冷用相变材料的选择条件及主要类别,再对现有满足空调蓄冷温区的典型相变

材料存在的问题及国内外研究现状进行回顾和总结,最后对相变材料在空调蓄冷领域的发展趋势进行评述和展望,为进一步改善空调蓄冷用相变材料的性能和推动其实际应用提供依据。

1 空调蓄冷用相变材料的选择条件及分类

1.1 相变蓄冷材料的选择条件

研究并筛选出适合常规空调系统的蓄冷材料,是空调蓄冷技术的核心之一。相变蓄冷材料的合理选择将会影响空调蓄冷系统的稳定性、节能效果及实际应用价值。选择时应综合考虑材料是否具备以下条件^[2]:

- 1) 具有较高的相变潜热;
- 2) 相变温度适宜,对空调蓄冷系统而言,要求相变温度在 5~10 ℃ 之间^[3];
- 3) 高导热系数,相变材料在蓄冷过程中能快速凝固,节省蓄冷时间;
- 4) 相变过程为可逆过程,无过冷度或过冷度很小;
- 5) 相变过程稳定,材料无降解,多次循环稳定;
- 6) 相变前后材料体积变化小;
- 7) 无毒、无腐蚀性、无危险性、不可燃、对人体及环境无害;
- 8) 高密度,减少系统的体积;
- 9) 原料易得、制备简单、价格低廉。
- 在实际的实验研究中,很难筛选出同时满足所有

条件的相变蓄冷材料。因此,在实际应用中应首先选择相变温度适宜、相变潜热较大的蓄冷材料,然后再采用合适的方法改善其他性能^[4]。

1.2 相变蓄冷材料的分类

相变材料按相变方式可分为固-固相变、固-液相变、固-气相变、液-气相变 4 种材料,用于空调蓄冷的相变材料主要为固-液相变材料。相变材料按化学成分主要分为无机类相变材料和有机类相变材料。

无机类相变材料主要包括水合盐、熔融盐、金属及合金类。无机类相变材料中的水合盐材料因储能密度高、相变温度固定、价格低廉、来源广泛,在空调蓄冷领域广泛应用。根据文献报道,现已用于空调蓄冷的熔点在 5~10 ℃ 范围内的相变材料,多数由十水硫酸钠($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, sodium sulfate decahydrate, SSD)添加其他控制熔点的盐类组成。

有机类相变材料主要包括石蜡、酯酸类、高分子化合物等。单一有机相变材料的相变温度普遍较高,在蓄热领域应用更广泛。为得到相变温度合适、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混合形成低共熔混合物^[5]。复合后的相变材料可融合各材料的优点,弥补单一材料的不足,进一步完善材料的性能。

各类空调蓄冷用相变材料及其热物性如表 1 所示。可以看到无机类主要采用 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 作为主材,有机类多为二元或多元复合材料。两类材料在使用过程中均有各自的优势和缺陷,目前国内外的研

表 1 各类空调蓄冷用相变材料及其热物性
Tab.1 Cold energy storage PCMs for air-conditioning and their thermophysical properties

类别	相变材料名称(组成)	相变温度/ ℃	相变潜热/ (kJ/kg)	相分离	过冷度/ ℃	导热系数/ (W/(m·K))	参考文献
无机类	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (NH_4Cl 、 KCl 、 K_2SO_4 、CMC、六偏磷酸钠、硼砂、硼酸)	8. 25	114. 4	—	微小	—	[6]
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (NH_4Cl 、 KCl 、硼砂、PAAS)	6. 40	141. 0	无	无	0. 547	[7]
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (NH_4Cl 、 TiO_2 纳米颗粒、硅胶粉)	7. 33	135. 0	无	0. 50	—	[8]
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (NH_4Cl 、硼砂、PAC)	10. 30	142. 7	无	无	—	[9]
有机类	有机复合相变材料 A	7. 69	149. 0	无	0. 42	0. 430	[10]
	蓄冷材料 D	6. 40	119. 0	—	—	—	[11]
	十六烷和十四烷(体积比 63. 33:36. 67)	9. 40	145. 9	无	无	—	[12]
	辛酸、肉豆蔻醇(质量比 73. 7:26. 3)	6. 90	169. 1	无	—	—	[13]
	月桂酸、正辛酸(质量比 21:79)	7. 73	134. 0	—	1. 30	0. 170	[14]
	十四烷(芯材)阿拉伯胶和明胶(壳材)	7. 92	191. 9	无	无	—	[15]

究也主要集中在寻找和尝试新的方法以完善材料的性能,使其在空调蓄冷领域有更广阔的应用前景。

2 无机相变蓄冷材料研究现状

无机类相变蓄冷材料以无机水合盐为代表,其中又以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为典型材料,因相变潜热大、来源广、价格低、相变温度易调节而得到广泛应用,但无机水合盐晶体加热熔化后相分离现象严重,同时还存在过冷度大的问题,严重限制了其在蓄冷领域的应用。因此必须添加适宜的添加剂,解决其相分离和过冷问题。

2.1 过冷问题

水合盐溶液冷却至凝固点以下某一温度时才会结晶凝固的现象称为过冷。过冷对于材料相变潜热的释放、蓄冷过程的进行非常不利,因此要消除过冷现象。根据非均匀成核理论,在材料中添加一种微粒结构与水合盐结晶物类似的物质即成核剂,可起到诱导成核的作用。已有研究表明,当成核剂与该水合盐的晶型相同、晶格参数相差 15% 以内时可有效解决过冷问题^[16]。目前国内外研究得出的适用于以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为主材的相变材料的成核剂主要有无机水合盐类和纳米粒子类。

1) 无机水合盐类

M. Telkes^[16] 研究发现与 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 晶格参数相差 15% 以内的水合盐中,大多具有高溶解性,会降低 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相变温度,而硼砂在水中的溶解度很小,与 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 混合后体系过冷度小于 2 °C,是一种理想的成核剂。蒋自鹏等^[17] 采用物理法制备 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 基复合相变储能材料,实验发现当添加成核剂硼砂的质量分数为 4% 时, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 基复合相变材料过冷度消失。Hou Pumin 等^[18] 实验发现在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ -KCl 相变体系中加入质量分数为 5% 硼砂可使过冷度降至 0.4 °C。Dong Xian 等^[19] 研究了 5 种成核剂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变材料过冷度的影响。实验结果表明,添加质量分数为 5% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、5% $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 可使 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度从约 10 °C 分别降至 1.5 °C、1 °C。

2) 纳米粒子类成核剂

杨宁等^[8] 在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 体系中加入不同质量的纳米 TiO_2 颗粒,经过多组实验筛选得出当 TiO_2 纳米颗粒的质量分数为 3.6% 时,过冷度低于 0.5 °C, TiO_2 纳米颗粒对于以 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 为主材的相变材料起到成核剂的作用。Liu Yushi

等^[20] 研究指出在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 二元共晶水合盐体系中添加质量分数为 4.5% 纳米 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 1% 硼砂后,可使体系的过冷度从 7.8 °C 降至 1.6 °C。柳馨等^[21] 采用物理和化学分散相结合的方法分别制备了 Cu - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 Al - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 C - $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 纳米复合相变储能材料,对比不同纳米粉体对相变材料过冷度的影响,实验结果表明,纳米 Cu 、 Al 、 C 的添加使 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的过冷度分别降至 1.8、2.1、1.2 °C;经多次冻熔循环后,纳米 Cu 粉和纳米 Al 粉复合相变储能材料失效,而纳米 C 粉相变体系仍保持较好的稳定性。

综上所述,可用作 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的成核剂有硼砂、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、纳米 C 粉等,其中硼砂应用最广泛。加入成核剂后,体系的过冷度基本控制在 2 °C 以下。

2.2 相分离问题

相分离现象,即水合盐经过多次反复的相变过程后导致的固、液分层现象。相分离会导致材料失去蓄冷能力,极大缩短材料的使用寿命。目前解决相分离问题采用较多的方法有两种:1) 加入增稠剂,通过增大溶液的黏稠程度来抑制相分离的发生^[22];2) 制备定型相变材料,将 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 分散吸附在支撑材料的网状多孔结构中,形成不易泄漏的新型相变材料,从而消除相分离现象^[23]。

1) 添加增稠剂

增稠剂主要可分为 6 类:无机类、纤维素醚类、天然高分子及其衍生物、合成高分子类、聚酯类衍生物和其他类别^[24]。现有研究中用于改善 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相分离问题的增稠剂主要有纤维素醚类和合成高分子类。

刘剑虹等^[6] 在制备 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 复合相变储能体系时,加入质量分数为 3.2% 羧甲基纤维素(CMC)和 0.1% 六偏磷酸钠晶形改变剂,增稠剂和晶型改变剂的配合应用较好地抑制了 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相分离现象。刘欣等^[22] 研究了 3 种不同的增稠剂对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 体系相分离的影响,结果表明丙烯酸酰胺/丙烯酸共聚物体系、羧甲基纤维素体系、明胶体系的稳定性依次减弱,即对于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变材料而言,丙烯酸酰胺/丙烯酸共聚物(AACP)是较为理想的增稠剂。K. OH 等^[25] 实验研究了纳米原纤化纤维素、微纤化纤维素等纤维素的增稠效果,结果表明与 CMC 相比,添加质量分数为 1% 纳米原纤化纤维素的相变体系消除了相分离现象,且提高了相变潜热值。谢奕等^[9] 通过对比实验发现,在用于空调蓄冷的 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 材料体系中,聚阴离子纤维素

(PAC)的增稠效果优于 CMC、PAM 和 PAAS,体系热稳定性优良,循环 200 次后潜热值下降 13.1%。

2) 制备定型相变材料

Li Chuanchang 等^[26]选取在 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中添加质量分数 2% CMC、3% 硼砂 (Borax) 和 5% 辛基酚聚氧乙烯醚 (OP-10) 形成的复合材料 SSD-CBO (SSD+CMC+Borax+OP-10) 为基材,通过真空浸渍法制备了添加不同质量分数膨胀石墨 (expanded graphite, EG) 的 SSD-CBO/EG 定型材料。实验发现添加质量分数为 7% EG 后,SSD-CBO/EG 体系的过冷度降低了 19℃,导热系数提高至 SSD-CBO 的 3 倍,起到稳定复合材料形状的作用,较好地抑制了相分离的发生。张森景^[27]选取硼砂为成核剂,KCl 为相变温度调节剂,多孔 Al_2O_3 作为支撑材料对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 进行改性,采用真空吸附法制备出 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合定型相变材料,该材料能够有效解决过冷度、相分离以及液相泄漏等问题。Zhang Zhis-han 等^[28]通过反胶束化和乳液聚合的新方法,以 SiO_2 为壳层材料,对 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 进行包覆制备了微胶囊相变材料。实验结果表明, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的相分离受到抑制,经过 100 次冻熔循环后,微胶囊化的相变材料保持 100.9 kJ/kg 的潜热值。Wang Yu 等^[29]利用液相法将聚氯乙烯 (PVC) 和 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 制备成微胶囊材料,测得材料的潜热值为 194.6 kJ/kg,并成功消除了相分离现象。

综上所述,添加增稠剂是目前改变 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相分离最快速、简便的方法,纤维素类增稠剂应用最多,各类增稠剂对改善相变体系蓄冷性能的效果不同,仍需通过大量实验进行逐一验证。对于制备定型相变材料,选取的支撑材料主要有膨胀石墨、 Al_2O_3 、 SiO_2 、高分子聚合物材料等,采用的制备方法包括真空浸渍法和微胶囊法。该方法改善相分离的效果优于添加增稠剂,且对于体系的相变潜热、热导率也起到优化作用。

3 有机相变蓄冷材料研究现状

相比于无机相变材料,有机相变材料稳定性好,不易出现相分离及过冷现象。但有机相变蓄冷材料的导热系数较小,导热性能较差,还存在易燃、储能密度小等问题。针对现有有机相变蓄冷材料存在的不足,国内外学者进行了关于改善导热性能和提高阻燃性的研究。

3.1 改善导热性能

有机相变材料导热系数低,从微观尺度进行分析主要是因原子核对电子有较强的束缚力,导致缺乏自

由移动的传热电子^[1]。现有的改善材料导热性能的方法主要有 3 种:1) 添加纳米颗粒 (碳纳米管、纳米金属或金属氧化物等),制备得到纳米复合相变材料;2) 采用具有高导热系数的材料对有机相变材料进行外膜包覆,制备成相变微胶囊;3) 采用金属泡沫构建固体网格,但该方法对相变材料的要求高,一定程度上也限制了储能装置的柔性设计^[30],故在此仅对前两种方法进行讨论。

陈杨华等^[31]将具有高导热性的碳纳米管添加至石蜡基相变材料中,制备了含有不同质量分数碳纳米管的石蜡基复合相变材料,实验结果表明,复合材料的导热系数随着碳纳米管质量分数的增加而逐渐增大,加入的碳纳米管质量分数为 5.0% 时,相变材料的导热系数为 0.280 0 W/(m·K),比纯石蜡提高了 40.0%,且热稳定性良好,可作为蓄冷材料广泛应用于蓄冷系统。徐蔚雯等^[32]通过添加纳米金属和金属氧化物改善并提高用于空调蓄冷系统的辛酸-肉豆蔻酸二元复合相变蓄冷材料的传热性能,研究表明,纳米 CuO 质量分数为 0.3% 时效果最佳,相变温度可调控至 7~9℃,导热系数提高 58.6%;纳米金属氧化物可以降低辛酸-肉豆蔻酸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。

Yu Shiyu 等^[33]以碳酸钙为成膜材料,采用自组装法制备出正十八烷/碳酸钙相变微胶囊,当碳酸钙质量分数为 47.4% 时,微胶囊的导热系数最大,由未添加碳酸钙时的 0.153 0 W/(m·K) 提高至 1.264 3 W/(m·K)。Zhang Huanzhi 等^[34]以 SiO_2 为成膜材料,利用缩聚法制备出正十八烷/ SiO_2 微胶囊,导热系数升至 1.312 3 W/(m·K),提高了 772.0%。

表 2 总结了有关提高有机相变蓄冷材料导热系数的研究,可知提高导热系数效果最好的方法是采用微胶囊化封装技术,提高率高达 700%;使用最广泛的方法是添加纳米金属或金属氧化物;从加入相变材料中添加剂的含量范围来看,微胶囊法添加的添加剂含量高于纳米粒子的含量。此外,采用微胶囊化封装技术的有机相变材料相变温度普遍较高,适用于空调蓄冷温区的相关工作还较少,有待进一步研究。

3.2 提高阻燃性

有机相变材料因含碳量较高而具有较强的可燃性,目前主要通过添加阻燃剂 (卤系、硅系、金属氢氧化物、膨胀型、无机纳米、含磷) 来改善材料的阻燃性,增强材料的热稳定性^[1]。

Song Guolin 等^[40]研究了 EPCM/石蜡/纳米氢氧化镁定型相变材料的阻燃性,实验结果表明,将纳米

表 2 提高有机相变蓄冷材料导热系数的研究现状
Tab.2 Thermal conductivity increase of organic cold energy storage PCMs

方法	相变材料	相变 温度/℃	添加剂	添加剂 含量(质 量分数)	复合 PCM 的 导热系数/ (W/(m·K))	提高率	参考文献
纳米复合 相变材料	石蜡	4~8	碳纳米管	5.0%	0.280 0	40.0%	[31]
	辛酸-肉豆蔻酸	7~9	纳米 CuO	0.3%	0.548 0	58.6%	[32]
	反式肉桂酸乙酯	6.8	Ag-TiO ₂ 杂化纳米复合粒子	1.5%	0.538 0	52.0%	[35]
	辛酸-肉豆蔻酸	7.1	膨胀石墨	7.0%	0.997 5	236.0%	[36]
			MWNTs	0.3%	0.219 6	26.3%	
	辛酸-肉豆蔻醇	6.9	纳米 Al ₂ O ₃	0.4%	0.196 7	13.1%	[37]
			纳米 Fe ₂ O ₃	0.8%	0.229 7	32.1%	
相变微胶 囊材料	正十八烷	23~29	碳酸钙	47.4%	1.264 3	725.0%	[33]
	正十八烷	22~27	SiO ₂	30.0%	1.312 3	772.0%	[34]
	正十八烷	20.07	SiO ₂	30.0%	0.396 4	163.0%	[38]
	正十四烷	2.13	聚苯乙烯-SiO ₂	5.0%	0.403 5	8.4%	[39]

氢氧化镁引入形状稳定的复合相变材料中可增强其热稳定性,阻燃性能也得到有效提高。陈起文^[41]对碳纳米管基复合相变材料的阻燃性能进行了初步的研究,制备了碳纳米管/石蜡/有机蒙脱土三元复合相变材料,有机蒙脱土为膨胀型阻燃剂,实验结果表明,三元复合相变材料具有较好的抗燃烧性能,并且碳纳米管的加入可起到协效阻燃效果,促进有机蒙脱土形成更为致密的膨胀炭层,提高材料的热稳定性。Luo Yong 等^[42]制备了 MXene 基复合相变材料,通过实验证实了含磷基团和 MXene 化合物的协同作用显著降低了相变材料的可燃性,提高了材料使用的安全性。Liao Honghui 等^[43]以 1-十八烷为相变物质,以生物基植酸酶为阻燃外壳,

采用一种新颖、简便的螯合沉积方法制备阻燃相变材料,同时解决了材料的泄漏和可燃性问题。

4 结论与展望

本文针对空调蓄冷技术的相变蓄冷材料展开综述,指出相变蓄冷介质应具备的条件及分类,总结了目前已有的空调蓄冷相变材料及其热物性,并对其中的代表性材料 Na₂SO₄·10H₂O 以及有机相变蓄冷材料存在的问题及解决方法进行了回顾和总结,两类材料的性能对比如表 3 所示,两者皆有各自的优势和缺陷,目前的研究也提出了多种解决途径和优化方法,并通过实验进一步验证了材料的稳定性。

表 3 空调蓄冷用相变材料性能对比
Tab.3 Performance comparison of cold energy storage PCM for air conditioning

类别	常见材料	优点	缺点	改善措施
无机	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O 基无机相变材料	相变潜热大、来源广、价格低、相变温度易调节	过冷 相分离	添加成核剂 添加增稠剂或制备定型相变材料
有机	二元、多元复合相变材料	成型性好,不容易出现相分离及过冷,腐蚀性较小	导热系数小 易燃	添加纳米尺寸金属或金属氧化物、膨胀石墨或微胶囊化 添加阻燃剂

随着碳达峰、碳中和目标的不断推进,相变蓄冷因其稳定的相变温度和较高的储能密度在节能降耗、优化能源利用,尤其是降低空调系统能耗方面具有广阔的应用前景。虽然国内外学者对各类相变蓄冷材料的研究已取得极大进展,但由于相

变材料自身和使用条件的限制,离大规模商业应用还有很长的距离,笔者认为今后的研究可从以下几方面进行:

1) 目前的研究重点仍是材料的相变温度、相变潜热及导热系数,对其他参数如比热容、密度、体积等

研究相对不足,因此,精确测定相变蓄冷材料的完整物性参数,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。同时,在未来的应用中,需要保证材料具有更高的储能密度,更快的蓄冷、释冷速率,更长久的使用寿命,更低的热损失等。

2) 研究并提供一种通用的解决方案,在提供稳定的相变蓄冷介质的同时,有利于所有方面(过冷、相分离、导热)性能的优化。空调相变蓄冷系统商业化应用需考虑材料成本、环保性以及制备工艺的复杂程度等现实因素,因此研究具有成本效益的替代方案和低复杂性的制造路线作为解决方案也是有必要的。

3) 无机和有机相变材料复合后使用可以弥补两者各自的不足,但目前对于无机-有机复合材料改性的研究较少,尤其是在空调蓄冷领域。今后应侧重于研究有机-无机相变蓄冷材料,寻找其相变机理,为调制出性能更加优越的相变蓄冷材料提供理论及实验依据。

4) 目前对于相变蓄冷材料的研究基本以实验为主,结合计算化学等理论来研究材料性质的文献寥寥无几。建立相变蓄冷材料的化学分子模型不仅有利于从微观结构上分析材料性质,还可以推测某些添加剂对于材料的结构参数会产生何种影响。因此,借助理论分析有助于快速筛选合适的添加剂,避免盲目实验,造成材料浪费。

参考文献

[1] 唐瑞, 桂树强, 颜俊, 等. 相变材料应用于空调蓄冷中的研究进展[J]. 建筑节能, 2020, 48(1): 57-61. (TANG Rui, GUI Shuqiang, YAN Jun, et al. Research progress of phase change materials applied in air-conditioning cold storage[J]. Building Energy Efficiency, 2020, 48(1): 57-61.)

[2] 宫秀敏. 相变理论基础及应用[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2004. (GONG Xiumin. Theoretical basis and application of phase change[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2004.)

[3] 吕知梅, 于军强, 裴丽霞, 等. 空调蓄冷相变材料的最新研究[J]. 材料导报, 2010, 24(1): 133-136. (LYU Zhimei, YU Junqiang, PEI Lixia, et al. New research on phase change materials for air conditioning cool storage system[J]. Materials Review, 2010, 24(1): 133-136.)

[4] 席丽霞, 金学军. 纳米复合相变材料[J]. 热加工工艺, 2012, 41(14): 5-9. (XI Lixia, JIN Xuejun. Nano-compound phase change material[J]. Hot Working Technology, 2012, 41(14): 5-9.)

[5] 陶文博, 谢如鹤. 有机相变蓄冷材料的研究进展[J]. 制冷学报, 2016, 37(1): 52-59. (TAO Wenbo, XIE

Ruhe. Research and development of organic phase change materials for cool thermal energy storage[J]. Journal of Refrigeration, 2016, 37(1): 52-59.)

[6] 刘剑虹, 刘瑞虹, 王超会, 等. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 复合相变储能体系的热力学测试[J]. 节能, 2007, 26(9): 13-14, 24. (LIU Jianhong, LIU Ruihong, WANG Chao-hui, et al. Thermodynamics test of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ phase change compound system[J]. Energy Conservation, 2007, 26(9): 13-14, 24.)

[7] 徐笑锋, 章学来, 李玉洋, 等. 一种低温相变材料的蓄冷特性研究[C]//上海市制冷学会 2017 年学术年会论文集. 上海: 上海市制冷学会, 2017: 368-372. (XU Xiaofeng, ZHANG Xuelai, LI Yuyang, et al. Preparation and stability properties of sodium sulphate PCMs for thermal energy storage[C]//Proceedings of the 2017 Annual Conference of the Shanghai Society of Refrigeration. Shanghai: Shanghai Society of Refrigeration, 2017: 368-372.)

[8] 杨宁, 王瑾, 柳建华, 等. 一种添加纳米颗粒的共晶盐空调蓄冷材料实验研究[J]. 建筑节能, 2017, 45(1): 10-13, 18. (YANG Ning, WANG Jin, LIU Jianhua, et al. Experimental study on a eutectic salt air conditioning cool storage material adding nano-materials[J]. Building Energy Efficiency, 2017, 45(1): 10-13, 18.)

[9] 谢奕, 史波, 冯叶. 空调用共晶盐蓄冷材料的增稠特性实验研究[J]. 建筑节能, 2020, 48(4): 9-13, 32. (XIE Yi, SHI Bo, FENG Ye. Experimental study on thickening characteristics of eutectic salt cold storage material for air conditioning[J]. Building Energy Efficiency, 2020, 48(4): 9-13, 32.)

[10] 李晓燕. 常规空调工况用相变材料的研制与应用基础研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008. (LI Xiaoyan. Preparation of PCM at air conditioning conditions and application foundation research[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.)

[11] 方贵银, 徐锡斌, 李辉. 空调蓄冷材料热性能实验研究[J]. 制冷学报, 2004, 25(2): 25-29. (FANG Guiyin, XU Xibin, LI Hui. Investigation on thermal properties of a cool storage material for air conditioning[J]. Journal of Refrigeration, 2004, 25(2): 25-29.)

[12] BO H, GUSTAFSSON E M, SETTERWALL F. Tetradecane and hexadecane binary mixtures as phase change materials (PCMs) for cool storage in district cooling systems[J]. Energy, 1999, 24(12): 1015-1028.

[13] 唐恒博, 武卫东, 苗朋柯, 等. 空调用二元有机相变蓄冷材料的理论预测与研究[J]. 化工新型材料, 2016, 44(3): 121-123, 126. (TANG Hengbo, WU Weidong, MIAO Pengke, et al. Theoretical prediction and experimental research of binary organic phase change storage materials used for air-conditioning system[J]. New Chemical

- Materials, 2016, 44(3): 121–123, 126.)
- [14] 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 (China), 2013, 41(11): 10–13.)
- [15] 邢琳, 方贵银, 杨帆. 微胶囊相变蓄冷材料的制备及其性能研究[J]. 真空与低温, 2006, 12(3): 153–156. (XING Lin, FANG Guiyin, YANG Fan. Study on the preparation and performance of the microcapsule phase change material for cool storage[J]. Vacuum and Cryogenics, 2006, 12(3): 153–156.)
- [16] TELKES M. Nucleation of supersaturated inorganic salt solutions[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1952, 44(6): 1308–1310.
- [17] 蒋自鹏, 铁生年. 芒硝基相变材料性能及其在简易温室中升温效果试验[J]. 农业工程学报, 2016, 32(20): 209–216. (JIANG Zipeng, TIE Shengnian. Property and heat storage performances of Glauber's salt-based phase change materials for solar greenhouse in Qinghai-Tibet plateau[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(20): 209–216.)
- [18] HOU Pumin, MAO Jinfeng, CHEN Fei, et al. Preparation and thermal performance enhancement of low temperature eutectic composite phase change materials based on $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [J]. Materials (Basel), 2018, 11(11): 2230.
- [19] DONG Xian, MAO Jinfeng, GENG Shibin, et al. Study on performance optimization of sodium sulfate decahydrate phase change energy storage materials[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020, 143(6): 3923–3934.
- [20] LIU Yushi, YANG Yingzi. Use of nano- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ to improve binary eutectic hydrated salt as phase change material[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 160: 18–25.
- [21] 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. (LIU Xin, TIE Jian, TIE Shengnian. Effect of nano powder addition on the subcooling and phase stratification of sodium sulfate decahydrate[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2015, 44(11): 3072–3078.)
- [22] 刘欣, 徐涛, 高学农, 等. 十水硫酸钠的过冷和相分离探究[J]. 化工进展, 2011, 30(增刊 1): 755–758. (LIU Xin, XU Tao, GAO Xuenong, et al. Study on supercooling and phase separation of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(Suppl. 1): 755–758.)
- [23] 汪意, 杨睿, 张寅平, 等. 定形相变材料的研究进展[J]. 储能科学与技术, 2013, 2(4): 362–368. (WANG Yi, YANG Rui, ZHANG Yinping, et al. Recent progress in shape-stabilized phase change materials[J]. Energy Storage Science and Technology, 2013, 2(4): 362–368.)
- [24] 张志同, 王瑾, 柳建华, 等. $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相变蓄冷材料的研究进展[J]. 建筑节能, 2016, 44(8): 55–59. (ZHANG Zhitong, WANG Jin, LIU Jianhua, et al. Research progress of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ phase change cooling storage materials[J]. Building Energy Efficiency, 2016, 44(8): 55–59.)
- [25] OH K, KWON S, XU Wenyang, et al. Effect of micro- and nanofibrillated cellulose on the phase stability of sodium sulfate decahydrate based phase change material[J]. Cellulose, 2020, 27(9): 5003–5016.
- [26] LI Chuanchang, ZHANG Bo, XIE Baoshan, et al. Tailored phase change behavior of $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ /expanded graphite composite for thermal energy storage[J]. Energy Conversion and Management, 2020, 208: 112586.
- [27] 张森景. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 复合定型相变蓄热材料的制备[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2020. (ZHANG Senjing. Preparation of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ composite phase change heat storage material[D]. Yangling: Northwest A&F University, 2020.)
- [28] ZHANG Zhishan, LIAN Yadong, XU Xibin, et al. Synthesis and characterization of microencapsulated sodium sulfate decahydrate as phase change energy storage materials[J]. Applied Energy, 2019, 255: 113830.
- [29] WANG Yu, GE Suxiang, HUANG Baojun, et al. A simple route to PVC encapsulated $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ nano/micro-composite with excellent energy storage performance[J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 223: 723–726.
- [30] NIE Binjian, PALACIOS A, ZOU Boyang, et al. Review on phase change materials for cold thermal energy storage applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 134: 110340.
- [31] 陈杨华, 李钰, 郭文帅, 等. 石蜡基碳纳米管复合相变蓄冷材料的热性能研究[J]. 制冷学报, 2014, 35(5): 110–113. (CHEN Yanghua, LI Yu, GUO Wenshuai, et al. Thermophysical properties of cool storage of paraffin-based composite phase change materials filled with carbon nanotubes[J]. Journal of Refrigeration, 2014, 35(5): 110–113.)
- [32] 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. (XU Weiwen, ZHANG Xuelai, HUA Weisan, et al. Influence of micro-nanoparticles on

- thermal properties of octylic acid-myristic acid phase change energy storage system [J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2018, 39(4): 933–939.)
- [33] YU Shiyu, WANG Xiaodong, WU Dezhen. Microencapsulation of n-octadecane phase change material with calcium carbonate shell for enhancement of thermal conductivity and serving durability: Synthesis, microstructure, and performance evaluation [J]. *Applied Energy*, 2014, 114: 632–643.
- [34] ZHANG Huanzhi, SUN Shuangyue, WANG Xiaodong, et al. Fabrication of microencapsulated phase change materials based on n-octadecane core and silica shell through interfacial polycondensation [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 389(1–3): 104–117.
- [35] PARAMESHWARAN R, DEEPAK K, SARAVANAN R, et al. Preparation, thermal and rheological properties of hybrid nanocomposite phase change material for thermal energy storage [J]. *Applied Energy*, 2014, 115: 320–330.
- [36] ZHOU Sunxi, ZHANG Xuelai, LIU Sheng, et al. Performance study on expand graphite/organic composite phase change material for cold thermal energy storage [J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 5305–5310.
- [37] 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.)
- [38] ZHANG Huanzhi, WANG Xiaodong, WU Dezhen. Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(1): 246–255.
- [39] FU Wanwan, LIANG Xianghui, XIE Hongzhou, et al. Thermophysical properties of n-tetradecane @ polystyrene-silica composite nanoencapsulated phase change material slurry for cold energy storage [J]. *Energy and Buildings*, 2017, 136: 26–32.
- [40] SONG Guolin, MA S D, TANG Guoyi, et al. Preparation and characterization of flame retardant form-stable phase change materials composed by EPDM, paraffin and nano magnesium hydroxide [J]. *Energy*, 2010, 35(5): 2179–2183.
- [41] 陈起文. 碳纳米管基复合相变材料的阻燃性、热性能及其应用研究 [D]. 南京: 东南大学, 2016. (CHEN Qiwen. Study on the flame retardancy and thermal properties of carbon nanotubes composite phase change materials and its application [D]. Nanjing: Southeast University, 2016.)
- [42] LUO Yong, XIE Yuhui, JIANG Hao, et al. Flame-retardant and form-stable phase change composites based on MXene with high thermostability and thermal conductivity for thermal energy storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 130466.
- [43] LIAO Honghui, DUAN Wenfeng, LIU Yuan, et al. Flame retardant and leaking preventable phase change materials for thermal energy storage and thermal regulation [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 35: 102248.

通信作者简介

殷勇高,男,教授,东南大学能源与环境学院,13611515279, E-mail: y. yin@ seu. edu. cn。研究方向: 溶液除湿及热湿解耦处理; 低品位热驱动制冷与提质; 民用建筑与工业过程节能。

About the corresponding author

Yin Yonggao, male, professor, School of Energy and Environment, Southeast University, +86 13611515279, E-mail: y. yin@ seu. edu. cn. Research fields: solution dehumidification and heat-moisture decoupling treatment, low-grade heat-driven refrigeration and upgrading, energy-saving in civil buildings and industrial processes.